



Atlas

sanačných metod
environmentálních zátěží

Jana Frankovská, Igor Slaninka, Jozef Kordík a kolektiv

Atlas

sanačných metód
environmentálnych záťaží

Jana Frankovská, Jozef Kordík, Igor Slaninka, Lubomír Jurkovič, Vladimír Greif,
Peter Šottník, Ivan Dananaj, Slavomír Mikita, Katarína Dercová a Vlasta Jánová

Atlas

sanačných metód environmentálnych záťaží

Jana Frankovská, Jozef Kordík, Igor Slaninka, Ľubomír Jurkovič, Vladimír Greif,
Peter Šottník, Ivan Dananaj, Slavomír Mikita, Katarína Dercová a Vlasta Jánová

ZOSTAVILI:

Jana Frankovská, Igor Slaninka a Jozef Kordík

AUTORI:

Jana Frankovská, Jozef Kordík, Igor Slaninka, Ľubomír Jurkovič, Vladimír Greif,
Peter Šottník, Ivan Dananaj, Slavomír Mikita, Katarína Dercová a Vlasta Jánová

TECHNICKÁ REDAKTORKA:

Gabriela Šipošová

JAZYKOVÁ REDAKTORKA:

Janka Hrtusová

GRAFICKÁ ÚPRAVA:

Veronika Mináriková

RECENZENTI:

RNDr. Anton Auxt a prof. Ing. Peter Fečko, CSc.

VYDAL:

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2010

© Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

ISBN 978-80-89343-39-3



Investícia do vašej budúcnosti



Projekt *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží* bol spolufinancovaný Kohéznym fondom Európskej únie v rámci operačného programu Životné prostredie v rokoch 2008 – 2011.

Summary

The Contaminated Sites in the Geological Act amendment (Act No. 569/2007 on geological works) are defined as territory pollution caused by human activity, which poses a serious risk to human health or to rock environment, groundwater and soil with the exception of environmental damage. To reduce the negative impacts of polluted or contaminated sites on human population and other components of the environment, numerous remediation procedures have been currently developed in order to remove contaminants from the environment (especially from the rock environment and groundwater), or to reduce the risk to an acceptable level (remediation limit).

Research and development of remediation technologies that help to achieve desired results in a shorter remediation time and at lower expenses continues steadily. For this reason it was necessary to create a comprehensive, transparent publication of existing methods as a guide to help select appropriate remediation methods based on the nature of pollutants, the rock, soil and water environment in which the environmental load occurs, the time needed for effective implementation of the method, the effectiveness of a selected method and the economic inputs. The project objective was a summarisation of actual knowledge about remediation methods applied in contaminated sites in the form of a guide, which will become a component of the Information System on Contaminated Sites and will provide data for the *National Programme of Contaminated Sites Remediation*.

The Development of *Information System on Contaminated Sites* is based on the systematic identification of contaminated sites in Slovakia, which took place in the scope of the geological project during the period of 2006 to 2008. A component of the Information System on Contaminated Sites will become the guideline (Atlas) of remediation methods. At present, there is no publication in Slovak language that would provide comprehensive information on available remediation methods and technologies, as well as new trends and innovative approaches for remediation of contaminated sites. The total envisaged number of analysed remediation methods of environmental burdens is approximately eighty. The remediation methods of unsaturated zone of solid materials, groundwater and soil air and, accounting for the site of remediation methods implementation, ex situ as well as in situ, which have recently become increasingly popular, will be included. In addition to the description and the principles of individual remediation methods of contaminated sites the Atlas will also contain recommendations for the use of remediation methods for specific types of pollutants, their effectiveness, advantages and limitations, as well as examples of implementation of various remediation methods. In brief, the Atlas deals with the essential requirements for surveillance and monitoring of contaminated sites, and legislative regulations for the remediation of contaminated sites in Slovakia.

Approximately eighty remediation methods have been processed based upon investigations, desk studies, professional translations of recent expert studies. This concerns the remediation methods of soil, alluvial sediments and sludge, both in situ and ex situ, methods for remediation of groundwater and surface water (in situ and ex situ), methods of soil air remediation, nanotechnologies and innovative remediation methods for ground environment. Based upon expert studies, there are elaborated information on the combination and integration of remediation methods for selected groups of pollutants, most widely appearing contaminants and the characteristics of used data required for remediation of groundwater, surface water, leachates and rock environment.

The knowledge and experience from the remediation methods implemented in Slovakia will be gathered, along with the information on their effectiveness and the demands on finances and time. This part of the Atlas will consist of valuable background information and practical implications of remediation works, especially from Slovakia, but also from Czech Republic.

The Atlas of Remediation Methods for Contaminated Sites will be distributed among the competent authorities and offices of municipalities and towns throughout the Slovak Republic.

Predhovor

Projekt *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží* vznikol na podnet Ministerstva životného prostredia SR, sekcie geológie a prírodných zdrojov, ktoré sa podieľalo na tvorbe výzvy v Operačnom programe Životné prostredie. Táto publikácia je súčasťou projektu, spolufinancovaného z Kohézneho fondu Európskej únie.

Na projekte spolupracovali najmä pracovníci odboru environmentálnej geológie Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave, ako aj ďalší odborníci z Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave a Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží je určený predovšetkým:

- pracovníkom štátnej správy, najmä z Ministerstva životného prostredia SR, úradov životného prostredia, Slovenskej inšpekcie životného prostredia, držiteľom environmentálnych záťaží,
- odborným pracoviskám z oblasti riešenia environmentálnych záťaží,
- odborne spôsobilým osobám z oblasti prieskumu, monitoringu a sanácie environmentálnych záťaží,
- ako pedagogická pomôcka pri výučbe predmetov zameraných na problematiku environmentálnych záťaží,
- odbornej aj laickej verejnosti.

Autori vyjadrujú vďaka recenzentom publikácie RNDr. Antonovi Auxtovi a prof. Ing. Petrovi Fečkovi, CSc., za pripomienky, ktoré prispeli ku skvalitneniu odbornej náplne publikácie.

Osobitne oceňujeme všestrannú podporu Ministerstva životného prostredia SR, ktoré významne prispelo k tvorbe, vydaniu a distribúcii tejto publikácie používateľom. Ďakujeme všetkým slovenským a českým firmám, ktoré poskytli do publikácie informácie a fotografie.

Veríme, že výsledky projektu prispejú k zlepšeniu prístupu verejnosti k informáciám o sanáciách environmentálnych záťaží.

Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky je okrem iného zodpovedné aj za manažment environmentálnych záťaží na Slovensku. Vzhľadom na potrebu riešenia tohto desiatky rokov pretrvávajúceho problému, ktorý negatívne ovplyvňuje zdravie ľudí a životné prostredie na mnohých lokalitách, veľmi vítam a podporujem všetky iniciatívy prispievajúce k zlepšeniu situácie v tejto oblasti.

Zostavenie *Atlasu sanačných metód environmentálnych záťaží*, ktoré sa riešilo v rámci projektu financovaného z Kohézneho fondu prostredníctvom Operačného programu životné prostredie (2007 – 2013), považujem za veľmi významnú aktivitu, pretože publikácia takéhoto druhu doteraz na Slovensku chýbala. Atlas pod odbornou gesciou ministerstva zostavil široký kolektív autorov, ktorí sa pri jeho tvorbe opierali o najnovšie výsledky popredných odborníkov od nás aj zo zahraničia. Obsahuje celé spektrum používaných sanačných metód, klasických aj inovatívnych, a množstvo príkladov ich použitia v praxi. Oceňujem predovšetkým informácie týkajúce sa praktických skúseností s jednotlivými metódami, kde sa hodnotí nielen ich účinnosť, ale aj podmienky a limity použitia.

Verím, že vďaka svojej komplexnosti táto publikácia prispeje k hladkej a bezproblémovej implementácii projektov týkajúcich sa sanácie environmentálnych záťaží a k efektívnemu a racionálnemu využívaniu prostriedkov z fondov Európskej únie a zo štátneho rozpočtu. Zároveň som presvedčený, že publikácia bude slúžiť ako základná informačná platforma pracovníkom štátnej správy a odbornej i laickej verejnosti v oblasti sanácie environmentálnych záťaží na Slovensku.

József Nagy
minister životného prostredia
Slovenskej republiky

OBSAH

1.	ÚVOD	14
2.	SANÁCIA ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE A ZNEČISTENÉHO ÚZEMIA – DEFINÍCIE, LEGISLATÍVNE PREDPISY A PRIESKUM	16
2.1.	Základné pojmy a definície	16
2.2.	Legislatívne predpisy spojené s problematikou environmentálnych záťaží	19
2.3.	Environmentálne záťaže na Slovensku	22
2.4.	Podmienky a postup pri realizácii sanácií	24
2.4.1.	Základné princípy prieskumu znečistených území	24
2.4.1.1.	Prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže	24
2.4.1.2.	Prieskum environmentálnej záťaže	24
2.4.1.3.	Charakteristika horninového prostredia a znečistenia vo vzťahu k sanáciám znečistených území	25
2.4.2.	Hlavné princípy analýzy rizika znečistených území	32
2.4.3.	Projekt sanácie znečistených území	32
2.4.4.	Monitoring znečistených území	33
3.	PREHĽAD LÁTKO ZNEČISŤUJÚCICH ŽIVOTNÉ PROSTREDIE A PREHĽAD SANAČNÝCH METÓD	36
3.1.	Prehľad látok znečisťujúcich životné prostredie	36
3.1.1.	Anorganické látky	37
3.1.1.1.	Kovy	37
3.1.2.	Organické látky	44
3.1.2.1.	Aromatické uhľovodíky (nehalogénované)	45
3.1.2.2.	Fenoly	47
3.1.2.3.	Pesticídy	47
3.1.2.4.	Chlórované alifatické uhľovodíky	49
3.1.2.5.	Polychlórované bifenyly (PCB)	50
3.1.2.6.	Ostatné perzistentné organické látky	51
3.1.3.	Rádionuklidy	53
3.1.4.	Výbušniny	53
3.1.5.	Ropné látky	54
3.2.	Prehľad sanačných metód	56
3.2.1.	Prehľad sanačných metód podľa mechanizmu sanácie znečistenia	56
3.2.2.	Prehľad sanačných metód na čistenie rôznych skupín znečisťujúcich látok	65
3.2.3.	Inovačné technológie	76
3.2.4.	Nanotechnológie	77
3.2.5.	Kombinácia sanačných metód (integrované sanačné technológie)	78
3.3.	Hodnotenie nákladov spojených s prieskumom a sanáciou environmentálnych záťaží	81
3.3.1.	Parametre ovplyvňujúce použiteľnosť sanačných metód	81
3.3.2.	Príklady hodnotenia vhodnosti a využiteľnosti sanačných metód	83
3.3.3.	Možnosti ekonomického hodnotenia nákladov	87
3.3.4.	Problémy ekonomického hodnotenia nákladov	88
4.	PROFILY SANAČNÝCH METÓD	90
4.1.	Metódy sanácie horninového prostredia a pevných materiálov	90
4.1.1.	Metódy sanácie horninového prostredia a pevných materiálov in situ	90
4.1.1.1.	Prirodzená atenuácia	91
4.1.1.2.	Biologické metódy	93
4.1.1.2.1.	Vákuová bioextrakcia (bioventing)	94
4.1.1.2.2.	Kometabolická vákuová bioextrakcia (kometabolický bioventing)	96
4.1.1.2.3.	Podporovaná biosanácia	96
4.1.1.2.4.	Fytosanácia	98
4.1.1.2.5.	Obrábanie	101
4.1.1.3.	Fyzikálne a chemické metódy	103
4.1.1.3.1.	Chemická oxidácia	103
4.1.1.3.2.	Elektrokinetická sanácia	105
4.1.1.3.3.	Rozvoľňovanie horninového prostredia	106
4.1.1.3.4.	Vymývanie	108
4.1.1.3.5.	Vákuová extrakcia (venting) a aerácia (airsparging)	109
4.1.1.3.6.	Solidifikácia a stabilizácia	111
4.1.1.3.7.	Termicky podporované odparovanie – metóda tepelnej extrakcie pár	113
4.1.1.3.8.	Zakrytie, prekrytie, rekultivácia	114
4.1.1.3.9.	Podzemné tesniace steny	115
4.1.1.3.10.	Uzavretie tesniacimi stenami a inkapsulácia	117
4.1.1.3.11.	Vitrifikácia	118
4.1.1.3.12.	Metóda Lasagna™	119
4.1.2.	Metódy sanácie horninového prostredia a pevných materiálov ex situ	120
4.1.2.1.	Biologické metódy	121

4.1.2.1.1.	Ošetrovanie pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche	121
4.1.2.1.2.	Kompostovanie	123
4.1.2.1.3.	Biostabilizácia a bioimobilizácia	126
4.1.2.1.4.	Obrábanie	127
4.1.2.1.5.	Bioreaktory	129
4.1.2.2.	Fyzikálne a chemické metódy	130
4.1.2.2.1.	Chemická extrakcia	130
4.1.2.2.2.	Chemická oxidácia alebo redukcia	132
4.1.2.2.3.	Chemická redukcia v plynnej fáze	134
4.1.2.2.4.	Dehalogenácia	135
4.1.2.2.5.	Fyzikálno-mechanická separácia	139
4.1.2.2.6.	Vymývanie a pranie	141
4.1.2.2.7.	Solidifikácia a stabilizácia ex situ	142
4.1.2.2.8.	Otvorené spaľovanie a detonácia	144
4.1.2.2.9.	Spaľovanie	145
4.1.2.2.10.	Solárna detoxikácia (UV fotolýza)	146
4.1.2.2.11.	Termická desorpcia	150
4.1.2.2.12.	Plazmový oblúk	152
4.1.2.2.13.	Pyrolýza	154
4.2.	Metódy sanácie vôd	160
4.2.1.	Metódy sanácie vôd in situ	160
4.2.1.1.	Prírodná a podporovaná atenuácia	161
4.2.1.2.	Biologické metódy	166
4.2.1.2.1.	Podporovaná biosanácia	166
4.2.1.2.2.	Fytosanácia	170
4.2.1.2.3.	Bioaerácia	174
4.2.1.2.4.	Bioslurping	177
4.2.1.2.5.	Biologické systémy sanácie anorganických znečisťujúcich látok	179
4.2.1.2.6.	Biologické reaktívne bariéry	182
4.2.1.3.	Fyzikálne a chemické metódy	184
4.2.1.3.1.	Aerácia	184
4.2.1.3.2.	Chemická oxidácia	190
4.2.1.3.3.	Chemická redukcia	194
4.2.1.3.4.	Metódy tepelnej podpory	196
4.2.1.3.5.	Vertikálne bariéry	199
4.2.1.3.6.	Hĺbková injektáž	204
4.2.1.3.7.	Rozvoľňovanie horninového prostredia	206
4.2.1.3.8.	Radiačné procesy	209
4.2.1.3.9.	Horizontálne vrty	211
4.2.1.3.10.	Striping vo vrte	213
4.2.1.3.11.	Dynamický podzemný striping	215
4.2.2.	Metódy sanácie vôd ex situ	216
4.2.2.1.	Biologické metódy	217
4.2.2.1.1.	Bioreaktory	218
4.2.2.1.2.	Umelé mokrade (konštruované močiare)	220
4.2.2.2.	Fyzikálne a chemické metódy	223
4.2.2.2.1.	Striping	223
4.2.2.2.2.	Adsorpcia a absorpcia	226
4.2.2.2.3.	Chemická oxidácia	228
4.2.2.2.4.	Chemická redukcia	231
4.2.2.2.5.	Sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd	232
4.2.2.2.6.	Zrážanie	236
4.2.2.2.7.	Koagulácia a flokulácia	238
4.2.2.2.8.	Flotácia	240
4.2.2.2.9.	Ionovýmena/výmena iónov	242
4.2.2.2.10.	Extrakcia do makroporéznych polymérov (EMPP)	245
4.3.	Metódy čistenia pôdneho vzduchu a plynov	254
4.3.1.	Biologické metódy	254
4.3.1.1.	Biofilter s pevným lôžkom	254
4.3.1.2.	Kropeň biofilter	256
4.3.1.3.	Biovypieranie	258
4.3.2.	Fyzikálne a chemické metódy	259
4.3.2.1.	Vypieranie a absorpcia	259
4.3.2.2.	Membránová separácia	261
4.3.2.3.	Fotolytická oxidácia	263
4.3.2.4.	Fotokatalytická oxidácia	264
4.3.2.5.	Vysokoenergetická deštrukcia	265
4.3.2.6.	Adsorpcia	266
4.3.2.7.	Spaľovanie – termálna oxidácia	269

4.3.2.8.	Spalovanie – katalytická oxidácia	272
4.3.2.9.	Spalovanie pri vysokej teplote	274
4.3.2.10.	Kondenzácia	277
4.4.	Nanotechnológie využívané pri sanáciách environmentálnych záťaží	281
4.4.1.	Použitie nanočastíc železa	281
4.4.2.	Použitie bimetalických nanočastíc na báze železa	284
4.4.3.	Použitie zeolitov	284
4.4.4.	Použitie nanočastíc na báze uhlíka	285
4.4.5.	Použitie dendrimérov	285
4.4.6.	Použitie kompozitov a ďalších nanočastíc	286
5.	PRÍKLADY VYUŽITIA SANAČNÝCH METÓD	288
5.1.	Slovenská republika	290
5.1.1.	Púchov, koľajisko železničnej stanice	290
5.1.2.	Sliač – Vlkanová, rajón II	291
5.1.3.	Kysucké Nové Mesto, areál spoločnosti NN Slovakia, s. r. o.	292
5.1.4.	Trebišov, garážový dvor	293
5.1.5.	Bratislava, Letisko M. R. Štefánika	294
5.1.6.	Pernek, havária kamióna	295
5.1.7.	Komárno, areál Ministerstva obrany Slovenskej republiky	296
5.1.8.	Rimavská Sobota, vojenské kasárne	298
5.1.9.	Sliač, letisko	299
5.1.10.	Sliač – Vlkanová, rajón I, III a IV	301
5.1.11.	Banská Štiavnica, Šobov	302
5.1.12.	Smolník	304
5.1.13.	Krompachy, areál spoločnosti VSE, a. s., Košice	307
5.1.14.	Kráľova hoľa, televízny vysielateľ	308
5.1.15.	Pozdišovce, bývalý distribučný sklad Slovnaftu, a. s.	309
5.1.16.	Nitra-Lužianky, koľajisko železničnej trate	310
5.1.17.	Podbrezová, antimónová huta Vajsková	311
5.1.18.	Piešťany, areál bývalej Tesly	313
5.1.19.	Rimavská Sobota – areál bývalých ZŤS	314
5.1.20.	Nové Mesto nad Váhom – mobilná degradačná plocha	314
5.1.21.	Rajecké Teplice, čerpacia stanica pohonných hmôt	315
5.1.22.	Detva, areál PPS Detva	317
5.1.23.	Zlaté Moravce, areál spoločnosti Danfoss	317
5.1.24.	Zvolen – Neresnica, čerpacia stanica pohonných hmôt	318
5.1.25.	Vojany, EVO II	319
5.1.26.	Poprad, areál spoločnosti VSE, a. s., Košice	320
5.1.27.	Spišská Nová Ves, areál spoločnosti VSE, a. s., Košice	321
5.1.28.	Bratislava, Mlynské Nivy, areál SPP, a. s.	322
5.1.29.	Košice – Haniska, areál SPP, a. s.	323
5.1.30.	Bratislava, areál Slovnaftu, a. s.	324
5.1.31.	Bratislava, čerpacia stanica pohonných hmôt CONOCO-JET	326
5.1.32.	Lučenec, čerpacia stanica pohonných hmôt ÖMW	327
5.1.33.	Vojany	328
5.1.34.	Bardejov	329
5.2.	Česká republika	331
5.2.1.	Nový Rychnov, skládka priemyselného odpadu	331
5.2.2.	Trutnov, depo Českých dráh	332
5.2.3.	Litvínov, areál skládky spoločnosti Celio, a. s.	333
5.2.4.	Přerov, letisko	334
5.2.5.	Uherský Brod, areál spoločnosti Česká zbrojovka, a. s.	335
5.2.6.	Ostrava, Lagúny Ostramo, súčasná skládka spoločnosti Diamo	336
5.2.7.	Břeclav, ČD Cargo, a. s.	337
5.2.8.	Mladá Boleslav, areál spoločnosti ŠKODA AUTO, a. s.	339
5.2.9.	Chomutov, areál spoločnosti Sandvik Chomutov PRECISION TUBES, spol. s r. o.	340
5.2.10.	Mladá Boleslav, areál spoločnosti ŠKODA AUTO, a. s., ohnisko 18/B	341
5.2.11.	Zámorsk, skládka odpadu	342
	PRÍLOHY	344
	Obrazová príloha	347
6.	ZÁVER	360

ZOZNAM SKRATIEK

AOX	adsorbovateľné organicky viazané halógeny, halogénované organické zlúčeniny	PE	polyetylén
BRS	baktérie redukujúce sulfáty	PENT	pentaerythritetranitrát, silná výbušnina, bežne označovaná aj skratkami PETN, PENTA alebo TEN
BSK	biochemická spotreba kyslíka	PHM	pohonné hmoty
BTEX	aromatické uhľovodíky (benzén, toluén, etylbenzén, xylén), skupinový ukazovateľ pre benzén, toluén, etylbenzén a xylén – prchavá organická zložka ropných látok, podskupina VOC	POP	perzistentné organické polutanty
CIU	alifatické chlórované uhľovodíky	PTS	podzemná tesniaca stena
CPEO	<i>Center for Public Environmental Oversight</i>	PV	podzemná voda
ČKV	čistiareň kontaminovanej vody	RL	rozpustné látky
ČOV	čistiareň odpadovej vody	RDX	1,3,5-cyklotrimetyléntrinitroamin, veľmi silná a často používaná trhavina, výbušnina
ČR	Česká republika	SR	Slovenská republika
DCA	1,2-dichlóretán	SVE	vákuová extrakcia (soil vapor extraction)
DCE	cis-1,2-dichlóretén	SVOC	semiprchavé (poloprchavé) organické látky (<i>semi-volatile organic compounds</i>)
DDT	dichlórdifenylichlóro-metylmétán	T	koefficient prietochnosti ($m^2 \cdot s^{-1}$)
DDX	zmes izomérov DDT, DDD a DDE	t	teplota ($^{\circ}C$)
DNAPL	látky tvoriace fázu ťažšiu ako voda (<i>Dense Non-Aqueous Phase Liquids</i>), látky nerozpustné vo vode s hustotou vyššou, ako má voda, napr. CIU	TCA	trichlóretán
DNB	dinitrobenzén	TCE	trichlóretén
DNT	dinitrotoluén	TMB	trimetylbenzén
DoE	<i>Department of Energy</i>	TNT	trinitrotoluén 2,4,6-trinitrometylbenzén, veľmi silná a často používaná trhavina, často označovaná aj ako tritol
DPS	dynamický podzemný striping	TOC	celkový organický uhlík
EDTA	kyselina etylidiamintetraoctová	TPH	benzínové uhľovodíky (<i>total petroleum hydrocarbons</i>)
EOX	extrahovateľné organické halogény, extrahovateľné, organicky viazané halógeny	UI	uhlíkový index pre PAU
FRTR	<i>Federal Remediation Technologies Roundtable</i>	US DoE	<i>United States Department of Energy</i>
GAU	granulované aktívne uhlie	US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agentúra na ochranu životného prostredia v USA)
GMO	geneticky modifikovaný organizmus	UNIDO	<i>United Nation Industrial Development Organization</i>
HDPE	vysokohustotný polyetylén	US ACE	<i>United States Army Corps of Engineers</i>
ChOIS	chemická oxidácia in situ	US AEC	<i>United States Army Environmental Center</i>
CHSK	chemická spotreba kyslíka ($CHSK_{Mn}$ – manganistanom draselným, $CHSK_{Cr}$ – dichlóromanom draselným)	VC	vinylchlorid
IST	integrovaná sanačná technológia	VOC	prchavé organické látky (<i>volatile organic compounds</i>)
IUPAC	skratka medzinárodnej spoločnosti International Union for Pure and Applied Chemistry	Σ CI – Eth	suma chlórovaných etylénov (PCE, TCE, DC a VC)
k_f	koefficient filtrácie ($m \cdot s^{-1}$)		
JTK	jednotky tvoriace kolóniu		
KO	katalóg odpadu		
LNAPL	látky tvoriace fázu ľahšiu ako voda (<i>Light Non-Aqueous Phase Liquids</i>), látky nerozpustné vo vode s hustotou nižšou, ako má voda, napr. ropné látky		
LPH	letecké pohonné hmoty		
MTBE	metyltercbutyléter, metyl-terc-butyléter		
NAPL	kvapalná frakcia látky (kontaminantu), ktorá je málo rozpustná vo vode a nemiešateľná s vodou, podľa relatívnej hustoty vzhľadom na vodu sa môže deliť na LNAPL a DNAPL		
NEL	nepolárne extrahovateľné látky		
NEL GC	analytické stanovenie koncentrácie NEL plynovou chromatografiou		
NEL IR	analytické stanovenie koncentrácie NEL spektrofotometrickou metódou v infračervenej oblasti spektra		
NEL UV	analytické stanovenie koncentrácie NEL spektrofotometrickou metódou v ultrafialovej oblasti spektra		
NL	nerozpustné látky		
OCP	organochlórované pesticídy		
ORP	oxidačno-redukčný potenciál		
PAL-A	povrchovo aktívne látky (aniónové)		
PAU	polycyklické aromatické uhľovodíky, I: aromatické uhľovodíky		
PCA	pentachlóretán		
PCB	polychlórované bifenyly		
PCDD	polychlórované dibenzo-p-dioxíny		
PCDF	polychlórované dibenzofurány		
PCE	perchlóretylén (tetrachlóretén)		
PCP	2,3,4,5,6-pentachlórfenol		

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 2.4.1.	Vzťah etáp prieskumu environmentálnej záťaže a etáp geologického prieskumu životného prostredia.	24
Tab. 2.4.2.	Pomenovanie základných frakcií zŕn.	27
Tab. 2.4.3.	Základné členenie zemín podľa zrnitosti.	27
Tab. 3.1.1.	Základná charakteristika vybraných organických znečisťujúcich látok (Montgomery, 1991).	45
Tab. 3.2.1.	Prehľad sanačných metód, ich princíp, miesto a prostredie realizácie.	59
Tab. 3.2.2.	Prehľad sanačných metód a ich princíp pre pôdny vzduch a plyny.	64
Tab. 3.2.3.	Vysvetlivky k matici sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia jednotlivými skupinami znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).	65
Tab. 3.2.4.	Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného nehalogénovanými prchavými organickými látkami (FRTR, 2008).	66
Tab. 3.2.5.	Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného halogénovanými prchavými organickými látkami (FRTR, 2008).	67
Tab. 3.2.6.	Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného nehalogénovanými poloprchavými organickými látkami (FRTR, 2008).	69
Tab. 3.2.7.	Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného halogénovanými poloprchavými organickými látkami (FRTR, 2008).	71
Tab. 3.2.8.	Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného palivami a BTEX (FRTR, 2008).	72
Tab. 3.2.9.	Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného anorganickými látkami (FRTR, 2008).	74
Tab. 3.2.10.	Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného rádionuklidmi (FRTR, 2008).	75
Tab. 3.2.11.	Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného výbušnínami (FRTR, 2008).	75
Tab. 3.3.1.	Odporúčané parametre na dokumentovanie realizovateľnosti vybraných sanačných metód: pôdne a horninové charakteristiky vplyvujúce na sanačné náklady (FRTR, 2008).	81
Tab. 3.3.2.	Odporúčané parametre na dokumentovanie realizovateľnosti vybraných sanačných metód: prevádzkové parametre vplyvujúce na sanačné náklady (FRTR, 2008).	82
Tab. 3.3.3.	Vysvetlivky k matici používaných sanačných metód a ich využiteľnosti vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).	84
Tab. 3.3.4.	Matica sanačných metód realizovateľných v horninovom prostredí alebo pre pevné materiály a ich využiteľnosť vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).	84
Tab. 3.3.5.	Matica sanačných metód realizovateľných pre vodu a ich využiteľnosť vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).	86
Tab. 3.3.6.	Matica sanačných metód realizovateľných pri čistení pôdneho vzduchu a plynov a ich využiteľnosť vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).	87
Tab. 3.3.7.	Parametre vzorových lokalít pre porovnanie nákladov spojených so sanáciou znečistených podzemných vôd (NRC, 1997).	87
Tab. 4.1.1.	Prehľad a charakteristika fytosanačných metód (US EPA, 1996a).	100
Tab. 4.1.2.	Oxidovateľnosť niektorých organických kontaminantov (TOSC, 2004).	103
Tab. 4.1.3.	Faktory limitujúce využitie solidifikácie a stabilizácie ex situ.	144
Tab. 4.2.1.	Prehľad využiteľnosti prirodzených atenuačných procesov na odstraňovanie vybraných znečisťujúcich látok a ich predpokladaná účinnosť (CGER, 2000).	162
Tab. 4.2.2.	Vybrané mikroorganizmy využívané na biosanáciu znečisťujúcich látok a účinnosť aplikovanej technológie.	169
Tab. 4.2.3.	Vybrané rastlinné druhy a ich použitie pri fytosanácii (Jandeková, 2006).	171
Tab. 4.2.4.	Orientačné percentuálne vyjadrenie použitia finančných prostriedkov na realizáciu systému biosparging.	176
Tab. 4.2.5.	Príklady bioakumulácie niektorých ťažkých kovov (podľa Gadda in Fry et al., 1992).	179
Tab. 4.2.6.	Biosorpcia kovov vybranými mikroorganizmami – huby, kvasinky a baktérie (podľa Singha a Stapletona, 2003 in Horáková, 2006).	179
Tab. 4.2.7.	Efektívnosť aerácie vo vzťahu ku koeficientu priepustnosti (US EPA, 1994c).	189
Tab. 4.2.8.	Príklady účinnosti kombinácie aeračného a ventingového systému na vybraných lokalitách (US EPA, 1994c).	189
Tab. 4.2.9.	Použiteľnosť chemickej oxidácie pre vybrané skupiny organických znečisťujúcich látok (Siegrist, 2000).	190
Tab. 4.2.10.	Vzťah medzi hydraulickou priepustnosťou horninového prostredia a účinnosťou chemickej oxidácie in situ (US EPA, 2004a).	191
Tab. 4.2.11.	Použiteľnosť vybraných oxidačných činidiel v rôznych podmienkach (ITRC, 2005).	192
Tab. 4.2.12.	Rozdelenie vertikálnych bariér (podľa Matějů et al., 2006).	199
Tab. 4.2.13.	Rozdelenie tesniacich stien (podľa Matějů et al., 2006).	200
Tab. 4.2.14.	Príklady reaktívnych materiálov používaných v reaktívnych bariérach (ITRC, 2005).	202
Tab. 4.2.15.	Využiteľnosť, výhody a limitácie hydraulického a pneumatického rozvoľňovania (Matějů et al., 2006).	207
Tab. 4.2.16.	Účinnosť technológií hydraulického a pneumatického rozvoľňovania (Schuring, 2002).	207
Tab. 4.2.17.	Prehľad predpokladaného trvania sanácie a účinnosti stripingu vo vrte pre vybrané kontaminanty (Miller a Roote, 1997).	215
Tab. 4.2.18.	Schopnosť relatívnej oxidácie niektorých organických znečisťujúcich látok (Anonym, 1991).	230
Tab. 4.2.19.	Vplyv niektorých faktorov na obťažnosť a efektívnosť sanačného čerpania (Cohen et al., 1997).	232
Tab. 4.2.20.	Koeficienty ionovymeny.	243
Tab. 4.2.21.	Príklady zložiek odstrániteľných technológiou EMPP (Meijer a Kuijvenhoven, 2001).	245
Tab. 4.3.1.	Prevádzkové parametre zariadení na vypieranie prachu z plynu (podľa Koutského a Malechu, 2006).	260
Tab. 4.3.2.	Približné náklady na sanáciu spojené s jednotlivými druhmi tepelnej oxidácie (BREF, 2002).	272
Tab. 4.3.3.	Približné náklady na sanáciu spojené s jednotlivými typmi katalytickej oxidácie (BREF, 2002).	274
Tab. 5.1.	Prehľad opísaných príkladov využitia sanačných metód z územia Slovenska a Českej republiky.	288
Tab. 5.2.	Zloženie substrátu v pokusných sudoch.	305
Tab. 5.3.	Priemerné hodnoty AMD vtekajúcej do pilotného systému a vody vytekajúcej zo systému z obdobia 25. 5. – 26. 9. 2000.	306
Tab. 5.4.	Terminológia sanačných metód a výrazy používané v sanačnej praxi v slovenskom a anglickom jazyku.	344

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 2.4.1.	Príklad inžinierskogeologického profilu (Kopecký, 2010).	26
Obr. 2.4.2.	Príklad využitia metódy MES (Vybíral et al., 2005).	28
Obr. 2.4.3.	Príklad využitia metódy DPZ – skládka železitých kalov Šulekovo (Gregor, 2008).	30
Obr. 2.4.4.	Geotechnický monitoring pri sanácii lagún v areáli Chemopetrol Litvínov – vrátenie sond na inklinometrické meranie (foto ARCADIS Geotechnika, a. s.).	33
Obr. 3.1.1.	Štruktúra lindanu.	52
Obr. 3.1.2.	Štruktúra polybromovaných difenyléterov (PBDE).	52
Obr. 3.2.1.	Možnosť kombinácie metód tepelnej podpory s inými sanačnými postupmi aplikovanými v znečistenej oblasti (Motsch et al., 2002 – upravené).	79
Obr. 4.1.1.	Prehľad využitých sanačných metód horninového prostredia in situ v USA v rokoch 1982 – 2005 (US EPA, 2007).	90
Obr. 4.1.2.	Typický bioventingový systém s využitím extrakcie plynu (US EPA, 1995).	95
Obr. 4.1.3.	Princíp podporovanej biosanácie in situ (Kubal et al., 2002).	97
Obr. 4.1.4.	Princíp odstraňovania kontaminácie použitím fytosanácie.	98
Obr. 4.1.5.	Princíp obrábania (<i>landfarming</i>).	103
Obr. 4.1.6.	Všeobecná schéma ozonizácie pásma nasýtenia in situ.	104
Obr. 4.1.7.	Typické použitie elektronickej dekontaminácie.	106
Obr. 4.1.8.	Schéma pneumatického rozvoľňovania horninového prostredia.	107
Obr. 4.1.9.	Schéma hydraulického rozvoľňovania horninového prostredia.	107
Obr. 4.1.10.	Schéma vymývania pôd v usporiadaní in situ.	109
Obr. 4.1.11.	Technika ventingu in situ (Kubal et al., 2002).	110
Obr. 4.1.12.	Aerácia (<i>airsparing</i>) in situ (Kubal et al., 2002).	110
Obr. 4.1.13.	Schéma využitia solidifikácie a stabilizácie.	112
Obr. 4.1.14.	Schéma tepelnej podpory vstrekaním horúceho vzduchu/pary.	114
Obr. 4.1.15.	Schéma technológie zakrytia (US EPA, 2001b).	115
Obr. 4.1.16.	Realizácia tesniacej plastovej steny Geolock do hĺbky 10m (foto Cofra - Chemia, s.r.o.).	116
Obr. 4.1.17.	Proces inštalácie podzemnej tesniacej steny.	117
Obr. 4.1.18.	Schéma inkapsulácie ložiska znečistenia pomocou injektáže.	118

Obr. 4.1.19.	Všeobecný náčrt vitrifikácie (US EPA, 2001.).	119
Obr. 4.1.20.	Všeobecná schéma procesu Lasagna™.	120
Obr. 4.1.21.	Schéma možného usporiadania systému pri ošetrovaní pevných materiálov ex situ.	122
Obr. 4.1.22.	Zjednodušená schéma kompostovacieho procesu (Rynk et al., 1992).	124
Obr. 4.1.23.	Návrh kompostovacieho systému s prevzdušňovaním (Willson et al., 1980).	125
Obr. 4.1.24.	Jednoduchá schéma obrábania.	127
Obr. 4.1.25.	Schéma použitia bioreaktora.	129
Obr. 4.1.26.	Schéma procesu chemickej extrakcie (FRTR, 2008).	131
Obr. 4.1.27.	Schematické zobrazenie procesov chemickej redukcie/oxidácie.	132
Obr. 4.1.28.	Schéma procesu chemickej redukcie v plynnej fáze.	135
Obr. 4.1.29.	Proces sanácie pevných materiálov, zemín a kalov dehalogenáciou ex situ (FRTR, 2000).	136
Obr. 4.1.30.	Schéma procesu glykolátovej dehalogenácie (US EPA, 2006).	137
Obr. 4.1.31.	Schéma procesu zásadito-katalytického rozkladu (US EPA, 2006).	138
Obr. 4.1.32.	Proces gravitačnej separácie (FRTR, 2008).	140
Obr. 4.1.33.	Jednotlivé kroky pracieho procesu (US EPA, 2001a).	142
Obr. 4.1.34.	Typická schéma solidifikácie/stabilizácie.	143
Obr. 4.1.35.	Princíp spaľovania v rotačnej peci.	145
Obr. 4.1.36.	Typický príklad mobilného spaľovacieho procesu pri vysokej teplote v rozpätí od 870 do 1 200 °C (za prístupu kyslíka) halogénovaných a iných ťažko rozložiteľných organických látok v nebezpečnom odpade (FRTR, 2008).	146
Obr. 4.1.37.	Konstruktívny náčrt solárnych reaktorov: a) nekonztruujúci reaktor, b) koncentrujúci reaktor, c) zložený parabolický kolektor (Malato et al., 2009).	147
Obr. 4.1.38.	Schematický pohľad na proces solárnej detoxikácie (Galvez a Rodriguez, 2003).	148
Obr. 4.1.39.	Všeobecný mechanizmus fotokatalýzy (upravené podľa: Robert a Malato, 2002; Malato et al., 2009).	149
Obr. 4.1.40.	Zjednodušená schéma prevádzky fotokatalytickej úpravy kontaminovaných vôd (Malato et al., 2003).	149
Obr. 4.1.41.	Zjednodušená schéma termickej desorpcie.	150
Obr. 4.1.42.	Príklad mobilnej prevádzky priameho spaľovania kontaminovaných zemín.	151
Obr. 4.1.43.	Schéma – skruber.	151
Obr. 4.1.44.	Schéma – kondenzátor.	152
Obr. 4.1.45.	Schéma pyrolýzy (FRTR, 2008).	155
Obr. 4.1.46.	Kolónová pyrolýza (Parsi et al., 2005).	155
Obr. 4.1.47.	Nediskriminačná pyrolýza (Parsi et al., 2005).	156
Obr. 4.1.48.	Schéma všeobecného procesu rýchlej pyrolýzy.	156
Obr. 4.2.1.	Prehľad využitia sanačných metód ex situ a in situ, resp. monitorovanej prirodzenej atenuácie pre podzemné vody v USA v rokoch 1982 – 2005 (US EPA, 2007).	161
Obr. 4.2.2.	Využitie sanačných metód in situ pre podzemné vody v USA v rokoch 1982 – 2005 (US EPA, 2007).	161
Obr. 4.2.3.	Typický model prirodzenej atenuácie.	162
Obr. 4.2.4.	Systém podporovanej biosanácie (podľa Marksa et al., 1994 – upravené).	167
Obr. 4.2.5.	Rozdelenie fytosanačných procesov.	172
Obr. 4.2.6.	Schéma zapojenia systému bioaerácie spolu s extrakciou vzduchu (US EPA, 1994b).	175
Obr. 4.2.7.	Účinnosť systému bioaerácie v závislosti od priepustnosti horninového prostredia a zloženia znečisťujúcich látok (US EPA, 1994b).	176
Obr. 4.2.8.	Schéma usporiadania systému bioslurping (US AFCEE, 1997 – upravené).	177
Obr. 4.2.9.	Schéma procesu nepriamej bioredukcie kovov, polokovov a rádionuklidov (podľa Gadda, 2001).	181
Obr. 4.2.10.	Schéma kontinuálnej bariéry (Carey et al., 2002 – upravené).	183
Obr. 4.2.11.	Schéma systému „lievik – brána“ (Carey et al., 2002 – upravené).	183
Obr. 4.2.12.	Aeračný systém s extrakciou pôdneho vzduchu (Reddy, 2006).	185
Obr. 4.2.13.	Zostavy systémov na kombináciu aerácie s vákuovou extrakciou (Johnson et al., 2001b).	186
Obr. 4.2.14.	Vplyv intenzity dodávania vzduchu na jeho distribúciu v homogénnom a heterogénnom usporiadaní (Johnson et al., 2001b).	188
Obr. 4.2.15.	Schéma fungovania systému chemickej oxidácie pri zapojení vo forme kontinuálnej recirkulácie (US EPA, 2000).	191
Obr. 4.2.16.	Schematický náčrt aplikácie redukčných činidiel pomocou vrtov – vytvorenie sanačnej redukčnej zóny (Fruchter et al., 2000).	194
Obr. 4.2.17.	Návrh redukčnej bariéry pomocou série vrtov (US Department of Energy, 2000).	196
Obr. 4.2.18.	Závislosť tlaku pár od teploty – príklad pre PCE.	197
Obr. 4.2.19.	Možnosť kombinácie metód tepelnej podpory s inými sanačnými postupmi aplikovanými v znečistenej oblasti (Motsch et al., 2002).	197
Obr. 4.2.20.	Schéma systému tepelnej podpory na báze injekcie pary (US EPA, 2001e).	198
Obr. 4.2.21.	Príklad minimalizovania vplyvu kontaminačného mraku pomocou priepustnej reaktívnej bariéry (podľa US EPA, 1998a).	203
Obr. 4.2.22.	Plne prietočná reaktívna stena a čiastočne prietočná reaktívna stena (US EPA, 1998a).	203
Obr. 4.2.23.	Schéma injekčného vrtu.	205
Obr. 4.2.24.	Princíp hydraulického rozvoľňovania (podľa Schuringa, 2002 – upravené).	208
Obr. 4.2.25.	Typický proces pneumatického rozvoľňovania (podľa Schuringa, 2002 – upravené).	208
Obr. 4.2.26.	Princíp rozvoľňovania horninového prostredia torpédovaním (podľa Schuringa, 2002 – upravené).	209
Obr. 4.2.27.	Niektoré možnosti využitia horizontálnych vrtov: a) zachytávajúce vertikálne obmedzený kontaminačný mrak, b) zachytávajúce pretiahnutý kontaminačný mrak usmerný v smere regionálneho hydraulického gradientu, c) zachytávajúce vertikálny puklinový systém, d) umožňujúce prístup ku znečisteniu pod rôznymi objektmi (US EPA, 1994a).	211
Obr. 4.2.28.	Príklad kombinácie horizontálnych vrtov a využitia metódy striping (FRTR, 2008).	212
Obr. 4.2.29.	Schéma možného usporiadania vrtu na striping (podľa Millera a Roota, 1997).	213
Obr. 4.2.30.	Schéma dynamického podzemného stripingu (US Department of Energy, 2000).	216
Obr. 4.2.31.	Prehľad používaných sanačných metód v USA v rokoch 1986 – 2005 (US EPA, 2007).	216
Obr. 4.2.32.	Schéma bioreaktorov so suspendovanou biomasou.	218
Obr. 4.2.33.	Schéma membránového bioreaktora: a) integrovaného (ponorného), b) recirkulačného (Cicek, 2003).	219
Obr. 4.2.34.	Schéma rotačného bioreaktora.	219
Obr. 4.2.35.	Základné typy konštruovaných močiarov (DeBusk, 1999).	222
Obr. 4.2.36.	Schéma konvenčnej stripovacej veže (Nyer, 1992).	224
Obr. 4.2.37.	Schéma horizontálneho difúzneho rozprašovača – a) pohľad zhora, b) pozdĺžny rez (Faust a Aly, 1998).	225
Obr. 4.2.38.	Usporiadanie adsorpčných stupňov (Tchobanoglous et al., 2003).	228
Obr. 4.2.39.	Schéma procesu chemickej oxidácie.	229
Obr. 4.2.40.	Schematický náčrt uplatnenia pokročilých oxidačných metód s využitím ozónu a ultrafialového žiarenia (Tchobanoglous et al., 2003).	230
Obr. 4.2.41.	Príklad schémy odstraňovania ortuti pomocou chemickej redukcie (Cheremisinoff, 1995).	231
Obr. 4.2.42.	Uplatnenie niektorých typov stratégií aplikácie sanačného čerpania (Cohen et al., 1997).	233
Obr. 4.2.43.	Vplyv hydraulického klony na hladinu podzemnej vody a kontaminačný mrak – vertikálny a horizontálny rez (Cohen et al., 1997).	234
Obr. 4.2.44.	Zmena koncentrácie znečisťujúcej látky s postupom sanačného čerpania (Keely, 1989).	235
Obr. 4.2.45.	Zvyšková koncentrácia niektorých kovov na výstupe z čistenia vôd zraňaním – tvorba sulfidov a hydroxidov kovov (Tchobanoglous et al., 2003).	236
Obr. 4.2.46.	Všeobecná schéma uplatnenia zraňania (flokulácie a koagulácie) v rámci odstraňovania toxických kovov (FRTR, 2008).	237
Obr. 4.2.47.	Schéma rôznych typov premiešavačov (Bratby, 2006).	239
Obr. 4.2.48.	Schéma pridávania koagulantov a flokulantov do systému a následná sedimentácia (Vesilind, 2003).	239
Obr. 4.2.49.	Flotačné zariadenie s mechanickou dispergiou vzduchu.	240
Obr. 4.2.50.	Schéma flotácie rozpusteným vzduchom (Gregory, 2006).	241
Obr. 4.2.51.	Jednoduchá schéma elektroflotácie (Comninellis a Chen, 2009).	241
Obr. 4.2.52.	Schéma využitia ionovymeny na úpravu vody znečistenej rádiom (Sengupta, 1995).	244
Obr. 4.2.53.	Príklad zapojenia ionovymeny v postupnom čistení odpadovej vody znečistenej kovmi (US EPA, 1981).	244
Obr. 4.2.54.	Princíp technológie EMPP ex situ – jednotka inštalovaná na lokalite LBC Rotterdam (Bergersen et al., 2006).	246
Obr. 4.3.1.	Vnútrotný mechanizmus biofiltra (Deviny et al., 1999).	254
Obr. 4.3.2.	Schéma biofiltra (BREF, 2002).	255
Obr. 4.3.3.	Schéma biofiltrácie s kropeným biofiltrom (BREF, 2002).	257
Obr. 4.3.4.	Zariadenie na biovypieranie (BREF, 2002).	258
Obr. 4.3.5.	Vybrané typy odľučovačov na vypieranie (podľa Koutského a Malechu, 2006).	260

Obr. 4.3.6.	Schéma absorpcie znečisťujúcej látky s regeneráciou rozpúšťa destiláciou (podľa Koutského a Malechu, 2006).	261
Obr. 4.3.7.	Schematický náčrt bežného membránového separačného zariadenia (BREF, 2002).	262
Obr. 4.3.8.	Membránová kapilárna jednotka (BREF, 2002).	262
Obr. 4.3.9.	Príklad membránovej separácie (FRTR, 2008).	262
Obr. 4.3.10.	Použitie procesu membránovej separácie s úpravou separovaných škodlivých pár (BREF, 2002).	262
Obr. 4.3.11.	Systém oxidácie odpadového plynu (FRTR, 2008).	263
Obr. 4.3.12.	Schéma fotolytickej oxidácie pár prchavých organických látok (podľa Koutského a Malechu, 2006).	264
Obr. 4.3.13.	Schéma reaktora fotokatalytickej oxidácie (podľa Koutského a Malechu, 2006).	265
Obr. 4.3.14.	Schéma zariadenia na vysokoenetickú deštrukciu (FRTR 2007).	266
Obr. 4.3.15.	Príklad použitia adsorpcie plynov na aktívnom uhlí (FRTR, 2008).	266
Obr. 4.3.16.	Pórovité granulované aktívne uhlie (Kennes a Veiga, 2001).	267
Obr. 4.3.17.	Adsorpcia na kvapalnej vrstve (BREF, 2002).	267
Obr. 4.3.18.	Adsorpcia a desorpcia na plynulo pohyblivých roštoch/nosičoch (BREF, 2002).	268
Obr. 4.3.19.	Schémy rôznych regeneračných oxidačných systémov (BREF, 2002).	270
Obr. 4.3.20.	Princíp katalytickej oxidácie (BREF, 2002).	272
Obr. 4.3.21.	Zariadenie na regeneračnú katalytickú oxidáciu.	273
Obr. 4.3.22.	Príklad vyvýšeného systému spaľovania pri vysokej teplote (BREF, 2002).	275
Obr. 4.3.23.	Kryté spaľovanie (BREF, 2002).	276
Obr. 4.3.24.	Muflové (žihacie) spaľovanie (BREF, 2002).	276
Obr. 4.3.25.	Schéma dvojstupňového kondenzačného systému (BREF, 2002).	278
Obr. 4.3.26.	Systém úpravy kryogénnou kondenzáciou s typickou dusíkovou clonou (BREF, 2002).	278
Obr. 4.3.27.	Systém kryogénnej kondenzácie v inertnej atmosfére (BREF, 2002).	278
Obr. 4.3.28.	Typický systém kondenzácie s uzavretým cyklom inertného plynu (BREF, 2002).	279
Obr. 4.4.1.	Formy elementárneho Fe používané pri reaktívnych bariérach.	283
Obr. 5.1.1.	Banská Štiavnica, Šobov – geologické pomery územia.	304
Obr. 5.1.2.	Banská Štiavnica, Šobov – schéma pasívneho čistenia v konštruovanom močiarí.	304
Obr. 5.1.3.	Smolník – schéma konštruovaného močiara.	306
Obr. 5.1.4.	Pozdišovce, bývalý distribučný sklad Slovnaftu, a. s. – demolácia základov bývalých objektov a selektívna ťažba zemín (Dekonta Slovensko, 2009).	347
Obr. 5.1.5.	Pozdišovce, bývalý distribučný sklad Slovnaftu, a. s. – aplikácia biopreparátu počas sanácie (Dekonta Slovensko, 2009).	347
Obr. 5.1.6.	Podbrezová, antimónová huta Vajsková – čistiareň odpadových vôd (foto ENVIGEO, a. s.).	347
Obr. 5.1.7.	Podbrezová, antimónová huta Vajsková – areál rekultivovanej huty (foto ENVIGEO, a. s.).	347
Obr. 5.1.8.	Podbrezová, antimónová huta Vajsková – rekultivovaná skládka (foto ENVIGEO, a. s.).	348
Obr. 5.1.9.	Piešťany, areál bývalej Tesly – sanačná jednotka, príprava roztoku $KMnO_4$ na chemickú oxidáciu (foto ENVIGEO, a. s.).	348
Obr. 5.1.10.	Piešťany, areál bývalej Tesly – sanačná jednotka, príprava roztoku kyseliny mliečnej (foto ENVIGEO, a. s.).	348
Obr. 5.1.11.	Rimavská Sobota, areál bývalých ZTS – čerpacia sústava (foto ENVIGEO, a. s.).	348
Obr. 5.1.12.	Rimavská Sobota, areál bývalých ZTS – strihovacia veža (foto ENVIGEO, a. s.).	349
Obr. 5.1.13.	Rajecké Teplice, čerpacia stanica pohonných hmôt – rozmiestnenie aplikačných sond a hydrogeologických objektov na lokalite (foto EPS biodegradácie, s. r. o.).	349
Obr. 5.1.14.	Rajecké Teplice, čerpacia stanica pohonných hmôt – sanačná jednotka (bioreaktor, dúchadlo, gravitačno-sorpčný odlučovač) (foto EPS biodegradácie, s. r. o.).	349
Obr. 5.1.15.	Detva vyťaženie znečistenej zeminy (foto HES-COMGEO, s. r. o.).	350
Obr. 5.1.16.	Sanačná jednotka – gravitačno-sorpčný odlučovač, dve strihovacie veže, katalytický oxidizér (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).	350
Obr. 5.1.17.	Sanačný vrt s hladinovým spínačom (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).	350
Obr. 5.1.18.	Pohľad do vnútra sanačnej jednotky, katalytický oxidizér určený na čistenie vzduchu zo strihovacích veží (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).	351
Obr. 5.1.19.	Zvolen – kontaminované horninové prostredie po dostránení podzemných nádrží na PHM (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).	351
Obr. 5.1.20.	Sanačná stanica (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).	351
Obr. 5.1.21.	Vojany, EVO II – infiltračné drény a ventingové vrty (foto GEO Slovakia, s. r. o.).	351
Obr. 5.1.22.	Vojany, EVO II – sanačná stanica (foto GEO Slovakia, s. r. o.).	351
Obr. 5.1.23.	Poprad – riadiaca jednotka bioreaktora (foto AWAST, s. r. o.).	352
Obr. 5.1.24.	Jednorazová aplikácia biomasy (foto AWAST, s. r. o.).	352
Obr. 5.1.25.	Pohľad do monitorovacieho vrtu (foto AWAST, s. r. o.).	352
Obr. 5.1.26.	Bratislava, Mlynské Nivy, areál SPP, a. s. – dekontaminácia dechtovej vane (archív ENVIRONCENTRUM, s. r. o.).	353
Obr. 5.1.27.	Bratislava, Mlynské Nivy, areál SPP, a. s. – sanačná stanica na vákuovú extrakciu a aeráciu (archív ENVIRONCENTRUM, s. r. o.).	353
Obr. 5.1.28.	Košice, Haniska, areál SPP, a. s. – dekontaminačná stanica, úpravňa čerpanej vody (archív ENVIRONCENTRUM, s. r. o.).	353
Obr. 5.1.29.	Košice, Haniska, areál SPP, a. s. – kontaminovaná podzemná voda na vstupe do dekontaminačnej stanice (archív ENVIRONCENTRUM, s. r. o.).	354
Obr. 5.1.30.	Bratislava, areál Slovnaftu, a. s. – nastavovanie zberného valca na ropné látky vo vrte na vnútornej línii hydraulického clony (archív GEOTest Bratislava, s. r. o.).	354
Obr. 5.1.31.	Bratislava, areál Slovnaftu, a. s. – riadiace centrum hydraulického clony (archív GEOTest Bratislava, s. r. o.).	354
Obr. 5.1.32.	Vojany – prevzdušňovací vrt a štvorica odsávacích ventingových vrtov (foto GEO Slovakia, s. r. o.).	355
Obr. 5.1.33.	Bardejov – pohľad na prevzdušňovacie vrty a v pozadí čerpaný hydrogeologický vrt (foto GEO Slovakia, s. r. o.).	355
Obr. 5.1.34.	Bardejov – sanačná stanica s automatickým režimom ovládania sanačných prvkov (foto GEO Slovakia, s. r. o.).	355
Obr. 5.2.1.	Nový Rychnov, skládka priemyselného odpadu – vyťaženie kontaminovanej zeminy (archív DEKONTA, a. s.).	355
Obr. 5.2.2.	Nový Rychnov, skládka priemyselného odpadu – dočistovanie kontaminovanej zeminy po vyťažení: príprava na rekultiváciu (archív DEKONTA, a. s.).	356
Obr. 5.2.3.	Trutnov, depo Českých dráh – ochranný sanačný drén pozdĺž brehu a novej steny na rieke Úpe (archív DEKONTA, a. s.).	356
Obr. 5.2.4.	Trutnov, depo Českých dráh – časť stanice čistenia podzemných vôd a biofermentor (archív DEKONTA, a. s.).	356
Obr. 5.2.5.	Litvínov, areál skládky spoločnosti Celio, a. s. – sanačná jednotka, v pozadí znečistená zemina pripravená na dekontamináciu (foto EPS, s. r. o.).	357
Obr. 5.2.6.	Litvínov, areál skládky spoločnosti Celio, a. s. – detailný pohľad na pripravené inokulum v bioreaktore (foto EPS, s. r. o.).	357
Obr. 5.2.7.	Přerov, letisko – rozmiestnenie aplikačných sond na lokalite na zabezpečenie saturácie horninového prostredia vzdušným kyslíkom a základných živín pre mikroorganizmy (foto EPS, s. r. o.).	357
Obr. 5.2.8.	Přerov, letisko – aplikačná sonda, v pozadí sanačná stanica (bioreaktor, dúchadlo, nádrž so živinami) (foto EPS, s. r. o.).	358
Obr. 5.2.9.	Uherský Brod, areál spoločnosti Česká zbrojovka, a. s. – aplikácia svaťky do aplikačných sond (poprepájané aplikačné sondy napojené na dúchadlo, zabezpečujúce saturáciu horninového prostredia vzdušným O_2 a slúžiace aj na aplikáciu baktérií a živín) (foto EPS, s. r. o.).	358
Obr. 5.2.10.	Uherský Brod, areál spoločnosti Česká zbrojovka, a. s. – technologické vystrojenie lokality (airliftový bioreaktor, dúchadlo, aplikačné sondy) (foto EPS, s. r. o.).	358
Obr. 5.2.11.	Lagúny Ostramo (foto AQUATEST, a. s.).	359
Obr. 5.2.12.	Budovanie podzemnej tesniacej steny (foto AQUATEST, a. s.).	359
Obr. 5.2.13.	Biodegradačná stanica – príprava biopreparátu (foto AQUATEST, a. s.).	359

1. ÚVOD

Na zníženie negatívnych vplyvov znečistených území na zdravie ľudí a ostatných zložiek životného prostredia je v súčasnosti vyvinuté veľké množstvo sanačných metód. Týmito metódami sa zo životného prostredia odstraňujú znečisťujúce látky alebo riziko vyplývajúce zo znečistenia sa znižuje na akceptovateľnú úroveň (sanačný limit). Výskum a vývoj sanačných metód umožňujúcich dosiahnutie prijateľných výsledkov sanácií v čo najkratšom čase a za primerané náklady je predmetom mnohých prác.

Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží bol vytvorený ako súčasť Informačného systému environmentálnych záťaží, ktorý predstavuje základnú údajovú platformu o environmentálnych záťažiach na Slovensku. Informačný systém sa opiera o výsledky systematickej identifikácie environmentálnych záťaží v Slovenskej republike, ktorá prebiehala od mája 2006 do konca roku 2008. Cieľom projektu bolo spracovanie súčasných poznatkov o sanačných metódach využívaných na sanáciu environmentálnych záťaží a vytvorenie súhrnnej a prehľadnej publikácie ako prvotnej pomôcky pri riešení problematiky sanácií znečistených území. V súčasnosti na Slovensku neexistuje publikácia, ktorá by poskytovala súhrnné a komplexné informácie o sanačných metódach uplatňovaných v praxi, resp. informácie o nových trendoch a inovačných prístupoch k sanáciám. V tejto publikácii je spracovaných viac ako osemdesiat sanačných metód, ktoré sú rozdelené podľa druhu znečisteného prostredia, miesta aplikácie sanačnej metódy, resp. princípu a mechanizmu pôsobenia sanačnej metódy. Samostatne je uvedený aj prehľad sanačných metód z pohľadu ich využiteľnosti na sanáciu určitých skupín znečisťujúcich látok, požadovanej spoľahlivosti a účinnosti a ekonomických vstupov (orientačného odhadu nákladov na sanáciu).

Informácie potrebné na spracovanie jednotlivých sanačných metód sa získavali najmä rešeršnými prácami, a to odborným spracovaním zahraničnej literatúry, ako aj štúdií a publikácií zo Slovenska. Vzhľadom na komplexný charakter poskytovaných informácií je publikácia rozdelená na nasledujúce časti:

- Úvodné informácie o problematike environmentálnych záťaží na Slovensku (*kap. 2*),
- Prehľad látok znečisťujúcich životné prostredie a prehľad sanačných metód (*kap. 3*),
- Profily (charakteristika) jednotlivých sanačných metód (*kap. 4*),
- Príklady využitia sanačných metód (*kap. 5*).

V úvodnej časti publikácie (*kap. 2*) sú stručne uvedené právne predpisy spojené s problematikou environmentálnych záťaží na Slovensku, aktuálny stav environmentálnych záťaží na Slovensku a podmienky a postup pri realizovaní sanácií. Látky znečisťujúce životné prostredie, ktoré sú predmetom kapitoly 3, sú rozdelené na anorganické (kovy a kyanidy), organické (aromatické uhľovodíky, fenoly, pesticídy, chlórované alifatické uhľovodíky, polychlórované bifenyly a ostatné perzistentné organické látky), na rádionuklidy, ropné látky a výbušniny. Stručný prehľad sanačných metód (*kap. 3*) je prezentovaný podľa mechanizmu a princípu sanačnej metódy (prirodzená alebo podporovaná atenuácia, fyzikálno-chemické a biologické metódy sanácie) a podľa vybraných skupín znečisťujúcich látok. Samostatne je uvedený stručný prehľad inovačných metód, nanotechnológií a kombinácie a integrácie sanačných metód. Súčasťou kapitoly 3 je aj problematika hodnotenia nákladov spojených s prieskumom a sanáciou environmentálnych záťaží.

Hlavnou časťou publikácie je kapitola 4 zaoberajúca sa profilmi sanačných metód. Je rozdelená na tri základné podkapitoly:

- Metódy sanácie horninového prostredia a pevných materiálov,
- Metódy sanácie vôd,
- Metódy čistenia pôdneho vzduchu a plynov.

V rámci sanácie horninového prostredia, pevných materiálov a vôd sú uvedené sanačné postupy rozdelené na metódy in situ a ex situ, resp. biologické a fyzikálno-chemické metódy. Samostatne sa rozoberá prirodzená (monitorovaná) atenuácia. Metódy čistenia pôdneho vzduchu a plynov sú rozdelené na biologické a fyzikálno-chemické metódy sanácie. V záverečnej časti kapitoly 4 sú samostatne prezentované nanotechnológie.

Poznatky a skúsenosti s realizáciou vybraných sanačných metód na Slovensku a v Českej republike a informácie o účinnosti a finančnej a časovej náročnosti jednotlivých sanácií sú uvedené v kapitole 5.

TIPY NA POUŽÍVANIE PUBLIKÁCIE

Hoci publikácia poskytuje pomerne komplexné a prehľadné informácie o mnohých sanačných metódach uplatňovaných u nás aj vo svete, publikáciu neodporúčame využívať ako výhradný dokument napríklad pri výbere vhodnej sanačnej metódy pri sanáciách environmentálnych záťaží. Problematika sanačných metód a sanácií sa všeobecne rapídne vyvíja a vždy sú potrebné aj ďalšie konzultácie s odborníkmi v danej problematike.

Problémom súčasnosti v oblasti sanácií je napríklad výber vhodných (relevantných) informácií z veľkého množstva dostupných informačných zdrojov (internet, voľne dostupná literatúra). V práci sú na mnohých miestach citované niektoré kľúčové informačné zdroje. Ide predovšetkým o dokumenty Agentúry na ochranu životného prostredia USA (US EPA), podklady z Federálneho okrúhleho stola pre sanačné technológie (*Federal Remediation Technologies Roundtable*, FRTR), združujúceho prakticky všetky významné federálne inštitúcie USA, informácie a publikácie uvedené na informačnej stránke sanovaných znečistených území (*Contaminated Site Clean-Up Information*, CLU-IN) a podklady uvedené na internetovej stránke Centra pre verejný environmentálny dohľad (*Center for Public Environmental Oversight*, CPEO). Informácie sú prostredníctvom týchto zdrojov v maximálne možnej miere aktualizované v rámci rôznych medzirezortných prieskumov a posudzovaní. V prípade získania nových poznatkov (napríklad implementácie novej sanačnej technológie) sa najskôr osloví jej dodávateľ a hodnotí sa efektívnosť a uskutočniteľnosť danej technológie, jej cena a možnosti uplatnenia v špecifických podmienkach.

Riešenie sanácií environmentálnych záťaží (prieskum, riziková analýza, projekt sanácie, výber vhodných sanačných metód, realizácia sanácie, monitoring) je komplexná a interdisciplinárna problematika. Do ich realizácie v podmienkach Slovenska je preto potrebné zapojiť okrem príslušných ministerstiev, miestnych samospráv a dodávateľov sanačných technológií aj celý rad odborníkov z rôznych vedeckých oblastí. Z tohto pohľadu bolo snahou autorov publikácie priblížiť prehľad sanačných metód všetkým zainteresovaným odborníkom, resp. všetkým organizáciám zúčastňujúcim sa na riešení problematiky sanácie znečistených území.

Publikácia je užitočnou pomôckou pre všetkých užívateľov, ktorí váhajú so správnou odpoveďou na otázky typu:

1. Čo je to sanácia environmentálnej záťaže (EZ)?
2. Čo predchádza sanácii EZ (legislatívne predpisy, prieskum, riziková analýza, projekt sanácie)?
3. Čo je potrebné sledovať počas sanácie a po jej skončení (monitoring, posanačný monitoring)?
4. Aký je aktuálny stav EZ na Slovensku?
5. Aké látky najčastejšie znečisťujú životné prostredie Slovenska a aké sú ich vlastnosti?
6. Ako je možné rozdeliť sanačné metódy a aké sanačné metódy poznáme?
7. Ktoré faktory vplyvajú na hodnotenie nákladov spojených s prieskumom a realizáciou sanácií EZ?
8. Aký je princíp, základné vlastnosti, výhody a limitácie jednotlivých sanačných metód používaných v horninovom prostredí a podzemnej vode, resp. používaných na čistenie pevných materiálov a vody?
9. Aký je princíp, základné vlastnosti, výhody a limitácie jednotlivých sanačných metód používaných v prípade pôdneho vzduchu a plynov?
10. Kde je možné získať ďalšie informácie o používaných sanačných metódach?
11. Aké sanácie sa na Slovensku realizovali?

Na otázky 1 až 4 je možné nájsť odpoveď v úvodnej časti publikácie (*kap. 2*). Informácie o látkach najčastejšie znečisťujúcich životné prostredie Slovenska, základnom prehľade sanačných metód a hodnotení nákladov spojených s prieskumom a realizáciou sanácií environmentálnych záťaží (otázky 5 až 7) poskytuje kapitola 3.

Jadrom publikácie je kapitola 4 zaoberajúca sa profilmi sanačných metód. Uvedené informácie (princíp, základný opis, použiteľnosť, výhody a limitácie metódy) poskytujú odpoveď predovšetkým na otázky 8 až 10. Na otázku 11 je možné nájsť odpoveď v záverečnej časti publikácie (*kap. 5*), v ktorej sa uvádzajú príklady využitia sanačných metód na Slovensku a v Českej republike.

Z pohľadu užívateľa so žiadnymi alebo malými skúsenosťami v oblasti sanácií odporúčame pri práci s publikáciou (pri získavaní informácií) najskôr štúdium úvodných častí publikácie (*kap. 2 a kap. 3*) a až následne štúdium sanačnej metódy, o ktorej má záujem získať bližšie informácie. V každom prípade je potrebné knihu používať len ako príručku a získané informácie vždy konfrontovať s odbornými názormi na danú problematiku.

Odborníci na problematiku sanácií môžu čerpať relevantné informácie o vlastnostiach a využití jednotlivých sanačných metód predovšetkým v časti 4 (*Profily sanačných metód*). Súčasťou kapitoly je preto rozsiahly zoznam citácií. Snahou autorov bolo spracovaním dostupnej literatúry a veľkého množstva informačných zdrojov získať najaktuálnejšie informácie (aj priamym komunikovaním s významnými odborníkmi zo zahraničia).

Jana Frankovská, Igor Slaninka a Jozef Kordík

Sanácia environmentálnej záťaže a znečisteného územia

DEFINÍCIE, LEGISLATÍVNE PREDPISY A PRIESKUM

2.1. ZÁKLADNÉ POJMY A DEFINÍCIE

V Atlase sanačných metód environmentálnych záťaží sa používajú pojmy, ktorých definície sú prevzaté z príslušných právnych predpisov, terminologických odborných slovníkov, alebo ide o pojmy zaužívané v praxi. Kvôli jednoznačnému výkladu pojmov používaných v publikácii uvádzame najdôležitejšie z nich v nasledujúcom texte. Príslušný zdroj informácie je uvedený pri každej definícii, resp. môže ísť o definíciu zavedenú na účely tejto publikácie.

CIELOVÁ HODNOTA sanácie znečisteného územia je koncentrácia nebezpečných látok v jednotlivých zložkách životného prostredia, ktorá sa odporúča na základe hodnotenia rizika s ohľadom na existujúce a potenciálne využitie územia. Táto hodnota musí zaručovať ochranu zdravia človeka a/alebo životného prostredia (metodický pokyn na analýzu rizika, 2010).

ČERPACIA SKÚŠKA je druh odberovej skúšky, pri ktorej sa z vrty, studne alebo iného objektu odoberá kolektorová kvapalina čerpaním, t. j. pomocou čerpadla (Hanzel et al., 1998).

DEGRADÁCIA (PŮDY) je fyzikálne, chemické a biologické poškodenie a znehodnotenie poľnohospodárskej pôdy, ako je vodná erózia a vertná erózia, zhutnenie, acidifikácia, kontaminácia rizikovými látkami, škodlivými rastlinnými organizmami, živočíšnymi organizmami a mikroorganizmami, zníženie obsahu humusových látok v pôde, obmedzenie tvorby mikrobiálnej biomasy a neprirodzené zníženie biologickej aktivity v pôde (zákon č. 220/2004 Z. z.).

EMISIA JE uvoľnenie látok, prípravkov, organizmov alebo mikroorganizmov do životného prostredia v dôsledku ľudskej činnosti (zákon č. 359/2007 Z. z.).

ENVIRONMENTÁLNA ŠKODA je škoda na:

- chránených druhoch a chránených biotopoch, ktorá má závažné nepriaznivé účinky na dosahovanie alebo udržiavanie priaznivého stavu ochrany chránených druhov a chránených biotopov, s výnimkou už skôr identifikovaných nepriaznivých účinkov vzniknutých následkom konania prevádzkovateľa, na ktoré bol výslovne oprávnený v súlade s osobitným predpisom,
- vode, ktorá má závažné nepriaznivé účinky na ekologický, chemický alebo kvantitatívny stav vody alebo na ekologický potenciál vody, s výnimkou nepriaznivých účinkov ustanovených v osobitnom predpise,
- pôde, spočívajúca v znečistení pôdy predstavujúcom závažné riziko nepriaznivých účinkov na zdravie v dôsledku priameho alebo nepriameho zavedenia látok, prípravkov, organizmov alebo mikroorganizmov na pôdu, do pôdy alebo pod jej povrch (zákon č. 359/2007 Z. z.).

ENVIRONMENTÁLNA ZÁŤAŽ je znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, ktoré predstavuje závažné riziko pre ľudské zdravie alebo horninové prostredie, podzemnú vodu a pôdu, s výnimkou environmentálnej škody (zákon č. 569/2007 Z. z.).

GEOLOGICKÉ DIELO je povrchové alebo podzemné dielo v zemskej kôre, najmä horizontálne, zvislé a úklonné banské diela, ryhy, výkopy, odkopy, lomové steny a vrty potrebné na vykonávanie geologických prác (zákon č. 569/2007 Z. z.).

GEOLOGICKÝ OBJEKT je dočasný objekt stavebného charakteru potrebný na vykonávanie geologických prác (zákon č. 569/2007 Z. z.).

GEOLOGICKÝ PRIESKUM ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA je prieskum, ktorým sa zisťujú a overujú:

- geologické činitele ovplyvňujúce toto prostredie vrátane zisťovania znečistenia spôsobeného činnosťou človeka v horninovom prostredí, podzemnej vode a pôde a navrhovania sanačných opatrení,
- pravdepodobné environmentálne záťaže alebo environmentálne záťaže, vyhodnocujú sa súčasné a potenciálne riziká environmentálnej záťaže s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia a navrhujú sa sanačné opatrenia,
- geologické podmienky na zriaďovanie a prevádzku úložísk rádioaktívneho odpadu a iného odpadu v podzemných priestoroch (zákon č. 569/2007 Z. z.).

HORNINA je prírodná asociácia minerálov s rôznym zložením a štruktúrou, ktorá vznikla pôsobením geologických procesov. Rozdeľuje sa na skalné horniny a zeminy (Petro et al., 2008).

HORNINOVÉ PROSTREDIE je priestor vyplnený horninami vrátane diskontinuit, pórov a dutín a ich výplne. Pojem horninové prostredie zahŕňa aj antropogénne sedimenty (Petro et al., 2008).

HYDROGEOLOGICKÝ KOLEKTOR podzemnej vody je horninové teleso, ktorého priepustnosť v porovnaní s priepustnosťou príslušného horninového prostredia je natoľko väčšia, že sa v ňom gravitačná voda pri rovnakých hydraulických podmienkach pohybuje oveľa ľahšie (Hanzel et al., 1998).

KOEFICIENT FILTRÁCIE je miera priepustnosti pórovitého prostredia pre vodu s danou kinematickou viskozitou (Hanzel et al., 1998). Stanovuje sa terénnymi alebo laboratórnymi skúškami.

KOEFICIENT PRIETOČNOSTI je miera schopnosti zvodneného kolektora určitej hrúbky prepúšťať vodu s danou kinematickou viskozitou (Hanzel et al., 1998).

KONTAMINAČNÝ MRAK (na účely tejto publikácie) je priestor v horninovom prostredí, v ktorom je zistený zvýšený výskyt znečisťujúcich látok vyšší ako limitná, resp. požadovaná úroveň.

MOBILITA ZNEČISTENIA (na účely tejto publikácie) je schopnosť znečistenia šíriť sa v zložkách životného prostredia.

MONITORING je priebežné sledovanie stavov a aktivít určitého javu, veci alebo organizmu, prípadne ich sústav, spravidla s použitím monitorovacích zariadení a metód merania, zberu, prenosu a vyhodnocovania zistených údajov (Petro et al., 2008).

MONITOROVACÍ VRT (na účely tejto publikácie) je vrt na opakované pozorovanie a zaznamenávanie priebehu zmien monitorovaných ukazovateľov v čase, napríklad režimové pozorovania a zisťovanie fyzikálno-chemických ukazovateľov podzemnej vody.

MONITOROVANIE GEOLOGICKÝCH FAKTOROV ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA je priebežné systematické pozorovanie a vyhodnocovanie javov a parametrov v presne definovaných priestorových podmienkach a časových intervaloch. Slúži na objektívne poznanie charakteristík geologického prostredia a hodnotenia jeho zmien v sledovanom priestore. Sleduje sa ním vplyv činností a stavieb na geologické prostredie alebo vplyv geologického prostredia na životné prostredie, stavby a činnosti (zákon č. 569/2007 Z. z.).

NAKLADANIE S ODPADOM je zber odpadu, jeho preprava, zhodnocovanie a zneškodňovanie vrátane starostlivosti o miesto zneškodňovania (zákon č. 223/2001 Z. z.).

NALIEVACIA SKÚŠKA je hydrodynamická skúška, pri ktorej sa vrt, studňa alebo iný objekt plní vodou nalievaním pri atmosférickom tlaku (Hanzel et al., 1998).

NAPÄTÁ ZVODEŇ je zvodne s napätou hladinou, t. j. s hydrostatickým tlakom na vrchnej hranici vyšším, ako je atmosférický tlak (Hanzel et al., 1998).

NÁPRÁVNÉ OPATRENIE je akcia alebo kombinácia akcií vrátane opatrení na zmiernenie následkov alebo dočasných opatrení, ktorých účelom je obnova, regenerácia alebo nahradenie poškodených prírodných zdrojov alebo ich zhoršených funkcií alebo zabezpečenie rovnocennej náhrady za tieto zdroje alebo funkcie (zákon č. 359/2007 Z. z.).

NEBEZPEČNÁ LÁTKA je látka alebo skupina látok, ktoré sú toxické, perzistentné a schopné bioakumulácie, a iné látky alebo skupiny látok, ktoré vyvolávajú rovnakú úroveň obavy ako látky, ktoré sú toxické, perzistentné a schopné bioakumulácie (zákon č. 569/2007 Z. z.).

NEBEZPEČNÝ ODPAD je taký odpad, ktorý má jednu nebezpečnú vlastnosť alebo viac nebezpečných vlastností uvedených v prílohe č. 4 zákona (zákon č. 223/2001 Z. z.).

ODPADOVÁ VODA je voda použitá v obytných, výrobných, poľnohospodárskych, zdravotníckych a iných stavbách a zariadeniach alebo v dopravných prostriedkoch, pokiaľ má po použití zmenenú kvalitu (zloženie alebo teplotu), ako aj priesaková voda zo skládok odpadu a odkalísk. Odpadová voda môže byť splašková, priemyselná a komunálna. Za použitú vodu sa nepovažuje voda vypúšťaná zo zariadení na chov rýb, rybníkov a vodných nádrží osobitne vhodných na chov rýb (zákon č. 569/2007 Z. z.).

OHNISKO ZNEČISTENIA (na účely tejto publikácie) je priestor, v ktorom sa primárne alebo sekundárne nahromadili znečisťujúce látky v horninovom prostredí.

PÁSMO NASÝTENIA je časť horninového prostredia, v ktorej sú všetky póry celkom vyplnené vodou (Hanzel et al., 1998).

PÁSMO PREVZDUŠNENIA je časť pôdneho alebo horninového prostredia, v ktorej je časť pórov vyplnená vzduchom. Leží medzi povrchom terénu a pásmom nasýtenia (Hanzel et al., 1998).

PEVNÝ MATERIÁL (na účely tejto publikácie) je pojem, ktorý zahŕňa horniny, pôdu, kaly a sedimenty (antropogénne, riečne a dnové).

PIEZOMETER (piezometrický vrt) je studňa, rúrka na pozorovanie piezometrického napätia, zvodne alebo hladiny podzemnej vody v určitom bode a ich zmien (Hanzel et al., 1998).

PIEZOMETRICKÁ HLADINA je ideálna plocha predstavujúca geometrické miesto bodov, v ktorých sa tlak zvodne rovná atmosférickému tlaku (Hanzel et al., 1998).

PODZEMNÁ VODA je všetka voda nachádzajúca sa pod povrchom zeme v pásme nasýtenia v bezprostrednom kontakte s pôdou alebo s pôdnym podložím vrátane podzemnej vody slúžiacej ako médium na akumuláciu, transport a exploatáciu zemského tepla z horninového prostredia (geotermálna voda). Podzemnou vodou ostáva podzemná voda aj po jej odkrytí prirodzeným prepadom nadložia, banskou činnosťou, činnosťou vykonávanou banským spôsobom alebo vykonaním inej obdobnej činnosti (zákon č. 569/2007 Z. z.).

POSANAČNÝ MONITORING (na účely tejto publikácie) je priebežné sledovanie sanovanej zložky životného prostredia, ktoré slúži na kontrolu dosiahnutia cieľových hodnôt sanácie a hodnotenie vývoja zvyškového znečistenia v sanovanom území.

POŠKODZOVANIE ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA je zhoršovanie jeho stavu znečisťovaním alebo inou ľudskou činnosťou nad mieru ustanovenú osobitnými predpismi (zákon č. 17/1992 Z. z.).

POVRCHOVÁ VODA je voda prirodzene sa vyskytujúca na zemskom povrchu. Sú to:

- rieky, potoky a ostatné vodné toky,
- občasne tečúca nesústredená voda,
- jazerá a iné stojaté povrchové sústredenia vody,
- voda, ktorá sa vyskytuje na území chránenom pred zaplavením pri povodni a ktorá pri zvýšenom vodnom stave vo vodnom toku nemôže odtekať prirodzeným spôsobom (zákon č. 569/2007 Z. z.).

POZAĎOVÁ ÚROVEŇ (na účely tejto publikácie) je koncentrácia látky alebo hodnota indikátora zodpovedajúca žiadnym alebo len veľmi nepatrným antropogénnym zmenám v porovnaní s nenarušenými podmienkami.

PŮDA je prírodný útvar, ktorý vzniká bezprostredne na zemskom povrchu ako produkt vzájomného pôsobenia klimatických podmienok, organizmov, človeka, reliéfu a materských hornín (zákon č. 220/2004 Z. z.).

PŮDNY VZDUCH (na účely tejto publikácie) je vzduch, ktorý spolu s vodou vyplňa pôdne póry. V porovnaní s atmosférickým vzduchom je obohatený o oxid uhličitý, metán, amoniak, oxidy dusíka, uhľovodík a ďalšie splodiny metabolizmu (vrátane prchavých znečisťujúcich látok).

PŮVODCA POŠKODENIA je ten, kto spôsobí poškodenie povrchovej vody alebo podzemnej vody alebo prostredia súvisiaceho s ňou (zákon č. 569/2007 Z. z.).

PRAVDEPODOBNÁ ENVIRONMENTÁLNA ZÁŤAŽ je stav územia, pri ktorom sa dôvodne predpokladá prítomnosť environmentálnej záťaže (zákon č. 569/2007 Z. z.).

PRIORITNÁ LÁTKA je látka vybraná zo znečisťujúcich látok alebo zo skupiny znečisťujúcich látok uvedená v zozname III prílohy č. 1 (vodného zákona), ktorá predstavuje významné riziko pre vodné prostredie alebo prostredníctvom vodného prostredia. Medzi takéto látky patria

prioritné nebezpečné látky, ktoré sú toxické, perzistentné a schopné bioakumulácie (zákon č. 569/2007 Z. z.).

PRÍPRAVNÁ ŠTÚDIA SANÁCIE (na účely tejto publikácie) je štúdia, ktorej cieľom je environmentálne a ekonomické posúdenie sanácie, porovnanie alternatívnych metód sanácie a výber optimálnej sanačnej metódy alebo kombinácie sanačných metód. Prípravná štúdia sanácie je súčasťou prípravnej dokumentácie geologických prác, ktorá sa vyhotovuje v prípade náročnejších a rozsiahlejších sanácií.

PRÍRODNÝ ZDROJ sú chránené druhy, chránené biotopy, voda a pôda (zákon č. 359/2007 Z. z.).

RECIPIENT je vodný útvar, do ktorého sa povrchová voda, podzemná voda, odpadová voda a osobitná voda vypúšťajú (zákon č. 569/2007 Z. z.).

REŽIM podzemnej vody v užšom zmysle slova je charakter priebehu časových zmien časovo premenlivých charakteristík zvodne (Hanzel et al., 1998).

RIZIKO (na účely tejto publikácie) je pravdepodobnosť, s ktorou sa za definovaných podmienok expozície prejaví nepriaznivé vplyvy znečistenia spôsobeného činnosťou človeka na ľudské zdravie a životné prostredie, alebo pravdepodobnosť, s ktorou nastane šírenie znečisťujúcich látok do okolitého prostredia.

RIZIKOVÁ ANALÝZA ZNEČISTENÉHO ÚZEMIA (na účely tejto publikácie) je proces zahŕňajúci popis a zhodnotenie východiskových podmienok na znečistenom území, vyhodnotenie súčasných a potenciálnych rizík s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia. Je súčasťou geologického prieskumu životného prostredia, ktorým sa zisťuje a overuje znečistenie spôsobené činnosťou človeka alebo environmentálna záťaž.

RIZIKOVÉ LÁTKY v pôde sú prvky a zlúčeniny, ktorých prítomnosť z prírodných alebo antropických zdrojov v pôdach v určitej koncentrácii priamo alebo nepriamo vyvoláva alebo môže vyvolať nežiaduce zmeny fyzikálnych vlastností, chemických vlastností a biologických vlastností poľnohospodárskej pôdy (zákon č. 220/2004 Z. z.).

SANÁCIA ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE sú práce vykonávané v horninovom prostredí, podzemnej vode a pôde, ktorých cieľom je odstrániť, znížiť alebo obmedziť kontamináciu na úroveň akceptovateľného rizika s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia (zákon č. 569/2007 Z. z.).

SANÁCIA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA sú práce vykonávané v horninovom prostredí, podzemnej vode a pôde, ktoré zahŕňajú špeciálne technologické postupy zamerané na odstránenie, zníženie alebo izoláciu vplyvov ľudskej činnosti a geodynamických javov na životné prostredie (zákon č. 569/2007 Z. z.).

SANAČNÝ MONITORING (na účely tejto publikácie) je priebežné sledovanie znečistenia v sanovanej zložke životného prostredia, ktoré slúži na hodnotenie účinnosti a efektívnosti sanačných prác a na posúdenie sanačnej technológie z hľadiska jej vhodnosti, funkčnosti a účinnosti.

SANAČNÝ VRT (na účely tejto publikácie) je vrt, ktorý slúži na čerpanie znečistenej podzemnej vody alebo na aplikáciu inej sanačnej metódy (napr. odsávací alebo prevzdušňovací vrt).

ŠKODA je merateľná nepriaznivá zmena prírodného zdroja alebo merateľné zhoršenie funkcií prírodného zdroja, ktoré môžu vzniknúť priamo alebo nepriamo (zákon č. 223/2001 Z. z.).

ŠKODLIVÁ LÁTKA A OBZVLÁŠŤ ŠKODLIVÁ LÁTKA sú látky zo skupiny látok alebo príbuzných látok, ktoré môžu ohroziť kvalitu alebo zdravotnú bezchybnosť vôd. Zoznam škodlivých látok a obzvlášť škodlivých látok je uvedený v prílohe č. 1 vodného zákona (zákon č. 569/2007 Z. z.).

VODA (na účely tejto publikácie) je súbor povrchovej, podzemnej, odpadovej a priesakovej vody.

VSTUP ZNEČISŤUJÚCICH LÁTKOK do podzemnej vody je priame alebo nepriame vnášanie znečisťujúcich látok do podzemnej vody spôsobené ľudskou činnosťou (zákon č. 569/2007 Z. z.).

ZDROJ ZNEČISTENIA (na účely tejto publikácie) je miesto alebo priestor, z ktorého prenikajú znečisťujúce látky do jednotlivých zložiek životného prostredia.

ZEMINA je trojfázová partikulárna látka. Tvorí ju pevná fáza, ktorú reprezentujú vzájomne sa dotýkajúce pevné minerálne častice, kvapalná fáza, ktorá čiastočne alebo úplne vyplní póry medzi pevnými časticami, a v prípade nenasýtených zemín aj plynná fáza (Petro et al., 2008).

ZNEČISTENÉ ÚZEMIE (znečistená plocha) (na účely tejto publikácie) je územie, na ktorom je potvrdená prítomnosť znečisťujúcich látok v takom množstve alebo takej koncentrácii, že predstavuje závažné riziko pre ľudské zdravie alebo životné prostredie s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia.

ZNEČISTENIE (kontaminácia) (na účely tejto publikácie) je stav vzniknutý znečisťovaním.

ZNEČISŤOVANIE VODY je priame alebo nepriame zavádzanie látok alebo tepla do vzduchu, vody alebo pôdy ako výsledok ľudskej činnosti, ktoré môže byť škodlivé pre ľudské zdravie, kvalitu vodných ekosystémov alebo suchozemských ekosystémov priamo závislých od vodných ekosystémov a ktoré má za následok poškodenie hmotného majetku, poškodenie alebo narušenie estetických hodnôt životného prostredia a jeho iného oprávneného využívania (zákon č. 364/2004 Z. z.).

ZNEČISŤOVANIE ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA je vnášanie takých fyzikálnych, chemických alebo biologických činiteľov do životného prostredia v dôsledku ľudskej činnosti, ktoré sú svojou podstatou alebo množstvom pre dané prostredie cudzorodé (zákon č. 17/1992 Z. z.).

ZNEČISŤUJÚCA LÁTKA (na účely tejto publikácie) je akákoľvek látka, ktorá môže spôsobiť znečistenie jednotlivých zložiek životného prostredia.

ZNEŠKODŇOVANIE ODPADU je také nakladanie s odpadom, ktoré nespôsobuje poškodzovanie životného prostredia alebo ohrozovanie zdravia ľudí a ktoré je uvedené v prílohe č. 3 zákona o odpade (zákon č. 223/2001 Z. z.).

ZVODEŇ je hydraulicky jednotná a súvislá akumulácia podzemnej vody v hornine, t. j. teleso (vodný útvar), ktoré vytvára gravitačná podzemná voda v pásme nasýtenia (Hanzel et al., 1998).

2.2. LEGISLATÍVNE PREDPISY SPOJENÉ S PROBLEMATIKOU ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

V právnom poriadku Slovenskej republiky sa problematikou environmentálnych záťaží priamo alebo nepriamo zaoberajú najmä nasledujúce zákony a predpisy:

- zákon č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov;
- vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 51/2008, ktorou sa vykonáva geologický zákon;
- zákon č. 359/2007 Z. z. o prevencii a náprave environmentálnych škôd a o zmene a doplnení niektorých zákonov;
- zákon č. 364/2004 Z. z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch (vodný zákon) v znení neskorších predpisov;
- zákon č. 223/2001 Z. z. o odpade a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov;
- zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov.

V texte sa najväčšia pozornosť venuje **zákonu č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach** (geologický zákon) v znení neskorších predpisov a vyhláške č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon. Tieto právne predpisy v súčasnosti predstavujú legislatívny rámec na riešenie problematiky environmentálnych záťaží. Doplnený zákon č. 569/2007 nadobudol účinnosť 1. novembra 2009 a okrem environmentálnej záťaže definuje pojmy ako pravdepodobná environmentálna záťaž, geologický prieskum životného prostredia zahŕňajúci prieskum pravdepodobných environmentálnych záťaží a prieskum environmentálnych záťaží, definuje sanáciu environmentálnej záťaže, Informačný systém environmentálnych záťaží a Štátny program sanácie environmentálnych záťaží.

Zákon obsahuje ustanovenia, ktoré sa týkajú prieskumu environmentálnych záťaží a pravdepodobných environmentálnych záťaží, ich monitoringu a sanácie. Prieskum, monitoring a sanácia sa považujú za geologické práce a vzťahujú sa na ne všetky relevantné ustanovenia zákona. Geologické práce sa vykonávajú na základe projektu geologickej úlohy (§ 12), ktorý vyjadruje cieľ geologickej úlohy, navrhuje a odôvodňuje vybrané druhy geologických prác na riešenie geologickej úlohy a určuje metodický a technický postup ich odborného a bezpečného vykonávania. Projekt musí obsahovať predpísané náležitosti, ktoré sú okrem zákona definované vo vyhláške č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon (§ 16 až 20). Projekt geologickej úlohy schvaľuje objednávateľ.

Geologické práce riadi, koordinuje a rieši zodpovedný riešiteľ geologickej úlohy, ktorý musí mať odbornú spôsobilosť na vykonávanie príslušného druhu geologických prác (§ 9 zákona).

Zhotovovateľ geologickej úlohy je povinný pri riešení geologickej úlohy viesť, dopĺňať a uchovávať geologickú dokumentáciu, a to písomnú, grafickú a hmotnú dokumentáciu o zistených skutočnostiach a javoch v geologických dielach a geologických objektoch a údajoch o výsledkoch ich rozborov a skúšok vrátane vyhodnotenia (§ 15 zákona).

Zhotovovateľ geologických prác je povinný vyhodnotiť geologickú úlohu v záverečnej správe a odovzdať ju objednávateľovi (§ 16 zákona). Záverečná správa obsahuje:

- zhodnotenie použitých geologických prác v porovnaní s projektom geologickej úlohy,
- dosiahnuté výsledky z hľadiska cieľa geologickej úlohy,
- nové geologické poznatky vrátane tých, ktoré priamo nesúvisia s jej cieľom, najmä o geologickej stavbe zemskej kôry, nerastoch a výskyte podzemných vôd vrátane termálnych vôd a minerálnych vôd,
- údaje o stave geologických diel a geologických objektov vrátane ich zabezpečenia, návrh na ich iné využitie alebo na likvidáciu a údaje o spôsobených škodách a ich náhrade,
- údaje o vynaložených nákladoch na riešenie geologickej úlohy vrátane nákladov na projekt geologickej úlohy a záverečnú správu, ak ide o geologickú úlohu financovanú zo štátneho rozpočtu alebo z iných verejných prostriedkov.

Záverečná správa, pri ktorej riešení sa zistilo a overilo závažné znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, musí ako samostatnú časť obsahovať analýzu rizika znečisteného územia (§ 16 ods. 5 zákona).

Podrobnosti týkajúce záverečnej správy geologickej úlohy sú uvedené v § 39 a v prílohe č. 1 vyhlášky č. 51/2008 Z. z.

Osobitné náležitosti záverečnej správy geologického prieskumu životného prostredia, pri ktorom sa zistilo a overilo závažné znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka alebo environmentálna záťaž, sú:

- analýza rizika znečisteného územia,
- údaje o preprave a spôsobe nakladania s odpadom,
- návrh monitorovania geologických faktorov životného prostredia s konkretizáciou sledovaných parametrov.

Osobitné náležitosti záverečnej správy zo sanácie geologického prostredia alebo sanácie environmentálnej záťaže sú:

- údaje o preprave a spôsobe nakladania s odpadom,
- aktualizácia analýzy rizika znečisteného územia,
- návrh monitorovania geologických faktorov životného prostredia s konkretizáciou sledovaných parametrov.

Vyhláška č. 51/2008 Z. z. ustanovuje aj podrobnosti o vykonávaní geologického prieskumu životného prostredia, ktorým sa zisťuje a overuje pravdepodobná environmentálna záťaž, environmentálna záťaž a znečistenie spôsobené činnosťou človeka (napr. havárie, environmentálna škoda), rozsah a obsah analýzy rizika znečisteného územia, postup pri realizácii sanácie environmentálnej záťaže alebo sanácie geologického prostredia a o Informačnom systéme environmentálnych záťaží (IS EZ).

Geologický prieskum životného prostredia sa uskutočňuje po etapách. Vyhláška č. 51/2008 Z. z. definuje orientačný prieskum, podrobný prieskum a doplnkový prieskum životného prostredia. V orientačnom prieskume sa hodnotia geologické, geochemické, inžinierskogeologické a hydrogeologické pomery a:

- zisťujú sa geologické činitele ovplyvňujúce životné prostredie,
- identifikuje, overuje a potvrdzuje sa prítomnosť znečistenia spôsobeného činnosťou človeka alebo prítomnosť pravdepodobnej environmentálnej záťaže alebo prítomnosť environmentálnej záťaže,
- predbežne sa hodnotí riziko vplyvu znečistenia spôsobeného činnosťou človeka alebo vplyvu pravdepodobnej environmentálnej záťaže alebo environmentálnej záťaže na ľudské zdravie a životné prostredie,

- zisťujú sa vhodné horninové štruktúry alebo overujú podzemné priestory vhodné na úložiská rádioaktívneho a iného odpadu,
- navrhuje sa monitorovanie geologických faktorov životného prostredia.

V podrobnom prieskume sa vykonávajú tieto aktivity:

- overujú sa zistené geologické činitele a podrobne sa skúma ich vplyv na životné prostredie,
- overuje sa znečistenie spôsobené činnosťou človeka alebo environmentálna záťaž, zisťuje sa miera, rozsah, šírenie, vývoj a zmeny znečistenia spôsobené činnosťou človeka alebo environmentálnej záťaže a identifikujú a charakterizujú sa všetky znečisťujúce látky vrátane ich kvantitatívnych a kvalitatívnych parametrov,
- hodnotia sa riziká vplyvu znečistenia spôsobeného činnosťou človeka alebo environmentálnej záťaže na ľudské zdravie a životné prostredie,
- spracúvajú sa geologické podklady na optimálne postupy na odstránenie, zníženie alebo obmedzenie negatívnych vplyvov znečistenia spôsobeného činnosťou človeka alebo environmentálnej záťaže na ľudské zdravie a životné prostredie,
- spracúvajú sa geologické podklady na zriaďovanie a prevádzku úložísk rádioaktívneho a iného odpadu,
- navrhuje sa monitorovanie geologických faktorov životného prostredia.

V doplnkovom prieskume:

- sledujú sa a spresňujú vplyvy geologických činiteľov na životné prostredie pri rôznych činnostiach v území,
- sledujú sa a spresňujú vplyvy znečistenia spôsobeného činnosťou človeka alebo environmentálnej záťaže na ľudské zdravie a životné prostredie,
- získavajú sa nové informácie o znečistení spôsobenom činnosťou človeka alebo o environmentálnej záťaži, ktoré nebolo možné predvídať na základe údajov z podrobného prieskumu.

Vyhláška č. 51/2008 Z. z. rozlišuje sanáciu geologického prostredia a sanáciu environmentálnej záťaže. Hlavným dôvodom tohto rozdelenia je definícia environmentálnej záťaže, ktorá nezahŕňa environmentálne škody a také znečistenie, ktoré nenapĺňa kritérium „závažného rizika“ pre ľudské zdravie alebo horninové prostredie, podzemnú vodu a pôdu.

Sanácia geologického prostredia podľa § 9 vyhlášky je:

- zamedzenie vzniku geodynamických javov,
- odstránenie príčin a následkov geodynamických javov,
- odstránenie príčin vzniku znečistenia spôsobeného činnosťou človeka,
- obmedzenie plošného a priestorového šírenia znečisťujúcich látok v podzemnej vode, pôde a horninovom prostredí,
- odstránenie alebo zníženie koncentrácie znečisťujúcich látok zo znečistenej podzemnej vody, pôdy a horninového prostredia.

Sanácia environmentálnej záťaže podľa § 9a vyhlášky je:

- odstránenie príčin vzniku environmentálnej záťaže,
- obmedzenie plošného a priestorového šírenia znečisťujúcich látok v podzemnej vode, pôde a horninovom prostredí,
- odstránenie alebo zníženie koncentrácie znečisťujúcich látok zo znečistenej podzemnej vody, pôdy a horninového prostredia.

Príloha 1 bod E vyhlášky obsahuje základné požiadavky na obsah analýzy rizika znečisteného územia. Ide o nasledujúce údaje:

- doplňujúce údaje o skúmanom území:
 - ekologické charakteristiky skúmaného územia,
 - materiállová bilancia znečistených zemín a znečistených podzemných vôd;
- identifikácia rizika:
 - identifikácia nebezpečenstva,
 - charakteristika znečisťujúcich látok a ďalších rizikových faktorov,
 - situačný model lokality;
- hodnotenie environmentálnych rizík:
 - vzťah dávka – účinok na životné prostredie,
 - hodnotenie aktuálnosti environmentálneho rizika,
 - výpočet rizika šírenia znečistenia,
 - zhrnutie environmentálneho rizika;
- hodnotenie zdravotných rizík:
 - vzťah dávka – účinok na ľudské zdravie,
 - hodnotenie expozície,
 - výpočet zdravotných rizík,
 - zhrnutie zdravotných rizík;
- závery analýzy rizika;
- stanovenie cieľov sanácie geologického prostredia podľa § 9 písm. c) až e) alebo sanácie environmentálnej záťaže;
- návrh a zhodnotenie variantov sanácie geologického prostredia podľa § 9 písm. c) až e) alebo sanácie environmentálnej záťaže vrátane odhadu finančných nákladov a návrh nápravných opatrení;
- zoznam použitej literatúry.

Environmentálna záťaž je v geologickom zákone definovaná ako znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, ktoré predstavuje závažné riziko pre ľudské zdravie alebo horninové prostredie, podzemnú vodu a pôdu, s výnimkou environmentálnej škody. Touto definíciou je zavedená do právneho poriadku Slovenskej republiky hranica medzi environmentálnou záťažou a environmentálnou škodou, t. j. rizikovým znečisteným vzniknutým do 1. septembra 2007 a znečistením vzniknutým po tomto dátume, ktorý sa spája s dňom nadobudnutia účinnosti **zákona č. 359/2007 Z. z. o prevencii a náprave environmentálnych škôd** a o zmene a doplnení niektorých zákonov.

Vzhľadom na to, že environmentálne záťaže a environmentálne škody sú svojou podstatou a charakterom veľmi podobné, je *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží* použiteľný aj v prípade environmentálnych škôd a pri sanácii iných typov znečistenia, ktoré nenapĺňajú definíciu environmentálnej záťaže alebo environmentálnej škody.

Škoda je definovaná ako merateľná nepriaznivá zmena prírodného zdroja alebo merateľné zhoršenie funkcií prírodného zdroja, ktoré môžu vzniknúť priamo alebo nepriamo. Environmentálna škoda je definovaná ako škoda na:

- chránených druhoch a chránených biotopoch, ktorá má závažné nepriaznivé účinky na dosahovanie alebo udržiavanie priaznivého stavu ochrany chránených druhov a chránených biotopov, s výnimkou už skôr identifikovaných nepriaznivých účinkov vzniknutých následkom konania prevádzkovateľa, na ktoré bol výslovne oprávnený v súlade s osobitným predpisom,
- vode, ktorá má závažné nepriaznivé účinky na ekologický, chemický alebo kvantitatívny stav vôd alebo na ekologický potenciál vôd, s výnimkou nepriaznivých účinkov ustanovených v osobitnom predpise,
- pôde spočívajúca v znečistení pôdy predstavujúcom závažné riziko nepriaznivých účinkov na zdravie v dôsledku priameho alebo nepriameho zavedenia látok, prípravkov, organizmov alebo mikroorganizmov na pôdu, do pôdy alebo pod jej povrch.

Zákon 359/2007 Z. z. s ohľadom na environmentálnu škodu definuje nápravné opatrenia, nápravu environmentálnej škody na chránených druhoch a chránených biotopoch, na vode a na pôde. Cieľom nápravy environmentálnej škody na chránených druhoch a chránených biotopoch a vode (§ 6) je obnova životného prostredia do základného stavu a odstránenie závažných rizík nepriaznivých účinkov na zdravie. Tento cieľ sa dosahuje pomocou primárnej nápravy, doplnkovej nápravy a kompenzačnej nápravy.

Cieľom nápravy environmentálnej škody na pôde (§ 10) je zabezpečiť odstránenie znečistenia pôdy tak, aby pôda nepredstavovala závažné riziko nepriaznivých účinkov na zdravie.

Environmentálna škoda na pôde sa zisťuje vykonaním analýzy rizík nepriaznivých účinkov znečistenia pôdy na zdravie v dôsledku priameho alebo nepriameho zavedenia látok, prípravkov, organizmov alebo mikroorganizmov na pôdu, do pôdy alebo pod jej povrch. Ak vznikne environmentálna škoda na poľnohospodárskej pôde, pri analýze rizík sa použijú aj ustanovenia osobitného predpisu.

Nápravné opatrenia na odstránenie environmentálnej škody na pôde musia zabezpečiť odstránenie znečisťujúcich látok a prípravkov, účinnú kontrolu ich množstva a zabránenie ich šíreniu alebo zníženiu ich množstva tak, aby znečistená pôda nepredstavovala žiadne závažné riziko nepriaznivého účinku na zdravie so zreteľom na jej súčasné alebo budúce využívanie schválené v čase, keď vznikla environmentálna škoda na pôde. Ak sa v čase posudzovania environmentálnej škody na pôde zmení využívanie pôdy, táto zmena sa zohľadní v prijatých a vykonaných nápravných opatreniach. Pri návrhu nápravných opatrení sa zvažuje možnosť prirodzenej obnovy pôdy.

S problematikou environmentálnych záťaží súvisí aj chemický stav podzemných vôd, ktorý je definovaný v § 4c **zákona č. 364/2004 Z. z. o vodách** a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon).

Chemický stav podzemných vôd je vyjadrením miery ovplyvnenia kvality vôd znečisťujúcimi látkami. Na účely hodnotenia chemického stavu útvaru alebo skupiny útvarov podzemnej vody sa používajú tieto kritériá:

- normy kvality podzemnej vody,
- prahové hodnoty.

Normou kvality podzemnej vody (§ 3 písm. an) je norma kvality životného prostredia vyjadrená ako obsah konkrétnej znečisťujúcej látky alebo skupiny znečisťujúcich látok alebo ako indikátor znečistenia v podzemných vodách, ktoré by nemalo byť presiahnuté z dôvodu ochrany ľudského zdravia a životného prostredia. Prahovou hodnotou (§ 3 písm. ao) je norma kvality podzemných vôd stanovená na účely hodnotenia chemického stavu podzemných vôd.

V ohrozených útvaroch podzemnej vody zaradených do skupiny útvarov podzemnej vody, ktorým hrozí nedosiahnutie dobrého chemického stavu, sa identifikuje akýkoľvek významný a trvalo vzostupný trend koncentrácie znečisťujúcich látok, skupín znečisťujúcich látok alebo ukazovateľov znečistenia a definuje sa počiatočný bod zvrátenia tohto trendu postupom ustanoveným všeobecne záväzným právnym predpisom.

V § 4s ods. 23 sa uvádza, že ak je potrebné zhodnotiť vplyv existujúcich kontaminačných mrakov útvarov podzemnej vody, ktoré môžu ohrozovať dosiahnutie environmentálnych cieľov, najmä mrakov, ktoré sú spôsobené bodovými zdrojmi znečistenia a kontaminovanou zeminou, je potrebné dodatočne vykonať hodnotenie trendov vzhľadom na identifikované znečisťujúce látky. Cieľom je overiť, či sa mraky znečistenia z kontaminovaných miest nešíria, nezhoršujú chemický stav útvarov podzemnej vody alebo skupiny útvarov podzemnej vody a či nespôsobujú riziko pre ľudské zdravie a pre životné prostredie. Výsledky týchto hodnotení sa zhrnú v plánoch manažmentu povodí.

Ak sa útvar podzemnej vody, v ktorom je prekročená norma kvality podzemnej vody alebo prahová hodnota v jednom alebo vo viacerých monitorovacích miestach, označí za útvar v dobrom chemickom stave, v pláne manažmentu povodí sa prijímajú nevyhnutné opatrenia na ochranu vodných ekosystémov, suchozemských ekosystémov a ľudskej spotreby podzemnej vody.

Z uvedeného textu vyplýva, že v plánoch manažmentu povodí sa prijímajú opatrenia na sanáciu znečistenia, prípadne sanáciu kontaminačných mrakov, pričom bude možné použiť niektorú zo sanačných metód alebo kombináciu sanačných metód uvedených v *Atlase sanačných metód environmentálnych záťaží*.

Sanácie environmentálnych záťaží sa dotýka aj § 21 **vodného zákona**, ktorý sa týka povolení na osobitné užívanie vody. Povolenie na osobitné užívanie vody je podľa § 21 písm. f) potrebné na čerpanie znečistených podzemných vôd na účely zníženia ich znečistenia alebo zníženia znečistenia horninového prostredia a na ich následné vypúšťanie do týchto vôd, prípadne do povrchovej vody a podľa § 21 písm. g) na čerpanie podzemnej vody a jej vypúšťanie do povrchovej vody alebo do podzemnej vody pri hydrogeologickom prieskume s predpokladaným trvaním čerpacej skúšky dlhším ako päť dní a pri zakladaní stavieb. To znamená, že pri sanácii environmentálnych záťaží musí zodpovedný riešiteľ geologickej úlohy požiadať orgán štátnej vodnej správy o povolenie na osobitné užívanie vody.

Podľa § 28 **vodného zákona** je potrebné aj vyjadrenie orgánu štátnej vodnej správy, ak sa geologické práce (t. j. prieskum, monitoring alebo sanácie) a zemné práce vykonávajú na inundačných územiach a v ochranných pásmach vodárenských zdrojov.

Pri sanácii environmentálnych záťaží je potrebné plne rešpektovať **zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch** a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov. Počas sanácie najmä pri výkopových prácach (odstraňovanie podzemných nádrží – zdrojov kontaminácie) sa často manipuluje s kontaminovanou zeminou a kontaminovaným stavebným odpadom.

V súvislosti so sanáciou environmentálnych záťaží je podľa § 7 **zákona** súhlas orgánu štátnej správy odpadového hospodárstva potrebný na:

- nakladanie s nebezpečným odpadom vrátane jeho prepravy, ak držiteľ odpadu ročne nakladá v súhrne s väčším množstvom ako 100 kg alebo ak prepravca prepravuje ročne väčšie množstvo ako 100 kg nebezpečného odpadu,

- zhodnocovanie odpadu alebo zneškodňovanie odpadu mobilným zariadením,
- prvé uvedenie technológie na nakladanie s nebezpečným odpadom na trh v Slovenskej republike,
- uzavretie skládky odpadu alebo jej časti, vykonanie jej rekultivácie a jej následné monitorovanie,
- dekontamináciu,
- zneškodňovanie použitých polychlórovaných bifenylov alebo kontaminovaných zariadení.

Ak sa pri sanácii prepravuje nebezpečný odpad, je potrebné vykonávať túto činnosť v súlade s § 20 zákona o odpade. Pri nakladaní s nebezpečným odpadom je potrebné rešpektovať § 40 zákona o odpade. Podľa neho sa zakazuje riediť a zmiešavať jednotlivé druhy nebezpečného odpadu alebo nebezpečný odpad s odpadom, ktorý nie je nebezpečný, na účely zníženia koncentrácie prítomných škodlivín. Zmiešavať jednotlivé druhy nebezpečného odpadu alebo zmiešavať nebezpečný odpad s odpadom, ktoré nie je nebezpečný, možno len vtedy, ak je to potrebné na zvýšenie bezpečnosti počas zhodnocovania alebo zneškodňovania odpadu a ak je to v súlade so súhlasom udeleným podľa § 7 ods. 1 písm. j) zákona. Nebezpečný odpad sa zneškodňujú prednostne pred ostatným odpadom a zakazuje sa jeho skládokovanie bez predchádzajúcej úpravy, ktorá zabezpečí podstatné zníženie jeho nebezpečnosti, objemu alebo hmotnosti. Ustanovenia zákona sa vzťahujú aj na nakladanie s odpadom, ktorý obsahuje jednu alebo viac škodlivín a spĺňa aspoň jedno kritérium na posudzovanie nebezpečných vlastností podľa *Katalógu odpadov*.

Nakladanie s polychlórovanými bifenyli upravuje § 40a a nakladanie so stavebným odpadom a odpadom z demolácií § 40c zákona o odpade.

Sanácie environmentálnych záťaží sa čiastočne dotýka aj **zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu** a o zmene a doplnení niektorých zákonov. Environmentálnou záťažou môže byť opustené alebo uzavreté úložisko ťažobného odpadu, ktoré podľa zákona nesmie predstavovať žiadne riziko pre zdravie ľudí a životné prostredie. Pri sanácii úložisk ťažobného odpadu bude teda *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží* významnou pomôckou.

2.3. ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE NA SLOVENSKU

Na základe výsledkov projektu *Systematická identifikácia environmentálnych záťaží v Slovenskej republike* realizovaného v rokoch 2006 – 2008 Slovenskou agentúrou životného prostredia sa na Slovensku identifikovalo 1 819 lokalít, v súčasnosti prezentovaných v Informačnom systéme environmentálnych záťaží. Okolo 1 200 z nich stále predstavuje závažné nebezpečenstvo pre zdravie človeka a životné prostredie, z toho približne 100 je vysoko rizikových. Ide o lokality, kde dochádzalo k dlhodobým skrytým a nekontrolovaným únikom nebezpečných látok do jednotlivých zložiek životného prostredia. Mnohé z týchto lokalít sú dnes opustené a opatrenia na nápravu nemá kto vykonať, pretože zodpovedná osoba už neexistuje alebo nie je známa. V iných podnikoch výrobné činnosti pokračujú, no podnik buď nemá na sanáciu dostatok peňazí, alebo nemá o nápravu zlého stavu záujem. Našťastie, existujú aj také podniky, ktoré sa po privatizácii zodpovedne postavili k riešeniu problematiky environmentálnych záťaží, za ktoré v procese privatizácie prevzali zodpovednosť. V mnohých z nich sa prieskum a sanácia vykonali a lokalita sa monitoruje (Jánová, 2009).

Z výsledkov systematickej identifikácie environmentálnych záťaží vyplýva aj to, že v prípade mnohých podozrivých lokalít nemáme dostatok informácií o prítomnej kontaminácii. Takéto lokality sa označujú ako **pravdepodobné environmentálne záťažé**. V Registri environmentálnych záťaží (REZ – časť A) ich bolo v roku 2008 zapísaných 878 pre priame alebo nepriame indície kontaminácie na danej lokalite. Takýmito indíciami môžu byť napr.:

- prítomnosť zdrojov kontaminácie,
- záznamy orgánov štátnej správy alebo samosprávy o znečistení zložiek životného prostredia alebo o nevhodnom nakladaní so znečisťujúcimi látkami,
- staršie archívne informácie o znečistení získané prieskumnými alebo monitorovacími prácami,
- údaje z vybraných environmentálnych databáz,
- prejavy poškodenia krajiny, napr. poškodenie vegetácie, uhynuté organizmy, zápach, očividná prítomnosť cudzorodých látok a pod.

Spomedzi pravdepodobných environmentálnych záťaží bolo 125 lokalít klasifikovaných ako vysoko rizikové.

Druhú skupinu identifikovaných lokalít predstavovali **environmentálne záťažé**, ktorých prítomnosť sa potvrdila prieskumnými prácami. Tie sa zaraďujú do *Registra environmentálnych záťaží* – časť B (potvrdené environmentálne záťažé). V roku 2008 ich bolo identifikovaných 257. Niektoré z nich sa potvrdili len orientačným geologickým prieskumom a máme málo dôkazov o tom, aký je rozsah kontaminácie, aké typy znečisťujúcich látok sú prítomné v podzemnej vode, pôde a horninovom prostredí, aké je množstvo týchto látok, aká je ich koncentrácia, mobilita a iné vlastnosti. Na týchto lokalitách je potrebné vykonať podrobný prieskum environmentálnej záťažé a spracovať analýzu rizika, ktorá je základným podkladom na vypracovanie projektu sanácie. Na základe vykonanej klasifikácie environmentálnych záťaží sa zistilo celkovo 95 vysoko rizikových lokalít. Prevládajúcimi činnosťami, ktoré spôsobili environmentálnu záťaž s vysokým rizikom, sú priemyselná výroba (najmä strojárská a chemická výroba), skládokovanie odpadu (najmä priemyselné skládky odpadu) a distribúcia a skladovanie tovaru.

Tretiu skupinu identifikovaných lokalít predstavovali **sanované a rekultivované lokality**. V REZ, časti C, bolo v roku 2008 zaradených 684 týchto lokalít – 366 sanovaných a 318 rekultivovaných, pričom na niektorých lokalitách práce stále prebiehajú (Paluchová et al., 2008; Paluchová, 2009). V prípade sanovaných lokalít sa zistilo, že najčastejšie voleným postupom pri odstraňovaní záťažé bolo odstránenie zdroja kontaminácie, vyťaženie zemín a uloženie na skládke. Zo sanačných metód sa v prípade zemín najčastejšie aplikovali biostabilizácia a biomobilizácia ex situ, vymývanie pôdy (ex situ a in situ), bioextrakcia (bioventing) a extrakcia pôdneho vzduchu in situ. V prípade kontaminácie podzemnej vody to boli sanačné čerpanie a čistenie ex situ, striping, využitie pasívnej bariéry (drenážna stena, hydraulická clona), prípadne aerácia in situ. V prípade rekultivovaných lokalít sa zbierali aj informácie o type rekultivácie. Cieľom tejto časti registra bolo urobiť okrem iného aj prehľad o realizovaných sanáciách a rekultiváciách a nákladoch vynaložených na tento druh činnosti.

Súčasťou systematickej identifikácie environmentálnych záťaží bolo aj **predbežné hodnotenie rizika** jednotlivých lokalít. Environmentálne záťažé boli rozdelené na vysoko, stredne a nízko rizikové. Do skupiny vysoko rizikových lokalít bolo zaradených približne 100 lokalít a do stredne rizikových okolo 120. V rámci týchto dvoch skupín majú najvyššie percentuálne zastúpenie skládky odpadu (38,1 %). Zahŕňajú skládky priemyselného aj komunálneho odpadu. Vysoký počet environmentálnych záťaží sa viaže na strojársky (11,9 %) a petrochemický priemysel vrátane čerpacích staníc pohonných hmôt (16,2 %). Nižší počet kontaminovaných lokalít (4,8 %) je spätý s chemickým priemyslom, no v tomto prípade ide často o najrozsiahlšie environmentálne záťažé a najvyššie hodnoty koncentrácie znečisťujúcich látok v podzemnej vode, pôde a horninovom prostredí. Preto si táto kategória environmentálnych záťaží vyžiada najvyššie náklady na prieskum a sanáciu.

Na výsledky projektu systematickej identifikácie environmentálnych záťaží nadviazal v roku 2009 projekt *Regionálne štúdie hodnotenia dopadov environmentálnych záťaží na životné prostredie pre vybrané kraje* (Helma et al., 2010). Cieľom projektu bolo podrobné zhodnotenie dosahu environmentálnych záťaží na životné prostredie v jednotlivých samosprávnych krajoch Slovenskej republiky. Tento projekt sa financoval z Operačného programu Životné prostredie – OPŽP (2007 – 2013), ktorý predstavuje programový dokument Slovenskej republiky na čerpanie pomoci z fondov Európskej únie pre sektor životného prostredia na roky 2007 – 2013.

Regionálne štúdie hodnotenia dosahu environmentálnych záťaží na životné prostredie pre vybrané kraje predstavujú jednu z východiskových platforiem pri príprave a hodnotení projektov OPŽP za oblasť environmentálnych záťaží.

Cieľom jednotlivých regionálnych štúdií bolo:

- v *analytickej časti*:
 - zhodnotenie stavu územia najmä z hľadiska kvality životného prostredia, charakteristika prírodného prostredia vrátane chránených území, krajinného rázu a infraštruktúry,
 - regionálne hodnotenie rizikovosti pravdepodobných environmentálnych záťaží (REZ – časť A),
 - regionálne hodnotenie rizikovosti environmentálnych záťaží (REZ – časť B),
 - regionálne hodnotenie úrovne vykonaných sanačných a rekultivačných prác (REZ – časť C) na lokalitách vo vzťahu k definícii environmentálnej záťažé;
- v *syntetickej časti*:
 - návrh opatrení, zahŕňajúci priority a časový harmonogram prieskumov environmentálnych záťaží,
 - odhad nákladovosti a možné problémy spojené s realizáciou prieskumov,
 - návrh opatrení vrátane priorit pre možné intervencie štátu v prípade nečinnosti zodpovedných osôb či priorit pre spolufinancovanie z verejných zdrojov,
 - odhad nákladov a predbežný harmonogram pre potreby spolufinancovania z verejných zdrojov,
 - návrh priorit pre monitorovacie aktivity v súlade s plánmi rozvoja regiónu,
 - premietnutie všetkých získaných informácií o regióne do mapových výstupov, ktoré tvoria rozhodujúcu, ťažiskovú časť dokumentácie.

Výsledky projektov *Systematická identifikácia environmentálnych záťaží v Slovenskej republike* a *Regionálne štúdie hodnotenia dopadov environmentálnych záťaží na životné prostredie pre vybrané kraje* možno nájsť v Informačnom systéme environmentálnych záťaží na internetovej adrese: www.enviroportal.sk.

Na základe dôkladnej analýzy problematiky, systematickej identifikácie environmentálnych záťaží, predbežného hodnotenia rizika a prioritizácie environmentálnych záťaží bol vypracovaný **Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010 – 2015)**, ktorý vláda SR schválila dňa 3. 3. 2010 (MŽP SR, 2010). Štátny program predstavuje základný strategický dokument na riešenie problematiky na roky 2010 až 2015. Základnými princípmi štátneho programu sú „znečisťovateľ platí“, trvalo udržateľný rozvoj, právo na priaznivé životné prostredie, súlad s *Vodným plánom Slovenska* a princíp znižovania znečistenia priamo pri zdroji.

Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010 – 2015) sa ako prierezový strategický dokument bude aktualizovať každých šesť rokov. Priority riešenia environmentálnych záťaží, ktoré obsahuje, sa budú naplňať prostredníctvom cieľov a jednotlivých aktivít rozdelených na krátkodobé, strednodobé a dlhodobé časové horizonty. Štátny program definuje ďalší postup prác v oblasti riešenia environmentálnych záťaží vrátane odhadu ich finančnej náročnosti a identifikuje aj finančné zdroje využiteľné na riešenie problematiky.

Vychádzajúc z výsledkov dokončených projektov a pri akceptovaní požiadaviek vyplývajúcich z existujúcich legislatívnych predpisov SR a EÚ, štátny program obsahuje nasledujúce priority:

- zabezpečiť komplexné a systémové riešenie problematiky environmentálnych záťaží,
- zabezpečiť ochranu zdravia ľudí a životného prostredia v zaťažených oblastiach,
- zabezpečiť plnenie opatrení vyplývajúcich zo smerníc EÚ,
- zabezpečiť postupné odstraňovanie environmentálnych záťaží a znižovanie rizík, ktoré z nich vyplývajú.

Tieto priority sa budú naplňať prostredníctvom cieľov zameraných na zlepšenie manažmentu environmentálnych záťaží, identifikáciu a prieskum pravdepodobných environmentálnych záťaží, podrobný prieskum environmentálnych záťaží, sanáciu a monitoring environmentálnych záťaží.

Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží predstavuje jeden z dôležitých dokumentov plnenia *Štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží*.

2.4. PODMIENKY A POSTUP PRI REALIZÁCIÍ SANÁCIÍ

Samotnej realizácii sanácie v praxi predchádzajú niektoré nevyhnutné kroky, zamerané najmä na zisťovanie prírodných podmienok v oblasti sanácie, resp. rozsahu a typu znečistenia (prieskum znečisteného územia). Hodnotí sa aj riziko vyplývajúce zo znečistenia (analýza rizika) a až následne sa vyberá, overuje a projektuje najvhodnejšia sanačná metóda, resp. kombinácia sanačných postupov (štúdia uskutočniteľnosti a projekt sanácie). Proces pokračuje realizáciou sanácie prostredníctvom vybraných sanačných metód. Súčasťou sanácie znečisteného územia je monitoring, a to sanačný (priebežná kontrola efektívnosti a účinnosti sanácie) a posanačný (celková kontrola účinnosti sanácie a splnenia sanačných cieľov).

2.4.1. ZÁKLADNÉ PRINCÍPY PRIESKUMU ZNEČISTENÝCH ÚZEMÍ

Odborne realizovaný prieskum znečisteného územia patrí medzi základné predpoklady na úspešnú realizáciu sanácie. Z legislatívneho hľadiska je prieskum znečisteného územia súčasťou geologického prieskumu životného prostredia, ktorého vykonávanie sa riadi zákonom č. 569/2007 Z.z. o geologických prácach (geologický zákon). Podľa vyhlášky č. 51/2008, ktorou sa vykonáva geologický zákon, sa geologický prieskum uskutočňuje po etapách, pričom názov jednotlivých etáp (orientačný prieskum, podrobný prieskum a doplnkový prieskum) určuje rozsah a podrobnosť vykonávania geologických prác. Vo vzťahu k environmentálnym záťažiam sa geologický prieskum životného prostredia podľa stupňa hodnovernosti údajov o znečistení zložiek životného prostredia označuje ako prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže a prieskum environmentálnej záťaže (Schwarz et al., 2008). Orientačne je vzťah medzi etapami geologického prieskumu životného prostredia podľa zákona č. 569/2007 Z. z. a etapami prieskumu environmentálnych záťaží uvedený v tab. 2.4.1.

Tab. 2.4.1. Vzťah etáp prieskumu environmentálnej záťaže a etáp geologického prieskumu životného prostredia.

Etapa geologického prieskumu životného prostredia podľa zákona č. 569/2007 Z.z. (§ 2, odsek 3d)	Etapa prieskumu environmentálnych záťaží
Orientačný geologický prieskum životného prostredia	Prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže
Podrobný geologický prieskum životného prostredia	Prieskum environmentálnej záťaže v podrobnej etape
Doplnkový geologický prieskum životného prostredia	Prieskum environmentálnej záťaže v doplnkovej etape

2.4.1.1. PRIESKUM PRAVDEPODOBNEJ ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE

Cieľom prieskumu pravdepodobnej environmentálnej záťaže je (Schwarz et al., 2008):

- potvrdenie alebo vylúčenie znečistenia podzemnej vody, pôdy a horninového prostredia v zmysle kritérií znečistenia,
- overenie lokálnych pozadových hodnôt,
- identifikovanie znečisťujúcich látok v hodnotených zložkách prírodného prostredia,
- stanovenie stupňa znečistenia porovnaním obsahu kontaminantov s kritériami znečistenia a lokálnymi pozadovými hodnotami,
- orientačné zhodnotenie geologických a hydrogeologických pomerov hodnoteného územia,
- návrh ďalšieho postupu.

Kritériami znečistenia označujeme tzv. intervenčné kritériá (limity alebo hodnoty), ktorých prekročenie v ktoromkoľvek stanovenom ukazovateli znamená, že skúmané znečistenie je environmentálnou záťažou. Okrem intervenčných kritérií sú dôležité aj tzv. indikačné kritériá. Tie síce nemajú priamy vzťah k vymedzeniu environmentálnej záťaže, ale sú dôležitou pomocnou informáciou vo fáze podrobného prieskumu environmentálnej záťaže a monitoringu, napr. pri vyhodnocovaní šírenia znečistenia, stanovovaní škály kontaminujúcich látok atď.

Pozitívny výsledok prieskumu pravdepodobnej environmentálnej záťaže (t. j. overenie koncentrácie znečisťujúcich látok vyššej ako úroveň intervenčných hodnôt) vedie k ďalším prácam v rámci etapy podrobného prieskumu environmentálnej záťaže.

2.4.1.2. PRIESKUM ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE

Základným cieľom prieskumu environmentálnej záťaže je charakterizovanie znečisteného územia a získanie potrebných podkladov na aplikovanie sanačných metód a postupov. Prieskum environmentálnej záťaže pozostáva zo získania dostatočne podrobných a relevantných údajov na vypracovanie rizikovej analýzy alebo inej dokumentácie potrebnej na rozhodnutie o potrebe a spôsobe vykonania sanácie alebo iných opatrení na elimináciu rizika a zabránenie šíreniu znečistenia.

Rozdelenie prieskumu environmentálnej záťaže na etapy je takéto (Schwarz et al., 2008):

- V podrobnom prieskume environmentálnej záťaže sa zisťuje miera a rozsah znečistenia a hodnotia sa prírodné podmienky územia v rozsahu dostatočnom na posúdenie mobility znečistenia a rizík, ktoré z neho vyplývajú. V prípade, že sa nerealizuje etapa dopĺňujúceho prieskumu environmentálnej záťaže, vypracuje sa aj program sanácie. Výsledky podrobného prieskumu environmentálnej záťaže sa vyhodnotia záverečnou správou.
- V akejkolvek etape skúmania environmentálnej záťaže sa môže vykonať dopĺňujúci prieskum environmentálnej záťaže s cieľom overiť určitú špecifickú skutočnosť alebo skutočnosti, dôležité na prijatie rozhodnutia o ďalšom postupe sanačných prác na odstraňovaní environmentálnej záťaže.

Prieskum environmentálnej záťaže predstavuje spôsob získavania informácií predovšetkým o:

- druhu (druhoch) znečistenia – kvalitatívne informácie,
- úrovni znečistenia – kvantitatívne informácie,
- priestorovom rozšírení znečistenia – kvantitatívno-kvalitatívne informácie,
 - zdrojoch znečistenia (potenciálne a skutočné zdroje),

- možnostiach ohrozenia hydrogeologických štruktúr,
- možnostiach ohrozenia zdrojov vody,
- možnostiach ohrozenia príjemcov kontaminácie.

Vstupné informácie potrebné na efektívne navrhnutie prieskumu environmentálnej záťaže sú:

- potenciálne zdroje znečisťovania,
- zoznam látok, ktoré prichádzajú do úvahy ako kontaminanty,
- charakteristické vlastnosti kontaminujúcich látok, ich hygienická škodlivosť a ich správanie v prostredí,
- predpokladané množstvo kontaminantov, ktoré mohli uniknúť do prostredia (orientačná bilancia),
- hydrogeologické podmienky lokality, v ktorej má prieskum prebiehať, a jej vodohospodársky význam.

Podľa kvality a rozsahu vstupných informácií sa prieskum navrhuje:

- formalisticky – územie sa pokryje pravidelnou sieťou prieskumných bodov bez ohľadu na priestorové rozloženie potenciálnych zdrojov znečistenia a výsledné informácie sa potom interpretujú medzi jednotlivými bodmi siete,
- logisticky – na základe úvodných informácií sa navrhne systém prieskumných bodov v závislosti od významu a priestorového rozloženia potenciálnych zdrojov znečistenia.

2.4.1.3. CHARAKTERISTIKA HORNINOVÉHO PROSTREDIA A ZNEČISTENIA VO VZŤAHU K SANÁCIÁM ZNEČISTENÝCH ÚZEMÍ

Pri charakteristike horninového prostredia a prípadného znečistenia sa v rámci geologického prieskumu životného prostredia uplatňujú najmä geologické, inžinierskogeologické, hydrogeologické, geofyzikálne a geochemické metódy získavania potrebných údajov. V záujme získania relevantných a dostatočne podrobných podkladových údajov sa prieskumné metódy väčšinou kombinujú (spoločné uplatnenie viacerých metód) a uvedené rozdelenie metód je preto potrebné chápať ako účelové. Údaje získané geologickým prieskumom sa môžu doplniť aj ďalšími informáciami, najmä klimatickými, hydrologickými, pedologickými, geomorfologickými, ekologickými atď.

Cieľom geologických prác je predovšetkým dostatočné charakterizovanie horninového prostredia, ako aj znečistenia v sanovanej oblasti. Medzi základné informácie geologického typu, potrebné na riešenie sanácie znečisteného prostredia, môžeme zaradiť najmä:

• charakter a vlastnosti horninového prostredia:

- litológia a petrografia:
 - petrografická a litologická charakteristika jednotlivých vrstiev,
 - geometrické a priestorové vlastnosti vrstiev – hrúbka, sklon, homogenita, vyklinovanie atď.,
 - minerálne zloženie vrstiev,
 - tektonické pomery územia (priebeh tektonických porúch a zlomov a iné);
- hydrogeologické a hydraulické vlastnosti:
 - rozloženie izolátorov a kolektorov,
 - hladina podzemnej vody (voľná, napätá), resp. jej kolísanie,
 - smer a rýchlosť prúdenia podzemnej vody,
 - hydraulické charakteristiky kolektorov a izolátorov vrátane poznania hydraulických okrajových podmienok (priepustnosť – koeficient prietochnosti a koeficient filtrácie, pórovitosť, hydraulický gradient atď.),
 - zrážkovo-odtokové pomery (najmä zrážky, výpar, efektívne zrážky, povrchový odtok atď.);
- inžinierskogeologické vlastnosti:
 - pevnostno-deformačné vlastnosti, konzistencia a plasticita, uľahnutosť/hutnosť, zrnitosťné zloženie zemín a sedimentov;
- geochemické vlastnosti:
 - chemické zloženie jednotlivých vrstiev horninového prostredia,
 - chemické zloženie prírodnej vody (najmä podzemnej, ale aj povrchovej, resp. zrážkovej),
 - chemické zloženie ďalších zložiek životného prostredia (dnové, resp. riečne sedimenty, pôda a pôdny vzduch, biosféra atď.),
 - vlastnosti horninového prostredia vplývajúce na mobilitu znečistenia (sorpčné a ionovymenné vlastnosti, pH, redoxné podmienky, obsah a vlastnosti organických látok, obsah a vlastnosti ílových minerálov atď.),
 - relevantné požadované hodnoty znečisťujúcich látok;

• charakter a vlastnosti znečisťujúcich látok:

- kvalitatívna analýza znečisťujúcich látok v pásme prevzdušnenia a pásme nasýtenia (preukázanie koncentrácie vyššej ako zvolené kritériá, resp. limitné hodnoty);
- priestorová distribúcia a množstvo znečisťujúcich látok v pásme prevzdušnenia a v pásme nasýtenia (kvantifikácia množstva znečisťujúcej látky v prostredí);
- vlastnosti znečisťujúcich látok vplývajúce na ich transport, mobilitu, resp. degradačné vlastnosti (sorpčné vlastnosti, biodegradačné vlastnosti, polčas rozpadu, forma výskytu, tvorba komplexov, stabilita vzhľadom na pH a Eh podmienky, rozpustnosť, prchavosť, perzistencia, merná hmotnosť, rozdeľovacie koeficienty atď.);
- vlastnosti znečisťujúcich látok vplývajúce na ich nebezpečnosť vzhľadom na príjemcu rizika zo znečistenia (ekotoxická a toxicita, karcinogenita, bioprístupnosť, bioakumulácia, vznik toxických reakčných alebo degradačných produktov atď.);

• charakter potenciálnych zdrojov znečistenia:

- charakter činnosti spôsobujúcej znečistenie,
- forma a fyzikálno-chemická charakteristika prostredia, resp. materiálu spôsobujúceho znečistenie (napr. analýza haldového materiálu, resp. jeho výluhu atď.).

Geologické metódy

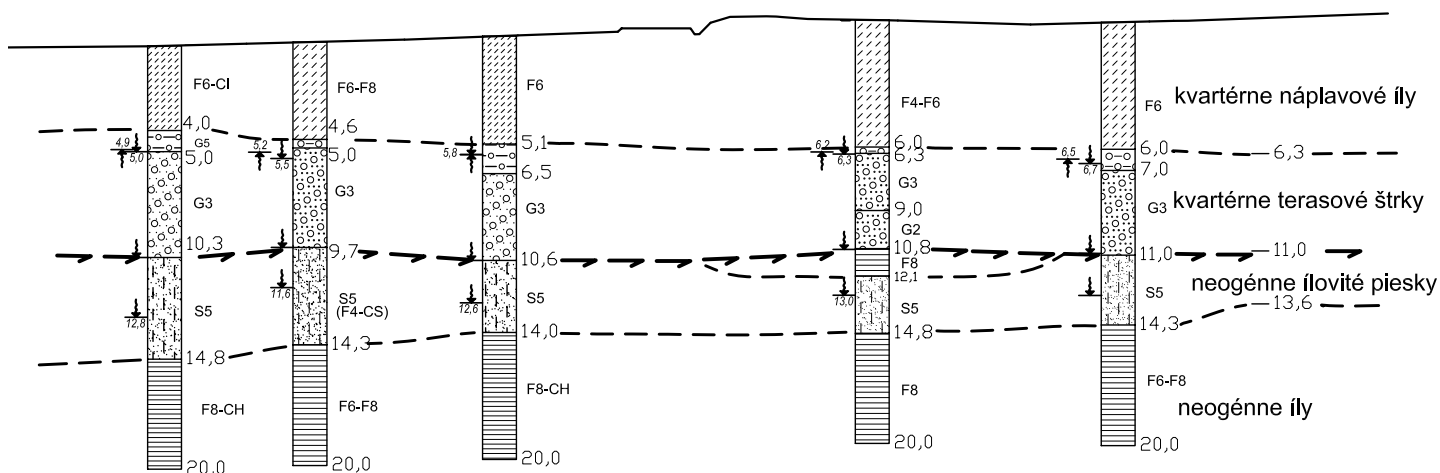
Charakteristika geologických pomerov je zameraná na geologickú stavbu územia, jej vývoj, litologické zloženie, stratigrafiu a pod. Jedným zo spôsobov získania prehľadných informácií o geologickej stavbe územia je štúdium archívnych údajov. Základné informácie o geologickej stavbe územia Slovenska poskytuje Štátny geologický ústav Dionýza Štúra na stránke www.geology.sk. V rámci mapového servera je k dispozícii digitálna základná geologická mapa Slovenska v mierke 1 : 50 000. Informácie o základnej geologickej stavbe sú dostupné aj on-line na www.enviroportal.sk a je možné využiť aj iné zdroje informácií, napr. *Atlas krajiny* (2002), *Atlas SSR* (1998), resp. individuálne geologické mapy regiónov v mierke 1 : 50 000 spolu s príslušnými vysvetlivkami, zostavované v ŠGÚDŠ v rámci regionálneho geologického výskumu Slovenska.

V rámci sanácie environmentálnych záťaží sa uvedené základné geologické informácie spravidla dopĺňajú o podrobnejšie údaje získané podrobným prieskumom priamo na sanovanej lokalite. V rámci podrobného prieskumu sa realizujú metódy geologického mapovania, technické práce (prieskumné vrty, sondy, šachtice, ryhy), chemické analýzy odobraných vzoriek atď. K základným geologickým metódam je možné zaradiť aj rôzne petrologické, litologické a mineralogické metódy, ktorých výsledkom je charakteristika horninového prostredia zameraná na opis horniny a minerálov, stanovenie ich relevantných vlastností a priestorovej distribúcie. K týmto metódam zaraďujeme napr. petrografickú a mineralogickú analýzu (mikroskopia, rtg. difrakčná analýza, makroskopický opis horniny, klasifikácia hornín atď.).

Inžinierskogeologické metódy

Základná charakteristika inžinierskogeologických pomerov územia pozostáva z regionálnej klasifikácie územia (rajonizácie) a jej stručnej charakteristiky (dostupná napr. v *Atlase inžinierskogeologických máp SSR* – Matula et al., 1989). Z pohľadu inžinierskej geológie je základom hodnotenia územia charakteristika geologických pomerov, pričom inžinierskogeologické rajóny sú vyčlenené na základe genézy a litologickej povahy hornín. Hrašna a Klukanová (*Atlas krajiny SR*, 2002) v rámci inžinierskogeologickej rajonizácie rozdelili rajóny na tri kategórie: rajóny predkvartérnych hornín, rajóny kvartérnych hornín a kombinované rajóny.

Inžinierskogeologické údaje je možné získavať aj na základe vizuálnej obliadky a laboratórneho a terénneho prieskumu (vrátane odberu vzoriek). Inžinierskogeologický prieskum poskytuje informácie o vlastnostiach horninového prostredia a ich identifikáciu (pomenovanie), pričom dôraz sa kladie na ich geotechnické a inžinierskogeologické vlastnosti. Jednotlivé geologické vrstvy je potrebné charakterizovať najmä týmito vlastnosťami: pórovitosť, priepustnosť, zrnitosť, obsah ílovitých častíc, obsah ílových minerálov v jemnozrnných zeminách, obsah organickej zložky, uľahnutosť/hutnosť hrubozrnných zemin. Na základe týchto informácií je možné zostrojiť inžinierskogeologický profil, ktorého príklad je uvedený na obr. 2.4.1.



Obr. 2.4.1. Príklad inžinierskogeologického profilu (Kopecký, 2010).

Podľa pevnosti štruktúrnych väzieb medzi časticami sa horniny z inžinierskogeologického hľadiska delia na skalné horniny a zeminu. Prechodné typy medzi skalnými horninami a zeminami je možné označiť ako poloskalné horniny. Pre každú z uvedených skupín sa používa rozdielna klasifikácia vychádzajúca z rozdielnych laboratórnych skúšok, postupov a klasifikačných charakteristík.

Veľká časť informácií o uvedených vlastnostiach horninového prostredia sa získava využitím postupov definovaných príslušnými normami. Napríklad identifikáciu (pomenovanie) a opis skalných hornín upravuje norma STN EN ISO 14 689-1, pomenovanie a opis zemin norma STN EN ISO 14 688-1, resp. názvy najrozšírejších horninových typov norma STN EN ISO 14 689-1. Vedecké geologické klasifikačné schémy skalných hornín a názvoslovie sa uvádza aj v norme STN EN 12670. Geotechnický prieskum a skúšanie zemin a skalných hornín, ktorého súčasťou je aj inžinierskogeologický prieskum, sú uvedené v norme STN EN 1997-2. Klasifikácia zemin a skalných hornín je obsiahnutá v STN 72 1001, ktorá je v súlade s medzinárodnou a európskou normou STN EN ISO 14 688-2. Zeminu sa rozdeľujú na základe prevládajúcej frakcie (veľkosti častíc) a obsahu jemnozrnej zložky. Príkladom je pomenovanie základných frakcií zrn, ktoré je uvedené v tab. 2.4.2, a základné členenie zemin podľa zrnitosti (tab. 2.4.3).

Tab. 2.4.2. Pomenovanie základných frakcií zrn.

Rozmer zrn v mm	Názov		Symbol
	zrn	frakcie	
< 0,002	jemné	ílovitá	cl
od 0,002 do 0,063		siltovitá	si
od 0,063 do 2,0	hrubé	piesčitá	sa
od 2,0 do 63,0		štrkovitá	gr
od 63,0 do 200	veľmi hrubé	kamenitá	cb
> 200		balvanovitá	bo

Tab. 2.4.3. Základné členenie zemín podľa zrnitosti.

Skupina zemín	Základný názov	Symbol	Obsah frakcií
štrkovitá	štrk	G	jemnozrná frakcia < 35 %
prevláda štrkovitá nad piesčitou frakciou			
piesčitá	piesok	S	jemnozrná frakcia < 35 %
prevláda piesčitá nad štrkovitou frakciou			
ílovitá alebo siltovitá	jemnozrná zemina (íl alebo silt)	F (C/M)	jemnozrná frakcia ≥ 35 %

K ďalším doplňujúcim údajom patria informácie, ktoré môžu významne ovplyvniť geotechnické vlastnosti, ako napr. minerálne zloženie, obsah organických látok, obsah uhličitanov, prítomnosť konkrécií a pod. Minerálne zloženie sa spravidla určuje laboratórnymi metódami a môžu sa použiť aj korelačné vzťahy (napr. Skemptonov diagram na hodnotenie aktivity ílových minerálov a pod.). Pri kamenitých a balvanovitých zeminách sa opisuje najmä petrografické zloženie zrn, pri piesčitých zeminách sa udáva predovšetkým prítomnosť kremených zrn, tmavých minerálov a slúd. Pri jemnozrných zeminách sa hodnotí predovšetkým druh ílových minerálov.

Okrem vizuálnej prehliadky sa môžu na klasifikáciu a kvantifikáciu horninového prostredia a charakteru zemín a skalných hornín použiť rôzne skúšky (pozri STN EN 1997-2), napríklad:

- v prípade zemín: zrnitosť, objemová hmotnosť, pórovitosť, vlhkosť, tvar zrn, drsnosť povrchu zrn, relatívna uľahnutosť, Atterbergove medze, napúčanie, obsah uhličitanov, obsah organických látok,
- v prípade skalných hornín: minerálne zloženie, petrografické zloženie, vlhkosť, objemová tiaž, pórovitosť, nasiakavosť, napúčanie, index rozpadavosti, jednoosová pevnosť v tlaku.

Hydrogeologické metódy

Hydrogeologické pomery sú odrazom geologicko-tektonickej stavby územia, blízkosti vodných tokov a nádrží, litologických pomerov, mechanicko-fyzikálnych a chemických vlastností hornín, ktorými podzemná voda preteká, zrážkovej činnosti, reliéfu terénu, vegetačného pokryvu a činnosti človeka.

Základná charakteristika hydrogeologických pomerov územia Slovenska je spracovaná na základných hydrogeologických mapách v mierkach 1 : 200 000 a 1 : 50 000. Základné hydrogeologické mapy Slovenska sú dostupné v archíve a na mapovom serveri ŠGÚDŠ (www.geology.sk). Užitočné hydrogeologické informácie sú uvedené v *Atlase krajiny SR* (2002), prípadne ich poskytujú publikácie a výsledky úloh riešených SHMÚ (napr. *Štátna vodohospodárska bilancia, Štátny monitoring kvality a kvantity podzemných vôd* atď.). K ďalším užitočným zdrojom hydrogeologických informácií je možné zaradiť hydrogeologickú rajonizáciu Slovenska (Šuba et al., 1984, v zmysle neskorších úprav z r. 1995), *Mapu využiteľného množstva podzemných vôd* (Poráziková a Kollár, 2002) a hydrogeologickú rajonizáciu Slovenska na základe určujúceho typu priepustnosti (Malík a Švasta, 2002), kde autori rozdelili hydrogeologické regióny na tri hlavné skupiny:

- s medzizrnovou priepustnosťou (najmä neogénne a kvartérne sedimenty – piesky, štrky, íly, hliny, sutiny, morénové sedimenty a ich rôzne kombinácie);
- s puklinovou priepustnosťou (najmä horniny kryštalinika tatrika, veporika, gemerika – granity, diority, fylity, svory, ruly, migmatity, amfibolity; niektoré paleozoické a mezozoické sedimenty – bridlice, kremence, metapieskovce, droby, arkózy, sliene, slieňovce, slienité vápence a pod.; paleogénne sedimenty vnútrokarpatského paleogénu – pieskovce, zlepenca, ílovce; neogénne vulkanity – dacity, andezity, bazalty, ryolity a ich vulkanoklastiká – brekie, konglomeráty, tufy, tuftity a pod.);
- krasovou a krasovo-puklinovou priepustnosťou (najmä mezozoické karbonáty tatrika, hronika, silicika – rozličné druhy vápencov a dolomitov).

Stručná charakteristika najvýznamnejších hydrogeologických kolektorov vrátane ich kvantitatívnej charakteristiky, prietochnosti a hydrogeologickej produktivity je prezentovaná na mape hydrogeologických pomerov (Malík et al., 2002). Kvantitatívna charakteristika prietochnosti vychádza z hydrogeologických pomerov a patrí medzi dôležité hydrogeologické parametre. V rámci nej je možné hodnotiť prietochnosť prostredia. Na území Slovenska sú vyčlenené 4 kategórie kvantitatívnej charakteristiky prietochnosti a hydrogeologickej produktivity (Malík et al., 2002):

- nízka ($T < 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- mierna ($T = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- vysoká ($T = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- veľmi vysoká ($T > 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Podrobnejšie informácie o hydrogeologických pomeroch oblasti, predovšetkým o hĺbke hladiny podzemnej vody, smeroch prúdenia podzemnej vody, hydraulických parametroch horninového prostredia (koeficient filtrácie, koeficient prietochnosti, hydraulický gradient atď.), hĺbke nepriepustného podložia a iných vlastnostiach, sa však v praxi získavajú z podrobnejších prieskumných prác na lokalite.

Medzi štandardne využívané hydrogeologické metódy v rámci prieskumu znečistených území patrí **hydrogeologické mapovanie** a terénny výskum. V rámci nich sa podrobne mapujú významné hydrogeologické objekty a javy v skúmanej lokalite. Medzi ne patria najmä pramene, vrty, drenáže, povrchové toky, zamokreniny atď. Realizujú sa všetky potrebné terénne merania, či už vo forme jednorazových expedičných meraní, alebo režimových pozorovaní. Pri prameňoch sa sleduje najmä ich výdatnosť, chemické zloženie (merná elektrická vodivosť), pri vrtoch je to úroveň hladiny podzemnej vody a pri povrchových tokoch prietok. V teréne sa zvyčajne merajú aj niektoré doplnkové parametre ako teplota, pH a iné.

Dôležitou súčasťou hydrogeologického a inžinierskogeologického prieskumu je realizácia **technických prác**. Technické práce pozostávajú najmä z realizácie vrtných prác, v menšej miere z budovania iných geologických diel, napr. merných objektov. Charakter a rozsah realizovaných vrtných prác závisí od účelu vykonávaného prieskumu a povahy horninového prostredia. Spôsob vrtania a zabudovania vrtu musí byť v súlade s požiadavkami prieskumu. Dôležitým faktorom je najmä spôsob vrtania (bezzadrové, jadrové – jednoduchá, dvojité, resp. trojitá jadrovnica atď.), použitie výplachu (najmä pri plánovaných odberoch neovplyvnených vzoriek vody), hĺbka vrtania, priemer vrtania atď. Pri využití vrtu ako hydrogeologického objektu je veľmi dôležitý spôsob zabudovania vrtu (najmä priemer pažníc, umiestnenie a typ filtra, obsyp filtra vrtu, utesnenie zvyšných častí vrtu atď.). Súčasťou realizácie vrtných prác je vyhotovenie príslušnej dokumentácie, najmä profilu vrtu s opisom jednotlivých vrstiev, priebehu hladín podzemnej vody a spôsobu zabudovania vrtu. Počas vrtných prác, resp. po ich vykonaní sa v odôvodnených prípadoch realizujú karotážne merania a odbery vzoriek, ktoré umožňujú detailnejšie charakterizovať horninové prostredie vo vertikálnom profile. Zabudované hydrogeologické vrty sa využívajú na meranie a sledovanie zmien hladiny podzemnej vody, resp. realizáciu rôznych hydrogeologických skúšok (najmä čerpacie, nalievacie a tlakové skúšky). Hydrogeologické skúšky umožňujú stanovenie dôležitých vlastností horninového prostredia v okolí vrtu, a to najmä jeho hydraulických vlastností. Dlhodobé monitorovanie umožňuje v hydrogeologických vrtoch sledovať zmeny hladiny podzemnej vody v závislosti od vonkajších faktorov (napríklad sezónne zmeny, zmena pri náhlych zrážkových udalostiach, zmeny pri umelých zásahoch do zvodne – čerpanie, infiltrácia atď.).

V poslednom období sa pri vyhodnocovaní hydrogeologických výsledkov stáva dôležitou súčasťou **hydrogeologické modelovanie**. Hydrogeologické metódy výskumu a prieskumu sú detailnejšie spracované napr. v práci Meliorisa et al. (1986).

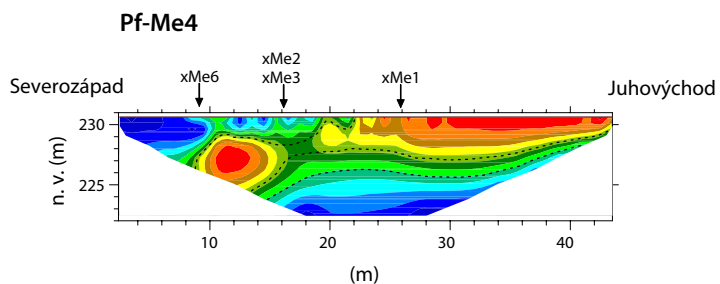
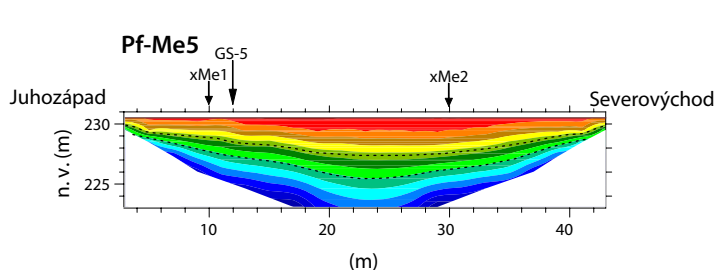
Geofyzikálne metódy

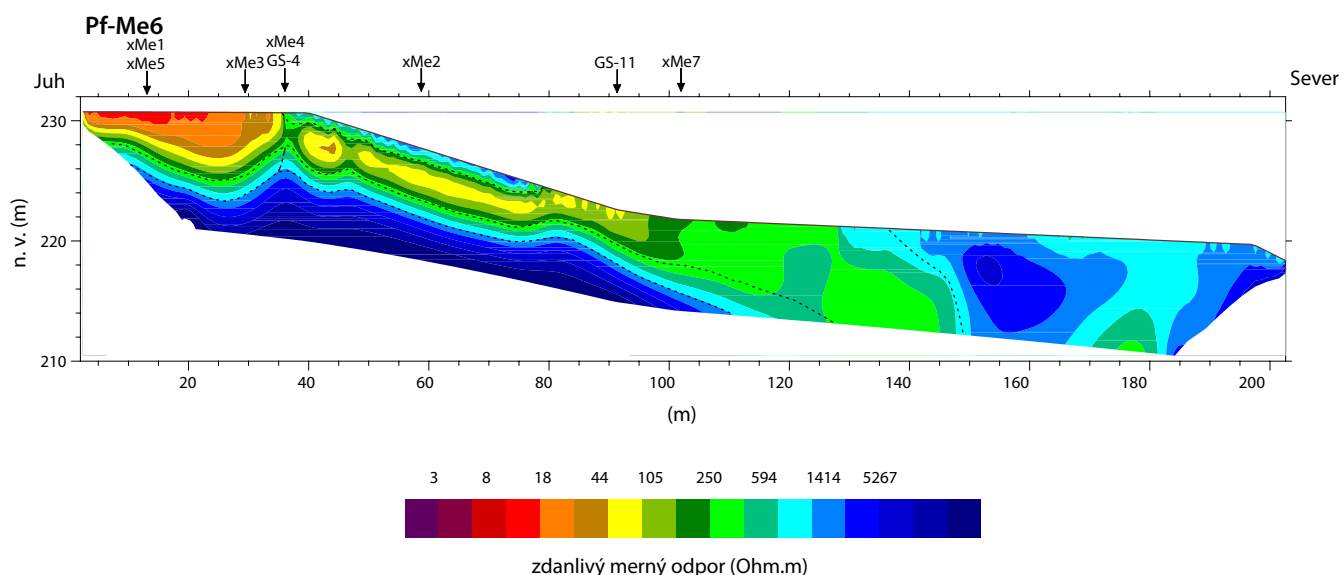
Geofyzikálne metódy prieskumu znečistených území môžu významným spôsobom napomáhať najmä pri identifikácii priestorového rozsahu znečistenia. Využitelnosť metód závisí od typu znečistenia a charakteru prostredia na lokalite. Napríklad na zistenie rozsahu skládky (ako aj jej štruktúry) je možné využiť metódy založené na geoelektrických odporových vlastnostiach horninového (skládkového) materiálu (Vybíral et al., 2005). Tieto vlastnosti a tým aj získané údaje ovplyvňuje vlhkosť prostredia alebo prítomnosť vody v skúmanom prostredí. Pri pravidelnom dlhodobom meraní zmien merného elektrického odporu v čase je napr. možné sledovať postup znižovania kontaminácie v okolí skládky. Na základe odlišných odporových vlastností je možné zmapovať aj priebeh terénnych nerovností (pochovaný pôvodný reliéf terénu), ktoré sa často využívajú na ukladanie skládkového materiálu (napr. mŕtve ramená, hliniská, bagroviská, strže alebo iné depresie).

Na vytvorenie priestorovej schémy skúmaného prostredia (štruktúry skládky, ako aj jej okolia) je možné využiť metódu dipólového elektromagnetického profilovania (DEMP). Princíp spočíva v mapovaní horizontálnych zmien merného elektrického odporu horninového prostredia v jeho prípoверхovej zóne (približne do 5 m).

Na zisťovanie štruktúry horninového prostredia vo vertikálnom smere je možné použiť metódu vertikálneho elektrického sondovania (VES) a metódu multielektrodového elektrického sondovania (MES). Príklad využitia metódy MES je znázornený na obr. 2.4.2. Je na ňom zobrazená skládka odpadu (gudrónov), ktorá sa nachádza v opustenom kameňolome na vápenec s názvom Srdce (Devínska Nová Ves). Po skončení navážania odpadu sa povrch skládky zarovnal a prikryl vrstvou ílovitých zemín s hrúbkou približne 1 – 1,5 m. Nízke hodnoty zdanlivého merného odporu vykresľujú rozmiestnenie gudrónov v priestore lomu (profil Pf-Me4 a Pf-Me5) a výtok kontaminovanej vody mimo priestoru skládky (profil Pf-Me6) (Vybíral et al., 2005).

Režim podzemnej vody skúmaného prostredia je možné analyzovať metódou spontánnej polarizácie (SP). Princíp metódy spočíva v tom, že kladné ióny sa pohybujú v smere filtrácie vody, a preto v miestach vnikania vody do horninového prostredia (infiltrácia) sa zvyšuje koncentrácia záporných iónov. To sa prejavuje záporným filtračným potenciálom. Naopak, v mieste výverov vzniká prebytok kladných iónov. V prípade environmentálnych záťaží sa metóda využíva na posúdenie vstupu podzemnej vody do oblasti environmentálnej záťaže, na overenie ciest prúdenia vôd v skládke, na posúdenie možnosti alebo miesta výstupu alebo úniku výluhov z environmentálnej záťaže a na mapovanie charakteru prúdenia podzemnej vody v okolí environmentálnej záťaže (Vybíral et al., 2005). Výsledky spontánnej polarizácie môžu podporiť alebo doplniť závery hydrogeologického prieskumu v oblasti environmentálnej záťaže.





Obr. 2.4.2. Príklad využitia metódy MES (Vybíral et al., 2005).

Dialkový prieskum zeme (DPZ)

DPZ ako súbor metód na sledovanie zemského povrchu z určitej vzdialenosti bez priameho kontaktu s ním je založený na analýze interakcie slnečnej elektromagnetickej radiácie s komponentmi krajiny. Tieto tzv. spektrálne vlastnosti sú pre každý objekt charakteristické v celom elektromagnetickom spektre, z ktorého sa v DPZ využíva predovšetkým vlnová dĺžka viditeľného, infračerveného a mikrovlnného (termálneho) žiarenia (Gregor, 2008).

Metódy DPZ poskytujú nástroje na „separovanie“, zvýraznenie, odhalenie a objavenie javov, ktoré sú dostatočne kontrastné vo vzťahu k svojmu okoliu, alebo majú typické spektrálne vlastnosti. Typické spektrálne vlastnosti sú pre jednotlivé materiály kalibrované a uložené v dostupných databázach, alebo sa postupne vytvoria pri analýze územia. Kontrastnosť oproti okoliu je daná charakteristickou zmenou v tvare, veľkosti, farbe, štruktúre, textúre, v pomeroch jednotlivých kanálov snímaného spektra, morfológií a pod.

Analýza územia pomocou DPZ spočíva vo výbere „podozrivých objektov“:

- bez vegetačného pokryvu:
 - s neobvyklým sfarbením vo viditeľnej oblasti spektra alebo neobvyklým prejavom v infračervenom spektre alebo ich kombináciami (využíva sa pri výpočte rôznych indexov),
 - neobvyklá štruktúra a textúra objektu, tvar a pod.;
- s vegetačným pokryvom líšiacim sa od svojho okolia:
 - riedka – poškodená vegetácia,
 - nezvyčajne (neodôvodnene) bujná vegetácia,
 - vegetácia tvorená monokultúrami (zníženým počtom druhov),
 - neobvykle sfarbená vegetácia (napr. „večná jeseň“, netradičné sfarbenie konkrétneho rastlinného druhu a pod.);
- so zvýšenou vlhkosťou;
- s výraznými morfológickými zmenami reliéfu (poklesová kotlina, presadanie obsahu atď.).

Environmentálne záťaž (najčastejšie skládky) patria medzi typické cudzorodé objekty, ktoré sú oproti svojmu okoliu viac alebo menej kontrastné v závislosti od svojho životného cyklu. Pomocou uvedenej analýzy sú pomerne dobre detegovateľné. V jednotlivých zložkách životného prostredia sa prejavujú takto:

- priamo v pôde:
 - svetlosť pôdy – odtiene sivej farby (tmavý odtieň – vlhká pôda, prítomnosť organických látok alebo železa, svetlý odtieň – suchá pôda, prítomnosť silikátov alebo ílovej zložky),
 - farba pôdy (prítomnosť oxidov Mn alebo Fe = okrov);
- priamo v horninách:
 - zmena farby – pôsobenie kontaminovaných vôd (vybielenie),
 - tektonické vplyvy (poklesová kotlina, zosuvy, závaly, priebeh zlomov);
- priamo vo vode:
 - zmena farby – svetlá farba môže indikovať zakalenú vodu (aj nepriamy prejav) a tmavá farba čistú vodu,
 - prítomnosť sedimentov indikuje zakalenie, vyzrážanie oxidov;
- nepriamo – poškodenie alebo ovplyvnenie vegetácie (v našej zemepisnej šírke je potrebné s týmto fenoménom vždy počítať):
 - zmena počtu druhov,
 - zmena hustoty porastu,
 - zmena farby,
 - zmena vzrastu vegetačných jedincov,
 - priezračná voda (tmavé farby ~ slabá odraznosť) – voda bez flóry a fauny (planktónu), t. j. „mŕtva“ voda.

Príklad uplatnenia dialkového prieskumu zeme je uvedený na obr. 2.4.3.



Obr. 2.4.3. Príklad využitia metódy DPZ – skládka železitých kalov Šulekovo (Gregor, 2008).

Geochemické metódy

Získavanie informácií o geochemických vlastnostiach rôznych zložiek životného prostredia (voda, horninové prostredie, pôdny pokryv, sedimenty, plyny, biologický materiál) je náplňou predovšetkým geochemického prieskumu.

Základné geochemické údaje je možné získať predovšetkým z geochemických atlasov Slovenska. V 90. rokoch minulého storočia boli takouto formou spracované podzemné vody (Rapant et al., 1996), pôdy (Čurlík a Šefčík, 1999), horniny (Marsina et al., 1999), lesná biomasa (Maňkovská, 1996), riečne sedimenty (Bodiš et al., 1999) a prírodná rádioaktivita hornín (Daniel et al., 1996). Informácie o geochemických vlastnostiach jednotlivých zložiek životného prostredia je možné získať aj z výsledkov získaných pri spracúvaní série máp geofaktorov životného prostredia v mierke 1 : 50 000 (súčasťou máp geofaktorov sú napr. mapy kvality prírodných vôd, geochemická mapa riečnych sedimentov, pedogeochemická mapa a iné). Záverečné správy k mapám geofaktorov sú uložené v archíve ŠGÚDŠ (v Geofonde). Ďalšími zdrojmi geochemických údajov sú výsledky národného monitorovacieho programu podzemných a povrchových vôd, ktorý realizujú SHMÚ a SVP, a. s.

Archívne základné geochemické údaje spravidla nepostačujú na podrobné charakterizovanie prírodného prostredia, resp. rozsahu znečistenia na konkrétnej lokalite. V praxi sa preto pri realizácii sanácií environmentálnych záťaží zvyčajne robí **podrobný geochemický prieskum** životného prostredia, ktorý je podľa zákona č. 569/2007 o geologických prácach súčasťou geochemických prác. Dôležitým predpokladom získania reprezentatívnych výsledkov je správny **odber vzoriek**, ktorý sa riadi odbornými postupmi, metodikami, resp. normami (napr. norma ISO 5667 na odber vzoriek vody). Pred samotným vzorkovaním je potrebné vypracovať program odberu vzoriek, ktorý závisí od stanoveného cieľa prieskumu. Obsahuje najmä miesto, čas, podmienky a spôsob odberu vzoriek. Niektoré ukazovatele stanovené vo vode (napr. BSK₅, stopové prvky, obsah rozpusteného kyslíka, NO₃⁻, NH₄⁺, radón atď.) si vyžadujú špecifický prístup k vzorkovaniu. Tento postup je vhodné konzultovať s laboratóriom, ktoré bude realizovať analytické spracovanie. Vzorky musia byť zreteľne označené a musí sa spísať záznam o odbere vzorky, ktorý obsahuje všetky náležitosti a podmienky odberu. Vzorky sa musia spravidla neodkladne doručiť do laboratória, resp. sa musia stabilizovať, aby nenastali nežiaduce zmeny v chemickom zložení. Laboratórium musí byť oprávnené na vykonávanie príslušnej skúšky. Po vykonaní skúšky vyhotoví protokol o jej vykonaní s uvedením dátumu a výsledkov, použitej metódy, medze stanovenia a iných súvisiacich údajov. Niektoré ukazovatele je výhodné stanoviť priamo v teréne pri odbere vzorky vody (napr. teplota, pH, Eh, merná elektrická vodivosť, obsah rozpusteného kyslíka, KNK_{4,5} a ZNK_{8,3}, príp. iné). Na priame merania v teréne sa využívajú rôzne prenosné terénne prístroje (napr. pH-metre, Eh-metre, konduktometre, spektrofotometre, prístroje na meranie zloženia pôdneho vzduchu atď.). Výhodou prenosných prístrojov je možnosť realizácie veľkého množstva meraní v skúmanom prostredí a možnosť zvyčajne presnejšej identifikácie priestorových vzťahov (napr. ohraničenie kontaminačného mraku).

Získané analytické údaje o chemickom zložení vzoriek a terénnych meraniach sa ukladajú do **databáz**, ktoré umožňujú ďalšie spracovanie výsledkov najmä v spojení s prostriedkami štatistickej analýzy, priestorovej analýzy, GIS, prípadne geochemickým modelovaním.

Štatistické spracovanie predstavuje jeden zo základných prístupov k spracovaniu a interpretácii geochemických údajov. Spomedzi štatistických metód vyžívaných pri geochemickej interpretácii výsledkov sa okrem základnej štatistiky využívajú napr. analýza časových radov, prípadne metódy mnohorozmernej štatistiky (faktorová analýza, diskriminačná analýza atď.). **Priestorové spracovanie údajov** zahŕňa najmä vizualizáciu výsledkov do mapových podkladov, napr. využitím interpolácie. K najvyužívanejším geoštatistickým interpolačným metódam patria kriging, metóda inverzných vzdialeností a triangulácia. Interpolačné metódy umožňujú prepočítať namerané hodnoty skúmaných ukazovateľov z nepravidelnej siete (odberové miesta vzoriek) do pravidelnej siete bodov. Presnosť a reprezentatívnosť takto získaných údajov výrazne závisí okrem kvality a množstva vstupných údajov aj od odborných a interpretačných skúseností riešiteľa.

Jednou z progresívnych metód geochemického spracovania údajov je **geochemické modelovanie**. Geochemické modely predstavujú významný interpretačný nástroj pri riešení otázok genézy vôd, štúdia transportu a migrácie znečisťujúcich látok v prostredí, čiže ich uplatnenie pri sanáciách znečistených území je veľmi aktuálne a perspektívne. V prvej fáze realizácie geochemického modelovania je dôležitá dobrá definícia cieľov modelovania a analýza ich uskutočniteľnosti, resp. zhodnotenie možných limitácií modelu z pohľadu poznatkov o prírodných pomeroch študovanej oblasti, resp. z pohľadu množstva a reprezentatívnosti vstupných údajov. Pred samotným modelovaním sa odporúča zostavenie základného koncepčného geochemického modelu, kde sa definujú všetky podstatné geochemické procesy a faktory vplývajúce na riešený problém. Po zabezpečení dostatočného vstupného súboru údajov je možné realizovať samotné modelovanie. Geochemické modelovanie je možné realizovať prostredníctvom geochemických modulov, ktoré sú zvyčajne súčasťou hydrogeologických modelov (napr. *Groundwater modeling system*), alebo samostatných geochemických modelov (v praxi pri sanáciách environmentálnych záťaží sa často využíva napr. program PHREEQC – Parkhurst a Appelo, 1999). Proces geochemického (hydrogeochemického) modelovania sa zvyčajne rozdeľuje na dve skupiny:

- priame geochemické modelovanie (tzv. *forward modeling*) – z hypoteticky určených geochemických reakcií a procesov sa simuluje finálne zloženie podzemnej vody;
- inverzné modelovanie (tzv. *inverse modeling*) – zo známeho zloženia podzemnej vody sa simulujú chemické reakcie a procesy, ktoré potenciálne podmieniajú zloženie vody pozdĺž skutočnej alebo hypotetickej prúdnice v zvodnenom systéme.

Pokročilejšie geochemické modely, akým je napr. aj uvedený PHREEQC, obsahujú možnosti modelovania komplexných geochemických problémov. Sú to najmä:

- simulovanie špeciácií látok, výpočet indexu saturácie a rozpustnosti minerálov v definovaných hydrogeochemických podmienkach,
- definovanie a simulácia postupne prebiehajúcich hydrogeochemických reakcií (tzv. *batch-reactions*) – snahou simulácie je dosiahnutie rovnováhy všetkých zastúpených zložiek,
- definovanie a simulácia pevných (minerálnych) a plyných fáz v systéme,
- simulácia interakcií na fázových rozhraniach (ionovýmenná rovnováha, sorpčné javy),
- uplatnenie kinetického prístupu pri riešení hydrogeochemických reakcií,
- modelovanie geochemických zmien vplyvom teploty, pH a Eh podmienok,
- simulácia miešania vôd a ireverzibilných reakcií,
- simulácia biodegradácie a rádioaktívneho rozpadu.

Súčasťou vyspelých geochemických modelov býva aj možnosť advektčno-disperznej simulácie transportu znečistenia (aspoň v 1D podmienkach) v kombinácii s definovanými geochemickými procesmi.

V rámci geochemického prieskumu je veľmi dôležitý výber ukazovateľov, ktoré je nevyhnutné v prostredí sledovať. Výber závisí od skúmaného média, geochemického prostredia a v prípade prieskumu znečisteného územia aj od predpokladaného typu znečistenia, resp. činnosti, ktorá dané znečistenie spôsobila. V prípade nedostatku informácií potrebných na určenie rozsahu sledovaných ukazovateľov je možné využiť rôzne odporúčané rozsahy v príslušných metodických postupoch a odborných či legislatívnych dokumentoch (napr. *Pokyn MSPNM SR a MŽP SR* z 15. decembra 1997 č. 1617/97-min), prípadne realizovať orientačné screeningové testy na potenciálne kontaminanty alebo iné dôležité ukazovatele. Medzi najbežnejšie stanovované ukazovatele požadované v rámci sanačného procesu zaraďujeme najmä pH, teplotu, mernú elektrickú vodivosť, celkovú mineralizáciu, biologickú spotrebu kyslíka (BSK), chemickú spotrebu kyslíka (ChSK), redoxný potenciál (Eh), základné anorganické ukazovatele (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} atď.), stopové prvky (As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, CN^- , F^- atď.), skupinové organické ukazovatele (celkový organický uhlík, nepolárne extrahovateľné látky, uhľovodíkový index, suma polyaromatických uhľovodíkov, extrahovateľné organické halogénderiváty atď.), organické ukazovatele (alifatické a aromatické organické uhľovodíky, chlórované uhľovodíky, pesticídy, minerálne oleje a ropné látky atď.). Na charakterizovanie vlastností zemín (horninového prostredia) je okrem niektorých už uvedených ukazovateľov v mnohých prípadoch potrebné stanoviť aj obsah karbonátov, obsah ílovej a organickej frakcie, obsah oxyhydroxidov železa a mangánu, sorpčnú a ionovýmennú kapacitu, minerálne zloženie, charakteristiku výplne puklín atď. Špeciálnou súčasťou analýzy zemín, sedimentov a čiastočne aj rozvolnenej časti horninového prostredia je určovanie formy, resp. väzby vybraných látok na jednotlivé frakcie pomocou tzv. sekvenčných extrakčných postupov. Týmto spôsobom je možné určiť, resp. odhadnúť aj podiel bioprístupnej formy skúmanej zložky v kontraste s bežne využívanými analýzami celkového obsahu danej látky v prostredí.

Hodnotenie doplnkových charakteristík prostredia

Okrem údajov získaných geologickými metódami prieskumu sa v praxi získavajú aj ďalšie doplnkové charakteristiky. Ide najmä o údaje spojené s klimatickými, pedologickými a hydrologickými pomermi hodnoteného územia.

Oblasť environmentálnej záťaže je možné zaradiť do **klimatickej oblasti** napr. podľa klimatickej mapy uvedenej v *Atlase krajiny* (Lapin et al., 2002). Základné klimatické údaje (teplotné charakteristiky vzduchu, priemerné zrážky, smer a rýchlosť vetra) sa v prípade potreby dopĺňajú podrobnejšími informáciami aj o množstve zrážok a výparu, ktoré sú potrebné pri hodnotení hydrogeologickej bilancie. Uvedené údaje je možné získať predovšetkým z SHMÚ, prípadne odbornej literatúry venovanej tejto problematike.

Charakterizovaním hlavných pôdných typov a pôdných druhov vo vzťahu k sanáciám (štúdium pedologických pomerov) získavame informácie najmä o tom, do akej miery sú pôdy schopné retencie rôznych znečisťujúcich látok. Základná textová charakteristika pôd na Slovensku je spracovaná v publikácii *Atlas krajiny SR* (2002). Podrobnejšia charakteristika pôd aj s prezentáciou mapových podkladov je prístupná napr. v publikáciách *Environmentálna regionalizácia SR* (Bohuš a Klinda, 2008), *Geochemický atlas Slovenskej republiky – časť Pôdy* (Čurlík a Šefčík, 1999), prípadne v prácach Výskumného ústavu pôdoznanectva a ochrany pôd (VÚPOP). Informácie VÚPOP poskytujú údaje najmä o bonitovaných pôdno-ekologických jednotkách (BPEJ) na hodnotenom území. Kontaminácia pôd je kartograficky vyjadrená napr. na mape *Kontaminácia pôd* (Čurlík a Šefčík, 2002).

Charakteristiku **hydrologických pomerov** tvorí riečna sieť, jej tvar, textúra, prietokové a odtokové pomery, charakteristika vodných plôch, kvality povrchových vôd atď. Tieto údaje sú prístupné v publikácii *Atlas krajiny SR* (2002) a podrobnejšie údaje sú dostupné napr. v hydrologických ročenkách a dokumentoch vydávaných SHMÚ (napr. *Hydrologická ročenka – povrchové vody, Štátna vodohospodárska bilancia* a iné), vo vodohospodárskych mapách a pod. Z hydrologických údajov sú okrem všeobecného popisu povodia a jeho základného režimu dôležité kvantitatívne a kvalitatívne charakteristiky príslušných vodných tokov, ako sú napr. údaje o hladinách tokov a o prietoku. Tieto údaje môžu vstupovať do hydrogeologických a geochemických hodnotení, do spracovania rizikovej analýzy, hodnotenia možnosti migrácie kontaminantov a podobne.

2.4.2. HLAVNÉ PRINCÍPY ANALÝZY RIZIKA ZNEČISTENÝCH ÚZEMÍ

Znečistenie jednotlivých zložiek životného prostredia je v mnohých prípadoch zdrojom neprijateľných rizík pre zdravie ľudí a pre životné prostredie. Ich odstraňovanie je v mnohých prípadoch značne finančne náročné. Jednou z úloh analýzy rizika (AR) je nájsť a interpretovať spoločensky prijateľnú mieru zdravotného a environmentálneho rizika. Princíp spoločensky prijateľnej miery rizika vyjadruje skutočnosť, že dosiahnutie „nulového rizika„ je síce z hľadiska životného prostredia nutné, ale nie vždy sú k dispozícii vhodné a účinné technológie a postupy na úplné odstránenie znečistenia, alebo úplné odstránenie znečistenia vyžaduje neprimerane vysoké finančné náklady.

Analýza rizika sa vypracúva ako samostatná časť záverečnej správy z geologického prieskumu, pri ktorom sa zistilo a overilo závažné znečistenie spôsobené činnosťou človeka. Cieľom AR je charakterizovať existujúce a potenciálne riziká vyplývajúce z existencie znečisteného územia pre životné prostredie a zdravie človeka a na základe posúdenia ich závažnosti navrhnúť cieľové parametre nápravných opatrení. Analýza rizika je rozhodujúcim podkladom na posúdenie nebezpečnosti zistenej kontaminácie a nevyhnutnosti vykonania sanačných a iných opatrení a na rozhodovanie orgánov štátnej správy v procese znižovania nepriaznivých účinkov znečisteného územia na životné prostredie a zdravie človeka. AR je aj dôležitým a nevyhnutným podkladom na vypracovanie projektu nápravných opatrení (projekt sanácie geologického prostredia alebo projekt sanácie environmentálnej záťaže).

Analýza rizika vychádza najmä z týchto informácií:

- história lokality (pravdepodobné obdobie vzniku znečistenia na lokalite; údaje o činnosti, ktorá viedla k vzniku znečisteného územia; identifikácia zdroja úniku prítomných znečisťujúcich látok; údaje o porušení legislatívnych noriem);
- prírodné pomery skúmaného územia;
- rozsah a stupeň znečistenia skúmaného územia;
- prítomnosť znečisťujúcich látok;
- možné cesty šírenia znečisťujúcich látok;
- možná expozícia cieľovej skupiny, na ktorú sa dané riziko vzťahuje;
- aktuálne a plánované využitie skúmaného územia.

Ak je výsledkom analýzy rizika zistenie, že miera rizika nie je akceptovateľná a je nutná sanácia environmentálnej záťaže, AR obsahuje aj stanovenie cieľových kritérií (hodnôt) v podzemných vodách a zemine a návrh sanačných opatrení na zmiernenie alebo elimináciu rizika. Cieľové kritériá sanácie sa vždy určujú s ohľadom na súčasné a budúce využitie skúmaného územia a musia zodpovedať reálnym podmienkam konkrétnej lokality.

Návrh sanačných metód musí zohľadňovať závery AR, t. j. zohľadnenie vypočítaných zdravotných a environmentálnych rizík vyplývajúcich z prítomnosti znečistenia v skúmanom území. V znečistených územiach sa v mnohých prípadoch nedajú navrhnúť jednoznačné nápravné opatrenia. Preto sa v praxi navrhujú variantné riešenia zohľadňujúce ciele sanácie, jej účinnosť, kontrolovateľnosť, technickú náročnosť, ekonomickú a časovú náročnosť a zároveň sa zdôvodňuje prípadná neprijateľnosť zamietnutých variantov. Pre potreby rozhodovacieho procesu sa odporúča porovnanie 4 sanačných variantov:

- nulový variant – bez sanačného zásahu, len monitorovanie lokality;
- prvý variant – maximálny variant, t. j. úplné odstránenie znečistenia (sanačné metódy ex situ – odstránenie všetkých zdrojov znečistenia, vyťaženie kontaminovaného horninového prostredia, odčerpanie kontaminovanej podzemnej vody);
- druhý variant – izolácia územia, t. j. zamedzenie šírenia kontaminácie (variant vhodný najmä v prípade, ak sa predpokladá pretrvávajúca aktivita zdrojov znečistenia, prípadne na lokalite je zvýšené riziko havarijných únikov);
- tretí variant – kombinácia sanačných metód (sanačné metódy in situ – biologické a fyzikálno-chemické metódy alebo kombinácia sanačných metód in situ a ex situ).

2.4.3. PROJEKT SANÁCIE ZNEČISTENÝCH ÚZEMÍ

V zmysle zákona 569/2007 Z. z. z 25. októbra 2007 o geologických prácach (geologický zákon) a vyhlášky Ministerstva životného prostredia SR č. 51 z 21. januára 2008, ktorou sa vykonáva geologický zákon, sú sanačné práce zaradené ku geologickým prácam (§ 9). Sanačné práce sú špeciálne technologické postupy zamerané na odstránenie, zníženie alebo izolovanie znečistenia alebo nestability geologického prostredia. Sanačnými prácami sa odstraňujú škodlivé látky zo znečistenej podzemnej vody a povrchovej vody alebo zo znečisteného horninového prostredia, alebo sa odstraňujú a znižujú dosahy nestability.

Prípravná štúdia sanácie znečistených území

V odôvodnených prípadoch (napr. ekonomicky a technicky extrémne náročná sanácia, vysoké riziko rozšírenia kontaminácie alebo veľká rozloha kontaminácie, blízkosť obytných zón, blízkosť zdroja pitnej vody) je potrebné pre zvolený variant sanácie vypracovať prípravnú štúdiu. V prípravnej štúdii sanácie znečistených území sa na základe výsledkov geologického prieskumu životného prostredia hodnotí a posudzuje uskutočniteľnosť sanácie, analyzujú a navrhujú sa rôzne metodické a technické postupy sanácie, posudzujú sa riziká jednotlivých riešení a posudzuje sa ekonomická efektívnosť jednotlivých riešení.

Projekt sanácie znečistených území

Projekt sanácie nadväzuje na výsledky a odporúčania z geologického prieskumu a analýzy rizika, prípadne na prípravnú štúdiu sanácie znečisteného územia. Projekt rieši podrobnosti aplikácie a technickej realizácie sanácie znečisteného územia. Projekt sanácie by mal obsahovať najmä:

- popis navrhovaných sanačných metód,
- technické zabezpečenie realizácie sanácie,
- zhodnotenie sanačných rizík,
- rozsah sanačného monitoringu,

- určenie finančných nákladov potrebných na realizáciu,
- časový a vecný harmonogram realizácie programu sanácie.

Projekt sanácie obsahuje zvyčajne niekoľko častí, ktoré sa vypracúvajú podľa osobitných postupov, prípadne predpisov a ich potreba vychádza z konkrétnych projektovaných podmienok na lokalite. Ide o:

- stavebnú časť projektu, ktorá sa zaoberá činnosťami stavebného charakteru (stavebné úpravy, odstránenie znečistených objektov atď.),
- vodohospodársku časť, v ktorej sa riešia problémy týkajúce sa vody, vodného hospodárstva a predpisov o ochrane vody (vypúšťanie čistej vody, čerpanie podzemnej vody atď.),
- technologickú časť, zaoberajúcu sa detailným technickým riešením projektovaných technológií (technický popis využívaných technológií, ich limitácie a požiadavky, riešenie dodávok energií a iných potrebných zdrojov atď.),
- geologickú časť, v ktorej sa rieši problematika týkajúca sa geologických prác (doplnkový prieskum, monitoring, sanačné limity atď.),
- ekonomickú a rozpočtovú časť – ekonomické a nákladové hodnotenie projektovaných prác, rozpočet na sanáciu,
- iné časti projektu podľa potreby (nakladanie s odpadom, riziko potenciálneho ohrozenia životného prostredia a ľudí, riešenie konfliktu záujmov, bezpečnosť a ochrana pri práci atď.).

Z projektu sanácie musí byť zrejmä postupnosť jednotlivých krokov sanácie, jej harmonogram, stanovené sanačné limity, spôsob kontroly splnenia daných cieľov sanácie a ďalšie špecifické skutočnosti v súlade s platnými predpismi.

2.4.4. MONITORING ZNEČISTENÝCH ÚZEMÍ

Okrem štandardného prieskumu znečistených území je dôležitý aj monitoring. Monitoring je systematické priestorové a hodnotové sledovanie určených charakteristík zložiek životného prostredia, pričom dôležité je najmä časové hľadisko. Znamená to, že hlavným účelom monitoringu je systematické sledovanie časových zmien skúmaného ukazovateľa. Z hľadiska obdobia vykonávania monitoringu znečistených území vo vzťahu k technickej realizácii samotnej sanácie môžeme monitoring rozdeliť na:

- monitoring vykonávaný pred realizáciou sanácie – t. j. monitoring vykonávaný počas prieskumných prác,
- monitoring vykonávaný počas realizácie sanácie – tzv. sanačný monitoring,
- monitoring vykonávaný po realizácii sanácie – tzv. posanačný monitoring.

Objektom monitorovacích prác môžu byť rôzne ukazovatele stanovované v podzemnej a povrchovej vode, zemine, sedimente, priekavých kvapalinách, pôdnom vzduchu, plynoch, zrážkach, prašnom spade a i. Sledovať sa môže aj stabilita prostredia metódami geotechnického monitoringu a iné ukazovatele.

Pri návrhu monitorovacieho systému sa berú do úvahy najmä podmienky v monitorovanom prostredí, rozsah a typ kontaminácie a použitia, resp. plánovaná sanačná metóda. Pri návrhu sa stanoví typ monitorovaného média a priestorové usporiadanie monitorovacích sond.

Monitoring pred sanáciou

Monitorovacie práce vykonávané počas geologického prieskumu životného prostredia napomáhajú získavať informácie najmä o časových zmenách sledovaných ukazovateľov, ktoré sú dôležité na splnenie cieľov prieskumu. Sledujú sa najmä ukazovatele, ktoré môžu vykazovať výraznejšiu časovú závislosť. Príkladom takéhoto typu ukazovateľov je zmena hladiny podzemnej vody, koncentrácia vybraných ukazovateľov, množstvo zrážok, teplota vody atď. Technické riešenie monitorovacieho systému závisí od cieľov prieskumu.

Monitoring počas sanácie

Rozsah a spôsob sanačného monitoringu vychádza z aplikovanej sanačnej metódy a vlastností prostredia. Sanačný monitoring má význam najmä pri sanačných metódach in situ. Cieľom sanačného monitoringu je sledovať ukazovatele vplyvajúce na optimálnu aplikáciu sanačnej metódy. Výsledky sanačného monitoringu by mali poskytovať dostatočné informácie o vplyve a účinku sanačnej metódy na sanované prostredie, a to tak, aby bolo možné operatívne usmerňovať a upravovať podmienky sanácie vzhľadom na optimalizáciu a zvýšenie efektívnosti sanácie. Tomu sa prispôsobuje aj monitorované médium, monitorovacia sieť (rozmiestnenie a zabudovanie objektov) a rozsah a početnosť sledovaných ukazovateľov. Využitie výsledkov dobre nastaveného sanačného monitoringu umožňuje zvýšenie účinnosti sanácie a môže znížiť celkové náklady na sanáciu. Príklad inštalácie inklinometrických vrtov počas geotechnického monitoringu sanácie lagún tekutého odpadu v Litvínove je na obr. 2.4.4.



Obr. 2.4.4. Geotechnický monitoring pri sanácii lagún v areáli Chemopetrol Litvínov – vŕtanie sond na inklinometrické meranie (foto ARCADIS Geotechnika, a. s.).

Posanačný monitoring

Hlavným cieľom posanačného monitoringu je sledovanie účinnosti vykonanej sanácie v dlhšom časovom období. Prostredníctvom posanačného monitoringu sa preukazuje dlhodobé dosiahnutie daných sanačných limitov.

Posanačné monitorovanie sa vyžaduje prakticky pri všetkých typoch sanácií znečistených území. Dlhodobé monitorovanie má špecifický význam najmä pri sanovaných znečistených územiach, kde podmienky prostredia, resp. typ kontaminantu oprávňujú predpokladať, že môže nastať efekt opätovného zvyšovania koncentrácie znečisťujúcej látky vo vode (prostredí) vplyvom uvoľňovania z pevnej fázy (tzv. *rebounding*). Špecifický význam má dlhodobý monitoring aj pri sanáciách typu prirodzenej atenuácie či podporovanej biosanácie.

Návrh monitorovacieho systému vychádza z podmienok sanovaného prostredia, typu použitej sanačnej metódy a vlastností znečisťujúcej látky. Najčastejšie sa monitorujú časovo premenlivé médiá, ako je napríklad prírodná voda (podzemná alebo povrchová). V závislosti od podmienok sa však monitorujú aj ďalšie médiá ako pôdy, sedimenty, pôdny vzduch a iné.

Rozmiestnenie monitorovacích objektov závisí od lokálnych podmienok horninového prostredia a typu kontaminantu. Vo všeobecnosti sa odporúča umiestniť monitorovacie objekty:

- v časti horninového prostredia neovplyvnenej znečistením – sledovanie tzv. lokálnych požadových hodnôt, napr. pri podzemnej vode je to monitorovací vrt nad sanovaným územím v smere prúdenia podzemnej vody (v odôvodnených prípadoch je možné tento typ monitorovacieho objektu vynechať),
- v centrálnej časti sanovaného územia (sledovanie účinnosti sanácie a dlhodobého splnenia sanačných limitov),
- v oblasti potenciálne ohrozenej transportom znečisťujúcej látky, ktorá je v určitej odôvodnenej vzdialenosti od centra sanovaného znečistenia, napr. v prípade podzemnej vody sledovanie pod sanovaným územím v smere prúdenia podzemnej vody.

Počet monitorovacích objektov vychádza najmä z rozsahu pôvodného znečistenia. Navrhuje sa tak, aby bol pri danom znečistení reprezentatívny. V jednoduchších prípadoch sa navrhuje jeden monitorovací objekt na sledovanie lokálnych požadových hodnôt, jeden až dva monitorovacie objekty priamo v sanovanom území, resp. v oblasti potenciálne ohrozenej transportom znečistenia.

Frekvencia sledovania zvolených ukazovateľov závisí od daných lokálnych podmienok. Obvykle sa odporúča sledovať vybrané ukazovatele viackrát ročne v záujme zistenia vplyvu sezónnych zmien (klimatické, hydrologické, hydraulické atď.) na vývoj hodnôt sledovaného ukazovateľa. V odôvodnených prípadoch je možné sledovať ukazovatele raz ročne.

Výber a rozsah monitorovaných ukazovateľov závisí najmä od typu znečistenia a vlastností prostredia. Z výsledkov prieskumných prác, rizikovej analýzy a samotnej sanácie je potrebné určiť najvhodnejšie indikačné ukazovatele, ktoré reprezentujú daný typ znečistenia a indikujú vývoj znečistenia v oblasti. Pri výbere indikačných ukazovateľov je nutné brať do úvahy vlastnosti prostredia a geochemickú charakteristiku daného ukazovateľa. Rozsah sledovaných ukazovateľov môže byť viacúrovňový. V praxi to znamená, že ukazovatele viac náchylné na sezónne zmeny, resp. rizikovejšie ukazovatele je možné sledovať viackrát ročne, zatiaľ čo ostatné sa sledujú len raz ročne a do prvej skupiny sa zaradia len v odôvodnenom prípade (napr. prekročenie limitnej hodnoty, resp. existencia nepriaznivého vývojového trendu).

Výsledky monitorovacieho systému sa odporúča zbierať vo forme databázového, resp. informačného systému a vyhodnocovať v pravidelných intervaloch vo forme monitorovacích správ. Správy o monitorovaní sa vyhotovujú obvykle jedenkrát ročne. Monitorovací systém sa po určitom časovom období (3 – 5 rokov) na základe dosiahnutých výsledkov sumárne vyhodnotí a následne sa môže navrhnúť optimalizácia monitorovacieho systému, resp. jeho skončenie.

Návrh, prevádzka a vyhodnocovanie monitorovacieho systému musí byť v súlade s odbornými princípmi, ako aj príslušnými legislatívnymi predpismi.

Literatúra

- Atlas krajiny, 2002: Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR – Banská Bystrica, Slovenská agentúra životného prostredia.
- Matula, M., Holzer, R., Hrašna, M., Hyánková, A., Letko, V., Ondrášik, R., Vlčko, J. a Wagner, P., 1989: Atlas inžinierskogeologických máp SSR 1 : 200 000. Bratislava, Slovenská kartografia, 47 s.
- Bodiš, D., Rapant, S., Khun, M., Klukanová, A., Lexa, J., Mackových, D., Marsina, K., Pramuka, S. a Vozár, J., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VI. Riečne sedimenty. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia, GS SR, 145 s.
- Bohuš, P. a Klinda, J. (eds.), 2008: Environmentálna regionalizácia Slovenskej republiky. 2. vyd. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia, SAŽP, 102 s.
- Čurlík, J. a Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť V. Pôdy. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia, VÚPOP, 99 s.
- Čurlík, J. a Šefčík, P., 2002: Kontaminácia pôd. In: Atlas krajiny SR. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR – Banská Bystrica, Slovenská agentúra životného prostredia.
- Daniel, J., Lučivjanský, L., Stercz, M., Daniel, S., Donát, A., Hók, J., Kováč, P., Lehotská, E., Marsina, K., Mašlárová, I., Novotný, L., Tulis, J. a Vágó, Z., 1996: Geochemický atlas Slovenska, časť IV. Prírodná rádioaktivita hornín. Bratislava, GS SR, 88 s.
- Gregor, T., Pivovarič, M., Zlocha, M., Vybíral, V., Čapo, J., Lanc, J., Kováčik, M., Bednarik, M. a Hrabínová, J., 2008: Použitie diaľkového prieskumu Zeme pri sledovaní vplyvov environmentálnych záťaží na geologické činitele životného prostredia vo vybraných regiónoch. Manuskript. Archív Senzor, 657 s.
- Hanzel, V., Bodiš, D., Böhm, V., Bujalka, P., Fides, J., Franko, O., Hyánková, K. a Jetel, J., 1998: Geologický slovník – Hydrogeológia. Bratislava, GS SR, Vyd. D. Štúra, 301 s.
- Jánová, V., 2009: Environmentálne záťaže – stav riešenia v Európe a na Slovensku. Enviromagazín, 2/2009, 4 – 7.
- Lapin, M., Faško, P., Melo, M., Šťastný, P. a Tomplajn, J., 2002: Klimatické oblasti. In: Atlas krajiny SR. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR – Banská Bystrica, Slovenská agentúra životného prostredia.
- Malík, P. a Švasta, J., 2002: Hlavné hydrogeologické regióny. In: Atlas krajiny SR. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR – Banská Bystrica, Slovenská agentúra životného prostredia.
- Malík, P., Švasta, J., Jetel, J., Hanzel, V., Gedeon, M., Scherer, S. a Fendek, M., 2002: Hydrogeologické pomery. In: Atlas krajiny SR. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR – Banská Bystrica, Slovenská agentúra životného prostredia.
- Maňkóvká, B., 1996: Geochemický atlas Slovenskej republiky, Lesná biomasa. Bratislava, GS SR, 87 s.
- Marsina, K., Bodiš, D., Havrila, M., Janák, M., Káčer, Š., Kohút, M., Lexa, J., Rapant, S. a Vozárová, A., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť III. Horniny. Bratislava, MŽP SR, GS SR, 135 s.
- Melioris, L., Mucha, I. a Pospíšil, P., 1986: Podzemná voda – metódy výskumu a prieskumu. Bratislava, Alfa, vyd. tech. ekon. lit. – Praha, SNTL – naklad. tech. lit., 429 s.
- Metodický pokyn pre analýzu rizika, 2010: Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR, sekcia geológie a prírodných zdrojov.
- MŽP SR, 2010: Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010 – 2015). Uznesenie vlády Slovenskej republiky č. 153 z 3. marca 2010.
- Paluchová, K., 2009: Systematická identifikácia environmentálnych záťaží na Slovensku – čo priniesla? Enviromagazín, 2/2009, 8 – 9.
- Paluchová, K., Auxt, A., Bruchánková, A., Helma, J., Schwarz, J. a Pacola, E., 2008: Systematická identifikácia environmentálnych záťaží v Slovenskej republike. SAŽP, 154 s.
- Parkhurst, D. L., a Appelo, C. A. J., 1999: User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.
- Petro, L., Frankovská, J., Matys, M., Wagner, P., Bednarik, M., Grünner, K., Holzer, R., Hrašna, M., Hulla, J., Jánová, V., Kováčik, M., Kováčiková, M., Liščák, P., Modlitba, I., Ondrášik, M., Ondrášik, R., Paudits, P., Slivovský, M. a Vlčko, J., 2008: Inžinierskogeologický a geotechnický terminologický slovník. Bratislava, ŠGÚDŠ, 465 s. ISBN 978-80-88974-99-4.
- Pokyn MSPNM SR a MŽP SR z 15. decembra 1997 č. 1617/97-min. na postup pri vyhodnocovaní záväzkov podniku z hľadiska ochrany životného prostredia v privatizačnom projekte predkladanom podnikom v rámci privatizácie.
- Poráziková, K. a Kollár, A., 2002: Mapa využiteľného množstva podzemných vôd. In: Atlas krajiny SR. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR – Banská Bystrica, Slovenská agentúra životného prostredia.
- Rapant, S., Vrana, K., Bodiš, D., Doboš, V., Hanzel, V., Kordík, J., Repčoková, Z., Slaninka, I. a Zvara, I., 1996: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť I. Podzemné vody. Bratislava, GS SR, 127 s.
- Schwarz, J., Auxt, A. a Holubec, M., 2008: Metodický pokyn na prieskum environmentálnych záťaží (návrh). Banská Bystrica, ENVIGEO, 26 s.
- STN 72 1001:2010: Klasifikácia zemín a skalných hornín.
- STN EN 12670: Prírodný kameň – terminológia.
- STN EN 1997-2: Navrhovanie geotechnických konštrukcií. Časť 2. Prieskum a skúšanie horninového prostredia.
- STN EN ISO 14 688-1: Geotechnický prieskum a skúšanie. Identifikácia a klasifikácia zemín. Časť 1: Identifikácia a opis.
- STN EN ISO 14 688-2: Geotechnický prieskum a skúšky. Pomenovanie a klasifikácia zemín. Časť 2: Princípy klasifikácie.
- STN EN ISO 14 689-1: Geotechnický prieskum a skúšky. Časť 1: Pomenovanie a opis skalných hornín. Časť 1: Pomenovanie a opis.
- Šuba, J., Bujalka, P., Cibulka, L., Hanzel, V., Kullman, E., Porubský, A., Pospíšil, P., Škvarka, L., Šubová, A., Tkáčik, P. a Zakovič, M., 1984: Hydrogeologická rajonizácia Slovenska. Bratislava, SHMÚ, 100 s.
- Vybíral, V., Hrabínová, J., Gajdoš, V., Matys, M. a Némethyová, M., 2005: Západné Karpaty – vybrané regióny – monitorovanie vplyvu environmentálnych záťaží na geologické činitele životného prostredia, orientačný GP ŽP. Bratislava, Senzor – MŽP SR, 113 s., 22 príl.
- Vyhľadávka Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 51/2008, ktorou sa vykonáva geologický zákon.
- Zákon č. 17/1992 Zb. o životnom prostredí v znení neskorších predpisov.
- Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- Zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov.
- Zákon č. 359/2007 Z. z. o prevencii a náprave environmentálnych škôd a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- Zákon č. 364/2004 Z. z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon) v znení neskorších predpisov.
- Zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- Zákon č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov.

Internetové zdroje:
www.enviroportal.sk
www.geology.sk

Prehľad látok znečisťujúcich životné prostredie a prehľad sanačných metód

3.1. PREHĽAD LÁTKOK ZNEČISŤUJÚCICH ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Znečistenie územia vzniká únikom rozličných znečisťujúcich látok do prostredia, a to zvyčajne v závislosti od charakteru činnosti v danej oblasti. Jednotlivé znečisťujúce látky majú svoje charakteristické vlastnosti a ich negatívne pôsobenie na biotu, životné prostredie a človeka je rôzne.

Podľa spôsobu rozkladu sa znečisťujúce látky delia na biologicky rozložiteľné a biologicky nerozložiteľné.

Živé organizmy (najmä mikroorganizmy a rastliny) sú schopné rozložiť **biologicky rozložiteľné znečisťujúce látky** tak, že znečisťujúca látka je pre ne zdrojom živín a energie. Preto biologicky rozložiteľné látky majú dočasný vplyv na životné prostredie, t. j. živé organizmy prirodzene prítomné v prostredí sú schopné neutralizovať ich škodlivé účinky a rozložiť ich na neškodné zlúčeniny. Tieto procesy sú súčasťou tzv. prirodzenej atenuácie, ktorá je vo väčšine prípadov založená na tzv. biodegradácii látok. Popri tejto skutočnosti prirodzene sa vyskytujúce mikroorganizmy predstavujú zdroj, z ktorého je možné izolovať tie jedince a spoločenstvá, ktoré disponujú schopnosťou rozkladať znečisťujúce látky na netoxické produkty, a využiť ich v rámci biotechnológií na technologickú ochranu a nápravu životného prostredia (biosanácia). Dôležité je však upozorniť na to, že biologicky rozložiteľná látka sa stáva nebezpečnou, ak sa do životného prostredia dostane v takom množstve, že svojou prítomnosťou inhibuje metabolicko-fyziologické aktivity mikroorganizmov a rastlín, ktoré sú schopné transformovať tieto znečisťujúce látky v určitých koncentračných limitoch. Prekročí sa tak prirodzená kapacita prostredia, prirodzená atenuácia už nemôže prebiehať a nastáva situácia, keď sa v rámci sanačného zákroku najčastejšie prechádza k aplikácii fyzikálno-chemických dekontaminačných technológií. Veľmi progresívne sú preto sanačné zákroky využívajúce kombináciu oboch prístupov, t. j. biologického a abiotického. Kľúčovú úlohu pri posudzovaní závažnosti znečistenia životného prostredia zohráva charakter látky, dávka a spôsob alokácie v prostredí (plošná, difúzna alebo bodová).

Biologicky nerozložiteľné znečisťujúce látky nie sú pre mikroorganizmy a rastliny zdrojom živín a energie. Akumulujú sa v tukových tkanivách vyšších organizmov (nežiaduca akumulácia), čo v mnohých prípadoch pôsobí na živý organizmus toxicky. Z toho vyplýva, že živé organizmy nie sú schopné ich rozložiť, a preto biologicky nerozložiteľné znečisťujúce látky dlhodobo pretrvávajú v životnom prostredí (sú perzistentné).

Najrozšírenejšie nebezpečné znečisťujúce látky v životnom prostredí je možné rozčleniť **podľa chemickej povahy** na **anorganické látky** (napr. kovy, kyanidy a rádionuklidy) a **organické látky** (uhľovodíky). Pre potreby tejto publikácie je však výhodnejšie zvoliť členenie na látky príbuznej chemickej štruktúry, resp. látky príbuzných vlastností, alebo rozdelenie z hľadiska technologického riešenia. **Organické látky na základe príbuznej chemickej štruktúry** rozdeľujeme na:

- alifatické halogénované uhľovodíky (napr. vinylchlorid, dichlórmetán, trichlórmetán, trichlórétén, tetrachlórétén a i.);
- aromatické uhľovodíky,
 - monocyklické nehalogénované uhľovodíky (napr. benzén, toluén, etylbenzén, xylén atď.),
 - monocyklické halogénované uhľovodíky (napr. chlórbenzény, chlórfenoly atď.),
 - polycyklické nehalogénované uhľovodíky – PAU (napr. antracén, naftalén, pyrén atď.);
- sírne deriváty uhľovodíkov (napr. sulfónové kyseliny – tenzidy).

Organické látky na základe príbuzných vlastností rozdeľujeme na:

- zmesové nehalogénované uhľovodíky (napr. ropné látky);
- perzistentné organické látky POPs – napr. pesticídy (DDD, DDT, aldrín, dieldrín atď.), polychlóvané bifenyly (PCB), polychlóvané dibenzodioxíny a dibenzofurány atď.

Na účely kategorizácie látok znečisťujúcich životného prostredie slúži dokument *Štokholmský dohovor*, ktorý sa zaoberá perzistentnými organickými látkami (POPs).

Z hľadiska technologického riešenia, s cieľom eliminovať znečisťujúce látky v životnom prostredí, je najreprezentatívnejšie nasledujúce delenie (FRTR, 2008):

- anorganické látky:
 - kovy – najmä arzén (As), bárium (Ba), berýlium (Be), kadmium (Cd), kobalt (Co), celkový chróm ($Cr_{celk.}$), šesťmocný chróm (Cr^{6+}), meď (Cu), ortuť (Hg), molybdén (Mo), nikel (Ni), olovo (Pb), antimón (Sb), zinok (Zn), cín (Sn), vanád (V), bór (B),
 - iné anorganické látky – kyanidy, fluór (F), bróm (Br), dusičnany (NO_3^-), chloridy (Cl^-);
- rádionuklidy: amerícium (^{241}Am), iód ($^{129,131}I$), ruténium ($^{103,106}Ru$), bárium (^{140}Ba), kryptón (^{85}Kr), striebro (^{110}Ag), uhlík (^{14}C), molybdén (^{99}Mo), stroncium ($^{89,90}Sr$), cérium (^{144}Ce), neptúnium (^{237}Np), technécium (^{99}Tc), cézium ($^{134,137}Cs$), plutónium ($^{238,239,241}Pu$), telúr (^{132}Te), kobalt (^{60}Co), polónium (^{210}Po), tórium ($^{228,230,232}Th$), kúrium ($^{242,244}Cm$), rádium ($^{224,226}Ra$), trícium, európium ($^{152,154,155}Eu$), radón (^{222}Rn), urán ($^{234,235,238}U$);
- výbušniny: TNT (2,4,6-trinitrotoluén), RDX (cyklo-1,3,5-trimetylén-2,4,6-trinitramín), TNB (trinitrobenzény), tetryl (N-metyl-N,2,4,6-tetranitrobenzénamín), DNB (dinitrobenzény), 2,4-DNT (2,4-dinitrotoluén), nitroglycerín, 2,6-DNT (2,6-dinitrotoluén), nitrocelulóza, HMX (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazocyclooktán), AP (amónium perchlorát), nitroaromáty;
- nehalogénované prchavé organické látky (okrem pohonných látok a BTEX): acetón, etylacetát, cyklohexanón, metanol, etanol, akroleín, etyléter, styrén, vinylacetát a ďalšie;

- halogénované prchavé organické látky: 1,1,1,2-tetrachlórétán, bromoform, chloroform, 1,1,2-trichlórétán, chlórdibrommetán, hexachlórétán, 1,1-dichlórétán, tetrachlórmetán, 1,1-dichlóretylén, trichlóretylén, tetrachlóretylén, vinylchlorid, neoprén, perchlóretylén, dichlóretmetán, fluorotríchlóretmetán (freón 11) a ďalšie;
 - nehalogénované poloprchavé organické látky: benzydín, benzo(a)antracén, fluorén, benzo(a)pyrén, indeno(1,2,3-cd)pyrén, 2,3-fenyl enepyrén, benzo(b)fluorantén, izoforón, 2,4-dinitrofenol, benzo(k)fluorantén, malation, naftalén, chryzén, paration, fenantrén, dime-tylfталát, fenylnaftalén, acenaftén, pyrén, acenaftylén, antracén, etión a ďalšie;
 - halogénované poloprchavé organické látky: 1,2,4-trichlórbenzén, hexachlórbenzén, hexachlórbutadién, 1,2-dichlórbenzén, 1,3-dichlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén, bis2,4,6-trichlórfenol, pentachlórbenzén, 2,4-dichlórfenol, chlórdan, pentachlórfenol (PCP), 2-chlórnaftalén, chlórbenzén, polychlórované bifenyly (PCB), tetrachlórfenol, hexachlórbenzén, pesticídy (aldrín, 4,4'-DDT, etylparation, BHC-alfa, BHC-beta, BHC-gama, dieldrín, heptachlór, endosulfán I a II, heptachlóreoxid, malation, chlórdan, endrín, paration, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE) a ďalšie;
 - palivá (ropné látky): 1,2,3,4-tetrametylbenzén, 2benzo(k)fluorantén, n-dekán, 2-metylnaftalén, chryzén, n-dodekán, 1,2,4-trimetylbenzén, kreozoly, 1,3,5-trimetylbenzén, 3,3,5-trimetylheptán, cyklohexán, cyklopentán, dibenzo(a,h)antracén, etylbenzén, fluorén, o,p,m-xylény, ideno(1,2,3-c,d)pyrén, fenantrén, izobután, fenol, izopentán, propán, acenaftén, metylcyklohexán, antracén, pyrén, benzo(a)-antracén, metylnaftalén, pyridín, benzén, toluén, benzo(a)pyrén, benzo(b)fluorantén, naftalén, benzo(g,h,i)perylén, vinylbenzén a ďalšie.
- Vo vzťahu k sanáciám environmentálnych záťaží je potrebné poznať škodlivé účinky a vlastnosti znečisťujúcich látok z hľadiska ich správania vo vode, pri styku s atmosférou a v horninovom prostredí. Medzi najdôležitejšie vlastnosti znečisťujúcich látok patria skupenstvo a schopnosť tvorby fázových rozhraní, rozpustnosť, prchavosť, adsorpcia a absorpcia, oxidačno-redukčné vlastnosti, možnosť biotransformácie a biodegradácie.

V ďalšom texte sú stručne charakterizované najmä anorganické a organické látky, najčastejšie znečisťujúce životné prostredie v podmienkach Slovenska.

3.1.1. ANORGANICKÉ LÁTKY

Väčšina anorganických látok, ktoré v určitých prípadoch predstavujú znečisťujúce látky, sú prirodzenou zložkou chemického zloženia vôd, horninového prostredia, sedimentov a iných zložiek životného prostredia. Pri prieskume znečistenia je preto potrebné rozlíšiť, či má ich obsah prirodzený pôvod, alebo je spôsobený antropogénnou činnosťou. Z hľadiska druhu a obsahu môžeme anorganické kontaminanty rozdeliť na mikrokontaminanty (stopové prvky), ktoré prejavujú škodlivé účinky už pri nízkej koncentrácii (napr. Hg, As, Pb, Cr, Ni), a makrokontaminanty, ktoré sa vyskytujú v relatívne vysokej koncentrácii (napr. zlúčeniny síry a chlóru).

3.1.1.1. KOVY

V sanačnej praxi sa rozlišujú pojmy ťažké kovy a toxické kovy, ktoré sa často navzájom zamieňajú. Ako ťažké kovy sa označujú kovy, ktorých špecifická hmotnosť je väčšia ako $4,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (niekedy sa udáva hustota $5,0$ alebo $6,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Táto skupina v skutočnosti zahŕňa približne štyridsať prvkov periodickej sústavy (všetky kovy okrem alkalických kovov, kovov alkalických zemín a hliníka). Toxické kovy sú tie, ktoré pri určitej koncentrácii pôsobia škodlivo na človeka a ostatné biotické zložky ekosystémov (17 ťažkých kovov sa považuje za veľmi toxické). Úroveň toxicity závisí od typu kovu, jeho biologickej úlohy a typu organizmu, ktorý je pôsobeniu kovu vystavený. Toxické kovy pretrvávajú v prostredí celé roky až storočia. Za najnebezpečnejšie toxické kovy sa všeobecne považujú olovo, kadmium, arzén a ortuť, ale medzi všeobecne rozšírené a zdraviu škodlivé kovy patria aj Pu, Be a Cr.

Sanácia oblastí znečistených toxickými kovmi zaužívanými konvenčnými fyzikálno-chemickými metódami je zvyčajne finančne nákladná a často neekologická. Preto sa v posledných rokoch vyvíjajú technológie využívajúce biologické systémy čistenia kontaminácie zapríčinené toxickými kovmi, ktoré sú založené buď na použití prirodzene sa vyskytujúcich, alebo geneticky modifikovaných organizmov.

Kovy sa v prostredí častejšie vyskytujú v iónovej forme (v porovnaní s elementárnou formou). Kovy sú často vyzrážané na pôdnych časticách, vytvárajú zložité komplexy s organickou hmotou, alebo sú sorpčne viazané na pôdnu maticu. Kontaminácia podzemnej vody kovmi nastáva zvyčajne s oneskorením, v závislosti od mobility kovu v kontaminovanej zemine. Mobilita kovov v zemine závisí od rozpustnosti kovu vo vode, pevnosti sorpčnej väzby, redoxného potenciálu zeminy a hodnoty pH. Významnú úlohu zohráva prítomnosť ílovej a organickej hmoty v horninovom prostredí. Rozpustnosť kovov a ich akútna toxicita sa menia najmä oxidáciou a redukciou.

V ďalšej časti sú v takomto poradí charakterizované nasledujúce kovy: arzén, kadmium, olovo, ortuť, chróm, nikel, meď, zinok, antimón, kobalt, bárium, berýlium a molybdén.

Arzén

Arzén je prirodzene sa vyskytujúci toxický prvok, široko rozptýlený v prírodných ekosystémoch. Zároveň patrí k najdlhšie známym jedom, používaným už v staroveku. Arzén je stopový chalkofilný prvok, ktorý má kovové, ako aj nekovové chemické vlastnosti. Chemické správanie arzénu určuje výrazný amfotérny charakter (Polanski a Smulikowski, 1978). V životnom prostredí sa arzén vyskytuje vo forme As^{3+} , zriedkavejšie As^{5+} . Dominantná forma vo vodnom prostredí je arzeničnan ako HAsO_4^{2-} , bežne sa As vyskytuje vo forme komplexných iónov. V aerosóloch pochádzajúcich najmä zo spaľovania a metalurgických procesov sa As vyskytuje ako As^0 , As_2O_3 , As_2S_3 a As-organozlúčeniny. Vzhľadom na prítomnosť chloridov v odpade sa pri spaľovaní často produkuje prchavý AsCl_3 (Fergusson, 1990). Samotný kov nie je jedovatý, v organizme sa však metabolizuje na toxické zlúčeniny, najčastejšie oxid arzenitý. Najrozšírenejšia minerálna forma As je arzenopyrit (FeAsS), pričom sa tieto sulfidy vyskytujú v paragenéze so sulfidmi iných kovov (rudu Pb, Ag, Cu, Ni, Sb, Co a Fe). Arzén sa získava ako vedľajší produkt pri spracovaní týchto rúd. Z hľadiska ťažby a spracovania arzénu sú významné aj arzenidy Fe, Co a Ni a sulfosoli (tiosoli) arzénu (Greenwood a Earnshaw, 1993). Arzén je v stopových množstvách bežne prítomný v uhlí a býva koncentrovaný v sulfidických mineráloch uhlia (Bouška, 1981). V dôsledku antropogénnych, klimatických, biologických a geologických vplyvov sa každoročne dostáva značné množstvo arzénu do atmosféry. Odtiaľ sa potom zrážkami a atmosférickým spadom dostáva na zemský

povrch. Rozpusťné formy arzénu môžu byť významne sorbované oxidmi železa (chrómu). Vzhľadom na vysokú stabilitu a široké zastúpenie týchto oxidov v hypergénnych podmienkach limitujú svojimi sorpčnými vlastnosťami mobilitu As (Rapant et al., 1996).

Elementárny arzén sa priemyselne získava tavením FeAs_2 alebo FeAsS pri teplote 650 – 700 °C bez prístupu vzduchu a následnou kondenzáciou sublimovaného prvku (Greenwood a Earnshaw, 1993). Použitie As je veľmi rozmanité – výroba zliatin, pyrotechnika, sklárstvo, výroba liekov, výroba batérií, polovodičov, pigmentov, prostriedky na konzerváciu dreva či zložka pesticídov. Do životného prostredia sa uvoľňuje aj pri výrobe iných kovov (Pb, Ag, Cu, Fe a i.) a pri spaľovaní uhlia. Jeho významným individuálnym zdrojom je fajčenie (Bencko et al., 1995; Reimann a de Caritat, 1998).

Pre toxicitu zlúčenín arzénu platí, že čím sú rozpustnejšie vo vode, tým sú jedovatejšie. Smrteľná dávka As_2O_3 je 70 – 180 mg, kým toxicky pôsobí už dávka 10 mg. Arzén sa od ďalších bežných ťažkých kovov odlišuje tým, že väčšina organických foriem As je menej toxická ako anorganické formy As. Zlúčeniny trojmocného arzénu sú oveľa toxickejšie ako zlúčeniny päťmocného arzénu. Toxicita zlúčenín arzénu závisí od jeho oxidačného stupňa, As^{5+} sa prejavuje toxicky po postupnej redukcii na oxidačný stupeň +3 až +1. Najtoxickejšia je kyselina arzénna H_3AsO_2 a jej organické analógy $\text{R-H}_2\text{AsO}_2$. Ich účinok je okamžitý (Škárka a Ferenčík, 1992). Chronická (dlhodobá) expozícia inhalovaním anorganického As je asociovaná s podráždením kože a sliznice, orálna expozícia sa prejavuje gastrointestinálnymi efektmi, anémiou, hyperpigmentáciou kože, resp. poškodením pečene a obličiek (ATSDR, 2007a). U žien dlhodobo exponovaných arzénom sa zaznamenal zvýšený počet spontánných potratov (US EPA, 1993). WHO (*The World Health Organization*), DHHS (*The Department of Health and Human Services*) a US EPA (*US Environmental Protection Agency*) zaraďujú anorganický arzén do skupiny A – látka s karcinogénnymi účinkami na človeka. Pre pitnú vodu US EPA (2010) stanovila limitnú hodnotu 0,01 mg · l⁻¹ a pre pracovné prostredie počas 8-hodinovej pracovnej zmeny a 40-hodinového pracovného týždňa stanovila OSHA (*The Occupational Safety and Health Administration*) limitnú hodnotu 10 g · m⁻³. Pre anorganický arzén EPA stanovila referenčnú dávku (RfD) = 0,000 3 mg · kg⁻¹ · deň⁻¹ (US EPA, 1993, 2010). Všeobecne možno konštatovať, že expozícia arzénom je silno asociovaná s rakovinou pľúc, pozoruje sa aj nárast rizika vzniku rakoviny krvi, pečene a kože (ATSDR, 2007a).

Kadmium

Kadmium je mäkký striebrobiely kov nerozpustný vo vode. V životnom prostredí vystupuje najčastejšie so zinkom. Mnohé vlastnosti týchto prvkov sú podobné. Kadmium má výraznejší chalkofilný charakter a v kyslom prostredí vykazuje vyššiu mobilitu ako Zn. Hlavná časť Cd sa koncentruje spoločne so Zn najmä v hydrotermálnych ložiskách strednej a nízkej teploty. Počas zvetrávania kadmium ľahko prechádza do roztoku a vytvára katión Cd^{2+} alebo komplexné ióny [napr. $(\text{CdCl})^+$, $(\text{CdOH})^+$] a organické cheláty. Najvýznamnejší oxidačný stav v životnom prostredí je +2. Cd je najmobilnejšie v kyslých pôdach s rozpätím hodnôt pH 4,5 – 5,5, v alkalických pôdach je výrazne imobilné (Polanski a Smulikowski, 1978; Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Prítomnosť karbonátov v pôdnom roztoku môže viesť k úplnému vyvrážaniu a imobilizácii Cd. V podmienkach silnej oxidácie má Cd tendenciu formovať minerály (CdO , CdCO_3) (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Pri extrémne vysokej koncentrácii kadmia je možné očakávať vyvrážanie Cd-fosforečnanov a Cd-karbonátov (Fergusson, 1990, Alloway, 1995). V kontaminovaných prostrediach s výskytom rozličných materiálov môžu existovať v roztoku odlišné formy, ako napr. CdSO_4 alebo Cd-organické ligandové komplexy. Cd sa dobre viaže na sírové donory ako cisteín, ale aj s aminokyselinami, karboxylovými kyselinami, polysacharidmi a organickými znečisťujúcimi látkami (Moore a Ramamoorthy, 1984). V ovzduší sú jeho pary rýchlo oxidovateľné na oxid kademnatý.

Izolácia kadmia je vždy asociovaná s výrobou zinku, keďže Cd sa vyskytuje ako prímes v rudách zinku. Často sa získava ako vedľajší produkt výroby iných kovov. Izolácia Cd prebieha pri pražení sulfidických rúd. Najvhodnejšie je tavenie minerálov ZnS a ZnCO_3 , kadmium sa vyvráža vo forme síranu Cd ako prímes v zinkovom prachu. Najväčšími zdrojmi Cd v životnom prostredí sú najmä spaľovanie fosílnych palív, hutníctvo a spracovanie kovov (Zn, Pb a Cd), atmosférické znečistenie metalurgického pôvodu (Pb, Zn), ako aj odpad obsahujúci kadmium a aplikácia maštalného hnoja a niektorých fosforečných umelých hnojív v krajine. Ďalšie zdroje Cd zapríčínujúce kontamináciu pôd kadmium sú odpadové kaly a baníctvo (Alloway, 1995). Použitie kadmia je rozšírené aj v oblastiach elektronického priemyslu a pri výrobe lakov (pigmentov), pri galvanickom pokovovaní kovov, používa sa aj ako stabilizátor plastov alebo v alkalických batériách (Reimann a de Caritat, 1998).

Kadmium je v zozname znečisťujúcich látok *Veľkého vodného programu* EPA pre jeho rezistenciu v životnom prostredí, potenciálnu bioakumuláciu a toxicitu pre človeka a ostatnú biotu. Všetky zlúčeniny kadmia sú jedovaté. Cd má vysokú akútnu toxicitu overenú krátkodobými testami a aktuálna (krátkodobá) inhalácia vysokej úrovne môže mať v ľudskom tele za následok poškodenie pľúc. Významným zdrojom jeho akumulácie v organizme môže byť aj fajčenie. Je veľmi toxické, spôsobuje najmä inhibíciu sulfhydrolýznych enzýmov. Viaže sa najmä v pečeni, zasahuje však aj do metabolizmu sacharidov a inhibuje sekréciu inzulínu. EPA pokladá kadmium za pravdepodobný ľudský karcinogén a klasifikuje ho ako karcinogén skupiny B1, t. j. pravdepodobný ľudský karcinogén stredného karcinogénneho rizika (WHO, 1996; <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cadmium.html>). Odporúčané smerné hodnoty kadmia v ovzduší podľa WHO sú pre vidiecku oblasť 0,005 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ a pre mestskú a priemyselnú oblasť 0,010 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ a sú založené na jeho nekarcinogénnych účinkoch. Referenčná dávka RfD pre Cd v pitnej vode je 0,000 5 mg · kg⁻¹ · deň⁻¹, pri expozícii z potravy 0,001 mg · kg⁻¹ · deň⁻¹. Obe hodnoty sú založené na významnej proteínurii (vyučovanie bielkovín v moči) u ľudí.

Olovo

Olovo je modrasto biely lesklý kov, veľmi mäkký, vysoko kujný, tvárny a veľmi odolný proti korózii. Patrí medzi najrozšírenejšie ťažké kovy. Olovo je kovový chalkofilný prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje najmä v oxidačnom stupni +2 (menej ako +4). Afinita olova k síre sa prejavuje tvorbou vlastných sulfidov, primárnou formou v prírodnom prostredí je galenit (PbS). Ďalšie typické minerály sú jamesonit, bournonit, boulangerit a Pb solí – anglesit a ceruzit (Polanski a Smulikowski, 1978; Reimann a de Caritat, 1998). Počas zvetrávania sulfidy Pb pomaly oxidujú a majú schopnosť formovať karbonáty alebo inkorporovať do ílových minerálov, oxidov Fe a Mn a organickej hmoty. Pb je jeden z najmenej mobilných ťažkých kovov. Má sklon prirodzene sa kumulovať v povrchových horizontoch pôdy, primárne v súvislosti so zvýšeným výskytom organickej hmoty, čiastočne v dôsledku atmosférického znečistenia (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). V prírodných vodách sa vyskytuje v rozpustenej forme ako jednoduchý katión Pb^{2+} a $[\text{PbCO}_3]^0$, v alkalickom prostredí

vytvára komplexy (Pitter, 1999). Viaže sa aj na humínové kyseliny a fulvokyseliny a prostredníctvom pôsobenia baktérií podlieha alkylácii (Rapant et al., 1996). Olovo je široko rozšírený pôdny kontaminant. Jeho rozpustnosť, mobilita a následne bioprístupnosť sú však nízke. Napriek tomu mnohé hodnoty environmentálnej koncentrácie sú dostatočne vysoké na to, aby nastolili potenciálne riziko pre zdravie, osobitne v blízkosti veľkých závodov používajúcich Pb a vo veľkých mestách. Pb môže ovplyvniť mikrobiologickú aktivitu v pôde, a tak spôsobiť zníženie pôdnej produktivity (Alloway, 1995).

Olovo sa pripravuje tavením PbS v prúde vzduchu a následne redukciou vzniknutého PbO uhlíkom za vzniku čistého olova. Získané olovo je zvyčajne kontaminované viacerými kovmi, napr. Sb, As, Cu, Au, Ag, Sn a Zn. Úplný proces izolácie Pb zahŕňa odstránenie prítomných nečistôt. Použitie olova je veľmi rozmanité – antidekonačný činiteľ v benzínoch, stabilizátor pri výrobe plastov a izolačnej vrstvy káblov, vodovodné potrubia, armatúry, pri výrobe munície, radiačná ochrana pred rtg. žiarením, efektívny pohlcovač zvuku, zložka zliatin, časté použitie vo farbách a v batériách (Reimann a de Caritat, 1998). Najväčším zdrojom olova v atmosfére je spaľovanie olovnatých benzínov (výfukové plyny z automobilov obsahujúce tetraetylolovo, ktoré sa pridávalo ako antidekonátor do motorových olejov; je to najznámejšia jedovatá organická zlúčenina olova). Tento vstup sa v poslednom čase zavedením bezolovnatých benzínov značne redukoval. Ďalšími zdrojmi sú baníctvo, spaľovanie pevného odpadu uhlia (fosílnych palív), emisie z produkcie železa a ocele a hút spracúvajúcich Pb rudy, ako aj tabakový dym, odpadové kaly použité v poľnohospodárstve a v minulosti aj insekticídy (Alloway, 1995).

Olovo a jeho zlúčeniny sú toxické. Samotné olovo je veľmi toxický prvok spôsobujúci vážne negatívne efekty na zdravie aj pri nízkych úrovniach dávky. Olovo sa z organizmu vylučuje ťažko a ukladá sa najmä do kostí (až 98 %), pečene a obličiek. Pri akútnej (krátkodobej) expozícii vysokých úrovní olova sa pozorovali poškodenia mozgu, obličiek, ako aj poruchy zažívacieho traktu (Bencko et al., 1995; WHO, 1996). Chronická (dlhodobá) expozícia Pb vedie u ľudí k poruchám centrálnej nervovej sústavy, obličiek, tlaku krvi a poruchám metabolizmu vitamínu D. Na chronické pôsobenie Pb sú zvlášť citliví deti. Výsledkom môže byť spomalený poznávací vývoj, ako aj redukovaný rast (encefalopatia – poškodenie mozgu, ktoré sa prejavuje apatiou a poruchami koordinácie pohybov). S expozíciou Pb boli asociované reprodukčné efekty – u mužov znížený počet spermií, u žien spontánne potraty. IARC (*The International Agency for Research on Cancer*) klasifikuje olovo ako karcinogén kategórie 2B – možné karcinogény. US EPA zaraďuje Pb a jeho zlúčeniny do skupiny 2B – látka s predpokladanými karcinogénnymi účinkami na človeka (WHO, 1996; <http://www.epa.gov/lead/>).

Ortuť

Ortuť je kov, ktorý je pri laboratórnej teplote kvapalný, a je známy ako významný priemyselný jed. Je to striebrolesklá kvapalina, ktorá sa vyparuje už pri laboratórnej teplote vo forme jedovatých pár. Ortuť sa ako stopový prvok nachádza v prírodnom prostredí v oxidačných stupňoch 0, +1 a +2, dominantnou formou je Hg²⁺. Ortuť má sklon vytvárať silné väzby so sírou a vytvárať organické zlúčeniny, ktoré sú pomerne stabilné vo vode. Elementárna ortuť je prchavá. Zriedkavo sa vyskytuje v čistej forme, vystupuje najmä v podobe sulfidu HgS (rumelka, cinabarit) (Polanski a Smulikowski, 1978). Počas zvetrávania je Hg veľmi mobilná. V pôde sa udržiava najmä ako slabo mobilné organokomplexy. Prítomnosť nadbytku iónu Cl⁻ spôsobuje tvorbu veľmi stabilných Hg-Cl komplexov. Tým sa znižuje sorpcia na minerálne častice a organickú hmotu (Kabata-Pendias a Pendias, 1992).

Metylácia elementárnej Hg (abiotická aj ovplyvnená mikroorganizmami) zohráva najdôležitejšiu úlohu v cykle Hg v životnom prostredí. Metylovaná Hg je ľahko mobilná a odoberaná rastlinami. Mikroorganizmy môžu spôsobiť redukciu Hg²⁺ na Hg⁰, čo spôsobuje prchanie Hg z pôdy (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Dominantný anorganický druh Hg v sladkých vodách je Hg(OH)₂ (Moore a Ramamoorthy, 1984). Špeciáciu Hg vo vodných systémoch obzvlášť ovplyvňujú chloridy a sulfidy. V kyslom a oxidačnom prostredí prevládajú chloridy, v alkalickom oxidačnom prostredí sú to najmä oxidy a hydroxidy a v redukčnom prostredí sú dominantné sulfidy. V alkalickom prostredí sa rozpustnosť HgS zvyšuje tvorbou komplexného aniónu [HgS₂]²⁻. To má praktický význam pri čistení odpadovej vody s obsahom Hg (Fergusson, 1990). Ortuť vytvára stabilné komplexy s rôznymi organickými ligandami, najmä s tými, ktoré obsahujú ligandy ako cisteín, aminokyseliny a hydroxylovo-karboxylové kyseliny. Metylácia Hg vo vode je dôležitý proces, ktorého výsledkom sú metylované formy Hg. V sladkých vodách je hlavnou formou CH₃HgOH a v slanej vode je to CH₃HgCl (Moore a Ramamoorthy, 1984).

Najdôležitejšia ruda ortuti je prírodná rumelka, ktorá sa spracúva pražením. Aby sa zabránilo prechodu HgS do úletov, urýchľuje sa jeho rozpad pridávaním vápna alebo kovov s väčšou afinitou k síre, ako má ortuť. Použitie ortuti je pomerne rozmanité – pri elektrolytickej výrobe NaOH, Cl a kaustickej sódy (Na₂CO₃), na amalgamáciu pri výrobe drahých kovov, v pyrotechnike na rozbušky, HgCN sa používa v galvanických kúpeľoch na pokovovanie, Hg₂Cl₂ sa používa na výrobu kalomelových elektród, na plnenie teplomerov, barometrov, manometrov, HgCl₂ sa používa na impregnáciu dreva, v zdravotníctve (na výrobu zubných plomb, na liečivé masti proti kožným chorobám a ekzémom) (Greenwood a Earnshaw, 1993; Reimann a de Caritat, 1998).

Všetky formy Hg sú vysoko toxické a každá z nich spôsobuje rôzne zdravotné problémy. Pre človeka je vysoko toxická metylovaná ortuť, ktorá vzniká vo vodnom prostredí (metylortuť, dimetylortuť a metylhydrargyriumhydroxid). Primárnou formou atmosférickej ortuti sú výpary kovovej ortuti. Tá je oxidovaná ozónom na iné formy (napr. Hg²⁺) a tie sa odstraňujú z ovzdušia precipitáciou. Hg je obsiahnutá v morských sedimentoch a má schopnosť sa koncentrovať v morských živočíchoch. Odtiaľ sa dostáva do potravného reťazca (otrava v Japonsku, ktorá sa nazýva Minamata – kontaminácia rýb odpadovými vodami obsahujúcimi ortuť; Aljaška – až 30 % druhov rýb obsahuje ortuť v koncentrácii, ktorá prevyšuje kritickú hodnotu únosnú pre človeka). Toxický účinok Hg a jej zlúčenín je prevažne daný reakciou Hg iónu s SH-skupinami biomolekúl s následnou zmenou permeability bunkových membrán a s poškodením bunkových enzýmov. Ortuť má schopnosť kumulovať sa v tele človeka. Vedie k toxickým prejavom s poškodením mozgu a periférnych nervov. Akútna, ako aj chronická expozícia vysokou hladinou elementárnej Hg a metylovanej Hg výrazne postihuje centrálny nervový systém (CNS). Prejavuje sa halucináciami až delíriom (elementárna Hg), resp. slepotou, hluchotou a zníženou vnímavosťou. Známe sú škodlivé efekty na gastrointestinálny trakt a respiračný systém u ľudí. Pri chronickej expozícii anorganickou ortuťou sú najviac poškodené obličky (<http://www.epa.gov/mercury/about.htm>; Poulin a Gibb, 2008). US EPA zaradila anorganickú ortuť a metylortuť do Skupiny C – možné ľudské karcinogény – a elementárnu ortuť do Skupiny D – neklasifikované z hľadiska ľudskej karcinogenity.

Chróm

Chróm je ocelovosivý kovový tvrdý, výrazne litofilný prvok. Dosahuje vysoký lesk. V prírodnom prostredí sa vyskytuje najmä v oxidačnom stave 3+ a 6+ (Polanski a Smulikowski, 1978). Vyskytuje sa v chrómových rudách ako chromit (FeCr_2O_4), resp. krokoit (PbCrO_4). Hlavnú časť chrómu, ktorá sa uvoľňuje pri zvetrávaní málo odolných minerálov, adsorbujú tvoriace sa ílové minerály. Väčšina chrómu v pôdach vystupuje v málo pohyblivej forme Cr^{3+} v štruktúrach oxidov Al^{3+} a Fe^{3+} . V oxidačných podmienkach sa Cr^{3+} mení na Cr^{6+} , ktorý je veľmi nestály a mobilný v silne kyslých, ako aj v silne alkalických pôdach. Pri hodnotách $\text{pH} < 5$ prevláda kation Cr^{3+} , ktorý vo vodnom prostredí vytvára komplexy. Pri $\text{pH} 5 - 7$ sa vytvára forma $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a pri hodnotách $\text{pH} > 7$ prevláda CrO_4^{2-} , kde sa jeho častice zrážajú na oxidy a hydroxidy (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Organická hmota významne podporuje redukciu Cr^{6+} na Cr^{3+} , ktorý je v pôdach menej pohyblivý. Pohyblivý a prístupný Cr^{6+} má toxický vplyv na rastlinstvo a živočíšstvo. Kontamináciou povrchových horizontov priemyselnou činnosťou a odpadom sa chróm postupne hromadí v humusovom horizonte. Na detoxikáciu účinkov chrómu v pôdach sa aplikuje vápnenie pôd (Beneš a Pabianová, 1986; Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Vo vodnom prostredí vystupuje ako Cr^{3+} , pričom tvorí hydroxidy a komplexy a je adsorbovaný pri relatívne vysokých hodnotách pH (Bencko et al., 1995). Cr^{3+} sa viaže na suspendované častice, a tak sa dostáva do sedimentov. Naproti tomu, Cr^{6+} je viac mobilný a pomerne toxickejší kation vo vodách (Pitter, 1999). Cr^{6+} je vo vode prítomný takmer výhradne vo forme oxoaniónov (CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a dlhší čas zostáva vo vode iba prípade, ak prostredie neobsahuje látky, ktoré sa ním môžu oxidovať (Moore a Ramamoorthy, 1984).

Ekonomicky najvýznamnejšia ruda chrómu je chromit. Samotný kov sa získava zložitým priemyselným procesom (tavenie, oxidácia, následná precipitácia a redukcia s uhlíkom). Ďalší spôsob izolácie a výroby chrómu predstavuje proces elektropokovovania. Zahŕňa rozpúšťanie Cr_2O_3 v kyseline sírovej, pričom vzniká elektrolyt používaný na pokovovanie chrómom. Chróm sa používa na tvrdenie ocele, pri výrobe nehrdzavejúcej ocele a na formovanie zliatin, na pokovovanie materiálov (produkcia tvrdých povrchov odolných proti korózii) aj pri výrobe žiaruvzdorných materiálov. Často sa používa ako stabilná farba na sklo, porcelán, na náter kovov a na tlač. Široko použiteľný je aj ako katalyzátor a oxidačné činidlo (Reimann a de Caritat, 1998).

Trojmocný chróm je pre človeka esenciálny prvok, s odporúčaným denným príjmom $50 - 200 \mu\text{g} \cdot \text{deň}^{-1}$ pre dospelých. Telo môže detoxikovať určité množstvo Cr^{6+} na Cr^{3+} . Zlúčeniny Cr^{6+} sú omnoho toxickejšie ako zlúčeniny Cr^{3+} , až tisícnásobne. Cez bunkové membrány je schopný prechádzať zásadne Cr^{6+} . Inhalácia prachu zlúčenín Cr^{6+} vyvoláva astmatické problémy, pôsobí leptavo na gastrointestinálny trakt, nastáva šok až smrť. Súčasne dochádza k poškodeniu obličiek a pečene. Pri chronickom pôsobení sa prejavuje leptavý účinok tvorbou vredov a nádorov v nosovej dutine, pľúcach a zažívacom trakte (WHO, 1996). IARC zaraďuje zlúčeniny $\text{Cr}^{(VI)}$ ako karcinogén kategórie 1 – dokázaný karcinogén pre človeka. US EPA klasifikuje $\text{Cr}^{(VI)}$ do skupiny A – látka s karcinogénnymi účinkami na človeka – a $\text{Cr}^{(III)}$ do skupiny D – látka nemá karcinogénne účinky na človeka.

Nikel

Nikel je striebrobiely kov, ktorý má vysoký lesk a je tvrdý a kujný. Patrí k prechodným kovom a jeho obsah v prírodnom prostredí sa pohybuje vo veľmi širokom rozmedzí. Pre správanie Ni v prostredí je typická výrazná sulfófilia a významný je kryštalochemický vzťah Ni^{2+} k Mg^{2+} a Fe^{2+} (Polanski a Smulikowski, 1978). V horninách sa Ni primárne vyskytuje v sulfidoch a arzenitanoch, typické minerály obsahujúce nikel sú nikelín (NiAs), gersdorffit (NiAsS), pentlandit $[(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8]$, ullmannit (NiSbS) a i. (Reimann a de Caritat, 1998). V povrchových pôdnych horizontoch sa Ni vyskytuje najmä v organicky viazaných formách, časť tvoria aj ľahko rozpustné cheláty. Ak nie je Ni úplne chelátovaný, môže sa vyskytovať vo forme Ni^{2+} , $(\text{NiOH})^+$, $(\text{H}_2\text{NiO}_2)^-$ a $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$. Organická hmota a oxidy Fe a Mn vykazujú silnú schopnosť sorbovať Ni v závislosti od hodnôt pH prostredia (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Nikel v prírodných vodách dominantne vystupuje vo forme iónu $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ pri hodnotách pH prostredia $5 - 9$. Často tvorí komplexy s ligandami ako OH^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- alebo NH_3 , v tomto rozsahu hodnôt pH sú však menej časté (WHO, 2005).

Prírodnými zdrojmi Ni v pôdach sú vulkanická aktivita, častice solí (napr. morských) prenášané vetrom, lesné požiare či meteorický prach. Technogénnymi zdrojmi Ni sú spaľovanie uhlia, pohonných hmôt a ľahkých olejov, baníctvo a hutníctvo Ni, úletový popolček zo spaľovania uhlia a odpadové kaly (Alloway, 1995). Výroba niklu je pomerne zložitý proces a závisí od použitej rudy. V konečnej fáze sa ale väčšinou získava oxid nikelnatý (NiO), ktorý sa ďalej redukuje koksom za vzniku elementárneho niklu. V laboratórnych podmienkach je možné pripraviť malé množstvo čistého niklu spracovaním s oxidom uhoľnatým. Ako medziprodukt v tomto procese vzniká prchavý komplex – vysoko toxický tetrakarbonyl niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Široké použitie nachádza nikel pri výrobe nehrdzavejúcich ocelí a zliatin odolných proti korózii (až 3 000 druhov zliatin s rôznymi kovmi ako Cu, Fe, Zn, Mn, Co, Ti a Mo). Najvýznamnejšia zliatina je tzv. Monelov kov (68 % Ni + 32 % Cu + stopové množstvo Mn a Fe), ktorý je extrémne odolný proti hrdzaveniu, dokonca aj proti fluóru. Čistý nikel sa používa najmä v potravinárskom priemysle ako katalyzátor pri stužovaní tukov, okrem toho v akumulátoroch a pri galvanickom pokovovaní (Reimann a de Caritat, 1998).

Nikel je pre niektoré živočíšne druhy esenciálny prvok. Predpokladá sa, že je esenciálny aj pre ľudskú výživu. Je súčasťou potravín a patrí k zdravotne dôležitým prvkom. Zažívacím traktom sa však ťažko vstrebáva. Najtoxickejšia forma Ni pre ľudí je karbonyl Ni. Pôsobí najmä na pľúca a obličky Jeho nadmerný príjem môže viesť k vzniku alergií, poškodeniu pľúc, a najmä k vzniku nádorových ochorení pľúc, nosových dutín, hrtana a vzniku exémov – nikel je dokázaný karcinogén. Toxicke sú najmä zlúčeniny NiS a NiO. Najčastejšie sú profesionálne expozície (<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/nickel.html>). IARC klasifikuje látku ako karcinogén kategórie 1 – dokázaný karcinogén. DHHS klasifikuje nikel a jeho zlúčeniny ako potenciálny karcinogén pre zdravie človeka. US EPA odporúča, aby obsah niklu a zlúčenín v pitnej vode určenej deťom nepresiahol hodnotu $0,001 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ počas $1 - 10$ dní.

Meď

Meď je chalkofilný stopový prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje najmä v oxidačnom stupni Cu^{2+} . Vystupuje takmer výlučne v sulfidickej forme. Primárne sulfidy Cu sa pri zvetrávaní oxidujú na sírany, ktoré po rozpustení migrujú na rôzne vzdialenosti. Prevažnú časť Cu zo zvetrávania prenášajú povrchové vody, najmä riečna voda (Polanski a Smulikowski, 1978). Za najbežnejšiu formu mobilnej meďi v hypergénných procesoch sa považuje kation Cu^{2+} . V tejto súvislosti však treba uvažovať skôr o akvatovanej forme

iónu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Alloway, 1995). Bežné minerály Cu – sulfidy [chalkopyrit CuFeS_2 , bornit CuFeS_4 , chalkozín Cu_2S , kovelín CuS , tetraedrit $\text{Cu}_{12}(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$] – sú pri zvetrávacích procesoch ľahko rozpustné a vytvárajú ióny Cu, najmä v acidnom prostredí (Reimann a de Caritat, 1998). Tieto ióny však ľahko koprecipitujú s množstvom sulfidových, uhličitanových a hydroxylových aniónov. CuCO_3 sa javí ako hlavná anorganická rozpustená forma Cu v neutrálnych a alkalických pôdnych roztokoch. Najbežnejšia forma Cu v pôdnych roztokoch sú rozpustené organické cheláty (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). V prírodnej vode vystupuje meď vo forme rozpustného hydratovaného katiónu Cu^{2+} alebo vo forme uhličitanových komplexov a hydrokomplexov. S polyfosforečnanmi vytvára stabilné chelatovateľné systémy, z organických komplexov tvorí zlúčeniny s aminokyselinami, polypeptidmi a humínovými kyselinami. Nárast hodnoty pH na viac ako 8 spôsobuje prudký pokles rozpustnosti Cu (Tölgýessy et al., 1989). Meď vytvára komplexy s pevným základom, ako sú karbonáty, nitráty, sulfáty, chloridy, čpavok a hydroxidy. Množstvo takto viazanej Cu môže tvoriť 12 – 97 % celého jej obsahu v riečnych vodách (Moore a Ramamoorthy, 1984).

Meď patrí medzi dôležité kovy so širokým použitím v rôznych odvetviach. Produkcia medi je založená na spracovaní sulfidických rúd bohatých na Fe s nízkym obsahom medi. Kompletne procedúry spracovania a výroby Cu zahŕňajú úpravu vhodných sulfidov Cu, ich oxidáciu a následnú redukciu prostredníctvom Cu_2O . Získaná surová meď sa ďalej čistí pomocou elektrolytických procesov. Meď sa na technické účely využíva ako čistý kov (asi 55 % produkcie) a ako zliatina s rôznymi prvkami. Až 75 % medených výrobkov sa používa v elektrotechnike, v strojárstve, potravinárstve a chemickom priemysle. Používa sa pri výrobe drôtov, plechov, potrubia a mincí, v poľnohospodárstve pri ošetrovaní chorôb plodín (ako baktericídy, fungicídy a insekticídy) a na ochranu dreva, kože a tkanív (Reimann a de Caritat, 1998). Zdrojom znečistenia životného prostredia meďou je najmä elektrotechnický priemysel a výroba zliatin.

Meď patrí medzi esenciálne prvky pre človeka, no mnohé zlúčeniny medi sú potenciálne toxické. Je súčasťou mnohých metaloenzýmov (napr. ceruloplazmínu alebo hemokupreínu, ktorý má vplyv na krvotvorbu, cytochróm-C-oxidázy). Toxické sú najmä rozpustné soli medi – napr. pentahydrát síranu meďnatého (modrá skalica) a chlorid meďný, ktoré sú súčasťou prípravkov na ošetrovanie viniča. Nadmerný príjem medi sa prejavuje neurologickými poruchami. Pri nízkych dávkach ión Cu spôsobuje symptómy typické pre otravu jedlom (boľenie hlavy, závraty, zvracanie, hnačky) (WHO, 2004). US EPA zaraďuje meď do skupiny D – látka nemá karcinogénne účinky na človeka. WHO pokladá za dostatočný príjem látky v množstve 2 – 3 mg · kg⁻¹ pre dospelých a 0,5 – 0,8 mg · kg⁻¹ pre deti na deň. Prírodný obsah v pôde sa pohybuje od 20 do 30 mg · kg⁻¹.

Zinok

Zinok je kovový chalkofilný prvok, v prírodných podmienkach sa vyskytuje v oxidačnom stupni Zn^{2+} . V hydrotermálnych ložiskách sa Zn spája s Pb, tvoria spoločné ložiská. Jedinou primárnou rudou zinku je sfalerit (ZnS). Zinok v porovnaní s inými ťažkými kovmi sa považuje za relatívne ľahko rozpustný. Rozpúšťanie minerálov Zn počas zvetrávania produkuje mobilný katión Zn^{2+} , osobitne v kyslom prostredí, ktorý sa považuje za najbežnejšiu a najmobilnejšiu formu zinku v pôdach. Často sa vyskytuje v asociácii s hydroxidmi Fe a Al a ílovými minerálmi (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). V prítomnosti organickej hmoty sa v životnom prostredí formujú rozpustné komplexy a cheláty so Zn a zvyšujú jeho mobilitu. Komplexy ZnSO_4^0 a ZnHPO_4^0 môžu výrazne prispieť k celkovému obsahu zinku v roztoku (Alloway, 1995). V prírodných vodách sa zinok vyskytuje najmä vo forme jednoduchého katiónu Zn^{2+} , resp. vo forme komplexných iónov $[\text{ZnOH}]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ alebo $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (Pitter, 1999). V priemyselných odpadových vodách môže byť zinok prítomný aj vo forme kyano-komplexov a aminokomplexov. Extrémne vysoký obsah zinku je typický pre kyslé vody z rudných baní. Obsah zinku je z hygienického hľadiska málo škodlivý (Pitter, 1999; Rapant et al., 1996).

Produkcia zinku je dominantne založená na spracovaní sulfidických rúd (priemyselné praženie rúd). Iný spôsob izolácie zinku predstavujú elektrolytické metódy. Rozpúšťaním surového ZnO v kyseline sírovej vzniká roztok síranu zinočnatého ZnSO_4 . Častou prímiesou je kadmium, ktoré sa vyvráža vo forme síranu Cd ako prímies v zinkovom prachu. Na elektrolyzu roztoku ZnSO_4 sa používajú hliníkové katódy a Pb-Ag anódy. Na hliníkovej katóde sa potom vylučuje čistý zinok. Veľmi čistý Zn sa môže získať pri rafinácii surového zinku. Kryštály môžu dosahovať čistotu až 99,999 9 % (<http://www.webelements.com/zinc/>). Použitie zinku vzhľadom na jeho vlastnosti sa viaže na metalurgický a zlievarenský priemysel – pozinkovanie plechov, galvanizácia, výroba tenkostenných odliatok, pri výrobe nekorozičných zliatin, mosadzí, ako aj pri výrobe náterových materiálov, röntgenových tienidiel, na impregnáciu dreva a v medicíne pri príprave zásypových materiálov (Reimann a de Caritat, 1998).

Dôležitým zdrojom znečistenia zinkom je spaľovanie uhlia a iných fosílnych palív, hutníctvo neželezných kovov a aktivity spojené s banskou ťažbou kovových rúd, poľnohospodárske využitie odpadových kalov a kompostových materiálov, aplikácia umelých hnojív a pesticídov. Pri flotácii rozdrvenej rudy môže zinok kontaminovať odpadovú vodu. Pri hutníckom spracovaní dochádza k silným emisiám Zn do ovzdušia (Alloway, 1995).

Zinok je veľmi dôležitý mikroelement, v nadbytku však môže byť toxický. Je súčasťou mnohých enzýmov (dehydrogenáz, karboxypeptidáz). Bežný je zvýšený obsah v pôdach mestských aglomerácií. Spolu s Cu, Ni a Cr spočíva nebezpečnosť zinku v jeho fytotoxicite – pri vysokom obsahu v pôde môže znižovať pôdnu úrodnosť (Tölgýessy et al., 1989). Pri profesionálnej expozícii jemného prachu kovového Zn a ZnO dochádza k tzv. „horúčke zlievačov“. Pri expozícii ZnCl_2 môže vzniknúť ťažké poškodenie pľúc (Bencko et al., 1995).

IARC klasifikuje zinok ako karcinogén kategórie 2B – možné karcinogény. DHHS a US EPA klasifikujú zinok ako karcinogén pre zdravie človeka. US EPA odporúča limitnú hodnotu zinku v pitnej vode 5 mg · l⁻¹ (US EPA, 2003).

Antimón

Antimón je striebrobiely krehký kov. Je to prirodzene sa vyskytujúci chalkofilný prvok, geochemicky veľmi príbuzný s arzénom a bizmutom. Najbežnejší oxidačný stav v zlúčeninách v prírodnom prostredí je +5, +3 a -3 (vystupuje najmä ako Sb^{3+} , zriedkavejšie Sb^{5+}). Antimón vystupuje najmä v jednoduchých sulfidoch – primárny minerál antimonit (Sb_2S_3) – spolu s ďalšími sulfosolami antimónu [bournonit $\text{PbCu}(\text{Sb,As})\text{S}_3$, boulangerit $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$, zinkenit PbSb_2S_4 , pyrargyrit Ag_3SbS_3 , tetraedrit Cu_3SbS_3 , jamensonit $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$]. Vyššia koncentrácia antimónu prírodného charakteru zväčša súvisí so sulfidickými zrudneniami, kde Sb môže vystupovať vo forme vlastných minerálov alebo ako prímies v galenite (PbS), sfalerite (ZnS) a pyrite (FeS_2) (Reimann a de Caritat, 1998). Antimón sa v pôde môže vyskytovať v rozpustených

formách – ako antimoničnan – alebo v komplexoch s organickými kyselinami. Jeho mobilitu kontroluje tvorba chelátových komplexov (Kabata-Pendias a Pendias, 1992; Čurlík a Šefčík, 1999). Antimón môže byť sorbovaný ílovými minerálmi, aktívnymi formami oxidov a hydroxidov Fe a Al a organickou hmotou. V prírodných vodách sa antimón vyskytuje najmä vo forme Sb^{5+} (menej ako Sb^{3+}) (Fergusson, 1990). Vytvára komplexy, z ktorých sú stabilné najmä komplexy s OH^- , CO_3^{2-} a $C_2O_4^{2-}$ (Rapant et al., 1996). Rozpustné ióny Sb majú tendenciu dobrej mobility vo vode, kým menej rozpustné formy sa adsorbujú na ílovité a pôdne častice. Antimón sa môže vylúhovať z prostredia a čistiarenských kalov do spodnej vody, povrchovej vody a sedimentov.

Najdôležitejšia ruda Sb je antimonit, ale dôležitým industriálnym zdrojom Sb sú komplexné rudy obsahujúce Pb, Cu, Ag a Hg. Stredne kvalitné rudy (Sb 25 – 40 %) sa tavia vo vysokých peciach. Najkvalitnejšie rudy (obsahujúce 40 – 60 % Sb) sa skvapaľujú v redukčných podmienkach na vznikajúci Sb_2S_3 , ktorý sa ďalej spracúva so železom (železným šrotom) za vzniku rýdzej formy Sb (Greenwood a Earnshaw, 1993). Antimón sa používa ako prísada do viacerých zliatin, z ktorých najznámejšie sú tvrdé olovo (prídavok Sb 1 – 20 % značne zvyšuje tvrdosť a mechanickú odolnosť olova) a písmovina. Dôležité využitie má v elektronickom priemysle – výroba polovodičov. Sb sa používa aj na výrobu ohňovzdorných komponentov a textílií, farieb, keramiky, skla a keramických glazúr (Reimann a de Caritat, 1998). Antimón sa do životného prostredia dostáva z prírodných a antropogénnych zdrojov. Prírodné zdroje zahŕňajú najmä vstupy z atmosféry (materiál vzdušných prúdov, vulkanické emisie, morský sprej, produkty požiarov a biologické emisie) a vstupy zo zvetrávania geologického materiálu. Medzi najdôležitejšie antropogénne zdroje patrí banská a úpravnícka činnosť, produkcia odpadu a skládkovanie, exhaláty pri spaľovaní fosílnych palív a poľnohospodárske vstupy (Fergusson, 1990).

Antimón je neesenciálny prvok pre rastliny a živočíchy (WHO, 2003). Napriek značnej toxicite je výskyt priemyselných otráv zriedkavý. Akútne (krátkodobé) expozície inhalovaním sa prejavujú u ľudí najmä poškodením kože a očí (poškodenie očných spojiviek), orálna expozícia vyvoláva gastrointestinálne efekty (ATSDR, 1992). Akútne antimónové otravy sa môžu prejavovať zvracaním, hnačkami a zriedka sa končia smrťou, sú však veľmi zriedkavým javom (WHO, 2003). Chronická expozícia antimónom sa prejavuje najmä respiračnými problémami (zápal pľúc, chronická bronchitída), kardiovaskulárnymi problémami (zvýšený krvný tlak, zmenené hodnoty EKG, poškodenie srdcového svalu) a gastrointestinálnymi poruchami (poruchy tráviaceho traktu). Pri štúdiách na zvieratách (potkanoch) bola opísaná rakovina pľúc spôsobená inhaláciou trioxidu antimónu Sb_2O_3 (WHO, 2003). Z hľadiska toxicity antimónu je veľmi dôležitá skutočnosť, že expozícia antimónom je v praxi často kombinovaná s expozíciou As, Pb, Si a podobne. Vážnym problémom je najmä toxikologická podobnosť Sb a As (Bencko et al., 1995).

Kobalt

Kobalt je krehký tvrdý vodivý kov s magnetickými vlastnosťami podobnými železu. Je to typicky siderofilný kov, ktorý je stálym sprievodcom Fe a Ni, a má podobné litofilné a chalkofilné vlastnosti ako Ni. Pri procesoch zvetrávania sa hlavná časť Co, ktorá sa dostane do pohybu, prenáša do sedimentačných zberných oblastí a stáva sa zložkou sedimentárnych hornín (Polanski a Smulikowski, 1978; Reimann a de Caritat, 1998).

Kobalt je zväčša obsiahnutý v rôznych Fe-mineráloch. V prírode sa kobalt vyskytuje v oxidačných stavoch +2 a +3 a možné je formovanie komplexu $Co(OH)^{3-}$ (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Dôležitým zdrojom Co v pôdach je najmä materský horninový substrát so zvýšeným obsahom Co a aplikácia solí Co, resp. vybraných fosforečných umelých hnojív do pôd s úmyslom nahradiť deficit Co v pôde (Alloway, 1995). V alkalickom prostredí je nemobilný. Na druhej strane, v kyslých podmienkach oxidy, hydroxidy a karbonáty Co sa ľahko rozpúšťajú, čo má význam z environmentálneho hľadiska (Čurlík a Šefčík, 1999). Organicky sa viaže v kaloch z biologického čistenia odpadovej vody ako vitamín B12. V prevažnej väčšine sladkovodných tokov je < 2 % kobaltu prítomného v rozpustenej forme. V znečistenej vode sa tvoria rozpustné organické komplexy kobaltu, ktoré sa vyskytujú vo väčšej miere. Kobalt je mobilný v prítomnosti chelátových komplexov vznikajúcich mikrobiálnymi procesmi vo vode alebo v prípade zvýšenej koncentrácie chlóru (ATSDR, 1992).

Rudy obsahujúce kobalt nie sú zriedkavé, ale mnohé z nich nie sú ekonomicky využiteľné. Predstavujú ich najmä sulfidy linnaeit Co_3S_4 , kobaltit $CoAsS$ a smaltit $CoAs_2$. Priemyselne sa však kobalt získava ako vedľajší produkt pri výrobe Cu, Ni a Pb. Najvýznamnejšie použitie kobaltu sa viaže na výrobu zliatin s Fe, Ni a inými kovmi (zliatiny pre letecký priemysel), na výrobu magnetických a nehrdzavejúcich ocelí a na elektropokovovanie materiálov. Zlúčeniny kobaltu sa používajú ako farbivá a pigmenty. ^{60}Co ako syntetický izotop je dôležitý zdroj žiarenia β , široko sa používa ako stopovač a rádioterapeutické činidlo (Reimann a de Caritat, 1998).

Kobalt je esenciálny prvok pre ľudí ako súčasť vitamínu B12. Chemická expozícia vysokou úrovňou Co cestou potravy vyúsťuje do kardiovaskulárnych problémov u ľudí s takými efektmi, ako je kardiogenický šok, sínusová tachykardia, zlyhanie ľavej srdcovej komory a zväčšenie srdca. Akútna (krátkodobá) inhalačná expozícia vysokou úrovňou obsahu Co u ľudí a zvierat má za následok negatívne respiračné efekty ako významné zníženie ventilačnej funkcie pľúc, hromadenie krvi v žilách (venostáza), edémy a hemoragiu (krvácanie) pľúc. Respiračné efekty sú hlavným efektom aj pri chronickej (dlhodobej) expozícii inhalácie Co – respiračné dráždenie, astma, zápal pľúc, sipot a fibróza (rozmnoženie kolagénového väziva v tkanive). U ľudí boli opísané aj srdcové efekty, hromadenie krvi v pečeni a v obličkách, ako aj imunologické efekty (ATSDR, 1992; <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cobalt.html>).

Bárium

Bárium je mäkký reaktívny kov, ktorý patrí medzi kovy alkalických zemín. Vzhľadom na svoju vysokú reaktivitu sa v prírodnom prostredí vyskytuje len vo forme zlúčenín bária a v nich vystupuje iba v mocenstve Ba^{2+} . V magmatických horninách sprevádza draslík a spolu s ním sa hromadí v kyslých a silne draselných horninách (Reimann a de Caritat, 1998). Veľká časť Ba prechádza do hydrotermálnych roztokov, kde má dobré podmienky na vylučovanie vo vyššej koncentrácii. Najdôležitejšia minerálna fáza bária, ktorý sa tvorí v hydrotermálnom prostredí, je ťažko rozpustný barit ($BaSO_4$). Často je spolu s fluoritom súčasťou žíl sulfidických rúd. Žilné alebo metasomatické ložiská baritu predstavujú najdôležitejšiu koncentráciu Ba v zemskej kôre. V pôde a vode sa Ba vyskytuje ako jednoduchý kation Ba^{2+} alebo ako komplex s uhličitanmi a síranmi. Mobilita Ba v pôde a vo vode je silne obmedzená pre veľmi malú rozpustnosť $BaSO_4$ (Rapant et al., 1996). Pri pH vyššom ako 10 je prevládajúcou formou výskytu bária $BaCO_3^0$. Sorpcia bária prebieha najúčinnejšie pri neutrálnych podmienkach a prudko sa znižuje s poklesom pH. Táto skutočnosť má veľký environmentálny význam pri acidifikácii prírodnej vody a pôdy a následnej mobilizácii bária (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Antropogénne zdroje bária sú veľmi zriedkavé (napr. havárie na vrtných súpravách, ktoré používajú barytový výplach).

Elementárne bárium sa priemyselne vyrába elektrolýzou taveniny chloridu bárnateho. Zlúčeniny bária sa využívajú pri výrobe pyrotechnických produktov, v špeciálnych aplikáciách sklárskeho priemyslu (katódové trubice na výrobu obrazoviek farebných televíznych prijímačov), vo vrtnej mechanike na výplachy vrtov a v gumárskom priemysle. V analytickej chémii sa využíva nízka rozpustnosť síranu bárnateho na gravimetrické stanovenie obsahu síranov vo vzorke. Síran bárnatý je aj zložkou omietok, ktorými sú pokryté múry röntgenových ordinácií. Tým sa zabraňuje nechcenému ožiareniu lekárskeho personálu (<http://www.webelements.com/barium/>).

O toxických účinkoch bária existuje pomerne málo informácií. Už malé množstvo Ba sa pokladá za škodlivé. Môže spôsobovať gastrointestinálne poruchy. Deficit Ba v strave môže spôsobovať potlačenie rastu. Patrí medzi látky stimulujúce svalovú a srdcovú činnosť (ATSDR, 2007b). *Department of Health and Human Services* (DHHS) a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) neklasifikujú bárium pre jeho potenciálnu karcinogenitu, podobne US EPA neklasifikuje bárium ako karcinogén pre zdravie človeka v prípade ingescie. US EPA stanovila limit obsahu bária v pitnej vode na 2,0 mg · l⁻¹.

Berýlium

Berýlium je tvrdý krehký a pomerne ťažko tavitelný kov. Je definovaný ako inkompatibilný prvok, to znamená, že Be sa hromadí v zvyškových taveninách magmatickej diferenciacie a rozptyluje sa v horninotvorných mineráloch (najmä v muskovite, plagioklasoch a biotite), kde čiastočne nahrádza Al v mriežke týchto minerálov. Jeho hlavná časť sa nachádza v pegmatitoch, v ktorých sú bežné vlastné minerály – najmä beryl Be₃Al₂(SiO₃)₆ (Polanski a Smulikowski, 1978). Je známe veľké množstvo minerálov, v ktorých je prítomné berýlium, ale najznámejšie sú drahé kamene smaragd a akvamarín, prípadne minerálne fázy chryzoberyl a fenakit (Reimann a de Caritat, 1998). V prírodnom prostredí má berýlium ohraničenú mobilitu. Pri procese zvetrávania prechádza do roztokov berýlium, ktoré je rozptýlené v horninotvorných mineráloch, ale ióny Be sa rýchlo zachytávajú produktmi zvetrávania, najmä ílovými minerálmi. Be je v pôdach relatívne málo pohyblivé, pretože tvorí zrazeniny s hydratovanými oxidmi Fe a Al. Berýlium sa vyskytuje najčastejšie ako jednoduchý kation (Be²⁺) alebo vo forme komplexných zlúčenín. V alkalických pôdach tvorí Be komplexné anióny Be(OH)CO₃ – alebo Be(CO₃)₂²⁻ (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Je známe, že Be sa prednostne viaže na organické látky, a preto sa môže relatívne obohacovať v humusových horizontoch pôd. Hoci sa považuje za prvok pomerne málo pohyblivý v pôdach, jeho rozpustné soli ako BeCl₂ a BeSO₄ môžu byť pohyblivé, a preto toxické pre rastliny.

Kovové berýlium sa priemyselne vyrába elektrolýzou zmesi roztaveného chloridu berylnateho a sodného na ortuťovej katóde v ochranej atmosfére plynného argónu. Berýlium má dôležité uplatnenie pri výrobe zliatin. Zliatiny Be s meďou sú užitočné predovšetkým kvôli vysokej tvrdosti a zároveň elektrickej a tepelnej vodivosti (<http://www.webelements.com/beryllium/>).

Berýlium, a najmä jeho soli sú zo zdravotného hľadiska veľmi rizikové. Sú priamo toxické a potenciálne karcinogénne. Pri dlhodobom vdychovaní zvýšeného množstva aerosólu a mikroskopických častíc s obsahom berýlia vzniká pľúcna choroba – chronická berylióza. Zdravotné riziko pre organizmus predstavuje príjem berylnatých solí v potrave alebo pitnej vode. Zvýšený príjem solí berýlia dokázateľne spôsobuje riziko vzniku rakovinových ochorení (US EPA, 1998). Preto US EPA zaradila berýlium do skupiny B1 a klasifikuje ho ako potenciálny ľudský karcinogén (US EPA, 1999). Preto sa berýlium považuje za jeden z veľmi vážnych rizikových faktorov. Jeho výskyt v pitnej vode a potravinách sa neustále monitoruje, pričom povolené limity koncentrácie patria k najnižším z bežne sledovaných prvkov.

Molybdén

Molybdén je striebrobiely tvrdý, ťažko tavitelný kov. Je to výrazne chalkofilný prvok. V horninách zemskej kôry vystupuje prevažne v podobe minerálu molybdenitu (MoS₂). Iónový polomer Mo⁴⁺ je blízky polomeru Ti⁴⁺, a preto sú z horninotvorných minerálov na Mo najbohatšie oxidy Fe a Ti. Najvyššia koncentrácia Mo je v porfýrových ložiskách, často sa vyskytuje v rudách volfrámu a cínu. Pri nízkych hodnotách pH prostredia sa anión MoO₃³⁻ zlučuje so železom, pričom sa tvorí nerozpustný žltý prášok FeMoO₃·H₂O, alebo sa silne adsorbuje na hydroxid železitý [Fe(OH)₃]. Mo je teda v kyslých podmienkach relatívne nepohyblivý prvok. Na druhej strane, v alkalickom povrchovej vode molybdén dobre migruje, predovšetkým v podobe aniónov MoO₃³⁻ a MoO₄²⁻. V pôdach Mo vystupuje vo forme molybdénanových aniónov MoO₄²⁻, ktoré sú pohyblivé v neutrálnom a v alkalickom prostredí, a ako HMoO₄⁻, ktoré sa vyskytujú pri nižších hodnotách pH. Tieto aniónové formy Mo sa ľahko viažu organickými látkami, CaCO₃ a kationmi Pb²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ a Cu²⁺ (Čurlík a Šefčík, 1999).

Molybdén na technické použitie sa vyrába z oxidu molybdénového, ktorý sa získava z molybdenitu redukciami vodíkom ako feromolybdén alebo termitovým spôsobom ako molybdénový prach, ktorý sa spracúva práškovou metalurgiou. Kvôli vysokej teplote tavenia sú molybdénové drôty vhodné na výrobu odporov elektrických pecí a na nosiče, na ktorých sú zavesené volfrámové vlákna v žiarovkách. Zliatiny s veľkým obsahom molybdénu odolné proti kyseline chlorovodíkovej sa osvedčujú v chemickom priemysle. Najväčšie množstvo molybdénu sa spotrebúva v oceliarnstve na výrobu molybdénových ocelí, ktoré sú výborným materiálom na výrobu zbraní, vysokotlakových kotlov a rúr. Molybdén je zložkou nemagnetických ocelí na výrobu hodinových pier, britiev a žiletiek. Je najrozšírenejší spomedzi ťažkých kovov. Do prostredia sa dostáva z exhalčných zdrojov, ale najmä výfukovými plynmi zo spaľovacích motorov, z farieb a akumulátorov.

Kyanidy

Kyanid (CN) sa vyskytuje spoločne s inými chemickými látkami vo forme rozličných zlúčenín. Jednoduché zlúčeniny kyanidu sú napr. kyanovodík (HCN), kyanid sodný (NaCN) a kyanid draselný (KCN). Kyanidy môžu produkovať aj baktérie, huby a riasy, a preto sa môžu vyskytovať v mnohých rastlinných jedlách (mandle, fazuľa, sója, špenát, bambusové výhonky atď.). Kyanovodík je bezfarebný plyn s výrazným horkým mandľovým zápachom. Kyanid sodný a kyanid draselný sú biele látky s horkým mandľovým zápachom. Kyanidy a kyanovodík sa využívajú v metalurgii, pri elektrochemickom pokovovaní, produkcii organických chemikálií, výrobe fotografií, plastov (syntetické vlákna, nylon) a pri niektorých spôsoboch spracovania nerastných surovín (najmä zlata a striebra). Za množstvo kyanidov v životnom prostredí sú zodpovedné antropogénne zdroje. Za zdroje kyanidov môžeme považovať výfukové plyny, spaľovanie biomasy, cigaretový dym, úniky vznikajúce pri výrobe a spracovaní železa, ocele a iných kovov a pri výrobe organických chemikálií. Kyanidy sa používali aj ako insekticídy a fungicídy (*U.S. Department of Health and Human Services, 2006*).

Vo vzduchu je kyanid prítomný najmä vo forme kyanovodíka. Počas rozpadu kyanovodíka v atmosfére je 1 – 5 rokov. Obsah kyanidov v neznečistenom ovzduší sa pohybuje okolo 0,166 ppm. Prevažná časť kyanidov v povrchovej vode je vo forme kyanovodíka. Obsah kyanidov vo verejných vodovodoch používajúcich podzemnú vodu nesmie prekročiť hodnotu 0,2 mg . l⁻¹. Stredná (medián) a najvyššia nameraná hodnota kyanidov v povrchových pôdach odobraných na skládkach nebezpečného odpadu bola 4,02, resp. 1 017 mg . kg⁻¹. V podpovrchových vzorkách pôdy bola stredná (medián) a najvyššia nameraná hodnota kyanidov 15,4, resp. 813 mg . kg⁻¹ (ATSDR, 2006).

Kyanidy sú v pôdach značne mobilné. Neviažu sa na častice pôdneho substrátu, a preto sa môžu vylúhovať do podzemných vôd. Veľmi nebezpečná situácia nastáva, ak sú kyanidy vystavené pôsobeniu kyselín (všeobecne v prípade nízkych hodnôt pH prostredia). Vtedy dochádza k vzniku a úniku prudko jedovatého plynu kyanovodíka (www.irz.cz). V podpovrchových zónach pôdy sa môže kyanid pri nízkej koncentrácii biologicky degradovať v aeróbnych aj anaeróbnych podmienkach. Vysoká koncentrácia kyanidu je toxická pre pôdne mikroorganizmy a cez pôdnu zložku sa dostáva aj do podzemných vôd (U.S. Department of Health and Human Services, 2006).

Kyanidy sú vysoko toxické pre ryby a ostatné vodné organizmy. Pri vysokej koncentrácii sú kyanidy toxické pre rozličné pôdne mikroorganizmy aj pre ostatné formy života. Kyanidové plyny a soli sa rýchlo absorbujú cestou inhalácie alebo požitím. Menej rýchlo sa adsorbujú cez kožu. Absorbovaný kyanid sa následne rýchlo distribuuje do celého tela (U.S. Department of Health and Human Services, 2006). Smrteľná dávka kyanidu draselného pre človeka je 200 mg. Otrava sa začína prejavovať najprv v tkanivách s najväčšími nárokmi na kyslík. Najcitlivejšie je nervové tkanivo – prvými príznakmi pri otrave kyanidmi sú únava, bolesti hlavy, hučanie v ušiach a nevoľnosť. Smrť nastáva ako dôsledok nedostatku kyslíka v životne dôležitých centrách v predĺženej mieche (www.irz.cz). Normálny obsah kyanidov v krvnej plazme ľudí sa môže pohybovať od 0 do 14 µg . dl⁻¹.

3.1.2. ORGANICKÉ LÁTKY

V horninovom prostredí, vo vode aj vzduchu sa nachádzajú organické látky, ktoré sú ich prirodzenou súčasťou, ako aj tie, ktorých prítomnosť je podmienená ich antropogénnym prínosom do prostredia. V sanačnej praxi (napr. pri voľbe vhodnej sanačnej metódy) zohrávajú veľmi dôležitú úlohu rôzne vlastnosti organických látok súvisiace s ich mobilitou v životnom prostredí, najmä prchavosť a rozpustnosť, oxidačno-redukčné a sorpčné vlastnosti, možnosť biodegradácie a biotransformácie. Veľmi dôležitou vlastnosťou látok z hľadiska ich osudu v životnom prostredí je hodnota adsorpčného (distribučného) koeficientu vyjadrujúca podiel danej látky vo vodnej a pevnej fáze.

Rozpustnosť vo vode umožňuje odhadnúť chemickú mobilitu, stabilitu (resp. rozklad), akumuláciu, bioakumuláciu a sorpciu (Pitter, 1999). Rozpustnosť vo vode ovplyvňuje pohyblivosť daného kontaminantu v prostredí, ale môže ovplyvňovať aj ďalšie degradačné alebo transformačné procesy, ako sú hydrolyza, fotolýza a biodegradácia. Dôležitými faktormi, ktoré ovplyvňujú rozpustnosť, je teplota a hodnota pH.

Prchavosť (volatilizácia) sa vyjadruje tlakom nasýtených pár. Prchavé organické látky majú vysoký parciálny tlak pár. Ľahký prechod týchto zlúčenín z kvapalnej fázy do plynnej charakterizuje hodnota Henryho konštanty, ktorá vyjadruje pomer medzi parciálnym tlakom pár látky a aktuálnou koncentráciou rozpustenej látky vo vode. Tento pomer sa označuje aj ako rozdeľovací koeficient vzduch – voda. Čím je konštantu pri určitej teplote vyššia, tým väčšia je tendencia zlúčeniny prechádzať z kvapalnej fázy (z roztoku) do plynnej (Hrnčiar, 1982). V sanačnej praxi to napr. znamená, že kontaminant s vysokou hodnotou Henryho konštanty a súčasne aj s vysokým tlakom pár môže byť dobre striповateľný a vákuovo extrahovateľný z prostredia.

Vzhľadom na rôznorodosť organických látok v životnom prostredí je ich detailná a kompletná identifikácia, resp. analýza veľmi obťažná a nákladná. V praxi sa stanovujú len najbežnejšie organické látky s toxickými účinkami alebo vybrané organické látky v súlade s ich predpokladanou prítomnosťou v prostredí (napr. podľa typu antropogénnej činnosti v oblasti). Rozšírené sú nepriame stanovenia organických látok, ktoré charakterizujú celkovú koncentráciu organických látok alebo skupiny významných kontaminantov. Bežne sa využívajú najmä nasledujúce **nepriame stanovenia organických látok** (Pitter, 1999):

- chemická spotreba kyslíka (CHSK) manganistanom alebo dichrómanom draselným,
- biologická spotreba kyslíka (BSK),
- celkové organicky viazané halogény/chlór,
- extrahovateľné organicky viazané halogény/chlór (EOX),
- absorbovateľné organicky viazané halogény/chlór (AOX),
- celkový obsah organického uhlíka (TOC),
- suma polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU) a iné.

V prípade prekročenia niektorého z týchto súhrnných skupinových ukazovateľov by sa malo pokračovať v podrobnom stanovení jednotlivých organických látok, ktoré sú súčasťou príslušnej skupiny. V tab. 3.1.1 sú uvedené základné charakteristiky vybraných organických znečisťujúcich látok.

Tab. 3.1.1. Základná charakteristika vybraných organických znečisťujúcich látok (Montgomery, 1991).

Znečisťujúca látka	Hustota	Bod varu (°C)	Rozpustnosť vo vode (mg · l ⁻¹)	Tlak pár (mm Hg) pri 25 °C	Henryho konštanta pri 25 °C (atm · m ³ · mol ⁻¹)
benzén	0,877	80,1	1 780	76	5,48 · 10 ⁻³
toluén	0,867	110,6	515	22	6,74 · 10 ⁻³
o-xylén	0,88	144,4	152	6,6	5,35 · 10 ⁻³
n-pentán	0,626	36,1	39,5	426	1,255
1,1-DCA	1,176	57,3	5 500	234	5,45 · 10 ⁻³
1,2-DCA	1,235	83,5	8 690	64	1,31 · 10 ⁻³
1,2-DCE	1,257	47,5	6 260	265	5,32 · 10 ⁻³
PCE	1,623	121,2	150	14	1,16 · 10 ⁻²
TCE	1,464	87,2	1 100	57,8	9,9 · 10 ⁻³
dodekán	0,749	216,3	3,4 · 10 ⁻³	0,3	2,4 · 10 ⁻²
naftalén	1,162	217,9	30	5,4 · 10 ⁻²	7,34 · 10 ⁻⁴
benzo(a)pyrén	1,351	495	3,8 · 10 ⁻³	2,4 – 5,6 · 10 ⁻⁹	< 2,4 · 10 ⁻⁶
fenol	1,058	181,7	93 000	0,2	3,97 · 10 ⁻⁷
PCB 1221	1,15	275 – 320	0,59	6,7 · 10 ⁻³	3,24 · 10 ⁻⁴

V ďalšej časti je pozornosť venovaná typickým organickým látkam znečisťujúcim životné prostredie, ku ktorým patria:

- nehalogénované (monocyklické a polycyklické) aromatické uhľovodíky,
- fenoly,
- pesticídy,
- chlórované alifatické uhľovodíky,
- polychlórované bifenyly (PCB),
- ostatné perzistentné organické látky.

3.1.2.1. AROMATICKÉ UHLĽOVODÍKY (NEHALOGÉNOVANÉ)

Za aromatické látky považujeme látky obsahujúce šesťčlenný kruh s konjugovanými dvojitémi väzbami. Vzhľadom na svoju štruktúru majú špecifické chemické vlastnosti – hovoríme o aromatickom charaktere. Základným predstaviteľom aromatických uhľovodíkov je benzén (Hrnčiar, 1982).

Podľa počtu a usporiadania benzénových jadier rozdeľujeme aromatické uhľovodíky (arény) na:

- monocyklické: benzén a zlúčeniny odvodené nahradením jedného alebo viacerých atómov vodíka alkylovou skupinou alebo inou charakteristickou skupinou;
- polycyklické:
 - arény s izolovanými aromatickými kruhmi,
 - arény s kondenzovanými aromatickými kruhmi.

Uhlíkovodíky s benzénovým jadrom sú buď kvapaliny, alebo tuhé látky, bezfarebné alebo s typickou vôňou. Sú nepolárne a nerozpustné vo vode, veľmi dobre sa rozpúšťajú v organických rozpúšťadlách ako acetón, éter a iné. Kvapalné arény sú prchavé a dobre rozpúšťajú tuky, oleje a vosky, ako aj ostatné uhľovodíky s bodom varu do 170 °C. Našli široké uplatnenie ako riedidlá farieb, plastických hmôt, lakov a kaučuku (Hrnčiar, 1982).

Z toxikologického hľadiska ide o skupinu látok, ktoré ťažko poškodzujú ľudské zdravie. Pary prchavých arénov sú výbušné. Inhalácia vedie k závratom a strate vedomia, pri vyššej koncentrácii nastávajú smrteľné otravy. Mnohé aromatické uhľovodíky sú karcinogénne a teratogénne.

Hlavným zdrojom aromatických uhľovodíkov je čiernouhoľný decht, ktorý vzniká ako vedľajší produkt pri karbonizácii čierneho uhlia v koksárňach a plynárňach. Benzén, toluén, etylbenzén a styrén sa získavajú destiláciou čiernouhoľného dechtu ako zmes uhľovodíkov – tzv. ľahký olej – pri teplote do 170 °C.

3.1.2.1.1. MONOCYKICKÉ AROMATICKÉ UHLĽOVODÍKY (NEHALOGÉNOVANÉ)

Do tejto skupiny patria zlúčeniny odvodené od benzénu. Substitúciou vodíkových atómov vznikajú chlórbenzény, nitrobenzény, etylbenzén a ďalšie. Všetky tieto zlúčeniny sú veľmi prchavé. Monocyklické aromatické uhľovodíky, ktoré sú nepolárne alebo nerozpustné vo vode, majú zväčša schopnosť vysokej sorpcie na organickej zložke horninového prostredia alebo kalu. Vo všeobecnosti odolávajú oxidácii (Hrnčiar, 1982).

Benzén C₆H₆

Benzén je bezfarebná horľavá jedovatá zapáchajúca kvapalina s teplotou varu 80 °C. Jeho pary sú na vzduchu výbušné. Patrí medzi základné suroviny chemického priemyslu. Používa sa najmä na výrobu rozpúšťadiel, ale aj pri výrobe farbív, liečiv, plastov, výbušnín a pesticídov. Benzén sa do životného prostredia dostáva z viacerých zdrojov. Z prírodných zdrojov sú to emisie zo sopečnej činnosti, lesných požiarov a dopravy. Z priemyselných zdrojov je to v prvom rade únik emisií z čistiarní odpadových vôd (ČOV) do ovzdušia (Pitter, 1999).

Do organizmu sa dostáva inhaláciou, konzumáciou kontaminovanej pitnej vody a z pôdy prostredníctvom potravy. Benzén má nepriaznivé účinky na ľudský organizmus, je mutagénny. V organizme sa oxiduje na reaktívne epoxidy, ktoré majú karcinogénne vlastnosti a schopnosť reagovať s DNA. Benzén je, podobne ako väčšina ostatných benzenoidných uhľovodíkov, jedovatý. Akútna otrava nastáva pri koncentrácii 10 mg · l⁻¹ vzduchu. Medzi prejavy akútnej otravy benzénom patria závraty, zvracanie, triaška, prípadne až bezvedomie. Pri požití extrémne vysokých, hoci aj jednorazových dávok benzénu môže nastať smrť. Pri chronickej otrave nastáva masívne poškodenie obličiek, pečene a kostnej drene a vzniká porucha krvotvorby (rapídne klesá produkcia červených krviniek). Benzén zaradujeme medzi karcinogény. Spôsobuje najmä leukémiu (Pitter, 1999).

IARC klasifikuje benzén pre zdravie človeka ako karcinogén skupiny A. US EPA zaradila benzén do skupiny A ako karcinogén pre ľudí s dostatočným stupňom dôkazu.

Toluén C₆H₅CH₃

Toluén je bezfarebná, zdraviu škodlivá kvapalina. So vzduchom tvorí výbušnú zmes. Je reaktívnejší ako benzén (Hrnčiar, 1982). Význam získal až v druhej polovici devätnásteho storočia po objave trinitrotoluénu TNT (nitraciou toluénu koncentrovanou HNO₃ vzniká trinitrotoluén, ktorý slúži ako priemyselná výbušnina). Toluén dobre rozpúšťa syntetické farby, laky a lepidlá. Je hlavnou zložkou široko používaného riedidla S6005. Používa sa aj na výrobu plastov a umelého sladidla sacharínu a kyseliny benzoovej, ktorá sa využíva ako konzervant v potravinárstve.

Toluén má oktanové číslo 120, preto sa používal ako aditívum do vysokooktanových benzínov. Dnes sa znižuje obsah arómatov v benzínoch, pretože pri ich spaľovaní vzniká nadmerné množstvo karcinogénnych produktov, ako sú polycyklické arómaty.

Toluén nepretrváva v zložkách životného prostredia dlhý čas a neakumuluje sa v telách živočíchov. Do organizmu sa dostáva dýchacím traktom s exhalátmi z dopravy, inhaláciou kontaminovaného vzduchu v pracovnom prostredí, používaním výrobkov s obsahom toluénu aj resorpciou cez pokožku a konzumáciou kontaminovanej pitnej vody.

Časť sa vylúči dýchaním, čo spôsobuje charakteristický zápach narkomanov. Zvyšok sa detoxikuje oxidáciou pomocou cytochrómu P-450 na benzylalkohol. Vylučuje sa močom, malá časť však zoxiduje na veľmi reaktívne epoxidy. Väčšina týchto peroxidov sa zlikviduje redukciami glutationom, ale časť alkyluje membrány, nukleové kyseliny a iné bunkové štruktúry, čím sa toluén stáva mutagénnym. Expozícia toluénom spôsobuje nevoľnosť, únavu a bolesti hlavy. Dlhodobo vznikajú psychózy a poškodenia obličiek a pečene. Je návykový, pri vdychovaní poškodzuje dýchacie cesty a centrálnu nervovú sústavu. US EPA nezaraďuje toluén ako látku s karcinogénnymi účinkami na človeka.

Xylény (dimetylbenzény)

Xylény (o-, m-, p-polohové izoméry) sú bezfarebné nestále horľavé kvapalné chemické látky, známe pod názvom dimetylbenzény. Komerčný technický produkt je „zmes xylénov“, ktorá obsahuje približne 40 % m-xylénu, 20 % o-xylénu a 20 % p-xylénu (Hrnčiar, 1982).

Používajú sa pri syntézach v chemickom priemysle, ako rozpúšťač v kožiarskom priemysle a v priemysle farieb, lakov a fermeží a na riedenie čistiarenských prostriedkov. Vyrábajú sa z nich syntetické vlákna a aromatické dikarboxylové kyseliny. Xylény v ovzduší podliehajú fotodegradácii. V oblastiach priemyselnej výroby sa nachádzajú aj v pitnej vode.

Xylény sa do organizmu dostávajú najmä inhaláciou a dermálnou cestou a akumulujú sa v tkanivách, najmä tukových. Približne 90 % xylénu cirkuluje v krvi a viaže sa na bielkoviny. Výsledky dlhodobých testov na potkanoch inhalačnou cestou potvrdili zníženie telesnej hmotnosti, hyperaktivitu a poškodenie kostného tkaniva. Výsledky krátkodobých testov inhalačnou cestou na myšiach potvrdili poškodenie pečene, obličiek a tkanív. Testy na experimentálnych zvieratách nedokázali s určitosťou tvorbu nádorov. US EPA zaraďuje xylény do skupiny D – látky nemajú karcinogénne účinky na človeka.

Styrén (fenyletylén, vinylbenzén)

Styrén je bezfarebná až žltkastá kvapalina s prenikavo sladkým zápachom (Hrnčiar, 1982). Pri bežnej teplote tvorí pôsobením svetla rôsol. Kvapalina a jej výpary sú dráždivé, výbušné a horľavé. Používa sa ako surovina na výrobu polystyrénu a farbív, plastov a syntetického kaučuku v gumárenskom priemysle.

Látka je škodlivá, nebezpečná pre vodné organizmy. Ak prenikne do pôdy a vody vo väčšom množstve, môže ohroziť zdroje pitnej vody. Je dobre biodegradovateľná – 80 % za 20 dní. IARC hodnotí styren ako karcinogén skupiny 2B (pravdepodobne karcinogénny pre ľudí), podobne US EPA.

3.1.2.1.2. POLYCYKICKÉ AROMATICKÉ UHLĽOVODÍKY (PAU)

Polycyklické aromatické uhľovodíky patria v súčasnosti k najsledovanejším skupinám organických látok znečisťujúcich životné prostredie. Porušenie rovnováhy medzi prirodzeným vznikom a degradáciou týchto zlúčenín, ktoré je priamym dôsledkom rozsiahlej industrializácie, spôsobuje zvyšovanie hladiny PAU v jednotlivých zložkách životného prostredia.

Vďaka rýchlemu vývoju chromatografických a detekčných metód najmä v posledných rokoch možno identifikovať a kvantifikovať tieto zlúčeniny v rôznych matriciach. V súčasnosti sa sledujú profily PAU antropogénnych emisných zdrojov a v zložkách životného prostredia. Cieľom je získať poznatky o osude týchto látok v pôdnom a vodnom systéme a v atmosfére. PAU produkované biogénne, tepelne a antropogénnou činnosťou vo veľkých množstvách nás začínajú znepokojsť, pretože mnohé z nich sú toxické alebo majú mutagénne a karcinogénne účinky. *Environmental Protection Agency* (US EPA) ich uvádza na zozname prioritných znečisťujúcich látok, ktorých prítomnosť je potrebné monitorovať v zemských aj vodných zložkách životného prostredia.

PAU patria medzi najčastejšie sa vyskytujúce kontaminanty prostredia aj na Slovensku. Chemicky ide o uhľovodíky s dvomi a viacerými kondenzovanými benzénovými kruhmi v molekule (Hrnčiar, 1982). Preto sa označujú aj ako kondenzované polycyklické uhľovodíky. Existujú desiatky až stovky zlúčenín, ktoré prislúchajú k PAU. Celosvetový odhad je produkcia približne 300 tis. ton PAU ročne. Najväčší podiel (až 90 %) vzniká pri výrobe elektrickej energie spaľovaním uhlia. 10 % PAU vstupuje do pôdy priamo a 45 % vo zvyškoch rastlín. Príjem PAU rastlinami má nasledujúce poradie intenzity: listy stromov → obiloviny → zelenina alebo nadzemná časť rastlín → korene → plody. Podobné poradie je pôdny humus → machy → lišajníky.

EPA navrhla štandardne stanovovať nasledujúcich 16 rizikových PAU, ktoré najviac kontaminujú pôdu: 1. naftalén, 2. acetonafalén, 3. acenaftén, 4. fluorén, 5. fenantrén, 6. antracén, 7. fluorantén, 8. pyrén, 9. benzo(a)antracén, 10. chryzén, 11. benzo(b)fluorantén, 12. benzo(k)fluorantén, 13. benzo(a)pyrén, 14. dibenzo(a,h)antracén, 15. benzo(g,h,i)perylén, 16. indeno(1,2,3-c,d)pyrén.

Limitné hodnoty PAU v pôde sú všeobecne veľmi nízke, za hraničnú hodnotu znečistenia sumou PAU sa považuje $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Svojou toxicitou sa jednotlivé PAU značne líšia. Čiastočne tomu zodpovedajú aj limitné hodnoty pre jednotlivé PAU, ktoré sú rádovo v rozsahu od 0,05 do $1,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Fyzikálno-chemické vlastnosti PAU všeobecne podmieňujú molekulová hmotnosť. S jej rastom rastie bod topenia, bod varu a lipofilita, klesá rozpustnosť vo vode a tenzia pár. Lipofilita PAU je vyjadrená pomocou rozdeľovacieho koeficienta K_{ow} . Koeficient rastie so vzrastajúcou molekulovou hmotnosťou. Udáva afinitu PAU k lipidovej alebo vodnej fáze a vyjadruje mieru bioakumulácie v organizme alebo prostredí. Stanovuje sa v štandardnom systéme 1-oktanol/voda. Hodnota distribučného koeficientu K_{oc} vyjadruje tendenciu zlúčeniny nachádzať sa v pôdnom prostredí v pevnej alebo vodnej fáze. Empiricky stanovené hodnoty K_{oc} sú v prípade PAU vždy nižšie ako K_{ow} (Lobpreis et al., 2008, 2009, 2010).

Z chemických vlastností sú pre PAU typické elektrofilné substitučné reakcie a vstup do reakcií s radikálovým mechanizmom. Všeobecne sú PAU reaktívnejšie ako benzén a na ich reaktivitu majú vplyv teplota, svetlo, ozón, ďalšie chemické látky a tiež druh a veľkosť častíc, na ktorých sa PAU sorbujú. Reaktivita molekúl PAU závisí od počtu a usporiadania aromatických jadier. PAU s nízkou molekulovou hmotnosťou sú v prostredí pohyblivejšie ako tie s vyššou molekulovou hmotnosťou. Čas pretrvávania PAU je v rôznych častiach prostredia rôzny. Závisí to od vlastností danej zlúčeniny. PAH zotrávajú najdlhšie v sedimentoch a ich množstvo charakterizuje zaťaženie prostredia.

PAU sú dnes neoddeliteľnou súčasťou prostredia a majú svoj ustálený kolobeh. Do prostredia sa dostávajú z prírodných a antropogénnych zdrojov. Všeobecne môžu vznikáť tromi základnými spôsobmi:

- priamou biosyntézou mikroorganizmami a rastlinami,
- nízko- až strednoteplotnou ($100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$) pyrolýzou usadeného organického materiálu vedúcou k tvorbe fosílnych palív – dlhodobý proces (milióny rokov),
- vysokoteplotnou pyrolýzou (viac ako $700 \text{ }^\circ\text{C}$) organických materiálov.

Medzi prírodné zdroje okrem biosyntézy zaraďujeme aj lesné a prerievové požiare a vulkanickú činnosť. Množstvo PAU vznikajúcich pri biosyntéze je však malé v porovnaní s množstvom vznikajúcim pri antropogénnej činnosti.

3.1.2.2. FENOLY

Fenoly tvoria veľkú skupinu široko rozšírených organických látok vyskytujúcich sa v prírode. Produkuje ich celý rad rastlín a živočíchov, ale sú aj umelo vyrábané človekom. Fenoly sú organické zlúčeniny, ktoré obsahujú hydroxylovú ($-\text{OH}$) skupinu naviazanú na aromatickom jadre. Hoci obsahujú $-\text{OH}$ skupinu rovnako ako alkoholy, majú podstatne odlišné vlastnosti, správajú sa ako organické kyseliny. Môžu tvoriť vodíkové mostíky, preto majú vyšší bod varu, alebo môžu byť rozpustné vo vode. Sú to bezfarebné kvapaliny/kryštalické látky s charakteristickým zápachom. Na vzduchu oxidujú a sfarbujú sa do hnedá. Dobré sa rozpúšťajú v organických zlúčeninách, vo vode obmedzene. Získavajú sa destiláciou čiernouhoľného dechtu. Najjednoduchší predstaviteľ tejto skupiny je fenol so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Ďalšími sú napríklad krezoly $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (metylfenoly) a xylenoly ($\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ (dimetylfenoly). Všetky sú zdraviu škodlivé. Niektoré sú karcinogénne. Majú dezinfekčné účinky. Sú jedovaté a leptavé. Používajú sa v organických syntézach ako surovina na výrobu bifenolu, ako dezinfekčné prostriedky, na čistenie najmä v práčovniach, pri výrobe lepidiel, impregnačných prostriedkov, farbív, lakov, fermeží, rozpúšťadiel a na iné účely (Tölgyessy et al., 1989).

Fenol je najznámejší predstaviteľ tejto skupiny. Vzhľadom na svoje antiseptické účinky sa používa na výrobu rozličných antiseptík a liekov. Je počiatočnou surovinou pri priemyselnej výrobe aspirínu, herbicídov a syntetických živíc, napr. bakelitu. Fenol sa používa aj pri výrobe silonu a výbušnín. Ide o toxickú látku s leptavými účinkami jednak pri požití, jednak pri vdýchnutí a pri kontakte s kožou, cez ktorú preniká relatívne ľahko do organizmu a spôsobuje celkovú intoxikáciu. Po požití fenolu sa prejavujú prudké bolesti v ústnej dutine a zažívacom trakte a otrava sa končí smrťou. Pri dlhodobej expozícii môže vážne poškodiť zdravie, najmä pečeň a obličky.

3.1.2.3. PESTICÍDY

Pesticídy sú látky a prípravky, ktoré ovplyvňujú základné procesy v živých organizmoch. Sú to zlúčeniny chemických látok syntetického alebo prírodného pôvodu, určených na potlačanie rastu a ničenie škodcov, nežiaducich rastlinných kultúr a živočíchov, prenášačov chorôb a na ničenie hmyzu obťažujúceho človeka a zvieratá. Ťažisko spotreby pesticídov je v poľnohospodárstve, ale uplatňujú sa aj v lesnom hospodárstve, v humánnej a veterinárnej hygiene, pri ochrane dreva a plastov. Pesticídy sa vyskytujú nielen v pôde, v mieste priameho použitia, ale v celej biosfére – v ovzduší, zrážkovej vode, rastlinách, potravinách, živočíchoch a inde.

Rozdelenie pesticídov podľa biologických účinkov (Beseda et al., 2009):

- zoocídy, prípravky na ničenie živočíšnych škodcov,
- herbicídy, prípravky na ničenie burín,
- fungicídy, prostriedky na ničenie húb, prípadne na obmedzenie alebo zastavenie ich vývinu,
- rastové regulátory, prípravky stimulujúce alebo inhibujúce rast rastlín,
- iné – napr. repelenty, atraktanty, odpudzovadlá, vnaďidlá a ďalšie.

Okrem spomínaných pozitívnych vlastností majú pesticídy zároveň škodlivé vlastnosti. Pri použití sa uvoľňujú do vonkajšieho prostredia. To môže viesť k vystaveniu ľudí a životného prostredia negatívnym účinkom. Pesticídy sa vyznačujú výrazným biologickým účinkom. Mnohé z nich dokážu podstatne zmeniť druhové zloženie a životaschopnosť edafónu (zložitý súbor organizmov osídľujúcich pôdnu vrstvu) alebo vegetačného krytu. Ak sa znečisťujúce látky dostatočne rýchlo nerozložia, môžu nepriaznivo ovplyvniť aj vlastnosti poľnohospodárskych produktov. Toto nebezpečenstvo je aktuálne najmä pri takých látkach, ktoré môžu rastliny prijať z pôdy koreňovým systémom.

Zistilo sa, že používanie pesticídov je väčším nebezpečenstvom pre životné prostredie než akékoľvek iné znečisťovanie pôdy, ovzdušia a vôd industriálnou civilizáciou. To znamená, že súčasné formy intenzifikácie poľnohospodárstva sú potenciálne najväčším

nebezpečenstvom z hľadiska budúceho zdravého vývoja ľudstva. Vzhľadom na rozsah strát na poľnohospodárskej produkcii pôsobením škodcov, chorobami a burinou však napriek tomu nemožno v najbližšom čase rátať s vylúčením alebo podstatným obmedzením pesticídov pri ochrane poľnohospodárskej produkcie.

Riziká pre ľudské zdravie sa môžu vyskytnúť v dôsledku priameho vystavenia negatívnym účinkom (robotníci, ktorí vyrábajú pesticídy, a obsluhujúci pracovníci, najmä poľnohospodári, ktorí ich používajú) a nepriameho vystavenia negatívnym účinkom (spotrebiteľia, miestne obyvateľstvo a okoloidúci), predovšetkým počas aplikácie v poľnohospodárstve, krajinných úprav a iných činností a po nich.

Riziká pre životné prostredie zo strany neúmyselných a nadmerných tokov chemických látok do vody, ovzdušia a pôdy majú za následok škodlivé účinky na rastliny, voľne žijúcu zver, kvalitu zložiek životného prostredia a biodiverzitu všeobecne.

Z hľadiska chemického zloženia môžeme pesticídy rozdeliť na:

- organické,
- anorganické – väčšinou zlúčeniny arzenu, fluóru a kyanovodíka,
- rastlinného pôvodu – napr. nikotín (výťažok tabaku), pyretrín (výťažok zo zložnokvetých rastlín rodu *Crysanthemum*) a rotenon (výťažok z *Derris* spp. a ďalších).

3.1.2.3.1. ORGANICKÉ CHLÓROVANÉ PESTICÍDY

Najcharakteristickejšia a zároveň najnebezpečnejšia vlastnosť tejto skupiny látok je ich vysoká afinita k tukom a perzistencia v životnom prostredí. Hromadia sa najmä v tukových tkanivách, pečeni, obličkách, svaloch, mozgu, ale aj v srdci. Akútne otravy sa obvykle prejavujú stratou rovnováhy a neskôr ochrnutím centrálnej nervovej sústavy. Pri chronických otravách sa najprv prejavuje nechutenstvo, bolesti hlavy, hypertónia a celková slabosť. V neskoršom štádiu príznaky pokračujú nervovými a psychickými poruchami. Vzhľadom na to, že chlórované pesticídy sa považujú za karcinogénne a mutagénne látky, bolo ich používanie v mnohých krajinách zakázané, prípadne obmedzené len na výnimočné prípady (Beseda et al., 2009).

Dichlórdifenyltrichlórmetylmétán (DDT) je určite najznámejší zástupca tejto skupiny. Prvýkrát bol syntetizovaný už v roku 1874, ale jeho insekticídne účinky objavil až švajčiarsky chemik Paul Hermann Müller v roku 1939. Od druhej svetovej vojny sa DDT hromadne používal ako prípravok proti škodlivému hmyzu v poľnohospodárstve, ale predovšetkým na likvidáciu komárov a moskytov v tropických krajinách. Rezíduá tohto, v minulosti najpoužívanejšieho insekticídu, DDT a jeho derivátov, sa zistili v organizmoch Eskimákov žijúcich za polárnym kruhom, ako aj v organizmoch vysokohorských pstruhov.

Pri akútnom zasiahnutí pôsobí na centrálnu nervovú sústavu, vyvoláva kŕče a účinok sa končí obrnou dýchania. Akútna inhalácia spôsobuje bronchitídu. Nebezpečnejšia ako jeho akútna toxicita je však jeho schopnosť hromadiť sa v organizme. Pri chronickej otrave sa prejavujú zmeny krvného obrazu, pôsobí ako endokrinný disruptor narúšajúci funkciu androgénov. V roku 2006 *Journal of Andrology* priniesol štúdiu o znížení pohyblivosti spermií a zvýšení výskytu defektných spermií u mužov v závislosti od hladiny metabolitov DDT v krvi. Pri DDT sa preukázala karcinogenita a mutagenita. Letálna dávka práškovitého DDT pre človeka je 10 – 30 g. Jeho používanie bolo u nás zakázané v roku 1973.

Významnú skupinu chlórovaných pesticídov tvoria cyklické chlórované uhľovodíky ako hexachlórcyklohexán (HCH), chlórdan, aldrín, dieldrín, heptachlór, metoxychlór, endrín, toxafén a iné. Väčšinou ide o insekticídy.

Hexachlórcyklohexán (HCH) je syntetická pevná chemická látka bielej farby s jemnou vôňou plesne, vyskytujúca sa v ôsmich izomérov. Špecifické izoméry sú pomenované podľa postavenia atómov vodíka v štruktúre chemickej látky. Gama-izomér – lindan – sa používa ako insekticíd na ochranu ovocných a lesných plodov, zeleniny a ako prostriedok na ochranu proti všiam, svrabu a kožným chorobám prenášaným roztočmi.

Technický HCH je možné nájsť v pôde a povrchovej vode, kde pretrváva dlhý čas. V ovzduší sa nachádza v plynnej forme alebo sa zachytáva v prachových časticách, ktoré sa prostredníctvom dažďa dostávajú na zem. Forma HCH (γ -HCH, tzv. lindan) zotráva v ovzduší približne 17 týždňov, vo vode sa rozkladá približne 30 dní.

Inhalácia veľkého množstva HCH izomérov, ako je γ -HCH a/alebo α -, β - a δ -HCH, spôsobuje poruchy tvorby krvi, nevoľnosť, bolesť hlavy a možné zmeny sexuálnych hormónov. Požitie veľkého množstva HCH môže spôsobiť smrť. Všetky izoméry HCH spôsobujú poškodenie pečene a obličiek. Dlhodobé testy orálnej expozície na hlodavcoch preukázali, že práve izoméry α -HCH, β -HCH, γ -HCH a technický HCH spôsobuje vznik rakoviny pečene. Jeho používanie bolo u nás zakázané v roku 1987.

Chlórdan (plný chemický názov 1,2,4,5,6,7,8,8-oktachlór-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-metanoindan) je v čistej forme biela kryštalická látka s mierne štiplavým zápachom. Chlórdan sa používal v poľnohospodárstve najmä na ošetrovanie obilnín, citrusov a v domácnostiach proti mravcom. V roku 1988 bol zakázaný, ale v niektorých krajinách sa používa dodnes. Ako perzistentná organická látka je medzinárodne regulovaný Štokholmským dohovorom.

Významnú skupinu chlórovaných pesticídov tvoria pesticídy na báze kyseliny chlórphenyloctovej. Ide o herbicídy prenikajúce do organizmu zvierat a človeka najmä tráviacou a dýchacou sústavou. Vyznačujú sa pomerne nízkou toxicitou pre človeka, môžu však byť vysoko toxické pre niektoré živočíchy, najmä včely.

Medzi najvýznamnejšie pesticídy z tejto skupiny patrí prípravok 2,4 D (2-metyl-4-chlórphenyloctová kyselina) a 2,4,5-T (2,4,5-trichlórphenyloctová kyselina). Pri herbicíde 2,4 D sa zistili teratogénne účinky.

3.1.2.3.2. OSTATNÉ (NECHLÓROVANÉ) PESTICÍDY

Insekticídy sú chemické prípravky na ničenie hmyzu. Podľa toho, na ktoré vývojové štádium hmyzu účinkujú, rozdeľujú sa na ovicídy (ničia vajíčka), larvicídy (ničia larvy) a imagocídy (ničia dospelý hmyz) (Beseda et al., 2009).

Organofosfátové insekticídy. – Ide obvykle o estery kyselín fosforečnej, tiofosforečnej, ditiofosforečnej a fosfónovej. V súčasnosti sa používajú najviac. Deriváty, ktoré obsahujú atóm síry, sú menej toxické ako zlúčeniny s atómom kyslíka. Poradie akútnej toxicity je preto klesajúce smerom od fosfátov k tiofosfonátom. Pôsobenie organofosfátov súvisí s blokovaním enzýmov – esteráz, najmä acetylcholinesterázy.

Karbamáty. – Sú to estery kyseliny karbamovej. Používajú sa menej, pretože pri niektorých z nich sa preukázali teratogénne účinky. Ich biologické účinky sú podobné ako v prípade organofosfátov. Z karbamátových prípravkov sú najznámejšie Pirimicarb, Isolan a Sevin. Napr. Pirimicarb je insekticíd, ktorý selektívne hubí vošky a šetri lienky, zlatoočky a včely. Preniká aj listami a zahubí aj vošky pod nimi, navyše, jeho výpary sú jedovaté. Môže však mať nepriaznivý účinok na ľudí, zvieratá a vtáky.

Fungicídy. – Je to skupina pesticídov používaných na zamedzenie vývoja alebo na ničenie cudzopasných húb na úžitkových rastlinách. Z chemického hľadiska sa delia na meďnaté, sírnaté, organické a kombinované.

Ditiokarbamidy a dialkyltiokarbamidy. – Pravdepodobne pôsobia na DNA húb. Majú schopnosť vytvárať voľné radikály a s tým sa spája ich mutagenita. V procese výroby a skladovania môže vznikáť etyléntiomočovina, ktorá má karcinogénne účinky na človeka. Široko sa používajú najmä Zineb, Ziram, Ferbamm a iné.

Deriváty ostaných organických zlúčenín. – Patria medzi ne ftalimídové deriváty ako Kaptán, Folpel a Difolatán – ich účinok je založený na oxidačno-redukčných procesoch v bunke, čo vedie k ničeniu húb. Pripisujú sa im teratogénne účinky na človeka.

Organické zlúčeniny ortuti. – Používali sa v minulosti najmä na morenie osiva. Z tejto skupiny je významný najmä fenylnmerkurichlorid a fenylnmerkuriacetát, používaný aj ako postrekový fungicíd. Vysoká toxicita ortuti ako protoplazmatického jedu a poznatky o expozícii populácie a s tým súvisiacich chorobách (najmä z Japonska) viedli k obmedzeniu až zákazu používania týchto fungicídov.

Herbicídy sú chemické látky, ktoré zabraňujú rastu rastlín. Obyčajne sa používajú na ničenie buriny. Herbicídy môžeme rozdeliť na dve veľké skupiny:

- selektívne herbicídy, ktoré účinkujú na jednu rastlinu alebo na skupinu rastlín,
- totálne herbicídy, ktoré ničia všetky druhy rastlín (chlorečnan sodný a draselný, deriváty močoviny).

Kontaktné herbicídy ničia rastlinu pri jej dotyku s látkou, koreňové herbicídy kličiacu rastlinu cez jej korene a herbicídy stimulujúce rast bránia rastu rastliny. Dnes herbicídy ničia burinu tak, že ťažia z jej vlastného rastu. Používajú sa chemické látky, ktoré sa správajú ako hormóny buriny – jej prirodzené rastové látky – a vyprovokujú taký rýchly rast, že sa rastliny rýchlo vyčerpajú a skoro hynú. Podľa chemickej štruktúry môžeme hovoriť o herbicídoch na báze kyseliny chlórphenyloctovej (pozri chlórované pesticídy), na báze dinitrofenolov a N-substituovaných karbamátov močoviny.

Rodenticídy sú látky, ktoré sa používajú v boji proti hlodavcom v poľnohospodárstve alebo domácnostiach. Sú založené na báze fosforovodíka, fosfidov alebo warfarínu. Tieto pesticídy sú jedovaté aj pre človeka.

Akaricídy sa používajú v boji proti roztočom. Sú založené na báze malatiónu alebo meoinfosu.

Nematocídy sú skupina pesticídov, ktoré sa používajú v boji proti voľne žijúcim a cystotvorným hárčatkám v pôde. Patria k nim látky na báze N-metyl-ditiokarbamátov.

3.1.2.4. CHLÓROVANÉ ALIFATICKÉ UHLĽOVODÍKY

Alifatické halogénderiváty je názov pre skupinu organických zlúčenín, ktoré vo svojej molekule obsahujú jeden, prípadne viac atómov halogénov viazaných jednoduchou väzbou priamo na atóm uhlíka, pričom tento atóm nie je súčasťou aromatického kruhu. Najznámejšie sú metán, etán, etylén a acetylén (Tölgyessy et al., 1989).

Všeobecný vzorec je R–X, kde R môže byť alkyl-, vinyl alebo alyl- a X môže byť fluór, chlór, bróm alebo jód. Reaktivita halogénderivátov pri tom istom uhľovodíku R stúpa od fluóru k jódu: R–F < R–Cl < R–Br < R–I.

Alifatické mono- a dihalogénderiváty sa používajú vo viacerých odvetviach hospodárstva ako organické rozpúšťadlá, čistiace prostriedky, hasiace látky, chladiace médiá, hnacie plyny v rozprašovačoch a pod. Ich spoločné vlastnosti sú veľká chemická stálosť, nerozpustnosť vo vode a prchavosť a tie určujú ich správanie v prostredí. Hlavným rezervoárom halogénuhľovodíkov sa stáva atmosféra, kam sa dostávajú vyparovaním. Sú to horľaviny I. triedy. Väčšina halogénzlúčenín spôsobuje vážne poruchy životne dôležitých funkcií, niektoré (napr. alylchlorid a alylbromid) leptať pokožku a silne dráždia očné sliznicu. Narkotické účinky stúpajú s počtom atómov uhľovodíka. Mnoho halogénderivátov je zaradených medzi karcinogény alebo mutagény. Mnohé majú dlhú latentnú dobu (20 – 40 rokov) a až po nej sa prejaví prvé príznaky ochorenia. Z hľadiska znečisťovania životného prostredia sú nebezpečné najmä tzv. freóny. Vzhľadom na to, že majú veľkú chemickú stálosť, zotrávajú v ovzduší 20 až 30 rokov a podľa niektorých odhadov aj stovky rokov. Vplyvom ultrafialového žiarenia sa rozkladajú na látky, ktoré môžu poškodzovať ozónovú vrstvu.

Chlórmetán alebo metylchlorid (CH_3Cl) sa používa ako náplň do chladiacich zariadení a ako metylačné činidlo v organických syntézach [najmä jódmetán (CH_3I)]. Vzniká aj chlórovaním tekutého odpadu. Brómmetán (CH_3Br) je insekticíd. Všetko sú to nervové jedy a majú narkotické účinky.

Dichlórmetán alebo metyléndichlorid (CH_2Cl_2) sa často používa ako nepolárne rozpúšťadlo. Má vysoký narkotický účinok, nižší ako chloroform.

Trichlórmetán alebo chloroform (CHCl_3) je bezfarebná kvapalina so sladkastou chuťou a vôňou ovocia, ktorá sa používa ako nepolárne rozpúšťadlo – je výborným rozpúšťadlom nepolárnych organických zlúčenín a tukov (Tölgyessy et al., 1989). Ešte pred niekoľkými rokmi prakticky všetky čistiare používali na čistenie odevov zmes chloroformu a tetrachlórmetánu. Chloroform sa používa aj ako riedidlo mnohých farieb na kovy a drevo.

Je nehorľavý. Pri vdychovaní nie je toxický. Má narkotické účinky. Narkózu vyvoláva už pri 1,5 obj. %. V minulosti sa používal ako celkové anestetikum v medicíne na uspávanie pacientov pri operáciách. Podrobné dlhodobé klinické štúdie však, bohužiaľ, ukázali, že trvalý dlhodobý styk organizmu s týmto rozpúšťadlom značne zvyšuje riziko vzniku rakoviny. Zlúčenina sa tak dostala do zoznamu karcinogénnych látok. Čistý chloroform sa účinkom svetla a vzdušného kyslíka rozkladá na fosgén a chlórvovodík, ktoré po vdychnutí vyvolávajú poleptanie horných dýchacích ciest až edém pľúc. Poškodzuje srdce, pečeň aj obličky. Na základe týchto skutočností je v súčasnosti veľmi obmedzená tak produkcia, ako aj praktické využitie chloroformu.

Tetrachlórmetán alebo chlorid uhličité (CCl_4) slúži ako rozpúšťadlo tukov a olejov. Dráždi horné dýchacie cesty, poškodzuje srdce, pečeň a obličky. Pôsobí ako narkotikum a karcinogén. Otrava sa prejavuje bolesťami hlavy, nevoľnosťou a zvracaním. Ťažké otravy sa končia smrťou (vdychovanie vzduchu s koncentráciou 10 mg . l⁻¹ CCl_4 v priebehu niekoľkých minút). Predtým sa používal ako náplň hasiacich prístrojov.

Trijódmetán alebo jodoform (CHI_3) vzniká pôsobením jódu na etanol v zásaditom prostredí. Je to žltá kryštalická látka, má typický zápach a používa sa na dezinfekciu.

Tetrafluóretén alebo tetrafluóretylén ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) polymerizuje za vzniku polytetrafluóreténu, ktorý je hlavnou súčasťou teflónu.

Trichlóretylén alebo 1,1,2-trichlóretén ($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$) je bezfarebná kvapalina sladkastej chuti s charakteristickým zápachom. Je dráždivý, karcinogénny, nebezpečný pre životné prostredie, mutagénny. Využíva sa na odmasťovanie kovov a čistenie odevov, je surovinou na organickú analýzu, používa sa ako rozpúšťadlo, je dôležitou látkou v organickej chémii a technológii, surovinou na výrobu ďalších výrobkov, najmä chlórovaných uhľovodíkov a plastov. Po celkovej absorpcii látky do organizmu nastávajú poruchy centrálného nervového systému, srdcová arytmia, bolesti hlavy, malátnosť, nevoľnosť, chvenie, kŕče, opitost' či narkóza. Môže nastať poškodenie pečene a obličiek.

Chlóretén alebo vinylchlorid ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) je bezfarebný horľavý plyn, ktorý sa vyznačuje miernym sladkastým zápachom a nízkou rozpustnosťou vo vode. Je ťažší než vzduch a rozpúšťa sa takmer vo všetkých organických rozpúšťadlách. Na svetle alebo za prítomnosti katalyzátorov podlieha polymerizácii. Používa sa najmä ako surovina pri výrobe polyvinylchloridu (PVC) a 1,1,1-trichlóreténu. Používa sa aj ako chladiace činidlo a medziprodukt pri výrobe chlórovaných zlúčenín.

Prítomnosť chlóreténu sa zistila v ovzduší, v blízkosti prevádzok na výrobu vinylchloridu, PVC a v blízkosti miest s nebezpečným odpadom. Keďže má relatívne vysoký tlak pár, dá sa predpokladať, že prchavosť je základný spôsob jeho uvoľňovania do vodnej a pôdnej zložky životného prostredia. Chlóretén sa dostáva do povrchovej vody vylúhovaním zo skládok odpadu a z priemyselných zdrojov.

V organizme sa chlóretén metabolizuje na chlóretylénoxid, vysoko reaktívny epoxid, ktorý sa rýchlo mení na chlóractaldehyd a viaže sa na DNA. Je zodpovedný za karcinogenitu u človeka i zvierat.

Akútna otrava vzniká až pri vysokej koncentrácii (okolo $20 - 50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$). Hlavným príznakom je podráždenie slizníc dýchacích ciest a očí, neurologické prejavy sa nevyskytli. Chronická otrava sa prejavuje bolesťami hlavy, závratmi, únavou, nauzeou, poruchami citlivosti končatín, bolesťami rúk a nôh, cievnyimi ťažkosťami, poškodením pečene a zriedkavo nastáva aj pľúcna fibróza. Tieto prejavy sa súhrnne volajú vinylchloridová choroba. Pri chronickej expozícii sú najzávažnejšie karcinogénne účinky ako vznik hemangiosarkómu pečene, zvyšuje sa aj riziko vzniku rakoviny pľúc, tráviaceho traktu a nádorov na mozgu. Na základe mnohých výskumných prác na experimentálnych zvieratách sa karcinogenita chlóreténu potvrdila.

IARC zaraduje túto látku ako karcinogén skupiny 1 – dokázaný karcinogén. US EPA zaraduje chlóretén do skupiny A – látka s karcinogénnymi účinkami na človeka.

3.1.2.5. POLYCHLÓROVANÉ BIFENYLY (PCB)

Polychlórované bifenyly (PCB) patria medzi perzistentné organické znečisťujúce látky, ktorých prítomnosť bola identifikovaná takmer vo všetkých zložkách globálneho ekosystému. Napriek skončeniu priemyselnej produkcie v 80. rokoch predstavujú v dôsledku nízkej degradability, vysokej toxicity a silnej akumulácie v biologických systémoch stále vážny ekologický problém. Až do objavenia ich toxických účinkov na organizmy tieto inertné zlúčeniny s vysokou termálnou stabilitou, chemickou rezistenciou a vynikajúcimi dielektrickými vlastnosťami predstavovali komerčne veľmi úspešné produkty. Sú značne stále a nepodliehajú samovoľnému rozpadu pod vplyvom chemických alebo fyzikálnych faktorov (Hutzinger et al., 1978).

PCB sú po DDT najrozšírenejšie chlórované aromatické uhľovodíky v životnom prostredí. Väčšinou sú antropogénneho pôvodu, do životného prostredia sa môžu dostávať minoritne aj vulkanickou činnosťou (Karickhoff et al., 1979). Cesty ich vstupu do životného prostredia sú rozmanité – skládky, havárie, vyplavovanie z kontaminovaných miest alebo nádrží, ciele aplikácie v priemysle a poľnohospodárstve. Nízka rozpustnosť vo vode a vysoká hydrofóbnosť týchto zlúčenín sú príčinou ich akumulácie v životnom prostredí a v článkoch potravného reťazca. PCB patria medzi potenciálne mutagény a karcinogény (Safe, 1994).

Chlóraromáty môžu v životnom prostredí podliehať mikrobiálnej degradácii, ktorá predstavuje jeden z dôležitejších procesov určujúcich osud organických chemikálií v pôde. Rýchlosť a rozsah biodegradácie závisí predovšetkým od počtu atómov chlóru substituovaných na aromatickom jadre, pretože stupeň halogenizácie organickej molekuly a perzistencia v životnom prostredí vykazujú kladnú koreláciu. Biodegradáciu PCB sa zaoberali napr. Dercová (2008), Dercová et al. (1993, 1995, 1996, 1999, 2006, 2009b) a Haluška et al. (1993, 1995).

PCB sú substituované deriváty bifenyly, ktoré vznikajú nahradením jedného až desiatich atómov vodíka atómom chlóru. Majú empirický vzorec $\text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1$ až 10) a predstavujú skupinu chlór-bifenylových derivátov, ktorá je rozdelená na deväť izomérnych skupín a dekachlórbifenyly. Teoreticky môže vzniknúť až 209 izomérov homológov tzv. kongenéro, navzájom sa líšiacich množstvom a polohou substituovaných atómov chlóru, ale v dôsledku substitučných pravidiel všetky nevznikajú. Na ulahčenie orientácie pri práci s nimi sa zaviedlo ich systematické číslovanie. Ku každému kongeneru je priradené číslo od 1 do 209, pričom prvým kritériom je počet atómov chlóru a druhým poloha atómov chlóru na benzénových jadrách. Toto pridelené číslo sa označuje ako číslo IUPAC (Ballschmiter a Zell, 1980).

Fyzikálno-chemické vlastnosti PCB sa menia v závislosti od počtu a pozície atómov chlóru na bifenylovom skelete. Tlak pár, rozpustnosť vo vode a biodegradabilita sa znižujú so zvyšujúcim sa počtom atómov chlóru, kým lipofilnosť a adsorpčná kapacita majú opačný trend (Loganathan a Kannan, 1994).

Individuálne kongenery sú pri laboratórnej teplote kryštalické látky bielej farby. Technické zmesi sú olejovité, vysoko vriace kvapaliny bielej až slabožltej farby. Významné technologické vlastnosti, ktoré podmienili ich použitie, sú nehorľavosť, stálosť, nízky tlak nasýtených pár, dobré mazacie vlastnosti, vysoká dielektrická konštanta a permitivita, nízka vodivosť a vysoký koeficient prenosu tepla. Sú ľahko rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách, olejoch a tukoch. Hydrofóbnosť spôsobuje ich akumuláciu v živých organizmoch a prítomnosť v potravinovom reťazci. Výskum potvrdil ich najväčší výskyt v materskom mlieku (Prachar et al., 1996). Rozpustnosť PCB vo vode je nízka, kolíše od 3 do $500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Na izoláciu reziduí PCB sa najčastejšie využíva extrakcia vzorky organickými rozpúšťadlami ako sú petroléter, pentán, hexán, zmes acetón – hexán a chloroform. Detailne sa fyzikálno-chemické vlastnosti PCB uvádzajú v monografii Ericksona (1997).

Štúdie o jednotlivých kongeneroch PCB naznačujú, že ich toxicita je podmienená štruktúrne (Safe, 1994). Niektoré kongenery PCB (IUPAC 77, 105, 126 a 169), ktoré sú stéricky podobné štruktúre 2,3,7,8-tetrachlórdibenzodioxínu (TCDD), neobsahujú žiadne orto-substituenty a majú úplne koplanárnu konfiguráciu. Sú priamo toxické, keď sa testujú ako čisté látky. Monoxygenázový atak na tieto kongenery v pozícii 2,3- vytvára stabilné epoxidy, ktoré sa konjugáciou ďalej nedetoxikujú. Podľa väčšiny údajov má najväčšie toxické účinky

kongenér PCB 126 (3,3',4,4',5-pentachlórifenyl). Toxické ekvivalenty komerčných zmesí PCB pozostávajú predovšetkým z príspevkov PCB 77, 105 a 126. Tieto a iné, čiastočne koplánarne kongenéry môžu byť toxické nepriamo prostredníctvom 3-metylcholantrénového typu indukcie oxidáz aromatických uhľovodíkov so zmesovými funkciami. V súčasnosti je však obťažné odhadnúť význam tejto indukcie, pretože dosiaľ neboli úplne objasnené všetky komplexné funkcie monooxygenázového systému P450 a je málo poznatkov o synergizme a antagonizme medzi rôznymi kongenérmi PCB, ktoré sa nachádzajú v komerčných zmesiach.

Toxicitu PCB ovplyvňujú viaceré faktory. Akútne účinky nie sú natoľko nebezpečné ako chronické. V dôsledku obmedzenia komplexnosti účinku na cieľové štruktúry a obmedzenia interakcií sa toxickosť in vitro môže významne líšiť od toxicosti in vivo.

K najzávažnejším zmenám vyvolaným toxickými účinkami PCB patria strata hmotnosti, poškodenie kože, pečene, žľáz, žlčových, gastrointestinálneho a močového traktu a lymfatického a endokrinného systému. PCB podobne ako ďalšie organochlórové zlúčeniny uplatňujú svoje estrogénne účinky a zapríčínajú poruchy v imunitnom a nervovom systéme, reprodukčné anomálie, abnormalitu v správaní a karcinogézu. Zlúčeniny vykazujúce estrogénne účinky sa môžu prejavovať ako imitátory a blokátory hormónov, reagovať na hormóny a pozmeňovať ich, vplývať na hormonálne syntézy a hormónové receptory. Pri vysokých expozičných dávkach, napr. pri profesionálnej expozícii, je typickým prejavom u človeka vznik chlórakné (závažnej formy kožného ochorenia prejavujúcej sa iba u človeka, kráľika a myši) (Kočan et al., 1999).

Akútna toxicita komerčných zmesí PCB je veľmi nízka. To viedlo ich výrobcov k domnienke, že sú takmer netoxické, a odporúčalo sa manipulovať s nimi tak ako s minerálnymi olejmi. Subakútne toxické účinky závisia od mnohých faktorov, napr. od obsahu kongenérov PCB v zmesi (jednotlivé kongenéry majú rozdielnu toxicitu) a ďalších vysoko toxických vedľajších produktov, akými sú polychlórované dibenzofurány (PCDF). Na sledovanie koncentrácie PCB v krvi, tukovom tkanive a materskom mlieku obyvateľstva SR boli vybrané indikátorové kongenéry. Treba podotknúť, že obsah PCB aj v najmenej kontaminovaných oblastiach Slovenska je vyšší (niekedy veľmi výrazne) než v iných krajinách (Kočan et al., 1995).

Štúdium toxicity PCB je dosť komplikované, pretože PCB sa prevažne vyrábajú ako komplexné zmesi izomérov alebo kongenérov, ktoré sa odlišujú stupňom a polohou chlorácie. Toxický potenciál PCB závisí od štruktúry jednotlivých kongenérov (López-Aparicio et al., 1997).

3.1.2.6. OSTATNÉ PERZISTENTNÉ ORGANICKÉ LÁTKY

Pre perzistentné organické látky je medzinárodne zaužívaná skratka POPs (angl. *Persistent Organic Pollutants*). POPs sú organické chemické látky obsahujúce halogénové prvky, najmä chlór. V minulosti mali široké použitie vďaka vynikajúcim priemyselným vlastnostiam a boli vyvinuté aj na ochranu poľnohospodárskych plodín pred škodcami. Ako príklad je možné uviesť POPs pesticídy, najmä DDT, za ktorý ktorého bola dokonca udelená Paulovi Müllerovi v roku 1949 Nobelova cena. Na základe dnešných vedeckých poznatkov paradoxne tieto látky predstavujú potenciálne ohrozenie životného prostredia, biodiverzity a ľudského zdravia. Spôsobujú celý rad negatívnych účinkov na zdravie ľudí a zvierat, ako sú napr. rakovina, poškodenie nervového systému, reprodukčné poruchy a poruchy imunitného systému. Vlastnosti charakterizujúce POPs je možné zhrnúť takto:

- POPs sú perzistentné v životnom prostredí. – Sú to veľmi stabilné zlúčeniny, vysoko odolné proti procesom fyzikálneho, chemického a biologického rozkladu. Dlhodobu pretrvávajú v životnom prostredí a v tkanivách ľudí a živočíchov, pretože organizmus ich nedokáže jednoduchou cestou vylučovať.
- POPs sa bioakumulujú. – Vzhľadom na svoju odolnosť proti rozkladu a rozpustnosť v tukoch (vo vode sú takmer nerozpustné) sa akumulujú v živých organizmoch. To znamená, že napr. v rybe je vyššia hladina týchto zlúčenín než v jej vodnom prostredí, v dravcovi je vyššia než v jeho potrave a v ľuďoch sa spravidla nachádza najvyšší obsah POPs, pretože človek je na vrchole potravného a potravinového reťazca.
- POPs sú poloprchavé látky. – Odparujú sa veľmi pomaly. Táto vlastnosť im umožňuje pretrvávať v plynnom, kvapalnom alebo tuhom skupenstve v závislosti od teploty. Odparené POPs sú schopné transportu na dlhé vzdialenosti ovzduším, alebo sa transportujú na tuhých časticiach v atmosfére ako prach. V teplejších klimatických podmienkach sa odparujú a po prenose dopadajú opäť na zem v chladnejšej klíme. V chladnejšom prostredí sa odparujú menej. To vedie k ich akumulácii v takých regiónoch, ako je polárna oblasť – tisíce kilometrov vzdialená od ich pôvodných zdrojov. Aj pre túto vlastnosť POPs predstavujú globálny problém, ktorého riešenie vyžaduje medzinárodnú spoluprácu.
- POPs sú toxické látky. – Potenciálne ohrozujú človeka a iné organizmy. Ak ich hladina prekročí kritickú hodnotu, môže nastať trvalé poškodenie zdravia (napr. poruchy imunity, poruchy žliaz tvoriacich hormóny, niektoré sú podozrivé z vyvolávania rakoviny). Ľudstvo má dostatok dôkazov na to, aby si uvedomilo, že dlhodobá expozícia týmito látkami predstavuje ohrozenie ľudského zdravia. Preto sú aktivity na ich odstránenie zo životného prostredia opodstatnené.

Pre svoje charakteristické vlastnosti, nízku degradabilitu, biologickú akumuláciu, slabú prchavosť a vysokú toxicitu predstavujú perzistentné látky problém, ktorý je možné riešiť len globálne.

Štokholmský dohovor zaväzuje signatárov (medzi ktorých patrí aj Slovenská republika) prijať opatrenia na elimináciu zdrojov 12 chemických látok (angl. tzv. *dirty dozen*) patriacich do skupiny POPs. Medzi ne patrí: deväť pesticídov (aldrín, chlórdan, DDT, dieldrín, endrín, heptachlór, hexachlórkyklohexán-HCH, mirex a toxafén), dve priemyselné chemické látky (polychlórované bifenylly – PCB a hexachlórbenzén – HCB) a neúmyselne produkované vedľajšie produkty (predovšetkým polychlórované dibenzodioxíny – PCDD, polychlórované dibenzofurány – PCDF a polycyklické aromatické uhľovodíky – PAH).

POPs sú známe negatívnymi vplyvmi na ľudské zdravie, poškadzujú nervový a imunitný systém, spôsobujú rakovinu a reprodukčné poruchy a poruchy dojčenského a detského vývoja. Patria medzi tzv. endokrinné disruptory (rozrušovače endokrinných funkcií, angl. *endocrine disruptors*).

V súčasnosti je zoznam Štokholmského dohovoru rozšírený o ďalšie látky: alfa-hexachlórkyklohexán, beta-hexachlórkyklohexán, hexabromodifenyléter a heptabromodifenyléter, tetrabromodifenyléter a pentabromodifenyléter, chlórdekon, hexabrombifenyl, lindan (γ -hexa-chlórkyklohexán), pentachlórbenzén, perfluórooktánsulfónová kyselina, jej soli a perfluór-oktánsulfonylfluorid (Dercová, 2008; Dercová et al., 2009a).

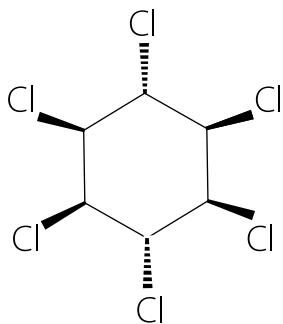
Technológie používané na likvidáciu POPs musia vykazovať vysokú úroveň efektivity a musia spĺňať nasledujúce základné kritériá:

- stopercentná efektivita deštrukcie škodlivých látok,
- úplné zabránenie tomu, aby sa akékoľvek reziduá procesu likvidácie rozširovali v prostredí,
- nesmú nastať žiadne nekontrolovateľné úniky do životného prostredia.

V ďalšom texte sa pozornosť venuje týmto perzistentným organickým látkam: lindan, hexabromdifenyliéter, heptabromdifenyliéter, tetrabromdifenyliéter, pentabromdifenyliéter, chlórdekon, hexabrombifenyl, pentachlórbenzén, perfluóroktánsulfónová kyselina a jej soli a perfluóroktánsulfonylfuorid.

3.1.2.6.1. LINDAN

Lindan (obr. 3.1.1) je gama-izomér hexachlórkyklohexánu (γ -HCH). V minulosti sa používal ako širokospektrálny insekticíd na osivo a na ošetrovanie pôdy, na aplikácie na stromy, pri spracovaní dreva a proti ekto parazitom vo veterinárnej a humánnej medicíne. Výroba lindanu v posledných rokoch rýchlo klesá, ale v niektorých krajinách sa ešte stále vyrába. Lindan je biely kryštalický prášok bez zápachu (alebo ľahko zatuchnutého zápachu), dobre rozpustný v organických rozpúšťadlách a v tukoch. Je chemicky stabilný. Kvôli jeho vlastnostiam ho často porovnávajú s DDT, ale oproti DDT sa lepšie rozpúšťa vo vode. S výrobou lindanu sa viaže mnoho látok, napríklad chlór, benzén, fenoly, polychlórované dibenzodioxíny a hexachlórbenzén. V bývalom Československu sa lindan vyrábal v podniku Spolana Neratovice. V roku 1965 sa zaviedlo spracovanie odpadu z produkcie lindanu na výrobu pesticídu 2,4,5 – T, ktorý Československo prostredníctvom podniku zahraničného obchodu predávalo na americké letecké základne vo Vietname na prípravu bojovej látky Agent Orange. Lindan pôsobí na nervovú sústavu hmyzu. Hmyz zasiahnutý lindanom stráca orientáciu, je paralyzovaný, hynie. Pôsobenie tohto insekticídu nie je presne preskúmané. Lindan vykazuje celý rad akútnych aj trvalých účinkov na ľudské zdravie. Do ľudského organizmu sa dostáva pomocou vdychovania a stykom s kožou. Dráždi oči a kožu, zasahuje centrálnu nervovú sústavu a poškodzuje hormonálny systém človeka. Dlhodobé vystavenie lindanu sa prejavuje cirhózou pečene alebo chronickou hepatitídou. Nižšia koncentrácia lindanu spôsobuje bolesti hlavy, podráždenie sliznice, celkové ochabnutie svalov, zvracanie a kŕče. Smrteľná dávka pre zdravého jedinca je polovičná čajová lyžička (0,7 – 1,4 g). Najviac lindanu prijímame v cereáliách, červenom mäse a v paradajkách.

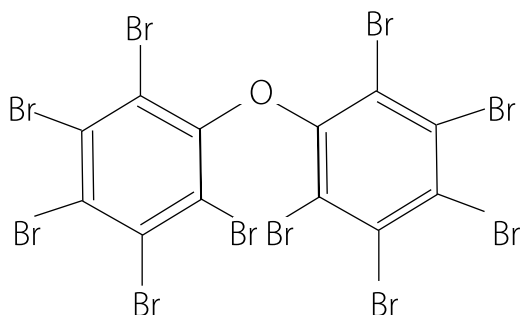


Obr. 3.1.1. Štruktúra lindanu.

Vedľajším produktom výroby lindanu sú ďalšie izoméry hexachlórkyklohexánu (HCH), najmä alfa-HCH a beta-HCH, ktoré sú toxickejšie ako lindan, ale nemajú také insekticídne vlastnosti ako lindan. Hoci úmyselné používanie alfa- a beta-HCH ako insekticídu sa postupne skončilo už pred rokmi, tieto chemické látky stále vznikajú ako neúmyselné vedľajšie produkty lindanu. Približne 6 – 10 ton ďalších izomérov vrátane alfa- a beta-HCH sa produkuje z každej tony lindanu. V rokoch 1940 až 1950 výrobcovia lindanu uskladňovali izoméry v otvorených hromadách, čo spôsobilo kontamináciu podzemnej vody a pôdy. Bola ustanovená organizácia *International HCH and Pesticide Forum*, ktorej cieľom je spájať medzinárodných expertov v záujme dekontaminácie a kontroly kontaminovaných území. Moderné výrobné procesy lindanu zahŕňajú spracovanie a konverziu odpadových izomérov na menej toxické priemyselné chemikálie procesom známym ako krakovanie. V USA sa lindan nevyrába od polovice 70. rokov, ale sa dováža.

3.1.2.6.2. HEXABRÓMDIFENYLÉTER, HEPTABRÓMODIFENYLÉTER, TETRABRÓMDIFENYLÉTER A PENTABRÓMODIFENYLÉTER

Patria medzi polybromované difenyliétery (PBDE) (obr. 3.1.2) – aromatické organické zlúčeniny, v ktorých je jeden alebo viac atómov vodíka nahradených brómom. PBDE môžu obsahovať 50 až 95 hmotnostných percent brómu. Existuje mnoho typov halogénovaných difenyliéterov líšiacich sa počtom substituentov brómu. Celá skupina tvorená 209 kongenérmi (izomérov homológov) sa člení na nižšie bromované (menej ako 5 atómov brómu) a vyššie bromované kongenéry (5 – 10 atómov brómu).



Obr. 3.1.2. Štruktúra polybromovaných difenyliéterov (PBDE).

V ovzduší sa vyskytujú vo forme pary. Účinkom slnečného žiarenia podliehajú reakcii, pri ktorej nastáva redukcia ich celkového množstva. Vzhľadom na to, že PBDE nie sú rozpustné vo vode, práve v tejto zložke životného prostredia sa nachádzajú v najvyššej koncentrácii. Malé množstvo PBDE sa viaže na vodné častice a sediment. V sedimente pretrvávajú až niekoľko rokov. Počas rozpadu predstavuje vo vode 180 dní, v pôde 360 dní a v sedimente 1 620 dní. PBDE sú rozpustné v organických rozpúšťadlách a majú schopnosť bioakumulácie v tuku a v živočíšnych tkanivách. Vo Švédsku sa uskutočnili štúdie, ktoré preukázali akumuláciu PBDE v materskom mlieku a tukových tkanivách. Môžu spôsobiť poškodenie plodu a existuje riziko narušenia plodnosti. Vysoká koncentrácia sa zistila aj v živočíšnych tkanivách lososov a amerických pstruhov vo Veľkých jazerách, v sivých a krúžkovaných tuleňoch Baltského mora, v rozličných druhoch veľrýb v severnom Atlantiku a v úhoroch v Holandsku. PBDE v pôdnej zložke podliehajú veľmi pomalému rozkladu, čo je príčinou ich dlhodobej prítomnosti v pôde. Nepredpokladá sa ich transport do podzemnej vody. USA majú najvyššiu dokumentovanú koncentráciu PBDE v tkanivách živých organizmov v rámci celého sveta. PBDE majú nepriaznivý účinok na činnosť štítnej žľazy, pečene a imunitného systému. Napriek pozitívnym výsledkom na experimentálnych zvieratách nie je zrejmé, či PBDE spôsobujú vznik rakoviny aj u človeka. PBDE sa väčšinou vyrábajú ako komerčné zmesi niekoľkých izomérov a najčastejšie sa používajú ako retardanty čiže spomaľovače horenia. Hlavné výrobné kapacity polybrómovaných difenyléterov sú v USA a v Izraeli a ich celosvetová výroba prudko rastie – v roku 2000 bola 310 000 ton. PBDE predstavujú skupinu približne 370 chemických zlúčenín, z toho 70 je prístupných na trhu. Najvýznamnejšie z nich sú penta-brómdifenyléter (penta-BDE), okta-brómdifenyléter (okta-BDE) a deka-brómdifenyléter (deka-BDE). Kvôli zvýšeniu protipožiarnej bezpečnosti sa pridávajú do textílií, plastov, náterov, papierov, stavebných a izolačných látok. Vzhľadom na ich veľmi široké použitie v najrôznejších spotrebných výrobkoch, predovšetkým v elektrických a elektronických zariadeniach, sa dnes nachádzajú prakticky v každej domácnosti a na každom pracovisku. Keďže plasty používané pri výrobe elektrických a elektronických zariadení, ako aj iných výrobkov sa vyrábajú z fosílnych palív, zachovávajú si niektoré ich vlastnosti, napríklad horľavosť. Kvôli zvýšeniu protipožiarnej bezpečnosti chemický priemysel vyvinul plasty obsahujúce spomaľovače horenia známe ako „*flame retardants*“, ktoré ich robia bezpečnejšími. Spomaľovačmi horenia môžu byť aditíva, ktoré pri vmiešavaní do polymérov nevytvárajú chemickú väzbu s plastom (napríklad polybrómované difenylétery – PBDE), alebo reakčné aditíva, ktoré sú chemicky viazané v plaste (napríklad tetrabrómo-bisfenol A – TBBPA a jeho deriváty). Plasty s obsahom spomaľovačov horenia obsahujú napríklad skrinky televíznych prijímačov, osobných počítačov, zásuvky, dosky plošných spojov a podobne. Brómované spomaľovače horenia je možné rozdeliť na aromatické (PBDE: polybrómované difenylétery, TBBPA: tetrabrómo-bis-fenol A a jeho deriváty, PBB: polybrómované bifenyly), alifatické (sú menej stabilné ako aromatické, ale sú efektívnejšie na použitie pri nízkej teplote) a cyklicko-alifatické (HBCD: hexabrómcyklohexán). Európska únia už obmedzila použitie penta-BDE a okta-BDE smernicou Európskeho parlamentu a Rady Európy č. 2003/11/ES.

3.1.3. RÁDIONUKLIDY

Rádioaktívne látky sú látky, ktoré obsahujú jeden alebo viacero rádionuklidov. Ich aktivite alebo koncentrácii sa musí venovať pozornosť z hľadiska radiačnej ochrany. Sú to látky, ktoré vyžarujú také množstvo radiácie, pred ktorým je potrebné chrániť ľudí a životné prostredie.

Až do začiatku 20. storočia malo prírodné rádioaktívne pozadie pomerne stálu hodnotu. V dôsledku skúšok jadrových zbraní, výstavby a prevádzky jadrových elektrární sa však v súčasnosti postupne zvyšuje pozadie rádioaktívneho žiarenia, v ktorom človek žije. Medzi zdroje prírodného a umelého ožiarovania obyvateľstva Slovenska patria v poradí: radón, lekárska expozícia, terestriálne žiarenie, kozmické žiarenie, interná expozícia (rádionuklidy v tele), profesionálna expozícia, energetika a spady. Z rádionuklidov pochádzajúcich z energetiky, najmä z Atómovej elektrárne Bohunice a Atómovej elektrárne Mochovce, sa v plynných a kvapalných rádioaktívnych výpustoch monitorujú aerosóly, ¹³¹I, vzácne plyny, trícium, korózne a štiepne produkty. V produkovanom odpade v rámci prevádzky jadrových elektrární a v kontaminovaných zeminách kontrolovaných pásiem sa vyskytujú a analyzujú najmä rádionuklidy ¹³⁷Cs (polčas rozpadu $\tau = 30,2$ r), ⁶⁰Co ($\tau = 5,27$ r), ⁹⁰Sr ($\tau = 28,8$ r), ^{239,240}Pu ($\tau = 24\ 200$ r a $6\ 563$ r), ²³⁸Pu ($\tau = 87,7$ r), a to pre ich dlhý polčas rozpadu. Rádioaktívny odpad, ktorý vzniká pri prevádzke alebo vyradovaní jadrových elektrární, vyžaduje špecifické spôsoby spracovania a úpravy, ktoré sú v súlade s platnými limitmi a podmienkami. To zaručuje ich bezpečné uloženie v Republikovom úložisku rádioaktívnych odpadov v Mochovciach. Jadrová a vyradovacia spoločnosť, a. s., ktorej poslaním je vyradovanie jadrových zariadení a nakladanie s rádioaktívnym odpadom (RAO) a vyhoveným jadrovým palivom, využíva na spracovanie a úpravu RAO cementáciu, bitumenáciu, vitrifikáciu, spaľovanie a lisovanie (JAVYS, a. s.). Spôsob nakladania s kontaminovanými zeminami a ich skladovania závisí najmä od ich špecifickej rádioaktivity. Výskyt rádionuklidov prítomných v kontaminovaných zeminách po chemickej stránke je zanedbateľný, no z rádiochemického hľadiska predstavujú vážne riziká ožiarovania. Z hľadiska fytotoxicity ich prítomnosť nebráni rastu rastlín na týchto pôdach. Z tohto pohľadu sa javí ako perspektívne využiť fytosanačné metódy, teda použitie takých rastlín, ktoré by boli schopné znížiť špecifickú rádioaktivitu týchto zemín, a teda aj finančné náklady spojené s ich ďalším spracovaním a nakladaním. Ako však zistili Pipiška et al. (2004, 2005) vo svojich prácach, v prípade dlhodobo kontaminovaných zemín rádionuklidom ¹³⁷Cs sa cézium prakticky ireverzibilne viaže na pôdne častice, najmä na alumosilikátové zložky pôd. Zistili, že trávnaté druhy rastlín za týchto podmienok akumulovali ¹³⁷Cs iba minimálne, čo vystihovali aj zistené nízke hodnoty faktorov prenosu TF ($[^{137}\text{Cs}] : [^{137}\text{Cs}] = 10^{-5} - 10^{-4}$).

3.1.4. VÝBUŠNINY

Výbušniny sú chemické látky alebo zmesi, ktoré sú schopné mimoriadne rýchlej exotermickej reakcie (výbušnej reakcie) spojenej s vytvorením plynu s takou teplotou, takým tlakom a takou rýchlosťou, že pôsobia deštruktívne na okolie. Spustenie reakcie nastáva na základe mechanického, termického alebo elektrického podnetu. Podľa praktického využitia delíme výbušniny na:

- traskaviny – sú to ľahko vznietiteľné výbušniny, ktoré obvykle slúžia na inicializáciu výbuchu trhavín alebo streliva.
- trhaviny – výbušniny, ktorých typickou výbušnou premenou je detonácia. Používajú sa obvykle pri trhacích prácach v baniach, lomoch, hĺbení tunelov, demoláciách a pod. Medzi najpoužívanejšie trhaviny patrí dynamit, pentrit, hexogén, trinitrotoluén a množstvo priemys-

selných trhavín zložených z nich.

- strelivo – používa sa ako náplň do nábojníc strelných zbraní na vojenské, športové alebo poľovnícke účely. Príkladom je klasický strelný prach alebo nitrocelulóza (strelná bavlna).

Typické výbušné látky znečisťujúce životné prostredie sú TNT pikráty, hexogén (RDX), TNB, tetryl DNB, 2,4-DNT nitroglycerín, 2,6-DNT nitrocelulóza, oktogén (HMX) pentrit (PENT, TEN) a nitroaromáty.

3.1.5. ROPNÉ LÁTKY

Ropa je prírodná tekutá zmes kvapalných, plyných a rozpustných tuhých uhľovodíkov. Obsahuje aj menšie množstvo neuhľíkatých organických zlúčenín a minerálne prímеси. Ropa je bezfarebná až čierna kvapalina, má parafínovú, benzínovú alebo sírnu vôňu.

Podľa zloženia je známa ľahšia a ťažšia (nafténová, aromatická) ropa. V ľahkej rope (priemerná hustota $850 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) prevažujú hexány a cyklohexány, vysoký podiel benzínov, mazadiel a kerozínu. V ťažkej rope (priemerná hustota $930 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) je vysoký podiel naftenických a aromatických látok, živíc a dechtu. Arény a rozličné organické zlúčeniny síry a dusíka dosahujú až 75 %. Ťažká ropa je mastnejšia než ľahká.

V súčasnosti sú časté lokálne znečistenia pôdy pri ťažbe ropy a havárie v priebehu jej prepravy (medzi najväčšie patria napr. havária tankera Exxon Valdéz pri brehoch Aljašky v r. 1989 a havária tankera Prestige pri brehoch Španielska v r. 2003). Podľa zahraničných noriem kritického znečistenia pôdneho prostredia ropou je pôda kontaminovaná vtedy, ak obsahuje $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a vyžaduje sanáciu, ak je v 1 kg pôdy viac než 1 g ropy.

Znečistenie ropou sa prejavuje zhoršením fyzikálnych, chemických a biologických vlastností pôdy. Vplyvom prítomnosti ropy sa fyzikálne vlastnosti pôdy zhoršujú tak, že sa znižuje vyparovanie vody a zvyšuje hydrofóbnosť pôdnych agregátov. Vznikom mastného filmu na povrchu pôdy sa obmedzuje cirkulácia vzduchu medzi pôdou a atmosférou. Pôdne častice sa obalujú ropou, ktorá kladie odpor „dýchaniu“ pôdy, t. j. úniku CO_2 z pôdy do ovzdušia. Voda do pôdy horšie vsakuje. Korene prijímajú vodu z pôdy obťažnejšie a rastliny trpia suchom. Chemické vlastnosti sa menia – zvyšuje sa alkalizácia a znižuje dostupnosť živín (najmä P a K) pre rastliny. Alkalizácia pôdy nastáva vplyvom voľného sodíka, ktorý je obsiahnutý v rope a peptizuje pôdne agregáty. V dôsledku stmeľovacích účinkov aromatických uhľovodíkov prítomných v rope, najmä minerálnych mazadiel, sa to však zvyčajne neprejavuje vo väčšej miere. Pôdna reakcia slabo kyslej pôdy ($\text{pH} = 5$) sa vplyvom prítomnosti ropy mení na alkalickú ($\text{pH} = 8$). Mobilita živín sa znižuje v dôsledku obmedzovania ich pohybu a rozpúšťania v pôdnom roztoku. Najvýraznejšie je však zhoršenie biologických vlastností pôdy. Obsah ropy $0,7 - 50 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ pôdy (asi $0,6 - 40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) už mení druhové zloženie spoločenstva mikroorganizmov. Zvyšuje sa zastúpenie druhov z rodu *Penicillium* a *Mortierella* na úkor druhov z rodu *Streptomyces*, *Mucor* a iných. Objavujú sa nové druhy *Aspergillus ustus* a *Penicillium tardum*, ktoré sú neskôr, keď koncentrácia ropy v pôde dosahuje $50 - 300 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ (asi $40 - 270 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), jedinými predstaviteľmi mikroorganizmov v pôde. Obsah ropy vyšší než $300 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ (viac než $270 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) znamená totálny úhyn všetkých mikroskopických organizmov v pôde a pôda vyžaduje radikálnu sanáciu. Na pôdnu makrofaunu má silný negatívny vplyv už $10 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ pôdy a $20 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ ničí všetky druhy fauny v pôde. Pre korene rastlín je toxický obsah ropy vyšší než $50 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ a spôsobuje aj výrazné zníženie klíčivosti semien.

Toxickejšie než ropa pôsobia na biotu niektoré jej komponenty. Benzín svojimi výparmi ničí mikroorganizmy už v množstve $< 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Po poškodení benzínových čerpadiel po neopatrnom čerpaní pohonných hmôt alebo po havárii motorových vozidiel sa môže vyskytnúť značná intoxikácia okolitých pôd. V takom prípade sa dopestovaná produkcia nedá konzumovať pre nepríjemný pach a nepríjemnú príchuť.

Literatúra

- Alloway, B. J. (eds.), 1990: Heavy metals in soils. Glasgow, Blackie and Son, 339 s.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1992: Toxicological profile for cobalt. Atlanta, GA, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 1992.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2006: Toxicological profile for cyanide (Update). Atlanta, GA, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007a: Toxicological profile for arsenic. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 559 s.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007b: Toxicological profile for barium and compounds (Update). Atlanta, GA, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Ballschmiter, K. a Zell, M., 1980: Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical aroclor- and clophen-PCB mixtures. *Fresen. Z. Anal. Chem.*, 302, s. 20 – 31.
- Bencko, V., Cikrt, M. a Lener, J., 1995: Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Praha, GRADA Publishing, 282 s.
- Beneš, S. a Pabianová, J., 1986: Přirozené obsahy, distribuce a klasifikace prvků v půdách. Praha, VŠZ, 203 s.
- Beseda, I., Schwarz, M. a Badidová, D., 2009: Toxikológia a ekotoxikológia. Košice, Technická univerzita v Košiciach, 209 s.
- Bouška, V., 1981: Geochemistry of coal. Praha, Academia, s. 182 – 183.
- Čurlík, J. a Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR a Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, 99 s.
- Dercová, K., Baláž, Š., Haluška, L., Šturdič, E., Vozárová, K., Krupčík, J., Benická, E. a Bielek, P., 1993: Degradation of Delor 103, a technical mixture of polychlorinated biphenyls, by selected bacteria. *In: World J. Microb. Biot.*, č. 9, s. 648 – 652.
- Dercová, K., Baláž, Š., Haluška, L., Horňák, V. a Holecová, V., 1995: Degradation of PCB by bacteria isolated from long-time contaminated soil. *In: Int. J. Environ. Anal. Chem.*, č. 58, s. 337 – 348.
- Dercová, K., Vrana, B., Baláž, Š. a Šándorová, A., 1996: Biodegradation and evaporation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in liquid media. *In: J. Ind. Microbiol.*, č. 16, s. 325 – 329.
- Dercová, K., Vrana, B. a Baláž, Š., 1999: A kinetic distribution model of evaporation, biosorption and biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the suspension of *Pseudomonas stutzeri*. *In: Chemosphere*, roč. 38, č. 6, s. 1 391 – 1 400.
- Dercová, K., Barančíková, G. a Sejáková, Z., 2006: Use of organomineral complexes (OMCs) at remediation of pentachlorophenol (PCP) by soil bacteria. *In: Int. Biodeter. Biodegr.*, roč. 58, č. 3 – 4, s. 248 – 253.
- Dercová, K., 2008: Nové polutanty v ekosystéme. *In: Odpady*, č. 9, s. 13 – 17.
- Dercová, K., Dudášová, H. a Lukáčová, L., 2009a: Perzistentné organické látky – rozšírený zoznam Štokholmského dohovoru (12 + 9). *In: Odpady*, č. 10, s. 3 – 7.
- Dercová, K. a Sejáková, Z., 2005: Rizikové látky v pôde. Časť 1: Polychlórované bifenyly (PCB) a ropa. *In: Odpady*, č. 3, s. 11 – 14.
- Dercová, K., Šelígová, J., Dudášová, H., Mikulášová, M., Šilhárová, K., Tóthová, L. a Hucsko, P., 2009b: Characterization of the bottom sediments contaminated with polychlorinated biphenyls: Evaluation of ecotoxicity and biodegradability. *In: Int. Biodeter. Biodegr.*, č. 63, s. 440 – 449.
- Erickson, M. D., 1997: Analytical chemistry of PCBs. 2nd ed. Lewis, USA, 6 898 s.
- Fergusson, J. A., 1990: The heavy elements, chemistry, environmental impact and health effects. Oxford, Pergamon Press, 614 s.
- FRTR, 2008: Remediation technologies screening matrix and reference guide. Federal Remediation Technologies Roundtable, version 4.0.
- Greenwood, N. N. a Earnshaw, A., 1993: Chemistry of the elements. Oxford, Pergamon Press, 1 543 s.
- Haluška, L., Baláž, Š., Dercová, K., Benická, E., Krupčík, J., Bielek, P. a Lindišová, G., 1993: Anaerobic degradation of PCB in soils. *In: Int. J. Environ. Anal. Chem.*, č. 58, s. 327 – 336.
- Haluška, L., Barančíková, G., Baláž, Š., Dercová, K., Vrana, B., Furčiová, E., Paz-Weisshaar, M. a Bielek, P., 1995: Degradation of PCB in different soils by inoculated *Alcaligenes xylosoxidans*. *In: Sci. Total Environ.*, č. 175, s. 275 – 285.
- Hrnčiar, P., 1982: Organická chémia. Bratislava, Slovenské pedagogické nakladateľstvo, 661 s.
- Hutzinger, O., Tulp, M. T. M. a Zitko, W., 1978: Chemicals with pollution potential. *In: Hutzinger, O., van Lelyveld, L. H. a Zoetman, B. C. J. (eds.): Aquatic pollutants: Transformation and biological effects.* Oxford, Pergamon Press, s. 13 – 31.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. a Scott, T. A., 1979: Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *In: Water Res.*, č. 13, s. 241 – 248.
- Kočan, A., Petřík, J., Chovancová, J., Drobňá, B. a Uhrinová, H., 1995: Chlórované aromatické zlúčeniny v ľudskom organizme vybraných modelových oblastí SR. Záver. spr. VTP č. 93-535-03-32. Bratislava, ÚPKM, 170 s.
- Kočan, A., Drobňá, B., Chovancová, J., Kočan, J., Petřík, J. a Szabová, E., 1999: Zataženie životného prostredia a ľudskej populácie v oblasti kontaminovanej polychlórovanými bifenylymi. Bratislava, ÚPKM a MŽP.
- Kabata-Pendias, A. a Pendias H., 1992: Trace elements in soils and plants. 2. vyd. London, CRC Press, 365 s.
- Lobpreis, T., Vrana, B., Dominiak, E., Dercová, K., Mills, G. a Greenwood, R., 2008: Effect of housing geometry on the performance of Chemcatcher passive sampler for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *In: Environ. Pollut.*, č. 153, s. 706 – 710.
- Lobpreis, T., Vrana, B. a Dercová, K., 2009: Monitorovanie organických polutantov novými prístupmi s využitím pasívneho vzorkovania. *In: Chem. Listy*, č. 103, s. 548 – 558.
- Lobpreis, T., Lopuchin, E., Vrana, B., Dercová, K., Mills, G. a Greenwood, R., 2010: Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Portsmouth Harbour, United Kingdom, using the Chemcatcher passive sampling devices. *In: Acta Chim. Slov.*, roč. 3, č. 1, s. 81 – 94.
- Loganathan, B. G. a Kannan, K., 1994: Global organochlorine contamination trends: An overview. *In: Ambio*, č. 23, s. 187 – 191.
- López-Aparicio, P., Merino, M. J., Sánchez, E., Recio, M. N. a Pérez-Albarsanz, M. A., 1997: Effect of Aroclor 1248 and two pure PCB congeners upon the membrane fluidity of rat renal tubular cell cultures. *In: Pest. Biochem. Physiol.*, č. 57, s. 54 – 62.
- Montgomery, J. H., 1991: Groundwater Chemicals Field Guide. London, CRC Press, 320 s.
- Moore, J. W. a Ramamoorthy, S., 1984: Heavy metals in natural waters: Applied monitoring and impact assessment. Springer-Verlag, 289 s.
- Pipiška, M., Lesný, J., Horník, M. a Augustín, J., 2004: Plant uptake of radiocesium from contaminated soil. *In: Nukleonika*, č. 49 (suppl. 1), s. 9 – 11.
- Pipiška, M., Horník, M., Lesný, J. a Augustín, J., 2005: Transfer radiocesium 137Cs z kontaminovanej neobrábanej pôdy do voľne rastúcej vegetácie. *In: Agriculture (Poľnohospodárstvo)*, č. 51, s. 470 – 478.
- Pitter, P., 1999: Hydrochemie. Praha, Vyd. VŠCHT, 568 s.
- Polanski, A. a Smulikowski, K., 1978: Geochémia. Bratislava, Slovenské pedagogické nakladateľstvo, 607 s.
- Poulin, J. a Gibb, H., 2008: Mercury: Assessing the environmental burden of disease at national and local levels. Environmental Burden of Disease Series, No. 16. Public Health and the Environment. Geneva, WHO, 68 s.
- Prachar, V., Uhnák, J., Veningerová, M. a Szokolay, A., 1996: Organochlorine xenobiotics in the food chain in the Slovakia. *In: Fresen. Envir. Bull.*, č. 5, s. 95 – 101.
- Rapant, S., Vrana, K. a Bodiš D., 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť 1 – Podzemné vody. Bratislava, GS SR, Vyd. D. Štúra, 127 s.
- Reimann, C. a de Caritat, P., 1998: Chemical elements in the environment: the factsheets for the geochemist and environmental scientist. Berlin – Heidelberg, Springer-Verlag, 398 s.
- Safe, S. H., 1994: Polychlorinated biphenyls (PCBs): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *In: Crit. Rev. Toxicol.*, č. 24, s. 87 – 149.
- Škárka, B. a Ferencík, M., 1992: Biochémiá. Bratislava, Alfa, s. 552 – 587.
- Tólygyessy, J., Betina, V., Frank, V., Fúsková, J., Lesný, J., Moncmanová, A., Palatý, J., Piatrík, M., Pitter, P. a Prousek, J., 1989: Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia. Bratislava, VEDA, 532 s.
- U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2006: ToxGuide™ for Cyanide CN.
- US EPA, 1993: Integrated risk information system (IRIS) on arsin. Environmental criteria and assessment office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- US EPA, 1998: Toxicological review of beryllium and compounds. In support of summary information on IRIS. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC.
- US EPA, 1999: Integrated risk information system (IRIS) on beryllium. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington DC, 1999 <http://www.epa.gov/iris/subst/0012.htm>.
- US EPA, 2003: Toxicological review of zinc and compounds (CAS No. 7440-66-6). In: Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), April 2003, Washington D.C., 64 s.
- US EPA, 2010: Arsenic in Drinking Water. <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>.
- WHO, 1996: Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization.
- WHO, 2003: Antimony in drinking-water. WHO/SDE/WSH/03.04/74. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 22 s.
- WHO, 2004: Copper in drinking-water. WHO/SDE/WSH/03.04/88. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 31 s.
- WHO, 2005: Nickel in drinking-water. WHO/SDE/WSH/05.08/55. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 30 s.

Internetové zdroje:

- <http://www.irz.cz/repository/látky/kyanidy.pdf> (16.8.2010)
- <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cadmium.html>
- <http://www.epa.gov/lead/>
- <http://www.webelements.com/zinc/>
- <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cobalt.html>
- <http://www.webelements.com/barium/>
- <http://www.webelements.com/beryllium/>
- www.irz.cz
- <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/nickel.html>

3.2. PREHLAD SANÁČNYCH METÓD

Sanácia znečisteného životného prostredia (horninové prostredie, pevné materiály, voda, vzduch, plyny) sa v praxi realizuje širokým spektrom metód a postupov. Medzi konvenčné sanačné postupy zaraďujeme rôzne biologické a fyzikálno-chemické metódy, resp. prirodzene a samovoľne prebiehajúce sanačné procesy (atenuáciu).

Klasifikácia sanačných metód v tejto publikácii (kap. 4 *Profily sanačných metód*) je prezentovaná podľa nasledujúcich kritérií:

- druh znečisteného média (horninové prostredie a pevné materiály, voda, pôdny vzduch a plyny),
- miesto aplikácie sanačných metód vo vzťahu k znečistenej lokalite (in situ, ex situ),
- princíp – mechanizmus sanácie znečistenia (biologické a fyzikálno-chemické metódy, resp. prirodzená atenuácia).

Výrazný rozvoj sanačných postupov v súčasnosti umožňuje odstraňovať, resp. eliminovať prakticky akékoľvek znečistenie. Na druhej strane, veľkou výzvou pre odborníkov ostáva **výber optimálneho sanačného postupu**. Rozhodujúci vplyv na výber vhodnej sanačnej metódy majú predovšetkým vlastnosti prírodného (najmä geologického) prostredia, charakter a rozsah znečistenia, objem dostupných finančných prostriedkov, dostupnosť terénu a poloha znečisteného územia vo vzťahu k obytným zónam, chráneným územiám atď. Z **geologických charakteristík** má rozhodujúci vplyv homogenita, pórovitosť a priepustnosť prostredia, obsah ílovej a organickej zložky v horninovom prostredí, hrúbka pokryvných útvarov, rozpukanie masívu, tektonická expozícia, stupeň zvetrania hornín, hĺbka hladiny podzemnej vody a smer jej prúdenia. Limitujúcim faktorom voľby vhodného sanačného postupu môže byť **dostupnosť finančných prostriedkov** na realizáciu sanačných prác. V tejto súvislosti je dôležité zohľadniť výšku rizika, ktorú znečistené územie predstavuje pre zdravie človeka a životné prostredie, a technickú realizovateľnosť navrhovanej sanačnej metódy. V blízkosti obytných zón alebo chránených území sa voľba sanačnej metódy musí riadiť **pravidlami osobitných predpisov** vydaných pre dané územie s čo najpriaznivejším dosahom na životné prostredie. Obmedzenia jednotlivých sanačných metód v konkrétnych podmienkach sú impulzom pri hľadaní a zavádzaní nových, prijateľnejších technológií.

V nasledujúcej časti je uvedený prehľad základných sanačných metód podľa mechanizmu sanácie znečistenia, resp. uplatnenia pri rôznych skupinách znečisťujúcich látok. Kapitola obsahuje informácie umožňujúce základnú orientáciu v problematike využívania sanačných metód (pre konkrétnu zložku životného prostredia, in situ alebo ex situ, pri rôznych skupinách znečisťujúcich látok). Jednotlivé sanačné metódy sa detailnejšie rozoberajú v kapitole 4 *Profily sanačných metód*.

3.2.1. PREHLAD SANÁČNYCH METÓD PODĽA MECHANIZMU SANÁCIE ZNEČISTENIA

Prirodzená alebo podporovaná atenuácia

Prirodzená atenuácia (monitorovaná prirodzená atenuácia) predstavuje prirodzene prebiehajúce chemické, fyzikálne a biologické procesy vedúce k zníženiu obsahu znečisťujúcej látky v prostredí, a to bez priameho zásahu človeka (napr. AFCEE, 1999a, b; Krupka a Martin, 2001). V prostredí môžu prirodzene prebiehať najmä tieto procesy: biodegradácia, disperzia, riedenie, sorpcia, vyprchávanie, rádioaktívny rozpad, chemická a biologická stabilizácia, zrážanie, prípadne hydrolyza znečisťujúcej látky. Vplyvom týchto procesov sa v znečistenom prostredí postupne transformujú pôvodné znečisťujúce látky, znižuje sa ich koncentrácia, resp. zabráni sa šíreniu znečistenia. Cieľom (monitorovanej) prirodzenej atenuácie je potvrdiť alebo vyvrátiť, či prirodzené atenuačné procesy v prostredí prebiehajú s dostatočnou rýchlosťou a takým spôsobom, aby sa zaistilo dosiahnutie sanačných cieľov v primeranom časovom horizonte, zvyčajne v trvaní maximálne jednej generácie alebo 30 rokov.

Prirodzená atenuácia môže viesť až k úplnému odstráneniu znečisťujúcich látok z prostredia. Konečnými produktmi prebiehajúcich reakcií sú v mnohých prípadoch CO₂ a voda. Mnohé z anorganických znečisťujúcich látok, akými sú napr. arzén, chróm a iné, sa môžu v prostredí imobilizovať (napr. zmenou mocenstva) fyzikálno-chemickými procesmi, ale nedochádza k ich celkovému odstráneniu/rozkladu. Proces prirodzenej atenuácie je zvyčajne pomalý a môže trvať aj desiatky rokov. Prirodzená atenuácia bola akceptovaná ako sanačný postup v USA na konci 90. rokov minulého storočia. Jej aplikácii a vyhodnoteniu účinnosti sa venovala veľká pozornosť (napríklad AFCEE, 1999a, b; US EPA, 1999).

Pri implementácii prirodzenej atenuácie na lokalite vo väčšine krajín musí túto sanačnú stratégiu formálne schváliť príslušný schvaľovací úrad, t. j. jej implementácia závisí od možností daných legislatívnym rámcem. Dôležitou súčasťou atenuácie je jednoznačne odsúhlasená stratégia monitoringu, plán rizika, sanačné ciele a časový harmonogram sanácie.

Obmenou prirodzenej atenuácie je podporovaná atenuácia. Podpora znamená optimalizáciu podmienok sanácie, t. j. po zhodnotení stavu na konkrétnej lokalite sa vyberú limitné faktory, ktoré sa najviac podieľajú na spomalovaní prirodzených atenuačných procesov. Vonkajšími zásahmi sa limitné faktory odstraňujú alebo aspoň čiastočne potláčajú a tým sa dosiahne urýchlenie prirodzených atenuačných procesov. Podpora sa môže uskutočňovať rôznymi postupmi s cieľom redukovať tok a rozsah znečistenia a/alebo zvýšiť atenuačnú kapacitu/rýchlosť v prostredí kontaminačného mraku. Tento zásah umožňuje efektívnejší priebeh sanácie a rýchlejšie dosiahnutie sanačných limitov.

Biologické metódy (biosanácia)

Biologické metódy (biosanácia) sú založené na mikrobiologických aktivitách a procesoch, ktoré smerujú k rozkladu alebo transformácii znečisťujúcej látky na jej netoxické, prípadne menej toxické formy. Všeobecnou požiadavkou na úspešný priebeh biosanačných procesov je eliminácia nebezpečných vlastností znečisťujúcich látok, resp. produktov rozkladu (napr. Demnerová in Holoubek et al., 2003; Horáková, 2006; Dercová, 2004a, b).

Pri biologických sanačných postupoch sa využívajú **dve základné stratégie: bioaugmentácia** – prídavok namnožených autochtónnych, natívnych mikroorganizmov s degradačnou schopnosťou – a/alebo **biostimuláciu** – prídavok živín (dusík, fosfor) na podporu mikrobiálneho konzorcia prítomného v kontaminovanom prostredí. **Základnou podmienkou aktívnej biodegradácie mikroorganizmami je ich kolonizácia**, t. j. rast v danom znečistenom území **a až následne dobrá degradačná schopnosť**, teda prítomnosť a aktivita mikrobiálnych

enzýmov, ktoré slúžia ako biokatalyzátory degradačného procesu. Jednou zo základných podmienok úspešnej biosanácie je aj distribúcia mikroorganizmov a zároveň biodostupnosť znečisťujúcej látky. Na biodegradáciu znečisťujúcich látok majú vplyv aj ďalšie faktory, ako sú napr. pH prostredia, vlhkosť, koncentrácia makrobiotických prvkov a koncentrácia terminálneho akceptora elektrónov (kyslík, dusičnany).

V praxi je cieľom nájsť **mikroorganizmy** (najčastejšie baktérie, prípadne huby), ktoré by boli **schopné metabolizovať, transformovať alebo** prinajmenšom **oxidovať** cieľnú znečisťujúcu látku. V súčasnosti sú biosanácie široko akceptované sanačné metódy, ktoré sa považujú za alternatívu fyzikálno-chemických postupov čistenia kontaminovaného prostredia. **V praxi sa biosanácia využíva najmä na sanáciu lokalít znečistených organickými látkami.** V procese biosanácie mikroorganizmy degradujú znečisťujúcu organickú látku jedným z troch spôsobov:

- mineralizujú zlúčeninu priamo, to znamená, že nastáva konverzia zlúčeniny na neškodné anorganické molekuly ako napr. oxid uhličitý a soli,
- mineralizujú zlúčeninu len ako kometabolit, to znamená, že mikroorganizmy vyžadujú ďalšie organické zlúčeniny na rast alebo indukovanú tvorbu enzýmov potrebných na degradáciu cieľenej zlúčeniny,
- konverziou zlúčeniny na inú zlúčeninu, ktorá však môže byť tiež toxická a odolná proti ďalšej degradácii.

Biologické systémy (najčastejšie baktérie, kvasinky a plesne) je možné použiť aj na sanáciu pôdy, sedimentov alebo vody znečistených anorganickými kontaminantmi, ako sú kovy, rádionuklidy, dusičnany alebo kyanidy. **Anorganické znečisťujúce látky**, na rozdiel od organických znečisťujúcich látok, sú nedegradovateľné, a preto ich biosanácia je založená na zmene ich transportných vlastností. Hlavné procesy, ktoré sa využívajú pri biosanácii anorganických znečisťujúcich látok, sú imobilizácia, mobilizácia alebo transformácia. K biosanačným metódam vhodným na odstraňovanie anorganických znečisťujúcich látok patria bioakumulácia a biosorpcia, oxidácia a redukcia, metylácia a demetylácia, komplexácia (kov – organické látky) a degradácia ligandov. Tieto metódy sa najčastejšie aplikujú v prípade odpadovej vody alebo znečistenej podzemnej vody. Ich využitie na čistenie pôdy je značne limitované.

Pri použití biologických sanačných metód je všeobecne potrebné dodržiavať tieto zásady vyplývajúce z mikrobiologickej podstaty procesov (ICSCS, 2006):

- posúdiť biologickú rozložiteľnosť cieľovej znečisťujúcej látky vo vode za konkrétnych podmienok,
- zistiť existenciu inhibičných faktorov,
- overiť dostatočnosť aktivity autochtónnej populácie na sanačný zásah,
- stanoviť parametre prevádzkového monitoringu,
- určiť stratégiu biologického odbúravania tak, aby bola technicky a ekonomicky realizovateľná.

Za každých okolností je potrebné prihliadať aj na konkrétne pomery na sanovanej lokalite, pričom málokedy je možné postup vybraný pre jednu lokalitu aplikovať bez zmeny na inom mieste.

Medzi biologické sanačné postupy in situ (priamo na kontaminovanej ploche) patria: bioextrakcia (bioventing), biostripping, bioaerácia (*biosparging*), *bioslurping*, biologické priepustné/reaktívne steny/bariéry, podporovaná biosanácia a fytosanácia. Medzi **biologické sanačné metódy ex situ** patria najmä: kompostovanie, biohromady (*biopiles*), obrábanie pôdy (*landfarming*), bioreaktory a umelé mokrade. Tieto postupy sa môžu ďalej členiť na tzv. technológie *on site* a *off site*. V prvom prípade ide o čistenie na znečistenej ploche, ale na vyčlenenom a izolovanom podloží. V druhom prípade ide o vyvezenie znečistenej zeminy mimo znečisteného územia. K metódam, ktoré je možné aplikovať **in situ** aj **ex situ**, patria: obrábanie pôdy, biologické systémy sanácie anorganických znečisťujúcich látok, bio-stabilizácia a bioimobilizácia.

Faktory ovplyvňujúce úspešnosť biologických metód sanácie znečisteného územia je možné zhrnúť takto:

- dostatočná priepustnosť horninového prostredia,
- dostatočný prísun kyslíka (platí pre aeróbne procesy),
- prístupnosť dostatočného množstva vhodných živín (pokiaľ nie sú živiny dostupné v dostatočnom množstve, mikrobiálna aktivita sa zastaví),
- vhodné pH (pre mikrobiálnu aktivitu sú všeobecne nepriaznivé extrémne hodnoty pH nižšie ako 5, resp. vyššie ako 10, optimálne prebieha väčšinou pri neutrálnych hodnotách pH v rozmedzí 6 až 8),
- dostatočná odolnosť proti ťažkým kovom,
- optimálna teplota (s klesajúcou teplotou sa rýchlosť biodegradácie spomaľuje, naopak, príliš vysoká teplota môže byť pre niektoré organizmy škodlivá).

Neúspešnosť biosanácie môžu zapríčiniť nasledujúce faktory:

- koncentrácia znečisťujúcich látok je natoľko nízka, že nestačí na rast mikroorganizmov, alebo naopak, je príliš vysoká a pôsobí inhibične,
- prirodzené prostredie obsahuje látky, ktoré inhibujú rast alebo aktivitu mikroorganizmov,
- rastová rýchlosť inokulovaného mikroorganizmu pri nízkej koncentrácii sledovanej látky môže byť nižšia ako rastová rýchlosť jeho prirodzených konkurentov,
- vznik toxických meziproduktov v priebehu biodegradácie (napr. transformácia TCE na vinylchlorid),
- pridávanie mikroorganizmy môžu využívať prednostne ľahko utilizovateľné organické substráty nachádzajúce sa v pôde na úkor deštrukcie znečisťujúcej látky,
- nízka priepustnosť prostredia – mikroorganizmy môžu mať problémy s pohybom cez pôdne póry do miest obsahujúcich znečisťujúcu látku.

Na biodegradáciu má vplyv aj **pôvod znečisťujúcej látky**. Látky, ktoré sa prirodzene vyskytujú v prostredí, sú využívané a degradované mikroorganizmami (mikroorganizmy si na ne už adaptovali svoj metabolizmus). Problém nastáva pri umelo produkovaných látkach – napr. pri polychlórovaných bifenyloch (PCB). Na degradáciu týchto látok je nutné použiť zmesové kultúry alebo kultivované baktérie (baktérie s adaptovaným metabolizmom – so schopnosťou biodegradovať cieľový kontaminant).

Pri vysokej koncentrácii znečisťujúcich látok je priebeh biologických reakcií v porovnaní s fyzikálno-chemickými postupmi pomalší. Naopak, pri eliminácii tzv. zvyškovej koncentrácie znečistenia sú správne aplikované biologické postupy zvyčajne účinnejšie. Integrácia biosanácie s inými sanačnými postupmi môže podstatne zvýšiť účinnosť sanácie, prípadne skrátiť čas potrebný na dosiahnutie sanačných limitov. Biologické metódy sa pri sanácii znečistenej vody bežne kombinujú so sanačným čerpaním, aeráciou (*air spargingom*), metódami

tepelnej podpory, chemickou oxidáciou, vymývaním povrchovo aktívnou látkou a pod. (Marks et al., 1994; Motsch et al., 2002). Výhodou biologickej sanácie je flexibilita aktívnej zložky (mikroorganizmov). Pri správnej voľbe postupu je možné biologickú sanáciu aplikovať pri širokej škále znečisťujúcich látok, a to v rôznych geologických a hydrogeologických podmienkach na lokalite (ICSCS, 2006).

Biologické postupy sanácie vôd in situ sú spolu s aeráciou (*air spargingom*) najčastejšie aplikované sanačné technológie v USA. Podľa US EPA biosanácia a fytosanácia tvorili približne 34 % zo všetkých aplikovaných metód in situ na čistenie podzemnej vody v období 1982 – 2005.

Fyzikálno-chemické metódy

Fyzikálno-chemické metódy sanácie sú založené na **pôsobení rôznych fyzikálno-chemických procesov**. Podľa miesta aplikácie sa rozdeľujú na fyzikálno-chemické metódy in situ (priamo v znečistenom prostredí) a ex situ (mimo pôvodného znečisteného prostredia). Spomedzi metód in situ je vo svete najvyužívanejšia aerácia (*air sparging*). Ďalšia, pomerne rozšírená metóda je chemická oxidácia/redukcia. V praxi sa využívajú aj ďalšie metódy, najmä metódy tepelnej podpory, vertikálne bariéry, hĺbková injektáž, rozvolňovanie horninového prostredia, radiačné procesy, elektrokinetická sanácia, vymývanie (pranie) zemín, vákuová extrakcia, solidifikácia a stabilizácia, zakrytie (prekrytie), rekultivácia, uzavretie, inkapsulácia a iné. Z metód ex situ sa využíva predovšetkým sanačné čerpanie a čistenie, chemická extrakcia, dehalogenácia, separácia, adsorpcia a absorpcia, ionovýmena, striping, oxidačné procesy, zrážanie, koagulácia, flokulácia, flotácia, solidifikácia a stabilizácia, vitrifikácia, solárna detoxikácia, spaľovanie, desorpcia, pyrolýza a iné.

Pri výbere fyzikálno-chemických sanačných metód sa zohľadňujú prebiehajúce procesy dekontaminácie – separačné a/alebo koncentrujúce znečisťujúce látky (napr. extrakcia rozpúšťadlami, termická desorpcia), zneškodňujúce kontaminanty (napr. pyrolýza, oxidácia, redukcia a biodegradácia) alebo imobilizujúce znečistenie (napr. stabilizácia a vitrifikácia). Vhodnosť využitia fyzikálno-chemických metód sanácie je nutné zvážiť aj vzhľadom na špecifiká sanovanej lokality, typ kontaminácie, ekonomické kritériá, časové nároky a cieľové sanačné limity.

Pri využití fyzikálno-chemických sanačných metód sa uplatňuje komplexný prístup. V praxi to zvyčajne znamená kombináciu využitia rôznych metód sanácie. Napríklad čerpanie podzemnej vody sa môže kombinovať s vymývaním povrchovo aktívnou látkou, biosanáciou, použitím pomocných rozpúšťadiel (kosolventov), podporovanou (prirodzenou) atenuáciou, čistením v bioreaktore a pod. Využitie fyzikálno-chemických metód sanácie môže komplikovať vznik rezíduí (napr. po separácii alebo adsorpcii), ktorých likvidáciu treba následne riešiť skládkovaním alebo iným vhodným spôsobom, napr. spaľovaním, kompostovaním, regeneráciou atď. (FRTR, 2008).

Zhrnutie

Prehľad sanačných metód detailnejšie opísaných v kapitole 4 *Profily sanačných metód*, ich princíp, miesto realizácie (in situ/ex situ) a prostredie realizácie (voda/podzemná voda, horninové prostredie/pevné materiály) je uvedený v tab. 3.2.1. Horninové prostredie a/alebo podzemná voda sa uvádzajú pri väčšine sanačných metód realizovaných in situ a voda a/alebo pevné materiály sa uvádzajú pri väčšine sanačných metód realizovaných ex situ. Sanačná technológia otvoreného spaľovania a detonácie ex situ sa aplikuje v prípade munície a výbušnín. V tab. 3.2.2 je samostatne uvedený prehľad sanačných metód a ich princíp na čistenie pôdneho vzduchu a plynov.

Cieľom sumárnych tabuliek (tab. 3.2.1 a 3.2.2) je prehľadným spôsobom prezentovať základné sanačné metódy využívané v praxi. Z tab. 3.2.1 je zrejmé, že v mnohých prípadoch je možné konkrétnu sanačnú metódu aplikovať na rôzne zložky životného prostredia (horninové prostredie, voda) alebo metóda môže byť implementovaná priamo na lokalite (in situ) a súčasne mimo lokality (ex situ). V kapitole *Profily sanačných metód* (kap. 4) sa sanačné metódy realizovateľné v rôznych zložkách životného prostredia, resp. súčasne in situ aj ex situ vo väčšine prípadov rozoberajú len jedenkrát. Výnimkou je napríklad sanácia znečistenia s využitím chemickej oxidácie alebo redukcie, ktorá je prezentovaná zvlášť pre horninové prostredie/pevné materiály a vodu a zvlášť pri realizácii in situ, resp. ex situ. Podobne obrábanie pôdy (*landfarming*) a solidifikácia/stabilizácia sa pri sanácii horninového prostredia prezentuje zvlášť ako metóda in situ a metóda ex situ.

Tab. 3.2.1. Prehľad sanačných metód, ich princíp, miesto a prostredie realizácie.

Názov metódy Prostredie Miesto likvidácie znečistenia	Princíp metódy
(Monitorovaná) prirodzená atenuácia Horninové prostredie, podzemná voda In situ	Využíva prirodzené (bez aktívneho zákroku človeka) chemické, fyzikálne a biologické procesy prebiehajúce v horninovom prostredí na znižovanie množstva, objemu a koncentrácie znečisťujúcich látok alebo na ich premenu na menej nebezpečné a menej toxické látky. Procesy prirodzenej atenuácie môžu pozostávať z biodegradácie, disperzie, riedenia, sorpcie, prchania, rádioaktívneho rozpadu, chemickej alebo biologickej stabilizácie, hydrolyzy, dehydrohalogenácie, odparovania a transformácie alebo rozkladu znečisťujúcej látky.
Podporovaná atenuácia Horninové prostredie, podzemná voda In situ	Podporovaná atenuácia je založená na rovnakých biologických, chemických a fyzikálnych princípoch ako monitorovaná prirodzená atenuácia. Základným cieľom podporovanej atenuácie je urýchlenie prirodzených degradačných procesov v prostredí takým spôsobom, ktorého výsledkom je eliminácia inhibičných a limitujúcich faktorov vplyvujúcich na prirodzené atenuačné procesy na lokalite. Podpora pozostáva z optimalizovania podmienok degradácie znečisťujúcich látok, z urýchlenia procesu degradácie, homogenizácie podmienok na lokalite a pod.
<i>Biologické sanačné metódy</i>	
Vákuová bioextrakcia (bioventing) Horninové prostredie In situ	Stimuluje in situ biodegradáciu organických látok adsorbovaných na častice zemín v pásme prevzdušnenia. Aktivita mikroorganizmov (baktérie, riasy, huby, protozoá a aktinomycéty) prirodzene sa vyskytujúcich v pôdach sa podporuje vháňaním vzduchu alebo kyslíka.
Kometabolická vákuová bioextrakcia Horninové prostredie In situ	Ide o vákuovú bioextrakciu v prípadoch, ak jedna znečisťujúca látka priamo asistuje pri degradačnom procese inej znečisťujúcej látky (napr. PCE a TCE degradujú v aeróbnych podmienkach za prítomnosti kometabolitov pozostávajúcich z aromatických zlúčenín – napr. toluénu).
Podporovaná biosanácia Horninové prostredie, voda In situ	Je založená na biologických aktivitách, ktoré smerujú k rozkladu (bioredukcii) alebo transformácii znečisťujúcej látky na jej netoxické, prípadne menej toxické formy. Biosanačné technológie stimulujú rast organizmov a využívanie znečisťujúcich látok ako zdroj potravy a energie. Vhodné podmienky stimulujúce rast a degradačný metabolizmus aplikovaných organizmov na lokalite znamenajú najmä zabezpečenie optimálnych hodnôt a zloženia týchto ukazovateľov: pH, živiny, zdroj uhlíka a energie pre organizmy, vlhkosť prostredia, teplota.
Fytosanácia Horninové prostredie, voda In situ	Je to proces, pri ktorom sa využívajú rastliny na extrakciu, akumuláciu, stabilizáciu alebo k degradáciu (odstránenie) znečisťujúcich látok zo životného prostredia.
Obrábanie pôdy (<i>landfarming</i>) Horninové prostredie In situ, ex situ	Povrchová sanačná technológia založená na (re)kultivácii povrchovej časti pôdy (zvyčajne vrchných 50 cm) s cieľom stimulovať biodegradáciu. Znečistená pôda sa premiešava s pôdou obohatenou o živiny a látky zlepšujúce kvalitu pôd a následne sa zapracúva do povrchovej vrstvy zeme. Materiál sa pravidelne kypří s cieľom zlepšiť aeráciu. Znečisťujúce látky sa pri tom degradujú, transformujú a imobilizujú, najmä prostredníctvom mikrobiálnych procesov a oxidácie.
Bioaerácia (<i>biosparging</i>) Horninové prostredie, podzemná voda In situ	Metóda, ktorá podporuje prítomnosť a činnosť mikroorganizmov priamo v pásme nasýtenia pri biodegradácii organických látok v podzemnej vode. Metóda je založená na dodávaní oxidačného činidla (napr. kyslíka), prípadne aj nutrientov (ak je potrebné) do pásma nasýtenia obyčajne prostredníctvom vrtnej inžektáže.
<i>Bioslurping</i> Horninové prostredie, podzemná voda In situ	Uplatňuje sa vákuová extrakcia (kvapalín aj plynov) a bioventing tak, aby sa mohla súčasne odstraňovať voľná fáza a sanovať aj pásmo prevzdušnenia. <i>Bioslurpingový</i> systém odstraňuje voľnú fázu a výpary znečisťujúcej látky zachytené v pôde (pôdny vzduch) v jednom procesnom prúde (cyklicky). Podzemná voda sa oddelí od voľnej fázy, dočisťuje sa (ak je to potrebné) a vypúšťa. Voľná fáza môže byť recyklovaná. Extrakcia plynov (výparov) zabezpečuje aeráciu pásma prevzdušnenia a zvyšuje tak obsah kyslíka, a teda aj rozsah aeróbnej biodegradácie, pričom mikroorganizmy metabolizujúce uhľovodíky produkujú neškodnú vodu a CO ₂ .
Biologické systémy sanácie anorganických znečisťujúcich látok Horninové prostredie, pevné materiály, voda In situ, ex situ	Hlavné procesy, ktoré sa využívajú pri biosanácii anorganických látok (kovy, rádionuklidy, nitráty, kyanidy), sú imobilizácia, mobilizácia alebo transformácia. Uplatňujú sa pomocou bioakumulácie, biosorpcie, oxidácie, redukcie, metylácie, demetylácie, komplexácie, vyzrážania a fytosanácie.

Biostabilizácia a bioimobilizácia Horninové prostredie, pevné materiály, voda In situ, ex situ	Biostabilizačné a bioimobilizačné techniky znečisťujúce látky z horninového prostredia neeliminujú, ale znižujú ich bioprístupnosť, rozpustnosť vo vode, mobilitu a toxicitu. Princíp metódy spočíva v zmene podmienok prostredia napr. zvýšením organického podielu v znečistenom materiáli, zmenou oxidačno-redukčných, aeróbných a anaeróbných podmienok a podobne. Táto zmena spôsobí premenu pôvodnej zlúčeniny znečisťujúcej látky na inú, obyčajne takú, ktorá sa vyznačuje vyššou sorpciou na pôdne častice. Znečisťujúce látky naviazané na pôdne častice sa nachádzajú v nepohyblivej forme a ich škodlivosť je tak výrazne obmedzená.
Biologické reaktívne bariéry/steny Horninové prostredie, podzemná voda In situ	Biologické reaktívne bariéry/steny, označované aj ako reaktory alebo bioreaktory, tvorí reaktívny materiál rozkladajúci alebo imobilizujúci znečisťujúce látky, ktoré v prirodzenom režime prúdia naprieč týmito zónami. Princíp odstraňovania znečistenia vychádza z biologických degradačných procesov organických látok alebo z biochemických reakcií využívaných na transformáciu prítomných anorganických znečisťujúcich látok.
Ošetrovanie pevných materiálov po vyťaženi na dekontaminačnej ploche Horninové prostredie Ex situ	Pri metóde sa využíva schopnosť mikroorganizmov degradovať alebo transformovať znečisťujúce látky (najmä organické) na menej toxické látky, prípadne na úplne bezpečné produkty rozkladu. Tieto biologické postupy zahŕňajú najmä proces mineralizácie organických látok (rozklad až na CO ₂ a vodu), transformáciu znečisťujúcich látok na menej toxické formy alebo ich mobilizáciu (fixáciu, akumuláciu).
Kompostovanie Horninové prostredie, pevné materiály Ex situ	Kontaminovaná zemina (sediment, kal) sa zmieša s odľahčovacím organickým materiálom (drewná štiepka, piliny, slama, kôra, zelený odpad), aby sa dosiahla dobrá pórovitosť. Upraví sa pomer C : N (väčšinou 30 : 1), znečistená zemina sa uloží na hromady, do ktorých sa intenzívne vhaňa kyslík. Prítomné znečisťujúce látky sa aeróbne biologicky rozložia, prípadne sa čiastočne sorbujú na vznikajúce humínové látky.
Bioreaktory Horninové prostredie, pevné materiály, voda Ex situ	Znečistená voda/materiál sa po vyčerpaní na povrch privádza do bioreaktora, kde nastáva biologická/biochemická degradácia, transformácia, resp. mineralizácia znečisťujúcej látky prostredníctvom mikroorganizmov pri optimalizovaných podmienkach.
Umelé mokrade Voda Ex situ	Na čistenie sa využívajú prirodzené geochemické a biologické procesy v umelo skonštruovanom ekosystéme. Pri čistení sa uplatňujú geochemické a fyzikálno-chemické procesy prebiehajúce v skonštruovanej aktívnej vrstve substrátu (filtrácia, ionovýmena, adsorpcia, absorpcia, zrážanie, chemické reakcie atď.), ako aj činnosť mikroorganizmov a rastlín (degradácia, transformácia, akumulácia).
<i>Fyzikálno-chemické sanačné metódy</i>	
Chemická oxidácia/redukcia Horninové prostredie, pevné materiály, voda In situ, ex situ	Pri chemickej oxidácii sa do znečisteného horninového prostredia (pásmo prevzdušnenia alebo pásmo nasýtenia) dodáva silný oxidant vo forme vodného roztoku, aby v dôsledku chemických interakcií nastala deštrukcia znečisťujúcich látok rozpustených v podzemnej vode, sorbovaných v horninovom prostredí alebo prítomných vo forme voľnej fázy. Podstatou chemickej redukcie je vytvorenie redukčných podmienok aplikovaním redukčných činidiel do znečisteného prostredia, pričom vznikajú redukované formy znečisťujúcej látky s menej škodlivými, resp. menej nebezpečnými vlastnosťami.
Chemická redukcia v plynnej fáze Horninové prostredie, pevné materiály Ex situ	Nespaľovacia technológia na spracovanie nebezpečného organického odpadu. Vo vodíkovej atmosfére pri teplote 850 °C a viac nastáva redukcia nechlórovaných zlúčenín (napr. PAU) na metán a malého množstva ľahkých uhľovodíkov (etán a etylén) a chlórovaných organických látok (PCB) na metán a chlór.
Elektrokinetická sanácia Horninové prostredie, podzemná voda In situ	Znečisťujúce látky sa odstraňujú z pôdy pomocou elektrických alebo elektrochemických procesov. Princíp elektrokinetickej sanácie je založený na odstraňovaní znečistenia pomocou zapustenia slabo intenzívneho elektrického prúdu priamo do pôdy za použitia elektród (anódy a katódy). Tým sa vytvára jednosmerné elektrické pole mobilizujúce nabitú časticu a spôsobujúce pohyb iónov a vody k elektródam. Znečisťujúce látky prichádzajúce k elektródam sa môžu odstrániť cestou precipitácie a koprecipitácie, adsorpcie, elektrónovou výmenou alebo odvádzaním vody alebo iných fluid z blízkosti elektród.
Metóda LASAGNA™ Horninové prostredie, podzemná voda In situ	Pri použití technológie sa využíva elektrokinetická sanácia na presun znečisťujúcich látok do pórovej vody zemín v čistenej zóne, kde sa znečisťujúce látky zachytávajú alebo rozkladajú. Čistiaca zóna obsahuje reagenty, ktoré rozkladajú rozpustné organické zlúčeniny alebo absorbujú znečisťujúce látky, čím ich imobilizujú alebo pripravia na následné odstránenie. Môže sa použiť aj alternatíva s periodickým menením polarít elektród. To spôsobí zmenu elektroosmotického prúdenia a neutralizáciu pH.

Pokračovanie tab. 3.2.1.

<p>Rozvoľňovanie horninového prostredia Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Úlohou je vytvorenie nového systému otvorených priepustnejších priestorov (zväčšenie existujúcich alebo vytvorenie nových puklín a trhlín). V praxi sa stretávame s hydraulickým a pneumatickým rozvoľňovaním a torpédovaním. Technológie rozvoľňovania je všeobecne možné aplikovať na podporu sanácie pásma prevzdušnenia aj pásma nasýtenia, aj na sanáciu tzv. zavesených zvodnencov. Rozvoľňovanie horninového prostredia nepredstavuje priamu sanačnú metódu, ale používa sa na zvýšenie účinnosti iných sanačných postupov in situ, najmä vákuovej extrakcie (ventingu), biosanačných metód, ale aj pri chemickej oxidácii a aplikácii nanočastíc.</p>
<p>Vymývanie (preplachovanie, pranie) zemín Horninové prostredie, pevné materiály In situ, ex situ</p>	<p>Ide o extrakciu znečistenia aplikáciou (injekciou alebo recirkuláciou) vymývacieho roztoku do zeminy. Znečistenie sa uvoľňuje, mobilizuje a odčerpáva. Ak sú znečisťujúce látky dobre rozpustné vo vode, vymýva sa ošetrované prostredie vodou. Na zvýšenie účinnosti vymývania sa používajú najmä povrchovo aktívne látky, chelátotvorné činidlá, reagenty upravujúce hodnotu pH prostredia, surfaktanty alebo rozličné kyseliny, zásady, alkoholy a rozpúšťadlá.</p>
<p>Vákuová extrakcia (<i>venting</i>) Horninové prostredie In situ</p>	<p>Odsávanie vzduchu zo znečistenej zeminy alebo horninového materiálu. Modifikáciami ventingu sú bioventing a aerácia (<i>airsparing</i>).</p>
<p>Aerácia (<i>airsparing</i>) Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Pri technológii sa využíva pohyb vzduchovej masy cez znečistenú oblasť. Stlačený vzduch sa vháňa prostredníctvom systému viacerých vertikálnych alebo horizontálnych vrtov pod pásmo znečistenia, najčastejšie 2 až 4 m pod hladinu podzemnej vody. Vzduch vytvára vztlak potrebný na prechod vzduchovej masy cez znečistenú oblasť a zároveň spôsobuje narušovanie rovnovážnych podmienok a podporuje transformačné procesy znečisťujúcich látok z pevnej alebo kvapalnej fázy do plynnej fázy. Znečisťujúce látky sa následne odvádzajú prostredníctvom odsávacích vrtov.</p>
<p>Striping Voda Ex situ</p>	<p>Princípom technológie je prechod rozpustených prchavých látok z kvapalnej fázy do plynnej. Prechod znečisťujúcich prchavých látok je podporený zvýšením merného povrchu znečistenej vody vzhľadom na plynnú fázu (vzduchu). Zvýšenie povrchu sa dosahuje rozstrekovaním znečistenej vody alebo prebublávaním vody bublinkami plynu.</p>
<p>Striping vo vrte Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Je to modifikácia aerácie. Do pásma nasýtenia sa dopravuje vzduch vháňaním zo sanačného vrtu, pričom z toho istého vrtu sa vzduch po prechode podzemnou vodou aj odsáva. V podzemnej vode nastáva obdobné prevzdušnenie ako v stripovacích kolónach, t. j. prchavé organické látky rozpustené vo vode sa naviažu na bublinky vzduchu a unikajú do atmosférického vzduchu vo vrte, z ktorého sa potom znečisťujúca látka ľahko separuje na vzduchových filtroch.</p>
<p>Dynamický podzemný striping Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Je to kombinácia zatlačenia pary/kyslíka, elektrického odporového ohriatia prostredia (tepelná podpora), odsávania pôdneho vzduchu a moderných monitorovacích tomografických techník. Kombinácia sanačných postupov je cieľená na mobilizáciu znečisťujúcej látky a jej transport k extrakčným vrtom, odkiaľ sa odvádzajú vákuovou extrakciou. Vyčerpaná podzemná voda aj odsatý pôdny vzduch obsahujú uvoľnené znečisťujúce látky, a preto sa musia na povrchu ďalej dočisťovať.</p>
<p>Solidifikácia a stabilizácia Horninové prostredie, pevné materiály In situ, ex situ</p>	<p>Solidifikácia je fyzikálna premena a uzatvorenie kontaminovaného materiálu do monolitckej, mechanicky odolnej a obmedzene priepustnej štruktúry. Chemické vlastnosti škodlivín tento proces nemusí ovplyvniť. Pri solidifikácii ide o premenu sypkého alebo kvapalného odpadu na pevný materiál, pričom sa vytvárajú fyzikálne bariéry spomaľujúce alebo znemožňujúce transport toxických látok do prostredia. Stabilizácia je proces chemického viazania škodlivín do stabilnej a málo rozpustnej formy. Fyzikálne vlastnosti sanovaného materiálu nemusí tento proces ovplyvniť.</p>
<p>Termicky podporované odparovanie Horninové prostredie In situ</p>	<p>Využíva elektrickú rezistenciu, elektromagnetické pole, optické vlákna, rádiové frekvencie alebo injekciú horúceho vzduchu/pary na zvýšenie prchavosti znečisťujúcich látok. Na zlepšenie účinnosti je možné použiť kombináciu zahrievania zeminy a procesu podpory odparovania zeminy.</p>
<p>Metódy tepelnej podpory Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Skupina metód, pri ktorých sa využíva tepelná energia na podporu degradácie alebo na zvýšenie mobility znečisťujúcich látok v horninovom prostredí. Zahrievaním znečisteného horninového prostredia sa vytvárajú vhodné podmienky na uvoľňovanie znečisťujúcich látok viazaných na pevné častice. Určité typy znečisťujúcich látok sa vplyvom dodaného tepla degradujú alebo vyparujú.</p>
<p>Zakrytie, prekrytie, rekultivácia Pevné materiály, horninové prostredie In situ</p>	<p>Pasívna sanačná metóda, ktorá čiastočne izoluje environmentálnu záťaž. Systém povrchového zakrytia môže zahŕňať jednu alebo viac vrstiev – samotný znečistený materiál, tesniacu vrstvu a zakrývajúcu vrstvu.</p>

<p>Uzavretie (geokontajment) a inkapsulácia Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Uzavretie je doplnenie vrchného, povrchového zakrytia (prekrytia) v spoločnom systéme o bočné vertikálne bariéry, ktorými sú vo všeobecnosti tesniace steny, pričom sa využíva aj prirodzená spodná bariéra – horninové podložie (v spodnej časti sú vertikálne bariéry zapustené do nepriepustného podložia). Vnútri systému sú umiestnené monitorovacie vrty, používané často aj na reguláciu hladiny podzemnej vody. Inkapsulácia predstavuje vytvorenie umelého súvislého obalu ochrannej bariéry – inžinierskej konštrukcie – okolo oblasti znečistenia v prirodzenom prostredí pomocou geotechnických konštrukcií.</p>
<p>Podzemné tesniace steny Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Lineárne prvky v horninovom prostredí situované tak, aby v ňom zamedzovali alebo usmerňovali transport znečisťujúcich látok. Nepriepustné (tesniace, separačné) bariéry, geotechnické konštrukcie, neodstraňujú znečistenie, ale pasívne separujú a obmedzujú prirodzený pohyb znečisťujúcich látok v pásme prevzdušnenia alebo pásme nasýtenia, alebo ho až zamedzujú, a to najmä v horizontálnom smere. Vytvorením drenážnej ryhy alebo podzemnej steny sa v znečistenej oblasti alebo v jej blízkosti vytvorí gradient na migrovanie znečisťujúcich látok smerom k tejto zóne, t. j. zabraňuje sa ďalšiemu rozširovaniu znečistenia v smere prúdenia podzemnej vody.</p>
<p>Reaktívne bariéry Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Princíp reaktívnych bariér funguje ako pasívna priepustná čistiaca clona, cez ktorú preštiepne znečistená voda, pričom v dôsledku jej interakcií s vhodne zvoleným médiom sa redukuje znečistenie.</p>
<p>Hĺbková injektáž Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Hlavným cieľom injektáže je usmerným tlakovým dávkovaním určitého média zo špeciálne vystrojeného vrtu na potrebnom mieste horninového prostredia vyplniť póry, pukliny, trhliny a iné voľné priestory. Injektovaným médiom je súčasne možné vyvolať aj reakciu média s okolím.</p>
<p>Radiačné procesy Horninové prostredie, pevné materiály, voda, vzduch In situ, ex situ</p>	<p>Technológia je založená na princípe radiačnej deštrukcie znečisťujúcich látok. Ide o metódu in situ alebo ex situ určenú na dekontamináciu podzemnej vody, odpadovej vody, zemín, odpadového materiálu aj vzduchu. Pri radiačných procesoch sa využívajú reaktívne zložky s krátkou životnosťou formované počas rádiolýzy s cieľom efektívnejšie rozložiť znečisťujúce látky.</p>
<p>Horizontálne vrty (v spojení so sanačnou metódou) Horninové prostredie, podzemná voda In situ</p>	<p>Realizácia horizontálnych vrtov sa uskutočňuje najmä na miestach, kde je obťažný alebo až nemožný prístup k znečisteniu napr. formou klasických vertikálnych vrtov, alebo kde je takýto prístup k znečisteniu efektívnejší. V praxi je využitie horizontálnych vrtov v procese sanácie spojené s inými technológiami a postupmi in situ a/alebo ex situ, akými sú napr. čerpanie podzemnej vody, biosanácia, bioventing, extrakcia pôdneho vzduchu, striping, aerácia, metódy rozvoľňovania horninového prostredia či metódy tepelnej podpory.</p>
<p>Chemická extrakcia Pevné materiály Ex situ</p>	<p>Proces, pri ktorom sa oddeľujú toxické alebo inak škodlivé zložky zo znečistených zemín, kalov a sedimentov, pričom sa redukuje objem nebezpečného odpadu, ktorý sa musí spracovať. Znečistená látka sa rozpúšťa do extrakčného činidla a vyčistená matrica sa po extrakcii separuje od kvapalného podielu obsahujúceho rozpustenú toxickú látku. Pri technológii sa využíva extrakčná chemikália (najmä bežne dostupné organické rozpúšťadlá). Tým sa odlišuje od procesu prania zemín, pri ktorom sa obyčajne využíva vymývanie znečistenia zemín vodou alebo vodou s prísadami zlepšujúcimi proces premývania.</p>
<p>Dehalogenácia Pevné materiály Ex situ</p>	<p>Metóda, pri ktorej sa odstránia molekuly halogénov (najmä chlóru → dechlorácia) z organických zlúčenín a transformujú sa na menej nebezpečné látky. Je to redukčný proces, pri ktorom sa buď nahradia halogénové funkčné skupiny, alebo sa parciálne, resp. celkovo rozložia a čiastočne vyprchajú znečisťujúce látky.</p>
<p>Fyzikálno-mechanická separácia Pevné materiály Ex situ</p>	<p>Metóda, pri ktorej sa znečistený materiál rozdelí na dve alebo viacero frakcií použitím výlučne mechanických a fyzikálnych postupov. Separčné mechanizmy rozdelia materiál na frakciu s relatívne nízkou koncentráciou znečisťujúcich látok (zvyčajne hrubozrnnejšia frakcia) a na jemnozrnnú frakciu, v ktorej zostane znečistenie koncentrované. Tá sa potom sekundárne dočisťuje vhodnými sanačnými metódami.</p>
<p>Vitrifikácia Horninové prostredie In situ</p>	<p>Elektrické odporové tavenie znečistených zemín pri teplote 1 600 až 2 000 °C. Tavenie prebieha medzi štyrmi grafitovými elektródami zarazenými do zeme. Vzniká sklovitá tavenina, ktorá v sebe uzatvára najmä neprchavé zložky. Väčšina prchavých látok sa teplom rozloží alebo vyprchá, a preto technológia musí byť vybavená systémom na dočisťovanie unikajúcich plynov.</p>

Pokračovanie tab. 3.2.1.

<p>Solárna detoxikácia Pevné materiály, voda Ex situ</p>	<p>Využíva sa energia UV žiarenia zo slnečného svetla na rozklad (detoxikáciu) širokej škály nebezpečných organických zlúčenín v pôde a vo vode. Solárna energia sa používa na degradáciu organických chemikálií buď priamo termickým rozkladom, alebo fotochemickou reakciou.</p>
<p>Plazmový oblúk Pevné materiály Ex situ</p>	<p>Princíp metódy je založený na použití elektrickej energie a vysokej teploty, ktoré sa vytvoria prostredníctvom zariadenia nazývaného plazmový oblúk/výboj. V technológii plazmového oblúka elektrický prúd nasmerovaný cez plyn pod nízkym tlakom vytvára plazmové pole. Pri tomto spôsobe nastáva deštrukcia látok v dôsledku elektrického výboja v plazmovom stave. Pole plazmy môže dosahovať teplotu 3 000 až 7 000 °C.</p>
<p>Spaľovanie Pevné materiály Ex situ</p>	<p>Likvidácia halogénovaných a iných žiaruvzdorných organických látok prebieha za prítomnosti kyslíka pri teplote 850 – 1 700 °C. Použitím horáka a pridaním paliva pri extrémne vysokej teplote sa tieto látky oxidujú na oxid uhličitý a vodu. Na odstránenie pevných častíc, neutralizáciu a odstránenie kyselín slúžia systémy kontroly vzduchu.</p>
<p>Otvorené spaľovanie a detonácia Munícia a výbušniny Ex situ</p>	<p>Aplikuje sa na zneškodňovanie prebytočnej, zastaranej alebo nepoužiteľnej munície a výbušnín. Ich likvidácia prebieha samovoľným spaľovaním, vyvolaným externým zdrojom (plameň, teplo, detonačná vlna), v prípade potreby sa pridáva pomocné palivo.</p>
<p>Pyrolýza Pevné materiály Ex situ</p>	<p>Molekuly uhľovodíkov pri zohrievaní prijímajú energiu, narastá vibrácia σ väzby C–C. Pri teplote okolo 500 °C nastáva disociácia väzieb a tvorba primárnych radikálov. Radikály podliehajú transformácii a stabilizácii, veľké radikály prechádzajú tzv. štiepením β za vzniku biradikálov, ktoré prechádzajú na etylén.</p>
<p>Termická desorpcia Pevné materiály Ex situ</p>	<p>Separčný proces umožňujúci efektívne oddelenie organických znečisťujúcich látok od materiálu (pôda, kal) pri mierne vysokej teplote. Zahrievaním znečisteného média sa uvoľňuje voda a organické súčasti, ktoré sa transportným plynom alebo vákuovým systémom oddelia od pevnej matrice na neskoršie spracovanie alebo zneškodnenie.</p>
<p>Adsorpcia a absorpcia Voda Ex situ</p>	<p>Adsorpcia je proces, pri ktorom sa látky (molekuly, ióny alebo radikály) rozdelia medzi dve fázy, pričom sa zvýši koncentrácia alebo akumulácia adsorbovanej zložky na fázovom rozhraní. Výsledkom adsorpcie pri čistení vôd je pokles koncentrácie adsorbovanej zložky (znečisťujúcej látky) v kvapalnej fáze. Absorpcia je fyzikálno-chemický proces alebo jav, pri ktorom nastáva pohltenie/prechod adsorbovanej zložky (atómov, molekúl, iónov atď.) do vnútra hmoty/objemu absorbentu.</p>
<p>Sanačné čerpanie a čistenie Podzemná voda Ex situ</p>	<p>Predstavuje jednu zo základných sanačných metód ex situ na čistenie podzemnej vody. Znečistená podzemná voda sa čerpá z horninového prostredia na povrch, kde na odstránenie znečistenia je väčšinou následne potrebné realizovať ďalšie sanačné postupy ex situ.</p>
<p>Zrážanie Voda Ex situ</p>	<p>Technologický proces, pri ktorom sa zo znečistenej vody odstraňujú rozpustené znečisťujúce látky tým, že sa z roztoku vylúčia prídavkom zrážacieho činidla a/alebo inou fyzikálno-chemickou zmenou (napr. zmena teploty, pH, Eh) za vzniku málo rozpustnej zrazeniny (vyzrážaných častíc). Vzniknuté nerozpustené častice sa následne odstraňujú najčastejšie procesom sedimentácie, koagulácie, flokulácie, flotácie alebo filtrácie.</p>
<p>Koagulácia, flokulácia Voda Ex situ</p>	<p>Úlohou koagulácie je prekonať faktory stabilizujúce daný systém koloidnej suspenzie. Flokulácia je proces, prostredníctvom ktorého sa destabilizované častice alebo častice sformované ako produkt destabilizácie stimulujú spájať sa a tvoriť väčšie zhluky (agregáty) obsahujúce nežiaduce látky, ktoré je potom možné z čistej vody ľahšie odstrániť.</p>
<p>Flotácia Voda Ex situ</p>	<p>Flotácia je fyzikálny dej, pri ktorom sa pevné častice suspendované vo vode vynášajú jemnými bublinkami vzduchu na hladinu. Na nej sa vytvára kompaktná vrstva, ktorá sa odstraňuje napr. stieraním, nasávaním a pod. Metóda je založená na separácii materiálov s rozdielnymi povrchovými vlastnosťami – na ich hydrofóbnosti a hydrofilnosti, t. j. na ich rozdielnej zmáčavosti kvapalinou.</p>
<p>Ionovýmena Voda Ex situ</p>	<p>Ionovýmena je reverzibilný chemický proces, pri ktorom sa nežiaduce nabité častice zo znečistenej vody vymenia za relevantné nabité častice z aktivovaného ionomenu (ionexu).</p>
<p>Extrakcia do makroporéznych polymérov Voda Ex situ</p>	<p>Princíp technológie spočíva v extrakcii kvapalina – kvapalina. Makroporézny polymér s extrakčnou kvapalinou (alkoholy, extrakčné činidlá) sa umiestni do kolóny, ktorou prechádza podzemná voda s rozpustenými znečisťujúcimi látkami. Pri prechode kolónou sa znečisťujúce látky rozpúšťajú v extrakčnej kvapaline imobilizovanej v makroporéznom polyméru a tým sa z vody odstraňujú.</p>

Tab. 3.2.2. Prehľad sanačných metód na čistenie pôdneho vzduchu a plynu a ich princíp.

Názov metódy	Princíp metódy
Biologické sanačné metódy	Likvidácia halogénovaných a iných žiaruvzdorných organických látok prebieha za prítomnosti kyslíka pri teplote 850 – 1 700 °C. Použitím horáka a pridaním paliva pri extrémne vysokej teplote sa tieto látky oxidujú na oxid uhličitý a vodu. Na odstránenie pevných častíc, neutralizáciu a odstránenie kyselín slúžia systémy kontroly vzduchu.
Biofilter s pevným lôžkom	Biofiltrácia je čistenie vzduchu založené na využití mikroorganizmov na rozklad alebo biotransformáciu organických látok alebo zápachových látok. Princíp biologického rozkladu plyných látok spočíva v tom, že molekuly znečisťujúcich látok alebo zápachových látok sa sorbujú na povrchu biofilmu, ktorý sa vytvára na pevných časticách náplne.
Kropený biofilter	Princíp kropeného biofiltra je podobný ako pri biovypieraní. Na rozdiel od biovypierania, mikroorganizmy sú usadené na podporných elementoch. Do biofiltra s inertnou náplňou väčšinou zospodu vstupuje plyn s odstraňovanými prchavými látkami a protismerne preteká kropiaci kvapalina. Molekuly znečisťujúcich látok sa rozpúšťajú vo vode a z nej prestupujú do biofilmu vytvoreného na inertnej náplni.
Biovypieranie	Biovypieranie je kombinácia vypierania plynu za mokra a biodegradácie. Biomasa je voľne suspendovaná v kvapalnej fáze, čiže voda na vypieranie obsahuje populácie mikróbov vhodných na oxidáciu škodlivých zložiek plynu. Mikróby sú rozptýlené vo vode. Kvôli správne použitiu biovypierania treba zabezpečiť, aby sa škodlivé zložky plynu mohli vyplaviť. Následne treba umožniť ich biodegradáciu v aeróbných podmienkach.
Fyzikálno-chemické sanačné metódy	Adsorpcia je proces, pri ktorom sa látky (molekuly, ióny alebo radikály) rozdelia medzi dve fázy, pričom sa zvýši koncentrácia alebo akumulácia adsorbovanej zložky na fázovom rozhraní. Výsledkom adsorpcie pri čistení vôd je pokles koncentrácie adsorbovanej zložky (znečisťujúcej látky) v kvapalnej fáze. Adsorpcia je fyzikálno-chemický proces alebo jav, pri ktorom nastáva pohltienie/prechod adsorbovanej zložky (atómov, molekúl, iónov atď.) do vnútra hmoty/objemu absorbentu.
Vypieranie a adsorpcia	Vypieranie čiže mokré odlučovanie častíc je najčastejšie založené na princípe tzv. zotrvačného nárazu, keď častica s vyššou hybnosťou narazí na kvapku vody a prichytí sa na nej, alebo na princípe difúzneho mechanizmu, pri ktorom sa jemná častica prachu difúziou dostane na povrch kvapky, kde sa zachytí. Fyzikálna adsorpcia nastáva, keď sa znečisťujúca látka rozpustí v rozpúšťadle (absorbente). Ak súčasne prebehne reakcia medzi znečisťujúcou látkou a rozpúšťadlom alebo látkami v rozpúšťadle, vtedy ide o chemickú adsorpciu.
Membránová separácia	Je založená na selektívnej (výberovej) priepustnosti organických pár pri ich prechode membránou. Prúd odpadového plynu sa stlačí a prechádza cez polopriepustnú membránu. V prúde znečisteného plynu sa znižuje obsah odpadových látok a vzniká prúd s vysokým obsahom škodlivín. Ten sa môže zachytávať metódami, ako sú napr. kondenzácia alebo adsorpcia, alebo sa môže odstrániť napríklad katalytickou oxidáciou.
Fotolytická oxidácia	Proces, pri ktorom sa chemické väzby znečisťujúcich látok rozbijú pod vplyvom UV žiarenia. Produkty fotodegradácie sú rôzne v závislosti od prostredia, v ktorom prebieha proces.
Fotokatalytická oxidácia	Je to kombinácia polovodičového katalyzátora (väčšinou filter pokrytý oxidom titaničitým TiO ₂) s UV žiarením. Výsledkom je vznik hydroxylových OH· radikálov (alebo aj peroxylových HO ₂ · a superoxidových O ₂ ·), ktoré odbúrávajú prchavé organické látky. Proces prebieha podobne ako pri fotolytickej oxidácii, ale intenzívnejšie. Znečisťujúce látky sa rozkladajú na oxid uhličitý a vodu.
Vysokoenergetická deštrukcia	Proces, pri ktorom deštrukcia prebieha v netermálnej (nerovnovážnej, studenej) plazme. Pri tejto metóde sa využíva vysoké napätie na rozklad prchavých organických látok plazmou pri izbovej teplote.
Adsorpcia	Heterogénna reakcia, pri ktorej sa molekuly plynu (adsorbát) zachytávajú na pevnom povrchu (adsorbent), ktorý uprednostňuje určité látky pred inými, a tak ich odstraňuje z výtokových prúdov.
Spaľovanie – termálna oxidácia	Termálna oxidácia je proces priameho spaľovania horľavých plynov a odorantov v odpadovom plyne, a to zahrievaním zmesi znečisťujúcich látok so vzduchom alebo kyslíkom na hodnotu vyššiu ako bod vznietenia v peci s udržiavaním na vysokej teplote počas dostatočne dlhého času na dokončenie spaľovania na CO ₂ a vodu.
Spaľovanie – katalytická oxidácia	Zariadenia na katalytickú oxidáciu pracujú na veľmi podobnom princípe ako pri tepelnej oxidácii. Hlavný rozdiel je v tom, že plyn po prechode plameňom prechádza cez katalyzátor. Katalyzátor spôsobuje zvýšenie rýchlosti oxidačnej reakcie umožňujúcej zmeny pri nižšej reakčnej teplote ako v obyčajných tepelných agregátoch.
Spaľovanie pri vysokej teplote	Proces vysokoteplotnej oxidácie, ktorý sa používa na spaľovanie spáliteľných zložiek odpadových plynov. Spaľovanie vykonávajú automaticky riadené horáky zvyškového plynu (fléry) spaľujúce nízkotlakový a strednotlakový zemný plyn, propán, propán-bután, bioplyn, kalový a degazačný plyn.
Kondenzácia	Metóda, ktorou sa odstraňujú výpary rozpúšťadiel z prúdu odpadových plynov pomocou znižovania teploty na hodnotu nižšiu ako rosný bod.

3.2.2. PREHĽAD SANAČNÝCH METÓD NA ČISTENIE RÔZNYCH SKUPÍN ZNEČISŤUJÚCICH LÁTOK

Prehľad sanačných metód odstraňovania kontaminácie prostredia rôznymi znečisťujúcimi látkami bol spracovaný a upravený podľa sumarizujúcich podkladov Federálneho okrúhleho stola pre sanačné technológie (*Federal Remediation Technologies Roundtable, FRTR, 2008*). Znečisťujúce látky sú rozdelené na tieto skupiny:

- nehalogénované prchavé organické látky (okrem palív a BTEX),
- halogénované prchavé organické látky,
- nehalogénované poloprchavé organické látky (okrem palív a výbušnín),
- halogénované poloprchavé organické látky (okrem palív a výbušnín),
- palivá a BTEX,
- anorganické látky,
- rádionuklidy,
- výbušniny.

Prehľad sanačných metód na odstraňovanie vybraných skupín znečisťujúcich látok je prezentovaný formou matíc sanačných postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia jednotlivými skupinami znečisťujúcich látok s uvedením stavu vývoja danej metódy, uplatnenia a aplikovateľnosti metódy, spoľahlivosti/udržateľnosti sanačného systému a času potrebného na sanáciu. Vysvetlivky k maticiam sanačných postupov sú uvedené v tab. 3.2.3.

Tab. 3.2.3. Vysvetlivky k matici sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia jednotlivými skupinami znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).

Faktory a definície	Označenie v matici			→
	○	◐	●	
Stav vývoja metódy	pilotný (metóda je vo vývoji)		úplný (metóda úspešne realizovaná a overená v praxi)	
Uplatnenie metódy	limitované (účinnosť metódy nebola zatiaľ dostatočne overená v praxi)		široké (účinnosť metódy bola overená na mnohých lokalitách)	–
Aplikovateľnosť metódy	limitovaná	priemerná	dobrá	
Spoľahlivosť/udržateľnosť sanačného systému	nízka spoľahlivosť a zložitá udržateľnosť	priemerná spoľahlivosť a udržateľnosť	vysoká spoľahlivosť a jednoduchá udržateľnosť	
Trvanie sanácie poukazuje na efektívnosť sanačnej metódy.	dlhá: viac ako 3 roky v prípade pôdy (in situ, pevné materiály)	stredná: 1 – 3 roky	krátka: menej ako 1 rok	pozri profil metódy: zaradenie nie je jednoznačné (potrebne pozrieť detailnejšie profil sanačnej metódy v kap. 4)
Za štandardnú lokalitu sa považuje znečistenie 20 000 ton zeminy a 3 785 000 litrov podzemnej vody.	viac ako 1 rok v prípade pôdy (ex situ, pevné materiály)	0,5 – 1 rok	menej ako 0,5 roka	
	viac ako 10 rokov v prípade vody	3 – 10 rokov	menej ako 3 roky	

NA = údaj nie je k dispozícii

Prírodné pomery každej sanovanej lokality, ako aj vlastnosti jednotlivých znečisťujúcich látok majú svoje špecifiká, ktoré limitujú využitie sanačných metód a postupov uvedených v maticiach. Hoci je prehľad sanačných metód uvedený v tab. 3.2.4 až tab. 3.2.11 pomerne rozsiahly, údaje prezentované v jednotlivých tabuľkách majú informatívny charakter a poukazujú na komplexnosť problematiky sanácií, ktoré je nevyhnutné riešiť na vysoko profesionálnej úrovni. V praxi je pri rozhodovaní o uskutočniteľnosti konkrétnej sanačnej metódy dôležité získať ďalšie doplňujúce informácie z pôvodnej literatúry (alebo iných informačných zdrojov) o danej sanačnej metóde.

Nehalogénované prchavé organické látky (okrem palív a BTEX)

K nehalogénovaným prchavým organickým látkam patria acetón, etylacetát, cyklohexanón, metanol, etanol, akroleín, etyléter, styrén, vinylacetát a ďalšie. Najbežnejšie používané sanačné postupy realizované pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami podľa FRTR (2008):

- horninové prostredie a pevné materiály – vákuová extrakcia, termická desorpcia, spaľovanie a bioextrakcia (bioventing),
- voda – striping a adsorpcia,
- pôdny vzduch a plyny – adsorpcia, fotokatalytická oxidácia a termálna oxidácia.

Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného nehalogénovanými prchavými organickými látkami je uvedená v tab. 3.2.4.

Tab. 3.2.4. Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného nehalogénovanými prchavými organickými látkami (FRTR, 2008).

Technológia	Stav vývoja metódy	Uplatnenie metódy	Aplikovateľnosť	Spôľahlivosť	Čas čistenia	Účinnosť technológie na kontaminant
Horninové prostredie a pevné materiály						
<i>Biologické metódy in situ</i>						
Bioventing	●	○	●	→	→	deštrukcia
Podporovaná biosanácia	●	○	●	→	→	deštrukcia
Prírodná atenuácia	●	○	●	→	○	deštrukcia
Fytosanácia	○	○	●	●	○	deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Elektrokinetická sanácia	●	○	●	●	●	extrakcia/imobilizácia
Vymývanie pôdy	○	○	●	●	○	extrakcia
Vákuová extrakcia	●	●	●	●	●	extrakcia
Solidifikácia a stabilizácia	○	○	●	●	●	imobilizácia/deštrukcia
Termicky podporované odparovanie	●	○	●	●	○	extrakcia
<i>Biologické metódy ex situ</i>						
Kompostovanie	●	○	●	●	●	deštrukcia
Obrábanie pôdy (<i>landfarming</i>)	●	○	●	●	○	deštrukcia
Bioreaktory	●	○	●	●	●	deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Chemická extrakcia	●	○	●	●	○	extrakcia
Chemická oxidácia alebo redukcia	●	○	●	●	●	deštrukcia
Pranie pôdy	●	○	●	●	●	extrakcia
Extrakcia pôdneho vzduchu	●	○	●	●	●	extrakcia
Solárna detoxikácia	○	○	●	●	●	deštrukcia
Spaľovanie	●	●	●	●	●	deštrukcia
Pyrolýza	●	○	●	○	●	deštrukcia
Termická desorpcia	●	●	●	●	●	extrakcia
Ťažba materiálu a sanácia na dekontaminačnej ploche	NA	○	●	●	●	extrakcia/imobilizácia
Voda						
<i>Biologické metódy in situ</i>						
Podporovaná biosanácia	●	○	●	→	→	deštrukcia
Prírodná atenuácia	●	○	→	→	→	deštrukcia
Bioslurping	●	○	●	●	●	extrakcia/deštrukcia
Fytosanácia	○	○	●	●	○	extrakcia/deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Aerácia	●	○	●	●	●	extrakcia
Horizontálne vrty	●	○	●	●	●	extrakcia/deštrukcia
Metódy tepelnej podpory	○	○	●	○	●	extrakcia
Striping vo vrte	○	○	●	●	●	extrakcia
Vertikálne bariéry	●	○	●	○	○	imobilizácia/deštrukcia
<i>Biologické metódy ex situ</i>						
Bioreaktory	●	○	●	●	●	deštrukcia

Pokračovanie tab. 3.2.4.

Fyzikálne a chemické postupy ex situ						
Striping	●	●	●	●	◐	extrakcia
Adsorpcia a absorpcia	●	●	●	●	●	extrakcia
UV oxidácia	●	○	●	○	NA	deštrukcia
Sanačné čerpanie a čistenie	●	○	◐	●	NA	extrakcia
Pôdny vzduch a plyny						
Biofiltrácia	●	○	●	→	●	extrakcia/deštrukcia
Vysokoenergetická deštrukcia	○	○	●	○	NA	deštrukcia
Membránová separácia	○	○	●	○	NA	extrakcia
Oxidácia	●	●	●	●	NA	deštrukcia
Vypieranie a absorpcia	●	●	●	●	NA	extrakcia

Halogénované prchavé organické látky

K halogénovaným prchavým organickým látkam patria: 1,1,1,2-tetrachlóretán, bromoform, chloroform, 1,1,2-trichlóretán, chlór-dibrommetán, hexachlóretán, 1,1-dichlóretán, tetrachlóretán, 1,1-dichlóretylén, trichlóretylén, tetrachlóretylén, vinylchlorid, neoprén, perchlóretylén, dichlóretán, fluorotríchlóretán (freón 11) a ďalšie. K najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami sa podľa FRTR (2008) zaraďujú:

- horninové prostredie a pevné materiály – vákuová extrakcia, termická desorpcia, spaľovanie, bioextrakcia (bioventing),
- voda – striping a adsorpcia,
- pôdny vzduch a plyny – adsorpcia, fotokatalytická oxidácia a termálna oxidácia.

Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného halogénovanými prchavými organickými látkami je uvedená v tab. 3.2.5.

Tab. 3.2.5. Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného halogénovanými prchavými organickými látkami (FRTR, 2008).

Technológia	Stav vývoja metódy	Uplatnenie metódy	Aplikovateľnosť	Spôľahlivosť	Čas čistenia	Účinok technológie na kontaminant
Horninové prostredie a pevné materiály						
Biologické metódy in situ						
Bioventing	●	○	→	→	→	deštrukcia
Podporovaná biosanácia	●	○	●	→	→	deštrukcia
Fytosanácia	●	○	◐	◐	○	deštrukcia
Fyzikálne a chemické postupy in situ						
Chemická oxidácia	●	○	→	◐	●	deštrukcia
Elektrokinetická sanácia	●	○	◐	◐	◐	deštrukcia
Narušovanie štruktúry, štiepenie	●	○	→	→	→	extrakcia
Vymývanie pôdy	●	○	●	◐	◐	extrakcia
Vákuová extrakcia	●	●	●	●	●	extrakcia
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	●	●	●	extrakcia/deštrukcia
Termicky podporované odparovanie	●	○	●	●	●	extrakcia
Biologické metódy ex situ						
Kompostovanie	●	○	◐	●	◐	deštrukcia
Obrábanie pôdy (landfarming)	●	○	◐	●	◐	deštrukcia

Pokračovanie tab. 3.2.5.

Fyzikálne a chemické postupy ex situ						
Chemická extrakcia	●	○	◐	◑	◑	extrakcia/ deštrukcia
Chemická oxidácia alebo redukcia	●	○	◐	●	●	deštrukcia
Dehalogenácia	●	○	●	NA	NA	deštrukcia
Separácia	●	○	◐	●	●	extrakcia
Pranie pôdy	●	○	◐	●	●	extrakcia
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	◐	●	●	imobilizácia
Spaľovanie	●	●	●	◐	●	deštrukcia
Pyrolýza	●	○	◐	○	●	deštrukcia
Otvorené spaľovanie a detonácie	●	○	○	●	●	deštrukcia
Termická desorpcia	●	●	●	◐	●	extrakcia
Ťažba materiálu a sanácia na dekontaminačnej ploche	NA	○	◐	◐	●	extrakcia/imo- bilizácia
Voda						
Biologické metódy in situ						
Podporovaná biosanácia	●	○	→	→	→	deštrukcia
Prirodzená atenuácia	●	○	→	→	→	deštrukcia
Bioslurping	●	○	◐	◐	◐	deštrukcia
Fytosanácia	●	○	◐	◐	○	extrakcia/ deštrukcia
Fyzikálne a chemické postupy in situ						
Aerácia (prevzdušňovanie)	●	○	◐	●	●	extrakcia
Chemická oxidácia	●	○	◐	◐	●	deštrukcia
Horizontálne vrty	●	○	→	→	→	extrakcia/ deštrukcia
Metódy tepelnej podpory	●	○	●	◐	●	extrakcia
Rozvolňovanie horninového prostredia	●	○	→	→	→	→
Striping vo vrte	●	○	◐	◐	○	extrakcia
Hĺbková injektáž	●	●	◐	◐	NA	imobilizácia
Fyzikálne bariéry	●	○	●	●	○	imobilizácia
Biologické metódy ex situ						
Bioreaktory	●	○	●	◐	◐	deštrukcia
Umelé mokrade	●	○	●	◐	◐	imobilizácia/ deštrukcia
Fyzikálne a chemické postupy ex situ						
Striping	●	●	●	●	○	extrakcia
Adsorpcia a absorpcia	●	○	◐	◐	○	extrakcia
Oxidačné procesy	●	○	●	◐	○	deštrukcia
Sanačné čerpanie a čistenie	●	○	●	◐	○	extrakcia
Ionovýmena	●	○	○	●	○	extrakcia
Zrážanie, koagulácia, flokulácia	●	○	○	●	○	extrakcia
Separácia	●	○	●	●	●	extrakcia

Pokračovanie tab. 3.2.5.

Pôdny vzduch a plyny						
Biofiltrácia	●	○	→	→	●	extrakcia/ deštrukcia
Vysokoenergetická deštrukcia	○	○	●	○	NA	deštrukcia
Membránová separácia	○	○	●	○	NA	extrakcia
Oxidácia	●	●	●	●	NA	deštrukcia
Vypieranie a absorpcia	●	●	●	●	NA	extrakcia

Nehalogenované poloprchavé organické látky (okrem palív a výbušnín)

K nehalogénovaným poloprchavým organickým látkam patria benzydín, benzo(a)antracén, fluorén, benzo(a)pyrén, indeno(1,2,3-cd)-pyrén, 2,3-fenyleneprén, benzo(b)fluorantén, izoforón, 2,4-dinitrofenol, benzo(k)fluorantén, malation, naftalén, chryzén, paration, fenanttrén, dimetylftalát, fenylnaftalén, acenaftén, pyrén, acenaftylén, antracén, etión a ďalšie. K najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami sa podľa FRTR (2008) zaraďujú:

- horninové prostredie a pevné materiály – biosanácia, spaľovanie a ošetrovanie pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche,
- voda – adsorpcia ex situ a UV oxidácia.

Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného nehalogénovanými poloprchavými organickými látkami je uvedená v tab. 3.2.6.

Tab. 3.2.6. Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného nehalogénovanými poloprchavými organickými látkami (FRTR, 2008).

Technológia	Stav vývoja metódy	Uplatnenie metódy	Aplikovateľnosť	Spôľahlivosť	Čas čistenia	Účinok technológie na kontaminant
Horninové prostredie a pevné materiály						
<i>Biologické metódy in situ</i>						
Bioextrakcia (bioventing)	●	○	→	→	→	deštrukcia
Podporovaná biosanácia	●	●	→	→	→	deštrukcia
Fytosanácia	○	●	◐	◐	○	deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Chemická oxidácia	●	○	→	◐	●	deštrukcia
Elektrokinetická sanácia	●	○	◐	◐	◐	extrakcia
Narušovanie štruktúry	●	○	→	→	→	extrakcia
Vymývanie pôdy	○	○	◐	◐	○	extrakcia
Vákuová extrakcia	●	○	◐	●	◐	extrakcia
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	●	●	●	imobilizácia
Metódy termickej podpory	●	○	●	●	●	extrakcia
<i>Biologické metódy ex situ</i>						
Kompostovanie	●	●	◐	●	◐	deštrukcia
Obrábanie pôdy (<i>landfarming</i>)	●	●	●	●	○	deštrukcia
Bioreaktory	●	○	●	◐	◐	deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Chemická extrakcia	●	○	●	◐	◐	extrakcia/ deštrukcia
Chemická oxidácia alebo redukcia	●	○	◐	◐	●	deštrukcia
Dehalogenácia	●	○	○	NA	NA	deštrukcia
Separácia	●	○	◐	●	●	extrakcia
Pranie pôdy	●	○	◐	●	●	extrakcia

Pokračovanie tab. 3.2.6.

Solidifikácia a stabilizácia	●	○	●	●	●	imobilizácia
Spaľovanie	●	●	●	◐	●	deštrukcia
Otvorené spaľovanie a detonácie	●	○	○	●	●	deštrukcia
Pyrolýza	●	○	●	○	●	deštrukcia
Termická desorpcia	●	●	●	◐	●	extrakcia
Ťažba materiálu a sanácia na dekontaminačnej ploche	NA	●	◐	●	●	extrakcia/ imobilizácia
Voda						
<i>Biologické metódy in situ</i>						
Podporovaná biosanácia	●	○	→	→	→	deštrukcia
Prirodzená atenuácia	●	●	→	→	→	deštrukcia
Bioslurping	●	○	◐	●	◐	deštrukcia
Fytosanácia	●	○	◐	◐	○	extrakcia/ deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Aerácia (air sparging)	●	○	◐	◐	●	extrakcia
Chemická oxidácia	●	○	◐	◐	●	deštrukcia
Horizontálne vrty	●	○	→	→	→	extrakcia/ deštrukcia
Metódy tepelnej podpory	●	○	●	●	●	extrakcia
Rozvolňovanie horninového prostredia	●	○	→	→	→	pozri profil metódy
Striping vo vrte	●	○	◐	◐	○	extrakcia
Pasívne/reaktívne bariéry	●	○	●	●	○	deštrukcia
Fyzikálne bariéry	●	●	◐	●	●	imobilizácia
Hĺbková injekcia	●	●	◐	◐	NA	Imobilizácia
<i>Biologické metódy ex situ</i>						
Bioreaktory	●	○	●	●	◐	deštrukcia
Umelé mokrade	●	○	◐	◐	NA	imobilizácia/ deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Adsorpcia a absorpcia	●	○	◐	◐	○	extrakcia
Oxidačné procesy	●	○	●	●	○	deštrukcia
Striping	●	●	●	○	○	extrakcia
Adsorpcia na aktívnom uhlí	●	●	●	●	○	extrakcia
Sanačné čerpanie a čistenie	●	○	◐	◐	○	extrakcia
Ionovýmena	●	○	○	○	○	extrakcia
Zrážanie, koagulácia, flokulácia	●	○	○	○	○	extrakcia
Separácia	●	○	●	●	●	extrakcia

Halogenované poloprchavé organické látky (okrem palív a výbušnín)

K halogenovaným poloprchavým organickým látkam patria: 1,2,4-trichlórbenzén, hexachlórbenzén, hexachlórbutadién, 1,2-dichlórbenzén, 1,3-dichlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén, bis(2,4,6-trichlór)fenol, pentachlórbenzén, 2,4-dichlórphenol, chlórđan, pentachlórphenol (PCP), 2-chlórnaftalén, chlórbenzén, polychlórované bifenylly (PCB), tetrachlórphenol, hexachlórbenzén, pesticídy (aldrín, 4,4'-DDT, etylparation, BHC-alfa, BHC-beta, BHC-delta, BHC-gama, dieldrín, heptachlór, endosulfán I a II, heptachlóreoxid, malation, chlórđan, endrín, paration, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE) a ďalšie. K najbežnejším používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami sa podľa FRTR (2008) zaraďujú:

- horninové prostredie a pevné materiály – biosanácia (biodegradácia), dehalogenácia, spaľovanie, ošetrovanie pevných materiálov po vyťaženi na dekontaminačnej ploche,
- voda – adsorbpcia ex situ a UV oxidácia.

Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného halogénovanými poloprchavými organickými látkami je uvedená v tab. 3.2.7.

Tab. 3.2.7. Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného halogénovanými poloprchavými organickými látkami (FRTR, 2008).

Technológia	Stav vývoja metódy	Uplatnenie metódy	Aplikovateľnosť	Spôľahlivosť	Čas čistenia	Účinok technológie na kontaminant
Horninové prostredie a pevné materiály						
<i>Biologické metódy in situ</i>						
Bioextrakcia (bioventing)	●	○	→	→	→	deštrukcia
Podporovaná biosanácia	●	●	→	→	→	deštrukcia
Fytosanácia	●	●	◐	◐	→	deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Chemická oxidácia	●	○	→	◐	●	deštrukcia
Elektrokinetická sanácia	●	○	◐	◐	◐	deštrukcia
Narušovanie štruktúry, štiepenie	●	○	→	→	→	extrakcia
Vymývanie pôdy	●	○	●	◐	◐	extrakcia
Vákuová extrakcia	●	○	●	○	◐	extrakcia
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	●	●	●	extrakcia/ deštrukcia
Metódy termickej podpory	●	○	●	●	●	extrakcia
<i>Biologické metódy ex situ</i>						
Kompostovanie	●	●	→	◐	◐	deštrukcia
Obrábanie pôdy (<i>landfarming</i>)	●	●	→	●	◐	deštrukcia
Bioreaktory	●	○	→	●	◐	deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Chemická extrakcia	●	○	●	●	○	extrakcia
Chemická oxidácia alebo redukcia	●	○	◐	◐	●	deštrukcia
Dehalogenácia	●	○	●	●	●	deštrukcia
Separácia	●	○	◐	◐	●	extrakcia
Pranie pôdy	●	○	◐	◐	●	extrakcia
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	◐	●	●	imobilizácia
Spaľovanie	●	●	●	●	●	deštrukcia
Otvorené spaľovanie a detonácie	●	○	○	○	●	deštrukcia
Pyrolýza	●	○	◐	●	●	deštrukcia
Termická desorpcia	●	●	●	●	●	extrakcia
Ťažba materiálu a sanácia na dekontaminačnej ploche	NA	●	◐	◐	●	extrakcia/imobilizácia
Voda						
<i>Biologické metódy in situ</i>						
Podporovaná biosanácia	●	○	→	→	→	deštrukcia
Prirodzená atenuácia	●	●	→	→	→	deštrukcia
Bioslurping	●	○	◐	●	◐	extrakcia/ deštrukcia
Fytosanácia	●	○	◐	◐	○	extrakcia/ deštrukcia

Pokračovanie tab. 3.2.7.

Fyzikálne a chemické postupy in situ						
Aerácia (<i>air sparging</i>)	●	○	◐	◑	○	extrakcia
Chemická oxidácia	●	○	◐	◑	●	deštrukcia
Horizontálne vrty	●	○	→	→	→	extrakcia/ deštrukcia
Metódy tepelnej podpory	●	○	●	●	●	extrakcia
Rozvoľňovanie horninového prostredia	●	○	→	→	→	pozri profil metódy
Striping vo vrte	●	○	◐	○	○	extrakcia
Pasívne/reaktívne bariéry	●	○	●	NA	○	extrakcia
Fyzikálne bariéry	●	○	●	●	○	imobilizácia
Hĺbková injektáž	●	●	●	◐	NA	imobilizácia
Biologické metódy ex situ						
Bioreaktory	●	○	●	→	◐	deštrukcia
Umelé mokrade	●	●	◐	→	→	imobilizácia/ deštrukcia
Fyzikálne a chemické postupy ex situ						
Adsorpcia a absorpcia	●	○	◐	◑	○	extrakcia
Oxidačné procesy	●	○	●	●	○	deštrukcia
Striping	●	○	●	○	○	extrakcia
Adsorpcia na aktívnom uhlí	●	●	●	●	●	extrakcia
Sanačné čerpanie a čistenie	●	○	◐	●	○	extrakcia
Ionovýmena	●	○	○	○	○	extrakcia
Zrážanie, koagulácia, flokulácia	●	○	○	○	○	extrakcia
Separácia	●	○	●	●	●	extrakcia

Palivá a BTEX

K palivám a BTEX patria: 1,2,3,4-tetrametylbenzén, 2benzo(k)fluorantén, n-dekán, 2-metylnaftalén, chryzén, n-dodekán, 1,2,4-trimetylbenzén, kreozoly, 1,3,5-trimetylbenzén, 3,3,5-trimetylheptán, cyklohexán, cyklopentán, dibenzo(a,h)antracén, etylbenzén, fluorén, o,p,m-xylény, ideno(1,2,3-c,d)pyrén, fenantrén, izobután, fenol, izopentán, propán, acenaftén, metylcyklohexán, antracén, pyrén, benzo(a)-antracén, metylnaftalén, pyridín, benzén, toluén, benzo(a)pyrén, benzo(b)fluorantén, naftalén, benzo(g,h,i)perylén, vinylbenzén a ďalšie. K najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami sa podľa FRTR (2008) zaraďujú:

- horninové prostredie a pevné materiály – biodegradácia in situ alebo ex situ (vákuová bioextrakcia – bioventing, bioreaktory, obrábanie pôdy – *landfarming*, kompostovanie, bioslurping), spaľovanie, vákuová extrakcia a nízkotepelná termická desorpcia ex situ,
- voda – striping, adsorpcia, aerácia a bioslurping.

Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného palivami a BTEX je uvedená v tab. 3.2.8.

Tab. 3.2.8. Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného palivami a BTEX (FRTR, 2008).

Technológia	Stav vývoja metódy	Uplatnenie metódy	Aplikovateľnosť	Spôľahivosť	Čas čistenia	Účinnosť technológie na kontaminant
Horninové prostredie a pevné materiály						
Biologické metódy in situ						
Bioventing	●	●	●	→	→	deštrukcia
Podporovaná biosanácia	●	●	●	→	→	deštrukcia
Fyotosanácia	○	○	●	◐	○	deštrukcia
Fyzikálne a chemické postupy in situ						
Chemická oxidácia	●	○	→	◐	●	deštrukcia
Elektrokinetická sanácia	●	○	◐	◑	◐	deštrukcia
Narušovanie štruktúry, štiepenie	●	○	→	→	→	extrakcia
Vymývanie pôdy	○	○	◐	◑	○	extrakcia
Vákuová extrakcia	●	●	●	●	◐	extrakcia

Pokračovanie tab. 3.2.8.

Solidifikácia a stabilizácia	●	○	●	●	●	extrakcia/ deštrukcia
Metódy termickej podpory	●	○	●	●	○	extrakcia
<i>Biologické metódy ex situ</i>						
Kompostovanie	●	●	●	●	◐	deštrukcia
Obrábanie pôdy (<i>landfarming</i>)	●	●	●	●	○	deštrukcia
Bioreaktory	●	○	●	◐	◐	deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Chemická extrakcia	●	○	◐	◐	◐	extrakcia/ deštrukcia
Chemická oxidácia alebo redukcia	●	○	◐	●	◐	deštrukcia
Dehalogenácia	●	○	●	NA	NA	deštrukcia
Separácia	●	○	◐	●	○	extrakcia
Pranie pôdy	●	○	◐	●	◐	extrakcia
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	◐	●	○	imobilizácia
Spaľovanie	●	○	○	○	●	deštrukcia
Otvorené spaľovanie a detonácie	●	○	●	●	●	deštrukcia
Pyrolýza	●	○	◐	◐	●	deštrukcia
Termická desorpcia	●	●	●	●	●	extrakcia
Ťažba materiálu a sanácia na dekontaminačnej ploche	NA	●	◐	◐	●	extrakcia/imobilizácia
Voda						
<i>Biologické metódy in situ</i>						
Podporovaná biosanácia	●	○	→	→	→	deštrukcia
Prirodzená atenuácia	●	○	→	→	→	deštrukcia
Bioslurping	●	○	◐	●	●	deštrukcia
Fytosanácia	●	○	◐	◐	○	extrakcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Aerácia (<i>air sparging</i>)	●	○	◐	●	●	extrakcia
Chemická oxidácia	●	○	◐	○	○	deštrukcia
Horizontálne vrty	●	○	→	→	→	extrakcia/ deštrukcia
Metódy tepelnej podpory	●	○	●	●	●	extrakcia
Rozvoľňovanie horninového prostredia	●	○	→	→	→	pozri profil metódy
Striping vo vrte	●	○	◐	◐	○	extrakcia
Pasívne/reaktívne bariéry	●	○	◐	◐	○	deštrukcia
Fyzikálne bariéry	●	○	●	●	○	imobilizácia
Hĺbková injektáž	●	●	◐	◐	NA	imobilizácia
<i>Biologické metódy ex situ</i>						
Bioreaktory	●	○	●	◐	◐	deštrukcia
Umelé mokrade	●	○	◐	◐	○	imobilizácia/ deštrukcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Adsorpcia a absorpcia	●	○	◐	○	○	extrakcia
Oxidačné procesy	●	○	●	●	○	deštrukcia
Striping	●	●	●	○	○	extrakcia
Adsorpcia na aktívnom uhlí	●	●	●	●	○	extrakcia
Sanačné čerpanie a čistenie	●	○	◐	◐	○	extrakcia

Pokračovanie tab. 3.2.8.

Ionovýmena	●	○	○	○	○	extrakcia
Zrážanie, koagulácia, flokulácia	●	○	○	○	○	extrakcia
Separácia	●	○	●	●	●	extrakcia

Anorganické látky

K anorganickým látkam patria: kovy (najmä As, Ba, Be, Cd, Co, Cr_{celk.}, Cr⁶⁺, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn, Sn, V, B) a iné (kyanidy, F, Br, NO³⁻, Cl⁻). K najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami sa podľa FRTR (2008) zaraďujú:

- horninové prostredie a pevné materiály – solidifikácia a stabilizácia, ošetrovanie pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche a chemická extrakcia,
- voda – zrážanie, flokulácia, sedimentácia, filtrácia a ionovýmena.

Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného anorganickými látkami je uvedená v tab. 3.2.9.

Tab. 3.2.9. Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného anorganickými látkami (FRTR, 2008).

Technológia	Stav vývoja metódy	Uplatnenie metódy	Aplikovateľnosť	Spôľahivosť	Čas čistenia	Účinnosť technológie na kontaminant
Horninové prostredie a pevné materiály						
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Elektrokinetická sanácia	●	○	◐	◐	◐	extrakcia
Vymývanie pôdy	●	○	●	◐	◐	extrakcia
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	●	◐	●	imobilizácia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Chemická extrakcia	●	○	◐	◐	◐	extrakcia/deštrukcia
Chemická oxidácia alebo redukcia	●	○	◐	●	●	extrakcia
Separácia	●	○	◐	◐	●	extrakcia
Pranie pôdy	●	○	◐	◐	●	extrakcia
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	◐	◐	●	imobilizácia
Ťažba materiálu a sanácia na dekontaminačnej ploche	NA	●	◐	●	●	extrakcia/imobilizácia
Voda						
<i>Biologické metódy in situ</i>						
Fytosanácia	●	○	◐	●	○	extrakcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Striping vo vrte	●	○	NA	●	○	extrakcia
Fyzikálne bariéry	●	○	◐	●	●	imobilizácia
Pasívne/reaktívne bariéry	●	○	●	NA	○	extrakcia
<i>Biologické metódy ex situ</i>						
Umelé mokrade	●	●	◐	→	→	extrakcia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Adsorpcia a absorpcia	●	◐	◐	NA	NA	extrakcia
Ionovýmena	●	●	○	●	○	extrakcia
Zrážanie, koagulácia, flokulácia	●	●	●	●	◐	extrakcia
Separácia	●	○	→	◐	●	extrakcia

Rádionuklidy

K rádionuklidom patria: ^{241}Am , $^{129,131,103,106}\text{Ru}$, ^{140}Ba , ^{85}Kr , ^{110}Ag , ^{14}C , ^{99}Mo , $^{89,90}\text{Sr}$, ^{144}Ce , ^{237}Ne , ^{99}Tc , $^{134,137}\text{Cs}$, $^{238,239,241}\text{Pu}$, ^{132}Te , ^{60}Co , ^{210}Po , $^{228,230,232}\text{Th}$, $^{242,244}\text{Cm}$, $^{224,226}\text{Ra}$, ^3H , $^{152,154,155}\text{Eu}$, ^{222}Rn a $^{234,235,238}\text{U}$. K najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami sa podľa FRTR (2008) zaraďujú:

- horninové prostredie a pevné materiály – fyzikálno-mechanická separácia, chemická redukcia a imobilizácia, solidifikácia a stabilizácia, vitrifikácia a ošetrovanie pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche,
- voda – zrážanie, flokulácia, sedimentácia, filtrácia a ionovýmena.

Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného rádionuklidmi je uvedená v tab. 3.2.10.

Tab. 3.2.10. Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného rádionuklidmi (FRTR, 2008).

Technológia	Stav vývoja metódy	Uplatnenie metódy	Aplikovateľnosť	Spôľahlivosť	Čas čistenia	Účinok technológie na kontaminant
Horninové prostredie a pevné materiály						
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	●	◐	◐	imobilizácia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Solidifikácia a stabilizácia	●	○	●	●	●	extrakcia/imobilizácia
Voda						
<i>Fyzikálne a chemické postupy in situ</i>						
Hĺbková injektáž	●	○	◐	◐	NA	imobilizácia
<i>Fyzikálne a chemické postupy ex situ</i>						
Ionovýmena	●	●	◐	●	◐	extrakcia
Zrážanie, koagulácia, flokulácia	●	●	◐	●	◐	extrakcia
Separácia	●	○	→	◐	●	extrakcia

Výbušniny

K výbušnínám patria: TNT (2,4,6-trinitrotoluén), TNB (trinitrobenzény), DNB (dinitrobenzény), 2,4-DNT (2,4-dinitrotoluén), nitroglycerín, nitrocelulóza, nitroaromáty a ďalšie. K najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami sa podľa FRTR (2008) zaraďujú:

- horninové prostredie a pevné materiály – biosanácia (biodegradácia), spaľovanie, otvorené spaľovanie a detonácia, obrábanie pôdy (landfarming), kompostovanie, fytosanácia, vymývanie a premývanie pôdy,
- voda – adsorpcia a UV oxidácia.

Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného výbušnínami je uvedená v tab. 3.2.11.

Tab. 3.2.11. Matica sanačných metód a postupov realizovaných pri dekontaminácii prostredia znečisteného výbušnínami (FRTR, 2008).

Technológia	Stav vývoja metódy	Uplatnenie metódy	Aplikovateľnosť	Spôľahlivosť	Čas čistenia	Účinok technológie na kontaminant
Horninové prostredie a pevné materiály						
<i>Biologické metódy in situ</i>						
Podporovaná biosanácia	●	○	●	●	→	deštrukcia
Fytosanácia	●	○	◐	◐	○	deštrukcia
<i>Biologické metódy ex situ</i>						
Kompostovanie	●	○	●	●	◐	deštrukcia
Obrábanie pôdy (landfarming)	●	○	→	●	○	deštrukcia
Bioreaktory	●	○	●	◐	◐	deštrukcia

Pokračovanie tab. 3.2.11.

Fyzikálne a chemické postupy ex situ						
Chemická extrakcia	●	○	●	○	○	extrakcia
Pranie pôdy	●	○	●	◐	●	extrakcia
Spaľovanie	●	●	●	◐	●	deštrukcia
Otvorené spaľovanie a detonácie	●	●	●	●	●	deštrukcia
Termická desorpcia	●	●	●	◐	●	extrakcia
Ťažba materiálu a sanácia na dekontaminačnej ploche	NA	○	◐	●	●	extrakcia/imobilizácia
Voda						
Biologické metódy in situ						
Podporovaná biosanácia	●	○	◐	→	→	deštrukcia
Fytosanácia	●	○	●	●	○	extrakcia
Fyzikálne a chemické postupy in situ						
Hĺbková injektáž	●	●	◐	◐	NA	imobilizácia
Pasívne/reaktívne bariéry	●	○	●	NA	○	extrakcia
Biologické metódy ex situ						
Bioreaktory	●	○	●	◐	◐	deštrukcia
Umelé mokrade	●	●	●	→	→	deštrukcia
Fyzikálne a chemické postupy ex situ						
Oxidačné procesy	●	○	●	○	NA	deštrukcia

3.2.3. INOVAČNÉ TECHNOLOGIE

Inovačné sanačné technológie sú založené na odlišných postupoch, ktoré sa začali vo svete vyvíjať koncom 80. rokov minulého storočia. Ich používanie sa postupne rozšírilo v 90. rokoch minulého storočia predovšetkým v USA a západnej Európe.

Za najširšie prijímanú **definíciu inovačnej sanačnej technológie** sa všeobecne považuje táto definícia (US EPA 2000, 2001, 2004): *Inovačná sanačná technológia je alternatívna sanačná technológia, ktorá bola prevádzkovo aplikovaná len obmedzene, a nie je k dispozícii dostatok informácií o jej účinnosti a nákladoch na jej realizáciu. Prínosom inovačnej technológie po jej uvedení do praxe by mali byť nižšie finančné náklady spojené so sanáciou a zlepšená efektívnosť. Inovačná technológia musí byť súčasne uskutočniteľnou alternatívou sanácie znečisteného horninového prostredia/pevných materiálov, vody alebo plynov. V porovnaní so štandardne využívanými technológiami by inovačné technológie mali sanáciu urýchľovať a zvyšovať jej účinnosť.*

V zmysle uvedenej definície je možné predpokladať, že časom sa z inovačných technológií po overení ich účinnosti a uskutočniteľnosti v reálnych podmienkach môžu stať štandardné (konvenčné) sanačné technológie. V praxi je preto v niektorých prípadoch problematické definovať, ktoré technológie sa ešte považujú za inovačné, resp. ktoré je už možné zaradiť medzi štandardne rozšírené a používané. Napríklad technológia ISCO (chemická oxidácia in situ) je v súčasnosti vo svete bežne využívaná, odskúšaná a overená metóda, ale niekedy sa považuje za inovačnú metódu.

Hlavnou výhodou inovačných metód je predovšetkým ich vyššia účinnosť a menšia časová náročnosť sanácie. Dôležitá je predovšetkým ich doplnková funkcia ku klasickým sanačným postupom, pri ktorých sa inovačné sanačné postupy používajú napr. na dočistovanie horninového prostredia alebo intenzifikáciu sanácie. V mnohých prípadoch sa však už inovačné technológie dostávajú do popredia aj ako primárne technológie odstraňovania znečistenia. **Problémom** inovačných technológií v prvotnom štádiu ich vývoja je predovšetkým nižšie praktické odskúšanie spojené s vysokou mierou neistoty, pri niektorých metódach môže byť problémom aj väčšia finančná náročnosť (prevádzkové, prípadne investičné náklady). V mnohých prípadoch je potrebné realizovať laboratórne a poloprevádzkové skúšky s cieľom spresniť technologický postup priamo vo vzťahu ku konkrétnej lokalite.

Štatistické sledovanie US EPA o uvádzaní inovačných sanačných technológií do praxe v rokoch 1982 až 2002 ukázalo, že z celkového počtu sanačných projektov (683) sa 21 % (180) realizovalo inovačnými technológiami. Z inovačných technológií viac ako polovicu (102) tvorili biosanačné technológie, nasledovali chemická oxidácia in situ a vymývanie povrchovo aktívnou látkou.

Inovačné technológie, rovnako ako konvenčné sanačné technológie, **môžu byť založené na niekoľkých základných princípoch a procesoch**. Ide o chemické procesy (oxidácia, redukcia), fyzikálno-chemické procesy (zrážanie, koagulácia, absorpcia, adsorpcia vrátane ionovýmeny, membránové procesy atď.) a biologické procesy (biologická činnosť mikroorganizmov).

Technológie založené na chemických procesoch (**oxidácia a redukcia**) je možné z hľadiska spôsobu odstraňovania znečisťujúcej látky rozdeliť na dve samostatné skupiny:

- oxidačné procesy – na odstraňovanie znečisťujúcich látok sa využívajú silné oxidačné činidlá. Inovačným prvkom pri využití týchto technológií je testovanie a aplikácia nových oxidačných činidiel.
- redukčné procesy – na odstraňovanie znečisťujúcich látok sa využívajú silné redukčné činidlá, ktoré najčastejšie predstavujú disiričitan, siričitan, prípadne hydrogensiričitan sodný, nanoželezo, ditioničitan, oxid siričitý a alkalické kovy. Inovačným prvkom pri využití týchto technológií je testovanie a aplikácia nových redukčných činidiel.

Technológie založené na **fyzikálno-chemických procesoch** zahŕňajú celý rad postupov. Miera ich použitia sa značne líši predovšetkým pre rôznu technickú a ekonomickú náročnosť. Pri zrážacích procesoch sa využíva tvorba málo rozpustných zlúčenín odstraňovaného kovu alebo kovov, najmä ale hydroxidov, uhličitanov, hydroxyuhličitanov, fosforečnanov a sulfidov. Popri zrážaní a spoluzrážaní ovplyvňuje výslednú koncentráciu kovov v upravenej vode aj adsorpcia na hydratovaných oxidoch. Najčastejšie látky používané na zrážanie sú vápno, hydroxid sodný (železnatý), uhličitan sodný a sulfid sodný (vápenatý alebo železnatý). Koagulačné procesy sú založené na hydrolyze koagulantov na báze Fe a Al. Najčastejšie sa využívajú na odstraňovanie ťažkých kovov. Významný vplyv na účinnosť procesu má typ koagulantu, hodnota pH a počiatočná koncentrácia znečisťujúcej látky vo vode. Adsorpčné a desorpčné procesy predstavujú procesy založené na prestupe hmoty, patriace do skupiny difúzných procesov. Ide o deje prebiehajúce na medzifázovom rozhraní, t. j. na mieste vzájomného styku dvoch fáz (do tejto skupiny sa zaraďuje napr. striping vo vrte). Ionovýmenné procesy sú reverzibilné reakcie, pri ktorých ión s elektrickým nábojom obsiahnutým v zodpovedajúcom médiu (kvapalina) sa vymieňa za podobne nabitý ión aktivovaného ionomenu. Pri sanácii vôd sa môžu použiť prírodné ionomeniče (zeolity a ílové minerály) alebo umelo vyrobené ionomeniče vo forme organických polymérov. K ďalším fyzikálno-chemickým procesom je možné zaradiť napr. aplikáciu povrchovo aktívnych látok, aplikáciu pary a iné. **Inovačným prvkom** pri využití týchto technológií môže byť testovanie a aplikácia nových látok používaných na zrážanie, nových koagulantov, nových typov ionomeničov atď.

Biologické procesy sú založené na degradácii, prípadne fixácii organických látok. Degradáciu reprezentujú napr. priama aeróbna oxidácia, aeróbny kometabolizmus, anaeróbna oxidácia, priama anaeróbna redukcia, kometabolická anaeróbna redukcia a abiotická transformácia. Využíva sa degradačná alebo transformačná aktivita prirodzených (autochtónnych) alebo vnesených (alochtonných) mikroorganizmov. Jednotlivé biologické procesy sú vzájomne previazané a ich miera priamo závisí od podmienok prostredia, množstva substrátu, stopových prvkov atď. Do tejto kategórie sa zaraďuje aj celý rad inovačných modifikácií biologických procesov, ktorými sú napr. nepriama redukcia kovov baktériami redukujúcimi síran, biosorpcia, bioimobilizácia, bioaerácia, bioredukcia a ďalšie.

K **ďalším**, stále sa vyvíjajúcim inovačným procesom patria aj elektroforéza, technológia využívajúca na degradáciu organických látok UV žiarenie (fotolytická oxidácia, deštrukcia) a iné. Za inovačný prístup k sanáciám sa považuje aj **využívanie tzv. kombinovaných sanačných systémov** (hovorí sa o nich v samostatnej časti). Ak sa do komplexného (integrovaného) sanačného systému zaradia aj inovačné technológie, je možné celý sanačný integrovaný systém považovať za inovačný (napr. Hughes et al., 1996).

3.2.4. NANOTECHNOLÓGIE

Nanotechnológia je vedný odbor zaoberajúci sa presnou a zámernou manipuláciou s hmotou na úrovni častíc s rozmermi približne 1 až 100 nanometrov s možnosťou nových aplikácií na základe ich vlastností a štruktúry. Nanomateriály vďaka svojim rozmerom a usporiadaniu nadobúdajú nové vlastnosti dané významnou zmenou fyzikálnych, chemických či biologických vlastností, ktoré im umožňujú ovplyvňovať a riadiť okolité prostredie na úrovni jednotlivých atómov a molekúl. Nanotechnológia preto predstavuje možnosť vytvorenia lepších materiálov a výrobkov. Ponúka nové prístupy v medicíne, počítačovej technike, kozmetickom priemysle a ďalších odvetviach hospodárstva a v súčasnosti nachádza uplatnenie aj v environmentálnej problematike.

Využitie nanotechnológií v environmentálnej problematike Masciangioli a Zhang (2003) rozdeľujú na tri oblasti: sanácie, monitorovanie a prevencia znečistenia. V rámci nanotechnológií boli vyvinuté účinné a finančne efektívne metódy sanácie hornín a vody s minimalizáciou vplyvu tejto technológie na životné prostredie a ľudské zdravie (US EPA, 2007). Mimoriadne alebo všestranne sanačné schopnosti nanočastíc sú založené najmä na týchto základných faktoroch:

- extrémne malá veľkosť častíc v rozsahu od 1 do 100 nm,
- veľký merný povrch vzhľadom na objem a zvýšená chemická a biologická reaktivita,
- nanočastice sa môžu vďaka svojim rozmerom efektívne transportovať povrchovou a podzemnou vodou.

Vďaka uvedeným vlastnostiam sa môžu napríklad **nanočasticové kalové vody pod tlakom alebo gravitačne injektovať** do znečisteného rezervoáru, ktorý je potrebné dekontaminovať alebo zlepšiť jeho samočistiace vlastnosti. Nanočastice zotrávajú v suspenzii celý čas potrebný na prechod cez sanovanú zónu či materiál. To zvyšuje ich flexibilitu v technológiách in situ aj ex situ. Môžu sa použiť v kalových reaktoroch na čistenie znečistenej pôdy, sedimentov a pevného odpadu. Druhou možnosťou je ich aplikácia na povrch iného pevného nosiča, napríklad aktívneho uhlia alebo zeolitov. Zvýši sa tým efektívnosť dekontaminácie vody, zemín alebo plynov.

Nanofiltročné metódy selektívne odstraňujú toxíny zo znečistenej zeminy, vody a vzduchu. Ponúkajú aj možnosť kombinácie monitorovania a spätnej väzby na meranie rozsahu znečistenia v rôznych zložkách životného prostredia.

Zo súčasne vyrábaných nanočastíc sú na sanáciu environmentálnych záťaží **najvhodnejšie a najpoužívanejšie nanočastice elementárneho železa (nZVI)**, ktoré fungujú ako silné redukčné činidlo. Železo (Fe) je prirodzená zložka životného prostredia, a preto sa pri jeho použití pri sanáciách in situ nevnáša do prostredia cudzorodá alebo toxická látka. V súčasnosti sa úspešne využívajú aj **nanočastice na báze uhlíka**, ktoré majú vysokú sorpčnú kapacitu napríklad pri sorpcii PAU, pesticídov, farmaceutík a ďalších látok (Oleszczuk, 2009). Výskumy, pilotné projekty a prípravné práce v oblasti nanočastíc sa realizujú predovšetkým v USA (US EPA, 2008).

Do skupiny nanotechnológií sa zaraďuje aj využitie zeolitov pri sanáciách environmentálnych záťaží. Zeolity sa využívajú najmä ako sorbenty, molekulárne sitá a katalyzátory. Pri ochrane životného prostredia v chemickom priemysle sa zeolity využívajú pri odstraňovaní Cs¹³⁷ a Sr⁹⁰ z rádioaktívneho odpadu, pri odstraňovaní amoniaku a ťažkých kovov z priemyselnej odpadovej vody, pri vysúšaní plynov, oddeľovaní kyslíka a dusíka zo vzduchu, pri spracovaní ropy a pri ďalších aplikáciách, ktoré sa v súčasnosti overujú (Bowman, 2002). S rozvojom nanotechnológií prichádza aj nové využitie umelých zeolitov, ktoré sa dajú použiť aj v kombinácii s inými nanomateriálmi ako separačné membrány, chemické senzory či fotochemické materiály (Song et al., 2005).

3.2.5. KOMBINÁCIA SANAČNÝCH METÓD (INTEGROVANÉ SANAČNÉ TECHNOLOGIE)

Väčšina sanačných technológií a postupov založených na rôznych princípoch (fyzikálnych, chemických, biologických) je zvyčajne vhodná na využitie v určitom koncentračnom rozpätí znečisťujúcich látok a za určitých podmienok na lokalite. Všeobecne platí, že pri vysokej koncentrácii znečisťujúcich látok sú výhodnejšie fyzikálne a fyzikálno-chemické metódy a naopak, pri nižšej koncentrácii znečisťujúcich látok je vhodnejšie uplatnenie chemických a biologických metód. Z uvedeného rozdelenia sanačných metód vyplýva, že využitie rôznych metód súčasne alebo následne za sebou môže v určitých prípadoch podstatne zlepšiť účinnosť sanačného zákroku, znížiť náklady na dosiahnutie sanačných limitov a urýchliť priebeh sanácie. V sanačnej praxi sa zistilo, že aplikovanie len jednej sanačnej metódy na sanáciu celej znečistenej oblasti je v mnohých prípadoch problematické. Hlavným dôvodom je prítomnosť rôznych druhov znečisťujúcich látok (organických a/alebo anorganických) v prostredí. Výrazný vplyv na priebeh sanácie majú aj prírodné pomery na danej lokalite a veľa ďalších faktorov (Maxted a Kirkland, 2002).

Z uvedených dôvodov je v mnohých prípadoch výhodné využitie tzv. **integrovaných sanačných technológií (IST)**, ktoré sú kombináciou viacerých sanačných metód a systémov v jednom projekte. Predstavujú jednu z možností inovačného prístupu k sanáciám starých aj nových environmentálnych záťaží. Integrované metódy sa môžu aplikovať súčasne alebo častejšie následne za sebou (Roote, 2003). Ak sa do komplexného sanačného systému zaradia inovačné technológie, je možné celý sanačný integrovaný systém považovať za inovačný (Hughes et al., 1996). Kombináciou sanačných metód a technológií je možné vytvoriť veľké množstvo IST a navrhnuť ich podľa konkrétnych podmienok na lokalite, prítomných znečisťujúcich látok a ďalších dôležitých parametrov.

Cieľom IST je najmä zvýšenie účinnosti sanácie, skrátenie jej trvania a zníženie finančných nákladov spojených so sanáciou. Vhodná kombinácia sanačných postupov zvyčajne vedie k rýchlejšiemu dosiahnutiu sanačných limitov (sanácia pri využití len jednej sanačnej metódy môže v mnohých prípadoch trvať až niekoľko desiatok rokov, prípadne sanačné limity sa vôbec nemusia dosiahnuť).

IST napríklad vo vzťahu k používaným sanačným technológiám a postupom je možné **rozdeliť** takto (Roote, 2003):

- anaeróbno-aeróbna biosanácia,
- kombinácia fyzikálno-chemických a biologických postupov,
- kombinácia fyzikálnych a/alebo chemických postupov.

Aplikovanie rôznych sanačných metód súbežne je výhodné napríklad pri realizácii sanačných metód ex situ. **Aplikovanie sanačných postupov za sebou** je obzvlášť výhodné pri kontaminácii zmesou znečisťujúcich látok. V týchto prípadoch sa môže jedna skupina znečisťujúcich látok eliminovať alebo transformovať na začiatku sanácie. Nasledujúca technológia môže odstrániť ďalšiu skupinu znečisťujúcich látok alebo transformačných produktov. Iný prístup vychádza z toho, že prvá použitá technológia je vhodná na elimináciu znečisťujúcich látok z ohniska znečistenia, kde sú tieto látky vo vysokej koncentrácii. Po znížení koncentrácie je možné aplikovať ďalšie metódy na dočistenie zvyškovej koncentrácie (Matějů et al., 2006).

V ďalšej časti sú uvedené vybrané príklady použitia IST. Detailnejšia charakteristika jednotlivých sanačných metód a postupov, ktoré sú súčasťou IST, je uvedená v kapitole 4 *Profilý sanačných metód*. Príklady IST realizované na Slovensku sú uvedené v kapitole 5 *Príklady využitia sanačných metód*.

Anaeróbno-aeróbna biosanácia nachádza uplatnenie v prípadoch, ak sú niektoré znečisťujúce látky biologicky degradovateľné len v redukčných podmienkach a iné, naopak, len v oxidačných podmienkach. Napríklad perchlóretylén (PCE) je biologicky degradovateľný iba v redukčných podmienkach. V anaeróbných podmienkach sa PCE biotransformuje na inú látku, ktorá je v aeróbných podmienkach degradovateľná rýchlejšie. V takom prípade je v horninovom prostredí výhodné po určitom čase upraviť podmienky z redukčných na oxidačné, aby sa urýchlil biologický rozklad. Vo všeobecnosti sa okrem PCE postupne striedanie anaeróbných a aeróbných podmienok využíva na biosanáciu znečistenia spôsobeného napr. hexachlórkyklohexánom, tetrachlórmetánom, trichlórmetánom, tetrabromobisfenolom a trinitrotoluénom (Picken a Parkin, 1998; Ronen a Abeliowich, 2000; Langenhoff et al., 2002). V laboratórnych podmienkach bol tento postup aplikovaný pri eliminácii polychlórovaných bifenylov (Klasson a Abramowicz, 1996). Použitie postupu je limitované vo výrazne heterogénnom horninovom prostredí (problém so zmenou oxidačných a redukčných podmienok v celej požadovanej oblasti) a v málo priepustnom prostredí (trvanie biosanácie sa výrazne predlžuje). Anaeróbna fáza môže trvať 2 až 6 mesiacov. V prípade niektorých ťažšie transformovateľných látok (PCB, TNT) môže trvať až jeden rok (Master et al., 2002). Celkový čas sanácie pri striedaní anaeróbnej a aeróbnej biosanácie môže trvať od jedného roka do niekoľkých rokov, podľa druhu znečisťujúcej látky a konkrétnych podmienok na lokalite (Matějů et al., 2006).

Kombinácia fyzikálno-chemických a biologických metód sa okrem sanácií in situ veľmi často využíva pri čistení vyťažených znečistených materiálov *on site*, napríklad kalov z lagún, dnových sedimentov, ropných kalov vznikajúcich pri ťažbe ropy a pod. (Matějů et al., 2006). Podľa konkrétnej situácie na lokalite sa volí napríklad redukcia vysokej koncentrácie znečisťujúcej látky vymytím povrchovo aktívnou látkou (PAL) v kombinácii so sanačným čerpaním. Po znížení koncentrácie znečisťujúcej látky sa môže použiť biologické dočistenie. Pri nižšej počiatočnej koncentrácii znečisťujúcej látky v podzemnej vode bez výskytu voľnej fázy je možné ako prvý sanačný krok použiť biosanáciu. Po znížení koncentrácie znečisťujúcej látky sa v následnom kroku môžu pretrvávajúce bodové ohniská znečistenia eliminovať napríklad využitím chemickej oxidácie a v poslednej fáze je možné použiť biologické dočistenie. Okrem uvedených kombinácií existuje celý rad ďalších alternatív aplikácie biologických a chemických metód. Tento spôsob sanácie aplikovateľný v rôznych prostrediach (kaly, sedimenty, pôda, podzemná voda) je možné realizovať v prípade rozličných zmesí organických aj anorganických znečisťujúcich látok. Limitácie využitia kombinácie chemických a biologických metód sú dané obmedzeniami jednotlivých sanačných technológií a postupov využitých v IST. Trvanie sanácie závisí od použitých technológií, druhu čistených materiálov, typu a koncentrácie znečisťujúcich látok a od stanovených sanačných limitov. Medzi **fyzikálno-chemické postupy**, ktoré sa môžu použiť **v kombinácii s biologickými postupmi** alebo v ich následnosti, patria: vyplavovanie a extrakcia, elektrochemické metódy, stabilizácia a spevňovanie.

Kombinácia fyzikálnych a/alebo chemických metód

Niektoré spojenia sanačných technológií a postupov našli široké uplatnenie v praxi a využívajú sa už dlhý čas. Napríklad aerácia sa často kombinuje s odsávaním pôdneho vzduchu a adsorpciou znečisťujúcich látok na aktívnom uhlí alebo spaľovaním. Do tohto integrovaného systému sa môže zaradiť aj sanačné čerpanie, prípadne niektoré ďalšie technológie vhodné v konkrétnych podmienkach na lokalite. Podobne sa sanačné čerpanie bežne kombinuje s gravitačným oddeľovaním, adsorpciou alebo absorpciou, biologickým čistením v bioreaktore a ďalšími separačnými technológiami podľa druhu znečisťujúcich látok.

V zahraničí je rozšíreným variantom IST aktívna sanácia ohniska znečistenia rôznymi technologickými postupmi [napríklad aerácia a odsávanie (extrakcia) pôdneho vzduchu, sanačné čerpanie a striping alebo gravitačné odľučovanie a pod.]. Po znížení koncentrácie znečisťujúcich látok na hodnoty, pri ktorých uvedené klasické sanačné technológie už strácajú účinnosť, je výhodné využiť biologické sanačné technológie, ktoré sú vhodné na elimináciu zvyškového znečistenia. Iným variantom tohto prístupu môže byť na niektorých lokalitách podporovaná atenuácia (Matějů et al., 2006). Viac členené IST realizované takýmto spôsobom môžu podstatne znížiť náklady najmä v dočistovacej fáze sanácie. Tento postup sa dá dobre použiť napríklad na lokalitách, kde je podzemná voda znečistená chlórorganickými etylénmi (v prvej fáze je veľmi účinná a ekonomická metóda sanačné čerpanie v kombinácii so stripingom a v ďalšom priebehu pri dočisťovaní sú to rôzne alternatívne sanačné postupy, napríklad podporovaná biosanácia alebo podporovaná atenuácia, ktoré sú pri vzniknutej situácii výhodnejšie nielen z technologického hľadiska, ale aj z ekonomického hľadiska).

V praxi je možné napríklad využitie kombinácie rôznych metód a postupov v závislosti od potreby podporiť biologickú aktivitu v systéme alebo prchavosť látok. Niektoré príklady kombinácie metód tepelnej podpory s inými sanačnými technológiami a postupmi sú uvedené na obr. 3.2.1 (Motsch et al., 2002).

Obr. 3.2.1. Možnosť kombinácie metód tepelnej podpory s inými sanačnými postupmi aplikovanými v znečistenej oblasti (Motsch et al., 2002 – upravené).

injekcia teplého vzduchu alebo vody

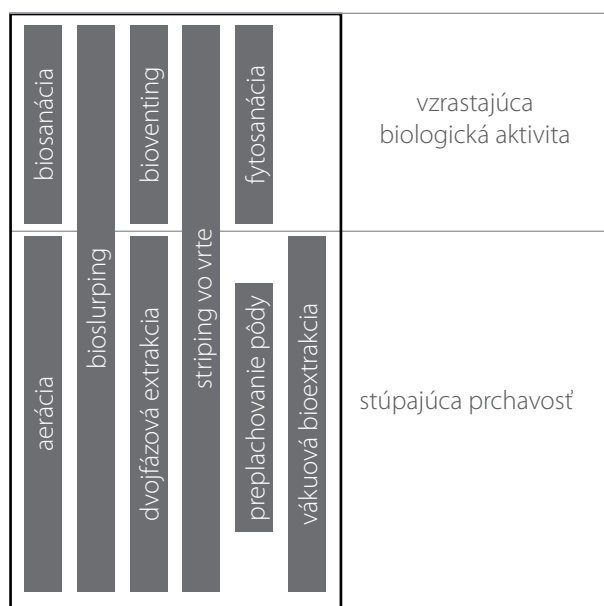
injekcia horúceho vzduchu

injekcia pary

elektrický odporový ohrev

rádiovlnové ohrievanie

termálne vrty



Literatúra

- AFCEE, 1999a: Natural attenuation of fuel hydrocarbons, performance and cost results from multiple air force demonstration sites. Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Demonstration Summary Report, AFCEE, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, TX 78235.
- AFCEE, 1999b: Natural attenuation of chlorinated solvents, performance and cost results from multiple air force demonstration sites. Air Force Center for Environmental Excellence Technology Demonstration Summary Report, AFCEE, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, TX 78235.
- Bowman, R. S., 2002. Applications of Surfactant-Modified Zeolites to Environmental Remediation. In: *Micropor. Mesopor. Mater.*, č. 61, s. 43 – 56.
- Demnerová, K., 2003: Bioremediační technologie k odstranění polychlorovaných bifenylů ze životního prostředí. In: Holoubek, I. (koordinátor, projekt manager), Adamec, V., Bartoš, M., Černá, M., Čupr, P., Bláha, K., Demnerová, K., Drápal, J., Hajšlová, J., Holoubková, I., Jech, L., Klánová, J., Kocourek, V., Kohoutek, J., Kužilek, V., Machálek, P., Matějů, V., Matoušek, J., Matoušek, M., Mejstřík, V., Novák, J., Ocelka, T., Pekárek, V., Petira, K., Provazník, O., Punčochář, M., Rieder, M., Ruprich, J., Sárka, M., Tomaniová, M., Vácha, R., Volka, K. a Zbírál, J., 2003: Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. Projekt GF/CEH/01/003: Enabling activities to facilitate early action on the implementation of the Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) in the Czech Republic. Brno, TOCOEN, v zastoupení Konsorcia RECETOX – TOCOEN & Associates, TOCOEN Report No. 249, Brno.
- Dercová, K., 2004a: Biodegradácia a bioremediačné technológie (1. časť). In: *Odpady*, č. 4, s. 16 – 19.
- Dercová, K., 2004b: Biodegradácia a bioremediačné technológie (2. časť). In: *Odpady*, č. 5, s. 8 – 11.
- FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable), 2008: Remediation technologies screening matrix and reference guide. Federal Remediation Technologies Roundtable, version 4.0.
- Hordková, D., 2006: Bioremediace. Brno, Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav experimentální biologie, 83 s.
- Hughes, B. M., Ho, S. V., Athmer, C. J., Sheridan, P. W., Shoemaker, S. H., Larson, J. R., Clausen, J. L. a Zutman, J. L., 1996: Development of an integrated in situ remediation technology. Monsanto, June 1996.
- ICSCS, 2006: Manual for biological remediation techniques. International Centre for Soil and Contaminated Sites ICSCS Desau, Germany.
- Klasson, K. T. a Abramowitz, D. A., 1996: Biodegradation of PCBs in soil using sequential anaerobic-aerobic reactions. Bioremediation of PCBs: CRADA Final Report ORNL/TM-13242, Oak Ridge National Laboratory, Remediation Technology Group, Oak Ridge TN.
- Krupka, K. M. a Martin, W. J., 2001: Subsurface contaminant focus area: Monitored natural attenuation (MNA) – programmatic, technical, and regulatory issues. Washington, D. C., US Department of Energy, 138 s.
- Langenhoff, A. A. M., Staps, J. J. M., Pijls, C., Alphenaar, A., Zwiep, G. a Rijnaarts, H. H. M., 2002: Intrinsic and stimulated in situ biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH). *Water, Air and Soil Pollution*. In: *Focus*, č. 2, s. 171 – 181.
- Marks, P. J., Wujcik, W. J. a Loncar, A. F., 1994: Remediation technologies screening matrix and reference guide, 2nd edition. West Chester, PA, DOD Environmental Technology Transfer Committee, Roy F. Weston, 461 s.
- Masciangioli, T. a Zhang, W. X., 2003: Environmental Technologies at the Nanoscale. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 37, č. 5, s. 102 – 108.
- Master, E. R., Lai, V. W. M., Knipers, B., Cullen, W. R. a Mohn, W. W., 2002: Sequential anaerobic-aerobic treatment of soil contaminated with weathered Aroclor 1260. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 36, č. 1, s. 100 – 103.
- Matějů, V. (ed.), 2006: Kompendium sanačních technologií. 1. vyd. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor, 241 s.
- Maxed, M. a Kirkland, M. C., 2002: Soil and water treatment, Chapter 22.
- Motsch, Ch., Schug, B., Bärlein, M., Kirchholtes, H. J. a Ertel, T., 2002: Integrated concept for groundwater remediation. In *situ remediation techniques. Results of the evaluation of suitable technologies and combination of technologies*, UW-Umweltwirtschaft GmbH, Stuttgart.
- NNI (National Nanotechnology Initiative): What Is Nanotechnology? Dostupné na <http://www.nano.gov>.
- Oleszczuk, P., 2009: Advantages and risk related with carbon nanomaterials (CNMs) application for water remediation. Mini review. In: *Ann. Univ. M. C. Skłodowska (Lublin – Polonia)*, roč. LXIV, č. 9.
- Picken, H. D. a Parkin, G. F., 1998: Sequential anaerobic/aerobic transformation of carbon tetrachloride, perchloroethylen, and 1,1,1-trichloroethane. *Proceedings of the 12th Annual Conference on Hazardous Waste Research, Kansas City Airport Hilton, Kansas City, Missouri, May 19 – 22, 1997*.
- Ronen, Z. a Abelowich, A., 2000: Anaerobic-aerobic process for microbial degradation of tetrabromobisphenol A. In: *Appl. Environ. Microbiol.*, roč. 66, č. 6, s. 2 372 – 2 377.
- Roote, D. S., 2003: Technology status report: Treatment trains for remediation of soil and groundwater. Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, CTC Document No. 021409.
- Song, W., Li, G., Grassian, V. H. a Larsen S. C., 2005: Development of Improved Materials for Environmental Applications: Nanocrystalline NaY Zeolites In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 39, č. 5, s. 1 214 – 1 220.
- US EPA, 1999: Use of monitored natural attenuation at superfund. RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, Office of Solid Waste and Emergency Response, Directive No. 9200.47-17P.
- US EPA, 2000: Innovative remediation technologies: Field-scale demonstration projects in North America, 2nd Edition Year 2000 Report. Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G), EPA 542-B-00-004. 137 s.
- US EPA, 2001: Road map to understanding innovative technology options for brownfields investigation and cleanup, Third Edition. Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G), EPA 542-B-01-001.
- US EPA, 2004: Treatment technologies for site cleanup. Annual status report (Eleventh edition). Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G), EPA-542-R-03-009.
- US EPA, 2007: Science Policy Council. Nanotechnology White Paper. U.S. Environmental Protection Agency.
- US EPA, 2008: Nanotechnology for Site Remediation. Fact Sheet. U.S. Environmental Protection Agency, 17 s.

3.3. HODNOTENIE VHODNOSTI A EFEKTÍVNOSTI SANAČNÝCH METÓD

Vytvorenie jednotných podkladov na hodnotenie vhodnosti a efektivity sanačných metód a postupov, ako aj porovnanie nákladov spojených s prieskumom a realizáciou sanácie znečistených území pri existujúcich možnostiach sanačných technológií a postupov je veľmi zložitá (napr. NRC, 1997; Matějů et al., 2006). Úroveň takéhoto hodnotenia je vo svete rôzna. V niektorých krajinách (napr. Fínsko, Nemecko, Litva, Nórsko, Švédsko, Česká republika) boli vypracované tzv. *cost/benefit* analýzy sanácií, no špeciálny ekonomický nástroj neuviedla žiadna krajina. Na Slovensku je od roku 2008 vo forme návrhu k dispozícii *Manuál pre postup finančného odhadu nákladov na prieskum a sanáciu environmentálnych záťaží* (Auxt a Paluchová, 2008).

Získavanie informácií o reálnych nákladoch spojených so sanáciami znečistených území nie je jednoduché. Pretože riešenie sanácií prebieha v konkurenčnom prostredí, v mnohých prípadoch nie je v komerčnom záujme firiem takéto informácie poskytovať. Na druhej strane, v záujme klienta (štátu) je mať dostatočný prehľad o ponúkaných možnostiach sanácie s možnosťou výberu ekonomicky najvhodnejšieho postupu. Tento rozpor je možné čiastočne riešiť získaním informácií z dostupnej literatúry alebo internetových zdrojov. Je to však náročný proces, lebo väčšinou ide o informácie v cudzom jazyku a je potrebné zohľadňovať rozdiely v konkrétnych podmienkach sanovaných lokalít. Prax ukazuje, že pri riešení sanácií je potrebný prehľad aspoň o niektorých štandardizovaných parametroch hodnotenia vhodnosti, efektívnosti a nákladov spojených so sanáciami, ktoré umožnia aspoň hrubé porovnanie týchto parametrov v rámci konkurenčných technológií/postupov. Stručné hodnotenie efektívnosti sanačných metód a finančných nákladov vynaložených na niektoré sanácie na Slovensku je uvedené v kapitole 5 *Príklady využitia sanačných metód*.

Kapitola má predovšetkým informatívny charakter. Jej cieľom je uviesť základné možnosti hodnotenia vhodnosti a efektívnosti sanačných metód a možnosti porovnávania nákladov spojených so sanáciou znečistených území a zároveň poukázať na dôležité problémy, ktoré sú s tým spojené. Kapitola je rozdelená na štyri časti. V prvej časti je pozornosť venovaná faktorom ovplyvňujúcim použiteľnosť sanačných metód. V druhej časti je formou sumárnych tabuliek prezentovaný prehľad základných sanačných metód a hodnotenie ich vhodnosti a využiteľnosti vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok. Údaje uvedené v sumárnych tabuľkách poukazujú na komplexnosť a interdisciplinárny charakter problematiky hodnotenia nákladov spojených so sanáciou, ktorú je nevyhnutné riešiť na profesionálnej úrovni. V tretej a štvrtej časti sú stručne zhodnotené možnosti a problémy ekonomického hodnotenia nákladov.

3.3.1. PARAMETRE OVPLYVŇUJÚCE POUŽITEĽNOSŤ SANAČNÝCH METÓD

Použiteľnosť jednotlivých sanačných metód, ako aj náklady spojené s realizáciou sanácie sú ovplyvnené charakterom znečistenia a prevádzkovými podmienkami. Zároveň existuje celý rad ďalších faktorov, špecifických pre každú aplikovanú sanačnú metódu, ktoré majú vplyv pri hodnotení nákladov, resp. realizovateľnosti sanácie na konkrétnom znečistenom území. Vybrané faktory týkajúce sa pôdných charakteristík (vlastností horninového prostredia) a prevádzkových parametrov pri vybraných sanačných metódach sú zhrnuté v tab. 3.3.1 a tab. 3.3.2. Informácie uvedené v tabuľkách boli získané z odbornej literatúry a na základe výsledkov uvedených v technických správach o realizovaných sanáciách v praxi. Niektoré užitočné príklady, ako parametre uvedené v tabuľkách ovplyvňujú použiteľnosť sanačných metód v praxi a ako vplývajú aj na celkové náklady na sanáciu, sú zhrnuté v nasledujúcom texte.

Tab. 3.3.1. Odporúčané parametre na dokumentovanie realizovateľnosti vybraných sanačných metód: pôdne a horninové charakteristiky vplyvajúce na sanačné náklady (FRTR, 2008).

Technológia	Pôdny typ			Súhrnné horninové/pôdne charakteristiky					Prítomnosť organických látok		
	Klasifikácia zemín	Obsah ílovitej frakcie a/alebo veľkosť častíc (zrn)	Priepustnosť prostredia (hydraulická konduktivita)	Vlhkosť zeminy	Schopnosť rýchlej cirkulácie vzduchu	pH	Pórovitosť	Prietočnosť	Celkový obsah organického uhlíka (TOC)	Oleje, tuky, celkové ropné látky	Látky voľnej fázy (NAPL)
<i>Horninové prostredie a pevné materiály in situ</i>											
Bioventing	X	X		X	X	X	X		X		X
Vymývanie	X	X	X			X			X	X	X
Vákuová extrakcia	X	X		X	X		X		X		X
<i>Horninové prostredie a pevné materiály ex situ</i>											
Kompostovanie	X	X				X					
Obrábanie pôdy (<i>landfarming</i>)	X	X				X					
Bioreaktory	X	X									
Vymývanie, pranie	X	X							X		
Solidifikácia/stabilizácia	X	X		X		X			X	X	
Termická desorpcia	X	X		X						X	
Spaľovanie	X	X		X					X		

Pokračovanie tab. 3.3.1.

Podzemná voda											
Podporovaná biosanácia	X	X	X					X		X	X
Aerácia	X	X	X						X		X
Sanačné čerpanie a čistenie	X	X	X							X	X

Tab. 3.3.2. Odporúčané parametre na dokumentovanie realizovateľnosti vybraných sanačných metód: prevádzkové parametre vplyvajúce na sanačné náklady (FRTR, 2008).

Technológia	Systémové parametre									Biologické aktivity						
	Rýchlosť prúdenia vzduchu	Vlhkosť zeminy	Prevádzkový tlak/vákuum	pH	Čerpané množstvo	Čas prítomnosti	Priechodnosť systému	Teplota	Vymývacie/premývacie roztoky/aditíva a dávky	Koncentrácia biomasy	Mikrobiálna aktivita	Rýchlosť príjmu kyslíka	Vývoj CO ₂	Degradácia uhlíkovdľkov	Obsah nutrientov	Celkové zaťaženie pôdy
<i>Horninové prostredie a pevné materiály in situ</i>																
Bioventing	X	X	X					X				X	X	X	X	
Vymývanie				X	X				X							
Vákuová extrakcia	X		X													
<i>Horninové prostredie a pevné materiály ex situ</i>																
Obrábanie pôdy (<i>landfarming</i>)		X		X	X		X							X	X	
Kompostovanie	X	X		X	X		X				X			X	X	X
Bioreaktory	X	X		X	X	X	X		X					X	X	
Vymývanie, pranie				X		X		X								
Termická desorpcia					X	X	X									
Spaľovanie	X					X	X	X								
Stabilizácia*								X								
<i>Podzemná voda</i>																
Podporovaná biosanácia	X			X					X							X
Aerácia	X		X													
Sanačné čerpanie a čistenie					X											

*ďalšie parametre na stabilizáciu zahŕňajú aditíva a dávky, čas ošetrovania, pevnosť v tlaku, prírastok objemu, objemovú hmotnosť a priepustnosť

Klasifikácia zemín, obsah ílovej frakcie a/alebo veľkosť častíc sú dôležitým faktorom napríklad pri aplikácii vákuovej extrakcie alebo premývania pôdy (štrkovité a piesčité kypré zeminy sú v porovnaní s ílovitými zeminami na sanáciu prístupnejšie). Veľkosť častíc má vplyv na cirkuláciu pôdneho vzduchu a vody cez znečistené médium (napríklad pre ťažkosť pri oddeľovaní adsorbovaných znečisťujúcich látok z jemných častíc) a v bioreaktoroch má vplyv na schopnosť udržať médium v suspenzii. Pri termálnej desorpcii sa ovplyvňuje rýchlosť prenosu hmoty a tepla.

Priepustnosť prostredia má vplyv na efektivitu mnohých sanačných metód in situ. Napríklad schopnosť premývacích roztokov odstraňovať znečisťujúce látky môže byť značne obmedzená v nízko priepustnom prostredí alebo pri veľkej variabilite priepustnosti jednotlivých vrstiev. Nízka priepustnosť prekáža pohybu vzduchu a pary cez horninové prostredie (t. j. nízka **priepustnosť vzduchu** sa prejavuje znížením prchavosti znečisťujúcich látok pri vákuovej extrakcii, má vplyv na aktívny dosah extrakčných vrtov a ovplyvňuje tým počet vrtov potrebných na efektívnu realizáciu sanácie). Podobne pri nízkej priepustnosti je možné očakávať zníženie efektivity biosanačných procesov ako dôsledok nedostatočného prísunu nutrientov (živín) do systému. Nízka priepustnosť môže limitovať účinnosť vitrifikačie v dôsledku pomalého úniku výparov. Priepustnosť môže výrazne ovplyvňovať aj dosah čerpania podzemnej vody (depresný kužel), t. j. počet vrtov potrebných na efektívnu realizáciu sanácie.

Vlhkosť zeminy má priamy aj nepriamy vplyv na realizáciu vákuovej extrakcie (napr. vysoká vlhkosť zemín zabraňuje pohybu vzduchu v zemi a môže zapríčiniť problémy pri jeho zachytávaní a výnose znečisteného materiálu), resp. technológií ex situ, akými sú stabilizácia, spaľovanie, vitrifikačia a termická desorpcia (energetické požiadavky tepelných metód sa vplyvom vysokej vlhkosti zemín zvyšujú). Vlhkosť zemín je v prevádzke pri realizácii niektorých sanačných metód (bioventing, obrábanie pôdy, kompostovanie a bioreaktory) ovplyvnená množstvom vody a reagentu pridaného do zeminy a má vplyv na rýchlosť biologickej aktivity pri ich aplikácii (do pôdy sa napríklad štandardne pridáva voda na zabezpečenie dostatočnej hladiny vlhkosti na podporu biodegradácie). Zvýšenie pôdnej vlhkosti všeobecne prospieva efektívite biologických metód sanácie.

Hodnota pH prostredia má vplyv na rozpustnosť znečisťujúcich látok a biologickú aktivitu. Je dôležitou charakteristikou napríklad pri realizácii bioventingu, vymývania a obrábania pôdy, kompostovania a biosanácií podzemnej vody in situ (v normálnych podmienkach vysoké pH pôdy znižuje mobilitu anorganických látok v pôde). Extrémna variabilita hodnôt pH negatívne ovplyvňuje ionovýmenné a sorpčné procesy, ako aj procesy flokulácie. Mikrobiálnu pestrosť a aktivitu tiež ovplyvňuje veľké rozpätie hodnôt pH. Hodnoty pH v korozívnej oblasti (<2 a >12) môžu ničiť zariadenia sanačného systému (v takomto prípade sa zvyčajne vyžaduje použitie ochranných zariadení, prípadne špeciálnych obslužných postupov). V mnohých prípadoch sa pri sanáciách vyžaduje úprava (optimalizácia) pH pôdy, zeminy a/alebo podzemnej vody (napríklad pri realizácii premývania pôdy sa znečisťujúce látky extrahujú z pôdy len pri špecifických hodnotách pH v závislosti od rozpustnosti kontaminantu).

Pórovitosť je dôležitá vlastnosť pri aplikovaní sanačných postupov in situ, ktorých účinnosť závisí od rýchlosti uvoľňovania znečisťujúcich látok do kvapalnej alebo plynnej fázy v zeminách (bioventing, vákuová extrakcia a aerácia). Prietoknosť je dôležitá vlastnosť prostredia napríklad pri realizácii sanačného čerpania a čistenia podzemných vôd, keď má vplyv najmä na dosah čerpania a tým na počet vrtov potrebných na efektívnu realizáciu sanácie.

Celkový obsah organického uhlíka (TOC) orientačne reprezentuje obsah organických látok v prostredí. Sčasti sú tieto látky prirodzeného pôvodu, ale často je TOC možné využiť ako indikátor množstva znečisťujúcej látky prítomnej v sanovanom prostredí (pri organických znečisťujúcich látkach). TOC má napríklad vplyv na desorpciu znečisťujúcich látok z pevnej fázy, a teda vplyv na účinnosť sanačných metód zemín a podzemnej vody, keď môže komplikovať prechod znečisťujúcich látok z pevnej fázy do kvapalnej. Prítomnosť látok vo voľnej fáze (NAPL) môže zapríčiniť trvalejší zdroj znečistenia a výrazne zvyšovať náklady na sanáciu (dlhší čas potrebný na dosiahnutie sanačných limitov).

Schopnosť rýchlej cirkulácie vzduchu (resp. plynov) v sanovanom prostredí má vplyv napríklad na efektívnosť sanačných metód, pri ktorých sa využíva prchavosť znečisťujúcich látok a ich uvoľňovanie zo znečisteného prostredia. Je teda dôležitým parametrom najmä pri realizovaní bioventingu, vákuovej extrakcie a aerácie (*airsparingu*). Pri aplikovaní technológií zahŕňajúcich oxidačné procesy má cirkulácia vzduchu vplyv na dostupnosť kyslíka a rýchlosť oxidačných procesov (biosanačné procesy alebo spaľovanie). Prevádzkový tlak/vákuum má vplyv na prchavosť znečisťujúcich látok a ich uvoľňovanie z pôdy alebo pôdnej vody do ovzdušia, t. j. je dôležitým parametrom najmä pri realizovaní bioventingu, vákuovej extrakcie a aerácie.

Čerpané množstvo ovplyvňuje čas potrebný na sanáciu znečisteného územia (napr. pri realizácii premývania pôdy alebo sanačného čerpania).

Teplota má pri aplikovaní biosanačných technológií vplyv predovšetkým na rýchlosť biologickej aktivity, resp. pri aplikovaní fyzikálno-chemických metód (napr. stabilizácia, spaľovanie, termická desorpcia) ovplyvňuje najmä fyzikálne vlastnosti pôd a znečisťujúcich látok a rýchlosť chemických reakcií. V prípade aplikovania rôznych dávok vymývacích/premývacích roztokov/aditív majú tieto prípravky výrazný vplyv na rozpustnosť a rýchlosť extrakcie znečisťujúcich látok.

Koncentrácia biomasy je dôležitým parametrom pri využívaní bioreaktorov a biodegradácie in situ podzemnej vody (vplyv na efektívnosť biodegradácie). Mikrobiálna aktivita je dôležitým parametrom pri aplikovaní biosanačných metód (napr. podporovanej atenuácie, bioventingu, kompostovania, bioreaktorov atď.). Dostatočná mikrobiálna aktivita je základom úspechu biosanačných metód. Dostatočná mikrobiálna aktivita úzko súvisí s primeraným obsahom nutričov, ktorý môže mať výrazný vplyv pri aplikovaní biosanačných metód in situ (priamy vplyv na rýchlosť biologickej aktivity). Posúdenie tohto parametra je aplikovateľné aj pri technológiách ex situ (obrábanie pôdy – landfarming, kompostovanie, bioreaktory).

Okrem uvedených faktorov zásadný vplyv na celkové sanačné náklady môže mať:

- hustota pevných častíc (vyjadrená uľahnutosťou a konzistenciou zemín) – dôležitá vlastnosť pri separačných procesoch, premývaní pôdy a stanovení sedimentačnej rýchlosti suspendovaných častíc pri flokulácii a sedimentačných procesoch;
- hodnota oxidačno-redukčného potenciálu E_h – týka sa predovšetkým sanačných postupov založených na oxidácii a redukcii znečisťujúcich látok;
- hodnota distribučného koeficientu oktanol/voda K_{ow} : K_{ow} je kľúčovým parametrom pri charakterizovaní správania organických látok v environmentálnych systémoch; chemické látky s $K_{ow} < 10$ sa považujú za hydrofilné, dobre rozpustné vo vode, s malým biokoncentračným faktorom; naopak, chemické látky s $K_{ow} > 104$ sa považujú za hydrofóbne a akumulujú sa na organických povrchoch;
- vysoký obsah humusu – zvyčajne zvyšuje sorpčnú kapacitu prostredia a tým znižuje mobilitu znečisťujúcich látok, resp. zraniteľnosť podzemných vôd; na druhej strane, vysoký obsah humusu v pôde môže zabraňovať vákuovej extrakcii, resp. vymývaniu/premývaniu pôdy; v prítomnosti veľkého množstva humusového materiálu sa môže neúmerne zvýšiť reakčný čas chemickej dehalogenácie; zvýšený obsah organickej hmoty môže mať vplyv aj na nadmernú potrebu kyslíka, negatívne ovplyvňujúc biosanáciu a chemickú oxidáciu;
- prítomné suspendované častice – môžu zanášať primárne sanačné systémy, pričom sa môže vyžadovať predchádzajúca úprava znečisteného materiálu napríklad využitím koagulácie/sedimentácie a/alebo filtrácie.

3.3.2. PRÍKLADY HODNOTENIA VHODNOSTI A VYUŽITEĽNOSTI SANAČNÝCH METÓD

V praxi existuje veľa faktorov limitujúcich využiteľnosť sanačných technológií a postupov v praxi, ktoré majú zároveň výrazný vplyv aj na celkové náklady spojené s realizáciou sanácie. V nasledujúcich sumárnych tabuľkách 3.3.4 až 3.3.6 je prezentovaný prehľad základných sanačných metód aplikovateľných na sanáciu horninového prostredia (pevných materiálov), vody a pôdneho vzduchu (plynov). Zároveň sa hodnotí ich využiteľnosť vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok. Vysvetlivky k sumárnym tabuľkám sú uvedené v tab. 3.3.3. Údaje uvedené v sumárnych tabuľkách majú informatívny charakter a poukazujú na komplexnosť a interdisciplinárny charakter problematiky hodnotenia nákladov spojených so sanáciou, ktorú je nevyhnutné riešiť na profesionálnej úrovni. V praxi je dôležité pracovať s pôvodnou literatúrou o uvedených metódach, ktorá obsahuje doplňujúce a detailnejšie informácie užitočné pri rozhodovaní o vhodnosti, efektívnosti a finančnej akceptovateľnosti zvolenej sanačnej metódy.

Tab. 3.3.3. Vysvetlivky k matici používaných sanačných metód a ich využiteľnosti vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).

Faktory	Pozitívny	Priemerný	Skôr negatívny	Iné
	●	◐	○	
Stav vývoja metódy	metóda bola plne aplikovaná na reálne znečistené územia, je dobre dokumentovaná	metóda bola plne aplikovaná na reálne znečistené územia, stále je však nutné jej zlepšovanie (testovanie)	metóda nebola zatiaľ uspokojivo aplikovaná na reálne znečistené územie	⊗ – efektívnosť metódy výrazne závisí od špecifických vlastností kontaminantu, konkrétnych podmienok na lokalite a jej návrhu/vlastnej realizácie NA – neaplikovateľné I/D – nedostatok údajov
Je technológia efektívna len v súčinnosti s inými metódami?	samostatná technológia	relatívne jednoduchá metóda, využívaná	na sanáciu je nevyhnutná aj realizácia iných postupov	
Manipulácia a údržba	jednoduchá	priemerná	zložitá	
Kapitálové náklady	nízke	stredné	vysoké	
Spôľahlivosť metódy / udržateľnosť systému	vysoká spoľahlivosť a jednoduchá udržateľnosť	priemerná spoľahlivosť a udržateľnosť	nízka spoľahlivosť a zložitá udržateľnosť	
Relatívne náklady	nízke	stredné	vysoké	
Trvanie sanácie poukazuje na efektívnosť metódy; za štandardnú lokalitu sa považuje znečistenie 20 000 ton zeminy a 3 785 000 litrov podzemnej vody	menej ako 1 rok – zeminy in situ (pevné materiály)	1 – 3 roky	viac ako 3 roky – zeminy in situ (pevné materiály)	
	menej ako 0,5 roka – zeminy ex situ (pevné materiály)	0,5 – 1 rok	viac ako 1 rok – zeminy ex situ (pevné materiály)	
	menej ako 3 roky – voda	3 – 10 rokov	viac ako 10 rokov – voda	
Dostupnosť	viac ako 4 dodávateľia	2 – 4 dodávateľia	menej ako 2 dodávateľia	
Jednotlivé skupiny kontaminantov	efektívnosť metódy dokázaná v pilotných štúdiách aj pri reálnom znečistení územia	limitovaná efektívnosť metódy	efektívnosť metódy nebola preukázaná	

Tab. 3.3.4. Matica sanačných metód realizovateľných v horninovom prostredí alebo na čistenie pevných materiálov a ich využiteľnosť vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).

Sanačná metóda	Stav vývoja metódy	Je metóda účinná samostatne?	Relatívne celkové náklady a účinnosť					Dostupnosť	Znečisťujúce látky							
			Manipulácia a údržba	Kapitálové náklady	Spôľahlivosť / údržba systému	Relatívne náklady	Čas		prchavé nehalogénové	prchavé halogénové	poloprchavé nehalogénové	poloprchavé halogénové	palivá	anorganické látky	rádionuklidy	výbušniny
Prirodzená atenuácia	●	●	○	◐	◐	●	⊗	●	●	◐	◐	◐	●	○	○	○
<i>Biologické sanačné metódy in situ</i>																
Vákuová bioextrakcia (bioventing)	●	●	●	●	●	●	◐	●	●	⊗	●	○	●	○	⊗	○
Podporovaná biosanácia	●	●	○	◐	◐	●	◐	●	●	●	●	⊗	●	⊗	⊗	●
Obrábanie pôdy (landfarming)	●	●	●	●	●	●	◐	●	◐	◐	●	◐	●	○	○	⊗
Fytosanácia	●	●	●	●	○	●	◐	◐	◐	◐	◐	⊗	◐	◐	○	○

Pokračovanie tab. 3.3.4.

Fyzikálno-chemické sanačné metódy in situ																
Chemická oxidácia (ISCO)	●	●	○	◐	◑	◒	●	●	◐	◑	○	◐	○	⊗	○	◐
Elektrokinetická sanácia	●	○	○	◐	◑	○	◐	◑	◐	◑	◐	◑	○	●	◐	○
Narušovanie štruktúry, rozvoľňovanie horninového prostredia	●	◐	◑	○	◐	◑	◐	●	◐	◑	◐	◑	◐	○	○	○
Vymývanie (preplachovanie) zemín	●	●	○	◐	◑	◒	◐	●	●	●	◐	◑	◒	●	○	○
Vákuová extrakcia (venting) a aerácia	●	○	○	◐	●	●		●	●	●	○	○	●	○	○	○
Solidifikácia a stabilizácia	●	●	◐	○	●	●	●	●	○	○	◐	◑	○	●	●	○
Termicky podporované odparovanie	●	○	○	○	●	○	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○
Zakrytie, prekrytie, rekultivácia	●	●	◐	○	●	●	○	●	◐	◑	◐	◑	◐	◑	○	◐
Podzemné tesniace steny	●	●	◐	○	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●		●
Uzavretie (geo-kontajment) a inkapsulácia	●	●	◐	○	●	●	○	●	◐	◑	◐	◑	◐	◑	○	◐
Biologické sanačné metódy ex situ																
Ošetrovanie pevných materiálov po vyťaženi na dekontaminačnej ploche	●	●	●	●	●	⊗	●	●	◐	◑	◐	◑	◐	◑	○	◐
Kompostovanie	●	●	●	●	●	●	◐	●	◐	◑	◐	⊗	●	○	○	●
Obrábanie pôdy (landfarming)	●	●	●	●	●	●	◐	●	◐	◑	●	◐	●	○	○	⊗
Bioreaktory	●	○	○	○	◐	◑	◐	●	◐	●	●	⊗	●	⊗	○	●
Fyzikálno-chemické sanačné metódy ex situ																
Chemická extrakcia	●	○	○	○	◐	◑	◐	●	◐	◑	●	●	◐	●	◐	○
Chemická oxidácia alebo redukcia	●	◐	◑	○	●	◐	●	●	◐	◑	◐	◑	◐	●	○	◐
Dehalogenácia	●	◐	○	○	○	○	◐	◑	○	●	○	●	○	○	○	◐
Fyzikálno-mechanická separácia	●	◐	○	◐	●	◐	●	●	◐	◑	◐	◑	○	◐	○	○
Vymývanie, pranie zeminy	●	○	○	○	●	◐	●	●	◐	◑	◐	◑	◐	◑	○	○
Solidifikácia a stabilizácia	●	●	◐	○	●	●	●	●	○	○	◐	◑	○	●	●	○
Spaľovanie	●	●	○	○	◐	○	●	●	●	●	●	●	●	○	○	●
Otvorené spaľovanie a detonácia	●	●	○	○	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	●
Pyrolýza	●	●	○	○	○	○	●	●	◐	◑	●	●	◐	○	○	
Termická desorpcia	●	●	○	○	◐	◑	●	●	●	●	●	●	●	○	○	●

Tab. 3.3.5. Matica sanačných metód realizovateľných pri čistení vody a ich využiteľnosť vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).

Sanačná metóda	Stav vývoja metódy	Je metóda účinná samostatne?	Relatívne celkové náklady a účinnosť						Znečisťujúce látky								
			Manipulácia a údržba	Kapitálové náklady	Spolahlivosť / údržba systému	Relatívne náklady	Čas	Dostupnosť	prchavé nehalogénované	prchavé halogénované	poloprchavé nehalogénované	poloprchavé halogénované	palivá	anorganické látky	rádionuklidy	výbušniny	
Prírodná atenuácia	●	●	○	◐	◐	●	⊗	●	●	◐	◐	◐	●	○	○	○	
Podporovaná atenuácia	●	●	○	◐	◐	●	⊗	●	●	⊗	●	⊗	●	⊗	○	◐	
<i>Biologické sanačné metódy in situ</i>																	
Biosanácia	●	●	○	◐	◐	●	⊗	●	●	⊗	●	⊗	●	⊗	○	◐	
Fytosanácia	●	●	●	●	○	●	○	◐	◐	◐	◐	◐	◐	⊗	○	○	
Bioaerácia	●	●	●	●	●	●	●	●	●	◐	◐	◐	●	○	○	○	
Bioslurping	●	◐	●	●	◐	●	◐	●	◐	◐	●	●	●	◐	○	○	
Biologické reaktívne bariéry	●	●	◐	○	●	◐	○	●	●	●	●	●	◐	⊗	○	●	
<i>Fyzikálno-chemické sanačné metódy in situ</i>																	
Aerácia	●	●	●	●	●	●	●	●	●	◐	◐	◐	●	○	○	○	
Chemická oxidácia	●	●	○	◐	◐	◐	●	●	◐	◐	○	◐	○	⊗	○	◐	
Metódy tepelnej podpory	●	○	○	○	◐	◐	●	●	◐	●	●	●	●	○	○	○	
Fyzikálne bariéry	●	●	◐	○	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●		●	
Pasívne/reaktívne steny (bariéry)	●	●	◐	○	●	◐	○	●	●	●	●	●	◐	⊗	○	●	
Hĺbková injektáž	●	●	●	●	◐	●	○	●	◐	◐	◐	◐	◐	◐	◐	◐	
Rozvoľňovanie horninového prostredia	●	◐	●	●	●	◐	◐	●	◐	◐	◐	◐	◐	◐	○	◐	
Horizontálne vrty	●	●	◐	○	◐	◐	◐	●	◐	◐	◐	◐	◐	◐	○	◐	
Striping vo vrte	●	◐	◐	○	◐	◐	○	●	◐	◐	◐	○	◐	○	○	○	
<i>Biologické sanačné metódy ex situ</i>																	
Bioreaktory	●	●	◐	○	◐	●	◐	●	●	●	●	⊗	●	○	○	●	
Umelé mokrade	●	●	◐	○	⊗	◐	⊗	○	◐	◐	◐	⊗	◐	●	○	●	
<i>Fyzikálno-chemické sanačné metódy ex situ</i>																	
Striping	●	◐	○	◐	●	●	○	●	●	●	○	○	○	○	○	○	
Adsorpcia a absorpcia	●	●	○	◐	◐	○	○	●	◐	◐	◐	◐	○	●	⊗	○	
Chemická oxidácia	●	◐	○	○	◐	◐	○	●	●	●	●	●	●	⊗	⊗	●	
Sanačné čerpanie a čistenie	●	◐	○	○	●	○	○	●	◐	◐	◐	⊗	◐	◐	○	◐	
Zrážanie	●	◐	◐	○	●	◐	○	●	○	○	○	○	○	●	◐	○	
Koagulácia, flokulácia	●	◐	◐	○	●	◐	○	●	○	○	○	○	○	●	◐	○	
Flotácia	●	◐	◐	○	●	◐	○	●	○	○	○	○	○	●	◐	○	
Ionovýmena	●	◐	○	○	●	◐	○	●	○	○	○	○	○	●	◐	○	

Tab. 3.3.6. Matica sanačných metód realizovateľných pri čistení pôdneho vzduchu a plynov a ich využitelnosť vo vzťahu k vybraným faktorom a vybraným skupinám znečisťujúcich látok (FRTR, 2008).

Sanačná metóda		Relatívne celkové náklady a účinnosť						Znečisťujúce látky								
		Manipulácia a údržba	Kapitálové náklady	Spolahlivosť/údržba systému	Relatívne náklady	čas		prchavé nehalogénované	prchavé halogénované	poloprchavé nehalogénované	poloprchavé halogénované	palivá	anorganické látky	rádionuklidy	výbušniny	
<i>Biologické sanačné metódy</i>																
Biofilter s pevným lôžkom	●	NA	●	●	⊗	●	●	○	●	⊗	⊗	⊗	●	○	I/D	⊗
Kropený biofilter	●	NA	●	●	⊗	●	●	○	●	⊗	⊗	⊗	●	○	I/D	⊗
Biovypieranie	●	NA	●	○	●	●	I/D	●	○	○	○	○	○	●	I/D	I/D
<i>Fyzikálno-chemické sanačné metódy</i>																
Membránová separácia	○	NA	I/D	I/D	○	●	I/D	●	●	●	●	●	○	I/D	○	●
Fotolytická oxidácia	●	NA	●	●	●	●	I/D	●	●	●	●	●	○	I/D	○	●
Fotokatalytická oxidácia	●	NA	●	●	●	●	I/D	●	●	●	●	●	○	I/D	○	●
Vysokoenergetická deštrukcia	○	NA	I/D	I/D	○	●	I/D	●	●	●	●	●	○	I/D	○	○
Adsorpcia	●	NA	●	●	●	●	I/D	●	●	●	●	●	○	I/D	○	●

3.3.3. MOŽNOSTI EKONOMICKÉHO HODNOTENIA NÁKLADOV

V súčasnosti na Slovensku nie je ľahké získať komplexné informácie o nákladoch spojených s realizáciou sanácií environmentálnych záťaží. V kapitole 5 *Príklady využitia sanačných metód* sú pri niektorých sanovaných lokalitách na Slovensku uvedené náklady spojené s ich sanáciou. Tieto údaje majú informatívny charakter a väčšinou sa uvádzajú len celkové náklady na sanáciu, bez bližšej špecifikácie ďalších cenových položiek.

Vo svete existujú **rôzne spôsoby získavania informácií o nákladoch** spojených s prieskumom a realizáciou sanácií. Jednou z možností, ako prekonať problém porovnávania nákladov spojených so sanáciou, je **vytvorenie tzv. vzorových lokalít**. Vzorová lokalita by sa mala vyznačovať štandardnou rozlohou, definovanými hydrogeologickými pomermi, prípadne inými štandardne definovanými charakteristikami. Cieľom je definovať vzorovú lokalitu flexibilne, aby sa umožnil odhad nákladov v prípade rôznych druhov znečisťujúcich látok, rôznych sanačných limitov, resp. použitia rôznych sanačných postupov. V tab. 3.3.1 sú uvedené základné hydrogeologické parametre 8 vzorových lokalít reprezentujúcich rôzne vlastnosti prostredia (hlbka hladiny podzemnej vody, hrúbka kolektora, hydraulická priepustnosť a rýchlosť prúdenia podzemnej vody). Okrem parametrov uvedených v tab. 3.3.7 je možné zohľadniť celý rad ďalších faktorov, napr. veľkosť kontaminačného mraku, pórovitosť, hydraulický gradient a iné, alebo navrhnúť a zohľadniť vzorové lokality s inými charakteristikami (NRC, 1997).

Tab. 3.3.7. Parametre vzorových lokalít na porovnanie nákladov spojených so sanáciou znečistenej podzemnej vody (NRC, 1997).

Vzorová lokalita	Hĺbka hladiny podzemnej vody (m)	Hrúbka zvodnenca (m)	Priepustnosť (cm . s ⁻¹)	Rýchlosť prúdenia podzemnej vody (m . rok ⁻¹)
1	4,6	7,6	5,0 . 10 ⁻⁴	3
2	4,6	7,6	2,5 . 10 ⁻²	150
3	4,6	21	5,0 . 10 ⁻⁴	3
4	4,6	21	2,5 . 10 ⁻²	150
5	30	7,6	5,0 . 10 ⁻⁴	3
6	30	7,6	2,5 . 10 ⁻²	150
7	30	21	5,0 . 10 ⁻⁴	3
8	30	21	2,5 . 10 ⁻²	150

Poznámka: pri všetkých lokalitách sa predpokladá pórovitosť prostredia 25 % a hydraulický gradient s hodnotou 0,005.

Aj napriek definovaniu štandardných podmienok na lokalite je spracovanie a porovnávanie nákladov na sanácie prostredníctvom vzorových lokalít zložité. Vzorové lokality síce zvyčajne zohľadňujú podstatné parametre v sanačnom systéme, ale v reálnom (heterogénnom) prírodnom prostredí sa náklady často nadhodnotia alebo podhodnotia. Aj napriek uvedeným limitáciám je rádový odhad očakávaných

sanačných nákladov v prípade vzorových lokalít dobrou základnou informáciou. Výhodou koncepcie vzorovej lokality je flexibilita definovania špecifických podmienok pre uvažované lokality. Pri definovaní vzorových lokalít je dôležité stanoviť podmienky dostatočne všeobecne (aby sa umožnilo porovnanie nákladov rôznych sanačných postupov), ale aj takým spôsobom, aby sa čo najviac zohľadnili špecifiká sanovanej lokality (NRC, 1997; Suresh a Rao, 2004). V USA princíp vzorových lokalít použilo napr. ministerstvo energetiky a niekoľko súkromných spoločností (Ellis, 1996; Herriksen a Booth, 1995).

S cieľom hodnotiť a porovnávať náklady spojené so sanáciou je v súčasnosti možné využiť veľké množstvo dostupnej literatúry a informácií z rôznych krajín sveta. Realita hodnotenia a porovnávaní nákladov týmto spôsobom je však zložitá (niektoré problémy pri hodnotení a porovnávaní nákladov sú uvedené v časti 3.3.1). Sanačné náklady spojené s využitím rôznych sanačných technológií a postupov sú bližšie uvedené napr. v prácach *Environment Canada* (1997, 1997a, 1997b) a US EPA (1998).

Ďalšou možnosťou hodnotenia a porovnávaní sanačných nákladov sú všeobecne platné postupy (metodické pokyny). Napríklad Federálny okrúhly stôl pre sanačné technológie (*Federal Remediation Technologies Roundtable*) pripravil pokyn (manuál), ako dokumentovať náklady na sanačné projekty realizované na lokalitách patriacich federálnej vláde USA (FRTR, 1995). Tento manuál poskytuje základné informácie o nákladoch a cenových položkách, ktoré je však potrebné aktualizovať, resp. prispôbovať podmienkam konkrétnej lokality. V podmienkach Slovenska bol v roku 2008 navrhnutý *Manuál pre postup finančného odhadu nákladov na prieskum a sanáciu environmentálnych záťaží* (Auxt a Paluchová, 2008). V ňom sa zvlášť odhadujú náklady spojené s prieskumom pravdepodobnej environmentálnej záťaže, prieskumom environmentálnej záťaže, postupom prípravy sanácie, najčastejšie používanými metódami sanácie a sanáciou environmentálnej záťaže.

Dobrym informačným zdrojom pri posudzovaní a výbere sanačnej metódy alebo odhade nákladov spojených so sanáciou environmentálnych záťaží sú rôzne **sumarizujúce informácie prezentované Federálnym okrúhlym stolom pre sanačné technológie** (FRTR, 2008). Z týchto informácií sú v ďalšej časti uvedené vybrané faktory ovplyvňujúce sanačné náklady a sumárne tabuľky charakterizujúce využiteľnosť sanačných technológií a postupov uvedených v publikácii z pohľadu rôznych ukazovateľov, ako aj pre vybrané skupiny znečisťujúcich látok. Cieľom tejto časti je prezentovať komplexnosť hodnotenia finančných nákladov spojených so sanáciami, ako aj sanačnou problematikou všeobecne. Z uvedeného prehľadu je možné získať základnú predstavu o realizovateľnosti jednotlivých sanačných metód v určitých konkrétnych prírodných (prevádzkových) podmienkach, resp. pri vybraných skupinách znečisťujúcich látok.

3.3.4. PROBLÉMY EKONOMICKÉHO HODNOTENIA NÁKLADOV

Extrapoláciu informácií o nákladoch spojených s hodnotením a porovnávaním sanačných metód z jednej lokality na inú výrazne limitujú **veľké rozdiely v prírodných pomeroch** na sanovaných lokalitách. Najväčší problém je predovšetkým porovnávanie nákladov spojených so sanáciou prostredia v podmienkach in situ. Náklady na sanáciu vo všeobecnosti výrazne závisia od špecifických geologických, hydrogeologických a geochemických podmienok na lokalite a mnohých ďalších faktorov (druh znečisťujúcich látok alebo ich zmes, stanovené sanačné limity, počiatočná koncentrácia znečisťujúcich látok a pod.). O niečo lepšie je možné porovnávať náklady spojené so sanáciami v podmienkach ex situ. Pokiaľ je možné do určitej miery schematizovať prírodné podmienky na sanovanej lokalite (napr. priepustnosť prostredia, geochemické procesy prebiehajúce na lokalite atď.) alebo štandardizovať potrebu a rozsah vrtných prác po dopravení znečisteného materiálu na miesto aktívnej sanácie (napr. po vybagrovaní znečistenej zeminy alebo odčerpaní znečistenej vody), môžu sa náklady spojené so sanačnými prácami ex situ pomerne dobre porovnávať.

Jedným z dôvodov, prečo nie je súčasťou tejto publikácie aj detailnejšie ekonomické hodnotenie jednotlivých sanačných metód, je **nejednotnosť porovnávaných parametrov a kritérií** uvádzaných v dostupnej literatúre. Ekonomické ukazovatele sa v literatúre uvádzajú v rôznych jednotkách. Sanačné náklady je možné vyjadriť napríklad cenou vyčisteného objemu znečisteného prostredia, cenou odstránenia 1 kg znečisťujúcej látky, cenou vyjadrujúcou zníženie mobility znečisťujúcich látok o určitú jednotku, prípadne cenou celkového množstva odstránených znečisťujúcich látok alebo cenou vzťahujúcou sa na konkrétnu vyčistenú plochu atď. Problémom je aj uvádzanie nákladov v rôznych menách. Odhliadnuc od pohyblivosti kurzov jednotlivých mien, zásadný problém spočíva aj v aktuálnosti poskytovaných informácií. Informácie charakteru cenového ohodnotenia nákladov spojených so sanáciami veľmi rýchlo strácajú aktuálnosť vzhľadom na zdokonaľovanie existujúcich sanačných postupov a technológií a vývoj nových, vývoj materiálov využívaných pri sanáciách atď. Snahou dodávateľov sanačných technológií a organizácií realizujúcich sanácie je zabezpečiť čím väčšiu efektívnosť sanačných postupov a tým znižovať celkové náklady na sanáciu. Z toho vyplýva, že ekonomické informácie o sanáciách staršie ako niekoľko rokov môžu byť veľmi neaktuálne a výrazne skreslené.

Ďalším problémom je **neúplnosť poskytovaných informácií**. V mnohých prípadoch nie sú v cene sanácie zahrnuté náklady na získanie všetkých potrebných povolení, náklady na dopravu technologických zariadení na miesto použitia, náklady na pilotné testy, náklady na úpravu technológie v konkrétnych podmienkach na lokalite atď. (Matějů et al., 2006). Len ojedinele sa vyskytujú prípady, že jednotlivé položky sú rozpísané natoľko podrobne a kompatibilne, že je možné ich porovnať.

Vzhľadom na uvedené skutočnosti je vo svete snaha vytvárať určité **(záväzné) pravidlá** pri oceňovaní sanačných prác, ktoré môžu aspoň čiastočne napomôcť pri hodnotení a porovnávaní nákladov spojených so sanáciami (napr. US EPA, 2001).

Literatúra

- Auxt, A. a Paluchová, K., 1996. *Ekonomika nákladov na prieskum a sanáciu environmentálnych zátazí (Návrh). Manuál na postup finančného odhadu nákladov na prieskum a sanáciu environmentálnych zátazí pre projekt Systematická identifikácia environmentálnych zátazí Slovenskej republiky. Banská Bystrica, SAŽP, HES – COMGEO, 19 s.*
- Ellis, D. E., 1996. *Intrinsic remediation in the industrial marketplace. In: Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Groundwater. EPA/154-R-96/509. Washington, D.C.: EPA.*
- Environment Canada, 1997a: *TABS for contaminated sites, # 24, Remediation technologies for groundwater. Environment Canada, Ontario Region, Environmental Protection Branch, Environmental Contaminants & Nuclear Programs Division, Downsview, Ontario.*
- Environment Canada, 1997b: *TABS for contaminated sites, # 22, In situ remediation technologies for contaminated sites. Environment Canada, Ontario Region, Environmental Protection Branch, Environmental Contaminants & Nuclear Programs Division, Downsview, Ontario.*
- Environment Canada, 1997c: *TABS for contaminated sites, # 23, Ex situ remediation technologies for contaminated sites. Environment Canada, Ontario Region, Environmental Protection Branch, Environmental Contaminants & Nuclear Programs Division, Downsview, Ontario.*
- FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable), 1995: *Guide to documenting cost and performance for remediation projects. EPA-542-B-95-002. Washington, D.C.: EPA.*
- FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable), 2008: *Remediation technologies screening matrix and reference guide. Federal Remediation Technologies Roundtable, version 4.0.*
- Herriksen, A. D. a Booth, S. R., 1995: *Evaluating the cost-effectiveness of new environmental technologies. In: Remediation, roč. 5, č. 1, s. 7 – 24.*
- Matějů, V. (ed.), 2006: *Kompendium sanačných technologií. 1. vyd. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor, 241 s.*
- NRC (National Research Council), 1997: *Innovations in ground water and soil cleanup: From Concept to Commercialization, Committee on Innovative Remediation Technologies, National Research Council, Water Science and Technology Board, Board on Radioactive Waste, Management, Commission on Geosciences, Environment, and Resources. National Academy Press, Washington, D.C., ISBN 0-309-06358-2. 297 s.*
- Suresh, P. a Rao, S., 2004: *Contaminated site remediation: performance assessment and decision making, department of civil and environmental engineering. Beyer Distinguished Lecture Series, University of Houston Seminars, October 29, 2004, University of Houston, TX U.S.*
- US EPA, 1998: *Guide to documenting and managing cost and performance information for remediation projects, Revised version. U.S. EPA Publication No. EPA 542-B-98-007.*
- US EPA, 2001: *Remediation technologies cost compendium – year 2000. Office of Solid Wastes and Emergency Response, 5102G, EPA-542-R-01-009.*

Profily sanačných metód

Sanačné metódy sú v kapitole rozdelené podľa znečisteného média na metódy sanácie horninového prostredia a pevných materiálov (kap. 4.1), metódy sanácie vôd (kap. 4.2) a metódy sanácie pôdneho vzduchu a plynov (kap. 4.3).

Metódy sanácie horninového prostredia a vôd sú ďalej rozdelené na metódy realizované in situ (priamo v znečistenom území na mieste kontaminácie) a ex situ (znečistené médium sa premiestňuje a ďalej ošetruje mimo miesta vzniku znečistenia, t. j. odstráneniu alebo imobilizácii znečistenia predchádza vyťaženie znečistených materiálov alebo čerpanie podzemnej vody na miesto spracovania). Sanačné metódy na čistenie vody a horninového prostredia in situ a ex situ sa ďalej delia na biologické, fyzikálne a chemické metódy. Samostatne je spracovaná prirodzená atenuácia. Metódy sanácie pôdneho vzduchu a plynov sú rozdelené na biologické, fyzikálne a chemické metódy. V kap. 4.4 sú spracované nanotechnológie využívané pri sanáciách environmentálnych záťaží.

4.1. METÓDY SANÁCIE HORNINOVÉHO PROSTREDIA A PEVNÝCH MATERIÁLOV

Metódy sanácie horninového prostredia a pevných materiálov je možné rozdeliť podľa princípu dekontaminačných postupov na separačné metódy a/alebo metódy koncentrujúce znečisťujúce látky (napr. extrakcia rozpúšťadlami, termická desorpcia a priepustné reaktívne bariéry) a na metódy priamo zneškodňujúce znečisťujúce látky (napr. pyrolýza, oxidácia, redukcia a biodegradácia). Od týchto postupov sa odlišuje imobilizácia znečisťujúcich látok (napr. skládkovaním, prekrytím, podzemnými tesniacimi stenami, stabilizáciou a vitrifikáciou).

Na základe vyhodnotenia 977 sanácií horninového prostredia v rokoch 1982 až 2005 (US EPA, 2007b) sa v 515 prípadoch (53 %) aplikovali sanačné metódy ex situ a v 462 prípadoch (47 %) sanačné metódy in situ. Pri vyhodnotení 126 sanačných projektov za roky 2002 až 2005 boli však sanačné metódy in situ aplikované v USA v 76 prípadoch (60 %) a sanačné metódy ex situ v 50 prípadoch (40 %). Potvrzuje to vzrastajúcu popularitu využívania sanačných metód in situ. V praxi sa pri mnohých sanáciách horninového prostredia sanačné metódy in situ a ex situ kombinujú.

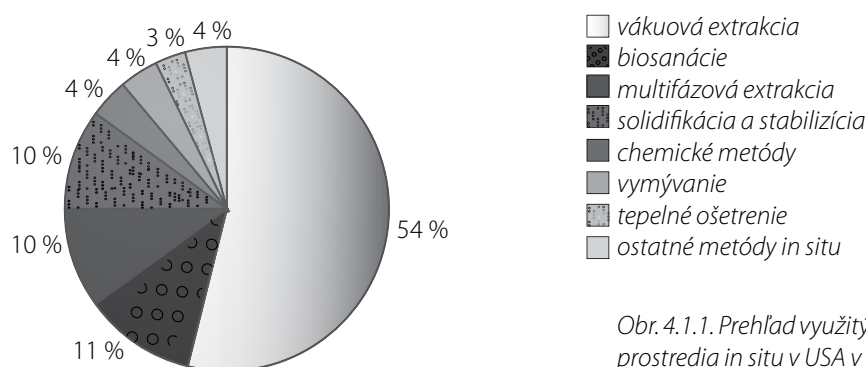
4.1.1. METÓDY SANÁCIE HORNINOVÉHO PROSTREDIA A PEVNÝCH MATERIÁLOV IN SITU

Zatiaľ čo organické kontaminanty sa nachádzajú predovšetkým v systéme pôdnych pórov a v póroch zeminy, anorganické znečisťujúce látky sú prevažne asociované na povrchu agregátov hornín, prípadne rozpustené v pôdnom roztoku (kvapalnej fáze zemín). Anorganické kontaminanty sú väčšinou chemické prvky, a teda sú nedegradovateľné. Pri ich sanácii nie je možné využiť metódu biodegradácie. Sanácia anorganických znečisťujúcich látok in situ je založená na pomalom pohybe kontaminantov s pôdnym roztokom alebo na konverzii a inkorporácii znečisťujúcich látok na pevnú fázu pôdy (zeminy).

Najčastejšie aplikovaná nedeštruktívna sanačná technológia v pásme prevzdušnenia horninového prostredia je vákuová extrakcia. Táto metóda je náročná na prípravu prevádzky spojenú s inštaláciou vrtov. Využíva sa najmä v oblastiach, kde nie je možné realizovať zemné práce, v horninovom prostredí alebo pri hĺbkovej kontaminácii zemín, kde by jej vyťaženie bolo ekonomicky príliš náročné.

Medzi sanačné metódy horninového prostredia in situ je možné zaradiť prirodzenú atenuáciu, biologické metódy (podporovaná biosanácia, vákuová bioextrakcia – bioventing, kometabolický bioventing, fytosanácia a obrábanie – *landfarming*) a fyzikálne a chemické metódy (chemická oxidácia, elektrokinetická sanácia, rozvoľňovanie horninového prostredia, vymývanie/pranie, vákuová extrakcia – venting, aerácia – *airsparging*, solidifikácia a stabilizácia, termicky podporované odparovanie, prekrytie, uzavretie a inkapsulácia, vitrifikácia, metóda Lasagna™ a podzemné tesniace steny).

Prehľad sanačných metód in situ realizovaných s cieľom dekontaminácie horninového prostredia v USA v rokoch 1982 – 2005 je prezentovaný na obr. 4.1.1 (US EPA, 2007b). Najpoužívanejšou metódou in situ v uvedenom období v USA bola jednoznačne vákuová extrakcia uskutočňovaná v pásme prevzdušnenia (využitie vákuovej extrakcie prevláda aj v súčasnosti).



Obr. 4.1.1. Prehľad využitých sanačných metód horninového prostredia in situ v USA v rokoch 1982 – 2005 (US EPA, 2007).

4.1.1.1. PRIRODZENÁ ATENUÁCIA

Princíp

Prirodzená atenuácia (PA), prípadne monitorovaná prirodzená atenuácia je pasívna sanačná metóda, pri ktorej sa využíva monitorovanie prirodzených procesov in situ na odstránenie kontaminácie bez vonkajšej podpory (ľudského pričinenia). To znamená, že kontaminanty sa na mieste degradujú a mineralizujú (znižuje sa ich koncentrácia, toxicita alebo mobilita) za využitia prirodzených biologických a fyzikálno-chemických procesov, ako sú napríklad riedenie, vyprchávanie, biodegradácia, disperzia, sorpcia a chemické reakcie s podvrchovými materiálmi (chemická stabilizácia).

Použitelnosť

Prirodzenú atenuáciu je možné využiť pri sanácii znečistenia prchavými a poloprchavými látkami, PCB, palivami a výbušninami, niektorými kovmi a pesticídmi (Fuentes et al., 2002). Pri niektorých typoch kontaminantov sú procesy prirodzenej atenuácie veľmi účinné (napr. BTEX). Biodegradácia BTEX je sled reakcií uskutočňovaných pôdnymi baktériami za aeróbnych alebo anaeróbnych podmienok. Prirodzená atenuácia nie je vhodná na degradáciu aditív pridávaných do benzínu (napr. látok typu MTBE (metyl-terc-butyléter), ktoré sa vyznačujú značnou odolnosťou proti mikrobiálnemu rozkladu). Prirodzenú atenuáciu nie je vhodné uplatňovať ani pri rozklade niektorých typov chlórovaných rozpúšťadiel ako napr. trichlórétenu (TCE), ktorý je alebo nie je biodegradovateľný v závislosti od redoxného potenciálu prostredia a prítomnosti vhodnej mikroflóry. V prípade TCE je nutné realizovať aj detailnejší monitoring ako v iných prípadoch (najmä je dôležité zamerať sa na produkty mikrobiálneho rozkladu, medzi ktorými sa môže objaviť aj karcinogénny vinylchlorid) (Demnerová, 2000).

Prirodzená atenuácia (aj podporovaná prirodzená atenuácia) sa v praxi najčastejšie využíva v spojení s inými sanačnými postupmi (pretože prirodzené atenuačné procesy sú veľmi často pomalšie ako odstraňovanie znečisťujúcich látok s využitím aktívnych metód). Na začiatku sanácie je koncentrácia znečisťujúcich látok zvyčajne vysoká a aktívne fyzikálno-chemické postupy majú väčšiu účinnosť a vyššiu rýchlosť ich odstraňovania než prirodzené atenuačné procesy. Keď sa koncentrácia znečisťujúcich látok zníži, účinnosť aktívnej sanácie významne poklesne. Sanačné limity však nemusia byť vždy splnené. Ich dosiahnutie klasickými metódami sa stáva časovo aj ekonomicky náročným. V takomto prípade môže byť výhodné aplikovať podporovanú prirodzenú atenuáciu. Pri nízkej koncentrácii znečisťujúcich látok môže byť využitie prirodzených atenuačných procesov najúčinnnejším aj najekonomickjším spôsobom ďalšieho znižovania koncentrácie znečisťujúcich látok (Matějů et al., 2006).

Praktické skúsenosti ukazujú, že pri sanačnom čerpaní sa obvykle ľahko odstráni napríklad určitý podiel šesťmocného chrómu, zatiaľ čo zvyšok (desiatky percent) je silne viazaný v zemine a čerpanie podzemnej vody sa potom stáva málo účinným. Ukázalo sa, že silne toxický šesťmocný chróm sa môže rozumnou rýchlosťou redukovať organickými látkami prítomnými v podzemnej vode alebo zemine (toxicita Cr^{3+} je v porovnaní so šesťmocným chrómom podstatne nižšia). Zásadnou otázkou v tomto prípade je rýchlosť redukcie šesťmocného chrómu a špecifikácia výslednej formy trojmocného chrómu. Ak sa na lokalite s výskytom šesťmocného chrómu uvažuje o procese prirodzeného znižovania takejto kontaminácie, potom je potrebné preukázať, že (Kubal et al., 2002):

- v kontaminovanom priestore sú prítomné redukujúce látky,
- množstvo šesťmocného chrómu a ďalších reaktívnych zložiek neprekračuje schopnosť lokality tieto látky redukovať,
- rýchlosť redukcie šesťmocného chrómu je natoľko vysoká, že nehrozí výraznejšie šírenie šesťmocného chrómu podzemnou vodou do okolia,
- výsledná forma šesťmocného chrómu je imobilná,
- nenastáva spätná oxidácia trojmocného chrómu.

Základná charakteristika

Myšlienka využitia prirodzenej atenuácie vznikla v USA, kde bol tento sanačný postup prvýkrát uvedený do praxe. V priebehu výskumu sa zistilo, že alternatívne je možné niektoré prirodzené atenuačné procesy podporovať, a tak urýchliť priebeh odstraňovania znečisťujúcich látok. Vznikla tak variantná technológia nazývaná podporovaná atenuácia alebo podporovaná sanácia (podpora je takmer výhradne zameraná na biologické procesy) (Matějů et al., 2006).

Proces prirodzeného znižovania kontaminácie je zatiaľ najlepšie dokumentovaný na lokalitách kontaminovaných ropnými uhľovodíkmi, ktoré v rámci bežne sa vyskytujúcich kontaminantov najlepšie podliehajú biodegradáčnym procesom. Ak sa na lokalite s výskytom ropných látok uvažuje o využití PA, **obvykle sa vyžaduje** (Fuentes et al., 2002):

- dokumentácia skutočnej degradácie, nie iba riedenia,
- prieskum a sanácia všetkých prítomných kontaminantov (prirodzená degradácia zmesi ropných uhľovodíkov nie je dostačujúca, pokiaľ zostáva vysoká koncentrácia MTBE),
- odstránenie zdrojov znečistenia (napríklad voľného produktu),
- aby v rámci degradácie nevznikli medziprodukty, ktoré sú nebezpečnejšie ako pôvodný kontaminant,
- kontrola možnosti vzniku horľavých medziproduktov,
- vysoká rýchlosť degradácie ropných látok, aby nehrozilo výraznejšie šírenie kontaminácie podzemnou vodou do okolia.

Mechanizmy prirodzenej atenuácie je možné rozdeliť na deštruktívne a nedeštruktívne. Biodegradácia je jednoznačne najrozšírenejší deštruktívny mechanizmus znižujúci obsah kontaminantov, akými sú napr. ropné uhľovodíky. Riedenie, disperzia a sorpcia sú najvýznamnejšie nedeštruktívne mechanizmy, ktoré priamo vedú k znižovaniu koncentrácie kontaminantov. Na preukázanie znižovania koncentrácie kontaminantov je potrebný dlhodobý monitoring. Kľúčom k správne mu využitiu metódy je pochopenie dynamiky prostredia a prebiehajúcich procesov priamo na lokalite a monitoring celého kontaminovaného územia a postupnej dekontaminácie až do skončenia procesov.

Medzi **mikrobiálne procesy** ovplyvňujúce správanie toxických kovov a rádionuklidov v biosfére patria:

- biosorpcia (^{60}Co , ^{90}Sr , UO_2^{2+} , ^{226}Ra),
- bioakumulácia (^{137}Cs , ^{60}Co , U),
- redukcia a precipitácia (^{99}Tc , U^{6+}),
- mobilizácia (*bioleaching*) (Pu).

Prirodzená atenuácia je proces prebiehajúci samovoľne v horninovom prostredí. Výsledkom je znižovanie koncentrácie kontaminantov alebo ich transformácia (z nich vyplýva atenuačná kapacita lokality). Prirodzená atenuácia je použiteľná vtedy, ak sa atenuačná kapacita rovná dotácii kontaminačného mraku z ohniska znečistenia alebo je väčšia, alebo ak je kontaminačný mrak stály, prípadne sa znižuje a neohrozuje receptory v okolí. V zhode s definíciou podľa US EPA (1997a) pri čisto prirodzenej atenuácii sa nerobí žiadny ľudský zásah do atenuačného alebo sanačného procesu.

Procesy PA pôsobia na kontamináciu v dvoch smeroch:

- znižovaním množstva kontaminantu (biochemická alebo fyzikálno-chemická degradácia látok znižuje celkové množstvo kontaminantu v prostredí, prípadne sorpcia na horninové prostredie znižuje množstvo látok v podzemnej vode),
- znižovaním koncentrácie kontaminantov, ale bez znižovania jeho celkového množstva v prostredí (vplyvom disperzno-difúzných procesov a riedenia).

Prístup k aplikovaniu prirodzenej atenuácie v praxi nemôže byť jednotný pri všetkých kontaminantoch, pretože každý kontaminant má svoje vlastné fyzikálne a chemické charakteristiky, ktoré ovplyvňujú jeho správanie v prostredí. Procesy prirodzenej atenuácie prebiehajú na všetkých kontaminovaných lokalitách, ale ich typ, intenzita a účinnosť sa líši v závislosti od typu, rozsahu a koncentrácie znečistenia a od hydrogeologických a geologických charakteristík lokality. Prirodzená atenuácia by sa nemala použiť v prípade, ak nie je zaručená ochrana ľudského zdravia a životného prostredia a ak sú alternatívne sanačné technológie dostupnejšie a ekonomicky efektívnejšie (Demnerová, 2000). Prirodzené znižovanie kontaminácie bolo rozsiahlo dokumentované najmä v súvislosti s čistením znečistených zemín a podzemnej vody, najmä na lokalitách s výskytom ropných produktov alebo polyaromatických uhľovodíkov, ale aj chlórovaných uhľovodíkov a ťažkých kovov.

V zmysle metodických pokynov (najmä US EPA) týkajúcich sa využitia PA na kontaminovaných lokalitách sa dôraz kladie na prieskumnú fázu (zistenie všetkých podstatných charakteristík danej lokality), dlhodobý monitoring a procesy vypracovania rizikovej analýzy. Predpokladá sa, že procesy prirodzeného znižovania kontaminácie by sa mali spravidla kombinovať s aktívnymi sanačnými zásahmi alebo by mali nasledovať po skončení aktívneho zásahu. **Z hľadiska opisu kontaminovanej lokality sú najvýznamnejšie predovšetkým nasledujúce údaje** (Kubal et al., 2002):

- výsledky predchádzajúcich prieskumných prác potvrdzujúcich pokles kontaminácie v zemine alebo podzemnej vode. Zmenšovanie rozsahu kontaminácie indikuje väčšia rýchlosť biodegradačných procesov, ako je rýchlosť dotácie kontaminantu do prostredia zo zdroja znečistenia.
- geologické a/alebo geochemické údaje demonštrujúce priebeh procesu prirodzeného znižovania kontaminácie. Napríklad biodegradácia kontaminantov priamo súvisí so zmenami v chemickom zložení podzemnej vody, a to znížením prirodzeného obsahu kyslíka, dusičnanov a síranov a vytváraním medziproduktov, ako napríklad Fe^{2+} , Mn^{2+} a metánu. Tieto indikátory sa môžu použiť pri odhade špecifickej schopnosti lokality znižovať úroveň kontaminácie.
- laboratórne štúdie simulujúce podmienky horninového prostredia a demonštrujúce za kontrolovaných podmienok správanie autochtónnych mikroorganizmov vo vzťahu k prítomným kontaminantom.

Najväčší význam pri posudzovaní konkrétnej lokality a účinnosti PA má prvé kritérium. Len pri jeho splnení má zmysel zaoberať sa ďalšími dvoma kritériami. V rámci procesu PA sa dôraz kladie viac na verifikáciu a monitorovanie prirodzených degradačných dejov ako na samotnú realizáciu nápravných opatrení (to však neznamená, že znečistenému územiu sa nevenuje náležitá pozornosť).

Lokality vhodné na sanáciu procesom prirodzeného znižovania kontaminácie by mali spĺňať niektoré z týchto kritérií (Kubal et al., 2002):

- znečistenie by malo byť situované v oblasti, kde pri priamom a opakovanom kontakte s kontaminovanou podzemnou vodou alebo zeminou hrozí iba malé riziko poškodenia ľudského zdravia alebo životného prostredia,
- štátne inštitúcie by mali mať vo vzťahu k znečistenej lokalite takú pozíciu, aby dokázali dlhodobo zaistiť, že kontaminácia nepoškodí ľudské zdravie alebo zdroje podzemnej vody,
- znečistené územie by malo byť dostatočne vzdialené od potenciálnych receptorov,
- zdroj znečistenia bol už odstránený niektorým z aktívnych opatrení – napríklad odstránením voľného produktu z hladiny podzemnej vody.

Výhody a limitácie

V niektorých špecifických prípadoch môže byť PA najlacnejšou alternatívou sanácie prostredia. **Výhodou** PA je minimálne narušenie miesta realizácie. Pri aplikácii metódy nevzniká sanačný odpad a nie je potrebný jeho následný transfer alebo likvidácia. Pri použití metódy nie je potrebný zásah do podpovrchových štruktúr. PA sa dá aplikovať na miestach, kde nie je možný odvoz kontaminovanej pôdy (Fuentes et al., 2002).

Praktické skúsenosti ukazujú, že pri správnom prístupe je možné prirodzené atenuačné procesy dobre využiť (zvyčajne s určitou podporou) aj pri eliminácii zvyškového znečistenia. Náklady na prípadnú podporu PA sú vo všeobecnosti nízke, no nároky na monitoring môžu podstatne ovplyvniť ekonomiku celého zásahu.

K ďalším možným výhodám PA patrí (Kubal et al., 2002):

- menšia tvorba a transport odpadu,
- menšia agresivita vo vzťahu k okoliu v porovnaní s aktívnymi zásahmi,
- kombinovateľnosť s aktívnym zásahom alebo použiteľnosť následne po ňom,
- náklady, ktoré môžu byť podstatne nižšie ako pri aktívnom zásahu.

Hlavné **nevýhody a limitácie** PA sú takéto (Fuentes et al., 2002):

- pred aplikáciou metódy je potrebné rozsiahle štúdium charakteristiky prostredia a následný rozsiahly monitoring,
- prirodzene prebiehajúce dekontaminačné procesy nemusia znížiť kontamináciu na požadované limitné hodnoty a metóda si vyžaduje dlhý čas,
- kontaminanty môžu byť odnesené (erózia, vylúhovanie a volatilizácia) skôr, ako sa degradujú alebo transformujú,

- hydrologické a geochemické podmienky vhodné na prirodzenú atenuáciu sa môžu časom zmeniť, čo môže viesť k obnoveniu mobility dovedy stabilných kontaminantov a následnému zníženiu úspešnosti sanačnej metódy,
- metóda nie je úspešná, ak pôvodná koncentrácia kontaminantov je vysoká,
- ak je proces prirodzeného poklesu kontaminácie pomalý, kontaminačný mrak môže ďalej migrovať na väčšie vzdialenosti od zdroja kontaminácie (Kubal et al., 2002),
- často je nutné kontrolovať následné využitie zeminy alebo podzemnej vody na lokalite (Kubal et al., 2002).

Trvanie čistenia a účinnosť

Biologické procesy prebiehajúce pri prirodzenej atenuácii nie sú rýchle, a preto treba očakávať dlhší čas potrebný na dosiahnutie požadovanej limitnej koncentrácie (často päť rokov a viac). V porovnaní s klasickým sanačným čerpaním je však čas na dosiahnutie sanačných limitov zvyčajne podstatne kratší (Matějíř et al., 2006).

Na **posúdenie využiteľnosti** prirodzenej (monitorovanej) atenuácie sa v praxi využívajú koncepčné modely vychádzajúce z rovnováhy medzi dotáciou znečisťujúcich látok do kontaminačného mraku (r_{Dot}) a rýchlosťou jeho odstraňovania atenuačnými procesmi (r_{Odstr}). Celková schopnosť kontaminovanej oblasti odstraňovať znečisťujúcu látku prirodzenými procesmi sa nazýva kapacita prirodzenej atenuácie. Ak platí, že $r_{Dot} > r_{Odstr}$, kontaminačný mrak sa v čase zväčšuje, a naopak, ak $r_{Dot} < r_{Odstr}$, kontaminačný mrak sa v čase znižuje. Pokiaľ je rýchlosť odstraňovania znečisťujúcich látok nedostatočná, je možné aplikovať podporovanú atenuáciu. Vplyv prirodzenej atenuácie na šírenie kontaminačného mraku, resp. na koncentráciu znečisťujúcich látok sa detailne študoval napr. pri ropných látkach a chlórovaných rozpúšťadlách. Zistilo sa, že kontaminačný mrak obsahujúci BTEX je zvyčajne menší v porovnaní so šírením chlórovaných eténov alebo iných chlórovaných rozpúšťadiel. Väčšina takýchto štúdií sa realizovala v Spojených štátoch, a to väčšinou v aeróbnych podmienkach, ktoré sú vhodné na degradáciu ropných látok vrátane BTEX. Ukázalo sa, že kontaminačné mraky ropných látok sú väčšinou buď stabilné, alebo sa znižujú a len 5 – 10 % z nich stále expanduje.

Rýchlosť odstraňovania znečisťujúcej látky r_{Odstr} je zložená z rýchlostí všetkých procesov odstraňovania prebiehajúcich na lokalite. Každá rýchlosť je síce definovaná, ale nemôže sa priamo merať. Skutočné hodnotenie prirodzenej atenuácie je preto založené len na nepriamych meraniach a indikátoroch. Odporúčané nepriame indikátory prirodzenej atenuácie v zmysle Westona a Balbu (2003) sú: pH, koncentrácia rozpusteného kyslíka, oxidačno-redukčný potenciál, celkové a rozpustené železo, celkový organický uhlík, celkový a rozpustený mangán, sírany a sulfidy, dusičnany a dusitany, amoniakálny dusík, teplota, fosfor, chemická spotreba kyslíka, biologická spotreba kyslíka, $KNK_{4,5}$ (alkalita), metán a etán.

So zvyšujúcim sa záujmom o využitie monitorovanej prirodzenej atenuácie sa ako súčasť sanačnej stratégie vytvoril (alebo sa vytvára) veľký počet rozličných príručiek, protokolov a odporúčaní. Informácie sú zvyčajne voľne prístupné na webových stránkach a väčšina protokolov sa pravidelne aktualizuje v súčinnosti s vedeckým pokrokom a získavaním nových poznatkov o prirodzených atenuačných procesoch v praxi. Cieľom týchto zdrojov informácií je pomôcť pri preukazovaní vhodnosti a využiteľnosti prirodzených atenuačných procesov na konkrétnej lokalite, resp. spôsobu kvalitatívneho hodnotenia prebiehajúcich procesov.

Existuje veľké množstvo **kritérií rozhodovania aj spôsobov vyhodnocovania** prirodzenej, resp. podporovanej atenuácie. Prehľad rozličných protokolov je napr. v práci Sinke a Hecho (1999). Všeobecné požiadavky týkajúce sa prirodzenej atenuácie boli zhrnuté napríklad v práci Kram a Goetz (1999) a metodika odhadovania času potrebného na prirodzenú atenuáciu v práci Chapelle et al. (2003). Podrobne boli spracované protokoly napr. v prípade kontaminácie ropnými uhľovodíkmi (AFCEE, 1999), chlórovanými etylénmi (Johnson et al., 2006; AFCEE, 1999), chlórovanými rozpúšťadlami (Gilmore et al., 2006; McGuire et al., 2003), prchavými organickými zlúčeninami (US EPA, 2004b), MTBE (Wilson et al., 1999), výbušnami, rádioaktívnymi látkami (IAEA, 2006) a anorganickými látkami. Podobné protokoly existujú aj v niektorých európskych štátoch, napr. vo Veľkej Británii ich vydala Agentúra pre životné prostredie.

Pred rozhodnutím o využití prirodzených atenuačných procesov v praxi je nevyhnutné vedecky dokázať, že atenuácia/degradácia prítomných znečisťujúcich látok prebieha takou rýchlosťou, ktorá je dostatočná na ochranu životného prostredia a ľudského zdravia. Údaje (dôkazy) nevyhnutné na rozhodnutie o účinnosti sanácie sa zvyčajne získavajú priamym meraním na konkrétnej lokalite, stanovovaním v laboratóriu, prípadne matematickým modelovaním (povaha a správanie látky v prostredí a transportné modely). Veľký význam majú aj historické údaje o kontaminácii.

4.1.1.2. BIOLOGICKÉ METÓDY

Pri biologickom čistení horninového prostredia a pevných materiálov sa využíva genetická diverzita a metabolická mnohostrannosť mikroorganizmov na transformáciu kontaminantov na menej škodlivé alebo neškodné produkty, ktoré sa potom integrujú do prirodzených biogeochemických cyklov. Pochopenie ekológie, fyziológie a evolúcie degradujúcich mikroorganizmov je základnou podmienkou využívania biologických postupov pri sanácii pôd, zemín a kalov.

V súčasnosti sú známe **tri základné možnosti zvyšovania intenzity degradácie kontaminantov mikroorganizmami**. Prvá z nich je biostimulácia prirodzenej pôdnej mikroflóry optimalizáciou podmienok prostredia prídavkom živín nevyhnutných na prežitie (najčastejšie ide o prídavok dusíka a fosforu), vývoj a expresiu degradačnej schopnosti mikroorganizmov. Druhá možnosť je bioaugmentácia. Jej cieľom je posilnenie rozkladného potenciálu prostredia inokuláciou vhodnej kultúry degradujúcich mikroorganizmov. Tretia možnosť je úprava molekuly kontaminantu tak, aby sa zvýšila jeho bioprístupnosť a znížila sa jeho odolnosť proti mikrobiálnemu ataku. Je to možné dosiahnuť fyzikálno-chemickými postupmi (napr. chemickou oxidáciou). Biologické technológie na dekontamináciu zložiek životného prostredia sú založené na využívaní schopností mikroorganizmov spotrebúvať kontaminujúce látky ako zdroje uhlíka na získavanie energie pre životné funkcie alebo na ich transformácii na iné zlúčeniny v prítomnosti kosubstrátu.

Biologické rozkladné procesy sú v živých organizmoch katalyzované jednotlivými enzýmami alebo ich komplexmi. Enzýmy hrajú vo všetkých degradačných procesoch významnú rolu. Špecifickosť enzýmov a ich vlastnosti však degradáciu často obmedzujú alebo zastavujú na polceste. Kontaminant sa len čiastočne pozmení a ďalej pretrváva v prostredí vo viac alebo menej pozmenenej forme, často s vyššou toxicitou a mobilitou než pôvodná znečisťujúca látka. Preto pri aplikácii biologického postupu je nevyhnutné čo najlepšie

poznať schopnosti autochtónnych (prirodzené pôdne spoločenstvo mikroorganizmov) a alochtónnych (vnesené – inokulované do pôdy, selektované a kultivované v laboratórnych podmienkach) mikroorganizmov.

Medzi mikroorganizmy, ktoré hrajú kľúčovú úlohu pri rozklade kontaminantov jednotlivých zložiek životného prostredia, patria predovšetkým baktérie, aktinomycéty a huby. Sľubným prístupom pri dekontaminácii pôd, sedimentov a vôd je degradácia kontaminantov kombinovaným účinkom anaeróbných a aeróbných mikroorganizmov. Anaeróbne spoločenstvá sú schopné po dlhom čase pôsobenia čiastočne dehalogénovať vysoko chlórované kongenéry bez straty aromatickosti, zatiaľ čo niektoré aeróbne baktérie sú schopné oxidačne atakovať a následne štiepiť aromatické jadrá nižšie chlórovaných arómátov. Úspech uvedených postupov závisí od mnohých biotických a abiotických podmienok. Mikrobiologická charakterizácia pôdy alebo podzemnej vody musí pri výbere sanačného postupu priniesť odpovede na niekoľko základných otázok:

- Sú vôbec prítomné životaschopné organizmy?
- Sú mikroorganizmy za podmienok existujúcich v danej lokalite schopné uskutočniť biodegradáciu a je ich mikrobiálna aktivita indukovateľná?
- Ak sú degradujúce mikroorganizmy prítomné, aký je ich počet?
- Ak je kontaminácia spôsobená zmesou znečisťujúcich látok, ktoré z nich sa budú rozkladať prednostne?

Kvôli úspešnej aplikácii biotechnologických metód pri sanácii a pri zneškodňovaní nebezpečného odpadu je nevyhnutná znalosť vlastností autochtónnych mikrobiálnych populácií, ich schopnosť zúčastňovať sa na rozklade nežiaducich látok v danom prostredí a zistenie podmienok potrebných na optimalizáciu ich činnosti. Až na základe posúdenia týchto vlastností je možné rozhodnúť, či na účinnú biodegradáciu postačí optimalizácia podmienok, či bude nutné použiť alochtónne mikroorganizmy a či vôbec bude možné použiť biologický postup. Na mikrobiálne hodnotenie autochtónnych populácií a posúdenie ich biodegradačných schopností existuje veľká škála metód. Žiadna z nich však nie je univerzálna, a preto je nutné venovať výberu metódy značnú pozornosť.

Medzi mikrobiálne procesy ovplyvňujúce správanie toxických kovov/rádionuklidov v biosfére patria: biosorpcia (^{60}Co , ^{90}Sr , UO^{2+} , ^{226}Ra), bioakumulácia (^{137}Cs , ^{60}Co , U), redukcia a precipitácia (^{99}Tc , U^{6+}) a mobilizácia (*bioleaching*) (Pu).

Biosorpcia je proces, v ktorom mikroorganizmy pasívne, teda bez požiadaviek na energiu, odstraňujú kovy, metaloidy a rádionuklidy. Biomasu (baktérie, vláknité huby, kvasinky, riasy), ktorou je možné odstrániť kovy, môžu často tvoriť neživé preparáty. Proces biosorpcie je veľmi rýchly a pomerne účinný. Preukázala sa biosorpcia U, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Hg, Th, Cs, Au, Ag, Sn a Mn.

Bioakumulácia je proces, ktorý je spojený so životaschopnosťou a metabolickou aktivitou mikroorganizmov a vyžaduje energiu.

Redukciu kovov uskutočňuje celý rad mikroorganizmov. Vedie k zmene toxicity kovov, rozpustnosti a mobility. O využití týchto redukčných reakcií v biosanačných technológiách sa hovorí v spojení so zdravotným rizikom prítomného kovu.

K sanačným technológiám patrí rovnako **oxidácia, precipitácia a metylácia kovov**. Obzvlášť proces precipitácie sa využíva na rýchle odstránenie niektorých kovov z vodných zdrojov. V tomto procese sa najčastejšie využívajú baktérie redukujúce sírany, obzvlášť druhu rodu *Desulfovibrio*. V procese anaeróbného metabolizmu týchto mikroorganizmov sa vytvárajú nerozpustné sulfidy Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Cu, Fe, Hg a ďalších kovov. Tieto nerozpustné sulfidy sa môžu odstrániť sedimentáciou alebo filtráciou, prípadne separačnou centrifugáciou. Tento proces odstraňovania kovov sa využíva v špeciálnych reaktoroch.

Pri sanácii znečistenej pôdy sa využívajú aj rastliny. Táto metóda sa nazýva **fytosanácia**. Fytosanácie boli vyvinuté na širokú škálu aplikácií nielen na odstraňovanie anorganických, ale aj organických znečisťujúcich látok. Okrem fytosanácie je možné využiť aj **mykosanáciu**, ktorá predstavuje použitie húb na sanáciu znečisťujúcich látok, a **fykosanáciu**, ktorá na dekontamináciu používa riasy. V celom odbore je v súčasnosti ešte stále zreteľný relatívny nedostatok znalostí z oblasti základného výskumu, potrebných na optimalizáciu týchto biologických sanačných metód.

4.1.1.2.1. VÁKUOVÁ BIOEXTRAKCIA (BIOVENTING)

Princíp

Pre vákuovú bioextrakciu sa v praxi používa označenie bioventing. Táto sanačná metóda stimuluje in situ biodegradáciu organických kontaminantov adsorbovaných na častice zemín v pásme prevzdušnenia. Aktivita mikroorganizmov (baktérie, riasy, huby, protozoá a aktinomycéty) prirodzene sa vyskytujúcich v pôdach sa podporuje vháňaním vzduchu alebo kyslíka. Táto metóda sa môže použiť vtedy, ak rýchlosť prirodzenej degradácie je vo všeobecnosti limitovaná množstvom prítomného kyslíka alebo iných akceptorov elektrónov viac ako množstvom nutrientov potrebných na biodegradáciu (Fuentes et al., 2002).

Princíp metódy je založený na tom, že do pásma prevzdušnenia sa dopravuje kyslík núteným vháňaním alebo odsávaním vzduchu aplikačnými (ventingovými) vrtmi tak, aby sa zvýšila koncentrácia kyslíka v pásme prevzdušnenia a tým sa zlepšili podmienky na biologický rozklad. Množstvo dodávaného alebo odsávaného vzduchu je malé, pokrýva iba spotrebu kyslíka pri biodegradácii. Tým sa zabráňuje úniku znečisťujúcich látok do prostredia a kontaminácii atmosféry. Rýchlosť prestupu dodávaného vzduchu prostredím musí byť taká, aby zaistila aeróbne podmienky v celom prostredí. Z konštrukčného hľadiska ide o vrty s malým priemerom (30 – 100 mm), zakončené tesne nad hladinou podzemnej vody. Vrt je vystrojený rúrkou z PVC s perforáciou. Perforácia je štrbinová, rozmiestnená tak, aby pokrývala čo najväčší povrch a uľahčovala prienik vzduchu do horninového prostredia (Matějů et al., 2006).

Použitelnosť

Bioventing sa dá použiť na degradáciu všetkých aeróbne rozložiteľných znečisťujúcich látok, najmä ropných látok (napríklad palivá, benzín). Dá sa aplikovať aj pri degradácii polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU), acetónu, BTEX (benzén, toluén, etylbenzén, xy-lény), naftalénu (Matějů et al., 2006), nechlórovaných rozpúšťadiel, niektorých pesticídov, ochranných náterov dreva (fermeže), prchavých zložiek a ďalších organických zlúčenín (Fuentes et al., 2002).

Metódu je možné využiť na odstraňovanie kontaminantov, ktoré sú degradovateľné v aeróbných podmienkach, majú tlak pár nižší ako 100 Pa a majú nízky rozdeľovací koeficient. Lahko prchajúce organické látky sa odparia skôr, ako sú degradované.

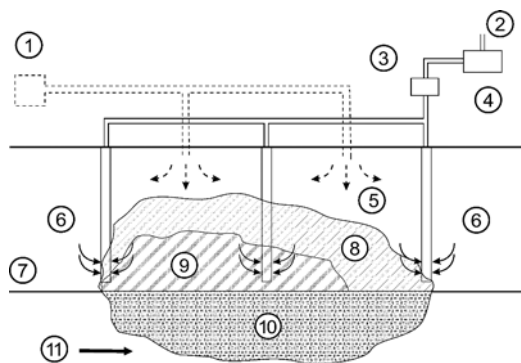
Základná charakteristika

Myšlienka dodávania kyslíka do horninového prostredia (podzemia) s cieľom degradovať kontaminanty je známa desiatky rokov. V počiatočných štúdiách sa ako nosič (médiu na prenos) kyslíka používala voda (napríklad injekciou peroxidu vodíka do zeme). Voda je však pri prenikaní do horninového prostredia v porovnaní s plynom oveľa menej efektívna. V súčasnosti je preto plyn vhodnejšou alternatívou poskytovania kyslíka pre mikroorganizmy na odstraňovanie kontaminantov (Hellekson, 1999).

Metóda je založená na zavádzaní vzduchu do pôdy buď priamou injekciou, alebo cirkuláciou cez vákuový extrakčný systém (obr. 4.1.2). Vhánaný vzduch uľahčuje prchavosť niektorých organických kontaminantov a súčasne zaisťuje vhodné prostredie na biodegradáciu menej prchavých látok. Teplota a hodnota pH pôdy môžu významne ovplyvniť priebeh celého procesu. V súčasnosti bol opísaný celý rad variantov tohto procesu, ale základná požiadavka – zaistenie optimálneho prísunu vzduchu a tým aj kyslíka pre degradačné procesy aeróbnej mikrofóry prítomnej v kontaminovanej zemi – je vo všetkých rovnaká. Prísun vzduchu do nenasýtenej zóny sa môže realizovať buď cez horizontálne, alebo vertikálne vrty a v niektorých prípadoch sa môže bioventing kombinovať s vákuovou extrakciou, čo umožňuje zlepšiť kontrolu toku zavádzaného vzduchu (Holubek et al., 2003).

Pasívne bioventingové systémy používajú na prívod kyslíka do podzemia prirodzenú cirkuláciu vzduchu pomocou bioventingových vrtov. Princíp je podobný ako v prípade extrakčných systémov (SVE). Zatiaľ čo SVE odstraňujú kontaminanty primárne využitím ich prchavosti, bioventingové systémy podporujú viac biodegradáciu kontaminantov ako ich prchavosť (vo všeobecnosti sa využíva slabší prúd vzduchu ako pri SVE). Pri **aktívnych bioventingových systémoch** je cirkulácia vzduchu vyvolaná jeho injekciou alebo extrakciou (vháňanie alebo nasávanie) (Fuentes et al., 2002).

Bioventing je v súčasnosti bežne dostupná metóda v ponuke mnohých komerčných firiem. Bioventing sa začal využívať po roku 1988, keď výskum použitia SVE v *Hill Air Force Base* v Utahu potvrdil, že podstatné množstvo kontaminantov sa neodstránilo využitím ich prchavosti, ale biodegradáciou (US EPA, 1995a; Litchfield, 1993). Následný výskum bol zameraný na redukovanie prchavosti a maximálne zefektívnenie účinkov biodegradácie. Dôvodom bola možnosť šetrenia finančných nákladov, keďže pri bioventingu nie je potrebné čistenie unikajúcich plynov. Pri využití SVE to predstavuje dôležitú časť nákladov (Leahy a Erickson, 1995; Hellekson, 1999).



Obr. 4.1.2. Typický bioventingový systém s využitím extrakcie plynu (US EPA, 1995).

Vysvetlivky: 1 – nádrž so živinami (nepovinné, záleží na podmienkach na lokalite); 2 – vypúšťanie do atmosféry; 3 – kompresor; 4 – zariadenie na ošetrovanie pár (ak je potrebné); 5 – živiny; 6 – prúd vzduchu; 7 – hladina podzemnej vody; 8 – plynná fáza; 9 – adsorbovaná fáza; 10 – rozpustená fáza; 11 – smer prúdenia podzemnej vody.

Výhody a limitácie

Výhody bioventingu je možné zhrnúť takto (US EPA, 1995a; Fuentes et al., 2002):

- možnosť využitia všeobecne dostupného a ľahko inštalovateľného prístrojového vybavenia,
- minimálne narušenie miesta aplikácie,
- cenovo primeraná metóda vyžadujúca na aplikáciu krátky čas,
- metóda je ľahko kombinovateľná s inými technológiami,
- nevyžadujú sa náklady na následné čistenie plynov,
- požaduje sa menší prúd vzduchu ako v prípade SVE.

Hlavné **nevýhody a obmedzenia** použitia metódy vákuovej bioextrakcie sú takéto (Fuentes et al., 2002):

- počiatočná vysoká koncentrácia kontaminantov môže byť pre mikroorganizmy toxická,
- vysoká viskozita pôdy alebo jej nízka priepustnosť znižuje uplatnenie bioventingu,
- extrémne nízka viskozita pôdy môže zabraňovať biodegradácii,
- neumožňuje dosiahnuť veľmi nízke sanačné limity,
- môže sa použiť iba v pásme prevzdušnenia, a to pri jeho minimálnej hrúbke 1,5 m,
- vyžaduje sa monitoring unikajúcich plynov na povrchu pôdy,
- pri nízkej vlhkosti pôdy je potrebné jej vlhčenie.

Trvanie čistenia a účinnosť

Bioventing patrí medzi pomalé sanačné technológie. Rýchlosť závisí od druhu kontaminácie, stupňa zvetrávania horninového prostredia, počiatočnej koncentrácie znečisťujúcich látok, sorpcie na pevné častice horninového prostredia, biologickej rozložiteľnosti a schopnosti autochtónnej mikrobiálnej populácie (Matějů et al., 2006). Na efektívnu realizáciu metódy sa vyžaduje minimálne 5 mesiacov až niekoľko rokov.

4.1.1.2.2. KOMETABOLICKÁ VÁKOVÁ BIOEXTRAKCIA (KOMETABOLICKÝ BIOVENTING)

Princíp

V niektorých prípadoch môže jeden kontaminant priamo asistovať pri degradačnom procese iného kontaminantu. Chlórované zlúčeniny sa zvyčajne degradujú v anaeróbných podmienkach, ale iné (napr. PCE a TCE) sa môžu degradovať v aeróbných podmienkach za prítomnosti kometabolitov pozostávajúcich z aromatických zlúčenín (napr. toluén). Na uvedenom princípe je založený tzv. kometabolický bioventing (Sellers, 1999; Gibbs et al., 1999). Do pásma prevzdušnenia sa vháňa vzduch (alebo plyné látky, napr. metán, etán či propán) a látky, ktoré môžu autochtónne mikroorganizmy využiť ako substrát na biologický rozklad prítomných znečisťujúcich látok. Metóda sa využíva v prípadoch, keď je možné znečisťujúce látky rozkladať iba v prítomnosti kometabolických substrátov (Matějů et al., 2006).

Použitelnosť

Kometabolický bioventing sa používa na čistenie zemín znečistených zlúčeninami ako trichlóretylén (TCE), trichlóretán (TCA), etylén dibromid a dichlóretylén (DCE), ktoré sú rezistentné proti aeróbnej degradácii (US EPA, 1995a).

Sayles (2000) uvádza úspešné použitie tejto metódy na pôdy kontaminované trichlóretylénom (TCE), 1,1,1-trichlóretánom (TCA) a 1,2-cis-dichlóretylénom (DCE).

Základná charakteristika

Kometabolický bioventing je v klasifikácii štádia vývoja technológie US EPA zaradený ako technológia vo vývoji. Na odstraňovanie spomínaných znečisťujúcich látok je možné použiť ako kosubstrát metán, etán, propán-bután, monoaromatické uhľovodíky ako toluén a fenol a amoniak (Matějů et al., 2006). V laboratórnych testoch (Sayles, 2000) sa ako kosubstrát použil propán a toluén. Ako vhodnejší na ďalšie terénne experimenty bol vybraný propán. Testy preukázali, že na biodegradáciu 1 mol TCE je potrebné poskytnúť 30 mol propánu.

Prvým krokom musia byť laboratórne testy. Podľa ich výsledkov sa určí kosubstrát, ktorý sa použije na lokalite, a laboratórne sa stanoví spotreba kosubstrátu na odstránenie jednotkového množstva znečisťujúcej látky. Pri kometabolizme je spotreba primárneho substrátu potrebného na degradáciu jednotkového množstva znečisťujúcej látky 50 až 1 000x vyššia, ako je odstránené množstvo znečisťujúcej látky (Matějů et al., 2006).

Terénny testovací systém (Sayles, 2000) pozostával z troch zapúšťacích vrtov s perforáciou do 3 m pod terénom a tesne nad minimálnou hladinou podzemnej vody. Pokus sa začal pulzným vmiešavaním propánu do zatláčaného vzduchu. Táto časť trvala 3 mesiace a slúžila na adaptáciu autochtónnej mikroflóry na testovanom území. V nasledujúcej 14-dňovej etape sa do pásma prevzdušnenia kontinuálne vpúšťala zmes vzduchu a propánu.

Výhody a limitácie

Výhody použitia kometabolickej vákuovej bioextrakcie (Matějů et al., 2006):

- aeróbná biodegradácia mnohých chlórovaných zlúčenín môže byť neefektívna, ak sa nepoužije kometabolický substrát alebo anaeróbnny cyklus,
 - kometabolický aeróbnny bioventing je rýchlejší ako anaeróbnne procesy.
- Použitelnosť a efektivitu procesu môžu limitovať najmä tieto faktory:
- účinnosť metódy sa môže znížiť prítomnosťou hladiny podzemnej vody veľmi plytko pod povrchom,
 - efektivitu aerácie kontaminovanej zóny môže znížiť heterogenita pôdy,
 - touto metódou je zložitá čistiť zeminy s nízkou priepustnosťou,
 - biodegradáciu a efektivitu procesov môžu limitovať zeminy s nízkou vlhkosťou a procesy môžu viesť k vysušeniu pôdy,
 - pri injektáži vzduchu do pôdy je potrebný monitoring unikajúcich plynov nad povrchom pôdy,
 - rýchlosť biodegradácie môže výrazne znižovať nízka teplota,
 - touto metódou nie je možné odstraňovať ťažké kovy.

Trvanie čistenia a účinnosť

Kometabolický bioventing je stredne až veľmi dlhá sanačná metóda. Čistenie zaberá obdobie od 6 mesiacov až do 5 rokov. Čas čistenia závisí od:

- množstva sanovanej zeminy,
- koncentrácie a distribúcie kontaminantov,
- dosiahnuteľnej rýchlosti biodegradácie,
- lokálnej charakteristiky prostredia zahŕňajúcej priepustnosť a anizotropiu.

4.1.1.2.3. PODPOROVANÁ BIOSANÁCIA

Princíp

Pri podporovanej biosanácii sa využíva aktivita autochtónnych mikroorganizmov, ktorá sa stimuluje napríklad zapúšťaním roztokov živín (napr. kyslík, dusičnany) do kontaminovanej zeminy. V prípade nízkej biodegradačnej aktivity autochtónnych mikroorganizmov sa ošetrovaná zemina inokuluje bakteriálnymi kmeňmi s vysokou degradačnou aktivitou (napr. huby, baktérie a iné). Podporovaná biosanácia urýchľuje prirodzené biodegradačné procesy v systéme (Fuentes et al., 2002).

Použitelnosť

Podporovaná biosanácia je efektívna pri čistení zemín znečistených ropnými uhľovodíkmi, prchavými a poloprchavými organickými látkami, pesticídmi, alkoholmi, nitrozlučeninami, rozpúšťadlami a organickými kyselinami. V mnohých prípadoch sa uplatnila pri odstraňovaní zvyškového obsahu kontaminantov po odstránení zdroja kontaminácie (Fuentes et al., 2002).

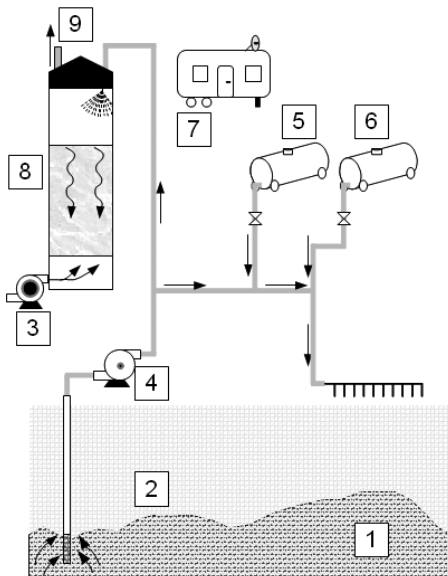
Základná charakteristika

V praxi existujú **štyri hlavné postupy** podporovanej biosanácie (Fuentes et al., 2002):

- Injektáž výživy v plynnom skupenstve. – Výživa sa injektuje do kontaminovanej zeminy cez vrty s cieľom povzbudiť a zabezpečiť dostatočnú výživu pre prirodzene sa vyskytujúce (autochtónne) mikroorganizmy. Najčastejšie využívaným plynom je atmosférický vzduch.
- Cirkulácia peroxidu vodíka. – Zriedený roztok peroxidu vodíka sa injektuje do zeminy s cieľom zvýšiť rýchlosť aeróbnej biodegradácie.
- Dodávanie dusičnanov do systému. – Roztok dusičnanov sa dodáva do kontaminovanej zeminy s cieľom zvýšiť anaeróbnou biodegradáciu.
- Bioaugmentácia (zvýšenie biologickej aktivity). – Biologická aktivita sa zvyšuje pridávaním mikroorganizmov prispôbených daným podmienkam.

V rámci podporovanej biosanácie in situ sa urýchľuje rast mikroorganizmov schopných degradovať napríklad ropné uhľovodíky. Systém uvedený na obr. 4.1.3 predstavuje iba jedno z mnohých možných usporiadaní – v tomto prípade je systém použitý na čistenie pásma nasýtenia aj pásma prevzdušnenia (na dočistenie podzemnej vody bola inštalovaná stripovacia veža a vyčistená voda vsakuje späť do zeminy) (Kubal et al., 2002).

Mikroorganizmy predstavujú najvýznamnejšiu skupinu organizmov podieľajúcich sa na biotransformačných dejoch. Význam mikroorganizmov pri biotransformácii znečisťujúcich látok vyplýva najmä z vysokej rýchlosti ich reprodukcie a následne z ich veľkej prispôbivosti a schopnosti vytvárať rozličné typy kolónií. Mikroorganizmy je možné rozdeliť na tri hlavné skupiny: 1. baktérie, 2. aktinomycéty (vláknité jednobunkové organizmy vykazujúce vlastnosti baktérií aj vlastnosti húb, 3. huby (plesne a kvasinky). Baktérie sú dominantné v pásme nasýtenia, zatiaľ čo aktinomycéty a huby vykazujú značnú aktivitu najmä v tej časti zeminy, do ktorej zasahuje koreňový systém. Baktérie sa môžu ďalej rozdeliť na heterotrofné baktérie (vyžadujúce na svoj rast organickú hmotu) a autotrofné baktérie (schopné rasti na báze anorganického uhlíka vrátane oxidu uhličitého). Baktérie môžeme ešte rozdeliť na aeróbne (vyžadujúce kyslík) a anaeróbne (nevyžadujúce kyslík) (Kubal et al., 2002).



Obr. 4.1.3. Princíp podporovanej biosanácie in situ (Kubal et al., 2002).

Vysvetlivky: 1 – pásma nasýtenia; 2 – pásma prevzdušnenia; 3 – kompresor, 4 – čerpadlo; 5 – cisterna so živinami; 6 – cisterna s H_2O_2 ; 7 – mobilná analytická stanica; 8 – stripovacia veža; 9 – vypúšťanie do atmosféry.

Zásadným faktorom ovplyvňujúcim mikrobiálnu aktivitu v zemine je zrnitosť, respektíve distribúcia veľkosti častíc daného typu zeminy (krivka zrnitosti a zastúpenie jednotlivých frakcií zemín). Mineralizácia organických látok napríklad v piesčitej zemine prebieha výrazne rýchlejšie ako v ílovitej zemine, a to aj napriek tomu, že počet mikroorganizmov v ílovitej zemine je vyšší. Ďalšie faktory ovplyvňujúce mikrobiálnu aktivitu sú najmä dostupnosť živín, oxidačno-redukčné (redoxné) podmienky a povrchová aktivita pevných častíc (Kubal et al., 2002).

Výhody a limitácie

Výhoda podporovanej biosanácie spočíva v minimálnom porušení miesta aplikácie metódy a súčasne v tom, že sa neprodukuje odpad. Metóda je bezpečná, cenovo konkurencieschopná a nenáročná na energiu. Keďže táto metóda je založená na abiotickej oxidácii kontaminantov v kontakte s reagentmi, dôležité je najmä odstraňovanie kontaminácie v pásme prevzdušnenia (Fuentes et al., 2002). Na druhej strane, vysoké hodnoty kontaminantov môžu byť toxické pre použité mikroorganizmy. V anaeróbných podmienkach sa môže kontaminácia premeniť aj na produkty, ktoré môžu byť nebezpečnejšie ako pôvodné znečistenie. Prípadná zvýšená mobilita kontaminantov

si môže vynútiť následné dočistenie podzemných vôd. Pri nakladaní s peroxidom vodíka sa musia použiť zodpovedajúce bezpečnostné opatrenia. Podporovaná biosanácia je veľmi zložitá v zeminách s nízkou priepustnosťou. Biotické a abiotické straty kyslíka môžu zvýšiť náklady na fungovanie a udržiavanie systému. Použitie injektáže kyslíka môže zvýšiť biologickú aktivitu v blízkosti injektážnych vrtov, ale následne znížiť difúziu kyslíka a prísun výživných zložiek do zvyšku znečisteného prostredia.

Metóda si vyžaduje dlhodobé monitorovanie zvyškovej kontaminácie v zemi a podzemnej vode. Koncentrácia peroxidu vodíka okolo 100 až 200 mg . kg⁻¹ inhibuje aktivitu mikroorganizmov v podzemnej vode. Biodegradácia ťažkých ropných produktov si môže vyžadovať dlhší čas (Fuentes et al., 2002).

Trvanie čistenia a účinnosť

Potreba času na čistenie je veľmi rozdielna. Na základe praktických skúseností je možné trvanie čistenia odhadnúť na 6 mesiacov až 5 rokov. Závisí to od mnohých faktorov, napríklad od koncentrácie stanovených sanačných limitov, celkového objemu sanovaného pásma prevzdušnenia, dosiahnuteľnej biodegradačnej rýchlosti, koncentrácie a distribúcie znečisťujúcich látok, priepustnosti a anizotropie horninového prostredia a kapacity systému na aplikáciu podporných médií (Matějů et al., 2006).

4.1.1.2.4. FYTOSANÁCIA

Princíp

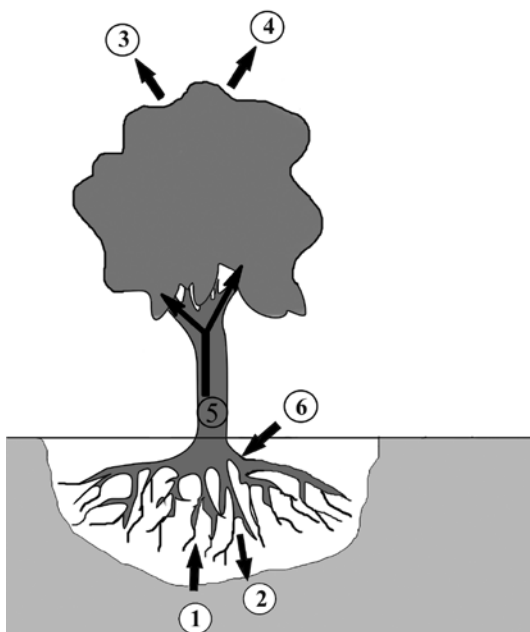
Fytosanácia je metóda, pri ktorej sa využívajú rastliny na odstraňovanie, rozklad alebo oddelenie toxických látok z kontaminovaného média – prostredia (obr. 4.1.4). Nadradeným pojmom sú metódy, ktoré sa všeobecne označujú ako biosanácia, čiže metódy založené na účasti živých organizmov pri upravovaní znečisteného prostredia (US EPA, 2001c).

Použitelnosť

Metóda sa využíva pri odstraňovaní veľkej skupiny znečisťujúcich látok zahŕňajúcej kovy, metaloidy, rádionuklidy, rozličné organické zlúčeniny ako chlórované rozpúšťadlá, BTEX, PCB, PAU, pesticídy, insekticídy, výbušniny, hnojivá a surfaktanty (povrchovo aktívne látky), priemyselný odpad a iné. Rastliny odstraňujú kontaminanty maximálne z takej hĺbky, ktorá predstavuje dĺžku ich koreňov. Vo všeobecnosti je fytosanácia účinná maximálne do hĺbky 5 m.

Základná charakteristika

Pri fytosancii sa využívajú vlastnosti rozličných typov rastlín (suchozemských, vodných) na odstraňovanie organických aj anorganických znečisťujúcich látok z kontaminovanej zeminy, vody alebo atmosféry. Rozvoj fytosanačných metód bol reakciou na požiadavku nahradiť tradičné sanačné metódy (odstraňovanie znečistenej pôdy a jej uskladnenie v odpadových kontajneroch, dekontaminácia



Obr. 4.1.4. Princíp odstraňovania kontaminácie použitím fytosanácie.

Vysvetlivky: 1 – akumulácia; 2 – rizofiltrácia; 2 – fytovolatilizácia; 3 – evapotranspirácia; 4 – fytodegradácia; 5 – fytotransformácia; 6 – fytostabilizácia.

pomocou tepelného rozkladu, aplikácia elektrického prúdu, preosievania, flotácia a pod.), aj keď efektívne, finančne menej náročnými metódami (Vangronsveld a Cunningham, 1998; Cunningham et al., 1997).

Fytosanácia je efektívna a jednoduchá sanačná metóda na odstraňovanie kontaminácie z vody aj hornín. Ekvivalentná koncentrácia škodlivín často vykazuje v oboch médiách odlišné toxické účinky. Hodnota pH, prítomnosť iných iónov v roztoku, typ ílov, prítomnosť organického materiálu, vegetácia a zrážky ovplyvňujú dostupnosť kontaminantov a ich potenciál pôsobiť škodlivo (Cunningham et al., 1997).

Schopnosť vodných rastlín, napr. *Eichhornia crassipes*, *Hydrocotyle umbellata*, *Lemna minor* či *Azolla pinnata*, prijímať z roztoku ťažké kovy (Pb, Cu, Cd, Fe, Hg) sa už bežne využíva v mnohých konštruovaných močiaroch (Hunstman et al., 1978). Možnosti využitia suchozemských rastlín sa venuje väčšia pozornosť len v posledných rokoch. Cieľom súčasného výskumu je určiť vhodné viacročné suchozemské

rastlinné druhy, ktoré sú z hľadiska produkcie biomasy efektívnejšie ako jednoklíčne, jednoročné a vzrastom malé rastliny, a identifikovať mechanizmy zodpovedné za zvýšenú akumuláciu, translokáciu a toleranciu ku kovom.

Mnohé rastlinné druhy nie sú rezistentné proti pôsobeniu nízkej ani vysokej koncentrácii ťažkých kovov v prostredí. V procese evolúcie sa však u niektorých druhov vyvinulo niekoľko typov stratégie na prežitie v prostredí – pôde alebo vode – s vysokým obsahom ťažkých kovov. Na ich základe je možné rastliny rozdeliť na **dve, silne kontrastné skupiny**:

- **Koreňové akumulátory (excluders).** – Sú to rastliny schopné obmedziť príjem ťažkých kovov alebo ich transport z koreňa do nadzemných orgánov (Baker, 1981). Tieto rastliny efektívne zabraňujú vstupu kovov do nadzemných orgánov, hoci môžu akumulovať veľké množstvo kovov vo svojich koreňoch (tzv. koreňové akumulátory). Medzi koreňové akumulátory patrí napr. *Typha latifolia* (L.), ktorá v koreni zadržiava približne 90 % prijatého kadmia, a *Phragmites australis*, v prípade ktorého translokácia takmer vôbec nenastáva. V koreni pálky (*Typha*) sa však akumuluje 3-krát viac kadmia ako u predchádzajúceho druhu. Obranný mechanizmus pálky je založený na indukcii tiolu a následnom viazaní kovu fytochelátinmi. V prípade *Phragmites* je obrana založená na zvýšenej aktivite antioxidantných enzýmov.
- **Hyperakumulátory (hyperaccumulators).** – Tento termín zaviedli Brooks et al. (1977) na pomenovanie rastlín, ktoré sú schopné akumulovať viac ako 1 mg niklu na 1 g suchej hmoty (t. j. 0,1 %) stoniek, resp. nadzemných orgánov v ich prirodzenom prostredí. Táto hranica platí aj pre Co, Cu, Cr a Pb. Dodnes bolo opísaných viac ako 430 hyperakumulátorov patriacich do 45 čeľadí, z ktorých asi 75 % sú hyperakumulátory niklu a asi 18 druhov sú hyperakumulátory zinku a akumulujú viac ako 10 mg Zn na 1 g suchej hmoty (1 %). Najznámejší hyperakumulátor zinku a kadmia je *Thalaspia caerulescens* z čeľade *Brassicaceae*.

Rastové formy doteraz opísaných hyperakumulátorov varíujú od malých jednoročných rastlín až po kry a stromy. Hyperakumulátory boli objavené na všetkých kontinentoch, vo všetkých teplotných a klimatických pásmach. Výskyt hyperakumulátorov je väčšinou ohraničený len na určitý typ pôdy alebo materskej horniny. To naznačuje, že hyperakumulácia je dôležitá ekofyziologická adaptácia na stres vyvolaný zvýšeným obsahom kovov v prostredí a jeden z prejavov rezistencie proti inak toxickému hladine kovov. Hyperakumulátory vďaka väzbe na určitý typ horniny bývajú cenným geobotanickým indikátorom minerálnych ložísk. Využívajú sa aj ako indikátory antropogénneho znečistenia, pretože sú schopné obsadiť územia s vysokou koncentráciou toxických kovov a tým načrtnúť obrys znečistenej plochy. Je všeobecne známe, že flóra banských oblastí je odolná proti kovovým prvkom a tieto rastliny boli označené ako metalofyty. Pri niektorých druhoch alebo ekotypoch je rezistencia ohraničená na jeden prvok, pri niektorých sa vyskytuje tolerancia dvoch alebo viacerých prvkov.

Proces umelého zvyšovania akumulácie kovov v rastlinách sa označuje pojmom indukovaná hyperakumulácia. Napríklad fytoextrakcia olova závisí aj od chemických činidiel, ktoré chelatujú olovo a zvyšujú jeho dostupnosť pre rastlinu. Na poľnohospodárske účely bolo vyvinutých niekoľko takýchto činidiel, napr. syntetické organické cheláty – EDTA, DTPA a HEDTA.

Fytosanačné metódy (obr. 4.1.6) je možné rozdeliť takto (Vangronsveld a Cunningham, 1998; Kaduková et al., 2006):

- fytoextrakcia alebo fytoakumulácia – použitie rastlín schopných extrahovať kontaminanty z pôdy svojím koreňovým systémom, akumulovať (uskladňovať) znečisťujúce látky (najčastejšie kovy) vo svojich nadzemných častiach, a tak umožniť ich odstránenie,
- fytovolatilizácia – premena znečisťujúcich látok (najčastejšie organické látky) na plynné látky počas rastlinného metabolizmu,
- rizofiltrácia – použitie rastlinných koreňov na absorpciu alebo adsorpciu znečisťujúcich látok (najčastejšie kovov) a ich následné koncentrovanie a vyvrážanie,
- fytotransformácia – čiastočná alebo úplná degradácia kontaminantov pomocou rastlinného metabolizmu,
- fytostimulácia alebo biosanácia uľahčená rastlinami (niekedy označovaná aj ako fytodegradácia) – stimulácia degradácie organických látok mikroorganizmami alebo hubami pomocou látok (napr. enzýmov), ktoré rastlina uvoľňuje do svojej koreňovej zóny (rizosféry),
- evapotranspirácia – použitie stromov na odparovanie veľkého objemu vody z pôdy (umožnenie extrakcie kovov obsiahnutých v prečerpávanej vode),
- fytostabilizácia – použitie rastlín na zníženie pohyblivosti a biologickej dostupnosti znečisťujúcich látok (najčastejšie kovov) s cieľom zabrániť ich vstupu do podzemných vôd a potravinového reťazca.

Na priebeh fytosanačných procesov vplyva najmä dobrá biologická prístupnosť kontaminantov a veľkosť a hĺbka koreňového systému rastliny. Rastliny môžu odstraňovať chemikálie z hĺbky nepresahujúcej dĺžku ich koreňov. Stromové korene rastú do väčšej hĺbky ako korene nižších rastlín. Vo všeobecnosti je ale fytosanácia účinná maximálne do hĺbky 5 m (Marks et al., 1994). **Ideálna rastlina na fytosanáciu by mala:**

- rýchlo rásť a produkovať veľa biomasy (najlepšie viac ako 3 tony na rozlohe približne 4 000 m² za rok),
- mať hlboké korene a ľahko zberateľnú nadzemnú časť,
- akumulovať veľké množstvo kovov v nadzemnej časti (aspoň okolo 1 000 mg · kg⁻¹ sušiny).

Prehľad a charakteristika fytosanačných metód sú uvedené v tab. 4.1.1. Najvhodnejšími podmienkami na aplikáciu fytosanačných metód sa vyznačujú veľké územia s nízko až stredne kontaminovanými pôdami. V súčasnosti sa vyvíjajú metódy použitia rastlín s hlbokým koreňovým systémom s cieľom atakovať a odstrániť znečisťujúce látky situované aj niekoľko metrov pod povrchom (Fuentes et al., 2002).

Tab. 4.1.1. Prehľad a charakteristika fytošanačných metód (upravené podľa US EPA, 1996a).

Metóda	Mechanizmus	Prostredie
Rizofiltrácia	príjem kovov koreňmi rastlín	povrchová voda sa vháňa do kanálov
Fytotransformácia	príjem organických látok rastlinou a ich degradácia	povrchová voda, podzemná voda
Asistovaná biosanácia	mikrobiálny príjem, resp. degradácia toxických látok v rizosfére, podporená prítomnosťou vyšších rastlín	horninové prostredie, voda v rizosfére
Fytoextrakcia	príjem a akumulácia kovov v rastlinných pletivách s následným odstránením rastliny	horninové prostredie
Fytostabilizácia	výlučky koreňov spôsobujú zrážanie kovov a tým znižujú ich biodostupnosť	horninové prostredie, podzemná voda, banské skládky
Fytovolatilizácia	evapotranspirácia Se, Hg a plyných organických látok	horninové prostredie, podzemná voda
Odstraňovanie organických látok z ovzdušia	príjem plyných organických látok listami	vzduch
Vegetatívny kryt	zabránenie vyplavovaniu škodlivín zo znečistených miest evapotranspiráciou dažďovej vody	horninové prostredie

Fytoextrakcia

Pri tejto metóde sa využíva jedinečná schopnosť rastlín prijímať, translokovať a akumulovať ióny kovov prijatých z vonkajšieho prostredia a koncentrovať ich v tých častiach koreňov a nadzemných stoniek, ktoré možno zberať. Rastlina použitá na fytoextrakciu musí spĺňať nasledujúce podmienky:

- vo zvýšenej miere akumulovať kovy a prevažnú časť translokovať z koreňov do nadzemných orgánov,
- rýchly rast a veľká produkcia biomasy,
- vhodný fenotyp na jednoduchý zber, spracovanie a uskladnenie,
- tolerancia na podmienky daného prírodného prostredia.

Rastliny vysadené na kontaminovanom území sa po určitom období pozberajú a spália, aby sa z nich kovy mohli recyklovať. Tento proces sa môže opakovať dovtedy, kým koncentrácia škodlivín neklesne pod povolené hodnoty. Rastlinný popol sa musí uložiť v špeciálnych jamách na nebezpečný odpad. Jeho objem predstavuje len 10 % objemu, ktorý by vznikol, keby sa pôda rekultivovala inou metódou (US EPA, 1996a).

Komerčné spoločnosti zaoberajúce sa fytoextrakciou sa zameriavajú na dve oblasti: sanáciu olova a rádionuklidov (čistočne so snahou získať chróm, arzén a ortuť) a sanáciu prvkov s vysokou ekonomickou hodnotou (najmä nikel, meď a vzácne kovy) (Cunningham et al., 1997).

Veľkou produkciou biomasy a akumuláciou kovov v pletivách sa vyznačujú vodné rastliny tropického pásma. Nenáročný je aj zber týchto rastlín. V koreňoch *Widelia trilobata* (HITCH.) sa akumulovalo 148 mg · kg⁻¹ sušiny kadmia a v stonkách *Myriophyllum brasiliense* (CAMB.) až 1 426 mg · kg⁻¹ sušiny kadmia. Vodný hyacint (*Eichhornia crassipes*), používaný bežne v prírodných aj konštruovaných močiaroch, akumuluje v stonke 371 mg · kg⁻¹ a v koreni až 6 013 mg · kg⁻¹ sušiny kadmia (prípadne aj Cr a Se). Zistilo sa, že koeficient transportu ťažkých kovov do vodných rastlín bol najvyšší pri nízkych hodnotách znečistenia (Zhu et al., 1999).

Rizofiltrácia

Rizofiltrácia je metóda používaná na odstraňovanie toxických kovov zo znečistenej vody koreňmi rastlín. Táto metóda je všeobecne definovaná ako použitie rastlinných koreňov na absorpciu a adsorpciu znečisťujúcich látok z odpadovej vody a z kvapalného odpadu. Najčastejšie ide o umelé močiare.

Adsorpcia alebo precipitácia sú možné procesy odstraňovania znečisťujúcich kovov z vody. Na dosiahnutie tohto cieľa sa použilo množstvo rôznych metód vrátane ionomeničov a rozličných živých a neživých biologických systémov zahŕňajúcich suchozemské rastliny, baktérie a riasy, huby a tiež vodné rastliny. Zistilo sa, že korene hydroponicky kultivovaných suchozemských rastlín sú pri odstraňovaní kovov z vody účinnejšie ako korene iných rastlinných systémov, pretože pre suchozemské rastliny je charakteristická vysoká rýchlosť rastu a veľký povrch koreňového systému (Raskin et al., 1997). Ideálna rastlina na rizofiltráciu by preto mala byť schopná rýchlo produkovať veľké množstvo kvalitnej koreňovej biomasy, s vysokou schopnosťou akumulovať znečisťujúce kovy z roztoku. Napríklad korene slnečnice môžu akumulovať Pb až do 140 mg · g⁻¹ suchej koreňovej biomasy a hydroponicky rastúce slnečnice sú schopné produkovať viac ako 1,5 kg suchej koreňovej biomasy. Ďalšou vhodnou rastlinou je indiánska horčica (Hartong et al., 1998; Dercová et al., 2005). Rizofiltrácia sa zvyčajne uplatňuje spoločne spolu s inými metódami (napr. filtrácia suspenzného a koloidného materiálu, adsorpcia kontaminácie vplyvom anorganických pôdnych zložiek, organických látok, odumretého rastlinného alebo riasového materiálu, neutralizácia a zrážanie kontaminantov pomocou HCO₃⁻, H₂S a NH₃, ktoré vznikajú bakteriálnym rozkladom organického materiálu, deštrukcia a znižovanie kontaminácie katalytickým účinkom aeróbných a anaeróbných baktérií). Spomenuté metódy sa súbežne využívajú v tzv. pasívnych čistiacich systémoch na dekontamináciu banských výtokov s vysokými hodnotami pH najmä v USA, kde sa táto myšlienka zrodila (Wildeman a Updegraf, 1997).

V prírodných aj konštruovaných močiaroch našli využitie nižšie aj vyššie rastliny – *Sphagnum*, *Typha*, *Scirpus* a *Juncus* (Wildeman a Updegraf, 1997). Zabraňujú pôdnej erózii a sedimentácii kontaminácie, ktorej časť adsorbujú na povrch alebo absorbujú do svojich pletív.

Rizofiltrácia je mimoriadne účinná a ekonomicky presvedčivá a bezkonkurenčná pri čistení veľkého objemu vody s nižšou koncentráciou kontaminácie. V niektorých prípadoch sa stala atraktívnou alternatívou metód chemickej a mikrobiálnej precipitácie ťažkých kovov (Raskin et al., 1994). Keďže v znečistených vodách a zaplavených pôdach býva často deficit kyslíka, korene rastlín použitých na rizofiltráciu by mali byť odolné proti tomuto nedostatku. Jednou z takýchto rastlín je vrba (*Salix viminalis* L.).

Fytostabilizácia

Fytostabilizácia (fytoestorácia) je stabilizácia in situ. Redukuje riziko plynúce z kontaminovanej pôdy znížením biodostupnosti kovov pomocou rastlín a rozličných látok pridávaných do pôdy. Pri sanácii pôdy sa fytostabilizácia javí výhodnejšia ako fytoextrakcia. Hlavným dôvodom je to, že pôda je komplexná hmota, pozostávajúca primárne z materiálov založených na Si, Al, O a Fe, ktoré sa ťažko oddeľujú od kontaminujúcich prvkov. Fytostabilizácia nutne nevyžaduje bioakumuláciu. Táto technika našla uplatnenie pri zazeleňovaní rekultivovaných oblastí v okolí uhoľných baní a hút, kde je pridávanie chemických činidiel nutným predpokladom výsadby rastlín. Tieto činidlá premieňajú (precipitáciou, humifikáciou, redoxnými reakciami) rozpustné a veľmi rozpustné prechodné tuhé fázy látok na geochemicky stálejšie, čím znižujú dostupnosť kovov pre živé organizmy a ich fytotoxicitu. Medzi moderné činidlá v súčasnosti patria syntetické zeolity, modifikované alumosilikáty a elementárne Fe. Pri fytostabilizácii majú rastliny dve základné úlohy (Berti et al. 1996):

- chránia pôdu pred veternou a pôdnou eróziou,
- redukujú prenikanie vody cez pôdu a tým zabraňujú vyplavovaniu kontaminácie do podzemných vôd.

Rastliny môžu prispieť k stabilizácii kontaminácie akumuláciou a precipitáciou kovov, ktoré sa dostali do mobilnej fázy (Cunningham et al., 1997) v koreňoch alebo adsorpciou na koreňový povrch. V niektorých prípadoch môžu rastliny asistovať pri zmene chemickej formy kontaminantov zmenou pôdneho prostredia (pH, redoxný potenciál) v okolí koreňov rastlín. Využívajú sa najmä rastliny s minimálnou translokáciou do nadzemných častí. V týchto procesoch majú významnú úlohu aj mikroorganizmy žijúce v rizosfére rastlín.

Výhody a limitácie

Výhodou fytosanaácie sú nízke projektové náklady a technická nenáročnosť. Využívané postupy sú len o niečo náročnejšie ako bežné poľnohospodárske postupy. Metóda je technologicky prijateľná pre životné prostredie a esteticky nezasahuje do prostredia, zachováva ráz krajiny a zároveň odstraňuje kontamináciu. Výhody využitia rastlín na sanáciu environmentálnych záťaží možno zhrnúť takto (Matějů et al., 2006):

- môže nastať až mineralizácia organických zlúčenín,
- vhodnosť na odstraňovanie rozličných typov kontaminantov,
- nízke náklady,
- väčšina potrebnej energie sa získava zo slnečného žiarenia,
- minimálne poškodzuje okolie,
- estetický prínos,
- dobrá akceptovateľnosť verejnosťou.

Hlavné **nevýhody** fytosanaácie (Fuentes et al., 2002):

- priebeh fungovania a náklady na realizáciu sa dajú ťažko odhadnúť,
- veľká časová náročnosť a obmedzenia z pohľadu množstva a koncentrácie kontaminantov, ktoré sú ešte tolerovateľné rastlinami,
- koreňové systémy môžu efektívne čistiť pôdu len do limitovanej hĺbky (max. 5 m),
- zvyšky rastlinných tiel sa musia zneškodniť ako nebezpečný odpad alebo následne čistiť,
- vedľajšie produkty degradácie sa môžu mobilizovať podzemnou vodou alebo akumulovať v telách živočíchov,
- odstrániť sa môžu iba biopristupné frakcie (formy) kontaminantov (limity sú však zvyčajne definované pre totálny obsah),
- vplyv sezónnych zmien počasia.

Trvanie čistenia a účinnosť

Úspešné použitie fytosanačných technológií je dlhodobý proces a čas čistenia závisí od mnohých prírodných faktorov a charakteru kontaminácie. S ohľadom na vegetačné obdobia rastlínstva si metóda kvôli úspešnej aplikácii vyžaduje niekoľko rokov až desaťročí. Na skrátenie času čistenia je dobrú metódu kombinovať s inými biosanačnými technológiami, prípadne túto metódu použiť ako doplnkovú metódu na dočisťovanie zvyškovej kontaminácie.

4.1.1.2.5. OBRÁBANIE (LANDFARMING)

Princíp

Obrábanie (*landfarming*), známe aj ako „*land treatment*“ alebo „*land application*“, je povrchová sanačná technológia na čistenie pôd. Metóda je založená na (re)kultivácii povrchovej časti pôdy (zvyčajne vrchných 50 cm) s cieľom stimulovať biodegradáciu, ktorá znižuje koncentráciu kontaminantov. Pri procesoch in situ sa kontaminovaná pôda premiešava s pôdou obohatenou o živiny a látky zlepšujúce kvalitu pôdy a následne sa zapracúva do povrchovej vrstvy zeme (Fuentes et al., 2002). Princíp metódy je znázornený na obr. 4.1.5.

Použitelnosť

Obrábanie sa využíva ako bežná komerčná technológia aplikovaná po celom svete (najmä v USA a Austrálii). Táto sanačná metóda sa dá efektívne využiť pri znižovaní koncentrácie skoro všetkých ropných produktov, ktoré sa často skladujú v podzemných zásobníkoch.

Obrábanie sa úspešne použilo pri odstraňovaní kontaminantov, ktoré sú biodegradovateľné (napríklad spomínané ropné uhľovodíky s veľkým podielom prchavej frakcie a ďalšími, menej prchavými biodegradovateľnými kontaminantmi), pri odstraňovaní niektorých prchavých halogénderivátov organických zlúčenín, poloprchavých a neprchavých nehalogénových derivátov organických zlúčenín, pesticídov a zlúčenín ochraňujúcich drevo (fermeže) a PAU (Harmsen et al., 2007).

Základná charakteristika

Obrábanie (*landfarming*) je premiešavanie kontaminovanej pôdy s pôdou obohatenou o živiny a látky zlepšujúce jej kvalitu. Obohatená pôda sa distribuuje po celom kontaminovanom území a pravidelne premiešava s cieľom zlepšiť prevzdušnenie a zabrániť heterogénnemu priebehu degradácie. Podmienky v pôde sa kontrolujú, aby bolo možné optimalizovať rýchlosť degradácie kontaminantov.

Stimulovaná mikrobiálna aktivita vedie k degradácii adsorbovaných ropných produktov najmä pomocou mikrobiálnej respirácie. Ak je hĺbka uloženia kontaminovanej pôdy malá (napríklad menej ako 1 m pod povrchom), je možné efektívne stimulovať mikrobiálnu aktivitu bez vyťaženia pôdy. Ak je však hĺbka ropnej kontaminácie väčšia ako 1,5 m, je lepšie pôdu vyťažiť a následne aplikovať na povrch pôdneho pokryvu. Úspešné uplatnenie obrábania (*landfarmingu*) závisí od charakteru pôdy (textúra pôdy, obsah vody – vlhkosť, kvalita a kvantita mikrobiálnej populácie, hodnota pH pôdy) a vplyvu klimatických podmienok zahŕňajúcich množstvo zrážok, veternosť a teplotné podmery. Napríklad v nepriepustných ílových pôdach je zložité zabezpečiť ich aeráciu, čo vedie k nízkej koncentrácii kyslíka v nich. Tieto pôdy však môžu zadržiavať vodu na dlhšie obdobie a tým zabraňovať precipitácii rozličných zlúčenín a minerálnych fáz a zvyšovať vlhkosť. Metóda obrábania je aplikovateľná aj ako metóda *ex situ* a môže sa kombinovať s inými sanačnými technikami (Fuentes et al., 2002).

Ľahké (viac prchavé) ropné produkty (napr. benzín) sa môžu vyzrážať evaporizáciou skôr, ako sa biodegradujú počas čistenia. Stredne prchavé uhľovodíky (napr. nafta, kerozín) obsahujú nižšie percento ľahkých (viac prchavých) zložiek ako benzín. Biodegradácia týchto ropných produktov je dôležitejšia ako ich evaporizácia. Ťažšie (neprchavé) ropné látky (napr. mazacie a vykurovacie oleje) nepodliehajú evaporizácii (neprchajú) ani počas obrábania (*landfarmingu*), a tak hlavným mechanizmom na ich odstránenie je biodegradácia (US EPA, 1994c).

Hĺbka možného použitia obrábania závisí od hĺbky, do ktorej je schopné používané prístrojové vybavenie pôdu premiešavať (obrábať). Hĺbka účinnosti zvyčajne používaného vybavenia sa pohybuje od 20 do 40 cm. Veľmi výkonné stroje dokážu dosiahnuť hĺbku asi 60 cm. Použitie metódy vyžaduje priestorové nároky aj na prístup a prípravu mechanizmov. Pôda sa môže premiešavať v jednoduchej lineárnej sieti alebo v kombinovaných sieťach. Samotná realizácia zahŕňa prípravu miesta a pôdy, rozvrhnutie siete obrábania, vytvorenie drenážneho systému zachytávajúceho prípadné výtoky a systému na ich čistenie (ak je potrebné). Použité stroje zvyčajne predstavujú klasické poľnohospodárske stroje – traktory, pluhu, zaorávače a prevzdušňovače.

Počas aplikácie metódy je potrebné periodické meranie hodnoty pH a obsahu živín v pôde. Ich regulácia spočíva v aplikácii kvapalných hnojív, vápenca, prípadne síry do pôdy. Zloženie živín, prípadne dodávanie kyslých alebo alkalických roztokov na korigovanie pH pôdy závisí od monitoringu biologickej činnosti v pôde a od monitoringu základných vlastností pôdy. Frekvencia ich dodávania sa následne modifikuje počas realizácie obrábania podľa potreby. Ak sú v čistenej pôde prítomné prchavé zložky, je potrebný aj monitoring plyných emisií. Aby sa pri realizácii metódy obrábania vyhlo problémom s kvalitou plyných emisií, je vhodné odhadnúť ich množstvo a zloženie na základe pôvodného zloženia a koncentrácie ropných látok v kontaminovanej pôde.

Plán realizácie obrábania by mal zahŕňať frekvenciu aerácie, dodávania živín a vlhkosti do pôdy. Plán však musí byť flexibilný a mal by sa priebežne modifikovať na základe výsledkov monitoringu upravovanej pôdy. Plán by mal zohľadňovať sezónne kolísanie teploty a variabilitu zrážkových úhrnov. Vo všeobecnosti by prevzdušňovanie, vlhčenie a dodávanie živín malo byť častejšie v teplých a suchých mesiacoch. Plán monitoringu počas realizácie obrábania by mal byť detailný a mal by zahŕňať monitoring upravovanej pôdy na stanovenie úbytku kontaminantov a charakterizáciu biodegradačných podmienok (napr. monitoring obsahu CO_2 , O_2 , CH_4 , H_2S), monitoring plyných emisií (ak sú prítomné prchavé zložky), monitoring pôdy a podzemnej vody na stanovenie možných únikov kontaminantov do nižších úrovní, ako dosahuje aplikácia obrábania, vzorkovanie a monitoring vôd odtekajúcich z miesta realizácie. Na stanovenie optimálnych parametrov a prípravu maximálne vhodných podmienok na biodegradáciu je vhodné raz za štvrt' roka monitorovať aj pôdu, na ktorej sa obrábanie nerealizovalo (US EPA, 1994c).

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** obrábania sú (Fuentes et al., 2002):

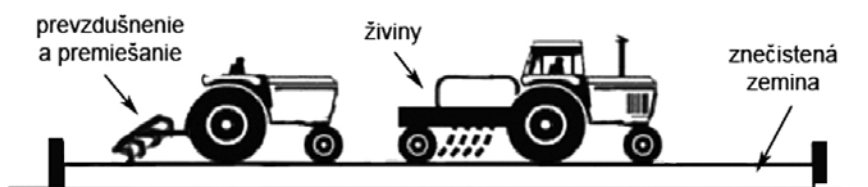
- jednoduchosť a finančná nenáročnosť,
- krátky čas na realizáciu čistenia a nenáročné kontrolné a monitorovacie procesy,
- technická realizácia aj pracovníkmi, ktorí nie sú odborne vyškolení,
- kompletne odstránenie niektorých znečisťujúcich látok zo zeminy.

Hlavné **nevýhody a obmedzenia** použitia obrábania (Harmsen et al., 2007; US EPA, 1994c):

- vyžaduje väčší priestor a čas na prípravu,
- teplota a zrážky môžu vplyvať na biologickú degradáciu kontaminantov a môžu predĺžiť čas na požadované odstránenie znečisťujúcich látok,
- niektoré znečisťujúce látky nie je možné odstrániť na úroveň požadovanú sanačnými limitmi,
- prípadné presakovanie zo systému sa musí zachytávať a môže vyžadovať dočistenie,
- primiešaním kontaminovanej pôdy do pôdy, ktorá nie je kontaminovaná, vzniká väčšie množstvo kontaminovaného materiálu,
- obsah ťažkých kovov vyšší ako 2 500 mg . kg⁻¹ môže zabrániť mikrobiálnej aktivite,
- hĺbka účinnosti je limitovaná hĺbkou dosahu orby (premiešania).

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas potrebný na efektívnu realizáciu obrábania závisí od vstupnej a požadovanej konečnej koncentrácie kontaminantov. Typický čas aplikácie sa pohybuje od 6 do 18 mesiacov.



Obr. 4.1.5. Princíp obrábania (landfarming).

4.1.1.3. FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ METÓDY

4.1.1.3.1. CHEMICKÁ OXIDÁCIA

Princíp

Princíp chemickej oxidácie in situ (ISCO) spočíva v infiltrácii vodného roztoku oxidačného činidla do horninového prostredia tak, aby nastala deštrukcia kontaminujúcich látok rozpustených v podzemnej vode, sorbovaných v horninovom prostredí alebo prítomných vo forme voľnej fázy (Kubal et al., 2008).

Použitelnosť

Technológia chemickej oxidácie sa používa na sanáciu pásma nasýtenia aj pásma prevzdušnenia horninového prostredia, a to na odstraňovanie akéhokoľvek kontaminantu, ktorý je oxidovateľný za vzniku netoxických alebo menej toxických produktov. Väčšina doteraz realizovaných aplikácií bola smerovaná do pásma nasýtenia na lokalitách kontaminovaných organickými látkami s relatívne vyššou rozpustnosťou. Sanácia chemickou oxidáciou sa najčastejšie uvádza v súvislosti so sanáciou pásma nasýtenia kontaminovaného chlórovanými eténmi. Ďalšie, často spomínané cieľové kontaminanty sú benzén, toluén, etylbenzén a xylény, polyaromatické uhľovodíky, polychlórované bifenyly, chlórbenzény a ďalšie. Dosať neexistujú všeobecné zjednodušujúce kritériá, na základe ktorých by bolo možné aspoň odhadnúť použiteľnosť chemickej oxidácie na lokalitách s určitým typom kontaminácie alebo s určitými charakteristikami horninového prostredia. Niektoré kritériá sú naznačené v odbornej literatúre (Kubal et al., 2008).

Praktické používanie chemickej oxidácie in situ je veľmi rozšírené a akceptované mnohými štátnymi kontrolnými orgánmi v Amerike, Ázii aj Európe. Medzi najčastejšie používanými metódami pri sanáciách starých záťaží v USA sa ISCO zaraďuje na tretie miesto. Prvé aplikácie ISCO pri čistení kontaminovaných lokalít sa realizovali už koncom 80. rokov minulého storočia. Používanie sa rýchlo rozšírilo v 90. rokoch, keď sa na základe validačných štúdií federálnych úradov preukázalo, že chemická oxidácia in situ je účinná a dobre aplikovateľná sanačná technológia, najmä v spojení s ďalšími sanačnými technikami ako biologické dočistenie, vákuová extrakcia pôdneho vzduchu (venting), aerácia (airsparging) (vháňanie vzduchu pod hladinu podzemnej vody, stripovanie kontaminantov do pásma prevzdušnenia a ich následné odvádzanie prostredníctvom odsávacích vrtov) a pod. Ukázalo sa, že aj napriek úvodným vysokým finančným nákladom na vybudovanie zariadení na aplikáciu oxidačného roztoku do horninového prostredia ide v mnohých prípadoch o výhodnú sanačnú techniku. Konkrétne údaje o type kontaminantu a podmienkach na lokalite je možné získať z rôznych zdrojov, napríklad na webových stránkach Agentúry na ochranu životného prostredia USA (US EPA). Oxidovateľnosť niektorých organických znečisťujúcich látok je uvedená v tab. 4.1.2.

Tab. 4.1.2. Oxidovateľnosť niektorých organických kontaminantov (TOSC, 2004).

Oxidovateľnosť	Znečisťujúce látky
vysoká	fenoly, aldehydy, amíny, niektoré zlúčeniny síry
stredná	alkohol, ketóny, organické kyseliny, uhľovodíky, estery, aromatické uhľovodíky
nízka	vyššie chlórované uhľovodíky, nasýtené alifatické zlúčeniny

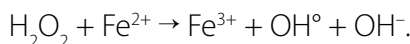
Základná charakteristika

Medzi **najčastejšie používané činidlá** ISCO patrí najmä ozón (obr. 4.1.6), manganistan draselný/sodný, peroxid vodíka alebo Fentonovo činidlo. Fentonovo činidlo je peroxid vodíka zmiešaný s kovovým katalyzátorom (najčastejšie so železom) (TOSC, 2004). Niektorým ďalším, potenciálne použiteľným oxidačným činidlám bola venovaná skôr okrajová pozornosť. Ako príklady môžeme uviesť peroxidodisíran a rozpustený kyslík. Koncovými produktmi prebiehajúcich reakcií sú (podľa použitého oxidačného činidla) oxid uhličitý, voda, bežné zlúčeniny železa a oxidy mangánu, teda látky, ktoré sú v prírode obvyklé.

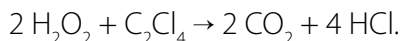
Manganistan draselný sa môže použiť na deštrukciu rozličných organických látok, napríklad arómatov, fenolov, pesticídov a organických kyselín. Praktické skúsenosti sú v prípade týchto látok stále pomerne obmedzené. Výsledným produktom redukcie manganistanu sú málo rozpustné oxidy mangánu (kvôli jednoduchosti uvedené ako MnO_2), ktoré dodatočne zvyšujú sorpčnú kapacitu horninového prostredia (niekedy významne). V prípade tetrachlóreténu (C_2Cl_4) prebieha deštrukčná reakcia podľa rovnice (Matějíř et al., 2006):



V prípade **peroxidu vodíka** je jeho deštručný účinok na organické kontaminanty sprostredkovaný hydroxylovými radikálmi, ktoré z peroxidu vodíka prechodne vznikajú. Ich tvorbu podporuje prítomnosť železných iónov (Fe^{2+}), pričom zmes peroxidu vodíka a železných iónov býva označená ako Fentonovo činidlo (Matějů et al., 2006):

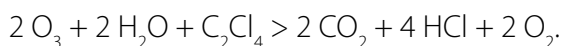


Ak je ako kontaminantom tetrachlóretén, potom princíp jeho deštrukcie peroxidom vodíka naznačuje zjednodušená rovnica (Matějů et al., 2006):



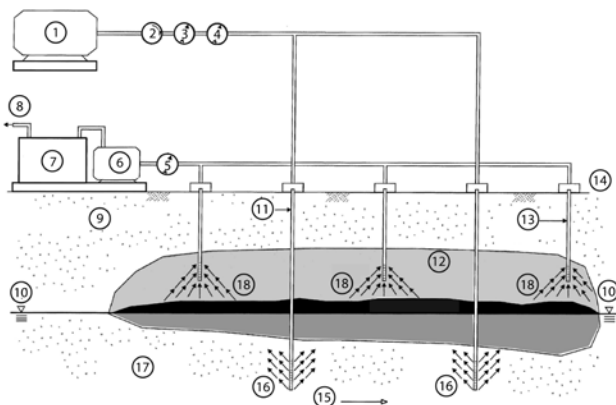
Často sa uvádza, že peroxid vodíka je vhodný na sanáciu chlórovaných aromatických rozpúšťadiel, polyaromatických uhľovodíkov a ropných produktov. V prípade Fentonovho činidla je zásadnou otázkou jeho správna príprava. Toto činidlo musí byť stabilné po celý čas vsakovania. Na jeho stabilitu má zásadný vplyv hodnota pH a teplota. Zrejmovou nevýhodou je potreba jeho prípravy na mieste použitia (Matějů et al., 2006).

Ozón je rovnako ako peroxid vodíka a manganistan silné oxidačné činidlo. Oxiduje organické kontaminanty dvoma spôsobmi: priamou oxidáciou alebo pomocou tvorby voľných prechodných radikálov (druhý spôsob oxidácie je rýchlejší). Nasledujúca rovnica ukazuje súhrnnú reakciu ozónu s tetrachlóreténom vo vode (Matějů et al., 2006):



Použitie ozónu sa najčastejšie spomína v súvislosti so sanáciou chlórovaných rozpúšťadiel a polyaromatických uhľovodíkov. Vzhľadom na jeho vysokú reaktivitu a nestabilitu sa musí vyrábať priamo na lokalite.

Z uvedených oxidačných činidiel má zatiaľ **najväčší praktický význam manganistan draselný**. Používa sa vo forme vodného roztoku, ktorého koncentrácia sa spravidla pohybuje v rozmedzí 20 – 30 g · l⁻¹.



Obr. 4.1.6. Všeobecná schéma ozonizácie pásma nasýtenia in situ.

Vysvetlivky: 1 – kompresor vzduchu (ozónu); 2 – regulátor; 3 – tlakomer; 4 – prietokomer; 5 – vákuometer; 6 – vákuová pumpa; 7 – jednotka na úpravu a oštieňovanie plynov (plynová čistiaca jednotka); 8 – uvoľňovanie plynov; 9 – horninové prostredie – pásmo prevzdušnenia; 10 – hladina podzemnej vody; 11 – vrt na injektovanie vzduchu; 12 – znečistená zemina; 13 – vrt na extrakciu vzduchu; 14 – úroveň/povrch terénu; 15 – smer prúdenia podzemnej vody; 16 – injektáž vzduchu (kyslíka); 17 – pásmo nasýtenia; 18 – prúdenie pár/výparov.

Výhody a limitácie

Chemickú oxidáciu in situ je možné v rámci procesu sanácie environmentálnych záťaží použiť ako moderný, relatívne rýchly a účinný postup pri odstraňovaní znečistenia na lokalite. Dôležité je zvážiť vhodnosť metódy vzhľadom na prítomný kontaminant v horninovom prostredí. Limitujúcim faktorom sú charakteristiky lokality. Hlavný ukazovateľ, ktorý môže vylúčiť jej zamýšľané použitie, je obsah prirodzene sa vyskytujúcich organických látok, vyjadrený ako obsah organického uhlíka v danej matici. Vplyv tohto parametra na spotrebu manganistanu draselného bol preukázaný a kvantifikovaný.

Hlavné **výhody** chemickej oxidácie in situ (Fuentes et al., 2002; ITRC, 2005):

- relatívne rýchly priebeh deštrukcie kontaminantov,
- tvorba netoxických produktov,
- malé množstvo odpadu, ktoré pri aplikácii metódy vzniká.

Všeobecnou **nevýhodou** chemickej oxidácie in situ je nutnosť dodržiavať pomerne prísne bezpečnostné pravidlá vzťahujúce sa na nakladanie s oxidačnými činidlami. Komplikácie môžu nastať jednak v prípade, keď použitie oxidačného činidla znamená pre lokalitu neúmerne vysoké riziko z pohľadu ochrany ľudského zdravia, jednak vtedy, ak pri vsakovaní oxidačného činidla môže nastať jeho únik mimo priestoru sanačného zásahu.

Často sa vyskytujúca nadmerná spotreba oxidantu v prípade neprítomnosti prirodzených organických látok v prostredí viedla k realizácii korelačnej a multivariačnej analýzy medzi pozorovanou špecifickou spotrebou manganistanu draselného a celým radom fyzikálno-chemických charakteristík skúmaných matric. Zatiaľ sa spoľahlivo nenašli parametre, ktoré by mali na túto spotrebu priamy vplyv. V rámci laboratórnych experimentov sa pri oxidačných reakciách nedosiahla rovnováha. To odráža možnosť manganistanu draselného reagovať

s vodou za katalytického účinku prítomných oxidov mangánu. Tento jav môže byť závažný z hľadiska praktickej aplikácie chemickej oxidácie in situ (Kubal et al., 2008).

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas, ktorý si vyžaduje použitie chemickej oxidácie, závisí od reaktivity kontaminantov s oxidantmi, od veľkosti a hĺbky kontaminovanej zóny, rýchlosti a smeru prúdenia podzemnej vody, pôdneho typu a podmienok na kontaminovanej lokalite. Vo všeobecnosti je však chemická oxidácia rýchlejšia ako iné metódy in situ. Časový rozsah sa pohybuje zvyčajne v mesiacoch, menej často v rokoch (TOSC, 2004).

4.1.1.3.2. ELEKTROKINETICKÁ SANÁCIA

Princíp

Elektrokinetická sanácia je proces, v ktorom sa znečisťujúce látky odstraňujú z pôdy pomocou elektrických alebo elektrochemických procesov. Princíp elektrokinetickej dekontaminácie je založený na odstraňovaní kontaminácie pomocou aplikácie prebiehajúceho slabého elektrického prúdu priamo cez pôdu za použitia elektród – anódy a katódy. Tým sa vytvára jednosmerné elektrické pole (obr. 4.1.7). To mobilizuje nabité častice a spôsobuje pohyb iónov a vody k elektródam. Znečisťujúce látky prichádzajúce k elektródam sa môžu odstrániť cestou precipitácie a koprecipitácie, adsorpcie, elektrónovou výmenou alebo odvádzaním vody alebo iných fluid z blízkosti elektród.

Použitelnosť

Elektrokinetická dekontaminácia je stále sa rozvíjajúca technológia a dá sa použiť pri širokom rozsahu kontaminantov v pôdach. Elektrokinetická dekontaminácia je najvhodnejšia na odstraňovanie ťažkých kovov, aniónov a polárnych organických zlúčenín v pôdach, kaloch, sedimentoch a v nízko priepustných ílových pôdach. Elektrokineticou dekontamináciou sa môže odstrániť znečistenie vo vysokej koncentrácii a znížiť obsah kontaminantov o tisícky mg . kg⁻¹.

Podľa práce Van Cauwenberghe (1997) je elektrokinetická dekontaminácia použiteľná na odstránenie znečistenia:

- kovmi (olovo, ortuť, kadmium, nikel, meď, zinok a chróm),
- rádionuklidmi,
- toxickými aniónmi (dusičnany a sírany),
- kyanidmi,
- uhľovodíkmi,
- výbušnami,
- rozličnými organickými zlúčeninami.

Základná charakteristika

Základné technické vybavenie na použitie metódy tvorí voda, pumpa a elektróda. Samotná elektróda je umiestnená vo vrte s výstrojom vyrobeným z poréznej keramiky. To umožňuje prúdenie elektrického prúdu a vody a zamedzuje nadmernému úniku elektrolytu z vrty. Pórovitý ochranný obal privádza vodu, ktorá sa udržuje pod tlakom, ale neodteká ďalej. Lóny prúdia cez ochranný obal, kde sa odstraňujú pomocou množstva mechanizmov ako precipitácia, adhézia na povrch elektród atď. V závislosti od druhu kontaminácie môžu roztoky cirkulovať cez kontaminované miesto. Elektrokinetická dekontaminácia sa úspešne používa v pásme nasýtenia aj v pásme prevzdušnenia.

Elektrokinetické metódy je možné rozdeliť na niekoľko základných druhov (Van Cauwenberghe, 1997):

- elektrokinetická biosanácia,
- elektrokinetická oxidácia,
- elektrokinetická fixácia,
- elektrokinetická extrakcia,
- periodické menenie polarity poľa (základ metódy *Lassagna™ process*),
- zvýšenie mobility kontaminantov použitím surfaktantov a komplexotvorných reagentov,
- zvýšenie rýchlosti čistenia vnášaním reagentov (ako katalyzátory kovov, napr. častice Fe) do pôd pomocou elektród.

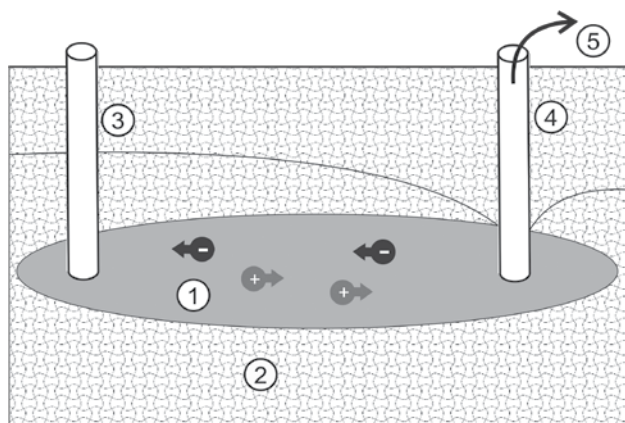
Výhody a limitácie

Výhody použitia elektrokinetickej sanácie:

- môže sa potenciálne odstrániť vysoký obsah kovov, pričom v niektorých prípadoch môže ísť dokonca o jedinú aplikovateľnú metódu,
- mnohé kovy sa môžu odstraňovať simultánne,
- efektívnosť aj v nízko priepustných pôdach (hydraulická vodivosť <10 – 5 cm . s⁻¹),
- nízka energetická náročnosť v porovnaní s vyťažovaním pôd.

Obmedzenia použitia elektronickej sanácie:

- efektívnosť silne ovplyvňuje heterogenita prostredia v čistenej zóne a v niektorých prípadoch je potrebná predsanačná úprava pôdy,
- finančná náročnosť môže byť nejasná až do skončenia predbežných terénnych testov,
- aplikácia metódy zvyčajne vedie k výraznej acidifikácii čistenej pôdy (typické pH je 2 – 4),
- oxidačné a redukčné reakcie môžu viesť k vzniku neželaných produktov,
- najefektívnejšie prebieha v ílových pôdach, pretože ílové častice majú negatívny povrchový náboj,
- efektívnosť sa silne znižuje pri vlhkosti prostredia nižšej ako 10 %,
- úspech aplikácie môže limitovať rozpustnosť a desorpcia.



Obr. 4.1.7. Typické použitie elektrokinetickej dekontaminácie.
Vysvetlivky: 1 – vrt s anódou; 2 – vrt s katódou; 3 – prúdenie kontaminovaných iónov; 4 – premiestnenie kontaminantu; 5 – zemina.

Trvanie čistenia a účinnosť

Približnú časovú náročnosť procesu elektrokinetickej dekontaminácie pri známom usporiadaní systému je možné odhadnúť na základe Faradayovho zákona pre množstvo prvku vylúčeného na elektróde a podľa vzťahu pre elektroosmotický tok. Molárne množstvo prvku, ktoré by sa za časovú jednotku vylúčilo na príslušnej elektróde, získame zo vzťahu:

$$m = (I \times t) / (n \times F),$$

kde:

- m – molárne množstvo prvku (mol),
- I – elektrický prúd (A),
- T – čas (s),
- F – Faradayova konštanta (96 500 C/val),
- n – náboj iónov.

Objemový tok vodného roztoku kontaminantu za jednotku času zo znečistenej zóny smerom k niektorej z elektród je možné zistiť zo vzorca (Oyander a Rivera, 2004):

$$q_e = k_e \times A \times E,$$

kde:

- q_e – elektroosmotický tok ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),
- k_e – koeficient elektroosmotickej priepustnosti ($\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$),
- A – veľkosť prietokovej plochy (m^2),
- E – intenzita elektrického poľa.

4.1.1.3.3. ROZVOLŇOVANIE HORNINOVÉHO PROSTREDIA

Princíp

Rozvolňovanie horninového prostredia je technológia, ktorej cieľom je zväčšenie a zvýšenie počtu trhlin, diskontinuít a puklín v horninovom prostredí antropogénnym zásahom. Táto technológia nie je priamou sanačnou metódou, ale používa sa na zvýšenie účinnosti iných sanačných technológií in situ, najmä vákuovej extrakcie (ventingu) a biosanačných metód, ale aj pri chemickej oxidácii a pri aplikácii nanočastíc (Watlington, 2005) pri sanácii environmentálnych záťaží. Princíp metódy spočíva v rozvolňovaní horninového prostredia zväčšením existujúcich puklín a trhlin alebo vytvorením nových, najmä v horizontálnom smere. Používa sa v horninovom prostredí s nízkym koeficientom priepustnosti, ktoré neumožňuje dostatočné prúdenie vzduchu alebo pohyb kvapaliny, ktoré sa požadujú pri rôznych biosanáciách alebo uplatňovaní fyzikálnych a chemických metód.

Použitelnosť

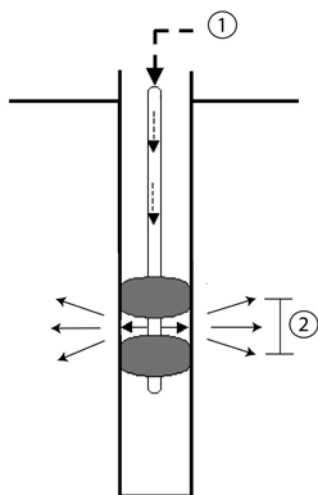
Metóda sa používa na miestach s nepriepustným horninovým prostredím. Používa sa najmä v jemnozrnných zeminách (íly a silty), premenených sedimentárnych horninách (napríklad bridlice) a v pevnom skalnom podloží. Technológia sa využíva najmä pri veľkom rozsahu znečisťujúcich látok bez špecifického určenia (FRTR, 2008). Týka sa to najmä horninového prostredia znečisteného anorganickými látkami (kovmi), ale aj chlórovanými uhľovodíkmi, prchavými organickými látkami, fenolmi, PCB, palivami, pesticídmi a ďalšími organickými znečisťujúcimi látkami. Metóda je menej vhodná pri znečistení rádionuklidmi. Dôležitý je podrobný prieskum geologických a hydrogeologických podmienok znečisteného horninového prostredia na stanovenie priepustnosti a diskontinuít horninového prostredia (Alfaro a Wong, 2001).

Základná charakteristika

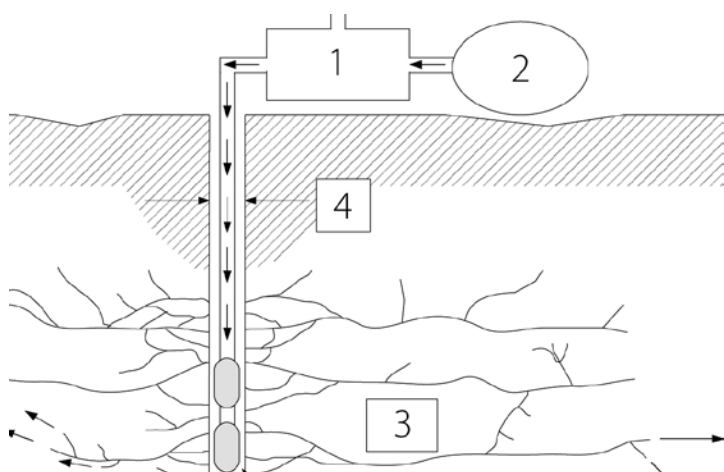
Metódy rozvolňovania hornín (Fuentes et al., 2002):

- **Pneumatické rozvolňovanie.** – V znečistenom území sa zhotovia vrtané studne. Do malej časti horninového prostredia, obvyčajne s priemerom 0,6 m, sa v krátkych intervaloch (asi 20 sekúnd) vhaňa stlačený vzduch. V okolí každej studne takýmto spôsobom vznikne porušenie s malým priemerom. Schéma metódy je uvedená na obr. 4.1.8.

- **Rozvolňovanie trhacími prácami** (torpédovanie). – Používa sa na miestach s puklinovo priepustným horninovým prostredím. Na znečistenom území sa urobia vrty, ktoré sa naplnia výbušninami, a ich detonácia/výbuch spôsobí vznik nových puklín/diskontinuit.
- **Hydraulické rozvolňovanie.** – Ide o injektáž vody pod tlakom na zvýšenie priepustnosti zemin. Pukliny sa naplnia pórovitou suspenziou, ktorá sa skladá z piesku a polyméru. Piesok pomáha udržať pukliny otvorené. Tekutina sa vypumpuje/vyčerpá z puklín a zanecháva priepustné podpovrchové kanáliky. Schéma metódy je uvedená na obr. 4.1.9.



Obr. 4.1.8. Schéma pneumatického rozvolňovania horninového prostredia.
Vysvetlivky: 1 – injektovanie stlačeného vzduchu (vody); 2 – zóna rozvolňovaného horninového prostredia vzduchom (vodou) pod vysokým tlakom.



Obr. 4.1.9. Schéma hydraulického rozvolňovania horninového prostredia.
Vysvetlivky: 1 – prívod tlaku; 2 – zdroj stlačeného vzduchu; 3 – zóna rozvolňovaného horninového prostredia; 4 – rozvolňovací vrt.

Výhody a limitácie

Výhody použitia metódy je možné zhrnúť takto (Schuring, 2002):

- metóda je podporná a zvyšuje účinnosť iných sanačných metód,
- metóda je aplikovateľná pri širokom okruhu kontaminantov v nízko priepustných a nepriepustných jemnozrnných zeminách a uľahnutých hrubozrnných zeminách,
- používa sa v akomkoľvek prostredí so zeminami alebo skalnými horninami, ktoré sa dajú rozrušiť, najmä silty, íly, bridlice a skalné podložie,
- možnosť dosiahnutia znečistenia vo veľkej hĺbke v horninovom prostredí, kde by bolo nákladné alebo technologicky náročné použiť priamo sanačné metódy in situ (sprístupnia sa len tie časti horninového prostredia, v ktorých by bolo problematické aplikovať sanačné metódy),
- množstvo studní alebo vrtov potrebných na určitú sanačnú metódu sa môže pri aplikovaní tejto metódy znížiť a tým sa šetrí čas a náklady na sanáciu,
- znižuje sa heterogenita horninového prostredia.

Nevýhody/limitácie použitia metódy (US EPA, 1995e; Schuring, 2002):

- môžu sa vytvoriť nové cesty na nežiaduce úniky a šírenie znečisťujúcich látok,
- konečné umiestnenie nových trhlín a puklín nie je kontrolovateľné,
- metóda sa nedá použiť v oblastiach s vysokou seizmicitou,
- okolité stavby a zariadenia sa musia monitorovať a musí sa posúdiť ich stabilita.

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas potrebný na čistenie prostredníctvom rozrušovania štruktúry horninového prostredia závisí od charakteristiky horninového prostredia, rozsahu a hĺbky znečisteného územia, druhu a množstva kontaminantov a sanačnej metódy. Pred použitím metódy je potrebné uskutočniť laboratórne skúšky zemín a skalných hornín (stanoviť najmä koeficient filtrácie), terénny prieskum a odporúčajú sa aj pilotné skúšky rozrušovania. Čas potrebný na realizáciu samotnej metódy je veľmi krátky, od niekoľko dní do niekoľko mesiacov, obvyčajne menej ako 6 mesiacov (Fuentes et al., 2002). Efektivita a úspešnosť tejto sanačnej metódy sa hodnotí v závislosti od dosiahnutej zvýšenej priepustnosti horninového prostredia, ktorá sa môže zvýšiť rádovo v 10-násobkoch.

Celkové náklady ovplyvňuje charakter horninového prostredia, rozsah a hĺbka znečisteného územia. Hlavné náklady tvoria vrtné práce, náklady na zariadenie na vyvolanie tlaku a v prípade blízkosti budov a iných stavieb aj náklady na ich geotechnický monitoring (posúdenie ich stability). Dôležitá je aj koordinácia s následnou sanačnou metódou (Fuentes et al., 2002).

4.1.1.3.4. VYMÝVANIE

Princíp

Princíp metódy vymývania zemín je založený na extrakcii znečistenia z kontaminovaného horninového prostredia. Aplikáciou vymývacieho roztoku do horninového prostredia (injektážou alebo recirkuláciou) sa znečistenie uvoľňuje, mobilizuje a odčerpáva (obr. 4.1.10). Ak sú znečisťujúce látky dobre rozpustné vo vode, vymýva sa ošetrované prostredie vodou. Na zvýšenie účinnosti vymývania sa používajú najmä povrchovo aktívne látky (PAL) alebo rozličné kyseliny, zásady, alkoholy, rozpúšťadlá atď. (US EPA, 2001a).

Použitelnosť

Vymývanie zemín je rozvíjajúca sa technológia, ktorá má limitované použitie. Skôr ako sa metóda vymývania pôd vyberie ako najvhodnejšia metóda na čistenie kontaminácie, musia sa realizovať laboratórne pokusy a štúdie v podmienkach špecifických pre lokalitu a následne potvrdiť pokusmi priamo na študovanej lokalite.

Metóda sa dá použiť na miestach s dostatočnou homogenitou a priepustnosťou horninového prostredia. V opačnom prípade sa musí kombinovať s metódou rozrušovania hornín. Technológia sa používa najmä v prostredí kontaminovanom kovmi (Pb, Zn a Cu), rádio-nuklidmi, halogénovanými uhľovodíkmi, prchavými organickými látkami, fenolmi, PCB, palivami, pesticídmi atď. Odstraňovanie organických látok je zvyčajne lacnejšie ako odstraňovanie anorganických kontaminantov. Príprava vymývacieho roztoku na súčasné odstránenie niekoľkých druhov znečistenia je komplikovaná (US EPA, 2001a; NFEC, 2003; Matějů et al., 2006).

Základná charakteristika

Vymývanie horninového prostredia je špecifický proces, ktorý je ovplyvnený celým radom chemických a fyzikálnych charakteristík čistenej zeminy – priepustnosťou, štruktúrou, textúrou, porozitou, vlhkosťou, obsahom organického uhlíka, hodnotou pH, pufrácnou kapacitou, ako aj vlastnosťami látok znečisťujúcich prostredie. Vodné roztoky kyselín sa používajú napríklad na vymývanie kovov (roztoky HCl či HNO₃), vodné roztoky zásad na vymývanie fenolov a kovov, povrchovo aktívne látky na odstraňovanie ropného znečistenia. Aby sa dosiahlo lepšie využitie aplikovaných činidiel, roztok sa zachytáva a po prečistení recykluje. Vymývací roztok sa môže čerpať spolu s podzemnou vodou a čistiť na povrchu. Technológia sa môže použiť len v miestach s dostatočnou priepustnosťou a homogenitou prostredia. Dôležitá je dokonalá znalosť geologických a hydrogeologických podmienok prostredia, aby sa napríklad predišlo nežiaducemu rozptýleniu znečistenia (US EPA, 2001a; NFEC, 2003).

Technológia je využiteľná na čistenie pásma nasýtenia aj pásma prevzdušnenia. V mieste aplikácie je potrebné vybudovať systém vsakovania vymývacieho roztoku a jeho spätného odčerpávania. Čerpacie objekty sa môžu umiestniť vertikálne aj horizontálne. Systém je vybavený čerpadlami na vtláčanie vymývacieho roztoku a jeho spätné čerpanie. Odčerpaný vymývací roztok sa čistí vhodnou technológiou a prečistená voda (roztok) sa znovu používa na prípravu vymývacieho roztoku alebo sa odvádza mimo systému na konečné vyčistenie. Vymyté kontaminanty alebo ich roztoky sa prepravujú na ďalšie využitie alebo konečné zneškodnenie (Matějů et al., 2006). Vymytie zemín je možné kombinovať napríklad s biologickým dočistením zostatkovej kontaminácie. Uvoľňovanie sorpčných väzieb molekúl znečisťujúcich látok na pevné častice horninového prostredia vymytím povrchovo aktívnou látkou zvyšuje biologickú dostupnosť znečisťujúcich látok a podporuje účinnosť biologického rozkladu napríklad silne sa sorbujúcich znečisťujúcich látok (Dercová, 2004a).

Ovplyvnené podzemné vody a vymývacie roztoky obsahujúce kontaminanty môžu vyžadovať následné dočistenie až po dosiahnutie legislatívne stanovených, resp. sanačných limitov (Fuentes et al., 2002). V poslednom období sa robia pokusy s použitím biosurfaktantov (prírodné povrchovo aktívne látky produkované mikroorganizmami, ktoré nie sú toxické a sú biologicky rozložiteľné). Sú účinné pri odstraňovaní kontaminácie surovou ropou, ich použitie je však obmedzené vysokými nákladmi na ich získanie, výrobu a prípravu (Urum a Pekdemir, 2004).

Výhody a limitácie

Výhody aplikovania vymývania pôd je možné zhrnúť takto (US EPA, 2001a):

- aplikovateľnosť pri širokom okruhu kontaminantov,
- možnosť rýchleho a dostatočného čistenia kontaminantov (napr. kontaminanty, ktoré vznikajú pri náhodných únikoch),
- vzniknutý odpad (voda, roztok) zvyčajne nie je náročný na dodatočné čistenie,
- nie je potrebná predpríprava čistených zemín,
- efektívnosť aj pri čistení prchavých organických látok.

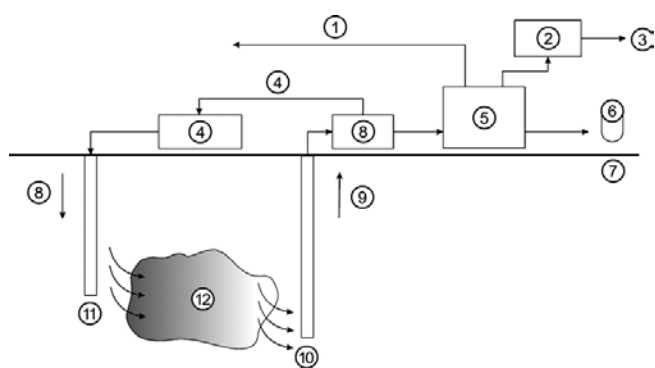
Nevýhody a limitácie vymývania pôd (Fuentes et al., 2002):

- aditíva pridávané do vymývacieho roztoku môžu zotrvať v horninovom prostredí to môže vyžadovať následný monitoring,
- použitie iba v prípade, ak môžeme pohyb roztoku kontrolovať a znovu ho zachytiť,
- použitie metódy v zeminách s nízkou priepustnosťou (s vyšším obsahom ílov) alebo heterogénnych zeminách (striedanie priepustných

- a nepriepustných vrstiev) je veľmi ťažké,
- heterogénne horninové prostredie môže spôsobiť zastavenie prúdenia roztokov, ich rozptýlenie, presmerovanie, resp. nevyčistenie nepriepustných polôh,
- náklady na povrchovú separáciu a čistenie zachytených roztokov môžu výrazne zvýšiť finančné nároky projektu,
- výber vhodného vymývacieho roztoku môže byť komplikovaný, ak sa v pôde nachádzajú rozličné kontaminanty.

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas potrebný na čistenie horninového prostredia prostredníctvom metódy vymývania závisí od charakteristiky kontaminovanej zeminy a samotných kontaminantov. Podľa doterajších skúseností je čas potrebný na realizáciu sanácie od niekoľko mesiacov do niekoľko rokov (Matějů et al., 2006).



Obr. 4.1.10. Schéma vymývania pôd v usporiadaní in situ. Vysvetlivky: 1 – ošetrovaná voda; 2 – čistenie unikajúcich plynov; 3 – čistené plyny; 4 – vymývacie roztok; 5 – odstraňovanie vymytých znečisťujúcich látok; 6 – koncentrované znečisťujúce látky; 7 – dodatočné čistenie alebo likvidácia; 8 – separácia; 9 – zmes vymývacieho roztoku a znečisťujúcich látok; 10 – čerpací vrt; 11 – injekčný vrt; 12 – znečistená zemina.

4.1.1.3.5. VÁKUOVÁ EXTRAKCIA (VENTING) A AERÁCIA (AIRSPARGING)

Princíp

Vákuová extrakcia (*venting, soil venting, soil vapour extraction – SVE*, riadené odsávanie pásma prevzdušnenia) je široko používaná sanačná technológia založená na odsávaní vzduchu z kontaminovanej zeminy alebo horninového materiálu. Modifikáciami ventingu sú technológie označované ako bioventing a aerácia (*airsparing*) (Kubal et al., 2002). Bioventing je samostatne spracovaný v kap. 4.1.1.2.1. Princíp aerácie spočíva vo vŕhaní vzduchu pod hladinu podzemnej vody, stripovaní kontaminantov pásma prevzdušnenia a ich následnom odvádzaní prostredníctvom odsávacích vrtov.

Použitelnosť

Venting je v súčasnosti bežná metóda aplikovaná komerčnými firmami. Technológia je vhodná na odstraňovanie prchavých a niektorých poloprchavých látok z pásma prevzdušnenia (Fuentes et al., 2002).

Ako základné kritériá hodnotenia použiteľnosti ventingu sa v odbornej literatúre uvádzajú minimálna hodnota Henryho konštanty a parciálny tlak pár kontaminantov. Henryho konštanty by mala byť vyššia ako $0,1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a parciálny tlak pár kontaminantov by mal byť vyšší ako 66 Pa pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Matějů et al., 2006).

Bioventingom je možné čistiť horninové prostredie znečistené kontaminantmi, ktoré biodegradujú v aeróbných podmienkach, napríklad palivá (častočne aj gazolín), nechlórované rozpúšťadlá, niektoré pesticídy, ochranné nátery dreva, prchavé zložky a ďalšie organické zlúčeniny.

Technika aerácie sa používa na odstraňovanie prchavých alebo poloprchavých kontaminantov z pásma nasýtenia a pásma prevzdušnenia.

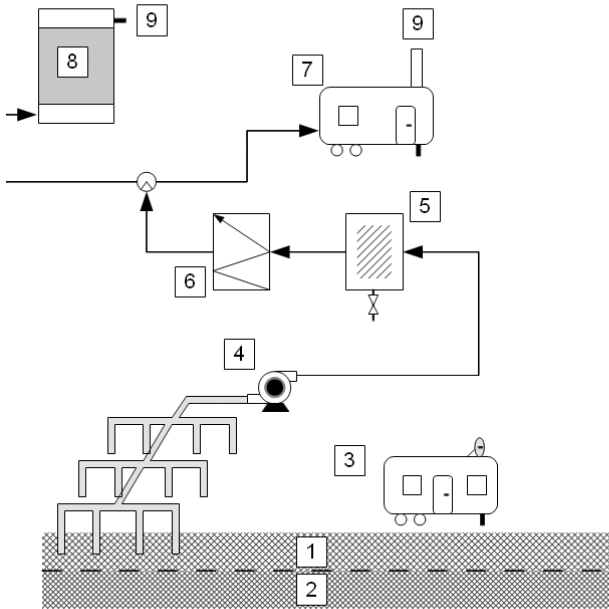
Základná charakteristika

Ak sa zemina (horninové prostredie) znečistí prchavým kontaminantom, kontaminant sa rozdelí medzi jednotlivé zložky zeminy – predpokladá sa distribúcia kontaminantu medzi plynnou (pôdny vzduch), kvapalnou (podzemná voda) a tuhú zložku zeminy. Za statických podmienok môžeme túto distribúciu pomerne presne opísať celým radom rovnovážnych parametrov. Najdôležitejšie z nich sú rozpustnosť vo vode, tlak nasýtených pár, Henryho konštanty a sorpcia na tuhých zložkách zeminy. Blízko k statickým podmienkam môže byť systém napríklad pred začiatkom sanácie. Ak statické podmienky zmeníme na dynamické (napr. odsávaním vzduchu z kontaminovanej zeminy), distribúcia kontaminantu sa bude postupne meniť reakciou na úbytok kontaminantu odvádzaného s odsávaným vzduchom. Konečným výsledkom odsávania vzduchu z kontaminovanej zeminy je postupné znižovanie koncentrácie kontaminantu v plynnej, kvapalnej aj tuhej zložke zeminy. Opis dynamických podmienok je výrazne zložitejší, hoci aj pri ňom sa vychádza z ľahko dostupných rovnovážnych parametrov.

Použitelnosť ventingu primárne závisí od charakteristik zeminy (priepustnosť vzduchu, porozita, textúra, vlhkosť, homogenita) a od vlastností kontaminantu (Henryho konštanty, tlak nasýtených pár, rozpustnosť vo vode, sorpcie a rozdeľovacie konštanty). Sanácia ventingom sa môže realizovať in situ alebo ex situ (Kubal et al., 2002).

Venting in situ (obr. 4.1.11) sa pri tejto sanačnej technike využíva najčastejšie. Na kontaminovanej lokalite sa vyhlíbi systém vertikálnych (menej často horizontálnych – pri plytkej kontaminácii) odsávacích vrtov. Z nich sa odčerpáva vzduch, viac alebo menej nasýtený kontaminujúcimi látkami. Odsatý vzduch sa na povrchu čistí tak, aby jeho následné vypúšťanie do atmosféry bolo v súlade s príslušnými limitmi. Bežnými spôsobmi čistenia na povrchu sú sorpcia na aktívnom uhlí (pri nízkom obsahu kontaminantov) a katalytické spaľovanie

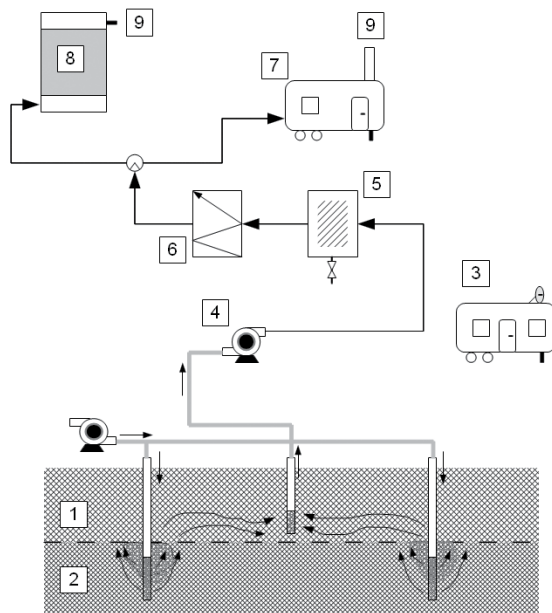
(pri vysokom obsahu kontaminantov). Vzduch odvádzaný z vrto v prichádza najprv do mechanického odlučovača vlhkosti, ktorého úlohou je ochrániť sorpčný materiál pred zvlhčením alebo zamedziť vstupu vlhkosti do spaľovacej komory. Za odlučovačom vlhkosti býva niekedy umiestnený tepelný výmenník. Jeho úlohou je zabrániť prevádzkovým problémom, ktoré by mohli vzniknúť pri nízkej teplote. Potom sa vzduch privádza do kolóny s aktívnym uhlím (prípadne iným sorbentom) alebo sa katalyticky spaľuje. V prípade aktívneho uhlia sa na výstupe z kolóny periodicky sleduje kvalita vyčisteného vzduchu a tým aj funkčnosť sorbentu. Základnou výhodou oproti sanácii ex situ je možnosť sanácie bez finančne náročného vyťaženia a transportu kontaminovaného materiálu. Základnou nevýhodou v porovnaní so sanáciou ex situ je podstatne horšia možnosť kontroly celého procesu a praktické vylúčenie prípadnej úpravy kontaminovaného materiálu na začiatku procesu (Kubal et al., 2002).



Obr. 4. 1.11. Technika ventingu in situ (Kubal et al., 2002).

Vysvetlivky: 1 – pásmo prevzdušnenia; 2 – pásmo nasýtenia;
3 – mobilná analytická stanica; 4 – kompresor; 5 – separátor vody;
6 – tepelný výmenník; 7 – mobilná spaľovacia jednotka; 8 – sorpčná jednotka;
9 – uvoľňovanie plynov do ovzdušia.

Pri aerácii je zvyčajný systém aplikačných vrto na vákuovú extrakciu (ventingových vrto) doplnený o určitý počet zatláčacích vrto (obr. 4.1.11). Spracovanie odvádzaného vzduchu na povrchu je potom rovnaké ako pri klasickom ventingu. Technika aerácie je vhodná v prípade lokalít, na ktorých je kontaminácia prchavými alebo poloprchavými látkami rozšírená v pásme prevzdušnenia aj pásme nasýtenia.



Obr. 4.1.12. Aerácia (airsparging) in situ (Kubal et al., 2002).

Vysvetlivky: 1 – pásmo prevzdušnenia; 2 – pásmo nasýtenia; 3 – mobilná analytická stanica; 4 – kompresor; 5 – separátor vody; 6 – tepelný výmenník; 7 – mobilná spaľovacia jednotka; 8 – sorpčná jednotka; 9 – uvoľňovanie plynov do ovzdušia.

Výhody a limitácie

Pri aplikácii ventingu sa využíva ľahko dostupné a jednoduché technické zariadenie. Metóda si vyžaduje minimálne zásahy do krajiny a finančné nároky zodpovedajú krátkemu času potrebnému na čistenie. Venting je možné ľahko kombinovať s inými postupmi a technológiami. Použitie metódy zvyčajne nevyžaduje dočistovanie čerpaného alebo samostatne unikajúceho vzduchu. Udržanie požadovaného slabého prúdenia vzduchu nevyžaduje vytváranie veľkého tlaku, ako je typické pre SVE. **Výhodou** aerácie je jeho aplikovateľnosť v pásme nasýtenia aj pásme prevzdušnenia.

Použitelnosť ventingu môže byť zásadne obmedzená alebo znížená napríklad v prípade (Kubal et al., 2002):

- nepriepustných zemín alebo zemín s vysokým obsahom vlhkosti (>50 %),
- zemín s vysoko premenlivou priepustnosťou,
- zemín s vysokým obsahom organického podielu alebo extrémne suchých zemín s vysokou sorpčnou kapacitou prchavých organických látok.

Medzi ďalšie **nevýhody** a obmedzenia ventingu patrí (Kubal et al., 2002):

- vysoká koncentrácia kontaminantov môže byť toxická pre mikroorganizmy (bioventing),
- nízka priepustnosť alebo vysoká vlhkosť pôdy môže znižovať účinnosť metódy,
- problémy využitia pri extrémne nízkom obsahu vody v pôde (bioventing),
- použiteľnosť iba pri čistení pásma prevzdušnenia (neplatí pre aeráciu),
- môže sa vyžadovať monitorovanie pôdnej vody a pôdy,
- nevhodnosť na miestach s hladinou podzemnej vody, ktorá je plytšia ako zhruba 1,5 m.

Trvanie čistenia a účinnosť

Základné faktory určujúce efektívnosť použitia ventingu pri sanácii environmentálnych záťaží, prípadne jeho modifikácií (Kubal et al., 2002):

- fyzikálno-chemické vlastnosti kontaminantu,
- priepustnosť vzduchu v znečistenej zemine alebo horninovom materiáli,
- teplota pôdneho vzduchu,
- vlhkosť zeminy,
- koncentrácia znečistenia,
- heterogenita/homogenita prostredia,
- prítomnosť puklín a priepustných zón,
- sorpčná kapacita zeminy,
- hladina podzemnej vody,
- správne rozmiestnenie vrtov.

Čas potrebný na sanáciu environmentálnej záťaže použitím uvedenej metódy je obvyčajne 1 až 3 roky. Vzhľadom na trvanie sanácie sa metóda zaraďuje medzi stredno- až dlhotrvajúce metódy (FRTR, 2008).

4.1.1.3.6. SOLIDIFIKÁCIA A STABILIZÁCIA

Princíp

Solidifikácia a stabilizácia (S/S) je termín, ktorý zahŕňa celý rad technológií a procesov, pri ktorých sa využívajú aditíva a spojivá na sanáciu kontaminovaných miest (Fuentes et al., 2002). Solidifikácia je fyzikálna premena a uzatvorenie kontaminovaného materiálu do monolitckej, mechanicky odolnej a obmedzene priepustnej štruktúry. Chemické vlastnosti škodlivín sa nemusia týmto procesom ovplyvniť. Pri solidifikácii ide o premenu sypkého alebo kvapalného odpadu na pevný materiál, pričom sa vytvárajú fyzikálne bariéry spomaľujúce alebo znemožňujúce transport toxických látok do prostredia. Stabilizácia je proces chemického viazania škodlivín do stabilnej a málo rozpustnej formy. Fyzikálne vlastnosti sanovaného materiálu tento proces nemusí ovplyvniť.

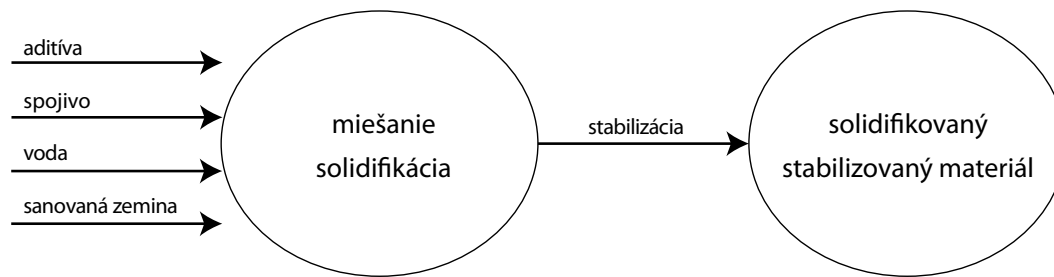
Použitelnosť

Solidifikácia a stabilizácia sa dajú použiť na odstraňovanie znečistenia zapríčineného anorganickými látkami (mnohé ťažké kovy, rádionuklidy) a vybranými organickými zlúčeninami nachádzajúcimi sa v zeminách. Obe metódy sa používajú in situ v prípade, ak prepravovanie kontaminovaného materiálu nie je možné. Metódy sú použiteľné na čistenie kontaminovaných pôd, kalových lagún alebo rozličných kontaminovaných sedimentov. Takýmto spôsobom je možné sanovať materiály kontaminované ťažkými kovmi (Hg, As, Pb, Zn, Cd, Cr), rozpustnými zlúčeninami (chloridy, sulfáty atď.), uhľovodíkmi, feroxyanidmi a ďalšími škodlivinami (Fuentes et al., 2002).

Viacere z techník sa komerčne využívajú, ďalšie sú v štádiu experimentov priamo na miestach kontaminácie. Vo vývoji sú nové zloženia používaných materiálov s cieľom odstraňovať organické znečistenie, napr. tzv. systém *Polyethylene Encapsulation of Radionuclides and Heavy Metals* (PERM) (Fuentes et al., 2002).

Základná charakteristika

Cieľom S/S je previesť znečisťujúce látky do chemicky a fyzikálne stabilnej formy, a tak ich izolovať od prostredia (obr. 4.1.13). Fyzikálno-chemická úprava stabilizáciou a solidifikáciou spočíva v prevedení na menej rozpustnú formu a vytvorení fyzikálnej bariéry znemožňujúcej alebo obmedzujúcej transport toxických látok do prostredia (Kafka a Čudová, 2001).



Obr. 4.1.13. Schéma využitia solidifikácie a stabilizácie.

Postup S/S spočíva v premiešavaní sanovaného materiálu so spojivom, prípadne s podpornými chemickými činidlami (aditívami). V praxi sa najčastejšie používajú hydraulické spojivá ako cement, popolček a troska. V špecifických situáciách sa doplnkovo používa vápenatý hydrát a výnimočne aj asfaltové spojivá. Používané materiály sú aj jemné kremičitany, vápenec, termoplastické spojivá, niektoré sorbenty (aktívne uhlie, íly, zeolity a silikáty) a voda v zodpovedajúcom pomere. Solidifikácia je najčastejšie založená na jednoduchom miešaní kontaminovanej pôdy s cementom alebo asfaltom (bitúmenom) na formu odolnej masy s nízkym stupňom vylúhovateľnosti. Výsledkom môže byť monolitická forma odpadu, granulovaný materiál, ílovitý materiál alebo rozličné formy roztokov. Stabilizácia najčastejšie zahŕňa chemické reakcie vedúce k väzbe kontaminantov na substrát, ktorý je menej mobilný a obsahuje kontaminanty. Táto technika sa môže využívať samostatne alebo v spojitosti s ostatnými sanačnými technológiami (FRTR, 2008).

K hlavným solidifikačným technológiám patria (Kafka a Čudová, 2001):

- cementácia – miešanie s cementom pri normálnej teplote (nízka cena, veľký objem),
- bitumenácia – miešanie s asfaltovými typmi spojív pri zvýšenej teplote (kvalitnejší produkt, ale zvýšené nebezpečenstvo požiaru – kaly, kvapalné koncentráty),
- vitrifikácia – tavenie s látkami tvoriacimi sklo pri vysokej teplote (znižuje sa objem odpadu, výsledné sklo je vysoko inertné a dá sa využiť v stavebníctve, v odpade môže byť vysoká koncentrácia toxických látok, popolčeka),
- fixácia do vhodných materiálov – cieľom je zníženie vylúhovateľnosti pred trvalým uskladnením odpadu.

Pri solidifikácii sa využívajú anorganické aj organické spojivá, prípadne ich kombinácie. Anorganické spojivá sa delia na hydraulické a nehydraulické. Ich výhoda spočíva v nízkej cene materiálu, aplikovateľnosti na rozličné druhy odpadu a v jednoduchosti použitej technológie. K nevýhodám patrí pomerne vysoký obsah nečistôt (napr. nadlimitný obsah chrómu v prípade cementu) alebo celkový nárast objemu odpadu. Do skupiny hydraulických spojív, ktoré po zmiešaní s vodou samovoľne tuhnú na vzduchu aj pod vodou, patria látky na báze cementu (portlandské, troskové a troskovo-portlandské cementy). Pevná matrica vzniká po prídavku vody v dôsledku hydratácie kremičitanov cementu. V niektorých prípadoch je potrebná voľná voda prítomná v samotnom odpade. Za ďalšie hydraulické spojivá sa považujú popolčky zo spaľovni Zn, Cd, Hg, Pb a As, metalurgický odpad s obsahom Pb, As a Sb, resp. popolčky z procesu galvanického pokovovania (Kafka a Punčochářová, 2001a). K najčastejšie používaným nehydraulickým spojivám tuhúcim na vzduchu karbonizáciou vzdušným oxidom uhličitým patrí biele vápno a vápený hydrát. K anorganickým spojivám patria tvoriace sklo (hydrokremičitany a hydrohliníto-kremičitany vápenaté), prídavok Na_2S alebo FeS (odpad s obsahom Hg, zeminy kontaminované ťažkými kovmi). Organické spojivá sa uplatňujú najmä pri solidifikácii rádioaktívneho odpadu alebo určitých typov organického odpadu, ktoré nie je možné zneškodniť termicky. Do tejto skupiny patria napr. bitúmenové živice, polyestery alebo epoxidové živice. Výhodou ich použitia je napr. vysoká hydrolytická stabilita pripraveného solidifikátu alebo jeho odolnosť proti biodegradácii (Kafka a Punčochářová, 2001a). V praxi sa často využíva kombinácia rôznych spojív (cement + vápno, kremičitý prach atď.).

Na zlepšenie vlastností solidifikátov sa k anorganickým spojivám pridávajú rôzne aditíva, ktoré prispievajú k fyzikálno-chemickým interakciám v pevnej fáze. Ich výsledkom je tvorba stabilného celku odolnejšieho proti vplyvom životného prostredia. Ako aditíva sa používajú napr. hlinky na sorpciu kvapalných a špecificky viazaných aniónov alebo kationov, rozpustné kremičitany na stabilizáciu portlandského cementu, aktívne uhlie ako sorbent organických látok alebo hydroxid hlinitý. Podľa toho je možné využiť ako aditívum aj popolček, ktorý vzniká vo veľkom objeme ako nebezpečný odpad pri spaľovaní hnedého uhlia v elektrárňach (Kafka a Punčochářová, 2001).

Výhody a limitácie

Výhodou S/S sú relatívne nízke náklady na čistenie zemín kontaminovaných anorganickými znečisťujúcimi látkami. Metóda je zvyčajne veľmi jednoducho aplikovateľná.

Hlavné **nevýhody a limitácie** S/S je možné zhrnúť takto (Kafka a Čudová, 2001):

- znečisťujúce látky nie sú odstránené z prostredia, nestávajú sa menej toxickými, iba sa rapídne znižuje ich mobilita,
- objem vzniknutého materiálu môže byť väčší ako pôvodný objem znečistenej pôdy (ak sa aplikuje solidifikácia),
- vzniknutý materiál by sa mal stále kontrolovať ako nebezpečný odpad,
- dlhodobé pôsobenie prírodných podmienok môže meniť stabilitu vzniknutého materiálu,
- pri použití stabilizácie je potrebná štúdia účinnosti, ktorá stanoví aplikovateľnosť metódy,
- použitie metódy môže limitovať hĺbka kontaminácie,
- vysoký obsah vody, ílov a organickej hmoty môže obmedziť možnosti procesu miešania,
- organické znečisťujúce látky sa vo všeobecnosti nedajú imobilizovať.

Trvanie čistenia a účinnosť

Sanácie solidifikáciou a stabilizáciou in situ sú relatívne rýchle metódy. Priemerný čas závisí od trvania priebehu chemických reakcií a času tuhnutia spojív. Pohybuje sa od niekoľko dní do niekoľko týždňov (Matějů et al., 2006).

4.1.1.3.7. TERMICKY PODPOROVANÉ ODPAROVANIE – METÓDA TEPELNEJ EXTRAKCIE PÁR

Princíp

Termicky podporované odparovanie v zeminách je technológia, pri ktorej sa na zvýšenie prchavosti, resp. semiprchavosti kontaminantov využíva elektrická rezistencia, elektromagnetické pole, optické vlákna, rádiové frekvencie alebo injektáž horúceho vzduchu/pary na zvýšenie prchavosti a mobility znečisťujúcich látok. Na zlepšenie účinnosti je možné použiť kombináciu zahrievania zeminy a procesu podpory odparovania zeminy (Van Deuren et al., 2002).

Použitelnosť

Technológia sa používa na čistenie jemnozrnných zemín znečistených poloprchavými a prchavými organickými látkami (najmä palivami a pesticídmi). Metóda má vysokú úspešnosť pri sanačných projektoch realizovaných v zeminách s vysokou vlhkosťou, ktorá je jedným z limitujúcich faktorov použitia štandardnej metódy extrakcie pár, ventingu. Podmienky v horninovom prostredí po skončení aplikácie metódy sú veľmi vhodné na biodegradáciu zvyškových znečisťujúcich látok (Van Deuren et al., 2002). Unikajúce pary sa musia zachytávať a čistiť pomocou rôznych technológií. Použitie tejto metódy môže spôsobovať zmeny v chemickom zložení a štruktúre zemín a rozmiestnení vody v zemine.

Základná charakteristika

Metódy termicky podporovaného odparovania:

Odporové zahrievanie. – Využíva sa pri ňom elektrický prúd prechádzajúci zeminou medzi elektródami. Elektrický prúd zahrieva prostredie a v dôsledku toho voda a kontaminanty prechádzajú do plynnej fázy, ktorá sa následne vákuovo odsáva. Typická zostava systému sa skladá z troch elektród, ktoré sú umiestnené v špecifickej hĺbke, najčastejšie v tvare trojuholníka. Do elektród sa zavedie elektrická energia. Tým sa začne zahrievanie zemín a zníži sa ich vlhkosť. Elektrická vodivosť sa môže zvyšovať pridávaním vody medzi elektródy. Môže sa použiť aj systém so šiestimi elektródami. Použitie metódy odporového zahrievania so šiestimi elektródami umožňuje odstraňovanie kontaminantov ťažších ako voda. Elektródy sú rozmiestnené v tvare pravidelného šesťuholníka s priemerom okolo 20 m. Horninové prostredie sa zahrieva najčastejšie na teplotu medzi 30 – 40 °C, výnimočne až do 100 °C.

Zahrievanie rádiovými vlnami (*radio-frequency heating* – RFH). – Je to metóda in situ, pri ktorej sa používa elektromagnetická energia na zahrievanie zeminy a extrakciu pôdneho vzduchu. Zemina sa zahrieva použitím celého radu vertikálnych elektród zapustených do zeminy (alebo do horninového prostredia) na teplotu vyššiu ako 300 °C. Zvyšuje sa tým prchavosť a mobilita kontaminantov (pretože sa znižuje ich viskozita) a zvyšuje sa aj priepustnosť zemín. Použitie tejto metódy môže spôsobovať zmeny v chemickom zložení a štruktúre zemín a rozmiestnení vody v zemine (Van Deuren et al., 2002).

Z ďalších možností zahrievania zeminy je možné uviesť (Fuentes et al., 2002):

- **Vstrekovanie vodnej pary.** – Pôda sa zahrieva vháňaním vodnej pary cez vrty a následným aplikovaním vákuového odsávania unikajúcich plynov (obr. 4.1.14).
- **Zatláčanie horúceho vzduchu.** – Pri aplikácii tejto metódy sa do podzemia vháňa cez vrty vzduch ohriaty na 150 – 400 °C. Horúci vzduch spôsobuje uvoľňovanie prchavých kontaminantov, ktoré následne z pôdy unikajú vo forme plynov. Plyn je potrebné následne zachytávať, prípadne vákuovo odsávať a čistiť.
- **Konduktívne zahrievanie.** – Pôda sa ohrieva prostredníctvom zapustených ohrievacích telies vo vrtoch, do ktorých sa privádza teplo z vyhrievacieho telesa na povrchu. Pôda sa zahrieva na teplotu do 150 °C.
- **Termická desorpcia.** – Na ohrievanie pôd sa používa kobercové rozmiestnenie vyhrievacích telies v určitej hĺbke. Na privádzanie tepla sa využívajú vyhrievacie vrty, ktoré sa môžu kombinovať a zároveň slúžiť aj ako odsávacie vrty na vznikajúce plynne splodiny. Technológia je podobná konduktívnemu zahrievaniu, ale využíva sa pri nej vyššia teplota (od zhruba 350 °C). Teplota v blízkosti vyhrievacích telies môže dosahovať aj viac ako 800 °C. Metóda má veľké priestorové a technické obmedzenia a je veľmi energeticky náročná.

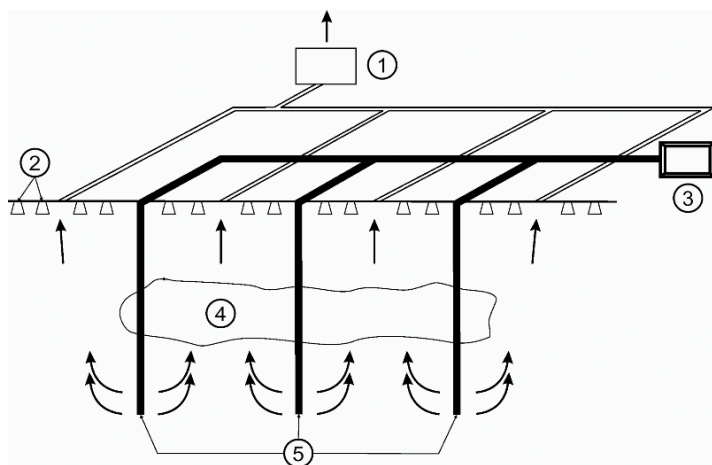
Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** tepelnej podpory (podľa www.cpeo.org):

- finančná akceptovateľnosť,
- použiteľnosť v prípade rôznych znečisťujúcich látok,
- všetky kontaminanty sa v priebehu realizácie celej sanácie vákuovo odsávajú a možnosť ich úniku je výrazne znížená.

Hlavné **nevýhody a limitácie** tepelnej podpory:

- veľká závislosť od špecifických podmienok kontaminovaného média,
- nekontrolované úniky vzduchu pri aplikovaní v pôdach s veľmi variabilnou priepustnosťou,
- nevyhnutné použitie čistiaceho systému unikajúcich plynov z kontaminovaných priestorov,
- injektáž horúceho vzduchu má obmedzenie pre nízku tepelnú kapacitu vzduchu,
- energetická náročnosť pri odsávaní a zahrievaní zemín s vysokou hustotou alebo vlhkosťou (znížená priepustnosť pre vzduch),
- potenciálne riziko explózie pri vysokej koncentrácii niektorých kontaminantov v odsávacom systéme,
- odporúčané použitie bariér na ochranu pracovníkov pred zasiahnutím vysokým napätím,
- riziko prítomnosti (zakopaných, pochovaných) kovových objektov pod povrchom (pred inštaláciou systému by sa mal realizovať prieskum a ich vyhľadanie).



Obr. 4.1.14. Schéma tepelnej podpory vstrekaním horúceho vzduchu/pary (Fuentes et al., 2002).

Vysvetlivky: 1 – zberač plynov; 2 – kanáliky na zber plynov; 3 – kompresor; 4 – znečistená zóna; 5 – injektážne vrty s horúcim vzduchom.

Trvanie čistenia a účinnosť

Trvanie aplikácie tepelnej podpory závisí od veľkosti znečisteného územia a času potrebného na čistenie unikajúcich plynov. Môže sa pohybovať od niekoľko týždňov až do niekoľko rokov aj v závislosti od druhu a koncentrácie kontaminantov (Van Deuren et al., 2002).

Základné faktory vplyvajúce na finančnú náročnosť metód tepelnej podpory:

- charakteristika horninového prostredia (typ zeme) vrátane priepustnosti zeme (aplikácia v zeminách s nižšou priepustnosťou je menej nákladná, pretože uniká menej plynov, ktoré je potrebné čistiť),
- hĺbka uloženia a hrúbka kontaminovanej polohy (odstraňovanie hlbšie uložené kontaminácie je nákladnejšie).

4.1.1.3.8. ZAKRYTIE, PREKRYTIE, REKULTIVÁCIA

Princíp

Zakrytie je pasívna sanačná metóda, ktorá čiastočne izoluje environmentálnu záťaž. Moderné metódy zakrytia sú navrhnuté a konštruované tak, aby minimalizovali alebo eliminovali únik kontaminantov do okolitého prostredia. Systém povrchového zakrytia environmentálnej záťaže môže zahŕňať jednu alebo viac vrstiev – samotný kontaminovaný materiál, tesniacu vrstvu a zakrývajúcu vrstvu. V praxi by mal systém zahŕňať aj kontrolné meracie prístroje pritekajúcich a otekajúcich vôd, bezpečnostný systém na zníženie rizika alebo elimináciu vplyvu nepovolaných osôb či monitorovaciu sieť podzemných vôd (Randalla a Chattopadhyayb, 2004).

Použitelnosť

Zakrytie sa vo všeobecnosti používa pri sanácii zemín kontaminovaných zmesou kontaminantov. Môže byť dočasné (používa sa na minimalizáciu vyplavovania kontaminantov) alebo permanentné (zvyčajne sa využíva najmä na minimalizáciu nákladov, pokiaľ nie je možné použiť žiadnu inú metódu čistenia kontaminácie) (Fuentes et al., 2002). Výlučne zakrytie je možné použiť iba pri malých znečisteniach a v podmienkach, kde je preukázaná nemožnosť úniku znečistenia do strán alebo smerom k hladine podzemnej vody (kontaminácia musí byť v dostatočnej výške nad hladinou podzemnej vody). Zakrytie sa často kombinuje s inými metódami, napríklad s uzavretím alebo inkapsuláciou, prípadne s predchádzajúcim upravením materiálu pomocou stabilizácie a solidifikácie. Zakrytie je metóda, ktorá je celosvetovo komerčne dostupná a používaná. Alternatívne variantné metódy pre rôzne klimatické podmienky sa priebežne testujú priamo v teréne.

Základná charakteristika

Zakrytie sa používa na redukciu alebo úplnú elimináciu migrácie kontaminantov minimalizáciou vonkajších vplyvov na odpad. Nepriepustná vrstva sa inštaluje na povrch kontaminovanej plochy tak, aby ju efektívne izolovala a zamedzila ďalšiemu kontaktu s okolitým prostredím. Vrstva môže byť z cementu, asfaltu, môže sa použiť viacvrstvový membránovo-bariérový systém alebo geosyntetiká. Metóda zakrytia sa môže použiť v rôznych variantoch, od jednovrstvových systémov pôdy s rastlinami až po niekoľkovrstvový komplexný systém pôdy a geosyntetických materiálov. Vo všeobecnosti sa menej komplexný systém používa v suchších a komplexnejšie systémy vo vlhkejších klimatických podmienkach (Fuentes et al., 2002).

Pri zakrytí sa na prvú vyrovnávaciu vrstvu dáva drenážna bariéra na zabránenie únikom plynov a pár, tesniaca vrstva z geomembrány alebo minerálneho tesnenia (prípadne ich kombinácia), vonkajšia drenážna vrstva a konečná, rekultivačná vrstva alebo krycia konštrukcia. Hrúbka zakrytia dosiahne v jednoduchom prípade niekoľko decimetrov, zvyčajne však meter a viac.

Materiály používané na prekrytie kontaminovanej plochy zahŕňajú nízko aj vysoko priepustné zeminu a nízko priepustné geosyntetické produkty. Zeminu používané ako nepriepustný tesniaci materiál sú jemnozrnné zeminu s vysokým podielom ílov, ktoré sa zhutňujú. Koefficient priepustnosti týchto zemín je väčší ako $1 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Nízko priepustné materiály odvádzajú vodu a zabraňujú jej prenikaniu do kontaminovaného prostredia. Vysoko priepustné materiály zadržávajú vodu, ak prenikne pod pokrývajúcu vrstvu. Ďalšie materiály sa môžu použiť na zvýšenie stability. Používajú sa aj rozličné polyméry ako PVC, polyester rôznej hrúbky, CSPE-R (vystužený polyetylén), polypropylén a interpolymérové etylény. Usporiadanie vrstiev pri prekrytí sa mení v závislosti od jeho funkcie a miesta použitia. Napríklad zhutnené ílovité vrstvy sú efektívne, ak je na mieste realizácie stále aspoň určitá vlhkosť, pretože pri úplnom vysušení sa zmršťujú. Dočasné prekrytie sa môže použiť pred finálnym riešením a výberom vhodnej metódy sanácie kontaminovanej zeme, aby sa minimalizoval vznik kontaminovaných výluhov. Schéma technológie zakrytia je uvedená na obr. 4.1.15.

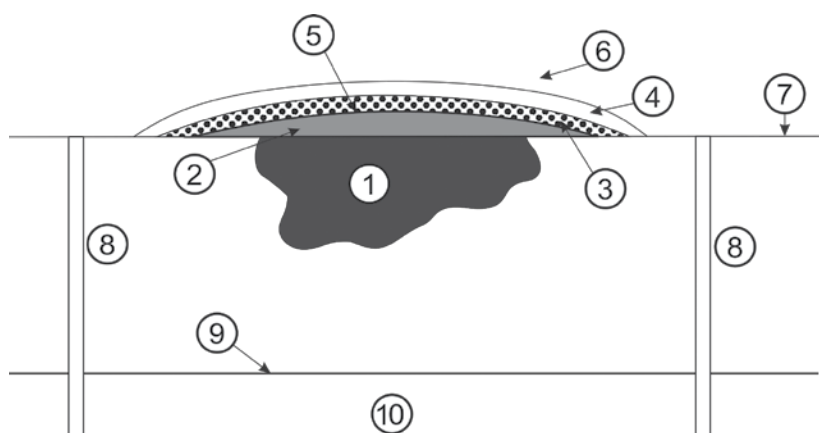
Výhody a limitácie

Výhody uvedených technológií:

- finančná nenáročnosť a rýchla použiteľnosť na izoláciu nebezpečných lokalít,
- jednoduchosť prípravy návrhu zakrytia, inštalácie na existujúci povrch a na prípadné odstránenie v budúcnosti.

Nevýhody a obmedzenia použitia uvedených technológií je možné zhrnúť takto:

- vyžaduje sa neustály monitoring miesta realizácie zakrytia a jeho negatívne výsledky môžu zabrániť potenciálnemu využitiu územia v budúcnosti,
- prípadné výluhy sa musia dočistiť,
- zakrytím sa neznižuje toxicita, mobilita ani množstvo kontaminovanej zeminy (odpadu), iba sa udržuje migrácia kontaminantov pod kontrolou (podobne ani pri uzavretí a inkapsulácii sa neznižuje toxicita ani množstvo kontaminantov),
- pokiaľ je použité iba zakrytie, nie je možné zamedziť horizontálnemu prúdeniu podzemných vôd cez kontaminovanú zónu,
- prekrývajúce vrstvy sa môžu poškodiť zvetrávaním,
- udržanie dostatočnej vlhkosti prekrývajúcej vrstvy (ak je to potrebné) môže byť zložité v meniacich sa klimatických podmienkach,
- rastliny sa musia odstraňovať z miesta realizácie sanácie takým spôsobom, aby nespôsobili narušenie prekrývajúcich vrstiev.



Obr. 4.1.15. Schéma technológie zakrytia (US EPA, 2001b).
Vysvetlivky: 1 – znečistená zemina; 2 – piesok; 3 – štrk;
4 – povrchová zemina; 5 – geomembrána; 6 – tráva;
7 – povrch terénu; 8 – monitorovací vrt; 9 – hladina podzemnej vody; 10 – nasýtená zóna.

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas realizácie metódy je obmedzený na trvanie samotnej technickej realizácie prekrytia environmentálnej záťaže, teda zhotovenia príslušných vrstiev (obr. 4.1.15). V závislosti od veľkosti kontaminovaného územia, geologických a morfológických podmienok a náročnosti technického riešenia sa technická realizácia môže pohybovať od niekoľko týždňov až do niekoľko mesiacov.

Zakrytie je najmenej účinná metóda pasívnej ochrany pred šírením znečistenia do okolia a závisí od podložia environmentálnej záťaže. Ak je podložie nepriepustné, je izolácia znečistenia účinnejšia ako v prípade priepustného podložia (v prípade priepustného podložia je vhodnejšie aplikovať uzavretie environmentálnej záťaže). V praxi však v niektorých prípadoch pri nedostatočnom preskúmaní geologických pomerov oblasti (výskyt priepustnejších polôh v podloží) nastal únik znečistenia do podzemnej vody.

4.1.1.3.9. PODZEMNÉ TESNIACE STENY

Princíp

Podzemné tesniace steny sú geotechnické konštrukcie, ktoré sa používajú na pasívnu sanáciu znečistených území v jemnozrnných zeminách, nachádzajúcich sa v blízkosti otvorených vodných plôch alebo v oblastiach s vysokou hladinou podzemnej vody. Podzemné tesniace steny nemajú statickú funkciu. Sú konštruované ako vertikálna nepriepustná bariéra na obmedzenie alebo úplné zastavenie prúdenia podzemnej vody. Tieto steny sa zhotovujú z nepriepustných materiálov ako cementové materiály, ílové suspenzie alebo plastové tesniace steny (napríklad z HDPE fóliových pásov, navzájom spojených zámkou). Umiestnenie bariér, ich hrúbka a zloženie sú špecifické pre jednotlivé geologické podmienky a počas procesu zhotovovania sa môžu prispôbovať individuálnym potrebám. Konštrukcie sa zhotovujú priamo v kontaminovanej zemine s cieľom zabrániť prenikaniu kontaminantov do vodných zdrojov v blízkosti alebo zabrániť šíreniu znečistenia z miesta kontaminácie (obr. 4.1.16).

Použiteľnosť

Technológia sa môže použiť v akýchkoľvek zeminách, ak hrozí riziko disperzie kontaminantov do neznečistenej zeminy. V mnohých projektoch na sanáciu environmentálnych záťaží podzemné steny izolujú znečisťujúce látky na dlhý čas a poskytujú tak finančne efektívne riešenie.

Podzemné tesniace steny sú komerčne dostupná, využívaná a veľmi efektívna metóda na izoláciu nebezpečného odpadu a na zabránenie migrácie kontaminantov. Používajú sa už niekoľko desaťročí v stavebníctve, napr. pri výstavbe hrádz, ako aj pri sanáciách environmentálnych záťaží, pretože v mnohých prípadoch predstavujú dlhodobé riešenie na ich kontrolu.

Základná charakteristika

Pri podzemných stenách s tesniacou funkciou zostáva trvalou výplňou ílová bentonitová suspenzia, samotvrdnúca suspenzia podľa STN EN 1538 alebo betón. Dodávatelia technológie majú väčšinou špeciálne typy a technológie tesniacich podzemných stien. V tom prípade sa musí vypracovať a schváliť technologický predpis, spĺňajúci požiadavky projektovej dokumentácie stavby. Norma STN EN 1538: 2002 obsahuje požiadavky na zhotovenie týchto podzemných tesniacich stien:

- steny zo suspenzie,
- steny z plastického betónu.

Ryhy sa hĺbia drapákmi, dlátami alebo frézami. Posledná časť ryhy sa hĺbi tak, aby sa čo najmenej porušila a nakyprila zemina pod päťou ryhy a aby jej dno bolo vodorovné. Pri dosiahnutí skalného alebo nepriepustného podložia sa pokračuje do hĺbky určenej v projektovej dokumentácii tak, aby sa vytvorilo dostatočné zapustenie. Bentonitová suspenzia zabezpečuje stabilitu stien a dna ryhy kombinovaným účinkom hydrostatického tlaku a elektrochemických vplyvov. Suspenzia sa vyrába z vody, natrifikovaného bentonitického ílu a prísad. Receptúru navrhuje laboratórium zhotovovateľa podľa vlastností použitého materiálu. Samotvrdnúca suspenzia zabezpečuje pri metóde budovania podzemných stien vždy dve funkcie:

- funkciu paženia (počas hĺbenia ryhy),
- funkciu výplne (po zatvrdnutí).

Preto aj návrh a posudzovanie kvality samotvrdnúcej suspenzie musí vyhovovať kritériám súčasne pre obidve funkcie. Zloženie a kvalitatívne parametre samotvrdnúcej suspenzie určuje zhotovovateľ podľa predpokladaného postupu hĺbenia ryhy, resp. osadzovania prefabrikátov a podľa fyzikálno-mechanických vlastností výplne (materiálu, z ktorého sa vytvorí podzemná stena) požadovaných v dokumentácii v závislosti od účelu a funkcie podzemnej steny.

Počas hĺbenia je nutné meraním preukázať hodnoty pevnosti v šmyku a objemovej hmotnosti bentonitovej suspenzie potrebnej na stabilitu ryhy.

Pri inštalácii podzemných tesniacich stien sa postupuje po obvoде kontaminovanej plochy, pokiaľ nie sú inštalované všetky časti (obr. 4.1.17).

Výhody a limitácie

Výhody tesniacich bariér:

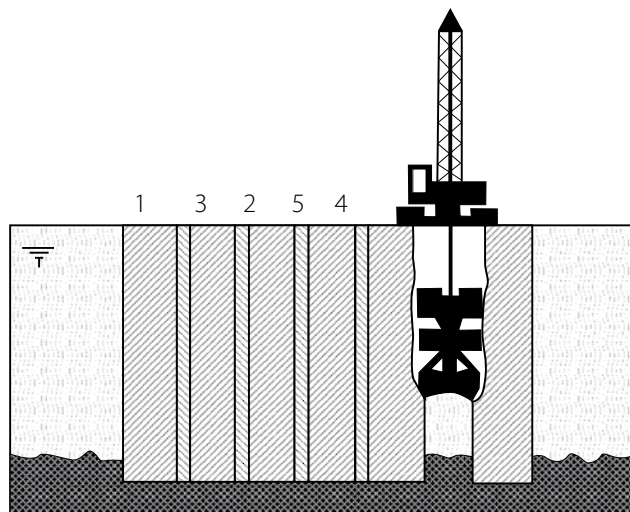
- nevyžadujú žiadnu následnú energetickú podporu,
- v kombinácii s inými metódami sanácie zemín môžu zvýšiť úspešnosť sanácie,
- nízke náklady na čistenie kontaminovaných vôd (pretože sa obmedzuje ich prúdenie),
- aplikovateľnosť aj pri veľkom hĺbkovom dosahu kontaminácie,
- relatívne rýchla inštalácia.

Nevýhody a limitácie technológie je možné zhrnúť takto:

- znečistená zemina sa priamo nečistí, ale výrazne sa redukuje migrácia kontaminantov do podzemnej vody,
- konštrukcia stien vyžaduje použitie ťažkých mechanizmov a vyžaduje vyťaženie zeminy na mieste následného vytvorenia stien,
- niektoré chemikálie a fyzikálno-chemické procesy môžu poškodiť kompaktnosť stien a spôsobiť porušenie ich nepriepustnosti.



Obr. 4.1.16. Realizácia tesniacej plastovej steny Geolock do hĺbky 10 m (foto: Cofra – Chemia, s. r. o.).



Obr. 4.1.17. Proces inštalácie podzemnej tesniacej steny.

Trvanie čistenia a účinnosť

Pri metóde podzemných tesniacich stien nejde o čistenie kontaminovaného horninového prostredia, ale o zamedzenie vplyvu na okolité prostredie a čo najväčšie obmedzenie podmienok na šírenie kontaminácie do prostredia. Čas realizácie je obmedzený na samotnú technickú realizáciu. V závislosti od veľkosti kontaminovanej zóny, morfológických podmienok a technickej náročnosti samotného projektu sa môže pohybovať od niekoľko týždňov až do niekoľko mesiacov.

4.1.1.3.10. UZAVRETIE TESNIACIMI STENAMI A INKAPSULÁCIA

Princíp

Metóda uzavretia (geokontajntment) je doplnenie vrchného, povrchového zakrytia (prekrytia) v spoločnom systéme o bočné vertikálne bariéry, ktorými sú vo všeobecnosti tesniace steny, pričom sa využíva aj prirodzená spodná bariéra – horninové podložie (Rumer a Ryan, 1995). V spodnej časti sú vertikálne bariéry vsadené do nepriepustného podložia a vo vrchnej časti sú prepojené so zakrytím kontaminovanej plochy. Vnútri systému sú umiestnené monitorovacie vrty, používané často aj na reguláciu hladiny podzemnej vody.

Inkapsulácia predstavuje vytvorenie umelého súvislého obalu ochrannej bariéry – inžinierskej konštrukcie – okolo oblasti znečistenia v prirodzenom prostredí pomocou geotechnických konštrukcií (Petro et al., 2008). Metóda sa realizuje technológiami zhotovovania špeciálnych geotechnických konštrukcií a špeciálneho zakladania stavieb – injektážou z vrto, prúdovou injektážou a pod. (Vaníček, 2002). Špeciálne geotechnické konštrukcie sa navrhujú v súlade s Eurokódom 7 (STN EN 1997-1, 2005) a zhotovujú sa podľa príslušných európskych noriem. Od uzavretia sa inkapsulácia líši tým, že sa nevyžaduje nepriepustné podložie ako jedna zo systému bariér na izoláciu znečistenia a zabránenie jeho šíreniu do ktorejkoľvek zložky životného prostredia.

Použitelnosť

Uzavretie sa využíva pri uzatváraní menších ložísk znečistenia, prípadne pri rozsiahlych ložiskách znečistenia, ak je celková sanácia drahou alternatívou. Používa sa napríklad pri sanácii (rekultivácii) skládok odpadu.

Inkapsulácia sa používa najmä pri hlboko uložených a ťažko prístupných ložiskách znečistenia (Matějů et al., 2006). Ak v prirodzenom prostredí absentuje nepriepustné podložie alebo je situované vo veľkej hĺbke, táto metóda nahrádza uzavretie.

Základná charakteristika

Inkapsulácia je primárne založená na solidifikačných procesoch vedúcich k redukcii potenciálneho vymývania kontaminantov z pôdy. Inkapsulačné technológie môžu predstavovať aj kombináciu fyzikálnych procesov (solidifikácia) a chemickej stabilizácie pomocou precipitácie, adsorpcie a ďalších interakcií. Nebezpečný materiál (odpad) sa môže inkapsulovať dvoma spôsobmi – mikroinkapsuláciou a makroinkapsuláciou. Mikroinkapsulácia predstavuje miešanie odpadu s chemickými látkami vedúcimi k precipitácii, resp. adsorpcii ešte pred použitím solidifikácie. Makroinkapsulácia predstavuje premiešanie odpadu so solidifikačným materiálom po stranách, spodnej a vrchnej časti celého bloku kontaminovaného materiálu a následnú solidifikáciu a uzavretie celého bloku. V niektorých prípadoch sa môžu tieto prístupy kombinovať (Randalla a Chattopadhyayb, 2004).

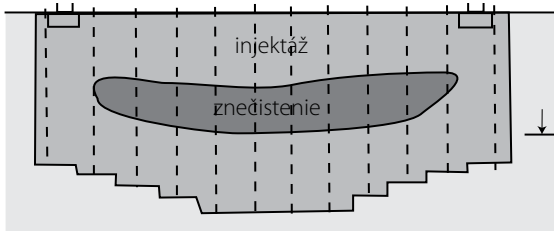
Poznáme mnoho druhov materiálov, ktoré sa používajú na inkapsuláciu nebezpečného odpadu. Najčastejšie používané materiály sú zhodné s materiálmi používanými pri solidifikácii a stabilizácii. Typické materiály používané na fixáciu kovov sú portlandský cement a popolček. Tieto materiály produkujú nepriepustný pevný odpad pri vysokom pH. Pomocou materiálov na báze cementu je problematické stabilizovať As a Cr^{VI+} pre vytváranie ich aniónov rozpustných pri vyššom pH. Cement nie je vhodný ani na stabilizáciu Hg, pretože Hg sa nesorbujú na ťažko rozpustné hydroxidy. Preto na ich inkapsuláciu je potrebné používať moderné, v súčasnosti ešte len testované solidifikačno-stabilizačné materiály ako sírne polyméry, chemicky viazanú fosfátovú keramiku a polyetylén (Randalla a Chattopadhyayb, 2004). Schéma technológie inkapsulácie je uvedená na obr. 4.1.18.

Výhody a limitácie

Výhody uvedených technológií (Fuentes et al., 2002):

- finančná nenáročnosť a rýchla použiteľnosť na izoláciu nebezpečných lokalít (najmä pri zakrytí),
- inkapsulácia sa môže použiť aj pri hlboko uložených a ťažko prístupných ložiskách kontaminácie,

- pri úspešnej inkapsulácii ide o úplne a relatívne rýchle odstránenie zdroja kontaminácie.
Nevýhody a limitácie uvedených technológií je možné zhrnúť takto:
- vyžaduje sa neustály monitoring miesta realizácie a jeho negatívne výsledky môžu zabrániť potenciálnemu využitiu územia v budúcnosti,
- neznižuje sa toxicita ani množstvo kontaminovanej zeminy (odpadu), iba sa udržuje znečistenie pod kontrolou,
- pri uzavretí môže byť problémom nedostatočná nepriepustnosť podložia (Fuentes et al., 2002),
- pri inkapsulácii sa môže znečistiť podlozie kontaminovaného materiálu pri vytváraní spodnej bariéry (Matějů et al., 2006),
- proces inkapsulácie je prakticky nevratný a prípadné odstránenie inkapsulovaného bloku v budúcnosti je finančne náročné.



Obr. 4.1.18. Schéma inkapsulácie ložiska znečistenia pomocou injektáže.

Trvanie čistenia a účinnosť

V prípade použitia sanačných metód uzavretia a inkapsulácie sa neodstráni znečistenie, ale sa zamedzí jeho šíreniu do okolitého prostredia. Čas sanácie je teda obmedzený na samotnú technickú realizáciu geotechnických konštrukcií. V závislosti od veľkosti kontaminovaného územia, geologických a morfológických podmienok a technickej náročnosti zhotovenia samotnej geotechnickej konštrukcie sa technická realizácia môže pohybovať od niekoľko týždňov až do niekoľko mesiacov.

Pri správnom zhotovení príslušných konštrukcií je účinnosť 100 %. Ak sa podzemné tesniace steny zapustia do nepriepustného podložia, je účinnosť rovnako vysoká ako pri inkapsulácii. V mnohých prípadoch sú však nedostatočne preskúmané geologické pomery, v podlaží sa vyskytujú priepustnejšie zeminy a dochádza k úniku kontaminácie. Preto je veľmi dôležitý monitoring.

4.1.13.11. VITRIFIKÁCIA

Princíp

Podstatou vitrifikácie je elektrické odporové tavenie kontaminovaných zemín pri teplote 1 600 až 2 000 °C. Tavenie prebieha medzi štyrmi grafitovými elektródami zaradenými do zeme. Vzniká sklovitá tavenina, ktorá v sebe uzatvára najmä neprchavé komponenty. Väčšina prchavých látok sa teplom rozloží alebo vyprchá, a preto technológia musí byť vybavená systémom na dočisťovanie odchádzajúcich plynov. Pri tavení sa redukuje objem kontaminovanej hmoty o 20 až 50 %. To spôsobuje pokles nadložných vrstiev. Pri tavení sa používa štvorcová sieť, vznikajúce bloky zasahujú do hĺbky 7 m a majú priemer 15 m.

Použitelnosť

Vitrifikácia in situ je komerčne dostupná metóda. Vitrifikáciu je možné všeobecne aplikovať pri kontaminácii organickými aj anorganickými zlúčeninami a rádionuklidmi (nebezpečný chemický odpad, rádioaktívny odpad, ako aj zmiešaný odpad).

Základná charakteristika

Vitrifikácia je sanačná technológia, pri ktorej sa využíva elektrická energia na zahrievanie a tavenie kontaminovaných zemín na takú vysokú teplotu, ktorá spôsobí tavenie a po ochladení vznik inertných sklovitých materiálov. Produktom vitrifikácie je chemicky stabilný sklovitý až kryštalický materiál podobný obsidiánu a bazaltovým horninám rezistentný proti vylúhovaniu. Na mieste aplikácie je potrebné umiestniť aj vákuové odsávanie na zachytávanie a následné čistenie unikajúcich plynov. Anorganické kontaminanty sa stávajú súčasťou vitrifikovanej zóny (vitrifikačnej sklenej hmoty). Organické kontaminanty sa obyčajne odparia, prípadne sa malá časť môže stať súčasťou vitrifikačnej sklenej hmoty. Odpadové pary a produkty spaľovania sa zachytávajú a čistia v systéme, ktorý ich zachytáva (Fuentes et al., 2002).

Elektrický distribučný systém, systém čistenia unikajúcich plynov a jednotlivé súčasti systému sa stále vývojovo zdokonaľujú. V súčasnosti sa na vitrifikáciu kontaminovaných zemín používajú aj plazmové oblúkové zdroje. Kontaminovaná pôda sa pyrolizuje, taví a solidifikuje použitím plazmových oblúkových zdrojov, ktoré sa postupne vo vrtoch dvíhajú v smere odspodu na povrch (Fuentes et al., 2002). Schéma vitrifikácie je uvedená na obr. 4.1.19.

Mobilita kontaminantov sa môže znížiť vysokoteplotnou úpravou znečistenej oblasti. To vedie k formovaniu sklovitého materiálu. Počas tohto procesu zvyšovanie teploty môže aj volatilizovať alebo deštruovať niektoré organické kontaminanty alebo prchavé kovy (ako Hg), ktoré sa musia zachytiť a upraviť. Pomocou vitrifikácie sa môže upraviť väčšina pôd a takto sa môže zachytiť veľké množstvo organických a anorganických kontaminantov. Vitrifikácia sa môže realizovať in situ aj ex situ, ale kvôli nižším nákladom na energie sa proces in situ používa častejšie. Vitrifikácia in situ predstavuje vytvorenie prívodu elektrického prúdu použitím elektród vsunutých vertikálne do kontaminovaného prostredia. Ak je pôda veľmi suchá, je potrebné zvýšiť jej vodivosť napríklad pridaním vločiek grafitu, ktoré sa musia zapracovať do kontaminovaného materiálu medzi elektródami (Evanko a Dzombak, 1997).

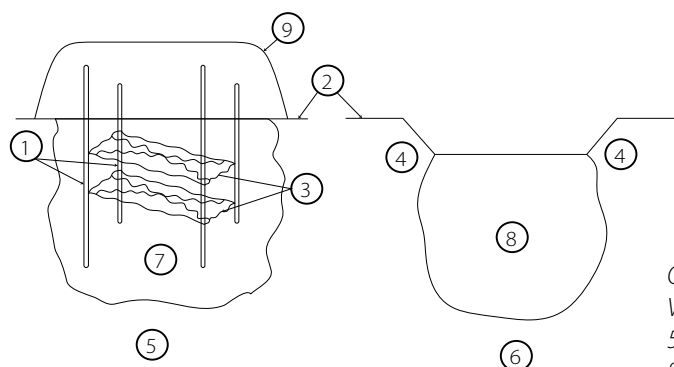
Pri jednej vitrifikácii in situ je možné upraviť až 1 000 t znečistenej pôdy do hĺbky približne 6 – 7 metrov s rýchlosťou asi 3 – 6 t za hodinu. Väčšie oblasti je potrebné rozdeliť na viaceré vitrifikačné zóny. Hlavnou požiadavkou na úspešnosť metódy je schopnosť pôdy taviť sa a vitrifikovať pri chladnutí. Ak je obsah alkálií v pôde vysoký (obsah Na₂O a K₂O je vyšší ako 1,4 hm. %), na úspešnú aplikáciu metódy vitrifikácie môže mať pôda nízku vodivosť (Buelť a Thompson, 1992).

Výhody a limitácie

Výhodou vitrifikácie je efektívna imobilizácia anorganických znečisťujúcich látok (napr. ťažkých kovov a rádionuklidov) a môže sa pri nej výrazne zmenšiť objem odpadu.

Nevýhody a limitácie vitrifikácie je možné zhrnúť takto (Fuentes et al., 2002):

- metóda predstavuje deštruktívny a nevratný proces,
- zeminu po vitrifikácii nie je možné použiť na poľnohospodárske účely,
- unikajúce emisie sa musia v priebehu vitrifikácie kontrolovať,
- použitie metódy môže byť limitované hĺbkovým dosahom kontaminácie (pri použití najnovších metód je možné realizovať technológiu do hĺbky asi 10 m),
- vitrifikovaný materiál môže obmedziť využiteľnosť priestoru po vitrifikácii,
- zahrievanie pôdy môže spôsobiť migráciu kontaminantov do nadložnej príprchrovej zóny, ktorá pôvodne nebola kontaminovaná,
- metóda sa nemôže použiť na miestach, kde sa nachádza akumulácia horľavých alebo výbušných materiálov,
- vitrifikácia silne volatilizuje niektoré organické komponenty a rádionuklidy (vrátane ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr a trícia); únik plynov s obsahom takýchto látok, ako aj vysoké napätie používané pri aplikácii metódy predstavuje potenciálne bezpečnostné aj zdravotné riziko,
- vitrifikácia znižuje množstvo a mobilitu rádionuklidov, ale neznižuje ich rádioaktivitu (preto je potrebné na znečistených miestach používať aj ochranné bariéry).



Obr. 4.1.19. Všeobecný náčrt vitrifikácie (US EPA, 2001).

Vysvetlivky: 1 – elektródy; 2 – povrch terénu; 3 – elektrický prúd; 4 – zemina, 5 – počas vitrifikácie; 6 – po vitrifikácii; 7 – roztavená zemina; 8 – blok sklovitého vitrifikovaného materiálu.

Trvanie čistenia a účinnosť

Vo vzniknutej tavennej zemine nezostávajú prakticky žiadne organické látky (účinnosť 99,9 %) a väčšina kovov a rádionuklidov sa v tavenine nachádza vo forme oxidov. V tavenine sa zachytí až 99,9 % neprchavých znečisťujúcich látok (Sr, Ba, Cr), 90 až 99,9 % poloprchavých znečisťujúcich látok (Co, Cs, Pb, As, Cd) a 0 až 90 % prchavých znečisťujúcich látok (Hg) (Matějů et al., 2006).

Čas čistenia závisí od viacerých faktorov:

- od veľkosti a hĺbky znečistenej oblasti,
- od typu a množstva prítomných chemikálií,
- od vlhkosti pôdy (vlhká pôda sa musí vysušiť, čo je časovo náročnejšie).

Vo všeobecnosti je vitrifikácia in situ zvyčajne rýchlejšia ako väčšina sanačných metód. Čistenie môže zaberať niekoľko týždňov až mesiacov, výnimočne niekoľko rokov (US EPA, 2001d).

4.1.1.3.12. METÓDA LASAGNA™

Princíp

Metóda Lasagna™ je integrovaná sanačná technológia in situ, pri ktorej sa kombinuje elektroosmóza, biodegradácia a fyzikálno-chemické sanačné postupy (Fuentes et al., 2002). Princíp metódy je znázornený na obr. 4.1.20.

Použiteľnosť

Technológia sa najčastejšie používa na odstraňovanie organických zložiek, palív a ťažkých kovov. Použila sa napr. na odstraňovanie TCE (trichlóretylénu) z kontaminovaných pôd. Táto pomerne nová technológia sa priebežne zdokonaľuje a testuje pri mnohých projektoch (Fuentes et al., 2002). Metódou Lasagna™ sa upravujú pôdy a pôdne pórové vody znečistené rozpustnými organickými zlúčeninami (U.S. Department of Energy, 1996). Je špeciálne použiteľná pri slabo priepustných pôdach, kde v porovnaní s hydraulickými metódami elektroosmóza môže aj s malou spotrebou energie spôsobiť rýchlejšiu a cielenejšiu presun vody.

Základná charakteristika

Technológia bola vyvinutá medzinárodným priemyselným konzorciom za účasti EPA. Pri použití metódy sa využíva elektrokinetická sanácia na presun kontaminantov do pórovej vody pôd v čistenej zóne, kde sa kontaminanty zachytávajú alebo rozkladajú. Elektródy sa zásobujú energiou priamym napájaním. To spôsobuje, že voda a kvapalné kontaminanty sa presúvajú do čistiacej zóny alebo prechádzajú cez ňu a pôda sa zahrieva. Čistiaca zóna obsahuje reagenty, ktoré rozkladajú rozpustné organické zlúčeniny alebo absorbujú kontaminanty. Tým ich imobilizujú alebo pripravia na následné odstraňovanie. V systéme prebieha recyklácia vody od katódy späť k anóde, aby prebehla acidobázická neutralizácia. Môže sa použiť aj alternatíva s periodickým menením polarít elektród. To spôsobuje zmenu elektroosmotického prúdenia a neutralizáciu pH. V prípade vysoko nepolárnych kontaminantov je vhodné na rozpustenie organických zlúčenín použiť surfaktanty (povrchovo aktívne látky). Ak ide o zmes kontaminácie organických zlúčenín a kovov, čistiaca zóna by mala obsahovať sorbenty, ktoré naviažu kovy, a mikroorganizmy alebo katalyzátory na degradáciu organických zložiek (Fuentes et al., 2002). Na použitie bolo navrhnuté vertikálne aj horizontálne usporiadanie elektród, no terénne testy preukazujú, že vertikálna konfigurácia má viac výhod (U.S. Department of Energy, 1996).

Prevádzkové charakteristiky pri použití metódy Lasagna™ (U.S. Department of Energy, 1996):

- iniciálny prúd: 138 voltov, 41 ampérov,
- prúd po mesiaci fungovania systému: 105 voltov, 40 ampérov (zostal na tejto úrovni),
- rýchlosť elektroosmotického prúdenia: 4 – 5 L/h,
- počiatočná teplota pôdy: 15 °C (v hĺbke približne 3 metre),
- teplota na konci realizácie: 45,2 °C (v jadre je najteplejšie miesto),
- priemerná teplota pôdy: 25 – 30 °C.

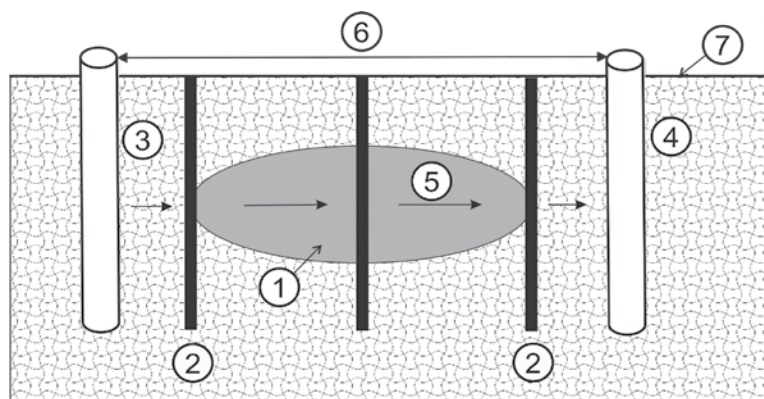
Výhody a limitácie

Výhody technológie Lasagna™ je možné zhrnúť takto (Fuentes et al., 2002; U.S. Department of Energy, 1996):

- kombinujú sa pri nej biologické a fyzikálno-chemické procesy,
- v porovnaní s inými technológiami in situ je možné použiť ju v pôdach s nízkou priepustnosťou (ílové, prachové a jemne piesčité pôdy),
- možnosť upravovať pôdy znečistené rôznymi organickými aj anorganickými kontaminantmi rozpustnými vo vode aj možnosť úpravy kombinovanej kontaminácie rôzneho pôvodu,
- preukázala sa degradácia TCE reakciou s FeO a kompatibilita tohto procesu s elektroosmotickým transportom.

Hlavné **nevýhody a limitácie** použitia technológie (Fuentes et al., 2002; U.S. Department of Energy, 1996):

- dosiaľ sú k dispozícii iba obmedzené poznatky o chemickom procese čistenia a priebehu samotnej sanačnej metódy,
- prípadná difúzia z nevyčistenej zóny do čistiacej zóny môže brániť efektívnej aplikácii metódy,
- touto metódou sa dajú účinne odstraňovať rozličné kontaminanty z pôd, ale do budúcnosti je potrebné lepšie definovať konkrétne čistiace procesy pre jednotlivé kontaminanty,
- využitie biosanácie prebiehajúcej počas realizácie tejto metódy bolo zatiaľ opísané zväčša len z laboratórnych podmienok a jeho terénna aplikácia si vyžaduje ešte ďalšie štúdiá a skúsenosti.



Obr. 4.1.20. Všeobecná schéma procesu Lasagna™ (Fuentes et al., 2002).
Vysvetlivky: 1 – elektródy; 2 – povrch terénu;
3 – elektricko-osmotické prúdenie; 4 – znečistená zemina;
5 – aplikovaný elektrický prúd.

Trvanie čistenia a účinnosť

Terénne testy preukázali, že elektroosmóza môže odstrániť z horninového prostredia reziduálny TCE na hodnoty okolo 1 mg · kg⁻¹ po 4 mesiacoch čistenia (U.S. Department of Energy, 1996).

4.1.2. METÓDY SANÁCIE HORNINOVÉHO PROSTREDIA A PEVNÝCH MATERIÁLOV EX SITU

Technológie čistenia kontaminovaných pevných materiálov po vyťažení (kontaminované zeminy, kaly a sedimenty) zahŕňajú postupy založené na biologických, fyzikálno-chemických a chemických princípoch. Ak ide o sanačné metódy aplikované mimo miesta pôvodnej kontaminácie, tzv. postupy ex situ, musí čistenie prebiehať v súlade s legislatívnymi predpismi v zariadeniach na to určených, so schváleným prevádzkovým poriadkom a postupom používaných technológií. Aplikovateľnosť danej technológie je určená fyzikálnym stavom odpadu, a nie špecifickosťou zlúčeniny alebo zmesi, ktorá vyžaduje sanáciu. Separačný krok, ktorý treba uskutočniť pred transformačným procesom, môže byť vo viacerých prípadoch náročnejší ako samotný špecifický proces deštrukcie.

4.1.2.1. BIOLOGICKÉ METÓDY

Horninové prostredie môže byť znečistené najrôznejšími produktmi antropogénnej činnosti. Biosanačné technológie sa najčastejšie využívajú na dekontamináciu horninového prostredia znečisteného ropou a ropnými produktmi. Degradácia ropných uhľovodíkov sa bežne uskutočňuje najmä metódou obrábania (*landfarming*). Pôda sa poľnohospodársky obrába na špeciálnych plochách (hnojí sa, zavlažuje, prevzdušňuje preorávaním alebo prehadzovaním). Môže sa fertilizovať alebo inokulovať iba špeciálnymi mikrobiálnymi preparátmi. Na úspešnú biodegradáciu ropných uhľovodíkov je možné odvodiť nevyhnutné množstvo dusíka a fosforu z koncentrácie kontaminujúcej uhlíkatej látky.

Ďalší spôsob degradácie *ex situ* niektorých kontaminantov obsiahnutých v zemine je kompostovanie. Zemina sa premieša s pevným organickým materiálom ako slama, hobliny, kôra a obohatí sa zdrojom dusíka a fosforu. Materiál sa potom navŕši do vysokých kôp a prevzdušňuje sa mechanicky alebo sústavou rúrok napojených na kompresor. Tento spôsob degradácie sa používa napr. pri zeminách kontaminovaných chlórphenolmi.

Biodegradácia *in situ* sa využíva nielen na čistenie kontaminovaných zemín *ex situ*, ale aj samotných kalov alebo sedimentov. Tento spôsob degradácie môže prebiehať priamo v lagúnach alebo v špeciálnych bioreaktoroch. Metóda v bioreaktore je vhodná najmä v prípade kontaminácie, kde vznikajú nebezpečné medziprodukty alebo nebezpečné plynné zlúčeniny, ktorých produkcia sa môže sledovať. Bioreaktory pracujú za plne kontrolovaných podmienok, a tak sa efektívne môžu využívať čisté kultúry izolovaných mikroorganizmov. Výhodou týchto veľmi nákladných zariadení je podstatné skrátenie času sanácie kontaminovaného materiálu a podstatné zníženie rizík, ktoré nie je možné vylúčiť v priebehu prírodných procesov na otvorenej lokalite. V lagúnach sa môžu degradovať napr. fenoly a kreozoty.

4.1.2.1.1. OŠETROVANIE PEVNÝCH MATERIÁLOV PO VYŤAŽENÍ NA DEKONTAMINAČNEJ PLOCHE

Princíp

Pri biologickom ošetrovaní a čistení zemín/pevných materiálov na dekontaminačnej ploche sa využíva schopnosť mikroorganizmov degradovať alebo transformovať znečisťujúce látky (najmä organické) na menej toxické látky, prípadne na úplne bezpečné produkty rozkladu. Biologické metódy zahŕňajú najmä proces mineralizácie organických látok (rozklad až na CO₂ a vodu), transformáciu znečisťujúcich látok na menej toxické formy alebo ich mobilizáciu (fixáciu a akumuláciu). Na degradačné alebo transformačné procesy pri organickom znečistení sa často môže využiť aktivita prítomných mikroorganizmov vo vlastnom znečistenom médiu (autochtónne mikroorganizmy), pričom ich aktivita sa často stimuluje pomocou optimalizácie podmienok v systéme. V niektorých prípadoch sa aplikujú špeciálne druhy alochtónnych mikroorganizmov, ktoré sa do ošetrovaného materiálu vnášajú (Evans a Furlong, 2003).

Použitelnosť

Postup sa používa najmä na čistenie pevných materiálov kontaminovaných organickými znečisťujúcimi látkami, ako sú ropné uhľovodíky, polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU), fenoly, mastné kyseliny, alkoholy a iné. Podobne je možné na dekontaminačnej ploche ošetrovať materiály obsahujúce chlórované rozpúšťadlá a výbušniny (napr. hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin, 2,4,6-trinitrotoluén). Pre celkový obsah znečisťujúcich látok v kontaminovanej pôde/pevnom materiáli všeobecne platí, že koncentrácia znečisťujúcej látky v materiáli nesmie pôsobiť inhibične na mikroorganizmy, ktoré sa podieľajú na degradačných procesoch (Matějů et al., 2006). Potrebné informácie poskytujú vhodne navrhnuté laboratorné experimenty, ktoré často predpovedajú efektivitu navrhnutého spôsobu ošetrovania kontaminovanej zeminy/pevného materiálu.

Základná charakteristika

Využívanie biologických metód ako účinnej technológie na čistenie a ošetrovanie kontaminovanej zeminy (pevných materiálov) sa začalo už v 80. rokoch minulého storočia (Klein, 2002). Rozsiahly výskum a vývoj metód spolu s praktickou aplikáciou a verifikovaním účinnosti umožnili rozvoj a samotné rozšírenie použitia biologických metód na čistenie pevných materiálov kontaminovaných najmä organickými znečisťujúcimi látkami. V súčasnosti tieto biologické metódy *ex situ* ošetrovania pevných materiálov a zemín patria medzi rešpektované, efektívne a zároveň ekonomicky výhodné metódy.

Kontaminované zeminy, ako aj ostatné pevné materiály, zvyčajne obsahujú vysoký podiel rozličných druhov mikroorganizmov (baktérie, huby, aktinomycéty a i.), pričom na degradácii organického znečistenia sa podieľajú najmä baktérie. Biologické ošetrovanie kontaminovaných zemín *ex situ* sa realizuje tak, aby sa zabezpečili optimálne podmienky na činnosť prítomných mikroorganizmov (autochtónnych aj alochtónnych). Vlastné riadenie procesu musí zabezpečiť optimálne podmienky na nelimitovaný priebeh biologického rozkladu. Zabezpečuje sa to napríklad dodávaním minerálnych živín, reguláciou vlhkosti, zvyšovaním biologickej dostupnosti znečisťujúcich látok, zmenou redoxných podmienok a podobne (Matějů et al., 2006).

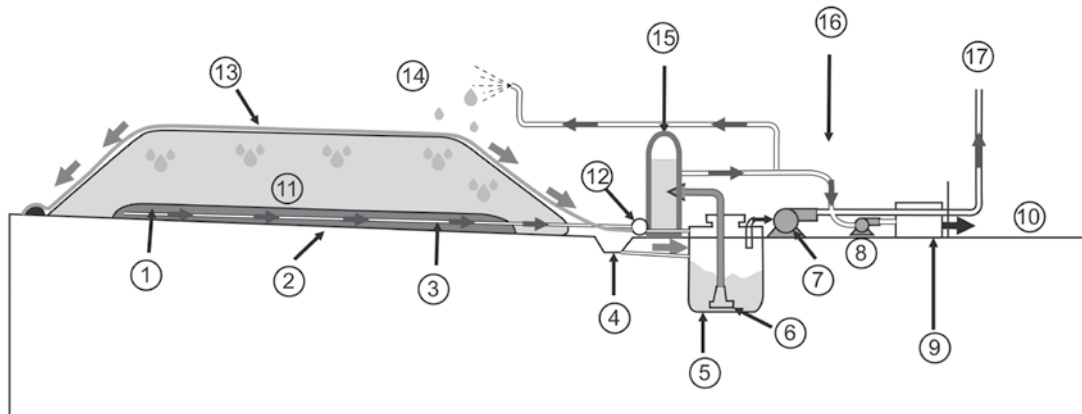
Vlastná technológia ošetrovania zemín a pevných materiálov môže prebiehať rôznymi spôsobmi a rôznymi metódami. Všetky spôsoby riešenia sú však založené na princípe nevyhnutného zabezpečenia optimálnych podmienok priebehu biologickej degradácie a odbúravania kontaminácie pre prítomné mikroorganizmy. **Kontaminovaný materiál sa ošetruje dvoma spôsobmi:**

- staticky, pri ktorom sa hromady kontaminovaných materiálov vlhčia a dotujú roztokmi minerálnych živín a kyslíkom vháňaným vzduchom (statický bioventing),
- dynamicky, keď sa materiál na dekontaminačnej ploche mechanicky prehadzuje a homogenizuje vhodnými mechanizmami za súčasnej úpravy technologických a kvalitatívnych parametrov (úprava pH, zaočkovanie mikroorganizmami, dodávka minerálnych živín, zvlhčovanie, prevzdušňovanie, odľahčovanie celulózovými materiálmi a podobne).

Dynamický spôsob ošetrovania pôd na dekontaminačnej ploche sa všeobecne hodnotí ako vhodnejší, pretože vytvára predpoklady na lepšiu homogenitu ošetrovaných pevných materiálov (Chino et al., 2001). Priebežné mechanické prehadzovanie a premiešavanie spôsobuje na jednej strane prevzdušňovanie ošetrovaného materiálu, čím sa zvyšuje jeho homogenita, na druhej strane sa ľahšie upravujú potrebné technologické parametre. Tento mechanický systém prehadzovania materiálu nevyžaduje budovanie rozvodov a zariadení

na čerpanie a vŕhanie roztokov živín, vzduchu a vody, môže pracovať s väčšou kapacitou ošetrovanej hromady materiálu a nemá také nároky na zabezpečenú plochu, a teda má nižšie prevádzkové náklady. Na mechanické manipulácie s kontaminovanými pevnými materiálmi je možné využiť dostupnú viacúčelovú mechanizáciu (nakladače, pásové dopravníky, bagre a i.), ktorú môže prevádzkovateľ využívať aj na iné aktivity. Aj to významne znižuje prevádzkové náklady.

Vo väčšine prípadov sa materiály na dekontaminačnej ploche ošetrojú za **aeróbnych podmienok** a kyslík sa do masy kontaminovaných pevných materiálov dostáva v procese mechanického prevzdušňovania. **Pri statickom usporiadaní** danej metódy sa vzduch do materiálu vtláča, resp. z neho odoberá pomocou inštalovaného systému vertikálnych a horizontálnych perforovaných rúr (nastavenie systému perforácie závisí od požiadaviek na rýchlosť vŕhaného vzduchu). Pri dynamickom spôsobe prebieha prevzdušňovanie pomocou mechanizmov pri prehadzovaní kontaminovaného materiálu. Schéma možného usporiadania systému pri ošetrovaní pevných materiálov ex situ je uvedená na obr. 4.1.21.



Obr. 4.1.21. Schéma možného usporiadania systému pri ošetrovaní pevných materiálov ex situ.

Vysvetlivky: 1 – pórovitý materiál; 2 – nepriepustná membrána; 3 – prevzdušňovací systém; 4 – drenážny kanál; 5 – separátor voda/vzduch, 6 – pumpa; 7 – kompresor; 8 – pumpa; 9 – čistička vôd; 10 – vyčistená voda; 11 – pôda; 12 – zberač vody; 13 – prekrytie; 14 – zavlažovací systém; 15 – zásobník vody; 16 – obslužné zariadenie.

Iná situácia nastáva v prípade, ak typ znečistenia a spôsob ošetrovania kontaminovaných pevných látok vyžaduje **anaeróbné podmienky** (napríklad dekontaminácia materiálov obsahujúcich perchlóretylén – PCE alebo trinitrotoluén – TNT). V tomto prípade je potrebné ošetrovaný materiál obohatiť o heterotrofný substrát. To zvyčajne predstavuje premiešanie s hnojom alebo kompostom. Súčasne je potrebné realizovať úpravu súvisiacich technologických parametrov (zabezpečenie vhodného obsahu živín, vlhkosti, pH, mikrobiálnych druhov a podobne). Mineralizácia prídavného organického materiálu prítomnými mikroorganizmami spôsobuje spotrebovanie kyslíka v ošetrovanom materiáli a následný dekontaminačný proces prebieha už v anaeróbnom prostredí.

Úprava ošetrovaného pevného materiálu na dekontaminačnej ploche vo forme hromád (základok) sa prispôsobuje navrhnutému spôsobu realizácie dekontaminácie (statická, dynamická) a parametrom vlastnej dekontaminačnej plochy. Výška základok zvyčajne nepresahuje 3 m. V prípade mechanického prehadzovania materiálov je možné pracovať aj s vyššími hromadami, podľa možností dostupnej mechanizácie. Dôležitým parametrom, ktorý limituje vlastnú efektivitu metódy, je dostatočná priepustnosť materiálu a jeho homogenita, v prípade aeróbnej metódy aj dostatočný prísun kyslíka (FRTR, 2008).

Príprava znečistených zemín na biologické ošetrovanie na dekontaminačnej ploche zahŕňa (Matějů et al., 2006):

- prídavok hnojov (kompostov) na zvýšenie počtu prítomných mikrobiálnych druhov a zvyšovanie obsahu živín,
- prídavok inertných, prípadne pomocných materiálov na zlepšenie textúry, pórovitosti a priepustnosti ošetrovanej pôdy/pevného materiálu (napr. celulózoové materiály, piliny, slama),
- prídavok chemikálií na úpravu hodnôt pH v dekontaminačnom prostredí.

Dôležitou súčasťou úpravy ošetrovaného materiálu v úvodnej fáze dekontaminácie je mechanické odstránenie veľkých kusov heterogénnych materiálov rôznej povahy (skaly, drevo, plasty, železo). Uvedené veľkorozmerné kusy je možné na dekontaminačnej ploche čiastočne upraviť mletím (drvením) na jemnejšie frakcie a potom použiť v procese dekontaminácie.

Ošetrovanie pôdy a pevných materiálov na dekontaminačnej ploche by malo byť riadený proces – to znamená, že by sa mali zaistiť optimálne podmienky na nelimitovaný priebeh biologickej degradácie prítomného cieľového znečistenia. Každý proces biologickej ošetrovania ex situ má vlastné technologické charakteristiky, ktoré sú dané vlastnosťami mikroorganizmov využívaných na degradáciu znečisťujúcich látok a spôsobom biologickej ošetrovania (Matějů et al., 2006).

Cieľom biologickej ošetrovania zemín/pevných materiálov na dekontaminačnej ploche môže byť aj transformácia a imobilizácia znečistenia, ako napríklad imobilizácia pesticídov v pôdach enzymatickými a abiotickými reakciami, pričom vznikajú kovalentné väzby medzi xenobiotikami a prirodzenými humínovými látkami. Dôležitú úlohu tu opäť zohrávajú mikroorganizmy, ktoré napomáhajú biologickej transformácii xenobiotík a následne vznikajú ich reaktívnejšie formy. Vznikajúce komplexné zlúčeniny sú často veľmi stále a nepodliehajú ďalšej mikrobiálnej degradácii, resp. biotransformácii. Často sú odolné proti alkalickému a kyslému hydrolyze, prípadne odolávajú zvýšenej teplote. Týmto spôsobom – imobilizáciou a fixáciou – sa výrazne znižujú riziká spájané s prítomnosťou xenobiotík v ošetrovaných materiáloch. Podobné metódy sú založené na vzniku oxidačných väzieb medzi humínovými kyselinami a antropogénnymi látkami, pričom tieto väzby sa opäť vyznačujú stabilitou (Matějů et al., 2006).

Výhody a limitácie

Vo všeobecnosti ide o ekonomicky výhodnú a účinnú biologickú metódu ošetrovania a čistenia pôd a iných pevných materiálov na dekontaminačnej ploche (stavebné konštrukcie, tehly, betón, stavebný odpad, kaly). Mechanický systém prehadzovania materiálu nevyžaduje budovanie rozvodov a zariadení na čerpanie a vháňanie roztokov živín, vzduchu a vody, môže pracovať s väčšou kapacitou ošetrovanej hromady materiálu a nemá také nároky na zabezpečenú plochu, a teda vyžaduje nižšie prevádzkové náklady (Matěju et al., 2006).

Nevýhody a limitácie ošetrovania pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche:

- prítomnosť inhibujúcich faktorov v ošetrovanom kontaminovanom médiu,
- zlá biologická degradovateľnosť a bioprístupnosť kontaminujúcich zložiek,
- následné použitie zemín a pevných materiálov po ich ošetrovaní závisí od dosiahnutej efektivity čistenia a výslednej koncentrácie cieľovej znečisťujúcej látky vo vyčistenom materiáli (nie vždy je možné za ekonomicky prijateľných podmienok dosiahnuť také zníženie obsahu znečisťujúcich látok v materiáloch, aby bolo možné ich opätovné voľné použitie, prípadne uloženie mimo skládok a dekontaminačných plôch),
- vysoké prevádzkové náklady na vybudovanie zabezpečenej dekontaminačnej plochy,
- vysoké náklady na zemné práce spojené s vyťažením zeminy/pevného materiálu a na dopravu týchto materiálov na miesto dekontaminácie ex situ.

Trvanie čistenia a účinnosť

Potrebný čas na dosiahnutie určitého stupňa biologického vyčistenia zeminy/pevného materiálu vždy závisí od vlastností ošetrovaného materiálu, od fyzikálno-chemických vlastností kontaminovaného prostredia, od vstupnej koncentrácie znečisťujúcich látok a od požadovaného stupňa ošetrovania a vyčistenia. Napríklad zeminy znečistené ľahšími ropnými uhľovodíkmi pri celkovej koncentrácii ropných uhľovodíkov do $3\,000\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ je možné biologicky vyčistiť (resp. dosiahnuť zníženie koncentrácie ropných uhľovodíkov na menej ako $7 - 50\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) zhruba za 5 mesiacov. S narastajúcou vstupnou koncentráciou ropných znečisťujúcich látok a ich zvyšujúcou sa molekulovou hmotnosťou sa zvyšuje aj čas čistenia na podobnú koncentračnú hladinu (až na viac ako 2 roky). Predĺženie trvania sanácie (biologického ošetrovania) významne zvyšuje jej prevádzkové náklady (Matěju et al., 2006).

4.1.2.1.2. KOMPOSTOVANIE

Princíp

Kompostovací proces sa v súčasnosti považuje predovšetkým za spôsob nakladania s odpadom, resp. spôsob stabilizácie organického odpadu, záhradného odpadu, hnoja, odpadových kalov, resp. komunálneho odpadu. Stabilizovaný finálny produkt (kompost) má široké uplatnenie pri zlepšovaní pôdnej štruktúry, poskytuje rastlinám živiny a uľahčuje obnovu rastlinného krytu narušenej alebo erodovanej pôdy (Cole et al., 1994, 1995; Harmsen et al., 1994; McNabb et al., 1994). Kontaminovaná zemina (sediment, kal...) sa zmieša s nadľahčovacím organickým materiálom (drevná štiepka, piliny, slama, kôra, zelený odpad), aby sa dosiahla dobrá pórovitosť, upraví sa pomer C : N (väčšinou 30 : 1) a kontaminovaná zemina sa uloží na hromady, do ktorých sa intenzívne vháňa kyslík. Prítomné znečisťujúce látky sa aeróbne biologicky rozložia, prípadne sa čiastočne sorbujú na vznikajúce humínové látky (Matěju et al., 2006).

Použitelnosť

Hoci kompostovanie záhradného odpadu, čistenie komunálnych odpadových vôd, zeminy a komunálneho odpadu sa uskutočňuje niekoľko desiatok rokov, kompostovanie pôdy kontaminovanej nebezpečnými materiálmi je ešte stále pomerne nová technológia. Preukázalo sa, že kompostovanie je účinné pri biologickom odbúravaní výbušnín a polyaromatických uhľovodíkov v znečistených pôdach (Berg a Eggen, 1991).

Kompostovanie sa môže použiť na čistenie pôdy alebo sedimentov kontaminovaných biologicky rozložiteľnými znečisťujúcimi látkami. Aeróbne termofilné kompostovanie znižuje koncentráciu a toxicitu výbušnín (TNT, RDX, pikrát amónny, polychlórovaných bifenylov a niektorých ďalších perzistentných organických znečisťujúcich látok) (US EPA, 1998).

Základná charakteristika

Tradičné kompostovanie netoxických organických materiálov je založené na vhodnom zvolení postupu, dôkladnom miešaní, prevzdušňovaní, ošetrovaní a stabilizácii kompostu určeného na trh produktov, aby sa výsledok dosiahol v najkratšom možnom čase pri minimálnych nákladoch. Kompostovanie kontaminovaných pôd má však odlišné ciele (degradáciu kontaminantu). Preto teplota, čas, pomer C : N, vlhkosť a pórovitosť sú menej dôležité aspekty. Termofilná teplota vykazuje významný vplyv na degradáciu niektorých kontaminantov (napr. polycyklické aromatické uhľovodíky), ale zvyšuje sa riziko odparovania plynov. V niektorých prípadoch môžu byť potrebné anaeróbne podmienky na degradáciu vysoko chlórovaných zlúčenín krokom, ktorý nasleduje po aeróbnej degradácii a vedie k čiastočnej dechlorácii zlúčenín, ako aj ďalších zložiek. Aeróbne mikrobiálne procesy majú význam pri náprave životného prostredia prostredníctvom denitrifikácie, mikrobiálnej redukcie železa, sulfido- a metanogenézy. Sulfidogenéza a mikrobiálna redukcia železa môžu pomôcť odstrániť halogény a mineralizovať chlórované a brómované aromatické zlúčeniny (Coker, 2006).

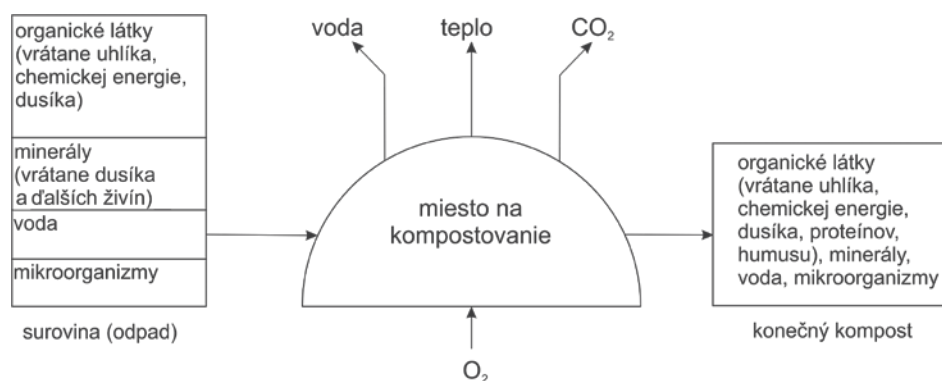
Všetky metódy kompostovania sa vyznačujú podobnými charakteristikami, funkciami a procesmi. Iniciálna vysoká mikrobiálna aktivita a produkovanie tepla spôsobuje, že teplota v kompostovanom materiáli rýchlo stúpa na úroveň $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a viac. Tento teplotný rozsah sa udržiava periodickým otáčaním alebo kontrolovaným prúdením vzduchu (Viel et al., 1987). Po spotrebovaní rýchlo odbúrateľných zložiek počas fázy stabilizácie (*curing stage*) teplota postupne klesá. Na konci tejto fázy, keď už neprebíha samootepovanie, je kompost pripravený na použitie. Počas rôznych teplotných fáz prebiehajú podstatné zmeny v mikrobiálnej populácii a druhovej abundancii (Gupta et al., 1987). Mezofilné baktérie a huby sú dominantné v počiatočnom období otepľovania, termofilné baktérie (najmä aktinomycéty)

počas fázy vysokej teploty a mezofilné baktérie a huby počas fázy stabilizácie (Finstein a Morris, 1975). Výsledný kompost má vysokú mikrobiálnu rozmanitosť s oveľa vyššou populáciou mikroorganizmov ako úrodné produkčné pôdy a niekoľkonásobne vyššou ako narušené alebo kontaminované pôdy. Preto proces odbúravania toxických látok biosanáciou kompostovaním trvá oveľa kratšie ako prirodzenou cestou. Populácia mikróbov v kontaminovaných, ako aj produkčných pôdach sa v rôznych obdobiach podstatne líši. Vo väčšine prípadov prídavok kompostu výrazne zvyšuje mikrobiálnu populáciu a aktivitu. Vzhľadom na to, že mikroorganizmy sú primárne činitele, ktoré degradujú organický materiál, zvýšenie mikrobiálnej denzity môže akcelerovať rozklad kontaminantov (Cole et al., 1994). Mikrobiálna skladba v pôdnom systéme je značne pozmenená vplyvom vstupných organických látok (Martin et al., 1992).

Počas procesu kompostovania sa objaví výrazná zmena v chemickom zložení. Väčšina východiskových materiálov na kompostovanie sú rastlinné zvyšky, ktoré obsahujú uhlík vo forme polysacharidov (celulóza a hemicelulóza), lignín a tanín. Výsledný produkt má nízky obsah polysacharidov, pretože sa spotrebúvajú na výstavbu buniek mikroorganizmov. Organická hmota predstavuje sušinu, zvyšok sú minerálne látky. Kombináciou vysokého obsahu organických látok a rozličných minerálnych látok je kompost výborným adsorbentom organických aj anorganických látok (US EPA, 1998).

Podobne ako pri procesoch v najvrchnejšej vrstve pôdy, organické látky sa rozkladajú na základné látky. Prestavbovými postupmi sa v priebehu rozkladu vytvárajú vysokomolekulárne väzby. Zúčastňujú sa na tom dva druhy mikroorganizmov. V dobre prevzdušnených zónach sú to aeróbne baktérie, v zónach s malou výmenou vzduchu anaeróbne organizmy. Voľný kyslík v organických zlúčeninách sa pri aeróbnom rozklade väčšinou spáli na CO_2 . Riadenie rozkladu spočíva v zabezpečovaní aeróbného procesu v komposte (najmä v počiatkových fázach). Anaeróbne procesy nevedú k úplnému odbúraniu kontaminantov. Pri dozrievaní kompostu je kvôli tvorbe kvalitného humusu vhodné striedanie aeróbných a anaeróbných fáz (www.bioodpady.sk).

Pri aeróbnom priebehu procesov sú živiny (proteíny a ich aminokyseliny, lipidy a sacharidy) relatívne ľahko prístupné mikroorganizmom a kontaminanty sa môžu rýchlo odbúrať. To sa deje počas uvoľňovania energie (vo forme tepla) a vedie cez rôzne medzistupne ku konečným produktom – CO_2 a vode, ako to znázorňuje obr. 4.1.22.



Obr. 4.1.22. Zjednodušená schéma kompostovacieho procesu (Rynk et al., 1992).

Na to, aby sa dosiahol rýchly rozklad organických látok a vysoká biodegradačná aktivita mikroorganizmov, je potrebné v základke zaistiť hmotnostný pomer C : N v rozmedzí 20 : 1 až 40 : 1, optimálne 25 : 1 až 30 : 1. Je to možné dosiahnuť vhodnou voľbou vstupných surovín alebo prídavkami poľnohospodárskych minerálnych hnojív. Veľmi dôležitý je obsah vlhkosti v základke v rozmedzí 40 až 60 hm. % (Matějů et al., 2006).

Celulóza, lignín a minerálne látky slúžia v prvom rade na tvorbu humusu. Sú priamo zabudované do humusu. Proteíny, aminokyseliny a dusík, naproti tomu, musia prejsť premenou. Z odbúravania ľahko dostupných látok a humusu sa môže znovu vytvoriť dusík, ktorý môžu rastliny priamo využiť. Pri zodpovedajúcom obsahu vzduchu, vlhkosti a živín sa mikroorganizmy rozmnožujú a biochemicky premieňajú živiny. Energia, ktorú mikroorganizmy použijú na látkovú výmenu, sa uvoľňuje vo forme tepla podporujúceho rozklad. Organický materiál je zlý vodič tepla, preto sa teplo hromadí (samooteplovanie). Vyššia teplota (55 – 70 °C) je vhodná na odbúravanie. Dohľad nad priebehom rozkladu pomáha rýchlo spoznať možné poruchy procesu mineralizácie. Kontrolovanie priebehu teploty v komposte je najjednoduchší ukazovateľ správneho priebehu rozkladného procesu, a preto jej meranie a evidencia patrí medzi základné podmienky kontroly procesu kompostovania (Semple et al., 2001; US EPA, 1995c; www.bioodpady.sk).

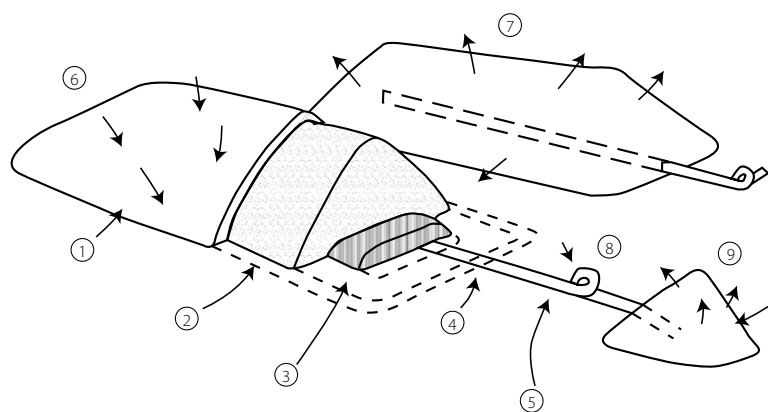
Proces kompostovania pozostáva z nasledujúcich fáz (US EPA, 1995c; www.bioodpady.sk):

- **Fáza rozkladu.** – Mikroorganizmy odbúravajú rozličné živiny prítomné v organických materiáloch. Tým sa uvoľňuje energia a kopa sa otepluje. Popritom vznikajú plynné produkty, najmä CO_2 a voda. Po ľahkom nahromadení dobre premiešaného materiálu a pri dostatku vlhkosti a kyslíka prebieha proces rozkladu v ďalších fázach, pričom prechody sú plynulé a jednotlivé štádiá sa nedajú vždy presne oddeliť.
- **Fáza odbúravania.** – Rozklad mikrobiologickou činnosťou prebieha v prvých dňoch veľmi rýchlo. Teplota môže dosiahnuť (v závislosti od vstupných materiálov) až 70 °C. Ľahko odbúrateľné makromolekuly ako bielkoviny a škrob podporujú rozmnožovanie a činnosť baktérií. Ich látkovou výmenou vzniká teplo. Jednoduché molekuly, ktoré vznikli rozkladom makromolekúl, odchádzajú z kompostu ako plyny alebo vo výluhu, alebo sa využijú na tvorbu buniek mikroorganizmov či humusových látok (v ďalších fázach). Pri dodržiavaní základných zásad kompostovania zostáva prevažná väčšina živín v komposte. Po 3 – 6 týždňoch odbúravacie baktérie odumierajú a slúžia ďalším mikroorganizmom a hubám ako potrava. Teplota postupne klesá.

- **Fáza prestavby.** – Ťažko odbúrateľné látky (kryštalická celulóza a lignín) sa rozkladajú hubami. Mikrobiologická činnosť ustupuje. Pri procesoch prestavby bielkovinového materiálu sa uvoľňuje amoniak. Nastupuje tvorba dusičnanov. Teplota sa pohybuje medzi 30 až 45 °C. Už čiastočne rozložený kompost postupne klesá (zosadá).
- **Fáza výstavby.** – Nastupuje tvorba humusových látok a hromadné rozmnožovanie malých živočíchov ako roztoče, chvostoskoky a nematódy, ktoré brzdia rast húb. Prichádzajú aj niektoré druhy dážďoviek, najmä *Eisenia foetida*, zodpovedné za tvorbu stabilných hrudiek alebo koprolitov (výkaly dážďoviek, ktoré majú výborné hnojivové a fyto sanitárne vlastnosti).
- **Fáza stabilizácie a dozrievania.** – Prechod do poslednej fázy je plynulý. Tvorba humusu a mineralizácia sa končia. Kompostovacie dážďovky opúšťajú kompostovacu kopy. Vzniknutý zrelý kompost obsahuje dlhodobo viazané živiny a prispieva k vylepšeniu pôdy. Humusové látky mu dávajú tmavohnedú farbu. Ľahká a hrudkovitá štruktúra napovedá o dokončenom procese rozkladu.

Kompostovanie prebieha niekoľkými rôznymi postupmi podľa zvolenej technológie:

- **Kompostovanie v riadkoch.** – Organický odpad sa ukladá do dlhých riadkov a periodicky sa prevzdušňuje, buď ručne, alebo mechanicky (Rynk et al., 1992). Ideálna výška kopy je v rozmedzí 1,2 až 2,4 m, pričom takáto kopa je dostatočne veľká na vytvorenie a udržanie vhodnej teploty, zároveň je však ešte umožnené prúdenie kyslíka do samotného jadra. Ideálna šírka je 4,3 až 4,9 m. Na dosiahnutie lepšej kvality kompostu možno používať špeciálne krytiny .
- **Kompostovanie s núteným prevzdušňovaním.** – Pri tomto spôsobe sa organický materiál neprestajne premiešava v jednej veľkej hromade. Pri prevzdušňovaní kopy preniká vzduch cez voľne uložené vrstvy plniva. Prevzdušňovanie sa zabezpečuje sieťou potrubí, ktoré môžu pracovať na princípe tlakovej, resp. podtlakovej aerácie, schematicky znázornené na obr. 4.1.23. Vzduch sa vháňa cez kompost a zápachajúce prchavé látky sa odstraňujú biofiltrom (Willson et al., 1980).
- **Kompostovanie v boxoch.** – Kompostovanie v boxoch sa uplatňuje predovšetkým pri kompostovaní problematickejšieho odpadu, akým je napr. odpad z vývarovní, potravinárskeho priemyslu a podobne. Výhodou kompostovania v boxoch je aj úspora miesta. V uzavretých boxoch je aj možnosť filtrácie vzduchu. Tým sa výrazne potláča zápach a znižujú sa emisie záťažových plynov do atmosféry (www.bioodpady.sk).
- **Kompostovanie v rotačnom bubne.** – Rotačný bubnový kompostovač je navrhnutý na kontinuálne spracovanie surového odpadu. Materiál kompostu je počas 3 – 5 dní v izolovanom bubne a dosahuje teplotu 55 až 60 °C. Zápach sa koncentruje a biologicky filtruje. To je riešenie pri zápachajúcom odpade. Po kompostovaní sa dosiahne výrazná redukcia zápachu, ako aj patogénnych organizmov.



Obr. 4.1.23. Návrh kompostovacieho systému s prevzdušňovaním (Willson et al., 1980).

Vysvetlivky: 1 – vrchná vrstva hotového kompostu; 2 – dobre premiešaný nesppracovaný materiál; 3 – pórovitý základ; 4 – perforovaná rúrka; 5 – zachytávač kondenzátu (odlučovač); 6 – nasávanie; 7 – tlak; 8 – kompresor; 9 – zápachová filtračná kopa odlučeného kompostu.

Výhody a limitácie

Existujú viaceré spôsoby biosanácie kontaminovanej zeminý ex situ (napr. obrábanie, kompostovanie). Spomedzi nich má kompostovanie **výhody** najmä kvôli relatívne nízkym kapitálovým a prevádzkovým nákladom, jednoduchej obsluhu a relatívne vysokej účinnosti čistenia. Výhodou kompostovania je aj to, že kontaminanty neprechádzajú do inej zložky životného prostredia (US EPA, 1995c). Výhodou kompostovania v boxoch je úspora miesta.

Potenciálnou **nevýhodou** kompostovania v porovnaní s inými biosanačnými metódami sú požiadavky na časté zmeny v systéme. Tieto zmeny môžu napr. výrazne zvýšiť objem kompostu (Freeman a Harris, 1995). Nevýhodou je často veľká priestorová náročnosť na biologickú degradáciu (US EPA, 1998). Ťažba kontaminovaných zemín môže zároveň spôsobiť nekontrolované uvoľňovanie prchavých organických zlúčenín. Kompostovanie má súčasne za následok zvýšenie objemu materiálu, ako aj zmenu jeho materiálových vlastností. Aj keď sa koncentrácia kovov môže znížiť, ťažké kovy z kontaminovanej pôdy/substrátu sa touto metódou nemôžu odstrániť. Vysoká hladina ťažkých kovov môže byť toxická pre mikroorganizmy, čo inhibuje ich rast (FRTR, 2008).

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas čistenia je veľmi rozdielny a pohybuje sa v rozmedzí niekoľko dní až 18 mesiacov. Závisí predovšetkým od charakteru znečisťujúcich látok, od ich vstupnej koncentrácie a sanačných limitov. Ďalším podstatným faktorom je dostatok organických látok na kompostovanie a dodržanie technologických parametrov nevyhnutných na rýchly rozklad znečisťujúcich látok. Nedávna štúdia skúmala degradáciu herbicídu *dicamba* počas procesu kompostovania (Dooley et al., 1995). Úspešná sanácia sa dosiahla už za 52 dní. Typická degradácia *dicamba* v pôde bez kompostovania je 1 až 2 mg · kg⁻¹ · mesiac⁻¹ (Goring et al., 1975). Preto odbúravanie vysokej koncentrácie *dicamba* bez použitia kompostovania môže trvať 1 rok a viac (Dooley et al., 1995).

Náklady na sanáciu kompostovaním sa líšia v závislosti od množstva pôdy/zeminy, ktorá sa má ošetriť, zmiešavacieho pomeru pôdy pri kompostovaní, dostupnosti a nákladov potrebných na vykonanie zmien, druhu kontaminantu a zvoleného pracovného postupu (Coker, 2006). Kľúčové **faktory ovplyvňujúce náklady na sanáciu** kompostovaním predstavujú (FRTR, 2008):

- kontaminant – druh kontaminantu predstavuje hlavnú nákladovú položku pri kompostovaní,
- pôdny druh/totálny obsah organického uhlíka (TOC) – pri pôdach/zeminách s vyššou hustotou (jemne zrnitý piesok, štrk) sú náklady na kompostovanie nižšie, zatiaľ čo pri pôdach s vyšším TOC sú náklady vyššie (hustota ovplyvňuje množstvo pôdy, ktoré sa má ošetriť, zatiaľ čo percentuálny obsah TOC indikuje úroveň kontaminácie).

4.1.2.1.3. BIOSTABILIZÁCIA A BIOIMOBILIZÁCIA

Princíp

Biostabilizácia a bioimobilizácia patria medzi sanačné biologické metódy ex situ. Prevažná časť dekontaminačných technológií znečisťujúce látky z pevných materiálov odstraňuje, resp. znižuje ich koncentráciu. Biostabilizačné a bioimobilizačné techniky znečisťujúce látky z pôdy neeliminujú, ale znižujú ich bioprístupnosť, rozpustnosť vo vode, mobilitu, toxicitu a tým aj ich negatívne pôsobenie na životné prostredie. Princíp metódy spočíva v zmene podmienok prostredia napr. zvýšením organického podielu v znečistenom materiáli, zmenou oxidačno-redukčných, aeróbnych a anaeróbnych podmienok a podobne. Táto zmena spôsobuje premenu pôvodnej znečisťujúcej látky na inú, obvyčajne sa vyznačujúcu vyššou sorpciou na pôdne častice. Znečisťujúce látky naviazané na pôdne častice sa nachádzajú v nepohyblivej forme a ich škodlivosť je tak výrazne obmedzená. Pri procese môže nastať aj čiastočná biodegradácia znečisťujúcich látok (Matějů et al., 2006).

Použitelnosť

Metóda sa využíva na sanáciu pevných materiálov, znečistených prevažne veľmi škodlivými organickými aj anorganickými látkami, ktorými sú najmä (NRC, 2003):

- polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU),
- polychlóvané bifenyly (PCB),
- polychlóvané dibenzodioxíny (PCDD),
- polychlóvané dibenzofurány (PCDF),
- výbušiny (napr. TNT),
- pesticídy,
- kovy,
- rádionuklidy.

Základná charakteristika

S cieľom biostabilizácie a bioimobilizácie znečisťujúcich látok je všeobecne potrebné vo vyťaženej zemine navodiť vhodné oxidačno-redukčné podmienky. Pri organických znečisťujúcich látkach sa preferujú oxidačné podmienky, ktoré podporujú biodegradáciu pôvodných zlúčenín. Pri rozklade vznikajú metabolity s funkčnými skupinami (v prípade PAU sú to hydroxylové –OH skupiny). Mikroorganizmy stabilizujú organické znečisťujúce látky dvoma spôsobmi: buď kontaminant slúži ako zdroj uhlíka, resp. energie, alebo ako akceptor elektrónov (NRC, 2003). Do kontaminovaného materiálu je pridaný aj rôznych organický odpad (kompost, lignocelulózový odpad a podobne), ktorý v aeróbnych podmienkach humifikuje. Vzniknuté humusové látky predstavujú veľmi dobré sorbenty pre pôvodné organické znečisťujúce látky, ako aj ich metabolity. Prevažná časť znečisťujúcich organických látok sa naviaže na organickú hmotu, t. j. bioimobilizuje sa, a zvyšok sa za aeróbnych podmienok rozloží.

Bioimobilizácia zlúčenín TNT prebieha podobne ako v prípade iných organických látok. V prvom kroku sa však nenavodzuje oxidačné podmienky, ale anaeróbne podmienky prostredia. V prítomnosti mikroorganizmov to spôsobí redukciu pôvodných zlúčenín TNT na amíny. Amíny sa následne veľmi dobre viažu na organickú hmotu prítomnú v pôdach (najmä na humínové látky). Tým nastáva ich účinná imobilizácia a znižuje sa škodlivé pôsobenie na životné prostredie (Walker, 2004).

Kovy nepodliehajú žiadnemu biologickému rozkladu. Biostabilizácia a bioimobilizácia patria k niekoľkým metódam, ktoré dokážu účinne znížiť bioprístupnosť týchto potenciálne toxických prvkov v prostredí. Vzhľadom na rozsah kontaminácie pôd kovmi v niektorých lokalitách môže byť metóda bioimobilizácie veľmi vhodnou metódou na zamedzenie negatívneho vplyvu znečisťujúcich látok na životné prostredie (Barkay a Schaefer, 2001). Kovy sú obvyčajne mobilné v kyslých oxidačných podmienkach (Ďurža a Khun, 2002), výnimkou je napr. arzén (Sadiq, 1997). V kontaminovanom materiáli je preto potrebné dosiahnuť redukčné podmienky, ktoré spôsobujú zníženie oxidačného čísla kovov. To zároveň obmedzí ich mobilitu, zníži rozpustnosť vo vode a v niektorých prípadoch aj toxicitu, napr. v prípade chrómu (Ďurža a Khun, 2002). S cieľom dosiahnuť potrebné redukčné podmienky sa do ošetrovaných pôd pridávajú rozličné látky, ktoré slúžia ako heterotrofné substráty pre mikroorganizmy. Biostabilizácia a bioimobilizácia významne znižuje bioprístupnosť kovov a eliminuje ich toxicitu (NRC, 1999). Účinnosť tejto metódy je možné zvýšiť pridaním aktívnych sorbentov do ošetrovaných pôd, napr. apatitu, FeO (Kaplan et al., 2002). Kovy sa veľmi často vyskytujú v prostredí spolu so sulfátmi, ktoré sú pre životné prostredie rovnako nebezpečné, pretože reakciou s vodou z nich vzniká kyselina sírová. Tá okrem iných nepriaznivých účinkov zvyšuje aj mobilitu kovov v prostredí. V redukčných podmienkach sa redukujú sírany na sulfidy, ktoré sú za priaznivých podmienok relatívne stabilné a nemobilné.

Výhody a limitácie

Výhodou metódy je, že pri procese sa navodzujú prirodzené podmienky prostredia a neaplikujú sa syntetické reagenty. Na druhej strane, biostabilizácia a bioimobilizácia **nie sú vhodné** na čistenie materiálov, v ktorých je koncentrácia znečisťujúcich látok taká vysoká, že inhibuje prirodzené biologické procesy (NRC, 2003). Pôdy s nízkym obsahom organického uhlíka vyžadujú aplikáciu väčšieho množstva organickej hmoty v podobe kompostu a rozličného rastlinného a živočíšneho odpadu (Mahajan et al., 2000).

Trvanie čistenia a účinnosť

Pretože sa pri biostabilizácii a bioimobilizácii využívajú prírodné postupy, ide o relatívne pomalý proces. Čas čistenia sa pohybuje v rozmedzí 6 mesiacov až 2 roky (Matějů et al., 2006).

Biostabilizácia a bioimobilizácia sú sanačné metódy, ktoré sa komerčne využívajú veľmi zriedkavo a skôr v zahraničí ako na Slovensku. Vhodných lokalít by sa však na území Slovenska našlo veľmi veľa (banské oblasti, oblasť východného Slovenska znečistená PCB, priemyselné oblasti a podobne), a preto sa predpokladá, že v budúcnosti nájdu tieto technológie veľké využitie. Technológia sa skúšobne aplikovala na sedimenty kontaminované PAU v prístave v Milwaukee (USA). Preukázalo sa významné zníženie bioprístupnosti PAU v dôsledku silnej sorpcie na organický materiál v sedimentoch (Mahajan et al., 2000). Technológia sa úspešne komerčne odskúšala na 1 200 tonách zeminy kontaminovanej PAU vo Švédskom meste Eskilstun (ISVAV, 2008). Experimentálne sa aplikovala aj na biostabilizáciu PCB v pôdach (US EPA, 1999) a na sanáciu pôd kontaminovaných rôznorodými vysokomolekulárnymi a vo vode slabo rozpustnými organickými látkami (US EPA, 2000).

Technológia bola otestovaná aj pri sanácii pôd znečistených chrómom. Pôdne mikroorganizmy prostredníctvom bioredukcie znížili toxicitu kovu a jeho rozpustnosť vo vode. Tým obmedzili jeho bioprístupnosť až o 96 % (Papassiopi et al., 2009). Bioprístupnosť a toxicita sa znížila aj pri použití biostabilizačnej metódy na pôdach kontaminovaných arzénom.

4.1.2.1.4. OBRÁBANIE (LANDFARMING)

Princíp

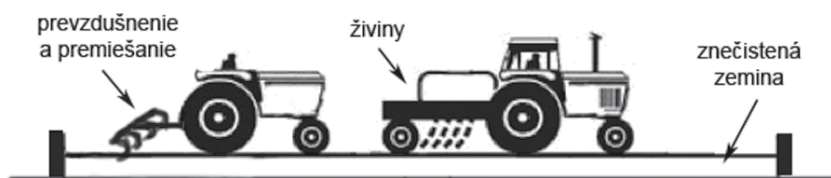
Obrábanie patrí medzi rozšírené biosanačné metódy. Pojem obrábanie predstavuje proces, pri ktorom sa kontaminovaná pôda rozloží do vrstvy hrubej 0,3 – 1,0 m, pričom sa pridávajú rozličné živiny, plnivá atď. a pôda sa periodicky premiešava. Pri obrábaní sa ropné látky odstraňujú prostredníctvom procesu biodegradácie a volatilizácie (McCarthy et al., 2004). Materiál sa pravidelne kyprí s cieľom zlepšiť aeráciu. Znečisťujúce látky sa degradujú, transformujú a imobilizujú najmä prostredníctvom mikrobiálnych procesov a oxidácie. Pôdne podmienky sa riadia predovšetkým optimalizáciou rýchlosti rozkladu kontaminantu. Vlhkosť, prevzdušnenie a hodnota pH predstavujú rozhodujúce faktory, ktoré sa môžu kontrolovať (FRTR, 2008).

Použitelnosť

Metóda obrábania je účinná pri znižovaní koncentrácie takmer všetkých zložiek ropných produktov, typicky sa vyskytujúcich napr. v lokalitách s podzemnými zásobníkmi ropy. Ropné produkty obsahujú okolo sto rozličných zložiek, ktoré majú rôzny rozsah prchavosti. Vo všeobecnosti benzín, kerozín a nafta obsahujú látky s dostatočnou prchavosťou, ktoré sú schopné pri obrábaní sa vyparovať. Ľahšie (viac prchavé) ropné produkty (napr. benzín) majú tendenciu na odstránenie pomocou prevzdušňovacieho procesu (kypenie, orba) a v menšej miere degradujú pri mikrobiálnej respirácii. Stredné frakcie ropy ako nafta alebo kerozín obsahujú menej prchavých zložiek ako benzín, preto biodegradácia týchto ropných produktov je omnoho významnejšia ako ich vyparovanie. Pri ťažších neprchavých ropných produktoch (vykurovacie alebo mazacie oleje) je dominantným mechanizmom odstraňovania biodegradácia. Látky s vysokou molekulárnou hmotnosťou (oleje, nafta, kerozín) sa vyznačujú dlhším časom degradácie ako ľahšie frakcie (US EPA, 1994c).

Základná charakteristika

Technológie, ktoré zahŕňajú biologické odstraňovanie ropných produktov z prostredia kontaminovanej pôdy, sú dnes úspešne zavedené a mnohé sa komerčne používajú vo veľkom meradle. Počas 70. rokov minulého storočia, keď environmentálne riziká spojené s nekontrolovanou likvidáciou boli zrejmé a stanovili sa environmentálne regulácie v Severnej Amerike a Európe (zamerané na minimalizáciu rizika kontaminácie podzemných vôd a ovzdušia), obrábanie získalo svoju popularitu. Táto „low-tech“ biologická metóda čistenia spočíva v riadenej aplikácii a rozložení viac-menej definovaného, organicky bioprístupného odpadu na povrch pôdy a jeho zapracovaní do povrchovej zóny pôdy (Genouw et al. 1994). Jednoduchá schéma obrábania je uvedená na obr. 4.1.24.



Obr. 4.1.24. Jednoduchá schéma obrábania.

Pôda zvyčajne obsahuje veľké množstvo rôznorodých organizmov vrátane baktérií, rias, húb, prvokov a aktinomycét. V dobre odvodnených pôdach, ktoré sú na obrábanie najvhodnejšie, sa vyskytujú predovšetkým aeróbne organizmy. Najpočetnejšia a biochemicky najaktívnejšia skupina z týchto organizmov, najmä pri nízkej hladine kyslíka, sú baktérie. Baktérie vyžadujú zdroje uhlíka na rast buniek a ako zdroj energie na udržanie ich metabolickej funkcie. Na zabezpečenie rastu buniek baktérie požadujú aj dusík a fosfor. Hoci v pôde je prítomné dostatočné množstvo mikroorganizmov, súčasne aplikácie ex situ týkajúce sa ošetrovania pôdy zahŕňajú zmiešavanie pôdy s kultivovanými mikroorganizmami alebo zvieracím hnojom (bežne kravský hnoj alebo trus kurčiat). Hnoj poskytuje ďalšie živiny a podporuje rozmnožovanie mikrobiálnej populácie (US EPA, 1994c).

Metabolické procesy, ktoré využívajú baktérie na produkciu energie, vyžadujú terminálny akceptor elektrónov (*terminal electron acceptor* – TEA) na enzymatickú oxidáciu zdrojov uhlíka na oxid uhličitý. Mikroby sú klasifikované podľa zdrojov uhlíka a TEA, ktoré využívajú pri metabolických procesoch. Baktérie, ktoré využívajú organické látky (napr. ropa a ďalšie prirodzené sa vyskytujúce látky) ako zdroj uhlíka, nazývame heterotrofné. Baktérie, ktoré využívajú anorganické zlúčeniny uhlíka (napr. oxid uhličitý), sú autotrofné. Baktérie, ktoré využívajú kyslík ako terminálny akceptor elektrónov, považujeme za aeróbne, a tie, ktoré využívajú iné zlúčeniny (napr. dusičnany, sulfáty a pod.), za anaeróbne. Baktérie využívajúce viacero zdrojov sú fakultatívne. Pri aplikácii obrábania zameraného na odstraňovanie ropných produktov sú z hľadiska biodegradácie významné aeróbne (resp. fakultatívne), ako aj heterotrofné druhy.

Prchavosť cudzorodých látok určených na ošetrovanie je veľmi významná, pretože prchavé zložky majú tendenciu odparovania najmä pri orbe alebo iných operáciách, a to skôr, ako by mohli byť biodegradované baktériami. V závislosti od národných predpisov pre emisie prchavých organických zlúčenín (VOC) sa môže vyžadovať ich kontrola. Tá zahŕňa zachytávanie výparov predtým, ako sa vypustia do ovzdušia. Výpary potom pred samotným odvedením do atmosféry prechádzajú vhodným ošetrením (US EPA, 1994c). Všetka pôda v mieste aplikácie obrábania sa musí riadne udržiavať, aby sa zabránilo problémom s kontamináciou podzemných vôd, povrchových vôd, ovzdušia, ale aj potravinového reťazca. Povinnými súčasťami prevádzky obrábania je kontrola prašnosti a výluhov, ako aj adekvátny monitoring životného prostredia (NAVFAC, 2010a).

Hoci sú ropné zložky v pôdach okolo podzemných zásobníkov biodegradovateľné, rozklad látok so zložitou molekulárnou štruktúrou je obťažnejší a trvá dlhšie. Preto látky s molekulárnou hmotnosťou nižšou ako deväť atómov uhlíka (ľahké alifatické a jednoduché aromatické zlúčeniny) sú ľahšie rozložiteľné ako látky s vyššou molekulárnou hmotnosťou (ťažké alifatické zlúčeniny, polyaromatické látky) (US EPA, 1994c). Minerálny olej zvyšuje obsah uhlíka v pôde, a tak sa mení jeho pomer k ostatným prvkom (dusík a fosfor). Preto je potrebné vytvoriť rovnováhu na priaznivú mikrobiálnu degradáciu. V praxi sa využívajú rozdielne pomery C : N : P. Aby sa zabezpečila dostupnosť živín, je potrebné dostatočné hnojenie (Alexander, 1999). Postup ošetrovania spočíva v uložení kontaminovaného materiálu do vrstvy okolo 30 cm, v závislosti od použitého technického zariadenia. Na kyprenie sa používa orba pluhom, resp. rôzne kultivačné zariadenia. V priebehu procesu sa upravuje rozsah hodnôt pH, aby bolo v rozmedzí 6 až 8 (Giasi a Morelli, 2003), ideálny rozsah pôdnej vlhkosti je medzi 40 až 85 % (US EPA, 1994c).

Pre obrábanie je typický **vplyv podmienok vonkajšieho prostredia**, pričom na odkrytú pôdu pôsobia vplyvy dažďa, snehu, vetra a teploty. Zrážková voda dopadajúca na ošetrovanú plochu spôsobuje okrem zvýšenia pôdnej vlhkosti aj pôdnu eróziu. Počas zvýšených úhrnov zrážok sa môže vlhkosť pôdy zvýšiť na vyššiu úroveň, ako je potrebné na efektívnu činnosť baktérií. Rovnaký problém predstavuje aj sucho (dodanie vlhkosti do pôdy je možné zavlažovaním). Erózia pôdy môže nastať predovšetkým počas veterného obdobia. Veterná erózia sa môže zmierniť orbou do riadkov, ako aj zvlhčováním (zavlažovaním) ošetrovanej pôdy. Vo veľmi chladnom podnebí sa môžu prijať osobitné opatrenia (uzatvorenie do skleníkovej konštrukcie), alebo sa zavádzajú špeciálne psychrofilné baktérie, ktoré sú schopné činnosti pri nízkej teplote. V teplých oblastiach je možné obrábanie prevádzkovať celoročne (US EPA, 1994c).

Výhody a limitácie

Za **výhody** obrábania sa všeobecne považujú (Reis et al., 2008):

- relatívne jednoduché technické riešenie a implementácia návrhu ošetrovania,
- krátky čas na ošetrovanie (za optimálnych podmienok zvyčajne 6 mesiacov až 2 roky),
- pomerne nízke náklady,
- efektívnosť v prípade organických látok so zdlhovou biodegradáciou.

Faktory limitujúce použiteľnosť a efektívnosť obrábania (FRTR, 2008):

- vyžaduje sa pomerne veľká plocha,
- podmienky ovplyvňujúce biologickú degradáciu kontaminantov (napr. teplota, dážď) sú z veľkej časti nekontrolovateľné, čo zvyšuje čas na dokončenie sanácie,
- anorganické kontaminanty nie sú biologicky rozložiteľné,
- prchavé znečisťujúce látky (napr. rozpúšťadlá) sa musia predbežne ošetrovať, pretože by sa mohli vyparovať do ovzdušia a spôsobiť tak jeho znečistenie,
- dôležitým faktorom je kontrola prašnosti, a to najmä pri obrábaní a ďalších operáciách pri manipulácii s materiálom,
- musia sa vytvoriť odtokové zberné zariadenia a tie následne monitorovať,
- topografické, erózne, klimatické pomery, ako aj pôdna stratigrafia a priepustnosť pôdy v mieste určenia sa musia hodnotiť s cieľom určiť optimálny návrh systému,
- niektoré odpadové látky sa nemôžu aplikovať na pôdu ošetrovanú obrábaním (napr. niektoré ropné kaly).

Trvanie čistenia a účinnosť

Faktory, ktoré významne ovplyvňujú účinnosť metódy, sú detailnejšie rozobrané v predchádzajúcej časti. Účinnosť vo všeobecnosti závisí od viacerých parametrov – od vlastností pôdy a materiálov, ktoré sa čistia, charakteristiky kontaminantov a vonkajších (klimatických) podmienok (najmä teploty). Typický čas čistenia v prípade zemín sa pohybuje v rozmedzí 6 – 12 mesiacov, pri kaloch 12 – 18 mesiacov. Pokiaľ sú v zeminách ťažko biologicky rozložiteľné znečisťujúce látky, môže sanácia trvať až 3 roky (Matějů et al., 2006).

Vykonávanie biosanácie prostredníctvom obrábania je jednoduché a v porovnaní s inými technológiami spracovania z hľadiska nákladov efektívne (Pearce a Ollerman, 1998). Náklady spojené s dekontamináciou pôd zaťažených ropnými látkami pri použití obrábania sú v priemere nižšie v porovnaní s inými fyzikálnymi metódami (napr. s ventingom) (Marijke a van Vlerken, 1998). V dôsledku nákladov spojených s ťažbou a transportom kontaminovanej pôdy však technológia obrábania in situ predstavuje vo všeobecnosti 40 – 50 % nákladov obrábania ex situ (SCG, 2004).

4.1.2.1.5. BIOREAKTORY

Princíp

Bioreaktor je termín, ktorým sa pomenúva inžinierske zariadenie/systém na znižovanie kontaminácie v zemine, sedimente alebo kale za prítomnosti mikroorganizmov. Táto metóda sa označuje aj ako suspenzná biosanácia. Princípom metódy je stimulácia biologickej degradácie výberom stupňa prevzdušnenia, optimálnej teploty pre danú koncentráciu znečistenia a ďalších faktorov. Vyťažená zemina sa po zmiešaní s vodou a predpísanými prísadami umiestni v bioreaktore. Suspenzia sa udržiava v bioreaktore za kontrolovateľných podmienok. Bioreaktory sa bioaugmentujú aktivovaným kalom alebo špeciálnymi zmesovými kultúrami mikroorganizmov (obr. 4.1.25).

Použitelnosť

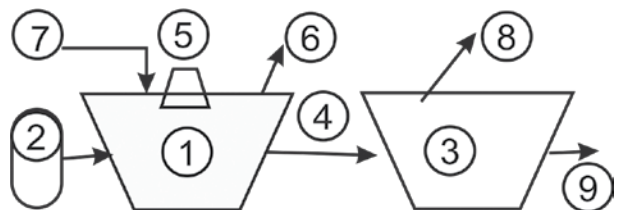
Metóda sa používa najmä v jemnozrnných zeminách, v hrubozrnných zeminách s prísadou jemnozrnných zemín, ktoré sa vyznačujú nízkou priepustnosťou, a v kaloch s vysokým stupňom znečistenia, s koncentráciou kontaminantu od tisíc do rádovo stoviek tisíc mg . kg⁻¹. Je určená najmä na čistenie takých zemín, kde sa nedajú použiť metódy in situ, a v prípade požiadavky na vykonanie sanácie v krátkom čase. Používa sa na čistenie kalov, ktoré vznikajú v rôznych technologických procesoch, a na odstránenie niektorých ťažko rozložiteľných znečisťujúcich látok zo zeminy. Technológia je použiteľná najmä pri znečistení organickými znečisťujúcimi látkami (najmä ropnými uhľovodíkmi, organickými rozpúšťadlami, fenolmi, polychlórovanými bifenyli, herbicídmi a pesticídmi), dioxínmi a rádio-nuklidmi (Fuentes, 2002). Výhodou aeróbnych procesov, pri ktorých je terminálnym akceptorom elektrónov kyslík, je niekoľkonásobne vyššia rýchlosť biodegradácie v porovnaní s anaeróbnymi procesmi. Zdrojom kyslíka je výhradne vzduch. Hlavnou nevýhodou je potreba dodávania kyslíka spojená so spotrebou energie. Používanie látok uvoľňujúcich kyslík, prípadne peroxidu vodíka je ekonomicky príliš náročné. Pred použitím metódy sa odporúča vykonať laboratórne overenie účinnosti metódy v daných podmienkach a získanie potrebných údajov na riadenie procesov, t. j. chemické, pedologické, mikrobiologické a ekotoxikologické analýzy. Na základe získaných výsledkov sa zhodnotí biodegradovateľnosť prítomných kontaminantov, stav prítomnej mikroflóry, jej aktivita, obsah živín potrebných na rozvoj mikroflóry, štruktúra materiálu a forma, v ktorej sa v materiáli nachádza kontaminant (voľný, rozpustený, sorbovaný, viazaný), a prítomnosť látok prejavujúcich sa toxicky vo vzťahu k mikroflóre (Dercová, 2009). Na základe týchto údajov sa vykoná analýza cieľových limitov biodegradčných postupov, optimalizuje sa proces sanácie s ohľadom na rýchlosť a cenu, vyhodnotí sa, či biodegradáciou nevznikne sekundárny metabolit, ktorý je nebezpečnejší než pôvodný kontaminant, atď.

Základná charakteristika

Táto metóda patrí medzi biologické metódy riadeného čistenia vyťaženej zeminy, kalov alebo sedimentov a uskutočňuje sa v bioreaktore. Z vyťaženej zeminy sa odstránia frakcie väčšie ako 20 mm (hrubozrnný štrk, kamene a balvany). Zemina sa zmieša s vodou v pomere, ktorý závisí od koncentrácie znečisťujúcich látok, rýchlosti biodegradácie a fyzikálnych vlastností zeminy. Suspenzia obsahuje obvyčajne 10 až 30 % pevných častíc z celkovej hmotnosti. Pevné častice zeminy sa udržiavajú v suspenzii v reaktore, kde sa suspenzia premiešava, aby sa dosiahla homogénna zmes a zabezpečil sa transport mikroorganizmov. Takto pripravená zmes sa prevzdušňuje a pridávajú sa do nej prísady (napr. povrchovo aktívne látky). Obohacuje sa o minerálne živiny a upravuje sa hodnota pH. V procese biosanácie **mikroorganizmy atakujú nebezpečný organický odpad jedným z troch spôsobov:**

- mineralizujú zlúčeninu priamo – ide o konverziu zlúčeniny na neškodné anorganické molekuly ako napr. oxid uhličitý a soli,
- mineralizujú zlúčeninu len ako kometabolit – mikroorganizmy na rast alebo indukovanú tvorbu enzýmov potrebných na degradáciu cieľenej zlúčeniny vyžadujú ďalšie organické zlúčeniny,
- konverziou zlúčeniny na inú zlúčeninu, ktorá však môže byť tiež toxická a odolná proti ďalšej degradácii (Dercová, 2004a).

Po skončení biologického čistenia sa zemina odvodní a zvyšná tekutina sa znovu použije, odstráni alebo ošetrí. Očistená zemina sa využije alebo uloží na skládku.



Obr. 4.1.25. Schéma použitia bioreaktora.

Vysvetlivky: 1 – bioreaktor, 2 – roztok so živinami, 3 – sedimentačné zariadenie, 4 – ošetrovaný kal, 5 – mixér a aerátor, 6 – plyn ošetrovaný absorpciou uhlíka, spaľovaním alebo biofiltráciou, 7 – znečistená zemina, 8 – tekutina, 9 – pevné častice.

Výhody a limitácie

Hlavné výhody bioreaktorov (Fuentes et al., 2002):

- metóda je v porovnaní s ostatnými biosanačnými metódami rýchla,
- metóda je aplikovateľná aj v prípade niektorých ťažko odstrániteľných kontaminantov,
- metóda je zvlášť účinná na čistenie znečistených ílov.

Hlavné **nevýhody a limitácie** využitia bioreaktorov:

- metóda výrazne závisí od špecifických vlastností zemín a znečisteného územia, t. j. významný je vplyv rozdielnych vstupných podmienok znečistenia,
- veľmi vysoká koncentrácia znečisťujúcich látok môže byť pre mikroorganizmy toxická,
- vysoká energetická náročnosť,
- zvyškové znečistenie môže vyžadovať ďalšiu úpravu alebo uloženie na skládku.

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas potrebný na realizáciu metódy je od niekoľko dní až do niekoľko mesiacov. Rýchlosť rozkladu v bioreaktore je kontrolovateľná a úspešnosť biosanácie v bioreaktoroch ovplyvňujú nasledujúce faktory: a) pôdna priepustnosť, b) prítomnosť kyslíka, c) koncentrácia a toxicita kontaminantov, koncentrácia a typy živín, d) hodnota pH, e) prítomnosť ďalších organických zlúčenín, f) mikroorganizmy (mobilné, stupeň zriedenia populácie je nízky), g) rezistencia proti ťažkým kovom, h) teplota (Gilcrease et al., 2005).

4.1.2.2. FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ METÓDY

K chemickým a fyzikálno-chemickým metódam ex situ sanácie horninového prostredia a pôd patrí: chemická extrakcia, chemická oxidácia/redukcia, dehalogenácia, fyzikálno-mechanická separácia, pranie/vymývanie, solidifikácia a stabilizácia ex situ, spaľovanie a termická desorpcia.

Chemické metódy sa najčastejšie používajú na ošetrovanie kontaminovaných pevných materiálov ex situ pri technológiách, ako sú solidifikácia a stabilizácia. Na odstraňovanie kovov zo zemín sa používa pranie zemín v suspenzných reaktoroch alebo na vypieracích linkách. Pranie pôdy ako najspôľahlivejší a najpoužívanejší sanačný postup sa podstatne líši v technickom usporiadaní podľa typu odstraňovaných zlúčenín. Chemická oxidácia sa nevyužíva príliš často. Slúži predovšetkým na odstraňovanie halogénovaných znečisťujúcich látok. Niektoré ďalšie technológie dekontaminácie pevných materiálov založené na chemických reakciách nemajú z hľadiska praktických aplikácií podstatnejší význam (napr. reakcia so solvatovanými elektrónmi na dehalogenáciu PCB za reduktívnych podmienok a redukcia výbušnín, odstraňovanie chlórovaných herbicídov reakciou s tiomočovinou a pod.) (Dercová, 2004b).

4.1.2.2.1. CHEMICKÁ EXTRAKCIA

Princíp

Chemická extrakcia odpad nelikviduje, ale je to proces, pri ktorom sa toxické alebo inak škodlivé zložky oddeľujú z kontaminovaných zemín, kalov a sedimentov, pričom sa redukuje objem nebezpečného odpadu, ktorý sa musí spracovať. Znečistená látka sa rozpúšťa do extrakčného činidla a vyčistená matrica sa po extrakcii separuje od kvapalného podielu obsahujúceho rozpustenú toxickú látku. Pri technológii sa využíva extrakčná chemikália (najmä bežne dostupné organické rozpúšťadlá). Tým sa odlišuje od procesu prania zemín, pri ktorom sa obyčajne využíva vymývanie znečistenia zemín vodou alebo vodou s prísadami zlepšujúcimi proces premývania. Pred chemickou extrakciou sa často používa fyzikálna separácia za predpokladu, že menšie častice obsahujú väčšinu znečistenia. Fyzikálna separácia môže zvýšiť kinetiku extrakcie oddelením častíc toxických kovov, ak sú v pôde prítomné (Burkhard in Matějů et al., 2006; FRTR, 2008).

Použitelnosť

Extrakcia rozpúšťadlom sa ukázala efektívna pri úprave sedimentov, kalov a zemín obsahujúcich najmä organické látky ako PCB, prchavé organické zlúčeniny (trichlórmétán, trichlóretylén, benzén, toluén, etylbenzén, xylén), halogénované rozpúšťadlá a ropný odpad (US EPA, 1996b). Proces sa ukázal ako aplikovateľný na separáciu organických zlúčenín v odpade z farbív, výroby syntetického kaučuku, uhoľného dechtu, pesticídov, zo spracovania dreva, zo suspenzií po vrtaní, pri separácii kalov a v odpade z olejov z ropných rafinérií. Kyslá extrakcia je vhodná na úpravu sedimentov, kalov a pôd zaťažených vysokou koncentráciou kovov (FRTR, 2008).

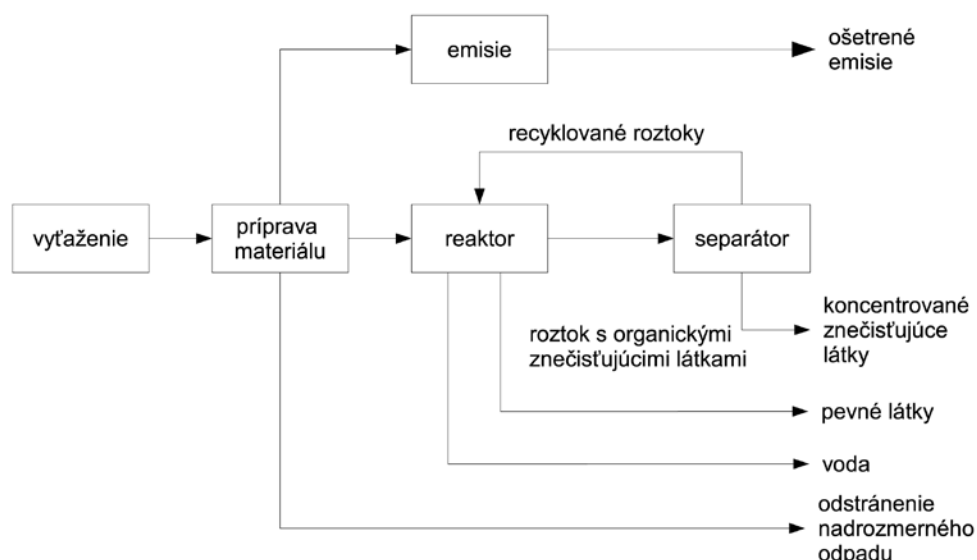
Chemická extrakcia je rozšírená sanačná metóda najmä v USA. Používa sa pri veľkých projektoch, bola použitá napríklad na extrakciu uránu zo zeminy roztokom uhličitanu sodného pri zvýšenej teplote na čistenie 60 000 t kontaminovanej zeminy. Účinnosť extrakcie sa pohybuje v rozmedzí 85 až 95 %. Redukcia objemu kontaminovaných materiálov dosahuje až 90 %.

Základná charakteristika

Rozlišujeme dva hlavné procesy chemickej extrakcie – kyslá extrakcia a extrakcia rozpúšťadlom (FRTR, 2008). Schéma procesu chemickej extrakcie je uvedená na obr. 4.1.26.

Pri **kyslej extrakcii** sa na extrakciu stopových prvkov zo znečistených zemín využíva kyselina chlorovodíková. Zo zemín sa najprv sítovaním odstráni hrubé častice a následne sa kyselina chlorovodíková zmiešava so zeminou v uzavretej extrakčnej jednotke. Čas zotrvania suspenzie v extrakčnej jednotke sa líši v závislosti od typu zeminy, druhu kontaminantu, jeho koncentrácie a podobne, no obyčajne sa pohybuje v rozsahu 10 až 40 minút. Zmes zeminy a extraktantu sa nepretržite odčerpáva zo zmiešavacej jednotky a zemina s extraktantom sa separuje použitím hydrocyklónu (FRTR, 2008).

Po skončení extrakcie sa zemina oplachuje vodou, aby sa odstránili uvoľnené prvky a kyselina. Extrakčný roztok a splašková voda sa regenerujú komerčne dostupnými zrážadlami (napr. hydroxid sodný, vápno a iné) spolu s flokulantom (odstraňuje kovy a obnovuje kyselinu). Kovy sa koncentrujú v potenciálne vhodnej forme na ich rekuperáciu. Počas záverečnej fázy sa zemina odvodňuje a primiešava sa do nej hnojivo a vápno na zneutralizovanie zvyškov kyseliny (FRTR, 2008).



Obr. 4.1.26. Schéma procesu chemickej extrakcie (FRTR, 2008).

Extrakcia rozpúšťadlom je bežnou formou chemickej extrakcie. Ako extraktant sa pri nej využíva organické rozpúšťadlo. V závislosti od špecifických podmienok lokality sa zvyčajne používa v kombinácii s inými technológiami, ako sú napr. solidifikácia/stabilizácia, spaľovanie alebo vymývanie zemín. V niektorých prípadoch sa extrakcia rozpúšťadlom môže použiť ako samostatná sanačná technológia. Spolu s cieľovými organickými kontaminantmi sa môžu extrahovať aj organicky viazané kovy. Tým vznikajú reziduá so špeciálnymi požiadavkami na ďalšie spracovanie. V matrici upravenej zeminy môžu zostať stopy rozpúšťadla, a preto je dôležité vziať do úvahy toxicitu rozpúšťadla. Upravené médium sa po schválení štandardov obvykle vráti na pôvodnú lokalitu (FRTR, 2008). Voľbu procesu sanácie obvykle limitujú lokálne podmienky zemín (inžinierskogeologické pomery). Vlastnosti limitujúce proces úpravy ako hodnota pH alebo vlhkosť sa môžu v niektorých prípadoch upraviť. V iných prípadoch na základe klasifikácie zemín (napríklad zrnitosti) alebo iných vlastností zemín sa technológia úpravy môže vylúčiť.

Zeminy sa odlišujú svojimi fyzikálnymi aj chemickými vlastnosťami. Vertikálna rozdielnosť je zvyčajne omnoho väčšia ako horizontálna. Vyplýva to z rozdielnych procesov sedimentácie, ktoré v zeminách pôvodne prebiehali. Variabilita vlastností zemín má za následok rozdielnu distribúciu vody, teda vlhkosť, rozdielnu distribúciu znečisťujúcich látok a rozdielnu schopnosť transportu a odstraňovania látok zo zemín na konkrétnej lokalite (FRTR, 2008).

Veľká časť údajov sa dá získať relatívne jednoducho a v niektorých prípadoch existuje viac než jedna skúšobná metóda. Na získanie údajov alebo vzoriek sa terénnym výskumom v rámci lokality určia typy zemín na základe všeobecne uznávanej klasifikácie (STN 72 1001, 2010), vlhkosť a priepustnosť zemín. Správy z terénnych prieskumov môžu znížiť potrebu vzorkovania a stanovenia vlastností zemín na lokalite. Všeobecný zber informácií zväčša zahŕňa opis základných vlastností zemín, stupeň zvetrania skalných hornín a odber vzoriek zemín. Terénny prieskum môže identifikovať miesta pravdepodobného znečistenia pozorovaním rozdielov vo vlastnostiach typov zemín, poklesoch, prípadne násypoch zemín. Vlastnosti zemín, ktoré by sa mali určiť, zahŕňajú: veľkosť častíc (zrnitosť), hodnotu pH, rozdeľovací koeficient, kationovú výmennú kapacitu, obsah organických látok, extrakčný postup na určenie toxicity pôd, vlhkosť a prítomnosť zmesí kovov, prchavých zmesí, ílov a zmesí komplexného odpadu (FRTR, 2008).

Výhody a limitácie

K **výhodám** tejto metódy patrí možnosť použitia pri širokom okruhu znečisťujúcich látok a vysokej koncentrácii znečistenia (Fuentes et al., 2002).

Faktory, ktoré môžu **limitovať** použiteľnosť a efektívnosť procesu (FRTR, 2008):

- účinok procesu negatívne ovplyvňujú niektoré pôdne typy a obsah vlhkosti,
- efektívnosť extrakcie môže znížiť vyšší obsah ílu (vyžaduje sa dlhší čas kontaktu),
- organicky viazané kovy sa môžu extrahovať spolu s cieľovými organickými látkami, čo obmedzuje spracovanie rezíduí,
- účinok extrakcie môže byť nepriaznivo ovplyvnený prítomnosťou detergentov a emulgátorov,
- v upravenej časti materiálu môžu ostať stopy rozpúšťadla (toxicita rozpúšťadla je preto dôležitým faktorom procesu),
- extrakcia rozpúšťadlom je vo všeobecnosti málo účinná pri organických látkach s vysokou molekulovou hmotnosťou alebo pri vysoko hydrofilných látkach,
- po kyslej extrakcii sa zvyšok kyseliny v upravenej materiáli musí neutralizovať,
- investičné náklady môžu byť relatívne vysoké (na druhej strane, na rozsiahlejších lokalitách môže byť technológia úspornejšia),
- v závislosti od legislatívnych predpisov niektorých krajín sa úprava toxických kovov môže javiť neekonomická.

Trvanie čistenia a účinnosť

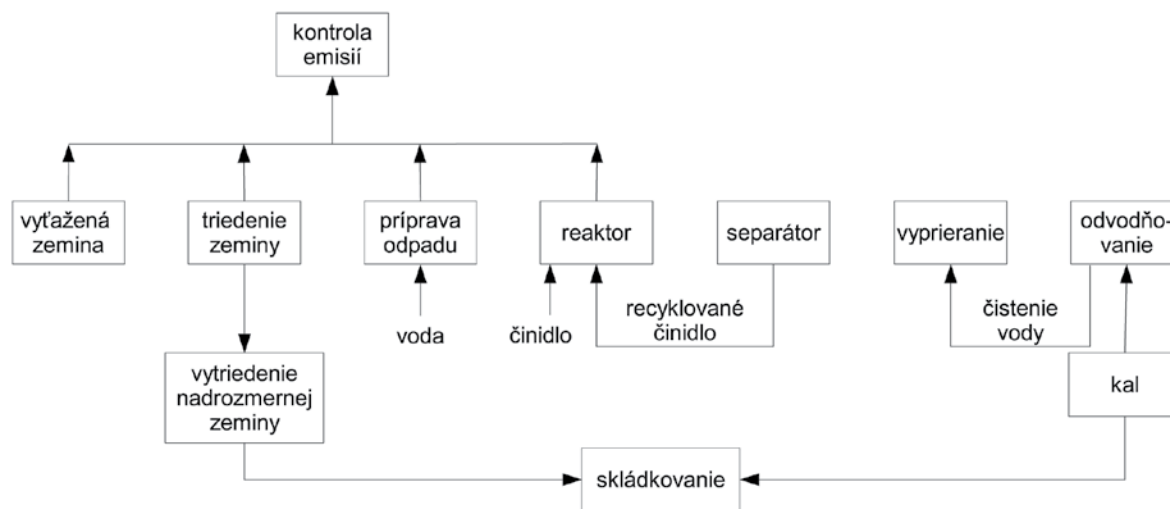
Čas zotrvania suspenzie v extrakčnej jednotke sa líši v závislosti od druhu zeminy a kontaminantu, jeho koncentrácie a podobne, no obvykle to je 10 až 40 minút (Matějů et al., 2006). Trvanie sanácie vrátane príslušných operácií a obsluhy chemickej extrakcie je stredne dlhé, t. j. priemerne 6 mesiacov (Fuentes et al., 2002).

Ku kľúčovým faktorom ovplyvňujúcim náklady na realizáciu chemickej extrakcie zaraďujeme rozlohu lokality, množstvo upravovaného materiálu a vlhkosť odpadu (nepatrne vyššie náklady sa očakávajú pri zeminách v porovnaní s kalmi).

4.1.2.2. CHEMICKÁ OXIDÁCIA ALEBO REDUKCIA

Princíp

Cieľom tejto sanačnej metódy je chemická konverzia kontaminujúcich látok prítomných v zemine (sedimente, kale) na netoxické alebo menej toxické, prípadne menej mobilné produkty. Podstatou konverzie sú oxidačné alebo redukčné procesy vyvolané pridaním oxidačného/redukčného činidla. Princípom oxidačno-redukčných reakcií je výmena elektrónov medzi zúčastnenými látkami. Jeden reaktant sa oxiduje (odovzdáva elektróny), druhý sa redukuje (prijíma elektróny) (US EPA, 2001b). Na obr. 4.1.27 je zobrazená schéma procesov chemickej redukcie/oxidácie.



Obr. 4.1.27. Schematické zobrazenie procesov chemickej redukcie/oxidácie.

Použitelnosť

Chemická oxidácia je sanačná technika, ktorá sa úspešne využíva pri odstraňovaní širokého spektra organických znečisťujúcich látok vrátane chlórovaných uhľovodíkov a ďalších aromatických organických látok, pesticídov, polycyklických aromatických uhľovodíkov a polychlórovaných bifenylov (napr. Bhandari et al., 2007; US EPA, 2007a, b). Dá sa použiť aj v prípade niektorých anorganických kontaminantov, napríklad kyanidov (Bhandari et al., 2007). Chemická redukcia sa využíva napríklad pri materiáloch kontaminovaných kovmi (napr. pri redukcii šesťmocného chrómu na trojmocný) (US EPA, 2001b).

Napriek tomu, že väčšie skúsenosti s čistením kontaminovaných médií pomocou chemickej oxidácie/redukcie sa doteraz zaznamenali pri aplikácii metódy priamo na lokalite, realizácia ex situ v poslednom období nachádza čoraz širšie uplatnenie. V rokoch 2005 a 2006 bola metóda chemickej oxidácie ex situ úspešne použitá v kombinácii s metódou chemickej extrakcie in situ v areáli uzavretej továrne na výrobu keramiky a zapaľovacích sviečok do spaľovacích motorov pri meste Rugby (Veľká Británia), ktorý bol kontaminovaný olejmi a trichlóretylénom. V prvom kroku bol priamo na lokalite vybudovaný systém 70 vrtov a bola aplikovaná metóda vákuovej chemickej extrakcie. Následne sa vyťažilo približne 1 000 m³ kontaminovanej pôdy a transportovalo do časti objektu, kde sa realizoval druhý krok – chemická oxidácia. Laboratórne skúšky na vzorkách znečistenej zeminy zo spomínanej lokality, ktoré predchádzali celému procesu, ako najúčinnější oxidant určili manganistan draselný. Oxidačné činidlo sa aplikovalo vo forme prášku. Kľúčom k úspechu celého procesu bola voľba správneho systému miešania. V tejto lokalite sa úspešne použil tzv. Morowetzov systém, ktorý sa štandardne využíva pri kompostovacích technikách (Jaques, 2006). Koncentrácia trichlóretylénu v pôde sa po dokončení celého procesu znížila z počiatkových 9 000 µg · kg⁻¹ na 200 µg · kg⁻¹. Celkové náklady na obidva realizované kroky dosiahli približne 700 000 €.

Ďalším príkladom je firma MECX, ktorá aplikovala metódu chemickej oxidácie ex situ na sanáciu bývalej priemyselnej lokality v severnej Kalifornii. Územie bolo kontaminované širokým spektrom organických znečisťujúcich látok s vysokou koncentráciou ropných látok. Približne 6 800 m³ kontaminovanej pôdy sa vyťažilo a premiestnilo do čistiacich komôr. Po sérii laboratórnych testov sa určila zmes reagentov, z ktorých hlavným oxidačným činidlom bol persulfát sodný. Po aplikácii reagentov sa materiál hydratoval a pôda s činidlami a vodou sa prudko premiešavala, aby sa zabezpečil maximálny kontakt oxidačných činidiel s cieľovými kontaminantmi. Celý objem vyťaženej pôdy sa týmto spôsobom ošetril v priebehu 25 dní. Koncentrácia cieľových znečisťujúcich látok sa pri použití tejto metódy znížila o 65 až 97 % (MECX, 2010).

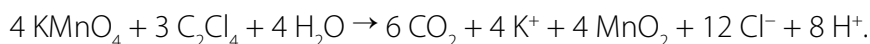
Základná charakteristika

Aplikácia metódy ex situ predpokladá vyťaženie a transport kontaminovaného materiálu na miesto samotnej dekontaminácie, kde sa v špeciálnych nádržiach premiešava s príslušným činidlom. Oxidačným činidlom je spravidla roztok (najčastejšie vodný roztok), zriedkavejší plyn (ozón). Ako oxidačné činidlo sa najčastejšie používa ozón, peroxid vodíka, chlórnan, manganistan draselný/sodný (Di Palma, 2005)

a oxid chloričitý (US EPA, 2001b), prípadne tzv. Fentonovo činidlo, ktoré predstavuje zmes peroxidu vodíka a iónov železa (Kubal et al., 2008).

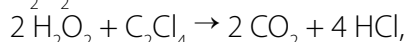
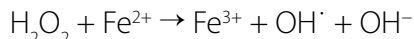
Proces samotnej oxidácie/redukcie prebieha rovnako ako pri aplikácii metódy in situ. Na príklade tetrachlóreténu (C_2Cl_4), ktorý patrí medzi bežné znečisťujúce látky (oxidácia rôznymi činidlami sa v jeho prípade opakovane úspešne realizovala), je v nasledujúcich chemických reakciách prezentovaný **mechanizmus pôsobenia najpoužívanejších oxidačných činidiel** (Kubal et al., 2008).

Oxidácia manganistanom draselným ($KMnO_4$) patrí medzi najlepšie opísané a najčastejšie využívané chemické sanačné techniky (Kubal et al., 2008). Prebieha podľa nasledujúcej rovnice:

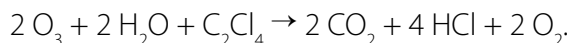


$KMnO_4$ je veľmi účinné oxidačné činidlo pri likvidácii znečistenia pôdy prchavými organickými látkami. Jeho veľká časť sa však môže spotrebovať na oxidáciu neškodných pôdnych zložiek. Na objemovú jednotku pôdy je preto spravidla potrebná vysoká aplikačná dávka $KMnO_4$ (Hoag et al., 2000).

V prípade Fentonovho činidla oxidácia TCE prebieha takto:



resp. v prípade ozónu:



Manganistan draselný sa často preferuje pred manganistanom sodným ($NaMnO_4$) kvôli jeho lepšej cenovej dostupnosti. $NaMnO_4$ má však výhodu rádovo vyššej rozpustnosti vo vode, ktorá zaručuje jeho lepšiu pohyblivosť v kontaminovanom prostredí, a pri niektorých typoch materiálov môže byť vhodnejším činidlom.

Pomer $Fe^{2+} : H_2O_2$ (Fentonovo činidlo) výrazne vplýva na elimináciu perzistentných chlórovaných organických zlúčenín. Dercová et al. (1999a) a Tandlich et al. (2001) použili Fentonovu reakciu ako úpravu pred biologickou degradáciou polychlórovaných bifenylov (PCB). Z výsledkov možno usúdiť, že degradácia PCB Fentonovou reakciou nezávisí od koncentrácie a štruktúry kongenéro PCB, ale klesá s narastajúcim počtom atómov chlóru na bifenylovom skelete.

Na základe porovnania rýchlostných konštánt eliminácie PCB stanovených pre jednotlivé postupy, chemický (Fentonova reakcia) a biologický (biodegradácia baktériami), je možné konštatovať, že eliminácia analyticky stanovených kongenéro PCB pri abiotickom rozklade PCB Fentonovou reakciou je rýchlejšia než pri degradácii v prítomnosti mikroorganizmov. Prídavok Fentonovho činidla výrazne znižuje koncentráciu PCB v roztoku a tým sprístupňuje zmes PCB mikrobiálnemu ataku. Počas eliminácie kongenéro PCB narastá so stúpajúcim počtom atómov chlóru pri ich chemickom aj biologickom rozklade. Chemická eliminácia sa však javí ako proces štruktúrne nešpecifický, naopak, biodegradácia ako proces štruktúrne špecifický (Dercová et al., 1999b). Rýchlostná konštanta chemickej eliminácie dobre koreluje s molekulovou hmotnosťou a rozdeľovacími koeficientmi jednotlivých kongenéro PCB.

Aj keď chemická úprava zmesí PCB Fentonovou reakciou môže zvýšiť obsah potenciálne aeróbne rozložiteľných látok v zmesi, zároveň existuje pomerne vysoké riziko, že pri nešpecifických radikálových chemických reakciách vzniknú produkty, ktoré môžu byť toxické a spomalia, resp. zablokujú následnú degradáciu mikroorganizmami. Tieto toxíny môžu predstavovať nebezpečenstvo aj pre vyššie živočích. Pri aplikácii týchto postupov pri sanačných technológiách je preto potrebné uviesť si možné riziká a hľadať možnosti ich odstránenia, resp. ich minimalizácie.

Chemické činidlo (príp. kombinácia viacerých činidiel) je potrebné aplikovať v takom množstve a takým spôsobom, aby sa pokryla jeho spotreba organickou hmotou v pôde (zemine) a redukovanými anorganickými zložkami a zároveň aby sa zabezpečil dostatočný kontakt činidla s cieľovým kontaminantom a jeho úplná premena na netoxické produkty (Hoag et al., 2000). Pred vykonaním samotného sanačného zásahu je potrebné v laboratórnych podmienkach zistiť kinetiku pripravovaného procesu a množstvo činidla, ktoré je potrebné na oxidáciu určeného objemu materiálu (Kubal et al., 2008). Týmto spôsobom sa určí potrebná koncentrácia reagentov a čas potrebný na kontakt a premiešavanie kontaminovaného materiálu s činidlami.

Lepšia efektívnosť celého procesu sa môže dosiahnuť pri postupnej aplikácii peroxidu, ktorý sa spotrebúva prevažne na oxidáciu bežných oxidovateľných zložiek, a následnej aplikácii manganistanu draselného, ktorý sa potom účinnejšie spotrebúva na premenu samotnej znečisťujúcej látky, pričom nenastáva nežiaduca zvýšená tvorba precipitátov MnO_2 . Veľké množstvo precipitátu komplikuje pohyb oxidačného činidla v kontaminovanom materiáli a cieľové látky sa stávajú ťažšie prístupnými (toto je osobitný problém pri použití metódy in situ a aj pri aplikácii ex situ môže predstavovať komplikáciu) (Hoag et al., 2000).

Ak v kontaminovanom materiáli je zvýšená koncentrácia kovových katiónov, výhodná je aplikácia persulfátu (peroxidodisulfátový ión $S_2O_8^{2-}$). Katióny kovu slúžia ako katalyzátory rozkladu persulfátu za vzniku voľných radikálov, ktoré oxidujú cieľový organický kontaminant. Ak katióny v znečistenom materiáli nie sú prítomné v dostatočnom množstve, môžu sa pridávať spolu s persulfátom (Hoag et al., 2000).

Výhody a limitácie

Metódy chemickej oxidácie/redukcie ex situ sú vo všeobecnosti rýchlejšie a lepšie kontrolovateľné ako metódy chemickej extrakcie. Na druhej strane, vytvorenie vhodných reaktorov, vybudovanie nádrží alebo bazénov, potrebný systém vstrekovacích dýz a rozvodných rúrok, práca manipulačných zariadení a pod. zvyšujú finančné náklady aplikácie ex situ (Hoag et al., 2000; Luptáková a Praščáková, 2005).

Veľké množstvo precipitátu môže komplikovať pohyb oxidačného činidla v kontaminovanom materiáli a cieľové látky sa stávajú ťažšie prístupnými (Hoag et al., 2000).

Vyťaženie a transport kontaminovanej pôdy výrazne zvyšuje náklady oproti metódam in situ a predstavuje aj zvýšené environmentálne riziko pri takejto manipulácii so znečisteným materiálom (Di Palma, 2005). Rizikom je neúplná oxidácia alebo formovanie nežiaducich medziproduktov/vedľajších produktov. V prípade vysokej koncentrácie kontaminantu, keď sa vyžaduje veľká spotreba oxidačného/redukčného činidla, je metóda finančne nákladná.

Trvanie čistenia a účinnosť

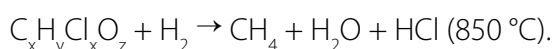
Metóda je zaradená medzi krátko až stredne trvajúce metódy, teda v rozsahu od niekoľko dní až do jedného roka. Účinnosť závisí od použitého činidla. Väčšina oxidačných/redukčných činidiel po svojom rozklade zanecháva celkom neškodné alebo minimálne škodlivé produkty. Na základe realizovaných projektov je účinnosť od 60 až do 97 %.

4.1.2.3. CHEMICKÁ REDUKCIA V PLYNNEJ FÁZE

Princíp

Chemická redukcia v plynnej fáze je nespáľovacia technológia na spracovanie nebezpečného organického odpadu vyvinutá v Austrálii, patentovaná a prvýkrát odskúšaná v prevádzkovom meradle v Kanade. Táto medzinárodne akceptovaná a testovaná technológia bola použitá na spracovanie PCB, HCB, dioxínov, furánov, pesticídov a iných perzistentných organických znečisťujúcich látok (Dercová, 2004b).

Vo vodíkovej atmosfére pri teplote 850 °C a viac nastáva redukcia nechlórovaných zlúčenín (napr. polycyklické aromatické uhľovodíky PAU) na metán a malé množstvo ľahkých uhľovodíkov (etán a etylén) a chlórovaných organických látok (PCB) na metán a chlór:



Reakcia prebieha v redukčnej atmosfére bez prítomnosti kyslíka, preto sa predpokladá, že sa netvoria polychlórované dibenzodioxíny (PCDD) a polychlórované dibenzofurány (PCDF). Udržiavaním obsahu vodíka v atmosfére vyššieho ako 50 % možno zabrániť vzniku PAU (Costner et al., 1998).

Použitelnosť

Chemickú redukciu v plynnej fáze je možné použiť v prípade väčšiny chlórovaných a nechlórovaných organických látok (PCB, DDT, pesticídy, herbicídy, bojové chemické látky BChL, kreozot, PAY, chlórbenzén, pentachlórphenol a pod.).

Táto metóda umožňuje kvantitatívne premeniť PCB, PAU, chlórphenoly, dioxíny, chlórbenzény, pesticídy, herbicídy a insekticídy na metán a ten späť na vodík (napr. katalytickou parnou reformáciou), ktorý sa môže vracieť späť do systému. Metán sa takisto môže využiť ako energetický zdroj.

Pri eliminácii znečisťujúcich látok zo zemín sa pred samotnú chemickú redukciu zaraďuje termická desorpcia, po nej sa znečisťujúce látky odvádzajú na redukciu vodíkom (Matějů et al., 2006).

Základná charakteristika

Proces sanačnej metódy pozostáva z chemickej redukcie organických látok v plynnej fáze pomocou vodíka pri teplote 850 °C a vyššej. Organické zlúčeniny sa zredukujú na metán, chlorovodík a malé množstvo uhľovodíkov s nízkou molekulovou hmotnosťou (benzén a etylén). Kyselina chlorovodíková sa neutralizuje prídavkom hydroxidu sodného počas počiatočného chladenia procesného plynu.

Proces metódy tvoria tri základné komponenty:

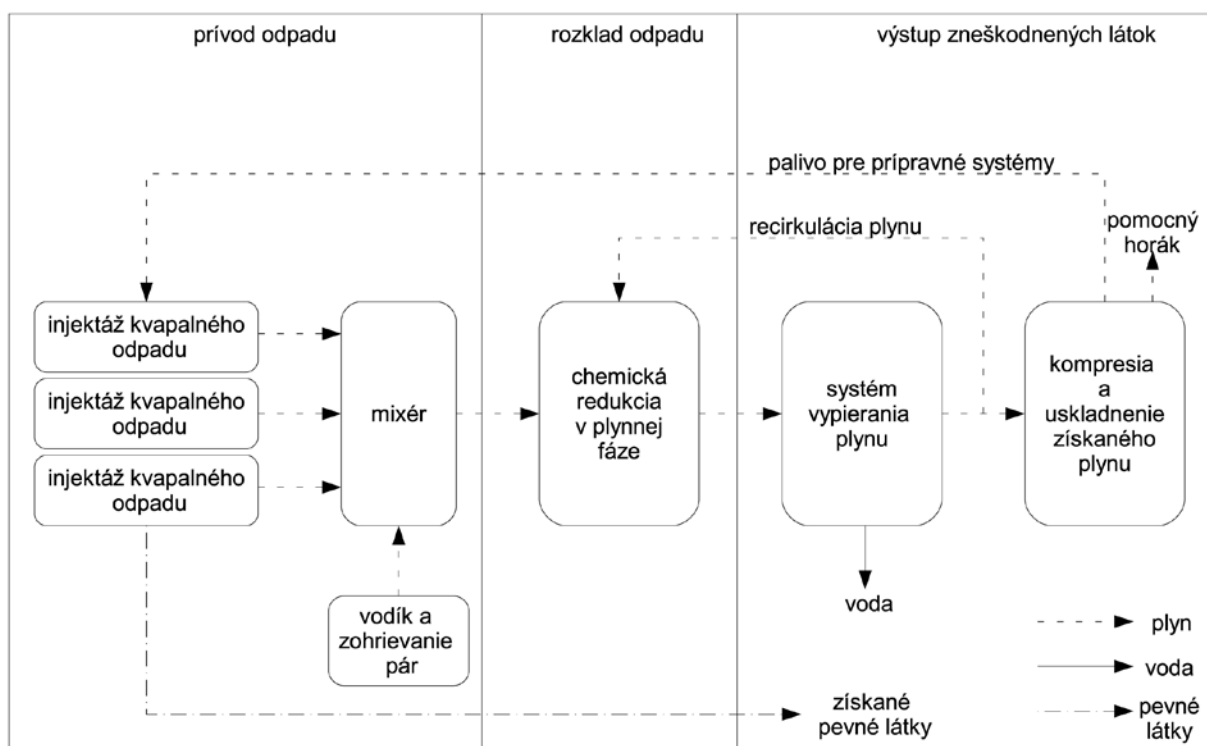
- prípravný systém (kontaminanty sa prevedú do formy vhodnej na deštrukciu v reaktore),
- reaktor (kontaminanty sa redukujú pomocou vodíka v plynnej fáze),
- prepierací a kompresný systém na plyn.

Prípravná jednotka sa líši v závislosti od druhu odpadu. Tuhé látky sa umiestnia do termického redukčného vsádzkového procesora (*Thermic Reduction Batch Process* – TRBP), ktorý desorbuje kontaminanty z pevného materiálu a potom ich privedie do reaktora na deštrukciu. Znečistené sedimenty prechádzajú reaktorovým systémom TORBED, ktorý umožňuje väčší prietok (McDowall et al., 2004). Kvapaliny sa vstrekujú do reaktora priamo cez atomizačné nastavce alebo sa rozprašujú do TRBP, aby sa odparili. Aj TRBP, aj vstrekovací systém na kvapaliny sú plne komercializované a použili sa na zneškodnenie viac než 3 000 t materiálov kontaminovaných PCB, pesticídmi a inými organickými látkami na celom svete (Dercová, 2004b).

Premena organických kontaminantov na znovu použiteľné alebo skládkovateľné produkty prebieha v nádobe reaktora. Plyná zmes z TRBP alebo iného prípravného zariadenia víri okolo stredovej antikorovej rúry a ohrieva sa vertikálnymi radiačnými rúrami pomocou vnútorných ohrievacích prvkov. Reakčný proces prebieha od dna stredovej rúry dopredu a trvá menej ako sekundu.

Spracovaný plyn opúšťajúci GPCR reaktor sa vypiera v dvoch zásaditých vypieracích vežiach. Tam sa ochladzuje a odstraňujú sa kyslé plyny, voda, teplo a jemné čiastočky. Kyselina v plyne (HCl) sa môže neutralizovať roztokom hydroxidu, alebo sa ešte využíva a predáva sa na priemyselné využitie. Počas konvenčných operácií spracovania nebezpečného odpadu (PCB, pesticídy atď.) dostal Eco Logic povolenie likvidovať odpadovú vodu rôznymi spôsobmi vrátane vypustenia do miestneho zavlažovacieho systému, vypustenia do povrchovej vody alebo do miestnej kanalizácie.

Ochladený a vypratý vytvorený plyn tvorí zmes vodíka, metánu a ľahkých uhľovodíkov. Niekedy sa plyn prehrieva a recirkuluje do reaktora cez TRBP ako zberný plyn a cez katalytický reaktor sa z neho generuje vodík. Prebytočný vyrobený plyn sa odstraňuje zo systému, stláča a uskladňuje. Uskladnený plyn sa analyzuje a potom sa používa ako palivo na ohrievanie pomocných komponentov, ako sú bojler a TRBP. Výstupmi zo systému počas čistenia odpadu sú vyčistené tuhé látky, voda a vyrobený plyn. Sú to všetko čisté a opätovne využiteľné alebo deponovateľné výrobky (Dercová, 2009). Schéma procesu je uvedená na obr. 4.1.28.



Obr. 4.1.28. Schéma procesu chemickej redukcie v plynnej fáze.

Výhody a limitácie

Metóda chemickej redukcie v plynnej fáze je prevádzkovo spoľahlivá a flexibilná a poskytuje veľmi dobré výsledky. Kapacita zariadení môže dosahovať 500 až 5 000 t za mesiac. Pri procese nevznikajú žiadne vedľajšie toxické produkty (Vijgen a McDowall, 2005).

Limitujúcim faktorom použitia metódy je cena, ktorá je rovnaká pri ľahko odstrániteľných znečisťujúcich látkach (napr. ropné uhľovodíky), ako aj pri ťažko rozložiteľných perzistentných organických znečisťujúcich látkach (POP). Preto sa pri ľahko odstrániteľných znečisťujúcich látkach dáva prednosť iným technológiám. Náklady zvyšuje nutnosť termickej desorpcie pri spracúvaní pevného odpadu.

Konštrukcia zariadenia býva modulárna, pevná alebo prenosná. Prenos však môže byť limitovaný, lebo prídavné zariadenia sú masívne (McDowall et al., 2004).

Trvanie čistenia a účinnosť

Ide o rýchlu sanačnú technológiu. Čistenie v zariadení trvá niekoľko hodín (Vijgen a McDowall, 2005; Dercová, 2004b).

Schopnosť chemickej redukcie v plynnej fáze zneškodniť organické kontaminanty s účinnosťou 99,99 % sa potvrdila počas pilotných skúšok a komerčného prevádzkovania. Metóda je prevádzkovo spoľahlivá a dostatočne flexibilná na spracovanie širokej škály odpadu (Kümmling, 2010). Technológia chemickej redukcie v plynnej fáze bola vyvinutá v Austrálii a v prevádzke odskúšaná v Kanade a Japonsku. Zariadenie fungujúce v Austrálii má kapacitu 1 000 až 5 000 t kontaminovaného odpadu za mesiac, zariadenie v Japonsku 500 až 2 000 t za mesiac. V oboch prípadoch ide o spracovanie sedimentov či pôdy a výkon závisí od kvality a množstva znečisťujúcich látok (Dercová, 2004b). Do roku 2010 je zaznamenaných vyše 30 000 prevádzkových hodín. Účinnosť rozkladu a eliminácie PCB a chlórbenzénu dosahuje takmer 100 %. V Austrálii bola dosiahnutá účinnosť eliminácie olejov s vysokým obsahom PCB prakticky na úrovni 100 %. Podobné zariadenia sa používajú aj v Japonsku na úpravu odpadu s PCB a dioxínmi a v USA na likvidáciu chemických zbraní (Matějů et al., 2006). Chemická redukcia v plynnej fáze sa použila aj na Slovensku v rámci projektu *United Nation Industrial Development Organization* (UNIDO) na likvidáciu 1 000 t odpadu s PCB (McDowall et al., 2004).

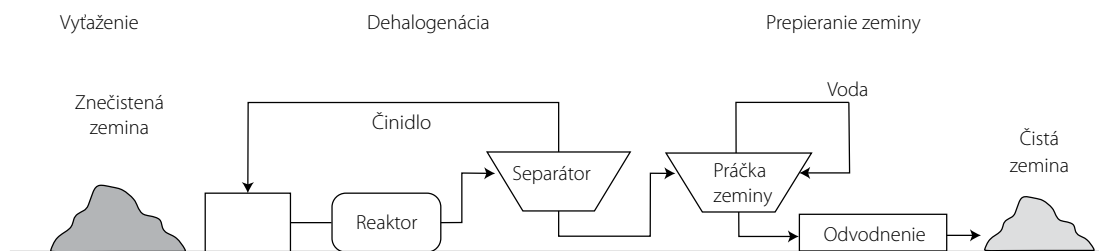
Na náklady vplýva nutnosť odstraňovať odpad, ktorý pri použití tejto chemickej redukcie v plynnej fáze vzniká. Z reaktora odchádzajú plyny, v procese sa generuje aj voda z prepierania a kaly z čistenia odpadového plynu z reaktora. Voda obsahuje najmä rozpustený chlór a po neutralizácii hydroxidom sodným chlorid sodný. Časť tejto vody je možné recyklovať v procese. Odpadové plyny z reaktora sa obyčajne na 30 až 50 % spaľujú ako palivo v kotloch, časť sa konvertuje na vodík. Odpadová voda z premývania a kaly z čistenia plynu sa musia zneškodňovať ako nebezpečný odpad (Matějů et al., 2006).

4.1.2.2.4. DEHALOGENÁCIA

Princíp

Pri dehalogenácii sa odstraňujú molekuly halogénov (najmä chlóru → dechlorácia) z organických znečisťujúcich látok a prebieha ich transformácia na menej nebezpečné látky (US EPA, 1990, 1995b, 1996b, 2006). Je to redukčný proces, pri ktorom sa buď nahradia halogénové funkčné skupiny, alebo sa parciálne, resp. celkovo rozložia a čiastočne volatilizujú kontaminanty. Kontaminovaný materiál sa pred samotným dehalogenačným procesom spravidla upravuje sušením, drvením, sitovaním a následne sa zmieša s vhodnými činidlami. Zmes sa uloží do vhodného reaktora, kde sa zahrieva na rôznu teplotu podľa typu technológie. Po skončení procesu sa dekontaminovaná

zemina obyčajne zbaví zvyškov čínidiel, ochladí sa, premyje vodou a vráti na pôvodné miesto (www.cpeo.org). Zjednodušený proces dehalogenácie je graficky znázornený na obr. 4.1.29.



Obr. 4.1.29. Proces sanácie pevných materiálov, zemín a kalov dehalogenáciou ex situ (FRTR, 2000).

Použitelnosť

Technológie sa používajú najmä na odstraňovanie týchto neprchavých a poloprchavých organických halogénovaných uhľovodíkov z horninového prostredia, kalov, sedimentov a zemín (FRTR, 2008):

- polychlóvané bifenyly (PCB),
- polychlóvané dibenzo-p-dioxíny (PCDD),
- polychlóvané dibenzofurány (PCDF),
- organochlóvané pesticídy,
- chlóvané fenoly,
- niektoré halogénované alifatické uhľovodíky.

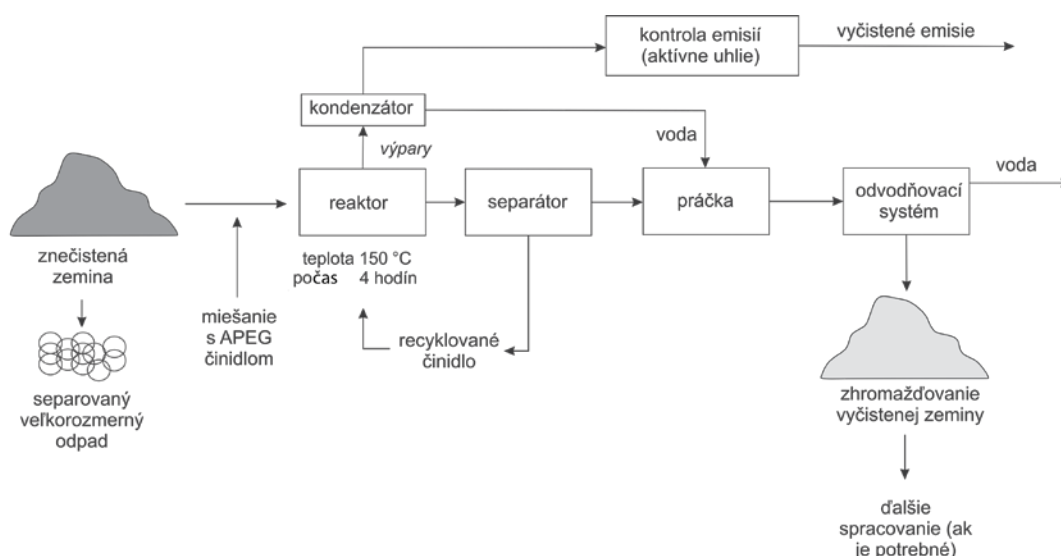
Sanačná metóda – zásaditý katalytický rozklad – bola vyvinutá na sanovanie pôd a sedimentov kontaminovaných chlóvanými organickými látkami, najmä PCB, dioxínmi, furánmi, prax však preukázala jej možné efektívne využitie aj v prípade pôd kontaminovaných nechlóvanými organickými látkami (FRTR, 2008).

Základná charakteristika

K najbežnejšie používaným dehalogenačným postupom patria (FRTR, 2008):

- glykolátová dehalogenácia (APEG),
- alkalicko-katalyzovaný rozklad (BCD),
- solvovaná elektrónová technológia (SET),
- elektrochemická oxidácia,
- chemická redukcia (*Eco Logic Proces*).

Pri procese **glykolátovej dehalogenácie (APEG)** sa používa chemické reakčné činidlo APEG alebo APEG-PLUS. Reagent APEG pozostáva z hydroxidu alkalického kovu (A) a polyetylénglykolu (PEG). Činidlo APEG-PLUS obsahuje navyše rozpúšťadlo dimetylsulfoxid (DMSO), ktoré zvyšuje reakčnú kinetiku procesu. Hydroxid sodný a hydroxid draselný sú dva najbežnejšie používané hydroxidy alkalických kovov. Glykolátová dehalogenácia pozostáva z piatich krokov: prípravy, vlastnej reakcie, separácie, prania a odvodnenia (obr. 4.1.30). V prípravnom kroku sa pôda odoberie, zbaví väčších častíc a preoseje. Pri samotnej reakcii sa znečistený materiál zmieša s reakčným činidlom, homogenizuje v reaktore a zohrieva 1 až 5 hodín pri teplote 100 – 180 °C. Dĺžka reakčného času závisí od typu a koncentrácie kontaminantov v materiáli. Vznikajúce pary sa oddeľujú kondenzáciou a plynné kontaminanty sa zachytávajú na aktívnom uhlí. V separátore sa činidlo APEG oddelí od pôdy a recykluje sa na opakované použitie. Spracovaná pôda obsahuje glykoléter, soli alkalického kovu a hydroxylované látky, ktoré sú v porovnaní s pôvodnými zlúčeninami menej toxické, resp. netoxické. Pri pracovnom procese prebieha extrakcia zvyškov reagenta a produktov dehalogenácie z pôdy a tá sa následne odvodní. Pôdne pH je potrebné pred uložením na pôvodné miesto neutralizovať pridaním kyseliny (US EPA, 1990; FRTR, 2008).



Obr. 4.1.30. Schéma procesu glykolátovej dehalogenácie (US EPA, 2006).

Technológiu **alkalicko-katalyzovaného rozkladu (BCD)** alebo metódu **zásaditého katalytického rozkladu** vyvinula v roku 1989 U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) v spolupráci s *National Facilities Engineering Services Center* (NFESC) (FRTR, 2008). V procese BCD sa kontaminovaný materiál najprv rozdrví, preoseje a oddelí od väčších častíc a následne sa v pomere 10 : 1 zmieša so sódou, ktorá slúži ako katalyzátor. Táto zmes sa 0,5 – 3 hodiny zahrieva v rotačnom reaktore pri teplote 200 – 400 °C. Proces spočíva v tepelnej deštrukcii halogénovaných zlúčenín za prítomnosti donora vodíka a katalyzátora a prebieha v inertnej, obyčajne dusíkovej atmosfére, ktorá znižuje riziko vzniku požiaru. Prchavé zlúčeniny sa zachytávajú, kondenzujú a spracúvajú. Výsledná kvapalná zmes sa spaľuje alebo spracúva ďalšími technológiami za prítomnosti dehalogenačných činidiel. Detoxikovaná pôda sa ochladí a vráti na pôvodné miesto. Odstraňovať zvyškové reaktanty z pôdy nie je potrebné (MŽP SR, 2004; FRTR, 2008). Proces BCD dehalogenácie je znázornený na obr. 4.1.31.

Zásaditý katalytický rozklad predstavuje prídanie zásady alebo karbonátov, bikarbonátov alebo hydroxidov kovov alkalických zemín do kontaminovaného média obsahujúceho jednu alebo viacero halogénovaných organických zložiek. Zásadu je možné aplikovať vo vodnom roztoku alebo v rozpúšťadle s vysokým bodom varu. V prípade aplikácie chemikálie vo forme tuhej fázy alebo suspenzie vo vode napomáha voda rovnomernej distribúcii aplikovanej chemikálie v kontaminovanom materiáli. Pri zvolení variantu s rozpúšťadlom musí mať rozpúšťadlo bod varu minimálne 200 °C (optimálne 200 až 500 °C). Dávkovanie zásaditého činidla závisí od koncentrácie halogénovaného alebo nehalogénovaného organického kontaminantu v materiáli, zvyčajne je to v rozmedzí 1 až 20 % hmotnosti (CMPS & F – Environment Australia, 1997).

Ak v sanovanom materiáli nie sú voľné vodíkové ióny na reakciu s organickým kontaminantom, je nutné do zmesi pridať donor vodíka. Ten môže obsahovať rozpúšťadlo s vysokým bodom varu, do ktorého sa pridáva zásada/kov alkalických zemín, alebo môže obsahovať mastné kyseliny, alifatické alkoholy, uhľovodíky, amíny, prípadne podobné zložky. Na aktiváciu týchto zložiek a následnú produkciu voľných vodíkových iónov je nutné pridať zdroj uhlíka, a to buď vo forme roztoku, alebo suspenzie. Vhodná je napríklad sacharóza, ktorá je lacná a rozpustná vo vode.

Zmes sa následne zahrieva na potrebnú teplotu a čas potrebný na úplnú dehydratáciu média. Zahrievanie môže prebiehať pri atmosférickom, zníženom alebo zvýšenom tlaku. Voda obsiahnutá vo vodnom roztoku umožňuje homogénnu distribúciu zásady v zmesi a vystupuje ako zvlhčovací prostriedok. Po jej odstránení dehydratáciou sa zásada koncentruje do reakčného stavu. Na obr. 4.1.31 je zobrazená schéma dehalogenačného procesu zásaditého katalytického rozkladu (FRTR, 2008).

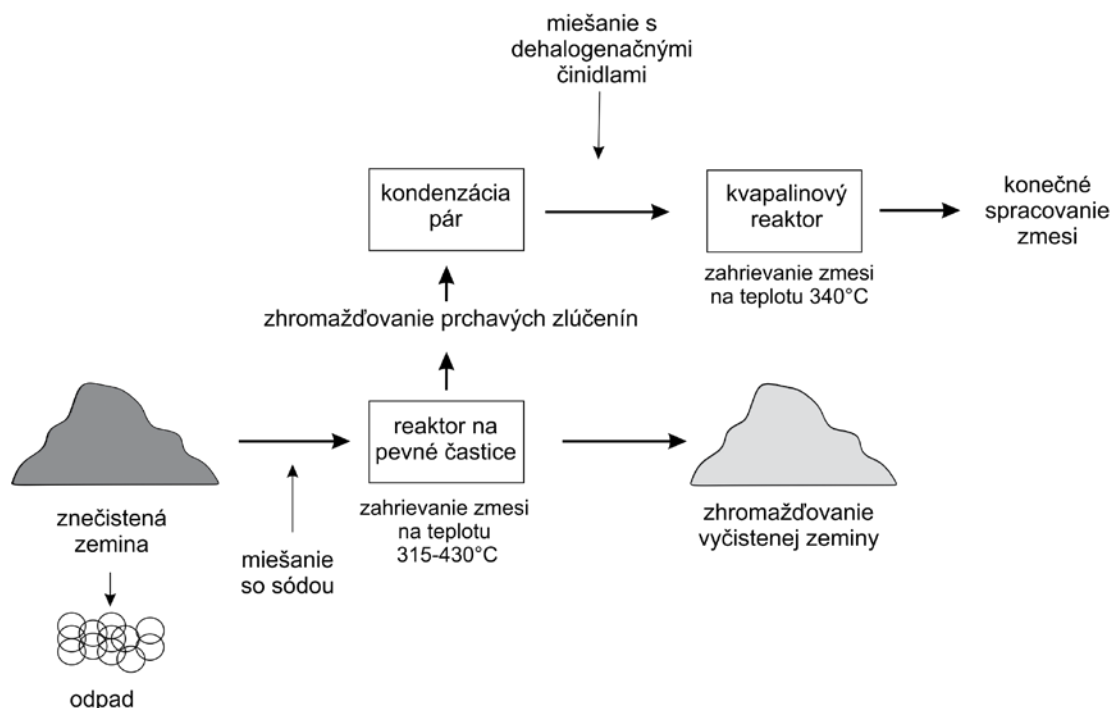
Následuje zahrievanie v rotačnom reaktore na teplotu od 200 do 400 °C, pričom sa zmes vplyvom tepla čiastočne rozkladá a uvoľňujú sa halogénované kontaminanty. Tie sa zachytávajú, kondenzujú a osobitne ošetrujú, pričom pôdu po odstránení z reaktora je možné deponovať na pôvodnú lokalitu. Zdroj uhlíka predstavuje katalyzátor pri tvorbe reaktívneho vodíkového iónu z donora. Kontaminované plyny sa po skvapalnení umiestnia do reaktora kvapalnej fázy. Dehalogenácia prebieha počas miešania a zahrievania viacerých chemikálií vrátane zásady s kondenzovanými kontaminantmi v reaktore. Výslednú kvapalinu je možné spáliť alebo ináč sanovať a recyklovať. Technologický charakter ZKR nevyžaduje odstraňovanie reaktantov zo sanovanej pôdy (Vijgen, 2002).

Nakoniec sa zmes neutralizuje prídanim kyseliny na hodnoty pH v rozmedzí 7 až 9. V závislosti od sanovaného materiálu, pridávaných reakčných činidiel a využitia lokality je možné ošetrový pevný materiál vrátiť na pôvodné miesto, ale iba vtedy, ak neobsahuje oleje alebo nemá vysoký obsah solí.

Vo všeobecnosti prítomnosť kyslíka nemá nepriaznivý vplyv na priebeh ZKR, a preto nie je nutné z prostredia reakcie vylúčiť vzduch. V prípade kontaminácie tekutými uhľovodíkmi, alifatickými alebo aromatickými uhľovodíkmi je prítomnosť vzduchu nežiaduca pre prípadné vznietenie uhľovodíkov pri zahrievaní.

Odstraňovanie PCB, ktoré môžu reakciou s kyslíkom vytvoriť ešte toxickéjšie dioxíny, je na mimoriadne vysokej úrovni. Vďaka inertnej atmosfére v rotačnom reaktore a celom systéme kontroly vzduchu je možné obsah kyslíka znížiť na minimum. Zásada sa rozkladá a uvoľňuje CO₂ a vodu. Tým pridáva inertné plyny do systému. Výkon systému na čistenie vzduchu závisí od prítomných kontaminantov. Organické látky s vysokým bodom varu (PCB) sa odstraňujú prevažne kondenzáciou a zachytávaním v mokrom zrážaci alebo vysoko efektívnom odlučovači pár. Poloprchavé látky a látky rozpustné vo vode sa zachytávajú vo vode stabilizáciou. Uhlík na konci vzduchového systému zachytáva prchavé, vo vode nerozpustné organické látky a zvyškové pary PCB (Rahuman et al., 2000).

Kombinácia metódy BCD/APEG bola použitá v roku 1991 v oblasti *Wide Beach Superfund* (New York, USA), kde bolo úspešne dekontaminovaných zhruba 42 000 t pôdy znečistenej PCB (predovšetkým Aroclor) s koncentráciou od 10 do 5 000 mg . kg⁻¹. Koncentrácia PCB v spracovanej pôde bola nižšia ako detekčný limit analytického stanovenia 0,5 mg . kg⁻¹. Cena sanácie dosiahla 11 600 000 \$ (US EPA, 1995b). Uvedené dehalogenačné metódy sa použili na dekontamináciu pôd aj na iných lokalitách.



Obr. 4.1.31. Schéma procesu zásadito-katalytického rozkladu (US EPA, 2006).

V rámci **solvatovanej elektrónovej technológie (SET)** sa halogénové zlúčeniny neutralizujú voľnými elektrónmi v solvatovanom roztoku. Solvatované elektróny patria medzi veľmi účinné redukčné činidlá. Proces prebieha takto: Základný kov (sodík, vápnik alebo lítium) sa rozpustí v bezvodom kvapalnom amoniaku. Roztok sa sfarbí do svetlomodra v dôsledku uvoľňovania elektrónov, ktoré reagujú s halogénovými zlúčeninami, a okamžite ich neutralizujú. Ióny halogénu reagujú s iónmi kovu, pričom sa tvoria soli a nevznikajú žiadne toxické zlúčeniny. Dekontaminované pôdy obohatené o dusík zo zvyškového amoniaku sú vhodné na vrátenie na pôvodné miesto (MŽP SR 2004; www.clu-in.org).

Metóda bola vyvinutá spoločnosťou *Commodore Applied Technologies Inc. USA*, ktorá používala špeciálne činidlo s názvom Agent 313 na deštrukciu širokého spektra halogénovaných látok, akými sú napr.: PCB, dioxíny, pesticídy, chlorofluorované uhľovodíky (CFC), ako aj chemické bojové látky (napr. GD, HD, VX, Lewisite, Sarin). Navrhovateľ metódy v prípade organochlórovaných pesticídov deklaruje účinnosť až 100 %. Technológia bola komerčne použitá napr. na 300 tonách pôdy kontaminovanej PCB (777 mg . kg⁻¹) pochádzajúcej z medzinárodného letiska Harrisburg v Pensylvánii, USA. Po dekontaminácii bola koncentrácia PCB v pôde nižšia ako 1 mg . kg⁻¹ (www.commodore.com).

Pri elektrochemickej oxidácii pôsobením oxidantov a kyseliny dusičnej v priebehu dvoch hodín už pri nízkej teplote ($t < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) a pri atmosférickom tlaku nastáva konverzia halogénovaných organických zlúčenín na oxid uhličitý, vodu a anorganické ióny. Technológia je zvlášť vhodná pri alifatických chlórovaných uhľovodíkoch (MŽP SR, 2004).

Proces **chemickej redukcie** (*Eco Logic Proces*) je založený na redukcii organických látok v plynnom stave vodíkom pri teplote vyššej ako 850 °C. Kontaminanty sa redukujú na metán, chlorovodík a menšie množstvo nízkomolekulových uhľovodíkov (napr. benzén a etylén). Redukčným činidlom a zdrojom vodíka je voda. Kyselina chlorovodíková sa neutralizuje pridaním sódy. Metán sa tvorí pri štiepení uhľovodíkovej štruktúry a hydrogenácii uhlíka. Zvlášť vysoko koncentrovaný odpad produkuje nadbytočný metán, ktorý sa katalyticky reformuje na vodík, prípadne slúži ako palivo v bojleri alebo v inej doplnkovej jednotke. Časť metánu reaguje s vodnou parou za vzniku oxidu uhoľnatého a oxidu uhličitého. *Eco Logic Proces* prebieha v redukčnej bezkyslíkovej atmosfére, v ktorej je tvorba sekundárnych dioxínov a furánov obmedzená. Pri redukčnej atmosfére s minimálne 50-percentným zastúpením vodíka sa netvoria ani polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) (MŽP SR, 2004; www.environment.gov.au). Účinnosť deštrukcie spoločnosť *Eco Logic International* komerčne vyskúšala v roku 1995 v meste Kwinana v západnej Austrálii na odpade s obsahom organochlórovaných pesticídov a PCB a o rok neskôr v Ontáriu v Kanade na pôdach znečistených PCB, dioxínmi, chlórbenzénmi a chlórbenzénmi s takmer 100-percentnou účinnosťou (www.environment.gov.au).

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** dehalogenácie (FRTR, 2008):

- technológia APEG:
 - jedna z mála techník, ktorá účinne odstraňuje polychlórované bifenyly,
 - z hľadiska množstva produkovaného odpadu je podľa US EPA tzv. technológiou BAT na odstraňovanie halogénovaných uhľovodíkov,

- veľmi dobrá účinnosť (konverzia PCB 45 000 mg . kg⁻¹ na 2 mg . kg⁻¹, PCDD a PCDF boli spracované na nedetegovateľnú koncentráciu);
- technológia BCD:
 - využívajú sa lacné reagenty, ktoré nevyžadujú recykláciu,
 - nízke prevádzkové náklady,
 - mobilná jednotka (jednotlivé časti aparatury je možné ľahko premiestniť na potrebnú lokalitu),
 - malý objem plynných spalín v porovnaní so spaľovacími metódami;
- technológia SET:
 - pri vybraných halogénovaných zlúčeninách je garantovaná 100-percentná účinnosť deštrukcie,
 - spracovanú pôdu je možné vrátiť na pôvodné miesto bez ďalšej úpravy;
- technológia elektrochemickej oxidácie:
 - proces nie je ovplyvnený množstvom vody ani skupenstvom kontaminantu a koncentráciou organických znečisťujúcich látok v materiáli;
- *Eco Logic Proces*:
 - aplikovateľný na široké spektrum halogénovaných organických zlúčenín,
 - vysoká efektívnosť,
 - pred samotným dekontaminačným procesom nie je potrebné sušenie materiálu,
 - pri dodržaní správnych technologických postupov je tvorba sekundárnych kontaminantov zanedbateľná.

Nevýhody a limitácie dehalogenácie je možné zhrnúť takto (FRTR, 2008):

- technológia APEG:
 - nevhodná pri veľkom objeme materiálu,
 - pred samotným dehalogenačným procesom je potrebná úprava materiálu,
 - niektoré glykolétery vznikajúce pri procesoch APEG sú toxické a perzistentné,
 - vlhkosť v médiu viac ako 20 %, koncentrácia halogénovaných uhľovodíkov vyššia ako 5 % a prítomnosť alifatických uhľovodíkov vyžadujú zvýšený objem činidla,
 - regenerácia a opätovné použitie reagenta môže byť obťažná,
 - môžu vznikáť horľavé a výbušné produkty,
 - rozpúšťadlo DSMO má silné korozívne účinky;
- technológia BCD:
 - pred samotným dehalogenačným procesom je potrebná úprava materiálu,
 - efektívnosť dehalogenácie znižuje vysoký obsah ílov, vody, organickej hmoty v pôde a nízke pH,
 - možnosť vzniku požiaru alebo výbuchu,
 - organické kontaminanty uvoľnené v reaktore je potrebné zachytiť a ošetriť, rovnako aj unikajúce plyny;
- technológia SET:
 - počas procesu môžu vznikáť zvyškové dioxíny a iné perzistentné organické znečisťujúce látky;
- *Eco Logic Proces*:
 - riziko výbuchu pri práci s vodíkom pri vysokej teplote a vysokom tlaku,
 - je potrebné relatívne veľké množstvo vody,
 - proces komplikuje prítomnosť iných kontaminantov (napr. arzénu).

Trvanie čistenia a účinnosť

Všetky uvedené metódy sa vyznačujú veľmi krátkym reakčným časom, ktorý sa pohybuje v rozmedzí niekoľko minút až hodín. V mnohých prípadoch sa dosahuje účinnosť až 100 %.

Primárne faktory ovplyvňujúce odstránenie kontaminantov v rotačnom reaktore metódou BCD sú teplota a čas zotrvania. Napríklad pôdy kontaminované PCB vyžadujú teplotu 360 °C a zhruba 30 – 120 minút. Tieto údaje sú, samozrejme, približné, pretože dôležitým limitujúcim faktorom účinnosti tejto sanačnej metódy je aj typ zeminy. Uskutočnené sanácie preukázali schopnosť redukovať obsah PCB zo 45 000 ppm na 2 ppm (FRTR, 2008). Vysokú účinnosť metódy zásaditého katalytického rozkladu potvrdili aj iné štúdie, pri ktorých pri testovaní metódy na vysoko kontaminovaných olejoch sa dosiahla redukcia obsahu prítomných PCB (Aroclor 1242 a 1260) z 52 000 mg/kg, resp. 38 000 mg/kg na menej ako 5,0 mg/kg. Vysoká účinnosť sa zaznamenala aj v prípade dioxínov (TCDD/TCDF) – z 5 800 ng . kg⁻¹, resp. 1 000 000 ng . kg⁻¹ na hodnoty nižšie ako detekčný limit (< 9,1, resp. < 15 ng . kg⁻¹) v každom teste (Lyons a Cook, 2007).

4.1.2.2.5. FYZIKÁLNO-MECHANICKÁ SEPARÁCIA

Princíp

Fyzikálno-mechanická separácia pevných materiálov patrí medzi fyzikálno-chemické sanačné metódy ex situ. Pri tejto metóde sa kontaminovaný materiál rozdelí na dve alebo viacero frakcií použitím výlučne mechanických a fyzikálnych postupov. Separáčny mechanizmus rozdeľuje materiál na frakciu s relatívne nízkou koncentráciou znečisťujúcich látok (zvyčajne hrubozrnnejšia frakcia) a na jemnozrnú frakciu, v ktorej zostane koncentrované znečistenie. Tá sa potom sekundárne dočisťuje vhodnými sanačnými metódami (FRTR, 2008).

Použitelnosť

Technológiou fyzikálno-mechanickej separácie je možné ošetriť pôdy, kaly, sedimenty a iné pevné materiály znečistené:

- prchavými a poloprchavými organickými kontaminantmi vrátane pesticídov,
- pohonnými hmotami,

- potenciálne toxickými prvkami (ťažké kovy),
- rádionuklidmi.

Základná charakteristika

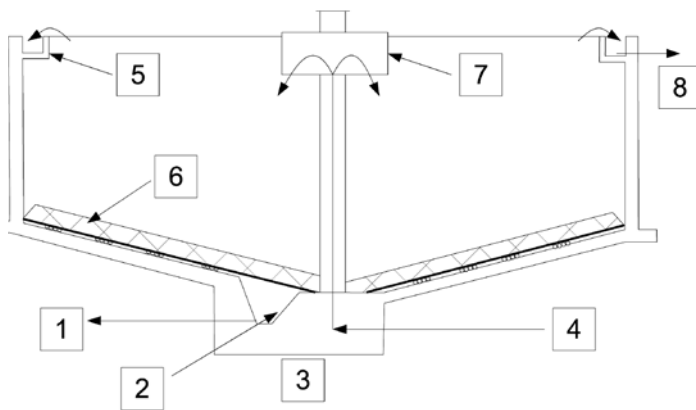
Fyzikálno-mechanická separácia je často súčasťou iných sanačných technológií, ako sú napr. pranie pôdy, koagulácia či flokulácia. Cieľom metódy je nielen oddeliť kontaminovaný materiál od neznečisteného, ale aj znížiť množstvo znečistenej zeminy/sedimentu/kalu, prípadne iného pevného materiálu, napr. stavebných konštrukcií (Gavrilesco et al., 2009; Mulligan et al., 2001a, 2001b; Lowe et al., 2000).

Frakcie je možné oddeliť niekoľkými spôsobmi:

- gravitačnou separáciou, ktorá je založená na rozdelení frakcií na základe špecifickej hmotnosti častíc,
- fyzikálnou separáciou sitovaním cez sítá s rôznou veľkosťou oka,
- magnetickou separáciou, ktorá oddelí magnetické a rádioaktívne kovy od zvyšného materiálu.

Gravitačná separácia

Pri gravitačnej separácii sa pevné materiály rozdelia na dve alebo viac frakcií, prípadne sa kvapalná fáza oddelí od tuhej fázy alebo dve kvapaliny sa oddelia na základe rozdielnej rýchlosti sedimentácie, ktorá závisí od hustoty, koncentrácie, veľkosti a tvaru častíc a od viskozity oddelovanej kvapaliny. Ak je rozdiel špecifickej hmotnosti častíc väčší ako 0,4, gravitačná separácia je vhodnou metódou na ošetrovanie materiálu kontaminovaného ťažkými kovmi alebo organickými znečisťujúcimi látkami (FRTR, 2008). Organické znečisťujúce látky bývajú zvyčajne naviazané na organickú hmotu zemín, ktorá má oveľa nižšiu mernú hmotnosť ako anorganická frakcia materiálu. Naopak, ťažké kovy majú niekoľkonásobne vyššiu hustotu v porovnaní so zvyškom pôdy a v kvapaline budú rýchlo sedimentovať (US EPA, 1994a, 1994b). Štandardný proces gravitačnej separácie je schematicky znázornený na obr. 4.1.32.



Obr. 4.1.32. Proces gravitačnej separácie (FRTR, 2008).

Vysvetlivky: 1 – zásobník materiálu; 2 – sedimentačná nádrž; 3 – prívod znečistenej vody; 4 – zahustený kal určený na zneškodnenie (sekundárne dočistenie); 4 – sedimentačný mechanizmus; 5 – prepád; 6 – vyčistená voda; 7 – sonda.

Fyzikálna separácia – sitovanie

Ide o veľmi jednoduchú sanačnú metódu založenú na rozdielnej veľkosti častíc. Pri nej sa jemná frakcia pôdy (pevného materiálu) kontaminovanej organickými alebo anorganickými znečisťujúcimi látkami oddelí od neznečisteného hrubozrnného materiálu použitím sít s rôznou veľkosťou oka. Pred samotným preosiatím pôdy je potrebné uvoľniť jemnú organickú a ílovú frakciu zemín od piesčitého a štrkového materiálu pomocou rôznych abrazívnych mechanizmov (FRTR, 2008).

Magnetická separácia

Technológia magnetickej separácie zahŕňa nasledujúce postupy v závislosti od intenzity použitého magnetického poľa:

- V separátoroch s nízkou intenzitou magnetického poľa sa používajú permanentné magnety. Sú určené prevažne na ošetrovanie hrubozrnného materiálu s priemerom približne 75 μm a s vysokou magnetickou susceptibilitou.
- V separátoroch s vysokou intenzitou magnetického poľa sa používajú elektromagnety. Sú určené na všestrannejšie použitie, no predovšetkým v banskom priemysle.
- Mokrá magnetická separácia s vysokou intenzitou magnetického poľa (WHIMS – *wet high-intensity magnetic separation*) je spomedzi uvedených metód na sanáciu sedimentov najvhodnejšia. Je vysoko účinná aj pri jemnozrnnnej frakcii ($\varnothing < 5 \mu\text{m}$).

Na sanáciu sa môže použiť aj magnetická separácia s nízkou intenzitou magnetického poľa. Táto metóda má však väčšie uplatnenie predovšetkým v banskom priemysle, kde sa používa na oddelenie železných rúd od materiálu s nízkou magnetickou susceptibilitou (US EPA, 1994a, 1994b).

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** metódy fyzikálno-mechanickej separácie pevných materiálov:

- koncentrovanie kontaminantov do minimálneho množstva znečisteného materiálu,
- finančne a časovo nenáročná metóda,
- veľmi vhodná metóda pri vysokej koncentrácii kontaminantov v materiáli,
- zariadenie na sanáciu je ľahko transportovateľné na potrebnú lokalitu.

Nevýhody a limitácie fyzikálno-mechanickej separácie pevných materiálov (FRTR, 2008):

- vysoký podiel ílových minerálov a vysoká vlhkosť zvyšujú finančné náklady na separáciu, pretože je potrebné materiál vopred upraviť; odvodnenie vyžadujú predovšetkým kaly a sedimenty (Mulligan et al., 2001a, 2001b);
- na úspešnú gravitačnú separáciu je potrebný dostatočný rozdiel v špecifickej hmotnosti a veľkosti častíc a zrnitosti zemín,

- pri manipulácii s organickými materiálmi, napr. s čistiarenskými kalmi, môže vznikajúť nežiaduci zápach,
- pri preosievaní suchej zeminy sa vo vzduchu môže významne zvýšiť prašnosť,
- metóda nie je vhodná na ošetrovanie materiálu, ktorý je rovnomerne kontaminovaný znečisťujúcimi látkami,
- metóda zvyčajne slúži len na čistenie kontaminovaného materiálu pred použitím ďalšej sanačnej metódy.

Trvanie čistenia a účinnosť

Všetky metódy fyzikálno-mechanickej separácie sú časovo nenáročné. Čas potrebný na sanáciu územia závisí od množstva kontaminovaného materiálu, od toho, či je potrebná predchádzajúca úprava materiálu (drvenie, sušenie a pod.), prípadne sekundárne dočistenie inou vhodnou technológiou.

Metóda bola úspešne aplikovaná na lokality patriace armáde USA (Fort Dix, NAS Miramar, Twentynine Palms), ktoré boli znečistené olovom, a koncentrácia v niektorých miestach presahovala $3\,000\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pôda po ošetrovaní gravitačnou separáciou vyžadovala ešte sekundárne dočistenie (Lowe et al., 2000). Sanáciu kontaminovaných pôd s koncentráciou olova až $40\,000\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ opísali Marino et al. (2006). Laboratórne testy ukázali, že až 96 % kontaminantov sa koncentrovalo len do 20 % z pôvodného množstva znečisteného materiálu.

Metóda magnetickej separácie bola experimentálne odskúšaná na pôdach kontaminovaných rádionuklidmi cézia a stroncia s účinnosťou 60 až 98 % (Macášek et al., 2002).

4.1.2.2.6. VYMÝVANIE A PRANIE

Princíp

Pranie zemín alebo pôdy, nazývané aj vymývanie alebo prepieranie pevných materiálov, patrí medzi fyzikálno-chemické sanačné metódy ex situ. Pri ňom sa kontaminanty naviazané na jemnú frakciu zeminy oddeľujú od neznečistenej časti. Znečistenie sa z kontaminovanej zeminy odstraňuje praním vo vode, ktorá môže byť obohatená o chelátotvorné činidlá, reagenty upravujúce hodnotu pH prostredia, surfaktanty, prípadne iné aktívne látky (US EPA, 2001, 1995b, 1993c).

Použitelnosť

Technológia prania pôdy sa využíva pri dekontaminácii zemín a pevných materiálov od nasledujúcich znečisťujúcich látok (Lin et al., 2001; Feng et al., 2001):

- prchavé a neprchavé organické znečisťujúce látky (ropné produkty, PCB, PAU, pesticídy, organochlórované uhľovodíky, dioxíny, furány),
- mnohé potenciálne toxické prvky (ťažké kovy),
- rádionuklidy,
- kyanidy.

Metóda sa komerčne využíva od roku 1982, v súčasnosti už v mnohých krajinách (napr. Holandsko, Nemecko, Belgicko, Švajčiarsko, Nemecko, USA a Japonsko) na dekontamináciu pevných materiálov od organických aj anorganických kontaminantov, prípadne rádionuklidov (Pearl a Wood, 1994).

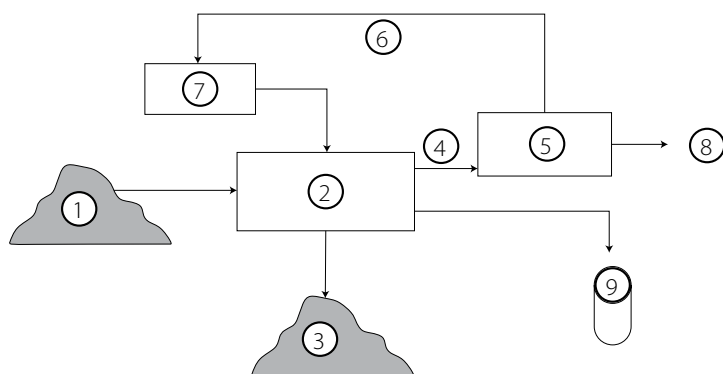
Základná charakteristika

Cieľom procesu je minimalizácia množstva kontaminovaného materiálu. Dá sa to dosiahnuť najčastejšie dvoma spôsobmi (US EPA, 2001a):

- chemicky – rozpustením znečisťujúcich látok alebo ich extrahovaním do vymývacieho roztoku, ktorého zloženie sa môže počas procesu meniť,
- fyzikálne a mechanicky – koncentrovaním znečisteného materiálu do najmenšieho možného podielu zeminy prostredníctvom separácie, pri ktorej sa využívajú rozdielne fyzikálne vlastnosti častíc, napr. rýchlosť sedimentácie, merná hustota (hustota pevných častíc), veľkosť častíc (zrnitosť) a magnetické vlastnosti.

Využitie gravitačnej separácie, abrazívnych mechanizmov a separácie na základe veľkosti častíc v procese prania pôdy je založené na poznatkoch, že kontaminanty (organické alebo anorganické) sa prednostne sorbujú na koloidné častice pôdy s priemerom $< 2\ \mu\text{m}$, napr. ílovitú frakciu alebo organickú hmotu. Jemné častice zemín sú naviazané na hrubozrnnejšie zložky zemín (piesčité zrná, štrk). Pri praní zeminy sa jemnozrnnejšia zemina oddeľuje od hrubozrnnejšej. Separovaná jemnozrná frakcia sa spravidla ďalej upravuje napr. sorpciou na aktívne uhlie alebo ionovými reakciami, alebo sa ukladá na skládku. Dekontaminovaný materiál je obvyčajne inertný a môže sa uložiť na pôvodné miesto alebo použiť v inom procese (US EPA, 1993b).

Z vyťaženého znečisteného materiálu sa pred pracím procesom odstránia väčšie častice zeminy. Presitovaný materiál sa umiestni do pracieho zariadenia a tam sa zmieša s vodou a potrebnými činidlami. Voda zohráva v procese viaceré dôležité úlohy: rozdrubuje agregáty zeminy, homogenizuje materiál a rozpúšťa kontaminanty. Zmes pracieho roztoku a kontaminovanej zeminy prechádza cez rôzne zmiešavacie čerpadlá, sitá a dýzy, ktorých účelom je oddeliť jemnú frakciu organickej hmoty a ílu s kontaminantmi od hrubozrnnejšieho materiálu. Piesčité a štrkové častice sa obrusujú abrazívnymi mechanizmami a pôsobením gravitácie klesajú na dno pracieho zariadenia. Po tomto kroku sú obvyčajne zbavené kontaminantov a môžu sa vrátiť na miesto, z ktorého boli vyťažené na dekontamináciu. Jemnozrná frakcia sa analyzuje na prítomné znečisťujúce látky a ak je to potrebné, vstupuje do ďalšieho pracieho režimu s vhodnými reagentmi alebo sa ďalej spracúva inými sanačnými technológiami. Na oddelenie ílovej frakcie a organickej hmoty od vody je potrebné do zmesi pridať rozličné flokulanty alebo sa použije čistiaca flotačná jednotka. Následnou centrifugáciou sa jemnozrná časť zeminy dôkladne odvodní. Voda použitá v procese sa upraví filtráciou, ktorou sa odstránia zostávajúce suspenzie, a na aktívnom uhlí sa zachytia kontaminanty rozpustené vo vode. Prečistená voda sa môže použiť v ďalšom vymývacom cykle alebo upraviť v čistiarni odpadových vôd a vypustiť do recipienta (FRTR, 2008; Pearl, 2007; US EPA, 2007a, 2007b). Jednotlivé kroky procesu prania zeminy/pevných materiálov sú prehľadne znázornené na obr. 4.1.33.



Obr. 4.1.33. Jednotlivé kroky pracieho procesu (US EPA, 2001a).
 Vysvetlivky: 1 – presitovaná znečistená pôda, 2 – voda s reagentmi (čínidlami), 3 – pracie zariadenie, 4 – čistenie vody, 5 – úpravňa, 6 – opätovné použitie vody, 7 – vyčistená voda, 8 – dekontaminovaná pôda, 9 – znečistená pôda určená na sekundárne dočistenie alebo na skládku.

Pranie pôdy a pevných materiálov predstavuje zvyčajne medzistupeň v sanačných technológiách a na dôkladnú dekontamináciu je potrebné použiť ďalšie metódy. Cieľom procesu je najmä znížiť koncentráciu kontaminantov a množstvo znečisteného materiálu.

Vzhľadom na to, že nie všetky typy materiálu sú vhodné na sanáciu vymývaním, samotnému procesu predchádza analýza vzorky média určeného na dekontamináciu (FRTR, 2008; Pearl, 2007). Zvyčajne je potrebné stanoviť:

- veľkosť pôdnych častíc (optimálna veľkosť častíc je 0,25 – 2 mm),
- rýchlosť sedimentácie,
- špecifickú hmotnosť,
- povrchové vlastnosti častíc,
- magnetické vlastnosti (stanovujú sa zriedkavo),
- rozpustnosť kontaminantov vo vode, resp. v kyslých, alkalických a komplexotvorných rozpúšťadlách.

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** prania zemín/pevných materiálov (US EPA, 2001a):

- zníženie množstva znečisteného materiálu až o 70 – 80 % (zníženie nákladov na sekundárne dočistenie inými sanačnými technológiami),
- finančne nenáročný proces,
- vhodné aj na dekontamináciu silne znečisteného materiálu,
- pred samotným pracím procesom nie je potrebné sušenie materiálu ani iná náročnejšia úprava,
- aparátúra na pranie pôdy je mobilná a je možné jej presunutie na potrebnú lokalitu.

Nevýhody a limitácie prania je možné zhrnúť takto (FRTR, 2008):

- nevhodnosť na čistenie pôd s vysokým podielom ílových minerálov a organickej hmoty a pôdy s vysokou katiónovou výmennou kapacitou, pretože obmedzujú uvoľnenie kontaminantov do pracieho roztoku,
- efektívnosť len v prípade heterogénneho materiálu s dostatočným podielom piesčitej a štrkovej frakcie,
- prací roztok musí byť dekontaminovaný,
- na odstránenie celého spektra znečisťujúcich látok v zemi je obvyčajne potrebných niekoľko pracích režimov s rôznymi roztokmi reagentov, prípadne použitie iných dočisťovacích metód.

Trvanie čistenia a účinnosť

Celkový čas potrebný na dekontamináciu územia metódou prania sa pohybuje od niekoľko týždňov do niekoľko mesiacov (US EPA, 2001a). Čas čistenia závisí najmä od týchto faktorov:

- pomeru jemnozrnej a hrubozrnej časti zeminy/materiálu (zemina s väčším podielom štrku a piesku sa vyčistí rýchlejšie),
- koncentrácie a typu znečisťujúcich látok v zemi,
- kapacity pracieho zariadenia (kapacitne najväčšie jednotky sú schopné vyčistiť aj 760 m³ za deň).

Metóda je efektívna predovšetkým v prípade heterogénneho materiálu a zemín s rôznou zrnitosťou. Dekontaminácia je najúčinnnejšia pri prchavých organických látkach, a to na 90 – 99 % už po prvom pracom cykle. Efektivita vymývania je pri neprchavých uhľovodíkoch nižšia (40 – 90 %) a režim vyžaduje prídanie vhodných surfaktantov. Na odstránenie kovov a organochlórovaných pesticídov je potrebné pridať do práce vody kyslé reaktanty, prípadne chelátotvorné činidlá (Stegmann et al., 2001).

Sanácia zemín metódou prania v lokalite Basford Gasworks neďaleko Nottinghamu bola prvým veľkým projektom vo Veľkej Británii a na sanačných opatreniach sa podieľalo viacero spoločností. Dekontaminovalo sa 161 150 t materiálu s účinnosťou čistenia 93 – 95 %. Koncentrácia ropných uhľovodíkov v zemi pred sanáciou bola 3 000 – 4 000 mg · kg⁻¹ a po sanácii asi 209 mg · kg⁻¹ (CLAIRE, 2002).

Iným príkladom úspešnej aplikácie technológie bola v roku 1993 dekontaminácia pôdy na území dnes už nefungujúceho závodu nahladajúceho s priemyselným odpadom v USA. Ťažkými kovmi (najmä Cr, Cu, Hg, Ni, Zn a Pb) bolo znečistených 19 200 t pôdy a sedimentov. Sanácia kontaminovaného územia pri dĺžke trvania 4 mesiace stála 1 700 000 \$ (US EPA, 1995d).

4.1.2.2.7. SOLIDIFIKÁCIA A STABILIZÁCIA EX SITU

Princíp

Solidifikácia je fyzikálna premena a uzatvorenie kontaminovaného materiálu do monolitckej, mechanicky odolnej a obmedzene priepustnej štruktúry, pričom sa jeho chemické vlastnosti nemusia zmeniť. Stabilizácia je proces znižovania mobility prostredníctvom

chemickej väzby škodlivín prítomných v kontaminovanom materiáli do stabilnej a málo rozpustnej formy, teda minimalizácie rizika pre prostredie (FRTR, 2008; SAŽP a ENVIGEO, 2008).

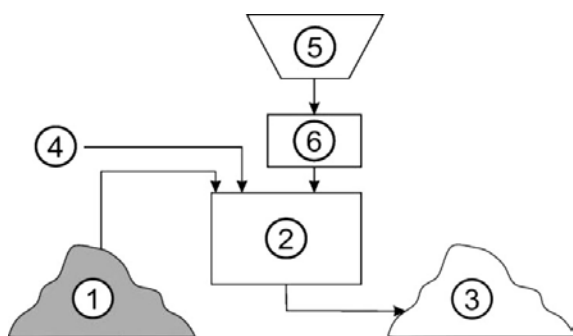
Použitelnosť

Metóda má najvyššiu účinnosť v prípade anorganických kontaminantov (prchavých aj neprchavých ťažkých kovov), rádionuklidov, azbestu, žieravín a kyanidov. V prípade organického znečistenia je použitie obmedzené na ťažké uhľovodíky, nehalogénované pesticídy, polycyklické aromatické uhľovodíky, nehalogénované fenoly, polychlóvané bifenyle, halogénované pesticídy, iné halogénované zlúčeniny, dioxíny a furány. Navyše, aj účinnosť je rádovo nižšia ako pri anorganickej kontaminácii a niektoré organické látky narušujú proces solidifikácie (Klein a Magnié, 2005; Swarnalatha et al., 2006).

Základná charakteristika

Solidifikácia a stabilizácia predstavujú dva neoddeliteľné procesy.

Sanácia ex situ predstavuje odobratie kontaminovaného materiálu a jeho spracovanie priamo na mieste alebo vo vzdialenejšom špecializovanom zariadení. Materiál sa po vyčistení vráti na pôvodné miesto alebo sa uloží na skládke. Proces umožňuje vysoký stupeň kontroly dodávky reakčného činidla do materiálu, ako aj zmiešavacieho procesu. Typický priebeh sanácie je zobrazený na obr. 4.1.34 (Pavel a Gavrilescu, 2008).



Obr. 4.1.34. Typická schéma solidifikácie/stabilizácie.

Vysvetlivky: 1 – znečistená zemina; 2 – mixér; 3 – stabilizovaný materiál, 4 – aditíva; 5 – voda; 6 – spojivo (tmel).

Prevádzka na spracovanie kontaminovaného materiálu môže byť mobilná a môže sa presúvať z jedného miesta na druhé, alebo sa môže umiestniť na vhodnom mieste medzi jednotlivými znečistenými plochami a minimalizovať tak náklady na chod prevádzky.

Na imobilizáciu kontaminantu sa do znečisteného média pridávajú rozličné typy aditív, ktoré sa doň priamo vmiešavajú. Uskutočnené solidifikačné zásahy naznačujú vyššiu účinnosť silikátových aditív ako cementových, najmä pokiaľ ide o počet jednotlivých kontaminujúcich látok. Stabilizácia priamo závisí od viacerých faktorov, medzi ktoré patria typ stabilizačného činidla, prítomnosť iných prímiesí, pomer objemu činidlo/odpad, zmiešavacie kritériá a sanačné podmienky (US EPA, 1993a).

Medzi najviac používané variácie solidifikácie a stabilizácie sa zaraďujú (Reis et al., 2008):

- bitumenizácia: odpad sa uloží do tekutého bitúmenu, ktorý po stuhnutí vytvorí pevnú kapsulu,
- portlandský cement: použitie tmelov na báze cementu,
- emulgovaný asfalt: použitie asfaltovej emulzie na vytvorenie pevnej hmoty,
- polyetylénová extrúzia: zahŕňa použitie PE tmelov,
- stabilizácia kalu: prostredníctvom trosky a cementových materiálov,
- modifikovaný sírny cement: použitie komerčne dostupných termoplastických materiálov,
- stabilizácia rádioaktívneho odpadu: aplikácia solidifikačných prímiesí,
- vitrifkácia/tekuté sklo: použitie borosilikátu,
- rozpustné fosfáty: použitie rozličných foriem fosfátov a zásad.

Podľa spôsobu spracovania kontaminovaného materiálu je možné **metódy rozdeliť na tri širšie skupiny** (Bone et al., 2004):

- **Priame miešanie.** – Sanačné činidlo sa pridáva priamo do materiálu, ktorý sa po vyťažení rozloží vo viacerých vrstvách na špeciálne zabezpečenej ploche. Následne sa materiál zhutní a uloží kvôli lepšiemu pôsobeniu činidla.
- **Kontajnerové spracovanie.** – Tmeliaca látka sa pridáva do kontaminovaného média uloženého v sudoch alebo iných vhodných kontajneroch. Po skončení zmiešavacej fázy sa kontajner uloží v súlade s predpismi na špecializované úložisko.
- **Spracovanie v špecializovanej prevádzke.** – Odobraný materiál sa po prípadnej predpríprave dopraví do špeciálne zariadenej prevádzky, kde sa ošetrí sanačnými prímiesami.

V súčasnosti sa pri projektovaní sanačných zásahov kladie dôraz na minimalizáciu skládkovania, používania transportných mechanizmov, ako aj vytvárania dodatočných inžinierskych projektov. Preto pri navrhovaní novej sanácie je potrebné vyhodnotiť:

- dostupnosť tmeliacich prísad,
- prístup na miesto sanácie a požiadavky na priestor,
- potrebu dodatočných sanačných úkonov,
- náklady na alternatívne sanačné technológie.

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** S/S sú najmä relatívne nízke náklady v prípade kontaminácie anorganickými kontaminantmi a jednoduchá aplikácia (FRTR, 2008).

Nevýhody a limitácie S/S je možné zhrnúť takto (FRTR, 2008):

- znečisťujúce látky sa z média neodstránia ani sa nezníži ich toxicita, obmedzí sa iba ich mobilita,
- objem materiálu po sanácii je zvyčajne vyšší ako pred ňou,
- výsledný materiál je často klasifikovaný ako nebezpečný.

Prehľad faktorov limitujúcich aplikovateľnosť S/S je uvedený v tab. 4.1.3.

Tab. 4.1.3. Faktory limitujúce využitie solidifikácie a stabilizácie ex situ.

Faktor	Dôsledok
Obsah uhlia alebo lignitu	riziko defektného produktu
Kyanidy	riziko spájania odpadových materiálov
Halidy	vysoká vylúhovateľnosť, spomaľovanie procesu
Anorganické soli	redukujú pevnosť produktu, ovplyvňujú mieru odstránenia
Vylúhovateľné kovy	nedajú sa efektívne imobilizovať
Oleje a mazivá	znižujú pevnosť väzby medzi časticami odpadu a tmelu pokrytím ich povrchu
Obsah organických látok	narúšajú spájanie materiálov
Veľkosť častíc	menšie častice môžu obaliť väčšie a oslabiť väzby, veľké častice nie sú vyhovujúce, malé nerozpustné častice môžu spomaliť sanačný proces
Poloprchavé organické látky	narúšajú priebeh tvorby väzieb
Tuhé častice	vyžadujú veľký objem cementu a iných tmelov, výrazne zvyšujú objem a hmotnosť finálneho produktu
Prchavé organické látky	nedajú sa efektívne imobilizovať

Trvanie čistenia a účinnosť

Solidifikáty majú výrazne nižšiu vylúhovateľnosť ako pôvodné kontaminované materiály. Stupeň vylúhovateľnosti závisí od použitého tmeliaceho materiálu a vlastností solidifikovaného média. Kontrola účinnosti sanačného zásahu sa stanovuje vyhodnotením chemických (obsah kontaminantu vo výluhu) a fyzikálnych (mechanická pevnosť, priepustnosť) parametrov konečného produktu.

Efektivita sanácie všeobecne závisí od nasledujúcich faktorov (Matějů et al., 2006):

- správnej identifikácie kontaminovaného materiálu,
- výberu najvhodnejšej tmeliacej prímеси,
- efektívneho kontaktu medzi kontaminantom a sanačným činidlom,
- použitia vhodných zmiešavacích postupov,
- vysokého stupňa chemickej a fyzikálnej konzistencie materiálu,
- kontroly externých faktorov, ako sú vlhkosť a teplota,
- prítomnosti látok spomaľujúcich stabilizačné/solidifikačné procesy, ako aj výsledný produkt.

Solidifikácia/stabilizácia ex situ bola v rokoch 1982 – 2002 podľa agentúry EPA najpoužívanejšia sanačná metóda v USA. Pripadlo na ňu 157 projektov z celkového počtu 499, pričom priemerná dĺžka trvania bola 4 roky.

4.1.2.2.8. OTVORENÉ SPAĽOVANIE A DETONÁCIA

Princíp a základná charakteristika

Metóda patrí medzi termické sanačné metódy, pri ktorých sa pri sanácii environmentálnej záťaže využíva tepelná energia. Otvorené spaľovanie (detonácia) sa aplikuje pri zneškodňovaní prebytočnej, zastaranej alebo nepoužiteľnej munície a výbušnín. Ich likvidácia prebieha samovoľným spaľovaním, vyvolaným externým zdrojom (plameň, teplo, detonačná vlna), v prípade potreby sa pridáva pomocné palivo. Problematické sú možné emisie uhlíkov, kovov alebo ďalších látok z otvorených reakcií. Ich redukovanie sa v súčasnosti zabezpečuje využitím uzatvorených (podpovrchových) priestorov. V minulosti otvorené spaľovanie sa vykonávalo na zemskom povrchu alebo v šachtách. V súčasnosti však potreba kontroly a usmerňovania reakcií a ich produktov presunula spaľovanie do uzatvorených priestorov, akými sú napríklad odstreľovacie kóje alebo spaľovacie žľaby. Spúšťačom reakcie býva najčastejšie elektrický prúd, pretože umožňuje najlepšie načasovanie jej začiatku. Prúd zohreje premostovací kábel, ten odpáli primárnu výbušninu a tá následne spôsobí spálenie/detonáciu likvidovaného materiálu (Matějů et al., 2006).

Použitelnosť

Otvorené spaľovanie (detonácia) je vhodná metóda na likvidáciu mnohých typov výbušnín, pyrotechniky a pohonných hmôt. Priestory musia byť schopné odolať prípadnej detonácii jedného alebo všetkých zneškodňovaných materiálov. Celý priebeh musí pripraviť a sledovať odborný personál a zabezpečiť tak bezproblémovú sanáciu.

4.1.2.2.9. SPAĽOVANIE

Princíp

Spaľovanie patrí medzi najvyvinutejšie a najrozšírenejšie metódy spomedzi sanačných metód, ktoré sa dnes používajú. Likvidácia halogénovaných a iných žiaruvzdorných organických látok prebieha za prítomnosti kyslíka pri teplote 850 – 1 700 °C. Použitím horáka a pridaním paliva pri extrémne vysokej teplote sa tieto látky oxidujú na oxid uhličitý a vodu. Správne navrhnutá spaľovňa spĺňa najprísnejšie kvóty pre emisie plynov. Na odstránenie pevných častíc, neutralizáciu a odstránenie kyselín slúžia systémy kontroly vzduchu (Teer et al., 1993; FRTR, 2008).

Použitelnosť

Metóda spopolňovania (incinerácia) sa používa pri sanácii pôd znečistených výbušnami a nebezpečným odpadom, chlórovanými uhľovodíkmi, PCB a dioxínmi (FRTR, 2008).

Spaľovanie má najvyššiu účinnosť (až 99,99 %) pri sanáciách materiálov kontaminovaných prchavými a poloprchavými uhľovodíkmi, halogénovanými a organickými zložkami, palivami a výbušnami (Reis et al., 2008).

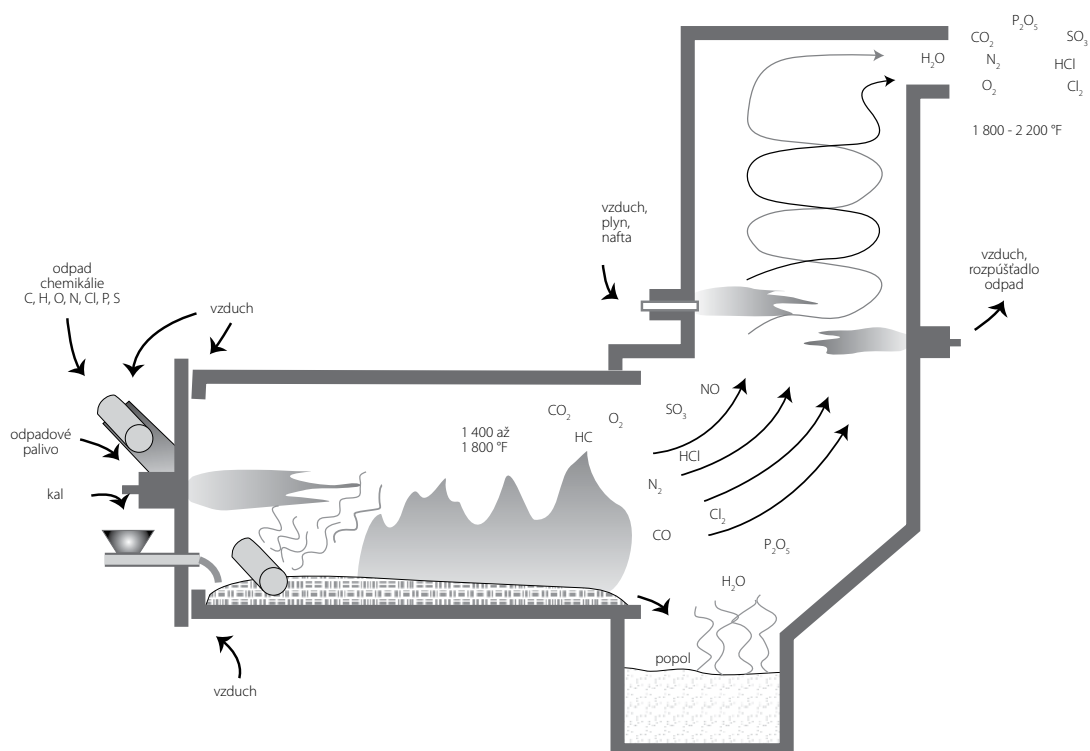
Incineračné procesy pri vysokej teplote v rozpätí od 870 do 1 200 °C sa používajú na volatilizáciu a spaľovanie (za prístupu kyslíka) halogénových a iných ťažko rozložiteľných organických látok v nebezpečnom odpade. V procese iniciácie a udržiavania spaľovacieho procesu sa využívajú prídavné palivá. Efektivita správne riadenej incinerácie (*destruction and removal efficiency* – DRE) prekračuje úroveň 99,99 % z požiadaviek kladených v prípade nebezpečného odpadu a môže byť riadená až do úrovne takmer 100 % na základe požiadaviek kladených v prípade PCB a dioxínov. Vzniknuté plyny a zvyšok po spaľovaní obyčajne vyžadujú ďalšiu úpravu (FRTR, 2008).

Základná charakteristika

Od ostatných tepelných technológií sa spaľovanie odlišuje v tom, že oxiduje obrovské množstvá kontaminantu v tuhej aj kvapalnej fáze. Medzi bežné typy spaľovacích metód patria (Tang, 2003):

- spaľovanie v rotačných peciach,
- infračervené spaľovanie,
- spaľovanie v cirkulačných komorách,
- spaľovanie kvapalín.

Rotačná pec predstavuje jemne naklonený rotujúci valec so žiaruvzdorným vnútrom (obr. 4.1.35). Cyklický pohyb zabezpečuje dvíhanie a klesanie pevných častíc odpadu (Roberts et al., 1998). Povrch odpadu a jeho kvapalné súčasti sú takto vystavené tepelným účinkom horenia prídavného paliva. Čerpatelné kaly sa do komory vpúšťajú cez dýzy. Teplota horenia sa pohybuje v intervale 700 – 1 300 °C, pričom niekedy je teplota nižšia, aby sa predišlo troskovateniu odpadových materiálov. Rovnomerná distribúcia tepla k všetkým materiálom vnútri pece predstavuje dokonalé premiešanie spaľovaných zložiek. Pec je primárna spaľovacia komora, v ktorej sa pri vpustení kyslíka organické zložky odpadu odparujú a oxidujú. Nespálené prchavé látky prejdú spolu s horúcimi produktmi spaľovania z primárnej do sekundárnej spaľovacej komory. V nej prebehne úplné spálenie paliva, odpareného aj kvapalného odpadu. Plyny opúšťajúce pec sa pomocou špeciálnych zariadení (Venturiho plynová práčka, mokrý elektrostátický odlučovač) očistia od jemných častíc a kyslých plynov (HCl, NO_x, SO_x).



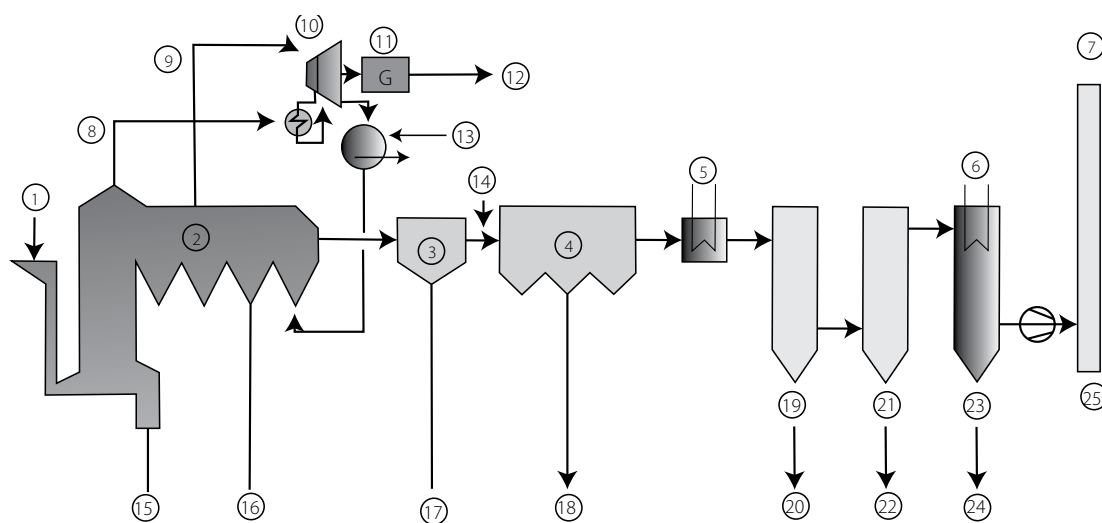
Obr. 4.1.35. Princíp spaľovania v rotačnej peci.

Infračervené spaľovanie tvorí mobilný termický systém fungujúci na princípe zahrievania organického odpadu tyčami z karbidu kremíka napájanými elektrinou. Odpad sa dávkuje do primárnej komory, kde je vystavený infračervenému tepelnému žiareniu s teplotou do 1 000 °C z tyčí umiestnených nad dopravníkovým pásom. Kontrola oxidačného procesu odpadového materiálu prebieha pomocou dúchadla pozdĺž pásu. Všetky zvyškové horľavé látky sa nakoniec spália v dohorievacej komore (FRTR, 2008), tzv. prídavnej spaľovni.

Cirkulačná spaľovacia komora prostredníctvom rýchlo prúdiaceho vzduchu zachytáva cirkulujúce pevné častice a vytvára vysoko turbulentnú spaľovaciu zónu, v ktorej sa likvidujú toxické uhľovodíky. Prevádzková teplota je nižšia ako pri bežných spaľovaniach (750 až 900 °C). Vysoká turbulencia vytvára okolo spaľovacej komory a horúceho cyklónu rovnomernú teplotu. Počas spaľovania sa odpadový materiál úplne premieša. Premiešanie spolu s relatívne nízkou teplotou spaľovania znižuje prevádzkové náklady a potenciálne emisie plynov, ako napríklad oxidov dusíka a oxidu uhľoňatého (FRTR, 2008).

Spaľovanie kvapalného odpadu prebieha v ohňovzdorných komorách valcovitého tvaru. Okrem primárnej komory bývajú v systéme zapojené aj sekundárne dýzy na odpad s vysokou vlhkosťou. Kvapalina je po rozprášení dýzami vystavená vysokej teplote palivového horáka, odparí sa, prehreje a zmieša so vzduchom v turbulentnej zóne, kde dosiahne teplotu medzi 1 000 – 1 700 °C. Čas zotrvania v spaľovacej komore závisí od toku spaľovaných látok (paliva, vzduchu a kvapalného odpadu) v metroch kubických za sekundu (pohybuje sa v rozpätí 0,5 – 2,5 s). Organické zložky odpadu oxidujú na oxid uhľičitý, vodnú paru, kyslík, dusík a kyslé plyny. Kyslé plyny sa odstraňujú na konci procesu v mokrej práčke plynu.

Odpadové plyny z incinerátora vyžadujú úpravu v kontrolnom systéme, kde sa odstraňujú častice a kyslé plyny (HCl, NO_x a SO_x). Zariadenia na filtráciu prachu, odsírovacie zariadenia a vlhké elektrostatické precipitátory odstraňujú častice, práčky plynov a sprejové sušiče odstraňujú kyslé plyny (obr. 4.1.36).



Obr. 4.1.36. Typický príklad mobilného spaľovacieho procesu pri vysokej teplote v rozpätí od 870 do 1 200 °C (za prístupu kyslíka) halogénovaných a iných ťažko rozložiteľných organických látok v nebezpečnom odpade (FRTR, 2008).

Vysvetlivky: 1 – odpad; 2 – kotol; 3 – E-filter; 4 – priemyselný (textilný) filter; 5, 6 – šetrič; 7 – čistý plyn, para; 8 – saturovaná para; 9 – superzohriata para; 10 – turbína; 11 – generátor; 12 – elektrina; 13 – chladiaca voda; 14 – norit + vápenec; 15 – usadený popol; 16 – popol z kotla; 17 – popolček; 18 – zvyšok; 19 – dočistovacie zariadenie na plyn v prostredí HCl; 20 – chlorid vápenatý; 21 – dočistovacie zariadenie na plyn v prostredí SO₂; 22 – sadrovec; 23 – dočistovacie zariadenie; 24 – voda; 25 – komín.

Výhody a limitácie

Prednosťou metódy spaľovania oproti iným tepelným technológiám je, že v procese spaľovania oxiduje obrovské množstvo kontaminantu v tuhej aj kvapalnej fáze.

Ekonomické nároky na metódu spaľovania sú vysoké, v prípade potreby je nutné pred samotným spaľovaním odstrániť z materiálu ťažké kovy (arzén, kadmium, olovo, ortuť), ktoré by mohli zostať vo vysokej koncentrácii v tuhom zvyšku alebo uniknúť so spalinami. Pri spaľovaní chlórovaných uhľovodíkov môžu vzniknúť produkty nedokonalého horenia, okrem iného aj dioxíny a furány. Kovy môžu pri dávkovaní odpadu reagovať s inými prvkami (chlór, síra) a vytvoriť toxickéjšie a prchavejšie zlúčeniny. Sodík a draslík tvoria popol s nízkym bodom tavenia, ktorý reakciou s tehlovým murivom produkuje mazľavú hmotu upchávajúcu plynovody (Reis et al., 2008).

Trvanie čistenia a účinnosť

Faktory ovplyvňujúce efektivitu výkonu spaľovacieho zariadenia sú prahová teplota, tlak, intenzita zmiešavania, čas zotrvania a prísun vzduchu. Spaľovanie má najvyššiu účinnosť (až 99,99 %) pri sanáciách materiálov kontaminovaných prchavými a poloprchavými uhľovodíkmi, halogénovanými a organickými zložkami, palivami a výbušninami (Reis et al., 2008).

4.1.2.2.10. SOLÁRNA DETOXIKÁCIA (UV FOTOLÝZA)

Princíp

Sanačná technológia solárna detoxikácia (UV fotolýza, fotochemická degradácia) využíva energiu ultrafialového (UV) žiarenia zo slnečného svetla na rozklad (detoxikáciu) širokej škály nebezpečných organických kontaminantov v pôdach a vo vodách. Metóda je

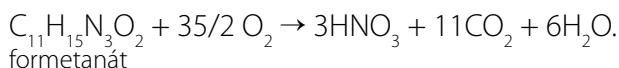
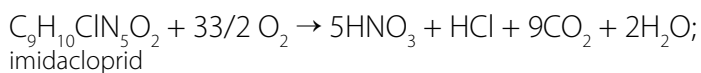
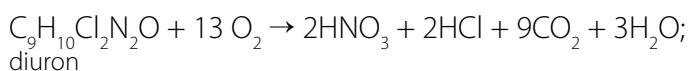
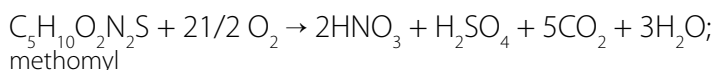
pomerne rozšírená a využíva sa najmä v procese čistenia odpadových vôd. Pretože mnohé organické znečisťujúce látky sú pomerne ťažko biodegradovateľné, veľká časť súčasných dekontaminačných procesov je založená na ich oxidácii (*advanced oxidation technologies* – AOTs). Solárna energia sa používa na degradáciu organických chemikálií buď priamo termickým rozkladom, alebo fotochemickou reakciou.

Použitelnosť

Mnoho štúdií dokázalo účinnosť fotokatalýzy pri rozklade organochloridových a dusíkatých zlúčenín, pesticídov, herbicídov, dioxínov, kyanidov, detergentov a farbív, ako aj antibiotík a ďalšieho farmaceutického či agrochemického odpadu, prípadne pri odstraňovaní ťažkých kovov z vody (napr. Herrmann, 1999; Blanco et al., 2000; Alfano et al., 2000).

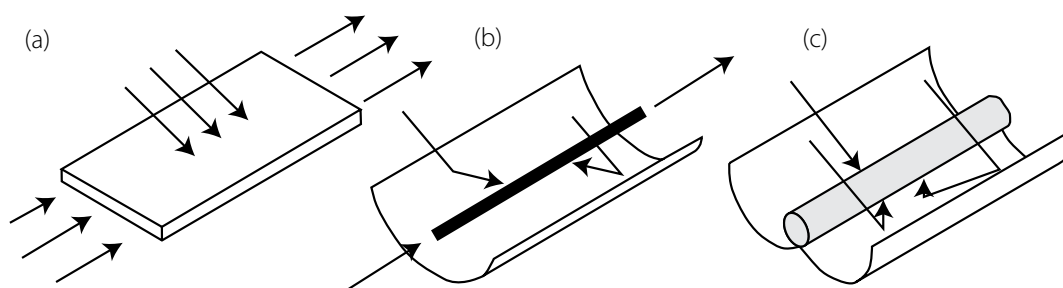
Základná charakteristika

Degradáciou a neúplnou/úplnou mineralizáciou širokej škály vysoko rozpustných pesticídov s rôznou štruktúrou a rozdielnym zložením vznikajú jednoduché zlúčeniny (karboxylové kyseliny, anorganické kyseliny). Napr. Malato et al. (2003) potvrdili takýto rozklad vybraných pesticídov:



Pri odstraňovaní organických kontaminantov z pevných materiálov sa v kombinácii so solárnou detoxikáciou využíva metóda vákuovej extrakcie. Vo väčšine prípadov fotochemické procesy prebiehajú v kvapalnej fáze (vodné roztoky), čiže po kondenzácii sa kontaminanty zmiešajú s polovodičovým fotokatalyzátorom (O_3 , H_2O_2 , TiO_2 , ferioxaláty). Po zmiešaní prechádzajú cez solárny reaktor, alebo sa zmes vystaví priamej UV rádiácii zo zdrojovej elektrickej lampy (FRTR, 2008). Najčastejšie sa ako katalyzátor používa TiO_2 .

Solárne reaktory delíme na tri základné kategórie: nekonzentrujúce, stredne koncentrujúce a s vysokou koncentračnou schopnosťou (obr. 4.1.37).

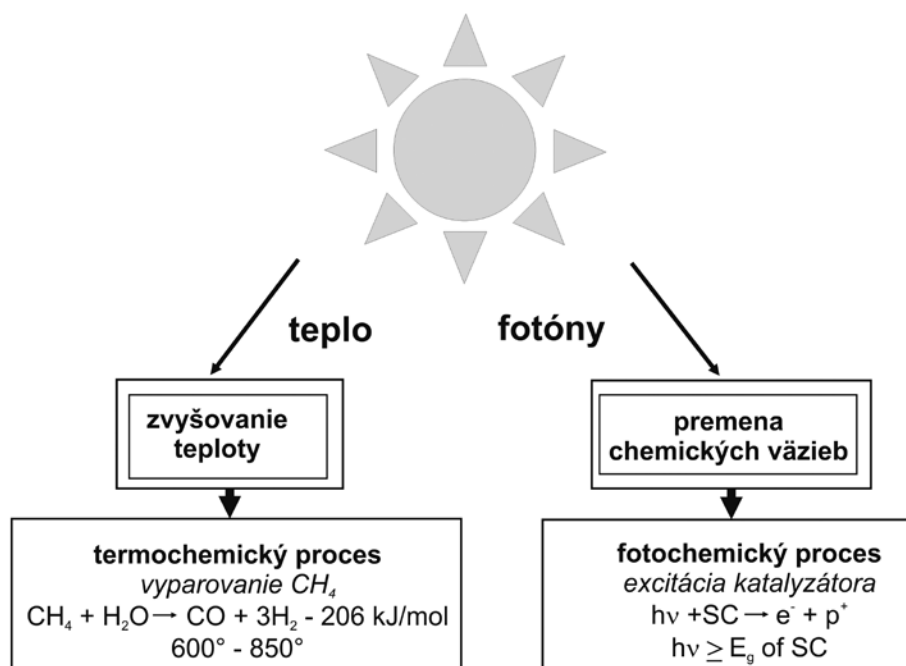


Obr. 4.1.37. Konštrukčný náčrt solárnych reaktorov: a) nekonzentrujúci reaktor, b) koncentrujúci reaktor, c) zložený parabolický kolektor (Malato et al., 2009).

Pri sanácii vôd sa zvyčajne používa parabolický koncentračný typ solárneho reaktora. Nevýhodou takéhoto typu solárneho reaktora je, že nedokáže koncentrovať rozptýlené slnečné žiarenie. Pre UV fotolýzu s využitím TiO_2 ako katalyzátora je však dôležitá len časť žiarenia s vlnovou dĺžkou $\lambda < 400 \text{ nm}$, z ktorého približne 50 % môže predstavovať práve rozptýlené žiarenie. Ďalšou nevýhodou je jeho nízka kvantová účinnosť, ktorá je výsledkom jej kvadratickej závislosti od toku svetla. Nekonzentrujúce solárne kolektory (napr. statické kolektory s vysoko odrazným povrchom) sú viac účinné, lebo využívajú priame aj rozptýlené UV žiarenie (Robert a Malato, 2002).

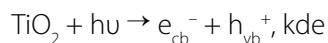
Na deštrukcii chemickej štruktúry kontaminantov sa podieľajú dva typy chemických reakcií (obr. 4.1.38) (Galvez a Rodriguez, 2003):

- **Fotokatalytické reakcie.** – UV žiarenie zo slnka sa adsorbuje fotokatalyzátorom. Vznikajú reaktívne radikály (radikály OH), ktoré ako silné oxidačné činidlá rozrušujú štruktúru kontaminantov a umocňujú ich oxidáciu, pričom vznikajú netoxické vedľajšie produkty (H_2O , HCl, CO_2 a anorganické soli).
- **Tepelné reakcie.** – Termokatalyzátory reagujú so slnečným svetlom. Vytvára sa veľké množstvo energie vo forme tepla, ktorá sa koncentruje v solárnych kolektoroch (oxidačných komorách). Kontaminanty sa priamo tepelne rozkladajú pri extrémne vysokej teplote.



Obr. 4.1.38. Schematický pohľad na proces solárnej detoxikácie (Galvez a Rodriguez, 2003).

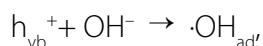
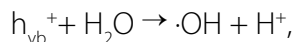
Základný princíp fotokatalýzy je založený na vyrážaní elektrónov z valenčnej vrstvy TiO_2 dôsledkom UV žiarenia s energiou rovnou alebo vyššou ako energia valenčnej vrstvy ($E \geq 3,2 \text{ eV}$):



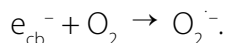
cb = excitovaná hladina elektrónu (conduction band),

vb = valenčná vrstva (valence band).

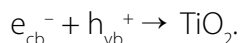
Nasleduje tvorba extrémne reaktívnych radikálov ($\cdot\text{OH}$) a priama oxidácia kontaminantov (R):



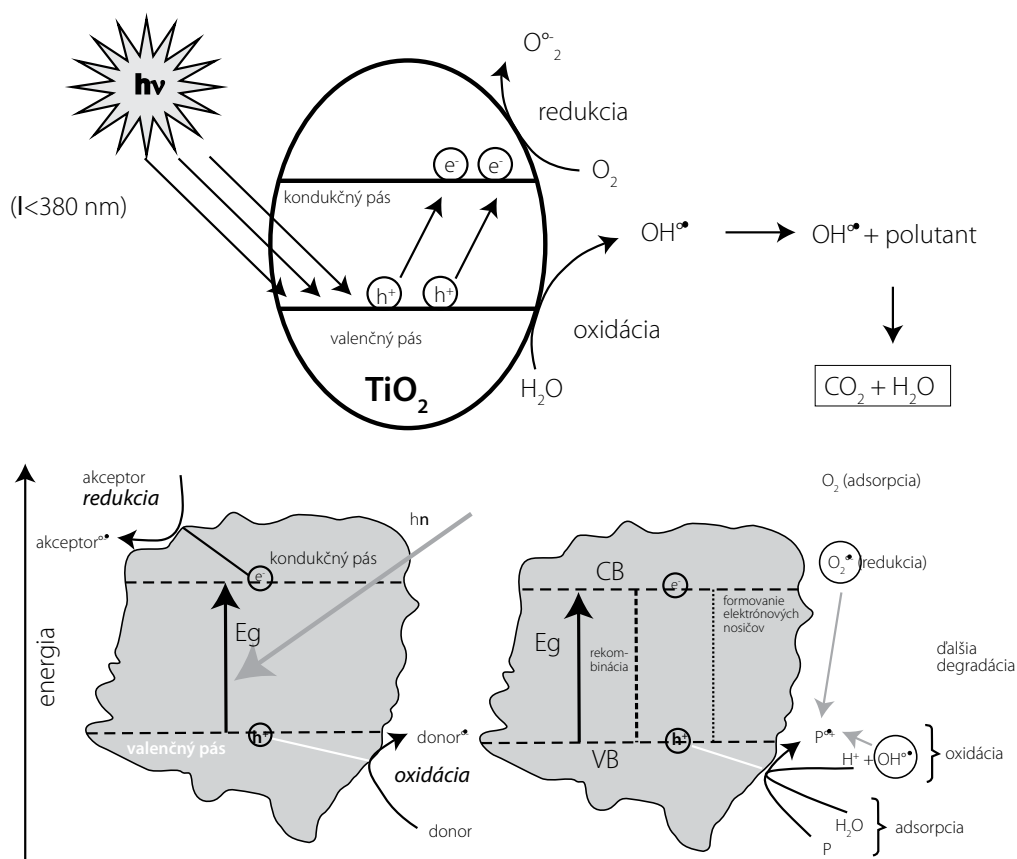
Vyrazený elektrón reaguje s akceptorom elektrónov (napr. s molekulou O_2), ktorý je adsorbovaný alebo rozpustený vo vode:



Elektróny a vzniknuté diery môžu reagovať aj navzájom:

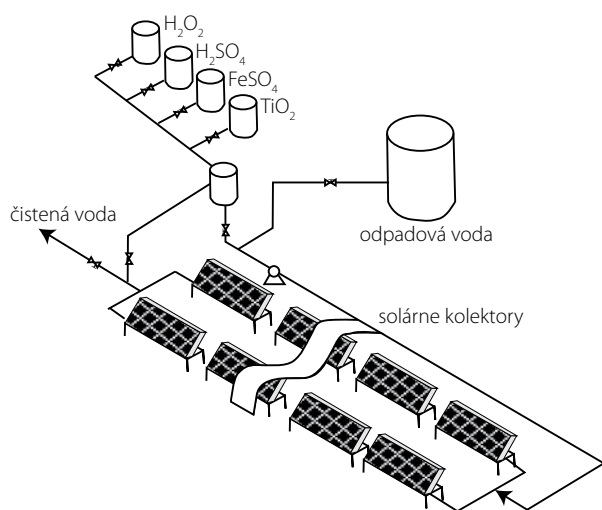


Všeobecný mechanizmus fotokatalýzy (princíp, správanie elektrónov a vzniknutých dier v katalyzátore v prítomnosti kontaminantu vo vodnom prostredí) je znázornený na obr. 4.1.39 (Robert a Malato, 2002; Malato et al., 2009).



Obr. 4.1.39. Všeobecný mechanizmus fotokatalýzy (upravené podľa: Robert a Malato, 2002; Malato et al., 2009).

Na obr. 4.1.40 je znázornená schéma prevádzky na úpravu kontaminovanej vody s použitím metódy fotokatalýzy. Veľkosť plochy na umiestnenie solárneho kolektora závisí najmä od charakteru upravovanej vody (typu znečistenia, koncentrácie kontaminantu) a od podmienok žiarenia v mieste situovania kolektora. Používaný katalyzátor (TiO_2 , Fe) sa musí separovať a často recyklovať. Recyklačný proces TiO_2 je založený na akcelerovanej sedimentácii (Fernández-Ibáñez et al., 2003). Upravená voda obsahujúca TiO_2 sa uchováva v nádrži, do ktorej sa pridávajú kyseliny alebo zásady na dosiahnutie izoelektrického bodu suspenzie (PZC). Katalyzátor sa usadzuje na dne nádrže a následne sa znovu využíva. Čistá voda sa filtruje s cieľom odstrániť zvyškový katalyzátor. Proces sa opakuje vo viacsobných cykloch. Pri separácii Fe sa hodnota pH vody upravuje s cieľom vyzrážania hydroxidov Fe.



Obr. 4.1.40. Zjednodušená schéma prevádzky fotokatalytickej úpravy kontaminovanej vody (Malato et al., 2003).

Výhody a limitácie

Výhodou solárnej detoxikácie je (FRTR, 2008):

- úplné rozrušovanie chemickej štruktúry toxických látok a úplná mineralizácia (rozklad organického uhlíka) pri dostatočne dlhom čase ožarovania,
- efektívna redukcia rozličných kontaminantov aj pri nízkej koncentrácii,
- absencia škodlivých emisií do atmosféry.

Nevýhody a limitácie solárnej detoxikácie (FRTR, 2008):

- nedostatok informácií o nákladoch spojených s prevádzkou technológie,
- efektívne využitie len pri dennom svetle (závislosť od intenzity žiarenia),
- vysoké požiadavky na reaktor.

Trvanie čistenia a účinnosť

V oblastiach so stredným alebo vysokým stupňom radiácie (intenzity slnečného žiarenia) je na **účinnú úpravu kontaminácie potrebné zohľadniť nasledujúce faktory:**

- koncentrácia organických látok – max. niekoľko 100 mg . l⁻¹,
- kontaminanty nie sú biologicky rozložiteľné,
- nebezpečné kontaminanty vystupujú vo forme organických komplexov.

Výhody tejto metódy spočívajú v úspore paliva, v dosiahnutí lepšej termickej degradácie kontaminantu, v redukcii objemu vznikajúcich plynov vrátane potlačenia vzniku produktov nedokonalého spaľovania. S cieľom efektívneho využitia solárnej energie je potrebné koncentrovať solárne žiarenie tak, aby sa dosiahla potrebná teplota na degradáciu kontaminantov. Solárna energia sa odráža pomocou zrkadiel (heliostaty) a absorbuje prijímačmi, pričom sa dosiahne teplota až do 2 300 K. Nie je tu potrebné žiadne prídavné palivo. Výhodnosť tohto postupu bola demonštrovaná pri degradácii organických látok vrátane pesticídov (100-násobne vyššia účinnosť oproti klasickým termickým metódam). Vysokú účinnosť možno dosiahnuť pri teplote 750 °C, čo je nižšia teplota, ako vyžaduje termické spaľovanie.

4.1.2.2.11. TERMICKÁ DESORPCIA

Princíp

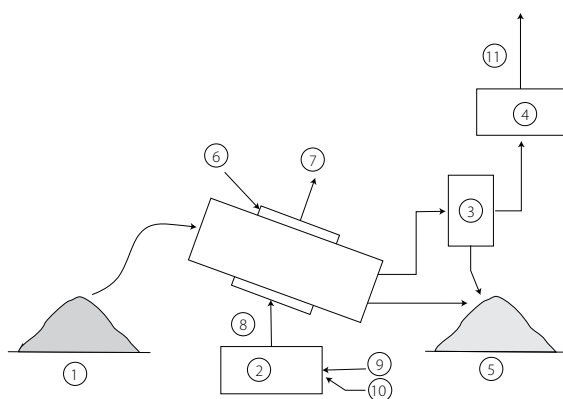
Termická desorpcia je fyzikálny separačný proces umožňujúci efektívne oddelenie organických kontaminantov od materiálu (zemi-na, kal) pri mierne vysokej teplote. Ide o vysoko vyvinutú metódu, bežne používanú v praxi. Zahrievaním kontaminovaného média sa uvoľňuje voda a organické súčasti, ktoré sa transportným plynom alebo vákuovým systémom oddelia od pevnej matrice na neskoršie spracovanie alebo zneškodnenie (Reis et al., 2008; FRTR, 2008).

Použitelnosť

Uvedená metóda sa používa na zneškodňovanie kontaminantov pri relatívne nízkej teplote. V závislosti od teploty použitej pri technológii sa pri nízkotepeltnom systéme odstraňujú nehalogénované prchavé organické látky a palivá, pri vysokotepeltnom systéme látky zo skupiny poloprchavých organických látok, PAU, PCB a pesticídov, prípadne kovov. Kontaminanty sa v systéme uvoľňujú, vo väčšine prípadov však neoxidujú. Spracovaný materiál je možné po desorpcii vrátiť na pôvodné miesto alebo použiť ako výplň na inom mieste (FRTR, 2008).

Základná charakteristika

Na termickú desorpciu sa používa technické zariadenie, ktoré sa skladá z dvoch hlavných častí – primárneho desorbéra a úpravne uvoľnených plynov. Zjednodušená schéma prevádzky termickej desorpcie je uvedená na obr. 4.1.41 (NAVFAC, 2010b).



Obr. 4.1.41. Zjednodušená schéma termickej desorpcie.

Vysvetlivky: 1 – znečistená zemina; 2 – spaľovacia komora; 3 – baliaci priestor, 4 – čistenie unikajúceho plynu; 5 – vyčistená zemina; 6 – zahrievací plášť; 7 – nekontaktné odsávanie plynov; 8 – horúci plyn; 9 – palivo; 10 – vzduch; 11 – vyčistený unikajúci plyn.

Podľa prevádzkovej teploty desorbéra sa procesy termálnej desorpcie primárne delia na dva procesy (FRTR, 2008):

- vysokotepeltnú termálnu desorpciu (v rozmedzí teploty 320 – 560 °C) – *high temperature thermal desorption* (HTTD).
- nízkotepeltnú termálnu desorpciu (v rozmedzí teploty 90 – 320 °C) – *low temperature thermal desorption* (LTTD).

Vysokotepeltná termálna desorpcia je celoplošná technológia zahrievania odpadu na teplotu 320 – 560 °C. Bežne sa kombinuje so spaľovaním, solidifikáciou/stabilizáciou alebo dechloráciou v závislosti od charakteru lokality. Pomocou tejto sanačnej metódy je možné znížiť obsah cieľového kontaminantu na menej ako 5 mg . kg⁻¹. Aplikuje sa v prípadoch znečistenia pesticídmi, prchavými organickými látkami (VOC), PCB a prchavými ťažkými kovmi (Reis et al., 2008).

Pri nízkotepeltnej desorpcii je pracovná teplota v rozmedzí 90 – 320 °C. Najvyššia účinnosť sa v praxi preukázala pri odstraňovaní ropných látok (nehalogénovaných prchavých uhľovodíkov a palív) z pôd rôzneho typu. Efektivita deštrukcie kontaminantov v dohorievacej komore prekračuje 95 %, pričom fyzikálne vlastnosti dekontaminovanej pôdy sa nemenia. Ak sa neprekročí horná teplotná hranica, ostanú organické zložky v pôde neporušené. Tým sa zachová aj jej schopnosť podporovať biologickú aktivitu v budúcnosti (FRTR, 2008).

Typy desorbérov

Osvedčeným vybavením termického desorbéra je rotačný sušič alebo termická špirála. Rotačný sušič je horizontálna cylindrická komora, ktorá sa môže priamo alebo nepriamo zohrievať. Sklon cylindra je zvyčajne 5°, pričom vykonáva rotačný pohyb.

V priamo zahrievanom desorbéri sa aplikuje plameň priamo na povrch kontaminovaného materiálu. Hlavným cieľom je desorpcia kontaminantu z pôdy, aj keď je možná termická oxidácia určitej časti kontaminantu (US EPA, 1996c). Väčšina týchto zariadení zahŕňa sekundárnu dohorievaciu komoru, prípadne katalytický oxidizér na termickú deštrukciu uvoľnených organických látok (rozpúšťadlá a pesticídy). Desorpčná komora mobilných zariadení má zvyčajne priemer 120 – 150 cm a ohrievanú dĺžku 6 – 15 m. Maximálna prevádzková teplota materiálu je približne 400 – 480 °C v závislosti od materiálu a konštrukcie komory. Čas zotrvania sa pohybuje medzi 3 a 15 minútami a celková spracovateľská kapacita mobilných systémov je 6 – 100 t za hodinu. Na obr. 4.1.42 je zobrazená mobilná prevádzka priameho spaľovania kontaminovaných pôd.

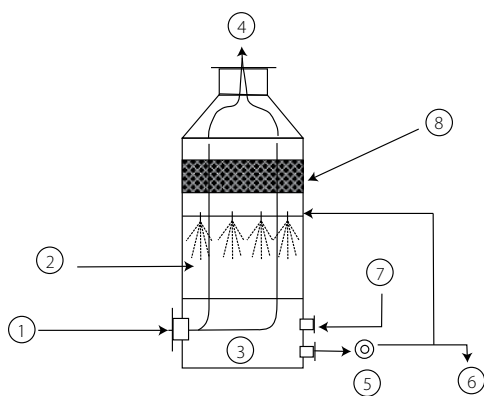


Obr. 4.1.42. Príklad mobilnej prevádzky priameho spaľovania kontaminovaných zemín (www.tdxassociates.com).

Pri nepriamom zahrievaní sa teplo prenáša prostredníctvom steny komory desorbéra. Kontaminovaný materiál sa dávkuje do trubice rotujúcej v priestore spaľovacej komory, pričom oba jej konce ústia von z komory. Ani plameň, ani produkty spaľovania sa preto nedostanú do kontaktu so zdrojovým materiálom alebo s plynmi uvoľnenými teplom. Komora mobilného systému má zvyčajne priemer 150 – 250 cm pri zohrievanej dĺžke 6 – 15 m. Maximálna možná teplota materiálu dodávaného do zariadenia s uhlíkov-ocelovým plášťom desorbéra je okolo 540 °C, v prípade špeciálnej zliatiny je to až 980 °C. Čas zotrvania sa pohybuje od 30 do 120 minút a celková spracovateľská kapacita mobilných systémov od 2 do 30 t za hodinu.

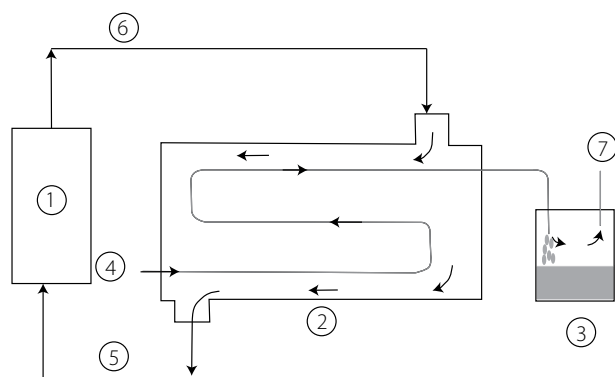
Termická špirála presúva kontaminovaný materiál cez uzavretý žľab prostredníctvom závitového prepravníka alebo dutej závitovky. V závitovke cirkuluje horúci olej alebo vzduch a nepriamo zohrieva médium. Dĺžka závitovky je zvyčajne 6 m, priemer 30 – 90 cm. Na zvýšenie kapacity sa ich paralelne alebo sériovo zapája viacero. Systém dosahuje najlepšie výkony pri spracovaní odpadu z rafinácie (FRTR, 2008).

Všetky varianty vyžadujú inštaláciu zariadenia na úpravu uvoľnených plynov, ktoré podliehajú ďalšiemu spracovaniu na odstránenie nežiaducich častíc. Okrem kontaminantov obsahujú predovšetkým produkty horenia, vodnú paru a prach. Pevné častice sa odstraňujú pomocou konvenčných zariadení, ako sú látkové filtre a suché a mokré skrúbery (obr. 4.1.43). Kontaminanty je možné zneškodniť v dohorievacej komore alebo katalytickom oxidizéri, zachytiť na filtri z aktívneho uhlíka alebo skvapalniť kondenzáciou (obr. 4.1.44). V závislosti od množstva a charakteru kontaminantov je možné použiť jeden systém alebo kombináciu viacerých (Matějů et al., 2006).



Obr. 4.1.43. Schéma – skrúber.

Vysvetlivky: 1 – prívod plynu; 2 – zahusťovacia jednotka; 3 – voda; 4 – odvádzanie plynu; 5 – pumpa; 6 – očistenie v pôdnom chladiči; 7 – prívod vody a NaOH; 8 – odstraňovač prár.



Obr. 4.1.44. Schéma – kondenzátor.
 Vysvetlivky: 1 – chladič; 2 – kondenzátor;
 3 – zberač kondenzátu; 4 – pívod horúceho plynu;
 5 – horúca kvapalina; 6 – chladiaca kvapalina (vzduch, voda, glycerol); 7 – odvod studeného plynu.

Dôležité charakteristiky kontaminovaného materiálu ovplyvňujúce výber vhodného zariadenia (NFESC, 1998):

- distribúcia rozmerov pevných častíc – príliš veľký podiel zrn do veľkosti 0,075 mm výrazne znižuje účinnosť desorpcie;
- zloženie materiálu – podiel piesku, ílu, štrku atď. ovplyvňuje prenos tepla, ako aj náročnosť na mechanické spracovanie;
- vlhkosť – vysoký podiel vody zvyšuje náklady, pretože na ohrev treba použiť väčšie množstvo paliva a odparená voda znižuje kapacitu zariadenia na spracovanie uvoľnených plynov;
- plasticita – úroveň deformácie materiálu bez nutnosti strižných úkonov; napríklad íly sú schopné sa zhlukovať a vytvoriť väčšie častice s menšou povrchovou plochou vzhľadom na objem a tým ovplyvniť účinnosť desorpcie;
- objemová hmotnosť – na výpočet vhodného pomeru teplo/množstvo je nutné poznať hmotnosť materiálu, ale komerčné firmy zvyčajne oceňujú projekty na základe objemu;
- druh kontaminantu, jeho koncentrácia a distribúcia – presnejšie určenie kontaminácie umožňuje lepšie prepracovanie zmesi dávkovanej do desorbéra a tým aj vyšší stupeň výkonu zariadenia.

Výhody a limitácie

Výhody termickej desorpcie:

- nižšie náklady ako spaľovanie,
- aplikovateľnosť na široké spektrum kontaminantov,
- pozitívna verejná mienka v porovnaní s inými metódami,
- použiteľnosť a mobilita komerčných systémov.

Nevýhody a limitácie termickej desorpcie (FRTR, 2008):

- ťažké kovy ostávajú v tuhom zvyšku a môžu počas procesu sanácie vytvoriť toxické vedľajšie produkty,
- použiteľnosť a náklady priamo ovplyvňuje veľkosť častíc a manipulácia s materiálom,
- v niektorých prípadoch je nutné sušenie na dosiahnutie vhodnej úrovne vlhkosti,
- ílové kalové materiály a pôdy s vysokým obsahom humínových látok v dôsledku viazania kontaminantov predlžujú reakčný čas,
- vysoko abrazívny materiál môže prevádzkovú jednotku poškodiť.

Trvanie čistenia a účinnosť

Trvanie vlastnej metódy je pomerne krátke, závisí od použitého vybavenia zariadenia na termickú desorpciu. Čas zotrvania v priamo zahrievanom desorbéri sa pohybuje od 3 do 15 minút a celková spracovateľská kapacita mobilných systémov od 6 do 100 t za hodinu. Pri nepriamom zahrievaní sa čas zotrvania pohybuje od 30 do 120 minút a celková spracovateľská kapacita mobilných systémov od 2 do 30 t za hodinu.

4.1.2.2.12. PLAZMOVÝ OBLÚK

Princíp

Metóda patrí medzi termické sanačné metódy, pri ktorých sa využíva teplo. Princíp metódy plazmového oblúka je založený na použití elektrickej energie a vysokej teploty, ktoré sa vytvoria prostredníctvom zariadenia nazývaného plazmový oblúk/výboj. V technológii plazmového oblúka elektrický prúd nasmerovaný cez plyn pod nízkym tlakom vytvára plazmové pole. Plazma je vysoko ionizovaný plyn zložený z iónov a elektrónov (prípadne neutrálnych atómov a molekúl). Vzniká odtrhnutím elektrónov z elektrónového obalu atómov plynu alebo roztrhnutím molekúl (ionizáciou). Pretože obsahuje veľké množstvo ionizovaných častíc, je elektricky vodivá. Pri tomto spôsobe nastáva deštrukcia látok v dôsledku elektrického výboja v plazmovom stave. Pole plazmy môže dosahovať teplotu 3 000 až 7 000 °C. Vysokoteplotnú zónu možno využiť na disociáciu/rozklad odpadu na atómové zložky vstrekaním odpadu do plazmy alebo použitím plazmového výboja ako tepelného zdroja na spaľovanie alebo pyrolýzu. Táto termická metóda sa aplikuje ako účinný nástroj na konverziu nebezpečného znečisteného materiálu na neškodné nelúhovateľné produkty (plyn a pevný odpad). Výsledkom tohto procesu môžu byť vitrifikačné produkty, ktoré sú environmentálne bezpečné (Reis et al., 2008).

Použitelnosť

Technológia sa používa na rozklad a zneškodňovanie toxických látok vo vyťaženej znečistenej zemine pri extrémne vysokej teplote. Touto technológiou možno ošetrovať/odstraňovať najmä kvapalné, ale aj tuhé organické kontaminanty. Technológia PACT je vhodná na odstraňovanie heterogénnych kontaminantov obsahujúcich ťažké kovy, organické látky, zeminy a vodu (Womack, 1999). Okrem organických látok je táto metóda vhodná aj na deštrukciu anorganických látok a nízko aktívneho rádioaktívneho odpadu. Metóda sa začala používať v Kanade a USA už v 90. rokoch minulého storočia. Táto technológia sa používa od roku 2004 vo Švajčiarsku a od roku 2005 v Japonsku. Technológia vstrekovania do plazmy (PLASCON) nie je aplikovateľná na široký okruh kontaminantov, ale v spojení s vhodnými podpornými metódami (napr. termickou desorpciou) sa dá aplikovať aj širšie. Systém PLASCON sa od roku 1992 prevádzkuje napr. v Nuffarme (Austrália) na deštrukciu herbicídov. Plazmovo-elektrický konvertor odpadu sa používa najmä na odstraňovanie PCB a hexachlórbenzenu (HCB) v kontaminovanej zemine, kale a odpade v kvapalnom stave. Pred sanáciou sa nevyžaduje úprava znečistených zemín.

Základná charakteristika

Na termické zneškodňovanie nebezpečného odpadu boli vyvinuté rôzne **plazmové reaktory**. Najrozšírenejšie sú:

- PACT™ (*Plasma Arc Centrifugal Treatment*) – odstredivé prepracovanie v plazmovom oblúku (ošetrenie v plazmovom oblúku s centrifúgou),
- PLASCON (*In-Flight Plasma Arc System*) – systém prechodu plazmovým oblúkom (vstrekovanie do plazmy),
- STARTECH (*Plasma-electric waste converter*) – plazmovo-elektrický konvertor odpadu.

PACT™ je technológia vyvinutá spoločnosťou Retech, pri ktorej sa používa teplo vytvárané plazmovým oblúkom (1 200 až 1 600 °C) na roztavenie a vitrifikáciu tuhého materiálu vrátane znečistenej zeminy v centrifúge. Organické komponenty sa odparujú a rozkladajú vplyvom tepla z plazmy, ionizujú sa a následne sa odvádzajú do systému pre výstupné plyny. Tuhé zvyšky sa vitrifikujú do monolitnej nelúhovateľnej hmoty. Plyny prechádzajú cez druhotnú spaľovaciu komoru a následne cez sériu zariadení upravujúcich vzduch (Staley, 1992; Shuey a Ottmer, 2006). Systém môže pracovať v podmienkach pyrolýzy s redukčnou atmosférou s cieľom zabrániť tvorbe dioxínov v prvotnej komore alebo ju obmedziť. Vypočítalo sa, že množstvo plynov, ktoré vznikajú v procese, predstavuje menej ako 2 % objemu plynov tvorených spaľovňami s podobnou kapacitou. Zeminy a iné odpadové materiály upravované touto technológiou sa všeobecne konvertujú na popol, ktorý sa môže uložiť na skládke.

V systéme **PLASCON** sa kvapalný alebo plyný odpadový prúd spolu s argónom vstrekuje priamo do plazmového oblúka. Organické látky obsiahnuté v odpade sa rozkladajú na elementárne častice – ióny a atómy. Konečné produkty sa skladajú z plynov a anorganických solí rozpustných vo vode (Environment Australia, 1997).

STARTECH, plazmovo-elektrický konvertor odpadu (PWC) bol vyvinutý v USA v spoločnosti Startech Environmental Corporation. Systém bol navrhnutý aj na sanovanie odpadu, ktorý nie je nebezpečný. Plazmovo-elektrický konvertor odpadu nasmeruje plyn cez elektrický prúd, ktorý sa ionizuje na plazmu. Pole plazmy môže dosahovať teplotu 3 000 až 5 000 °C. Komora s plazmou pracuje pri normálnom atmosférickom tlaku (Huffman a Lee, 1998). Túto technológiu je možné opísať ako systém pyrolýzy s plazmovým výbojom ako tepelným zdrojom. Je porovnateľná s technológiou PACT, aj keď pracuje v redukčnej atmosfére alebo s nedostatkom kyslíka. Organické a anorganické kontaminanty vo forme pevných častíc, tekutín, kalov alebo plynov sa v plazmovej komore rozkladajú na elementárne častice. Výsledkom tohto procesu sú plyny a pevné látky, ktoré sa ďalej používajú napr. v chemickom priemysle alebo v stavebníctve.

Výhody a limitácie

Výhody technológie plazmového oblúka:

- metóda PACT je aplikovateľná pri širokom okruhu kontaminantov,
- predstavuje účinnú metódu na odstránenie PCB, dioxínov a pesticídov,
- vzniknutý odpad (voda, plyn) nevyžaduje dodatočné čistenie,
- celkový objem vznikajúcich emisií je menší ako pri klasickom spaľovaní, a preto je prostredie menej zaťažené emisiami,
- transfer tepla v systéme s plazmou je rýchlejší ako pri štandardných termických metódach,
- má potenciál stať sa mobilnou sanačnou metódou,
- technológia má veľmi krátky cyklus od začatia po skončenie sanácie.

Hlavné **nevýhody a limitácie** technológie:

- nie sú známe potrebné údaje o koncentracii nerozložených chemikálií a zložení plyných emisií,
- v procese odstraňovania kontaminantov sa môžu tvoriť prchavé kovy a produkty neúplného spaľovania, ktoré sa musia vhodne odstrániť,
- ako zdroj energie sa používa elektrina, a preto v porovnaní s použitím oleja alebo ohňa pri spaľovaní je táto metóda drahšia,
- pri niektorých metódach (PLASCON) sa musia pevné častice pred ošetrením konvertovať do kvapalnej alebo plynnej fázy.

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas potrebný na sanáciu je veľmi krátky. Samotný proces prebieha do niekoľko minút alebo hodín. Pri plazmových technológiách nie sú známe potrebné údaje o koncentracii nerozložených chemikálií a zložení plyných emisií, preto nie je možné presne zhodnotiť účinnosť sanácie. V niektorých prípadoch boli pri technológii **PLASCON** stanovené v odpadových vodách a plynch dioxíny s veľmi nízkou koncentráciou (Environment Australia, 1997).

Termické sanačné metódy s použitím plazmy vyžadujú relatívne vysoké investičné náklady. Systém PACT sa vyznačuje aj vysokými prevádzkovými nákladmi (3 000 až 6 000 € za tonu). Prevádzkové náklady pre metódu PLASCON sa odhadujú na menej ako 2 000 € za tonu, ale najčastejšie sú v rozsahu od 1 000 do 1 500 € za tonu. Prevádzkové náklady na plazmovo-elektrický konvertor odpadu **STARTECH** sú iba 300 € za tonu (Environment Australia, 1997).

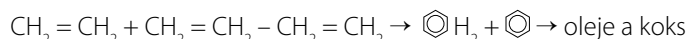
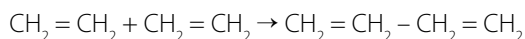
4.1.2.2.13. PYROLÝZA

Princíp

Pyrolýza patrí medzi perspektívne sa rozvíjajúce sanačné metódy, ktoré sa overujú na pilotných projektoch (US EPA, 1992). Molekuly uhľovodíkov pri zohrievaní prijímajú energiu, narastá vibrácia σ väzby C–C. Pri teplote okolo 500 °C nastáva disociácia väzieb a tvoria sa primárne radikály (fáza iniciácie) (Fuentes et al., 2002). Radikály podliehajú transformácii a stabilizácii. Veľké radikály prechádzajú tzv. štiepením β za vzniku biradikálov, ktoré hneď prechádzajú na etylén. Malé radikály sa stabilizujú tak, že samy odštiepia vodíkový atóm za následnej tvorby väzby π (fáza termickej dehydrogenácie – propagácia). Ak dodávame do systému endotermných štiepných reakcií dostatočné množstvo tepelnej energie, stúpa koncentrácia radikálov a klesá koncentrácia uhľovodíkov. Nastáva rekombinácia radikálov (fáza terminácie), kondenzácia a alkylácia vznikajúcich alkénov. Pyrolýzu etánu charakterizujú nasledujúce reakcie:

Primárne reakcie ($\Delta H > 0$, reakcia 1. rádu)	
Iniciácia:	$C_2H_6 \rightarrow CH_3\cdot + CH_3\cdot$
Propagácia:	$CH_3\cdot + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5\cdot$ $C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + H\cdot$ $C_2H_6 + H\cdot \rightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$ [[štiepenie β] $R-CH_2CH_2CH_2\cdot \rightarrow RCH_2\cdot + CH_2 = CH_2$]
Terminácia:	$H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$ $CH_3\cdot + H\cdot \rightarrow CH_4$ $C_2H_5\cdot + H\cdot \rightarrow C_2H_6$ $C_2H_5\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_3H_8$ $C_2H_5\cdot + C_2H_5\cdot \rightarrow C_4H_{10}$

Sekundárne reakcie (reakcia 2. rádu)



Použitelnosť

Pyrolýzou sa transformujú nebezpečné organické materiály za vzniku stabilných plynných zlúčenín (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 a ďalšie uhľovodíky) a tuhého zvyšku (koks), ktorý obsahuje viazaný uhlík a popol. Organické látky pochádzajú z rozličných druhov odpadu: odpad z rafinérií a uhoľných dechtov, drevo, kontaminované pôdy, nebezpečný a rádioaktívny odpad, odpad zo spracovania syntetického kaučuku, farbivá.

Pyrolýza sa dá použiť na rozklad prchavých organických látok (VOC), rozličných palív, prípadne pesticídov. Ak sú v organickom odpade prítomné prchavé zlúčeniny, môžu nastať aj procesy tepelnej desorpcie (Pavel a Gavrilescu, 2008). Metóda pyrolýzy vykazuje sľubné výsledky aj pri úprave a sanácii pôd kontaminovaných PCB, dioxínmi, PAU a olejovými kalmi. Nie je efektívnou metódou pri odstraňovaní a separácii anorganických kontaminantov. Prchavé kovy sa v dôsledku vyššej teploty v priebehu procesu môžu odstrániť, ale nie sú rozložené (FRTR, 2008).

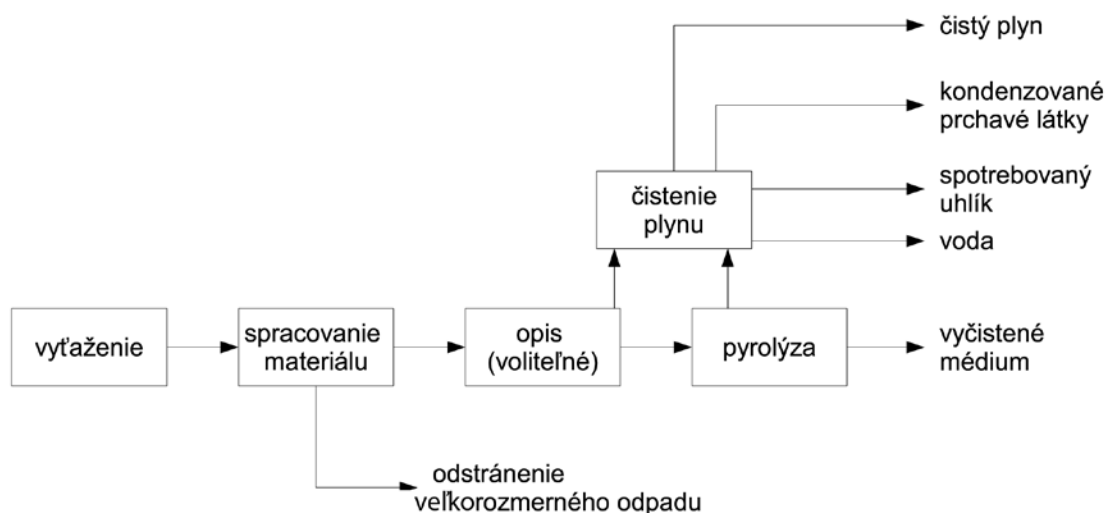
Pyrolýza predstavuje metódu použiteľnú na zhodnocovanie separovaného odpadu. Využíva sa pri termochemickom spracovaní biomasy s cieľom výroby energie a zvýšenia kvality vzniknutého biopaliva.

Základná charakteristika

Pyrolýza predstavuje fyzikálno-chemický tepelný anaeróbny rozklad organických zlúčenín za vzniku stabilných nízkomolekulárnych produktov (obr. 4.1.45). Pyrolýza v kombinácii s ďalšími analytickými metódami (plynová chromatografia – GC, hmotnostná spektrometria – MS, infračervená spektroskopia atď.) je súčasťou analytického výskumu vysokomolekulárnych nerozpustných homo/heteropolymérnych materiálov technologického alebo biologického pôvodu, kontaminovaných pôd a sedimentov (Meuzelaar et al., 1982; Poirier et al., 2000; Quénéa et al., 2005; Sobeih et al., 2008).

Z technologického hľadiska delíme **pyrolýzu podľa dosahovanej teploty** takto:

- nízkotepelná pyrolýza (< 500 °C),
- pyrolýza pri strednej teplote (500 – 800 °C),
- vysokotepelná pyrolýza (> 800 °C).



Obr. 4.1.45. Schéma pyrolýzy (FRTR, 2008).

Nízkotepelná pyrolýza zvyčajne prebieha pri teplote okolo 430 °C. Vznikajúce plynné fázy sa následne upravujú v sekundárnych spaľovacích komorách, kde čiastočne kondenzujú (FRTR, 2008). Pri teplote do 200 °C prebieha sušenie a tvorba vodnej pary fyzikálnym odštiepením vody. Tieto procesy sú endotermické. Pri teplote 200 až 500 °C sa vyskytuje oblasť tzv. suchej destilácie. Štiepia sa bočné reťazce vysokomolekulárnych organických látok a makromolekulárne štruktúry sa menia na plynné a kvapalné organické produkty a pevný uhlík. Vo fáze tvorby plynu pri teplote 500 až 1 200 °C sa produkty suchej destilácie transformujú za vzniku stabilných plynov.

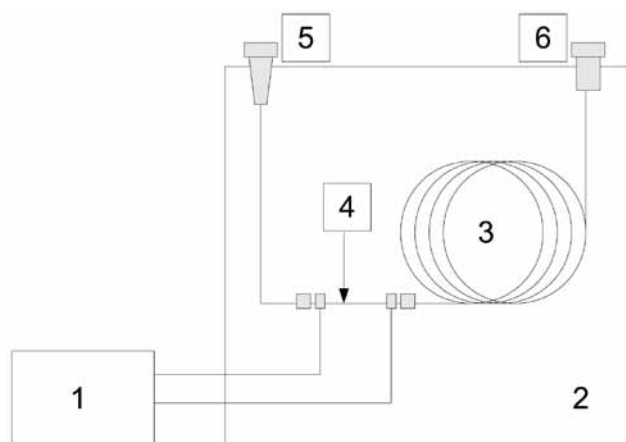
Výsledky základných analýz kontaminovaných pôd a sedimentov a kombinovaných metód pyrolýzy a GC/MS sú vhodným nástrojom pri sledovaní zmien vlastností pôdnej organickej hmoty, napr. nárastu podielu tepelne stabilných zlúčenín a N prostredníctvom narastania tepelne stabilného heterocyklického N (De la Rosa et al., 2008). Kombinovaná metóda Py/GC je užitočným nástrojom pri charakterizovaní a rozlišovaní kerogénu a humínových látok a ich využití v geochémii (Sobeih et al., 2008). Ďalšou oblasťou výskumu je kompozičná analýza uhlia. Sleduje sa uvoľňovanie uhľovodíkov a produkty po spaľovaní uhlia – popol.

Štandardné zariadenie Py/GC sa skladá z pyrolýzneho prístroja, na ktorý je napojená analytická kolóna GC cez vstrekovací systém. Prúd plynu (N_2 , He) vháňa do kolóny produkty pyrolýzy, kde sa jednotlivé zložky separujú. V súčasnosti sa najviac používajú 3 typy zariadení na pyrolýzu: mikropec, pyrolýzátor Curie-point a rozžeravené vlákno (Sobeih et al., 2008). Problémom každého typu pyrolýzneho zariadenia je rozlišovanie a selekcia produktov pyrolýzy s vysokou molekulovou hmotnosťou. Na identifikáciu a analýzu produktov pyrolýzy bez ohľadu na ich molekulovú hmotnosť sa využíva laserová pyrolýza.

Kolónová pyrolýza (*in-column pyrolysis*) (obr. 4.1.46) eliminuje a minimalizuje selekciu ťažkých produktov napojením kroku pyrolýzy priamo na kolónu GC.

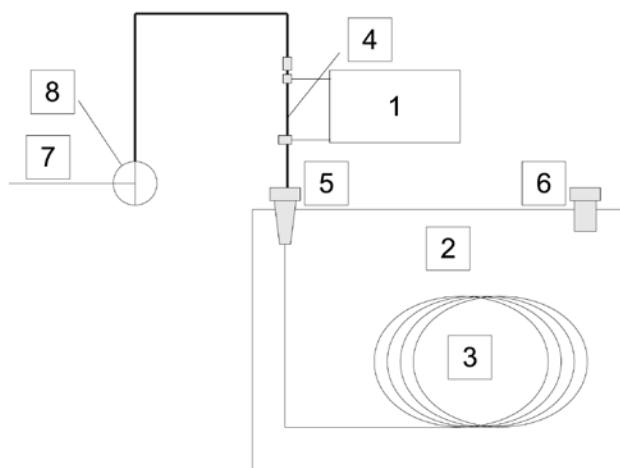
Vzorka kontaminovanej pôdy (veľkosť zrn μg – mg) podlieha tepelnému rozkladu vnútri deaktivovanej ocelevej kapiláry priamo napojenej na kolónu GC. Ďalším zlepšovaním tejto techniky vznikla tzv. **nediskriminačná pyrolýza** (*non-discriminating pyrolysis*).

Pyrolýza sa realizuje externe, a nie priamo v kolóne GC (obr. 4.1.47).



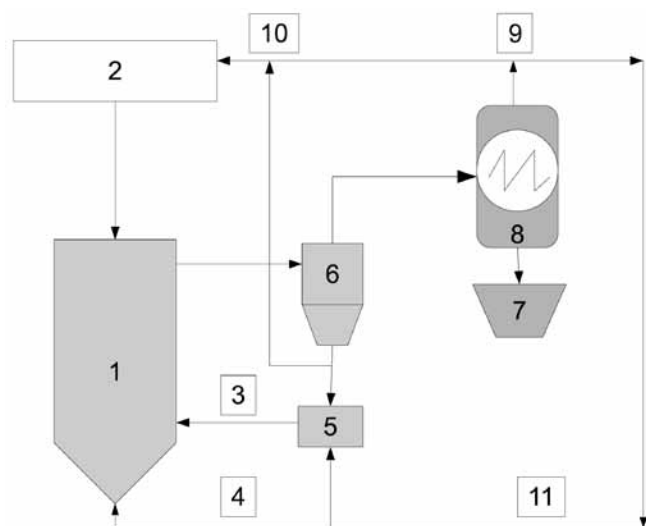
Obr. 4.1.46. Kolónová pyrolýza (Parsi et al., 2005).

Vysvetlivky: 1 – zdroj energie; 2 – GC pec; 3 – kolóna; 4 – oceleová kapilárna trubica; 5 – injektor; 6 – detektor.



Obr. 4.1.47. Nediskriminačná pyrolýza (Parsi et al., 2005).
Vysvetlivky: 1 – zdroj energie; 2 – GC pec; 3 – kolóna; 4 – ocelová trubica na pyrolýzu; 5 – injektor; 6 – detektor; 7 – ošetrovaný plyn; 8 – trojcestný ventil.

Proces tzv. **rýchlej pyrolýzy** (obr. 4.1. 52) predstavuje jeden z procesov premeny biomasy vo forme dreva alebo iných odpadových materiálov. Biomasa sa zohrieva v neprítomnosti vzduchu na teplotu 300 – 500 °C, pokiaľ z nej neuniknú všetky prchavé látky. Vznikajú produkty na vyššej energetickej úrovni (plyny, kvapaliny, napr. bioolej, pevné látky, napr. drevné uhlie) s vyššou energetickou hustotou v porovnaní so vstupnou surovinou. Dôležitým krokom na obmedzenie obsahu vody v biooleji je sušenie biomasy na vlhkosť <10 %. Správny priebeh pyrolýzneho procesu sa kontroluje rýchlosťou prívodu tepla, udržiavaním potrebnej teploty, časom výskytu pár v reakčnej zóne a rýchlosťou ochladzovania produktov. Pomer jednotlivých vznikajúcich fáz závisí od zloženia spracovaného materiálu a do určitej miery sa dá ovplyvniť reguláciou teploty a tlaku počas procesu. Biomasa sa pred vstupom do reaktora drví na potrebnú veľkosť podľa typu reaktora. Tým sa zabezpečí rýchly priebeh reakcie a ľahšia separácia pevných častíc.



Obr. 4.1.48. Schéma všeobecného procesu rýchlej pyrolýzy.
Vysvetlivky: 1 – reaktor; 2 – ošetrovaná biomasa: sušič a drvič; 3 – teplo; 4 – skvapalnený plyn; 5 – zásobník drevného uhlia; 6 – cyklón s horúcim plynom; 7 – zásobník biopaliva/oleja; 8 – zhášadlo; 9 – plyn; 10 – teplo na sušenie biomasy; 11 – recyklácia plynu.

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** pyrolýzy (FRFR, 2008):

- pyrolytické systémy sú schopné zhromažďovať vznikajúce prchavé produkty procesu (napr. metán) a využívať ich na výrobu elektrickej energie,
- prebieha pri relatívne nízkej teplote, čo vedie k nižšej emisii potenciálnych škodlivín v porovnaní s úplným spaľovaním.

Využitie pyrolýzy **limitujú** najmä tieto faktory (FRFR, 2008):

- špecifické požiadavky na veľkosť a spracovanie materiálov, na vlastnosti pôd [zohľadňuje sa stupeň vlhkosti pôd (< 1 %), brúsne vlastnosti materiálu, obsah ťažkých kovov],
- finančná náročnosť.

Trvanie čistenia a účinnosť

V realizovanom projekte (FRFR, 2008) sa množstvo PCB znížilo z 5 000 mg . kg⁻¹ na menej ako 2 mg . kg⁻¹. Metóda sa zaraďuje medzi dlhotrvajúce metódy, teda jej trvanie je viac ako rok.

4.1.2.2.14. LITERATÚRA

- AFCEE, 1999: Natural attenuation of fuel hydrocarbons, performance and cost results from multiple air force demonstration sites. Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Demonstration Summary Report, AFCEE, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, TX 78235.
- Alfaro, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, D. a Goslich, R., 2000: Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. In: *Catalysis Today*, 58, s. 199–230.
- Alfaro, O. M. a Wong, R. C. K., 2001: Laboratory studies on fracturing of low-permeability soils. In: *Canad. Geotech. J.*, roč. 8, č. 2, s. 303–315.
- Alexander, M., 1999: Landfarming, prepared beds, and soil piles. In: Alexander, M. (ed.): *Biodegradation and Bioremediation*. 2. ed. London, Academic Press, s. 327–334.
- Barkay, T. a Schaefer, J., 2001: Metal and radionuclide bioremediation: issues, consideration and potentials. In: *Current Opinion Microbiol.*, roč. 4, č. 3, s. 318–323.
- Baker, A. J. M., 1981: Accumulators and excluders—strategies in the response of plants to heavy metals. In: *J. Plant. Nutr.*, 3, s. 643–654.
- Berg, J. D. a Eggen, T. C., 1991: Enhanced composting for cold climate biodegradation of organic contamination in soil. In: *Third Forum on Innovative Hazardous Waste Technologies, US EPA, EPA/540/2–91/015*, s. 17–36.
- Berti, W. R., Cunningham, S. D. a Jacobs, L. W., 1996: Sequential chemical extraction of trace elements: development and use in remediating contaminated soils. In: *Proc. 3rd International conference on the biochemistry of trace elements*, INRA, France.
- Bhandari, A., Champagne, P., Lo, I. M. C., Ong, S. K., Surampalli, R. Y. a Tyagi, R. D. (eds.), 2007: *Remediation technologies for soils and groundwater*. ASCE Publications, 449 s.
- Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J. C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., Brunotte, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, K. H., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J. F. a Rangel, C. M., 2000: Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. In: *Solar Energy*, 67, s. 317–330.
- Bone, B., Barnard, L. a Boardman, D., 2004: Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges. *Science Report SC980003/SR2*. Environment Agency, UK, 343 s.
- Brooks, R. R., Lee, J., Reeves, R. D. a Jaffe, T., 1977: Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. In: *J. Geochem. Explor.*, 7, s. 49–57.
- Buelt, J. L. a Thompson, L. E., 1992: The In situ vitrification integrated program: focusing an innovative solution on environmental restoration needs. *Publication DOE – Technical report*, 7 s.
- CMP&F – Environment Australia, 1997: Appropriate technologies for the treatment of scheduled wastes. *Review Report Number 4*. Canberra, Australia.
- CLAIRE, 2002: Remediation of Basford Gasworks using soil washing. *Technology demonstration project TDP2*.
- Coker, C., 2006: Environmental remediation by composting. In: *BioCycle*, roč. 47, č. 12, s. 18.
- Cole, M. A., Liu, X. a Zhang, L., 1994: Plant and microbial establishment in pesticide-contaminated soils amended with compost. In: Anderson, T. A. a Coats, J. R. (eds.): *Bioremediation Through Rhizosphere Technology*. Washington, Amer. Chem. Soc., s. 210–222.
- Cole, M. A., Liu, X. a Zhang, L., 1995: Effect of compost addition on pesticide degradation in planted soils. In: Hinchee, R. E., Anderson, D. B. a Hoeppe, R. E. (eds.): *Bioremediation of Recalcitrant Organics*. Columbus, OH, Battelle Press, s. 183–190.
- Costner, P., Luscombe, D. a Simpson, M., 1998: Technical criteria for the destruction of stockpiled persistent organic pollutants. *Greenpeace*, 50 s.
- Cunningham, S. D., Shann, J. R., Crowley, D. E. a Anderson, T. A., 1997: Phytoremediation of contaminated water and soils. In: Kruger, E. L., Anderson, T. A. a Coats, J. R. (eds.): *Phytoremediation of soil and water contaminants*. Washington, Amer. Chem. Soc., s. 2–17.
- De la Rosa, J. M., González-Pérez, J. A., González-Vázquez, R., Knicker, H., López-Capel, E., Manning, D. A. C. a González-Vila, F. J., 2008: Use of pyrolysis/GC-MS combined with thermal analysis to monitor C and N changes in soil organic matter from a Mediterranean fire affected forest. In: *Catena*, 74, s. 296–303.
- Demnerová, K., 2000: Biotechnologie životního prostředí. In: Demnerová, K., Pazlarová, J. a Pazlar, M. (eds.). Praha, VŠCHT, s. 76–85.
- Dercová, K., Vrana, B., Tandlich, R. a Šubová, L., 1999a: Fenton's type reaction and chemical pretreatment of PCBs. In: *Chemosphere*, roč. 39, č. 15, s. 2621–2628.
- Dercová, K., Vrana, B. a Balázš, S., 1999b: A kinetic distribution model of evaporation, biosorption and biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the suspension of *Pseudomonas stutzeri*. In: *Chemosphere*, roč. 38, č. 6, s. 1391–1400.
- Dercová, K., 2004a: Biodegradácia a bioremediačné technológie: princípy, možnosti a limitácie (2. časť). In: *Odpady (Bratislava)*, roč. 4, č. 5, 8–11.
- Dercová, K., 2004b: Bioremediačné technológie pre sanáciu ekologických zátazí (1. časť). In: *Odpady*, roč. 4, č. 5, s. 3–8.
- Dercová, K., 2009: Bioremediačné technológie pre sanáciu ekologických zátazí. 3. Dekontaminácia zemín a sedimentov: biologické postupy. In: *Odpady*, č. 3, s. 3–6.
- Di Palma, L., 2005: In situ chemical oxidation of environments contaminated with hazardous materials. In: Lens, P., Grotenhuis, T., Malina, G. a Tabak, H. (eds.): *Soil and sediment remediation: mechanisms, technologies and applications*. IWA Publishing, s. 200–222.
- Dooley, M. A., Taylor, K. a Allen, B., 1995: Composting of Herbicide-contaminated Soil. In: Hinchee, R. E., Anderson, D. B. a Hoeppe, R. E. (eds.): *Bioremediation of Recalcitrant Organics*. Columbus, OH, Battelle Press, s. 199–207.
- Đurž, A. a Khun, M., 2002: Environmentálna geochémia niektorých ťažkých kovov. Bratislava, Univerzita Komenského, 115 s.
- Environment Australia, 1997: Plasma arc system. In: Appropriate technologies for the treatment of scheduled wastes, *Review Report Number 4 – November 1997*.
- Evanko, C. R. a Dzombak, D. A., 1997: Remediation of Metals-Contaminated Ground-Water. *Pittsburg, Remediation Technologies Analysis Center*.
- Evans, G. M. a Furlong, J. C., 2003: *Environmental Biotechnology: Theory and Application*. Sussex, England, J. Wiley, 302 s.
- Feng, O., Lorenzen, L., Aldrich, C. a Mare, P. W., 2001: Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods. In: *Minerals Engineering*, roč. 14, č. 9, s. 1093–1100.
- Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S. a de las Nieves, F. J., 2003: Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. In: *Water Res.*, 37, s. 180–188.
- Finstein, M. S. a Morris, M. L., 1975: Microbiology of Municipal Solid Waste Composting. In: *Advances Appl. Microbiol.*, č. 19, s. 113–151.
- Freeman, H. M. a Harris, E. F., 1995: Composting of Contaminated Soil. *Hazardous Waste Remediation: Innovative Treatment Technologies*. Eds.: Freeman, H. M. a Harris, E. F. Technomic Publishing Company, 73 s.
- FRTR, 2008: Remediation technologies screening matrix and reference guide. *Federal Remediation Technologies Roundtable, version 4.0*.
- Fuentes, A., Buitrago, C., Lodolo, A. a Mierts, S., 2002: Survey of Soil Remediation. ICS publications.
- Galez, J. B. a Rodriguez, S. M., 2003: Solar detoxification. *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. UNESCO*, 248 s.
- Gavrilescu, M., Pavel, L. V. a Cretescu, I., 2009: Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. In: *J. Hazard. Mater.*, č. 163, s. 475–510.
- Genou, G., de Naeve, F., van Meenen, P., van de Werf, H., de Nijs, W. a Verstraete, W., 1994: Degradation of oil sludge by landfarming – case study at the Ghent harbour. In: *Biodegradation*, č. 5, s. 37–46.
- Giasi, C. L. a Morelli, A., 2003: A landfarming application technique used as environmental remediation for coal oil pollution. In: *J. Environ. Sci. Health, Part A A38*, s. 1557–1568.
- Gibbs, J. T., Alleman, B. C., Gillespie, R. D., Foote, E. A., McCall, S. E., Snyder, F. A., Hicks, J. E., Crowe, R. K. a Ginn, J., 1999: Bioventing nonpetroleum hydrocarbons. In: *Engineered Approaches for In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvent Contamination*. Columbus, Ohio, Battelle Press.
- Gilcrease, P. C., Murphy, V. a Reardon, K. F., 2005: Bioremediation of solid TNT particles in a soil slurry reactor: mass transfer considerations.
- Gilmore, T., Looney, B. B., Cuthall, N., Major, D., Wiedemeier, T., Chapel, F. H., Truex, M., Early, T., Heitkamp, M., Waugh, J., Peterson, D., Wein, G., Bagwell, Ch., Ankeny, M., Vangelas, K. M., Adams, K. M. a Sink, C. H., 2006: Characterization and monitoring of natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater: a system approach. *WSRC-STI-2006-00084, Rev. 1*, 65 s.
- Goring, C. A. I., Laskowski, D. A., Hamaker, J. W. a Meikle, R. W., 1975: Principles of pesticide degradation in soil. In: Haque, R. a Freed, V. H. (eds.): *Environmental Dynamics of Pesticides*. New York, Plenum Press, s. 135–172.
- Gupta, V. K., Bakshi, M. P. S. a Langar, P. N., 1987: Microbiological changes during natural fermentation of urea-wheat straw. In: *Biol. Wastes*, 21, s. 291–299.
- Hamsen, J., Velthorst, H. J. a Bennehey, I. P. A. M., 1994: Cleaning of residual concentrations with an extensive form of landfarming. In: Hinchee, R. E., Anderson, D. B., Metting, F. B. Jr. a Sayles, G. D. (eds.): *Applied Biotechnology for Site Remediation*. Boca Raton, Lewis Publishers, s. 84–91.
- Hamsen, J., Rulkensb, W. H., Simsc, R. C., Rijtemaa, P. E. a Zwijsers, A. J., 2007: Theory and application of landfarming to remediate polycyclic aromatic hydrocarbons and mineral oil-contaminated sediments; beneficial reuse. In: *J. Environ. Qual.*, 36, s. 1112–1122.
- Hellekson, D., 1999: Bioventing principles, applications and potential. In: *Restor. Reclam. Rev.*, roč. 5, č. 2.
- Hermann, J. M., 1999: Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. In: *Catalysis Today*, č. 53, s. 115–129.
- Hoag, G. E., Chheda, P. V., Woody, B. A. a Dobbs, G. M., 2000: Chemical oxidation of volatile organic compounds. *United States Patent*, No. US 6,019,548.
- Holoubek, I. (koordinátor projektu), Adamec, V., Bartoš, M., Černá, M., Čupr, P., Bláha, K., Demnerová, K., Drápal, J., Hájšlová, J., Holoubková, I., Jech, L., Klánová, J., Kocourek, V., Kohoutek, J., Kužilek, V., Macháček, P., Matějů, V., Matoušek, J., Matoušek, M., Mejstřík, V., Novák, J., Ocelka, T., Pekárek, V., Petira, K., Provazník, O., Punčochář, M., Rieder, M., Ruprich, J., Šánka, M., Tomaniová, M., Vácha, R., Volka, K. a Zbíral, J., 2003: Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. *Projekt GF/CEH/01/003*. Brno, TOCOEN REPORT č. 249.
- Huffman, G. L. a Lee, C. C., 1998: Plasma Systems. In: *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, 2nd Ed.* Freeman, H. M. (ed.). New York, McGraw-Hill, 1138 s.
- Hunstan, B. E., Solch, J. G. a Porter, M. D., 1978: Utilization of Sphagnum species dominated bog for coal acid mine drainage abatement. *GSA, 91th Ann. Meeting Abstracts, Toronto, Ontario, Canada*, 322 s.
- Chino, E. L., Tsuji, E. L., Isikawa, Y., Matsubara, T., Al-Awadhi, Balba, M. T. a Al-Daber, R., 2001: Bioremediation of oil-contaminated soil in Kuwait (Part 2). In: Magar, V. S., von Fahnestock, A. a Leeson, A. (eds.), 2001: *Ex situ Biological Treatment Technologies*. In: *The Sixth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium, San Diego, California, June 4–7, 2001*. Columbus, Ohio, Battelle Press, s. 249–256.
- IAEA, 2006: Applicability of monitored natural attenuation at radioactively contaminated sites. *International Atomic Energy Agency, Vienna, Technical Reports Series No. 445*, 105 s.
- ISVAV, 2008: Projekt FT-TA/002 – Výzkum inovačných biotechnologických a kombinovaných chemicko biologických metod pro odstraňování starých ekologických zátazí a eliminaci rizik pro životní prostředí plynoucích z kontaminace. (2004–2007, MPO/FT).
- ITRC, 2005: Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater. *Interstate Technology and Regulatory Council Technical/Regulatory Guideline, Second Ed.*
- Jaques, N., 2006: An innovative approach to remediation. In: *Estates Review, apríl/máj 2006*, s. 116–117.
- Johnson, C. D., Truex, M. J. a Clement, T. P., 2006: Natural and enhanced attenuation of chlorinated solvents using RT3D. *Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington 99352*, 64 s.
- Kaduková, J., Mišková, A. a Štofko, M., 2006: Využitie rastlín na stabilizáciu a čistenie pôdy a vody kontaminovanej kovmi. In: *Acta Montanistica Slovaca*, roč. 11, č. 2, s. 130–136.
- Kafka, Z. a Čudová, P., 2001: Stabilizace/solidifikace odpadu obsahujících těžké kovy. In: *Chem. Listy*, č. 95, s. 400–403.
- Kafka, Z. a Punčochářová, J., 2001: Využití procesu solidifikace/stabilizace při zneškodňování nebezpečných složek v průmyslových odpadech. Praha, Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická.
- Kaplan, D., Knox, A. a Coffey, C., 2002: Reduction of contaminant mobility at the TNX outfall delta through the use of apatite and zero-valent iron as soil amendments. *US. Department of Energy, WSRC-TR-2002-00370*, 63 s.
- Klein, J., 2002: Biological Soil Treatment. In: Agathos, S. N. a Reineke, W. (eds.): *Biotechnology for the Environment Soil Remediation*. Kluwer Academic Publishers, s. 7–21.
- Klein, P. Y. a Magnié, M. C., 2005: Stabilization/solidification experience in France. In: *Proceedings of Stabilization/Solidification Treatment and Remediation International Conference, University Cambridge, UK*.

- Kram, M. L. a Goetz, F., 1999: *Natural attenuation general data guide*. Port Hueneme, California, Naval Facilities Engineering Service Center, 33 s.
- Kubal, M., Burkhard, J. a Březina, M., 2002: Dekontaminační technologie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav chemie ochrany prostředí. FRVŠ 0621/F1 (2001).
- Kubal, M., Janda, V., Beneš, P. a Hendrych, J., 2008: Metoda in situ chemické oxidace a její použití při nápravě starých ekologických zátěží. In: Chem. Listy, č. 102, s. 493 – 499.
- Kümmling, B., 2010: GPCR Technology, ELI Eco Logic International Inc. (Eco Logic), Canadian Environmental Solutions (CES), Global Development Resources Inc. Complete Profile.
- Leahy, M. C. a Erickson, G. P., 1995: Bioventing reduces soil cleanup costs. In: Hydrocarbon Processing, roč. 74, č. 8, s. 63 – 64.
- Lin, H. C., Man, X. D. a Walsli, D. E., 2001: Lead removal via soil washing and leaching. In: JOM, roč. 53, č. 12, s. 22 – 25.
- Lowe, D. F., Duston, K. L., Oubre, C. E. a Ward, C. H. (eds.): 2000: Remediation of firing range impact berms. Florida, USA, CRC Press, 370 s.
- Litchfield, C. D., 1993: In-situ bioremediation: basis and practices. In: Levin, M. A. a Michael, A. G. (eds.): Biotreatment of Industrial and Hazardous Wastes. McGraw-Hill.
- Luptáková, A. a Praščíková, M., 2005: Využití bioremediace při ochraně životního prostředí. In: Acta Montan. Slov., roč. 10, mirror. vyd., č. 1, s. 302 – 306.
- Lyons, T. a Cook, K., 2007: Base catalyzed decomposition (BCD) of PCB and dioxin contaminated condensate oil from the remediation of the Warren County Landfill, NC. Presented at Association for Environmental Health Sciences (AEHS), 17th Annual Meeting and West Coast Conference on Soils, Sediment, and Water, San Diego, CA, March 19 – 22, 2007.
- Macáček, F., Navrátil, J. D. a Dulanská, S., 2002: Magnetic sorbent for soil remediation—a waste for waste treatment. In: Separ. Sci. Technol., 37, s. 3 673 – 3 691.
- Mahajan, T. B., Zare, R. N. a Gillette, J. S., 2000: Biostabilization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) under denitrification conditions in sediments. Stanford Univ Ca Dept of Chemistry, 12 s.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcón, D., Maldonado, M. I., Cáceres, J. a Gernjak, W., 2003: Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. In: Solar Energy, 75, s. 329 – 336.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. a Gernjak, W., 2009: Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. In: Catalysis Today, č. 147, s. 1 – 59.
- Marijke, M. A. a van Vlerken, F., 1998: Chances for biological techniques in sediment remediation. In: Wat. Sci. Tech., roč. 37, č. 6 – 7, s. 345 – 353.
- Marino, M. A., Brica, R. M. a Neale, C. N., 2006: Heavy metal soil remediation: The effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process. In: Environ. Prog., 16, s. 208 – 214.
- Marks, P. J., Wujcik, W. J. a Loncar, A. F., 1994: Remediation technologies screening matrix and reference guide, 2nd edition. West Chester, PA, DOD Environmental Technology Transfer Committee, Roy F. Weston, 461 s.
- Martin, T. L., Anderson, D. A. a Goates, R., 1992: Influence of the chemical composition of organic matter on the development of mold flora in soil. In: Soil Sci., č. 54, s. 297 – 302.
- Matějů, V., Burkhard, J., Černá, M., Černík, M., Demnerová, K., Dubánek, V., Hanuš, P., Herčík, F., Hocke, J., Charvát, T., Koutský, B., Kubal, M., Kvačil, P., Kycil, R., Lovecká, P., Macek, T., Macková, M., Malecha, J., Matějů, V., Matic, N., Pas-tuszek, F., Pavlíková, D., Polenka, M., Příkrýlová, V., Raschman, R., Růžička, M., Řičica, J., Slouka, J., Straka, M., Veselá, L. a Žáčková, P., 2006: Kompendium sanačních technologií. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor. 1. vyd. 280 s.
- McCarthy, K., Walker, L., Vigoren, L. a Bartel, J., 2004: Remediation of spilled petroleum hydrocarbons by in situ landfarming at an Arctic site. In: Cold Regions Sci. Technol., 40, s. 31 – 39.
- McDowall, R., Boyle, C. a Graham, B., 2004: Review of emerging, innovative technologies for the destruction and decontamination of POPs and the identification of promising technologies for use in developing countries. New Zealand, International Centre for Sustainability Engineering and Science, Faculty of Engineering, The University of Auckland, 135 s.
- McGuire, T. M., Newell, C. J., Looney, B. B. a Vangelas, K. M., 2003: Historical and retrospective survey of monitored natural attenuation: A line of inquiry supporting monitored natural attenuation and enhanced passive remediation of chlorinated solvents. WSR-TR-2003-00333, Aiken, SC, Westraghouse Savannah River Company, Savannah River Site, 96 s.
- McNabb, D. H., Johnson, R. L. a Guo, I., 1994: Aggregation of oil- and brine-contaminated soil to enhance bioremediation. In: Hincree, R. E., Allenman, B. C., Hoeppe, R. E. a Miller, R. N.: Hydrocarbon Bioremediation. Boca Raton, Lewis Publishers, s. 296 – 302.
- MECX, 2010: Ex-situ chemical oxidation. Former industrial facility, California. Internal text – DRO and ORO ex-situ case study, MECX, Houston, USA.
- Meuzelaar, H. L. C., Haverkamp, J. a Hileman, F. D., 1982: Pyrolysis-mass spectrometry of recent and fossil biomaterials. Amsterdam, Elsevier, 293 s.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N. a Gibbs, B. F., 2001a: An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. In: J. Hazard. Mater., č. 85, s. 145 – 163.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N. a Gibbs, B. F., 2001b: Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. In: Eng. Geol., 60, s. 193 – 207.
- MŽP SR, 2004: Technologie na znižovanie koncentrácie PCB. Záverečná správa k projektu na základe zmluvy č. 161/2003/6.2.
- Naval Facilities Engineering Service Center (NFESC), 1998: Overview of thermal desorption technology. Port Hueneme, California.
- NAVFA, 2010a: Official U.S. Navy web site, GILS NUMBER DOD-USN-000702, 1322 Patterson Ave. SE, Suite 1000, Washington Navy Yard, D.C. 20374-5065, Land Farming.
- NAVFA, 2010b: Official U.S. Navy web site, GILS NUMBER DOD-USN-000702, 1322 Patterson Ave. SE, Suite 1000, Washington Navy Yard, D.C. 20374-5065, Thermal Desorption.
- NFEC, 2003: Surfactant-enhanced aquifer remediation (SEAR). Implementation manual. NFESC Technical Report TR-2219-ENV, Naval Facilities Engineering Command, Washington, DC.
- NRC, 1999: Groundwater and soil cleaner: Improving management of persistent contaminants. National Research Council, Washington, D.C., The National Academies Press, ISBN: 0-309-06549-6.
- NRC, 2003: Bioavailability of contaminants in soils and sediments: processes, tools and applications. National Research Council, Washington, D.C., The National Academies Press, 420 s.
- Oyander-Rivera, M. A., 2004: Physicochemical and hydrodynamics aspects of elektrokinetics in soil remediation. Florida State University.
- Papassiopi, N., Kontoyianni, A., Vaxevanidou, K. a Xenidis, A., 2009: Assessment of chromium biostabilization in contaminated soils using standard leaching and sequential extraction techniques. In: Sci. Total. Environ., 2, s. 925 – 936.
- Parsi, Z., Górecki, T. a Poerschmann, J., 2005: Advances in non-discriminating pyrolysis. In: J. Anal. Appl. Pyrolysis, č. 74, s. 11 – 18.
- Pavel, L. V. a Gavrilescu, M., 2008: Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup. In: Environ. Engineer. Manag. J., roč. 7, č. 6, s. 815 – 834.
- Pearce, K. a Ollerman, R. A., 1998: Status and scope of bioremediation in South Africa. In: Sikdar, S. K. a Irvine, R. L. (eds.): Bioremediation: Principles and Practice-Bioremediation Technologies, 3, Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania, USA, s. 155 – 182.
- Pearl, M. a Wood, P., 1994: Review of pilot and full scale soil washing plants. Warren Spring Laboratory Report for Department of the Environment. LR 1018, AEA Technology National Environmental Technology Centre, B551 Harwell, Oxfordshire, OX11 0RA.
- Pearl, M., 2007: Understanding soil washing. CLAIRE technical bulletin.
- Petro, L., Frankovská, J., Matys, M., Wagner, P., Bednárik, M., Grüner, K., Holzer, R., Hrašna, M., Hulla, J., Jánová, V., Kováčik, M., Kováčiková, M., Liščák, P., Modlitba, I., Ondrášik, M., Ondrášik, R., Paudits, P., Plivovský, M., Vlčko, J., 2008: Inžiniersko-geologický a geotechnický terminologický slovník. Vyd. D. Štúra, Bratislava, s. 465, ISBN 978-80-88974-99-4.
- Poirier, N., Derenne, S., Rouzaud, J. N., Largeau, C., Mariotti, A., Balesdent, J. a Maquet, J., 2000: Chemical structure and sources of the macromolecular, resistant, organic fraction isolated from a forest soil (Lacadee, south-west France). In: Org. Geochem, 31, s. 813 – 827.
- Quénéa, K., Derenne, S., Largeau, C., Rumpel, C. a Mariotti, A., 2005: Spectroscopic and pyrolytic features and abundance of the macromolecular refractory fraction in a sandy acid forest soil (Landes de Gascogne, France). In: Org. Geochem, 36, s. 349 – 362.
- Randalla, P. a Chattopadhyay, S., 2004: Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes. In: J. Hazard. Mater., B114, s. 211 – 223.
- Raskin, I., Kumar, N. P. B. A., Dushenkov, S. a Salt, D. E., 1994: Bioconcentration of heavy metals by plants. In: Current Opinion Biotech., 5, s. 285 – 290.
- Rahaman, M., Pistone, L., Trifiro, F. a Miertus, S., 2000: Destruction technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs). International Centre for Science and High Technology United Nations Industrial Development Organization (ICS-UNIDO). Trieste, Italy.
- Reis, E., Lodolo, A. a Miertus, S., 2008: Survey of Soil Remediation Technology. ICS-UNIDO, Trieste, Italy, 158 s.
- Roberts, S. M., Teaf, C. M. a Bean, J. A., 1998: Hazardous Waste Incineration: Evaluating the Human Health and Environmental Risks. Boca Raton, FL, Lewis publishers, 368 s.
- Robert, D. a Malato, S., 2002: Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. In: Sci. Total Environ., č. 291, s. 85 – 97.
- Rumer, R. R. a Ryan, M. E., 1995: Barrier Containment Technologies for Environmental Remediation Application. ISBN 0-471-13272-1, London, John Wiley Publishers.
- Rynk, R. (ed.), 1992: On farm composting handbook. Northeast Regional Agricultural Engineering Service. NRAES-54, 186 s. ISBN-13: 978-0935817195.
- Sadiq, M., 1997: Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. In: Water Air Soil Pollut., 93, s. 117 – 136.
- Sayles, G., 2000: Cometabolic bioventing field test conducted on Dover Air Force Base. United States Environmental Protection Agency EPA 542-N-00-005.
- SAŽP ENVIGEO, 2008: Manuál pre systematickú identifikáciu environmentálnych zátiaží. Banská Bystrica, 79 s.
- Sellers, K., 1999: Fundamentals of hazardous waste site remediation. New York, Lewis Publishers.
- Semple, E. L. T., Reid, B. J. a Fenner, T. R., 2001: Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. In: Environ. Pollut. J., 12, s. 269 – 283.
- SGS, 2004: The mismatch between (in situ) soil site investigation and (ex situ) excavated soil quality. Service Centrum Ground.
- Schuring, J. R., 2002: Fracturing technologies to enhance remediation, Technology evaluation report, TE-02-02, GWR/TAC, s. 52.
- Shuey, M. W. a Ottmer, P. P., 2006: LLW Processing and operational experience using a plasma ARC centrifugal treatment (PACTTM) system. In: WM'06 Conference, February 26-March 2, 2006, Tucson AZ.
- Sinke, A. a le Hecho, I., 1999: Monitored natural attenuation: review of existing guidelines and protocols. TNO-MEP – R 99/313, 69 s.
- Sobeih, K. L., Baron, M. a Gonzalez-Rodriguez, J., 2008: Recent trends and developments in pyrolysis – gas chromatography. In: J. Chromatogr., A, 1186, s. 51 – 66.
- Staley, L., 1992: Site demonstration of the reth plasma centrifugal furnace: the use of plasma to vitrify contaminated soil. In: J. Air Waste Manage. Assoc., roč. 42, č. 10.
- Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W. a Matz, G. (eds.), 2001: Treatment of contaminated soil. Fundamentals, analysis, applications. Springer, 658 s.
- Swarnalatha, S., Arasakumari, M., Gnanamani, A. a Sekaran, G., 2006: Solidification/stabilization of thermally treated toxic tannery sludge. In: J. Chem. Technol. Biotechnol., 81, s. 1 307 – 1 315.
- Tandlich, R., Brežná, B. a Dercová, K., 2001: The effect of terpenes on the biodegradation of PCBs by Pseudomonas stutzeri. In: Chemosphere, 44, s. 1 547 – 1 555.
- Tang, W. Z., 2003: Physicochemical treatment of hazardous wastes. Boca Raton, FL, Lewis publishers, 608 s.
- Teer, R. G., Brown, R. E. a Sarvis, H. E., 1993: Status of RCRA permitting of open burning and open detonation of explosive wastes. Presented at Air and Waste Management Association Conference, 86th Annual Meeting and Exposition, Denver, CO.
- TOSC (The Technical Outreach Services for Communities), 2004: Chemical oxidation for groundwater remediation. A publication of the Hazardous Substance Research Centers' Technical Outreach Services for Communities (TOSC), Program United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1994.
- US DOD, 1996: Lasagna™ Soil Remediation. Innovative technology summary report. U. S. Department of Energy, Office of Environmental Management Office of Science and Technology.
- US EPA, 1990: Chemical dehalogenation treatment: APEG treatment. United States Environmental Protection Agency, National Service Center for Environmental Publications.
- US EPA, 1991: In-situ soil vapor extraction treatment. Engineering Bulletin, United States Environmental Protection Agency, RREL, Cincinnati, OH, EPA/540/2-91/006.
- US EPA, 1992: Pyrolysis treatment. Engineering Bulletin, United States Environmental Protection Agency, OERR, Washington, DC, EPA/540/S-92/010.
- US EPA, 1993a: Engineering bulletin: Solidification/stabilization of organics and inorganics. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G), EPA/540/S-92/015.

US EPA, 1993b: Innovative site remediation technology. Soil washing/soil flushing. United States Environmental Protection Agency,

US EPA, 1994a: How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: A guide for corrective action plan reviewers. United States Environmental Protection Agency, EPA 510-B-95-007.

US EPA, 1994b: Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS) program. Remediation guidance document. Chapter 6. United States Environmental Protection Agency,

US EPA, 1994c: Landfarming. In: How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Tank Sites: A guide for Corrective Action Plan reviews, United States Environmental Protection Agency, EPA 510-B-94-003 and EPA 510-B-95-007.

US EPA, 1995a: Bioventing principles and practice, Vol. 1: Bioventing principles. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

US EPA, 1995b: Cost and performance report: Thermal desorption/dehalogenation at the Wide Beach development superfund site. United States Environmental Protection Agency, Brant, New York.

US EPA, 1995c: Decision maker's guide to solid waste management, Volume II, Chapter 7 – Composting. United States Environmental Protection Agency, EPA 530-R-95-023.

US EPA, 1995d: Soil washing at the King of Prussia technical corporation superfund site. United States Environmental Protection Agency, Winslow Township, New Jersey. Cost and Performance report.

US EPA, 1995e: In situ remediation technology status report: Hydraulic and pneumatic fracturing. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office Washington, DC. EPA542-K-94-005.

US EPA, 1996a: A citizen's guide to phytoremediation. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 542-F-96-014, Sept., Washington, DC 20460.

US EPA, 1996b: A citizen's guide to chemical dehalogenation. United States Environmental Protection Agency, EPA/542/F-96/004.

US EPA, 1996c: Technology fact sheet: A citizen's guide to thermal desorption. United States Environmental Protection Agency, EPA 542-F-96-005. Technology Innovation Office.

US EPA, 1998: An analysis of composting as an environmental remediation technology. United States Environmental Protection Agency, EPA530-R-98-008.

US EPA, 1999: Bioavailability and biostabilization of PCBs in soil. Carnegie Mellon University. United States Environmental Protection Agency.

US EPA, 2000: Bioavailability and biostabilization of multicomponent nonaqueous phase liquids in the subsurface. University of Colorado at Boulder. United States Environmental Protection Agency.

US EPA, 2001a: A citizen's guide to soil washing. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Protection Emergency Response, EPA 542-F-01-008.

US EPA, 2001b: Treatment technologies for site cleanup: Annual status report (Tenth edition). United States Environmental Protection Agency, EPA 542-R-01-004.

US EPA, 2001c: Citizen's Guide to Phytoremediation. United States Environmental Protection Agency, EPA 542-F-01-002.

US EPA, 2001d: A Citizen's Guide to Vitrification. United States Environmental Protection Agency, EPA 542-F-01-017.

US EPA, 2004a: How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers. United States Environmental Protection Agency, EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007 a EPA 510-R-04-002.

US EPA, 2004b: Performance monitoring of MNA remedies for VOCs in ground water. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268, EPA/600/R-04/027 April 2004, 92 s.

US EPA, 2006: A citizen's guide to chemical dehalogenation. United States Environmental Protection Agency.

US EPA, 2007a: Treatment technologies for site cleanup: Annual status report (Twelfth edition). United States Environmental Protection Agency, EPA 542-R-07-012.

US EPA, 2007b: In situ remediation technology status report. United States Environmental Protection Agency, EPA-542-R-07-012.

Urum, K. a Pekdemir, T., 2004: Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soli washing. In: Chemosphere, 57, s. 1 130 – 1 139.

Van Cauwenberghe, L., 1997: Electrokinetics. Pittsburg, Ground-waters remediation Technologies analysis centre.

Van Deuren, J., Lloyd, T., Chhetry, S., Liou, R. a Peck, J., 2002: Remediation technologies screening matrix and reference guide, 4th Edition. U.S. Army Environmental Center,

Vangronsveld, J. a Cunningham, S. D., 1998: Introduction to the concepts. In: Vangronsveld, J. a Cunningham, S. D. (eds.): Metal-contaminated soils: in situ activation nad phytorestation. Austin, TX, USA, Springer Verlag and R. G. Landes Company, s. 1 – 15.

Vaniček, I., 2002: Sanace skládek, starých ekologických zátěží. Praha, Vyd. ČVUT, 247 s.

Viel, M., Sayag, D., Peyre, A. a André, L., 1987: Optimization of in-vessel co-composting through heat recovery. In: Biol. Wastes, 20, s. 167 – 185.

Vijgen, J. a McDowall, R., 2005: Gas phase chemical reduction (G CPR), POPs Technology Specification and Data Sheet (TSDS), Basel Convention, 10 s.

Vijgen, J., 2002: International HCH and pesticides association, Fellowship report: New and emerging techniques for the destruction and treatment pesticides wastes and contaminated soils. NATO/CCMS Pilot Study: Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III). Pesticides Treatment Technology Fact Sheet – Base Catalyzed Decomposition (BCD). 7 s.

Watlington, K., 2005: Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment.

Walker, D. K., 2004: Impact of model soil on the biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene and its amine metabolites. Master thesis. Bozeman, MT, Montana State University, 63 s.

Wildeman, T. R. a Updegraf, D. M., 1997: Passive bioremediation of metals and inorganic contaminants. In: Macalady, D. L. (ed.): Perspectives in Environmental Chemistry. Oxford University Press, s. 473 – 495.

Willson, G. B., Parr, J. F., Epstein, E., Marsch, P. B., Chaney, R. L., Colacicco, D., Burge, W. D., Sikora, L. J., Tester, C. F. a Hornick, S., 1980: Manual for composting sewage sludge by the beltsville aerated-pile method. EPA 600-B-80-022. Washington, DC, 1980.

Wilson, J. T., 1999: Performance monitoring for natural attenuation of contaminants in aquifers. In: Proceedings Contaminated Site Remediation Conference "Challenges Posed by Urban and Industrial Contaminants", Fremantle WA March 1999, s. 283 – 296.

Womack, R.K., 1999: Using the centrifugal method for the plasma-arc vitrification of waste.

Zhu, Y., Zayed, A. M., Qian, J. H., de Souza, M. a Terry, N., 1999: Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants. II. Water hyacinth. In: J. Env. Qual., 28, s. 339 – 344.

4.2. METÓDY SANÁCIE VÔD

Vodné prostredie predstavuje významnú zložku životného prostredia. S rozvojom spoločnosti a činnosťou človeka môže dôjsť k negatívnemu ovplyvneniu kvality vôd, v niektorých prípadoch až k výraznej kontaminácii vôd ohrozujúcej zdravotný stav človeka, resp. kvalitu príslušného ekosystému. Na elimináciu, resp. odstránenie existujúceho znečistenia vo vodnom prostredí je v súčasnosti k dispozícii celý rad sanačných postupov a technológií, ktoré sú predmetom tejto kapitoly. Jednotlivé metódy sú rozdelené na dve základné skupiny – metódy in situ a ex situ. V rámci týchto skupín sú metódy ďalej rozdelené podľa používaných postupov na biologické a fyzikálno-chemické metódy. V rámci metód in situ sa samostatne rozoberá prirodzená a podporovaná atenuácia.

V dostupnej literatúre sa prevažná časť aplikovaných sanačných postupov pre vodné prostredie zaoberá podzemnými vodami. Napríklad podľa prehľadu sanačných technológií a postupov (podľa ich druhu) aplikovaných pre podzemné vody v USA (informácie získané z obdobia 1982 až 2005 – US EPA, 2007) sa rozlišuje:

- čistenie podzemnej vody in situ,
- čerpanie podzemnej vody a jej následná úprava na povrchu ex situ,
- monitorovaná prirodzená atenuácia,
- uzatvorenie znečistenia využitím vertikálnych bariér (podzemných stien),
- iné aktivity (napr. alternatívne zdroje pitnej vody).

Z celkového počtu 1 072 evidovaných sanácií podzemných vôd (US EPA, 2007) sa v 728 prípadoch (68 %) aplikovalo čerpanie podzemnej vody a jej následná úprava ex situ, v 228 prípadoch (21 %) sa aplikovalo čistenie in situ a v 239 prípadoch (22 %) monitorovaná prirodzená atenuácia. V praxi sa však pri mnohých sanáciách podzemných vôd súčasne aplikujú a kombinujú sanačné technológie a postupy viacerých skupín.

4.2.1. METÓDY SANÁCIE VÔD IN SITU

Metódy čistenia vôd in situ sú veľmi rozšírený prístup založený na chemických, fyzikálnych a biologických princípoch alebo ich kombináciách. Väčšina aplikácií sa realizuje na lokalitách, kde je znečistený veľký objem vody, alebo tam, kde z priestorových alebo iných dôvodov nie je možné čistenie ex situ (US EPA, 2007).

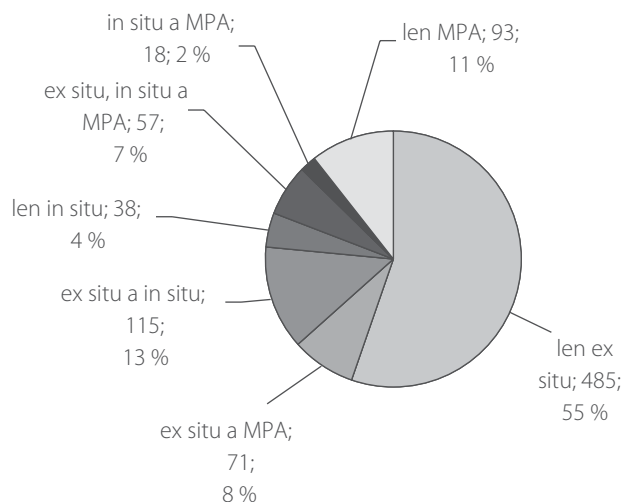
Pomerne rozšíreným prístupom čistenia kontaminovanej vody in situ je využitie monitorovanej prirodzenej atenuácie a podporovanej atenuácie (AFCEE, 1999a; AFCEE, 1999b; Krupka a Martin, 2001). Prirodzená atenuácia je veľmi komplexný postup založený na fyzikálnych, chemických a biologických princípoch, pričom najvýznamnejšou mierou sa na odstraňovaní znečisťujúcich látok podieľajú biologické procesy. Použitie monitorovanej prirodzenej atenuácie bez podporných zásahov je výrazne limitované vhodnými podmienkami in situ. Napriek prirodzeným podmienkam odbúravania znečistenia náklady spojené s metódou monitorovanej prirodzenej atenuácie sú zvyčajne vysoké v dôsledku vyžadovaného náročného monitoringu. Z tohto pohľadu je výhodou podporovanej sanácie (atenuácie) často nenáročná podpora atenuačných procesov v kontaminovanom prostredí, ktorá nemusí byť ekonomicky nákladná.

Na rôznych chemických reakciách, biologických postupoch, zmene oxidačno-redukčných podmienok, prípadne iných princípoch sú založené metódy tzv. reaktívnych bariér. V súčasnosti sú typické dve základné konštrukčné riešenia bariér. Jedno spočíva vo vybudovaní priepustnej bariéry v tvare steny situovanej kolmo na smer prúdenia podzemnej vody. Druhým klasickým riešením je vybudovanie dvoch zbiehavých nepriepustných stien, ktoré usmerňujú kontaminovanú vodu na kolmo stojacu reaktívnu bariéru – tzv. usporiadanie lievika a brána (napr. Veselá et al., 2003; US EPA, 1998a).

Účinnosť mnohých sanačných metód môže so znižujúcou sa koncentráciou znečisťujúcich látok vo vode významne klesať. Tento nedostatok sa zvyčajne rieši kombináciou rôznych, správne zvolených sanačných postupov. Napríklad pri sanácii pásma nasýtenia kontaminovaného chlórovanými etylénmi je možné na začiatku sanácie pri vysokom obsahu znečisťujúcich látok použiť sanačné čerpanie v kombinácii so stripingom. Pri poklese koncentrácie pod určitú hranicu však účinnosť týchto postupov poklesne tak, že dosiahnutie sanačných limitov môže byť otázkou desaťročí. Problémom môže byť aj zvyšovanie koncentrácie znečisťujúcich látok po zastavení aktívneho sanačného zákroku – zastavení čerpania (angl. rebounding). Takéto situácie je možné prekonať aplikáciou podporných technológií (charakter podporného zákroku môžu mať napr. fyzikálne metódy, prípadne v kombinácii s inými sanačnými postupmi) (Motsch et al., 2002).

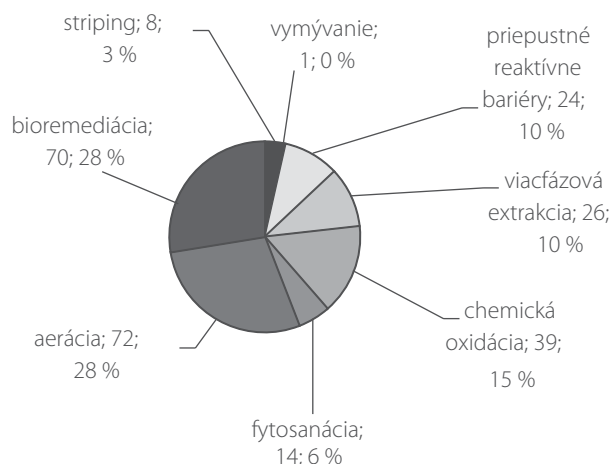
Postupy a technológie in situ sa využívajú na elimináciu veľmi širokej škály znečisťujúcich látok. V praxi sa tieto metódy aplikovali napríklad pri odstraňovaní všetkých druhov ropných uhľovodíkov (alkány, benzén, toluén, etylbenzén, xylény, izoalkány, cyklické alkány), ich derivátov (halogénderiváty, hydroxyl-, karboxyl-, karbonylderiváty), polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU), chlórovaných etylénov, ale aj anorganických znečisťujúcich látok – dusičnanov, síranov, rozličných kovov atď. (napr. Marks et al., 1994; Motsch et al., 2002).

O popularnosti využitia metód čistenia in situ, resp. aplikovania prirodzenej alebo podporovanej atenuácie svedčí napríklad prehľad využitia sanačných technológií, pravidelne uverejňovaný *US Environmental Protection Agency*. Informácie týkajúce sa podzemných vôd zohľadňujú obdobie 1982 až 2005. Prehľad využitia metód ex situ (čerpanie a úprava), in situ, resp. monitorovanej prirodzenej atenuácie (MPA) aplikovaných v prípade podzemnej vody je uvedený na obr. 4.2.1. Z prehľadu je zrejmé, že metódy in situ, resp. procesy prirodzenej atenuácie sa vo väčšine prípadov nevyužívajú samostatne, ale v kombinácii s iným postupom (postupmi). Metódy in situ samostatne alebo v kombinácii boli aplikované v 228 prípadoch (26 %). Procesy prirodzenej atenuácie samostatne alebo v kombinácii sa využili v 239 prípadoch (27 %). Až na 56 % lokalít sa aplikovali takmer výlučne metódy ex situ. Popularita aplikovania metód in situ sa však zvyšuje. Zatiaľ čo do roku 1995 sa metódy in situ aplikovali maximálne v 10 % prípadov, v roku 2005 to bolo až 31 % prípadov (US EPA, 2007).



Obr. 4.2.1. Prehľad využitia sanačných metód ex situ a in situ, resp. monitorovanej prirodzenej atenuácie na čistenie podzemnej vody v USA v rokoch 1982 až 2005 (US EPA, 2007).

Prehľad sanačných metód in situ použitých pre podzemné vody v USA v rokoch 1982 – 2005 je prezentovaný na obr. 4.2.2 (US EPA, 2007). Najpoužívanějšími metódami in situ v uvedenom období boli jednoznačne biosanácia a aerácia (*air sparging*), pričom v posledných rokoch narastá význam chemickej oxidácie.



Obr. 4.2.2. Využitie sanačných metód in situ na čistenie podzemnej vody v USA v rokoch 1982 – 2005 (US EPA, 2007).

V ďalšej časti je prezentovaná charakteristika základných metód a postupov in situ aplikovateľných vo vodnom prostredí. Zvlášť sa rozoberajú biologické, resp. fyzikálno-chemické metódy čistenia vôd a samostatná časť je venovaná (monitorovanej) prirodzenej atenuácii, resp. podporovanej atenuácii.

4.2.1.1. PRIRODZENÁ A PODPOROVANÁ ATENUÁCIA

4.2.1.1.1. MONITOROVANÁ PRIRODZENÁ ATENUÁCIA PODZEMNÝCH VÔD

Princíp

Pri monitorovanej prirodzenej atenuácii sa využívajú prirodzené (bez aktívneho zákroku človeka) chemické, fyzikálne a biologické procesy prebiehajúce v horninovom prostredí na znižovanie množstva, objemu a koncentrácie znečisťujúcich látok alebo na ich premenu na menej nebezpečné a menej toxické látky (napr. AFCEE, 1999a; AFCEE, 1999b; Krupka a Martin, 2001; Gilmore et al., 2006). Procesy prirodzenej atenuácie môžu pozostávať z biodegradácie, disperzie, riedenia, sorpcie, prchania, rádioaktívneho rozpadu, chemickej alebo biologickej stabilizácie, hydrolýzy, dehydrohalogenácie, odparovania a transformácie alebo rozkladu znečisťujúcej látky (US EPA, 1999a). Pri eliminácii znečisťujúcich látok majú vo väčšine prípadov najväčší význam prirodzené metabolické procesy prebiehajúce v mikrobiálnych a rastlinných bunkách. Tieto metabolické procesy sa najčastejšie využívajú na odstraňovanie organických kontaminantov. Najvýznamnejšia zložka procesov prirodzenej atenuácie je mikrobiálny rozklad – biodegradácia (Chapelle et al., 2004; Bekins et al., 2001a).

Použitelnosť

Monitorovaná prirodzená atenuácia bola úspešne aplikovaná pri kontaminácii zvodneného prostredia rôznymi druhmi ropných uhľovodíkov, chlórovaných uhľovodíkov, MTBE, výbušnín, prchavých organických látok, ako aj anorganických látok, akými sú dusíkaté látky, kovy (Hg, As, Se), rádionuklidy a iné (Jackson, 2004; Toze et al., 2000; Bekins et al., 2001b; Cozzarelli et al., 2001; Seagren a Becker, 2002; Adriano et al., 2004; Nobre a Nobre, 2004; Wang et al., 2004; Repert et al., 2006; Gandy et al., 2007; Manaka et al., 2007; Wilkin, 2008; Johnson et al., 2001a; Tiehm a Schulze, 2003). Prehľad využiteľnosti prirodzených atenuačných procesov na odstraňovanie vybraných znečisťujúcich látok je zhrnutý v tab. 4.2.1.

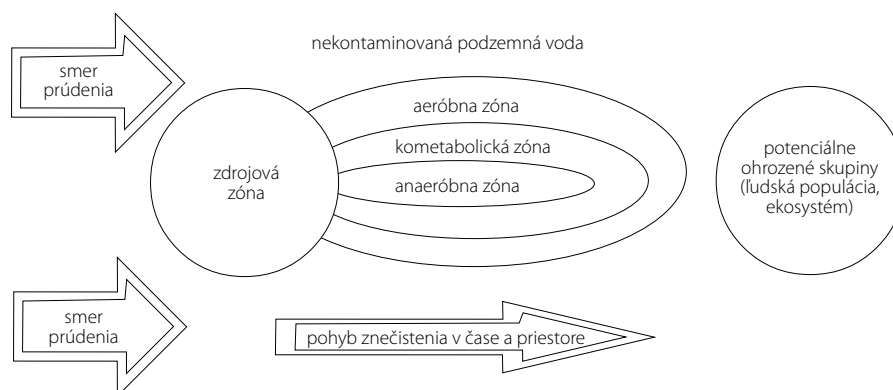
Tab. 4.2.1. Prehľad využiteľnosti prirodzených atenuačných procesov na odstraňovanie vybraných znečisťujúcich látok a ich predpokladaná účinnosť (CGER, 2000).

Ukazovateľ	Dominantný atenuačný proces	Miera poznania procesov	Pravdepodobnosť úspešnosti
BTEX	biotransformácia	vysoká	vysoká
vykurovacie oleje, gazolín	biotransformácia	stredná	stredná
PAU	biotransformácia, imobilizácia	stredná	nízka
alkoholy, ketóny, estery	biotransformácia	vysoká	vysoká
MTBE	biotransformácia	vysoká	vysoká
tetrachlórétán, trichlórétán, vynilchlorid, dichlórétén	biotransformácia	stredná	nízka
PCB, dioxíny	biotransformácia	stredná	nízka
monochlórbenzén	biotransformácia	stredná	stredná
TNT	biotransformácia, imobilizácia, abiotická transformácia	stredná	nízka
Ni, Cu, Zn, Pb	imobilizácia	stredná	stredná
Cd	imobilizácia	stredná	nízka
Cr	biotransformácia, imobilizácia	stredná	nízka až stredná
Hg, As, Se	biotransformácia, imobilizácia	stredná	nízka
dusičnany	biotransformácia	vysoká	nízka
rádionuklidy	rozpad, imobilizácia, biotransformácia	nízka až vysoká	nízka až stredná

Základná charakteristika

Prirodzená atenuácia sa často označuje ako „pasívny“ sanačný postup, pretože procesy prirodzenej atenuácie prebiehajú bez ľudského zásahu. Väčšinou je ale nevyhnutné podporiť účinnosť a rýchlosť prirodzenej atenuácie tým, že sa použijú „aktívne“ sanačné postupy, predovšetkým rôzne spôsoby podpory biologickej aktivity. Prirodzená atenuácia sa často využíva ako ochrana na lokalitách, kde už bola aplikovaná aktívna sanácia, ale kde ešte zostala zvyšková koncentrácia kontaminantov.

V kontaminovaných oblastiach môžu znečisťujúce látky migrovať v rozličných formách – v plynnej a kvapalnej fáze, v rozpustenej forme v roztoku, alebo môžu byť desorbované z pôdneho profilu. Mikrobiálna aktivita v priebehu prirodzenej atenuácie vedie k zmene aeróbnych podmienok na anaeróbne. Typický model priebehu prirodzených atenuačných procesov v znečistenom prostredí (uhľovodíkmi) je uvedený na obr. 4.2.3. Prirodzené atenuačné procesy prebiehajú za prítomnosti aeróbnych, kometabolických alebo anaeróbnych baktérií, organického uhlíka a dostatočného množstva živín (najmä dusíka a fosforu). Vývoj kontaminačného mraku vznikajúceho v ohnisku znečistenia má potom niektoré všeobecné zákonitosti, ktoré je možné využiť pri sledovaní prirodzenej atenuácie.



Obr. 4.2.3. Typický model prirodzenej atenuácie.

V kontaminačnom mraku je zvyčajne možné vyčleniť zóny s rôznymi oxidačno-redukčnými podmienkami vznikajúce ako dôsledok prirodzených atenuačných procesov. **Zmena z aeróbných podmienok na anaeróbne prostredie je postupná a prebieha zvyčajne podľa nasledujúceho scenára** (Azadpour-Keeley et al., 1999; Azadpour-Keeley et al., 2001):

- Spotreba kyslíka a redukcia dusičnanov. – V mieste kontaminácie podzemnej vody nastáva v aeróbných podmienkach v dôsledku biologických procesov najskôr vyčerpanie kyslíka. Následne aktívne aeróbne baktérie získavajú kyslík respiráciou dusičnanov. Denitrifikácia pokračuje až do vyčerpania dusičnanov, prípadne využiteľného uhlíka z prostredia.
- Redukcia mangánu Mn^{4+} . – Po vyčerpaní dusičnanov sú aktívne mangánové redukčné baktérie, až kým koncentrácia MnO_2 v prostredí nie je limitovaná.
- Redukcia železa Fe^{3+} . – Ako alternatívny akceptor elektrónov sa po vyčerpaní MnO_2 z prostredia prejavuje železo.
- Redukcia síranov. – Mikrobiologické procesy redukcie železa prebiehajú dovtedy, až kým zdroj substrátu a uhlíka nie je limitovaný. Následne sa stáva dominantným procesom redukcia síranov.
- Metánogenéza. – V záverečnom stupni po vyčerpaní síranov alebo využiteľného uhlíka z prostredia dominuje metánogenéza (metánogenetické baktérie), pri ktorej je konečným akceptorom elektrónov CO_2 .

V uvedenom slede klesá oxidačno-redukčný potenciál z kladných hodnôt do záporných. Rýchlosť procesov klesá v rade podľa konečných akceptorov elektrónov $O_2 > Mn^{4+} > NO_3^- > Fe^{3+} > SO_4^{2-} > CO_2$. Produkty redukcie sa využívajú ako indikátory priebehu biodegradačných procesov spolu s meraním oxidačno-redukčného potenciálu a koncentrácie rozpusteného kyslíka v podzemnej vode.

Oxidačno-redukčné podmienky majú veľký vplyv na priebeh prirodzených atenuačných procesov. Údaje z mnohých lokalít dokázali, že napr. v prípade benzénu, toluénu, etylbenzénu a xylénu (BTEX) degradačné procesy prebiehajú rýchlejšie v aeróbných podmienkach (Azadpour-Keeley et al, 1999; Azadpour-Keeley et al., 2001). Naopak, napr. biodegradácia chlórovaných rozpúšťadiel preferuje anaeróbne podmienky prostredia (efektívny rozklad týchto zlúčenín nastáva, ak oxidačno-redukčné reakcie prebiehajú minimálne na úrovni redukcie dusičnanov). Meranie oxidačno-redukčného potenciálu je relatívne jednoduché a lacné na zistenie redoxných podmienok vo zvodnenom prostredí a zistenie potenciálnych procesov prebiehajúcich v kontaminačnom mraku. Oxidačno-redukčný potenciál ako jediný indikátor však môže byť zavádzajúci (napr. v prípade výrazne redukčných vôd v dôsledku prítomnosti prírodnej organickej hmoty alebo sedimentov obsahujúcich pyrit). Preto sa odporúča merať aj ďalšie ukazovatele, akými sú kyslík, Fe^{2+} a metán.

Využitie prirodzených atenuačných procesov, prípadne spoločne s inými sanačnými technológiami, by sa malo riadiť niekoľkými **všeobecnými zásadami**, aby sa zabezpečila optimálna miera rizika a aby sa splnili sanačné ciele (napr. US EPA, 1999a):

- Sledovanie zdrojovej oblasti znečistenia. – V prípade možností by sa v zdrojovej oblasti mali realizovať inžinierske alebo hydrogeologické sanačné opatrenia (napr. odľučovanie ropných látok z povrchovej fázy a pod.). Alternatívou je aj zamedzenie šírenia kontaminantu zo zdroja, napríklad vtedy, ak je aplikovanie samotnej sanácie nepraktické.
- Zmiernenie rizika prenosu kontaminácie medzi rôznymi médiami. – Napríklad v prípade znečistenia pôdy by sa sanačnými opatreniami mala dosiahnuť akceptovateľná úroveň rizika pre človeka a iné receptory životného prostredia a prevencia prenosu kontaminácie na iné médiá (napr. do povrchového toku, podzemnej vody, ovzdušia alebo sedimentov).
- Informovanosť/zapojenie verejnosti. – V rozhodovacom procese o aplikovaní konkrétnych sanačných postupov, resp. pri realizácii sanačných zásahov by mal byť vo všeobecnosti aj priestor na vyjadrenie verejnosti.

Hodnotenie využiteľnosti prirodzených atenuačných procesov je založené na získaní rôznych primárnych, druhotných a iných nepovinných (doplňujúcich) údajov (dôkazov) o aplikovateľnosti tejto metódy (ASTM, 1998). Primárne údaje o rozpustenej znečisťujúcej látke sú založené na meraní jej koncentrácie v roztoku a distribúcii v čase. Získanie informácie o dynamike znečistenia (rozširovanie, znižovanie, stabilita) je dôležité z hľadiska posúdenia rýchlosti prirodzených atenuačných procesov a v konečnom dôsledku aj vzhľadom na posúdenie využiteľnosti tejto metódy.

Potreba získavania druhotných údajov o priebehu prirodzených atenuačných procesov je zrejmä najmä v prípade, ak nie je k dispozícii dostatok historických pozorovaní o stave znečistenia na lokalite alebo existujúce údaje z monitoringu sú nedostačujúce na utvorenie záverov. Druhotné údaje zvyčajne pozostávajú z odhadu rýchlosti prirodzenej atenuácie (na základe meraní koncentrácie látok v prostredí) a/alebo z meraní geochemických indikátorov prirodzených biodegradačných procesov. Degradačné procesy pozostávajú z oxidačno-redukčných reakcií produkujúcich elektróny. Dôkazom prebiehajúcich procesov je potom podľa ASTM (1998) hodnotenie priamej korelácie medzi pozorovanou priestorovou distribúciou kontaminantu v prostredí a stupňom redukcie akceptorov elektrónov alebo zvýšenou hladinou ich reakčných produktov (mangán, metán, CO_2 a Fe^{2+}).

Doplňujúce údaje môžu pozostávať z výsledkov modelovania transportu kontaminujúcej látky a validácie modelu, mikrobiologických štúdií, hodnotenia úrovne nutričov a/alebo odhadu asimilačnej kapacity (na základe meraní biodegradačných indikátorov).

Ako už bolo uvedené, v rámci využitia prirodzenej atenuácie je vždy nevyhnutné navrhnuť **monitoring lokality** a realizovať jeho prevádzku s cieľom kontrolovať pohyb znečisťujúcej látky v prostredí, ako aj sledovať celý proces sanácie. Náklady na realizáciu uvedených aktivít bývajú zväčša vysoké a môžu výrazne limitovať využitie tohto sanačného postupu na lokalite.

Wilson (1999) rozdelil monitoring prirodzených atenuačných procesov na 3 časti, zamerané na:

- distribúciu kontaminantov,
- charakteristiku kontaminačného mraku,
- zisťovanie očakávaných, resp. neočakávaných vlastností kontaminačného mraku v rámci prevádzkového monitoringu, resp. požiadavky na skončenie dlhodobého monitoringu.

Návrh monitorovacej siete, frekvencia pozorovaní, postupy vzorkovania a náplň monitoringu sa určujú na základe konkrétnych podmienok na danej lokalite (napr. Dale, 2005; Gilmore et al., 2006; Larsen et al., 2008). **Reprezentatívny monitoring** by mal preukázať očakávaný priebeh prirodzených atenuačných procesov na lokalite. Všeobecné požiadavky monitorovania prirodzených atenuačných procesov sú dokumentované v celom rade publikácií. Napríklad Dale (2005) ich zhrnul takto:

- náčrt plošného a vertikálneho dosahu znečistenia podzemnej vody, resp. popis dynamiky správania kontaminačného mraku v čase a zmeny rozsahu znečistenia, zistenie opätovného uvoľňovania alebo remobilizácie kontaminantov do prostredia (*rebounding*),
- zostavenie detailného hydrogeologického modelu lokality, získanie údajov o hydraulickkej konduktivitě, hydraulickom gradiente a získanie historických údajov o vývoji hladiny podzemnej vody,
- popis zmien koncentrácie indikátorových parametrov v čase (napr. odhalenie zmien v prostredí, ktoré by mohli znižovať účinnosť prirodzenej atenuácie),
- stanovenie distribúcie, priebehu a rýchlosti oxidačno-redukčných procesov,
- identifikácia (ak je možné) všetkých predpokladaných prebiehajúcich degradačných a transformačných procesov a odhad biodegradačnej rýchlosti jednotlivých znečisťujúcich látok,
- identifikácia potenciálne toxických alebo mobilnejších produktov transformácie znečisťujúcich látok (napr. vinylchlorid),
- hodnotenie kapacity zvodneného prostredia na degradáciu príslušných kontaminantov a ich množstvo (tok),
- porovnanie rýchlosti transportu znečisťujúcej látky s biodegradačnou rýchlosťou s cieľom zistiť, či potenciálne ohrozené skupiny (receptory) nebudú postihnuté kontamináciou (monitoring možného vplyvu na človeka a životné prostredie),
- popis variability a účinnosti prirodzených atenuačných procesov.

Na stanovenie prirodzenej atenuácie sa vyžadujú najmä tri typy informácií:

- dlhodobý monitoring cieľovej lokality (mal by jasne preukázať, že koncentrácia kontaminantu v priebehu sledovania klesá),
- koncepčný a predpovedný model účinnosti prirodzenej atenuácie,
- stanovenie rizika pre ekosystém a pre ľudskú populáciu.

Hoci v praxi bolo navrhnutých viacero predpovedných modelov umožňujúcich predpokladať biodegradabilitu rozličných organických látok, žiadny z nich dosiaľ neposkytuje úplne uspokojivú odpoveď na otázku, či bude sledovaný kontaminant mineralizovaný a aké medzi-produkty metabolizmu sa budú v priebehu procesu tvoriť. Tieto modely sú založené na fyzikálnych a termodynamických vlastnostiach kontaminantov, prípadne na bioakumulácii a rýchlosti biodegradácie kontaminantov za laboratórnych podmienok. Koncepčné modely sú skôr založené na konkrétnych poznatkoch o biochemických procesoch podieľajúcich sa na biodegradácii ako na degradačnej kinetike a prenose hmoty znečisťujúcej látky (Demnerová, 2003).

Celý rad informácií o meraniach a stanovovaní nepriamych indikátorov prirodzených atenuačných procesov nevyhnutných na posúdenie úspešnosti metódy a dôležitých pri rozhodovacích procesoch sú uvedené v rôznych technických protokoloch, resp. expertných systémoch (napr. Sinke a Hecho, 1999; Stiber et al., 2004).

Ďalšou možnosťou sledovania atenuačných procesov je **využitie numerických modelov** simulujúcich správanie znečisťujúcej látky v prostredí (napr. Prommer et al., 1999; Prommer et al., 2000; Prommer et al., 2002; Prommer et al., 2003; Barry et al., 2002). Základným cieľom matematického modelovania je zistiť, či prírodné procesy degradácie kontaminantov môžu redukovať ich koncentráciu na úroveň nižšiu, ako sú sanačné ciele (resp. legislatívne kritériá), a to ešte skôr, ako by mohli potenciálne ohroziť rizikovou (ohrozenú) skupinu.

Medzi používané modely patrí napr. BIOSCREEN (US EPA, 1997b), ktorý simuluje rozklad ropných uhľovodíkov prirodzenou atenuáciou. Bol vyvinutý v programe MS Excel a má schopnosť simulovať advekciu, disperziu, adsorpciu, aeróbný rozklad, ako aj anaeróbne reakcie, ktoré sa preukázali ako dominantné pri biodegradačných procesoch na mnohých lokalitách kontaminovaných ropnými uhľovodíkmi.

Ďalším, často využívaným modelom na simuláciu prirodzenej atenuácie organických znečisťujúcich látok je BIOPLUME III (US EPA, 1997a). Simulácia 2D je založená na princípe konečných rozdielov a model uvažuje procesy advekcie, sorpcie a biodegradácie. Pri simulácii biodegradácie organických kontaminantov ako akceptory elektrónov (aeróbné alebo anaeróbné podmienky) do modelu môžu vstupovať kyslík, dusičnany, sírany, trojmocné železo a CO₂.

Na simuláciu prirodzenej atenuácie zvodneného prostredia kontaminovaného chlórovanými etylénmi bol vytvorený model BIOCHLOR (US EPA, 2002b). Model môže simulovať transport kontaminantov bez rozkladu alebo transport so zohľadnením biodegradačných procesov prostredníctvom kinetiky prvého rádu v rámci jednej alebo dvoch reakčných zón.

Vo väčšine prípadov sa na určenie nepriamych indikátorov dôležitých pri zisťovaní priebehu atenuačných procesov využívajú výsledky chemických analýz podzemnej vody (Chapelle et al., 2004). Na základe chemických rozborov sa získavajú poznatky o geochemických pomeroch na lokalite, ako aj údaje o koncentracii konečných akceptorov elektrónov a produktov rozkladu kontaminantov. Dôležité je aj stanovenie mikrobiologických ukazovateľov a zvláštny dôraz je potrebné klásť na zisťovanie geologických a hydrogeologických pomerov lokality. Štatistickým hodnotením účinnosti prirodzených atenuačných procesov sa zaoberali napr. Christensen et al., 2004.

Z geochemických ukazovateľov je dôležité sledovať napríklad koncentráciu redoxných určujúcich párov (napr. Fe²⁺ – Fe³⁺), konečných produktov biologických procesov, resp. koncentráciu znečisťujúcich látok a ich transformačných produktov, oxidačno-redukčný potenciál (priamym meraním), koncentráciu rozpusteného kyslíka a ďalšie relevantné ukazovatele podľa lokálnych špecifik.

Medzi zisťované hydrogeologické parametre patria najmä rýchlosť prúdenia podzemnej vody, hydraulická vodivosť, hĺbka kolektora a hĺbka hladiny podzemnej vody. Z mikrobiologických parametrov je potrebné sledovať predovšetkým počty baktérií zo skupín, ktoré majú význam pre prirodzenú atenuáciu (Yang et al., 2005b).

Monitorovaná prirodzená atenuácia sa môže s výhodou integrovať ako záverečná fáza sanácie po skončení aktívneho zákroku napríklad na lokalite, kde bola odstránená voľná fáza produktu alebo sanačným čerpaním a stripingom sa znížila koncentrácia chlórovaných etylénov. Integráciou monitorovanej prirodzenej atenuácie je možné znížiť náklady na dokončenie projektu, pokiaľ nie je potrebné dosiahnuť sanačné limity v krátkom čase.

Výhody a limitácie

Využitie prirodzenej atenuácie má množstvo výhod a nevýhod. Každá z nich by mala byť uvažovaná v súvislosti s dosahom znečistenia na špecifické receptory (ľudská populácia, ekosystém) a udržateľnosť a efektivitu sanačného úsilia. Typické **výhody** prirodzenej atenuácie (prípadne iných sanačných alternatív in situ) môžu byť takéto (McGuire et al., 2003):

- tvorba malého objemu odpadu (napr. vybagrovaná pôda),

- nevýznamný prenos alebo remobilizácia kontaminantov z prostredia do prostredia,
- redukovaná miera rizika vystavenia sa kontaminácii (napr. vplyvom čerpania podzemnej vody na povrch),
- zmenšené riziko ovplyvňovania ekologických receptorov,
- deštrukcia niektorých kontaminantov in situ,
- sanačné práce sú menej výrazné na povrchu (napr. sanácia pod budovami),
- majú široké využitie pri sanácii rozsiahlej kontaminácie,
- môžu sa aplikovať v kombinácii s inými sanačnými postupmi alebo technológiami,
- v určitých prípadoch nižšie náklady na sanáciu v porovnaní s aktívnou sanáciou (najmä na lokalitách, kde sa nevyžadujú veľké energetické vstupy),
- javia sa veľmi dobrou alternatívou, ak napríklad uvažujeme o trvalo udržateľných princípoch.

Na druhej strane, využitie prirodzenej atenuácie má aj celý **rad limitácií**. Hlavnou zásadou je, že monitorovaná prirodzená atenuácia sa môže aplikovať len na takej lokalite, kde sa vedecky dokáže, že rýchlosť eliminácie kontaminantu je väčšia ako rýchlosť jeho šírenia v životnom prostredí (t. j. v žiadnom prípade nemôže dôjsť k ďalšiemu rozširovaniu kontaminácie). V procese rozhodovania o využití prirodzenej atenuácie na konkrétnej lokalite je (Weston a Balba, 2003) potrebné mať v predstihu informácie o:

- charaktere geologickej stavby vrátane pôdnych vlastností (priepustnosť),
- charaktere hydrogeologických pomerov vrátane poznatkov o hladine podzemnej vody a rýchlosti prúdenia, resp. hydraulikkej konduktivity,
- charaktere chemického zloženia vôd vrátane priestorovej distribúcie znečisťujúcich látok,
- počte a umiestnení monitorovacích vrtov na lokalite (predbežne), kritériách na odstránenie kontaminácie a časovom harmonograme sanácie.

Medzi **nevýhody a limitácie** prirodzenej atenuácie sa zvyčajne zaraďujú tieto (McGuire et al., 2003):

- obťažná aplikovateľnosť na lokalitách, kde je problematické navrhnuť a vybudovať reprezentatívnu monitorovaciu sieť, alebo ak je rozsah nevyhnutného monitoringu ekonomicky príliš náročný,
- nevhodnosť na odstraňovanie prirodzene nedegradovateľných kontaminantov,
- príliš dlhý čas na dosiahnutie sanačných limitov,
- v niektorých prípadoch vznik toxickejších dcérskych produktov v dôsledku transformácie pôvodnej znečisťujúcej látky,
- nedostatočná (nízka až stredná) znalosť transformačných a imobilizačných reakcií pri niektorých látkach,
- riziko dlhodobej migrácie kontaminantu a/alebo pohyb znečisťujúcej látky medzi prostrediami,
- hydrogeologické a geochemické podmienky v horninovom prostredí sa môžu v čase meniť, čo môže napríklad obnoviť mobilitu predtým stabilných kontaminantov (alebo prírodne sa vyskytujúcich látok – kovov) v prostredí.

Využitie prirodzenej atenuácie môžu do značnej miery limitovať aj príslušné legislatívne opatrenia alebo vstup verejnosti do procesu rozhodovania (verejnosť môže negatívne vnímať prirodzenú atenuáciu ako „metódu ničnerobenia“). Niektoré krajiny sa zdráhajú aplikovať túto metódu v praxi, iné majú pomerne striktné definované usmernenia a príručky, akým spôsobom sa môže táto metóda realizovať (napr. US EPA, 1999a). Napríklad v Holandsku alebo Nemecku nie je metóda legislatívne zakázaná, jej aplikovateľnosť však môže byť v konflikte s legislatívnymi úpravami týkajúcimi sa ochrany pôdy alebo podzemnej vody. Preto je veľkou výzvou do budúcnosti nájsť rovnováhu medzi možnosťou využitia prirodzenej atenuácie v praxi a trvalo udržateľnou ochranou pôdy a zdrojov podzemných vôd.

Trvanie čistenia a účinnosť

Monitorovaná prirodzená atenuácia je zvyčajne pomalý sanačný proces (v prípade žiadnych podporných zásahov). Prirodzené sanačné procesy trvajú bežne niekoľko rokov až desiatky rokov. Trvanie sanácie sa v praxi odhaduje z rýchlosti prebiehajúcich atenuačných procesov a koncentrácie znečisťujúcich látok s použitím numerického modelovania. Účinnosť sanácie je rôzna a závisí od počiatkovej koncentrácie znečisťujúcich látok, typu znečisťujúcej látky a špecifik prostredia.

4.2.1.1.2. PODPOROVANÁ ATENUÁCIA

Princíp

Podporovaná atenuácia je založená na rovnakých biologických, chemických a fyzikálnych princípoch ako monitorovaná prirodzená atenuácia. Základným cieľom podporovanej atenuácie je urýchlenie prirodzených degradačných procesov v prostredí takým spôsobom, ktorého výsledkom je eliminácia inhibičných a limitujúcich faktorov vplyvajúcich na prirodzené atenuačné procesy na lokalite (napr. ITRC, 2008; Reinhard et al., 2000; Early et al., 2006). Podpora pozostáva z optimalizovania podmienok degradácie znečisťujúcich látok, z urýchlenia procesu degradácie, homogenizácie podmienok na lokalite a iných. Atenuačné procesy sa v praxi často kombinujú s inými aktívnymi sanačnými metódami, napríklad s klasickým sanačným čerpaním v záverečných fázach sanácie (pri odstraňovaní dobre biologicky rozložiteľných znečisťujúcich látok v aeróbnych podmienkach).

Základná charakteristika

Integrácia podporovanej atenuácie v komplexných sanačných systémoch sa zvyčajne využíva (Marks et al., 1994; Motsch et al., 2002):

- vo vonkajších častiach kontaminačného mraku, kde je už síce nízka koncentrácia znečisťujúcich látok, ale stále nevyhovujúca sanačným limitom (vnútri kontaminačného mraku prebieha aktívna sanácia),
- po skončení aktívnej sanácie v prípadoch, keď monitoring preukáže neschopnosť dosiahnuť významné alebo aspoň merateľné zlepšenie stavu metódami aktívnej sanácie,
- pokiaľ boli aktívne sanačné technológie podporené napríklad aplikáciou povrchovo aktívnej látky a uvoľnili sa sorbované molekuly znečisťujúcej látky,
- v konečnej fáze čistenia v kombinácii napríklad s chemickou oxidáciou in situ.

Začlenenie podporovanej atenuácie do komplexného sanačného systému je možné prakticky v každom prípade, pokiaľ je to ekonomicky výhodné. Prírodná atenuácia prebieha prakticky na každej lokalite a je len potrebné ekonomicky zvážiť, či je jej podpora vhodnou sanačnou alternatívou.

Na podporu prirodzených atenuačných procesov sa najčastejšie využíva princíp biologickej degradácie alebo transformácie. Pri podporovanej biosanácii znečisťujúcich látok je základným princípom eliminácia nedostatku koncových akceptorov alebo donorov elektrónov, pretože v prirodzených podmienkach zvyčajne nastáva ich rýchly úbytok, pričom sa spomaľuje priebeh reakcií (Early et al., 2006; Liles et al., 2005). V závislosti od typu znečisťujúcej látky sa pridaním vhodných elektrónových akceptorov optimalizujú podmienky na ďalší priebeh biologických degradačných, resp. transformačných procesov (do prostredia sa môžu postupne pridávať aj viaceré podporné látky). Detailnejšie sa o podporovanej biosanácii hovorí v samostatnej časti (biosanácia in situ).

Okrem podporovanej biosanácie na podporu atenuačných procesov je možné využiť aj celý rad fyzikálno-chemických postupov. V praxi má pomerne veľké využitie chemická oxidácia, pri ktorej prebieha čiastočná oxidácia cieľových znečisťujúcich látok, pričom časť kyslíka sa môže súčasne využívať aj na biodegradáciu. Atenuačné procesy sa podporujú aj pridávaním rôznych aditív do prostredia, pričom sa zvyšuje in situ produkcia redukujúcich Fe a S fáz (napr. FeS), ktoré môžu abioticky degradovať napr. prchavé organické látky (Early et al., 2006). Populárne je aj využitie podzemných reaktívnych bariér.

Výhody a limitácie

Výhodou podporovanej atenuácie je urýchlenie prirodzených degradačných (atenuačných) procesov v prostredí. Aplikované podporné opatrenia eliminujú inhibičné a limitujúce faktory prirodzenej atenuácie na lokalite, a teda optimalizujú podmienky degradácie znečisťujúcich látok. Na väčšine sanovaných lokalít sa vyžaduje využitie kombinácie rôznych sanačných stratégií v čase, pričom podporovaná atenuácia ako jedna zo stratégií našla v praxi pomerne značné uplatnenie. Podporovaná atenuácia v zásade rozširuje možnosti a aplikovateľnosť prirodzených atenuačných procesov na lokalite. Zásah (podpora) závisí od špecifických vlastností každej lokality. Účinnosť podporovanej atenuácie je vysoká a jej aplikovanie prináša zvyčajne najlepšie riešenia pre životné prostredie. Výsledkom podporovanej atenuácie je implementácia trvalo udržateľných (*environmental friendly*) metód, ktoré vyžadujú spotrebu menšieho množstva energie a menej investícií na dosiahnutie environmentálnych cieľov. Realizáciu podporovanej atenuácie zvyčajne charakterizujú menej intenzívne procesy, ktoré sa vyznačujú len nízkym potenciálom negatívneho ovplyvnenia životného prostredia, ale podstatne redukujú čas sanácie potrebný na dosiahnutie sanačných limitov.

Podporu prirodzených atenuačných procesov nie je vhodné využívať na lokalitách s výrazne nepriaznivými podmienkami na priebeh prirodzených atenuačných procesov (napr. na lokalitách, kde sú potlačené mikrobiálne procesy toxicitou znečisťujúcich látok alebo biologickou nedostupnosťou). Metódu nie je vhodné aplikovať ani v prípadoch, ak je čas potrebný na sanáciu príliš dlhý, alebo ak podpora nemôže zaručiť požadovanú rýchlosť degradácie alebo transformácie znečisťujúcich látok. Veľmi dôležitá a často nezohľadňovaná je prahová koncentrácia substrátu. Hoci je substrát v prostredí prítomný, pod touto koncentráciou ho mikroorganizmy už nemôžu ďalej využívať.

4.2.1.2. BIOLOGICKÉ METÓDY

Biologické metódy sú založené predovšetkým na degradačnom pôsobení mikroorganizmov, ktoré využívajú kontaminujúce látky pri svojom raste ako zdroj látok a energie. Vhodne zvolené mikroorganizmy degradujú väčšinou kontaminanty bez potreby následného dočistovania. Niekedy sa však môže vyskytnúť problém s tvorbou toxických medziproduktov, čo je nutné zohľadniť pri návrhu technológie. V rámci biologických sanačných metód sa vytvárajú a udržiavajú podmienky vhodné na vysokú aktivitu a rast mikroorganizmov degradujúcich dané kontaminanty. Spomedzi základných podmienok potrebných na úspešnú realizáciu biosanačných metód treba spomenúť najmä obsah kyslíka a nutričov, ako aj teplotu a pH. V neposlednom rade je nutné zabezpečiť optimálny prísun kontaminantu a zamedziť výskyt prípadných inhibítorov rastu mikroorganizmov.

Predmetom ďalšej časti sú tieto biologické sanačné postupy: podporovaná biosanácia, fytosanácia, bioaerácia (*biosparging*) *bioslurping*, biologické systémy sanácie anorganických znečisťujúcich látok a biologické reaktívne bariéry.

4.2.1.2.1. PODPOROVANÁ BIOSANÁCIA

Princíp

Podporovaná biosanácia je založená na biologických aktivitách, ktoré smerujú k rozkladu (bio redukcii) alebo transformácii znečisťujúcej látky na jej netoxické, prípadne menej toxické formy (US EPA, 2001b). Biosanačné technológie stimulujú organizmy k rastu a využívaniu kontaminantov ako zdroj potravy a energie. Vhodné podmienky stimulujúce rast a degradačný metabolizmus aplikovaných organizmov na lokalite znamenajú najmä zabezpečenie optimálnych hodnôt a zloženia týchto ukazovateľov: pH, živiny, zdroj uhlíka a energie pre organizmy, vlhkosť prostredia a teplota (Demnerová, 2003; Horáková, 2006).

Podporovaná biosanácia je metóda, ktorá sa používa na kontaminovaných lokalitách, kde nie sú v dostatočnom množstve dostupné látky na udržanie adekvátnej degradačnej populácie. Cieľom podporovanej biosanácie je vo všeobecnosti optimalizácia podmienok na aktivitu autotófných mikrobiologických spoločenstiev alebo obohatenie vody o bakteriálne spoločenstvá schopné rozkladať a transformovať prítomnú znečisťujúcu látku rýchlejšie a účinnejšie ako mikroorganizmy prítomné v prirodzených podmienkach vo vode. Podporovaná biosanácia sa považuje za semipasívnu metódu, t. j. snahou je stimulovať procesy, ktoré v kolektore samovoľne prebiehajú. Podpora biologických degradačných, resp. transformačných procesov v podzemnej vode závisí od konkrétnych podmienok na lokalite, druhu znečisťujúcej látky a jej koncentrácie.

Použitelnosť

Podporovaná biosanácia je použiteľná na odstraňovanie širokého spektra kontaminantov (najúčinnějšía je v prípade organických látok – napr. US EPA, 2000) a materiálov – pôdy, podzemné, povrchové a odpadové vody, kaly a plyny. V súčasnosti je počet látok pod-

liehajúcich biologickej deštrukcii značný. Vzhľadom na závažnosť účinkov niektorých znečisťujúcich látok na zdravie alebo ekologické riziko sa biosanačné technológie v súčasnosti sústreďujú najmä na degradáciu ropy a ropných produktov, polycyklických aromatických uhľovodíkov, chlórovaných aromatických a alifatických uhľovodíkov a v poslednom čase sa ukazuje aj perspektívnosť využitia týchto technológií na odstraňovanie polychlórovaných uhľovodíkov. Biosanáciu je možné použiť aj na elimináciu alkoholov, fenolov, organických kyselín, karbonylových zlúčenín a niektorých anorganických znečisťujúcich látok, akými sú dusičnany alebo sírany (napr. US EPA, 2000; Aulenta et al., 2006; Farhadian et al., 2008). Táto technológia sa dá veľmi dobre využiť ako integrálna súčasť komplexných sanačných metód pri nižšej koncentrácii znečisťujúcich látok (Marks et al., 1994). Metóda sa môže použiť aj v prípade niektorých pesticídov a osvedčila sa aj pri sanácii miest po ošetrovaní dreva (impregnačné látky na drevo) (Matějů – ed., 2006).

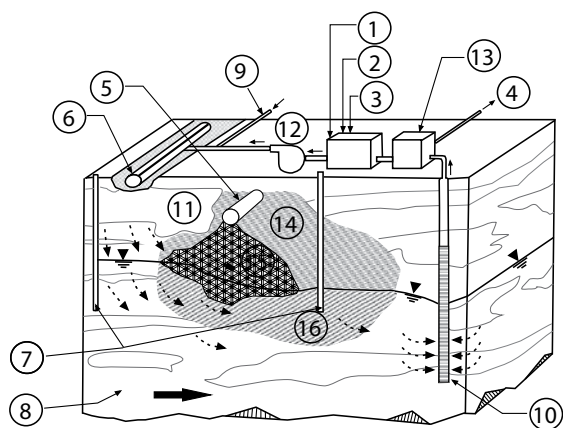
Základná charakteristika

Všeobecnou požiadavkou úspešného priebehu biodegradačných procesov je eliminácia nebezpečných vlastností kontaminujúcich látok, resp. produktov rozkladu.

Podpora biologických procesov sa uskutočňuje úpravou oxidačno-redukčných podmienok, dodatočným zabezpečením konečných akceptorov elektrónov (obvykle priamo kyslíka alebo peroxidu vodíka) a makrobiotických prvkov (nutrientov – dusíka a fosforu), dodaním heterotrofného substrátu, kosubstrátu, autochtónnych mikrobiálnych kmeňov s vysokou biodegradačnou aktivitou, resp. podporou biologickej dostupnosti znečisťujúcich látok alebo úpravou niektorých fyzikálno-chemických ukazovateľov podzemnej vody. V tejto kapitole sa pozornosť venuje najmä odstraňovaniu organických znečisťujúcich látok. Biologickým systémom odstraňovania anorganických látok sa venuje samostatná časť.

Pred samotnou realizáciou podporovanej biosanácie je potrebné získať údaje o priepustnosti zvodneného prostredia, hydrogeologických pomeroch, koncentrácii rozpusteného kyslíka, pH, teplote, oxidačno-redukčných podmienkach, rozsahu kontaminácie, resp. informácie o type, koncentrácii a biodegradovateľnosti znečisťujúcich látok a prítomnosti príslušných populácií biodegradačných mikroorganizmov. Úspešnosť biodegradačných procesov výrazne závisí od pôdnych vlastností a biodegradovateľnosti kontaminantov.

V **typickom biosanačnom systéme** in situ (obr. 4.2.4) sa podzemná voda extrahuje prostredníctvom jednej alebo viacerých čerpacích studní a ak je to nevyhnutné, čistí sa, aby sa odstránili reziduálne rozpustené zložky (Fetter, 1999). Vyčerpaná voda, ktorá prešla procesom biosanácie, sa obohacuje o akceptory elektrónov a živiny a ak je potrebné, aj ďalšie zložky. Následne sa voda reinjektuje späť do kontaminovaného prostredia, prípadne mimo neho. Na reinjektovanie vyčistenej vody je ideálne použiť buď infiltračné galérie, alebo vsakovacie studne. V ideálnom systéme sa proces cirkulácie (čerpania a vsakovania podzemnej vody) stále opakuje, dokiaľ sa nedosiahne požadovaný stupeň vyčistenia. Pokiaľ okolnosti nedovoľujú opätovné vsakovanie čerpanej podzemnej vody, je prípustné miešať akceptory elektrónov a živiny s pitnou vodou (Marks et al., 1994; Bianchi-Mosquera et al., 1994). Parametre systému (čerpanie a reinjektáž, obohacovanie) závisia od konkrétnych prírodných pomerov na lokalite (hĺbka hladiny a smer prúdenia podzemnej vody, umiestnenie ohniska znečistenia a jeho plošná distribúcia, prítomnosť Fe^{2+} a iné).



Obr. 4.2.4. Systém podporovanej biosanácie (podľa Marksa et al., 1994 – upravené).
Vysvetlivky: 1 – filter; 2 – živiny; 3 – aerácia; 4 – odtok; 5 – zdroj znečistenia; 6 – infiltračná galéria; 7 – monitorovacie studne; 8 – prúdenie podzemnej vody; 9 – zdroj vody (ak je to nevyhnutné); 10 – čerpacia studňa; 11 – reinjektovaná voda; 12 – čerpadlo; 13 – čistenie vody (ak je to nevyhnutné); 14 – znečisťujúce látky v plynnom stave; 15 – adsorbované znečisťujúce látky; 16 – rozpustené znečisťujúce látky.

Návrh systému podporovanej biosanácie vychádza z konkrétnych podmienok na danej sanačnej lokalite (Marks et al., 1994). V praxi rozlišujeme biosanáciu podporovanú prísunom kyslíka (vzduchu) pod hladinu podzemnej vody (aerácia), prípadne cirkuláciou peroxidu vodíka (H_2O_2), resp. peroxidu horčíka cez kontaminovanú zónu, podporu biosanácie v anaeróbných podmienkach prostredníctvom prísunu dusičnanov a zvláštnym prípadom podpory sú bioaugmentácia a kometabolizmus.

Biosanácia podporovaná kyslíkom (prísunom vzduchu)

Vyššia koncentrácia kyslíka v podzemnej vode zrýchľuje biodegradáciu organických kontaminantov. Zvyšovanie koncentrácie kyslíka v kontaminovanej zóne sa dosahuje zavádzaním vzduchu alebo kyslíka prostredníctvom injektážnych (vsakovacích) studní priamo pod hladinu podzemnej vody (najčastejšie sa využíva aerácia), alebo sa využíva saturácia reinjektovanej vody vzduchom alebo kyslíkom pred jej opätovným vstrekaním. Celý systém je veľmi lacný a spočíva v jednoduchej inštalácii úzkopriemerových vzduchových injektážnych bodov. To umožňuje významnú flexibilitu v návrhu a konštrukcii sanačného systému.

V systéme je okrem prísunu kyslíka potrebné zabezpečiť aj optimálne podmienky na činnosť mikroorganizmov. V podzemnej vode kontaminovanej organickými znečisťujúcimi látkami dochádza k narušeniu rovnováhy medzi koncentraciou heterotrofného substrátu (znečisťujúce látky) a makrobiotickými prvkami. Aj napriek tomu, že väčšina autochtónnych mikroorganizmov má vo zvodnenom prostredí oligotrofný charakter (vyhovuje im veľmi zriedená koncentrácia látok v podzemnej vode), po kontaminácii zvodneného prostre-

dia sa zvyčajne úplne vyčerpá fosfor a minerálny dusík z prostredia. V dôsledku nedostatku makrobiotických prvkov je preto potrebné kontaminovanú podzemnú vodu obohatovať o tieto zložky. Fosfor a dusík sa dávajú do podzemnej vody ako roztoky s koncentráciou účinnej látky mierne nižšou ako hranica nasýtenia a zapúšťajú sa do systému prostredníctvom vsakovacích vrtov alebo drenážnych jám – infiltračných galérií (US EPA, 1995c; US EPA, 2004b).

Biosanáciu podzemnej vody môže limitovať aj biologická nedostupnosť kontaminantov. Po odstránení rozpustných znečisťujúcich látok z podzemnej vody v kolektore môže ešte ostávať značné množstvo znečisťujúcich látok nedostupných pre baktérie (sorbovaných na pevné častice). Baktérie nie sú schopné transportovať tieto látky do buniek a nemajú dostatok energie na porušenie sorpčných väzieb na ich uvoľňovanie. Rýchlosť degradácie potom výrazne závisí od možnosti a rýchlosti desorpcie kontaminantov z pevných častíc horninového prostredia. Porušenie sorpčných síl, uvoľnenie molekúl znečisťujúcich látok do podzemnej vody prostredia a ich sprístupnenie na biodegradáciu sa môže urýchliť použitím povrchovo aktívnych látok (PAL). Pri výbere PAL je potrebné dbať na to, aby v používanej koncentrácii neboli látky toxické pre mikroorganizmy a vodné živočíchy. Vzhľadom na platnosť *Smernice Európskeho parlamentu a Rady Európy* č. 2003/53/ES zo dňa 18. júna 2003, ktorou sa po 26. raz mení a dopĺňa *Smernica Rady Európy 76/769/EHS* týkajúca sa obmedzení uvádzania na trh a používania niektorých nebezpečných látok a prípravkov (nonylfenol, nonylfenoletoxylát a cement), je dôležité predovšetkým sledovať obsah nonylfenolu a nonylfenoletoxylátu, pretože tieto látky sa často vyskytujú v PAL. Aplikácia PAL do kontaminovaných kolektorov môže niekoľkonásobne zrýchliť biosanačné procesy a súčasne zabrániť opätovnému naviazaniu na povrch častíc (Jordan et al., 1999).

Na urýchlenie biodegradácie organických kontaminantov sa zdroj kyslíka pre mikróby prirodzene sa vyskytujúce v zvodnenom prostredí môže zabezpečiť aj prostredníctvom peroxidu vodíka (prípadne peroxidu horčíka). Peroxid vodíka (vo forme zriedeného roztoku 1–5 obj. %) sa buď pridáva priamo do reinjektovanej vody, alebo sa vstrekuje cez vsakovacie (injekčné) studne. Pri každom z postupov nastáva cirkulácia peroxidu cez kontaminovanú zónu podzemnej vody, kde pôsobí ako oxidačné činidlo a potom po samovoľnom rozklade ako zdroj kyslíka. Použitie peroxidu vodíka je limitované, pretože jeho vysoká koncentrácia (viac ako 100 ppm alebo pri riadnej aklimatizácii viac ako 1 000 ppm) v podzemnej vode je toxická pre mikroorganizmy. Alternatívne je možné ako zdroj kyslíka pre mikroorganizmy použiť peroxidy ďalších alkalických kovov alebo peroxodisulfát draselný, peroxodifosfát draselný, hydroperoxysulfát draselný a perborát sodný (US EPA, 1995c; US EPA, 2004b).

Biosanácia podporovaná prísunom dusičnanov

Rozpustené dusičnany cirkulujú cez kontaminovanú zónu a poskytujú dusík ako konečný akceptor elektrónov. V porovnaní s kyslíkom je dusík omnoho mobilnejší, resp. rozpustnejší. Prídavanie dusičnanov do vodného prostredia má za následok anaeróbnú biodegradáciu organických kontaminantov – zvyčajne monoaromatických uhľovodíkov (benzén, toluén, etylbenzén a xylény). Stimuluje sa heterotrofná bakteriálna denitrifikácia, pri ktorej sa BTEX využívajú ako heterotrofný substrát a rozkladajú sa. Biodegradácia benzénových zložiek benzínu v anaeróbných podmienkach je však oveľa pomalšia. Vo všeobecnosti sa pri biodegradácii za najvýhodnejšie považuje využitie zmesi kyslík/dusičnan. Tento spôsob podporovanej biosanácie je však ešte stále vo vývoji (US EPA, 1994b; US EPA, 1995c; US EPA, 2004b). Anaeróbne podmienky sa môžu využiť na degradáciu vysoko chlórovaných kontaminantov, resp. alkoholov, organických kyselín a karbonylových zlúčenín. Po tomto procese môže nasledovať aeróbné čistenie na úplnú biodegradáciu čiastočne dechlórovaných zlúčenín, ako aj ďalších kontaminantov.

Pred aplikáciou dusičnanov do kolektora podzemnej vody je potrebné urobiť testy na potvrdenie denitrifikačnej aktivity prítomných baktérií. Dávkovanie dusičnanov do zvodneného prostredia je potrebné riadiť v závislosti od koncentrácie odstraňovaných znečisťujúcich látok (Olsen et al., 1995). Biodegradačné rýchlostné konštanty BTEX zistené počas praktických aplikácií sa pohybovali v rozpätí od 0,000 6 do 0,08 d⁻¹, resp. polčas rozpadu od 9,5 roka do 0,02 roka (AFCEE, 1999a).

Bioaugmentácia

Zvláštnym prípadom podpory biosanácie je obohatovanie prostredia selektovanými, predovšetkým bakteriálnymi kmeňmi s vysokou schopnosťou biodegradovať prítomné znečisťujúce látky. Spôsob podpory je vhodný napríklad pri dočisťovaní, keď koncentrácia dostupných znečisťujúcich látok vo vode je veľmi nízka a biodegradácia je pomalá alebo neprebíha. Takáto situácia môže vzniknúť napr. na lokalitách kontaminovaných znečisťujúcimi látkami ťažko rozpustnými vo vode (napr. minerálne oleje, niektoré PAU a iné). V tomto prípade sa priamo na lokalite v tzv. bioreaktoroch pripravuje suspenzia baktérií degradujúcich prítomnú znečisťujúcu látku a zapúšťa sa do zvodneného prostredia (mikroorganizmy sa odoberú z pôvodného prostredia, kultivujú sa a potom sa reinjektujú do dekontaminovanej zóny, prípadne sa reinjektujú špeciálne dodané alochtónne mikroorganizmy). Kvôli efektívnemu priebehu procesov je potrebné správne definovať cieľové parametre obohatovania, predovšetkým množstvo potrebných degradačných baktérií (stanovuje sa podľa biodegradačnej aktivity aplikovaných baktérií). Množstvo baktérií sa zvyčajne pohybuje v rozpätí 105 až 107 jednotiek tvoriacich kolóniu (JTK) na 1 ml podzemnej vody (Matějů – ed., 2006). Zapúšťanie bakteriálnych suspenzií bez stanovenia požadovaných technologických parametrov je riskantné a nemusí splniť požadovaný účel. Ďalším problémom použitia tejto metódy je spôsob prípravy bakteriálnej suspenzie. Pokiaľ nie sú baktérie kultivované správnym spôsobom, schopnosť biodegradácie sa stratí a získaná suspenzia nemá biodegradačnú účinnosť. Preto je potrebné kvalitu zapúšťaných baktérií kontrolovať (Hamer, 1997). Na úspešnú bioaugmentáciu a redukciu času potrebného na aklimatizáciu sa musí kultúra injektovať rovnomerne a musia sa zaistiť vhodné podmienky pre baktérie (optimálne fyzikálne a chemické vlastnosti prostredia – pH, prítomnosť živín a iné).

Kometabolizmus

Kometabolizmus je proces biodegradácie, pri ktorom jedna látka metabolizuje iba za prítomnosti inej látky. Na podporu kometabolických degradačných procesov organických zlúčenín sa môže injektovať zriedený roztok primárneho substrátu (napr. toluén, metán) do kontaminovanej zóny podzemnej vody. Pri mikroorganizmoch, ktoré metabolizujú metán (metánotrofné baktérie), sa zistilo, že produkujú enzýmy, ktoré môžu spustiť oxidáciu rôznych uhľíkatých zlúčenín. Prídavok metánu alebo metanolu podporuje metánotrofnú aktivitu,

ktorá spustí degradáciu chlórovaných zlúčenín, ako je vinylchlorid a TCE. Kometabolické technológie sa môžu klasifikovať ako dlhotrvajúce – až niekoľko rokov sanácie (Marks et al., 1994).

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** biosanácie je možné zhrnúť takto (Marks et al., 1994):

- jednoduché vybavenie, dostupnosť a ľahká inštalácia,
- podzemná voda sa nemusí čerpať na povrch, čo významne znižuje náklady,
- vo všeobecnosti je to relatívne lacná metóda, nepoškodzuje životné prostredie a vo väčšine prípadov sa neprodukuje odpad, ktorý by sa musel likvidovať.

Praktické využitie biodegranačných procesov je však **limitované** celým radom faktorov, ktoré vlastný proces biosanácie v konkrétnom prostredí ovplyvňujú (Marks et al., 1994):

- zdĺhavosť procesov a ich veľmi ťažká kontrolovateľnosť (účinnosť biosanácie sa zle overuje),
- nevyhnutnosť monitoringu lokality môže výrazne ovplyvniť výšku nákladov (systém obehu podzemnej vody sa musí realizovať tak, aby sa zabránilo úniku kontaminantu mimo územia aktívnej biodegradácie),
- možnosť upchania infiltračných (vsakovacích) studní vyzrážaním minerálov, prípadne kolmatácia okolia studní narastenou bakteriálnou biomasou,
- biologická nedostupnosťou kontaminantov,
- v prípade vysokej koncentrácie toxických prvkov môže dôjsť k vyhubeniu organizmov,
- obmedzenosť procesov v málo priepustnom horninovom prostredí (hydraulická vodivosť $< 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),
- v mnohých prípadoch nevyhnutnosť aplikovania ďalších technológií a postupov na sanovaných lokalitách,
- vo výrazne heterogénnom prostredí je zložitá zaistiť rovnomernú distribúciu podporných látok v celej sanovanej oblasti.

Trvanie čistenia a účinnosť

Čistenie trvá zvyčajne od 1 roka do niekoľkých rokov. Závisí od hydrogeologických, fyzikálno-chemických aj mikrobiologických faktorov, od druhu a koncentrácie znečisťujúcich látok, hydraulickej priepustnosti a homogenity horninového prostredia, ako aj od požadovaných sanačných limitov. Rýchlosť a stupeň degradácie uhlíkových závisí od ich štruktúrnych vlastností a tiež od ich rozpustnosti. Rozpustnejšie zlúčeniny s kratšími reťazcami a nízkou molárnou hmotnosťou sa degradujú rýchlejšie a do nižších reziduálnych stupňov v porovnaní s menej rozpustnými zlúčeninami s dlhými reťazcami a vysokou molekulovou hmotnosťou. Biodegradáciu kontaminantov všeobecne ovplyvňuje ich chemická štruktúra a fyzikálno-chemické vlastnosti (rozpustnosť, rozdeľovací koeficient oktanol/voda atď.).

Základné faktory a činnosti určujúce aplikovateľnosť a účinnosť biosanácie (Marks et al., 1994):

- dostatočná hydraulická vodivosť zvodnenej vrstvy (určuje distribúciu akceptorov elektrónov a živín a priepustnosť vrstiev),
- biodegradabilita kontaminantov, ktorých vlastnosti určujú stupeň ich degradácie účinkom mikroorganizmov (zároveň je dôležitá aj akceptovateľná rýchlosť biodegradácie), resp. dostupnosť znečisťujúcich látok pre mikroorganizmy,
- legislatívne normy (niektoré krajiny napr. zakazujú vstrekovanie – injektáž dusičnanov do zvodneného prostredia – z hľadiska dodržania legislatívnych predpisov/limitov),
- zaistenie nevyhnutných podmienok stimulujúcich rast a degradačný metabolizmus použitých organizmov na lokalite, napr. anorganické živiny, kyslík alebo vhodné akceptory elektrónov, stopové prvky, vlhkosť prostredia, zodpovedajúca teplota, pH, zdroj uhlíka a energie pre rast, induktor katabolickej dráhy (je potrebné brať do úvahy napr. nízkú rozpustnosť kyslíka a tiež jeho rýchlu spotrebu aeróbnymi mikróbmi),
- prítomnosť niektorých chemických látok alebo ich zmesí na kontaminovanej lokalite môže potlačovať rast a metabolickú aktivitu degradačnej mikroflóry, resp. prítomnosť železa môže obmedziť účinnosť vsakovacích (injektážnych) studní,
- celý systém obehu (podzemnej) vody musí byť vybudovaný tak, aby kontaminanty neunikali mimo oblasti aktívnej biosanácie (vybudovanie kontrolného a bezpečnostného systému, ako aj systému na hydraulickú kontrolu pohybu látok).

Umiestnenie, distribúcia a povaha kontaminantov pod povrchom môžu významne ovplyvniť účinnosť biosanácie. Podporovaná biosanácia in situ je vhodná na odstraňovanie rozpustených kontaminantov a kontaminantov adsorbovaných na viac priepustných sedimentoch (piesky a štrky). Ak je väčšina kontaminantov v pásme prevzdušnenia zachytená v menej priepustných sedimentoch alebo je obmedzený prísun živín a akceptorov elektrónov, účinnosť biosanácie je zvyčajne menšia alebo žiadna.

Vybrané mikroorganizmy využívané na biosanáciu vybraných znečisťujúcich látok a účinnosť aplikovanej technológie sú zhrnuté v tab. 4.2.2.

Tab. 4.2.2. Vybrané mikroorganizmy využívané na biosanáciu znečisťujúcich látok a účinnosť aplikovanej technológie.

Mikroorganizmus	Znečisťujúca látka	Účinnosť	Zdroj
<i>Sphingomonas chlorophenolica</i>	pentachlórfenol (PCP)	účinnnejšia degradácia PCP ako pri zmesovej kultúre na degradáciu PCP; koncentrácia vyššia ako 600 mg · l ⁻¹ inhibuje rast baktérií	
<i>Staphylococcus xylosus</i>	polychlórované bifenyly (PCBs)	vysoká	Leães et al., 2006
<i>Pseudomonas sp.</i> (druh ST-4)	4-aminofenol (aromatické amíny)	degradácia až do 84 %	Khan et al., 2006

Pokračovanie tab. 4.2.2.

<i>Nocardioides</i> sp. (druh CB 22-2)	kyselina pikrová (2,4,6-trinitrofenol)	–	Behrend a Heesche-Wagner, 1999
<i>Pseudomonas</i> , <i>Enterobacter cloacae</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas putida</i> M10, <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	TNT	vysoká	Ramos et al., 2005
<i>Rhodococcus erythropolis</i> (druhy HL 24-1 a HL 24-2)	2,4-dinitrofenol (0,5 mM)	–	Lenke et al., 1992
<i>Achromobacter piechaudii</i> (druh TBPZ)	2,4,6-tribrómfenol a chlórphenoly	biodegradácia iba v pôdach s obsahom vody minimálne 25 %	Ronen et al., 2000
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Fe(II)	štúdie preukázali, že imobilizované bunky baktérie sú účinnejšie pri odstraňovaní Fe(II) ako voľné bunky	Singh et al., 2004
<i>Pseudomonas esterophilus</i> , druh VKM V-1436D	metyl- a etylacetát	100 %	Doronina et al., 2006
<i>Pseudonocardia</i> sp., druh M43	4-metylpyridín, 4-etylpyridín, (3,4-dimetylpyridín, 4-carboxypyridín, 2-hydroxy-4-metylpyridín)	60 % dusíka sa uvoľnilo z pyridínového kruhu vo forme amoniaku; nutná počiatočná hydroxylácia	Lee et al., 2006
<i>Pseudomonas cepacia</i> G4	trichlóretylén (TCE)	degradácia až do nedetegovateľnej koncentrácie (< 0,1 µM) v priebehu 24 hodín a hustoty 10 (8) buniek na 1 ml; pri nižšej hustote nenastáva degradácia ani v priebehu 48 hodín	Krumme et al., 1993
<i>Azolla filiculoides</i> LAM. (rastlina – papraď – azola americká)	lieky (sulfonamidy)	veľmi vysoká účinnosť (zvyšuje sa s koncentráciou znečisťujúcich látok v kultivačnom médiu)	Forni et al., 2002

4.2.1.2.2. FYTOSANÁCIA

Princíp

Fytosanácia je proces, pri ktorom sa využívajú rastliny na extrakciu, akumuláciu, stabilizáciu alebo degradáciu (odstránenie) kontaminantov zo životného prostredia (Miller, 1996b; Schnoor, 1997). Fytosanácia sa môže aplikovať in situ alebo ex situ, a to na pôdy, kaly, sedimenty alebo vodu. V posledných rokoch sa skúmala aj možnosť čistenia vzduchu (Macková a Macek, 2005). V tejto časti sa pozornosť venuje najmä využitiu fytosanácie pri sanácii vôd.

Použitelnosť

Fytosanáciu je najvhodnejšie aplikovať na miesta s prípoверхovou kontamináciou (v dosahu koreňového systému). Je vhodná na čistenie miest s veľkou rozlohou, kde použitie iných sanačných techník je príliš drahé alebo nepoužiteľné. Ide najmä o miesta s nízkou koncentráciou, ktoré si vyžadujú len dlhodobé dočistenie, prípadne v kombinácii s inými metódami, kde je vegetácia použitá len ako dokončovací krok (Schnoor, 1997).

Schopnosť rastlín akumulovať a transformovať anorganické aj organické znečisťujúce látky sa preukázala a rozoberala v mnohých štúdiách (napr. Miller, 1996b; Schnoor, 1997; Macková a Macek, 2005; Jandeková, 2006). Rastliny prijímajú zo svojho prostredia živiny, okrem iného aj rôzne kovy a stopové prvky (napr. fosfor). Mechanizmus príjmu týchto látok umožňuje rastlinám súčasne prijímať aj toxické kovy a akumulovať ich vo svojich tkanivách. Kovy (arzén, kadmium, kobalt, mangán, zinok, olovo a bór) vrátane rádioaktívnych izotopov sa väčšinou po väzbe s rôznymi zlúčeninami znižujúcimi ich toxicitu a umožňujúcimi ich transport ukladajú vo vakuolách vo forme lignínu (Macková a Macek, 2005; Shaheen et al., 2007; Mwegoha, 2008). Mechanizmus odstraňovania organických látok je pri rastlinách odlišný. Všeobecne ide o tzv. rozklad organických látok v rámci metabolických dráh (Macková a Macek, 2005). Medzi organické kontaminanty odstraňované v procese fytosanácie patria: ropné uhľovodíky, explozívne látky (TNT, DNT), nitrozlučieniny alebo chlórované rozpúšťadlá (TCE, PCE), benzén, toluén, etylbenzén a xylén (BTEX), bojové chemické látky, polyaromatické uhľovodíky (PAH, PAU), chlórované pesticídy, organofosfátové insekticídy (parathion) a polychlórované uhľovodíky (PCB). Fytosanácia je najúčinnejšia na miestach, kde je nízky až stredný stupeň kontaminácie. Vybrané rastlinné druhy a ich použitie sú zhrnuté v tab. 4.2.3.

Tab. 4.2.3. Vybrané rastlinné druhy a ich použitie pri fytosanácii (Jandeková, 2006).

Kontaminant / cieľ projektu	Médium / mechanizmus	Rastlinné druhy	Spôsob použitia fytosanácie
chlórované rozpúšťadlá / kontrola migrácie podzemnej vody a odstránenie TCE	podzemná voda / fytoextrakcia, fytovolatilizácia, rizodegradácia	topoľ a vrba	fytosanácia je súčasťou finálnych sanačných metód
chlórované rozpúšťadlá / biologicky kontaminovaná podzemná voda (čerpanie a čistenie ex situ)	pôda / rizodegradácia, fytovolatilizácia	topoľ, vrba biela, prirodzené druhy	fytosanácia je súčasťou finálnych sanačných metód
chlórované rozpúšťadlá / kontrola migrácie podzemnej vody a odstránenie rozpúšťadiel z podzemnej vody	podzemná voda / fytovolatilizácia, rizodegradácia	topoľ americký	fytosanácia bola vyhodnotená ako biosanačná technológia pre kontaminovanú lokalitu
ťažké kovy / redukcia koncentrácie olova v pôde	fytoextrakcia	horčica indická	fytosanácia bola vyhodnotená ako biosanačná technológia pre kontaminovanú lokalitu
zlúčeniny BTEX / odstránenie ropných a organických kontaminantov; zamedzenie migrácie kontaminovanej podzemnej vody	pôda a podzemná voda / hydraulická kontrola, fytoextrakcia, fytovolatilizácia, rizodegradácia	topoľ	fytosanácia je súčasťou finálnych sanačných metód
PAU / kontrola migrácie znečisťujúcich látok v podzemnej a povrchovej vode, stabilizácia pôdy a degradácia kontaminantov	pôda a podzemná voda / hydraulická kontrola, rizodegradácia	topoľ, tráv	fytosanácia je súčasťou finálnych sanačných metód
výbušniny a hnojivá / odstrániť toxické rozpúšťadlá	pôda a podzemná voda / fyto-degradácia, fytovolatilizácia	topoľ	fytosanácia bola vyhodnotená ako biosanačná technológia pre kontaminovanú lokalitu
prostriedky na impregnáciu dreva / odstránenie PAH a DNAPLs	pôda a podzemná voda / rizodegradácia, hydraulická kontrola	bylinné druhy a topoľ	fytosanácia je súčasťou finálnych sanačných metód

Základná charakteristika

Fytosanačné procesy (obr. 4.2.5) je možné rozdeliť takto (Kaduková et al., 2006):

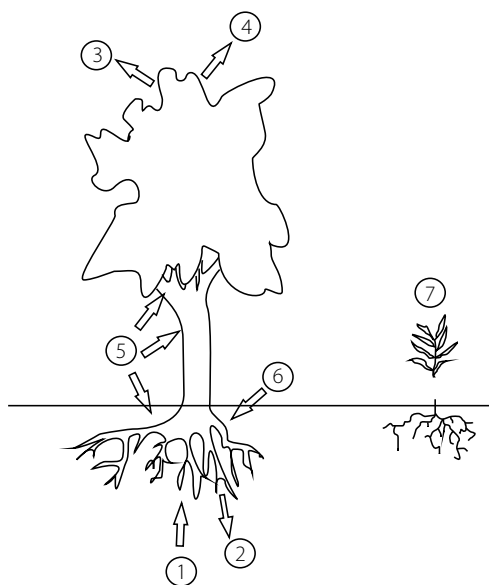
- fytoextrakcia alebo fytoakumulácia – použitie rastlín schopných akumulovať znečisťujúce látky vo svojich nadzemných častiach, a tak umožniť ich odstránenie,
- fytovolatilizácia – premena znečisťujúcich látok na plynné látky počas rastlinného metabolizmu,
- rizofiltrácia – použitie rastlinných koreňov na absorpciu alebo adsorpciu znečisťujúcich látok (najčastejšie kovov, ale aj organických látok) a ich následné koncentrovanie a vyzrážanie,
- fytotransformácia – čiastočná alebo úplná degradácia komplexných organických molekúl alebo ich inkorporácia do rastlinných pletív,
- fytostimulácia alebo biosanácia uľahčená rastlinami (niekedy sa označuje aj ako fytodegradácia) – stimulácia degradácie organických látok mikroorganizmami alebo hubami pomocou látok (napr. enzýmov), ktoré rastlina uvoľňuje do svojej koreňovej zóny (rizosféry),
- „stromové čerpadlo“ – použitie stromov na odparovanie veľkého objemu vody z pôdy (umožnenie extrakcie kovov obsiahnutých v prečerpávanej vode),
- fytostabilizácia – použitie rastlín na zníženie pohyblivosti a biologickej dostupnosti znečisťujúcich látok s cieľom zabrániť ich vstupu do podzemných vôd a potravinového reťazca,
- hydraulická kontrola hladiny podzemných vôd pomocou koreňových systémov rastlín.

Na **priebeh fytosanačných procesov** vplyva najmä dobrá biologická prístupnosť kontaminantov a veľkosť a hĺbka koreňového systému rastliny. Rastliny môžu odstraňovať chemikálie z hĺbky nepresahujúcej dĺžku ich koreňov. Stromové korene rastú do väčšej hĺbky ako korene nižších rastlín. Vo všeobecnosti je ale fytosanácia účinná maximálne do hĺbky 5 m (Marks et al., 1994). **Ideálna rastlina** na fytosanáciu by mala:

- rýchlo rásť a produkovať veľa biomasy (najlepšie viac ako 3 tony na rozlohe približne 4 000 m² za rok),
- mať hlboké korene a ľahko zberateľnú nadzemnú časť,
- akumulovať veľké množstvo kovov v nadzemnej časti (aspoň okolo 1 000 mg · kg⁻¹ sušiny).

Na procese fytosanácie sa podieľajú aj sorpčné procesy (zadržiavanie kontaminantu na koreňoch rastliny) a mikroorganizmy (najmä baktérie a huby, ktoré žijú v symbióze s rastlinami v oblasti rizosféry – koreňovej časti rastlín). Rastliny napomáhajú mikrobiálnu mineralizáciu v rizosfére tým, že uvoľňujú do pôdy látky, ktoré môžu slúžiť mikroorganizmom ako zdroj uhlíka a energie na kometabolizmus organických látok znečisťujúcich životné prostredie (Marks et al., 1994).

Ďalším rastlinným mechanizmom pri dekontaminácii je uvoľňovanie enzýmov do prostredia, ktoré podporujú mikrobiálnu aktivitu a biochemickú transformáciu. Bolo identifikovaných päť enzýmových systémov, ktoré sa pravdepodobne podieľajú na transformácii organických látok v životnom prostredí (Marks et al., 1994). Sú to dehalogenázy (dôležité pri dehalogenačných reakciách chlórovaných uhľovodíkov), nitroreduktázy (vyžadujú sa pri prvom kroku degradácie nitroaromátov), peroxidázy (dôležité pri oxidačných reakciách), lakázy (nabúravajú štruktúru aromatického kruhu organických zlúčenín) a nitrilázy (dôležité pri oxidačných reakciách).



Obr. 4.2.5. Rozdelenie fytosanačných procesov.

Vysvetlivky: 1 – akumulácia; 2 – rizofiltrácia;

3 – fytovolatilizácia; 4 – evapotranspirácia; 5 – fytodegradácia; fytotransformácia;

6 – fytostabilizácia; 7 – fotoextrakcia.

Fytoextrakcia (fytokumulácia)

Fytoextrakcia je založená na využívaní rastlín s hyperakumulačnými schopnosťami, ktoré dokážu vo veľkom rozsahu akumulovať kovy a transportovať ich do nadzemných častí bez nepriaznivého vplyvu na ich rast a vývoj (Schnoor, 1997). V prípade, ak nestačí len prirodzená schopnosť rastlín (kontinuálna fytoextrakcia) translokovať kovy do nadzemných častí, môžu sa do pôdy pridávať chelatačné činidlá (indikovaná fytoextrakcia) zvyšujúce biodostupnosť a uľahčujúce presun kovu (napr. etyléndiamidtetraoctová kyselina EDTA, etyléndiamiddisukcinylová kyselina EDDS). Veľkou nevýhodou chelatačných činidiel však je to, že vznikajúce cheláty kovov sú veľmi rozpustné a ľahko prenikajú do podzemných vôd (napr. Madrid et al., 2003). Rastliny využívané na fytoextrakciu by mali byť schopné tolerovať toxické účinky viacerých akumulovaných kovov, ako aj produkovať dostatočné množstvo biomasy (Smith et al., 1994). Pri fytosanaácii v praxi ide o vysadenie vybraných rastlín na kontaminovanú plochu. Po akumulácii sa rastliny zozbierajú a spracujú buď tepelne, mikrobiálne, alebo chemicky. Z ekonomického hľadiska je dôležitá možnosť opätovného získania kovov z rastlinnej biomasy alebo skládkovanie takejto biomasy (Kaduková et al., 2006). Výhodné je najmä využitie takých rastlín, ktoré sú vysoko odolné proti toxickým účinkom kovov a sú schopné akumulovať ich do vysokej koncentrácie, ktorá je o jeden až dva rády vyššia ako pri bežných rastlinách, a to bez nežiaducich vplyvov na ich rast a vývoj. Takéto rastliny sa nazývajú hyperakumulátory. Ide o viac než 1 mg kovu v 1 g suchej hmoty stoniek a listov. Tri štvrtiny z nich hromadia nikel. Latex stromu *Sebertia acuminata* vyskytujúci sa v Novej Kaledónii obsahuje až 26 % Ni. Z rastlín rastúcich na Slovensku možno ako akumulátory kovov spomenúť peniažtek modrastý (*Thlaspi caerulescens subsp. caerulescens*), ktorý dokáže akumulovať 30 g niklu na 1 kg sušiny, 43 g zinku na 1 kg sušiny, 2 g kadmia a olova na 1 kg sušiny, a peniažtek tatranský (*Thlaspi caerulescens subsp. tatrense*), ktorý akumuluje 20 g zinku na 1 kg suchej hmoty. Problémom pri týchto rastlinách je malá tvorba ich biomasy. Ďalším príkladom hyperakumulátora schopného akumulovať ťažké kovy je *Thlaspi caerulescens*, rastlina z rodu horčíc (Dercová et al., 2005).

Toleranciu rastlín k toxickým kovom je možné zdôvodniť (Dercová et al., 2005):

- väzbou kovu s bunkovými stenami,
- toleranciou membrány ku kovu,
- aktívnym transportom kovov v bunkách rastlín,
- prítomnosťou enzýmov odolných proti pôsobeniu toxických kovov,
- chelataciou kovov organickými alebo anorganickými ligandmi (fytcheláty),
- precipitáciou kovových zlúčenín s nízkou rozpustnosťou.

Za biodostupné kovy, ktoré môžu byť prijímané rastlinami, sa vo všeobecnosti považujú Ni, Cd, Zn, As, Se a Cu. Ako menej dostupné sa javia prvky Co, Mn a Fe. Pre niektoré kovy, napríklad Pb, Cd, As a U, však dodnes nie sú známe silné hyperakumulátory.

Fytovolatilizácia

Fytovolatilizácia predstavuje zachytenie znečisťujúcich látok z pôdy, ich transformáciu na prchavé zlúčeniny a následné odparenie do atmosféry (Schnoor, 1997). Niektoré mikroorganizmy sú schopné enzymaticky redukovať ortuťnaté ióny na kovovú ortuť, ktorá sa vzhľadom na svoje fyzikálne vlastnosti rozptyľuje do okolia vo forme pár. Gén kódujúci reduktázu ortuti sa podarilo vnieť do genómu rastlín *Arabidopsis thaliana* a *Lyriodendron tulipifera*. Prispelo to k zvýšeniu odolnosti rastlín proti zvýšenej koncentrácii Hg^{2+} v ich pletivách a súčasne sa podarilo previesť väčšiu časť ortuti vo forme Hg^0 do ovzdušia (Špirochová et al., 2001). Takisto bola táto metóda použitá pri odstraňovaní selénu (Chaney et al., 1997). V prípade použitia tohto spôsobu sa však musí zároveň urobiť aj opatrenie zamedzujúce nekontrolovaný rozptyl plyných splodín. Pri fytovolatilizácii sa preto vyžaduje monitorovanie ovzdušia.

Rizofiltrácia

Rizofiltrácia sa najčastejšie používa na čistenie vôd s nízkou koncentráciou kovov, ktoré nie je možné efektívne odstrániť inou metódou. Využívajú sa suchozemské aj vodné rastliny schopné absorbovať, nahromadiť a zrážať kovy z prúdiacej vody v koreňoch. Výhodou rizofiltrácie je, že znečisťujúce látky sa nemusia transportovať do výhonku, teda nemusia sa používať len hyperakumulátory. Rizofiltrácia sa ukázala ako veľmi vhodná metóda na odstraňovanie rádionuklidov, ktoré boli účinne akumulované koreňmi kapusty sitinovej (*Brassica juncea*) alebo slnečnice ročnej (*Helianthus annuus*). Na akumuláciu ťažkých kovov rizofiltráciou sa osvedčili napríklad kukurica, slnečnica a ryža. Slnečnica je schopná významne znížiť koncentráciu chrómu, mangánu, kobaltu, niklu a medi vo vode počas 24 hodín. Napríklad 1,1 g sušiny koreňov slnečnice ročnej alebo kapusty sitinovej ponorených do 400 ml vody s obsahom 300 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ Pb znížilo koncentráciu Pb na menej ako 1 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ za 8 hodín. Koncentrácia Pb v koreňoch dramaticky stúpla, na viac ako 10 % obsahu v sušine (Banášová, 2004). Vodný hyacint *Eichhornia crassipes*, pupkovník *Hydrocotyle umbellata*, žaburinka menšia *Lemna minor* a *Azolla pinnata* dokážu odčerpať z vody a uložiť vo svojom tele Pb, Cu, Cd, Fe a Hg (Raskin et al., 1994), vodný hyacint dokáže odčerpať z vody aj arzén (Cullen a Reiner, 1989). Aj keď sa v súčasnosti rizofiltrácia používa prevažne na čistenie vôd kontaminovaných ťažkými kovmi, je možné, že v budúcnosti sa jej aplikácia rozšíri aj na organické látky.

Dôležitým hľadiskom posudzovania vhodnosti použitia rizofiltrácie je jej konkurencieschopnosť, napr. vo vzťahu ku konvenčným ionovýmenným technológiám, prípadne ďalším metódam používaným na odstraňovanie ťažkých kovov (napr. rôzne živé a neživé biologické systémy – suchozemské rastliny, baktérie, riasy, huby a vodné rastliny). Vo všeobecnosti je možné predpokladať, že využitie biologických materiálov v porovnaní s využitím ionomeničov je niekedy vhodnejšie na použitie v čistiaciach systémoch, a to najmä tam, kde je vysoký prietok vody a malá koncentrácia kontaminantov. Na druhej strane, ionomeniče sa vyznačujú vyššou afinitou a lepším odstraňovaním kovov, obzvlášť pri nízkej koncentrácii. Preto je potrebné zohľadniť všetky podmienky procesu, dekontaminovaného prostredia, a najmä daný cieľový kontaminant, aby sa mohlo rozhodnúť, či sa pri dekontaminácii použije zavedenie ionomeničov alebo biologického systému.

Fytostabilizácia

Fytostabilizácia sa zvyčajne aplikuje na pôdy, ktoré sú veľmi silne znečistené kovmi, a teda ich fytoextrakcia by trvala veľmi dlho (aj niekoľko desiatok tisíc rokov). Ide napríklad o haldy, odkaliská a podobne. V takýchto prípadoch je najvýhodnejšia aplikácia rýchlo rastúcich rastlín odolných proti suchu, ktoré sú schopné rásť v pôdach s vysokou koncentráciou kovov s nízkym obsahom živín a akumulovať kovy v koreňoch alebo ich vyzrážať v koreňovej zóne.

Rastliny môžu stabilizovať kontaminanty vo svojich orgánoch pomocou (Schnoor, 1997):

- redoxných premien (napr. redukcia Cr^{VI} na Cr^{III}),
- prevodu kontaminantov do nerozpustnej podoby (napr. olovo viazané s fosforečnanmi),
- zabudovania do rastlinných štruktúr.

Cieľom tejto metódy je znemožnenie alebo aspoň výrazné obmedzenie prenosu kontaminantov do okolia. Táto metóda sa môže aplikovať aj ako záverečný krok sanácie kontaminovaných území, kde predtým už boli aplikované iné technológie.

Fytodegradácia

Fytostimulácia alebo biosanácia uľahčená rastlinami, niekedy označovaná aj ako fytodegradácia, sa používa na premenu znečisťujúcich látok na netoxické priamo v pôde. Ide o spoluprácu rastliny a mikroorganizmov alebo húb pri degradácii. Rastlina uvoľňuje do svojej koreňovej zóny rozličné látky, napríklad enzýmy, ktoré uľahčujú degradáciu organických látok mikroorganizmami a hubami žijúcimi v blízkosti koreňov. Využíva sa prevažne na čistenie pôdy znečistenej organickými látkami, ktoré sú potom rastliny schopné metabolizovať. Podmienkou je, aby produktom metabolických aktivít bola látka, ktorá je netoxická nielen pre rastliny, ale aj pre ostatné organizmy. V prípade, že daná organická látka sa akumuluje a metabolizuje v rastline, ide o fytotransformáciu (Fitz a Wenzel, 2002; Glick, 2003).

Rastliny vylučujú do okolitej rizosféry mnoho látok. Zistilo sa, že až 20 % vyprodukovaných uhľovodíkov je vylúčených koreňmi. Sú to napríklad sacharidy, aminokyseliny a iné organické zlúčeniny. Tieto látky môžu slúžiť ako zdroj energie pre mikroorganizmy žijúce v rizosfére, a tak umožňovať rast ich populácií. Na druhej strane, aj mikroorganizmy môžu poskytovať rastline látky, ktoré rastliny nie sú schopné vyprodukovať samy. Rizosféra je teda vďaka vzájomnému vzťahu rastlín a mikroorganizmov metabolicky veľmi aktívna oblasť, v ktorej môže prebiehať mnoho dejov dôležitých pri dekontaminácii (Špirochová et al., 2001).

Táto metóda bola použitá ako sanačná technológia pri kontaminácii prostredia týmito typmi látok: TPH (ropné látky), PAH (polyaromatické uhľovodíky), chlórované pesticídy, iné chlórované látky – PCB, TCE, výbušniny a ďalšie nitrozlúčeniny, organofosfátové pesticídy a detergenty.

Náklady na fytodegradáciu v porovnaní s konvenčným systémom sanačného čerpania a následného čistenia ex situ (napr. s využitím reverznej osmózy) sú viac ako 2,5-krát nižšie.

Hydraulická kontrola

V procese hydraulickej kontroly sa využívajú rastliny s hlbokými koreňmi, ktoré môžu nasávať vodu a vyparovať ju do atmosféry prostredníctvom rastlinnej transpirácie. Rastliny slúžia aj ako hydraulická bariéra (vertikálna alebo horizontálna). Pôda je potom suchšia, čo zabraňuje migrácii kontaminantov do podzemnej vody. Hydraulická kontrola sa najčastejšie využíva pri anorganických kontaminantoch a chlórovaných rozpúšťadlách (najpoužívanejšie rastliny sú vrba a topol).

Výhody a limitácie

Výhody fytosanácie je možné zhrnúť takto (Raskin et al., 1994; Schwitzguébel, 2004):

- minimálne narušenie životného prostredia počas aplikácie,
- možnosť aplikácie na široké spektrum znečisťujúcich látok vrátane kovov a rádionuklidov,

- menšia produkcia sekundárneho odpadu ako pri tradičných metódach,
- možnosť degradovať organické látky až na CO₂ a H₂O, teda možnosť ich úplného odstránenia zo životného prostredia,
- cenovo výhodná technológia pre veľké plochy pôdy alebo veľký objem vody s nízkou koncentráciou znečisťujúcich látok,
- použiteľnosť vrchnej časti pôdy po sanácii a možnosť jej úpravy aj na poľnohospodárske použitie,
- ponechanie pôdy po odstránení znečisťujúcich látok na mieste, teda nie je nutné ju skládkovať a nevzniká nový druh odpadu,
- ovplyvnenie režimu prúdenia znečistených podzemných vôd rastlinami umožňuje predísť úniku znečisťujúcich látok do okolitého prostredia,
- pestovanie, zber a následné naloženie s rastlinnou biomasou je relatívne finančne nenáročné, takže fytosanácia môže byť technológiou s nízkymi nákladmi a zároveň technológiou umožňujúcou dekontaminovať rozsiahle plochy nie príliš znečistených zemín.

Nevýhody a limitácie fytosanácie (Raskin et al., 1994; Schwitzguébel, 2004):

- dlhý čas potrebný na priebeh procesu,
- obmedzená účinnosť na hornú časť pôdy približne 1 m od povrchu a podzemnú vodu s hladinou podzemnej vody v blízkosti povrchu,
- klimatické a hydrologické podmienky môžu obmedzovať rastovú rýchlosť použitých rastlín,
- potreba úpravy povrchu miesta na fytosanáciu (aby sa zabránilo zaplaveniu alebo erózii),
- znečisťujúce látky nahromadené v rastline môžu vstúpiť do potravinového reťazca (ak rastliny slúžia ako potrava živočíchov), resp. listy s akumulovanými látkami môžu odpadávať a látka sa môže uvoľňovať do prostredia,
- obtiažná kontrolovateľnosť prebiehajúcich procesov.

Nevyhnutné monitorovanie lokality je pri použití fytosanácie časovo, a teda aj finančne oveľa náročnejšie ako pri bežných sanačných metódach. Čas býva často rozhodujúcim faktorom z hľadiska vhodnosti, resp. nevhodnosti tejto technológie na dekontamináciu danej lokality (Marks et al., 1994).

Trvanie čistenia a účinnosť

Jednou zo zásadných nevýhod fytosanácie je dlhý čas potrebný na priebeh procesov. Aby bola fytosanácia účinná, je dôležitá dobrá biologická prístupnosť kontaminantov, ktorá je daná fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami kontaminantu (rozpusťnosť, druh a iné), typom a vlastnosťami pôdy a tiež rozlohou kontaminovaného miesta. Závisí aj od veľkosti a hĺbky koreňového systému rastliny (fytosanácia je účinná maximálne do hĺbky 5 m) (Marks et al., 1994).

Väčšina nákladov spojených s fytosanáciou je bežná aj pri iných sanačných technológiách. Najväčšiu časť nákladov pri využití fytosanácie tvoria náklady na (Marks et al., 1994):

- charakterizáciu lokality,
- sanačné štúdie,
- celkový návrh (ceny závisia od druhu kontaminantu, typu pôdy, rôznorodosti a množstva potrebnej vegetácie a iných faktorov),
- vybudovanie systému (zahŕňajú priame náklady na prípravu lokality, rastlinný materiál, zavlažovanie a monitorovacie zariadenia, resp. nepriame náklady spojené s povolením, návrhom a inicializáciou),
- postup a údržbu, resp. monitoring (zahŕňajú cenu laboratória, materiálov, chemikálií, technického vybavenia, laboratórnych analýz, likvidácie a monitorovania).

Náklady na fytosanáciu ovplyvňuje celý rad faktorov, ale všeobecne je možné povedať, že v porovnaní s fyzikálno-chemickými sanačnými metódami je táto metóda pomerne lacná.

4.2.1.2.3. BIOAERÁCIA (BIOSPARGING)

Princíp

Bioaerácia je metóda, ktorá podporuje prítomnosť a činnosť mikroorganizmov priamo v nasýtenom horninovom prostredí pri biodegradácii organických kontaminantov v podzemnej vode. Baktérie, bežne prítomné v horninovom prostredí, sú schopné degradovať uhľovodíky tak, že používajú kyslík na metabolizovanie organického materiálu, pričom vzniká oxid uhličitý a voda (US EPA, 1994b). Metóda je založená na dodávaní oxidačného činidla (napr. kyslíka), prípadne aj nutričov (ak je potrebné) do pásma nasýtenia, obvyčajne prostredníctvom vrtnej iniektáže.

Použiteľnosť

Metóda je vhodná na urýchlenie procesu dekontaminácie priepustnejšieho prostredia s vysokou koncentráciou kontaminantov, najmä ropného pôvodu. Možno ju aplikovať na redukovanie ložiska znečistenia alebo na znečistenie šíriace sa vo forme kontaminačného mraku (Johnson et al., 2001b).

Bioaerácia má väčšie využitie v prípade stredne ťažkých frakcií ropných látok (napr. nafta) ako pri ich ľahších frakciách (napr. benzín) (Anonym, 2004). Bioaeráciu je možné aplikovať aj na kontaminanty, ktoré sa nachádzajú vo forme voľnej fázy (LNAPL, DNAPL). V niektorých prípadoch sa bioaerácia používa aj na čistenie prchavých kontaminantov a ťažších produktov (napr. mazacie oleje), ale trvá dlhšie, kým nastane potrebná redukcia znečistenia, lebo tieto produkty sú viacej biorezistentné (Kao et al., 2008).

Bioaeráciu je vhodné aplikovať v takých prípadoch, keď je potenciál pre prirodzenú biosanáciu limitovaný lokálnymi podmienkami kontaminovaného prostredia, napr. nedostatkom kyslíka, živín alebo elektrónových akceptorov.

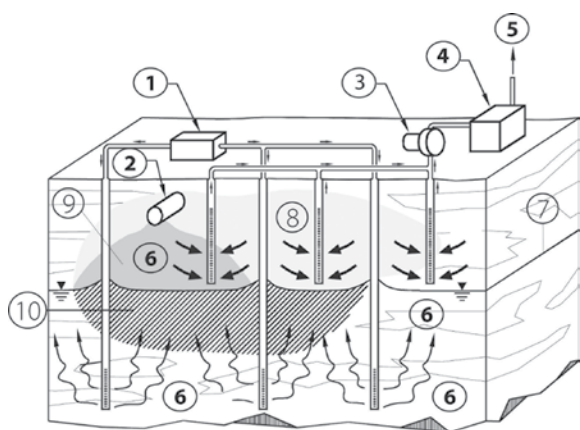
Aplikovanie bioaerácie má oproti aerácii väčšiu účinnosť pri odstraňovaní väčšieho rozsahu znečistenia ropnými uhľovodíkmi.

Ak sú v rámci kontaminovanej oblasti prítomné aj prchavé chemické látky, je vhodné bioaeráciu kombinovať napr. s metódami extrakcie pár alebo bioventingom.

Funkčnosť a účinnosť metódy je potrebné pred jej finálnou aplikáciou laboratórne vyhodnotiť a overiť na menšom území.

Základná charakteristika

Metóda je založená na dodávaní oxidačného činidla (napr. kyslíka), prípadne aj nutrientov (ak je potrebné) do pásma nasýtenia, obvyčajne prostredníctvom vrtnej injektáže. Podporné látky sa vtláčajú pod zónu kontaminácie pri nižšom tlaku v stanovených intervaloch tak, aby bolo možné zabezpečiť ich plynulé dopĺňanie do kontaminovanej oblasti. Vzduch dodaný injektážou obsahujúci kyslík sa rozpúšťa v podzemnej vode a je konečným akceptorom elektrónov na chemickú a biologickú oxidáciu organických znečisťujúcich látok. Iné plyny – propán, bután alebo metán – zatláčané do podzemnej vody slúžia ako kosubstrát napríklad pri biodegradácii chlórovaných etylénov alebo metylterciárneho butyléru MTBE (US Department of Defence, 2003). Vodík využívajú niektoré baktérie schopné dehalogenovať perchlóretylén (PCE) ako donor elektrónov. Jeho zavádzaním do podzemnej vody sa urýchľuje dehalogenácia, pretože nie je potrebné zachovať také podmienky v horninovom prostredí, ktoré by zabezpečili pomalú tvorbu vodíka baktériami (Newell et al., 1997a; SERDP, 2000). Na obr. 4.2.6 je schéma zapojenia systému bioaerácie spolu s extrakciou výparov.



Obr. 4.2.6. Schéma zapojenia systému bioaerácie spolu s extrakciou vzduchu (US EPA, 1994b).

Vysvetlivky: 1 – kompresor; 2 – podzemný zásobník; 3 – dúchadlo; 4 – čistenie vzduchu; 5 – uvoľňovanie vyčisteného vzduchu do atmosféry; 6 – cirkulácia (pohyb) vzduchu a jeho extrakcia; 7 – hladina podzemnej vody; 8 – znečisťujúce látky v plynnom stave; 9 – adsorbované znečisťujúce látky; 10 – rozpustené znečisťujúce látky.

Technológia bioaerácie vychádza z aerácie, pričom bioaerácia sa viac zameriava na procesy biodegradácie ako na procesy volati-lizácie (prchavosti) príslušného kontaminantu. Pri tejto metóde sa preto obvyčajne do prostredia dodáva vzduch s nižšou intenzitou než pri aerácii (US EPA, 1994b). Pri aplikácii systému bioaerácie sa predpokladá, že v nasýtenej zóne v okolí aeračného vrtu sa vytvorí zásoba vzduchu v póroch, ktorá postačuje na to, aby niekoľko hodín udržala aktívne biodegradatívne procesy (Johnson et al. 2001).

Výhody a limitácie

Výhody aplikovania systému bioaerácie je možné zhrnúť takto (US EPA, 1994b; US Department of Defence, 2003):

- v prípade vhodných podmienok (priepustné a homogénne prostredie, ľahšie frakcie ropných uhľovodíkov) nároky na inštalovanie technológie a jej prevádzku v porovnaní s intenzitou odstraňovania znečistenia sú relatívne nízke,
- prísun vzduchu v malom množstve a s malou rýchlosťou minimalizuje potrebu na zachytávanie a odstraňovanie výparov z horninového prostredia,
- pomalé dodávanie vzduchu do kontaminovanej oblasti znižuje potenciál migrácie kontaminantov mimo čistenej zóny,
- v priaznivých podmienkach sa kontaminanty biodegradatívnymi procesmi redukujú priamo na mieste (nie je potrebné odčerpávať kontaminovanú vodu, resp. s ňou akýmkoľvek spôsobom ďalej nakladať),
- zvyšuje účinnosť aerácie pri odstraňovaní väčšieho rozsahu znečistenia ropnými uhľovodíkmi.

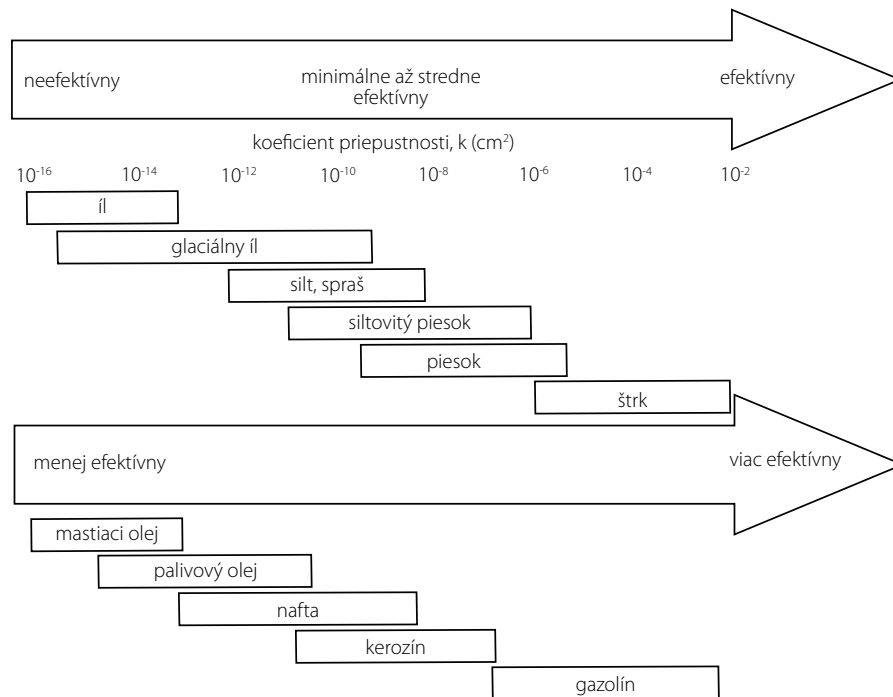
Hlavné **nevýhody a limitácie** metódy (US EPA, 1994b; US Department of Defence, 2003):

- malá priepustnosť hornín alebo nehomogenita horninového prostredia limitujú prísun vzduchu a živín dodávaných do sanovanej oblasti a tým sa úmerne znižuje efektívnosť prebiehajúcich biodegradatívnych procesov;
- prítomnosť veľmi vysokej koncentrácie ropných látok alebo ťažkých kovov na lokalite môže byť toxická alebo inhibovať rast a reprodukciu baktérií podieľajúcich sa na biodegradatívnych procesoch. Naopak, veľmi nízka koncentrácia organického substrátu spôsobuje pokles mikrobiologickej aktivity. Pri prekročení koncentrácie ropných uhľovodíkov v pôde na hodnoty vyššie ako $50\,000\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ alebo ťažkých kovov v pôde na hodnoty vyššie ako $2\,500\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ sa takéto podmienky pre aeróbne baktérie vo všeobecnosti považujú za inhibičné a/alebo toxické;
- v blízkosti pivníc, kanálov a ostatných podzemných uzavretých priestorov sa vytvára potenciál na akumuláciu nebezpečných látok. Výnimku môžu tvoriť prípady, keď sa na lokalite inštaluje systém na kontrolu migrácie plynov;
- zabezpečenie zníženia koncentrácie ropných uhľovodíkov viac ako o 95 % je obvyčajne veľmi obťažné. Pri podstatnom znížení organických látok v prostredí (tzv. prahová, limitná alebo hraničná koncentrácia) nemajú baktérie dostatok uhlíka a ich biologická aktivita je nízka. Prahovú koncentráciu je možné zistiť laboratórnymi testami a jej hodnoty by mali byť nižšie ako cieľová koncentrácia redukcie organických látok. Prahové hodnoty sú pre jednotlivé baktérie a látky rôzne. Zníženie koncentrácie ropných uhľovodíkov na hodnoty nižšie ako $0,1\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ vo všeobecnosti nie je možné dosiahnuť iba samotným biologickým odstraňovaním;
- niektoré interakcie chemických, fyzikálnych a biologických procesov nie sú celkom známe. Táto skutočnosť vyžaduje pred samotnou aplikáciou systému bioaerácie realizovať laboratórne pokusy a pilotné testy na lokalite, aby bolo možné čo najlepšie reflektovať podmienky na lokalite. Je potrebné zabezpečiť aj optimálne fungovanie systému bioaerácie počas jeho prevádzky. Tieto okolnosti zvyšujú nároky na odbornosť a cenu.

Trvanie čistenia a účinnosť

Pri optimálnych podmienkach táto metóda umožňuje dosiahnuť relatívne krátky čas odstraňovania znečistenia (od 6 do 24 mesiacov). Efektivita systému bioaerácie (obr. 4.2.7) závisí najmä od dvoch faktorov, ktorými sú (US EPA, 1994b):

- priepustnosť horninového prostredia – podmieňuje intenzitu, pri ktorej kyslík, resp. iné podporné látky sa môžu dodávať k mikroorganizmom degradujúcim uhľovodíky,
- biodegradabilita ropných látok – ovplyvňuje intenzitu a úroveň degradácie kontaminantu mikroorganizmami.



Obr. 4.2.7. Účinnosť systému bioaerácie v závislosti od priepustnosti horninového prostredia a zloženia znečisťujúcich látok (US EPA, 1994b).

Pozn.: Účinnosť systému bioaerácie sa preukázala pri všetkých uvedených ropných produktoch.

Ďalšie faktory ovplyvňujúce efektivitu systému bioaerácie sú (US EPA, 1994b) spojené s charakteristikou lokálnych podmienok (koeficient priepustnosti, štruktúra zeminy a stratifikácia, teplota, pH, hustota mikrobiálnej populácie, koncentrácia živín a rozpusteného železa) a s charakterom kontaminantov (chemická štruktúra, koncentrácia a toxicita, tlak pár, zastúpenie látok v ropných produktoch a bod varu, Henryho konštanty).

Samotný návrh a nastavenie optimálne fungujúcej bioaerácie bude závisieť od veľkosti a polohy znečistenia, od hydraulických vlastností zvodnenca, jeho priestorovej heterogenity či rozdielnosti priepustnosti v horizontálnom a vertikálnom smere. V praxi existujú rôzne spôsoby inštalácie systému bioaerácie a materiály (plyny, živiny, elektrónové akceptory), ktorými je možné vytvárať vhodnejšie podmienky na biodegradáciu konkrétnych kontaminantov (Johnson et al., 2001b; Newell et al., 1997a).

Pri systéme bioaerácie sa môžu použiť vertikálne alebo horizontálne vrty. Orientácia vrtovej maly vychádzať z potrieb a podmienok na lokalite, aby sa vybralo najefektívnejšie riešenie sanácie (US EPA, 1994b).

Príklady z realizovaných prác v USA s cenovými kalkuláciami sú podrobne rozpracované napr. v práci *US Department of Defence* (2003). Orientačné percentuálne vyjadrenie použitých finančných prostriedkov na jednotlivé položky pri systéme bioaerácie je zobrazené v tab. 4.2.4.

Tab. 4.2.4. Orientačné percentuálne vyjadrenie použitých finančných prostriedkov na realizáciu systému bioaerácie.

Položka	Podiel v %
prieskum, laboratórne skúšky, pilotné testy	30
inštalácia technológie	20
prevádzka	15
monitoring	15
koordinácia prác a administrácia	10
demobilizácia technológie	10

Výsledná suma bude závisieť od konkrétnych podmienok na lokalite – rozsahu znečistenia, charakteru kontaminantov, geologických a hydrogeologických pomerov, kombinácie s inými technológiami, charakteru katalyzovania procesov a pod.

V prípade vhodných podmienok (priepustné a homogénne prostredie, ľahšie frakcie ropných uhľovodíkov) sú nároky na inštalovanie technológie a jej prevádzku v porovnaní s intenzitou odstraňovania znečistenia relatívne nízke.

4.2.1.2.4. BIOSLURPING

Princíp

Bioslurping je dynamická moderná technológia, pri ktorej sa uplatňuje vákuová extrakcia (kvapalín aj plynov) a bioventing tak, aby sa mohla súčasne odstraňovať voľná fáza a sanovať aj pásmo prevzdušnenia [termín *bioslurping* prvýkrát použil Miller (1996a)]. Na rozdiel od ostatných sanačných technológií odstraňujúcich voľnú fázu, bioslurping čistí dve separátne geologické médiá súčasne. Systém bioslurping odstraňuje voľnú fázu a výpary znečisťujúcej látky zachytené v pôde (pôdny vzduch) v jednom procesnom prúde (cyklicky). Podzemná voda sa oddelí od voľnej fázy, dočistí (ak je to potrebné) a vypustí sa. Voľná fáza sa môže recyklovať. Extrakcia plynov (výparov) zabezpečuje aeráciu pásma prevzdušnenia a zvyšuje tak obsah kyslíka, a teda aj rozsah aeróbnej biodegradácie, pričom mikroorganizmy metabolizujúce uhľovodíky produkujú neškodnú vodu a CO_2 (US AFCEE, 1997). Výpary sa dočisťujú (ak je to potrebné) a vypúšťajú.

Použitelnosť

Technológia sa používa na čistenie kontaminovanej zeminy v pásme prevzdušnenia a odstraňovanie voľnej fázy znečisťujúcej látky z povrchu hladiny podzemnej vody. Metóda našla uplatnenie pri sanáciách kontaminácií spôsobených nerozpustnými organickými látkami, ktoré sú ľahšie ako voda: benzín, motorová nafta, letecké palivo a iné ropné uhľovodíky (napr. Gidarakos a Aivalioti, 2007). Technológia bola využitá aj na lokalitách s hĺbkou hladiny podzemnej vody väčšou ako 10 m.

Využitie bioslurpingu je typické v týchto prípadoch (Miller, 1996a):

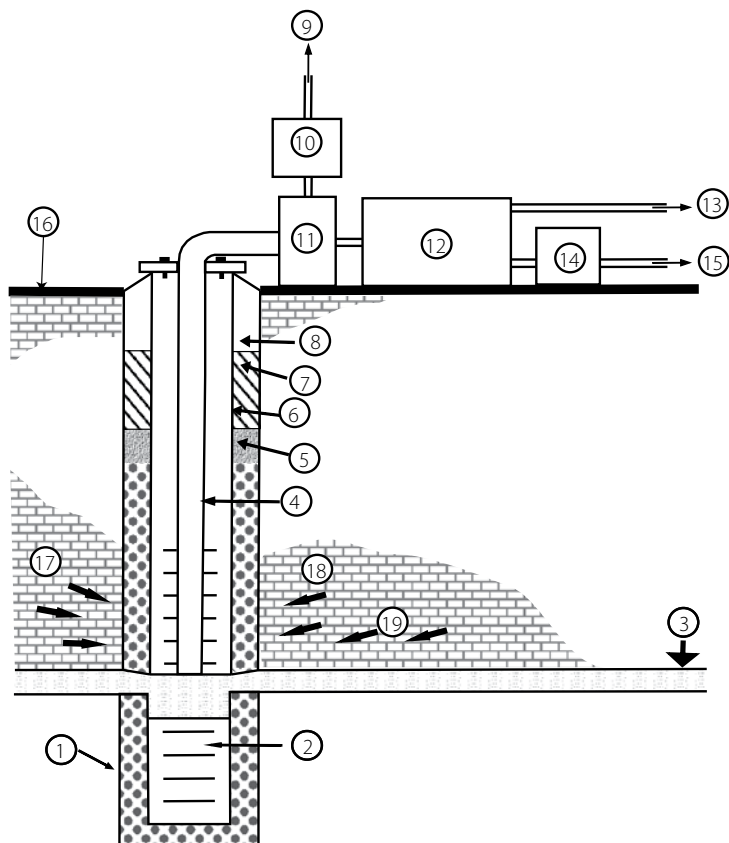
- pri odstraňovaní voľnej fázy z hladiny podzemnej vody v jemne alebo stredne zrnitých sedimentoch,
- pri potrebe intenzívnejšieho odstraňovania uhľovodíkov z formácií, kde ich zadržáva negatívny tlak v póroch (uhľovodíky sú síce prítomné vo formácii, ale nie sú schopné voľne sa pohybovať smerom k vrtu),
- pri biodegradácii uhľovodíkov v pásme prevzdušnenia a kapilárnej zóne nad vrstvou voľnej organickej fázy,
- v prvých fázach sanačných projektov, v konečnej fáze doplnený o ďalšie technológie.

Základná charakteristika

V najjednoduchšej forme **systém bioslurping pozostáva** z jedného alebo viac vrtov, odsávacej rúrky umiestnenej blízko hydrostatickej hladiny podzemnej vody, vákuovej pumpy schopnej extrahovať plyny a kvapaliny, systému separácie a čistenia a systému akumulácie a merania pre uhľovodíky, vodu a plyny. Kvôli optimalizácii systému sa zhotovujú rôzne projektové varianty: tesnenie medzi rúrkou a vrtom môže byť vo vrte vyššie alebo nižšie, aby sa znížilo riziko prepúšťania (US AFCEE, 1997).

Hlavnou úlohou bioslurpingu je aktivovať in situ biodegradáciu uhľovodíkov (NFESC, 2003). To je viac efektívne pri látkach so stredným až nízkym bodom varu, pretože ľahšie frakcie sa odstránia z pôdy vďaka evaporácii. Odsávanie vzduchu z pôdy vytvára podtlak, ktorý indukuje prúdenie vzduchu smerom ku kontaminovaným zónam (Place et al., 2003). Transport kyslíka touto metódou je efektívny a rýchly dokonca aj vtedy, ak pôdy majú nízku priepustnosť alebo veľká časť kapilár je vyplnená vodou. Pokiaľ je to potrebné, hĺbka odsávacej rúrky sa dá nastavovať ručne.

Druhou úlohou bioslurpingu je odstránenie uhľovodíkov z hladiny podzemnej vody. Výsledkom vytvoreného vákuua je to, že sanácia nie je limitovaná iba na uhľovodíky, ktoré sa pohybujú voľne k vrtu. Vďaka vákuuu bude migrovať smerom k vrtu aj významná časť kapilárne viazaných uhľovodíkov. Zatiaľ čo vytvorenie podtlaku by zdvihlo hladinu podzemnej vody, ako je to v prípade projektov zameraných



Obr. 4.2.8. Schéma usporiadania systému bioslurpingu (US AFCEE, 1997 – upravené).

Vysvetlivky: 1 – obsyp; 2 – perforácia; 3 – hladina voľnej fázy uhľovodíkov; 4 – odsávacie potrubie; 5 – bentonitové tesnenie; 6 – paženie; 7 – zapažnicová cementácia; 8 – tesniaca hlava (uzáver vrtu); 9 – výstup vzduchu; 10 – čistička vzduchu; 11 – vákuové zariadenie (pumpa); 12 – oddelovacia nádrž (uhľovodíky/voda); 13 – výstup uhľovodíkov; 14 – čistička vody; 15 – výstup vody; 16 – povrch terénu; 17 – aeróbna biodegradácia; 18 – bioventing; 19 – pohyb uhľovodíkov smerom k vrtu.

na pôdnu vákuovú extrakciu, pri použití bioslurpingu sa tomu zamedzuje tým, že nadbytočné kvapaliny sa odčerpávajú. Výsledkom je ustálená hladina podzemnej vody zabezpečujúca nerušený pohyb uhľovodíkov horizontálne v zóne ich vysokej saturácie. Schéma usporiadania bioslurpingového systému je uvedená na obr. 4.2.8.

Pred spracovaním sanačného projektu systému bioslurping sa odporúča realizácia **pilotného testu**. Jeho výsledkom by malo byť predovšetkým zistenie ekonomickej výhodnosti aplikovania metódy v záujmovej lokalite. Pokiaľ sa vlastnosti prostredia alebo charakter kontaminácie priestorovo významne menia, je potrebné realizovať testy vo viacerých vrtoch tak, aby sa získali objektívne výsledky na posúdenie vhodnosti metódy (NFESC, 1996). Výsledky pilotného testu sú základom spracovania sanačného projektu, rozmiestnenia hydrogeologických objektov a odhadu dĺžky sanácie. Pred navrhnutím systému je potrebné preveriť alebo realizovať najmä (Miller, 1996a):

- analýzu LNAPL na BTEX a distribúciu bodu varu uhľovodíkov,
- štruktúru, pórovitosť, vlhkosť, obsah BTEX a TPH v pôde,
- test priepustnosti prostredia pre plyny, aby sa určil polomer vplyvu extrakčného vrtu,
- respiračný test in situ na určenie biodegradačných pomerov.

V rámci **monitorovania** systému je dôležité sledovať (Miller, 1996a):

- objem a zloženie odstraňovaných kvapalín a plynov,
- zloženie kvapalín a plynov zostávajúcich v pôde v rôznej hĺbke,
- úroveň podtlaku vo vrtoch a pôde v blízkosti vrtov,
- hladinu podzemnej vody v sanovanej oblasti a v jej okolí.

Ďalšími faktormi, ktoré je vhodné sledovať, sú aj prípadný nedostatok živín, dodržiavanie koncentračných limitov vypúšťaných vôd a plynov z čistiacich systémov a zanášanie vrtov, odlučovačov a filtrov v celom systéme.

Výhody a limitácie

Výhody bioslurpingu je možné zhrnúť do týchto bodov (napr. Marks et al., 1994; Miller, 1996a):

- zníženie pomeru čerpanej podzemnej vody k odstránenému množstvu kontaminantu v porovnaní s ostatnými sanačnými metódami môže viesť k zníženiu nákladov na projekt vzhľadom na minimalizáciu nákladov na akumuláciu, čistenie a vypúšťanie;
- aj znížením množstva odsávaného pôdneho vzduchu je možné dosiahnuť zníženie nákladov tým, že koncentrácia výparov sa udrží pod predpísanými limitmi a je možné ich priame vypúšťanie bez čistenia;
- pretože koncentrácia kontaminantu je vyššia väčšinou v plynnej fáze ako vo vodnej fáze, je možné, že podzemné vody čerpané v priebehu *bioslurpingu* splňajú predpísané limity na priame vypúšťanie do kanalizačného systému;
- fluktuácia hladiny podzemnej vody a vertikálny prienik kontaminantu do hĺbky sa minimalizuje, pretože voľná fáza sa pohybuje horizontálne smerom k vrtom systému *bioslurping*;
- odstránenie zvyškových uhľovodíkov vo vadóznej zóne (zachytených v malých póroch) sa urýchľuje vákuom vznikajúcim v priebehu *bioslurpingu*;
- systém *bioslurpingu* môže byť projektovaný tak, aby obmedzoval migráciu kontaminačného mraku pomocou hydraulikkej kontroly,
- bioslurpingové vrty je možné v prípade potreby modifikovať na odstraňovanie kontaminácie pod hladinou podzemnej vody (odvodňovanie);
- bioslurpingový systém sa môže ľahko zmeniť na štandardný bioventing nasledujúci po odstránení voľnej organickej fázy a sanácii podzemnej vody;
- veľa komponentov bioslurpingového systému je umiestnených pod zemou, preto v priebehu sanácie je možný lepší prístup na lokalitu;
- zvýšené množstvo odstránenej voľnej fázy, najmä v stredno- a jemnozrnných, ale aj hrubozrnných sedimentoch.

Nevýhody a limitácie bioslurpingu sa dajú zhrnúť takto (Miller, 1996a):

- vysoká rýchlosť čerpania je príčinou tvorby emulzií (zo znečisťujúcich látok a podzemnej vody), a to obzvlášť vtedy, keď súčasťou čerpaných kvapalín je nafta. Riešením tohto problému je zaradenie separácie alebo deemulzifikačnej jednotky pred samotné čerpanie;
- v priebehu sanácie môže nastať kolmatácia perforovanej časti výstroja vrtu (v silne aerovanom prostredí sa zvyšuje počet baktérií);
- bioslurping nie je vhodný na dočisťovanie zvyškovej kontaminácie v pásme nasýtenia;
- na niektorých lokalitách môže dochádzať k odsávaniu väčšieho množstva podzemnej vody, čo zvyšuje náklady na oddeľovanie fáz;
- vo vysoko priepustných lokalitách môžu nastať problémy s vytvorením potrebného podtlaku (vákuu);
- v počiatočných fázach je hlavným mechanizmom znižujúcim množstvo kontaminantu iba odstraňovanie voľnej organickej fázy, pretože biodegradácia uhľovodíkov je oneskorená v dôsledku nízkej koncentrácie vody v zóne s najväčšou saturáciou uhľovodíkmi. Je možné, že po odstránení mobilných uhľovodíkov bude potrebné použiť iné sanačné mechanizmy;
- pri bioslurpingu sa vytvárajú emisie a odpadová voda, ktoré vo väčšine prípadov je nutné čistiť v prídavnom systéme.

Trvanie čistenia a účinnosť

Podľa dosiahnutých výsledkov v praxi je možné trvanie sanácie odhadnúť v rozmedzí 6 až 24 mesiacov. Trvanie sanácie závisí od počiatočnej a konečnej koncentrácie znečisťujúcej látky, typu znečisťujúcej látky, vlastností horninového prostredia, stanovených sanačných limitov a niektorých ďalších parametrov. Na základe ekonomického hodnotenia by prevádzka bioslurpingu nemala presiahnuť 24 mesiacov, pretože po tomto čase sa stáva ekonomicky nevýhodnou metódou (NFESC, 1996; NFESC, 1998; NFESC, 2003).

Trvanie vákuovej extrakcie závisí od množstva čerpanej kvapaliny vo vrte. Hneď ako sa odstráni voľná fáza, systém bioslurpingu sa jednoducho premení na klasický systém bioventingu a dokončí sa sanácia vadóznej zóny. Tento systém teda bez následnej modifikácie technológie neumožňuje dočistenie pásma nasýtenia po odstránení voľnej fázy produktu z hladiny podzemnej vody (NFESC, 1996; NFESC, 1998).

Hoci je možné *bioslurping* zaradiť k nízkorozpočtovým technológiám, úspešnosť v praxi závisí od predchádzajúceho prieskumu špecifik lokalitu, vhodne zvoleného projektu a jeho správnej realizácie. Tým sa predíde ťažkostiam spojeným so špecifikami lokality, akými sú

napríklad výskyt formácií s nízkou, resp. duálnou pórovitosťou, nehomogenita pôdneho a horninového prostredia či limitovaný prístup k povrchu, ako aj technickým problémom pozostávajúcim zo separácie kvapaliny a čistenia plynov, emulzií a odpadovej vody.

4.2.1.2.5. BIOLOGICKÉ SYSTÉMY SANÁCIE ANORGANICKÝCH ZNEČIŠŤUJÚCICH LÁTOK

Princíp

Hlavné procesy, ktoré sa využívajú pri biosanácii anorganických znečisťujúcich látok (kovy, rádionuklidy, nitráty, kyanidy), sú imobilizácia, mobilizácia alebo transformácia. Prebiehajú pomocou bioakumulácie, biosorpcie, oxidácie, redukcie, metylácie, demetylácie, komplexácie, vyzrážania a fyto-sanácie (Hinchee et al., 1995).

Použitelnosť

Mikroorganizmy dokážu aktívne akumulovať široké spektrum kovov z vonkajšieho prostredia, napr. Pb, Ag, Pt, Pd, Au, Hg, Ga, Cd, Cu a Ni. Príklady bioakumulácie niektorých ťažkých kovov sú uvedené v tab. 4.2.5.

Tab. 4.2.5. Príklady bioakumulácie niektorých ťažkých kovov (podľa Gadda in Fry et al., 1992).

Mikroorganizmus	Prvok	mg . kg ⁻¹ sušiny
Zoogloea sp.	Co	25
	Ni	13
Citrobacter sp.	Cd	170
	U	900
Bacillus sp.	Cu	15
	Zn	14
<i>Chlorella vulgaris</i>	Au	10
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Pb	10
	Ag	5,4
	Hg	5,8
<i>Aspergillus niger</i>	Th	19

Biosorpčné metódy sa najčastejšie využívajú na čistenie kontaminovaných vôd s nízkou koncentráciou kovu. Biosorpcia kovov vybranými mikroorganizmami je zhrnutá v tab. 4.2.6.

Tab. 4.2.6. Biosorpcia kovov vybranými mikroorganizmami – huby, kvasinky a baktérie (podľa Singha a Stapletona, 2003 in Horáková, 2006).

Organizmus	Sorbovaný kov	Biosorpcia (mg . g ⁻¹)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Ag, Cd, Cr, Cu	54; 30; 31; 16
	Hg, Mn, Pb, Zn	54; 12; 91; 20
	Au, Ni, U, Th	164; 18; 220; 160
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Ag, Co, Cu, U	4,7; 4,7; 17 – 40; 24
	Zn, Th	14 – 40; 70
<i>Aspergillus niger</i>	Au, Cu, U	176; 1,7; 12
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Cd, Cr, Cu, Pb	56; 0,33; 9; 122
	Zn, Hg, U	6,5; 20; 25
<i>Candida tropicalis</i>	Cd, Cr, Cu, Ni, Zn	60; 4,6; 80; 20; 30
<i>Bacillus subtilis</i>	Au, Fe, Mn, Ni, Cd, Cu, Pb, Zn	79; 201; 44; 6 101; 152; 601; 137
<i>Citrobacter</i> sp.	Pb, U	4 000; 8 000
<i>Bacillus licheniformis</i>	Au, Cu, Fe, Mn, Ni	59; 32; 45; 38; 29
<i>Aspergillus niger</i>	Au, Cu, U	176; 1,7; 12
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Cd, Cr, Cu, Pb	56; 0,33; 9; 122
	Zn, Hg, U	6,5; 20; 25
<i>Candida tropicalis</i>	Cd, Cr, Cu, Ni, Zn	60; 4,6; 80; 20; 30
<i>Bacillus subtilis</i>	Au, Fe, Mn, Ni	79; 201; 44; 6
	Cd, Cu, Pb, Zn	101; 152; 601; 137
<i>Citrobacter</i> sp.	Pb, U	4 000; 8 000
<i>Bacillus licheniformis</i>	Au, Cu, Fe, Mn, Ni	59; 32; 45; 38; 29

Biologické systémy sanácie anorganických znečisťujúcich látok zamerané na ich transformáciu boli aplikované pre celý rad kontaminantov. Mikroorganizmy rôznych taxonomických skupín napríklad redukujú divalentnú ortuť Hg^{2+} na kovovú ortuť Hg^0 , znižujú koncentráciu vysoko toxického a mobilného Cr^{6+} jeho premenou na menej toxický a menej mobilný Cr^{3+} , redukujú Se^{6+} (resp. Se^{4+}) na Se^0 , U^{6+} na U^{4+} alebo Tc^{7+} na Tc^{4+} . Arzén môže byť oxidovaný, redukovaný, metylovaný, ale aj vyvrážený ako výsledok mikrobiálnej redukcie síranov. Železo bežne podlieha mikrobiálnej oxidácii (Ibeanusi a Grab, 2004).

Základná charakteristika

Bioakumulácia a biosorpcia

Mikroorganizmy dokážu aktívne akumulovať široké spektrum kovov z vonkajšieho prostredia, napr. Pb, Ag, Pt, Pd, Au, Hg, Ga, Cd, Cu, As, Sb a Ni (Adriano et al., 1999). Tento proces sa označuje ako bioakumulácia. Ide o proces, ktorý závisí od metabolickej aktivity buniek schopných prežiť v prostredí s vysokou koncentráciou kovov alebo akumulovať vysokú koncentráciu kovu tak, aby nebola ovplyvnená ich životaschopnosť. Schopnosť prijímať a akumulovať kovy majú živé aj mŕtve bunky, produkty metabolizmu buniek, polysacharidy aj zložky bunkových stien.

Pre tzv. pasívnu fyzikálno-chemickú sorpciu rôznych kovov a ich iónových foriem na „aktívne miesta“ špecifických molekulárnych štruktúr bunkovej steny sa zvolil názov bioadsorpcia alebo zjednodušene biosorpcia. Biosorpcia kovov je veľmi rýchly proces, ktorý neovplyvňujú metabolické inhibítory. Skončí sa zvyčajne v priebehu prvých piatich minút, ktoré uplynuli od prvého kontaktu biomasy s kontaminovaným roztokom. Proces biosorpcie sa študoval pri celom rade mikroorganizmov. Najvhodnejší sorpčný materiál je biomasa húb a kvasiniek. Výborné biosorpčné vlastnosti vykazujú rody *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Streptovercillium* a *Saccharomyces*. Medzi baktériami vykazuje vysoký sorpčný potenciál *Bacillus* sp. Existujú aj štúdie biosorpcie kovov zástupcami rodov *Pseudomonas*, *Zoogloea* a *Streptomyces*. Na biosorpciu sa dajú dobre využiť aj morské fotoautotrofné mikroorganizmy, ktorých sorpčná aktivita je porovnateľná so zelenými riasami rodu *Chlorella*.

Typ a stupeň sorpcie je daný druhom organizmu a kontaminantu, ich koncentráciou vo vode a časom vzájomného pôsobenia. Dostupnosť, pohyblivosť a väzbu kovov ovplyvňujú rôzne **fyzikálno-chemické faktory**. Napríklad pri nízkych hodnotách pH prostredia sú miesta na povrchu bunky tesne viazané s iónmi H^+ a sú tak nedostupné pre iné katióny v roztoku. Vzrastajúcu hodnotu pH roztoku sprevádza rast ligandov s negatívnym nábojom. To umožňuje väzbu iných katiónov. Všeobecne platí, že proces biosorpcie kovov sa zintenzívňuje medzi hodnotami pH od 4 do 8 a je limitovaný voľbou biomasy a kovom. V niektorých prípadoch vysoké hodnoty pH vedú k precipitácii kovu a k obmedzeniu procesu biosorpcie. Teplota najčastejšie ovplyvňuje stabilitu kovu v roztoku, konfiguráciu bunkovej steny, stabilitu komplexu bunka – kov a pod.

Kontaminované vody zvyčajne neobsahujú iba kontaminujúci kov, ale aj celý rad iných iónov. Tie môžu ovplyvňovať proces biosorpcie kovu, ktorý je predmetom záujmu, a konkurovať pri obsadení väzbových miest na povrchu mikrobiálnej bunky. Celý rad experimentov preukázal, že modifikácia povrchu bunky môže výrazne ovplyvniť väzbu kovových iónov.

Pri vývoji biosorbentov sa kladie dôraz nielen na ich účinnosť, ale aj na možnosť ich regenerácie a uvoľnenia sorbovaného kovu. Pri reverzibilnej sorpcii sa často využívajú jednoduché nedeštruktívne fyzikálne a chemické faktory, ktoré umožňujú regeneráciu biomasy a uvoľňovanie kovu. Biomasa sa potom opakovane využíva v biosorpčných – desorpčných – cykloch s ohľadom na jej sorpčnú kapacitu.

Biotransformácia (metylácia, oxidácia, redukcia)

Na rozdiel od biodegradácie organických zlúčenín, kde dochádza k štiepeniu molekúl, kovy a metaloidy sa v mikrobiálnych procesoch neštiepia. Môžu však byť mikrobiologicky modifikované, imobilizované alebo detoxikované, takže aj transformáciu kovov je možné považovať za biosanačný proces. Veľká pozornosť sa venuje podmienkam metylácie, hoci v rozpore s cieľom biosanačných technológií touto cestou narastá toxicita celého radu kovov (Hg, Pb, As a Te) (Gadd, 2001). Mnohé redukované formy kovov sú silne prchavé. Dlhodobé pozorovania potvrdili, že napríklad z mikrobiálnej redukcie ortuti Hg^{2+} pochádza najväčšie množstvo Hg^0 v atmosfére. Zvláštne postavenie majú Cd, Zn, Sn a Ge, ktoré nie sú biologicky metylovateľné, lebo ich redukované medziprodukty sú značne nestabilné (Adriano et al., 1999).

Vzhľadom na mnohé riziká, ktoré vyplývajú z nežiaducich transformačných premien kovových prvkov, je pri sanácii nevyhnutný zodpovedný prístup podporený laboratórnymi a poloprevádzkovými testami.

Prehľad biotransformácie vybraných prvkov a zlúčenín je predmetom mnohých prác (napr. Park et al., 2000; Jardine et al., 2005; Anderson et al., 2003; Matějů – ed., 2006; Bender et al., 2000; Istok et al., 2004; Dokken et al., 1999 a i.).

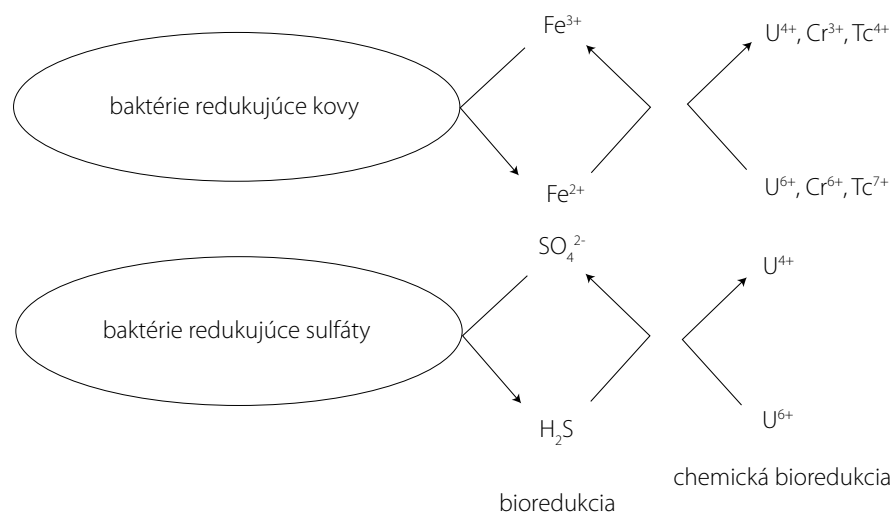
Pre životné prostredie je obzvlášť nebezpečná biotransformácia **ortuti**. Mikroorganizmy z rôznych taxonomických skupín môžu redukovať divalentnú ortuť Hg^{2+} na kovovú ortuť Hg^0 . Adaptácia týchto mikroorganizmov prebieha 6 – 24 hodín. V prostredí potom narastá počet mikroorganizmov odolných proti Hg a súčasne sa zvyšuje rýchlosť redukcie. Redukcia Hg^{2+} sa môže do značnej miery znížiť ich väzbou na pevné častice. Hlavným cieľom sanácie vody kontaminovanej **chrómom** je zníženie koncentrácie vysoko toxického a mobilného Cr^{6+} jeho premenou (redukciou) na menej toxický a menej mobilný Cr^{3+} . Redukcia chrómu vedie k precipitácii kovu a k zníženiu pravdepodobnosti jeho transportu na vzdialenejšie lokality. Medzi mikroorganizmy, ktoré redukujú Cr^{6+} , patria napríklad niektorí zástupcovia rodov *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Micrococcus*, *Vibrio* a ďalšie. Redukcia Cr^{6+} bola pozorovaná v aeróbných aj anaeróbných podmienkach. Pri optimálnych podmienkach môžu mikroorganizmy redukovať viac ako 99 % Cr^{6+} . Zástupcovia rodov *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Clostridium* a iné majú schopnosť transformovať (redukovať) šesťmocný selén na Se^0 . Tento elementárny selén je nerozpustný vo vode a môže sa z vodného prostredia veľmi dobre odstrániť. **Arzén** môže byť oxidovaný, redukovaný, metylovaný, ale aj vyvrážený ako výsledok mikrobiálnej redukcie síranov. Metylácia arzenu je nežiaduca, pretože metylovaný arzén je vysoko toxický. Oxidácia **železa** je jedna z najčastejšie pozorovaných transformácií uskutočňovaná zástupcami rodu *Thiobacillus* a *Sulfolobus*. Súčasne s mikrobiálnou transformáciou železa nastáva v prostredí bohatom na sulfidy silné okysľovanie prostredia v dôsledku produkcie kyseliny sírovej. Okysľovanie je príčinou rozpúšťania mnohých ďalších rizikových prvkov, napríklad Cd, Hg, Ni, Pb, Se, Ag a Al.

Mikrobiálna redukcia je dôležitý proces v celkovom kolobehu **uránu** v prírode a môže sa využiť v technológiách na jeho odstraňovanie z kontaminovaného prostredia. Podstatou procesu je redukcia rozpustného U^{6+} na nerozpustný U^{4+} s využitím napr. *Desulfovibrio desulfuricans* alebo zástupcov rodu *Clostridium*. V praxi sa môže bioredukcia U^{6+} na U^{4+} podporiť aj pridaním etanolu a trimetafosfátu (Park et al., 2000; Jardine et al., 2005; Anderson et al., 2003). Redukcia U^{6+} je inhibovaná prítomnosťou hydroxidov trojmocného železa (Bender et al., 2000). Podobne prebieha aj mikrobiálna redukcia rádionuklidu **technécia** Tc^{7+} na Tc^{4+} (Istok et al., 2004). Rádionuklidy sú vo všeobecnosti po redukcii vo vode prakticky nerozpustné. To bráni ich migrácii, ako aj toxickému pôsobeniu, pretože sú biologicky nedostupné (Dokken et al., 1999).

Bioredukcia síranov alebo tiosulfátov na sulfidy je podstatou tvorby **nerozpustných sulfidov kovov**. Sulfidy kovov sú vo vode nerozpustné a netoxické. Týmto spôsobom je možné z podzemnej vody vyzrážať napríklad kadmium, zinok, ale aj ďalšie kovy (Sharma et al., 2000). Vzniknutý sulfán reaguje s kovmi za vzniku nerozpustných sulfidov. Časť oxidu uhličitého prechádza na HCO_3^- , ktorý neutralizuje kyslé prostredie a bráni tak opätovnému rozpúšťaniu sulfidov ťažkých kovov.

Mikrobiálna redukcia môže byť priama alebo nepriama. **Priama bioredukcia** je enzymatický proces, pri ktorom bunky baktérií prijímajú oxidované formy kovov, polokovov a rádionuklidov dovnútra bunky, kde sa tieto formy za účasti enzýmov redukujú a následne vylučujú von z bunky. Na bioredukčné procesy sa ako donor elektrónov môžu využívať aj najrôznejšie organické látky, napríklad organické kyseliny, alkoholy, fenoly, niektoré cukry a pod., prípadne molekulárny vodík. Bioredukčné procesy sú veľmi účinné a dokážu odstrániť až 99,5 % prítomných znečisťujúcich látok. Účinnosť závisí predovšetkým od druhu kovu a enzymatického aparátu mikroorganizmov. Podstatný vplyv má prítomnosť ďalších kovov v zmesi, pretože sa veľmi často vyskytuje inhibícia redukcie kovov. Inhibíciu bioredukcie úplne eliminuje prítomnosť humínových látok. V ich prítomnosti sa rýchlosť bioredukcie môže zvýšiť dokonca až desaťnásobne (Gu et al., 2005). Veľkú pozornosť je potrebné venovať celkovej koncentrácii kovu, ktorý sa má biologicky redukovať. Pri koncentrácii vyššej ako $1,26 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ sa napríklad prejavuje inhibícia Cr^{6+} . Táto koncentrácia inhibovala baktérie *Shewanella oneidensis* a znížila účinnosť bioredukcie o 45 až 60 % (Alam, 2004). V niektorých prípadoch by mohla nastať reoxidácia vzniknutých redukovaných foriem ťažkých kovov. Dokázalo sa však, že ak je v systéme prítomné aj redukované Fe^{2+} a ak nastáva reoxidácia, ovplyvňuje iba železo a napríklad urán prakticky reoxidácii nepodlieha (Liu et al., 2005). Nie každý bakteriálny druh je schopný redukovať každý chemický prvok – niektoré druhy len 1 prvok, niektoré niekoľko prvkov alebo celú škálu. Napríklad *Thauera selenatis*, *Bacillus* sp. a *Microbacterium* sp. redukujú selén, *Shewanella purefaciens*, *Desulfovibrio vulgaris* a *Desulfovibrio desulfuricans* redukujú urán, *Bacillus* sp. redukuje Pu, *Geospirillum arsenophilus*, *Desulfotomaculum auripigmentum* a *Chrysiogenes arsenatis* redukujú arzén.

Nepriama bioredukcia sa uskutočňuje len v prípade baktérií. Prebieha za účasti baktérií redukujúcich kovy (Fe, Mn) alebo baktérií redukujúcich sulfáty. Za účasti enzýmov prebieha redukcia Fe^{3+} na Fe^{2+} , resp. S^{6+} (ako SO_4^{2-}) na S^{2+} (ako H_2S), resp. Mn^{4+} na Mn^{3+} . Vznikajú chemicky reaktívne redoxné bariéry (Fe^{2+} , H_2S , Mn^{3+}) – tieto chemické formy redukujú (chemická redukcia) kovy a polokovy. K typickým bakteriálnym zástupcom, ktoré uskutočňujú nepriamu bioredukciu, patria rody *Desulfobacter*, *Desulfobulbus*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfovibrio* a *Desulfotomaculum*. Schéma procesu nepriamej bioredukcie kovov, polokovov a rádionuklidov je uvedená na obr. 4.2.9.



Obr. 4.2.9. Schéma procesu nepriamej bioredukcie kovov, polokovov a rádionuklidov (podľa Gadda, 2001).

Fytosanácia

Výber rastlín vhodných na fytosanáciu kovov závisí od konkrétneho miesta a metódy (Schnoor, 1997; Cunningham a Ow, 1996). Rastliny akumulujúce toxické kovy je možné pestovať a zbierať s minimálnymi nákladmi. Suché, spopolnené alebo kompostované rastlinné zvyšky s vysokým obsahom kovov sa môžu skládkovať ako nebezpečný odpad alebo znovu využiť ako suroviny na získavanie kovov (Raskin et al., 1994). Zlepšenie účinku dekontaminácie anorganických znečisťujúcich látok biotechnologickými cestami spočíva aj v ich spojení s fyzikálnymi a chemickými metódami. Kombinácia fytoextrakcie kontaminantov z rôznych médií s elektrickým poľom umožňuje ich odstraňovanie aj z väčšej hĺbky, ako je zóna koreňového systému – rizosféra. Metóda zahŕňa elektromigráciu, elektroosmózu a elektroforézu. Prepojenie s chemickými metódami spočíva aj vo využití chemických látok (chelatačných činidiel, acidifikačných zlúčenín, herbicídov) na zvýšenie akumulácie kovov z pôdy do rastlinných organizmov.

Výhody a limitácie

Výhodou biologických systémov sanácie anorganických znečisťujúcich látok je, že v špecifických podmienkach môžu byť ekonomicky prijateľným riešením a technicky účinnou technológiou odstraňovania alebo získavania kovov z kontaminovaného vodného prostredia. Zatiaľ existuje pomerne málo informácií z aplikovania metódy pri odstraňovaní znečistenia v reálnom prostredí, ale potenciál biosanačných metód je pomerne veľký (Gadd, 2000).

Medzi **nevýhodou** biologických systémov sanácie anorganických znečisťujúcich látok patrí (napr. Jardine et al., 2005):

- nedostatočné odstraňovanie kontaminantov z prostredia pri vyššej koncentrácii (napr. pri koncentrácii kovov v roztoku 1 – 100 mg · l⁻¹),
- možná inhibícia biotransformačných procesov v prípade kontaminácie vody zmesou kovov (napr. Cu²⁺, Ag⁺, Cd²⁺),
- možnosť opätovnej mobilizácie vyvráždianých zlúčenín vplyvom činnosti mikroorganizmov,
- ťažká predvídateľnosť efektivity bioakumulácie vo výrazne heterogénnom prostredí,
- problém metylácie, pri ktorej narastá toxicita celého radu kovov (Hg, Pb, As, Te),
- silná prchavosť redukovaných foriem kovov (napr. Hg).

Trvanie čistenia a účinnosť

Biotransformačné procesy sa zvyčajne uskutočňujú cyklicky. Trvanie jedného cyklu sa pohybuje od 4 do 8 dní, v prípade nepriaznivých podmienok vo zvodnenom prostredí až 14 dní. Počet cyklov závisí od počiatočnej koncentrácie kovov, sanačného limitu, hydrogeologických podmienok na lokalite a pod. Celková sanácia trvá zvyčajne 16 až 30 mesiacov (Matějů, 2006).

4.2.1.2.6. BIOLOGICKÉ REAKTÍVNE BARIÉRY

Princíp

Technológie biologických reaktívnych bariér (BRB) využívajú na odstránenie prítomného znečistenia biologické procesy. BRB je definovaná ako zóna in situ (bežne označovaná ako reaktor alebo bioreaktor) tvorená reaktívnym materiálom, ktorý rozkladá alebo imobilizuje kontaminanty prúdiace v prirodzenom režime naprieč touto zónou (US EPA, 1998a). Princíp odstraňovania kontaminácie v BRB vychádza z biologických degradačných procesov organických látok alebo z biochemických reakcií využívaných na transformáciu prítomných anorganických znečisťujúcich látok (Veselá et al., 2003). Výsledkom bioprocessov sú menej nebezpečné až neškodné produkty reakcií, napr. CO₂ alebo voda (napr. Simon a Meggyes, 2000).

Použitelnosť

Reaktívne médium rozkladá, sorbuje, vyzráža alebo inak odstraňuje organické látky, kovy, rádionuklidy alebo iné znečisťujúce látky. Bariéry (steny) môžu obsahovať reakčné činidlá na rozklad organických prchavých látok, cheláty na imobilizáciu kovov, živiny a kyslík na podporovanú biodegradáciu alebo iné činidlá (napr. Bakker et al., 2000; Kao et al., 2001; Gibert et al., 2007; Meggyes a Simon, 2000).

Využitie a aplikovateľnosť BRB v praxi je možné rozdeliť napr. v závislosti od aplikovaných biologických procesov (Veselá et al., 2003):

- anaeróbna degradácia, kde reaktívne médium priepustnej steny obsahuje organický materiál, ktorý stimuluje mikrobiálnu aktivitu a vedie k degradácii síranov alebo dusičnanov. Tento proces môže viesť aj k vyzrážaniu rôznych kovov (napr. Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb a Zn);
- anaeróbna redukcia, kde sa reaktívne médium ovplyvňuje pomocou skupiny baktérií schopných redukovať síru (napr. *Desulfovibrio* sp. alebo *Shewanella* sp.). Ich typickou črtou je využívanie síry a jej oxidovaných foriem ako akceptorov elektrónov. Okrem transferu elektrónov z energetického substrátu na sírany sú tieto baktérie schopné redukovať aj rozličné kovy a nekovy, prípadne ich vyzrážať ako sulfidy kovov;
- aeróbna biodegradácia, pri ktorej sa do reaktívnej steny napríklad aplikujú oxidačné činidlá (O₂) s cieľom podporiť prirodzenú biodegradáciu organickej kontaminácie, napr. BTEX, chlórované uhľovodíky, NEL, PAU (Carey et al., 2002), alebo priamo sa dávkuje vhodný biopreparát spolu s ďalšími zložkami (napr. živiny, surfaktanty) kvôli maximálne nožnej miere intenzifikácie biodegradačného procesu (tzv. podporovaná biodegradácia).

Technológiu BRB je možné kombinovať s inými technickými postupmi. Výber jednotlivých postupov vždy závisí od konkrétnej lokality. Vhodnou kombináciou procesov je možné dosiahnuť optimálnu účinnosť dekontaminácie danej lokality. V prípade uplatnenia viacerých sanačných princípov spravidla hovoríme o tzv. technológii multibariér (Till et al., 1998).

Základná charakteristika

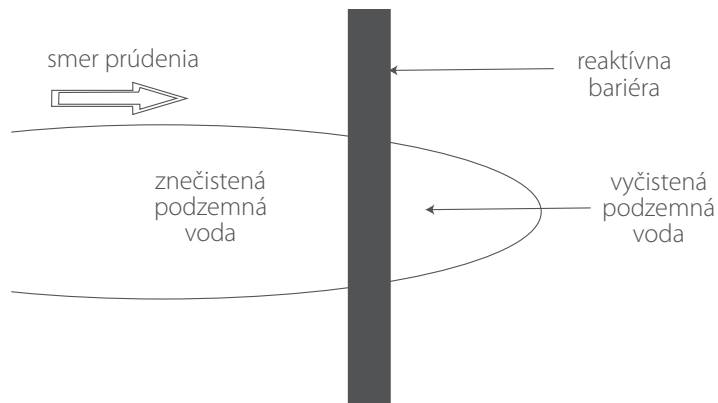
Biodegradácia, resp. biotransformácia môžu prebiehať v aeróbnom aj anaeróbnom prostredí, a to v závislosti od typu chemickej látky. Pred samotnou aplikáciou BRB je nevyhnutné najskôr určiť schopnosť biodegradácie, prípadne biotransformácie znečisťujúcich látok, ktoré sú predmetom záujmu, aké sú najúčinnnejšie biologické mechanizmy ich odstraňovania alebo premeny (aeróbne verus anaeróbne) a ako rýchlo biodegradačný alebo biotransformačný proces prebieha.

Biobariéra pracuje na princípe biofiltra, kde je na vhodnej reaktívnej náplni ukotvený mikrobiálny biofilm. Biofilm je tenká vlhká vrstva pokrývajúca častice reaktívnej náplne, na ktorej prebieha vlastná degradácia znečisťujúcej látky. Na rozdiel od klasickej reaktívnej steny sa **znečisťujúce látky v biobariére odstraňujú v dvoch fázach** (Veselá in Matějů – ed., 2006):

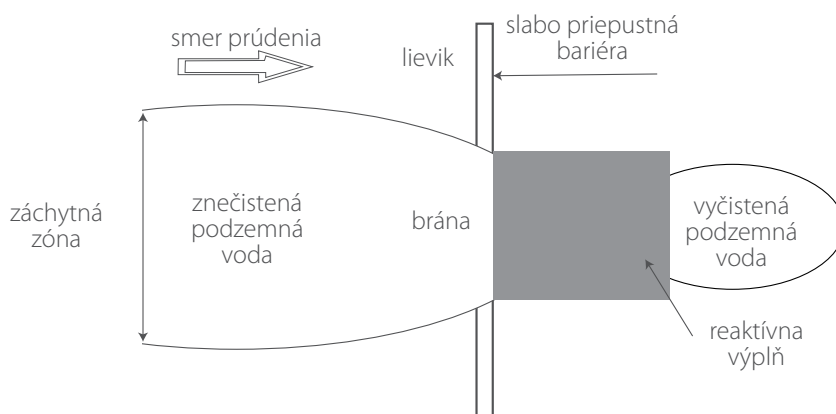
- kontaminanty sa pri prechode cez bioreaktívnu stenu najskôr sorbujú na reaktívne médium – tzv. nedeštruktívna fáza; tento proces môže byť vratný, s možnosťou spätného odstránenia kontaminantu, t. j. jeho spätného vyplavenia z reaktívneho média (môže významne ovplyvniť ekonomiku procesu – možnosť regenerácie reaktívnej náplne);
- následné odbúravanie alebo transformácia pôsobením špecifických mikroorganizmov – tzv. deštruktívna fáza.

BRB sa môžu inštalovať ako kontinuálne steny alebo ako tzv. systém lieviek – brána (*funnel-and-gate*), resp. drén – brána (*trench-and-gate*) (Bowles, 1997; Carey et al., 2002). **Kontinuálne steny** (obr. 4.2.10) tvorené priepustnou reaktívnou výplňou sú najjednoduchšou formou BRB. **Systém „lievik – brána“** (obr. 4.2.11) má časť tvorenú nepriepustnou podzemnou stenou, ktorá zvädza podzemnú vodu

do reaktívnej časti. Použitie tejto konfigurácie podzemnej steny často umožňuje lepšie zachytenie kontaminačného mraku a optimálne umiestnenie reaktívnej časti. Na lokalitách s príliš heterogénnym prúdením podzemnej vody umožňuje tento systém umiestniť reaktívnu bránu v priepustnejšej časti kolektora a tam, kde nie je distribúcia kontaminantu uniformná, umožňuje lepšiu homogenizáciu koncentrácie kontaminantov pred vstupom do reaktívnej brány (Gavaskar et al., 2000). Použitie technológie s viacerými bránami je vhodné tam, kde je potrebné zaistiť požadovaný čas zdržania, predovšetkým na lokalitách, kde je kontaminačný mrak široký, pri vysokej rýchlosti prúdenia a tam, kde je veľkosť reaktívnej brány limitovaná spôsobom inštalácie (napr. kesóny).



Obr. 4.2.10. Schéma kontinuálnej bariéry (Carey et al., 2002 – upravené).



Obr. 4.2.11. Schéma systému „lievik – brána“ (Carey et al., 2002 – upravené).

Reaktívne médium vhodné na použitie ako náplň BRB musí spĺňať podmienku kompatibility s okolitým horninovým prostredím (Veselá et al., 2003). Nemalo by spôsobovať nežiaduce chemické reakcie alebo vytvárať toxické vedľajšie produkty pri reakcii s látkami obsiahnutými v kontaminovanej vode a nemalo by pôsobiť ako zdroj znečistenia. Z ekonomického hľadiska by mal reaktívny materiál udržať svoje požadované vlastnosti dlhý čas a vstupné náklady by mali byť nízke. Reaktívny materiál má mať takú zrnitosť, resp. priepustnosť, aby minimálne obmedzoval prúdenie podzemnej vody. Reaktívne médium musí zároveň vytvárať vhodné prostredie pre mikroorganizmy. Predovšetkým nesmie byť pre mikroorganizmy toxické, inhibovať alebo iným spôsobom ovplyvňovať metabolickú aktivitu mikroorganizmov a zároveň musí umožňovať dostatočné osídlenie povrchu mikroorganizmami a tým vytvárať aktívnu vrstvu biofilmu. Vnútri bio-bariéry je potrebné neustále udržiavať optimálne podmienky, medzi ktoré patrí predovšetkým vlhkosť, pH, teplota, koncentrácia nutrientov a v prípade aeróbných bariér aj zabezpečenie dostatočnej koncentrácie kyslíka (Veselá in Matějů – ed., 2006).

Ako **reaktívne náplne** vhodné na biologické osídlenie sa používajú najmä anorganické nosiče typu aktívneho uhlia, perlitu, zeolitu alebo ďalšie nosiče organického pôvodu ako napr. humínové látky, piliny, kompost, rašelina či drewná štiepka.

Pred samotnou prevádzkovou aplikáciou technológie je optimálne urobiť sériu laboratórných testov a následne poloprevádzkovú skúšku priamo na danej lokalite, ktoré slúžia na optimalizáciu parametrov BRB. Dôležitou súčasťou pri aplikácii technológie je **monitoring** účinnosti dekontaminačného procesu. Typickú monitorovaciu sieť BRB tvorí systém niekoľkých vrtov, ktoré slúžia na sledovanie:

- kvality vody okolitého prostredia,
- koncentrácie kontaminantov na sanovanej lokalite,
- prebiehajúcich procesov v bariére a jej účinnosti,
- prípadného obtekania bariéry a migrácie kontaminantov do okolia.

V závislosti od druhu kontaminantu a spôsobu jeho odstraňovania je potrebné pamätať aj na **sledovanie niektorých špecifických parametrov**. Napríklad v prípade uplatnenia redukcie kovov v anaeróbných podmienkach je nevyhnutné sledovať geochemické vlastnosti prostredia, ktorých zmeny môžu viesť k spätnej mobilizácii vyzrážaných kovov. V prípade aeróbnnej degradácie organického znečistenia je potrebné monitorovať prítomné bakteriálne kultúry, a najmä nárast biomasy, ktorý môže viesť k zníženiu hydraulického

priepustnosti bariéry (Veselá et al., 2003). Monitorovacie vrty sa môžu súčasne využiť aj ako optimálne a lacné technologické riešenie na dodanie biopreparátu, živín, prípadne ďalších aditív a v prípade aeróbných stien aj na prívod kyslíka.

Zvláštnou kategóriou technologického usporiadania sú tzv. aeróbne bariéry pozostávajúce z jednej alebo viac línií injektážnych vrtov budovaných naprieč smeru prúdenia podzemných vôd. Týmto vrtmi sa do pásma nasýtenia vtláča atmosférický kyslík ako akceptor elektrónov. V prípade plošnej injektáže sa táto metóda nazýva aj **bioaerácia alebo aerácia** (Gavaskar et al., 2000). Týmto spôsobom sa spravidla odstraňujú organické látky. Jedny z prvých bariér založené na technológii aerácie boli postavené napríklad na lokalitách East Garington (Alberta, Kanada) v roku 1995 (Bowles, 1997) a v Alamede (Kalifornia, USA) v roku 1997 (US EPA, 2002a).

Výhody a limitácie

Hlavnou **výhodou** použitia BRB sú nízke prevádzkové náklady (prakticky spojené iba s monitoringom) a minimálne obmedzenia využitia sanovaného územia (Veselá et al., 2003).

Aplikácia biologického prvku v technológii priepustných reaktívnych stien, a najmä potreba zaistenia optimálnych podmienok pre mikroorganizmy zvyčajne prináša celý **rad problémov** spojených s technologickými úpravami konštrukcie steny. Jedným z najväčších problémov v prípade aeróbnej bariéry je zabezpečenie dostatočného množstva kyslíka a udržanie optimálneho pH v celej biobariére. V prípade anaeróbnej BRB je to najmä udržanie vhodnej teploty a pH v celom reaktívnom médiu (anaeróbny proces je pomerne citlivý na zabezpečenie určitých špecifických podmienok, a to najmä na rast metánogénnych baktérií – vyžadujú sa hodnoty pH 6,6 – 7,6, resp. teplota v rozmedzí 32 – 41 °C) a odvod vyprodukovaného bioplynu.

Ďalším problémom v prípade využitia biobariéry môže byť zarastanie steny biomasou (tzv. *biofouling*), ktorého dôsledkom sa môže znížiť priepustnosť reaktívnej steny. To môže viesť až k nežiaducemu vzdúvaniu hladiny podzemnej vody a k obtekaniu reaktívnej časti steny. Významnou limitáciou použitia technológie môže byť schopnosť biodegradácie alebo biotransformácie prítomnej znečisťujúcej látky.

Trvanie sanácie a účinnosť

Čas potrebný na dosiahnutie požadovaných sanačných limitov výrazne závisí od lokálnych podmienok, počiatkovej a požadovanej konečnej koncentrácie relevantných kontaminantov a ich polčasu rozpadu. Na základe týchto skutočností sa potom definujú rozmery bariéry, a najmä čas zdržania potrebný na rozklad prítomného znečistenia. Čas zdržania v zariadeniach sa spravidla pohybuje v rádoch desiatok hodín.

Ekonomické náklady spojené s touto technológiou závisia najmä od miestnych podmienok a použitého typu a veľkosti BRB. Všeobecne najväčšia časť prostriedkov sa vynakladá na prieskum lokality a stavbu zariadenia (až dve tretiny z celkových finančných nákladov). Naopak, vlastné prevádzkové náklady sú veľmi nízke (prakticky spojené len s monitoringom), čo je evidentnou výhodou tejto technológie.

4.2.1.3. FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ METÓDY

Fyzikálne a chemické metódy sanácie vôd sú založené na pôsobení rôznych fyzikálno-chemických procesov, ktoré zahŕňajú celú škálu techník založených na rôznych princípoch.

Vo svete sa v praxi najviac aplikuje aerácia. Ďalšou pomerne rozšírenou metódou je chemická oxidácia (pri oxidačných procesoch sa využíva pôsobenie silných oxidačných prostriedkov na deštrukciu/oxidáciu kontaminantov), resp. chemická redukcia (redukcia toxických foriem na netoxické, resp. menej toxické formy). V praxi sa využívajú aj ďalšie metódy, najmä metódy tepelnej podpory, vertikálne bariéry, hĺbková injektáž, rozvoľňovanie horninového prostredia a radiačné procesy. V poslednom období nachádzajú uplatnenie aj technológie striping vo vrte a dynamický podzemný striping.

4.2.1.3.1 AERÁCIA

Princíp

Aerácia (*air sparging*) patrí medzi fyzikálne sanačné technológie in situ, pri ktorých sa na sanáciu znečistenej podzemnej vody využíva pohyb vzduchovej masy cez kontaminovanú oblasť. Stlačený vzduch sa vháňa prostredníctvom systému viacerých vertikálnych alebo horizontálnych vrtov pod zónu znečistenia, najčastejšie 2 až 4 m pod hladinu podzemnej vody (Leeson et al., 1999). Vzduch vytvára vztlak potrebný na prechod vzduchovej masy cez kontaminovanú oblasť a zároveň spôsobuje narušovanie rovnovážnych podmienok a podporuje transformačné procesy kontaminantov z pevnej alebo kvapalnej fázy do plynnej fázy (Miller, 1996c).

Použitelnosť

Aeračné systémy sa využívajú najmä na čistenie prchavých alebo ľahko aeróbne biodegradovateľných organických látok prítomných v pásme nasýtenia s dobre priepustnými horninami (Anonym, 1994).

Technológiu aerácie je možné na kontaminovanej lokalite aplikovať na viacero účelov (NFESC, 2001):

- na čistenie ložiska znečistenia alebo zvyškového zdroja, prípadne jeho rozšírenia do kolektora vo forme kontaminačného mraku,
- ako bariéra na zabraňovanie migrovaniu rozpustených kontaminantov v podzemnej vode mimo oblasti znečistenia,
- ako súčasť komplexných sanačných systémov, napríklad na dodávanie plynov (kyslík, vodík, propán) do horninového prostredia alebo na zlepšenie distribúcie vzduchu pri bioventingových aplikáciách zameraných na sanáciu v dosahu kapilárnej zóny.

Zložky, ktoré je vhodné odstraňovať prostredníctvom metódy aerácie, sú podmienené možnosťou ich stripovateľnosti – Henryho konštanta by mala byť väčšia ako $10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a tlak pary väčší ako 1 mm Hg. Aplikovanie aerácie na odstraňovanie ropných látok s bodom varu vyšším ako 250 °C až 300 °C nie je veľmi účinné (US EPA, 1994c).

Aplikovaním aerácie sa bežne odstraňujú tieto látky:

- rozličné pohonné látky (ľahšie frakcie): benzín, nafta, letecký benzín a pod.,

- oleje a mazacie oleje,
- BTEX,
- chlórované rozpúšťadlá (PCE, TCE, DCE atď.),
- prchavé organické látky.

Základná charakteristika

Pri vŕhánaní vzduchu do pásma nasýtenia sa vzduch dostáva prednostne do pórov s nižším kapilárnym tlakom (väčšou veľkosťou pórov). Pri tom sa vytvárajú preferenčné cesty šírenia v podobe prstovitých črt v dôsledku invázie nižšie viskózných plynov do viskóznejšej vody. Cez póry horniny preniká vzduch postupne smerom k hladine podzemnej vody (do oblasti nižšieho tlaku vzduchu), pričom na seba viaže uvoľňované kontaminanty. Nad hladinou podzemnej vody, v pásme prevzdušnenia, je transport vzduchovej hmoty pomalší ako v pásme nasýtenia a nastáva tak väčšia kumulácia plynov (Semer et al. 1998). Kontaminanty sa môžu z pásma prevzdušnenia dostávať na povrch samovoľne, ale častejšie sa využíva extrakcia pôdnej pary, ktorá je obvyčajne spojená s filtráciou vzduchu na povrchu (obr. 4.2.12) (Unger et al., 1995).

Aerácia je dynamický proces, ktorý v priebehu odstraňovania znečistenia kontrolujú najmä tri kategórie mechanizmov:

- transfer hmoty – zahŕňa proces volatilizácie, rozpustnosti a adsorpcie/desorpcie,
- transformácia hmoty – biodegradácia, ktorá nastáva počas aerácie,
- transport hmoty – advekcia, disperzia a difúzia.

Podiel jednotlivých procesov sa mení podľa toho, v ktorej fáze sa sanácia nachádza, a v závislosti od špecifických podmienok na lokalite. Od dominancie a trvania jednotlivých mechanizmov závisí efektivita aplikácie aerácie na danom mieste (Ahlfeld et al., 1994).

V začiatkových fázach aplikácie technológie aerácie je dominantný proces volatilizácie. Ním sa dá odstrániť hlavná masa znečistenia, no po poklese koncentrácie kontaminantov (pri poklese koncentračného gradientu po rozhranie vzduch/voda) pri zostatkovom znečistení dominuje difúzny proces a biodegradačný proces (Johnston et al., 2002).

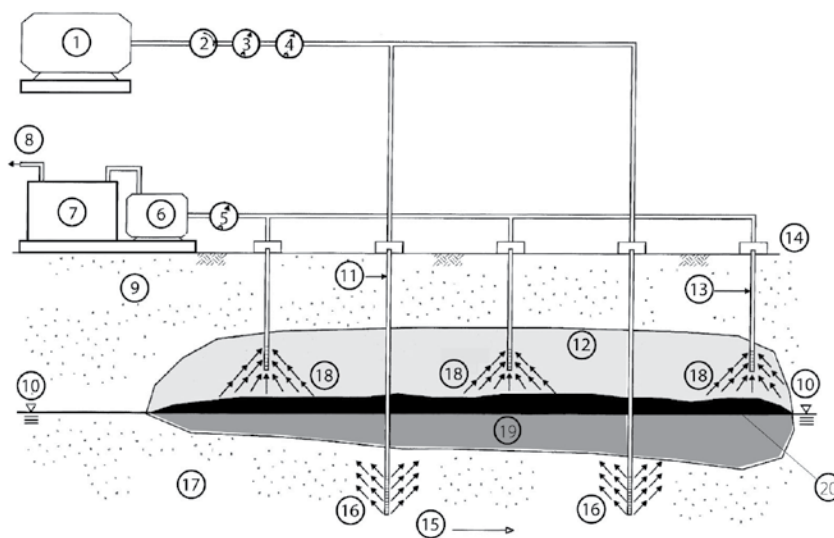
Technológia pri aerácii je oproti bioaerácii založená na intenzívnejšom dodávaní vzduchu do kontaminovanej zóny tak, aby sa zabezpečil transport kontaminantov z vodnej fázy až do pásma prevzdušnenia. Kyslík, resp. iné oxidačné činidlá dodávané do kontaminovanej oblasti môžu zvyšovať biodegradačný proces kontaminantov pod hladinou podzemnej vody aj nad ňou, ale na rozdiel od bioaerácie, pri tejto metóde nie je tento proces dominantný (Johnson et al., 1993).

Konkrétna distribúcia vzduchu v horninovom prostredí sa pri súčasne vyžívaných technológiách a anizotropii horninového prostredia dá veľmi ťažko predpovedať. Výnimkou môžu byť vysoko priepustné a homogénne štruktúry (Reddy a Adams, 2008).

Metódu a jej konkrétny návrh je potrebné aplikovať obvyčajne až po jej otestovaní počas pilotných testov (ESTCP, 2002). Podľa úrovne poznania fungovania metódy a priebehu distribúcie vzduchu je potom dôležité optimalizovať počet, resp. vzdialenosť aeračných vrtov (Johnson et al., 2001b).

V súčasnosti už existuje množstvo praktických príkladov aplikovania aerácie. Na základe matematického modelovania sú vyvinuté aj simulácie priebehu procesu aerácie, ktorými je snaha optimalizovať aeračný systém, a tak efektívnejšie dosiahnuť sanačné ciele (Rahbeh a Mohtar, 2007).

Existujú rôzne variácie technologických postupov a kombinácie sanačných systémov na princípe aerácie, ktorými sa dá efektívnejšie nastaviť fungovanie procesov v špecifickej kontaminovanej oblasti (Sittler a Peacock, 1997). Hlavné komponenty aeračného systému s vákuovou extrakciou (obr. 4.2.12) pozostávajú z aeračných/injektážnych vrtov, kompresora alebo ventilátora na dodávanie vzduchu, monitorovacích miest a vrtov a systému na odsávanie pôdneho vzduchu.



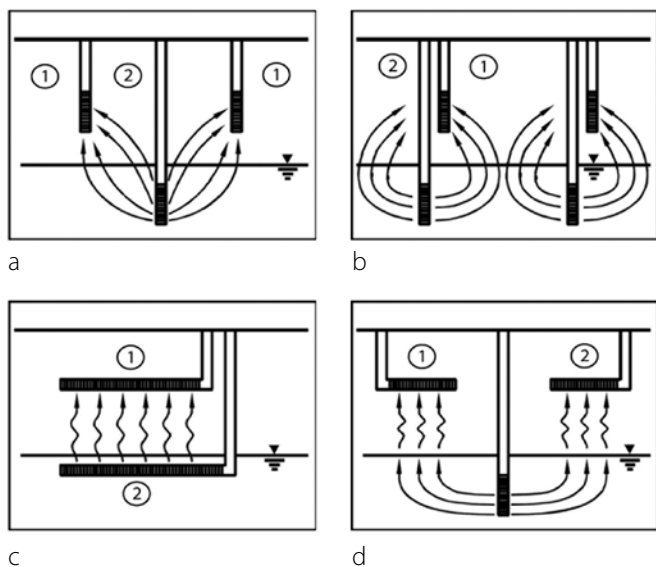
Obr. 4.2.12. Aeračný systém s extrakciou pôdneho vzduchu (Reddy, 2006).

Vysvetlivky: 1 – kompresor vzduchu; 2 – regulátor; 3 – tlakomer; 4 – prietokomer; 5 – vákuometer; 6 – vákuová pumpa; 7 – plynová čistiaca jednotka; 8 – uvoľňovanie; 9 – pásmo prevzdušnenia; 10 – hladina podzemnej vody; 11 – injektážny vrt vzduchu; 12 – znečistená zemina; 13 – vrt na extrakciu vzduchu; 14 – povrch terénu; 15 – prúdenie podzemnej vody; 16 – rozprašovaný vzduch; 17 – pásmo nasýtenia; 18 – smer prúdenia vzduchu; 19 – rozpustené prchavé organické látky; 20 – prchavé organické látky (voľná fáza).

Počet injektážnych a extrakčných sond sa mení podľa podmienok na lokalite a veľkosti znečistenia od jednej po stovky (Suthersan, 1999).

Podľa typu kontaminantov a ich koncentrácie sa extrahovaný vzduch môže vypúšťať priamo do ovzdušia alebo sa musí najskôr vyčistiť (US EPA, 1994c).

Na základe praktických terénnych skúseností sa ukázalo, že aerácia je efektívnejšia na lokalitách so znečistením chlórovanými rozpúšťadlami v porovnaní s ropnými produktmi (Bausmith et al., 1996; Bass a Brouwn, 1995). Aerácia má potenciál na využitie aj pri tenších vrstvách ľahkej voľnej fázy (LNAPL) (Johnston et al., 2002; Waduge et al., 2007). Aerácia sa obyčajne aplikuje do plytkých zvodní s hladinou podzemnej vody plytšou ako 15 m pod terénom. Existujú príklady, keď sa aerácia úspešne aplikovala aj do hlbších zvodní (Klinchuch et al., 2007). Úspešnosť použitia aerácie závisí aj od spôsobu inštalovania a prevádzkovania aeračného systému na lokalite (ESTCP,



Obr. 4.2.13. Zostavy systémov na kombináciu aerácie s vákuovou extrakciou (Johnson et al., 2001b).

Vysvetlivky: 1 – extrakčný vrt; 2 – rozprašovací vrt (sonda); a – rozložené usporiadanie; b – včlenené vrty; c – horizontálne vrty; d – kombinované horizontálne/vertikálne vrty.

2002). Napríklad v situáciách, keď je znečistenie situované pod budovami alebo migruje, býva vhodnejšie využívať horizontálne alebo uklonené injektážne vrty (obr. 4.2.13).

Aerácia sa môže výhodne aplikovať v situáciách, v ktorých odvodnenie zvodneného prostredia nie je možné realizovať efektívne. Príklady takýchto situácií zahŕňajú lokality, kde je veľká výdatnosť zvodní a znečistenie je rozsiahle. V prípadoch, keď sú vo zvodnenom prostredí prítomné látky s nerozpustnou zložkou a majú vyššiu mernú hmotnosť ako voda (DNAPLs), môže byť odvodnenie pri ich hlbšom prieniku pod povrch náročné a nepraktické (Heron et al., 2002; Waduge, 2004; Reddy a Tekola, 2004).

Použitie aerácie je potrebné posúdiť nielen z hľadiska charakteru kontaminantov, ich situovania a rozsahu, ale aj vzhľadom na lokálne hydrogeologické podmienky. **Ideálne hydrogeologické podmienky** na aplikovanie aerácie charakterizujú tieto vlastnosti (Anonym, 1994):

- homogénnosť – ideálna je kónická distribúcia prúdenia vzduchu,
- hĺbka znečistenia a hladiny podzemnej vody do 15 m pod povrchom,
- priepustnejšie hrubozrnnejšie zeminy (piesok a štrk),
- dobrý kontakt medzi kontaminantmi a vzduchovými kanálmi.

Aerácia má potenciál uplatniť sa v menej priepustných horninách v prípadoch, ak je znečistenie obsiahnuté v podzemnej vode, ktorej hladina je v blízkosti povrchu (Sittler a Peacock, 1997). Pri menej priepustných horninách je účinné dodávanie vzduchu v určitých intervaloch (Kirtland a Aelion, 2000; Yang et al., 2005a; Kim et al., 2007). Pri znečistení blízko pod povrchom (menej ako 0,5 m od terénu) je vhodnejšie zabezpečiť zachytávanie výparov horizontálnymi pokrvmi (Gordon, 1998).

Metóda aerácie sa pomerne často kombinuje (počas celého priebehu sanácie alebo len v určitých fázach) s inými metódami ako napr. s vákuovou extrakciou (ventingom), prirodzenou atenuáciou alebo čerpaním a čistením ex situ. Tým sa dá zintenzívniť a urýchliť proces odstraňovania znečistenia.

V praxi sa uplatnili viaceré komplexné systémy zostavené z jednotlivých sanačných metód, kde aerácia môže mať dominantnú alebo podpornú funkciu, pričom sa ňou obyčajne zabezpečuje najmä proces volatilizácie alebo stimulovanie procesu biodegradácie (ESTCP, 2002). Komplexné systémy zahŕňajú zvyčajne tieto technológie:

- metódy tepelnej podpory – injektovanie horúceho vzduchu (pary) do horninového prostredia (Mohamed et al., 2007),
- doplnenie živín (v plynnej fáze) – bioslurping (NFESC, 2001),
- použitie rozličných druhov detergentov (Reddy et al., 1999).

Hlavné faktory, ktoré je potrebné zvážiť pri navrhovaní systému aerácie:

- miestne geologické a hydrogeologické podmienky,
- typ a distribúcia kontaminantu/kontaminantov,
- intenzita prúdenia vzduchu a tlak vtláčania vzduchu,
- interval injektovania (horizontálny a vertikálny).

Pri aerácii je dôležité riadenie **prevádzkovej činnosti**. Dodávanie vzduchu do pásma nasýtenia v určitých intervaloch (pulzoch) vo všeobecnosti poskytuje lepšiu distribúciu a miešanie vzduchu v kontaminovanom pásme nasýtenia. To umožňuje väčší povrchový kontakt s rozpustenou fázou kontaminantu (Heron et al., 2002). Periodické vtláčanie vzduchu je preto najčastejším spôsobom prevádzky aerácie (Johnson et al., 2001b; Yang et al., 2005a). Kolísanie hladín pri periodickom vtláčaní vzduchu vyvoláva prúdenie podzemnej vody,

ktoré má pozitívny vplyv na intenzívnejšie rozpúšťanie kontaminantov v podzemnej vode a ich následný prechod do plynnej fázy (Kim et al., 2007). **Hlavné výhody dodávania vzduchu** do horninového prostredia v pulzoch sú:

- zvýšenie odstraňovania znečistenia o 20 – 30 %,
- vytvorenie nových ciest na prúdenie vzduchu,
- menšia spotreba energie,
- menšie množstvo aeračných vrtov,
- v menej priepustnom prostredí trvá prechod vzduchu cez horninové prostredie dlhšie.

V snahe optimalizovať procesy prebiehajúce počas aerácie sa pred samotnou aplikáciou technológie uskutočňujú laboratórne (Braid a Ong, 2001; Adams a Reddy, 1999) a pilotné testy, prípadne sa vyvíjajú výpočtové simulácie na modelovanie priebehu funkčnosti aerácie (Reddy a Zhou, 1996; Jacimovic et al., 2007; Rahbeh a Mohtar, 2007; Reddy a Adams, 2008; Sookhak a Safavi, 2008; VanAntwerp et al., 2008). Takýmto spôsobom je potom možné overiť vhodnosť lokality na využitie tejto sanačnej metódy, optimalizovať počet a rozmiestnenie injekčných a extrakčných sond, tlak vzduchu pri jeho injektáži a intenzitu prúdenia vzduchu. Získané informácie sa uplatňujú aj počas nastavovania parametrov v rámci dlhotrvajúcej činnosti aerácie.

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** aplikovania aerácie (viaceré zdroje, napr.: ESTCP, 2002; US EPA, 1994c):

- pomerne rýchla a lacná metóda, vhodná najmä na čistenie väčších oblastí znečistenia pozostávajúcich z kontaminantov s väčšou prchavosťou a nižšou rozpustnosťou situovaných v priepustnejšom horninovom prostredí,
- ľahko dostupná výbava a inštalácia technológie a pomerne veľa skúseností s touto technológiou,
- možnosť výhodnej kombinácie metódy s ďalšími sanačnými metódami (venting, bioventing, prirodzená atenuácia a pod.),
- efektívnosť čistiacich procesov počas celej prevádzky systému v porovnaní so sanačným čerpaním a čistením ex situ, kde počas zachytávania klesá koncentrácia látok pre pomalé uvoľňovanie kontaminantov z medzivrstiev priestorov kontrolovaných difúznymi procesmi,
- v porovnaní so sanačným čerpaním a čistením ex situ sa pri aerácii kontaminanty desorbujú ľahšie do plynnej fázy ako sa rozpúšťajú do podzemnej vody,
- možnosť využitia pri čistení kontaminácie v rozsahu kapilárnej obruby a/alebo pod hladinou podzemnej vody (v kontraste s limitáciami pri aplikovaní iných techník na extrakciu výparov z pôdy, napr. ventingu).

Nevýhody a limitácie aerácie je možné zhrnúť takto (viaceré zdroje, napr.: ESTCP, 2002; US EPA, 1994c):

- technológia nie je vhodná na čistenie kontaminantov s nízkymi hodnotami Henryho konštanty alebo s nízkou volatilitou (prchavosťou), pokiaľ nie je látka aeróbne degradovateľná;
- kontaminanty, ktoré vytvárajú komplexy s pôdnym substrátom, znižujú stupeň volatilizácie;
- nedá sa aplikovať pri uzavretých hydrogeologických štruktúrach (horninové prostredie tvoriace málo priepustnú vrstvu v nadloží zvodnenca bude zamedzovať voľný únik vyprchávaných kontaminantov z podzemnej vody do vadóznej zóny a ich prípadné zachytenie extrakčnými vrtmi);
- jemnozrnné, nízko priepustné zeminy (ílovité zeminy) znižujú prúdenie vzduchu cez pásmo nasýtenia a pásmo prevzdušnenia;
- heterogénne prostredie môže spôsobovať vznik preferenčných ciest prúdenia vzduchu, ktoré je komplikované predvídať alebo kontrolovať;
- aerácia má potenciál podmieniť migráciu prchavých kontaminantov mimo čistenej zóny, a to z viacerých príčin: málo priepustné horniny, príliš veľký tlak, pod ktorým sa vzduch vháňa do horninového prostredia, prítomnosť bariér nad kontaminovanou oblasťou;
- pri príliš veľkej intenzite vháňania vzduchu sa môžu v horninovom prostredí vytvárať preferenčné cesty transportu s malým zdržaním vzduchu v kontaminovanej oblasti, čo znižuje efektívnosť aplikovania aerácie;
- využitie aerácie vyžaduje realizovať detailný prieskum in situ s určením parametrov prejavu prúdenia vzduchu v horninovom prostredí; následne je potrebné realizovať pilotný test fungovania a potvrdiť predpoklady navrhovanej aplikácie aeračného systému na lokalite (počet a rozmiestnenie sond, ich hĺbka, intenzita prúdenia vzduchu a tlak dodávania vzduchu a pod.); počas prevádzky aerácie je dôležité zabezpečiť funkčný monitoring, aby bolo možné kontrolovať činnosť čistiacich procesov a prípadné unikanie kontaminantov mimo znečistenej oblasti;
- ťažkosti pri využívaní konvenčných monitorovacích technológií, ktorých príčinou sú prechodné (nestále) vplyvy vháňaného vzduchu na tlak a úroveň hladiny podzemnej vody v blízkosti monitorovacích miest;
- výskyt pivníc, kanalizácie a ostatných uzavretých priestorov v blízkosti kontaminovanej oblasti môže ovplyvniť transportné cesty prúdenia vzduchu alebo jeho akumulovanie; v niektorých prípadoch sa dá tento problém riešiť vhodným aplikovaním ventingu;
- v prípade inštalácie aeračného systému naprieč pohybu rozpustenej masy kontaminantov je potrebné regulovať činnosť injektovania vzduchu tak, aby sa neodklonila mimo sanovanej zóny; vhodné podmienky je možné vytvoriť dodávaním vzduchu do horninového prostredia v určitých intervaloch (pulzoch), keď pri vypnutí systému môže voda prechádzať cez aeračnú zónu.

Trvanie čistenia a účinnosť

Za úspešné aplikovanie aeračného systému sa vo všeobecnosti považuje taký stav, keď sa požiadavky na sanačné limity dosiahnu v období od 0,5 roka do 3 rokov (ESTCP, 2002).

Trvanie odstraňovania znečistenia na lokalite pri aplikácii systému aerácie a extrakcie výparov z horninového prostredia závisí od niekoľkých faktorov (NFESC, 2001):

- veľkosť a hĺbka znečistenej oblasti,
- charakter a vlastnosti horninového prostredia na lokalite,
- typ a množstvo prítomných škodlivých látok na lokalite.

Trvanie sanácie prevzdušňovaním (aeráciou) je možné odhadnúť pomocou známej koncentrácie prchavých kontaminantov vo vzduchu odsávanom ventingovou sústavou, resp. podľa výsledkov respiračných testov pri aeróbnej biodegradácii.

Účinnosť odstraňovania kontaminantov použitím aerácie býva vo vhodných podmienkach vyššia ako 90 % a sanačný čas je v porovnaní s tradičnou metódou sanačného čerpania a čistenia ex situ významne kratší (Bass et al., 1995). Volatilizácia ako hlavný prebiehajúci proces pri aerácii je účinnejšia zhruba o 2 rády v podmienkach, keď je kontaminant rozpustený vo vode, v porovnaní s jeho prítomnosťou v pôde (Bausmith et al., 1996).

Efektívita aerácie závisí najmä od dvoch faktorov (US EPA, 1994c):

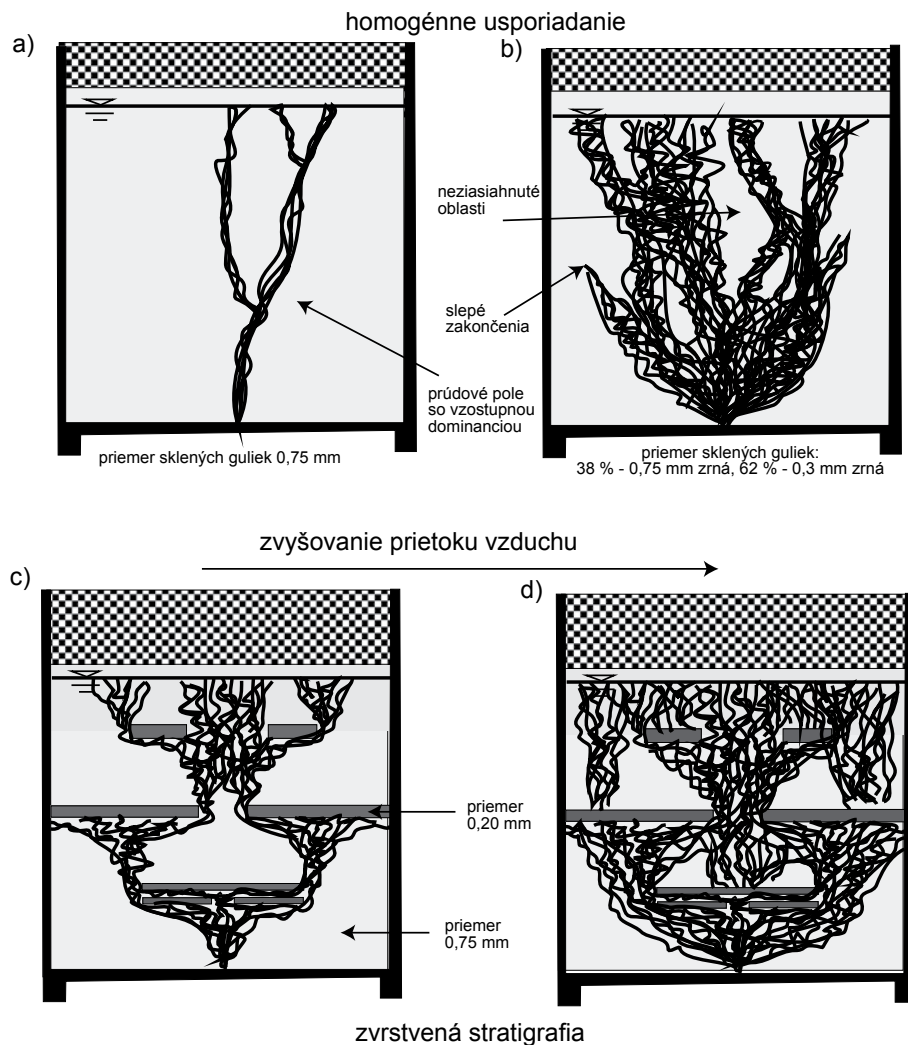
- rozhranie fáz výpar/rozpúšťanie danej látky – podmieňuje rovnováhu distribúcie látky medzi rozpustnou a plynnou fázou; tento faktor určuje stupeň, pri ktorom sa rozpustné látky môžu transformovať na plynnú fázou;
- priepustnosť horninového prostredia – podmieňuje intenzitu, pri ktorej sa vzduch môže dodávať do pásma nasýtenia; tento faktor podstatne určuje aj množstvo prenesenej látky z rozpustenej fázy do plynnej.

Vo všeobecnosti má aerácia väčšiu účinnosť pri látkach s vyššou prchavosťou a menšou rozpustnosťou a v horninovom prostredí s vyššou priepustnosťou.

Rozhranie plynno-rozpustnej fázy a priepustnosť zeminy je možné charakterizovať podľa kľúčových parametrov, medzi ktoré je možné zaradiť (US EPA, 1994c): plynno-rozpustné fázové rozhranie, Henryho konstantu, zastúpenie látok v ropných produktoch a bod varu, tlak pár, koncentráciu látok, rozpustnosť, priepustnosť zeminy, koeficient priepustnosti, štruktúru zeminy a stratifikáciu a koncentráciu rozpusteného železa.

Ropné produkty, ktoré sú typickými cieľovými kontaminantmi pri použití aerácie, predstavujú komplexné zmesi a často obsahujú viac ako 100 rozdielnych zložiek. Každá zložka zodpovedá inej hodnote prchavosti. S tým potom súvisí rozdielna úroveň účinnosti aerácie. Počas volatilizácie (unikanie prchavých zložiek z rozpustenej fázy do plynnej fázy) sa látky s vyššou volatilizáciou uvoľňujú skôr ako látky s nižšou volatilitou a rozpustnosťou (preto je možné pozorovať zvyškový – chvostový – efekt). Na ich odstránenie je potrebné vynaložiť väčšie úsilie (Ahlfeld et al., 1993).

V pórovitom prostredí vplyvom disperzie prúdiaceho vzduchu v póroch zemín vzniká prevzdušnený kužeľ. Jeho šírka pri hladine podzemnej vody určuje dosah vplyvu prevzdušňovacieho vrtu. Hustota bublín alebo mikrokanálov závisí od intenzity dodávania vzduchu do horninového prostredia (Thomson a Johnson, 2000). Heterogenita horninového prostredia má podstatný vplyv na distribúciu vzduchu a na zónu vplyvu (Brooks et al., 1999; Julio a Drucker, 2002). Na obr. 4.2.14 je zobrazený vplyv intenzity dodávania vzduchu na jeho distribúciu v homogénnych a heterogénnych podmienkach.



Obr. 4.2.14. Vplyv intenzity dodávania vzduchu na jeho distribúciu v homogénnom a heterogénnom usporiadaní (Johnson et al., 2001b).

Migrácia vzduchu je efektívnejšia v hrubozrnnejších zeminách, pretože sa môžu lepšie a hustejšie saturovať vzduchom (Baker a Benson, 1996). Pri veľmi vysokej priepustnosti prostredia však injektovaný vzduch postupuje smerom na povrch bez šírenia do strán, a preto zasahuje iba malý objem zeminy (Benner et al., 2002). Efektivita aerácie vzhľadom na priepustnosť horninového prostredia vyjadrená koeficientom priepustnosti je zhrnutá v tab. 4.2.7.

Tab. 4.2.7. Efektivita aerácie vo vzťahu ku koeficientu priepustnosti (US EPA, 1994c).

Koeficient priepustnosti (k) (cm ²)	Efektivita aerácie
$k \geq 10^{-9}$	všeobecne efektívny
$10^{-9} \geq k \geq 10^{-10}$	môže byť efektívny – treba ďalšie zhodnotenie
$k < 10^{-10}$	čistočne efektívny až neefektívny

S rastúcou hĺbkou všeobecne rastie dosah vplyvu vrtu (Johnson et al., 2001b), ale zároveň je potrebné zvyšovať tlak. To významne zvyšuje energetické nároky na prevádzku (Lundegard a LaBrecque, 1995).

Efektivita odstraňovania znečistenia počas celej činnosti aerácie nie je rovnaká. Intenzita redukcie znečistenia v priebehu aerácie klesá vzhľadom na nižšiu zvyškovú koncentráciu odstraňovaných látok. V niektorých prípadoch po odstránení väčšiny znečistenia koncentrácia kontaminantov nemusí dosahovať požadovanú cieľovú hodnotu (sanačné limity). V takýchto prípadoch je efektívnejšie následne aplikovať iné sanačné metódy (napr. bioventing, bioslurping, prirodzenú atenuáciu a pod.) (Leeson et al., 1999). Na lepšie odstránenie zvyškového znečistenia z horninového prostredia sa niekedy spolu s vŕňaným vzduchom pridávajú aj detergenty (Reddy et al., 1999; Kim et al., 2006). Príklady účinnosti aerácie v kombinácii s ventingom na vybraných lokalitách sú uvedené v tab. 4.2.8.

Tab. 4.2.8. Príklady účinnosti kombinácie aeračného a ventingového systému na vybraných lokalitách (upravené podľa US EPA, 1994c).

Lokalita	Typ zeminy	Hĺbka hladiny podzemnej vody (m)	Produkt	Čas čistenia (mesiace)	Koncentrácia látok v podzemnej vode pred čistením (mg . l ⁻¹)	Koncentrácia látok v podzemnej vode po čistení (mg . l ⁻¹)
A	aluviálne piesky, silty a íly	1,8 – 4,9	benzín	2	BTEX: 4 – 25	BTEX: 0,25 – 8
B	siltový piesok, medzivrstvomý íl	1,8	benzín	5	benzén: 3 – 6	priemerná redukcia 59 %
C	piesok, silt	2,5 – 4	benzín	24	BTEX: 6 – 24	BTEX: 0,38 – 7,6
D	jemnozrnny piesok, štrk	4,5 – 4,9	benzín	2	BTEX: 21	BTEX: < 1

Kvôli nízkym nákladom na inštaláciu technológie a pomerne dobrej účinnosti je použitie metódy aerácie oproti iným sanačným technikám finančne nenáročnejšie (US EPA, 1994c). Podiel vynaložených prostriedkov na jednotlivé kategórie činností na celkových nákladoch pri sanačných prácach prostredníctvom metódy aerácie je možné orientačne vyjadriť takto:

- aplikovanie metódy – 28 %,
- analytický servis – 27 %,
- zvyšky, rezíduá/transport odpadu, spracovanie, uskladnenie a odstraňovanie – 13 %,
- laboratórne práce – 9 %.

Cena za aeráciu sa mení podľa použitej metodiky/modifikácií, napr. podľa toho, či je súčasťou systému aj technológia na zachytávanie vzduchu z horninového prostredia, alebo či sa požaduje aj nadzemné čistenie zachytenej pary.

Ak je v požiadavkách aj doplnkové čistenie zachytených prchavých zložiek, cena môže stúpnuť približne o 43 % (v závislosti od podmienok na lokalite a čistiaceho procesu). Spolu s technológiou na odsávanie vyprchávajúcich látok z pôdy predstavujú najväčšiu položku nákladov v rámci aeračného systému. Nezačlenenie ventingu do systému si vyžaduje zvýšené nároky na monitorovanie vyprchávajúcich látok (Anonym, 2005).

Pri horizontálnom systéme aerácie v spojení so systémom zachytávania výparov je v porovnaní s metódou čerpania a čistenia ex situ a systémom extrakcie cena zhruba o 40 % nižšia.

Náklady na prieskum, testovanie použiteľnosti aerácie a na inštalovanie sú porovnateľné s inými sanačnými metódami. Výraznú úsporu v rámci celkových nákladov umožňuje krátky čas potrebný na odstránenie znečistenia. Hlavné faktory, ktoré vplyvajú na ceny pri zostavovaní aeračného systému, jeho inštalácii, prevádzke a kontrole, sú (Anonym, 2001):

- typ kontaminantu,
- miesto a hĺbka ohniska kontaminácie,
- hĺbka hladiny podzemnej vody,
- lokálne geologické podmienky,
- rozmiestnenie prevzdušňovacích/odsávacích vrtov,
- vrtacia metóda,
- požadovaná rýchlosť prúdenia vzduchu, extrakcie pár a intenzity tlaku,
- dĺžka čistenia,
- cieľová koncentrácia kontaminantov,

- požiadavky kontrolných orgánov (monitoring, schvaľovanie a pod.),
- nutnosť dočistovania extrahovaných výparov.

Nároky na čas a náklady na vyčistenie lokality aeračnou metódou je možné znížiť kombinovaním aeračie s inou sanačnou metódou, ktoré spolu vytvárajú jednotný systém, špecializovaný na situáciu a podmienky na lokalite: napr. bioslurping, metódy termálnej podpory, dodávanie živín a akceptorov elektrónov do systému alebo detergentov do horninového prostredia a pod.

Všeobecné požiadavky na realizáciu ekonomicky efektívneho aeračného systému s konkrétnymi štúdiami jednotlivých lokalít sú uvedené napr. v práci Anonym, 2005.

4.2.1.3.2. CHEMICKÁ OXIDÁCIA

Princíp

Chemická oxidácia in situ (CHOIS) je sanačná technológia, pri ktorej sa do kontaminovaného pásma prevzdušnenia aj pásma nasýtenia dodáva silný oxidant vo forme vodného roztoku, aby v dôsledku chemických interakcií nastala deštrukcia kontaminujúcich látok rozpustených v podzemnej vode, sorbovaných v horninovom prostredí alebo prítomných vo forme voľnej fázy (US EPA, 2001d).

Použitelnosť

Metóda CHOIS sa dá použiť predovšetkým na sanáciu kontaminovanej podzemnej vody s vyššou koncentráciou organických látok, ktoré sú oxidovateľné za vzniku netoxických alebo menej toxických produktov, a kde je použitie ostatných sanačných techník vylúčené.

Technológie CHOIS sa používajú predovšetkým na redukciu kontaminácie s menším rozsahom znečistenia, resp. v centrálnej oblasti znečistenia v rámci pásma nasýtenia a tiež v dosahu kapilárnej obruby (US EPA, 2004a). Použitelnosť CHOIS podmieňujú predovšetkým tieto faktory (ESTCP, 1999):

- rozsah a pozícia znečistenia vo vzťahu k povrchu a hladine podzemnej vody,
- charakter kontaminantu,
- koncentrácia,
- lokálne geologické a hydrogeologické podmienky.

Použitelnosť metódy CHOIS pri niektorých skupinách organických látok je špecifikovaná v tab. 4.2.9.

Tab. 4.2.9. Použitelnosť chemickej oxidácie pre vybrané skupiny organických znečisťujúcich látok (Siegrist, 2000).

Vhodnosť chemickej oxidácie	Zlúčeniny
vysoká	prchavé chlórované rozpúšťadlá, fenoly, aldehydy, amíny, niektoré zlúčeniny síry
stredná	alkoholy, ketóny, organické kyseliny, estery, aromatické zlúčeniny substituované alkylmi a nitroskupinami
nízka	vysoko halogénované uhľovodíky, nasýtené alifatické zlúčeniny

Podľa ITRC (2005) sa CHOIS najčastejšie aplikuje na tieto kontaminanty:

- benzén, toluén, etylbenzén a xylény (BTEX),
- metyl terc-butyl éter (MTBE),
- celkové ropné uhľovodíky (TPH),
- chlórované rozpúšťadlá (etény a etány),
- polyaromatické uhľovodíky (PAU),
- polychlórované bifenyly PCB (Tsai et al., 2008; Hønning a Skou, 2003),
- chlórované benzény (CB),
- fenoly,
- organické pesticídy (insekticídy a herbicídy),
- munícia (RDX, TNT, HMX atď.).

Uplatnenie CHOIS bolo dokumentované aj pri čistení toxických organických látok rozpustených v podzemnej vode, ako aj v prípade výskytu kontaminantu vo voľnej fáze (NAPL) (Siegrist et al., 2008).

Základná charakteristika

Chemická oxidácia zahŕňa redukčno-oxidačné (redoxné) procesy. Redoxné reakcie umožňujú transformovanie elektrónov z jednej zložky do druhej, konkrétne sa jeden reaktant oxiduje (stráca elektróny) a iný je redukovaný (získava elektróny). Najčastejšie používané oxidačné činidlá na čistenie kontaminácie sú manganistan draselný, prípadne sodný, peroxodvojsíran sodný, peroxid vodíka, Fentonovo činidlo, ozón, prípadne zmes peroxidu vodíka a ozónu označovaná ako peroxón (Siegrist et al., 2001).

Reakciou kontaminantov s oxidačnými činidlami sa má dosiahnuť kompletný oxidačný proces premeny kontaminantu na koncovú zložku, ako je napr. CO₂ či voda (v prípade chlórovaných zložiek – anorganických chloridov), alebo ich konvertovanie na neškodné zložky, bežne prítomné v prírode (Cl, Mn, Fe a pod.) (US EPA, 2004a).

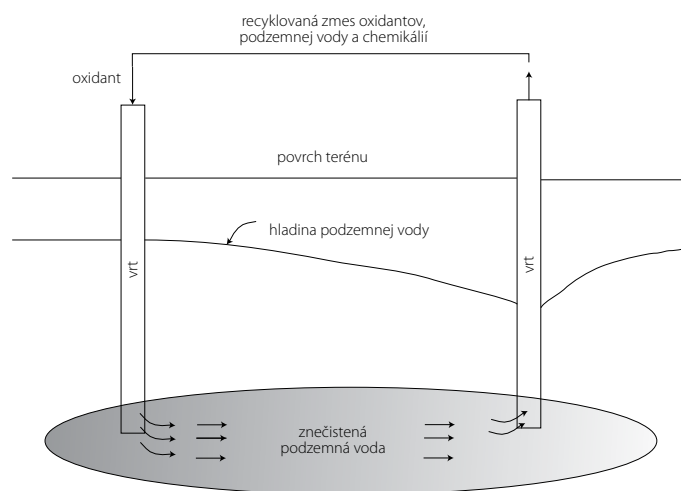
Zabezpečenie neškodného koncového produktu si môže vyžadovať priebeh viacerých chemických reakčných krokov, pričom v prípade niektorých látok (napr. polyaromatické uhľovodíky a organické pesticídy) môžu vznikáť ich medziprodukty s nebezpečnými vlastnosťami (Huling a Pivetz, 2006). Hoci nie všetky procesy a mechanizmy prebiehajúce v systéme sú zatiaľ celkom známe, vo väčšine prípadov, ak sa aplikuje dostatočné množstvo vhodného oxidačného činidla pre daný kontaminant, reakcia prebieha až do konca

a koncový produkt sa dosiahne relatívne rýchlo (ITRC, 2005). Procesy chemickej oxidácie sú známe z čistenia organických kontaminantov v odpadovej vode, kde sa dobre uplatnili pri zneškodňovaní širokého množstva organických látok (Holubec, 2000).

Oxidanty sa do kontaminovanej oblasti dodávajú prostredníctvom injekčných vrtov. Vzhľadom na lokálne podmienky je potrebné vždy aplikovať taký technický spôsob, ktorý zabezpečí optimálny spôsob distribúcie oxidantov medzi kontaminanty. Dodávanie oxidačných činidiel do horninového prostredia sa najčastejšie uskutočňuje vo forme dávkovania určitého množstva oxidantu alebo jeho kontinuálnym dopĺňaním prostredníctvom systému vertikálnych/horizontálnych injektážnych a extračných vrtov (Anonym, 2007b). Príklad zapojenia systému CHOIS s kontinuálnym dopĺňaním a recirkuláciou použitých oxidantov je prezentovaný na obr. 4.2.15.

Aplikovanie metódy CHOIS sa môže robiť viacerými spôsobmi. Čistená voda sa môže po jej extrahovaní opätovne reinjektovať do prostredia. Používajú sa aj uzavreté systémy s kontinuálnou injektážou a recirkuláciou upravenej vody (zlepšuje miešanie oxidantu s kontaminantmi). Oxidanty sa môžu dávkovať do kontaminovanej oblasti súvisle pozdĺž profilu injektážneho vrtu alebo iba vo vymedzených úsekoch. Pri vyššom tlaku injektáže oxidantu je možné vyvolať zvýšený tlak na horninové prostredie, spôsobiť jeho frakturáciu a tým umožniť lepšiu priechodnosť roztoku s oxidačným činidlom (Anonym, 2007b).

Niekedy sa spolu s oxidantmi aplikujú aj látky, ktoré majú katalytické účinky. Napríklad peroxid vodíka v kombinácii so železom produkujú voľné radikály, ktoré majú vyššiu účinnosť redukovať kontaminanty (US EPA, 2001d; Bryant et al., 2003). Početné príklady aplikácií CHOIS z praxe sú uvedené v literatúre (napr. US EPA, 1998c; SERDP – ESTCP, 2004).



Obr. 4.2.15. Schéma fungovania systému chemickej oxidácie pri zapojení vo forme kontinuálnej recirkulácie (US EPA, 2000).

Aplikovanie CHOIS vyžaduje získať celý rad povolení na infiltráciu pomerne veľkého množstva toxických látok do zvodneného horninového prostredia, ktoré okrem reakcií s kontaminantmi môžu podstatne zmeniť prirodzené hydrogeochemické prostredie. Vzhľadom na tieto skutočnosti je oproti iným sanačným technikám potrebné venovať zvýšenú pozornosť prípravnej fáze sanačného zásahu a kontrolnej činnosti v priebehu zásahu. **Pred samotnou realizáciou** prevádzkovej aplikácie CHOIS je vhodné uskutočniť (Anonym, 2007):

- laboratorné skúšky na reprezentatívnej vzorke kontaminovaného materiálu z pásma nasýtenia, keď je možné zistiť maximálnu jednotkovú spotrebu oxidačného činidla a predbežne odhadnúť kinetiku procesu,
- stopovaciu skúšku v predpokladanom priestore sanačného zásahu, zameranú na vylúčenie existencie nežiaducich preferenčných ciest,
- poloprevádzkovú skúšku na vybranom vrte priamo na záujmovej lokalite (tzv. *push-pull test*), ktorá pre špecifické podmienky lokality presne definuje kinetiku prebiehajúcich oxidačno-redukčných procesov.

Významným parametrom, ktorý spravidla určuje použiteľnosť metódy CHOIS, je **hydraulická priepustnosť**. Približný vzťah medzi hodnotou hydraulickej priepustnosti (koeficientom priepustnosti) a použiteľnosti metódy CHOIS ukazuje tab. 4.2.10.

Tab. 4.2.10. Vzťah medzi hydraulickou priepustnosťou horninového prostredia a účinnosťou chemickej oxidácie in situ (US EPA, 2004a).

Hydraulická priepustnosť k ($m \cdot s^{-1}$)	Účinnosť chemickej oxidácie
$k > 10^{-6}$	vysoko účinná až účinná
$10^{-7} < k < 10^{-6}$	prípadne účinná, nutné bližšie posúdenie
$k < 10^{-7}$	málo účinná, prípadne neúčinná

Aby nastali efektívne reakcie medzi oxidantom a kontaminantmi v znečistenej oblasti, je dôležitá dobrá a rovnomerná distribúcia oxidantu v znečistenej oblasti. Preto pri aplikovaní CHOIS je okrem priepustnosti výhodou **homogénne horninové prostredie** (Seol et al., 2003). V niektorých špeciálnych prípadoch existujú možnosti realizovať CHOIS aj v menej priepustnom, resp. menej homogénnom prostredí, ale takéto riešenie je podstatne komplikovanejšie (Hønning, 2007).

Z pohľadu vhodnosti metódy je dôležitý aj **ustálený režim podzemnej vody** (menej dynamické prúdenie, nevýrazné zmeny jej hladiny a smeru prúdenia). Pri vyššej priepustnosti horninového prostredia dominuje advekčné prúdenie, naopak, pri nízkej priepustnosti dominuje difúzia. Táto skutočnosť je dôležitá pri výbere oxidantu, ktorého účinnosť závisí od podmienok prúdenia (Scott a Jones, 2008).

Úspešnosť aplikovania CHOIS do značnej miery závisí od typu oxidantu dodávaného do konkrétnej kontaminovanej oblasti. Každé z oxidačných činidiel má určité výhody aj nevýhody. Niektoré oxidanty sú silnejšie ako ostatné, ale na druhej strane, niektoré slabšie oxidanty môžu pretrvávajúť v horninovom prostredí dlhšie, resp. umožňujú dlhší kontakt s kontaminantmi (ITRC, 2005). Tabuľka 4.2.11 sumarizuje vhodnosť aplikovania vybraných oxidantov v závislosti od podmienok na lokalite.

Tab. 4.2.11. Použitelnosť vybraných oxidačných činidiel v rôznych podmienkach (ITRC, 2005).

Podmienky	Peroxid vodíka	Ozón	Manganistan draselný	Peroxodisíran
Čistenie vo vadóznej zóne	úspešné	úspešné	úspešné	úspešné
Potenciálne škodlivý účinok	vznik plynov, produkcie tepla a medziproduktov, rozpúšťanie kovov	vznik plynov, produkcie medziproduktov, rozpúšťanie kovov	produkcie medziproduktov, rozpúšťanie kovov	produkcie medziproduktov, rozpúšťanie kovov
pH/alkalita	efektívny v širokom rozsahu pH, ale musí sa zväžiť alkalita karbonátových zložiek	efektívny v širokom rozsahu pH, ale musí sa zväžiť alkalita karbonátových zložiek	efektívny v širokom rozsahu	efektívny v širokom rozsahu pH, ale musí sa zväžiť alkalita karbonátových zložiek
Stálosť	ľahko podlieha degradácii pri kontakte so zeminou/podzemnou vodou, kým pôsobí tlmiaci účinok	ľahko podlieha degradácii pri kontakte so zeminou/podzemnou vodou	oxidant je veľmi stabilný	oxidant je veľmi stabilný
Spotreba kyslíka	spotreba kyslíka pôdnymi časticami sa mení podľa typu pôdy; spotreba kyslíka kontaminantmi závisí od celkového množstva látky a jej distribúcie (sorbovanie, rozpúšťanie, voľná fáza)			
Priepustnosť zeminy a jej heterogenita	pri málo priepustných zeminách a heterogenosti prostredia je dodávanie a extrahovanie oxidačných činidiel problematické			

Najvýznamnejšie a najviac využívané oxidačné činidlo je manganistan draselný. Používa sa vo forme vodného roztoku, ktorého koncentrácia sa pohybuje v rozpätí 10 – 30 g · l⁻¹ (Kubal et al., 2008). Výber oxidantu podmieňuje najmä jeho reaktivita s kontaminantom a cena (Huling a Pivetz, 2006). Charakteristiky a využitie niektorých ďalších oxidantov sú opísané v literatúre (napr. Watts a Teel, 2006).

Významnú úlohu pri účinnom použití CHOIS zohráva aj reakcia oxidantov s pôdnymi časticami (napr. rozličné organické súčasti, hydroxidy železa a mangánu) a látkami prirodzene obsiahnutými v podzemnej vode (sírany, dusičnany). Najmä vyšší obsah organických látok na sanovanej lokalite môže byť príčinou výraznej spotreby dodávaných oxidačných činidiel a tým obmedzovať ekonomickú výhodnosť použitia metódy (Hendrych et al., 2008).

Optimalizáciu procesu CHOIS je možné dosiahnuť kombináciou s inými sanačnými technológiami (Huling a Pivetz, 2006). Ide najmä o tieto metódy:

- frakturácia hornín pri menej priepustnom prostredí,
- podzemné bariéry kvôli kontrole migrácie kontaminantov mimo sanovanej oblasti,
- biologické dočisťovanie (bioventing, biosparging a pod.) (Hrapovic et al., 2005),
- venting na zachytávanie vprchávajúcich kontaminantov, ktoré vznikajú v dôsledku vyššej teploty pri exotermických reakciách,
- aerácia podporuje lepšiu distribúciu dodávaných oxidantov do znečistenej oblasti, a teda zabezpečuje aj ich lepší kontakt s príslušným kontaminantom a účinnejší priebeh reakcií,
- kontrolovaná prirodzená atenuácia sa dobre uplatní po chemickom čistení, keď sa v sanovanej oblasti vytvoria podmienky na efektívnejší priebeh samočistiacich procesov,
- metódy tepelnej podpory pomáhajú uvoľňovať látky viazané na pevné častice hornín a katalyzujú reakcie medzi oxidantmi a kontaminantmi (Friis et al., 2006).

Výhody a limitácie

Výhody využitia chemickej oxidácie je možné zhrnúť takto (viaceré zdroje, napr.: US EPA, 2001d; SERDP – ESTCP, 2004):

- metóda umožňuje priamo na mieste účinnú a rýchlu redukciu zdroja znečistenia (uplatňuje sa najmä v menších oblastiach, silne kontaminovaných organickými látkami s relatívne vyššou rozpustnosťou v podzemnej vode),
- pri vhodnej aplikácii nevzniká veľký zvyškový odpadový materiál, ktorý je potrebné ďalej zneškodňovať (tvorba netoxických produktov),
- nízke náklady na materiál, prevádzku a kontrolu procesu vzhľadom na rýchlosť a množstvo odstráneného znečistenia,
- použiteľnosť aj v prípade výskytu kontaminantu vo voľnej fáze (NAPL),
- použiteľnosť v puklinovom prostredí,
- možnosť výhodnej kombinácie s inými sanačnými metódami a postupmi.

Hlavné **limitácie** aplikovania chemickej oxidácie sú takéto (viaceré zdroje, napr.: US EPA, 2001d; SERDP – ESTCP, 2004):

- náklady limitujú jej využitie pri rozsiahlych znečisteniach a nízkej koncentrácii kontaminantov;
- ak znečistenie tvorí zmes kontaminantov, nebudú podliehať chemickým reakciám s oxidantmi rovnomerne, ale časť menej reaktívnych

kontaminantov (napr. frakcie DNAPL) môže ostať nevyčistená, s koncentráciou prevyšujúcou limitné hodnoty (možné riešenie napr. aplikovaním ďalších sanačných techník);

- existuje potenciál na tvorbu procesov spôsobujúcich škodlivé účinky na organizmy (potreba dodržiavať pomerne prísne bezpečnostné pravidlá vzťahujúce sa na nakladanie s oxidačnými činidlami);
- v prípade málo rozpustných kontaminantov (napr. perzistentné organické látky alebo ropné uhľovodíky) nemusí byť metóda efektívna;
- do kontaminovanej oblasti je potrebné dodať viac oxidačného činidla, ako je nevyhnutné na samotnú oxidáciu kontaminantu (táto skutočnosť je spôsobená tým, že aplikované oxidačné činidlo reaguje aj s ostatnými prirodzenými zložkami podzemnej vody a tie môžu urýchľovať jeho rozklad);
- pred samotnou aplikáciou je potrebné realizovať laboratórne a pilotné testy, získať potrebné povolenia a zabezpečiť detailný monitoring na sledovanie prebiehajúcich procesov;
- silné oxidanty sú chemicky agresívne a potenciálne explozívne (z toho vyplývajú zvýšené odborné nároky na realizátora sanačných prác a na bezpečnosť pracovníkov);
- spôsob inštalovania a prevádzkovanie CHOIS musí byť navrhnutý takým spôsobom, aby bolo možné reagovať na prípadné náhodné reakcie, ktoré vyplývajú z povahy chemických reakcií medzi kontaminantmi a oxidantmi v daných podmienkach;
- oxidant musí byť rovnomerne rozptýlený do medzizrnového priestoru iba v rámci kontaminovanej oblasti (málo homogénne a málo priepustné horninové prostredie a slabo rozpustné oxidačné činidlá môžu výrazne limitovať použitie metódy);
- pri aplikovaní oxidantov na znečistenie obsahujúce prchavé látky sa zvyšuje možnosť ich nekontrolovateľného uvoľňovania do ovzdušia; je to spôsobené zvýšením tepla, ktoré vzniká pri reakciách oxidantov s kontaminantmi (vzhľadom na takéto situácie sa CHOIS často kombinuje s inými sanačnými metódami, napr. ventingom);
- pri aplikovaní CHOIS sa väčšinou radikálne menia podmienky v horninovom prostredí, a to z prirodzene reduktívnych na oxidačné. Týmto spôsobom sa môžu ovplyvniť ďalšie vlastnosti horninového prostredia či správanie niektorých súčasne sa vyskytujúcich kontaminantov (zmena mobility stopových prvkov, zmena priepustnosti, zmena prirodzenej mikrobiálnej aktivity, výskyt toxických medzi-produktov a pod.);
- potenciálne komplikácie môžu nastať v prípadoch, keby použitie oxidačného činidla bolo spojené s neúmerne vysokým rizikom z hľadiska ľudského zdravia, a vtedy, keď pri injektovaní oxidantu môže nastať jeho únik mimo priestoru sanačného zásahu;
- vyšší obsah organických látok môže výrazne zvýšiť spotrebu dodávaných oxidantov a tým obmedziť ekonomickú výhodnosť použitia metódy.

Trvanie čistenia a účinnosť

V porovnaní s ostatnými metódami ide o veľmi rýchlu redukciu v pásme nasýtenia a obyčajne netrvá dlhšie ako niekoľko dní až mesiacov.

CHOIS umožňuje vo všeobecnosti vysokú účinnosť pri dosahovaní požadovaných limitov (viac ako 90 %) s veľmi rýchlo prebiehajúcimi reakciami (90 % deštrukcie kontaminantov prebehne v niekoľkých minútach (Siegrist, 2000).

Účinnosť a trvanie dekontaminácie metódou CHOIS závisí od dvoch skupín faktorov (US EPA, 2001d; ARTEC, 2006):

- prirodzené podmienky na lokalite:
 - rozsah a hĺbka kontaminovanej oblasti pod povrchom,
 - charakter kontaminantov,
 - typ zeminy a lokálne podmienky,
 - prúdenie podzemnej vody,
 - hydrogeochemické vlastnosti zvodneného prostredia;
- optimalizácia aplikovania CHOIS:
 - výber oxidačného činidla a jeho koncentrácia,
 - navrhnutie a inštalovanie systému,
 - spôsob dodávania oxidantov do kontaminovanej oblasti,
 - kombinácia a spolupôsobenie s inými sanačnými technológiami,
 - monitorovanie priebehu a účinnosti procesov,
 - kontrola bezpečnosti a zdravia.

Jednotlivé faktory sú bližšie opísané v rôznych prácach (napr. ESTCP, 1999; Huling a Pivetz, 2006; Hønning, 2007; Anonym, 2007; Tong a Rong, 2008; Cline et al., 1997).

Aplikáciou CHOIS sa bežne bez použitia iných sanačných metód dajú dosiahnuť požadované kritériá pre sanovanú oblasť. Môže sa však stať, že na danej lokalite je stanovený limit sanácie nižší a po skončení chemickej oxidácie in situ je potrebné počítať s dočistením podzemnej vody na požadovaný limit (ARTEC, 2006). Na tieto účely je potom vhodnejšie použiť napr. sanačné metódy založené na bio-sanácii kontaminovanej oblasti.

Metóda oproti iným sanačným metódam je cenovo výhodná, najmä ak treba sanovať zdrojovú oblasť alebo menší rozsah znečistenia za krátky čas. Jej účinnosť podmieňujú podmienky na lokalite. Pri potrebe odstraňovania veľkého množstva škodlivých látok alebo prítomnosti prirodzených látok spotrebúvajúcich kyslík môže byť nutné do systému dodávať veľké (neekonomické) množstvo oxidačných činidiel. Vzhľadom na neistotu pri nakladaní s oxidačnými činidlami, predovšetkým pri ešte neoverených prebiehajúcich procesoch v systéme, je potrebné venovať im zvýšenú pozornosť, a to napr. realizovaním rôznych testov a analýz. Aj to zvyšuje celkové náklady na sanačný proces. Cenu ovplyvňuje aj výber oxidačných činidiel, lebo okrem ich účinnosti a rýchlosti je potrebné zväžiť aj spotrebu jednotlivých oxidantov pri reakciách s kontaminantmi. Vplyv na celkovú cenu má aj počet infiltračných a extrakčných vrtov a prevádzkovanie systému CHOIS. Výhodnejšie je mať uzavretý cyklus injektáže a reinjektáže oproti viacnásobnej injektáži bez extrakcie, resp. systému s extrakciou s následným dočisťovaním na povrchu.

4.2.1.3.3. CHEMICKÁ REDUKCIA

Princíp

Uplatnenie chemickej redukcie v rámci sanačných metód in situ, podobne ako chemická oxidácia in situ, je úzko späté s prebiehajúcimi oxidačno-redukčnými reakciami v horninovom prostredí. Podstatou chemickej redukcie in situ je vytvorenie redukčných podmienok aplikovaním redukčných činidiel do kontaminovaného prostredia (obr. 4.2.16), pričom vznikajú redukované formy kontaminantu s menej škodlivými, resp. menej nebezpečnými vlastnosťami. Proces redukcie sa prevažne dopĺňa ďalšími nadväzujúcimi sanačnými procesmi, napr. imobilizáciou kontaminantu formou precipitácie vznikajúcich redukovaných foriem kontaminantu.

Použitelnosť

Proces chemickej redukcie je možné využiť na sanáciu kontaminantov citlivých na zmenu redoxných podmienok, a to najmä takých, ktorých redukované formy nevykazujú nebezpečný vplyv na prostredie, resp. sú preň menej škodlivé. Medzi takéto kontaminanty je možné zaradiť napríklad (Bhandari et al., 2007; Suthersan a Payne, 2005; Chambers, 1991; Rocca et al., 2007): Cr^{6+} (redukcia na Cr^{3+}), NO_3^- (možná redukcia na NH_4^+ , prípadne až na elementárny N_2), UO_2^{2+} (redukcia na štvormocný urán), Se^{6+} (redukcia na Se^{4+} , resp. až na elementárny Se). Proces chemickej redukcie sa aplikoval aj pri sanácii znečistenia niektorými organickými látkami (napr. chlórované alifatické uhľovodíky, PCB atď.).

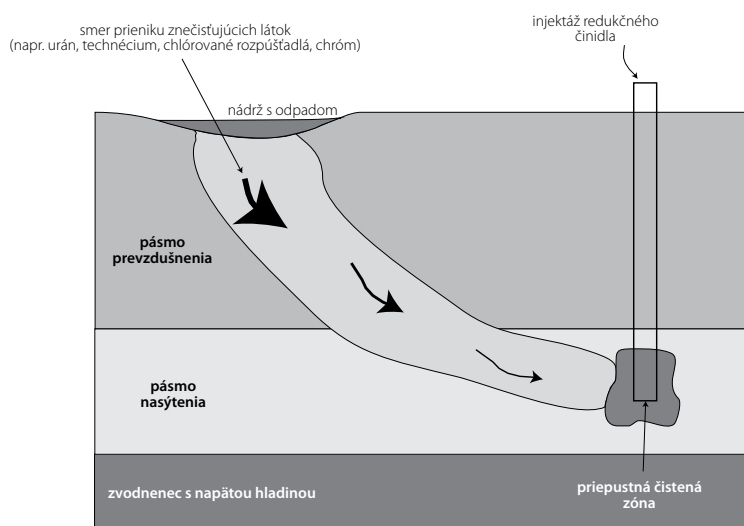
Základná charakteristika

Úspešné využitie chemickej redukcie in situ je možné až po podrobnom prieskume lokálnych podmienok, zameranom najmä na charakter a množstvo cieľového kontaminantu, ako aj na celkové geochemické a hydrogeologické podmienky v prostredí. Využitie procesov chemickej redukcie na sanáciu kontaminantov in situ sa odporúča najmä vo forme vytvárania reaktívnych zón, prípadne sanácie menších zdrojových oblastí, menej na komplexnú sanáciu rozsiahlych oblastí (Suthersan a Payne, 2005).

Vo všeobecnosti sa pri chemickej redukcii in situ predpokladá aplikovanie redukčných činidiel priamo do pásma nasýtenia. Redukčné činidlá sa môžu aplikovať najmä prostredníctvom hydrogeologických vsakovacích vrtov, či už za normálnych podmienok, alebo pod tlakom. Je možné využiť aj vsakovacie drény, resp. využiť princíp reaktívnych bariér (obr. 4.2.17). S aplikáciou redukčného činidla je potrebné zabezpečiť zároveň aj požadované chemicko-fyzikálne podmienky v nasýtenej zóne, ktoré spolu s dobrým kontaktom redukčného činidla s kontaminantom zabezpečia požadovaný priebeh a rozsah redoxných reakcií a tým zredukovanie kontaminantu na požadovanú formu.

Redukčné činidlá používané pri redukcii in situ zabezpečujú redukciu kontaminantu prostredníctvom prenosu elektrónu na molekulu/atóm kontaminantu (redukčné činidlo je donor elektrónov, kontaminant je akceptor elektrónov). Spomedzi dostupných redukčných činidiel je možné využiť napr. (US EPA, 2000; Suthersan a Payne, 2005):

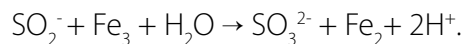
- vodík (napr. pri katalytickom účinku paládia) – na reductívnu dehalogenizáciu alifatických a aromatických uhľovodíkov (Newell et al., 1997b), prípadne aplikáciou vodíka podporiť prirodzené biosanačné procesy chlórovaných uhľovodíkov;
- ditioničitan sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Chilakapati, 1999) – aplikáciou redukčného činidla sa menia redoxné podmienky a nastáva redukcia prítomných kovov (najmä Fe^{3+} na Fe^{2+} , ktoré dlhodobo pôsobia na dehalogenizáciu chlórovaných organických kontaminantov (Szecody et al., 2004), prípadne iných foriem kontaminantov schopných redukcie, napr. Cr^{6+} (Fruchter et al., 2000). V laboratórnych podmienkach sa realizovali aj testy na odstránenie niektorých výbušných látok (napr. TNT) v prostredí sedimentov s obsahom prírodného železa (Boparai et al., 2008);
- sírovodík (Thorton et al., 2007) – úspešne sa testoval na sanáciu znečisteného horninového prostredia, napríklad na redukciu šesťmocného chrómu;
- nulavalentné koloidné železo – využíva sa na sanáciu chlórovaných uhľovodíkov, ako aj redukciu kovov a iných zložiek, napr. CrO_4^{2-} , TcO_4^- alebo UO_2^{2+} (Yin a Allen, 1999). Využíva sa aj ako materiál reaktívnych bariér. Na aplikáciu pomocou vrtov sa využíva veľmi jemné koloidné železo s nanorozmermi (Canterll et al., 1995);
- EHC – predstavuje patentovanú kombináciu tzv. komplexného uhlíka („*complex carbon*“) a nulavalentného železa, ktoré sa vyznačuje kontrolovaným postupným uvoľňovaním do prostredia. Využívajú sa pri ňom chemické aj mikrobiologické degradačné procesy a je možné použiť ho v pevnom stave, ako aj v kvapalnej forme. Je možné prispôsobiť ho špecifickým podmienkam a potrebám in situ.



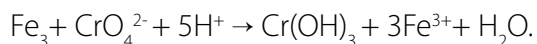
Obr. 4.2.16. Schematický náčrt aplikácie redukčných činidiel pomocou vrtov – vytvorenie sanačnej redukčnej zóny (Fruchter et al., 2000).

Príklad **aplikácie redukčného činidla – ditioničitanu** – pomocou vrtov na sanáciu šesťmocného chrómu pozostáva z nasledujúcich krokov (US Department of Energy, 2000):

- Počas fázy vsakovania sa aplikuje potrebné množstvo redukčného činidla do kontaminovanej zvodne. Celková redukčná kapacita závisí najmä od aplikovaného množstva činidla a od obsahu železa v prostredí.
- Počas reakčnej fázy (rádovo prvé desiatky hodín) nastáva reakcia činidla s prostredím. Činidlo reaguje s prítomným železom podľa nasledujúcej reakcie:



- Po reakčnej fáze sa prebytočné nezreagované činidlo a mobilné reakčné produkty odčerpajú pomocou vrtov.
- Uplatnením predchádzajúcich krokov sa vytvorí reakčná zóna, ktorá je schopná v prírodných podmienkach prúdenia kontaminovanej vody imobilizovať alebo deštruovať kontaminant. Vytvorená redukčná bariéra s obsahom dvojmocného železa imobilizuje pri prechode kontaminovanej vody chróm podľa reakcie:



- Ak nie je redukčná kapacita bariéry dostatočná, je možné do prostredia znovu aplikovať redukčné činidlo.
- Výsledkom pôsobenia bariéry je podzemná voda zbavená rozpusteného šesťmocného chrómu. Obsah rozpusteného kyslíka v podzemnej vode je vplyvom redoxných procesov nízky.

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** chemickej redukcie je možné zhrnúť takto:

- metóda nevyžaduje vyťaženie kontaminovaného materiálu na povrch, čo znižuje náklady na sanáciu; pomocou vrtov (prípadne ďalších metód, napr. rozvoľnenia horninového masívu) sú na sanáciu prístupné aj hlbšie časti kontaminovaného prostredia (Yin a Allen, 1999);
- vhodná je aplikácia pomocou vrtov v dobre priepustnom prostredí, napr. pieskov a štrkov (US Department of Energy, 2000);
- v prípade potreby je možné jednoduchým spôsobom znovu aplikovať redukčné činidlo a zvýšiť, resp. predĺžiť účinok redukčných reakcií;
- redukčná zóna pôsobí dlhodobo a zároveň pomerne rýchlo; zostáva aktívna v prostredí, čo zabezpečuje imobilizáciu kontaminantov postupne sa uvoľňujúcich z menej priepustných zón;
- je minimalizovaný kontakt človeka s kontaminovaným materiálom (vzhľadom na to, že nenastáva priame extrahovanie kontaminantu z prostredia).

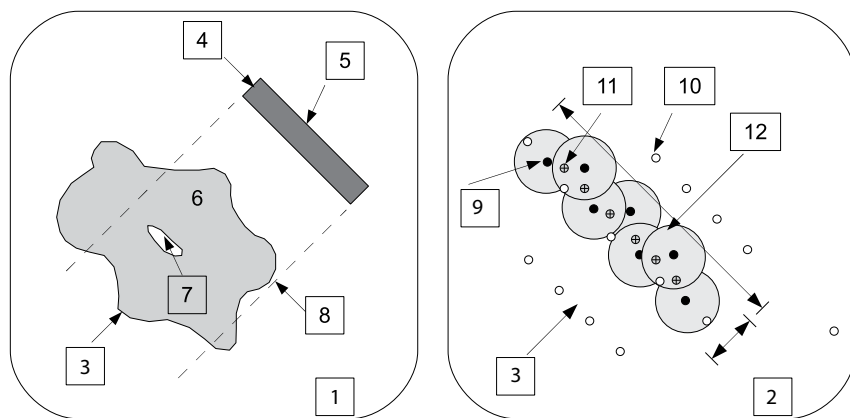
Hlavné **nevýhody a limitácie** chemickej redukcie je možné zhrnúť do týchto bodov:

- aplikácia redukčných činidiel pomocou vrtov je limitujúca v nízko priepustnom prostredí, ktoré neumožňuje dostatočnú migráciu redukčného činidla, a tak nie je možné sanovať širšie oblasti bez rozsiahlejších vrtných prác (US Department of Energy, 2000);
- potreba sanačného monitoringu a kontrola účinnosti metódy (podobne ako pri ostatných metódach in situ);
- aplikácia niektorých reduktantov (napr. ditioničitan sodný) vyžaduje prítomnosť naturálneho redukovateľného železa v sanovanom prostredí;
- vyššia heterogenita prostredia (napr. vyššie priepustné preferenčné cesty) môže spôsobovať problém v prieniku kontaminantu cez redukčnú bariéru; to môže spôsobiť nižšiu účinnosť metódy (Szecody et al., 2004);
- v niektorých prípadoch môže nastať remobilizácia kontaminantov pri obnovení oxidačných podmienok, resp. vzniku toxických/ nebezpečných (medzi)produktov nedostatočnej degradácie (Yin a Allen, 1999);
- výrazná zmena redoxných podmienok môže spôsobiť zmenu formy výskytu prvkov a tým aj zmenu ich mobility – aplikácia metódy vyžaduje dobrú znalosť lokálnych geochemických podmienok na zamedzenie potenciálnych nežiaducich reakcií s prostredím.

Trvanie čistenia a účinnosť

Pri dodržaní odporúčaných podmienok aplikácie, najmä dostatočného kontaktu redukčného činidla s kontaminantom, je metóda relatívne rýchla. V literatúre (US Department of Energy, 2000) sa napríklad uvádza, že aplikáciou ditioničitanu je možné podstatne znížiť koncentráciu šesťmocného chrómu v podzemnej vode za jeden mesiac v porovnaní so sanačným čerpaním, ktoré trvá viac rokov.

Celkové náklady závisia od špecifických podmienok prostredia a odstraňovaného kontaminantu. V porovnaní s niektorými tradičnými základnými metódami, ako je napr. sanačné čerpanie, môže táto metóda priniesť výrazné ušetrenie prostriedkov, až 60 % (US Department of Energy, 2000). Je to najmä vďaka nižším nákladom na prevádzku, ktorá má dlhodobý efekt znižovania obsahu kontaminantu bez výraznejších dodatočných nákladov. V praxi je najviac nákladná inštalácia systému a z toho najmä náklady na sanačný monitoring.



Obr. 4.2.17. Návrh redukčnej bariéry pomocou série vrtov (US Department of Energy, 2000).

Vysvetlivky: 1 – koncepčný diagram; 2 – dizajn čistenej oblasti; 3 – smer prúdenia podzemnej vody; 4 – šírka čistenej zóny; 5 – dĺžka čistenej zóny; 6 – znečistená oblasť; 7 – zdroj znečistenia; 8 – čistená plocha; 9 – injektážny vrt; 10 – monitorovací vrt (sonda); 11 – jadrový vrt; 12 – reaktívna oblasť.

4.2.1.3.4. METÓDY TEPELNEJ PODPORY

Princíp

Metódy tepelnej podpory predstavujú skupinu metód, pri ktorých sa využíva tepelná energia na podporu degradácie alebo na zvýšenie mobility kontaminantov v horninovom prostredí. Zahrievaním kontaminovaného horninového prostredia sa vytvárajú vhodné podmienky na uvoľňovanie kontaminantov viazaných na pevné častice. Určité typy kontaminantov sa vplyvom dodaného tepla degradujú alebo vyparujú. V prípade zmeny skupenstva na plynnú fázu potom kontaminanty ľahšie migrujú cez horninové prostredie. Po zachytení extrakčnými vrtmi sa dostávajú na povrch, kde sa zvyčajne ďalej zneškodňujú (US EPA, 2001e).

Použitelnosť

Metóda sa zvyčajne používa pri vážne kontaminovaných lokalitách s menším rozsahom znečistenia (US EPA, 2001e), alebo sa aplikuje do najviac znečistených miest v rámci kontaminovanej oblasti (tzv. hot spots) v pásme nasýtenia aj pásme prevzdušnenia (Anonym, 2002b). Hlavným dôvodom širokej aplikovateľnosti metód tepelnej podpory je zvýšená mobilita kontaminantov pri vyššej teplote (Davis, 1997). Z teoretického hľadiska je možné tepelné metódy in situ použiť pri všetkých kontaminantoch, ktoré je možné splyňovať a následne odstrániť z horninového prostredia (FRTR, 2008). Metódy tepelnej podpory sa obzvlášť osvedčili pri čistení kontaminácií spôsobených chlórovanými rozpúšťadlami, prchavými a poloprchavými látkami, BTEX, ketónmi, palivami, olejmi, PCB, pesticídmi a aj niektorými prchavejšími kovmi (napr. meď), a to pri rôznych podmienkach na sanovaných lokalitách (US EPA, 2004c).

Metódy tepelnej podpory mobilizujú aj takmer nerozpustné látky, akými sú vazelíny a dechty, resp. kontaminanty prítomné vo voľnej fáze (US EPA, 2001e; Juhlin et al., 2004; Beyke a Fleming, 2005; Heron et al., 2005). Zvyšovaním teploty podzemnej vody sa vytvárajú lepšie podmienky na biodegradáciu znečisťujúcich látok (Friis et al., 2006). Okrem zemín je možné aplikovať metódu tepelného ošetrovania aj na znečistenie v rozvoľnených či tektonicky porušených skalných horninách (Davis et al., 2005).

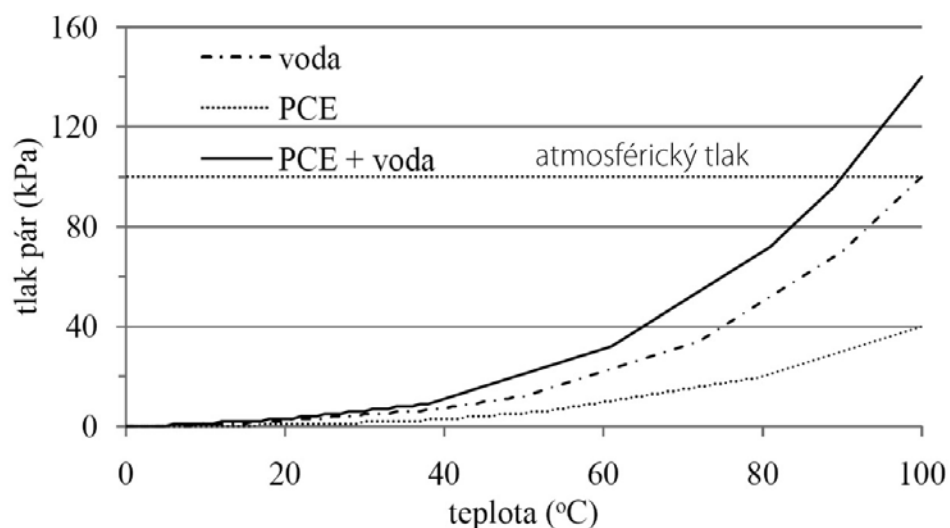
Termické čistenie pásma nasýtenia je vždy súčasťou integrovaného sanačného postupu. Jeho využitie vo väčšine prípadov nie je celkovým riešením problému, ale prispieva k urýchleniu sanácie a zvyšuje účinnosť ďalších sanačných technológií (Motsch et al., 2002).

Napríklad, ak sa zvýši teplota podzemnej vody z 20 °C na 90 °C, koncentrácia trichlóretylénu (TCE) v podzemnej vode sa približne zdvojnásobí, ale aj tak až 82 % TCE zostane sorbovaného na pevných časticách. Viaceré príklady aplikovania metódy tepelného ošetrovania sa uvádzajú v literatúre (napr. US EPA, 1995d; US EPA, 2004c).

Základná charakteristika

Účinnosť metód tepelnej podpory pri jednotlivých organických kontaminantoch závisí od ich fyzikálno-chemických vlastností. Pri zvýšenej teplote sa napr. znižuje ich hustota, zvyšuje sa tlak pár a znižuje sa absorpcia na pevné a organické súčasti horninového prostredia (Isherwood et al., 1992). So vzrastajúcou teplotou klesá viskozita kontaminantov. Zahrievanie podporuje aj difúzne procesy, zvyšuje sa koncentrácia znečisťujúcej látky v podzemnej vode (Treybal, 1980) a tým sa zefektívňuje sanačné čerpanie. Pri dodávaní tepla do horninového prostredia sa zároveň iniciuje rast populácie baktérií, ktoré dokážu degradovať určité typy kontaminantov (Friis, 2006).

Najdôležitejšou vlastnosťou ovplyvňujúcou využitie metód tepelnej podpory je tlak pár, ktorý podmieňuje, aké množstvo kontaminantu bude prítomné v plynnej fáze (Heron et al., 1998). Čím je tlak pár vyšší, tým je kontaminant prchavejší, a preto v plynnej fáze bude prítomný jeho väčší podiel. Odstraňovanie kontaminantov v plynnej fáze je oveľa jednoduchšie, ako keď sú kontaminanty rozpustené vo vode, naviazané na horninové prostredie alebo tvoria voľnú fázu (NAPL). Tlak pár sa dramaticky zvyšuje s rastúcou teplotou. Príklad závislosti tlaku pár od teploty je uvedený na obr. 4.2.18.



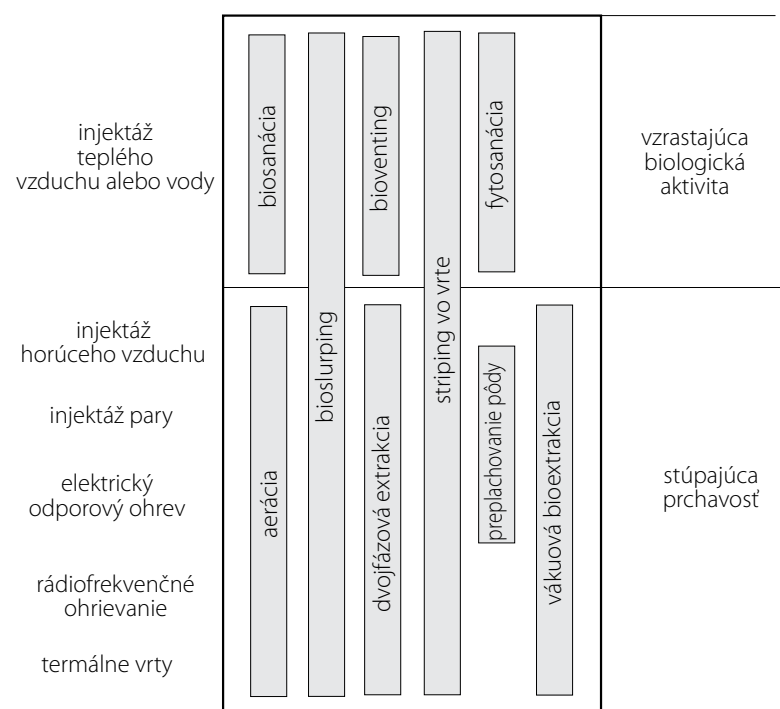
Obr. 4.2.18. Závislosť tlaku pár od teploty – príklad pre PCE.

Zmeny iných vlastností kontaminantov v porovnaní s tlakom pár nie sú pri hodnotení efektivity metód tepelnej podpory až také dôležité (Gudbjerg, 2001). Správanie jednotlivých organických kontaminantov pri zvyšovaní teploty je spracované v literatúre (napr. Davis, 1998).

Teploto sa môže do kontaminovanej oblasti pod povrchom aplikovať mnohými technológiami. Medzi najpoužívanejšie technológie je možné zaradiť (US EPA, 2001e; US EPA, 2004c; Beyke a Fleming, 2005; Smith a Hinchee, 1993):

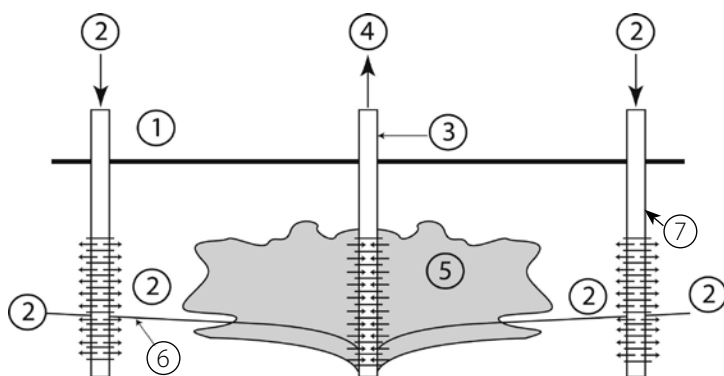
- Injektovanie horúceho vzduchu, horúcej vody alebo pary. – Prehriaty vzduch, voda alebo para sa vháňa cez injekčné vrty situované v kontaminovanej oblasti. Tie následne ohrievajú horninové prostredie. Tým sa mobilizujú, vyparujú a deštruujú škodlivé kontaminanty.
- Elektrické odporové ohrievanie. – Elektrický prúd sa dodáva pod povrch cez kovové vrty. Teplo z elektrického prúdu sa odovzdáva do podzemnej vody a voda v horninovom prostredí sa mení na paru, ktorá odparuje škodlivé látky.
- Rádiofrekvenčné ohrievanie. – Obyčajne pozostáva z antény, ktorá emituje rádiové vlny vo vrte. Rádiové vlny zahrievajú horninové prostredie a to spôsobuje odparovanie kontaminantov.
- Tepelné vedenie (konduktívny ohrev). – Do kontaminovaného prostredia sa dodáva teplo cez kovové vrty alebo prostredníctvom plachty, ktorá pokrýva povrch nad kontaminovanou oblasťou. Po zahriatí kontaminovanej oblasti sa škodlivé látky deštruujú a vyprchávajú. Ohriate plachty sa používajú v miestach, kde je kontaminovaná zemina blízko pri povrchu. Kovové vrty sa využívajú pri dodávaní tepla hlbšie pod povrch.

V praxi je možné využiť kombináciu rôznych technológií a postupov v závislosti od potreby podporiť biologickú aktivitu v systéme alebo prchavosť látok – príklady sú uvedené na obr. 4.2.19 (Motsch et al., 2002).



Obr. 4.2.19. Možnosť kombinácie metód tepelnej podpory s inými sanačnými postupmi aplikovanými v znečistenej oblasti (Motsch et al., 2002).

Schéma technológie tepelnej podpory injektážou pary je uvedená na obr. 4.2.20. Injektovanie pary funguje na podobnom technologickom princípe ako aerácia alebo bioaerácia, ale dodávaná teplota je vyššia, a preto vrty musia byť teplovzdorné (US EPA, 2004c).



Obr. 4.2.20. Schéma systému tepelnej podpory na báze injektáže pary (US EPA, 2001e).

Vysvetlivky: 1 – povrch terénu; 2 – injektáž pary; 3 – extrakčný vrt; 4 – plyny a znečistená voda – odstraňovanie a čistenie; 5 – znečistená zemina a podzemná voda; 6 – hladina podzemnej vody; 7 – vrt.

Existujú rôzne spôsoby inštalácie a prevádzkovania technológie, ktorých cieľom je optimalizovať účinnosť odstraňovania kontaminantov. V praxi sa dobre osvedčila napr. technológia založená na princípe termálneho ošetrenia pri tzv. 6-fázovom zahrievaní pôdy. Konvenčný trojfázový elektrický prúd je rozdelený na šesť elektrických fáz, ktorými sa teplo distribuuje pod povrch efektívnejšie. Šesť elektród je umiestnených do hexagonálneho tvaru okolo kontaminovanej oblasti. Každá zo 6 fáz je napojená na jednu elektródu a extrakčný vrt sa nachádza obyčajne v strede ohraničenej zóny (US EPA, 1995d; Beyke, 1998).

Odstraňovanie kontaminantov zo zahrievanej zóny je založené najmä na extrakcii pár a/alebo multifázovej extrakcii. Kvôli optimálnemu riadeniu a kontrole prebiehajúcich procesov sa robia testy in situ a modelovacie štúdie. Zároveň sa zvyčajne laboratórne zisťuje, či môže dodávané teplo ničiť mikroorganizmy alebo im pomáha biosanovať škodlivé chemické látky (US EPA, 2004c).

Výhody a limitácie

Výhody technológií tepelnej podpory je možné zhrnúť takto (FRTR, 2008):

- účinnosť a rýchlosť pri čistení silne kontaminovaných lokalít so zameraním najmä na prchavé organické látky v pásme nasýtenia,
- podstatné urýchlenie rýchlosti sanačného zásahu pri rôznych typoch kontaminantov v horninovom prostredí,
- podpora mobilizácie aj takmer nerozpustných látok,
- pri odstraňovaní kontaminantov vo forme voľnej fázy (NAPL) predstavujú jednu z mála možností, ktorou sa dá kontaminácia zo zeminy priamo zneškodniť, namiesto toho, aby sa vynaložili nemalé prostriedky na vyťaženie zeminy na povrch s jej následným skládkovaním alebo upravovaním,
- výhodné uplatnenie aj v prípadoch, keď je znečistenie situované vo väčšej hĺbke, kde by vyťaženie zeminy na povrch bolo finančne náročnejšie,
- možnosť aplikovania aj v zastavanom území,
- odparovaním vody umožňujú zlepšiť prúdenie vzduchu vo veľmi vlhkých zeminách (zvlášť metódy rádiovlnového a elektrického odporového zahrievania), čo predstavuje výhodu napr. oproti metóde extrakcie vzduchu.

Najvýznamnejšie **nevýhody a limitácie** aplikovania metód tepelnej podpory sa dajú zhrnúť takto (US EPA, 2004c):

- priepustnosť horninového prostredia – optimálne hodnoty koeficientu filtrácie sa pohybujú v rozsahu $10^{-2} - 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- prostredie s veľmi rozdielnymi hodnotami priepustnosti (heterogenita) môže spôsobovať nerovnomernú distribúciu pár do kontaminovanej oblasti alebo následne vyprchávajúcich škodlivých látok k povrchu;
- prostredie s vysokým obsahom organických látok má vysokú sorpčnú kapacitu na zachytávanie prchavých organických kontaminantov; to môže spôsobovať znižovanie účinnosti odstraňovania škodlivých látok z kontaminovanej oblasti;
- pre vysoké náklady na zriadenie systému tepelnej podpory tieto metódy nie je možné aplikovať na veľkých kontaminovaných plochách (zdroj energie, vybudovanie sanačných objektov a rozvodov);
- nakladanie s emisiami škodlivých výparov si vyžaduje ich precíznu kontrolu pre riziko možného ohrozenia ľudskej populácie a ekosystému; je potrebné zabezpečiť účinné zachytávanie a čistenie extrahovaných prchavých látok a mať potrebné povolenia na takúto činnosť; to môže podstatne zvýšiť cenu sanácie;
- možnosť vysušenia vegetácie v okolí;
- maximálna hĺbka aplikácie je limitovaná technickou dosiahnuteľnosťou, praktické aplikácie sa pohybujú v rozmedzí 3 až 48 m pod povrchom;
- straty tepla mimo čistenej oblasti (do priľahlého horninového prostredia a do vzduchu pri extrakcii výparov), resp. podstatné straty aj pri prúdení podzemnej vody z okolia do sanovanej oblasti.

Trvanie čistenia a účinnosť

Čistenie pásma prevzdušnenia alebo pásma nasýtenia aplikovaním metód tepelnej podpory môže trvať iba zopár mesiacov alebo aj niekoľko rokov. Každá lokalita je špecifická, ale obyčajne čistenie 20 000 ton kontaminovanej zeminy trvá asi 9 mesiacov. Čas potrebný na sanačný zákrok závisí od troch hlavných faktorov (US EPA, 2001e):

- typu a koncentrácie prítomných kontaminantov,
- veľkosti a hĺbky znečistenej oblasti,

- charakteru a vlastností horninového prostredia a ostatných podmienok na lokalite.

Výber optimálneho technologického postupu, inštalácie systému, ako aj riadenia činnosti počas prevádzky vzhľadom na lokálne podmienky a potreby dosiahnutia sanačných cieľov umožňuje zefektívniť proces odstraňovania znečistenia a tým dosiahnuť vyššiu účinnosť metódy za kratší čas. Účinnosť procesu extrakcie jednotlivých kontaminantov závisí od dosiahnutia maximálnej teploty pri vybranom procese tepelného ošetrovania.

Objem čisteného pásma nasýtenia sa pri praktických aplikáciách pohybuje v rozmedzí 3 000 až 200 000 m³ (US EPA, 2004c). V prostredí s menšou priepustnosťou vzduchu a vyšším obsahom vlhkosti má technológia vyššie energetické nároky na extrakciu kontaminantov a zvýšenie teploty (FRTR, 2008).

Splnenie cieľových sanačných limitov iba pomocou metódy tepelného ošetrovania býva obyčajne problematické, najmä vzhľadom na ekonomické nároky. Dodávanie množstva energie na čistenie zvyškového obsahu kontaminantov býva často neefektívne. Účinnosť metódy spočíva najmä v odstraňovaní hlavnej masy znečistenia a vytváraní vhodnejších podmienok na ďalšie sanačné metódy, založené najmä na biologickej aktivite organizmov pri degradovaní určitých typov kontaminantov.

Použitie metód tepelnej podpory je finančne veľmi nákladné a malo by sa používať predovšetkým v silne kontaminovaných oblastiach s menším rozsahom, kde iné pasívnejšie metódy sú menej efektívne a pomalé (Motsch et al., 2002).

Cena sanačných prác závisí od vstupných parametrov (rozsah znečistenia, zdroj pary). Od toho sa odvíja náročnosť sanačného zásahu (Némethyová et al., 2000).

Finančné nároky je možné redukovať vhodnou kombináciou sanačných metód, resp. ich vhodnou naväznosťou. Jedným z príkladov je spojenie metód tepelnej podpory s bioaugmentáciou, napr. pri odstraňovaní organických halogénderivátov TCE, DCE a pod. (Friis et al., 2006).

Pri tepelnej podpore prostredia s nižšou priepustnosťou (íly, sliene) je potrebné na redukciiu znečistenia vynaložiť vyššie náklady. Príčinou je slabšie uvoľňovanie plynov cez toto prostredie.

V prípade využitia metód tepelnej podpory v hlbšie situovaných oblastiach znečistenia a s väčším rozsahom sú finančné nároky na sanáciu vyššie (FRTR, 2008).

4.2.1.3.5. VERTIKÁLNE BARIÉRY

Vertikálne bariéry predstavujú vo všeobecnosti lineárne prvky v horninovom prostredí situované tak, aby v ňom zamedzovali alebo usmerňovali transport kontaminantov. Rozdelenie vertikálnych bariér podľa rôznych hľadísk je uvedené v tab. 4.2.12.

Tab. 4.2.12. Rozdelenie vertikálnych bariér (podľa Matějů – ed., 2006).

Hľadisko	Druh bariéry
pôdorysná poloha	uzavretá – okolo ložiska znečistenia; otvorená – napríklad v tvare „U“ alebo „L“ a pod.
pozícia v zvislom reze	úplná – zapustená do nepriepustného podlažia; neúplná – „ponorná stena“ proti plávajúcemu znečisteniu
čas využiteľnosti	dočasná – určený počet rokov; trvalá – bez určenia času
funkcia (účel)	nepriepustná; tesniaca – bráni prietoku vody a znečistenia; separačná – oddeľuje susediace geosystémy znečistenia; drenážna – regulovane odvádza tok vody; hydraulická – systém čerpacích/vsakovacích vrtov; priepustná reaktívna – obsahuje reaktívne médium na dekontamináciu pretekajúcej vody

Jednotlivé typy bariér sú v ďalšom texte charakterizované najmä z pohľadu ich funkcie. Hydraulické bariéry sú bližšie charakterizované v časti venovanej sanačnému čerpaniu.

Nepriepustné (tesniace, separačné) bariéry

Princíp

Nepriepustné (tesniace, separačné) bariéry neodstraňujú znečistenie, ale pasívne separujú a obmedzujú kontaminanty v pásme nasýtenia alebo pásme prevzdušnenia alebo až zamedzujú ich prirodzenému pohybu, a to najmä v horizontálnom smere (Genske, 2003).

Použiteľnosť

Nepriepustné bariéry sa používajú ako tesniace alebo separačné prvky, ktoré umožňujú rýchlo a podstatne redukovať riziko akéhokoľvek znečistenia najmä v prípadoch, keď sú ostatné sanačné metódy neefektívne. Najčastejšie sa aplikujú v súvislosti s ohrozením kvality podzemnej vody.

Vhodným usporiadaním a orientáciou nepriepustných bariér oproti smeru prúdenia podzemnej vody sa dá kontrolovať alebo zamedziť transport kontaminantov z kontaminovanej oblasti do okolia (priemyselný areál, skládka odpadu, odkalisko a pod.) alebo ochrániť (izolovať) dôležitú oblasť (napr. vodný zdroj, povrchový tok, jazero a pod.) pred jej možnou kontamináciou (Anderson a Mesa, 2006).

V prípade prítomnosti blízkeho nepriepustného podlažia (asi do 20 m) sa dá v kombinácii s vertikálnymi bariérami kontaminovaná oblasť celkom uzavrieť (enkapsulácia). Umožňuje to zabrániť únikom kontaminantov aj vo vertikálnom smere. Tento spôsob sa často využíva pri imobilizácii ložísk znečistenia, napr. pri izolovaní starých skládok odpadu situovaných vo zvodnenom prostredí (Ryan, 1987).

Dočasným alebo čiastočným izolovaním znečistenia sa vytvárajú podmienky na lepšiu kontrolu a účinnosť jeho sanovania inými metódami, alebo sa dá získať čas na vývoj účinnejšej sanačnej techniky. Napríklad, ak je v dosahu hladiny podzemnej vody prítomná voľná fáza a nedá sa efektívne sanovať čerpaním (mení sa obsah rozpúšťaných látok a v dôsledku aplikovania hydraulických metód hrozí prienik kontaminantov ďalej od zdroja znečistenia) alebo vyťažením materiálu (ložisko znečistenia je hlboko), je vhodné najskôr kontaminovanú oblasť izolovať a až následne čerpať (Delleur, 2007). Praktické príklady a opis potrebných činností spojených so zhotovovaním nepriepustných bariér sú prehľadne uvedené v literatúre (napr. US EPA, 1998a; Anonym, 2007a). Zhodnotenie použiteľnosti rozličných zmesí na zhotovenie podzemných stien v oblastiach kontaminovaných DNAPL je zhrnuté napr. v práci Jazdaniana et al. (2004).

Základná charakteristika

Existuje viacero typov podzemných tesniacich (nepriepustných) prvkov, ktoré sa delia najmä podľa aplikovanej technológie a použitého materiálu (tab. 4.2.13). Príklady a opisy viacerých podzemných tesniacich (nepriepustných) systémov sú uvedené v mnohých prácach (napr. US EPA, 1998a; Ryan, 1987; Némethyová et al., 2000).

V praxi by mal byť výber tesniacich prvkov podmienený geologickými (najmä hydrogeologickými) podmienkami a charakterom kontaminácie na lokalite (Daněk, 2003). Je potrebné zabezpečiť, aby bariéra mala menší koeficient priepustnosti ako okolité prostredie, aby bola súvisle nepriepustná a aby nepodliehala deštrukciám pri kontakte s chemickými látkami rozpustenými vo vode (US EPA, 1998b). Zhotovenie a navrhovanie jednotlivých typov bariér sa viaže na overené geotechnické postupy a zásady, ktoré sú uvedené aj v príslušných normách: STN EN 1997-1; STN EN 1538; STN EN 12715; STN EN 12716; STN EN 12063.

Tab. 4.2.13. Rozdelenie geotechnických konštrukcií na zhotovenie nepriepustných bariér (podľa Matějí et al., 2006).

Typ (názov)	Spôsob vyhotovenia	Materiál	K_f ($m \cdot s^{-1}$)	Hrúbka (mm)	Hĺbka (m)	Využitelnosť	Použitie	Obmedzenie použitia
podzemná tesniaca stena (PTS)	ťažba drapákom (jednofázovo)	samotuhnúca suspenzia	$10^{-8} - 10^{-10}$	600 – 1 200	40	trvalé	univerzálne	vysoko agresívne prostredie, rašelina
	rýpadlom (kontinuálne)			600 – 2 000	15			
	hydrofrézou (dvojfázovo)	plastický betón		600 – 1 500	130			
geomembrána (kompozitná PTS)	zaťažená v ryhe (kontinuálne)	HDPE (Geolock, 2009)	$10^{-12} - 10^{-13}$	1,5 – 2	4 – 6	dočasné	extrémne znečistenie a plyny	riziko malého založenia a následného podtekania
	uložená v PTS vo vertikálnych pásoch (jedno- alebo dvojfázovo)	HDPE + samotuhnúca suspenzia		2 – 3	30	trvalé		dôležitý vplyv spojovacích zámkov
tenká tesniaca stena	vibračne prerazená, s injekčnou výplňou	samotuhnúca suspenzia	$10^{-8} - 10^{-9}$	100 – 150	20	dočasné	pomocné (napr. ponorné steny)	malá hrúbka
štetovnicová stena	baranenie alebo vibrovanie	oceľ, plast (Geoflex, 2009)	$10^{-7} - 10^{-8}$	6 – 15	15	dočasné	dočasné (napr. výkopy)	početné škáry medzi štetovnicami
premiešavanie zeminy	premiešavanie zmesi so zemínou in situ vrtákmi alebo frézou	zemina so samotuhnúcou suspenziou	$10^{-8} - 10^{-9}$	600 – 1 000	20 – 30	dočasné (trvalé)	špeciálne prípady	len pre vhodné zeminy (piesčité), prímies pôvodnej zeminy (nehomogenita)
injekčná clona	impregnačná injektáž a tlaková výplň pórov a medzier	injekčná zmes v póroch a puklinách hornín	$10^{-7} - 10^{-8}$	800 – 2 000 a viac	100 (aj viac)	dočasné (trvalé)	špeciálne prípady	nutnosť predĺžiť dráhy presakovania zväčšením hrúbky
prúdová injektáž (p.i.)	jednoradová p. i.	injekčná zmes s prímesou zeminy	$10^{-8} - 10^{-9}$	600 – 1000	30 (aj viac)	dočasné	špeciálne prípady (v mieste inžinierskych sietí a pod.)	pri výskyte štrkov s obliakmi vznik medzier, prímies pôvodnej zeminy (nehomogenita), v skalnej hornine nie je možná
	dvojrádová p. i.			1 000 – 2 000	30	trvalé	inžinierskych sietí a pod.)	
	usmernená p. i.			200	30	dočasné		

Výhody a limitácie

Výhody PTS sú takéto (US EPA, 1998a):

- umožňujú rýchlo a podstatne redukovať riziko znečistenia bez potreby ďalších sanačných zásahov do horninového prostredia a nariadenia s kontaminovanou podzemnou vodou alebo zeminou;
- dlhodobá životnosť s nízkymi nárokmi na energiu a obsluhu;
- možnosť izolovať akékoľvek kontaminanty v akomkoľvek geologickom prostredí;
- možnosť aplikovania aj v zastavanom území; neskôr je možné použiť ich ako konštrukciu na budovanie objektov, resp. ako izolovanú oblasť na ukladanie odpadu;
- veľké množstvo skúseností s ich aplikovaním pri sanáciách, ale predovšetkým v stavebníctve.

Zásadné **limitácie** nepriepustných bariér (US EPA, 1998a):

- geologické pomery – ak je nepriepustné podložie vo väčšej hĺbke, než je možné dosiahnuť jednotlivými technológiami;
- niektoré metódy zhotovovania podzemných stien vyžadujú pomerne homogénne prostredie;
- inštalovaním nepriepustných bariér v blízkosti iných zdrojov znečistenia sa tieto zdroje vplyvom vzdutia hladiny podzemnej vody môžu aktivovať a ohrozovať kvalitu prírodného prostredia;
- väčšina prístupov si vyžaduje veľké množstvo ťažkej konštrukcie;
- tesniace prvky sa časom môžu degradovať alebo poškodiť; pri dlhodobej prítomnosti bariéry v agresívnom prostredí sa uplatňujú procesy difúzie a adsorpcie a s tým môže byť spojený únik znečistenia mimo izolovanej kontaminovanej oblasti;
- v prípade funkcie bariéry na usmerňovanie migrácie kontaminantov nie sú žiaduce výrazné a časté zmeny prúdenia podzemnej vody;
- po uzavretí ložiska znečistenia nepriepustnou bariérou sa v jeho okolí môže dlhodobo vyskytovať zvyškové znečistenie a ovplyvňovať výsledky účinnosti bariéry (je to spôsobené tzv. hydraulickým tieňom, ktorý vzniká pri prúdení podzemnej vody v okolí vytvorenej nepriepustnej bariéry).

Trvanie čistenia a účinnosť

Podľa druhu použitej technológie a podľa veľkosti plochy steny je potrebné počítať s časom zhotovenia až niekoľko mesiacov. Pri optimálnych podmienkach je možné zhotoviť od 500 do 2 500 m² podzemných stien denne. Účinnosť závisí od aplikovanej technológie, kvality a zloženia použitého materiálu, komplikovanosti, resp. homogénnosti geologických pomerov na lokalite a odbornosti pri inštalovaní technológie (Burke, 2007).

Cena za zhotovenie nepriepustnej bariéry závisí od viacerých faktorov, najmä od použitej technológie a ceny materiálu, veľkosti znečistenia, hĺbky nepriepustného podložja, potreby monitoringu a náročnosti systému na zneškodňovanie výluhov alebo plynov (US EPA, 1998b).

V porovnaní s inými sanačnými metódami je zhotovenie nepriepustných bariér pomerne finančne nákladné, ale napriek tomu je v niektorých prípadoch výhodné (rýchle a dlhodobé redukovanie rizika ohrozenia prostredia kontaminantmi, ďalšie sanačné zásahy a náklady na prevádzkovanie po inštalovaní nepriepustnej bariéry zvyčajne nie sú potrebné).

Drenážne bariéry

Princíp a základná charakteristika

Vytvorením drenážnej ryhy alebo podzemnej steny sa v rámci kontaminovanej oblasti alebo v jej blízkosti vytvorí gradient na migrovanie kontaminantov smerom k tejto zóne, t. j. zabraňuje sa ďalšiemu rozširovaniu kontaminácie v smere prúdenia podzemnej vody. Takýmto spôsobom vznikajú lepšie podmienky na extrakciu kontaminantov v kvapalnej alebo plynnej fáze z kolektorov v znečistenom prostredí. Súčasťou drenážnych bariér je obyčajne aj systém čerpacích studní. Hĺbka drénu závisí od použitej technológie jej zhotovenia. Obyčajne sa robí do hĺbky zhruba 20 m. Konkrétne pokyny na zhotovenie drenážnej bariéry je možné nájsť v STN EN 15237 *Vykonávanie špeciálnych geotechnických prác, Zvislé odvodňovanie*.

Použitelnosť

Drenážne bariéry sa využívajú na zachytenie a usmernenie kontaminovanej podzemnej vody, presakovania, prípadne pôdnych plynov do lineárnej zóny. Uplatňujú sa najmä vo zvodnenom prostredí s hladinou podzemnej vody blízko pri povrchu. Metóda je vhodná aj v prípadoch, ak sú na hladine podzemnej vody prítomné kontaminanty tvoriace voľnú fázu. Systém drenážnych bariér umožňuje priečnym prerezaním viacerých rôznorodých geologických vrstiev ich vzájomné hydraulické prepojenie do jednej zóny a zachytenie inak ťažko zistiteľných preferenčných ciest presakovania.

Výhody a limitácie

Výhody drenážnych bariér:

- sústredenie kontaminantov z kontaminovanej oblasti do jednej zóny sa vytvoria vhodnejšie podmienky na ich následné zneškodnenie ďalšími sanačnými metódami,
- široké možnosti použitia (bežne sa aplikujú v stavebníctve),
- množstvo praktických skúseností.

Nevhodné prírodné pomery môžu spôsobovať tieto **limitácie** použitia drenážnych bariér:

- v silne nestabilnom horninovom prostredí hrozí riziko zavalenia ryhy,
- drén sa môže vplyvom zanášania unášanými sedimentmi a vyzrážaním niektorých látok kolmatovať a tým sa znižuje jeho účinnosť,
- v strmom teréne alebo v prípade napätaj hladiny podzemnej vody hrozí preliatie drénu v spodnej časti.

Trvanie čistenia a účinnosť

Trvanie čistenia a účinnosť drenážnej bariéry závisí od priepustnosti kolektorov a od charakteru kontaminácie. Náklady na zhotovenie drenážnych bariér v porovnaní so sanačným čerpaním sú pomerne nízke. Okrem vybudovania drenážnej bariéry je však zvyčajne potrebné pripočítať náklady na dodatočné zneškodňovanie drénovanej kontaminovanej vody.

Reaktívne bariéry

Princíp

Princíp reaktívnych bariér funguje ako pasívna priepustná čistiaca clona, cez ktorú prestupuje kontaminovaná voda. V dôsledku jej interakcií s vhodne zvoleným médiom nastáva redukcia znečistenia. Uplatnením reaktívnych bariér sa nečistí samotné ložisko znečistenia, ale sa len redukuje jeho vplyv na širšie okolie.

Použitelnosť

Metódu je vhodné uplatniť najmä pri potrebe redukovania znečistenia, ktoré sa šíri rozpustené vo vode vo forme kontaminačného mraku. V praxi sa aplikuje aj na lokalitách, kde nie je potrebné akútne a rýchle zneškodnenie zdroja znečistenia, ale len dlhodobjšie tlmenie jeho vplyvu na okolie. Uplatnenie má aj na miestach, kde je ekonomicky výhodnejšie dlhodobo zmiernovať možné vplyvy zo zdroja znečistenia a kde zneškodnenie konvenčnými sanačnými metódami by bolo finančne veľmi náročné.

Reaktívne bariéry je vhodnejšie aplikovať pri dekontaminácii vysoko nebezpečných látok s nižšou koncentráciou (napr. arzén alebo vinylchlorid) ako pri dekontaminácii veľkého množstva menej nebezpečných látok (napr. sírany alebo dusičnany) (PEREBAR, 2000; US EPA, 2008). Kombináciou viacerých typov reaktívnych bariér za sebou sa dajú redukovat aj zmesi kontaminantov (Bastiaens et al., 2005; Robinson et al., 2006).

Reaktívne bariéry je možné situovať tak, aby sa zabránilo migrácii kontaminantov zo zdroja znečistenia, alebo sa umiestnia pred oblasť, ktorú je potrebné pred znečistením ochrániť (zdroje pitnej vody, povrchový tok) (ITRC, 2005). Metóda sa dá použiť samostatne alebo v kombinácii s inými sanačnými technológiami, napr. s prirodzenou atenuáciou alebo podporovanou biodegradáciou (za bariérou v mieste výtoky vody z bariéry alebo pred bariérou pri potrebe odstránenia ložiska kontaminácie) alebo premývaním kontaminovaného pásma prevzdušnenia. Konkrétne príklady aplikovania reaktívnych bariér, prehľadne rozpracované podľa typov kontaminantov, sú uvedené v literatúre (napr. US EPA, 1999b; US EPA, 2002a). Príklady základných reaktívnych materiálov podľa ITRC (2005) sú zhrnuté v tab. 4.2.14.

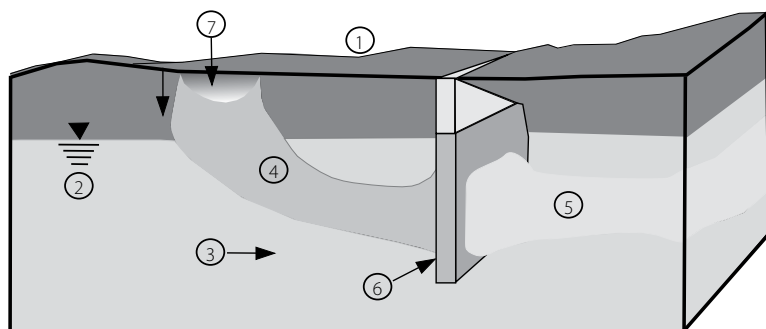
V dostupnej literatúre existuje pomerne veľké množstvo odborných sprievodcov uvádzajúcich optimálne spôsoby aplikovania reaktívnych bariér v súvislosti s prieskumom, testovaním interakcií kontaminantov s bariérou, modelovaním hydraulických a hydrogeochemických podmienok, navrhovaním riešení zhotovenia, situovania a inštalácie bariér, monitorovaním a vyhodnocovaním efektivity funkčnosti metódy a príklady z praxe: Bowles, 1997; Warner et al., 1998; US EPA, 1998a; US EPA, 1999b; Gavaskar et al., 2000; Carey et al., 2002; US EPA, 2002a; Paul et al., 2003.

Tab. 4.2.14. Príklady reaktívnych materiálov používaných v reaktívnych bariérach (ITRC, 2005).

Mechanizmus úpravy kontaminantu	Príklady reaktívnych materiálov	Príklady upraviteľných kontaminantov
redukčná dechlorácia organických zlúčenín podporená kovom	nulavalentné kovy (Fe) (Korte, 2001)	chlórované etylény, etány, metány, propány, chlórované pesticídy, freóny, nitrobenzén
redukcia kovov podporená kovom	nulavalentné kovy (Fe), troska, oxidy železa	Cr, U, As, Tc, Pb, Cd, Mo, U, Hg, P, Se, Ni
sorpcia a iónová výmena	nulavalentné železo, granulované aktívne uhlie, apatit (a príbuzné materiály), kostné uhlie, zeolity, rašelina, humát	chlórované rozpúšťadlá (niektoré), BTEX, Sr-90, Tc-99, U, Mo
kontrola pH	vápenec, nulavalentné Fe	Cr, Mo, U, kyslá voda
úprava redoxných podmienok in situ	ditioničitan sodný, polysulfid vápenatý	Cr, chlórované etylény
podpora biodegradácie (zahŕňa zdroje uhlíka, kyslíka a vodíka) (Veselá et al., 2003; Veselá et al., 2006)	zahŕňa pevné, kvapalné a plynné zdroje: kyslík uvoľňujúci zlúčeniny, sacharidy, mliečnan, nulavalentné železo, kompost, rašelina, piliny, octan, humát	chlórované etylény a etány, dusičnany, sírany, chloristan, Cr, MTBE, polyaromatické uhľovodíky

Základná charakteristika

Príklad použitia priepustnej reaktívnej bariéry je uvedený na obr. 4.2.21. Čistiaca clona je umiestnená obyčajne v tesnej blízkosti zdroja kontaminácie kolmo na smer prúdenia podzemnej vody, ktorá je médiom transportu kontaminantov. Zároveň je potrebné bariéru situovať tak, aby sa využili hydrogeologické podmienky prostredia na prenos kontaminantov podzemnou vodou k bariére. V prípade potreby je možné podzemnú vodu usmerniť napr. systémom nepriepustných bariér (Starr a Cherry, 1994). Čistiacu clonu tvorí reaktívny materiál, ktorý podľa vlastností použitého materiálu rozkladá, sorbuje, zráža alebo inak odstraňuje kontaminanty. Reaktívny materiál je podmienený charakterom znečistenia, ktoré minimalizuje (zneškodňuje). Materiál má určitú životnosť a po určitom čase (obyčajne niekoľko rokov) je potrebné ho vymeniť, aby sa dosiahli efektívne sanačné výsledky (Birke et al., 2003). Schopnosť odstraňovania jednotlivých kontaminantov závisí od vhodného reaktívneho materiálu.



Obr. 4.2.21. Príklad minimalizovania vplyvu kontaminačného mraku pomocou priepustnej reaktívnej bariéry (podľa US EPA, 1998a).

Vysvetlivky: 1 – terén; 2 – hladina podzemnej vody; 3 – smer prúdenia podzemnej vody; 4 – kontaminačný mrak; 5 – vyčistená voda; 6 – priepustná reaktívna bariéra; 7 – zdroj znečistenia.

Výber vhodného reaktívneho materiálu závisí od mnohých faktorov, ako sú: stabilita a trvácnosť reaktívneho materiálu, dostupnosť a cena, hydraulické parametre, bezpečnosť pre životné prostredie či technika inštalovania bariéry (Gavaskar et al., 2000; Simon a Meggyes, 2000).

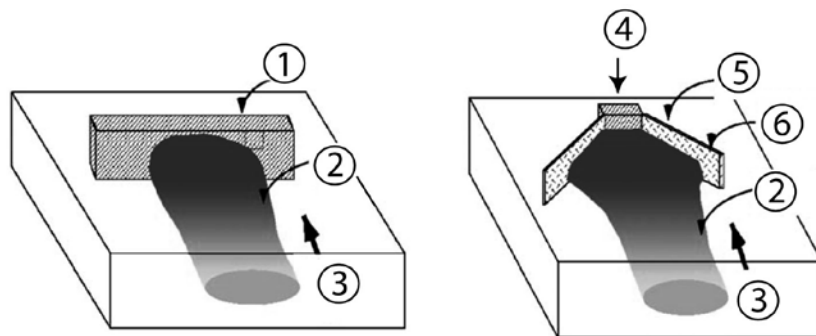
Vývoj v oblasti reaktívnych materiálov je v súčasnosti veľmi progresívny. Zameriava sa na zvyšovanie efektivity uvedených procesov, ale takisto vznikajú aj nové materiály. Niektoré príklady sú uvedené v literatúre (napr. Skinner a Schutte, 2006; Ahmad et al., 2007; Vaishya et al., 2007; He et al., 2008; Reddy et al., 2008).

Reaktívny materiál v rámci reaktívnej steny sa môže inštalovať jednorazovo bez možnosti výmeny, ale na dlhodobejšiu prevádzku sú potrebné výmenné kazety (Šrámek et al., 2002). Bariéra môže byť aj bez výplne – otvorená ryha s vystuženými stenami, kde sa dá nastaviť určitý čistiaci režim pomocou rôznych podporných prostriedkov, ako sú napr. stripovanie vzduchom, podpora biodegradácie a pod. (Jirasko, 2004).

Optimálne podmienky na inštaláciu reaktívnych bariér sú v priepustnom prostredí s ustáleným prúdením podzemnej vody a v prítomnosti málo priepustných hornín v podloží kolektora ($k_f < 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Z pohľadu aplikovania reaktívnych bariér sú veľmi dôležité poznatky o konkrétnych hydrogeologických pomeroch na lokalite a vývoji režimových zmien z dlhodobejšieho pohľadu (US EPA, 1998a).

Existujú viaceré spôsoby inštalovania systémov reaktívnych bariér, ktoré optimálne zohľadňujú hydrogeologické podmienky na lokalite, rozptyl kontaminácie na lokalite a cenu samotného reaktívneho materiálu (US EPA, 1998b; Jirasko, 2004). V praxi je možné najčastejšie sa stretnúť s dvoma základnými typmi bariér (obr. 4.2.22):

- plne prietočná reaktívna stena (*continuous wall*) – umožňuje prietok kontaminačného mraku v celej šírke steny,
- čiastočne prietočná reaktívna stena (*funnel-and-gate system*) – skladá sa z nepriepustných stien, ktoré usmerňujú tok kontaminantu do jedného alebo viacerých centrálnych priepustných okien vyplnených reaktívnym materiálom.



Obr. 4.2.22. Plne prietočná reaktívna stena a čiastočne prietočná reaktívna stena (US EPA, 1998a).

Vysvetlivky: 1 – priepustná reaktívna bariéra; 2 – kontaminačný mrak; 3 – smer prúdenia podzemnej vody; 4 – priepustné reaktívne okno; 5 – čiastočne priepustná reaktívna stena; 6 – nepriepustná stena.

V prípade, že podzemná voda je kontaminovaná látkami ľahšími ako voda, tzv. LNAPL (*Light Non-Aqueous Phase Liquid*), t. j. látkami plávajúcimi na hladine, je možné použiť zavesenú reaktívnu stenu (Vaníček, 2002). Tento variant je vhodný iba v prípade plne prietočnej reaktívnej steny a vyžaduje veľmi presné podklady o hydrogeológii a správaní kontaminantu.

Kvôli optimalizovanému fungovaniu bariér je vhodné disponovať hydrogeologickým modelom, ktorý dobre reflektuje na podmienky lokality (ITRC, 2005). Dôležité sú aj laboratórne testy charakterizujúce interakcie reaktívneho materiálu s kontaminovanou vodou a prípadné geochemické modelovanie, ktorým sa určí možnosť a efektivita prebiehajúcich procesov (Warner et al., 2004).

Na základe informácií získaných z prieskumu a modelovania je potrebné navrhnuť efektívny a finančne výhodný systém reaktívnych bariér (výber miesta, reaktívneho materiálu, technológie inštalovania bariéry, reprezentatívneho monitoringu, ktorý nenarušuje hydraulické podmienky na lokalite a pod.).

Výhody a limitácie

K hlavným **výhodám** reaktívnych bariér je možné zaradiť (viaceré zdroje, napr. US EPA, 2002a; ITRC, 2005) tieto výhody:

- v prípade optimálnych podmienok ide o efektívnu a účinnú metódu in situ bez potreby aplikovania ďalších sanačných zásahov a bez energetických nárokov na jej prevádzku;
- použitím vhodného reaktívneho materiálu sa dajú odstrániť rozličné typy kontaminantov;

- zaradením viacerých reaktívnych materiálov za sebou je možné redukovat' aj zmes kontaminantov;
 - metóda sa v súčasnosti pomerne často využíva; s tým súvisí dostatok dostupnej literatúry a noviniek z tejto oblasti (Warner et al., 2005);
 - po inštalovaní bariéry je možné využiť územie aj na iné účely (aktivity);
 - možnosť aplikovania aj v zastavanom území;
 - menšie ovplyvnenie režimu podzemnej vody v porovnaní napr. s metódou sanačného čerpania.
- Zásadnejšie **limitujúce faktory** aplikovania reaktívnych bariér je možné zhrnúť takto (viaceré zdroje, napr. US EPA, 2002a; ITRC, 2005):
- schopnosť zabezpečiť potrebný čas zdržania kontaminovanej vody v bariére – optimálny čas na priebeh reakcií – sa pohybuje v intervale 1 až 2 dni, pri ekonomickej hrúbke reaktívnych stien asi 1 m by mala byť potom maximálna rýchlosť prúdenia podzemnej vody cez bariéru 0,5 až 1,0 m · deň⁻¹;
 - reaktívna stena musí mať vyššiu priepustnosť ako okolité horninové prostredie, lebo inak by ju kontaminačný mrak obtekal;
 - pri dlhšom zdržaní vody v bariére môžu začať prebiehať reverzibilné procesy, ktorými sa kontaminanty budú opätovne uvoľňovať z bariéry do prostredia;
 - pri nevhodnom dimenzovaní bariéry môže dochádzať k jej zanášaniam (kolmatácii) jemnými časticami zeminy a k inkrustácii (zrazeniny ako produkty chemických reakcií) a tým následne k zníženiu jej priepustnosti a ovplyvneniu účinnosti použitej technológie;
 - vzhľadom na maximálnu hĺbku inštalácie steny (zvyčajne 14 až 15 m) sa metóda dá aplikovať iba v prípade relatívne plytkého obehu podzemnej vody;
 - výmena reaktívneho média (najmä pri klasickej kontinuálnej stene) a nutné zneškodnenie takto vzniknutého odpadu je pomerne náročné na prevádzku;
 - existujú niektoré kontaminanty, ktoré v súčasnosti nie sú spracovateľné konvenčnými reaktívnymi materiálmi v bariére (napr. chlórbenzény, chlórphenoly, niektoré pesticídy, PCB alebo rádionuklidy);
 - vhodnosť hydrogeologických pomerov – hrúbka kolektora musí byť menšia, ako je hĺbkový dosah bariéry, nesúvislá hladina podzemnej vody je nežiaduca (problém s kontrolou šírenia znečistenia), komplikácie môžu spôsobovať časté a výrazné zmeny smeru prúdenia podzemnej vody alebo kolísanie hladiny podzemnej vody (dôsledkom je obtekanie bariéry, jej kolmatovanie alebo krátka interakcia kontaminantov s povrchom bariéry);
 - je dôležité, aby išlo o ustálený zdroj znečistenia, teda taký, kde sa už nemenia podmienky kontaminácie (množstvo a charakter unikajúcich kontaminantov);
 - vhodnejšie je aplikovať reaktívne bariéry, ktoré redukujú jeden typ kontaminantov (napr. z odkalísk); pri znečistení, kde sa vyskytuje široká škála kontaminantov (napr. zo skládok odpadu), sa prechodom kontaminantov horninovým prostredím a tiež v súvislosti s časom môže podstatne meniť ich zastúpenie a koncentrácia (táto skutočnosť zvyšuje nároky na kontrolu práve prebiehajúcich procesov a na ich následné podchytenie použitím vhodného reaktívneho materiálu).

Trvanie čistenia a účinnosť

Reaktívne bariéry majú pri optimálnych podmienkach vysokú účinnosť redukcie znečistenia. Umožňujú v priebehu niekoľkých mesiacov podstatne znížiť riziko ohrozenia prostredia kontamináciou.

Celkový čas čistenia aj účinnosť závisí od optimálnosti podmienok na lokalite, od charakteru kontaminantov a fungovania reaktívnej bariéry (Zolla et al., 2007). Podľa veľkosti a veku zdroja znečistenia je potrebné počítať s prevádzkovaním reaktívnej bariéry od niekoľko mesiacov až po desiatky rokov. Použitie samotnej reaktívnej bariéry má za úlohu znečistenie redukovat' a zamedziť jeho šíreniu k potenciálnym receptorom (ľudskej populácii, ekosystému). Na úplné vyčistenie kontaminovanej oblasti je potrebné použiť iné typy sanačných metód.

Vyhodnotenie účinnosti spočíva obyčajne v porovnaní koncentrácie, resp. množstva látok pred vstupom a na výstupe z bariéry za časovú jednotku. Neporušenosť bariéry sa dá monitorovať pomocou niektorých geofyzikálnych metód (Slater a Binley, 2003).

Cenovo výhodné je aplikovanie reaktívnych bariér najmä v situáciách, keď je zdroj znečistenia veľký a nie je potrebné jeho akútne odstránenie.

Sústredením znečistenia do relatívne malej reaktívnej zóny sa vytvárajú predpoklady na jednoduchšie vytvorenie, prevádzku, kontrolu a riadenie použitej technológie. Táto skutočnosť v porovnaní s úplnou sanáciou alebo aplikovaním iných sanačných metód sa odráža aj v pomerne nízkych nákladoch.

Najväčšie náklady predstavuje príprava a inštalovanie bariéry. Náklady na prevádzku a monitoring sú v porovnaní s inými sanačnými metódami veľmi nízke. V literatúre sa uvádza, že náklady na prieskum ešte pred zhotovením bariéry môžu dosahovať až 50 % celkových investícií.

Ekonomické náklady pri aplikovaní reaktívneho systému je potrebné hodnotiť aj z pohľadu životnosti reaktívneho materiálu a času funkčnosti hydraulického systému zachytávajúceho rozpustené kontaminanty. Ak je potrebné meniť reaktívny materiál napríklad už po 5 rokoch, cena inštalácie bariéry je vyššia ako náklady na inštalovanie sanačného čerpania. Ak je funkčnosť reakčnej bariéry dlhšia ako 10 rokov, systém je cenovo oveľa výhodnejší (ITRC, 2005).

Vzhľadom na podmienky na lokalite je najdôležitejším faktorom určujúcim cenu hĺbka inštalácie bariéry a jej dĺžka a hrúbka.

4.2.1.3.6. HĽBKOVÁ INJEKTÁŽ

Princíp

Hlavným cieľom injektáže je usmerným tlakovým dávkovaním určitého média zo špeciálne vystrojeného vrtu na potrebnom mieste horninového prostredia vyplniť póry, pukliny, trhliny a iné voľné priestory (Bruce, 2002; FRTR, 2008; Reeder et al., 1977). Injektovaným médium je súčasne možné vyvolať aj reakciu média s okolím. Pri zvýšenom hydraulickom tlaku injektovaného média nastáva tzv. klakáž, keď injektované médium vytvára a súčasne vyplňa trhliny v hornine, medzi ktorými však zostáva uzavretá pôvodná hornina. Injektáž

realizovaná vysokotlakovým vstrekaním média s cieľom dezintegrovať a premiešať okolité prostredie sa nazýva aj prúdová injektáž.

Použitelnosť

Injektáž sa používa s cieľom (ITRC, 2005):

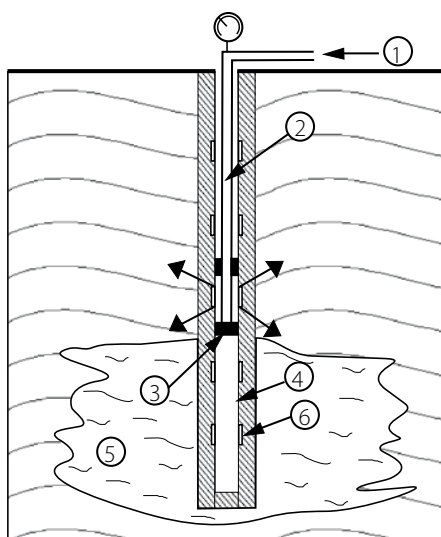
- vytvoriť tesniacu bariéru okolo zdroja znečistenia;
- priamym dávkovaním živín podporiť biodegradačné procesy, resp. pridávaním rozličných činidiel, prírodných sorbentov a iných látok vyvolať alebo urýchliť požadované reakcie (napr. chemickú oxidáciu, sorpciu) smerujúce k odstráneniu znečistenia z prostredia.

Prúdová injektáž môže byť zvlášť vhodná na uzatváranie starých kontaminovaných vrtov. Injektážne vrty sa v praxi využili aj na ukladanie priemyselného a nebezpečného odpadu do vhodných geologických štruktúr. Hoci takéto aplikácie boli známe už v 50. rokoch minulého storočia, v súčasnosti sa vzhľadom na veľmi striktné pravidlá pri manipulácii s nebezpečným odpadom nepredpokladá ďalší rozvoj takehoto využitia injektáže. Zo znečisťujúcich látok sa do geologických štruktúr v minulosti injektovali rozličné prchavé, resp. poloprchavé organické látky, palivá, explozívne látky a pesticídy.

Základná charakteristika

Injektážne vrty sa zvyčajne realizujú v systematickej sieti (napr. v stĺpoch, dvojradoch, prípadne blokoch), kde rozchod medzi vrtmi zodpovedá penetračnej priestupnosti daného horninového prostredia. Priemer vrtov sa pohybuje obvykle od 100 do 130 mm. Po technologickej stránke je podstatné, aby do vrtu bolo možné osadiť manžetovú rúrku z PVC s dávkovacími etážami uzavretými gumovou manžetou vo vzdialenosti 33 alebo 50 cm. Priestor medzi stenou rúrky a stenou vrtu sa vyplňa tesniacou samotuhnúcou zmesou (obvykle bentonitovo-cementová zmes), ktorá po zatuhnutí bráni úniku zatlačovanej injektovanej zmesi mimo dávkovacej etáže (Verfel, 1992). Injektovaná zmes sa určuje podľa konkrétnych podmienok v mieste použitia. Privádza sa injektážnou hadicou do vrtu k požadovanej etáži, v ktorej je upnuté špeciálne zariadenie nazývané obturátor. Obturátor (dvojitý) bráni úniku zmesi v manžetovej rúrke mimo určenej etáže (obr. 4.2.23).

Postup injektáže je vzostupný a injektážny tlak sa volí podľa podmienok. Typický injektážny tlak sa pohybuje od 0,3 do maximálne



Obr. 4.2.23. Schéma injektážneho vrtu.

Vysvetlivky: 1 – injektážna zmes; 2 – injektážna rúrka; 3 – dvojitý obturátor; 4 – manžetová rúrka; 5 – injektovaná zóna; 6 – gumová manžeta.

2,5 MPa, resp. pri prúdovej injektáži je to 30 až 45 MPa. Injektované médium je vyrobené väčšinou na báze cementu a môže sa kombinovať s podporou vody a vzduchu. Pri prúdovej injektáži postupným vyťahovaním vstrekujúceho telesa dezintegráciou zeminy a jej premiešaním so zmesou vzniká súvislé injektované teleso, obvykle stĺp. Vo zvláštnych prípadoch sa vstrekuje len usmernene vo zvolenom rozmedzí, takže sa vytvárajú vertikálne „rebrá“. Z jednotlivých telies sa dajú ich čiastočným prekryvaním vytvoriť súvislé vertikálne, horizontálne alebo uklonené bariéry alebo bloky.

Výhody a limitácie

Výhodou injektáže je možnosť sanácie znečistených zón až v hĺbke rádovo niekoľko stoviek metrov pod povrchom. Využitelnosť injektáže limitujú najmä tieto faktory (Marks et al., 1994):

- ílovité zeminy nie sú vo všeobecnosti vhodné na injektáž najmä pre malú veľkosť zŕn a nízku priestupnosť (klakáž je však v íloch možná);
- pri zriaďovaní vrtov je nutné zabrániť sekundárnemu znečisteniu okolia vrtov v neznečistených úrovniach;
- možnosť nevhodnej reakcie injektovaného média s okolím (napr. korózia, inkrustácia, kolmatácia);
- prúdovú injektáž nie je vhodné aplikovať v spevnených a skalných horninách (je neefektívna alebo sa nedá realizovať);
- pri prúdovej injektáži je dosah lúča v závislosti od technológie vstrekovania a od geologického prostredia len 0,3 až 1,5 m.

4.2.1.3.7. ROZVOLŇOVANIE HORNINOVÉHO PROSTREDIA

Princíp

Úlohou rozvolňovania horninového prostredia pri sanácii je vytvorenie nového systému otvorených priepustnejších priestorov (puklín, trhlín). V praxi sa stretávame s tromi spôsobmi rozvolňovania horninového prostredia:

- hydraulické rozvolňovanie,
- pneumatické rozvolňovanie,
- torpédovanie.

Pred posúdením jednotlivých metód je potrebné zistiť najmä tieto riziká (Schuring, 2002):

- riziko mobilizácie kontaminácie vplyvom rozvolňovania horninového prostredia, ktorá môže nastať vplyvom zvýšenia priepustnosti prostredia. Zvyšuje sa schopnosť prostredia transportovať znečisťujúce látky vplyvom zmenených hydraulických vlastností prostredia (najmä zvýšenie rýchlosti prúdenia podzemnej vody);
- riziko ovplyvnenia stability budov a nadzemných konštrukcií. Pri rozvolňovaní horninového prostredia sa deformuje hornina v okolí novovytvorených voľných priestorov a tým vzniká aj možnosť vertikálnych pohybov v prostredí, prejavujúcich sa na povrchu. Miera vertikálnych pohybov na povrchu závisí od metódy rozvolňovania, hĺbky aplikovania technológie, počtu vzniknutých trhlín, lokálnej geológie a od iných faktorov.

V súvislosti s voľbou vhodnej technológie rozvolňovania je potrebné zhodnotiť viaceré faktory. Všeobecne platí, že čím menšia je priepustnosť pôvodného horninového prostredia, tým vyššia je účinnosť technológie rozvolňovania a naopak. V sanačnej praxi sa rozvolňovanie zvyčajne uplatňuje do hĺbky zhruba 30 m pod terénom, pri ktorej je možné predpokladať subhorizontálnu orientáciu vznikajúcich voľných priestorov. Napríklad rozvolňovanie jemnozrnných nespevnených hornín (íly) sa realizuje zvyčajne hydraulickým alebo pneumatickým spôsobom, zatiaľ čo pri rozvolňovaní pevných skalných hornín sa môžu využiť všetky metódy. Hĺbka rozvolňovania nie je limitujúcim faktorom, pokiaľ je možné zaistiť dostatočný prietok a tlak pri danej hĺbkovej pozícii.

V silno plastických a súdržných horninách s veľkým množstvom ílových minerálov môžu pri rozvolňovaní vzniknúť plastické deformácie. Plastické materiály menia svoj objem so zmenou vlhkosti, pričom pri nízkej vlhkosti sú plastické horniny všeobecne vhodnejšie na rozrušovanie. V horninách s vysokou plasticitou je vysoká pravdepodobnosť, že vzniknutá trhlinka sa späťne uzavrie.

Dôležitým faktorom ovplyvňujúcim smer a rýchlosť šírenia trhliny sú tzv. sekundárne štruktúry (prirodzená vrstvositosť a puklinovitosť horninového prostredia, foliačné plochy, prípadne prítomnosť koreňových kanálikov alebo antropogénne narušenie – staré výkopy, vrty, podzemné vedenie a pod.). Horninové prostredie je možné rozvolňovať v pásme nasýtenia aj v pásme prevzdušnenia. Prítomnosť podzemnej vody len málo ovplyvňuje priebeh prác a správanie prostredia po rozvolňovaní. Napríklad pri pneumatickom rozvolňovaní prítomnosť vody v horninovom priestore zvyšuje tesnosť prostredia na prenikanie plynov a tým je možné očakávať väčší dosah rozvolňovania (Schuring, 2002).

Použitelnosť

Technológie rozvolňovania je všeobecne možné aplikovať na podporu sanácie pásma prevzdušnenia aj pásma nasýtenia, ako aj na sanáciu tzv. zavesených kolektorov (US EPA, 2001c).

Hydraulické rozvolňovanie sa realizovalo najmä v prostredí súdržných zemín (íly a hliny), spevnených sedimentárnych hornín, ako aj v prostredí hornín pevného skalného podložja (Roote, 2000; US EPA, 1995b). Technológia sa zvyčajne kombinuje s inými sanačnými postupmi, napr. extrakciou pôdnej vlhkosti, biosanáciou in situ, resp. systémom čerpania a čistenia ex situ.

Technológia **pneumatického rozvolňovania** bola úspešne aplikovaná v prostredí jemnozrnných a prachovitých pieskov a ílov, hornín s rôznym podielom prachovitej a ílovej frakcie, resp. spevnených (konsolidovaných) sedimentárnych hornín (pieskovce, prachovce, ílovce, bridlice). Naopak, využitie pneumatického rozrušovania v nespevnených (nekonsolidovaných) horninách s hrubozrnným materiálom je vo všeobecnosti neefektívne (novovzniknuté trhliny v piesčitom prostredí sa môžu späťne uzatvárať a utesňovať vo veľmi krátkom čase, aj po zhruba 2 týždňoch aplikácie). V prípade kombinácie technológie s injektážou kvapalných, pevných alebo plyných materiálov sa metóda aplikovala aj v prostredí stredne zrnitých pieskov až hrubozrnných štrkov (Miller, 1996d; Roote, 2000; US EPA, 1993; US EPA, 1995b).

Torpédovanie sa vo všeobecnosti využíva iba v prostredí spevnených hornín skalného podložja (pieskovce, prachovce, dolomity, granity, ruly a iné). Hoci prevažná časť doterajších realizácií torpédovania bola zameraná na pásmo nasýtenia (Roote, 2000; Miller, 1996d), nie je vylúčené ani jeho využitie s cieľom zvýšiť priepustnosť pásma prevzdušnenia (aplikovateľnosť a vhodnosť metódy v tomto prípade zvyčajne limituje hrúbka prevzdušnenej vrstvy).

Výhody a limitácie

Výhodou použitia technológií rozrušovania v praxi je možnosť účelového a efektívneho prínosu (injektáž, infiltrácia) rozličných vhodných podporných látok, činidiel a živín do prostredia s cieľom zintenzívniť priebeh sanačných procesov in situ (napr. biosanáciu).

Všeobecné faktory, ktoré môžu **limitovať** využiteľnosť, resp. efektívnosť rozvolňovacích technológií (Marks et al., 1994):

- nevhodnosť aplikovania v seizmicky aktívnych oblastiach,
- riziko otvorenia nových preferenčných ciest a nežiaduceho šírenia kontaminácie ďalej do prostredia,
- v prostredí sa môžu aj po realizácii metódy rozvolňovania vyskytovať polohy s nízkou priepustnosťou,
- v mnohých prípadoch zložitosť až nemožnosť sledovania konečných pozícií alebo veľkosti vytvorených puklín,
- v dôsledku nadložného tlaku môže nastať kolaps novovytvorených voľných priestorov.

Využitelnosť, výhody a limitácie hydraulického a pneumatického rozvolňovania sú zhrnuté v tab. 4.2.15.

Tab. 4.2.15. Využitelnosť, výhody a limitácie hydraulického a pneumatického rozvoľňovania (Matějů et al., 2006).

Hydraulické rozvoľňovanie	Pneumatické rozvoľňovanie
efektívne v zeminách aj horninovom prostredí	efektívne v horninovom prostredí
dlhodobé zlepšenie priepustnosti prostredia	krátkodobé zlepšenie priepustnosti prostredia v nespevnených sedimentoch
väčšia náročnosť na zabezpečenie špeciálnych zariadení a prevádzky, skúsenosti s aplikovanými chemikáliami	menšia náročnosť na prevádzku a zabezpečenie špeciálnych zariadení
lepšie sledovanie parametrov vznikajúcich trhlín (priestorov) v dôsledku zanedbateľných únikov aplikovaných viskózných zmesí z prostredia	obťažné sledovanie a predvídanie procesov rozvoľňovania v dôsledku veľkých únikov aplikovaného vzduchu cirkulujúceho v podzemnom priestore
ďalšie šírenie kontaminácie vplyvom úniku zmesí z prostredia aplikácie je zriedkavé	injektovaný vzduch môže potenciálne šíriť kontamináciu ďalej do prostredia
geofyzikálne a vizuálne mapovanie individuálnych trhlín je pomerne rutinnou záležitosťou	mapovanie a predvídanie vznikajúcich trhlín je extrémne náročné
možnosť súbežnej injektáže celého radu podporných látok (napr. chemických činidiel, látok podporujúcich biosanáciu, živín atď.) v dôsledku prenosnej kapacity viskózneho zmesi	limitovaná možnosť injektáže podporných látok v procese rozvoľňovania v dôsledku nízkej prenosnej kapacity vzduchu
zanášanie trhlín jemným materiálom je minimalizované, pretože hrubozrnnejší (piesčité) materiál v mieste zabezpečovania zvýšenej priepustnosti prostredia je zároveň aj geotechnickým filtrom	trhliny sú nevystužené a migrácia jemných častíc ich rýchlo zanáša
dobrá adaptabilita s inými sanačnými technológiami (napr. dvojfázová extrakcia, biosanácia)	slabšia adaptabilita s inými sanačnými technológiami
väčšie skúsenosti s technológiou (do praxe bola zavedená už v roku 1949)	vývoj technológie nastal až v období neskorých 80. rokov minulého storočia

Trvanie sanácie a účinnosť

V prípade, ak nenastanú komplikácie, na vytvorenie jednej trhliny pri pneumatickom rozvoľňovaní je potrebné počítať s časom 30 až 60 minút. V normálnych podmienkach zvyčajne prevádzku obsluhujú dvaja ľudia, denný postup je 15 až 25 trhlín s polomerom 4 až 6 m do hĺbky 15 až 30 m. V prípade dlhodobiejšieho sanačného programu sa môže vyžadovať opätovné rozvoľňovanie spätne uzavretých priestorov v cykle 6 až 12 mesiacov.

Účinnosť technológií rozvoľňovania je možné hodnotiť z niekoľkých pohľadov (výsledky hydraulického, resp. pneumatického postupu sú zhrnuté v tab. 4.2.16):

- zmena priepustnosti horninového prostredia (hydrodynamické skúšky),
- zmena polomeru dosahu vrtov (hydrodynamické skúšky),
- zmena výťažnosti kontaminantov,
- meranie veľkosti vzniknutej trhliny (meranie mikroskopických vertikálnych pohybov na povrchu, odhad veľkosti vzniknutej trhliny na základe objemu injektovaného materiálu).

Z tab. 4.2.16 vyplýva pomerne porovnateľná efektívnosť hydraulického a pneumatického rozvoľňovania na základe hodnotených ukazovateľov.

Efektívnosť a úspešnosť torpédovania sa zvyčajne hodnotí najmä z pohľadu zmeny priepustnosti horninového prostredia. Na základe výsledkov aplikovania technológie sa predpokladá v priemere až 39-násobné zvýšenie priepustnosti horninového prostredia (s maximom na úrovni až zhruba 100-násobného zvýšenia priepustnosti).

Tab. 4.2.16. Účinnosť technológií hydraulického a pneumatického rozvoľňovania (Schuring, 2002).

Parameter	Hydraulické rozvoľňovanie		Pneumatické rozvoľňovanie	
	Rozsah	Priemer	Rozsah	Priemer
zvýšenie priepustnosti horninového prostredia	5 – 153-krát	34-krát	1,5 – 175-krát	28-krát
nárast výťažnosti	5 – 10-krát	8-krát	3 – 25-krát	10-krát
polomer rozvoľnenej oblasti	1 – 7,6 m	4,9 m	1,4 – 10,7 m	4,9 m
nárast polomeru dosahu vrtu	1,4 – 9-krát	5-krát	1,4 – 30-krát	8-krát

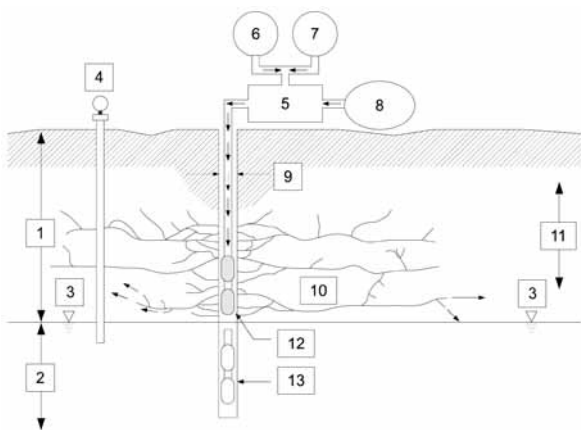
Technológie rozvolňovania sa zaraďujú k stredne drahým metódam (hydraulický spôsob je zvyčajne najdrahší, ale vyvážený veľkou spoľahlivosťou a najmenšou rizikovosťou). Celkové náklady sú v značnej miere ovplyvnené lokálnymi podmienkami, dostupnosťou lokality, vlastnosťami horninového prostredia, prípadne stupňom saturácie. Hlavné nákladové položky reprezentujú zvýšené nároky na kvalitu realizovaných vrtných prác, prevádzkové náklady tlakového zariadenia, náklady súvisiace s monitoringom priebehu rozvolňovania, prípadne náklady súvisiace s posudzovaním stability budov, resp. revíziou všetkých potenciálnych vplyvov na objekty na povrchu pred rozvolňovacími prácami a po ich realizácii. V prípade torpédovania je potrebné po odstrele v procese sanácie počítať so zabudovaním nových vrtov, resp. s prípadnou obnovou iných poškodených vrtov.

Základná charakteristika

Hydraulické rozvolňovanie sa realizuje vysokotlakovou injektážou vody alebo polyméru do vrtu tak, aby sa umelo vytvorila nová priepustnejšia poloha (trhlina) v danej hĺbke. Hydraulické rozvolňovanie sa môže realizovať dvojakým spôsobom (Schuring, 2002; Bures, 2005):

- systémom špeciálne vystrojených vrtov,
- nevystrojenými penetračnými sondami vybudovanými tzv. metódou *direct push*.

Najmä nevystrojené penetračné sondy umožňujú pomerne jednoduchý a pravdepodobne aj menej nákladný spôsob realizácie rozrušovania v niekoľkých polohách ležiacich nad sebou, vytvorených systémom tzv. pakrov (požadovaný vertikálny interval medzi jednotlivými polohami sa pohybuje v rozpätí 1,0 až 2,0 m). Princíp hydraulického rozrušovania je uvedený na obr. 4.2.24.

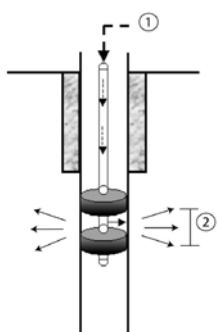


Obr. 4.2.24. Princíp hydraulického rozvolňovania (podľa Schuringa, 2002 – upravené).
Vysvetlivky: 1 – pásmo prevzdušnenia; 2 – pásmo nasýtenia; 3 – hladina podzemnej vody; 4 – monitorovací vrt; 5 – prívod tlaku (regulačný systém); 6 – zdroj kvapaliny; 7 – zdroj výplachu; 8 – zdroj stlačeného vzduchu; 9 – rozvolňovací vrt (otvorený/zapažený); 10 – rozširovanie puklín; 11 – zemina alebo skalná hornina; 12 – pohyblivá tryska; 13 – pukliny môžu byť rozširované aj v pásme nasýtenia.

Pred začiatkom hydraulického rozrušovania je možné pomocou vysokotlakového lúča vody v požadovanej hĺbke najskôr založiť požadovaný priestor trhliny. Následne sa aplikuje injektáž rozrušovacej kvapaliny, ktorú väčšinou tvorí zmes sieťovaného alebo lineárneho polyméru na báze vody a piesku alebo zmes vody s pieskom a keramickým materiálom. Sieťovaný polymér (gél) by mal byť schopný udržať si svoju štruktúru po nevyhnutne dlhý čas (zvyčajne 12 až 24 hod.). Po tomto čase sa rozpadne na kvapalinu s obdobnou viskozitou ako voda a tým sa umožní jeho následné vypláchnutie z horninového prostredia.

Podľa požiadaviek sa môže na lokalite postupne realizovať väčší počet rozrušovacích vrtov. Očakávaná rýchlosť tvorby trhliny sa pohybuje na úrovni asi $0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Schuring, 2002). V závislosti od hĺbky aplikácie môže vzniknúť vertikálne alebo horizontálne orientovaná trhlina. V praxi je však v bežnej hĺbke (do 30 m pod terénom) vznik vertikálne orientovanej trhliny zriedkavý (v prípade inej ako horizontálne orientovanej prirodzenej vrstvitosti horninového prostredia alebo v prípade prítomnosti vertikálne predisponovaných diskontinuit).

Pneumatické rozvolňovanie sa realizuje vysokotlakovou injektážou plynu do vrtu tak, aby sa pri tom vytvorili nové pukliny a priepustnejšie polohy v horninovom prostredí. Pneumatické rozvolňovanie rovnako ako hydraulické sa môže realizovať dvojakým spôsobom: a) systémom špeciálne vystrojených vrtov (bez obsypu), b) nevystrojenými penetračnými sondami. Rozvolňovanie je možné realizovať jednoúrovňovo alebo viacúrovňovo, s využitím pakrov. Zdrojom stlačeného vzduchu je zvyčajne kompresor alebo vysokotlakové zásobné fľaše (Miller, 1996d; Schuring, 2002). V prípade viacúrovňového rozvolňovania sa trhliny vytvárajú postupne, pričom rozvolňovaný horizont býva vymedzený dvoma pakrami. Počas realizácie sa pakre postupne posúvajú podľa potreby tak, aby sa rozvolnilo horninové prostredie s potrebným počtom vytvorených trhlín. Vertikálny interval medzi trhlinami býva zvyčajne v rozpätí 0,2 až 1,0 m. Rýchlosť vzniku trhliny je pomerne veľká (asi $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Okrem uvedeného postupu sa môžu v systéme využiť zariadenia na súbežnú injektáž kvapalných alebo pevných prídavných látok podporujúcich sanačné procesy. Proces pneumatického štiepenia je ilustrovaný na obr. 4.2.25.

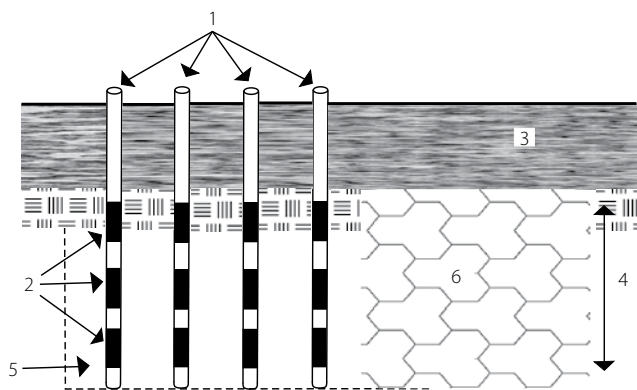


Obr. 4.2.25. Typický proces pneumatického rozvolňovania (podľa Schuringa, 2002 – upravené).
Vysvetlivky: 1 – zdroj stlačeného vzduchu; 2 – rozvolňovaný horizont.

Realizácia pneumatického rozvoľňovania je založená na schopnosti horninového prostredia samovoľne udržať novovzniknutú trhlinu otvorenú. V prípade hornín skalného podložia vo väčšine prípadov nenastane spätné uzavretie vzniknutých trhlín, a to najmä pre nepravidelný a hrubý povrch puklín, resp. drobné posuny jednotlivých horninových blokov. V prípade plastických ílov sa však dokázalo, že vplyvom ich napučievania sa vzniknuté trhliny môžu spätné uzavrieť. V takom prípade sa trhliny vyplňajú priepustnou piesčito-keramicickou zmesou (zmes sa vnáša do horninového prostredia priamo injektovaným plynom prúdiacim vysokou rýchlosťou).

Torpédovanie sa robí umiestnením vhodnej trhavy do nevystrojených vrtov. Detonáciou trhavy sa vytvoria nové systémy puklinovitosti pôvodne kompaktných a málo priepustných blokov. Torpédovanie sa môže robiť viacerými spôsobmi. Jedným zo spôsobov je umiestnenie detonačných vrtov v jednom alebo viacerých radoch vzdialených od seba asi 1 až 5 m (tzv. lineárna konfigurácia). Usporiadanie zvyčajne úzko súvisí s konkrétnymi vlastnosťami horninového prostredia na danej lokalite. Zvyčajne sa robí časovaný sériový odpal celej skupiny vrtov. Tým sa docieli rozvoľnenie pomerne veľkého objemu horninového prostredia. Ďalším metodickým postupom je explózia v samostatných nevystrojených vrtoch. V závislosti od typu horninového prostredia sa volí väčšia vzdialenosť medzi jednotlivými vrtmi (asi 5 až 20 m). Nálož sa môže do vrtu umiestniť v jednej alebo vo viacerých úrovniach. Štandardne sa na odstreľ volí vhodný typ plastickej trhavy odolnej proti vode (Schuring, 2002; Roote, 2000).

Cieľom torpédovania v horninovom masíve je najmä zväčšenie priepustnosti prostredia. Po uskutočnení odstreľu sa vytvorí rozvoľnená zóna. V prípade tzv. lineárnej konfigurácie detonačných vrtov by mala byť rozvoľnená zóna zámerne situovaná priečne k prirodzenému smeru prúdenia podzemnej vody a šíreniu kontaminačného mraku. Do rozvoľnenej zóny sa následne aplikuje sanačný systém, ktorého cieľom je odstránenie kontaminácie na požadovanú úroveň. Sanačný systém môže pozostávať z čerpania podzemnej vody alebo zapúšťania (infiltrácie, injektáže) vhodnej podpornej látky. Po torpédovaní je z pohľadu sanácie dôležitá schopnosť horninového prostredia samovoľne udržať novovytvorený systém puklinovitosti otvorený. V prípade skalných hornín však väčšinou spätné uzatvorenie vzniknutých puklín nenastáva (Schuring, 2002). Princíp rozvoľňovania horninového prostredia torpédovaním je uvedený na obr. 4.2.26.



Obr. 4.2.26. Princíp rozvoľňovania horninového prostredia torpédovaním (podľa Schuringa, 2002 – upravené).
Vysvetlivky: 1 – detonačné vrt; 2 – časované nálož; 3 – nespevnené nadložie; 4 – skalné podložie; 5 – rozvoľňovaná oblasť; 6 – rozvoľnená časť skalného podložia.

4.2.1.3.8. RADIÁČNÉ PROCESY

Princíp

Technológia radiačných procesov je založená na princípe radiačnej deštrukcie kontaminantov. Ide o metódu in situ alebo ex situ určenú na dekontamináciu podzemnej vody, odpadovej vody, zemín, odpadového materiálu aj vzduchu. Pri radiačných procesoch sa využívajú reaktívne zložky s krátkou životnosťou formované počas rádiolyzy s cieľom efektívnejšie rozložiť kontaminanty (IAEA, 2007).

Použitelnosť

Rádiolytický rozklad sa v praxi aplikoval pri odstraňovaní znečistenia spôsobeného prchavými organickými zlúčeninami, karboxylovými kyselinami, kyanidmi, chlórovanými uhlíkmi, alkoholmi, PCB, pesticídmi, explozívnyimi materiálmi, chemickými zbraňami aj mikroorganizmami (napr. Getoff, 2002; Matthews et al., 2006; Yak et al., 1999; Mincher et al., 2000). IAEA (2007) uvádza možnosť použitia radiácie pri odstraňovaní ťažkých kovov zo znečistených vôd, napr. Pb, Hg, Cd, Ni, Ag, Zn a Cr.

Základná charakteristika

Transformácia (degradácia) znečisťujúcich látok v rámci radiačných procesov má najčastejšie takýto **priebeh**: reťazová oxidácia, formovanie nerozpustných alebo veľmi slabo rozpustných vysokomolekulárnych zložiek/produktov, stabilizácia a koagulácia koloidných roztokov a zlepšenie biodegradovateľnosti znečisťujúcich látok (IAEA, 2007).

Reťazová oxidácia predstavuje jeden z najúčinnějších procesov prebiehajúcich v rámci radiačnej dekontaminácie znečistených vôd. Na úspešný priebeh reťazovej oxidácie je nevyhnutné dobré prevzdušnenie prostredia (nasýtenie znečistenej vody kyslíkom). Rádiolytická oxidácia pri stredných dávkach vedie k formovaniu karbonylových, karboxylových, hydroxylových a/alebo peroxidových skupín v organických molekulách. Podmienky ožarovania sa môžu prispôbovať v závislosti od druhu znečisťujúcej látky. Výsledkom vystavenia vody vysokej radiácii môže byť **stabilizácia a koagulácia koloidných roztokov**. Koagulačný efekt sa dá realizovať v koloidných roztokoch kovov, hydroxidov, sulfidov, polymérov a pod.

Mnohé látky (napr. lignín, PCB) sú prakticky nedajú degradovať konvenčnými biochemickými metódami. Biodegradácia závisí od oxidačného stavu a štruktúry znečisťujúcej látky a predchádzajúca oxidácia a fragmentácia biologicky odolných molekúl môže **zlepšiť ich biodegradovateľnosť**. Mechanizmus rádiolytickej oxidácie umožňuje transformáciu pôvodne ťažko biodegradovateľných znečisťujúcich látok na biodegradovateľné (kompletná transformácia znečisťujúcich látok z biologicky odolných na biodegradovateľné môže prebehnúť už pri dávkach okolo 1 – 2 kGy) (IAEA, 2007).

Dávka D je základnou veličinou, ktorou kvantitatívne charakterizujeme stupeň ožiarenia potrebný na dosiahnutie požadovaného efektu (je to množstvo absorbovaného žiarenia v danom systéme). Dávky používané vo väčšine radiačno-chemických technologických procesov sa pohybujú v oblasti jednotiek až stoviek kGy ($Gy = gray$). Hodnotu potrebnej absorbovanej dávky je možné vypočítať podľa vzťahu (Varga a Tölgyessy, 1976; Varga a Tölgyessy, 1982):

$$D = \frac{N_A \cdot 100}{G \cdot M} = \frac{6,023 \cdot 10^{28}}{G \cdot M} [\text{eV} \cdot \text{kg}^{-1}], \text{ alebo } D = \frac{10^{10}}{G \cdot M} [\text{Gy}], \text{ kde}$$

M je molárna hmotnosť ožiarenej alebo vznikajúcej látky,

G je radiačno-chemický výťažok rozpadu ožiarenej látky alebo radiačno-chemický výťažok vzniku produkovanej látky,

N_A je Avogadrova konštanta ($6,023 \text{ kmol}^{-1}$).

Na kvantitatívny popis účinku ionizujúceho žiarenia (dávku) sa môže použiť aj stredná radiačná energia (ΔE_D) odovzdaná objemovému elementu prostredia s hmotnosťou Δm . Platí:

$$D = \frac{\Delta E_D}{\Delta m}, \text{ kde}$$

ΔE_D je zmena strednej radiačnej energie [J],

Δm je zmena hmotnosti [kg].

Hlavnou jednotkou dávky je $J \cdot \text{kg}^{-1}$ (nazýva sa gray – Gy), alebo sa vyjadruje v $\text{eV} \cdot \text{g}^{-1}$.

Radiačno-chemický výťažok (tzv. faktor G) vyjadruje účinnosť radiačno-chemického pôsobenia. Ide o počet radiačne premenených molekúl, atómov alebo iónov pri absorpcii 100 eV radiačnej energie. Hodnota faktora G umožňuje porovnávať radiačnú stálosť a radiačno-chemickú reaktivitu rôznych látok. Všeobecne platí, že čím je hodnota faktora G vyššia, tým je vyššia výťažnosť radiačno-chemickej reakcie. Hodnoty faktora G sa uvádzajú v celom rade publikácií (napr. Varga a Tölgyessy, 1976; Varga a Tölgyessy, 1982).

Radiačná dekontaminácia sa často **kombinuje s inými sanačnými technológiami** a postupmi. Pri radiačných procesoch sa menia rôzne vlastnosti znečisťujúcej látky, akými sú rozpustnosť, prchavosť, absorptivita a reaktivita. Produkty formované v priebehu ožarovania môžu byť ľahšie oxidovateľné, redukovateľné alebo biodegradovateľné v porovnaní s použitím konvenčných metód. Preto v prípadoch, ak sa radiačné procesy kombinujú s ďalšími, konvenčne používanými postupmi, napr. biosanáciou, je možné očakávať synergický efekt. Jednou z možností zvýšenia účinnosti radiácie je ohriatie znečistenej vody pred samotným ožarovaním (Woods a Pikaev, 1994; Pikaev, 1998).

V prípade **usporiadania systému in situ** podzemná voda vo zvodnenom prostredí v okolí čerpaceho vrtu prúdi cez umelo vytvorené (žiarením gama) radiačné pole. Umelé žiariče gama sú umiestnené v kolektore v okolí čerpaného vrtu, kadiaľ musí prechádzať znečistená podzemná voda pritekajúca k vrtu (Pastuszek, 2006). Hlavnými procesmi prebiehajúcimi v systéme sú rádiolytický rozklad, oxidácia a redukcia. Ako zdroje žiarenia gama sa najčastejšie využívajú vyradené a prepracované žiariče ^{60}Co zo zdravotníctva, menej ^{137}Cs a elektrónové lúče (napr. Matthews et al., 2006).

Výhody a limitácie

K hlavným **výhodám** radiačných procesov pri odstraňovaní znečistenia patrí (IAEA, 2007):

- silné redukčné a oxidačné prostredie,
- univerzálnosť a možnosť striedania oxidačno-redukčných prostriedkov,
- variabilita možností odstraňovania znečisťujúcich látok,
- kontrolovateľnosť procesu,
- rozmanitosť výberu technologických zariadení,
- kompatibilita a možnosť kombinácie s konvenčnými sanačnými postupmi a technológiami.

Hlavné **limitácie a nevýhody** využitia radiačných procesov sú takéto (Pastuszek, 2006):

- nedostatočná hrúbka zvodneného prostredia potrebná na zaistenie radiačnej bezpečnosti (nad vytvoreným radiačným polom by sa mal nachádzať vodný stĺpec hrubý aspoň 4 m; hrúbka potrebného vodného stĺpca závisí od intenzity radiačného poľa);
- druh kontaminantu môže pri rádiolyze ovplyvňovať tvorbu nežiaducich produktov (napr. ožarovaním sústavy benzén – voda vznikajú okrem iného fenoly; výťažok fenolu sa zvyšuje za prítomnosti kyslíka);
- ak všeobecne nie je možné zaistiť dostatočnú radiačnú ochranu, metóda sa nemôže aplikovať;
- v radiačnom poli je nevyhnutné zaistiť dostatočný čas zdržania podzemnej vody prúdiacej k čerpanému objektu;
- radiačná dekontaminácia znečistených vôd obsahujúcich niektoré špecifické kontaminanty (napr. z priemyselných odpadových vôd) môže vyžadovať vytvorenie špeciálnych podmienok pri jej aplikovaní.

Trvanie čistenia a účinnosť

Cieľom radiačných procesov je rýchlejšia degradácia znečisťujúcich látok zo znečisteného prostredia v porovnaní s konvenčnými sanačnými postupmi. Radiačná dekontaminácia znečistených vôd je vo všeobecnosti veľmi efektívna pri koncentrácii znečisťujúcich látok pohybujúcej sa do $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (približne $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Čistenie takýchto vôd je pomerne jednoduché, vyžaduje len nízke dávky (asi 1 kGy a menej), pričom sa prakticky zabezpečuje kompletná eliminácia zápachu, farby, chuti a zákalu (IAEA, 2007).

Účinnosť radiácie závisí od mnohých faktorov, napr. od typu a energie radiácie, absorbovanej dávky, rýchlosti dávky, koncentrácie znečisťujúcej látky, synergických efektov radiácie a ozónu alebo/a katalyzátorov a molekulovej štruktúry znečisťujúcej látky (Devipriya a Yesodharan, 2005; Trojanowicz a Drzewicz, 2002).

Mnohé štúdie potvrdili výbornú účinnosť použitia radiácie pri odstraňovaní znečistenia spôsobeného trihalometánmi THM (Amro et al., 2007; Cooper et al., 1998; Duarte et al., 2002; Mezyk et al., 2000; Sampa et al., 2004). Napríklad v laboratórnych podmienkach s iniciálnou koncentráciou $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a dávkou 1 kGy sa úspešne odstránilo 98 % THM. Experimenty realizované s vysokým obsahom chloroformu ($145 - 780 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) poukázali na účinnosť ich odstránenia približujúcu sa k 95 % pri dávkach 6 kGy (Sampa et al., 1995). V prípade pesticídov sa zistila účinnosť až do 99 % (v niektorých prípadoch však len okolo 70 %) (Ramírez et al., 2007). V prípade mikroorganizmov *Escherichia coli* na zníženie ich počtu o tri rády je potrebná dávka na úrovni 1 kGy (Sampa et al., 2007).

Využitie radiácie in situ sa úspešne realizovalo pri odstraňovaní kyanidov. Proces odsúhlasil bývalý Úrad pre jadrovú a radiačnú bezpečnosť Československa s poukázaním na možnosti ďalšieho využitia. Zaznamenalo sa zníženie kyanidov viac ako o jeden rád (Pastuszek et al., 1993).

4.2.1.3.9. HORIZONTÁLNE VRTY

Princíp

Technológia horizontálnych vrtov (alternatívne šikmých vrtov) bola začlenená do sanačných systémov koncom 80. rokov minulého storočia. Uskutočňujú sa najmä na miestach, kde je obťažný alebo až nemožný prístup k znečisteniu napríklad formou klasických vertikálnych vrtov alebo kde je takýto prístup k znečisteniu jednoducho efektívnejší (cieľom je napr. zväčšenie aktívnej plochy na kontakte s kontaminovanou vodou/zeminou s cieľom aplikovať rozličné materiály/činnidlá v procese sanácie atď.). V praxi je využitie horizontálnych vrtov v procese sanácie spojené s inými technológiami a postupmi in situ a/alebo ex situ, akými sú napr. čerpanie podzemnej vody, biosanácia, bioventing, extrakcia pôdneho vzduchu, striping, aerácia, metódy rozvolňovania horninového prostredia, metódy tepelnej podpory atď. (Marks et al., 1994; Anonym, 1998; US ACE, 1996; US EPA, 1994a; Miller, 1996e).

Použitelnosť

Podľa informácií získaných z praxe je technológiu horizontálnych vrtov vhodné aplikovať najmä na lokalitách s kontamináciou podzemných vôd a zemín situovanou plytko pod povrchom. Cieľom využitia horizontálnych vrtov môže byť aj zvýšenie účinnosti sanačného systému v horninovom prostredí s nízkou hydraulickou vodivosťou (Miller, 1996e). Technológia horizontálnych vrtov bola v praxi aplikovaná najmä pri sanáciách znečistení spôsobených ropnými produktmi (LNAPL), chlórovanými rozpúšťadlami (DNAPL) a poloprchavými organickými zlúčeninami (v kombinácii s technológiou zachytávajúcou prchavé zložky). Vzhľadom na možnosti využitia vrtov v kombinácii s mnohými ďalšími sanačnými postupmi a technológiami nie je vylúčená ani možnosť ich aplikácie aj pri sanácii znečistenia celého radu ďalších kontaminujúcich látok.

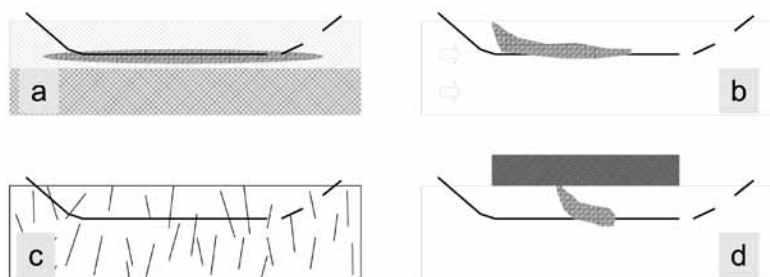
Základná charakteristika

Pred samotnou realizáciou horizontálnych vrtov je potrebné zohľadniť mnohé faktory, ktoré budú určujúce pri zisťovaní možnosti realizácie horizontálnych vrtov, ako aj návrhu parametrov vrtania a zabudovania vrtu. Za určujúci faktor ovplyvňujúci realizáciu projektu sa vo všeobecnosti považuje smer a spôsob prúdenia podzemnej vody v oblasti vrtu. Okrem toho, pri návrhu systému je veľmi dôležité získať poznatky o geologickej stavbe a hydrogeologických charakteristikách oblasti a distribúcii kontaminantu/kontaminantov (US EPA, 1994a).

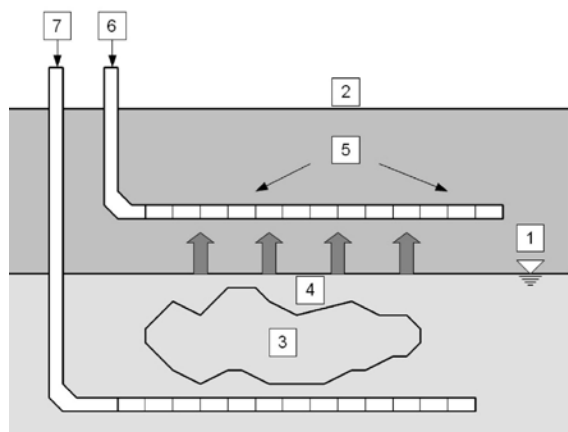
Hĺbenie horizontálnych vrtov sa začína na povrchu vrtaním vo vertikálnom alebo šikmom smere a potom v závislosti od požadovaných parametrov inštalácie pokračuje vodorovne alebo v požadovanom úklone. Počas vrtných prác je potrebný dôsledný monitoring smeru a postupu vrtania. Materiál použitý pri budovaní horizontálnych/šikmých vrtov je rovnaký ako pri budovaní štandardných vertikálnych vrtov. Horizontálne vrtvy boli v praxi inštalované do hĺbky približne 80 m, ale väčšina inštalácií sa pohybuje v hĺbke do 15 – 20 m pod povrchom (Miller, 1996e).

Horizontálne/šikmé vrtvy sa uskutočňujú najmä na miestach, kde je obťažný alebo až nemožný prístup k znečisteniu napríklad formou klasických vertikálnych vrtov alebo kde je takýto prístup k znečisteniu efektívnejší. Príklady využitia horizontálnych vrtov sú uvedené na obr. 4.2.27 a príklad kombinovania technológie horizontálnych vrtov s technológiou striping na obr. 4.2.28.

Informácie o konštruovaní horizontálnych vrtov, o prírodných, technických a ekonomických faktoroch ovplyvňujúcich realizáciu technológie na kontaminovaných lokalitách a niektoré príklady aplikovania horizontálnych vrtov v praxi sú podrobne uvedené napr. v práci US EPA (1994a).



Obr. 4.2.27. Niektoré možnosti využitia horizontálnych vrtov: Vysvetlivky: a – zachytávajúce vertikálne obmedzený kontaminačný mrak; b – zachytávajúce pretiahnutý kontaminačný mrak usmernený v smere regionálneho hydraulického gradientu; c – zachytávajúce vertikálny puklinový systém; d – umožňujúce prístup k znečisteniu pod rôznymi objektmi (US EPA; 1994a).



Obr. 4.2.28. Príklad kombinácie horizontálnych vrtov a využitia metódy striping (FRTR, 2008).

Vysvetlivky: 1 – hladina podzemnej vody; 2 – povrch terénu; 3 – znečistená zóna; 4 – pásmo nasýtenia; 5 – pásmo prevzdušnenia – drážkované paženie; 6 – extrakcia vzduchu obsahujúceho prchavé organické látky; 7 – miesto injektáže vzduchu.

Výhody a limitácie

Výhody horizontálnych vrtov sú takéto (HAZWRAP, 1995; US Department of Energy, 1994a; US Department of Energy, 1994b; Wilson, 1994):

- horizontálny vrt je v lepšom kontakte s kontaminovaným médiom v podmienkach vertikálne obmedzeného kontaminačného mraku (lepší prístup ku kontaminácii, väčšia aktívna plocha), čo umožňuje rýchlejšie a efektívnejšie odstraňovanie kontaminácie z prostredia;
- hoci náklady na budovanie horizontálnych vrtov sú vyššie ako pri vertikálnych vrtov, menší počet potrebných vrtov môže šetriť celkové náklady na sanáciu;
- minimalizácia tzv. mŕtvych (neaktívnych) zón, ktoré môžu vzniknúť medzi vertikálnymi vrtmi;
- inštalácia systému sa zvyčajne realizuje s minimálnymi obmedzeniami činnosťami prebiehajúcimi na povrchu (nad zdrojom znečistenia);
- horizontálne vrty môže byť výhodné inštalovať pod budovami, resp. inými prekážkami na povrchu (rybníky, zamokrenia, lagúny, skládky odpadu atď.);
- možnosť monitorovania priamo pod zdrojmi kontaminácie;
- technológia sa môže prispôsobiť mnohým sanačným technikám in situ;
- pretože horizontálna priepustnosť zvodneného prostredia je zväčša vyššia ako vo vertikálnom smere, horizontálne vrty umožňujú rýchlejší a účinnejší prenos plynov/kvapalín v prostredí.

Faktory **limitujúce** využitie a efektívnosť horizontálnych vrtov možno zhrnúť takto (Lubrecht, 1995; Wilson, 1994):

- možné obmedzenie aplikovania pod budovami pre možnú hrozbu podvrtvania a následnej nestability budov;
- možné obmedzenie inštaláčnej dĺžky vrtov v dôsledku prítomnosti podzemných inžinierskych sietí (presné usmerňovanie vrtných prác v okolí takýchto prekážok je prakticky nemožné);
- nevhodnosť aplikácie pri odstraňovaní LNAPL v oblastiach s výraznými zmenami hladiny podzemnej vody;
- hĺbka aplikovateľnosti (vo väčšine prípadov sa pohybuje do 15 – 20 m);
- vertikálna záchytná zóna je obmedzená vertikálnou hydraulickou konduktivitou, ktorá je zvyčajne menšia ako horizontálna;
- vysoké náklady na inštaláciu.

Trvanie čistenia a účinnosť

Trvanie realizácie sanačného systému s využitím horizontálnych vrtov závisí najmä od rozsahu a hĺbky kontaminácie a zvolených sanačných metód a postupov. Parametre vrtania a zabudovania horizontálnych vrtov a ich celková dĺžka ovplyvňujú čas na realizáciu vrtných prác. Čas potrebný na samotnú prevádzku sanačného systému závisí od použitia sanačných metód a postupov v sanačnom systéme (čas potrebný na sanáciu znečistenia je bližšie uvedený pri jednotlivých metódach a postupoch v príslušných kapitolách).

Účinnosť technológie horizontálnych vrtov sa odvíja od viacerých faktorov – najmä prírodných daností kontaminovanej lokality a charakteru kontaminácie (US EPA, 1994a). Horizontálne vrty boli úspešne inštalované na stovkách kontaminovaných lokalít po celých Spojených štátoch aj v iných krajinách sveta. Mnohé z týchto projektov preukázali, že horizontálne vrty môžu šetriť celkové sanačné náklady a sanácia v porovnaní s vertikálnymi vrtmi môže byť účinnejšia. Napríklad na lokalite DOE Pinellas Plant (US Department of Energy, 1998) horizontálne vrty úspešne odstránili znečistenie vinylchloridu v podzemnej vode už v priebehu jedného roka aktívnej sanácie (počiatočná koncentrácia vinylchloridu sa pohybovala približne na úrovni $40 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Na lokalite SRS – Savannah River Site (US Department of Energy, 1998) – sa preukázala až 5-krát vyššia účinnosť technológie horizontálnych vrtov pri odstraňovaní prchavých organických zlúčenín v porovnaní s vertikálnymi vrtmi (potvrdili sa modelové štúdie – tie predpokladali trvanie aktívnej sanácie 5 rokov v porovnaní s 20 rokmi pri vertikálnych vrtov).

Celkové náklady predstavujú jeden z kľúčových faktorov pri posudzovaní vhodnosti využitia technológie horizontálnych vrtov pri sanáciách. Na základe praktických skúseností sa ukázalo, že na celkové náklady vplyvajú najmä tieto faktory (Wilson, 1994):

- vŕtacia metóda a veľkosť výstroja vrtu,
- hĺbka pod povrchom a celková dĺžka horizontálnych vrtov,
- geologická charakteristika lokality,
- materiál výstroja vrtu,
- typ výplachu.

Cenu môžu ovplyvňovať aj ďalšie položky, napríklad faktor rizika spojený s možnosťou straty zariadení vo vrte, požadovaná presnosť vrtania, návrh a riadenie vrtných prác atď.

Hoci náklady na budovanie horizontálnych vrtných v porovnaní s vertikálnymi vrtmi sú vyššie, celkové náklady na sanáciu sú zvyčajne nižšie vďaka zlepšeniu účinnosti sanácie, resp. menšiemu počtu vrtných potrebných na sanáciu.

4.2.1.3.10. STRIPING VO VRTE

Princíp

Striping (*air stripping*) je sanačná metóda, ktorá sa v súčasnosti považuje za najlepšiu dostupnú technológiu na odstraňovanie väčšiny prchavých organických látok z kontaminovanej podzemnej vody (US EPA, 2001a). Môže sa realizovať in situ aj ex situ. Technológia je založená na fyzikálnom procese, pri ktorom prchavé látky rozpustené vo vode prechádzajú (resp. sú vylúčené) z vodnej fázy do plynnej. Tento proces v dôsledku zväčšenia merného povrchu kontaminovanej vody na styku s plynom prebieha intenzívnejšie a dosahuje sa buď rozstrekovaním vody do kvapiek, alebo prebublávaním vody bublinkami plynu. Ako plyné médium sa používa predovšetkým atmosférický vzduch. Ak sa napríklad na vylúčenie menej prchavých látok požaduje vyššia teplota, alternatívne sa používa aj vodná para.

Striping priamo vo vrte je modifikáciu metódy aerácie. Do pásma nasýtenia sa dopravuje vzduch vháňaním do sanačného vrtu, pričom z toho istého vrtu sa vzduch po prechode podzemnou vodou aj odsáva. Odpadá teda fáza čerpania podzemnej vody. V podzemnej vode prebieha obdobné prevzdušňovanie ako v stripovacích kolónach. Prchavé organické látky rozpustené vo vode sa naviažu na bublinky vzduchu a unikajú do atmosférického vzduchu vo vrte, z ktorého sa potom kontaminant ľahko separuje na vzduchových filtroch (Miller a Roote, 1997).

Použitelnosť

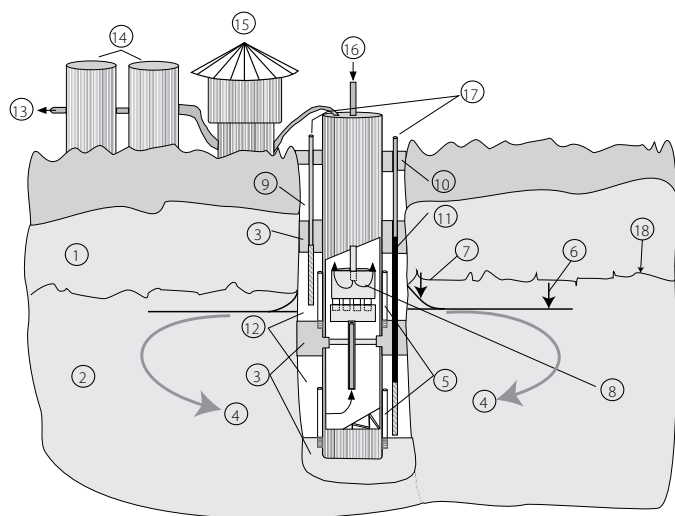
Striping sa dá použiť na separáciu anorganických (radón, sulfán, oxid uhličitý, amoniakálny dusík a ďalšie plyny rozpustné vo vode) aj organických prchavých alebo poloprchavých látok alebo plynov rozpustených vo vode, ako sú napr. benzén, toluén, etylbenzén, xylény (BTEX), alifatické chlórované uhľovodíky – predovšetkým perchlóretylén (PCE), trichlóretylén (TCE), dichlóretylény (DCE), vinylchlorid a chlórétán, ropné uhľovodíky – benzín, čiastočne motorová nafta – a ďalšie prchavé organické látky (FRTR, 2008). Metóda sa využíva okrem sanácie ekologických záťaží aj vo vodárenstve a pri úprave odpadovej vody. Vhodná je najmä na aplikáciu v medzizrnom, čo najviac homogénnom prostredí (piesky, štrkopiesky, štrky), a to bez ohľadu na výdatnosť podzemnej vody.

Základná charakteristika

Striping pozostáva z privedenia kontaminovanej podzemnej vody do stripovacieho zariadenia, separácie prchavej znečisťujúcej látky od kvapalného média prevzdušňovaním, odvedenia vyčistenej vody a zachytenia vlastnej znečisťujúcej látky na filtroch s aktívnym uhlím alebo jeho okamžitej likvidácie napríklad katalytickou oxidáciou alebo biofiltráciou (Marks et al., 1994).

Stripovacie zariadenie sprostredkúva intenzívny kontakt medzi kvapalinou a plynom. To stimuluje prchavé látky, aby prešli z kvapaliny do plynu. Existuje veľké množstvo stripovacích zariadení a môžu byť modifikované aj pridávaním rozličných aditív do stripovacích vrtných, napr. s cieľom podporiť biodegradačné procesy (živiny, elektrónové akceptory, chemikálie umožňujúce stabilizáciu rozpustených kovov in situ a iné).

Do vrtu s výstrojom a s perforáciou do rozmedzia hladín podzemnej vody sa zapustí prevzdušňovacia rúrka zakončená aerátorom (husto perforovaný valec alebo sústava vzduchových dýz), situovaným 30 až 50 cm nad dnom vrtu (tesne nad úrovňou kalkanika). Okrem prevzdušňovacieho zariadenia sa do vrtu zapustí pevná rúrka, pomocou ktorej je možné merať hladinu podzemnej vody aj v priebehu prevzdušňovania. Schéma usporiadania vrtu na striping je uvedená na obr. 4.2.29.



Obr. 4.2.29. Schéma možného usporiadania vrtu na striping (podľa Millera a Rootea, 1997).

Vysvetlivky: 1 – pásmo prevzdušňovania; 2 – pásmo nasýtenia; 3 – bentonitové tesnenie; 4 – obeh podzemnej vody; 5 – perforácia; 6 – hladina podzemnej vody v pokoji; 7 – pracovná hladina podzemnej vody; 8 – stripovacia zóna; 9 – injektáž; 10 – cementový uzáver; 11 – negatívny tlak; 12 – obsyp; 13 – výstup vzduchu; 14 – filter s aktívnym uhlím; 15 – kompresor; 16 – prívod vonkajšieho vzduchu; 17 – monitorovacie vrty; 18 – kapilárna zóna.

Každé z uvedených zariadení je na záhlaví vrtu vystrojené vlastným výstupom. Okrem toho je tam umiestnený výstup na odsávanie vzduchu a na meranie celkového pretlaku alebo podtlaku vo vrte. Na praktické odstraňovanie chlórovaných uhľovodíkov je vhodné, ak je do vrtu okrem aerátora zapustené aj čerpadlo. V prípade potreby to umožňuje okamžitý prechod z režimu prevzdušňovania na klasické sanačné čerpanie. Môže sa tak doceliť pulzné sanačné čerpanie v kombinácii s prevzdušňovaním. Výrazne to zvyšuje efektivitu odstraňovania chlórovaných uhľovodíkov z podzemnej vody (Miller a Roote, 1997).

Prevzdušňovanie vo vrte sa robí vŕňaním atmosférického vzduchu do vrtu pod tlakom pomocou reverznej vývevy. Aplikovaný tlak mierne prevyšuje tlak vodného stĺpca v úrovni zapustenia aerátora. Vzduch s kontaminantom potom uniká do vzduchového stĺpca nad hladinou podzemnej vody a zo záhlavia sa odsáva vývevou v štandardnom usporiadaní. Je nutné, aby odsávané množstvo vzduchu bolo zhodné alebo nepatrne väčšie ako množstvo vtláčaného vzduchu (kvôli zabráneniu tlakovým deformáciám v zemine a zefektívneniu dekontaminácie).

Výhody a limitácie

Použitie metódy striping vo vrte je **výhodné** v takých podmienkach, kde je obťažné alebo nemožné využitie technológiu aerácie, a to buď pre slabú priepustnosť horninového prostredia, sťažnenú priestorovú dispozíciu, alebo neadekvátne finančné náklady. Na druhej strane, ide o modifikáciu s veľmi malým plošným dosahom, vhodnú iba na likvidáciu maloplošných až bodových ohnísk znečistenia. Jej samostatné využitie je dosť obmedzené, je však vhodná na zlepšenie účinnosti sanačných prác v kombinácii s ďalšími sanačnými technológiami. Hlavné výhody technológie (Miller a Roote, 1997):

- na realizáciu systému postačuje jednoduchý vrt (nevyžadujú sa napr. ďalšie infiltračné vrty),
- možnosť kontinuálneho odstraňovania prchavých organických látok z podzemných vôd bez čerpania vody na povrch (nie je potrebné ďalšie narábanie s kontaminovanou vodou na povrchu, prípadne jej dodatočné dočisťovanie a/alebo ukladanie či vypúšťanie),
- kontaminované prchavé látky sa ľahšie a ekonomickejšie odstraňujú a dočisťujú na povrchu ako kontaminované vody,
- nízke prevádzkové a udržiavacie náklady,
- možnosť recirkulácie pomocných chemikálií na podporu sanácie podzemných vôd (surfaktanty, katalyzátory atď.),
- systém pozostáva len z jednoduchých komponentov/zariadení.

Hlavné **limitácie** technológie je možné zhrnúť takto (FRTR, 2008; Miller a Roote, 1997):

- kolmatácia zariadenia anorganickými zlúčeninami (pri koncentrácii Ca viac ako $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Mg viac ako $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Fe viac ako $0,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a Mn viac ako $0,05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) alebo biologickými usadeninami – vyžaduje predchádzajúcu úpravu vody alebo časté čistenie kolóny,
- metóda je efektívna iba v prípade vôd kontaminovaných prchavými alebo poloprchavými anorganickými a organickými látkami s Henryho konštantou vyššou ako $0,1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0,001 \text{ atm} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- zložky s nízkou prchavosťou môžu pri normálnej teplote vzduchu vyžadovať predhriatie podzemnej vody alebo použitie predhriateho plynu (vodnej pary, dymových plynov),
- vysoké energetické náklady, najmä pri nízkej koncentrácii znečisťujúcich látok,
- obťažná aplikácia na lokalitách s plošne rozsiahlou kontamináciou (pretože sa nevytvára depresný kužeľ, docieli sa odstránenie kontaminantu iba v tesnom okolí vrtu),
- obťažné až nemožné použitie v puklinovom prostredí (s výnimkou bodových ohnísk kontaminácie viazaných na križovanie puklín),
- vŕňaný vzduch môže negatívne ovplyvniť migráciu kontaminantu do okolitých objektov,
- nehodí sa pre lokality so zmiešaným znečistením,
- v plytkých zvodniach je limitovaný priestor na reinfiltráciu/recirkuláciu.

Trvanie čistenia a účinnosť

Dekontamináciu s využitím stripingu vo vrte je možné jednorazovo dosiahnuť vo veľmi krátkom čase (už v horizonte týždňov), obvykle však v priebehu niekoľkých mesiacov, a to v závislosti od geologických a hydrogeologických podmienok, koncentrácie kontaminantov, Henryho konštanty znečisťujúcich látok, polomeru dosahu kontaminácie a iných faktorov. Na lokalitách s nerovnomerným rozložením zvyškovej kontaminácie je však vysoká pravdepodobnosť opätovného nárastu koncentrácie znečisťujúcej látky v sanovaných objektoch (v niektorých prípadoch až s dlhším časovým odstupom), a preto je v mnohých prípadoch nutná opakovaná aplikácia.

Hlavnou položkou pri prevádzke stripovacích zariadení je cena elektrickej energie potrebnej pre čerpadlá a ventilátory. Je potrebné uvažovať aj s nákladmi na manipuláciu a čistenie stripovacích zariadení, ktoré sú výrazne vyššie pri vertikálnych prevzdušňovačoch.

Prehľad trvania sanácie a účinnosti metódy pre tri najpoužívanejšie systémy je spracovaný v tab. 4.2.17.

Tab. 4.2.17. Prehľad predpokladaného trvania sanácie a účinnosti stripingu vo vrte pre vybrané kontaminanty (Miller a Roote, 1997).

Typ systému	Typ zeminy	Aktívne trvanie sanácie (v mesiacoch)	Iniciálna koncentrácia kontaminantu	Finálna koncentrácia kontaminantu	Redukcia znečistenia
NoVOCs TM	jemný piesok s prímiesou ílu	2	TPH: 10 200 µg . l ⁻¹	TPH: 3 000 µg . l ⁻¹	71 %
	piesčitý prach/jemný piesok	4	TCE: 50 – 310 µg . l ⁻¹	TCE: 4 – 251 µg . l ⁻¹	priemer: 63 % maximum: 93 %
	jemno- až strednozrný piesok	18	TCE: 2 140 – 3 650 µg . l ⁻¹	TCE: 80 – 385 µg . l ⁻¹	priemer: 91 % maximum: 98 %
Unterdruck- -Verdampfer- -Brunnen (UVB)	prach, piesok s malou prímiesou ílov	18	TCE: 940 µg . l ⁻¹	TCE: 150 µg . l ⁻¹	84 %
	prach, piesok s malou prímiesou ílov	18	TCE: 1 000 µg . l ⁻¹	TCE: 270 µg . l ⁻¹	73 %
	prach a prachovitý jemnozrný piesok	18	TCE: 400 µg . l ⁻¹	TCE: 45 µg . l ⁻¹	89 %
Density Driven Convection (DDC)	piesok a štrk	20	TPH: 30 mg . l ⁻¹ benzén: 0,049 mg . l ⁻¹	TPH: 15 mg . l ⁻¹ benzén: 0,008 mg . l ⁻¹	TPH: 50 % benzén: 84 %
	piesok a prach	6	TPH: 0,56 mg . l ⁻¹ benzén: 0,34 mg . l ⁻¹	TPH: <0,02 mg . l ⁻¹ benzén: <0,002 mg . l ⁻¹	TPH: >96 % benzén: >99 %
	íl	22	TPH: 110 mg . l ⁻¹ benzén: 0,055 mg . l ⁻¹	TPH: <0,02 mg . l ⁻¹ benzén: <0,002 mg . l ⁻¹	TPH: >99 % benzén: >96 %

4.2.1.3.11. DYNAMICKÝ PODZEMNÝ STRIPING

Princíp

Dynamický podzemný striping (DPS) je kombinácia zatlačania pary/kyslíka, elektrického odporového ohrievania prostredia (tepelná podpora), odsávania pôdneho vzduchu a moderných monitorovacích tomografických techník. Kombinácia sanačných postupov je zameraná na mobilizáciu znečisťujúcej látky a jej transport k extrakčným vrtom. Odtiaľ sa odvádza vákuovou extrakciou. Vyčerpaná podzemná voda aj odsatý pôdny vzduch obsahujú uvoľnené kontaminanty, a preto sa musia na povrchu ďalej dočistiť (US Department of Energy, 2000; MSE, 1998).

Použitelnosť

DPS sa prevádzkovo úspešne aplikoval na odstránenie ropných uhľovodíkov, chlórovaných etylénov a kreozotu (US Department of Energy, 2000). Laboratórne a pilotné testy preukázali použiteľnosť aj na odstraňovanie ďalších znečisťujúcich látok nerozpustných vo vode, ťažších aj ľahších ako voda, a PCB. DPS je možné využiť na lokalitách s voľnou fázou produktu, znečisťujúcou látkou rozpustenou vo vode alebo aj silne sorbovanou. Technológiu je možné použiť na dekontamináciu pásma nasýtenia aj pásma prevzdušnenia.

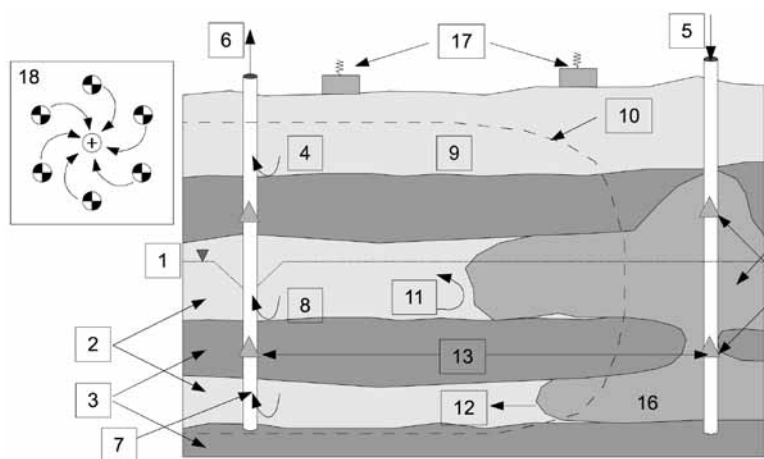
Základná charakteristika

DPS je kombinovaná sanačná technológia, pri ktorej sa využívajú moderné monitorovacie techniky. Bola vyvinutá na začiatku 90. rokov minulého storočia v laboratóriu Lawrence Livermore National Laboratory v USA (Aines a Newmark, 1998).

Hlavné zložky systému DPS:

- **Zatlačenie pary/kyslíka a vákuová extrakcia.** – Vrty na zapustenie pary obsahujú aj prívod elektrickej energie pre výhrevné telieska a sú rozmiestnené po obvode ohniska kontaminácie. Odsávacie vrty sú uprostred ohniska a odsávajú uvoľnené znečisťujúce látky. V podzemí sa v priepustných štruktúrach vytvárajú parné oblasti, horninové prostredie sa zahrieva na bod varu vody a prchavé organické látky sa uvoľňujú z ohriatej horniny. Para sa pohybuje zo zatlačacieho vrtu k extrakčnému.
- **Odporový ohrev.** – Využíva sa na ohrev nepriepustných vrstiev horninového prostredia. Voda a znečisťujúce látky zachytené v týchto vodivých oblastiach sa po ohriatí odparujú a sú nútené prechádzať do parnej oblasti. Odtiaľ sa odsávajú vákuovou extrakciou.
- **Monitoring.** – Hlavným cieľom monitoringu je sledovať pohyb pary v podzemí a postup ohrievania. Ohrev sa monitoruje teplomermi umiestnenými v monitorovacích vrtoch, ktoré sú rozmiestnené po celom kontaminovanom území. Elektrická odporová tomografia na základe zmien elektrickej vodivosti monitoruje (v 3-D) pohyb čela parnej oblasti. Pohyb parnej oblasti je detegovaný aj zariadením na meranie malých zmien tlaku v podzemí.

Kombinácia jednotlivých zložiek systému urýchľuje odstraňovanie organických látok z prostredia. Schéma dynamického podzemného stripingu je uvedená na obr. 4.2.30. Para zatláčaná do kontaminovanej zóny a energia vo forme odporového ohreву odparujú kontaminanty do plynnej fázy alebo ich rozpúšťajú v podzemnej vode (US Department of Energy, 2000). Následne sa môže časť kontaminantov odstrániť procesom hydrátovanej pyrolytickej oxidácie in situ alebo sa vyčerpaná podzemná voda a odsatý pôdny vzduch s obsahom kontaminantov na povrchu (ex situ) ďalej dočisťuje.



Vysvetlivky: 1 – hladina podzemnej vody; 2 – priepustné vrstvy; 3 – nepriepustné vrstvy; 4 – podtlak odsávajúci pary; 5 – zatláčanie pary; 6 – odsávanie pod tlakom; 7 – odčerpávanie podzemnej vody; 8 – čerpací vrt v ohnisku znečistenia; 9 – kondenzát odstraňujúci znečisťujúce látky; 10 – znečistená oblasť; 11 – organické látky destilované parou; 12 – podzemná voda sa premieňa na paru; 13 – stripovaná oblasť medzi vrtmi; vzdialenosť 18 až 30 m; 14 – elektródy ohrievajúce ílové horniny; 15 – suchá zóna s parou; 16 – prchavé látky stripované parou; 17 – tomografické sledovanie pohybu pár z monitorovacích vrtov; 18 – pôdorys rozmiestnenia vrtov.

Obr. 4.2.30. Schéma dynamického podzemného stripingu (US Department of Energy, 2000).

Výhody a limitácie

Hlavnou **výhodou** DPS je možnosť riadenej podpory uvoľňovania znečisťujúcich látok odporovým ohrevom a zatláčaním pary/kyslíka. Zvýšená účinnosť sa dosahuje predovšetkým vďaka stripingu vodnou parou, ktorý je oveľa razantnejší ako striping vzduchom. Účinnosť uvoľňovania znečisťujúcej látky podstatne zvyšuje aj odporový ohrev. Kombináciou sanačných metód sa docíli podstatné urýchlenie sanácie. Rýchlosť odstraňovania znečisťujúcich látok môže byť až 2 000-krát väčšia ako napr. pri sanačnom čerpaní. Využitie DPS má veľký potenciál na trhu aj v prípade, ak sa inými konvenčnými sanačnými postupmi nedosiahol želaný výsledok. DPS je veľmi výhodné aplikovať pri odstraňovaní znečistení zapríčinených DNAPL alebo silne sorbovanými kontaminantmi v heterogénnom prostredí alebo vo formáciách s puklinovou priepustnosťou.

Použiteľnosť DPS je **limitovaná** len na lokality, kde je znečistenie hlbšie ako 1,5 m pod povrchom (vo väčšej hĺbke sa môže aplikovať vyšší tlak vtláčanej pary a procesy prebiehajú intenzívnejšie). Ak je kontaminované len pásmo prevzdušnenia, DPS je príliš drahá sanačná alternatíva. Vzhľadom na vysoké vstupné náklady na inštaláciu technických zariadení je DPS nevýhodné aplikovať na lokalitách s malým plošným rozšírením kontaminácie (limitný objem kontaminovaného horninového prostredia sa uvádza 10 000 m³ a minimálne čerpané množstvo kontaminovanej podzemnej vody 7 l · s⁻¹) (US Department of Energy, 2000).

Trvanie sanácie a účinnosť

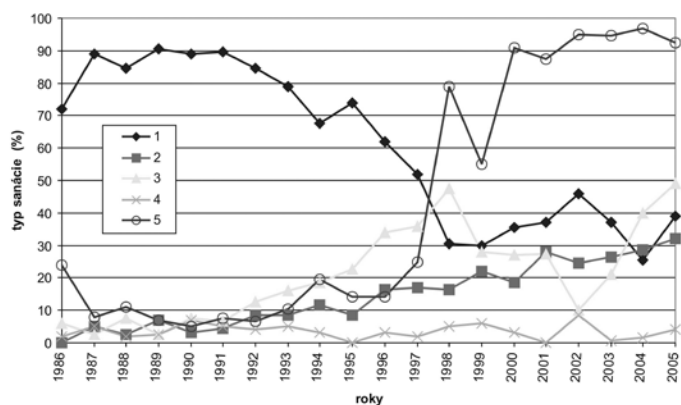
V prevádzkových podmienkach sa preukázalo, že sanácia je zvyčajne veľmi krátka a pohybuje sa v rozmedzí 1 až 3 mesiace. Napríklad v prípade rozsiahleho znečistenia zvodneného prostredia krezotmi v oblasti Visalia Poleyard v Kalifornii sa však technológia DPS aplikovala až 25 mesiacov (Cummings, 1998).

Kombinácia sanačných metód systému DPS podstatne urýchľuje sanáciu (rýchlosť odstraňovania znečisťujúcich látok môže byť až 2 000-krát väčšia ako napr. pri sanačnom čerpaní) (US Department of Energy, 2000).

4.2.2. METÓDY SANÁCIE VÔD EX SITU

V prvej fáze sanácie podzemných vôd ex situ sa podzemná voda čerpá mimo pôvodného horninového prostredia a následne sa v ďalších fázach aplikujú samotné sanačné metódy. Tie sa môžu vykonávať buď priamo na mieste (*on site*), alebo mimo kontaminovanej oblasti na špecializovaných plochách, resp. technických zariadeniach (*off site*).

Metódy ex situ sa zameriavajú predovšetkým na kontaminanty rozpustené vo vode, prípadne kontaminanty vo voľnej fáze. Vzhľadom na obvykle komplexný charakter znečistenia horninového prostredia je však často nutné zväžiť potrebu sanácie prípadnej zvyškovej kontaminácie v sanovanom horninovom prostredí. Metódy ex situ sú zvyčajne súčasťou integrovaného, resp. kombinovaného sanačného prístupu, kde v poslednom čase čoraz dôležitejšiu úlohu zohrávajú metódy in situ. Tento fakt je možné dokumentovať na výrazne klesajúcom percentuálnom podiele metód výlučne ex situ sanácie podzemných vôd v USA v rokoch 1986 – 2005 v porovnaní s realizáciou metód in situ, resp. ich kombinácie (US EPA, 2007). Z obr. 4.2.31 je zrejmé, že uplatnenie rôznych sanačných metód in situ sa neustále zvyšuje a nadobúda čoraz väčší význam.



Obr. 4.2.31. Prehľad používaných sanačných metód v USA v rokoch 1986 – 2005 (US EPA, 2007).

Vysvetlivky: 1 – sanačné čerpanie a čistenie; 2 – sanácie in situ; 3 – monitorovaná prirodzená atenuácia; 4 – uzavretie; 5 – iné (nezaradené) sanačné metódy;

Pozn.: Súčet môže byť vyšší ako 100 %, pretože v jednom sanačnom prípade sa môže použiť viacero metód sanácie.

Jednou z hlavných výhod metód ex situ je možnosť ľahšieho monitorovania, kontrolovania a optimalizácie podmienok procesov čistenia. Výsledkom je zvyčajne vyššia efektivita čistenia čerpanej vody a skraca sa čas potrebný na celkovú sanáciu. Nevýhodou sú dodatočné náklady vzhľadom na nutnosť čerpania/extrakcie vôd, inštaláciu potrebných technológií, záber plôch atď. Technológie in situ sú vo všeobecnosti zvyčajne ekonomicky efektívnejšie (menej nákladné) v prípadoch kontaminácie širšieho rozsahu (objemovo/plošne), keď náklady na aplikáciu metód ex situ vzhľadom na veľký objem kontaminovaného média sú príliš vysoké (US EPA, 2007). Ekonomické zhodnotenie výhodnosti metód ex situ výrazne závisí od lokálnych podmienok.

Pri čistení kontaminovaných vôd metódami ex situ sa po vyčerpaní vôd na povrch využívajú rôzne sanačné postupy, ktoré sú založené na biologických, chemických a fyzikálnych princípoch. V rámci biologických metód ex situ je možné spomenúť dve základné riešenia, a to čistenie kontaminovaných vôd v bioreaktoroch a v umelých mokradiach (močiaroch). Spomedzi týchto dvoch základných typov biologických metód ex situ sa viac využívajú bioreaktory. Umelé mokrade majú pre naše klimatické podmienky výraznú nevýhodu spočívajúcu v ich nízkej účinnosti najmä v zimnom období, keď v dôsledku nepriaznivých klimatických podmienok výrazne klesá biologická aktivita mokradového ekosystému.

V porovnaní s biologickými metódami ex situ sú na čistenie kontaminovaných vôd výhodnejšie fyzikálno-chemické metódy. Medzi ne sa zaraďujú najmä sanačné čerpanie s následným čistením, separácia, adsorpcia a absorpcia, ionovýmena, striping, oxidačné procesy, zrážanie, koagulácia, flokulácia, flotácia a iné.

Využitie uvedených metód ex situ čistenia podzemných vôd má v praxi rôzny význam. Vhodnosť ich aplikácie je nutné zväziť najmä vzhľadom na podmienky horninového prostredia, typ kontaminácie, ekonomické kritériá, časové nároky a cieľové sanačné limity. V rámci využívaných sanačných metód ex situ sa napríklad v USA v rokoch 1982 – 2005 najviac riešila kontaminácia podzemných vôd trichlór-eténom (TCE), tetrachlór-eténom (PCE), benzénom, toluénom a 1,1,1-trichlór-etánom (TCA). V prípade anorganických kontaminantov sa uvádza chróm (US EPA, 2007).

Táto kapitola o sanácii vôd ex situ je rozdelená na dve základné časti. V prvej časti sa rozoberajú biologické metódy a postupy sanácie ex situ a v druhej časti fyzikálno-chemické metódy a postupy sanácie ex situ.

4.2.2.1. BIOLOGICKÉ METÓDY

Výhodou sanačných metód ex situ je možnosť relatívne jednoduchého ovplyvňovania podmienok procesov. Platí to aj pri biologických sanačných metódach ex situ. Sú založené na degradačnom pôsobení mikroorganizmov, ktoré využívajú kontaminujúce látky pri svojom raste ako zdroj látok a energie. Implementácia biologických procesov pri sanačných metódach ex situ je relatívne ekonomicky výhodná a účinná. Výhodou je, že biochemické procesy dokážu odstrániť z čisteného média aj látky v nižšej koncentrácii (Grady et al., 1999). Vhodne zvolené mikroorganizmy väčšinou degradujú kontaminanty bez potreby následného dočistovania. Niekedy sa však môže vyskytnúť problém s tvorbou toxických medziproduktov (napr. TCE – vynylchlorid), čo je nutné zohľadniť pri návrhu technológie. Výhodou metód ex situ v porovnaní s metódami in situ je to, že problém prípadných toxických medziproduktov sa dá riešiť v rámci komplexného návrhu technológie (medziprodukty vznikajú mimo horninového prostredia).

Pri biologických sanačných metódach sa vytvárajú a udržiavajú podmienky vhodné na vysokú aktivitu a rast mikroorganizmov degradujúcich dané kontaminanty. Spomedzi základných podmienok potrebných na úspešnú realizáciu biosanačných metód treba spomenúť najmä obsah kyslíka a nutričov, ako aj teplotu a pH. V neposlednom rade je nutné zabezpečiť optimálny prísun kontaminantu a zamedziť výskyt prípadných inhibítorov rastu mikroorganizmov.

Potrebný obsah kyslíka sa v podmienkach ex situ zabezpečuje pomerne ľahko, najmä mechanickým a hydraulickým premiešavaním, resp. prebublávaním. Niekedy sa využívajú anaeróbne podmienky (bez prístupu kyslíka), a to najmä pri degradácii niektorých vysoko chlórovaných uhľovodíkov (FRTR, 2008).

Najdôležitejšie nutrienty pre rast organizmov sú dusík, fosfor, draslík, síra, horčík, vápnik, mangán, železo, zinok a meď. V prípade nedostatku nutričov sa biologická aktivita spomalí, resp. až zastaví. Dusík a fosfor sú nutrienty, ktoré sú často deficitné, a je nutné ich do systému pridávať.

Hodnoty pH ovplyvňujú mnohé procesy prebiehajúce v sanačnom systéme, napríklad prostredníctvom ovplyvňovania rozpustnosti látok. Pre biochemické procesy sú vo všeobecnosti optimálne neutrálne hodnoty pH (6 až 8).

Pri aktivite mikroorganizmov zohráva významnú úlohu teplota. S klesajúcou teplotou aktivita mikroorganizmov výrazne klesá, to znamená, že v našich podmienkach je pri zníženej vonkajšej teplote (najmä v zimnom období) potrebné tento fakt zohľadniť a v prípade nevyhnutnosti realizácie sanácie udržiavať v sanačnom systéme optimálnu teplotu. Pri veľmi nízkej teplote sa aktivita mikroorganizmov prakticky zastavuje. Pri opätovnom náraste teploty sa aktivita zvyčajne obnoví. Príliš vysoká teplota však môže byť taktiež škodlivá. Vplyv teploty na biochemické procesy sa uplatňuje dvojakým spôsobom (Grady et al., 1999): vplyvom na rýchlosť enzymaticky katalyzovaných reakcií a vplyvom na rýchlosť difúzie substrátu do buniek. Optimálne teplotné rozmedzie špecificky závisí od konkrétneho spoločenstva mikroorganizmov. Z hľadiska závislosti aktivity od teploty sa môžu mikroorganizmy deliť na tri skupiny. Najdôležitejšie sú mezofilné mikroorganizmy, ktorých aktivita sa prejavuje najmä v rozmedzí od 10 do 35 °C. Teplota systému ovplyvňuje aj niektoré iné dôležité podmienky v systéme, nepriamo vplyvajúce na aktivitu mikroorganizmov, najmä rozpustnosť a prchavosť látok prítomných v systéme (kyslík, prchavé organické látky a i.).

Výber vhodných mikroorganizmov degradujúcich daný kontaminant je dôležitý predpoklad úspešného uplatnenia biologických sanačných metód. Využívajú sa špeciálne druhy mikroorganizmov, ale často aj lokálne, autochtónne druhy v danej kontaminovanej oblasti, ktoré sa následne izolujú a vytvárajú sa optimálne podmienky na ich rast v podmienkach ex situ.

Spomedzi biologických sanačných metód ex situ sú najvýznamnejšie bioreaktory a umelé mokrade (koreňové čistiarne). V chladnom klimatickom období (v zime), keď je biologická aktivita na minime, účinnosť umelých mokradí výrazne klesá. Preto z uvedených metód majú v našich podmienkach väčší význam bioreaktory. Vzhľadom na nízke prevádzkové náklady a relatívne vysokú účinnosť, najmä v prípadoch dlhodobého dočistovania menej zaťažených kontaminovaných vôd, je možné umelé mokrade využiť ako dlhodobý doplnok iného druhu sanácie.

Rozmanitosť bioreaktorov spočíva v tom, že pracujú na rôznych biochemických princípoch a majú množstvo technických riešení a variantov. Technologické riešenie bioreaktorov môže byť jednostupňové, prípadne viacstupňové, môžu fungovať pri rôznych oxidačno-redukčných podmienkach (aeróbne – anaeróbne) a rôznych spôsoboch prísunu kontaminovanej kvapaliny (kontinuálne, s celkovým alebo čiastkovým re/cyklom, vsádzkové atď.).

Prostredníctvom biologických metód ex situ je možné sanovať lokality znečistené rozličnými organickými aj anorganickými kontaminantmi, ktoré sú bližšie charakterizované pri jednotlivých sanačných metódach.

Pri biologických metódach ex situ je dôležité mať k dispozícii systém merania a regulácie prebiehajúcich procesov. Týka sa to najmä bioreaktorov. Rozsiahlejšia teória zaoberajúca sa biologickými spôsobmi čistenia vôd je obsiahnutá v mnohých prácach (napr. Grady et al., 1999; Wiesmann et al., 2007).

4.2.2.1.1. BIOREAKTORY

Princíp

Znečistená voda sa po vyčerpaní na povrch privádza do bioreaktora. Tam prebieha biologická/biochemická degradácia, transformácia, resp. mineralizácia kontaminantu prostredníctvom mikroorganizmov pri optimalizovaných podmienkach (FRTR, 2008). Výsledkom biochemických procesov v bioreaktore sú netoxické (resp. menej toxické) produkty a vyčistená voda.

Použitelnosť

Bioreaktory sa vo všeobecnosti najviac využívajú na sanáciu rozličných typov organických látok. Účinnosť pri rôznych skupinách organických látok závisí najmä od prevažujúcich redoxných podmienok biochemického procesu. Aeróbne bioreaktory sa používajú predovšetkým na čistenie poloprchavých organických látok, ropných látok, fenolov a úspešné pokusy čistenia sa urobili v prípade chlórbenzénov. V bioreaktoroch s kometabolitmi sa testovalo čistenie PCB a halogénovaných prchavých organických látok. V anaeróbných podmienkach je výhodné sanovať niektoré chlórované organické zlúčeniny. Význam nadobúdajú aj anaeróbne bioreaktory pracujúce na princípe baktérií redukujúcich sulfáty, schopných spracúvať kyslé banské vody a odstraňovať z nich nebezpečné anorganické látky (kovy).

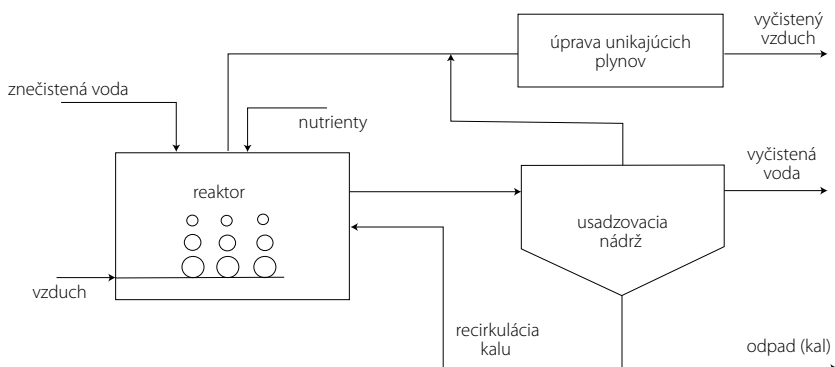
Základná charakteristika

Bioreaktory predstavujú technologické zariadenia, ktoré vytvárajú optimálne podmienky na aktivitu mikroorganizmov vedúce k následnej degradácii, transformácii alebo mineralizácii kontaminantov. Bioreaktory zvyčajne pracujú v aeróbných podmienkach, ale možné je ich využitie aj v anaeróbnom prostredí (Grady et al., 1999; Bal a Dhagat, 2001).

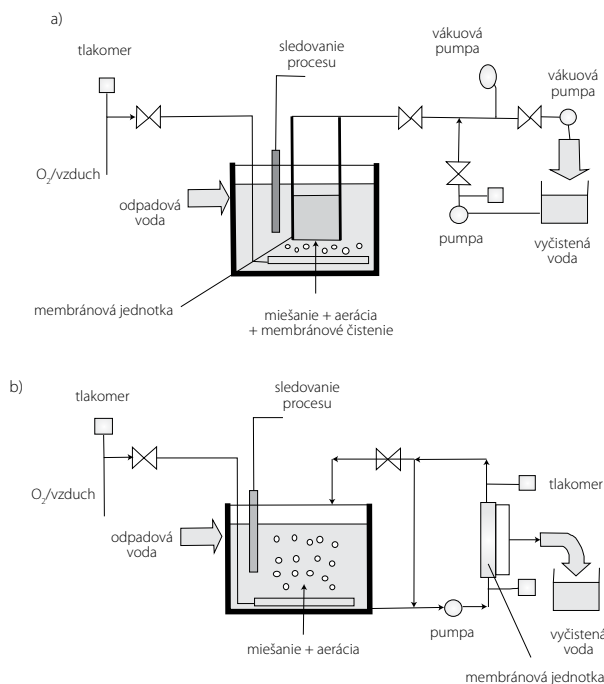
Pri anaeróbných podmienkach sa v prípade organických, biologicky odbúrateľných látok produkuje zmes plynov metánu a oxidu uhličitého. Množstvo produkovaného kalu je menšie ako v aeróbných podmienkach. V anaeróbných podmienkach pracujú aj špecifické typy bioreaktorov, ktoré zabezpečujú čistenie kyslých banských vôd s využitím baktérií redukujúcich sulfáty (Gazea et al., 1996; Ziemkiewicz et al., 2003; Neculita et al., 2007).

V aeróbných podmienkach je prítomný vzdušný kyslík, ktorý sa využíva ako konečný akceptor elektrónov pri biologických oxidačných procesoch organických látok. Výhodou využitia aeróbných procesov je ich relatívne vyššia rýchlosť v porovnaní s anaeróbnymi procesmi. Nevýhodou bioreaktorov s aeróbnymi podmienkami je ich vyššia energetická náročnosť a vyššie náklady spojené s vyššou produkciou kalu. Na vytvorenie aeróbných podmienok je nutné zabezpečiť dostatočné prevzdušnenie a dosiahnuť potrebný prestup kyslíka do čistenej vody. Pri anaeróbnej úprave, resp. biologickej oxidácii organických kontaminantov sa v ideálnom prípade produkuje oxid uhličitý, voda a biomasa. Dosiahnuť takýto úplný rozklad sú v plnej miere schopné len niektoré, biologicky ľahko rozložiteľné organické látky (napr. organické kyseliny, nižšie alkoholy, ketóny, estery). V reálnych prípadoch sa popri finálnych produktoch rozkladu často objavujú medziprodukty, resp. vedľajšie produkty, ktoré môžu byť toxické či čiastočne toxické. Preto je potrebné monitorovať kvalitu už vyčistenej vody na výstupe.

Medzi najbežnejšie typy zaraďujeme (Grady et al., 1999) bioreaktory, v ktorých mikroorganizmy rastú v suspendovanej fáze (suspensné bioreaktory) v čistenej vode v tzv. aktivačnej nádrži (suspendovaná biomasa, aktívovaný kal). Čistená voda sa v týchto typoch bioreaktorov privádza do prevzdušňovaných aktivačných nádrží s mikroorganizmami v suspenzii. V nich nastáva biologická degradácia kontaminantu, v prípade organických látok sa produkujú plyny, voda a biomasa. Prevzdušnenie systému sa pri aeróbných suspensných bioreaktoroch zabezpečuje premiešavaním buď pneumaticky, mechanicky, alebo hydraulicky. Biomasa (aktívovaný kal) následne sedimentuje v usadzovacích nádržiach. Odtiaľ sa buď privádza naspäť do aktivačnej nádrže bioreaktora, alebo sa odstraňuje zo systému ako odpadový kal. Prehľadná schéma bioreaktora so suspendovanou biomasou je uvedená na obr. 4.2.32. Upravenou verziou je membránový bioreaktor, kde je integrovaný ultrafiltračný membránový systém, ktorý nahrádza klasický separačný systém sedimentácie a čistenia (obr. 4.2.33). Viac informácií o využití membránových systémov pri čistení vôd je možné získať v literatúre (napr. Judd, 2006; Radjenovic et al., 2008).



Obr. 4.2.32. Schéma bioreaktorov so suspendovanou biomasou.

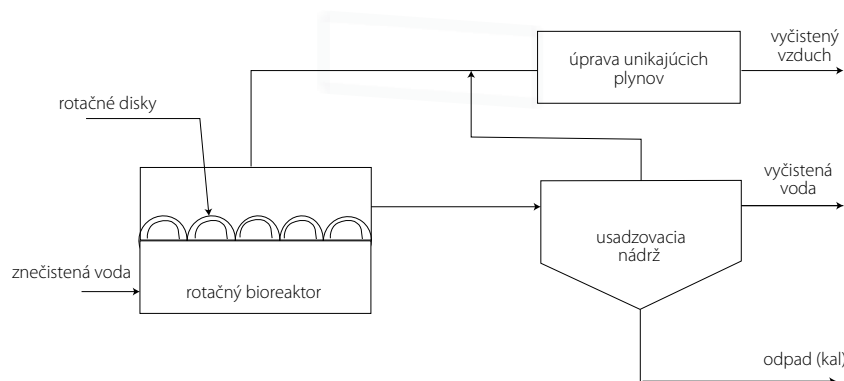


Obr. 4.2.33. Schéma membránového bioreaktora: a) integrovaného (ponorného), b) recirkulačného (Cicek, 2003).

Ďalšou veľkou skupinou sú bioreaktory s nárastom zachyteného biofilmu na rôznych typoch pevných inertných nosičov (nárastová biomasa). Použitie bioreaktorov využívajúcich mikroorganizmy vo forme biofilmu je výhodnejšie, pretože majú obvykle menšie rozmery, vyššiu bunkovú hustotu a imobilizované mikroorganizmy sú menej citlivé na vonkajšie toxické pôsobenie. Mikroorganizmy sa tak dokážu lepšie brániť proti potenciálnym nežiaducim efektom kontaminantov alebo ich metabolitov (Demnerová, 2000).

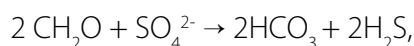
Spomedzi bioreaktorov s biofilmom na pevných nosičoch sú najznámejšie:

- **Fluidné bioreaktory.** – Obsahujú pevné častice vo vznose, na ktorých sú zachytené mikroorganizmy vo forme biofilmu.
- **Rotačné bioreaktory.** – Predstavujú zariadenia, v ktorých ako pevný nosič mikroorganizmov slúži systém rotujúcich diskov. Disky sú konštruované najčastejšie z plastu tak, aby sa dosiahol čo najväčší merný povrch vytvárajúci optimálne podmienky na rast uchytených mikroorganizmov. Disky sú sčasti ponorené do čistej vody. Rotáciou diskov sa dosiahne striedavé zvlhčovanie povrchu diskov, resp. biofilmu čistenou vodou spolu s požadovaným prevzdušením. Schéma rotačného bioreaktora je uvedená na obr. 4.2.34.
- **Bioreaktory s pevnou náplňou (trickling filters).** – Pozostávajú zo základnej kolóny, ktorá je naplnená pevným, dobre priepustným médiom. V hornej časti je umiestnený systém (najčastejšie rozstrekovač) distribuuujúci čistenú vodu do priestoru priepustného média. Samotné mikroorganizmy sú naviazané na pevnom priepustnom médiu. Ako médium je možné použiť upravenú pôdu (pôdny filter), plastické látky, kamenivo – štrk/ piesok, drevnú hmotu, granulované aktívne uhlie atď. Kontaminovaná voda sa pri prechode cez priepustné médium prevzdušňuje a kontaminanty sa difúziou dostávajú do biofilmu na povrchu častíc pevnej náplne. Degradátnou aktivitou mikroorganizmov pripútaných na povrchu média sa koncentrácia kontaminantu v čistej vode znižuje. V spodnej časti je drenážny podporný systém zachytávajúci prečistenú vodu a prípadnú biomasu, ktorá bola strhnutá pretekajúcou vodou. Ten zároveň pomáha pri prevzdušňovaní celého systému. Rozmery systému sú premenlivé, a to v závislosti od lokálnych podmienok. Obvykle je hrúbka priepustného média v rozmedzí od 0,5 do 1 m a priemer asi 1,8 m.



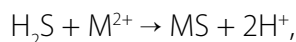
Obr. 4.2.34. Schéma rotačného bioreaktora.

K bioreaktorom s pevnou náplňou je možné pričleniť aj anaeróbne bioreaktory spracúvajúce kyslé banské vody s vysokým obsahom kovov. Tieto bioreaktory využívajú baktérie redukujúce sulfáty (BRS). Tieto anaeróbne baktérie môžu byť buď heterotrofné, alebo autotrofné. Sú schopné redukovať sulfáty na sulfidy za podmienky prítomnosti niektorých zložiek, najmä organického uhlíka. Vznikajúci anorganický uhlík napomáha zabezpečiť neutrálne prostredie a pri splnení všetkých podmienok sa vyzrážajú sulfidy kovov. Reakcie prebiehajú podľa nasledujúcich schém (Widdel, 1988):



kde $2 \text{CH}_2\text{O}$ je zdroj jednoduchého organického uhlíka,

a



kde M^{2+} je kation kovu (napr. Cd, Fe, Ni, Cu, Zn, ...).

Zdroje organického uhlíka v kyslých banských vodách sa vyskytujú len v malom množstve, a tak je nevyhnutné ich do systému pridávať. Na odstraňovaní kovov z čistenej vody sa môžu okrem precipitácie/koprecipitácie sulfidov kovov v menšej miere podieľať aj zrazeniny hydroxidov a karbonátov, ako aj procesy sorpcie, povrchovej adsorpcie na pevných povrchoch atď. (Wildeman a Updegraff, 1997). Na zabezpečenie dostatočnej účinnosti týchto reaktorov je potrebné vytvoriť vhodné podmienky, najmä kontrolou a usmerňovaním hodnôt, obsahu organického uhlíka, pH, Eh a teploty (Willow a Cohen, 2003). Kritický prehľad informácií o bioreaktoroch čistiacich kyslé banské vody a podmienkach procesov prebiehajúcich v nich je možné získať napr. v práci Neculita et al. (2007).

Výhody a limitácie

Pri aplikácii bioreaktorov sú zrejmé určité **nevýhody, resp. limitácie**, ktoré je možné zhrnúť takto (Grady et al., 1999; Widdel, 1988; Neculita et al., 2007):

- nízka teplota počas nepriaznivých klimatických podmienok značne spomaľuje biochemické procesy čistenia. To predlžuje čas potrebný na sanáciu. Prípadné umelé udržiavanie optimálnych teplotných podmienok zvyšuje finančnú náročnosť technológie;
- pri vysokej záťaži vody kontaminantom nastáva v aeróbných podmienkach rýchlá spotreba kyslíka a vzniká problém s rýchlou prestupom kyslíka slúžiaceho ako konečný akceptor elektrónov;
- vysoká koncentrácia niektorých kontaminantov môže viesť k inhibícii biologického odbúravania a k celkovému znefunkčneniu systému;
- konkurenčné mikroorganizmy (neefektívne vzhľadom na želanú dekontamináciu) môžu kolonizovať bioreaktor, čo vedie k zníženiu účinnosti;
- naopak, pri nízkej koncentrácii kontaminantu slúžiaceho ako substrát na aktivitu mikroorganizmov je potrebné pridávať kosubstrát a nutrienty do systému, čo môže viesť k zvýšeniu nákladov;
- v závislosti od úrovne stanovených limitných sanačných hodnôt existuje určitý predpoklad nedostatočnej účinnosti metódy vzhľadom na možnú obmedzenú schopnosť mikroorganizmov efektívne odbúrať kontaminanty pri nízkej koncentrácii, keď sa činnosť mikroorganizmov spomalí, resp. zastaví;
- potreba riešenia problému vzniknutého kalu;
- potreba kontroly vznikajúcich plyných zložiek a dodatočného nakladania s nimi vzhľadom na ich potenciálnu nebezpečnosť (napr. uvoľňujúce sa toxické prchavé látky).

Výhodou bioreaktorov je možnosť efektívneho ovplyvňovania priebehu biochemického procesu čistenia kontaminovanej vody prostredníctvom regulácie hlavných faktorov, ako sú pH, kontrola množstva substrátu a nutrienty, prevzdušnenia, teploty, regulácie prítoku, resp. množstva čistenej vody. To vedie k možnosti výraznej intenzifikácie čistenia. Ďalšími výhodami sú možnosť kontrolovať kvalitu prečistenej vody, sledovať a eliminovať vznikajúce potenciálne toxické medziprodukty alebo vedľajšie produkty, zachytávať a spracúvať vznikajúci plyn a pod. V neposlednom rade môže byť výhodou aj možnosť použitia špecifického alochtónneho mikrobiálneho spoločenstva, ktoré je zamerané na dekontamináciu špecifických kontaminantov.

Trvanie čistenia a účinnosť

Trvanie čistenia kontaminovanej vody a účinnosť čistenia v bioreaktoroch závisí od konkrétneho zvoleného typu technológie bioreaktora (typ bioreaktora, výber mikroorganizmov, oxidačno-redukčné podmienky atď.), rozsahu kontaminácie a typu kontaminantu. V princípe je možné čas potrebný na celkovú sanáciu rozdeliť na čas potrebný na extrakciu kontaminantu z horninového prostredia prostredníctvom čerpania podzemnej vody, čas potrebný na samotné čistenie kontaminovanej vody v bioreaktore (vrátane prípadných predstupňov) a čas potrebný na potenciálne dočistenie a likvidáciu (vypúšťanie) vyčistenej vody. Kritickým stupňom celkovej účinnosti a sanácie znečistenia môže byť schopnosť extrahovať kontaminant z horninového prostredia prostredníctvom čerpania. Príčinou môže byť väzba kontaminantu na pevnú fázu horninového prostredia (adsorpcia, obmedzená rozpustnosť, vznik zrazenín, koprecipitácia atď.). V tomto prípade je výhodné použiť prostriedky na zintenzívnenie prechodu kontaminantu do kvapalnej fázy (úprava pH, solventy, surfaktanty atď.). V prípade efektívnej extrakcie kontaminantu z prostredia je po zabehnutí technológie účinnosť pomerne vysoká a čas čistenia na objemovú jednotku kontaminovanej vody je relatívne krátky (rádovo hodiny až dni). Celkové trvanie čistenia však, samozrejme, závisí od celkového rozsahu kontaminácie a môže sa pohybovať v týždňoch až mesiacoch (ojedinele v rokoch). Všeobecne však môžeme bioreaktory zaradiť medzi relatívne rýchle sanačné metódy.

Orientačný rozpis nákladových položiek je takýto: Prvotné náklady predstavujú inštaláciu bioreaktora, inštaláciu sedimentačného zariadenia a inštaláciu zariadenia na čistenie vznikajúcich plyných zložiek. Dodatočné premenlivé náklady pozostávajú z prevádzkových nákladov (elektrina, substrát, nutrienty), odborného dohľadu, vzorkovania a monitorovania (vrátane laboratórnych nákladov). S touto metódou súvisia aj náklady na manipuláciu s kalom, vyčistenou vodou a so vznikajúcimi plynými zložkami.

4.2.2.1.2. UMELÉ MOKRADE (KONŠTRUOVANÉ MOČIARE)

Princíp

Umelé mokrade využívajú na čistenie prechádzajúcej vyčerpanej podzemnej vody prirodzené geochemické a biologické procesy v umelo skonštruovanom ekosystéme. Pri čistení sa uplatňujú geochemické a fyzikálno-chemické procesy prebiehajúce v skonštruovanej aktívnej vrstve substrátu (filtrácia, ionovýmena, adsorpcia, absorpcia, zrážanie, chemické reakcie atď.), ako aj činnosť mikroorganizmov a rastlín (degradácia, transformácia, akumulácia) (US EPA, 1995a; ITRC, 2003).

Použitelnosť

Umelé mokrade je možné použiť na čistenie čerpaných podzemných vôd pri odstraňovaní niektorých organických látok, napr. prchavých chlórovaných uhľovodíkov, chlórbenzenu (Kassenga, 2003; Kassenga et al., 2003; Kassenga et al., 2004), kovov (napríklad z kyslých banských vôd), uhľovodíkov, výbušnín či anorganických látok (napr. dusičnany, fosfor v rôznych formách, sírany atď.) (ITRC, 2003; Kadlec a Wallace, 2008).

Základná charakteristika

Konštruované močiare sú umelý ekosystém napodobňujúci podmienky prírodných močiarov. Najčastejšie ich tvorí plytká vyhlbenina naplnená zaplaveným štrkom/pieskom, pôdou a organickým materiálom, v ktorých sa nachádzajú močiarne rastliny (napr. *Typha*, *Juncus*, *Scirpus* a pod.). Úprava vôd závisí od dynamiky biochemických interakcií v priebehu prúdenia kontaminovanej vody cez konštruovaný močiar. Ak je močiar skonštruovaný umelo, je možné úmyselne zefektívniť špecifické procesy vhodné na odstránenie určitej kontaminácie vody. Technologické a ekologické dôvody viedli k rozhodnutiu radšej používať úpravy a procesy v skonštruovaných močiaroch ako čisto prírodné ekosystémy (Wildeman a Updegraff, 1997).

Podľa spôsobu prietoku vôd cez systém je možné rozoznávať skonštruované močiare s povrchovým tokom a močiare s podpovrchovým tokom (obr. 4.2.36). Močiare s podpovrchovým prúdením sa môžu rozdeliť na močiare s vertikálnym a horizontálnym prúdením (Kadlec a Knight, 1996; DeBusk, 1999; ITRC, 2003; Kadlec a Wallace, 2008). Konštruované močiare je možné rozdeliť aj podľa druhu vegetácie, typu močiarnej náplne a pod.

Výrazným znakom močiarov s povrchovým tokom je existencia voľnej hladiny vody. Väčšinou sa využívajú ako tretí stupeň čistenia odpadových vôd (Kadlec a Wallace, 2008), t. j. zvyčajne býva najskôr zaradený iný stupeň čistenia (napr. bioreaktory) a funkciou močiara s povrchovým tokom je len dočistenie vôd na výtok z predchádzajúcich stupňov. Pri použití tohto typu močiarov na primárne čistenie nebezpečných znečisťujúcich látok existuje zvýšené riziko expozície pre ľudí (resp. faunu žijúcu v okolí).

V močiaroch s horizontálnym podpovrchovým tokom je hladina vody pod povrchom systému a prúdi prevažne horizontálne. Systém je naplnený priepustným médiom s rôznym zložením (štrk, kamenivo, pôda, organická hmota atď.).

Močiare s vertikálnym prúdením majú viacero variantov konštrukcie (Kadlec a Knight, 1996). Často sa využíva cyklické napúšťanie čistenej vody na povrch močiara a odtiaľ voda postupne vertikálne preniká cez priepustné vrstvy smerom k spodnej drenážnej vrstve. Rôzne konštrukčné typy umožňujú prevzdušňovať čistenú vodu, resp. zachovávať redukčné prostredie v závislosti od dominantnej povahy biochemických procesov (Kadlec a Wallace, 2008). Správna konštrukcia močiara s vertikálnym prúdením umožňuje čistiť vysoko zaťažené odpadové vody.

Jednotlivé typy konštruovaných močiarov spolu s inými technológiami čistenia vôd vytvárajú zvyčajne stupňovitý sanačný systém.

Pri navrhovaní a realizácii konštruovaných močiarov je nutné vziať do úvahy najmä typ a množstvo kontaminantu, hydrogeochémiu ošetrovaných vôd, geologický podklad, predpokladaný prietok a požadovanú kapacitu. V močiaroch prebieha množstvo geochemických a biochemických procesov v aeróbnych aj anaeróbnych podmienkach. Jednotlivé procesy často na seba nadväzujú a podmieňujú celkovú efektívnosť systému. Správnym návrhom a realizáciou je možné optimalizovať systém konštruovaného močiara vzhľadom na efektívne odstraňovanie cieľových kontaminantov (ITRC, 2003).

Jednou z významných aplikácií konštruovaných močiarov je čistenie odpadových vôd s vysokým obsahom kovov, napr. kyslých banských vôd. Ako **hlavné mechanizmy odstraňovania kovov** z kyslých banských vôd (napr. Fe a Mn) pomocou močiarov je možné uviesť:

- formovanie a vyzrážanie hydroxidov kovov,
- formovanie sulfidov kovov,
- organické komplexotvorné reakcie,
- kationová výmena na miestach so záporným nábojom,
- priama sorpcia na živé rastliny.

Ďalšie mechanizmy zahŕňajú neutralizáciu karbonátmi, sorpciu na materiál substrátu, sorpciu kovov na riasový materiál a mikrobiologickú redukciiu hydroxidov Fe a sulfátov. Výber a návrh vhodného systému je založený na chemickom zložení a množstve kyslých banských vôd, lokálnej topografii a charakteristike miesta (Hyman a Watzlaf, 1995).

V súčasnosti sa často používajú dva **spôsoby konštrukcie močiarov**:

- aeróbne močiare, v ktorých sa používajú rastliny druhu *Typha* a iné močiarne rastlinné druhy v plytkých (< 30 cm), relatívne nepriepustných sedimentoch zložených z pôdy, ílov alebo banského odpadu,
- anaeróbne močiare, v ktorých sa používajú rastliny druhu *Typha* a iné močiarne rastlinné druhy v hlbších podmienkach (>30 cm) v priepustných sedimentoch zložených z pôdy, machu, hubového kompostu, pilín, hnoja, sena alebo iných druhov organických zmesí, často podložených vápencom alebo zmiešaných s ním.

Aeróbne močiare sa používajú ako zberné nádrže na prevzdušňovanie kyslých banských vôd, ktoré je potrebné na vyzrážanie kovov. Voda musí mať dostatočnú alkalitu, pretože procesy zrážania vytvárajú aciditu, ktorá sa musí neutralizovať. Vyzrážané hydroxidy Fe a Mn sa buď usadzujú v močiaroch, alebo odchádzajú s prúdom.

Rozsiahy povrch hladiny a pomalé prúdenie podporujú oxidáciu a hydrolýzu kovov. To spôsobuje vyzrážanie hydroxidov Fe, Al a Mn a sorpciu kovov na týchto hydroxidoch. Rozsah odstránenia kovov závisí od koncentrácie kovov vo vode, obsahu kyslíka, pH a alkality v banských vodách, prítomnosti aktívnej mikrobiologickej biomasy a od času, ktorý voda zostáva v močiaroch.

Pri navrhovaní a konštrukcii aeróbnych močiarov je kvôli ich úspešnému fungovaniu bezpodmienečne **dôležité dodržanie nasledujúcich podmienok** (Wildeman a Updegraff, 1997):

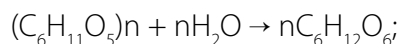
- aeróbne odstraňovacie procesy sú úspešné, ak sa pH vody pohybuje okolo 5,5 a sú v nej zastúpené rozpustené karbonáty (v praxi sa dokázalo, že na zvýšenie pH a úpravu alkality je vhodné použiť vápencovú anoxickú drenáž);
- vyzrážanie oxyhydroxidov Fe a Mn je primárny odstraňovací proces a ďalšia kontaminácia vôd kovmi sa odstraňuje sorpciou na tieto zrazeniny alebo vyzrážaním ako karbonáty;

- pre úspešné fungovanie systému sú nevyhnutné rastliny, pretože dodávajú kyslík do vody a nahrádzajú organickú potravu; primárnym procesom je aj fotosyntéza, ktorá sa využíva pri zvyšovaní pH.

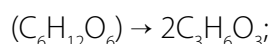
V anaeróbných močiariach sa využíva prúdenie vody cez priepustný substrát bohatý na organickú hmotu. Substrát použitý v močiari môže obsahovať vrstvu vápenca na dne alebo vápenec zmiešaný s organickým materiálom. Močiarne rastliny sa vysádzajú do organického substrátu. Takýto systém sa používa pri vodách s vysokou aciditou a s vysokým obsahom kovov v roztoku, kde alkalita musí byť generovaná v močiari.

V anaeróbných podmienkach v močiariach je dôležitých päť základných biogeochemických procesov:

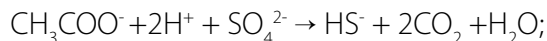
- hydrolýza biopolymérov extrabunkovými bakteriálnymi enzýmami – príkladom je hydrolýza celulózy (najhojnejšieho organického materiálu v rastlinách) na glukózu:



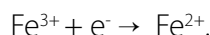
- fermentácia – príkladom je formovanie etanolu a organických kyselín – napr. kyselina mliečna, pričom konečnými produktmi môžu byť aj oxid uhličitý a vodík (Reddy a DeLaune, 2008):



- metanogenéza – vodík produkovaný počas fermentácie sa môže výhodne využiť pri metanogenéze (Reddy a DeLaune, 2008):



- redukcia Fe – organická hmotu sa môže využiť ako redukčné činidlo:



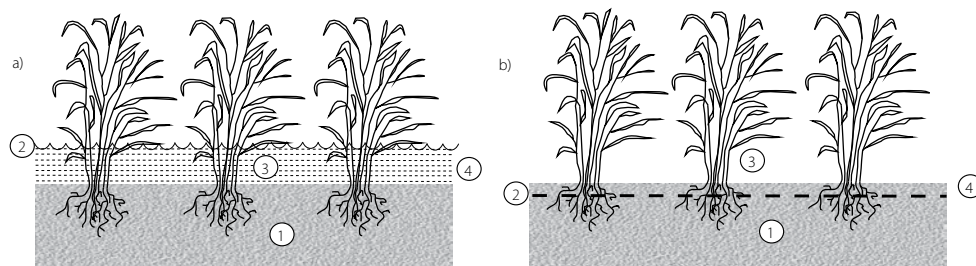
V etape fermentácie sa zvyčajne znižuje pH, naopak, sulfátová redukcia a metanogenéza zvyšuje pH. Baktérie redukujúce protóny, ktoré sú symbiotické s metanogénnymi baktériami, menia H^+ na H_2 a ten používajú metanogénne baktérie na redukciu CO_2 na CH_4 . V anaeróbnom močiarnom prostredí sulfátová redukcia a metanogenéza prebiehajú súčasne. Pretože Postgate (1979) uvádza, že aktivitu baktérií redukujúcich sulfáty limituje zvyčajne pH vyššie ako 5, organický materiál v konštruovaných močiarnych prostrediach sa musí vybrať tak, aby fermentácia nedominovala nad sulfátovou redukciou (Wildeman a Updegraff 1997).

Pri prevádzke pasívneho anaeróbného systému treba počítať so sezónnym kolísaním odstránenia kontaminácie kovmi. Aktivita baktérií redukujúcich sulfáty sa znižuje s klesajúcou teplotou. Zistilo sa, že najdrastickejší pokles nastáva, keď teplota klesne na menej ako $10^\circ C$. To znamená, že v našich zemepisných šírkach v zimných mesiacoch klesá aktivita baktérií redukujúcich sulfáty a tým sa zhoršuje úprava vôd pritekajúcich do reaktora. Monitoring teploty a Eh spolu s koncentráciou Fe a sulfidov dáva určitý prehľad o zmenách aktivity baktérií redukujúcich sulfáty s teplotou. Zistilo sa, že v bioreaktoroch Eh narastá, ak teplota klesá, a to s malým časovým posunom. Monitoringom sa overilo, že pokles v hladine sulfidickej redukcie zodpovedá poklesu teploty a nárastu Eh (Wildeman et al., 1994).

Pri laboratórnych aj praktických pokusoch je dôležité uvedomiť si, že s dĺžkou činnosti močiara dochádza k zretiu systému. To znamená, že priamoúmerne s dĺžkou fungovania pasívneho systému narastá aj jeho schopnosť upravovať vody s väčšou aciditou a vyšším obsahom kovov (Wildeman a Updegraff, 1997).

Kľúčovým faktorom pre sulfátovú redukciu v reaktore je ustanovenie optimálneho prostredia pre sulfátové reduktanty. Okrem dostatočnej sulfátovej koncentrácie najdôležitejšie podmienky sú redukčné prostredie a pH okolo 7 (Postgate, 1979). Pretože do močiarnych systémov sa dodávajú banské výtoky s pH okolo 3 a Eh okolo 700 mV, voda môže ľahko zničiť mikroprostredie ustálené anaeróbnymi baktériami. To vedie k limitovaniu reaktantov určením množstva vody, ktoré sa môže spracovať.

Detaily teórie navrhovania, konštrukcie, prevádzky a zásad dosiahnutia efektívnej činnosti konštruovaných močiarov sa podrobnejšie rozoberajú v mnohých prácach (napr. Hamer, 1989; Kadlec a Knight, 1996; Reddy a DeLaune, 2008). Základné typy konštruovaných močiarov s povrchovým a podpovrchovým tokom vody sú uvedené na obr. 4.2.35.



Obr. 4.2.35. Základné typy konštruovaných močiarov (DeBusk, 1999).

Vysvetlivky: a) močiar s hladinou vody nad úrovňou terénu: 1 – pôdny substrát; 2 – vtok; 3 – povrchový tok; 4 – výtok; b) močiar s hladinou vody nad úrovňou terénu: 1 – pôdny substrát; 2 – vtok; 3 – hladina vody; 4 – výtok.

Výhody a limitácie

Pri umelých konštruovaných močiach je možné uviesť niekoľko **limitujúcich** faktorov, ktoré treba zohľadniť pri ich využívaní na čistenie vôd (Kadlec a Wallace, 2008; EPA, 1995):

- prebiehajúce procesy čistenia a tým aj účinnosť sa pri nízkych teplotách podstatne znižujú, prípadne sa úplne zastavia,
- procesy starnutia konštruovaného močiara môžu negatívne ovplyvňovať účinnosť a treba ich individuálne študovať,
- v niektorých prípadoch môžu byť limitujúcim faktorom investičné náklady zabezpečenia systému,
- zmeny základných podmienok (najmä teplota a prietok) môžu negatívne ovplyvňovať účinnosť čistenia a dosiahnutá koncentrácia kontaminantov na výstupe môže kolísť,
- nevýhodou sú veľké nároky na čas a priestor, hoci mnoho pasívnych systémov sa už s úspechom použilo na mnohých miestach.

Výhody možno zhrnúť takto:

- pasívny systém sa môže použiť ako dlhodobé riešenie úpravy pre veľa typov znečistenia (napr. kyslých banských vôd) a môže byť lacnejší ako iné aktívne či chemické technológie,
- náklady na prevádzku a údržbu sú relatívne nízke,
- prevádzka nevyžaduje sústavnú údržbu a kontrolu, zvyčajne postačuje periodická kontrola a údržba,
- konštruované močiare sú pri správnom návrhu schopné znášať určitú fluktuáciu prúdenia a záťaže.

Trvanie čistenia a účinnosť

Sanačné metódy zahŕňajúce konštruované močiare sa považujú za dlhodobé metódy, ktorých prevádzka sa väčšinou projektuje na viacročné obdobie. Pri využití konštruovaných močiarov je dôležitý čas zdržania čistenej vody v systéme, ktorý ovplyvňuje celkové trvanie čistenia, ale aj účinnosť systému (ITRC, 2003). Pri dodržaní vhodných podmienok môže byť účinnosť čistenia veľmi vysoká. Podrobnejšie údaje o účinnosti, ktorá priamo závisí od typu kontaminantu, jeho vstupnej koncentrácie, návrhu konštruovaného močiara a ďalších podmienok, sú uvedené vo viacerých prácach (napr. Kadlec a Knight, 1996; ITRC, 2003; Kadlec a Wallace, 2008).

4.2.2.2. FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ METÓDY

Uplatnenie chemicko-fyzikálnych metód sanácie vôd je založené na pôsobení rôznych chemicko-fyzikálnych procesov. Väčšinou sa považujú za významnejšie metódy ex situ na čistenie kontaminovaných vôd než biologické. Medzi chemicko-fyzikálne metódy sa zaraďujú najmä tieto metódy:

- **Sanačné čerpanie** (s uplatnením následných technológií). – Predstavuje základný predpoklad na uplatnenie sanačných metód ex situ na čistenie podzemných vôd. Na jednej strane sa ním zabezpečuje prísun kontaminovanej vody pre sanačné postupy ex situ, na druhej strane indukuje zmeny v horninovom prostredí (napr. obmedzuje šírenie kontaminantu zmenou hydraulických podmienok).
- **Separácia**. – Pomocou separačných techník sa oddeľuje kontaminant z kontaminovanej vody prostredníctvom rôznych chemicko-fyzikálnych procesov (destilácia, filtrácia, vymrazovanie, reverzná osmóza atď.).
- **Adsorpcia a absorpcia**. – Adsorpcnými procesmi sa koncentruje adsorbovaná látka (kontaminant) na povrchu adsorbenta, a tak klesá jeho obsah v čistenej vode.
- **Ionovýmena**. – Ionovýmena zahŕňa procesy výmeny iónov (kontaminujúcich) z kvapalnej fázy (vody) za ióny v ionovymennom médiu.
- **Striping**. – Prchavé organické látky sa odstraňujú z kvapalnej fázy vďaka ich prechodu do plynnej fázy. Tento proces je podporovaný zvýšením povrchovej plochy kontaminovanej vodnej fázy oproti plynnej fáze. Zvyšovanie merného povrchu sa robí prostredníctvom rôznych technológií.
- **Oxidačné procesy**. – Využíva sa pôsobenie silných oxidačných prostriedkov (ultrafialové žiarenie, ozón, oxidačné činidlá atď.) na deštrukciu/oxidáciu organických kontaminantov za vzniku neškodných, resp. menej toxických produktov.
- **Redukčné procesy**. – Pri týchto procesoch nastáva redukcia toxických foriem na netoxické, resp. menej toxické formy (napr. redukcia Cr^{VI} na Cr^{III}).
- **Zrážanie, koagulácia, flokulácia, flotácia**. – Sú to metódy zahŕňajúce prechod kontaminantov do nerozpustných pevných foriem s možnosťou ich následného jednoduchšieho odstránenia (flotácia, sedimentácia, filtrácia atď.).
- **Zavlažovanie rozprašovaním**. – Pomocou tejto metódy sa uvoľňujú prchavé organické látky priamo do atmosféry prostredníctvom rozprašovania a zavlažovania.

Predpokladom využitia fyzikálno-chemických sanačných metód podzemnej vody ex situ je realizácia sanačného čerpania. Sanačné čerpanie je dôležitým prvkom návrhu sanácie a jeho účinnosť je spravidla vysoká najmä v prvých fázach sanácie. Po určitom čase, resp. pri špecifických kontaminantoch (napr. málo rozpustných) sa však jeho účinnosť môže znížiť, a to aj bez dosiahnutia sanačných limitov. V praxi je preto potrebné uplatniť komplexný prístup k riešeniu sanácie (zvyčajne to znamená kombináciu rôznych typov sanácie). Fyzikálno-chemické metódy na úpravu vyčerpanej podzemnej vody sa môžu výhodne kombinovať so sanačnými technológiami, ako sú napr. vymývanie povrchovo aktívnymi látkami, biosanácia, použitie pomocných rozpúšťadiel (kosolventov), podporovaná prirodzená atenuácia, čistenie v bioreaktore a pod.

Fyzikálno-chemické metódy sanácie sa väčšinou vyznačujú nižšími ekonomickými nákladmi a vyššou efektívnosťou a vyžadujú kratší čas na realizáciu (FRTR, 2008). Ich využitie však často komplikuje vznik rezíduí (napr. po separácii či adsorpcii), ktorých likvidáciu treba následne riešiť, a to buď skládkovaním, alebo iným spôsobom (napr. spaľovanie, kompostovanie, regenerácia atď.).

4.2.2.2.1. STRIPING

Princíp

Princípom technológie je prechod rozpustených prchavých látok z kvapalnej fázy do plynnej. Prechod kontaminujúcich prchavých látok je podporovaný zvýšením merného povrchu kontaminovanej vody vzhľadom na plynnú fázu (vzduchu). Zvýšenie povrchu sa dosahuje rozstrekovaním kontaminovanej vody alebo prebublávaním vody bublinkami plynu (Wang et al., 2006; FRTR, 2008).

Použitelnosť

Striping sa dá použiť predovšetkým na odstraňovanie prchavých látok alebo plynov rozpustených vo vode, predovšetkým organických látok, ako sú napr. BTEX (benzén, toluén, etylbenzén, xylény), alifatické chlórované uhľovodíky (najmä perchlóretylén PCE, trichlóretylén TCE, dichlóretylény DCE, vinylchlorid, chlórétán), ropné uhľovodíky (benzín, príp. motorová nafta) a ďalšie prchavé organické látky (FRTR, 2008). V menšej miere sa striping využíva aj pri sanácii znečistenia anorganickými látkami, napr. radónom, sulfánom, oxidom uhličitým či amoniakom (Nyer, 1992; Schweitzer, 1997; Faust a Aly, 1998; Wang et al., 2006). Striping sa vo všeobecnosti považuje za jednu z najlepších metód na odstraňovanie prchavých organických látok z vody (Nyer, 1992; US EPA, 2001a).

Základná charakteristika

Metóda je založená na prechode prchavej kontaminujúcej látky z kvapalnej fázy do plynnej. Distribúciu kontaminantu v systéme kvapalina/plyn popisuje Henryho zákon:

$$H_c = \frac{C_g}{C_l},$$

kde: H_c je Henryho konštanta,

C_g je obsah kontaminantu v plynnej fáze,

C_l je obsah kontaminantu v kvapalnej fáze.

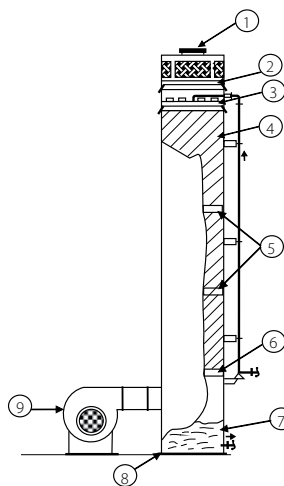
To znamená, že parciálny tlak plynu (obsah kontaminantu v plynnej fáze) nad kvapalinou pri konštantnej teplote je priamoúmerný jeho koncentrácii v kvapaline. Hodnota Henryho konštanty sa vo všeobecnosti so zvyšujúcou sa teplotou znižuje. Tým sa znižuje aj rozpustnosť plynu v kvapaline (Suthersan, 1996). Pri prevzdušňovaní kvapaliny sa zároveň zväčšuje kontakt (povrch) medzi fázami, čo urýchľuje ustáľovanie rovnováhy medzi kontaminantom v kvapalnej a plynnej fáze. Tieto fakty sa využívajú pri uplatnení stripingu v praxi. Rozsiahlejšia teória o navrhovaní a využívaní stripovacej technológie sa uvádza v literatúre (napr. Wang et al., 2006; Celenza, 2000; Schweitzer, 1997).

Schematický postup sanácie kontaminovanej vody stripingom možno zjednodušene opísať takto:

- prívod kontaminovanej podzemnej vody do stripovacieho zariadenia,
- separácia prchavého kontaminantu z kvapaliny aeráciou v stripovacom zariadení,
- zachytenie separovaného kontaminantu z plynnej fázy napr. na filtroch s aktívnym uhlím alebo jeho likvidácia (napr. katalytickou oxidáciou alebo biofiltráciou),
- odvedenie vyčistenej vody.

Medzi základné typy aerácie môžeme zaradiť použitie vertikálnych prevzdušňovačov, kde voda gravitačne voľne preteká, resp. sa rozstrekuje. Patria sem napr. stripovacie veže, rozstrekovacie prevzdušňovače a horizontálne prevzdušňovače (aeračné nádrže), kde voda vytvárajúca vodný stĺpec voľne horizontálne prúdi a je prebublávaná vháňaným vzduchom.

Typická stripovacia veža je vysoká 5 až 12 metrov a má tvar valca alebo kvádra. V hornej časti má rozprašovač, ktorým sa čistená podzemná voda rozprašuje na výplň veže a následne gravitačne preteká v protismere k prúdu vzduchu vháňanému odspodu. Prečistená voda sa zhromažďuje v zbernej nádrži v spodnej časti veže. Náplň veže môže byť z rôzneho materiálu (PVC, PE, keramika). Základnou požiadavkou je zabezpečenie maximalizácie kontaktnej plochy medzi kvapalnou a plynou fázou (vodou a vzduchom) v kombinácii s dostatočnou priechodnosťou pre vzduch a vodu. Dôležitá je aj čo najjednoduchšia údržba výplne veže. Vháňanie vzduchu sa zabezpečuje ventilátormi v spodnej časti veže. Vháňaný vzduch prechádza odspodu cez výplň veže a po prechode kontaminantu z vody do plynnej fázy sa zmes vzduchu a kontaminantu odvádza do hornej časti veže. V hornej časti veže tzv. demister (odhmlievacie zariadenie, kvapôčkový separátor) odstraňuje strhnuté kvapôčky vody z plynnej fázy a následne sa v prípade potreby znečistený plyn odvádza na filtre (napr. aktívne uhlie) alebo sa zabezpečuje likvidácia kontaminantu iným spôsobom (napr. katalytická oxidácia, resp. spaľovanie). Základná schéma stripovacej veže je uvedená na obr. 4.2.36. Najnovšie konštrukcie a riešenia stripovacích veží, a najmä ich náplní umožňujú zvýšenie efektívnosti prebiehajúcich procesov (najmä zvýšením kontaktnej plochy voda/vzduch). Umožňuje to navrhovať prijateľnejšie rozmery zariadení (FRTR, 2008; Wang et al., 2006).



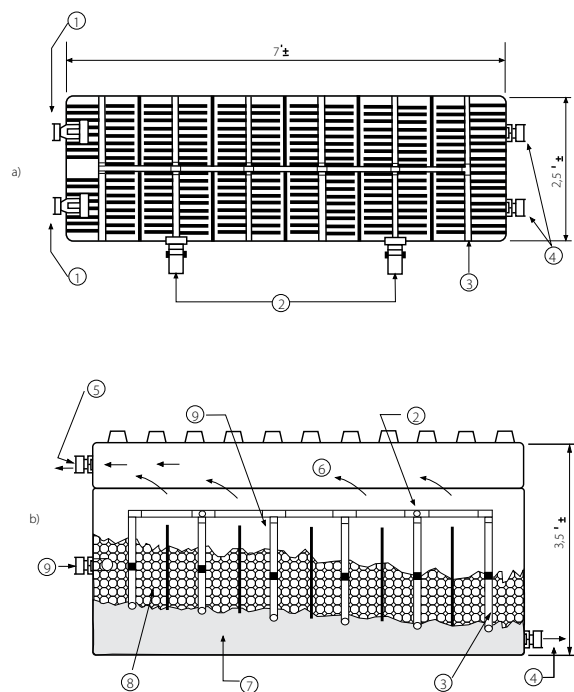
Obr. 4.2.36. Schéma konvenčnej stripovacej veže (Nyer, 1992).

Vysvetlivky: 1 – vstup znečistenej vody; 2 – odhmlievacie zariadenie (kvapôčkový separátor); 3 – rozprašovač (distribútor vody, distribučný zásobník); 4 – utesnenie veže (výplňový materiál); 5 – distribučné priehradky; 6 – podporný zásobník; 7 – zberná nádrž; 8 – ukotvenie veže; 9 – ventilátor.

Horizontálne prevzdušňovače (prevzdušňovacie nádrže) pracujú najčastejšie na princípe vypudzovania prchavých kontaminujúcich látok z kontaminovanej vody prebublávajúcim vzduchom. Konštrukcia nádrže, zdroja vzduchu a celkové technické riešenie zariadenia sa navrhuje v záujme čo najväčšej kontaktnej plochy kontaminovanej vody s prebublávajúcim vzduchom bez použitia doplnkovej náplne (podobnej v stripovacích vežiach). Existuje mnoho technických variantov riešenia horizontálnych prevzdušňovačov, ktorých hlavným účelom je predĺženie kontaktu vzduchu s kontaminovanou vodou. Schéma horizontálneho prevzdušňovača je uvedená na obr. 4.2.37. Z hľadiska rozmerov sú tieto zariadenia v porovnaní so stripovacími vežami menšie, výška je väčšinou do 2 metrov. Sú vhodné najmä pri aplikáciách, kde sú obmedzené priestorové možnosti. Ďalšou výhodou je ich nižšia citlivosť na kolmatáciu a tým aj nižšie nároky na údržbu (ľahšie čistenie), resp. je možné dekontaminovať aj vody s vyšším obsahom rozpustených látok (potenciálne schopných vyzrážania).

Najbežnejším typom horizontálneho prevzdušňovača je difúzny prevzdušňovač. Pozostáva z uzavretej nádoby, kde je na dne umiestnený vzduchový difúzor (rôznych typov) produkujúci jemné vzduchové bublinky. Tie voľne prechádzajú cez prúdiacu kontaminovanú vodu v nádobe a po obohatení prchavým kontaminantom sa zhromažďujú v hornej časti prevzdušňovača. Odtiaľ sa odvádzajú podľa potreby do filtrov s aktívnym uhlím, prípadne do iných zariadení na likvidáciu kontaminantu (v závislosti od koncentrácie kontaminantu v plynnej fáze a povolených limitov vypúšťania). Jeho hlavnou výhodou je jednoduchosť a nevýhodou nižšia efektívnosť čistenia (do 97 %). Je to však možné kompenzovať napr. zaradením viacerých stupňov čistenia. Existujú aj zdokonalené technické verzie prevzdušňovačov, ktoré dosahujú účinnosť aj viac ako 99 % (Faust a Aly, 1998).

Činnosť stripovacích zariadení môže prebiehať kontinuálne, prípadne v jednotlivých dávkach/cykloch nasledujúcich po sebe. Kontinuálna činnosť bez predchádzajúcej homogenizácie skrýva v sebe riziko kolísania účinnosti a efektivity v závislosti od zmeny podmienok a vlastností čistenej vody (FRTR, 2008).



Obr. 4.2.37. Schéma horizontálneho difúzneho rozprašovača – a) pohľad zhora, b) pozdĺžny rez (Faust a Aly, 1998).

Vysvetlivky: 1 – vstup vody; 2 – vstup vzduchu z ventilátora; 3 – hlavica prevzdušňovača; 4 – výstup vyčistenej vody; 5 – výstup vzduchu; 6 – pohyb vzduchu; 7 – voda; 8 – voda a vzduchové bubliny; 9 – rozvody vzduchu.

Výhody a limitácie

Výhodou stripingu (najmä vertikálnych stripovacích veží) je vysoká účinnosť odstraňovania kontaminantu (dosahuje sa účinnosť až 99 %). Výhodou horizontálnych prevzdušňovačov v porovnaní so stripovacími vežami sú menšie rozmery (najmä výška), nižšia citlivosť na kolmatáciu a tým aj nižšie nároky na údržbu (resp. ľahšie čistenie). Systémom horizontálnych prevzdušňovačov je možné dekontaminovať aj vody s vyšším obsahom rozpustených látok (potenciálne schopných vyzrážania).

Factory **limitujúce** aplikáciu technológie (FRTR, 2008):

- možná kolmatácia zariadenia anorganickými zlúčeninami (kolmatáciu spôsobuje najmä oxidácia a vyzrážanie niektorých zložiek, najmä železa a mangánu, vyzrážanie vápnika a horčíka alebo biologické usadeniny (nárast biologickej hmoty); zníženie rizika kolmatácie vyžaduje predchádzajúcu úpravu vody, alebo je nutné častejšie čistenie zariadenia;
- dostatočná efektívnosť metódy sa dosahuje iba v prípade vody kontaminovanej prchavými alebo poloprchavými látkami s Henryho konštantou vyššou ako $1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0,01 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; niektoré zdroje udávajú hodnotu $0,05 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ – Faust a Aly, 1998);
- kontaminanty s nízkou prchavosťou môžu pri normálnej teplote vzduchu vyžadovať predhrievanie podzemnej vody alebo použitie predhriateho plynu;
- vysoké energetické náklady, predovšetkým pri nízkej koncentrácii kontaminantov;
- dodatočné nakladanie so separovanými kontaminovanými plynmi (ak je potrebné) a ich likvidácia;
- veľké priestorové nároky (najmä v prípade stripovacích veží, ktorých výška môže dosahovať až 12 metrov);
- náročnosť údržby, resp. výmeny náplne pri stripovacích vežiach v prípade ich kolmatácie (závisí od zloženia a vlastností čistenej vody).

Trvanie čistenia a účinnosť

Dĺžka čistenia závisí od nastavenia celkovej technológie sanácie (najmä včítane čerpania), no prechod kontaminovanej vody cez technologické zariadenie je relatívne krátky (celkové zdržanie sa pohybuje rádovo v minútach). Účinnosť stripovania je možné zvýšiť najmä

predĺžením kontaktu vody so vzduchom (konštrukcia stripovacej veže a vlastnosti náplne), predhrievaním čistenej vody, resp. plynnej fázy či zaradením viacerých stupňov sanácie. Táto metóda je schopná odstrániť veľké množstvo prchavých látok pri relatívne nízkych nákladoch (Wang et al., 2006). Medzi hlavné položky pri hodnotení nákladovosti metódy stripingu patria náklady na:

- energiu potrebnú na prevádzku čerpadiel a ventilátorov,
- manipuláciu a čistenie stripovacích zariadení (platí to najmä pri stripovacích vežičkách),
- odstránenie kontaminantu z plynnej fázy (ak je to potrebné vzhľadom na koncentráciu kontaminantu),
- počítačnú inštaláciu technológie.

4.2.2.2. ADSORPCIA A ABSORPCIA

Princíp

Adsorpcia je proces, pri ktorom sa látky (molekuly, ióny alebo radikály) rozdelia medzi dve fázy, pričom nastáva zvýšenie koncentrácie, alebo akumulácia adsorbovanej zložky na fázovom rozhraní. Výsledkom adsorpcie pri čistení podzemných vôd je pokles koncentrácie adsorbovanej zložky (kontaminantu) v kvapalnej fáze (čistenej podzemnej vode). Koncentrácia adsorbovanej zložky v kvapalnej fáze klesá dovtedy, kým sa neustáli adsorpčná rovnováha. Pri dosiahnutí adsorpčnej rovnováhy sa rýchlosť sorpcie a desorpcie vyrovnáva a hodnota koncentrácie adsorbovanej zložky v kvapalnej fáze (a na fázovom rozhraní) mierne osciluje okolo hodnoty, danej chemicko-fyzikálnymi podmienkami systému. Zložka vody, ktorá sa adsorbuje, sa nazýva adsorbát. Tuhá fáza, ktorá adsorbuje adsorbát, sa nazýva adsorbent.

Absorpcia je fyzikálno-chemický proces alebo jav, pri ktorom dochádza k pohlteniu/prechodu adsorbovanej zložky (atómov, molekúl, iónov atď.) dovnútra hmoty/objemu absorbenta. Pojem sorpcia zahŕňa procesy adsorpcie, absorpcie a ionovýmeny.

Použitelnosť

Proces adsorpcie sa využíva pri odstraňovaní širokého rozsahu organických, ale aj anorganických látok z kontaminovanej vody. Najčastejšie sa využíva ako sekundárny alebo až terciárny stupeň čistenia kontaminovanej vody (Vesilind, 2003) na finálne dočistenie kontaminovaných vôd. Využitelnosť a efektívnosť adsorpcie na čistenie konkrétnych látok závisí najmä od druhu adsorbenta a stupňa znečistenia podzemnej vody. Najčastejšie adsorbenty, ktoré sa využívajú pri procese čistenia podzemnej vody, sú aktívne uhlie, aktívny hliník, hydratované oxidy kovov, alumosilikáty (ílové materiály, zeolity) a syntetické živice. Spoločným znakom adsorbentov je ich veľký merný povrch. Merný povrch adsorbentov sa môže pohybovať v značnom rozsahu (od 100 do 3 000 m² · g⁻¹ látky), ale najčastejšie je to od 300 do 1 200 m² · g⁻¹ (Thomas a Crittenden, 1998). Pri výbere adsorbenta sa vychádza z informácií o schopnostiach adsorbenta adsorbovať odstraňovaný kontaminant. Najčastejšie sa využívajú údaje o rovnovážnej izoterme a kinetike adsorpcie. Veľmi dôležitý je aj údaj o možnostiach regenerácie adsorbenta. Informácie pri komerčných adsorbentoch a bežných aplikáciách poskytujú dodávatelia, v špecifických prípadoch je nutné získať experimentálne údaje pre riešený prípad.

Medzi najviac využívané adsorbenty pri čistení vôd patrí **aktívne uhlie**. Vyrába sa z organických materiálov s vysokým obsahom uhlíka (drewná hmota, kokosové škrupiny, uhoľný materiál atď.) pôsobením tepla (300 – 1 000 °C) a ďalšou úpravou. Najdôležitejšie sú dve formy aktívneho uhlia, a to prášková a granulovaná (American Society of Civil Engineers, 1997; Baruth, 2004; Wang et al., 2006). Prášková forma aktívneho uhlia sa používa najmä pri diskontinuálnych aplikáciách (pridanie adsorbenta a miešanie v nádržiach) a granulovaná pri aplikáciách, kde je kontakt zabezpečený pohybom vody cez pevnú adsorpčnú vrstvu (Baruth, 2004). Ako adsorbent sa aktívne uhlie využíva pri odstraňovaní pomerne rozsiahlej skupiny látok. Ide najmä o uhľovodíky, poloprchavé organické látky a výbušné látky. Podmienečne je tento adsorbent efektívny aj v prípade halogénových prchavých organických látok, kyanidov, pesticídov a niektorých anorganických kontaminantov (FRTR, 2008; Somasundaran, 2006; Baruth, 2004). Použitie aktívneho uhlia je vhodné najmä pri nižšom (resp. zvyškovom) obsahu kontaminovanej látky; odstránenie vyššej koncentrácie kontaminantov si vyžaduje nižší prietok vody. Aktívne uhlie sa môže použiť na dočisťovanie vôd pri predchádzajúcom použití iných sanačných metód (na dosiahnutie požadovaných sanačných limitov). Existujú rôzne úpravy aktívneho uhlia, špecificky určené na rôzne účely (impregnácia anorganickými látkami, polymérmí, extrudovanie atď.).

Aktívny hliník sa získava tepelnou úpravou hydroxidov hliníka tak, že sa zlepšia jeho adsorpčné vlastnosti a zvýši sa jeho pórovitosť (Spellman, 2003; FRTR, 2008). Úpravou sa výrazne zväčší povrch aktívneho hliníka (viac ako 200 m²/g). Aktívny hliník slúži na adsorpciu niektorých kontaminantov, najmä fluoridov, arzénu, selénu a i. (Thomas a Crittenden, 1998).

Niektoré **alumosilikáty** (najmä ílové minerály a zeolity) je možné využívať ako adsorbenty na čistenie najčastejšie anorganických zložiek (najmä niektoré kovy – As, Pb, Cd, Cr, Zn atď.). Rôzne úpravy týchto materiálov umožňujú čistenie aj niektorých ďalších špecifických látok, ako napr. chlórovaných uhľovodíkov či fenolov (Somasundaran, 2006).

Rozsah využitia **syntetických živíc** je pomerne veľký a využívajú sa na čistenie mnohých organických aj anorganických látok, napr. fenolov a ich derivátov a aromatických a chlórovaných uhľovodíkov (Lin a Juang, 2008; Thomas a Crittenden, 1998). Selektivita vyplýva zo štruktúry, distribúcie veľkosti pórov a chemickej povahy tejto hmoty (Thomas a Crittenden, 1998). Úspešne sa používajú aj na odstraňovanie nebezpečných, tepelne nestabilných explozívnych látok vzhľadom na možnosť využitia nízkoteplotnej regenerácie adsorbenta (FRTR, 2008). Syntetické živice sa využívajú aj ako ionomeniče. Nevýhodou syntetických živíc je ich vyššia cena, naopak, výhodná je možnosť úpravy zvyšujúcej ich adsorpčnú selektivitu a kapacitu (FRTR, 2008; Xu et al., 2003).

Základná charakteristika

Adsorpcia sa na čistenie vôd využíva už dlho (napr. použitie aktívneho uhlia). Postupným vývojom a zdokonaľovaním technológie prípravy adsorbentov sa postupne zvyšovala ich kvalita, najmä sorpčná kapacita, merný povrch, odolnosť proti oteru, schopnosť regenerácie či selektivita vo vzťahu k určitým typom kontaminantov.

Proces adsorpcie je založený na pôsobení rôznych druhov síl na fázovom rozhraní, ktorého výsledkom je koncentrovanie niektorých zložiek na danom rozhraní. Vzhľadom na typ síl pôsobujúcich adsorpciu sa rozlišuje najmä adsorpcia:

- fyzikálna, spôsobená najmä slabými Van der Waalsovými silami. Je to reverzibilný proces, pri ktorom sa adsorbát môže viazať na povrch adsorbenta aj vo viacerých vrstvách, čím sa dosiahne vyššia sorpčná kapacita (Pitter, 1999).
- chemická, ktorá vyžaduje existenciu príťažlivých síl chemického charakteru. Tieto príťažlivé sily sa označujú ako špecifický adsorpčný potenciál. Chemicky adsorbované látky vytvárajú vnútrošférové komplexy s funkčnými skupinami povrchu adsorbenta (Davis a Kent, 1990; Sposito, 1984). Väzba adsorbátu a adsorbenta je pri chemickej adsorpcii pevnejšia ako pri fyzikálnej adsorpcii.

Stanovenie presnej hranice medzi fyzikálnou a chemickou adsorpciou a medzi chemickou adsorpciou a chemickou reakciou je zložitá (Pačes, 1983).

Adsorpčno-desorpčnú rovnováhu popisujú modely s empirickými vzťahmi (v praxi sa využívajú viac), resp. modely založené na povrchovej komplexácii (Davis a Kent, 1990). V ďalšej časti sú zhrnuté základné vzťahy modelov založených na empirických vzťahoch (ide predovšetkým o popis distribučného koeficientu, resp. Langmuirevej a Freundlichovej izotermy a konštanty).

Distribučný koeficient vychádza z jednoduchej rovnice popisujúcej adsorpciu na povrch látky:

$$J_{aq} \rightleftharpoons J_{ads} \quad K_d = \frac{\Gamma_J}{[J_{aq}]}$$

kde: J_{aq} – látka v roztoku,

J_{ads} – adsorbovaná látka,

Γ_J – množstvo adsorbovanej látky vyjadrenej pomocou parametra adsorpčnej hustoty (v jednotkách množstva adsorbovanej látky na jednotku plochy alebo hmotnosti adsorbenta),

K_d – distribučný koeficient.

Langmuirova izoterma vychádza z nasledujúceho vzťahu:

$$S + J \rightleftharpoons SJ,$$

kde: S – adsorpčné miesta na povrchu, J – látka v roztoku, SJ – adsorbovaná látka na povrchu.

Pre Langmuirovu rovnovážnu konštantu (K_L) platí:

$$K_L = \frac{\Gamma_J}{[J_{aq}]\Gamma_S}$$

kde: Γ_J – množstvo adsorbovanej látky (na jednotku plochy alebo hmotnosti adsorbenta),

Γ_S – neobsadené adsorpčné miesta (na jednotku plochy alebo hmotnosti adsorbenta),

J_{aq} – rovnovážne množstvo látky v roztoku.

Ak predpokladáme, že pre celkové množstvo adsorpčných miest S_T platí: $S_T = \Gamma_S + \Gamma_J$,
potom:

$$\Gamma_J = S_T \left[\frac{K_L [J_{aq}]}{1 + K_L [J_{aq}]} \right]$$

Uvedený výraz reprezentuje po vnesení do grafu všeobecne známe Langmuirove izotermy s konštantami K_L a S_T , platnými pre dané fyzikálno-chemické podmienky a daný sorbent. Tento druh izotermy len zriedka zodpovedá skutočnému správaniu adsorpčných systémov (Pačes, 1983).

Na popis adsorpcie látok z roztoku na pevný povrch sa častejšie využíva tzv. Freundlichova izoterma. Jej grafické znázornenie vychádza zo vzťahu:

$$\Gamma_J = K [J_{aq}]^{1/n},$$

kde: K – rovnovážna konštantka, $1/n$ – exponenciálna empirická konštantka.

Hodnoty uvedených konštant sú stanovené pre dané fyzikálno-chemické vlastnosti systému a jednotlivé adsorbenty.

Adsorpciu ovplyvňujú mnohé faktory. Medzi najdôležitejšie je možné zaradiť (Cooney, 1998; Russell, 2006):

- veľkosť a charakter merného povrchu adsorbenta,
- charakter adsorbátu (náboj, veľkosť, molekulová hmotnosť atď.),
- koncentráciu/aktivitu adsorbátu,
- celkový fyzikálno-chemický charakter roztoku, resp. čistenej vody (pH, iónová sila, prítomnosť komplexotvorných látok, teplota atď.).

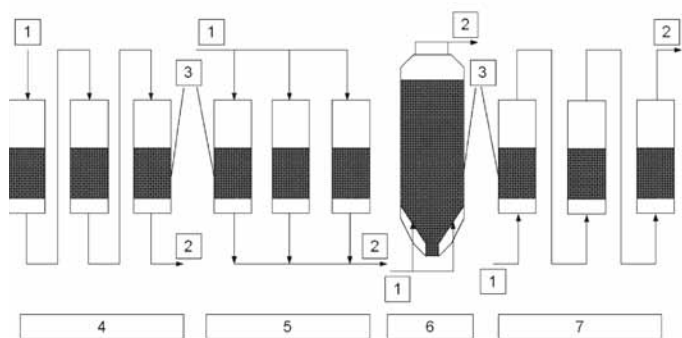
Z technologického hľadiska je možné rozlíšiť spôsob aplikácie procesu adsorpcie kontinuálny a diskontinuálny.

Pri diskontinuálnom spôsobe sa využíva jednoduché pridávanie adsorbenta do reakčnej nádrže v určitom pomere, kde sa pri súčasnom premiešavaní po určitom čase ustáli adsorpčná rovnováha. Následne sa čistená voda separuje od adsorbenta, ktorý sa môže regenerovať a využiť v ďalšom kroku. V záujme zvýšenia efektivity adsorpcie je možné viacstupňové usporiadanie adsorpčných stupňov. Možnosťou je viacnásobné využitie adsorbenta, ak sa postupne použije v protismere s postupom čistenej vody (nový adsorbent sa dáva len do aktuálne posledného stupňa). Diskontinuálne usporiadanie je vhodné najmä pri čistení menšieho objemu vody.

Pri kontinuálnej aplikácii sa čistená podzemná voda prevádza cez fixné alebo pohyblivé adsorpčné bariéry. Návrh technologickej aplikácie adsorpčných bariér/náplní, najmä spôsob usporiadania stupňov a smer prúdenia čistenej vody, môže byť rôzny. Usporiadanie viacerých stupňov môže byť paralelné, sériové a smer vody môže byť v smere gravitácie, prípadne proti gravitácii. Na obr. 4.2.38 je uvedená schéma rôzneho usporiadania adsorpčných stupňov.

Veľmi dôležitou fázou pri využití adsorpcie v procese čistenia podzemných vôd je nakladanie s použitým adsorbentom. Použitý adsorbent je nutné buď likvidovať podľa legislatívnych predpisov (napr. uloženie na skládku), alebo použitý adsorbent regenerovať (to sa využíva oveľa častejšie). Spôsob regenerácie adsorbenta závisí od druhu adsorbenta, ako aj od druhu adsorbátu (kontaminantu).

Najčastejšie využívaný adsorbent je aktívne uhlie. Aktívne uhlie je možné regenerovať v zásade tromi spôsobmi, a to termicky, vodnou parou a extrakčnými postupmi. Najviac sa využíva termická regenerácia, keď sa adsorbovaný kontaminant pôsobením tepla spáli. V prípade niektorých kontaminantov (napr. prchavých látok) je možné využiť regeneráciu vodnou parou. Extrakcia sa používa zriedkavejšie a jej podstatou je použitie vhodných rozpúšťadiel.



Obr. 4.2.38. Usporiadanie adsorpčných stupňov (Tchobanoglous et al., 2003).
Vysvetlivky: 1 – vstup; 2 – výstup; 3 – granulované aktívne uhlie;
4 – sériové gravitačné usporiadanie; 5 – paralelné gravitačné usporiadanie;
6 – pohyblivá adsorpčná bariéra; 7 – sériové usporiadanie proti gravitácii.

Výhody a limitácie

Hlavné **limitácie** využitia adsorpcie je možné zhrnúť takto (Tchobanoglous et al., 2003; Wang et al., 2006):

- vo všeobecnosti so vzrastajúcou molekulovou hmotnosťou a klesajúcou rozpustnosťou vzrastá schopnosť adsorpcie organických látok; to znamená, že adsorpcia dobre rozpustných a nízkomolekulových organických látok je menej efektívna;
- priebeh adsorpcie môže ovplyvniť hodnota pH, najmä pri adsorbentoch, ktorých sorpčná kapacita závisí od pH roztoku (napr. niektoré ílové minerály);
- využitie adsorpcie pri vyššom obsahu kolmatujúcich látok (napr. olejovité látky) je obmedzené;
- využitie adsorpcie ako primárneho stupňa čistenia je ekonomicky nevýhodné vzhľadom na nutnosť častejšej regenerácie adsorbenta pri vyššom obsahu kontaminantu.

K **výhodám** použitia adsorpcie patrí najmä jej vysoká účinnosť a schopnosť dosiahnuť veľmi prísne sanačné limity. Preto je možné využiť ju najmä na dočistenie znečistených vôd. Výhodou je aj selektivita v odstraňovaní špecifických kontaminantov pri použití niektorých adsorbentov, najmä syntetických živíc (Xu et al., 2003). Výhodou metódy adsorpcie je aj dlhodobé využívanie v oblasti čistenia kontaminovaných vôd a s tým spojené množstvo aplikácií a poznatkov, ako aj dobré zvládnutie technologických postupov (FRTR, 2008).

Trvanie čistenia a účinnosť

Trvanie čistenia závisí od charakteru adsorbenta a kontaminantu, ako aj od technologického usporiadania adsorpčného zariadenia. Vo všeobecnosti ide o relatívne rýchlu metódu. Využíva sa najmä na dočistenie čistenej vody s cieľom odstrániť zvyškovú koncentráciu kontaminantu. Vzhľadom na všeobecne veľmi vysokú účinnosť procesu (pri optimálnom návrhu technológie) je možné využitím adsorpcie splniť aj veľmi prísne sanačné limity.

4.2.2.3. CHEMICKÁ OXIDÁCIA

Princíp

Základom procesu chemickej oxidácie je vytvorenie dostatočne silného oxidačného prostredia, pri ktorom sa zmení oxidačný stav/štruktúra kontaminujúcej látky. V rámci sanačných metód ex situ čistenia kontaminovaných vôd najčastejšie ide o oxidáciu organických látok pri súčasnom vzniku neškodných alebo menej toxických foriem (Anonym, 2002a). Chemická oxidácia ex situ sa zabezpečuje pridávaním oxidačných činidiel do chemických reaktorov. Kvôli zabezpečeniu homogénneho pôsobenia oxidačných činidiel sa obsah reaktora neustále premiešava. Príklad schémy procesu a usporiadania jednotlivých stupňov chemickej oxidácie je uvedený na obr. 4.2.39.

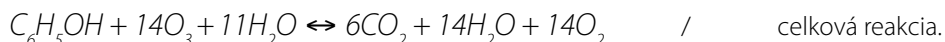
Použitelnosť

Chemická oxidácia sa môže využiť pri širokom spektre najmä organických znečisťujúcich látok, ako sú amíny, fenoly, chlórphenoly, aldehydy, ropné uhľovodíky, monoaromatické uhľovodíky, halogénované alifatické uhľovodíky, polycyklické aromatické uhľovodíky, herbicidy, polychlórované bifenylly a iné, ale aj kyanidov, sulfidov, siričitanov a komplexov ťažkých kovov (Anonym, 1991; Eckenfelder et al., 1992; FRTR, 2008; Matějů – ed., 2006; Anonym, 2002a; Andreottola et al., 2008). Často sa využíva ako prípravný predstupeň pri čistení

podzemných vôd znečistených ťažko biologicky degradovateľnými alebo toxickými látkami (Anonym, 2002a). V praxi je dôležitý správny výber oxidačného činidla a voľba návrhu technologického zariadenia.

Základná charakteristika

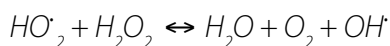
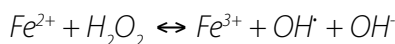
Proces oxidácie je úzko prepojený s procesom redukcie, preto sa najčastejšie spoločne označujú ako oxidačno-redukčné procesy. Pri procese oxidácie pri úpravách znečistených vôd prebieha oxidácia znečisťujúcej látky (najčastejšie organickej látky – sú donorom elektrónov) na úkor redukcie oxidačného činidla (ktorý je akceptorom elektrónov). Príklad procesu degradácie fenolu ozonizáciou (oxidáciou ozónom) je uvedený v nasledujúcej reakcii (Wang et al., 2005):



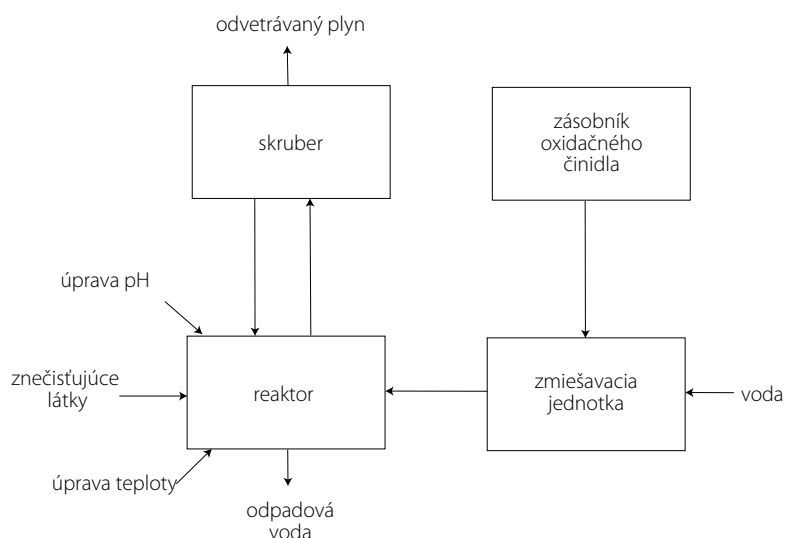
Napriek tomu, že oxidácia kontaminujúcich látok je z termodynamického hľadiska možná, pri praktických aplikáciách oxidačných procesov je potrebné hodnotiť aj kinetické hľadisko, to znamená hodnotiť rýchlosť danej reakcie, pričom je dôležité poznať aj tvorbu prípadných medziproduktov a ich reakčnú kinetiku. Ďalšou komplikáciou pri aplikáciách v praxi je vplyv fyzikálno-chemických vlastností čistej vody, a to najmä teploty, pH, iónovej sily, prítomnosti katalyzátorov a inhibítorov atď.

Najčastejšie používané oxidačné činidlá sú Fentonovo činidlo (Fentonova reakcia), manganistan (draselný), peroxid vodíka, ozón, ultrafialové žiarenie, alkalická chlorácia a i. (Anonym, 2002a; Tchobanoglous et al., 2003; Liu a Lipták, 2000). Možné je však použiť aj kombináciu oxidačných činidiel (napr. UV/O₃, UV/H₂O₂, Fenton/UV atď.), čo zvyšuje celkovú účinnosť oxidácie. Tieto kombinácie sa často využívajú pri pokročilých oxidačných metódach.

Fentonova reakcia (činidlo) sa vyznačuje relatívne rýchlym priebehom a vysokou účinnosťou. Fentonovo činidlo je vhodné na oxidáciu širokého rozsahu bežných kontaminantov vo vodách. Podstata Fentonovej reakcie je v katalytickom účinku iónov železa na kinetiku rozkladu peroxidu vodíka a tvorbu radikálov. Dôležitá je hodnota pH, ktorá by sa mala pohybovať v rozmedzí od 3 do 5. Hlavné reakcie prebiehajúce vo Fentonovom reakčnom systéme:



Samotný peroxid vodíka je možné využiť aj na oxidáciu niektorých oxidovateľných anorganických látok, ako sú sulfidy, kyanidy atď. Nevýhodou aplikácie peroxidu vodíka je však vysoká cena tohto oxidačného činidla, a preto sa využíva len v opodstatnených prípadoch.



Obr. 4.2.39. Schéma procesu chemickej oxidácie.

Manganistan draselný je efektívny pri oxidácii tak v kyslých, ako aj v alkalických podmienkach. Manganistan draselný je možné využiť pri oxidácii niektorých organických látok (fenoly, benzonitrily, niektoré pesticídy), ako aj anorganických látok (kyanidy, sulfidy, železo atď.) (Wang et al., 2005).

Schopnosť relatívnej oxidácie niektorých organických znečisťujúcich látok je zhrnutá v tab. 4.2.18.

Tab. 4.2.18. Schopnosť relatívnej oxidácie niektorých organických znečisťujúcich látok (Anonym, 1991).

Schopnosť oxidácie	Kontaminanty
vysoká	fenoly, aldehydy, amíny, niektoré zlúčeniny s obsahom síry
stredná	alkoholy, ketóny, organické kyseliny, estery, alkylsubstituované aromáty, nitrosubstituované aromatické zlúčeniny, sacharidy (uhľohydráty)
nízka	halogénované uhľovodíky, nasýtené alifatické uhľovodíky, benzén

Pri chemickej oxidácii špecifických organických zložiek nastáva zmena štruktúry, resp. degradácia oxidovanej látky. Podľa rozsahu degradácie a charakteru zmien je možné rozlíšiť niekoľko typov oxidácie špecifických látok (Rice, 1996):

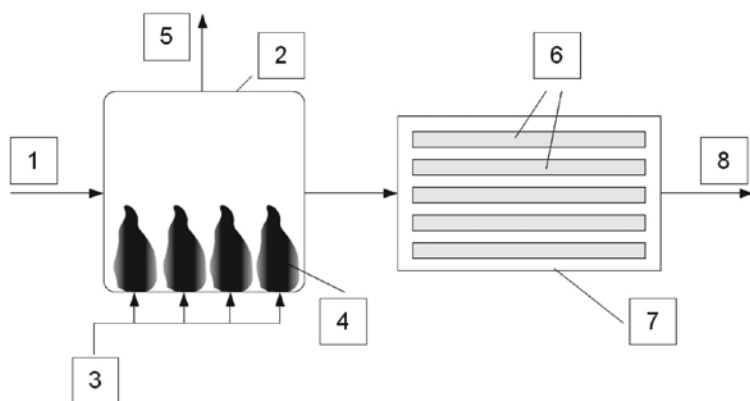
- prvotná degradácia – nastávajú určité štrukturálne zmeny vo východiskových látkach,
- akceptovateľná degradácia – nastávajú také štrukturálne zmeny vo východiskových látkach, že sa zníži ich toxicita,
- definitívna, úplná degradácia (mineralizácia) – úplná zmena organického uhlíka na anorganický CO_2 ,
- neakceptovateľná degradácia – nastávajú také štrukturálne zmeny vo východiskových látkach, že sa zvýši ich celková toxicita.

Pri aplikácii procesu oxidácie pri úprave kontaminovanej vody často nie je nutné robiť úplnú oxidáciu kontaminujúcich organických látok. V praxi je často postačujúca taká oxidácia, aby sa zvýšil stupeň biodegradability, alebo aby sa znížil stupeň toxicity. Následne je možné aplikovať ďalšie stupne (metódy) čistenia, napr. biologické. V každom prípade je však nutné vyhnúť sa neakceptovateľnej degradácii, pri ktorej vznikajú toxické medziprodukty zvyšujúce celkovú toxicitu čistenej vody.

Pri popise oxidačno-redukčných procesov a reakcií sa úspešne využívajú niektoré chemicko-termodynamické charakteristiky, ako napr. oxidačno-redukčný štandardný elektródový potenciál polreakcie. Na základe výpočtov reakčných oxidačno-redukčných potenciálov polreakcií je možné uvažovať o charaktere priebehu rôznych oxidačno-redukčných reakcií.

Pri navrhovaní prevádzkovej technológie na realizáciu chemickej oxidácie znečistenej vody ex situ je potrebné správne zvoliť podmienky chemickej oxidácie (oxidačné činidlo, typ reaktora, čas zdržania, dávkovanie činidiel, chemicko-fyzikálne podmienky reakcie atď.). Dôležité je aj vykonanie laboratórnych a poloprevádzkových technologických testov pre daný typ kontaminovaných vôd. Na základe výsledkov testov je možné spresniť dávkovanie a podmienky procesu oxidácie. Termodynamické výpočty a zohľadnenie kinetiky prebiehajúcich reakcií napomáhajú stanoviť optimálne podmienky a rozsah reakcií a procesov. Správny návrh reaktora, čas zdržania a v súvislosti s tým objem čistenej vody v pomere k činidlu sú najdôležitejšie podmienky správneho fungovania procesu (Wang et al., 2005).

V niektorých prípadoch je výhodné použiť tzv. pokročilé oxidačné metódy (Advanced oxidation processes), ktoré sú založené na vytváraní a využívaní voľného hydroxylového radikálu ($\text{HO}\cdot$). Tento radikál sa vyznačuje vysokou oxidačnou kapacitou a dokáže degradovať (oxidovať) aj organické látky, ktoré nemôžu byť oxidované bežnými oxidačnými činidlami. Pri využití tohto radikálu prostredníctvom série oxidačných reakcií nastáva úplná oxidácia (mineralizácia) kontaminantu. Prostredníctvom voľných hydroxylových radikálov je možné úplne oxidovať prakticky akúkoľvek oxidovateľnú látku. Výhodou teda je, že pri čistení vody nevznikajú druhotné odpadové látky a nie je potrebná ani regenerácia (Tchobanoglous et al., 2003). Produkcia voľných hydroxylových radikálov sa zabezpečuje viacerými spôsobmi, napr. kombináciou niektorých oxidačných činidiel pri dodržaní špecifických fyzikálno-chemických podmienok, napr. ozón + UV (obr. 4.2.40), ozón + H_2O_2 , UV + H_2O_2 + Fentonovo činidlo a iné. Nevýhodou týchto technológií je vyššia finančná náročnosť, ale praktické využitie sa rozširuje.



Obr. 4.2.40. Schematický náčrt uplatnenia pokročilých oxidačných metód s využitím ozónu a ultrafialového žiarenia (Tchobanoglous et al., 2003).

Výsvetlivky: 1 – vstup vody; 2 – ozónový kontaktný reaktor; 3 – generovanie ozónu; 4 – jemný bublinkový rozptyľovač na zvýšenie kontaktu ozónu s čistenou vodou; 5 – výstup ozónu do deštruktívnej tepelnej jednotky; 6 – UV lampy; 7 – UV reaktor; 8 – upravená odpadová voda.

Výhody a limitácie

Hlavné **nevýhody** je možné zhrnúť takto:

- nešpecifickosť metódy – pri čistení vody s vyšším obsahom organických látok, ktoré nie sú predmetom sanácie, sa v podstatnej miere zvyšuje spotreba oxidačného činidla (najmä vtedy, ak sú tieto látky náchylnejšie na oxidáciu);
- potenciálna možnosť výskytu tzv. neakceptovateľnej oxidácie, keď vznikajú nežiaduce toxické medziprodukty. Príčinou nedokonalaj a nežiaducej oxidácie môže byť nedostatočné množstvo činidla, inhibícia oxidácie v dôsledku nevhodných hodnôt pH, nedostatočný čas kontaktu, nedostatočné miešanie (homogenizácia), prítomnosť vysokého množstva interferujúcich/konkurenčných látok schopných oxidácie (Anonym, 1991);
- relatívne vysoká finančná náročnosť a s tým súvisiaca vysoká potreba optimalizácie priebehu procesu oxidácie (Wang et al., 2005);

- v prípade využitia ultrafialového žiarenia na oxidáciu je nutný dobrý prestup žiarenia cez čistenú vodu (vysoká turbidita spôsobuje problémy);
- pri oxidácii prchavých organických látok (napr. s použitím UV/O₃) môže nastať neželaný únik (prchanie) týchto látok namiesto plánovanej degradácie. V tomto prípade je potrebné použiť záchytné zariadenia na zachytenie unikajúcich kontaminantov;
- manipulácia so silnými oxidačnými činidlami vyžaduje špecifické bezpečnostné opatrenia;
- potenciálna tvorba organických halogénderivátov pri použití chlóru ako oxidačného činidla (Anonym, 2002a).

Výhody chemickej oxidácie vôd ex situ (Tchobanoglous et al., 2003; Wang et al., 2005):

- možnosť efektívne riadiť a ovplyvňovať priebeh chemickej oxidácie, a tak zvyšovať ekonomickú výhodnosť sanácie. Najjednoduchším riešením je online meranie hodnôt obsahu celkového organického uhlíka (TOC) a v závislosti od zistených hodnôt určovanie efektívneho dávkovania oxidačného činidla, času zdržania v reaktore, resp. dávkovania ďalších reaktantov či úpravy fyzikálno-chemických podmienok (napr. množstvo neutralizačného činidla);
- možnosť aplikovať pokročilé oxidačné metódy, ktoré sú efektívne aj pri vysoko nebezpečných, toxických a ťažko biologicky rozložiteľných látkach (napr. PCB);
- proces chemickej oxidácie sa môže úspešne kombinovať ako viacstupňový proces čistenia pri dosiahnutí optimálnych výsledkov.

Trvanie čistenia a účinnosť

Trvanie čistenia a účinnosť chemickej oxidácie úzko súvisí s použitým oxidačným činidlom a s typom kontaminujúcej látky (Tchobanoglous et al., 2003; Wang et al., 2005). Pri vhodne zvolenom oxidačnom činidle a technologickom postupe je chemická oxidácia pomerne rýchla metóda celkové trvanie sanácie je limitované skôr možnosťami extrakcie znečisťujúcej látky z horninového prostredia prostredníctvom sanačného čerpania.

Z ekonomického hľadiska môže byť táto metóda pomerne finančne nákladná. Finančná náročnosť sa prejavuje najmä pri veľmi vysokom obsahu oxidovateľných látok (najmä balastných, čiže nie cieľových látok) v čistenej vode. Prejavuje sa to vysokou spotrebou oxidačných činidiel (Wang et al., 2005).

4.2.2.4. CHEMICKÁ REDUKCIA

Princíp

Chemická redukcia je sanačná metóda ex situ, pri ktorej sa využíva pôsobenie redukčných činidiel na čistenú vodu za vzniku menej škodlivého alebo menej nebezpečného stavu kontaminujúcej zložky. Princípom je transfer elektrónov z redukčného činidla na redukovanú látku/jej zložky. Medzi bežné redukčné činidlá zaraďujeme oxid siričitý, siričitan sodný, ditioničitan sodný, síran železitý a sulfid sodný (Anonym, 2002a; Lipták, 2006).

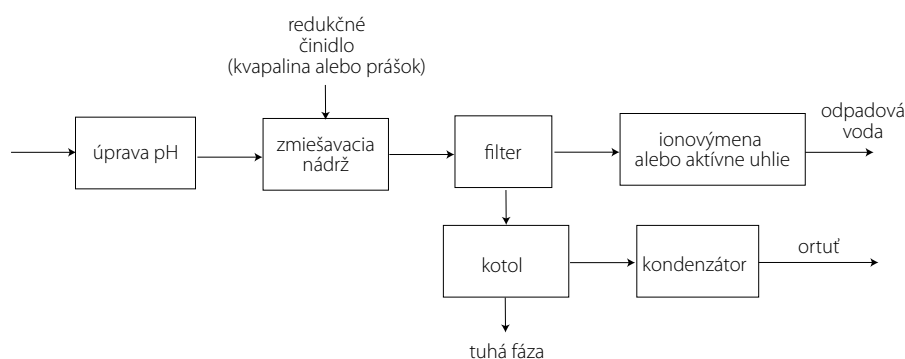
Použitelnosť

Technológia sa dá využiť na likvidáciu redukovateľných kontaminantov, ktoré sú iným spôsobom ťažko odstrániteľné a ktorých toxicita, resp. nebezpečnosť sa chemickou redukciami znižuje. Pri tejto metóde sa súčasne môžu priaznivo zmeniť vlastnosti látky (napr. zmena rozpustnosti), ktoré sa dajú využiť pri jej ďalšom odstraňovaní z čistenej vody. Postup sa využíva najmä pri niektorých anorganických látkach, napr. pri redukcii Cr⁶⁺ na menej toxický a rozpustný Cr³⁺, dechlorácii, redukcii Hg²⁺ na elementárnu formu ortuti, v prípade medi, olova atď. (Noyes, 1991; Cheremisinoff, 1995; Anonym, 2002a; Guertin, et al., 2004; Wang et al., 2006). Špecifické postupy chemickej redukcie sa využívajú pri riešení problému odstraňovania niektorých perzistentných organických látok (napr. PCB) prostredníctvom redukcie vodíkom alebo kovovým sodíkom (Kummling et al., 2002).

Základná charakteristika

Pri procese chemickej redukcie podobne ako pri chemickej oxidácii prebieha prenos elektrónov medzi reaktantmi, pričom proces oxidácie a redukcie úzko súvisí. Pri využívaní chemickej redukcie na čistenie kontaminovaných vôd ex situ sa privedie čistená voda do kontaktu s redukčným činidlom pri určitých fyzikálno-chemických podmienkach (vhodné pH, oxidačno-redukčný potenciál, koncentrácia reaktantov, teplota atď.). Výsledkom sú menej škodlivé alebo menej nebezpečné produkty alebo produkty, s ktorými je možné v ďalšom technologickom postupe ľahšie nakladať (resp. odstrániť ich), napr. v procese chemického zrážania (Anonym, 2002a).

Na zabezpečenie dostatočného reakčného času sa využívajú rôzne technologické postupy, pričom základ tvoria reakčné nádrže – reaktory (obr. 4.2.41) s rôznym návrhom. Obsah reaktora sa kontinuálne premiešava a monitorovaním základných parametrov sa kontroluje optimálny priebeh chemických reakcií. Materiál reaktora musí byť odolný proti vplyvu reakčnej zmesi. Vyžaduje sa také zabezpečenie technológie, aby sa zabránilo úniku potenciálne vznikajúcich plynov. V technologickej zostave býva zaradené zariadenie na elimináciu prípadného nadbytočného množstva redukčných činidiel z prečistenej vody. Automatizácia technológie (online monitoring, kontrola



Obr. 4.2.41. Príklad schémy odstraňovania ortuti pomocou chemickej redukcie (Cheremisinoff, 1995).

parametrov reakcií a automatické dávkovanie) znižuje riziko použitia nadbytočného množstva redukčného činidla. Automatizácia procesu zvyšuje prvotné náklady, ale zvyčajne znižuje náklady na prevádzku technológie.

Pri aplikácii metódy chemickej redukcie je potrebné mať k dispozícii dostatočné skladovacie zariadenia na redukčné činidlá, ktoré môžu byť nebezpečné, čo komplikuje prevádzku technológie. Aplikácia metódy chemickej redukcie závisí od vlastností kontaminovanej vody, pričom dôležité sú variabilita v prietoku, premenlivosť pH, prítomnosť chelátotvorných, prípadne komplexotvorných látok, prítomnosť konkurenčných neprioritných redukovateľných látok, prítomnosť ropných látok atď. (Noyes, 1991).

Výhody a limitácie

Pri chemickej redukcii je dôležité kontrolovať priebeh reakcie a udržiavať potrebné hodnoty pH a Eh. Vyžaduje sa aj dôkladné premiešavanie a homogenizácia reakčnej zmesi. Limitácie využitia chemickej redukcie je možné zhrnúť takto (Anonym, 2002a):

- počet kontaminantov, ktoré je možné čistiť týmto spôsobom, je relatívne malý,
- v rámci procesu je možná produkcia plynov (napr. pri použití sulfidov je pravdepodobná tvorba sulfánu),
- voda na výstupe z technológie sa musí kontrolovať z hľadiska prítomnosti nadbytočného redukčného činidla.

Výhodou chemickej redukcie je jej aplikovateľnosť pri širokom rozsahu koncentrácie kontaminantov vo vode, relatívne rýchly priebeh a dobre zvládnutá technológia odstraňovania niektorých znečisťujúcich látok (napr. Cr⁶⁺).

Trvanie čistenia a účinnosť

Proces chemickej redukcie je pri zabezpečení optimálnych podmienok relatívne rýchly. Účinnosť metódy je veľmi vysoká (Anonym, 2002a). Celkové náklady závisia od technológie čistenia a použitého redukčného činidla. Pri vysokom obsahu kontaminantu môže byť chemická redukcia ekonomicky značne náročná.

4.2.2.5. SANAČNÉ ČERPANIE A ČISTENIE PODZEMNÝCH VÔD

Princíp

Sanačné čerpanie predstavuje jednu zo základných metód čistenia podzemných vôd ex situ. Znečistená podzemná voda sa čerpá z horninového prostredia na povrch, kde je väčšinou potrebné na odstránenie kontaminácie realizovať ďalšie sanačné postupy ex situ (CGER, 1994).

Použitelnosť

Sanačné čerpanie sa dá použiť na odstraňovanie rozpustených a kvapalných kontaminantov z horninového prostredia. Rozsah použiteľnosti a efektívnosť metódy sa zvyšuje v kombinácii s niektorými postupmi, napr. so zvýšením hydraulického gradientu, podporou uvoľnenia sorbovaných kontaminantov a pod. Pri návrhu systému ekonomicky efektívneho a úspešného sanačného čerpania treba zobrať do úvahy najmä hydraulické a hydrogeologické vlastnosti prostredia, ako aj vlastnosti cieľového kontaminantu (US EPA, 2005). Návrh musí byť založený na výsledkoch predchádzajúceho hydrogeologického prieskumu.

Miera komplikovanosti/obťažnosti využitia sanačného čerpania v závislosti od pôsobenia niektorých faktorov je uvedená v tab. 4.2.19.

Tab. 4.2.19. Vplyv niektorých faktorov na obťažnosť a efektívnosť sanačného čerpania (Cohen et al., 1997).

Charakter kontaminantu alebo hydrogeologické vlastnosti	Zovšeobecnená miera obťažnosti dosiahnutia cieľov sanácie → rastúca obťažnosť →
Spôsob využitia miesta a charakter pôsobenia zdroja	
povaha úniku a znečistenia	malé množstvo → veľké množstvo krátkodobý únik → dlhodobé unikanie jednorazový únik → kontinuálny únik
Vlastnosti kontaminantu	
schopnosť degradácie volatilita (prchavosť) sorpčný potenciál kontaminantu	vysoká → nízka vysoká → nízka nízky → vysoký
Distribúcia kontaminácie	
fáza kontaminantu množstvo kontaminovaného média hĺbka dosahu kontaminácie	vodná, plynná → LNAPL → DNAPL malé → veľké plytká → hlboká
Geologické podmienky	
stratigrafické a litologické zloženie textúra nespevnených hornín stupeň heterogenity	jednoduchá → zložitá hrubozrnná → jemnozrnná nízky → vysoký
Parametre prúdenia podzemnej vody	
hydraulická vodivosť časová premenlivosť vertikálne prúdenie	vysoká → nízka nízka → vysoká nevýznamné → vysoké, zostupné

Poznámka: LNAPL – kvapaliny nemiešateľné (nerozpustné alebo ťažko rozpustné) s vodou vytvárajúce separátnu fázu, ktoré sú ľahšie ako voda, DNAPL – kvapaliny nemiešateľné (nerozpustné alebo ťažko rozpustné) s vodou vytvárajúce separátnu fázu, ktoré sú ťažšie ako voda.

Základná charakteristika

Ciele čerpania podzemnej vody pri sanačnom čerpaní je možné rozdeliť na dve základné skupiny (Cohen et al., 1997; CGER, 1994; US EPA, 2005):

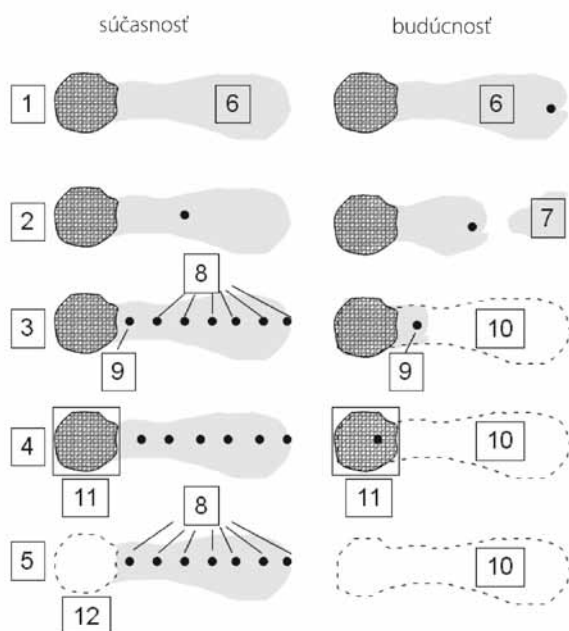
- vytvorenie lokálnej depresie hladiny podzemnej vody vzhľadom na:
 - zrýchlenie prítoku kontaminovanej vody,
 - zrýchlenie prítoku kvapalnej fázy kontaminantu na hladine podzemnej vody v prípade kontaminantov ľahších ako voda a relatívne nerozpustných v nej,
 - zrýchlenie prítoku voľnej fázy kontaminantu po nepriepustnej horninovej báze zvodnenca v prípade kontaminantov ťažších ako voda a relatívne nerozpustných v nej,
 - vytvorenie hydraulického clony na zabránenie ďalšieho šírenia kontaminácie;
- extrakcia kontaminovanej vody na povrch na jej následné čistenie a využitie (aplikácia ďalších sanačných metód ex situ, využitie vody na premývanie pásma prevzdušnenia, zvýšenie hydraulického gradientu pri späťnej infiltrácii atď.).

V závislosti od špecifických lokálnych možností je možné uplatniť viacero stratégií aplikácie sanačného čerpania. V súlade s účelom čerpania ich možno rozdeliť na (Cohen et al., 1997):

- stratégiu vytvorenia hydraulického clony v blízkosti zdroja, ktorá sa môže ďalej kombinovať s čiastočnými nepriepustnými bariérami (napr. podzemné tesniace steny) na izoláciu zdroja kontaminácie,
- stratégiu odstraňovania/sanácie kontaminačného mraku,
- kombinovanú stratégiu, zahŕňajúcu izoláciu zdroja aj odstraňovanie kontaminačného mraku.

Na obr. 4.2.42 sú graficky znázornené niektoré teoretické prístupy k návrhu sanačného čerpania v rámci aplikácie uvedených stratégií. V ľavej časti je uvedený stav pred začatím sanačného čerpania, v pravej časti stav po sanačnom čerpaní (Cohen et al., 1997):

- V prvom prípade ide o umiestnenie sanačného vrtu na konci kontaminačného mraku na zamedzenie ďalšieho šírenia znečistenia v smere prúdenia podzemnej vody.
- V druhom prípade je sanačný vrt umiestnený v priestore kontaminačného mraku s tým, že úroveň kontaminácie pod dosahom sanačného vrtu je relatívne nízka a možno ju riešiť prirodzenou atenuáciou.
- V treťom prípade je hlavný sanačný vrt (prípadne drén) umiestnený v blízkosti zdroja kontaminácie (pod zdrojom v smere prúdenia vody) a slúži ako hydraulická clona na zamedzenie ďalšieho šírenia kontaminácie zo zdroja. Ďalšie vrty sú umiestnené v priestore kontaminačného mraku a ich účelom je sanácia zvyškov kontaminácie. Množstvo a návrh rozmiestnenia závisí od lokálnych podmienok.
- V štvrtom prípade sa zdroj kontaminácie izoluje napríklad pomocou podzemných tesniacich stien (PTS) a existujúci kontaminačný mrak sa odstraňuje pomocou sanačných vrtov. Ak nie je zamedzený prístup zrážkových vôd do izolovanej oblasti, je nutná kontrola hladiny vody v priestore zdroja.
- V piatom prípade sa zdroj znečistenia odstráni (napr. odvoz kontaminovanej zeminy, odstránenie podzemných nádrží, likvidácia priemyselných objektov atď.) a zvyšková kontaminácia sa rieši rozmiestnením sanačných vrtov v rámci kontaminačného mraku.



Obr. 4.2.42. Uplatnenie niektorých typov stratégií aplikácie sanačného čerpania (Cohen et al., 1997).

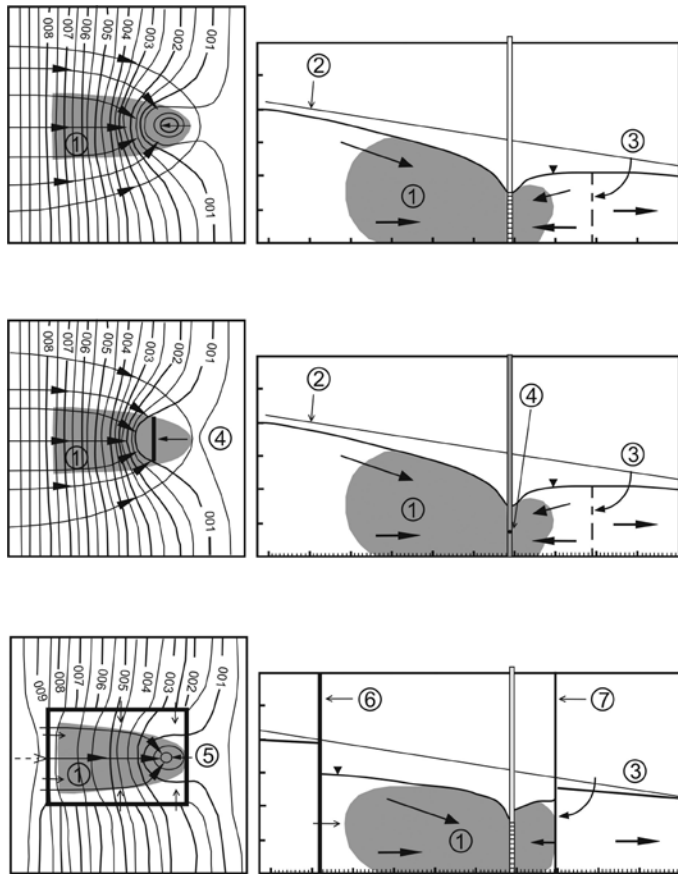
Vysvetlivky: 1 – obmedzenie šírenia znečistenia; 2 – prerušenie šírenia znečistenia; 3 – aktívna sanácia v smere prúdenia podzemnej vody; 4, 11 – aktívna sanácia v smere prúdenia podzemnej vody v kombinácii s podzemnými tesniacimi stenami; 5, 12 – aktívna sanácia v smere prúdenia podzemnej vody a odstránenie zdroja znečistenia; 6 – kontaminačný mrak; 7 – prirodzená atenuácia; 8 – čerpacie sanačné vrty; 9 – čerpací vrt na kontrolu šírenia znečistenia; 10 – vyčistený zvodnenec.

Na obr. 4.2.43 sú uvedené **príklady hydraulického clony** zdroja kontaminácie pomocou rôznych postupov a ich vplyv na hladinu podzemnej vody: a) vplyv prevádzky sanačného vrtu, b) vplyv drénu podzemnej vody, c) vplyv podzemných tesniacich stien a sanačného vrtu na kontrolu hladiny podzemnej vody (Cohen et al., 1997).

Pri plánovaní sanačného čerpania je nevyhnutné realizovať komplexný prieskum zameraný na zistenie hydraulických a hydrogeologických podmienok, zdroja kontaminácie a jeho povahy, charakteru a distribúcie znečistenia, ako aj geochemických vlastností podzemnej vody a podmienok zvodneného horninového prostredia. Nedostatočná úroveň prieskumu môže ľahko viesť k nesprávnemu návrhu sanačného čerpania, nízkej efektívnosti sanácie a k nespĺneniu sanačných cieľov. Vzhľadom na relatívne dlhodobý charakter sanačného čerpania je výhod-

ná možnosť viacfázového prístupu. V jednotlivých fázach projektu sanácie sa sanačné čerpanie optimalizuje na základe čiastkových výsledkov a doplnkových prieskumov.

Pri návrhu sanačného čerpania je dôležité na základe predchádzajúceho prieskumu a testov (napr. hydraulické skúšky, laboratórne testy) určiť lokalizáciu sanačných objektov (vrtov, drenáží a miest vsakovania, PTS atď.), vystrojenie a návrh vrtov, čerpané množstvo, prípadne optimálne zmeny hladiny podzemnej vody (a tým aj hydraulických gradientov), dosah depresných kužeľov, nakladanie s čerpanými vodami, použitie intenzifikačných postupov na prestup kontaminantu do vodnej fázy, kombináciu s ďalšími sanačnými technológiami atď. (US EPA, 2005).



Obr. 4.2.43. Vplyv hydraulickej clony na hladinu podzemnej vody a kontaminačný mrak – vertikálny a horizontálny rez (Cohen et al., 1997). Vysvetlivky: 1 – kontaminačný mrak; 2 – statická hladina podzemnej vody; 3 – hranica záchytnej zóny; 4 – smer odvodňovania zvodnenca; 5 – bariéra (podzemná tesniaca stena); 6 – podzemná tesniaca stena proti smeru prúdenia podzemnej vody; 7 – podzemná tesniaca stena v smere prúdenia podzemnej vody.

Výber spôsobu čerpania je dôležitý prvok návrhu sanačného čerpania. Na čerpanie je dôležité zvoliť vhodné čerpadlo, pričom sa zohľadňuje najmä (Spellman, 2003; US EPA, 2005):

- hĺbka hladiny podzemnej vody (vrátane jej plánovaného zníženia),
- plánované množstvo čerpanej vody (s ohľadom na vlastnosti prostredia a kapacitu sanačnej technológie),
- charakter čerpanej kontaminovanej vody – obsah a charakter kontaminantov, výskyt voľnej kvapalnej fázy, agresivita vody a prostredia, výskyt pevných alebo potenciálne abrazívnych častíc, prítomnosť výbušných alebo inak nebezpečných látok, prítomnosť látok potenciálne kolmatujúcich zariadenie atď.

Na sanačné čerpanie je možné použiť viacero **typov čerpadiel**, ktoré môžeme účelovo rozdeliť:

- podľa umiestnenia:
 - ponorné – umiestňujú sa priamo do vodného stĺpca (najčastejšie využívaný typ),
 - horizontálne samonasávacie – umiestňujú sa nad hladinu podzemnej vody, ale maximálne zhruba 7 – 8 m nad úrovňou zníženej hladiny vody;
- podľa princípu činnosti:
 - hydrodynamické (podľa smeru prúdenia: radiálne, axiálne a diagonálne):
 - odstredivé – najčastejšie využívaný typ;
 - hydrostatické:
 - piestové pomalobežné – využívajú sa napr. v prípadoch, keď je potrebné zabrániť nežiaducemu premiešaniu čerpanej podzemnej vody (napr. pri existencii dvoch kvapalných fáz),
 - membránové,
 - pneumatické – využívajú sa pri čerpaní menšieho množstva a v špeciálnych prípadoch (napr. výbušné prostredie, špecifické kontaminanty atď.),
 - peristaltické.

Špecifické použitie majú kalové čerpadlá, ktoré umožňujú čerpanie podzemnej vody so zvýšeným obsahom pevných častíc. Pri výskyte viacerých voľných kvapalných fáz vo zvodnenej vrstve je možné využiť priame separátne čerpanie jednotlivých fáz. Na tento účel je dôležité zvoliť správne umiestnenie filtra sanačného vrtu. V prípade nemiešateľných látok ľahších ako voda sa volí umiestnenie filtra na úrovni hladiny podzemnej vody, na čerpanie nemiešateľných látok ťažších ako voda sa filter umiestňuje na báze (na nepriepustnom podloží) zvodneného kolektora. Pri čerpaní voľných

kvapalných fáz sa využívajú čerpadlá vhodné na tento účel – odolné proti pôsobeniu čerpaných látok, umožňujúce efektívne nakladanie s čerpanou kvapalinou a spĺňajúce bezpečnostné predpisy a požiadavky na čerpanie horľavých alebo inak nebezpečných látok (Spellman, 2003; Polenka, 2006).

Vyčerpaná znečistená podzemná voda (resp. zmes vody a prípadného kontaminantu vo voľnej kvapalnej fáze) zvyčajne na povrchu ďalej prechádza procesom čistenia, a to uplatnením iných sanačných procesov ex situ. Medzi následné základné sanačné metódy uplatňujúce sa pri čistení znečistenej podzemnej vody môžeme zaradiť najmä (Cohen et al., 1997; Polenka, 2006):

- gravitačné metódy (najmä separácia nerozpustných kontaminantov) – gravitačné odlúčenie, sedimentácia a odstredenie;
- fyzikálno-chemické metódy – adsorpcia, stripovanie, chemická oxidácia, neutralizácia, zrážanie, flokulácia, koagulácia, flotácia, membránová separácia, ionovýmena, filtrácia atď.;
- biologické metódy – bioreaktory a močiare.

Vhodnosť použitia jednotlivých sanačných metód závisí od lokálnych podmienok a charakteru kontaminantu. Podrobnejšie informácie o jednotlivých metódach a ich využití je možné nájsť v príslušných kapitolách tejto publikácie.

Pri sanačnom čerpaní sa špecificky využíva najmä gravitačné odlučovanie. Jeho princípom je gravitačná separácia voľnej (resp. emulgovanej) kvapalnej (ľahšej alebo ťažšej ako voda), plynnej alebo tuhej fázy z vodnej fázy. Pri prietokových gravitačných odlučovačoch je potrebné dosiahnuť ustálené laminárne prúdenie s dostatočne dlhým časom zdržania, aby mohla nastať gravitačná separácia. V prípade obsahu prchavých zložiek sa do technológie zaraďuje aj stripovací stupeň.

Výhody a limitácie

Využitie sanačného čerpania je **limitujú** najmä tieto faktory (CGER, 1994; Cohen et al., 1997; US EPA, 2005; Polenka, 2006):

- na realizáciu sanačného čerpania (aj spätného vsakovania) je potrebné získať povolenie príslušných orgánov štátnej vodnej správy,
- sanácia málo priepustných zvodnených štruktúr alebo štruktúr s komplikovanou heterogénnou stavbou je málo účinná,
- nevhodnou zmenou hydraulických gradientov a vplyvom zmien smeru prúdenia sa môže vyvolať sekundárna kontaminácia napr. zo susedných znečistených lokalít, nežiaduca zmena fyzikálno-chemických podmienok zvodnenca alebo pokles výdatnosti blízkych vodných zdrojov, prípadne hladiny podzemných vôd s negatívnym vplyvom na biotu,
- pri dlhodobom čerpaní sa môže prejaviť vplyv kolmatácie,
- obmedzená účinnosť čistenia (problematické dosiahnutie sanačného limitu) pri výskyte vyššieho množstva NAPL kontaminantu,
- po skončení sanačného čerpania môže nastať určitý opätovný vzostup koncentrácie kontaminantu vo vode, napr. vplyvom procesov sorpcie/desorpcie.

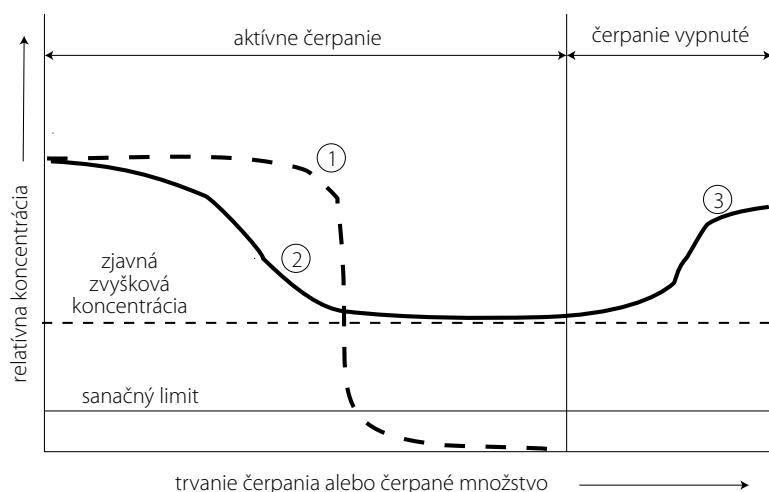
Výhodou sanačného čerpania je, že patrí medzi štandardné dlhodobé metódy. Keďže je nevyhnutným predpokladom exploatacie znečistenej podzemnej vody, ktorá sa následne čistí pomocou ďalších metód ex situ, tvorí základ metód čistenia podzemných vôd ex situ. Pri správnom návrhu a kombinácii s ďalšími sanačnými metódami poskytuje dobré výsledky z hľadiska obmedzenia šírenia kontaminácie, ako aj následnej sanácie kontaminovaného územia.

Trvanie čistenia a účinnosť

Vzhľadom na často pomalé prúdenie podzemnej vody a interakcie kontaminantu s tuhrou fázou môže sanačné čerpanie vyžadovať značne dlhý čas (rádovo ide o roky až celé desaťročia). Konkrétny čas sanácie však významne závisí od lokálnych podmienok, a to najmä od charakteru a rýchlosti prúdenia, povahy kontaminantu, charakteru horninového prostredia a geochemických podmienok. Sanačné čerpanie býva často kombinované s rôznymi ďalšími postupmi a metódami. Preto je pri sanačnom čerpaní nutné realizovať súbežné prieskumné a vyhodnocovacie práce s cieľom optimalizovať sanačné čerpanie (Cohen et al., 1997; US EPA, 2005; Polenka, 2006).

Cieľom sanačného čerpania je dosiahnutie sanačných cieľov, ktoré sú definované najmä sanačnými limitmi, t. j. limitnou koncentráciou kontaminantu, ktorú je potrebné dosiahnuť sanáciou. Na obr. 4.2.44 je čiarkovane zobrazená teoretická závislosť poklesu koncentrácie kontaminantu od postupu čerpania. V reálnych prípadoch však vplyvom rôznych fyzikálno-chemických faktorov sa tvar krivky mení (plná čiara na obrázku), keď je pokles koncentrácie v porovnaní s teoretickou krivkou v čase pozvoľnejší a po skončení čerpania často nastáva opätovný vzostup koncentrácie kontaminantu. Tento efekt môže byť spôsobený viacerými faktormi, spomedzi ktorých je možné spomenúť napr. pomalý prestup kontaminantu do vodnej fázy (napr. desorpciou, rozpúšťaním, inovýmenou atď.), variabilitu v rýchlosti prúdenia podzemnej vody, rozdielnu dĺžku prúdnic, pomalý proces difúzie z nízko permeabilných zón atď. (Keely, 1989; Palmer a Fish, 1992).

V rámci sanačného čerpania sa využívajú rôzne opatrenia na zvýšenie efektívnosti sanácie. Patrí medzi ne najmä vyvolanie zvýšenia hydraulického gradientu vsakovaním (injekciou) časti prečistenej vody do prostredia, použitie aditív (solventov, detergentov, kyselín,



Obr. 4.2.44. Zmena koncentrácie znečisťujúcej látky s postupom sanačného čerpania (Keely, 1989).

zásad) do vsakovanej vody na zvýšenie prestupu viazaného kontaminantu z pevnej fázy do vodnej, prerušované čerpanie (zlepšenie skôr ekonomickej ako sanačnej efektívnosti), aerácia, venting atď. (Palmer a Fish, 1992).

Využíva sa najmä vsakovanie prečistenej vody do horninového prostredia, ktoré sa vhodne kombinuje s inými metódami. Vsakovacie zariadenia môžu byť podzemné alebo povrchové. V rámci podzemných zariadení sa využíva vsakovanie nad hladinu alebo pod hladinu podzemnej vody. Na tento účel sa využívajú drény alebo vsakovacie vrty. Povrchovými zariadeniami na vsakovanie sú bazény, umelé nádrže, priekopy vyplnené štrkom alebo povrchový rozstreč. Jedným z problémov vsakovania je výskyt kolmatácie vsakovacích zariadení, najmä vrtov, keď sa môže výrazne znížiť efektívnosť vsakovania. V rámci prípravy na vsakovanie prečistených vôd do prostredia treba posúdiť vplyv vsakovanej vody na prostredie, najmä vplyv na podzemné vody, ako aj kvalitu vsakovanej vody. Pri návrhu vsakovania je potrebné nielen detailné hydrogeologické posúdenie vplyvu na prostredie, ale aj relevantné povolenia štátnej vodnej správy (Polenka, 2006).

Na nakladanie s vyčistenými podzemnými vodami sa najčastejšie využívajú aj ďalšie možnosti vypúšťania, a to najmä kombinácia vsakovania a vypúšťania do kanalizácie alebo vsakovania a vypúšťania do povrchového toku. Dôvodom je najmä nestabilita vsakovacej kapacity.

4.2.2.6. ZRÁŽANIE

Princíp

V rámci sanačných metód ex situ je zrážanie technologický proces, pri ktorom sa rozpustené kontaminanty odstraňujú z kontaminovanej vody tým, že sa z roztoku vylúčia prídavkom zrážacieho činidla a/alebo inou fyzikálno-chemickou zmenou (napr. zmena teploty, pH, Eh) za vzniku málo rozpustnej zrazeniny (vyzrážaných častíc). Vzniknuté nerozpustené častice sa následne odstraňujú, najčastejšie v procese sedimentácie, koagulácie, flokulácie, flotácie alebo filtrácie (Bhandari et al., 2007).

Použitelnosť

Proces zrážania je možné využiť na čistenie širokého spektra kontaminantov. Využíva sa najmä na sanáciu vôd kontaminovaných niektorými kovmi (napr. Al, Mn, Fe, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Se, Zn, Ni, Pb), rádionuklidmi, fosforečnanmi, síranmi, sulfidmi, fluoridmi, kyanidmi atď. (Anonym, 2002a; FRTR, 2008; Tchobanoglous et al., 2003; Ptáček et al., 1981; Ruml a Soukup, 1984). Zrážanie sa dá uplatniť aj pri odstraňovaní niektorých vysoko molekulárnych organických zlúčenín (Dubánek, 2006a). Zrážanie je možné všeobecne využiť na odstraňovanie všetkých kontaminantov, ktoré tvoria nerozpustené zlúčeniny vplyvom fyzikálno-chemických zmien v čistenom roztoku.

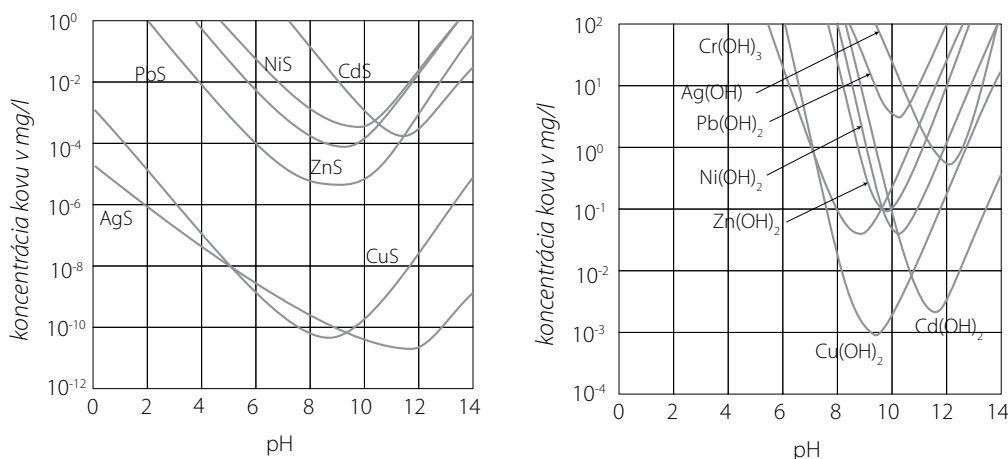
Zrážanie oxyhydroxidov Fe, Mn a Al a úprava (neutralizácia) vápnom (alebo vápencom) zohráva významnú úlohu aj pri úprave výtokov kyslých banských vôd. Tým sa znižuje zaťaženie okolitého prostredia (Wildeman a Updegraff, 1997).

Základná charakteristika

Základom chemického zrážania pri sanačných technológiách ex situ je zmena fyzikálno-chemických podmienok čisteného roztoku, pri ktorej vznikajú nerozpustné zlúčeniny kontaminantu. Zmena podmienok sa zabezpečuje najmä prídávaním zrážacieho činidla. Ako zrážacie činidlá sa používajú rozličné druhy hydroxidov, síranov, sulfidov a karbonátov (FRTR, 2008). Ako príklad je možné uviesť niektoré využívané činidlá (Tchobanoglous et al., 2003; Anonym, 2002a): oktadodekahydrát síranu hlinitého $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$, chlorid hlinitý $(AlCl_3)$, hydroxid sodný $(NaOH)$, hydroxid vápenatý $[Ca(OH)_2]$, chlorid železitý $(FeCl_3)$, síran železitý $[Fe_2(SO_4)_3]$.

Konkrétny výber zrážacieho činidla (resp. kombinácie činidiel), voľba optimálnych podmienok na zrážanie a celkový návrh technológie závisí od špecifických podmienok čistenej vody, najmä od jej chemického zloženia, koncentrácie a typu kontaminantu a množstva čistenej vody, ako aj od požadovanej limitnej koncentrácie kontaminantu na výstupe zo zariadenia. Pri návrhu je potrebné realizovať laboratórne skúšky zohľadňujúce lokálne špecifiká.

Kovy predstavujúce jednu z hlavných skupín kontaminantov odstraňovaných zrážaním sa zvyčajne vyzrážajú vo forme hydroxidov alebo sulfidov. Dosiadateľná efektívnosť úzko súvisí s podmienkami v čistenom roztoku a zvoleným postupom zrážania. Príklad závislosti dosiahnuteľnej zvyškovej koncentrácie vybraných kovov na výstupe pri využití zrážania na hydroxidy a sulfidy je uvedený na obr. 4.2.45. Vzhľadom na rozmanitosť vedľajších vplyvov v reálnych podmienkach je uvedená závislosť len ilustratívna (Tchobanoglous et al., 2003). Vo všeobecnosti možno proces zrážania/rozpúšťania opísať rovnicou:



Obr. 4.2.45. Zvyšková koncentrácia niektorých kovov na výstupe z čistenia vôd zrážaním – tvorba sulfidov a hydroxidov kovov (Tchobanoglous et al., 2003).

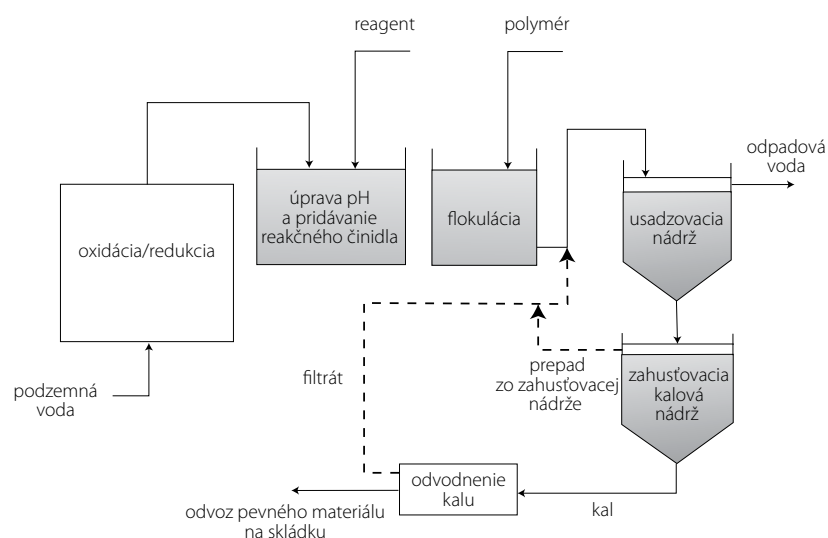
Pre uvedenú rozpúšťaciú/zrážaciú rovnováhu je možné určiť súčin rozpustnosti K_s , z ktorého je možné vypočítať teoretickú rozpustnosť a koncentračné množstvo zložiek rovnováhy. Vzťah medzi súčinom rozpustnosti a koncentračným množstvom zložiek rovnováhy je daný vzťahom (Pitter, 1999):

$$K_s = a^m (M^{n+}) a^n (A^{m-}) = c^m (M^{n+}) c^n (A^{m-}) \gamma^m (M^{n+}) \gamma^n (A^{m-}) = \gamma^m (M^{n+}) \gamma^n (A^{m-}) (K_s)_c$$

kde: γ sú aktivné koeficienty a $(K_s)_c$ je koncentračná hodnota súčinu rozpustnosti.

Pri riešení zrážacej rovnováhy a používaní hodnôt súčinu rozpustnosti v reálnych systémoch je však potrebné zobrať do úvahy ďalšie fyzikálno-chemické faktory, ako je pH, teplota, iónová sila, vznik komplexov, kinetika reakcie a ďalšie faktory vplývajúce na rozpustnosť/zrážanie kontaminantu.

Príklad uplatnenia technológie chemického zrážania ex situ a jeho zaradenie je uvedené na obr. 4.2.46. Zobrazená technologická schéma vyjadruje príklad odstraňovania toxických kovov zo znečistenej vody. V prvom stupni technologického postupu je zaradený oxidačno-redukčný reaktor (zmena oxidačného stavu cieľových kovov), nasleduje reaktor, v ktorom prebieha proces chemického zrážania (prídavkom vhodných zrážacích činidiel, prípadne iných pomocných chemikálií), v ďalších stupňoch sa oddeľujú vzniknuté vyzrážané častice (pomocou flokulácie, sedimentácie, filtrácie, čírenia sanovanej vody, ako aj úpravy vzniknutých kalov) (FRTR, 2008). Výstupom z technológie je vyčistená voda zbavená cieľových kontaminantov a kal, ktorý sa po príslušných úpravách (odvodnenie, stabilizácia atď.) ukladá v súlade s jeho vlastnosťami (môže sa napr. zaradiť ako nebezpečný odpad).



Obr. 4.2.46. Všeobecná schéma uplatnenia zrážania (flokulácie a koagulácie) v rámci odstraňovania toxických kovov (FRTR, 2008).

Výhody a limitácie

Vybrané **limitácie a nevýhody** zrážania je možné zhrnúť takto (Tchobanoglous et al., 2003; FRTR, 2008; Anonym, 2002a):

- nevýhodou chemického zrážania je zvyčajné zvýšenie obsahu celkových rozpustených látok v čistenej vode;
- účinnosť chemického zrážania je limitovaná súčinom rozpustnosti vyzrážanej zložky; ak zvyšková koncentrácia nespĺňa požadované limity ani po úprave technológie zrážania, je potrebné zaradiť ďalšie stupne úpravy vody (napr. adsorpciu, ionovýmenu atď.);
- pri zrážaní môže vzniknúť pomerne značné množstvo zvodneného kalu, s ktorým je nutné nakladať podľa jeho vlastností (môže mať povahu nebezpečného odpadu), a je nutné odvodňovať ho a stabilizovať;
- technologickú komplikáciu spôsobuje uplatnenie chemického zrážania pri odstraňovaní viacerých kontaminantov s rozdielnymi vlastnosťami; vyžaduje to uplatnenie rôznych postupov a podmienok zrážania;
- množstvo pridávaných chemikálií je potrebné starostlivo kontrolovať v záujme zabránenia ich nežiaducej prítomnosti vo vode na výtoky;
- môže nastať problém odstránenia toxických kovov prítomných v čistenom roztoku vo forme stabilných komplexov;
- zvolené zrážacie činidlo významne ovplyvňuje efektívnosť odstraňovania kontaminantu, ale aj celkovú účinnosť technológie – napríklad množstvo kalu, potenciálna tvorba plynov, množstvo potrebnej chemikálie, úprava vody pred procesom zrážania a po ňom, úprava kalu, bezpečnostné problémy s nakladaním s potenciálne nebezpečnými chemikáliami atď.

Výhodou chemického zrážania je dlhodobé využívanie tejto metódy pri čistení vôd, relatívna rýchlosť procesu pri odstraňovaní kontaminácie z čerpanej vody, možnosť prispôbena procesu špecifikám čistenej vody (fyzikálno-chemickým vlastnostiam), schopnosť odstraňovať aj vysokú koncentráciu kontaminantu, ako aj možnosť usmerňovania procesov pomocou automatických monitorovacích a regulačných postupov (napr. automatické senzory a dávkovače chemikálií).

Trvanie čistenia a účinnosť

Proces chemického zrážania patrí medzi relatívne rýchle sanačné postupy. Celkový postup sanácie je skôr limitovaný rýchlosťou uvoľňovania kontaminantu z horninového prostredia prostredníctvom sanačného čerpania. Účinnosť výrazne závisí od typu kontaminantu a zvolenej technológie zrážania. V prípade prísnych sanačných limitov a nedostatočnej efektívnosti zrážania je niekedy nutné zaradiť ďalší technologický stupeň na dočistenie (adsorpcia, ionovýmena atď.).

Nákladovosť technológie závisí od lokálnych špecifických podmienok a typu kontaminácie, z ktorého vyplýva aj návrh technológie zrážania. Špecifickým problémom je ekonomická náročnosť nakladania so vzniknutým kalom, ak je definovaný ako nebezpečný odpad.

Pri ekonomickej analýze je potrebné zväžiť aj prevádzkové náklady procesu oddeľovania vzniknutej zrazeniny a finančnú náročnosť používaných chemikálií.

4.2.2.7. KOAGULÁCIA A FLOKULÁCIA

Princíp

Koagulácia je proces, prostredníctvom ktorého sa destabilizuje daná suspenzia alebo roztok. Úlohou koagulácie je prekonať faktory stabilizujúce daný systém koloidnej suspenzie. Flokulácia je proces, prostredníctvom ktorého sa destabilizované častice alebo častice sfomujú ako produkt destabilizácie stimulovaný na spájanie a tým na tvorbu väčších zhlukov (agregátov) (Bratby, 2006). V procese čistenia podzemných vôd sa procesmi koagulácie a flokulácie vytvárajú väčšie častice (agregáty) obsahujúce nežiaduce látky, ktoré je možné z čistenej podzemnej vody potom ľahšie odstrániť.

Použitelnosť

Procesy koagulácie, resp. flokulácie je možné využiť na zníženie obsahu koloidných minerálnych suspenzií, na zlepšenie agregácie koloidných suspenzií, ktoré vznikajú napr. pri zrážaní nerozpustných zlúčenín kovov – hydroxidov (napr. As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb), na odstraňovanie makromolekulárnych organických zlúčenín (molekulárnych koloidov), zastúpených napr. bielkovinami či polysacharidmi, na čistenie koncentrovaných výluhov získaných pri sanácii horninového prostredia atď. Koaguláciu je možné využiť aj na čistenie skládkového alebo silážneho presakovania s vysokým obsahom organických látok (Nyer, 2000).

Základná charakteristika

Procesmi koagulácie a flokulácie sa destabilizujú suspenzie s obsahom koloidných látok. Koloidné častice sa vyznačujú veľkosťou zhruba od 10^{-6} do 10^{-9} m (IUPAC, 1971). Tvoria ich látky rôzneho charakteru, napr. minerálne čistočky, malé agregáty zrazenín, organické makromolekuly, biopolyméry, mikrobiologický materiál (baktérie, vírusy, planktón) atď. (Bratby, 2006). V súvislosti s koloidnými sústavami termín stabilita označuje schopnosť individuálnych častíc zotrvať ako separátne častice, alebo inými slovami, zachovať dispergovaný stav systému. Zachovanie stability koloidnej suspenzie umožňuje existencia povrchových síl na rozhraní koloidov [pevná fáza]/voda (kvapalná fáza)]. Vo všeobecnosti tieto sily vyplývajú z existencie povrchového náboja a hydratácie povrchovej vrstvy koloidov (Bratby, 2006). Destabilizácia sa dosahuje rôznymi procesmi, ako sú napr. redukcia povrchového náboja, resp. zóny jeho vplyvu alebo hydratačného obalu častice. Konkrétny proces závisí od vlastností častíc, chemického zloženia podzemnej vody a pridávaného koagulantu.

V rámci koloidov je možné všeobecne vyčleniť dva základné typy, a to koloidy s hydrofóbnym a hydrofilným povrchom. Hydrofilné častice vykazujú afinitu k vode – sem sa zaraďujú napr. niektoré makromolekulárne organické zlúčeniny. Hydrofóbne častice nevykazujú afinitu k vode, sú dispergované vo vode a stabilita je podmienená existenciou náboja na povrchu, ktorý tvorí tzv. elektrickú dvojvrstvu. Sem patria napr. hydroxidy kovov alebo dispergované koloidné častice ílových minerálov. V reálnych systémoch sú často v čistenej vode prítomné oba základné typy koloidov a je nutné prispôbiť tomu návrh technológie.

Na dosiahnutie efektu koagulácie a flokulácie je potrebné zmeniť fyzikálno-chemické podmienky v čistenej vode, a to najmä pridávaním koagulantov a flokulantov. Primárny koagulant predstavuje chemikáliu alebo látku, ktorá sa pridáva do danej suspenzie alebo roztoku s cieľom vyvolať efekt destabilizácie koloidného systému. Flokulanty sú chemikálie alebo látky, ktoré sa pridávajú do destabilizovanej suspenzie alebo roztoku s cieľom zrýchliť flokuláciu (vločkovanie, resp. agregáciu), resp. podporiť tvorbu vločiek (Bratby, 2006).

Medzi základné druhy koagulantov a flokulantov možno zaradiť anorganické aj organické látky. Anorganické kovové koagulanty zastupujú najmä chemické látky obsahujúce železo a hliník. Ako príklad koagulantov s obsahom hliníka je možné uviesť hydrát síranu hlinitého $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$, hydrát chloridu hlinitého $(AlCl_3 \cdot 6H_2O)$ a hlinitan sodný $(NaAlO_2)$. Z koagulantov na báze železa treba spomenúť najmä hydrát síranu železitého $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O]$, hydrát síranu železnatého $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ a chlorid železitý $(FeCl_3)$. Na základe požiadaviek a výskumu koagulantov sa vyvinuli tzv. predpolymerizované koagulanty. Ich výhodou je jednoduchšie využitie a lepšia efektívnosť (sú efektívne v širšom rozsahu pH a teploty, ako aj iných podmienok). Spomedzi nich je možné uviesť napr. polyalumínium chlorid. Predpolymerizované hlinité a železité koagulanty sa môžu s úspechom použiť najmä pri čistení kontaminovaných podzemných vôd s nižšou teplotou, kde hydrolytické reakcie v upravovanej studenej vode prebiehajú pomalšie, či pri odstraňovaní niektorých stopových prvkov, napr. As (Fan et al., 2003).

Príklad možnej reakcie po pridaní koagulantu síranu hlinitého do čistenej vody a tvorba príslušného hydroxidu hlinitého je v nasledujúcej rovnici:



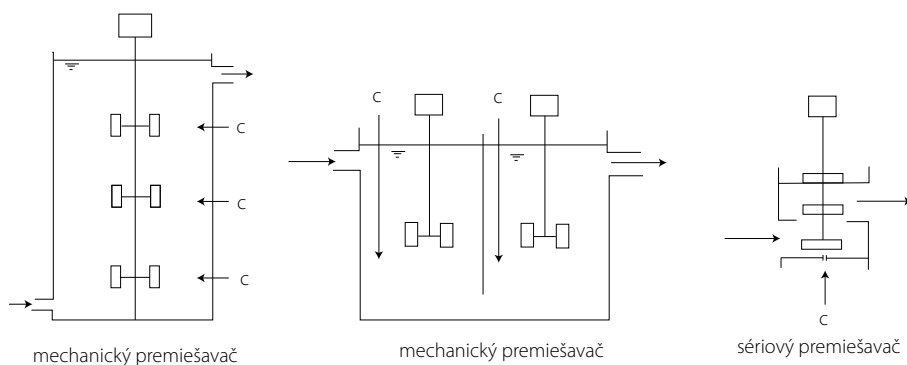
Na podporu tvorby vločiek sa do procesu koagulácie – flokulácie – pridávajú flokulanty (niekedy sa označujú aj ako pomocné koagulanty), medzi ktoré patria (Strnadová a Janda, 1995; Demers et al., 2009; Bratby, 2006):

- minerálne flokulanty – aktivované kremičitanové sóly, zeolity, niektoré ílové koloidné substancie (napr. bentonit), hydroxidy kovov s polymérovou štruktúrou;
- syntetické polymerické flokulanty – neionogénne, kationaktívne alebo aniónaktívne polyméry na báze polyakrylamidu; polyakrylamid je neionogénny, ale pridaním disociovateľných skupín vzniká aniónaktívna alebo kationaktívna štruktúra;
- prírodné organické polymérne flokulanty rozpustné vo vode – sú to najmä látky na báze polysacharidov (napr. škrobu); nevýhodou ich použitia je, že ich zvyšková koncentrácia zvyšuje obsah organického uhlíka na odtoku zo sanačného systému;
- ďalšie látky na urýchlenie sedimentácie (napr. zatažovadlá), ako sú jemný perlit, práškové aktívne uhlie, ktoré sa dá úspešne použiť tam, kde je proces koagulácie spojený so sorpciou, napr. pri odstraňovaní polychlórovaných bifenyllov, pesticídov, PAU atď.

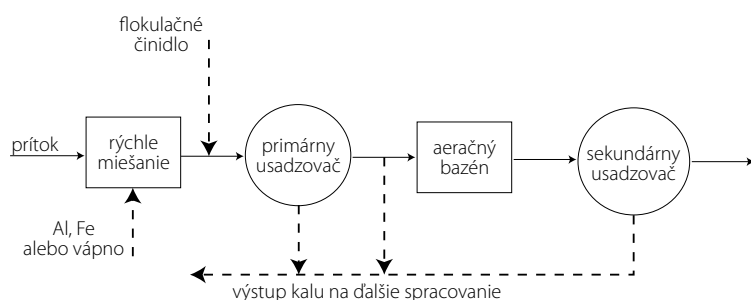
Výber typu koagulantu a flokulanta, správne dávkovanie a úpravu iných podmienok (pH, teplota, miešanie atď.) sa odporúča overiť v laboratórnych podmienkach pre konkrétne špecifické podmienky čistenej vody, odstraňovaného kontaminantu a celého systému. V procese úpravy vody koaguláciou a flokuláciou sa rozlišujú dve fázy – perikinetická a ortokinetická fáza:

- V prvej, perikinetickej fáze sa rýchlym dávkovaním a primiešaním primárneho koagulantu do celého objemu čistenej vody docieli destabilizácia koloidného systému a podnieti sa tvorba jemných agregátov. Táto fáza je pomerne rýchla a v závislosti od podmienok trvá rádovo minúty. Táto fáza má rozhodujúci význam pri tvorbe jemných vločiek a je nutné zabezpečiť dostatočnú rýchlosť miešania (Drihan a Whiting, 2001). Používajú sa rozličné typy miešadiel, založené na mechanickom (obr. 4.2.47), hydraulickom alebo inom princípe.
- V druhej, ortokinetickej fáze sa za pomalého miešania pridávajú flokulanty, ktoré spôsobia spájanie vzniknutých jemných agregátov do väčších zhlukov/vločiek. Rýchlosť miešania v druhej fáze musí byť dostatočná, aby dochádzalo k zrážkam/spájaniu jemných agregátov, ale nie príliš vysoká, aby sa už utvorené agregáty nerozbiehali. Táto fáza je dlhšia a v závislosti od podmienok môže trvať aj desiatky minút.

Nevyhnutným koncovým členom pri metóde koagulácie a flokulácie je následné oddelenie vzniknutých agregátov/vločiek (obr. 4.2.48). Na separáciu vločiek sa najčastejšie využíva proces gravitačnej sedimentácie (zahŕňa usadzovanie a zahusťovanie), ale môže sa uplatniť aj odstredovanie, filtrácie alebo flotácia.



Obr. 4.2.47. Schéma rôznych typov premiešavačov (Bratby, 2006).



Obr. 4.2.48. Schéma pridávania koagulantov a flokulantov do systému a následná sedimentácia (Vesilind, 2003).

Výhody a limitácie

Výhodou využitia metódy koagulácie pri čistení kontaminovaných vôd (s obsahom suspendovaných látok) je zvýšenie efektívnosti odstránenia látok v suspenziách (usadzovanie), zvládnutie vyššieho prietoku a konzistentná stabilná prevádzka (Vesilind, 2003). Uplatnenie metódy limitujú tieto faktory (Bratby, 2006):

- aplikovateľnosť koagulácie určuje agregátna stabilita odstraňovaného kontaminantu vo vodnom prostredí a faktory, ktoré podmieňujú koloidný charakter výskytu;
- celková efektivita a účinnosť procesu koagulácie a flokulácie závisí od kvality vznikajúcich agregátov (vločiek), ako aj od účinnosti následnej separácie (napr. čírením, sedimentáciou, filtráciou atď.);
- pri koagulácii sa produkuje relatívne vysoké množstvo zvodnených kalov, ktoré je zvyčajne potrebné upraviť (odvodniť, zahustiť, stabilizovať atď.) a zneškodniť, napr. skládkovaním; vzhľadom na niektoré vlastnosti kalu (napr. toxicita) to môže byť nákladné;
- príliš nízka teplota čistenej vody spomaľuje proces koagulácie a flokulácie a následne tvorbu agregátov; to nepriaznivo ovplyvňuje aj proces separácie a celkovú účinnosť metódy.

Trvanie čistenia a účinnosť

Samotný proces koagulácie a flokulácie je relatívne rýchly, trvá rádovo minúty (koagulácia), prípadne niekoľko minút až desiatky minút (flokulácia). Účinnosť koagulácie a flokulácie pri odstraňovaní látok z koloidných suspenzií je relatívne vysoká. Závisí od optimálneho nastavenia parametrov metódy – výberu koagulantov a flokulantov, spôsobu a rýchlosti miešania v reaktoroch, vlastností čistenej vody (pH, iónová sila, typ kontaminantu, teplota atď.), a v neposlednom rade od účinnosti následnej separácie vzniknutých vločiek (Bratby, 2006).

Obstarávacie a investičné náklady závisia od potrebnej kapacity zariadenia. Pri technologicky zložitejších postupoch sa cena pohybuje v miliónoch korún už pri kapacite niekoľko litrov za sekundu (Dubánek, 2006a). Prevádzkové náklady pokrývajú spotrebu energie (čerpanie vody, miešanie vody v reaktoroch atď.), spotrebu potrebných chemikálií (koagulanty, flokulanty a iné chemikálie na úpravu vlastností vody), údržbu technologickej linky, ale najmä náklady potrebné na manipuláciu so vzniknutým kalom (úprava kalu, a najmä náklady na jeho zneškodnenie, ktoré môžu byť vysoké najmä vtedy, ak vzniká kal s obsahom nebezpečných látok).

4.2.2.2.8. FLOTÁCIA

Princíp

Flotácia je fyzikálny dej, pri ktorom sa pevné častice suspendované vo vode jemnými bublinkami vzduchu vynášajú na hladinu. Na nej sa vytvára kompaktná vrstva, ktorá sa odstraňuje napr. stieraním, nasávaním a pod. (Matis, 1995; Hubáčková a Erben 1989; Edzwald, 1995). Metóda je založená na separácii materiálov s rozdielnymi povrchovými vlastnosťami – na ich hydrofóbnosti a hydrofilnosti, t. j. na ich rozdielnej zmáčanlivosti kvapalinou. Na hydrofóbne častice priľnú bubliny, pričom vznikajú agregáty častica – bublina. Podľa základného teoretického predpokladu flotuje taká častica, ktorej hustota je nižšia ako hustota flotačného roztoku (Basařová, 2003).

Použitelnosť

Flotácia sa používa na:

- oddeľovanie pevných a tuhých fáz,
- vodnú recirkuláciu (zahusťovanie),
- ošetrovanie kyslých banských vôd (AMD),
- odstraňovanie látok vytvorených pri neutralizácii.

Využíva sa aj pri umývaní ťažobných a veľkých dopravných prostriedkov, na odstraňovanie tukov a olejov z vody a v rôznych odvetviach potravinárstva, biotechnológii, petrochémii a chémii, v textilnom, kožiarskom a sklárskom priemysle a pod. (Rodriquez a Rubio, 2006). Úspešne sa využíva na odstraňovanie olejov a ropných látok z rôznych typov vôd, odstraňovanie voľných a emulgovaných tukov, jemných suspendovaných nerozpustených častíc z vody, koagulovateľných znečisťujúcich zložiek, resp. na zahusťovanie kalov (Matis, 1995; Rubio et al., 2002; Dolejš, 2006).

Základná charakteristika

Proces flotácie spočíva v znížení špecifickej hmotnosti suspendovaných častíc tým, že sa na ne nabalia mikrobublinky plynu. Výsledná špecifická hmotnosť takto vytvorených aglomerátov je podstatne nižšia ako hmotnosť kvapalnej fázy, z ktorej sa suspendované látky odstraňujú. Aglomeráty môžu vystupovať na hladinu, kde vytvárajú zahustenú plávajúcu vrstvu.

Kinetika flotácie je obdobná ako kinetika flokulácie. Všetky procesy sa riadia Henryho zákonom vyjadrujúcim závislosť rozpusteného množstva vzduchu/plynu od tlaku a teploty. Mikrobublinky nevyhnutné na flotačný efekt sa pri tlakovej vzdušnej flotácii vytvárajú tak, že sa kvapalina v uzavretej nádobe za zvýšeného tlaku nasýti vzduchom. Po nasýtení sa tlak na dekompresnej dýze uvoľní, zníži sa tlak a vzduch sa z presýteného roztoku uvoľňuje vo forme mikrobubliniek, ktoré sa vizuálne prejavujú mliečnym zákalom. Veľkosť bubliniek závisí od tlaku nasýtenia a dekompresného prietoku. Čím je hodnota tlaku nasýtenia vyššia, tým sa tvoria menšie bublinky. Optimálne rozmedzie tlaku na tvorbu mikrobubliniek je 0,4 – 0,6 Mpa. Takto vzniknuté bublinky majú nižšiu rýchlosť vzostupu, čo vplýva na priaznivejší priebeh fyzikálnych a chemických reakcií (de Rijk et al., 1994).

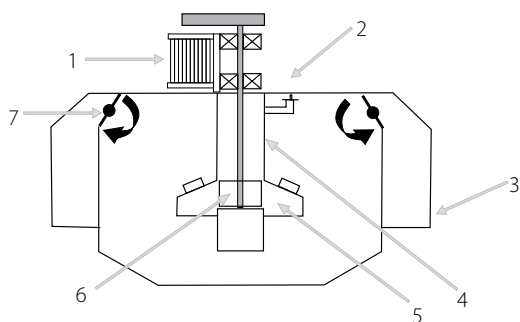
Na rozdiel od sedimentácie, pri flotácii sa častice (napr. vytvorené pri koagulácii) spájajú s mikrobublinkami a tieto agregáty majú výrazne nižšiu špecifickú hmotnosť ako voda. Preto stúpajú k hladine kvapaliny, t. j. proti pôsobeniu gravitácie. Mikrobublinky sa vytvárajú špeciálnymi dýzami blízko dna flotačnej nádrže v tzv. kontaktnej (reakčnej) zóne. V nej dochádza k spájaniu častíc (vločiek) s mikrobublinkami, ktoré sú tam vo veľkom prebytku v porovnaní s počtom častíc, ktoré prichádzajú vo vode do kontaktnej zóny z agregáčnych reaktorov (flokulácia). Na hladine separačnej zóny sa tvorí vrstva flotovaného kalu, ktorá sa mechanicky alebo hydraulicky odstraňuje. Upravená voda sa odoberá systémom zberného potrubia nad dnom separačnej časti flotačnej nádrže.

Proces flotácie môžeme rozdeliť podľa vzniku uvoľnených mikrobubliniek na (Edzwad, 1995; Rubio et al., 2002):

- bublinkovú flotáciu s dispergáciou vzduchu (*induced gas flotation, IGF*),
- bublinkovú flotáciu s uvoľňovaním plynu z roztoku (*dissolved gas flotation, DGF*),
- elektroflotáciu.

Bublinková flotácia s dispergáciou vzduchu (IGF)

Proces tvorby komplexu častice – bublinka prebieha na hranici troch fáz (častica – vzduch – voda). Pevnosť vytvoreného komplexu závisí od rozmerov častice a bublinky, fyzikálno-chemických vlastností častice a kvapaliny (hydrofóbnosti povrchu častice a jej pevnosti, povrchového napätia atď.) a hydrodynamických podmienok (Matis, 1995). Tvorba jemných bubliniek môže byť vyvolaná mechanicky alebo iným spôsobom. V prípade častice dobre zmáčateľnej vodou je pevnosť príľnutia minimálna, na rozdiel od hydrofóbných častíc, pri ktorých je maximálna. Najlepšie podmienky príľnutia sú vytvorené pri pomerne nízkej rýchlosti premiešavania častíc a bubliniek a pri zvýšení teploty. Dôležitým ukazovateľom je stálosť penovej vrstvy. Nedostatočná pevnosť peny neumožňuje odstraňovanie kalu z hladiny. Na druhej strane, jej prílišná pevnosť sťažuje jej ďalšie spracovanie. Schéma IGF je uvedená na obr. 4.2.49.



Obr. 4.2.49. Flotačné zariadenie s mechanickou dispergáciou vzduchu.

Vysvetlivky: 1 – motor; 2 – kontrolný ventil vzduchu; 3 – zberač flotovaného materiálu; 4 – ponorná rúra; 5 – distribučný kryt; 6 – obežné koleso; 7 – otočné zberné lopatky.

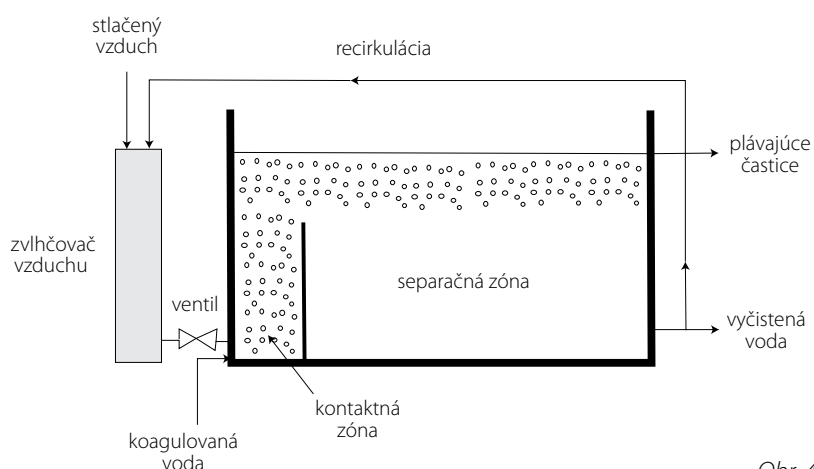
Bublincová flotácia s uvoľňovaním plynu z roztoku (DAF)

Systém DAF je dôležitou prevádzkovou jednotkou v čistiarni odpadových vôd, ktorá slúži najmä na separáciu olejov a ostatných tuhých materiálov z kvapalnej fázy. Zahŕňa mechanický aj chemický režim na dosiahnutie dobrej separácie. Umožňuje to zavedenie jemných bubliniek stlačeného plynu. Schéma DAF je uvedená na obr. 4.2.50. Postup čistenia flotáciou bublinkami vyvíjajúcimi sa z presýteného roztoku má tieto štádiá (Matis, 1995):

- nasycovanie odpadovej vody plynom (vzduchom),
- tvorba bublín z presýteného roztoku účinkom vákuua alebo tlaku na hladinu čistenej vody,
- vznik agregátu častice nečistoty a bubliny,
- vzostupný pohyb vytvorených agregátov, samotná flotácia častíc nečistoty a tvorba penového produktu na hladine.

Vznik bublín pri metóde DAF sa docieli dvomi rôznymi procesmi, ktorými sú (Kmeť, 1992):

- Vákuovou flotácia. – Odpadová voda sa najskôr nasýti plynom pri atmosférickom tlaku a potom sa nad ňou vytvorí vákuum, pričom sa vylúčia bublinky. Vákuovou flotáciou sa len ojedinele čistia odpadové vody, pretože pri podmienkach atmosférického tlaku vzniká nízky stupeň nasýtenia vody vzduchom, a tiež preto, lebo sa vyvíja malý počet vzduchových bublín.
- Tlaková flotácia. – Odpadová voda sa nasýti plynom (vzduchom) účinkom pretlaku a potom sa tlak rýchlo vyrovná na atmosférický. Vytvárané bubliny flotujú častice nečistôt na hladinu čistenej vody. Množstvo bubliniek vytvorených z presýteného roztoku významne vplyva na efektívnosť flotácie.

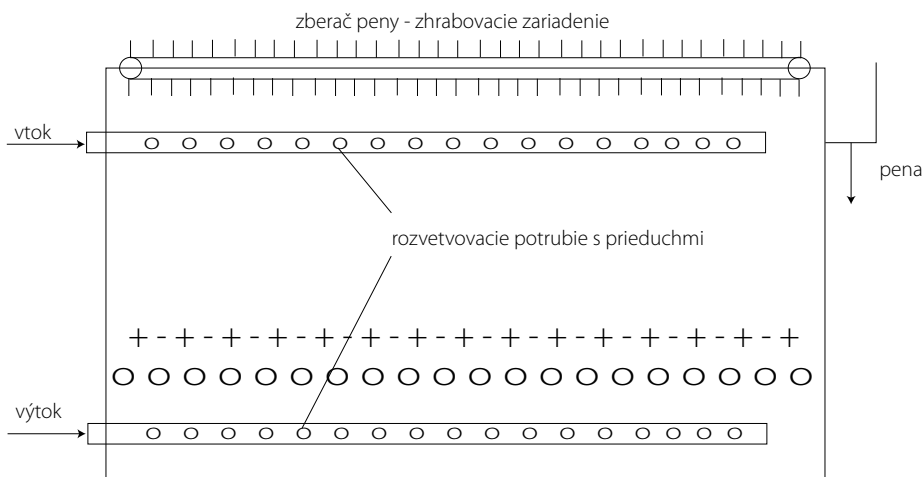


Obr. 4.2.50. Schéma flotácie rozpusteným vzduchom (Gregory, 2006).

Elektroflotácia

Vo flotačnej nádrži sú umiestnené elektródy a k nim je pripojený zdroj jednosmerného napätia 4 – 6 V. Elektrolyzou sa v celej nádrži vytvárajú priamo z vody veľmi jemné bublinky vodíka a kyslíka. Voda privádzaná na elektroflotáciu sa prítokovým žlabom a prepádovou hranou rozdeľuje rovnomerne po celej dĺžke elektroflotačnej nádrže. Cez normú stenu priteká odpadová voda do flotačného priestoru. Tam sa odpadová voda intenzívne premiešava pôsobením plynových bublín produkovaných na elektródach. Tieto plynové bubliny sa zachytávajú na znečisťujúcich látkach, resp. vločkách hydroxidov v odpadovej vode. Vločky nadlahčené vzduchom sú potom obdobne ako pri tlakovej flotácii vynášané na hladinu a zhrabovacím zariadením sa premiestňujú do kalového priestoru. Zjednodušená schéma elektroflotácie je uvedená na obr. 4.2.51.

Elektroflotáciou nevznikajú žiadne vtokové alebo expanzné turbulencie, ako je to napr. pri tlakovovzdušnej flotácii. Pri tlakovovzdušnej flotácii je okrem stredných vzduchových bubliniek prítomný aj veľký podiel malých a veľkých bublín zodpovedajúcich približne Gaussovmu rozdeleniu pravdepodobnosti. To vedie k rôznej rýchlosti stúpania, čím sa separácia nerozpustených látok zhoršuje (Russell, 2006).



Obr. 4.2.51. Jednoduchá schéma elektroflotácie (Comninellis a Chen, 2009).

Výhody a limitácie

Hlavné **výhody** flotácie (Matis, 1995; Comninellis a Chen, 2009):

- vysoká účinnosť a efektívnosť separačného procesu,
- optimálne koncentračné hodnoty separovaných zložiek (možnosť čiastočnej regulácie),
- nízke koncentračné hodnoty rozhodujúceho zvyškového znečistenia v odtoku (tuky, nerozpustené látky),
- výrazná súbežná redukcia organického znečistenia v odtoku (biologická spotreba kyslíka BSK, chemická spotreba kyslíka ChSK),
- primerané investičné náklady vo vzťahu k efektívnosti separačnej technológie,
- výhodné prevádzkové náklady v porovnaní s inými technológiami a konkurenčnými flotačnými zariadeniami (nízky elektrický príkon, princíp tzv. nulovej rýchlosti prúdenia na hladine a minimalizácia dávok chemikálií),
- krátky čas na dosiahnutie požadovaného separačného efektu (nábehu technológie),
- veľmi dobrá regulovateľnosť procesu a možnosť voľby automatického alebo ručného režimu,
- minimálna zastavaná plocha flotačného zariadenia,
- prevádzka technológie bez nadmerného hluku a vibrácií,
- minimálne riziko kontaminácie, minimálna produkcia aerosólov, zápachu a pod.,
- plnenie prísnych hygienických aspektov v potravinárstve a farmácii,
- separovanie zložiek v súlade s platnou legislatívou, napr. odstraňovanie aj špecifických foriem znečistenia, ako sú ropné látky, farby, vlákna a pod.

Obmedzenie použitia flotácie spôsobujú predovšetkým tieto faktory (Dubánek, 2006a):

- zmáčanlivosť odstraňovanej disperzie a rozdiel hustoty oddeľovaných fáz (pri dokonale hydrofilných časticách bubliny nepriľnú a flotácia je neúčinná, preto podmienkou úspešného nasadenia flotácie sú technologické testy),
- redukovanie množstva zvodnených kalov, ktoré je obvykle nevyhnutné mechanicky odvodniť, zložito a nákladne zneškodniť,
- znižovanie účinnosti a rýchlosti flotácie pri nízkom obsahu dispergovaných znečisťujúcich látok, prítomnosť povrchovo aktívnych látok alebo koagulantov v kontaminovanej zmesi (v prípade relatívne málo zasiahnutých vôd je nevyhnutné dodávať koagulanty a detergenty).

Trvanie čistenia a účinnosť

Flotáciou možno spoľahlivo spracovať veľký objem odpadového materiálu. Nepretržite pracujúce flotačné systémy poskytujú efektívne riešenie spracovania odpadového materiálu, ktorý obsahuje voľne plávajúce alebo emulgované oleje, rozpustené ťažké kovy, mydlá, tenzidy a mnohé ďalšie druhy odpadu.

Z technologickej schémy vyplýva, že flotačné zariadenie je oproti gravitačným separačným technológiám zložitejšie zariadenie, ktoré vyžaduje značné kapitálové a prevádzkové náklady (energia na výrobu bublín, prevádzkové chemikálie – koagulanty, detergenty na zmenu povrchového napätia) a sú náročné na obsluhu. Náklady na zaobstaranie v prípade flotátorov s výkonom niekoľko litrov za sekundu sa pohybujú v desiatkach až státisícoch eur. Prevádzkové náklady závisia najmä od nákladov na odvodnenie kalu a peny a ich zneškodnenie (Dubánek, 2006a).

4.2.2.2.9. IONOVÝMENA/VÝMENA IÓNOV

Princíp

Ionovýmena je reverzibilný chemický proces, pri ktorom sa nežiaduce nabité častice z kontaminovanej vody vymieňajú za relevantné nabité častice z aktivovaného ionomenu (ionexu). Ionomeniče sú nerozpustné pevné látky s vysokým merným povrchom obsahujúce ionizovateľné funkčné skupiny. Pri sanácii kontaminovanej podzemnej vody sa môžu využiť ionomeniče odstraňujúce anióny (anexy) alebo katióny (katexy). Ionomeniče majú limitovanú kapacitu a po jej vyčerpaní je nutné daný ionomenič regenerovať. Vďaka variabilite úprav ionexov je možné dosiahnuť vysokú mieru selektivity pri odstraňovaní špecifických cieľových iónov (kontaminantov) z roztoku (US EPA, 1981).

Použitelnosť

Pri čistení kontaminovaných podzemných vôd je možné ionovýmenu využiť pri odstraňovaní kontaminantov, ktoré sa vyskytujú v roztoku vo forme iónov, resp. nabitých komplexov, prípadne niektorých organických látok. Z podzemnej vody je možné na katexoch (katiónaktívne ionomeniče) odstraňovať napr. Al^{3+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , K^+ , Mn^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{4+} , Zn^{2+} . Na anexoch (aniónaktívne ionomeniče) je možné odstraňovať anióny, napr. Cl^- , CN^- , F^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (US EPA, 1981; Sengupta, 1995). Ionexy je možné využiť aj na zachytávanie niektorých rádioaktívnych iónov, napr. Cs^+ , Ra^{2+} , UO_2^{2+} a $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (Cothorn a Rebers, 1990; Sengupta, 1995).

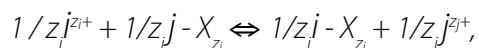
Základná charakteristika

V zmysle teoretických prác (napr. Sposito, 1984; Horseman et al., 1996) proces ionovýmeny pozostáva najmä z výmeny iónov z roztoku (čistenej podzemnej vody) za ľahko vymeniteľné ióny adsorbované v difúznej a vonkajšej vrstve pevných častíc (materiál ionomeniča) a pripútané najmä elektrostatickými silami. Podľa literárnych zdrojov (Walton, 1949) rovnováhu tohto procesu vyjadruje nasledujúci vzťah:

$$\frac{\Gamma_i^{z_i}}{\Gamma_j^{z_j}} = K \left(\frac{[I_{aq}]^{z_i}}{[J_{aq}]^{z_j}} \right)$$

kde: K – rovnovážna konštanta, n – empirická exponenciálna konštanta, $[I_{aq}]$ a $[J_{aq}]$ – koncentrácia iónov I a J v roztoku, Γ_i a Γ_j – adsorbované množstvo na povrchu adsorbenta, z_i a z_j – mocenstvo.

Vo všeobecnosti sa pre dva ióny dá napísať nasledujúca ionovýmienná reakcia (Appelo, 1996):



kde: i a j – uvažované ióny, z_i , z_j je mocenstvo iónov, X – funkčné skupiny na pevnom povrchu schopné ionovýmeny.

Po nahradení $\beta_i = [i - X_{z_i}]$, $\beta_j = [j - X_{z_j}]$ (tieto členy predstavujú množstvo iónov i , j sorbovaných na pevnom povrchu) môžeme napísať vzťah pre koeficient ionovýmeny:

$$K_{ij} = \frac{\beta_i^{1/z_i} [j^{z_j+}]^{1/z_j}}{\beta_j^{1/z_j} [i^{z_i+}]^{1/z_i}} \quad \text{a} \quad \beta_j = \frac{[j^{z_j+}]}{K_{ij}^{z_j} [i^{z_i+}]^{z_j/z_i}} \beta_i^{z_j/z_i}$$

Pre viaceré ióny v roztoku platí: $\beta_i + \beta_j + \beta_k + \dots = 1$.

S využitím predchádzajúcich dvoch vzťahov môžeme na základe koeficientu ionovýmeny a známej koncentrácie iónov v roztoku (čistenej podzemnej vode) vypočítať adsorbované množstvo iónov i a j (na materiál ionomeniča).

V tab. 4.2.20 sú uvedené príklady koeficientov ionovýmeny $K_{Na/j}$ pre výmenu Na^+ a najbežnejších iónov označených ako j^+ (Appelo a Postma, 1993). Údaje v zátvorke predstavujú rozpätie hodnôt meniacich sa v závislosti od fyzikálno-chemických podmienok ionovýmeny (napr. zloženia pevnej látky, roztoku atď.).

Tab. 4.2.20. Koeficienty ionovýmeny $K_{Na/j}$

Ión j^+	$K_{Na/j}$	Ión j^{2+}	$K_{Na/j}$	Ión j^{3+}	$K_{Na/j}$
Li^+	1,2 (0,95 – 1,2)	Mg^{2+}	0,50 (0,4 – 0,6)	Al^{3+}	0,6 (0,5 – 0,9)
K^+	0,2 (0,05 – 0,25)	Ca^{2+}	0,4 (0,3 – 0,6)		
NH_4^+	0,25 (0,2 – 0,3)	Sr^{2+}	0,35 (0,3 – 0,6)		
Rb^+	0,1	Ba^{2+}	0,35 (0,2 – 0,5)		
Cs^+	0,08	Mn^{2+}	0,55		
		Fe^{2+}	0,6		
		Co^{2+}	0,6		
		Ni^{2+}	0,5		
		Cu^{2+}	0,5		
		Zn^{2+}	0,4 (0,3 – 0,6)		
		Cd^{2+}	0,4 (0,3 – 0,6)		
		Pb^{2+}	0,3		

Ako **ionomeniče** je možné využiť prírodné materiály (ktoré sa môžu upravovať), prípadne syntetické materiály. Podľa zloženia sa ionomeniče môžu rozdeliť na anorganické a organické. Medzi prírodné organické ionexy možno zaradiť rozličné biologické materiály (Sengupta, 1995), napríklad humínové látky, sacharidy či fulvokyseliny. Medzi prírodné anorganické ionexy patria najmä niektoré aluminosilikáty, napr. zeolity (napr. klinoptilolit) a ílové minerály (napr. bentonit).

Syntetické anorganické ionexy je možné získať napríklad z elektrárenského popolčeka (syntetické zeolity). Jednou z najdôležitejších skupín ionexov sú syntetické, vysoko molekulárne organické polymérne ionexy – živice. Špecifickou skupinou ionexov sú chelátotvorné ionexy obsahujúce EDTA v štruktúre (R-EDTA-Na). Tieto ionexy vykazujú vysoký stupeň selektivity pri ťažkých kovoch (Arceivala a Asolekar, 2006).

V závislosti od typu funkčných skupín je možné ionomeniče rozdeliť na slabo a silno kyslé katexy, resp. slabo a silno bázické anexy (US EPA, 1981; Cheremisinoff, 2002). Silno kyslé a silno bázické ionexy disociujú prakticky v celom rozsahu pH. Slabo kyslé katexy disociujú v zásaditom a neutrálnom pH, naopak, slabo bázické anexy v kyslom a neutrálnom pH. V závislosti od počtu typov funkčných skupín môžeme ionexy rozdeliť na monofunkčné (jeden druh aktívnych funkčných skupín) alebo polyfunkčné (viacero druhov funkčných skupín).

Silno kyslé katexy podliehajú úplnej disociácii, keď sa odštiepi kation (najčastejšie H^+ alebo Na^+) zo štruktúry organického polyméru (R). Tieto katexy zvyčajne obsahujú funkčné skupiny $\text{R-SO}_3\text{H}$ alebo $\text{R-SO}_3\text{Na}$. Regenerácia silno kyslých katexov sa väčšinou realizuje silnými kyselinami (napr. HCl), prípadne roztokom NaCl (v prípade Na-formy katexu). Využitie silno kyslého katexu na odstránenie Ra^{2+} z vody dokumentuje obr. 4.2.52.

Slabo kyslé katexy obsahujú najčastejšie funkčnú karboxylovú skupinu (R-COOH), ktorá disociuje v závislosti od pH roztoku. Tento fakt ovplyvňuje aj celkovú kapacitu týchto katexov, ktorá závisí od pH roztoku.

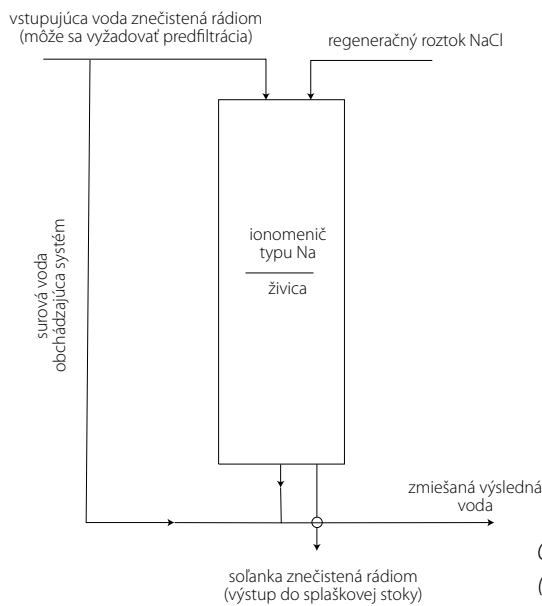
Silno bázické anexy po disociácii vymieňajú skupinu OH^- za anióny obsiahnuté v čistenej vode. Štruktúra anexov môže obsahovať skupiny $-\text{NH}_3\text{OH}$, viazané na pevnú kostru anexu ($\text{R-NH}_3\text{OH}$). Po vyčerpaní kapacity anexu je možné regenerovať ho koncentrovaným NaOH .

Slabo bázické anexy sú účinné v obmedzenom rozsahu pH. Obsahujú napr. funkčné skupiny R-NH^{2+} . Výhodou je jednoduchšia regenerácia.

Chelátotvorné ionexy tvoria špecifickú skupinu, ktorá je vysoko selektívna vo vzťahu ku katiónom ťažkých kovov. Po reakcii vytvárajú relatívne stabilné komplexy. Sú predovšetkým vhodné na odstraňovanie ťažkých kovov z vôd obsahujúcich vyššie množstvo kompetitívnych iónov.

Dôležitým parametrom ionexov je ich **ionovymenná kapacita**. Ionovymenná kapacita je definovaná ako množstvo nabitých aktívnych miest na povrchu ionexu, ktoré sú schopné podieľať sa na procese ionovymeny, stanovené na jednotku hmotnosti, resp. objemu. Číselne je možné ionovymennú kapacitu vyjadriť v $\text{eq} \cdot \text{kg}^{-1}$, resp. $\text{eq} \cdot \text{m}^{-3}$ (čiže výmenný ekvivalentný náboj na jednotku ionexu), prípadne $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (vymenené látkové množstvo na jednotku ionexu) alebo $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (vymenená hmotnosť na jednotku ionexu). Pri číselnom vyjadrovaní ionovymennej kapacity v $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, resp. $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ je potrebné zobrať do úvahy aj veľkosť náboja, resp. mólovú hmotnosť vymieňaného iónu, v reálnych podmienkach aj iné vlastnosti ionexu a roztoku. Pri reálnych ionexoch sa rozlišuje celková a užitočná ionovymenná kapacita.

Selektivnosť ionexov určujú ich viaceré vlastnosti/parametre, prípadne vlastnosti vymieňaných iónov. Spomedzi nich je možné spomenúť najmä charakter funkčných skupín ionexu, veľkosť pórov ionexu, charakter protiiónov, náboj vymieňaných iónov, polomer vymieňaných iónov (v hydratovanom stave), polarizovateľnosť iónov, schopnosť iónov tvoriť asociáty, resp. komplexy atď. Selektivita je špecifická pre každý typ ionexu a pre každý ionex sa zostavuje poradie selektivity iónov podľa afinity k danému ionexu (Appelo a Postma, 1993; Cheremisinoff, 2002).

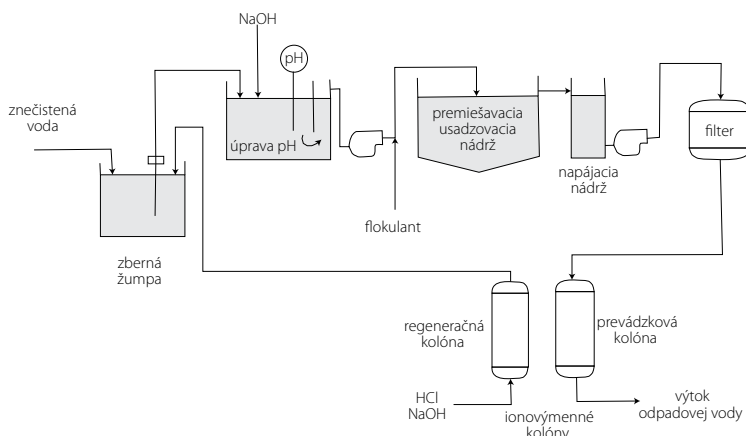


Obr. 4.2.52. Schéma vyžitia ionovymeny na úpravu vody znečistenej rádiom (Sengupta, 1995).

Pri reálnych riešeniach uplatnenia ionovymeny pri sanácii konkrétneho typu kontaminantu je potrebné zobrať do úvahy množstvo faktorov vplývajúcich na účinnosť metódy. Medzi najdôležitejšie je možné zaradiť: špecifickú ionovymennú kapacitu ionexu, selektivitu ionexu vzhľadom na odstraňovaný ión, mechanickú, chemickú a teplotnú odolnosť ionexu, spôsob regenerácie ionexu, zloženie čistenej podzemnej vody (najmä obsah kompetitívnych iónov, iónovú silu, pH), formu výskytu odstraňovaného iónu vo vode atď. Preto je potrebné pri praktickej aplikácii realizovať laboratórne testy (najčastejšie s využitím kolónových testov), ktoré verifikujú vhodnosť navrhovaného ionexu (úžitkovú ionovymennú kapacitu, selektivitu atď.), ako aj technologické parametre (usporiadanie kolón, priepustnosť kolóny, stupeň zaťaženia atď.). Pri laboratórnych testoch je dôležité pracovať v podmienkach zodpovedajúcich realite pri aplikácii metódy (napr. reálne zloženie a vlastnosti čistenej podzemnej vody). Výsledky testov napomôžu pri návrhu technológie, ako aj predpovedi stupňa vyčistenia vody (Inglezakis a Pouloupoulos, 2006).

Pri ionovymene sa používa tzv. kolónové usporiadanie, keď ionex tvorí náplň kolón, cez ktoré prúdi čistená voda. Z hľadiska prevádzky sa rozlišuje činnosť kontinuálna alebo prerušovaná. Usporiadanie viacerých kolón môže byť paralelné alebo sériové. Z hľadiska spôsobu regenerácie ionexu, resp. smeru prúdenia regeneračného roztoku sa rozlišuje protiprúdová alebo súbežná regenerácia (US EPA, 1981).

Metóda ionovymeny sa často používa v kombinácii s inými metódami sanácie vôd. Vhodné je najmä predradenie stupňa odstraňujúceho nerozpustené pevné látky v čistenej vode, ktoré môžu spôsobiť kolmatáciu náplne ionovymenného stupňa. Na obr. 4.2.53 je uvedený



Obr. 4.2.53. Príklad zapojenia ionovymeny v postupnom čistení odpadovej vody znečistenej kovmi (US EPA, 1981).

príklad začlenená ionovymeny do procesu čistenia odpadovej vody od ťažkých kovov. V prvom stupni sa zrážajú hydroxidy kovov, v ďalších stupňoch nastáva koagulácia a flokulácia s nasledujúcim vyčistením vody od vzniknutých vločiek. Po prechode cez filter nasleduje samotná ionovymena, ktorej úlohou je dočistenie odpadovej vody od zvyškovej koncentrácie iónovej formy kovu na požadovaný limit (US EPA, 1981).

Výhody a limitácie

Výhodou využitia niektorých druhov ionexov môže byť ich špecifická selektívnosť (napr. chelátotvorné ionexy). Zvyčajne ide o vysoko účinnú metódu (pri splnení požadovaných podmienok), čo v praxi umožňuje dosiahnuť prísne sanačné limity. Vzhľadom na pomerne dlhodobé skúsenosti s aplikáciou tejto metódy je k dispozícii množstvo rozličných druhov ionomeničov a kompaktných ionovymenných prevádzkových jednotiek (Celenza, 2000).

Nevýhodou prírodných anorganických ionexov je zvyčajne nižšia kapacita a mechanická odolnosť a obmedzenia pri úprave pórových priemerov (Inglezakis a Pouloupoulos, 2006). Ďalšie limitácie a nevýhody ionovymeny môžeme zhrnúť takto (Cheremisinoff, 2002; Dubánek, 2006b):

- obmedzené využitie na sanáciu nenabývaných foriem látok,
- v prípade látok, ktorých náboj závisí od podmienok pH a Eh, je nutné dodržiavať stanovené podmienky,
- citlivosť na zvýšený obsah nerozpustených, resp. koloidných látok v čistenej vode, prípadne nestabilných látok s tendenciou zrážania, ktoré môžu spôsobovať kolmatáciu ionexu,
- nižšia selektivita, kapacita, ako aj obťažná regenerácia prírodných ionexov,
- vznik určitého množstva koncentrovaných roztokov vznikajúcich pri regenerácii ionexu, ktoré obsahujú sanované látky a modifikované regeneračné činidlo (vzniká potreba nakladania s daným odpadom),
- pri hodnotení vhodnosti metódy je potrebné brať do úvahy zloženie čistenej vody aj z hľadiska obsahu kompetitívnych látok vo vzťahu k sanovanej zložke, ktorých obsah môže významne znížiť užitočnú ionovymennú kapacitu ionexu,
- zvýšené riziko nakladania s koncentrovanými regeneračnými roztokmi (napr. HCl, NaOH),
- vysoká cena špecifických ionexov, najmä chelátotvorných ionexov.

Trvanie čistenia a účinnosť

Z hľadiska samotného trvania čistenia po vyčerpaní podzemnej vody na povrch (priebehu procesu ionovymeny) je možné túto metódu zaradiť k rýchlejšim sanačným metódam. Účinnosť metódy je daná výberom vhodného typu ionexu a správneho nastavenia podmienok ionovymeny (pH, Eh, čas kontaktu). Pri splnení podmienok je možné dosiahnuť vysokú účinnosť čistenia, až na úrovni 99,9 % (Neumann a Fatula, 2009).

Investičné náklady na technológiu závisia od mnohých faktorov. Okrem všeobecne platných faktorov je potrebné spomenúť napríklad náklady na laboratórne testy vhodnosti využitia jednotlivých ionexov v konkrétnych podmienkach.

Prevádzkové náklady závisia najmä od:

- spotreby regeneračného činidla a celkovej údržby ionexu,
- spôsobu nakladania so vzniknutým odpadom (z regenerácie ionexu),
- nákladov na čerpanie kvapalín,
- nakladania s regeneračnými roztokmi (najmä koncentrované regeneračné činidlá).

Podľa niektorých prác je využitie anorganických ionomeničov v porovnaní s organickými výhodnejšie, napr. v prípade rádionuklidov (DeMuth, 2008).

4.2.2.2.10. EXTRAKCIA DO MAKROPORÉZNYCH POLYMÉROV (EMPP)

Princíp

Technológia EMPP sa využíva predovšetkým pri úprave priemyselných odpadových vôd, ale bola aplikovaná aj pri sanačných čisteniach podzemných vôd in situ, prípadne ex situ. Princíp technológie spočíva v extrakcii kvapalina – kvapalina. Makroporézny polymér s extrakčnou kvapalinou (alkoholy, extrakčné činidlá) sa umiestni do kolóny, ktorou prechádza podzemná voda s rozpustenými znečisťujúcimi látkami. Znečisťujúce látky sa pri prechode kolónou rozpúšťajú v extrakčnej kvapaline imobilizovanej v makroporéznom polyméru a tým sa z vody odstraňujú (odstraňujú sa všetky uhľovodíky s afinitou k extrakčnej kvapaline) (Pars a Meijer, 1998; <http://www.ieg-technology.com>).

Použitelnosť

Extrakcia do makroporéznych polymérov sa dá použiť na čistenie vôd kontaminovaných trinitrotoluénom (TNT) a prakticky všetkými typmi uhľovodíkov (Sluys, 2001). Príklady zložiek odstrániteľných technológiou EMPP sú uvedené v tab. 4.2.21.

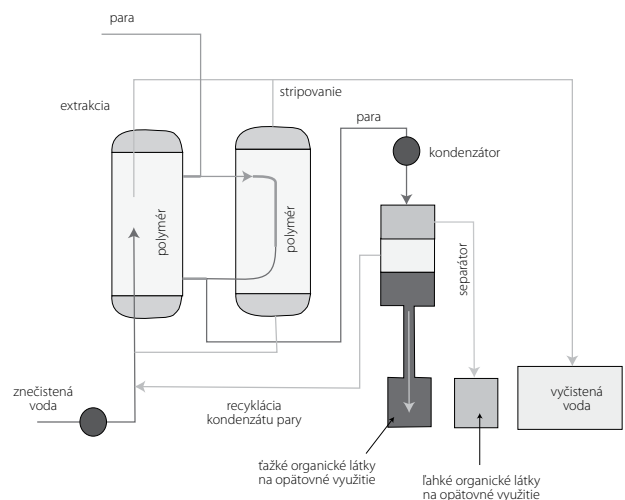
Tab. 4.2.21. Príklady zložiek odstrániteľných technológiou EMPP (Meijer a Kuijvenhoven, 2001).

Alifatické a aromatické zlúčeniny	BTEX, kumén, limonén, nitrobenzén, kreozol, dimetylfenoly, etylfenoly, octanol, nonanol, dekanol, hexán, heptán, tetrametyltetrahydrofurán a iné
Halogénchlórované zlúčeniny	monochlórmétán, dichlórmétán, trichlórmétán, tetrachlórmétán, 1,1-dichlóretán, 1,2-dichlóretán, trichlóretán, tetrachlóretán, chlórretylén, dichlóretylén, trichlóretylén, tetrachlóretylén, trichlorpropán, chlórbutadién, hexachlórbutadién, monochlórbenzén, dichlórbenzén, chlórbenzény, hexachlórkyklohexán, monochlórfenol, dichlórfenol, trichlórfenol, dichlór-di-izopropyléter, dioxíny a iné
Polyaromatické uhľovodíky	PCB, naftalén, acenaftylén, acenaftén, fluorén, fenantrén, antracén, fluorantén, pyrén, benzo(a)-antracén, chryzén a iné

Základná charakteristika

Makroporézne polyméry sú schopné vo svojich póroch imobilizovať extrakčné kvapaliny. Častice makropórového polyméru majú priemer 1 000 μm a veľkosť pórov sa pohybuje v rozmedzí 0,1 až 10 μm . Porozita sa pohybuje okolo 70 – 80 % (Meijer a Kuijvenhoven, 2001). Extrakcia do makroporéznych polymérov (EMPP) je spojená s dvomi technológiami. **Extrakcia kvapalina – kvapalina** sa využíva na odstraňovanie znečisťujúcich látok z podzemnej vody a **parný striping** sa používa pri regenerácii makroporézneho polyméru. Stripovaná para zabezpečuje vyprchávanie uhľovodíkov, ale nie imobilizovanej extrakčnej kvapaliny. Prchajúce uhľovodíky sa kondenzujú a separujú s možnosťou ich opätovného využitia alebo recyklácie. Regenerácia prebieha priamo v kolóne, takže náplň nie je potrebné zo zariadenia vyberať.

Princíp technológie EMPP je možné využiť pri čistení podzemných vôd in situ aj ex situ. Pri aplikácii in situ sa cirkulácia podzemnej vody zabezpečuje sústavou vrtov. Vrty sú usporiadané tak, aby podzemná voda zo systému neunikala. Vyvolané rozdiely v potenciometrickej výške vytvoria na cirkuláciu podzemnej vody ucelené 3D telesá elipsoidného tvaru v okolí centrálného vrtu. Vyvolané vertikálne a horizontálne prúdenie urýchľuje pohyb vody v systéme a tým zlepšuje mobilizáciu kontaminantov aj z formácií (šošoviek) vyznačujúcich sa relatívne nižšou priepustnosťou. Podobne aj v silne stratifikovanom prostredí systém umožňuje intenzívnejšiu mobilizáciu kontaminantov. Kontaminovaná podzemná voda sa čerpá z dolnej a hornej filtračnej časti špeciálne vystrojeného vrtu (celkovo tri filtračné časti). Filtračné



Obr. 4.2.54. Princíp technológie EMPP ex situ – jednotka inštalovaná na lokalite LBC Rotterdam (Bergersen et al., 2006).

časti sú od seba oddelené nafukovacími vakmi. Reinjektáž vyčistenej podzemnej vody prebieha cez strednú filtračnú časť (Pars a Meijer, 1998; <http://www.ieg-technology.com>). Celá jednotka na EMPP je skonštruovaná tak, aby ju bolo možné riadiť na diaľku pomocou počítača a mobilného telefónu, t. j. nevyžaduje sa prítomnosť obsluhy (Sluys, 2001). Jednotka EMPP inštalovaná ex situ je uvedená na obr. 4.2.54.

EMPP je možné integrovať s ďalšími sanačnými postupmi. Napríklad pri sanácii zvodneného prostredia kontaminovaného chlórovanými uhľovodíkmi (predovšetkým trichlóretylénom a trichlóretánom) bola technológia EMPP úspešne kombinovaná s technológiou vymývania povrchovo aktívnou látkou (Hasegawa, 2000). EMPP bola prevádzkovo overená aj na čistenie podzemnej vody kontaminovanej 2,4,6-trinitrotoluénom (TNT) a dinitrotoluénom (DNT). Vyčerpaná podzemná voda sa čistila integrovanou sanačnou technológiou, ktorá pozostávala z niekoľkostupňovej extrakcie a z destilačnej aparatury s generátorom pary. Celá jednotka EMPP bola skonštruovaná tak, aby bola zabezpečená proti prípadnému výbuchu (Sluys et al., 2000).

V roku 2007 bolo v Spojených štátoch a Európe v prevádzke 14 jednotiek EMPP, pričom 8 z nich sa využívalo na čistenie kontaminovaných podzemných vôd (Meer a Brooks, 2007).

Výhody a limitácie

Technologický proces EMPP je možné monitorovať a riadiť diaľkovo, takže jednotka EMPP nepotrebuje stálu obsluhu. Prevádzkové použitie technológie, ako aj výsledky terénnych meraní ukázali, že EMPP je flexibilná a robustná technológia s veľmi malými nárokmi na ľudskú prácu. Vysoká účinnosť pri odstraňovaní chlórovaných, aromatických aj alifatických rozpúšťadiel v spojení s jednoduchou a robustnou konštrukciou systému zvyšujú atraktivnosť použitia technológie EMPP na sanáciu podzemných vôd. V mnohých prípadoch využitie EMPP môže byť ekonomickejšou alternatívou v porovnaní s klasickými sanačnými technológiami a postupmi, akými sú napr. striping, využitie aktívneho uhlia či biosanačné systémy (Meer a Brooks, 2007).

Ďalšie potenciálne **výhody** technológie EMPP (<http://www.ieg-technology.com>):

- vysoká účinnosť (až 99,9 %),
- kontrolovateľný hydraulický systém prúdenia podzemnej vody, ktorý je efektívny zároveň pri zlepšovaní mobilizácie kontaminantov odstraňovaných zo zvodneného prostredia (a to aj v prípade prítomnosti formácií vyznačujúcich sa relatívne nižšou priepustnosťou alebo v silne stratifikovanom prostredí),
- kontaminácia sa efektívne odstraňuje prakticky bez strát podzemnej vody zo zvodneného systému,
- možnosť súčasného odstraňovania kontaminácie spôsobenej LNAPL aj DNAPL alebo súčasného odstraňovania kontaminácie spôsobenej alifatickými, aromatickými a polycyklickými aromatickými a chlórovanými uhľovodíkmi,
- aplikácia sa môže rozšíriť aj do pásma prevzdušnenia a kapilárnej oblasti,
- technológia je minimálne invazívna a nedeštruuje oblasť sanácie,
- veľmi nízka spotreba energie a nízke požiadavky na prevádzku a monitoring.

Hlavným **obmedzením** technológie EMPP sú ťažkosti pri aplikovaní alebo nemožnosť jej aplikovania pri čistení podzemnej vody s vysokým obsahom pevných častíc alebo rozpustených organických látok.

Trvanie sanácie a účinnosť

Účinnosť odstraňovania znečisťujúcich látok z podzemnej vody technológiou EMPP je veľmi vysoká. Pri väčšine kontaminantov (alifatické, aromatické a chlórované zlúčeniny) dosiahla viac ako 99,999 % (Sluys, 2001; Meer a Brooks, 2007). Účinnosť technológie sa zvyčajne zlepšuje aplikovaním vhodného integrovaného sanačného postupu.

Úspešnú aplikáciu technológie EMPP prezentovali napr. Pars a Meijer (1998). Týkala sa odstraňovania uhľovodíkov z vody z prevádzky na výrobu zemného plynu. Jednotka EMPP bola inštalovaná v júni 1994 v Harlingene (Holandsko), pričom sa potvrdila vysoká účinnosť technológie. Obsah uhľovodíkov sa redukoval z hodnôt približne 2 000 mg · l⁻¹ na hodnoty menej ako 0,5 mg · l⁻¹. Okrem projektu v Harlingene sa výborné výsledky získali aj v rámci iných projektov z iných odvetví priemyslu.

4.2.2.2.11. LITERATÚRA

- Adams, J. A. a Reddy, K. R., 1999: Laboratory study of air sparging TCE-contaminated saturated soils and groundwater. In: *Ground Water Monitoring and Remediation*, roč. 19, č. 3, s. 182 – 190.
- Adriano, D. C., Bollag, J. M., Frankerberger Jr., W. T. a Sims, R. C., 1999: Bioremediation of contaminated soils. Madison, American Society of Agronomy – Crop Science Society of America – Soil Science Society of America, 820 s.
- Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J. a Bolan, N. S., 2004: Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. In: *Geoderma*, 122, s. 121 – 142.
- AFCEE, 1999a: Natural attenuation of fuel hydrocarbons, performance and cost results from multiple air force demonstration sites. Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Demonstration Summary Report, AFCEE, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, TX 78235.
- AFCEE, 1999b: Natural attenuation of chlorinated solvents, performance and cost results from multiple air force demonstration sites. Air Force Center for Environmental Excellence Technology Demonstration Summary Report, AFCEE, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, TX 78235.
- Ahlfeld, D. P., 1993: Fluid flow mechanisms that govern air sparging effectiveness. In: *Ground Water*, roč. 31, č. 5, s. 829 – 830.
- Ahlfeld, D. P., Dahmani, A. a Ji, W., 1994: A conceptual model of field behavior of air sparging and its implications for application. In: *Ground Water Monitoring and Remediation*, roč. 14, č. 4, s. 132 – 139.
- Ahmad, F., McGuire, T. M., Lee, R. S. a Becvar, E., 2007: Consideration for the design of organic mulch Permeable Reactive Barriers. In: *Remediation*, s. 59 – 72.
- Aines, R. D. a Robin, L. N., 1998: They all like it hot: faster cleanup of contaminated soil and groundwater. *Science and Technology Review*, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, UCRL-52000-98-5, May 1998.
- Alam, M., 2004: Bioreduction of hexavalent chromium: flow-through column experiments and reactive transport. PhD. Thesis. Washington State University, August 2004.
- American Society of Civil Engineers, American Water Works Association, 1997: *Water treatment plant design*, 3rd edition. McGraw-Hill Professional, 806 s.
- Amro, H., Tuffaha, R., Zenati, S. a Jneidi, M., 2007: Remediation of polluted waters and wastewater by irradiation processing in Jordan. In: *Remediation of polluted waters and wastewater by radiation processing. Final report of the research coordination meeting (RCM) 4 – 9 September 2006*, Vienna, Austria. IAEA-TECDOC. IAEA, Vienna, s. 89 – 108.
- Anderson, E. I. a Mesa, E., 2006: The effects of vertical barrier walls on the hydraulic control of contaminated groundwater. In: *Advances in Water Resources*, 29, s. 89 – 98.
- Anderson, R. T., Vronis, H. A., Ortiz-Bernad, I., Resch, C. T., Long, P. E., Dayvault, R., Karp, K., Marutzky, R., Metzger, D. R., Peacock, A., White, D. C., Lowe, M. a Lovley, D. R., 2003: Stimulating the in situ activity of geobacter species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. In: *Appl. Environ. Microbiol.*, roč. 69, č. 10, s. 5 884 – 5 891.
- Andreotola, G., Dallago, L. a Ferrarese, E., 2008: Feasibility study for the remediation of groundwater contaminated by organolead compounds. In: *J. Hazard. Mater.*, č. 156, s. 488 – 498.
- Anonym, 1991: *Engineering Bulletin, Chemical Oxidation Treatment*. EPA/540/2-91/025, 8 s.
- Anonym, 1994: *Air Sparging for Site Remediation*. Battelle Memorial In Battelle Inst., Columbus, OH. 160 s.
- Anonym, 1998: Horizontal wells. Subsurface contaminants focus area. Innovative Technology Summary Report, DOE/EM-0378, 17 s.
- Anonym, 2002a: Reference document on best available techniques in common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector. *Integrated pollution prevention and control, Institute for Prospective Technological Studies, Joint Research Centre, Seville*.
- Anonym, 2002b: *Guidelines on remediation of contaminated sites*. Environmental Guidelines No. 7, Danish Ministry of Environment, 290 s.
- Anonym, 2004: *Biosparging with air for treatment of MTBE*. Remedial Project Manager News, Spring, s. 7 – 9.
- Anonym, 2005: *Cost and performance report, Multi-site in situ air sparging*. Technical Report, TR-2260-ENV, Naval Facilities Engineering Service Center, 30 s.
- Anonym, 2007a: *Assessment of the performance of engineered waste containment barriers*. National Research Council (US), 134 s.
- Anonym, 2007b: *Principles of chemical oxidation technology for the remediation of groundwater and soil 2007: RegenOx. Design and application manual*. Regenes Bioremediation Products (1011 Calle Sombra), San Clemente, CA 92673.
- Appelo, C. A. J. a Postma, D., 1993: *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam, Balkema, 536 s.
- Appelo, C. A. J., 1996: Multicomponent ion exchange and chromatography in natural systems. In: Lichtner, P. C., Steefel, C. I. a Oelkers, E. H. (eds.): *Reactive transport in porous media. Reviews in mineralogy*, č. 34. Washington, Mineralogical Society of America, s. 193 – 227.
- Arceivala, S. J. a Asolekar, S. R., 2006: *Wastewater treatment for pollution control and reuse*. Tata McGraw-Hill, 518 s.
- ARTEC, 2006: *Výzkumné centrum Pokročilé sanační technologie a procesy*. Čiastk. správa. 191 s.
- ASTM, 1998: *Standard guide for remediation of ground water by natural attenuation at petroleum release sites*. American Society for Testing and Materials, E: 1943 – 98, 42 s.
- Aulenta, F., Potalivo, M., Majone, M., Papini, M. P. a Tandoi, V., 2006: Anaerobic bioremediation of groundwater containing a mixture of 1,1,2,2-tetrachloroethane and chloroethenes. In: *Biodegradation*, 17, s. 193 – 206.
- Azadpour-Keeley, A., Russell, H. H. a Sewell, G. W., 1999: Microbial processes affecting monitored natural attenuation of contaminants in the subsurface. *Ground Water Issue*, EPA/540/S-99/001, 18 s.
- Azadpour-Keeley, A., Keeley, J. W., Russell, H. H. a Sewell, G. W., 2001: Monitored natural attenuation of contaminants in the subsurface: processes. In: *Ground Water Monitoring & Remediation*, Spring 2001, roč. 21, č. 2, s. 97 – 107.
- Baker, D. M. a Benson, C. H., 1996: Review of factors affecting In situ air sparging. *Proceedings of 1996 ASCE Specialty Conference*, Washington, DC, s. 292 – 310.
- Bakker, L. M. M., Tonnaer, H., Michelberger, H. S., Pijls, C. G. J. M. a Fillipponi, P., 2000: Full scale operation of aerobic biobarriers. In: Telford, T. (ed.): *Proceedings of the ConSoil conference 2000*. Leipzig, Nemecko, FZK/TNO, č. 2, s. 932 – 938.
- Bal, A. S. a Dhagat, N. N., 2001: Upflow anaerobic sludge blanket reactor – a review. In: *Indian J. Environ. Health*, roč. 43, č. 2, s. 1 – 82.
- Banášová, V., 2004: *Rastliny na banských odpadoch*. In: *Seminár Banské odpady 2004*. Bratislava, Prif UK, 6 s.
- Barry, D. A., Prommer, H., Miller, C. T., Engesgaard, P., Brun, A. a Zheng, C., 2002: Modelling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater. In: *Advances in Water Resources*, 25, s. 945 – 983.
- Baruth, E. E., American Society of Civil Engineers, American Water Works Association, 2004: *Water treatment plant design*, 4th edition. McGraw-Hill Professional, 896 s.
- Basařová, P. a Horn, D., 2003: *Studium hydrodynamiky flotace plastů*. CHISA 2003.
- Bass, D. H. a Brown, R. A., 1995: Performance of air sparging systems – a review of case studies. In: *Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration*. Dublin – Ohio, Ground Water Publishing Company, s. 621 – 636.
- Bastiaens, L., Dries, J., Vos, J., Simons, Q., De-Smet, M. a Diels, L., 2005: Comparison of different multibarrier concepts designed for treatment of groundwater containing mixed pollutants. IAHS-AISH-Publication, 298, s. 45 – 51.
- Bausmith, D. S., Campbell, D. J. a Vidie, R. D., 1996: In situ air stripping: using air sparging and other in situ methods calls for critical judgement. *Water Environment and Technology*, February, s. 45 – 51.
- Behrend, C. a Heesche-Wagner, K., 1999: Formation of hydride-meisenheimer complexes of picric acid (2,4,6-trinitrophenol) and 2,4-dinitrophenol during mineralization of picric acid by *Nocardioides* sp. strain CB 22-2. In: *Applied and Environmental Microbiology*, roč. 65, č. 4, s. 1 372 – 1 377.
- Bekins, B. A., Rittmann, B. E. a MacDonald, J. A., 2001a: Natural attenuation strategy for groundwater cleanup focuses on demonstrating cause and effect. *Eos, Transactions, AGU*, roč. 82, č. 5, s. 57 – 58.
- Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., Godsy, E. M., Warren, E., Essaid, H. I. a Tuccillo, M. E., 2001b: Progression of natural attenuation processes at a crude oil spill site. II. Controls on spatial distribution of microbial populations. In: *J. Contaminant Hydrology*, 53, s. 387 – 406.
- Bender, J., Duff, M. C., Phillips, P. a Hill, M., 2000: Bioremediation and bioreduction of dissolved U(VI) by microbial mat consortium supported on silica gel particles. In: *Environ. Sci. Technol.*, 34, s. 3 235 – 3 241.
- Benner, M. L., Mohtar, R. H. a Lee, L. S., 2002: Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations. In: *J. Hazard. Mater.*, roč. 95, č. 3, s. 305 – 329.
- Bergersen, L., Jacobsson, J. a Meijer, D., 2006: Solving the impact of high toxic loads in the produced water at the Kollsnes gas terminal by applying the MPPE technology. *Produced Water – Best Management Practices*, 29 & 30 November 2006, 10 s.
- Beyke, G., 1998: 6-phase electrical heating. In *Situ Thermal Treatment Conference*, U. S. EPA, Atlanta.
- Beyke, G. a Fleming, D., 2005: In situ thermal remediation of DNAPL and LNAPL using electrical resistance heating. *Remediation*, s. 5 – 22.
- Bhandari, A., Champagne, P., Lo, I. M. C., Ong, S. K., Surampalli, R. Y. a Tyagi, R. D. (eds.), 2007: *Remediation technologies for soils and groundwater*. ASCE Publications, 449 s.
- Bianchi-Mosquera, G. C., Allen-King, R. N. a Mackay, D. M., 1994: Enhancing degradation of dissolved benzene and toluene using a solid oxygen-releasing compound. In: *Ground Water Monitor. and Remed.*, roč. 14, č. 1, s. 120 – 128.
- Birke, V., Burmeier, H. a Rosenau, D., 2003: Design, construction, and operation of tailored permeable reactive barriers. In: *Practice Periodical of Hazardous Toxic and Radioactive Waste Manage*, roč. 7, č. 4, s. 264 – 280.

- Boparai, H. K., Comforty, S., Sheaz, P. J. a Szecsody, J. E., 2008: Remediating explosive-contaminated groundwater by in situ redox manipulation (ISRM) of aquifer sediments. In: *Chemosphere*, 71, s. 933 – 941.
- Bowles, M. W., 1997: The trench and gate groundwater remediation system. Diploma thesis. University of Calgary, Faculty of Graduate Studies, Department of Geology and Geophysics, Calgary, Alberta, Kanada.
- Braida, W. J. a Ong, S. K., 2001: Air sparging effectiveness: laboratory characterization of air-channel mass transfer zone for VOC volatilization. In: *J. Hazard. Mater.*, roč. 87, č. 1 – 3, s. 241 – 258.
- Bratby, J., 2006: Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. 2nd ed. IWA Publishing, 407 s.
- Brooks, M. C., Wise, W. R. a Annable, M. D., 1999: Fundamentals changes in in situ air sparging flow patterns. *GWMMR*, s. 105 – 113.
- Brown, R. A., Hicks, R. J. a Hicks, P. M., 1994: Use of air sparging for in situ bioremediation. In: Hincsee, R. E. (ed.): *Air sparging for site remediation*. Boca Raton, FL, Lewis Publishers, s. 38 – 55.
- Bruce, D. A., 2002: Anchors, micropiles, rock grouting and deep mixing: a decade of progress in the United States. *Geosystems, Venetia (Pittsburgh)*, PA.
- Bryant, J. D. a Wilson, J. T., 2003: In situ chemical oxidation reduction and precipitation of heavy metals in soils and groundwater. *United States Patent* 6623646.
- Bures, G. H., 2005: Using oil field technology and in situ bioremediation for accelerated site remediation, abstract. *P. Eng. – Frac Rite Environmental*, 3 s.
- Burke, G. K., 2007: Vertical and horizontal groundwater barriers using jet grout panels and columns. *Grouting for Ground Improvement: Innovative Concepts and Applications (GSP 168)*, Part of Geo-Denver 2007: New Peaks in Geotechnics. *Proceedings of Sessions of Geo-Denver*, s. 1 – 10.
- Cantrell, K. J., Kaplan, D. I. a Wietsma, T. W., 1995: Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. In: *J. Haz. Mat.* 42, s. 201 – 212.
- Carey, M. A., Fretwell, B. A., Mosley, N. G. a Smith, J. W. N., 2002: Guidance on the design, construction, operation and monitoring of permeable reactive barriers. *National Groundwater & Contaminated Land Centre report NC/01/51*, Environment Agency, Bristol, 141 s.
- Celenza, G. J., 2000: Industrial waste treatment process engineering: specialized treatment systems, Vol. III. CRC Press, 205 s.
- CGER, 1994: Alternatives for ground water cleanup. Committee on Ground Water Cleanup Alternatives, National Research Council, 316 s.
- CGER, 2000: Natural attenuation for groundwater remediation. Commission on Geosciences, Environment and Resources, Washington, National Academy Press, 211 s.
- Cicek, N., 2003: A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. In: *Canad. Biosystems Engineering*, č. 45, s. 637 – 649.
- Cline, S. R., West, O. R., Siegrist, R. L. a Holden, W. L., 1997: Performance of in situ chemical oxidation field demonstrations at DOE sites. *ASCE In Situ Remediation of the GeoEnvironment Conference Minneapolis Convention Center, Minneapolis, MN, October 5 – 7, 1997*.
- Cohen, R. M., Mercer, J. W., Greenwald, R. M. a Beljin, M. S., 1997: Design guidelines for conventional pump-and-treat systems. EPA Ground water issue, EPA/540/S-97/504. 38 s.
- Comminellis, Ch. a Chen, G., 2009: Electrochemistry for the environment. Springer, 350 s.
- Cooney, D. O., 1998: Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press, 190 s.
- Cooper, W. J., Curry, R. D. a O'Shea, K. E., 1998: Environmental application of ionizing radiation. New York, Wiley-Interscience, 722 s.
- Cothorn, C. R. a Rebers, P. A., 1990: Radon, radium, and uranium in drinking water. CRC Press, 286 s.
- Cozzarelli, I. M., Bekins, B. A., Baedecker, M. J., Aiken, G. R., Eganhouse, R. P. a Tuccillo, M. E., 2001: Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume. In: *J. Contaminant Hydrology*, 53, s. 369 – 385.
- Cullen, R. W. a Reiner, K. J., 1989: Arsenic speciation in the environment. In: *Chem. Review*, 89, s. 713 – 764.
- Cunningham, S. D. a Ow, D. W., 1996: Promises and prospects of phytoremediation. In: *Plant Physiol*, 110, s. 715 – 719.
- Dale, M. J., 2005: Natural attenuation processes and site monitoring. PPK Environment and Infrastructure, Australia, 13 s.
- Daněk, L., 2003: Podzemní a pilotové stěny. In: 5. Odborná konference doktorského studia s mezinárodní účastí – Brno 2003, s. 23 – 26.
- Davis, E., 1997: How heat can enhance in situ soil and aquifer remediation: Important chemical properties and guidance on choosing the appropriate technique. EPA/540/S-97/502, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.
- Davis, E., 1998: Steam injection for soil and aquifer remediation. EPA/540/S-97/505, United States Environmental Protection Agency, Ground Water Issue, 16 s.
- Davis, E., Akladiss, N., Hoey, R., Brandon, B., Nalipinski, M., Carroll, S., Heron, G., Novakowski, K. a Udell, K., 2005: Steam enhanced remediation research for DNAPL in fractured rock boring. Air Force Base, Limestone, Maine, EPA/540/R-05/010 August 2005, 211 s.
- Davis, J. A. a Kent, D. B., 1990: Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Hochella, M. F. a White, A. F. (eds.): *Mineral-water interface geochemistry. Reviews in mineralogy*, č. 23, Washington, Mineralogical society of America, s. 177 – 260.
- De Rijk, S. E., Van der Graaf, J. H. J. a Den Blanken, J. G., 1994: Bubble size in flotation thickening. In: *Wat. Res.*, roč. 28, č. 2, s. 465 – 473.
- DeBusk, W. F., 1999: Wastewater treatment wetlands: applications and treatment efficiency. Soil and Water Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, s. 7.
- Delleur, J. W., 2007: Groundwater engineering. The handbook. Sec. ed. Tazlor and Francis Group, ISBN 978-0-8493-4316-2.
- Demers, I., Fincha, J. a El-Ammouria, E., 2009: Use of activated silica sol as a flocculant in the treatment of acid mine drainage to promote sludge stability. In: *Minerals Engineering*, roč. 22, č. 5, s. 506 – 512.
- Demnerová, K., 2000: Biotechnologie životního prostředí. Praha, TEMPUS – VŠCHT.
- Demnerová, K., 2003: Bioremediační technologie k odstranění polychlorovaných bifenylů ze životního prostředí. In: Holoubek, I. (koordinátor, projekt manager), Adamec, V., Bartoš, M., Černá, M., Čupr, P., Bláha, K., Demnerová, K., Drápal, J., Hájšlová, J., Holoubková, I., Jech, L., Klánová, J., Kocourek, V., Kohoutek, J., Kužilek, V., Machálek, P., Matějů, V., Matoušek, J., Matoušek, M., Mejstřík, V., Novák, J., Ocelka, T., Pekárek, V., Petira, K., Provazník, O., Punčochář, M., Rieder, M., Ruprich, J., Sárka, M., Tomaniová, M., Vácha, R., Volka, K. a Zbíral, J., 2003: Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. Projekt GF/CEH/01/003: Enabling activities to facilitate early action on the implementation of the Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) in the Czech Republic. Brno, TOCOEN, v zastoupení Konsorcia RECETOX – TOCOEN & Associates, TOCOEN Report No. 249, Brno.
- DeMuth, S., 2008: A cost comparison of organic versus inorganic ion exchange resin for remediation of high-level waste. In: *Remed. J.*, roč. 10, č. 1, s. 107 – 117.
- Dercová, K., Makovnicková, J., Barančíková, B. a Žuffa, J., 2005: Bioremediační toxických kovů kontaminujících vody a půdy. In: *Chemické listy*, č. 99, s. 682 – 693.
- Devipriya, S. a Yesodharan, S., 2005: Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. In: *J. Solar Energy Materials & Solar Cells*, č. 86, s. 309.
- Dokken, K., Gamez, D., Herrera, L., Tiemann, K. J., Pingitore, N. E., Chianelli, P. R. a Gardea-Torresdey, J. L., 1999: Characterization of chromium (VI) bioreduction and chromium (III) binding to alfalfa biomass. In: *Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research*, St. Louis, Missouri, 1999, s. 24 – 27.
- Dolejš, P., 2006: Návrhové parametry a separační účinnost flotace – ověření v provozu první vodárenské flotace v ČR na ÚV Mostiště. In: *Sborník X. mezinárodní konference Voda, Zlín 2006*, s. 131 – 136.
- Doronina, N. V., Nazarov, N. M., Ezhov, V. A. a Trotsenko, I. A., 2006: Biodegradation of methyl and ethyl acetates by immobilized *Pseudomonas esterophilus* cells (Article in Russian). In: *Prikl. Biokhim. Mikrobiol.*, roč. 42, č. 1, s. 52 – 54.
- Drinan, J. a Whiting, N. E., 2001: *Water & wastewater treatment: a guide for the nonengineering professional*. CRC Press, 316 s.
- Duarte, C. L., Sampa, M. H. O., Rela, P. R., Oikawa, H., Silveira, C. G. a Azevedo, A. L., 2002: Advanced oxidation process by electron-beam-irradiation-induced decomposition of pollutants in industrial effluents. In: *Radiat. Phys. Chem.*, č. 63, s. 647 – 651.
- Dubánek, V., 2006a: Kapitola 3.2.2.6. Srážení, koagulace, flokulace, flotace. In: Matějů, V. (ed.): *Kompedium sanačních technologií. 1. vyd. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor*, s. 163 – 164.
- Dubánek, V., 2006b: Kapitola 3.2.2.7. Výmena iontu. In: Matějů, V. (ed.): *Kompedium sanačních technologií. 1. vyd. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor*, s. 164 – 168.
- Early, T., Borden, B., Heitkamp, M., Looney, B. B., Major, D., Waugh, W. J., Wein, G., Wiedemeier, T., Vangelas, K. M., Adams, K. M. a Sink, C. H., 2006: Enhanced attenuation: a reference guide on approaches to increase the natural treatment capacity of a system. Washington Savannah River Company, Aiken, SC 29808, WSR-571-2006-00083, 147 s.
- Eckenfelder, W. W., Bowers, A. R. a Roth, J. A., 1992: Chemical oxidation-technologies for the nineties: proceedings of the First International Symposium, Chemical Oxidation: Technology for the Nineties. Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, February 20 – 22, 1991, CRC Press, 310 s.
- Edzwald, J. K., 1995: Principles and applications of dissolved air flotation. In: *Wat. Sci. Tech.*, roč. 31, č. 3 – 4, s. 1 – 23.
- ESTCP, 1999: Technology status review, chemical oxidation. Environmental Security Technology Certification Program.
- ESTCP, 2002: Multi-Site Air Sparging. Environmental Security Technology Certification Program, Battelle Memorial Institute Columbus, Ohio. 115 s.
- Fan, F. M., Brown, R. C., Sung, S. W., Huang, C. P., Ong, S. K. a van Leeuwen, J. H., 2003: Comparisons of polymeric and conventional coagulants in arsenic (V) removal. In: *Water Environ. Res.*, roč. 75, č. 4, s. 308 – 313.
- Farhadian, M., Vachelard, C., Duchez, D. a Larroche, Ch., 2008: In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater. In: *A review. Bioresource Technology*, č. 99, s. 5 296 – 5 308.
- Faust, S. D. a Aly, O. M., 1998: *Chemistry of water treatment*. 2nd ed. CRC Press, 581 s.
- Fetter, C. W., 1999: *Contaminant hydrogeology*. 2nd ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458.
- Finstein, M. S. a Morris, M. L., 1975: Microbiology of municipal solid waste composting. In: *Advances Appl. Microbiol.*, č. 19, s. 113 – 151.
- Fitz, W. J. a Wenzel, W. W., 2002: Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. In: *J. Biotechnol.*, č. 99, s. 259 – 278.
- Forni, C., Cascone, A., Fiori, M. a Migliore, L., 2002: Sulphadimethoxine and Azolla filiculoides Lam.: a model for drug remediation. In: *Water Research*, roč. 36, č. 13, s. 3 398 – 3 403.
- Friis, A. K., 2006: The potential for reductive dechlorination after thermal treatment of TCE contaminated aquifers. Ph.D. Thesis. Institute of Environment & Resources. Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby. 59 s.
- Friis, A. K., Heron, G., Albrechtsen, H. J., Udell, K. S. a Bjerg, P. L., 2006: Anaerobic dechlorination and redox activities after full-scale electrical resistance heating (ERH) of a TCE-contaminated aquifer. In: *J. Contaminant Hydrol.*, č. 88, s. 219 – 234.
- FRTR, 2008: Remediation technologies screening matrix and reference guide. Federal Remediation Technologies Roundtable, version 4.0.
- Fruchter, J. S., Cole, C. R., Williams, M. D., Vermeul, V. R., Amonette, J. E., Szecsody, J. E., Istok, J. D. a Humphrey, M. D., 2000: Creation of a subsurface permeable treatment zone for aqueous chromate contamination using in situ redox manipulation. In: *Ground Water Monitoring and Remediation*, č. 20, s. 66 – 77.
- Fry, J. C., Gadd, G. M., Herbert, R. A. J. a Watson-Craig, I. A., 1992: Microbial control of pollution. Symposium 48, Society for General Microbiology, Cambridge University Press, Port Chester, NY. 343 s.
- Gadd, G. M., 2000: Bioremediation potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. In: *Curr. Opinion Biotechnol.*, č. 11, s. 271 – 279.
- Gadd, G. M., 2001: Microbial metal transformations. In: *J. Microbiol.*, roč. 39, č. 2, s. 83 – 88.
- Gandy, C. J., Smith, J. W. N. a Jarvis, A. P., 2007: Attenuation of mining-derived pollutants in the hyporheic zone: A review. *Science of the Total Environment*, 373, s. 435 – 446.

- Gavaskar, A. R., Gupta, N., Sass, B. M., Fox, T., Janosy, R. J. a Hick, J., 2000: Design guidance for application of permeable barriers for groundwater remediation. Battelle, Columbus, Ohio, 167 s.
- Gazea, B., Adam, K. a Kontopoulos, A., 1996: A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. In: Miner. Eng., č. 9, s. 23 – 42.
- Genske, D. D., 2003: Urban land degradation, investigation, remediation. Berlin – Heidelberg – New York, Springer-Verlag, ISBN 3-540-43845-9.
- Geoflex, 2009: Plastový štetovnicový systém. Technológia zakladania stavieb. Cofra – firemný materiál.
- Geolock, 2009: Vertikálna tesniaca stena. Technológia zakladania stavieb. Cofra – firemný materiál.
- Getoff, N., 2002: Factors influencing the efficiency of radiation-induced degradation of water pollutants. In: Radiation Phys. Chem., č. 65, 437 s.
- Gibert, O., Ferguson, A. S., Kalin, R. M., Doherty, R., Dickson, K. W., McGeough, K. L., Robinson, J. a Thomas, R., 2007: Performance of a sequential reactive barrier for bioremediation of coal tar contaminated groundwater. In: Environ. Sci. Technol., č. 41, s. 6 795 – 6 801.
- Gidakos, E. a Aivalioti, M., 2007: Large scale and long term application of bioslurping: The case of a Greek petroleum refinery site. In: J Hazard. Mater., č. 149, s. 574 – 581.
- Gilmore, T., Looney, B. B., Cutshall, N., Major, D., Wiedemeier, T., Chapelle, F. H., Truex, M., Early, T., Heitkamp, M., Waugh, J., Peterson, D., Wein, G., Bagwell, Ch., Ankeny, M., Vangelas, K. M., Adams, K. M. a Sink, C. H., 2006: Characterization and monitoring of natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater: a system approach. WSRC-STI-2006-00084, Rev. 1, 65 s.
- He, Y. T., Wilson, J. T. a Wilkin, R. T., 2008: Transformation of reactive iron minerals in a permeable reactive barrier (biowall) used to treat TCE in groundwater. In: Environ. Sci. Technol., 42, s. 6 690 – 6 696.
- Glick, B. R., 2003: Phytoremediation: synergistic use of plants and bacteria to clean up the environment. In: Biotechnol. Advances, č. 21, s. 383 – 393.
- Gordon, M. J., 1998: Case history of a large-scale air sparging/soil vapor extraction system for remediation of chlorinated volatile organic compounds in ground water. In: Ground Water Monitoring and Remediation, č. 18, s. 137 – 149.
- Grady, C. P. L., Daigger, G. T. a Lim H. C., 1999: Biological wastewater treatment. 2nd ed. CRC Press, 1 076 s.
- Gregory, J., 2006: Particles in water, properties and processes. Taylor & Francis, 180 s.
- Gu, B., Yan, K., Zhou, P., Watson, D. B., Park, M. a Istok, J., 2005: Natural humics impact uranium bioreduction and oxidation. In: Environ. Sci. Technol., č. 39, s. 5 268 – 5 275.
- Gudbjerg, J., 2001: Thermal remediation technologies. Lecture notes. Environment & Resources DTU, Technical University of Denmark.
- Guertin, J., Jacobs, J. A. a Avakian, C. P., 2004: Chromium (VI) handbook. Independent Environmental Technical Evaluation Group, CRC Press, 784 s.
- Hamer, D. A., 1989: Constructed wetlands for wastewater treatment: Municipal, industrial, and agricultural. CRC Press, 831 s.
- Hamer, G., 1997: Microbial consortia for multiple pollutant biodegradation. In: Pure Appl. Chem., 69, 11, s. 2 343 – 2 356.
- Hasegawa, M. H., 2000: Surfactant-enhanced subsurface remediation of DNAPLs at the former Naval air station Alameda, California. In: Proceedings International Conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, May 22 – 25, Monterey, USA.
- HAZWARP, 1995: In situ bioremediation using horizontal wells. Innovative Technology Summary Report, Hazardous Waste Remedial Actions Program prepared for US Department of Energy.
- He, Y. T., Wilson, J. T. a Wilkin, R. T., 2008: Transformation of reactive iron minerals in a permeable reactive barrier (biowall) used to treat TCE in groundwater. In: Environ. Sci. Technol., 42, s. 6 690 – 6 696.
- Hendrych, J., Kubal, M., Beneš, P. a Vacek, P., 2008: Vliv vlastností tuhých matric na spotřebu oxidantu při in situ chemické oxidaci manganistanem draselným. In: Acta Montanistica Slovaca, rič. 13, č. 3, s. 285 – 289.
- Heron, G., Christensen, T. H. a Enfield, C. G., 1998: Henry's law constant for trichloroethylene between 10 and 95 degrees C. In: Environ. Sci. Technol., 32, 10, s. 1 433 – 1 437.
- Heron, G., Gierke, J. S., Faulkner, B., Mravik, S., Wood, L. a Enfield, C. G., 2002: Pulsed air sparging in aquifers contaminated with dense nonaqueous phase liquids. In: Ground Water Monitor. Remed., 22, 4, s. 73 – 82.
- Heron, G., Carroll, S. a Nielsen, S. G. D., 2005: Full-scale removal of DNAPL constituents using steam enhanced extraction and electrical resistance heating. In: Ground Water Monitor. Remed., 25, 4, s. 92 – 107.
- Hinchee, R. E., Means, J. L. a Burris, D. R. (Eds.), 1995: Bioremediation of inorganics. Columbus, OH, Battelle Press, 174 s.
- Holubec, M., 2000: Sanácia podzemných vôd a zemin. Biologická degradácia. In: Práce a štúdie č. 140. Bratislava, VÚVH, ISBN 80-968536-3-5, 107 s.
- Hønning, J. a Skou, J., 2003: In situ chemical oxidation of PCE polluted ground water aquifers. Master thesis from Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark.
- Hønning, J., 2007: Use of in situ chemical oxidation with permanganate in PCE-contaminated clayey till with sand lenses. Ph.D. Thesis, May 2007. Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark. 61 s.
- Horáková, D., 2006: Bioremediace. Brno, Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav experimentální biologie, 83 s.
- Horseman, S. T., Higgo, J. J. W., Alexander, J. a Harrington, J. F., 1996: Water, gas, and solute movement through argillaceous media. Report CC-96/1, OECD, Nuclear energy agency, 290 s.
- Hrapovic, L., Sleep, B. E., Major, D. J. a Hood, E. D., 2005: Laboratory study of treatment of trichloroethene by chemical oxidation followed by bioremediation. In: Environ. Sci. Technol., 39, s. 2 888 – 2 897.
- Hubáčková, J. a Erben, V., 1989: Využití flotace při procesu úpravy vody. In: Práce a studie, seš. 172. Praha, VÚV, 120 s.
- Huling, S. G. a Pivetz, B. E., 2006: In situ chemical oxidation. US EPA Engineering Issue. 58 s.
- Hyman, D. M. a Watzlaf, G. R., 1995: Mine drainage characterization for the successful design and evaluation of passive treatment system. In: 17th Annual National Association of Abandoned Mine Lands Conference, French Lick, s. 170 – 185.
- Chambers, C. D., 1991: In situ treatment of hazardous waste-contaminated soils. In: Pollution technology review – Vyd. 199. William Andrew, 533 s.
- Chaney, R. L., Malik, M., Li, Y. M., Brown, S. L., Brewer, E. P., Angle, J. S. a Baker, A. J., 1997: Phytoremediation of soil metals. In: Current Opinion Biotechnol., 8, s. 279 – 284.
- Chapelle, R., Brigmon, R., Early, T., Finneran, K., Gilmore, T., Heitkamp, M., Journey, C., Looney, B., Major, D., Riley, R., Wein, G. a Wiedemeier, T., 2004: Baseline natural attenuation processes: Lines of inquiry supporting monitored natural attenuation of chlorinated solvents. United States Department of Energy, WSRC-TR-2003-00329, 82 s.
- Cheremisinoff, P. N., 1995: Handbook of water and wastewater treatment technology. CRC Press, 833 s.
- Cheremisinoff, P. N., 2002: Handbook of water and wastewater treatment technologies. Butterworth-Heinemann, 636 s.
- Chilakapati, A., 1999: Optimal design of a subsurface redox barrier. AIChE Journal, ISSN 0001-1541, roč. 45, č. 6, s. 1 342 – 1 350.
- Christensen, O. F., Cassiani, G., Diggle, P. J., Ribeiro, P. Jr. a Andreotti, G., 2004: Statistical estimation of the relative efficiency of natural attenuation mechanisms in contaminated aquifers. In: Stoch. Envir. Res. Risk Ass., 18, s. 339 – 350.
- IAEA, 2006: Applicability of monitored natural attenuation at radioactively contaminated sites. International Atomic Energy Agency, Vienna. Technical Reports Series No. 445. 105 s.
- IAEA, 2007: Radiation processes: Environmental applications. International Atomic Energy Agency, Vienna. 71 s.
- Ibeanusi, V. M. a Grab, D. A., 2004: Radionuclide biological remediation resource guide. US Environmental Protection Agency, Region 5, Superfund Division, Chicago, IL, 60604. 62 s.
- Inglezakis, V. J. a Pouloupoulos, S. G., 2006: Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications. Elsevier, 602 s.
- Isherwood, W. F., Ziagos, J., Nichols, J., Krauter, P. a Rice, Jr., D., 1992: Enhancing aquifer cleanup with reinjection. Lawrence Livermore National Laboratory. Livermore, California, s. 103 – 109.
- Istok, J. D., Senko, J. M., Krumholz, L. R., Watson, D., Bogle, M. A., Peacock, A., Chang, Y. J. a White, D. C., 2004: In situ bioreduction of technetium and uranium in a nitrate-contaminated aquifer. In: Environ. Sci. Technol., 38, 2, s. 468 – 475.
- ITRC, 2003: Technical and regulatory guidance document for constructed treatment wetlands. Interstate Technology and Regulatory Council, 199 s.
- ITRC, 2005a: Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater, 2nd edition. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group, In Situ Chemical Oxidation Work Team.
- ITRC, 2005b: Permeable reactive barriers: Lessons learned/new directions, PRB-4. Interstate Technology & Regulatory Council ITRC, Washington, DC.
- ITRC, 2008: Enhanced attenuation: Chlorinated organics team. Interstate Technology & Regulatory Council, 444 North Capitol Street, NW, Suite 445, Washington, DC 20001. 67 s.
- IUPAC, 1971: Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II, Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. International union of pure and applied chemistry, Adopted by the IUPAC Council at Washington DC USA on 23 July 1971.
- Jacimovic, N., Hosoda, T., Ivetic, M. a Kishida, K., 2007: A novel approach in numerical simulation of contaminant removal by air sparging. In: Water Sci. Technol., Water Suppl., 7, 3, s. 163 – 170.
- Jackson, T. O., 2004: Case studies analysis: Environmental stigma and monitored natural attenuation. In: Appraisal J., Spring, s. 111 – 118.
- Jandeková, R., 2006: Bioremediační technologie pro odstranění toxických látek z vodného prostředí. Bakalářská práce. Brno, Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta, Výzkumné centrum pro chemii životního prostředí a ekotoxikologii, 56 s.
- Jardine, P. M., Watson, D. B., Blake, D. A., Beard, L. P., Brooks, S. C., Carley, J. M., Criddle, C. S., Doll, W. E., Fields, M. W., Fendorf, S. E., Geesey, G. G., Ginder-Vogel, M., Hubbard, S. S., Istok, J. D., Kelly, S., Kemner, K. M., Peacock, A. D., Spalding, B. P., White, D. C., Wolf, A., Wu, V. a Zhou, J., 2005: Techniques for assessing the performance of in situ bioreduction and immobilization of metals and radionuclides in contaminated subsurface environments. Oak Ridge National Laboratory, 20 s.
- Jazdanian, A. D., Reddy, K. R., Gonzalez, J. V. a Ala, P., 2004: Evaluation of different slurry materials for containment wall construction at a dense nonaqueous phase liquid-contaminated site. In: Advances Water Res., 29, s. 89 – 98.
- Jirasko, D., 2004: Aplikace propustných reakčních bariér pro sanaci kontaminovaných podzemných vod. 6 s.
- Johnson, C. D., Barry, D. A., Christofi, N. a Patel, D., 2001a: Potential for anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene cable oils: Literature review and preliminary investigation. In: Land Contamin. Reclam., 9, 3, s. 279 – 291.
- Johnson, P. C., Johnson, R. L., Bruce, C. L. a Leeson, A., 2001b: Advances in situ air sparging/biosparging. In: Bioremed. J., 5, 4, s. 251 – 266.
- Johnson, C. D., Truex, M. J. a Clement, T. P., 2006: Natural and enhanced attenuation of chlorinated solvents using RT3D. Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington 99352, 64 s.
- Johnson, R. L., Johnson, P. C., McWhorter, D. B., Hinchee, R. E. a Goodman, I., 1993: An overview of in situ air sparging. In: Ground Water Monitor. Remed., roč. 13, č. 4, s. 127 – 135.
- Johnston, C. D., Rayner, J. L. a Brieger, D., 2002: Effectiveness of in situ air sparging for removing NAPL gasoline from a sandy aquifer near Perth. In: West. Australia. J. Contamin. Hydrol., 59, 1 – 2, s. 87 – 111.
- Jordan, R. N., Nichols, E. P. a Cunningham, A. B., 1999: The role of (bio)surfactant sorption in promoting the bioavailability of nutrients localized at the solid-water interface. In: Wat. Sci. Tech., roč. 39, č. 7, s. 91 – 98.
- Judd, S., 2006: The MBR Book: Principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment. Elsevier, 317 s.
- Juhlin, R., Butherus, M., Daniel, J., Ingle, D. S., Heron, G. a McGee, B., 2004: Successful field-scale in situ thermal NAPL remediation at the young-rainey star center. Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 2004, ISBN 1-57477-145-0. Columbus, OH, Battelle Press, 9 s.
- Julio, S. S. a Drukker, A. S., 2002: Air sparging remediation: a study on heterogeneity and air mobility reduction. In: J. Hazard. Subst. Res., Volume Three 7 – 1, Kansas State University, 20 s.

- Kadlec, R. H. a Knight, R. L., 1996: *Treatment wetlands: Theory and implementation*. CRC Press, 893 s.
- Kadlec, R. H. a Wallace, S., 2008: *Treatment wetlands*. CRC Press, 1 016 s.
- Kaduková, J., Miškufová, A. a Štořko, M., 2006: Využití rostlin na stabilizaci a čištění půdy a vody kontaminované kovy. In: *Acta Montanistica Slovaca*, roč. 11, č. 2, s. 130 – 136.
- Kao, C. M., Chen, C. Y., Chen, S. C., Chien, H. Y. a Chen, Y. L., 2008: Application of in situ bioparging to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site: Field and microbial evaluation. In: *Chemosphere*, 70, 8, s. 1 492 – 1 499.
- Kao, C. M., Chen, S. C. a Liu, J. K., 2001: Development of a biobarrier for the remediation of PCE-contaminated aquifers. In: *Chemosphere*, 43, s. 1 071 – 1 078.
- Kassenga, G. R., Pardue, J. H., Blair, S. a Ferraro, T., 2003: Treatment of chlorinated volatile organic compounds in upflow wetland mesocosms. In: *Ecol. Eng.*, roč. 19, č. 5, s. 305 – 323.
- Kassenga, G., Pardue, J. E. L., Moe, W. M. a Bowman, K. S., 2004: Hydrogen thresholds as indicators of dehalorespiration in constructed treatment wetlands. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 28, č. 4, s. 1 024 – 1 030.
- Kassenga, G. R., 2003: *Treatment of chlorinated volatile organic compounds using wetland systems*. A Dissertation. Graduate Faculty of the Louisiana State University, 252 s.
- Keely, J. F., 1989: Performance evaluations of pump-and-treat remediations. EPA Superfund Groundwater Issue, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/540/4-89/005.
- Khan, S. A., Hamayun, M. a Ahmed, S., 2006: Degradation of 4-aminophenol by newly isolated *Pseudomonas* sp. strain ST-4. In: *Enzyme Microbial Technol.*, roč. 38, č. 1 – 2, s. 10 – 13.
- Kim, H., Choi, K. M., Moon, J. W. a Annable, M. D., 2006: Changes in air saturation and air-water interfacial area during surfactant-enhanced air sparging in saturated sand. In: *J. Contaminant Hydrol.*, roč. 88, č. 1 – 2, s. 23 – 35.
- Kim, H. M., Hyun, Y. a Lee, K. K., 2007: Remediation of TCE-contaminated groundwater in a sandy aquifer using pulsed air sparging: Laboratory and numerical studies. In: *J. Environ. Eng.*, 133, 4, s. 380 – 388.
- Kirtland, B. C. a Aelion, C. M., 2000: Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation. In: *J. Contaminant Hydrol.*, roč. 41, č. 3 – 4, s. 367 – 383.
- Klinchuch, L. A., Goulding, N., James, S. R. a Gies, J. J., 2007: Deep air sparging – 15 to 46 m beneath the water table. In: *Ground Water Monitor. Remed.*, roč. 27, č. 3, s. 118 – 126.
- Kmeť, S., 1992: *Flotácia*. Bratislava, Alfa, 350 s.
- Korte, N. E., 2001: Zero-valent iron permeable reactive barriers: A review of performance. Environmental Sciences Division Publication, No. 5056, ORNL/TM-2000/345, 36 s.
- Kram, M. L. a Goetz, F., 1999: *Natural attenuation general data guide*. Port Hueneme, California, Naval Facilities Engineering Service Center, 33 s.
- Krumme, M. L., Timmis, K. N. a Dwyer, D. F., 1993: Degradation of trichloroethylene by *Pseudomonas cepacia* G4 and the constitutive mutant strain G4 5223 PR1 in aquifer microcosms. In: *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, s. 2 746 – 2 749.
- Krupka, K. M. a Martin, W. J., 2001: *Subsurface contaminant focus area: Monitored natural attenuation (MNA) – programmatic, technical, and regulatory issues*. Washington, D.C., US Department of Energy, 138 s.
- Kubal, M., Janda, V., Bene, P. a Hendrych, J., 2008: Metoda in situ chemické oxidace a její použití při nápravě starých ekologických zátěží. In: *Chem. Listy*, 102, s. 493 – 499.
- Kummling, K. E., Gray D. J., Power J. P. a Woodland S. E., 2002: Gas-phase chemical reduction of hexachlorobenzene and other chlorinated compounds: Waste treatment experience and applications. In: 6th Int. HCH & Pesticides Forum, 20 – 22 March 2001, Poznan, Poland, 5 s.
- Larsen, M., Burken, J., Machackova, J., Karlson, U. G. a Trapp, S., 2008: Using tree core samples to monitor natural attenuation and plume distribution after a PCE spill. In: *Environ. Sci. Technol.*, 42, s. 1 711 – 1 717.
- Leães, F. L., Daniel, F. L., Mello, G. B., Battisti, V., Bogusz, Jr., S., Emanuelli, T., Fries, L. L. M. a Costabeber, I., 2006: Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by *Staphylococcus xylosus* in liquid media and meat mixture. In: *Food Chem. Toxicol.*, roč. 44, č. 6, s. 847 – 854.
- Lee, J. J., Yoon, J. H., Yang, S. Y. a Lee, S. T., 2006: Aerobic biodegradation of 4-methylpyridine and 4-ethylpyridine by newly isolated *Pseudonocardia* sp. strain M43. In: *FEMS microbiol. lett.*, 254, 1, s. 95 – 100.
- Leeson, A., Johnson, P. C., Johnson, R. L., Hinchee, R. E. a McWhorter, D. B., 1999: *Air sparging design paradigm*. Draft. Battelle, 505 King Avenue, Columbus, Ohio, 432G1, 150 s.
- Lenke, H., Pieper, D. H., Bruhn, C. a Knackmuss, H. J., 1992: Degradation of 2,4-dinitrophenol by two *Rhodococcus erythropolis* strains. In: *Appl. Environ. Microbiol.*, roč. 58, č. 9, s. 2 928 – 2 932.
- Liles, D. S., Lutes, C. C., Page, G. B. a Suthersan, S. S., 2005: *In situ chemical stabilization of metals and radionuclides through enhanced anaerobic reductive precipitation. Application of a commercial technology to DOE Needs*. 9 s.
- Lin, S. H. a Juang, R. S., 2008: Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. In: *J. Environ. Management*, roč. 90, č. 3, s. 1 336 – 1 349.
- Liptak, B. G., 2006: *Instrument Engineers' Handbook: Process control and optimization*. CRC Press, 2 464 s.
- Liu, C., Zachara, J. M., Zhong, L., Kukkadupa, R., Szecsody, J. E. a Kennedy, D. W., 2005: Influence of sediment bioreduction and reoxidation on uranium sorption. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 39, č. 11, s. 4 125 – 4 133.
- Liu, D. H. F. a Lipták, B. G., 2000: *Wastewater treatment*. CRC Press, 457 s.
- Lubrecht, M., 1995: Horizontal wells tilt industrial site pollutants: Multiple challenges spawn innovative solutions. In: *Soil Groundwater Cleanup Magazine*.
- Lundegard, P. D. a LaBrecque, D., 1995: Air sparging in a sandy aquifer (Florence, Oregon, USA): Actual and apparent radius of influence. In: *J. Contaminant Hydrol.*, roč. 19, č. 1, s. 1 – 27.
- Macková, M. a Macek, T., 2005: Využití rostlin k eliminaci xenobiotik z životního prostředí. Praha, Výzkumný ústav rostlinné výroby, 28 s.
- Madrid, F., Liphadzi, M. S. a Kirkham, M. B., 2003: Heavy metal displacement in chelate-irrigated soil during phytoremediation. In: *J. Hydrol.*, 272, 1 – 4, s. 107 – 119.
- Manaka, M., Seki, Y., Okuzawa, K., Kamioka, H. a Watanabe, Y., 2007: Natural attenuation of dissolved uranium within a small stream of central Japan. In: *Limnology*, 8, s. 143 – 153.
- Marks, P. J., Wujcik, W. J. a Loncar, A. F., 1994: *Remediation technologies screening matrix and reference guide, 2nd edition*. West Chester, PA, DOD Environmental Technology Transfer Committee, Roy F. Weston, 461 s.
- Matějů, V. (ed.), 2006: *Kompendum sanačních technologií*. 1. vyd. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor, 241 s.
- Matis, K. A., 1995: *Flotation science and engineering*. New York, N.Y., Marcel Dekker, 558 s.
- Matthews, S. M., Boegel, A. J. a Loftis, J. A., 2006: Radiolytic decomposition of environmental contaminants and site remediation using an electron accelerator. In: *Remed. J.*, roč. 3 č. 4, s. 459 – 481.
- McGuire, T. M., Newell, C. J., Looney, B. B. a Vangelas, K. M., 2003: Historical and retrospective survey of monitored natural attenuation: A line of inquiry supporting monitored natural attenuation and enhanced passive remediation of chlorinated solvents. WSRC-TR-2003-00333, Aiken, SC, Westraghouse Savannah River Company, Savannah River Site, 96 s.
- Meggyes, T. a Simon, F. G., 2000: Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 2. Engineering of permeable reactive barriers. In: *Land Contamin. Reclam.*, roč. 8, č. 3, s. 175 – 188.
- Meijer, D. Th. a Kuijvenhoven, C. A. T., 2001: Field-proven removal of dissolved hydrocarbons from offshore produced water by the macro porous polymer-extraction technology. *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, 30 April-3 May, OTC 13217, 9 s.
- Mezyk, S. P., Helgeson, T., Cole, S. K., Cooper, W. J., Fox, R. V., Gardinali, P. R. a Mincher, B. J., 2006: Free radical chemistry of disinfection by products. 1. Kinetics of hydrated electron and hydroxyl radical reactions with halonitromethanes in water. In: *J. Phys. Chem.*, A, 110, s. 2 176 – 2 180.
- Miller, R. R., 1996a: *Bioslurping technology*. Overview Report TO-96-05. Pittsburgh, PA, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 10 s.
- Miller, R. R., 1996b: *Phytoremediation*. Technology Overview Report TO-96-03. Pittsburgh, PA, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center.
- Miller, R. R., 1996c: *Air sparging*. Technology Overview report TO-96-04. Pittsburgh, PA, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 14 s.
- Miller, R. R., 1996d: *Artificially induced or blast-enhanced fracturing*. Technology Overview Report. Pittsburgh, PA, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 13 s.
- Miller, R. R., 1996e: *Horizontal wells*. Technology Overview Report. Pittsburgh, PA, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 13 s.
- Miller, R. R. a Roote, D. S., 1997: *In-well vapor stripping*. Technology Overview Report TO-97-01. Pittsburgh, Ground Water Remediation Technologies Analysis Center GWRTAC, 17 s.
- Mincher, B. J., Curry, R. C. a Brey, R., 2000: Method to simultaneously improve PCB radiolysis rates in transformer oil and to close the chlorine mass balance. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 34, č. 16, s. 3 452 – 3 455.
- Mohamed, A. M. I., El-Menshaway, N. a Saif, A. M., 2007: Remediation of saturated soil contaminated with petroleum products using air sparging with thermal enhancement. In: *J. Environ. Management*, roč. 83, č. 3, s. 339 – 350.
- Motsch, Ch., Schug, B., Bärlin, M., Kirchholtes, H. J. a Ertel, T., 2002: *Integrated concept for groundwater remediation. In situ remediation techniques. Results of the evaluation of suitable technologies and combination of technologies*, UW-Umweltwirtschaft GmbH, Stuttgart.
- MSE, 1998: *Dynamic underground stripping and hydrous pyrolysis/oxidation cost analysis*. MSE Technology applications, Butte, Montana, June 1998.
- Mwegoha, W. J. S., 2008: The use of phytoremediation technology for abatement soil and groundwater pollution in Tanzania: opportunities and challenges. In: *J. Sustainable Develop. Africa*, roč. 10, č. 1, s. 140 – 156.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J. a Bussièrè, B., 2007: Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: Critical review and research needs. In: *J. Environ. Qual.*, 36, s. 1 – 16.
- Némethyová, M., Kováčiková, M. a Matys, M., 2000: *Metódy sanácie skládok – starých environmentálnych zátěží*. Atlas sanačních metod. In: *Vest. Ministerstva životního prostředí*, roč. VIII, část. 6.
- Neumann, S. a Fatula, P., 2009: *Ion Exchangers for Environmental Protection*, Asian Water, April 2009, SHP Media, 5 s.
- Newell, C. J., Fisher, R. T. a Hughes, J., 1997a: *Subsurface hydrogen injection for the in situ bioremediation of chlorinated solvents*. US Patent 5602296, Feb. 17, 1997.
- Newell, C. J., Fisher, R. T. a Hughes, J., 1997b: *Direct hydrogen addition for the in situ biodegradation of chlorinated solvents*. NGWA Petroleum Hydrocarbons Conference, Houston, Texas.
- NFESC, 1996: *Best practices manual for bioslurping*. Naval Facilities Engineering Service Center NFESC, Port Hueneme, CA.
- NFESC, 1998: *Application guide for bioslurping*, Vol. I, Summary of the principles and practices of bioslurping. Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, CA.
- NFESC, 2001: *Final air sparging guidance document*. Technical Report TR-2193-ENV, Battelle, Columbus, OH 43201 – 2693.
- NFESC, 2003: *Use of prepump separation technologies to enhance cost-effectiveness of bioslurper systems – long term demonstration*. Technical Report TR-2220-ENV, Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, CA.
- Nobre, R. C. M. a Nobre, M. M. M., 2004: Natural attenuation of chlorinated organics in a shallow sand aquifer. In: *J. Hazard. Mater.*, 110, s. 129 – 137.
- Noyes, R., 1991: *Handbook of pollution control processes*. ISBN 0815512902. Vyd. William Andrew, 758 s.
- Nyer, E. K., 1992: *Groundwater treatment technology*. John Wiley, 306 s.
- Nyer, E. K., 2000: *Practical techniques for groundwater and soil remediation*. Boča Raton, Florida, Lewis Publishers, s. 214.
- Olsen, R. H., Mikesell, M. D., Kukor, J. J. a Byrne, A. M., 1995: Physiological attributes of microbial BTEX degradation in oxygen-limited environments. In: *Environ. Health. Perspect.*, 103, 5, s. 49 – 51.
- Pačes, T., 1983: *Základy geochémie vod*. Praha, Academia, 304 s.
- Palmer, C. D. a Fish, W., 1992: *Chemical enhancements to pump-and-treat remediation*. US EPA Ground Water Issue, EPA/540/S-92/001, 20 s.

- Park, C. H., Keyhan, M., Wielinga, B., Fendorf, S. a Matin, A., 2000: Purification to homogeneity and characterization of a novel *Pseudomonas putida* chromate reductase. In: *Appl. Environ. Mikrobiol.*, 66, s. 1788 – 1795.
- Pars, H. M. a Meijer, D. Th., 1998: Removal of dissolved hydrocarbons from production water by Macro Porous Polymer Extraction (MPPE). *SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*, 7 – 10 June 1998, Caracas, Venezuela, 7 s.
- Pastuszek, F., 2006: Kapitola 3.1.3.10. Radiolytický rozklad. In: Matejů, V. (ed.): *Kompedium sanačních technologií*. 1. vyd. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor, s. 134 – 136.
- Pastuszek, F., Vacek, K. a Vondruska, V., 1993: In situ radiation cleaning of underground water contaminated with cyanides – six years of experience. In: *Radiation Phys. Chem.*, roč. 42, č. 4 – 6, s. 699 – 700.
- Paul, C. J., McNeil, M. S., Beck, F. P., Clark, P. J., Wilkin, R. T. a Puls, R. W., 2003: Capstone report on the application, monitoring, and performance of permeable reactive barriers for ground-water remediation: Volume 2 Long-term monitoring of PRBs: Soil and ground water sampling. EPA/600/R-03/045b, August 2003. 146 s.
- PEREBAR, 2000: Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers used for the Remediation of Contaminated Groundwater. *Reactive materials and attenuation processes for permeable reactive barriers*, National Technical University of Athens, EVKI-CT-1999-00035. 21 s.
- Pikaev, A. K., 1998: Electron-beam purification of water and wastewater. *Environmental Application of Ionizing Radiation*. New York, Wiley-Interscience, s. 495 – 506.
- Pitter, P., 1999: *Hydrochemie*. Praha, Vyd. VŠCHT, 568 s.
- Place, M., Hoeppel, R., Chuandry, T., McCall, S. a Williamson, T., 2003: Application guide for bioslurping, principles and practices of bioslurping, Addendum: Use of pre-pump separation for improved bioslurper system operation. Washington, D.C., Department of Defense, 167 s.
- Polenka, M., 2006: Kapitola 3.2.2.5. Sanační čerpání a čištění po vyčerpání. In: Matejů, V. (ed.): *Kompedium sanačních technologií*. 1. vyd. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor, s. 154 – 158.
- Postgate, J. R., 1979: *The sulphate reducing bacteria*. Cambridge University press, 151 s.
- Prommer, H., Barry, D. A. a Davis, G. B., 1999: A one-dimensional reactive multi-component transport model for biodegradation of petroleum hydrocarbons in groundwater. In: *Environ. Modell. Softw.*, 14, s. 213 – 223.
- Prommer, H., Barry, D. A. a Davis, G. B., 2002: Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow conditions. In: *J. Contamin. Hydrol.*, 59, s. 113 – 131.
- Prommer, H., Barry, D. A. a Zheng, C., 2003: MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling. In: *Groundwater*, roč. 41, č. 2, s. 1 – 11.
- Prommer, H., Davis, G. B. a Barry, D. A., 2000: Biogeochemical transport modelling of natural and enhanced remediation processes in aquifers. In: *Land Contamin. Reclam.*, roč. 8, č. 3, s. 217 – 224.
- Práček, M., Erlebach, J. a Lischke, P., 1981: *Čištění odpadních vod z galvanotechniky a chemické povrchové úpravy kovů*. Praha, SNTL, 315 s.
- Radjenovic, J., Maticic, M., Mijatovic, I., Petrovic, M. a Barceló, D., 2008: Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. In: *Hdb. Env. Chem.*, 5, S/2, Berlin – Heidelberg, Springer-Verlag, s. 37 – 101.
- Rahbeh, M. E. a Mohtar, R. H., 2007: Application of multiphase transport models to field remediation by air sparging and soil vapor extraction. Department of Agricultural Engineering, Purdue University, United States, *Journal-of-Hazardous-Materials*, 2007 MAY 08, 143(1 – 2), 47 s.
- Ramírez, T., Armas, M. a Uzcátegui, M., 2007: Effect of accelerated electron beam on pesticides removal of effluents from flower plantations. In: *Remediation of polluted waters and wastewater by radiation processing. Final report of the research coordination meeting (RCM) 4 – 9 September 2006*, Vienna, Austria, IAEA-TECDOC. IAEA, Vienna.
- Ramos, J. L., González-Pérez, M. M., Caballero, A. a van Dillewijn, P., 2005: Bioremediation of polynitrated aromatic compounds: plants and microbes put up a fight. In: *Curr. Opin. Biotechnol.*, roč. 16, č. 3, s. 275 – 281.
- Raskin, I., Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, S. a Salt, D. E., 1994: Bioconcentration of heavy metals by plants. In: *Curr. Opin. Biotechnol.*, 5, s. 285 – 290.
- Reddy, K. R. a DeLaune, R. D., 2008: *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. CRC Press, 800 s.
- Reddy, K. R., 2006: Overexploitation and contamination of shared groundwater resources. In: Darnault, J., 2006: *Physical and chemical groundwater remediation technologies*. ISBN: 978-1-4020-6983-3, s. 257 – 274.
- Reddy, K. R. a Adams, J. A., 2008: Conceptual modeling of air sparging for groundwater remediation. *Proceedings of the 9th International Symposium on Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development*, Hong Kong, June 2008. 18 s.
- Reddy, K. R., Semer, R. a Adams, J. A., 1999: Air flow optimization and surfactant enhancement to remediate toluene-contaminated saturated soils using air sparging. Department of Civil and Materials Engineering, University of Illinois, Chicago, USA. In: *Environ. Management Health, Spec. Iss. Groundwater*, roč. 10, č. 1, s. 52 – 63.
- Reddy, K. R. a Tekola, L., 2004: Remediation of DNAPL source zones in groundwater using air sparging. In: *Land Contamin. Reclam.*, roč. 12, č. 2, s. 67 – 83.
- Reddy, K. R. a Zhou, J., 1996: Finite element modeling of in situ air sparging for groundwater remediation. In: *Proceedings of the Second International Congress on Environmental Geotechnics*, Osaka, Japan, November 1996, s. 299 – 304.
- Reeder, L. R., Cobbs, J. H., Field, J. W. Jr., Finley, W. D., Vokurka, S. C. a Rolfe, B. N., 1977: Review and assessment of deep well injection of hazardous waste, Vol. I. US EPA Cincinnati, OH, EPA/600/2-77/029a. 214 s.
- Reinhard, K., Hopkins, G., Cunningham, J. a Lebron, C. A., 2000: Enhanced in situ anaerobic bioremediation of fuel-contaminated groundwater. *NFESC Contract Report CR 00-005-ENV*, 78 s.
- Repert, D., Barber, R. B., Hess, K. M., Keefe, S. H., Kent, D. B., Leblanc, D. R. a Smith, R. L., 2006: Long-term natural attenuation of carbon and nitrogen within a groundwater plume after removal of the treated wastewater source. In: *Environ. Sci. Technol.*, 40, s. 1154 – 1162.
- Rice, R., 1996: *Ozone reference guide: an overview of ozone fundamentals and municipal and industrial ozone applications*. EPRI Community Environmental Center, Report CR-106435. St. Louis.
- Robinson, J., Thomas, R., Wallace, S., Daly, P. a Kalin, R., 2006: In situ bioremediation of cyanide, PAHs and organic compounds using an engineered Sequenced Reactive Barrier (SEREBAR). In: *Land Contamin. Reclam.*, roč. 14, č. 2, s. 478 – 482.
- Rocca, C. D., Belgiojorno, V. a Meric, S., 2007: Overview of in situ applicable nitrate removal processes. In: *Desalination*, 204, s. 46 – 62.
- Ronen, Z., Vasiluk, L., Abeliovich, A. a Nejidat, A., 2000: Activity and survival of tribromophenol-degrading bacteria in a contaminated desert soil. In: *Soil Biol. Biochem.*, roč. 32, č. 11 – 12, s. 1643 – 1650.
- Roote, D. S., 2000: Hydraulic, pneumatic and blast-enhanced fracturing, Technology status report, GWRATAC, s. 173.
- Rubio, J., Souza, M. L. a Smith, R. W., 2002: Overview of flotation as a wastewater treatment technique. In: *Miner. Eng.*, 15, s. 139 – 155.
- Ruml, V. a Soukup, M., 1984: *Likvidace toxických odpadů*. Praha, SNTL, 264 s.
- Russell, D. L., 2006: *Practical wastewater treatment*. John Wiley, 271 s.
- Ryan, C. H., 1987: Vertical barriers in soil for pollution containment, *Geotechnical Practice for Waste Disposal '87 (GSP 13)*, s. 182 – 204.
- Sampa, M. H. O., Borrely, S. I. a Silva, B. L., 1995: The use of electron beam accelerator for the treatment of drinking water and wastewater in Brazil. In: *Radiat. Phys. Chem.*, 46, s. 1143 – 1146.
- Sampa, M. H. O., Rela, P. R., Las Casas, A., Mori, M. N. a Duarte, C. L., 2004: Treatment of industrial effluents using electron beam accelerator and adsorption with activated carbon: a comparative study. In: *Radiat. Phys. Chem.*, 71, s. 459 – 462.
- Sampa, M. H. O., Takács, E., Gehringer, P., Rela, P. R., Ramirez, T., Amro, H., Trojanowicz, M., Botelho, M. L., Han, B., Solpan, D., Cooper, W. J., Emmi, S. S. a Wojnárovits, L., 2007: Remediation of polluted waters and wastewater by radiation processing. In: *Nukleonika*, roč. 52, č. 4, s. 137 – 144.
- Scott, G. H. a Jones, P. K., 2008: EPA research on chemical oxidation/in situ chemical oxidation.
- Seagren, E. A. a Becker, J. G., 2002: Review of natural attenuation of BTEX and MTBE in groundwater. In: *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management*, July 2002, s. 156 – 172.
- Semer, R., Adams, J. A. a Reddy, K. R., 1998: An experimental investigation of air flow patterns in saturated soils during air sparging. In: *Geotech. Geol. Eng. J.*, roč. 16, č. 1, s. 59 – 75.
- Sengupta, A. K., 1995: Ion exchange technology: advances in pollution control. CRC Press, 385 s.
- Seol, Y., Zhang, H. a Schwartz, F. W., 2003: A review of in situ chemical oxidation and heterogeneity. Columbus, OH, Department of Geological Sciences, The Ohio State University, 30 s.
- SERDP a ESTCP, 2004: In situ chemical oxidation projects.
- SERDP, 2000: Strategic environmental research and development program, Low-volume pulsed biosparging of hydrogen for bioremediation of chlorinated solvent plumes. *Cleanup*, CU-120.
- Shaheen, R., Arefin, M. T. a Mahmud, R., 2007: Phytoremediation of boron contaminated soils by naturally grown weeds. In: *J. Soil. Nature.*, roč. 1, č. 1, s. 1 – 6.
- Sharma, P. K., Balkwill, D. L., Frenkel, A. a Vairavamurthy, M. A., 2000: A new *Klebsiella planticola* strain (Cd-I) grows anaerobically at high cadmium concentrations and precipitates cadmium sulfide. In: *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, s. 3083 – 3087.
- Schnoor, J. L., 1997: *Phytoremediation. Technology Overview Report TE-98-01*. Pittsburgh, PA, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center.
- Schuring, J. R., 2002: *Fracturing technologies to enhance remediation. Technology Evaluation Report, TE-02-02*. Pittsburgh, PA, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, s. 52.
- Schweitzer, P. A., 1997: *Handbook of separation techniques for chemical engineers*. McGraw-Hill Professional, 1200 s.
- Schwitzguébel, J. P., 2004: Potential of phytoremediation, an emerging green technology: European trends and outlook. In: *Proc. Indian nat. Sci. Acad.*, B70, č. 1, s. 131 – 152.
- Siegrist, R. L., 2000: In situ chemical oxidation for remediation of contaminated soil and ground water. *Ground Water Currents*, EPA 542-N-00-006, September 2000, Iss. No. 37. 6 s.
- Siegrist, R. L., Crimi, M. L., Munakata-Marri, J., Langasekare, T., Dugan, P., Heiderscheid, J., Petri, B. a Sahl, J., 2008: Chemical oxidation for clean up of contaminated ground water. *Methods and Techniques for Cleaning-up Contaminated Sites*. Springer, s. 45 – 58.
- Siegrist, R. L., Urynowicz, M. A., West, O. R., Crimi, M. L. a Lowe, K. S., 2001: *Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate*. Columbus, Ohio, Battelle Press, s. 348.
- Simon, F. G. a Meggyes, T., 2000: Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 1. Treatment processes for pollutants. In: *Land Contamin. Reclam.*, roč. 8, č. 2, s. 103 – 116.
- Sincero, A. P. a Sincero, G. A., 2003: *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. CRC Press, 832 s.
- Singh, A. L., Kulshreshtha, U. C., Mohan, S. V. a Sarma, P. N., 2004: Fe(II) speciation and its uptake by free and immobilized cells of *Pseudomonas fluorescens* from industrial waste water. In: *J. Environ. Sci. Eng.*, roč. 46, č. 4, s. 277 – 281.
- Singh, V. P. a Stapleton, R. D. Jr. (Eds.), 2003: *Biotransformations: Bioremediation Technology for Health and Environmental Protection*. In: *Progress Industr. Microbiol.*, 36.
- Sinke, A. a le Hecho, I., 1999: Monitored natural attenuation: review of existing guidelines and protocols. TNO-MEP – R 99/313, 69 s.
- Sittler, S. P. a Peacock, M. P., 1997: Innovative air sparging modifications to remediate organic compounds in non-optimum geologic formations. In: *Proceedings of the 11th National Outdoor Action Conf. Expo.*, s. 259 – 271.

- Skinner, S. J. W. a Schutte, C. F., 2006: *The feasibility of a permeable reactive barrier to treat acidic sulphate- and nitrate-contaminated groundwater*. In: *Water SA*, roč. 32, č. 2, s. 129 – 135.
- Slater, L. a Binley, A., 2003: *Evaluation of permeable reactive barrier (PRB) integrity using electrical imaging methods*. In: *Geophysics*, roč. 68, č. 3, s. 911 – 921.
- Sluys, J. T. M., 2001: *MPE: an emerging technology for the removal of hazardous contaminants from groundwater*. Akzo Nobel MPP Systems.
- Sluys, J. T. M., Levens, K. a Rakek, K., 2000: *Pilotversuch zur Aufbereitung von Explosivstoff- und verunreinigtem Grundwasser mit neuem extraktiven Verfahren*. WLB Wasser. In: *Luft und Boden*, č. 9, s. 26 – 28.
- Smith, L. A. a Hinchee, R. E., 1993: *In situ thermal technologies for site remediation*. Boca Raton FL, Lewis Publishers.
- Smith, L. A., Alleman, B. C. a Copley-Graves, L., 1994: *Biological treatment options*. In: *Emerging Technology for Bioremediation of Metals (Means, J. L. and Hinchee, R. E., eds.)*. Ohio, Lewis Publishers, s. 1 – 12.
- Somasundaran, P., 2006: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Vol. 1. CRC Press, 6 775 s.
- Sookhak-Lari, K. a Safavi, H., 2008: *A simulation-optimization model for "air sparging" and "pump and treat" groundwater remediation technologies*. In: *J. Environ. Inf.*, roč. 12, č. 1, s. 44 – 53.
- Spellman, F. R., 2003: *Handbook of water and wastewater treatment plant operations*. CRC Press, 661 s.
- Sposito, G., 1984: *The surface chemistry of soils*. Oxford, New York, 234 s.
- Starr, R. C. a Cherry, J. C., 1994: *In situ remediation of contaminated ground water: The funnel-and-gate system*. In: *Ground water*, roč. 32, č. 3, s. 465 – 476.
- Stiber, N. A., Pantazidou, M. a Small, M. J., 2004: *Embedding expert knowledge in a decision model: evaluating natural attenuation at TCE sites*. In: *J. Hazard. Mater.*, 110, s. 151 – 160.
- STN EN 12063 (731022), 2003: *Vykonávanie špeciálnych geotechnických prác. Štetovnicové steny*.
- STN EN 12715 (731006), 2003: *Vykonávanie špeciálnych geotechnických prác. Injektáže*.
- STN EN 12716 (731007), 2003: *Vykonávanie špeciálnych geotechnických prác. Prúdová injektáž*.
- STN EN 15237 (731024), 2007: *Vykonávanie špeciálnych geotechnických prác. Zvislé odvodňovanie*.
- STN EN 1538 (731003), 2002: *Vykonávanie špeciálnych geodetických prác. Podzemné steny*.
- Strnadová, N. a Janda, V., 1995: *Technologie vody 1*. Praha, Vyd. VŠCHT, 274 s.
- Suthersan, S. S. a Payne, F. C., 2005: *In situ remediation engineering*. CRC Press, 511 s.
- Suthersan, S. S., 1996: *Remediation engineering: design concepts*. CRC Press, 362 s.
- Suthersan, S. S., 1999: *In situ air sparging. Remediation engineering: design concepts*. (Ed.: Suthan, S. a Suthersan, S. S.). Boca Raton: CRC Press.
- Szczody, J. E., Fruchter, J. S., Williams, M. D., Vermeul, V. R. a Sklarew, D., 2004: *In situ chemical reduction of aquifer sediments: Enhancement of reactive iron phases and TCE dechlorination*. In: *Environ. Sci. Technol.*, 38, s. 4 656 – 4 663.
- Špirochová, I., Punčochářová, J., Kafka, Z., Kubal, M., Soudek, P. a Vaněk, T., 2001: *Studium kumulace těžkých kovů v rostlinách*. In: *Chem. listy*, 95, s. 335 – 336.
- Šráček, O., Datel, J. a Mls, J., 2002: *Kontaminační hydrogeologie*. Univerzita Karlova v Praze, Nakl. Karolinum.
- Thomas, W. J. a Crittenden, B. D., 1998: *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann, 271 s.
- Thomson, N. R. a Johnson, R. L., 2000: *Air distribution during in situ air sparging: an overview of mathematical modeling*. In: *J. Hazard. Mater.*, roč. 72, č. 2 – 3, s. 265 – 282.
- Thornton, E. C., Gilmore, T. J., Olsen, K. B., Giblin, J. T. a Phelan, J. M., 2007: *Treatment of a Chromate-Contaminated Soil Site by in situ Gaseous Reduction*. In: *Ground Water Monitor. Remed.*, roč. 27, č. 1, s. 56 – 64.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D., 2003: *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4. vyd. Metcalf a Eddy, McGraw-Hill Professional, 1 819 s.
- Tiehm, A. a Schulze, S., 2003: *Intrinsic aromatic hydrocarbon biodegradation for groundwater remediation*. In: *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP*, roč. 58, č. 4, s. 449 – 462.
- Till, B. A., Weathers, L. J. a Alvarez, P. J. J., 1998: *Fe(0)-supported autotrophic denitrification*. In: *Environ. Sci. Technol.*, 32, s. 634 – 639.
- Tong, W. a Rong, Y., 2008: *Data evaluation of in situ chemical treatment for groundwater remediation at leaking underground storage tank sites in Los Angeles area, California*.
- Tožé, S., Zappia, L. a Davis, G. B., 2000: *Determination of the potential for natural and enhanced biotransformation of munition compounds contaminating groundwater in a fractured basalt aquifer*. In: *Land Contamin. Reclam.*, roč. 8, č. 3, s. 1 – 8.
- Treybal, R. E., 1980: *Mass-transfer operations*, 3rd ed. New York, McGraw-Hill.
- Trojanowicz, M. a Drzewicz, M., 2002: *Radiolytic degradation and toxicity changes in γ -irradiated solutions of 2,4-dichlorophenols*. In: *Radiation Phys. Chem.*, 65, s. 357.
- Tsai, T. T., Kao, C. M., Yeh, T. Y. a Lee, M. S., 2008: *Chemical oxidation of chlorinated solvents in contaminated groundwater: Review*. In: *Practice Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Management*, roč. 12, č. 2, s. 116 – 126.
- Unger, A. J. A., Sudicky, E. A. a Forsyth, P. A., 1995: *Mechanisms controlling vacuum extraction coupled with air sparging for remediation of heterogeneous formations contaminated by dense nonaqueous phase liquids*. In: *Water Res. Research*, roč. 31, č. 8, s. 1 913 – 1 925.
- US ACE, 1996: *Engineering and design. Horizontal directional drilling for environmental applications*. Technical Letter No. 1110-1-178, US Army Corps of Engineers, Washington, D. C.
- US AFCEE, 1997: *Engineering evaluation and cost analysis for bioslurper initiative (A005)*. US Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, 87 s.
- US Department of Defence, 2003: *In situ remediation of MTBE-contaminated aquifers using propane biosparging*. Environmental Security Technology Certification Program, Cost and Performance Report CU-0015.
- US Department of Energy, 1994a: *Volatile organic compounds in non-arid soils integrated demonstration*. DOE/EM-0135P, Chapter 2.0, Directional Drilling.
- US Department of Energy, 1994b: *Technology Catalog*. DOE/EM-0138P, Chapter 5.12, In Situ Air Stripping of VOCs Using Horizontal Wells.
- US Department of Energy, 1998: *Horizontal wells. Subsurface Contaminants Focus Area, Innovative Technology Summary Report*, US Department of Energy, Office of Environmental Management, Office of Science and Technology, DOE/EM-0378, 17 s.
- US Department of Energy, 2000: *In situ redox manipulation. Subsurface Contaminants Focus Area, Innovative Technology Summary Report*, DOE/EM-0499, US Department of Energy, 15 s.
- US EPA, 1981: *Control and treatment technology for the metal finishing industry – ion exchange*. Summary Report US EPA, EPA 625/81-007 June 1981, 46 s.
- US EPA, 1993: *Accutech pneumatic fracturing extraction and hot gas injection, Phase I*. EPA RREL, EPA/540/R-93/509.
- US EPA, 1994a: *Manual: alternative methods for fluid delivery and recovery*. US EPA, Office of Research and Development, Washington, DC. EPA/625/R-94/003.
- US EPA, 1994b: *How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites, a guide to corrective action plan reviewers*. Office of Solid Wastes and Emergency Response 5403 W, EPA 510-B-94-003, Washington, D. C.
- US EPA, 1994c: *Air sparging*. 34 s.
- US EPA, 1995a: *Handbook of constructed wetlands: General considerations*. Vol. 1, 57 s., ISBN 0-16-052999-9.
- US EPA, 1995b: *In situ remediation technology status report: Hydraulic and pneumatic fracturing*. US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office Washington, DC. EPA542-K-94-005.
- US EPA, 1995c: *How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites. A guide to corrective action plan reviewers*. Office of Solid Wastes and Emergency Response 5403 W, EPA-B-95-007, Washington, D. C.
- US EPA, 1995d: *In situ remediation technology status report: Thermal enhancements, Part 2: Six phase soil heating*. EPA 542-K-94-009.
- US EPA, 1997a: *BIOPLUME III, version 1.0*, September 1997.
- US EPA, 1997b: *BIOSCREEN, version 1.4*, July 1997.
- US EPA, 1998a: *Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation*. Technical Report, Office of Research and Development, Washington DC 20460, EPA-600/R-98-125, s. 1 – 39.
- US EPA, 1998b: *Evaluation of subsurface engineered barriers at waste sites*. EPA 542-R-98-005, 148 s.
- US EPA, 1998c: *Field applications of in situ remediation technologies: Chemical oxidation*. EPA 542-R-98-008.
- US EPA, 1999a: *Use of monitored natural attenuation at superfund. RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites*, Office of Solid Waste and Emergency Response, Directive No. 9200.47-17P.
- US EPA, 1999b: *Field applications of in situ remediation technologies: Permeable reactive barriers*.
- US EPA, 2000: *Engineered approaches to in situ bioremediation of chlorinated solvents. Fundamentals and field applications*. US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, D. C. EPA 542-R-00-008.
- US EPA, 2001a: *A citizen's guide to air stripping*. The Citizen's Guide Series, US EPA Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC 20460, 2 s. EPA 542-F-01-016.
- US EPA, 2001b: *Use of bioremediation at superfund sites*. US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, D. C., EPA 542-R-01-A19.
- US EPA, 2001c: *A citizen's guide to fracturing*. US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA 542-F-01-015.
- US EPA, 2001d: *A citizen's guide to chemical oxidation*. EPA 542-F-01-013, April 2001.
- US EPA, 2001e: *A citizen's guide to in situ thermal treatment methods*.
- US EPA, 2002a: *Field applications of in situ remediation technologies: permeable reactive barriers*.
- US EPA, 2002b: *BIOCHLOR, version 2.2*. March 2002.
- US EPA, 2004a: *How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: A guide for corrective action plan reviewers*. Office of Solid Waste and Emergency Response 5401G, EPA 510-R-04-002, Washington, D. C.
- US EPA, 2004b: *Performance monitoring of MNA remedies for VOCs in ground water*. US EPA Cincinnati, OH 45268, EPA/600/R-04/027 April 2004, 92 s.
- US EPA, 2004c: *In situ thermal treatment of chlorinated solvents – fundamentals and field applications*. EPA, 542-R-04-010, U. S. Environmental Protection Agency, 145 s.
- US EPA, 2005: *Cost-effective design of pump and treat systems, one of a series on optimization*. EPA 542-R-05-008, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, 38 s.
- US EPA, 2007: *Treatment technologies for site cleanup: Annual status report (Twelfth Edition)*. US EPA report EPA-542-R-07-012, 290 s.
- US EPA, 2008: *Field application of a permeable reactive barrier for treatment of arsenic in ground water*. EPA 600/R-08/093.
- Vaishya, R. C., Sethy, M. M. a Reddy, K. R., 2007: *Prevention of groundwater contamination through reactive barrier material (RBM) for use in landfill liners and in situ barriers to immobilize chromium*. *Groundwater Quality 2007: Securing Groundwater Quality in Urban and Industrial Environments*, Fermantle, Western Australia, December 2 – 7.
- Van der Meer, A. B. a Brooks, Jr. P. E., 2007: *Groundwater remediation via macro porous polymer extraction*. In: *Remed. J.*, roč. 8, č. 4, s. 69 – 85.
- Van Antwerp, D. J., Falta, R. W. a Gierke, J. S., 2008: *Numerical simulation of field-scale contaminant mass transfer during air sparging*. In: *Vadose Zone J.*, roč. 7, č. 1, s. 294 – 304.

- Vaniček, I., 2002: *Sanace skládek, starých ekologických zátěží*. Praha, Vyd. ČVUT, 247 s.
- Varga, S. a Tölgyessy, J., 1976: *Rádiochémia a radiačná chémia*. Bratislava, Alfa.
- Varga, S. a Tölgyessy, J., 1982: *Základy radiačnej chémie a radiačnej technológie*. Bratislava, Alfa.
- Verfel, J., 1992: *Injektování hornin a výstavba podzemních stěn*. Bratislava, Bradlo, 511 s.
- Veselá, L., Nemeček, J., Siglova, M. a Kubal, M., 2006: *The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia*. In: *Int. Biodeter. Biodegrad.*, roč. 58, č. 3 – 4, s. 224 – 230.
- Veselá, L., Vaněk, J. a Nemeček, J., 2003: *Biologický prvek při aplikacích podzemní reaktivní stěny*. In: Haloušková, O. (ed.): *Sbor. Konf. Biodegradace VI. Seč, Vodní zdroje Ekomonitor*, s. 86 – 91.
- Vesilind, P. A., 2003: *Wastewater treatment plant design*. IWA Publishing, 512 s.
- Waduge, W. A. P., Soga, K. a Kawabata, J., 2007: *Physical modeling of LNAPL source zone remediation by air sparging*. In: *Vadose Zone J.*, roč. 6, č. 2, s. 413 – 422.
- Waduge, W. A. P., Soga, K. a Kawabata, J., 2004: *Effect of NAPL entrapment conditions on air sparging remediation efficiency*. In: *J. Hazard. Mater.*, roč. 110, č. 1 – 3, s. 173 – 183.
- Walton, H. F., 1949: *Ion exchange equilibria*. In: Nachod, F. C. (ed.): *Ion exchange, theory and application*. New York, Academic press Publ., s. 3 – 28.
- Wang, L. K., Hung, Y. T. a Shammass, N. K., 2005: *Physicochemical treatment processes*. Humana Press, 723 s.
- Wang, L. K., Hung, Y. T. a Shammass, N. K., 2006: *Handbook of environmental engineering*. Vol. 4: *Advanced physicochemical treatment processes*. Humana Press, 690 s.
- Wang, Q., Kim, D., Dionysiou, D. D., Sorial, G. A. a Timberlake, D., 2004: *Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems – literature review*. In: *Environ. Pollution*, 131, s. 323 – 336.
- Warner, S. D., Yamane, C. L., Bice N. T., Szerdy, F. S., Vogan, J., Major, D. W. a Hanks, D. A., 1998: *Technical update: the first commercial subsurface permeable reactive treatment zone composed of granular zero-valent iron. Designing and Applying Treatment Technologies, Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Monterey, California, Battelle press, 6 s.
- Warner, S. D., Longino, B. L., Zhang, M., Bennett, P. a Szerdy, F. S., 2004: *The first commercial permeable reactive barrier composed of granular iron – hydraulic and chemical performance at 10 years of operation. Presented at the First International Symposium on Permeable Reactive Barriers, Belfast, Northern Ireland March 16, 2004*. Geomatrix Consultants, Oakland, California, USA.
- Warner, S. D., Longino, B. L., Zhang, M., Bennet, P., Szerdy, F. S. a Hamilton, L. A., 2005: *The first commercial permeable reactive barrier composed of granular iron: Hydraulic and chemical performance at 10 years of operation*. IAHS-AISH-Publication, s. 32 – 42.
- Watts, R. J. a Teel, A. L., 2006: *Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO*. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management*, 10.1061/(ASCE)1090-025X(2006)10:1(2).
- Weston, A. a Balba, T., 2003: *Feasibility studies*. In: *Innovative Technol. Group*, roč. 3, č. 5, 2 s.
- Widdel, F., 1988: *Microbiology and ecology of sulfate- and sulfurreducing bacteria*. In: Zehnder, A. J. B. (ed.): *Biology of anaerobic microorganisms*. New York, John Wiley, s. 469 – 586.
- Wiesmann, U., Choi, I. S. a Dombrowski, E. M., 2007: *Fundamentals of biological wastewater treatment*. Wiley-VCH, 362 s.
- Wildeman, T. R., Filipek, L. H. a Gusek, J., 1994: *Proof-of-principle studies for passive treatment of acid rock drainage and mill tailing solutions from a gold operation in Nevada*. In: *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*. Pittsburg, PA, s. 9 – 16.
- Wildeman, T. R. a Updegraff, D. M., 1997: *Passive bioremediation of metals and inorganic contaminants*. In: Macalady, D. L. (ed.): *Perspective in environmental chemistry*. New York, Oxford Univ. Press, s. 473 – 495.
- Wilkin, R. T., 2008: *Contaminant Attenuation Processes at Mine Sites*. In: *Mine Water Environ.*, 27, s. 251 – 258.
- Willow, M. A. a Cohen, R. R. H., 2003: *pH, dissolved oxygen, and adsorption effects on metal removal in anaerobic bioreactors*. In: *J. Environ. Qual.* 32, s. 1 212 – 1 221.
- Wilson, D. D., 1994: *Horizontal Environmental Wells* September.
- Wilson, J. T., 1999: *Performance monitoring for natural attenuation of contaminants in aquifers*. In: *Proceedings Contaminated Site Remediation Conference "Challenges Posed by Urban and Industrial Contaminants"*, Fremantle WA March 1999, s. 283 – 296.
- Woods, R. J. a Pikaev, A. K., 1994: *Applied radiation chemistry: radiation processing*. New York, Wiley-Intersci., 535 s.
- Xu, Z., Zhang, Q. a Fang, H. P., 2003: *Applications of porous resin sorbents in industrial wastewater treatment and resource recovery*. In: *Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.*, roč. 33, č. 4, s. 363 – 389.
- Yak, H. K., Mincher, B. J., Chiu, K. H. a Wai, Ch. M., 1999: *Supercritical fluid extraction/ γ -radiolysis of PCBs from contaminated soil*. In: *J. Hazard. Mater.*, roč. 69, č. 2, s. 209 – 216.
- Yang, X., Beckmann, D., Fiorenza, S. a Niedermeier, C., 2005a: *Field study of pulsed air sparging for remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil and groundwater*. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 39, č. 18, s. 7 279 – 7 286.
- Yang, X., Glasser, H., Stoelting, R., Barden, M., Mickelson, G., Delwiche, J., Portz, E., Steinhilber, C., Alvarez, G., Hagerty, D., Petrofske, S. a Misky, D., 2005b: *Natural attenuation study in Wisconsin and Illinois*, 24 s.
- Yin, Y. a Allen, H. E., 1999: *In situ chemical treatment. Technology Evaluation Report TE-99-01*. Pittsburg, Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, 82 s.
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G. a Simmons, J., 2003: *Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems*. In: *Mine Water Environ.*, 22, s. 118 – 129.
- Zolla, V., Sethi, R. a Di Molfetta, A., 2007: *Performance assessment and monitoring of a permeable reactive barrier for the remediation of a contaminated site*. In: *Amer. J. Environ. Sci.*, roč. 3, č. 3, s. 158 – 165.

Internetové zdroje

- <http://www.veoliawaterst.com/autoflot/en/>
- https://portal.navfac.navy.mil/portal/page/portal/navfac/navfac_wv_pp/navfac_nfesc_pp/environmental/erb/bioreactor
- <http://www.ieg-technology.com/en/Soil-and-Groundwater-Remediation-Technologies/Groundwater-Circulation-Wells/Macro-Porous-Polymer-Extraction.html>

4.3. METÓDY ČISTENIA PÔDNEHO VZDUCHU A PLYNOV

Na odstraňovanie znečisťujúcich látok zo znečisteného pôdneho vzduchu a odpadových plynov z čistenia podzemnej vody sa používajú biologické, chemické a fyzikálne metódy. Biologicky je možné eliminovať z odpadového vzduchu veľké množstvo najrôznejších organických aj anorganických znečisťujúcich látok. Biologické čistenie plynov sa využíva predovšetkým na odstraňovanie zápachajúcich látok vznikajúcich pri priemyselnej výrobe, pri čistení odpadových vôd, pri čistení plynov z úložísk nebezpečného odpadu a pri niektorých činnostiach súvisiacich s poskytovaním služieb. Používa sa aj na odstraňovanie prchavých znečisťujúcich látok z plynov odvádzaných z rôznych odvetví priemyselnej výroby a spracovateľského priemyslu (Matějů, 2006). Biofiltráciu je možné vhodne integrovať s niektorými ďalšími sanačnými postupmi, napríklad so strippingom.

Z chemických a fyzikálnych metód sa okrem tradičných membránových a sorpčných metód začínajú vo veľkej miere uplatňovať aj technológie založené na oxidácii. Dôležitými kritériami výberu metódy sú jej účinnosť, ktorá závisí od pôvodnej koncentrácie škodlivín v odpadovom vzduchu, a ekonomické náklady. Výhodou biologických metód čistenia odpadového vzduchu v porovnaní s fyzikálno-chemickými alebo termickými technológiami sú nižšie náklady na energiu a investície. Prevádzkovaním biofiltra väčšinou nevzniká škodlivý odpad, ktorý by zaťažoval životné prostredie. Po uplynutí životnosti možno filtračný materiál v niektorých prípadoch použiť ako hnojivo obsahujúce minerálne látky (Galajda et al., 2000).

4.3.1. BIOLOGICKÉ METÓDY

Na elimináciu znečisťujúcich látok v plynnom stave sa využíva niekoľko biologických technológií. Princíp je pri všetkých rovnaký, ale odlišné sú technické riešenia. Najznámejšie a najviac používané je čistenie vzduchu v biofiltroch s pevným lôžkom. Biofilter s pevným lôžkom je najjednoduchšia alternatíva z hľadiska technického riešenia aj investičných nákladov. Má najnižšiu odbúravaciu kapacitu v jednotkovom objeme zariadenia. Ďalšími technickými alternatívami sú kropený biofilter a biovypieranie. Kropený biofilter sa využíva predovšetkým na elimináciu znečisťujúcich látok rozpustných vo vode. Biovypieranie je najvhodnejšie na odstraňovanie znečisťujúcich látok rozpustných vo vode, avšak s vyššou vstupnou koncentráciou, prípadne na odstraňovanie pevných častíc.

Význam biofiltrácie odpadových plynov pri sanačných prácach sa v súčasnosti pravdepodobne zvýši v dôsledku legislatívnych požiadaviek na ochranu ovzdušia. Pri sanačných prácach je najvýhodnejšie využívať biofiltre s pevným lôžkom. Alternatívne technológie vyžadujú komplexné technologické a technické riešenie, ktoré je nielen nákladné, ale v podmienkach sanovaných lokalít aj obťažne realizovateľné. Vzhľadom na to, že sanácia je dočasná záležitosť, použitie biofiltra s pevným lôžkom je optimálne riešenie.

4.3.1.1. BIOFILTER S PEVNÝM LÔŽKOM

Princíp

Biofiltrácia je čistenie vzduchu založené na využití mikroorganizmov na rozklad alebo biotransformáciu organických znečisťujúcich látok alebo zápachových látok. Mikroorganizmy (nižšie huby, baktérie, kvasinky) využívajú organické látky väčšinou ako zdroj energie na svoj rast a rozmnožovanie a bežne sa vyskytujú v pôde alebo v rozkladajúcom sa rastlinnom materiáli. Princíp biologického rozkladu plyných látok spočíva v tom, že molekuly znečisťujúcich látok alebo zápachových látok sa sorbujú na povrchu biofilmu, ktorý sa vytvára na pevných časticách náplne. Biofilm tvoria prevažne baktérie, obsahuje však aj nižšie huby, prvoky a bezstavovce. Prvky a bezstavovce sa spravidla živia baktériami a nižšími hubami. Odstraňovanie znečisťujúcich látok je niekoľkostupňový proces. Prvým krokom je rozpustenie molekúl znečisťujúcich látok vo vode, nasleduje transport molekuly biofilmom k bakteriálnej bunke a transport molekuly cez bunkovú membránu do baktérie. Tam prebieha samotný metabolizmus a rozklad znečisťujúcich látok (obr. 4.3.1). Prenos kontaminantu zo vzduchu do kvapalnej fázy je založený na teórii dvoch filmov vyjadrenej nasledujúcou rovnicou (Matějů, et al., 2006):

$$M_i = K_L \cdot a \cdot (C_{si} - C_{li}),$$

kde

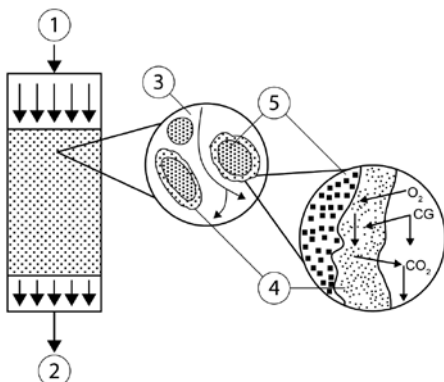
M_i je rýchlosť prenosu hmoty látky i ($g \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$),

K_L koeficient rýchlosti prenosu hmoty ($m \cdot s^{-1}$),

a špecifický povrch náplne ($m^2 \cdot m^{-3}$),

C_{si} koncentrácia látky i v kvapalnej fáze za rovnovážnych podmienok ($g \cdot m^{-3}$),

C_{li} aktuálna koncentrácia látky i v kvapalnej fáze ($g \cdot m^{-3}$).



Obr. 4.3.1. Vnútroň mechanizmus biofiltra (Deviny et al., 1999).

Vysvetlivky: 1 – znečistený vzduch; 2 – CO_2 + vodná para; 3 – plynná fáza; 4 – biofilm; 5 – pevná fáza.

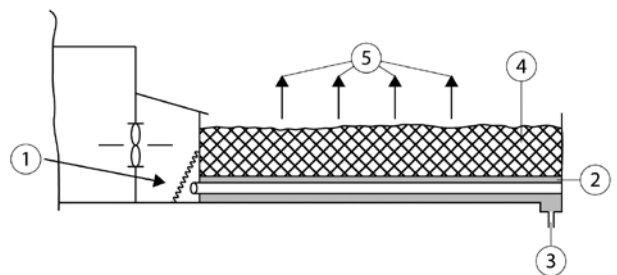
Rovnovážna koncentrácia sa odvodzuje z Henryho zákona. Reakčná rýchlosť v biofilme sa riadi Monodovou kinetikou. Ak sa biofilter prevádzkuje v správnych podmienkach, limitujúcim rýchlostným faktorom je prenos hmoty. Prestáva to platiť vtedy, ak sa biofilter preťažuje (Schroeder, 2002).

Použitelnosť

Možnosti využitia biofiltrov sú široké, najmä v poľnohospodárstve, v spracovateľskom, potravinárskom, chemickom a agrotechnickom priemysle, v kafilériách, čistiarňach odpadových vôd a inde (Galajda et al., 2000). Je to metóda, ktorou sa odstraňujú biodegradovateľné komponenty, ako napr. amíny, uhľovodíky, sírovodík, toluén, styrén a zápachajúce kontaminanty. Je veľmi vhodná pri nízkej koncentrácii znečisťujúcich látok ľahko rozpustných vo vode. Obyčajne sa nepoužíva pri odpadových plynoch s veľkým množstvom rozličných látok. Metóda sa nepoužíva v prípade metánu, pretože pri bežne používaných biofiltroch a ich rozmeroch čas čistenia nie je dostatočne dlhý na jeho elimináciu (BREF, 2002). Na elimináciu znečisťujúcich látok biologicky rozložiteľných len za anaeróbnych podmienok sa biofiltrácia nedá použiť bez zložitých a finančne náročných úprav. V biofiltru býva menšia vlhkosť (40 – 60 %), a preto transfer hmoty z plynnej fázy do kvapalnej prebieha s menším medzifázovým odporom ako pri použití kropeného biofiltra alebo bioskrubra. Biofilter je vhodnejší na odstraňovanie znečisťujúcich látok s vysokými hodnotami Henryho konštanty (Jördening a Winter, 2005). Použitie biofiltrov pri sanačných prácach nie je veľmi rozšírené. Hlavnou príčinou, prečo biologická technológia nie je príliš rozšírená pri eliminácii znečisťujúcich látok z pôdneho vzduchu, je meniac sa koncentrácia znečisťujúcich látok v čase. Na začiatku odsávania pôdneho vzduchu alebo stripingu je koncentrácia prchavých znečisťujúcich látok vo väčšine prípadov taká vysoká, že eliminácia biofilterom nie je z ekonomických a technických dôvodov možná. Biofiltráciu je možné využiť až po znížení koncentrácie znečisťujúcich látok v pôdnom vzduchu alebo v plyne odchádzajúcom zo stripovacej kolóny. Zvyčajne sa uvádza hranica do 1 000 objemových ppm (Schroeder, 2002), v praxi však biofiltere pracujú so vstupnou koncentráciou až 5 000 objemových ppm. Reálna vstupná koncentrácia znečisťujúcich látok vo väčšine prípadov závisí od ich druhu, ich biologickej odbúrateľnosti a konkrétnych ekonomických podmienok. Pri vyššej koncentrácii znečisťujúcich látok (približne 1 500 až 2 000 objemových ppm) sa konkurenčné metódy (termická a katalytická oxidácia, oxidácia indukovaná UV svetlom, vypieranie) stávajú z ekonomického hľadiska výhodnejšími.

Základná charakteristika

Prúd znečisteného vzduchu prechádza cez lôžko s organickým materiálom, napr. rašelinou, vresom, kompostom, schránkami ustríc (Sellers, 1999), alebo inertným materiálom ako íl, drevné uhlie alebo polyuretán. Tam sa biologicky oxiduje prirodzene sa vyskytujúcimi mikroorganizmami na oxid uhličitý, vodu a biomasu. Príklad biofiltra je na obr. 4.3.2 (BREF, 2002).



Obr. 4.3.2. Schéma biofiltra (BREF, 2002).
Vysvetlivky: 1 – znečistený vzduch; 2 – štrková vrstva; 3 – drenáž;
4 – filtračný materiál; 5 – vyčistený vzduch.

Používajú sa dva druhy biofiltrov:

- otvorený biofilter,
- uzavretý biofilter.

Otvorený biofilter sa skladá z vrstvy pórovitého biofiltračného materiálu, pod ktorým je sieť potrubí. Ťou sa kontaminovaný vzduch vháňa do filtra. Čistenie pomocou tohto typu filtra trvá relatívne dlhý čas, a preto rozmery filtrov sú pomerne veľké. Môže sa používať pri nízkej rýchlosti prúdenia plynu. Náhradou môžu byť viacvrstvové biofiltere. Niekoľko vrstiev sa umiestni nad sebou a tým sa zmenšia rozmery. V oblastiach s chladnou klímou je použitie otvorených biofiltrov obmedzené. Lôžko otvoreného biofiltra býva väčšinou pod úrovňou terénu.

Uzavretý biofilter tvorí vrstva materiálu, ktorá podporuje vhodnú mikrobiálnu populáciu. Je uložená pod privádzacím systémom, ktorým sa rovnomerne dopravuje do filtra kontaminovaný plyn. Prúd plynu sa vháňa do filtra elektrickými ventilátormi. Prúdenie môže byť buď zospodu smerom hore, alebo naopak. Ventiláčny systém a konštrukcia biofiltra by mali minimalizovať výskyt ničivých/leptavých odpadových plynov, prebytočného kondenzátu a prachu/nečistôt. Uzavreté biofiltere sa budujú ako nadzemné (Devigny et al., 1999).

Mikroorganizmy sú uzavreté v pevnom lôžku. Výška filtračného materiálu sa pohybuje od 0,5 do 1,5 m, s maximálne dvomi až tromi vrstvami. Špecifické zaťaženie filtračného lôžka je od 100 do 500 m³ za hodinu na 1 m² filtračného povrchu. Veľmi dôležité je udržiavanie rovnováhy vlhkosti (zvyčajne je potrebné dosiahnuť relatívnu vlhkosť plynu asi 95 % a viac). Vlhkosť sa udržiava pripojeným zvlhčovačom alebo vypieraním plynu v kombinácii so zvlhčovaním filtračného materiálu. Relatívna vlhkosť filtračného materiálu by mala byť nižšia ako 60 %, aby sa neupchával. V oblastiach, kde teplota výrazne klesá pod 0 °C, zariadenie na zvlhčovanie vyžaduje ochranu pred zamráním. Súčasťou je aj zariadenie na mokré vypieranie, ktoré sa používa na počiatočnú úpravu (BREF, 2002).

Pri spracúvaní odpadových plynov so zlúčeninami síry, ako napr. sírovodík alebo sírouhľík, vzniká odpadový produkt s vysokým obsahom kyseliny sírovej. Vysoká acidita neprospeje mikroorganizmom. Podobné problémy je možné vyriešiť použitím mikroorganizmov skupiny *acidophiles*, ktoré dokážu prežiť v extrémne kyslom prostredí pri pH nižšom ako 3 a sú schopné degradovať zlúčeniny síry v takýchto podmienkach (Kraakman et al., 2009).

Výhody a limitácie

Výhodou biofiltra je jeho jednoduchá konštrukcia. V kombinácii s adsorpciou a absorpciou je vhodný aj na filtráciu slaboz rozpustných látok. Biofiltrácia má vysokú efektivitu pri biodegradovateľných zlúčeninách, napr. zápachajúcich látkach.

Pri použití metódy na prúd teplého plynu (viac ako 35 °C) je potrebné chladenie, a to buď miešaním so vzduchom, alebo použitím plynovej práčky alebo výmenníka tepla. Mokré vypieranie sa môže použiť s cieľom znížiť nadmerný obsah pevných častíc, zataženie znečisťujúcimi látkami a množstvo znečisťujúcich látok nevhodných na biofiltráciu. Kvalita materiálu a prevádzka zariadenia biofiltra musí poskytovať ochranu proti korózii. Musí sa zabezpečiť odstránenie kondenzovanej vody z prírodných potrubí (Jördening a Winter, 2005).

Nevýhodou biofiltrácie je možnosť vysušenia lôžka rašeliny alebo kompostového filtra, ktorého opätovné zvlhčenie býva náročné. Biofiltre majú relatívne masívnu konštrukciu, a preto zaberajú pomerne veľký priestor. Je potrebné zabrániť intoxikácii alebo prekysleniu biomasy. Kolísanie prúdenia vzduchu má vplyv na prevádzku zariadenia. Filtračná náplň je v prašnom prostredí chúlolistivá na upchávanie. Teplota v biofiltru by nemala na dlhší čas klesnúť nižšie ako na 8 °C, pričom optimum by malo byť medzi 18 až 32 °C (Galajda et al., 2000).

Obmedzené sú aj možnosti rýchlej úpravy hodnoty pH filtračného lôžka a možnosti dodávky minerálnych živín. Filtračné lôžka z prírodných materiálov (kôra, rašelina, kompost a pod.) je potrebné meniť približne každých 2 až 5 rokov. Maximálna koncentrácia uhľovodíkov je 200 – 2 000 objemových ppm (Schroeder, 2002). Prítomnosť amoniaku môže znižovať efektivitu rozkladu uhľovodíkov – môže sa rozkladať na N₂O. Prúd vzduchu môže dosahovať maximálnu rýchlosť 100 – 400 m³ za hodinu na m² filtračného povrchu. Relatívna vlhkosť by mala dosahovať takmer úplné nasýtenie vodou, viac ako 95 % (BREF, 2002).

Trvanie čistenia a účinnosť

Na dosiahnutie dostatočnej eliminačnej kapacity biofiltra je potrebná dostatočná dĺžka čistenia ošetrovaného plynu v biofiltru. Potrebný čas čistenia závisí najmä od typu a koncentrácie znečistenia, ktoré sa v biofiltru eliminuje, od vlastností biofiltračnej náplne a biochemickej aktivity prítomných mikroorganizmov. Hlavné faktory určujúce potrebný čas čistenia sú rýchlosť prestupu znečistenia k degradujúcim mikroorganizmom a rýchlosť degradácie či transformácie znečisťujúcich látok mikroorganizmami. Obvykle sa čas čistenia plynu v biofiltru s pevným lôžkom pohybuje v rozmedzí desiatok až stoviek sekúnd. Pokles tlaku je 0,5 – 2 kPa.

Efektivita biofiltrácie výrazne závisí od zloženia prúdu odpadového plynu. Pri správne zvolenom a použitom biofiltru je možné dosiahnuť účinnosť 70 – 90 %. Pri predĺženom čase kontaktu je možné dosiahnuť aj vyššiu účinnosť (Schiffner, 2002). V prípade uhľovodíkov je možné dosiahnuť účinnosť 75 – 95 %, s emisným limitom vyšším ako 5 mg · m⁻³, pri toluéne je účinnosť 80 – 95 %, s emisným limitom vyšším ako 5 mg · m⁻³, pri styrene 80 – 90 %, s emisným limitom viac ako 10 mg · m⁻³ a v prípade zápachu 75 – 95 %, s emisnými limitmi 5 000 zápachových jednotiek na m³ (BREF, 2002).

Efektivita sa stanovuje hodnotením plynu pri vstupe a výstupe. Dôsledne sa musí sledovať rovnováha vlhkosti, pretože je kľúčovou podmienkou správnej prevádzky biofiltrov. Monitorovať treba aj pH, teplotu a niektoré vlastnosti filtra. Zanášanie a upchávanie filtra ako výsledok hromadenia biomasy vyžaduje pravidelné mechanické čistenie. Vyžaduje sa aj pravidelné sledovanie pH vody presakujúcej z filtra (FRTR, 2008).

Medzi parametre, ktoré ovplyvňujú náklady na sanáciu s využitím tejto metódy, patria rýchlosť prúdenia odpadového plynu, koncentrácia znečisťujúcich látok v plyne, typy zložiek v plyne, požadovaná efektivita a charakter filtračného materiálu.

Väčšina používaných biofiltrov sú otvorené lôžkové filtre, ktoré sú na jednej strane lacnejšie ako uzavreté, ale na druhej strane sú aj menej efektívne. Preto by sa mala dávať prednosť uzavretým filtračným systémom s riadeným dodávaním plynu. Otvorené filtračné systémy v mnohých prípadoch neumožňujú dostatočné odstránenie znečisťujúcich látok a často chýbajú technologické funkcie na dosiahnutie úplného/komplexného odstránenia prchavých organických látok. Pri uzavretých high-tech biofiltroch sa môže zvýšiť výkonnosť a tým zredukovať široké spektrum biologicky škodlivých látok.

Eliminácia prchavých znečisťujúcich látok z pôdneho vzduchu touto metódou je najlacnejšia a technicky aj technologicky je veľmi jednoduchá a ekonomicky nenáročná. Náklady na filtračný materiál sú zhruba 200 € na m³. Prevádzková životnosť filtračného materiálu závisí od zataženia spôsobeného kyslostou, jedmi alebo vyčerpaním a zvyčajne nepresiahne 1 rok (BREF, 2002). Pri otvorených biofiltroch sa filtračný materiál musí pravidelne spracúvať a časom zneškodňovať. V lôžku filtra sa môžu vytvárať kanály, ktorými prúdi upravovaný plyn. Tým sa znižuje efektivita filtrácie. Keďže nie všetky prchavé organické látky prechádzajúce biofiltrom je možné biologicky degradovať, môže byť filtračný materiál zanesený nebezpečnými kontaminantmi. Preto sa musí zneškodniť (spalovaním). Filtračná voda, ktorá sa uvoľní z filtračného materiálu, môže obsahovať organické reziduá a tak isto sa musí zneškodniť. Uzavreté biofiltre zvyčajne presakujúce kvapaliny recirkulujú. Kapitálové náklady predstavujú približne 5 000 – 20 000 € na 1 000 m³ · h⁻¹. Náklady na prevádzku a údržbu sú nízke, pretože nie sú potrebné žiadne palivá ani chemikálie (FRTR, 2008).

4.3.1.2. KROPENÝ BIOFILTER

Princíp

Princíp kropeného biofiltra je podobný ako pri biovypieraní. Na rozdiel od biovypierania, mikroorganizmy sú usadené na podporných elementoch. Do biofiltra s inertnou náplňou väčšinou zospodu vstupuje plyn s odstraňovanými prchavými látkami a protismerne preteká kropsiacou kvapalinou. Molekuly znečisťujúcich látok sa rozpúšťajú vo vode a z nej prestupujú do biofilmu vytvoreného na inertnej náplni. Prestup hmoty z plynnej fázy do kvapalnej a z kvapalnej do biofilmu určuje rýchlosť biologického odbúravania (Kyclyt, 2006).

Použitelnosť

Použitie biofiltrácie s kropeným biofiltrom je porovnateľné s biovypieraním. Existujú len malé rozdiely v znečisťujúcich látkach, pri ktorých sa tieto dve metódy dajú aplikovať. Táto sanačná metóda je veľmi vhodná na filtráciu alkoholov (metanol, etanol, butanol, glykol, diglykol, butylglykol), aldehydov a ketónov (formaldehyd, acetaldehyd, acetón, MIBK), karboxylových kyselín a ich esterov (kyselina octová, kyselina propiónová, kyselina butánová, n-butylacetát, etylacetát, metylmetakrylát, ester kyseliny glykolovej), fenolov (fenol, kresol), tiolov, amínov, amoniaku, heterocyklických zlúčenín dusíka, dichlómetánu, 1,2-dichlóretánu, chlórófenolov a sírovodíka. Biofiltrácia s kropeným biofiltrom je vhodná aj na odbúravanie styrenu, naftalénu, heterocyklických zlúčenín síry, sírouhlíka, trichlóreténu a vinylchloridmonoméru (VCM). Táto metóda nie je vhodná v prípade alifatických uhľovodíkov (metán, pentán), perchlóreténu a 1,1,1-trichlóretánu.

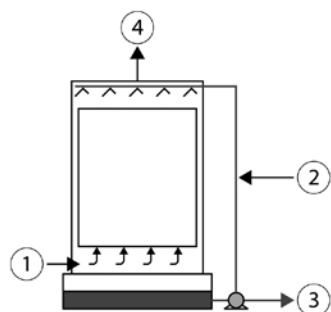
Kropený biofilter je vhodný v prípadoch, keď pri biologickej degradácii môže vzniknúť väčšie množstvo kyslých metabolitov. Táto situácia môže prerásť až do stavu, keď vyrovnávací kapacita pH biofiltra je efektívna len krátky čas a nízke pH môže zastaviť biofiltráciu (Diks a Ottengraf, 1992).

Základná charakteristika

V biologickom reaktore s kropeným biofiltrom kvapalná fáza nepretržite cirkuluje lôžkom z inertného materiálu. Výplň môže obsahovať nepravidelný sypaný materiál (napr. krúžky) alebo štruktúrované výplne. Pri výbere materiálu výplne je nevyhnutné pri každom individuálnom prípade zabezpečiť, aby sa ani v prípade predpokladanej nadbytočnej tvorby kalu reaktor počas dlhodobého použitia neupchal. Povrchové vlastnosti výplne musia byť také, aby sa biofilm mohol pevne usadiť. Kvapalná fáza adsorbuje znečisťujúce látky v odpadovom plyne a kyslík a dopravuje ich k biofilmu. Tam prebieha biologická transformácia. Kvalita prechodu z plynnej fázy do kvapalnej a eliminačná schopnosť reaktora zásadne závisia od povrchovej plochy kropenej výplne. Aby sa dosiahli optimálne eliminačné výsledky, t. j. maximalizovanie kropenej povrchovej plochy, mala by sa kvapalná fáza rozširovať po povrchu biofilmu rovnomerne (BREF, 2002).

Imobilizácia biomasy a vytváranie biofilmu je všeobecne prirodzene kontrolovaný/riadený proces, ktorý sa začína po zaštepení vodnej fázy. Súvislo cirkulujúca kvapalná fáza berie na seba funkciu zásobovania populácie mikrobov potrebnými živinami. Zároveň vymýva z reaktora nadbytočný aktivovaný kal a reakčné produkty, ktoré môžu pôsobiť ako inhibitory, napr. HCl pri degradácii dichlórmetánu. V kvapalnej fáze je nevyhnutné sledovať základné podmienky, medzi ktoré patrí hodnota pH, živiny a hromadenie solí.

Pri použití biovypierania narastá obsah solí. Medzi opatrenia na zabránenie nadbytočnej tvorby solí patrí dostatočné odoberanie adsorbenta a súbežné pridávanie čistej vody, použitie zmäkčenej vody a nasycovanie prúdiaceho plynu parou. Schéma biofiltrácie v kropenom biofiltru je na obr. 4.3.3.



Obr. 4.3.3. Schéma biofiltrácie s kropeným biofiltrom (BREF, 2002).

Vysvetlivky: 1 – znečistený plyn; 2 – voda; 3 – odpadová voda; 4 – vyčistený vzduch.

Pri biofiltrácii s kropeným biofiltrom sa zvyšuje koncentrácia solí v cirkulujúcej vode, a preto je potrebná jej pravidelná výmena. Takúto odpadovú vodu je potrebné vhodným spôsobom spracovať alebo zneškodniť. Odstrániť a zneškodniť sa musí aj nadbytočný aktivovaný kal, a to v závislosti od kontaminantov alebo produktov degradácie, napr. spaľovaním. Niekedy môže z nádrží s cirkulujúcou vodou unikať zápach. Vtedy je nevyhnutné zachytávanie odpadového plynu a jeho následné privádzanie do čistiaceho zariadenia (BREF, 2002).

Výhody a limitácie

Kropený biofilter je oproti klasickému biofiltru s pevným lôžkom sofistikovanejší a je náročnejší na konštrukčné vyhotovenie a prevádzku. Účinnosť je obmedzená danou rozpustnosťou znečisťujúcich látok vo vode. Nevýhodou sú vyššie prevádzkové náklady oproti klasickému biofiltru s pevným lôžkom a nedá sa použiť na odstraňovanie látok nerozpustných vo vode. Kropený biofilter je najúčinnnejší pri teplote medzi 15 – 40 °C (optimum je 30 – 35 °C). Koncentrácia mikroorganizmov by mala byť aspoň 15 g . l⁻¹ suchej hmoty. Koncentrácia prchavých organických látok v znečistenom plyne môže byť v rozmedzí 400 – 2 000 mg . m⁻³, amoniaku 100 – 400 mg . m⁻³, sírovodíka 50 – 200 mg . m⁻³, tiolov 5 – 100 mg . m⁻³ a koncentrácia zápachu viac ako 20 000 zápachových jednotiek na m³ (BREF, 2002).

Výhodou biofiltrácie s kropeným biofiltrom je biodegradácia absorbovaných zložiek, možnosť malých úprav pH prostredia a vhodnosť v prípade stredne silnej koncentrácie prekyslujúcich zlúčenín obsahujúcich síru, chlór a dusík.

Nevýhodou metódy je veľký vplyv zmien v kvalite prichádzajúceho prúdu plynu na efektívnosť a ťažšie odstraňovanie slabo rozpustných zložiek. Pri použití je potrebné vyhnúť sa jedovatým látkam a vysokej koncentrácii prekyslujúcich látok. Keďže inertný materiál neobsahuje živiny, musí sa často preplachovať roztokom s rozpustenými živinami na podporu stabilného biofilmu. Treba zabezpečiť vhodné pH, aby sa dosiahla dostatočná čistiaca efektívnosť (Seedorf et al., 2005).

Podmienky v kropenom biofiltru podporujú rast biomasy, a preto zanášanie biofiltra nadbytočným aktivovaným kalom môže spôsobiť jeho degradáciu. To môže výrazne znížiť efektívnosť odstraňovania znečisťujúcich látok (Choi et al., 2004).

Trvanie čistenia a účinnosť

Na dosiahnutie požadovaného vyčistenia ošetrovaného plynu v kropenom biofiltru je potrebný zodpovedajúci čas čistenia. Hlavné faktory určujúce potrebný čas čistenia ošetrovaného plynu v zariadení sú rýchlosť prestupu znečistenia k degradujúcim mikroorganizmom a rýchlosť degradácie či transformácie znečisťujúcich látok mikroorganizmami. Dĺžka čistenia ošetrovaného plynu v kropenom biofiltru sa obvykle pohybuje v rozmedzí sekúnd až desiatok sekúnd. Pokles tlaku je 0,1 – 1 kPa.

Účinnosti pri prchavých organických látkach, amoniaku a sírovodíku dosahuje 80 – 95 %, pri zápachu a tiolov 70 – 90 %, pri sírouhlíku a vinylchloridmonomére 98 – 99 % a pri styrene 80 %.

Efektívnosť biofiltrácie s kropeným biofiltrom sa stanovuje porovnaním koncentrácie pri vstupe a výstupe. Zloženie absorbujúcej vody by sa malo monitorovať nepretržitým meraním parametrov ako pH, teplota, koncentrácia kyslíka a vodivosť (BREF, 2002).

4.3.1.3. BIOVYPIERANIE

Princíp

Biovyypieranie je kombinácia vyypierania plynu za mokra a biodegradácie. Základným aspektom je mobilita kvapalnej fázy. Biomasa je voľne suspendovaná v kvapalnej fáze, čiže voda na vyypieranie obsahuje populácie mikróbov vhodných na oxidáciu škodlivých zložiek plynu. Mikróby sú rozptýlené vo vode. Kvôli správne použitiu biovyypierania treba zabezpečiť, aby sa škodlivé zložky plynu mohli vyplaviť. Následne treba umožniť ich biodegradáciu v aeróbných podmienkach (Diks a Ottengraf, 1992).

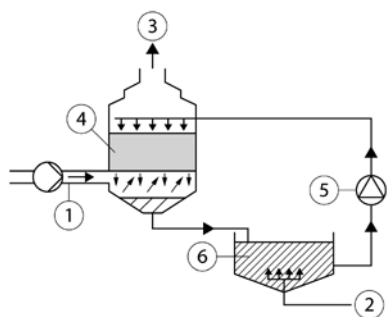
Použitelnosť

Biovyypieranie sa používa v chemickom a petrochemickom priemysle, ako aj v čističkách odpadových potrubí. Má široké uplatnenie pri spracovaní rôznych druhov znečistených plynov, napr. zo skládok nebezpečného odpadu, aktivovaných kalových nádrží, biologických kanalizačných čističiek, výroby enzýmov, výroby odorizačných prostriedkov, gumárskeho priemyslu, úpravy náterového odpadu, výroby metionínu a polymerizačnej výroby.

Ide o metódu na odstraňovanie ľahko biologicky degradovateľných zložiek ako amoniak, amíny, uhľovodíky, sírovodík, toluén, styrén a zapáchajúce znečisťujúce látky. Najvhodnejšie je pri nižšej koncentrácii znečisťujúcich látok ľahko rozpustných vo vode. Je veľmi vhodné v prípade alkoholov (metanol, etanol, butanol, glykol, diglykol, butylglykol), aldehydov a ketónov (formaldehyd, acetaldehyd, acetón, MIBK), karboxylových kyselín a ich esterov (kyselina octová, kyselina propiónová, kyselina maslová, n-butylacetát, etylacetát, metylmetakrylát, ester kyseliny glykolevej). Je vhodné aj na odstraňovanie naftalénu, tioéterov (sulfidy) a amoniaku. Metóda je nevhodná na odstraňovanie alifatických uhľovodíkov (metán, pentán, hexán, uhľovodíky s dlhšími reťazcami, acetylén, cyklohexán atď.), aromatických uhľovodíkov (benzén, toluén, xylén, styrén) okrem naftalénu, éterov (tetrahydrofurán, dietyléter, dioxán), sírouhlíka, nitrozlúčenín a halogénových uhľovodíkov okrem chlórphenolov (dichlórmetán, trichlórétén, perchlórétén, 1,1,1-trichlórétán, 1,2-dichlórétán, VCM vinylchloridmonomér) (BREF, 2002).

Základná charakteristika

Zariadenie na biovyypieranie sa zvyčajne skladá z vyypieracej komory, kde sa uskutočňuje transfer medzi plynnou a kvapalnou fázou. Regenerácia kvapalnej fázy prebieha v aktivačnej nádrži so suspendovanými mikroorganizmami (Diks a Ottengraf, 1992). Schéma zariadenia na biovyypieranie je na obr. 4.3.4



Obr. 4.3.4. Zariadenie na biovyypieranie (BREF, 2002).

Vysvetlivky: 1 – znečistený plyn; 2 – vzduch; 3 – vyčistený plyn; 4 – absorbér; 5 – cirkulácia aktivovaného kalu; 6 – aktivačná nádrž.

Konštrukcia bioreaktora je založená na aktivácii kalu, resp. na systéme kolobehu kalu. Zmes vody a kalu (nečistôt) sa vracia späť do reaktora. Adsorbované znečisťujúce látky sa degradujú v prevzdušňovacích kalových nádržiach. Vyypieracia veža by mala byť konštruovaná tak, aby zabezpečila potrebný čas čistenia, asi 1 sekundu.

Bioreaktory sa často štepia aktivovaným kalom napríklad z biologickej čističky odpadových vôd. V závislosti od zloženia znečisteného vzduchu dosiahne výkon biovyypierania požadovanú úroveň po niekoľkých týždňoch adaptácie. Očkovanie kultúrami pripravenými vo fermentačných zariadeniach sa aplikuje najmä na kontaminanty obsahujúce síru (tioly, sírovodík, dimetylsulfid atď.) alebo chlór (chlórované metány alebo etány) (BREF, 2002).

Vyparovanie spoločne s mineralizáciou a dávkovaním živín alebo neutralizačných činidiel spôsobuje nárast obsahu soli v absorbente. Tento jav môže tlmiť biologické procesy. Zistilo sa však, že je možné udržať stabilné biodegradačné schopnosti pri koncentrácii solí, pri ktorej vodivosť nedosiahne $5\,000\ \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (BREF, 2002). Medzi opatrenia na zabránenie nadmernej tvorby solí patrí napríklad:

- primerané odstraňovanie absorbenta a súčasné pridávanie čerstvej vody,
- prevádzka so zmäkčenou vodou,
- nasyčovanie odpadového vzduchu parou.

Výhody a limitácie

Výhodou biovyypierania je, že vďaka intenzívnej mikrobiálnej premene je možné odstrániť vysokú koncentráciu škodlivín a že je vhodné aj pri vysokej koncentrácii zlúčenín síry, chlóru alebo dusíka.

Medzi **nevýhodami** patrí tvorba biomasy, s ktorou sa musí zaobchádzať ako s odpadom a ktorá môže spôsobovať aj blokovanie cirkulujúcej vody. Ťažšie sa odstraňujú slabo rozpustné látky, kolísanie koncentrácie v prúdiacom plyne má negatívny vplyv na výkon a presakujúca voda si vyžaduje úpravu. Ďalšie obmedzenia použitia (BREF, 2002):

- obstarávacie a prevádzkové náklady – v porovnaní s ostatnými biologickými reaktormi na čistenie vzduchu sú oveľa vyššie,
- veľký prísun minerálnych živín a organického substrátu môže zapríčiniť nadmerný nárast biomasy a obmedziť priechodnosť zariadenia,
- systém je náročnejší a nákladnejší na dodávku minerálnych živín a neutralizáciu,
- prúdenie plynu je limitované na $1\,000 - 3\,000\ \text{m}^3$ za hodinu na m^2 ,
- teplotné limity sú $15 - 40\ ^\circ\text{C}$ s optimom $30 - 35\ ^\circ\text{C}$,

- koncentrácia mikroorganizmov viac ako 15 g . l⁻¹ suchej hmoty,
- koncentrácia prchavých organických látok od 100 do 2 000 mg . m⁻³,
- koncentrácia amoniaku 50 – 200 mg . m⁻³,
- koncentrácia zápachu viac ako 20 000 zápachových jednotiek na m³.

Trvanie čistenia a účinnosť

Vďaka veľmi blízkeho kontaktu kalu a znečisteného plynu je biovypieranie veľmi vhodné na čistenie veľmi znečisteného vzduchu a efektívnosť použitia je relatívne vysoká (Seedorf et al., 2005). Pri čistení odpadového plynu biovypieraním je možné zaistiť dlhší čas čistenia v systéme, potrebný na mikrobiálnu elimináciu znečistenia (až niekoľko hodín). To je výhodné pri eliminácii biologicky horšie rozložiteľných látok. Čas čistenia v zariadení je možné vhodne naplánovať a riadiť podľa objemu bioreaktora, zbernej nádoby a rýchlosti recirkulácie vody. Dĺžka čistenia absorbenta by mala byť v rozmedzí 20 – 40 dní (Kycyt, 2006). Pokles tlaku je 0,2 – 0,5 kPa.

Účinnosť pri prchavých organických látkach dosahuje 80 – 90 %, pri amoniaku 80 – 95 % a v prípade zápachu 70 – 80 % (BREF, 2002). Efektívnosť sa stanovuje chemickou analýzou alebo porovnaním zápachu na vstupe a výstupe plynu. Pri aplikácii sa vyžaduje sledovanie hodnoty pH procesu.

Kapitálové náklady na sanáciu dosahujú zhruba 5 000 – 15 000 € na 1 m³ za hodinu a náklady na prácu pol dňa v týždni. Energetické náklady sú asi 0,2 – 0,5 kWh na 1 000 m³. Okrem toho je potrebné počítať s nákladmi na manipuláciu s odpadom, ktorý vzniká pri tomto procese. Biologickou aktivitou pri biovypieraní sa zvyšuje koncentrácia solí v cirkulujúcej vode, ktorá sa preto musí občas vypustiť. Vzniknutú odpadovú vodu je potrebné upraviť a odstrániť. Nadbytočný aktivovaný kal sa musí odstrániť, a to v závislosti od kontaminantov alebo degradačných produktov, napr. spaľovaním. Z nádrží na cirkulujúcu vodu môže príležitostne uniknúť zápach. Preto treba zabezpečiť odsávanie unikajúcich plynov a ich následné privádzanie do zariadenia na úpravu by malo byť povinné (BREF, 2002).

4.3.2. FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ METÓDY

Tradičnými fyzikálnymi a chemickými metódami na odstránenie znečisťujúcich látok v plynch vrátane plynov vznikajúcich pri čistení zemín a podzemných vôd sú membránová separácia, absorpcia, adsorpcia a termická a katalytická oxidácia. V poslednom období sa uplatňujú aj modernejšie metódy založené na oxidácii, ako napr. fotolytická a fotokatalytická oxidácia. Termínom sorpcia sa označuje skupina fyzikálno-chemických dejov s rôznou povahou. Vo všeobecnosti je to schopnosť viazať na seba molekuly inej látky. Pri sanáciách sa využíva zachytávanie znečisťujúcich látok na sorbentoch. Termínom sorbent sa označuje látka, ktorá je schopná viazať na svojom povrchu plynné alebo kvapalné látky. Ak sa zachytávajú molekuly na povrchu sorbentu, dej sa nazýva adsorpcia. Ak prebieha difúzia molekúl do vnútornej štruktúry sorbentu, tento dej označujeme ako absorpcia (Jesenák, 2001). Tieto dva deje často prebiehajú paralelne.

4.3.2.1. VYPIERANIE A ABSORPCIA

Princíp

Vypieranie a absorpcia sú procesy, pri ktorých prichádza odpadový plyn do styku s kvapalinou (obvykle vodou). Pri tom sa z neho odstraňujú prachové častice alebo sa samotný plyn alebo pary rozpúšťajú vo vode. Podľa toho rozlišujeme dva typy sanácie, označované spoločným názvom vypieranie.

Vypieranie, čiže mokré odlučovanie častíc, je najčastejšie založené na princípe tzv. zotrvačného nárazu, keď častica s vyššou hybnosťou narazí na kvapku vody a prichytí sa na nej, alebo na princípe difúzneho mechanizmu, pri ktorom sa jemná častica prachu difúziou dostane k povrchu kvapky, kde sa zachytí. Existujú aj ďalšie mechanizmy prichytenia: priame prichytenie, elektrostatické sily, kondenzácia vody na časticiach, odstredivá sila alebo gravitačné sily.

Absorpcia je buď fyzikálna, alebo chemická. Fyzikálna absorpcia nastáva, keď sa znečisťujúca látka rozpustí v rozpúšťadle (absorbente). Ak súčasne prebehne reakcia medzi znečisťujúcou látkou a rozpúšťadlom alebo látkami v rozpúšťadle, vtedy ide o chemickú absorpciu (Lawrence et al., 2004). Proces absorpcie môže prebiehať s chemickou reakciou alebo bez nej, s recirkuláciou kvapalnej fázy alebo bez nej. Absorpcia je difúzny proces prestupovania hmoty, pri ktorom sa rozpustná plynná zložka odstraňuje z plynu rozpúšťaním v kvapalnom rozpúšťadle. Hnacou silou je rozdiel koncentrácie rozpúšťanej zložky v plynnnej fáze a v kvapalnej fáze. Množstvo adsorbovanej látky, ktoré sa rozpustí, sa vyjadruje rozdeľovacím koeficientom podľa vzťahu:

$$H = \frac{c_g}{c_l},$$

kde:

H je rozdeľovací koeficient,

c_g rovnovážna koncentrácia zložky v plynnnej fáze (kg . m⁻³),

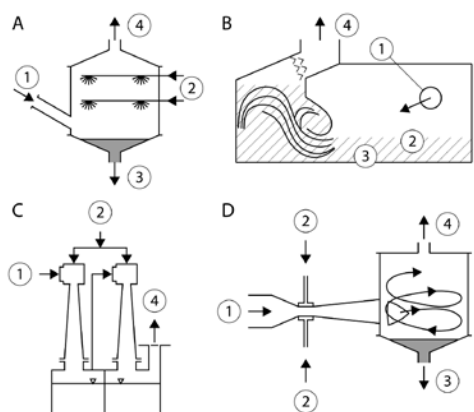
c_l rovnovážna koncentrácia zložky v kvapalnej fáze (kg . m⁻³).

Hodnota rozdeľovacieho koeficientu stúpa so vzrastajúcou teplotou a pri poklese tlaku. Ako rozpúšťadlo sa používa najmä voda, ale aj málo prchavé kvapaliny. Absorpcia môže prebiehať bez regenerácie rozpúšťadla alebo s regeneráciou. Regenerácia sa vykonáva destiláciou, desorpciou (stripovaním), vyzrážaním spojeným so sedimentáciou, chemickými reakciami neutralizácie, oxidácie, redukcie alebo hydrolyzy, extrakciou a adsorpciou rozpustenej látky z kvapalnej fázy (Koutský a Malecha, 2006).

Použitelnosť

Vypieranie sa najčastejšie používa na odstraňovanie častíc s veľkosťou od 2 do 100 μm (Forbes, 2009), pričom sa však zvyšuje energetická náročnosť procesu. Používa sa aj na odstraňovanie sírovodíka (H_2S) zo skládok pevného odpadu alebo znečistenia z rafinérií ropy, resp. miest znečistených ropnými produktmi (US peroxide, 2009), alebo na odstraňovanie plynov SO_2 a NO_2 (Wiener a Matthews, 2003). Vypieranie a absorpcia sú vhodnejšie na odstraňovanie prchavých organických látok ako na odstraňovanie pevných častíc, ktoré môžu spôsobovať upchávanie (Kennes a Veiga, 2001).

Absorpcia vo vode sa používa na odstraňovanie plynov dobre rozpustných vo vode, (HCl , HF , SiF_6 , NH_3 atď.). Na odstraňovanie kyslých plynov ako SO_2 , Cl_2 a H_2S , ktoré sú vo vode menej rozpustné, sa používajú slabo alkalické roztoky Na_2CO_3 , NaHCO_3 alebo NaOH , prípadne aj roztoky amónnych solí. Na čistenie plynov obsahujúcich bázičné komponenty (NH_3 , amíny) sa používajú slabé vodné roztoky kyselín – H_2SO_4 , H_3PO_4 alebo HNO_3 . Roztoky, ktoré sa neregenerujú, sa môžu použiť ako hnojivá alebo sa vzniknuté soli nechajú vykryštalizovať. Okrem vody a alkalických vodných roztokov sa na odstraňovanie niektorých kyslých zložiek (H_2S , SO_2) používajú amíny. Vodné roztoky oxidačných médií (KMnO_4 , H_2O_2 , ClO_2 , chlórnan NaClO) sa používajú na zneškodňovanie niektorých organických látok (aldehydy a ketóny) alebo zápachajúcich komponentov (tioly a sulfidy). Na zachytávanie pár uhľovodíkov a iných organických látok, ktoré sú vo vode nerozpustné, sa používa absorpcia v organických rozpúšťadlách, ako sú vykurovacie oleje a ďalšie rozpúšťadlá s nízkym tlakom pár.



Obr. 4.3.5. Vybrané typy odlučovačov na vypieranie (podľa Koutského a Malechu, 2006).

Vysvetlivky:

A – sprchový: 1 – znečistený plyn; 2 – voda; 3 – voda s prachom; 4 – vyčistený plyn;

B – hladinový: 1 – znečistený plyn; 2 – voda; 3 – prach; 4 – vyčistený plyn;

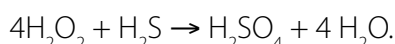
C – Venturiho vstrekovací: 1 – znečistený plyn; 2 – voda; 4 – vyčistený plyn;

D – Venturiho s cyklónom: 1 – znečistený plyn; 2 – voda; 3 – voda s prachom; 4 – vyčistený plyn.

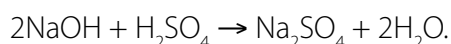
Základná charakteristika

Všetky zariadenia na vypieranie používajúce kvapalinu na absorpciu plynov sú založené na vytvorení veľkých špecifických povrchov kvapaliny pomocou použitia rôznych mechanických metód. Tieto metódy zahŕňajú hydraulický postrekovač, zrážací zásobník, klobúčikový zásobník, sitové zásobníky, zhustovanie (modulárneho alebo vyklápacieho typu), mriežky a rôzne kombinácie zariadení na dosiahnutie čo najväčšieho špecifického povrchu v čo najmenšom objeme (Schiffner a Hesketh, 1996). Na obr. 4.3.5 sú zobrazené štyri typy mokrých odlučovačov prachu.

V **sprchovom odlučovači prachu** uvedenom na obr. 4.3.5A znečistený plyn stúpa nahor rýchlosťou asi $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Vypieracia kvapalina sa rozstrekuje z dýz umiestnených v rôznej výške kolóny. Kvapalina s prachom klesá dolu a dnom opúšťa kolónu. Napríklad roztok peroxidu vodíka H_2O_2 sa používa na odstraňovanie sírovodíka H_2S (US peroxide, 2009). Reakcia prebieha podľa rovnice:



Na neutralizáciu kyseliny sírovej H_2SO_4 sa používa hydroxid sodný NaOH :



Na zvýšenie účinnosti odlučovania je možné použiť náplň, napr. sklenené guľôčky. V **hladinovom odlučovači** (obr. 4.3.5B) sa kvapalina rozptyľuje v dôsledku privádzania znečisteného plynu pod hladinu kvapaliny, kde je unášaná prúdom a mieša sa s plynom vďaka vhodnému tvaru nádrže. Unášaná kvapalina sa zachytáva vnútri vane a zhromažďuje sa v zbernom zásobníku.

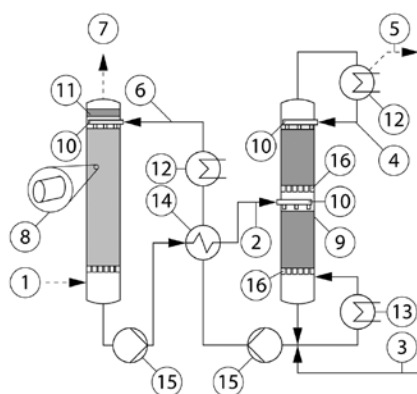
Venturiho vstrekovací odlučovač (obr. 4.3.5C) pracuje ako prúdové čerpadlo. Voda sa vstrekuje do zariadenia rýchlosťou $25 - 35 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, pričom nasáva plyn, ktorý sa pohybuje rýchlosťou $10 - 20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Možno použiť aj viac vypieracích stupňov za sebou.

Venturiho odlučovač s cyklónom (obr. 4.3.5D) má najväčšiu účinnosť. Plyn dosahuje rýchlosť na vstupe až $150 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Pracná kvapalina vstupuje do stredu hrdla na najužšom mieste alebo sa privádza do hrdla radiálne a rozptyľuje sa prúdiacim plynom. Kvapalina s prachom sa oddeľuje z prúdu plynu v cyklóne. Rozdiely prevádzkových parametrov jednotlivých odlučovačov sú uvedené v tab. 4.3.1.

Tab. 4.3.1. Prevádzkové parametre zariadení na vypieranie prachu z plynu (podľa Koutského a Malechu, 2006).

Parameter	Odlučovač			
	Sprchový	Hladinový	Venturiho vstrekovací	Venturiho s cyklónom
Rozmery častíc prachu (μm)	0,7 – 1,5	0,1 – 0,5	0,8 – 0,9	0,05 – 0,2
Relatívna rýchlosť ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	1	8 – 20	10 – 25	40 – 150
Pokles tlaku (kPa)	0,2 – 2,5	1,5 – 2,8		3 – 20
Spotreba vody ($\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)	0,05 – 5		5 – 20	0,5 – 5
Spotreba energie (kWh na $1\,000 \text{ m}^3$)	0,2 – 1,5	1 – 2	1,2 – 3	1,5 – 6

Na **absorpciu** škodlivých plynov a pár existuje niekoľko konštrukčných typov zariadení. Najpoužívanejšie sú sprchovacie zariadenie a Venturiho zariadenie s cyklónom, poschodové náplňové absorpčné kolóny, absorpčné kolóny s pohyblivým lôžkom a náplňové absorpčné kolóny. Na obr. 4.3.6 je znázornená náplňová absorpčná kolóna ako súčasť absorpčnej jednotky s regeneráciou.



Obr. 4.3.6. Schéma absorpcie znečisťujúcej látky s regeneráciou rozpúšťadla destiláciou (podľa Koutského a Malechu, 2006).

Vysvetlivky: 1 – znečistený plyn; 2 – nasýtená pracia kvapalina; 3 – dopĺňanie pracej kvapaliny; 4 – reflux; 5 – odstránené zložky; 6 – regenerovaná pracia kvapalina; 7 – čistý plyn; 8 – plášť absorpčnej kolóny; 9 – plášť regeneračnej destilačnej kolóny; 10 – distribútor kvapaliny; 11 – odparovač; 12 – vodný chladič; 13 – parný ohrievač; 14 – výmenník tepla; 15 – čerpadlo; 16 – nosič výplne kolóny.

Zariadenie je zložené z vonkajšieho plášťa s príslušnou náplňou, nosiča náplne, vstupu a výstupu plynu, distribútora kvapaliny, výstupu kvapaliny a odparovača na zachytávanie kvapiek. Používa sa protismerné usporiadanie toku kvapaliny a plynu, v smere prúdenia a krížové. V prípade uvedenom na obr. 4.3.6 je použité protiprúdové usporiadanie. Ako náplň sa používajú rozličné druhy materiálu, napr. keramika, antikoro alebo plastické hmoty (Rashigove krúžky, Pallove krúžky, barlové sedlá a iné). Kvapalný film na povrchu náplne vytvára plochu na prechod hmoty z plynnej fázy do kvapalnej. Veľkosť povrchu závisí od rýchlosti dávkovania kvapaliny, zmäčavosti povrchu a fyzikálnych vlastností kvapaliny. Znečistený plyn postupuje proti prúdu kvapaliny zospodu kolóny a znečisťujúce látky prechádzajú do kvapaliny v závislosti od ich rozpustnosti. Kvapalina nasýtená znečisťujúcou látkou ďalej prechádza do destilačnej regeneračnej kolóny. Na regeneráciu rozpúšťadla je možné použiť aj desorpciu (stripovanie) parou alebo inertným plynom pri vysokej teplote alebo nízkom tlaku. Dôležitá je účinnosť výmenníka tepla. Ak pri absorpcii prebieha aj chemická reakcia, o desorpcii je možné uvažovať len vtedy, ak je možné chemickú väzbu zrušiť znížením tlaku alebo zvýšením teploty (Koutský a Malecha, 2006).

Výhody a limitácie

Výhody mokrych odlučovačov prachu sú najmä v tom, že môžu spracúvať plyny s vysokou teplotou a vysokým obsahom vlhkosti, nevytvárajú sekundárne zdroje prachu, predstavujú minimálne ohrozenie požiarom a explóziou, dokážu súčasne odstraňovať prach aj niektoré škodliviny z plynu a majú menšie rozmery.

Ich použitie je **obmedzené** vyššou energetickou náročnosťou (v závislosti od rozmerov častíc), možnou koróziou pri prítomnosti kyslíkových zložiek v plyne, potrebou usadzovacích nádrží a nárokmi na ich uskladnenie alebo ďalšie spracovanie. Možnosť použitia absorpcie obmedzuje aj to, že neexistuje vhodné alebo cenovo dostupné rozpúšťadlo pre každý druh znečisťujúcej látky. Správna voľba organických rozpúšťadiel je veľmi dôležitá preto, aby sa samy nestali zdrojom prchavých organických látok v plyne. Ak sú vznikajúce soli, napr. pri použití NaOH, menej rozpustné vo vode, môžu vzniknúť usadeniny alebo sa upchávajú dýzy. Preto treba správne zvoliť systém spracovania pracieho vodného roztoku. Pri použití NaOH je možné, že pri oksylení spracovanej vody môže nastať jeho spätné uvoľňovanie. Pri súčasnej absorpcii a vypieraní prachu môžu vzniknúť problémy s usadzovaním alebo upchávaním, a teda zníži sa výkon častí cirkulačného systému.

Trvanie čistenia a účinnosť

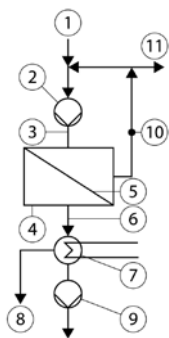
Vypieranie má vysokú účinnosť, ktorá však závisí od udržania vhodnej rýchlosti prúdenia znečisteného vzduchu (Forbes, 2009). Pri odstraňovaní sírovodíka je možné dosiahnuť rýchlosť prúdenia znečisteného plynu $50 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. (US peroxide, 2009). Kapacita absorpcie je od $3\,400$ do $170\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a účinnosť absorpcie dosahuje $95 - 98 \%$ (Turchi a Wolfrum, 1994).

Pri vysokej účinnosti sú prevádzkové náklady relatívne nízke. Kapitálové náklady sú premenlivé v závislosti od návrhu technológie a náročnosti odstraňovania kontaminantu. Napríklad podľa práce Turchiho a Wolfruma (1994) je to asi $7 - 30 \text{ €}$ na $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Spotreba energie a vody jednotlivých druhov odlučovačov je uvedená v tab. 4.3.1. Napríklad v prípade plynu obsahujúceho $200 \text{ ppm H}_2\text{S}$ je spotreba peroxidu vodíka asi $56 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ a hydroxidu sodného $35 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ (US peroxide, 2009).

4.3.2.2. MEMBRÁNOVÁ SEPARÁCIA

Princíp

Membránová separácia plynov je založená na selektívnej (výberovej) priepustnosti organických pár pri ich prechode membránou. Organické výpary majú oveľa vyššiu priepustnosť (10- až 100-krát) ako kyslík, dusík, vodík alebo oxid uhličitý (BREF, 2002). Prúd odpadového plynu sa stlačí a prechádza cez polopriepustnú membránu. Používajú sa neporézne polymérové membrány, pričom nastáva separácia rozpúšťaním a difúziou v membráne. V prúde znečisteného plynu sa znižuje obsah odpadových látok a vzniká prúd s vysokým obsahom škodlivín. Ten sa môže zachytávať metódami, ako sú napr. kondenzácia alebo adsorpcia, alebo sa môže odstrániť napríklad katalytickou oxidáciou. Proces je najvhodnejší pri vyššej koncentrácii pár. Aby sa získala koncentrácia dostatočne nízka na vypúšťanie do ovzdušia (BREF, 2002), väčšinou je potrebná ďalšia úprava (obr. 4.3.7).



Obr. 4.3.7. Schematický náčrt bežného membránového separačného zariadenia (BREF, 2002).

Vysvetlivky: 1 – znečistený plyn; 2 – ventil; 3 – prísun; 4 – membránový modul; 5 – membrána; 6 – zadržané látky; 7 – chladič; 8 – kondenzát; 9 – vákuová pumpa; 10 – koncentrát; 11 – vyčistený plyn.

Použitelnosť

Membránová separácia sa používa v chemickom priemysle, petrochemickom priemysle, rafinériách a farmaceutickom priemysle na úpravu a odstraňovanie pár roztokov alebo palív (benzín), prchavých organických látok, karbóntetrachloridu a chloroformu z odpadového plynu alebo výfukového vzduchu (FRTR, 2008), ale aj na úpravy látok ako:

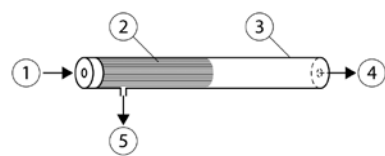
- olefinové monoméry z polyolefinovej živice odplynovacích prúdov,
- vinylchlorid z výroby PVC,
- pary rozpúšťadiel a uhľovodíkov z výplní nádrží,
- uhľovodíkové východiskové produkty z vetracích prúdov a prúdov pohonných plynov v rafinériách,
- vodík odpadových plynov z rafinérií.

Medzi zložky, ktoré sa dajú oddeliť, patria alkány, olefiny, aromatické uhľovodíky, chlórované uhľovodíky, alkoholy, étery, ketóny a estery.

Pri koncentrácii prchavých organických látok vyššej ako 5 000 ppm je použitie membránovej separácie porovnateľné s použitím adsorpcie alebo kondenzácie alebo aj výhodnejšie (Baker a Jacobs, 1996).

Základná charakteristika

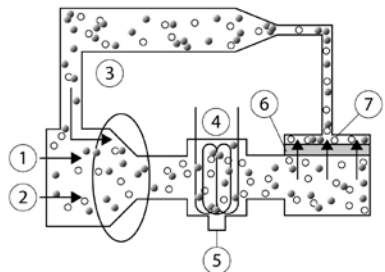
Membránové separátory (oddelovače) sú navrhované ako moduly, napríklad kapilárne jednotky (obr. 4.3.8). Membránová jednotka je zložená zo špirálovito zvinutých modulov z tenkých blanových membrán oddelených plastovým tkanivom. Membrána a tkanivo sú navinuté špirálovito okolo centrálnej zbernej rúrky (FRTR, 2007).



Obr. 4.3.8. Membránová kapilárna jednotka (BREF, 2002).

Vysvetlivky: 1 – znečistený plyn; 2 – membránový modul; 3 – krycie potrubie; 4 – koncentrát; 5 – vyčistený plyn.

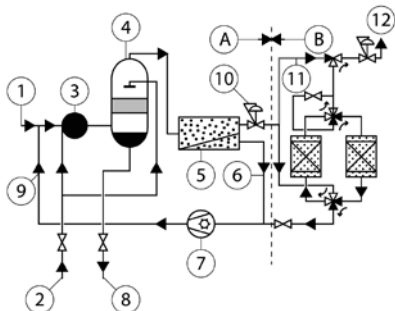
Proces membránovej separácie je zobrazený na obr. 4.3.9. Systém pozostáva z membránových jednotiek, kompresora, zachytávacej jednotky (napr. kondenzátor alebo adsorbér), ventilov alebo kanálov, prípadne aj z ďalšieho stupňa úpravy. Pracuje prostredníctvom tlakového spádu. Vytvorenie potrebného rozdielu tlaku medzi prítokovou a presakovou stranou membrány (0,1 – 1 MPa) sa dosahuje buď zvýšeným tlakom na strane prítoku, alebo podtlakom (0,2 kPa) na strane presakovania, alebo použitím oboch metód súčasne. V tomto systéme sa prúd znečisteného vzduchu stlačí a prechádza do kondenzátora, kde sa získava kvapalný koncentrát. Prúd presakujúci z kondenzátora s obsahom prchavých organických látok približne 5 000 ppm pokračuje do membránového modulu. V membránovom module sa prúd ďalej koncentruje na 3 % prchavých organických látok. Koncentrovaný prúd sa vracia späť do kompresora na ďalšiu úpravu v kondenzátore (BREF, 2002).



Obr. 4.3.9. Príklad membránovej separácie (FRTR, 2008).

Vysvetlivky: 1 – prchavé organické látky; 2 – výpary; 3 – kompresia; 4 – kondenzátor (chladí prchavé organické látky a premieňa paru na kvapalinu; ktorá sa odstráni); 5 – kvapalné prchavé organické látky (odstránené kondenzátorom); 6 – membrána zvinutá do špirály (tiež odstraňuje prchavé organické látky); 7 – prchavé organické látky.

Príklad procesu membránovej separácie s úpravou separovaných škodlivých pár je na obr. 4.3.10. Zobrazený druhý stupeň procesu upravuje emisie tak, aby vyhovovali príslušným emisným požiadavkám.



Obr. 4.3.10. Použitie procesu membránovej separácie s úpravou separovaných škodlivých pár (BREF, 2002).

Vysvetlivky: A – 1. stupeň/membránová jednotka: 1 – vstup pár; 2 – privod vody; 3 – kompresor V1; 4 – odlučovač; 5 – membrána; 6 – presakovanie; 7 – vákuová pumpa; 8 – odtok vody; 9 – recyklácia; 10 – koncentrát. B – 2. stupeň/jednotka tlakovej adsorpcie: 11 – obchvat; 12 – ventil.

Výhody a limitácie

Medzi **výhody** patrí možnosť opätovného využitia surovín a jednoduchosť samotného procesu. Vďaka modulárnemu systému je zabudovanie zariadení na membránovú separáciu jednoduché. Vyžaduje si len zdroj energie, chladiacu vodu a spojovacie potrubia (Baker a Jacobs, 1996).

Nevýhodou je, že membránová separácia sa nemôže použiť samostatne, ale je potrebné dodatočné spracovanie alebo úprava separovaných škodlivín. Funkciu membrány môže zhoršiť jej pokrytie olejom, vodou alebo prítomnosťou CO_2 v odpadovom plyne. Počas nárastu koncentrácie pár vnútri membránovej jednotky sa hladina koncentrácie škodlivín môže zvýšiť na hodnotu vyššiu ako hladina výbuchu a tým vytvorí výbušnú (horľavú) zmes. Preto je potrebné dbať na bezpečnosť a prijať opatrenia na zabránenie vzniku takýchto situácií alebo na zabezpečenie ich zvládnutia. Použitie membránovej separácie je obmedzené na prúdenie odpadového plynu od 2 100 do 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ s veľmi nízkym obsahom prachu. Prach môže spôsobiť poškodenie membrány, preto treba vopred zabezpečiť veľmi nízku koncentráciu prachu. Pri použití tejto metódy vznikajú problémy pri zmenách koncentrácie prchavých organických látok, ako aj problémy so znečisťujúcimi látkami v zemine. Metóda sa odporúča používať pri koncentrácii prchavých organických látok do 90 %. Membrány sú citlivé na vlhkosť (BREF, 2002) a teplotu (FRTR, 2002).

Trvanie čistenia a účinnosť

Touto technológiou je možné odstrániť od 90 do 99 % uhľovodíkov (BREF, 2002) a viac ako 99 % prchavých organických látok z kontaminovaného vzduchu (Baker a Jacobs, 1996). Membránová separácia odstráni 95 % prchavých organických látok a zvyšných 5 % je možné odstrániť adsorpciou (FRTR, 2002). Pokles tlaku je 0,1 – 1 kPa.

Efektívnosť systému membránovej separácie sa stanovuje monitorovaním koncentrácie prchavých organických látok pred prechodom membránovým systémom a po ňom. Prchavé organické látky sa môžu merať ako totálny uhlík použitím plameňového ionizačného detektora. Výkon sa zvýši kontrolou prchavých organických látok na oboch stranách membrány. Z bezpečnostných dôvodov sa musí pozorne sledovať pomer prchavých organických látok a kyslíka (BREF, 2002).

Prchavé organické látky z procesu membránovej separácie sa obvyčajne znovu využijú a pri danom procese nevzniká žiadny odpad. Pri dodatočnom stupni úpravy však môže v závislosti od použitej metódy odpad vzniknúť. Zvyškové emisie môžu vzniknúť z chladiacej vody alebo upravovaného prúdu plynu. Tieto prúdy plynov sa vypúšťajú buď komínmi do atmosféry, alebo do dodatkového stupňa úpravy odpadových plynov, ako je adsorpcia alebo spaľovanie.

Membránová separácia sa často používa ako koncentračný stupeň na ďalšie získavanie látok z odpadových plynov alebo na úpravu plynov. Obohatenie prchavých organických látok v plynnej fáze zvyšuje rosny bod prúdu odpadového plynu, preto ľahšie nastáva dodatočná kondenzácia a tým sa šetria financie. Spaľovaním obohateného prúdu odpadového plynu sa takisto znižuje potreba dopĺňania paliva.

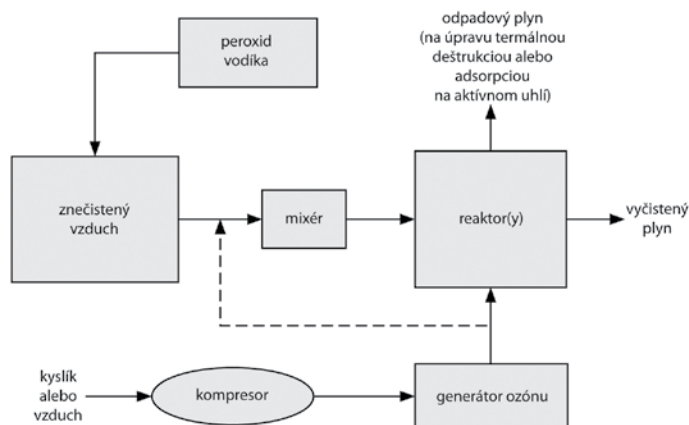
Parametre určujúce náklady na sanáciu sú rýchlosť toku odpadového plynu a prevádzkovo-technická životnosť membrány. Kapitálové náklady membránových systémov závisia od charakteru spracúvaného znečisteného plynu. Čas návratnosti môže byť pomerne krátky, asi 12 mesiacov (Baker a Jacobs, 1996). Výnosmi sú znovu získané prchavé organické látky.

Náklady na spracovanie emisií sa môžu pohybovať rádovo v tisíckach eur za 1 kg prchavých organických látok (FRTR, 2008). Systémové náklady sa môžu meniť v závislosti od zamýšľaného cieľa získavania prchavých organických látok, kapacity a technického riešenia. Kombinácia s inými procesmi (napr. adsorpcia alebo absorpcia) v porovnaní s jednostupňovou membránovou separáciou sa môže preukázať ako výhodnejšia (BREF, 2002).

4.3.2.3. FOTOLYTICKÁ OXIDÁCIA

Princíp

Fotolytická oxidácia je proces, pri ktorom sa chemické väzby kontaminantov rozbijú pod vplyvom UV žiarenia. Produkty fotodegradácie sú rôzne v závislosti od prostredia, v ktorom prebieha proces. Úplná degradácia organických kontaminantov napríklad na oxid uhličitý alebo vodu pravdepodobne nenastáva. Typický systém oxidácie znečistených plynov je zobrazený na obr. 4.3.11 (FRTR, 2008).



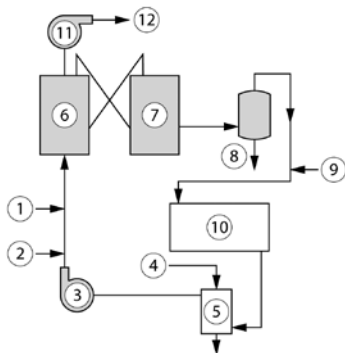
Obr. 4.3.11. Systém oxidácie odpadového plynu (FRTR, 2008).

Fotolytická oxidácia prebieha v reaktore, v ktorom sa odpadový plyn ožaruje energeticky bohatým UV žiarením. Vznikajú reaktívne zložky s vysokým oxidačným potenciálom ako ozón, peroxid vodíka a kyslíkové a hydroxylové radikály ($\text{O} \cdot$ a $\text{OH} \cdot$), ktoré následne oxidujú prítomné škodliviny. Dochádza aj k absorpcii UV žiarenia molekulami škodlivín a ich produktmi rozkladu. Absorpciou žiarenia sa molekuly organických látok dostanú na vyššiu energetickú hladinu. Pri dostatočnom prívode energie sa rozpadajú za vzniku reaktívnych radikálov.

Použitelnosť

Metódu možno použiť na odbúravanja všetkých organických kontaminantov, ktoré sú reaktívne s hydroxylovými radikálmi (FRTR, 2008). Zo širokého spektra organických a explozívnych znečisťujúcich látok je možné oxidáciou UV žiarením zneškodňovať najmä halogénové a nehalogénové prchavé organické látky (napr. 1,2-dichlóretylén, trichlóretylén, tetrachlóretylén a toluén) (US EPA, 2006), poloprchavé organické látky a polychlórované bifenyly (PCB). Proces je výhodné použiť najmä na odstraňovanie ľahko oxidovateľných organických zlúčenín, ako sú zlúčeniny s dvojitými väzbami (napr. trichlóretylén, perchlóretylén a vinylchlorid), ale aj jednoduché aromatické zlúčeniny (napr. toluén, benzén, xylén a fenol) (NAVFAC, 2009a).

Pomocou fotolytickej oxidácie je možné efektívne odstraňovať najmä chlórované uhľovodíky, ktoré odolávajú biodegradácii, napríklad ľahko oxidovateľné organické zlúčeniny s dvojitými väzbami (TCE, PCE a vinylchlorid). Pomocou procesu oxidácie UV žiarením sa rýchlo rozkladajú aj jednoduché aromatické zlúčeniny (toluén, benzén, xylén a fenol) (FRTR, 2008).



Obr. 4.3.12. Schéma fotolytickej oxidácie pár prchavých organických látok (podľa Koutského a Malechu, 2006).

Vysvetlivky: 1 – znečistený vzduch; 2 – prídavný vzduch na dosiahnutie konštantného prietoku; 3 – ventilátor kolobehu; 4 – absorpčný roztok; 5 – absorbér kyslých zložiek; 6 – adsorbér; 7 – desorbér; 8 – organicko-vodný kondenzát; 9 – prídavný vzduch na dosiahnutie konštantného prietoku v reaktore; 10 – fotolytický reaktor; 11 – procesný ventilátor; 12 – čistý vzduch.

Základná charakteristika

Zariadenie tvorí ventilátor, fluidné adsorpčno-desorpčné jednotky s aktívnym uhlím, separátor, UV reaktor, zariadenie na vypieranie kyslých plynov a ventilátor plynového cyklu. Schéma je znázornená na obr. 4.3.12.

Pri nasávaní odpadového plynu ventilátorom sa doň pridáva pomocný vzduch, aby celkový prietok dosahoval približne $14,2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Na aktívnom uhlí v adsorpčnej jednotke sa zachytávajú prchavé organické látky a do ovzdušia sa vypúšťa čistý vzduch. Použité aktívne uhlie sa kontinuálne transportuje do desorpčnej jednotky. Tam sa parou z výmenníku tepla ohrieva na $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a a tým nastáva desorpcia zachytených prchavých organických látok. Kondenzátor chladený vodou slúži na oddelenie vody a nehalogénovaných uhľovodíkov. Dva paralelné fotolytické reaktory produkujú UV žiarenie s vlnovou dĺžkou od 170 do 254 nm. K plynu vstupujúcemu do reaktora sa pridáva vzduch na dosiahnutie prietoku okolo $0,142 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Kyslé zložky z plynu sa vo vypieracom zariadení za reaktorom odstraňujú pomocou hydroxidu vápenatého (produkt možno použiť na výrobu cementu).

Výhody a limitácie

Pri spracovaní halogénovaných uhľovodíkov je potrebné zabezpečiť vypieranie halogenovodíkov. Môže vznikáť malé množstvo medziproduktov ako napr. fosgén, ktoré sa musia vypierať v alkalickvej práčke. Pri použití nadmerného množstva prídavných chemických oxidantov na zvýšenie výkonu môže ich vplyvom nastať likvidácia radikálov.

Metóda má vyššiu energetickú náročnosť ako ostatné technológie, a preto aj vyššie náklady. Pri oxidácii ozónom látky ako napr. trichlóretán sa môžu namiesto odstránenia stať prchavejšími. Vtedy treba na ich odstránenie použiť adsorpciu alebo katalytickú oxidáciu. Môže byť potrebná počítačová úprava prúdu plynu, aby sa znížili nároky na čistenie a údržbu. Manipulácia s oxidačnými činidlami a ich uskladnenie si vyžaduje mimoriadne bezpečnostné opatrenia (FRTR, 2008).

Trvanie čistenia a účinnosť

Na oxidáciu UV žiarením sa používajú rôzne veľké systémy. Sú schopné spracúvať aj množstvo od 3 800 do 3 800 000 litrov za deň. Priemerná účinnosť dosahuje 95,44 % a účinnosť vlastného reaktora vyše 97 % (FRTR, 2008).

Náklady na sanáciu ovplyvňuje najmä typ a koncentrácia kontaminantov (vplyv na výber oxidačného činidla, dávkovanie, intenzitu UV žiarenia a trvanie kontaktu), stupeň požadovanej deštrukcie kontaminantu, potrebná rýchlosť prúdenia a požiadavky na úpravu pred samotným procesom alebo po ňom (FRTR, 2008).

V rámci potrebných nákladov je finančne najviac náročné zariadenie na UV oxidáciu. Ďalšie náklady predstavuje proces prípravy na UV oxidáciu (filtrácia na odstránenie pevných častíc) alebo úprava látok neodstránených procesom, inštalácia systému, operačné náklady, údržba, pomocné zariadenia, monitoring a odber vzoriek (NAVFAC, 2009a).

4.3.2.4. FOTOKATALYTICKÁ OXIDÁCIA

Princíp

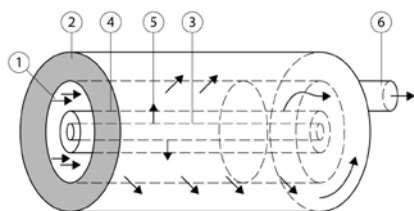
Fotokatalytická oxidácia je kombinácia polovodičového katalyzátora (väčšinou filter pokrytý oxidom titaničitým TiO_2) s UV žiarením. Výsledkom je vznik hydroxylových $\text{OH}\cdot$ radikálov (alebo aj peroxylových $\text{HO}_2\cdot$ a superoxidových $\text{O}_2\cdot^-$), ktoré odbúrávajú prchavé organické látky. Použitie katalyzátora umožňuje rozklad znečisťujúcich látok pri izbovej teplote (US EPA, 2006). Tieto vysoko reaktívne radikály reagujú s každou organickou látkou vo vzduchu rádovo rýchlejšie ako bežné oxidanty (ako ozón alebo peroxid vodíka). Proces prebieha podobne ako pri fotolytickej oxidácii, ale intenzívnejšie. Znečisťujúce látky sa rozkladajú na oxid uhličitý a vodu.

Použitelnosť

Fotokatalytická oxidácia je vhodná na celkovú redukciu obsahu prchavých organických látok zo znečisteného vzduchu (Stevens et al., 1998). Metóda je efektívna pri oxidácii organických a anorganických zlúčenín v podmienkach miernej teploty a mierneho tlaku, a to pri širokom rozpätí koncentrácie, prípadne pri zanedbateľnej koncentrácii znečisťujúcich látok (Palmisano et al., 2007). Fotokatalytická oxidácia sa používa podstatne častejšie ako fotolytická oxidácia. Metóda je vhodná na odstraňovanie alifatických, aromatických a halogénovaných uhľovodíkov, alkoholov, ketónov, zápachajúcich látok, nitroglycerínu a pod. (US EPA, 2006).

Základná charakteristika

Na fotokatalytickú oxidáciu existuje viacero typov zariadení. Zariadenia bežne pozostávajú z prívodného potrubia, ktorým sa odpadový plyn privádza do dvoch sériovo zapojených reaktorov, so stupňom na odstraňovanie kvapôčok vody a absorbéra na vypieranie kyslých zložiek (US EPA, 2006). Na odstraňovanie vody a prachu sa môže použiť aj cyklón a filter. Ako katalyzátor sa môžu použiť voľne nasýpané guľôčky z oxidu titaničitého TiO_2 alebo nanosené na sklenej tkanine, ktoré sa ožarujú UV žiarením. Reaktory môžu mať rôznu konštrukciu. Príklad reaktora je na obr. 4.3.13.



Obr. 4.3.13. Schéma reaktora fotokatalytickej oxidácie (podľa Koutského a Malechu; 2006).

Vysvetlivky: 1 – znečistený plyn; 2 – katalyzátorová patróna; 3 – UV lampa; 4 – kremenný kryt; 5 – UV žiarenie; 6 – vyčistený plyn.

Vnútri reaktora je valcový zdroj UV žiarenia, okolo ktorého je kremenný kryt. Do medzikružia medzi krytom a tkanou katalyzátorovou patrónou vedie prívod plynu, ktorý po ožarení UV lúčmi pri prechode tkaninou do vonkajšieho medzikružia prichádza do kontaktu s katalyzátorom (TiO_2). Odtiaľ sa odvádza do systému. Ako zdroj UV žiarenia sa môže použiť napr. ortuťová lampa. Fotokatalytickú oxidáciu je možné doplniť prídávaním oxidantov O_2 , O_3 a peroxidu vodíka.

Výhody a limitácie

Výhody fotokatalytickej oxidácie sú podobné ako pri katalytickej oxidácii. Fotokatalytická oxidácia má však vyššiu účinnosť. Výhodou je aj modulárny systém a najúčinnější je najmä pri nižšej koncentrácii znečisťujúcich látok (1 000 ppm alebo menej).

Pred použitím fotokatalytickej oxidácie je potrebné zvážiť technické záležitosti ako napr. tvorbu produktov nedokonalnej oxidácie, inhibíciu reakčnej rýchlosti vplyvom vlhkosti, prenos hmoty vplyvom rýchleho prúdenia, deaktiváciu katalyzátora alebo anorganické znečistenie (prach, zemina) (Jacoby, 2009). Vplyv vody závisí od jej obsahu v odpadovom plyne a od typu látky, ktorá sa má oxidovať. Voda môže mať napríklad inhibičný vplyv na degradáciu xylénu a minimálny vplyv na oxidáciu 1-butanolu a butyraldehydu. Pri spracovaní halogénovaných uhľovodíkov je potrebné vypierať halogenovodíky. Nadmerné použitie prídavných chemických oxidantov môže spôsobiť likvidáciu radikálov.

Trvanie čistenia a účinnosť

Účinnosť môže dosahovať 90 až 99 % (Turchi a Wolfrum, 1994). Náklady na túto technológiu závisia od mnohých podmienok a môžu byť značné premenlivé. Napríklad podľa práce Turchiho a Wolfruma (1994) sa investičné náklady pohybujú zhruba od 6 do 133 € na $\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$. Prevádzkové náklady dosahujú výšku približne od 4 do 72 € na $\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$.

4.3.2.5. VYSOKOENERGETICKÁ DEŠTRUKCIA

Princíp

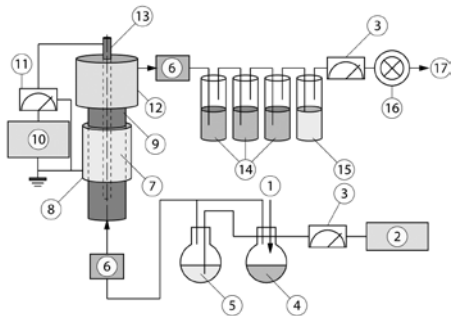
Vysokoenergetická deštrukcia je proces, pri ktorom deštrukcia prebieha v netermálnej (nerovnovážnej, studenej) plazme. Jej účelom je poskytnúť samostatnú prenosnú metódu spracovania odpadových plynov vznikajúcich pri iných sanačných procesoch (FRTR, 2008). Pri tejto metóde sa využíva vysoké napätie na rozklad prchavých organických látok plazmou pri izbovej teplote. Existujú rôzne spôsoby vytvárania plazmy (Koutský a Malecha, 2006), napr. výbojom v reaktore s dielektrickou bariérou. Na elektródy sa privádza striedavý alebo pulzujúci jednosmerný prúd. Bariéra medzi elektródami bráni vzniku termálnej plazmy. Ak sa medzi elektródy privedie plyn s obsahom kyslíka alebo vody, vzniká ozón a veľmi reaktívne radikály ($\text{O}_3 \cdot$, $\text{O} \cdot$, $\text{OH} \cdot$ a $\text{O}_2\text{H} \cdot$), ktoré slúžia na deštrukciu prchavých organických zlúčenín až na vodu a CO_2 . Pri procese vznikajú rozličné medzi produkty, z ktorých niektoré nie je možné vypúšťať (napr. HCl), preto súčasťou býva aj zariadenie na vypieranie.

Použitelnosť

Metóda je vhodná na odstraňovanie väčšiny prchavých a poloprchavých organických látok. Dá sa použiť aj na anorganické zlúčeniny, napr. oxidy dusíka a síry. Obzvlášť vhodná je na organické a chlórované rozpúšťadlá (napr. trichlóretylén, tetrachlóretylén, 1,1,1-trichlóretán, karbóntetrachlorid, chloroform, tetrachlóretán, 2,4,6-trichlóranizol), motorové nafty a benzín. Vysokoenergetická deštrukcia je najvhodnejšia pri spracovaní plynov s nízkou koncentraciou prchavých organických látok, najmä chlórovaných zlúčenín (FRTR, 2008; Cal a Schlupe, 2001).

Základná charakteristika

Zariadenie pozostáva z vysokoenergetického reaktora, v ktorom sa rozkladajú prchavé organické látky, zo vstupných a výstupných rozvodných potrubí s meradlami vlhkosti, teploty, tlaku, koncentrácie kontaminantov a rýchlosti prúdenia, z ovládačov vstupného prúdenia a vstupnej vlhkosti a zariadenia na vypieranie. Schéma zariadenia je na obr. 4.3.14.



Obr. 4.3.14. Schéma zariadenia na vysokoenergetickú deštrukciu (FRTR 2007).

Vysvetlivky: 1 – vstup znečisteného vzduchu; 2 – vstup tlakového vzduchu; 3 – prietokomer; 4 – voda; 5 – trichlóretylén; 6 – plynový chromatograf; 7 – lôžko zo sklenených guľôčok; 8 – uzemnená sieť; 9 – borosilikátová rúrka; 10 – zdroj striedavého prúdu 100 KV; 30 mA; 11 – meradlo výkonu; 12 – kryt hlavy reaktora; 13 – vnútorná kovová elektróda; 14 – tri alkalické práčky; 15 – zmrazovanie suchým ľadom; 16 – prietokomer; 17 – vzduch.

Reaktor je sklenená rúrka s priemerom 5 cm a dĺžkou 122 cm. V rúrke je súsovo umiestnená vnútorná kovová elektróda, vnútri sú nasýpané dielektrické sklenené guľôčky. Na vonkajšej stene je umiestnená kovová fólia alebo sito, ktoré sú spojené s uzemňujúcou elektródou. Vnútorná elektróda sa napája zdrojom striedavého prúdu s vysokým napätím (25 až 30 kV) a frekvenciou 60 Hz. Sklenená rúrka slúži ako reakčná nádoba, ktorou prechádza plyn. Hmotnosť reaktora je menej ako 10 kg. Ak je čistý vzduch suchý, na dosiahnutie relatívnej vlhkosti 60 – 80 % sa pridáva deionizovaná voda. Ak je vzduch nasýtený parami vody, je potrebné pridať pred reaktor ohrievač, ktorý zníži vlhkosť na menej ako 80 %. Reaktorové jednotky sa konštruujú na zaťaženia $1,4 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (Marks et al., 1994).

Výhody a limitácie

Zariadenie sa môže budovať ako samostatná mobilná jednotka (FRTR, 2007). Počas procesu čistenia môžu vznikáť aj látky, ktoré sú nebezpečnejšie ako pôvodné znečisťujúce látky (HCL, fosgén, dioxíny, furány). Preto sa prípadné emisie musia dokonale sledovať a charakterizovať.

Trvanie čistenia a účinnosť

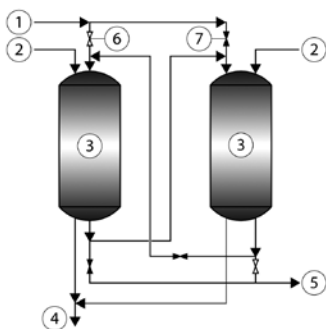
Účinnosť môže byť vysoká, napr. v prípade trichlóretylénu až 99,9 % a tetrachlóretylénu 90 – 95 % (CPEO, 2002). Metódou vysokoenergetickej deštrukcie možno dosiahnuť účinnosť odstraňovania perchlóretylénu 90 – 95 %. Pri zneškodňovaní chlórovaných prchavých organických látok sa voda obsahujúca hydroxid sodný alebo hydrogénuhličitan sodný (NaHCO_3) vracia do zariadenia na vypieranie, aby sa z nej odstránili kyslé plyny, HCl a chlór z reaktora (FRTR, 2008).

Zvýšenie účinnosti degradácie sa dá dosiahnuť tým, že sa ako dielektrická bariéra použije katalyzátor, alebo sa reaktor spojí s iným typom zariadenia, napr. kropeným biofiltrom (Roland et al., 2002). Prácu so zariadením je možné zvládnuť v priebehu 1 hodiny. Prevádzka môže prebiehať len s minimálnymi nárokmi na údržbu. Na zabezpečenie dostatočnej kvality údajov si však zariadenia vyžadujú pravidelnú kalibráciu.

4.3.2.6. ADSORPCIA

Princíp

Adsorpcia je heterogénna reakcia, pri ktorej sa molekuly plynu (adsorbát) zachytávajú na pevnom povrchu (adsorbent), ktorý uprednostňuje určité látky pred inými, a tak ich odstraňuje z výtokových prúdov. Sily, ktorými sa látka zachytáva, majú fyzikálnu alebo chemickú povahu. Ak je povrch pokrytý takmer na 100 %, adsorbovaný materiál sa desorbuje ako súčasť obnovovania adsorbenta. Desorpcia je opakom adsorpcie. Pri nej prechádza hmota z pevnej látky do plynnej fázy. Po desorpcii majú kontaminanty zvyčajne vyššiu koncentráciu a môžu sa ľahko získať alebo zneškodniť (US EPA, 1999). Príklad použitia adsorpcie plynov na aktívnom uhlí je uvedený na obr. 4.3.15.



Obr. 4.3.15. Príklad použitia adsorpcie plynov na aktívnom uhlí (FRTR, 2008).

Vysvetlivky: 1 – znečistený vzduch; 2 – regenerované aktívne uhlie; 3 – adsorbér; 4 – použité aktívne uhlie; 5 – vyčistený plyn; a – otvorený ventil; b – zavretý ventil.

Použitelnosť

Adsorpciu je vhodné použiť vtedy, ak je zachytená znečisťujúca látka vhodná na opätovné využitie, ak je koncentrácia znečisťujúcej látky malá, ak znečisťujúcu látku nie je možné spaľovať (napr. rádioaktívne plyny) alebo je jedovatá. Metóda adsorpcie sa môže použiť:

- na získavanie prchavých organických látok (surovina, produkt, roztok/rozpúšťadlo, palivo z čerpacích prevádzok) na opätovné použitie alebo recirkuláciu ako koncentračný stupeň umožňujúci vykonanie ďalších regeneračných operácií, napr. na membránovú separáciu,
- na znižovanie obsahu znečisťujúcich látok (nebezpečné látky z výroby alebo čistiacich zariadení, napr. prchavé organické látky, zápachy, stopové plyny atď.), ktoré nemožno recirkulovať alebo inak použiť, s použitím granulovaného aktívneho uhlia ako adsorbenta, ktoré sa nebude regenerovať, ale sa spáli,
- ako bezpečnostný filter v konečných úpravnických zariadeniach.

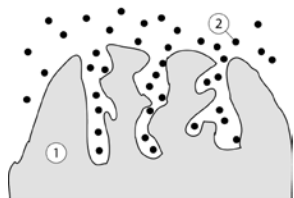
Použitie metódy len na znižovanie obsahu škodlivých látok sa neodporúča, pretože odpadové plyny s veľmi vysokou koncentráciou prchavých organických látok si vyžadujú následné čistenie. To by nepriaznivo ovplyvnilo rentabilitu procesu. V takomto prípade treba použiť vhodnejšie metódy.

Metóda adsorpcie sa používa na kontrolu, získavanie, recykláciu alebo prvotnú úpravu znečisťujúcich látok obsahujúcich prchavé organické látky a iné škodlivé organické emisie napr. z odmasťovacích procesov, striekania farieb, extrakcie rozpúšťadiel, pokovovania, pokrývania plastickými alebo papierovými fóliami, farmaceutického priemyslu, palivových plynov, benzínu či skládok odpadu (BREF, 2002). Základným predpokladom použitia adsorpcie je afinita prítomných znečisťujúcich látok k adsorbentu. Ak je afinita príliš nízka, adsorpcia nenastáva, a naopak, ak je príliš vysoká, vznikajú problémy pri desorpcii (nevdí pri použití jednorazových adsorbentov). Problémy spôsobuje aj to, ak zachytávaná látka na povrchu adsorbenta polymerizuje alebo sa rozkladá na látky, ktoré nie sú schopné desorpcie. Schopnosti adsorbenta môže znižovať prítomnosť prachu v čistenom plyne, ktorým sa môžu upchávať póry. V takomto prípade je potrebné pred samotnou adsorpciou prachové častice odstrániť. Kapacitu aktívneho uhlia môže znižovať relatívna vlhkosť vyššia ako 50 %, pretože voda sa môže sorbovať na úkor znečisťujúcich látok. Rast mikroorganizmov na aktívnom uhlí môže redukovať prúdenie cez vrstvu. Na presun použitého aktívneho uhlia môžu byť nevyhnutné opatrenia ako pri nakladaní s nebezpečným odpadom. Použité aktívne uhlie s kontaminantmi sa často musí likvidovať spaľovaním. Ako prevencia pred možnosťou požiaru sa vyžaduje monitorovanie teploty na výstupe plynu z aktívneho uhlia.

Základná charakteristika

Typické adsorbenty:

Granulované aktívne uhlie (GAC, obr. 4.3.16) je najbežnejší adsorbent so širokým spektrom efektivity pri odstraňovaní organických látok a kovov bez obmedzenia na polárne alebo nepolárne látky (BREF, 2002). Aktívne uhlie sa môže impregnovat' napr. oxidantmi ako manganistan draselný alebo zlúčeninami síry (zlepšujú retenciu ťažkých kovov). Vyrába sa z materiálov ako drevo, rašelina, uhlie, koks, kôstky ovocia či škrupiny orechov. Má vysoké hodnoty merného povrchu, od 300 do 2 500 m² · g⁻¹ (FRTR, 2008).



Obr. 4.3.16. Pórovité granulované aktívne uhlie (Kennes a Veiga, 2001).
Vysvetlivky: 1 – granulované uhlie; 2 – sorbovaná látka.

Zeolity sú alumosilikáty prírodného alebo syntetického pôvodu. Ich vlastnosti závisia od ich prípravy. Obsahujú mikropóry s jednotnými rozmermi, a preto sú schopné odstraňovať znečisťujúce látky podľa veľkosti molekúl. Slúžia najmä ako obyčajné molekulárne sitá, selektívne ionomeniče alebo ako hydrofóbné adsorbenty prchavých organických látok. Priemyselne sa zeolity vyrábajú vo forme veľmi jemných kryštálikov (od 1 µm do 1 mm), ktoré sa do väčších granúl spájajú pomocou spojiva (US EPA, 1999).

Makropórové polymérové častice majú formu granúl alebo perličiek. Ich póry vznikajú pri výrobe, no sú väčšie ako póry aktívneho uhlia. Nie sú veľmi selektívne vo vzťahu k prchavým organickým látkam.

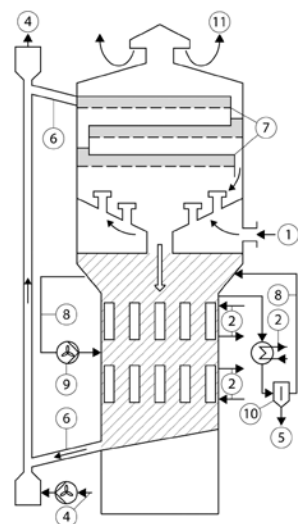
Kremičitý gél/silikagél a sodno-hlinité silikáty sa používajú skôr na sušenie plynov a kvapalín.

Hlavné typy adsorpčných systémov sú:

- adsorpcia na pevných roštoch/nosičoch,
- adsorpcia na fluidnej vrstve,
- adsorpcia na plynulo pohyblivých roštoch/nosičoch,
- adsorpcia pri striedavom tlaku.

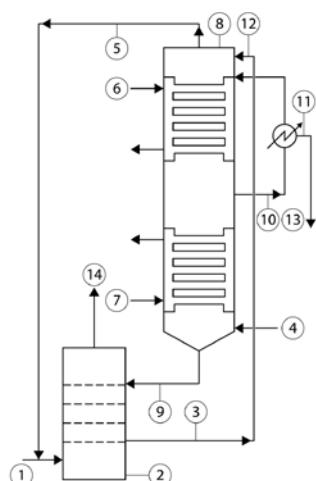
Procesy adsorpcie na pevných nosičoch sa široko využívajú. Odpadový plyn, exhalácie atď. sa v smere prúdenia upravujú chladením, čiastočnou kondenzáciou vodných pár a zahrievaním, aby sa znížila relatívna vlhkosť a tým adsorpcia vody. Plyn sa asi pri 40 °C prívádza do adsorbéra, prechádza ním a vychádza vyčistený. Aby sa adsorbéry mohli regenerovať, obyčajne sa používajú viacroštové zariadenia, t. j. jeden rošt je v činnosti, druhý sa regeneruje, prípadne je pripravený tretí rošt (BREF, 2002).

Procesy adsorpcie na fluidnej vrstve (obr. 4.3.17) využívajú rýchlosť plynu (najmä v rozsahu 0,8 – 1,2 m · s⁻¹) na udržiavanie adsorbenta v kvapalnom stave. Tieto systémy vyžadujú lemy adsorbenta odolné proti treniu. Pracujú so stálou adsorpciou/desorpciou, adsorbent sa regeneruje vo výmenníku tepla pod adsorbérom a následne sa pneumaticky vracia do fluidnej vrstvy.



Obr. 4.3.17. Adsorpcia na kvapalnej vrstve (BREF, 2002).
Vysvetlivky: 1 – znečistený plyn; 2 – chladiaca voda; 3 – para na zahrievanie; 4 – transportný vzduch; 5 – rozpúšťadlo; 6 – regenerovaný adsorbent; 7 – kvapalná vrstva; 8 – inertný plyn; 9 – ventilátor; 10 – separátor; 11 – vyčistený plyn.

Pri procese adsorpcie na plynulo pohyblivých roštoch/nosičoch (obr. 4.3.18) sa adsorbent nepretržite dodáva navrch adsorbéra, pričom prechádza v protismere prúdu plynu. Saturovaný adsorbent v dolnej časti nádoby sa sústavne presúva do regenerátora pohyblivých roštov (BREF, 2002).



Obr. 4.3.18. Adsorpcia a desorpcia na plynulo pohyblivých roštoch/nosičoch (BREF, 2002).
Vysvetlivky: 1 – znečistený vzduch; 2 – adsorbér; 3 – saturovaný adsorbent; 4 – hnací vzduch; 5 – kontaminovaný hnací vzduch; 6 – para; 7 – chladiaca voda; 8 – desorbér; 9 – prívod adsorbenta; 10 – desorbovaný roztok; 11 – kondenzátor; 12 – nekondenzované látky; 13 – získaný roztok; 14 – vyčistený plyn.

Adsorpcia pri striedavom tlaku môže oddeľovať plyny alebo výpary v zmesi odpadových plynov a súčasne regenerovať adsorbent. Proces pozostáva zo štyroch krokov:

- vyvolanie tlaku plynu prúdiaceho do adsorbéra,
- adsorpcia pri vysokom tlaku so získavaním čistých komponentov,
- zníženie tlaku,
- prečisťovanie pri nízkom tlaku alebo vákuu.

Takýto štvorstupňový proces spôsobuje oddeľovanie komponentov na základe sily väzby k adsorbentu. Táto metóda spoločne s následnými zariadeniami na úpravu ponúka možnosti získavania a opätovného použitia zmesí v odpadových plynov. Okrem spomínaných plynulých a súbežných regeneračných metód existuje aj niekoľko **metód regenerácie adsorbentov** z adsorbérov na pevných roštoch/nosičoch:

- regenerácia pri zmene teploty,
- vákuová regenerácia,
- regenerácia pri striedavom tlaku (opis v predchádzajúcom texte).

Regenerácia pri zvýšenej teplote využíva viaceré zdroje tepla, najčastejšie mikrovlny, zapustené ohrievače alebo ohriaty plyn (z bezpečnostných dôvodov sa používa inertný horúci plyn s granulovaným aktívnym uhlím ako adsorbentom). Prehriata para sa prepúšťa adsorbentom smerom dolu, pričom odstraňuje nahromadené látky do kondenzačného a oddeľovacieho agregátu, napr. do gravitačných separátorov alebo destilačných zariadení. Prehriata para je hlavnou regeneračnou metódou pre granulované aktívne uhlie, ale používajú sa aj inertné plyny. Zeolity sa môžu regenerovať prúdnymi horúceho vzduchu. Polymérové adsorbéry vyžadujú na regeneráciu oveľa nižšiu teplotu pary alebo horúceho plynu (asi 80 °C).

Vákuová regenerácia umožňuje desorpciu pri teplote okolitého vzduchu, ktorá je vhodná na získavanie chýlostivých látok. Metóda sa používa v prípade granulovaného aktívneho uhlia, zeolitov a polymérových adsorbentov.

Výhody a limitácie

Medzi hlavné **výhody** patrí:

- vysoká efektivita pri odstraňovaní a získavaní prchavých organických látok,
- jednoduchá technológia,
- vysoký stupeň saturácie adsorbenta,
- jednoduchá inštalácia,
- jednoduchá údržba.

Regenerácia parou produkuje odpadovú vodu s relatívne vysokou koncentráciou kontaminantov, ktorá sa musí spracovať v čističke vôd. Ak nenastáva regenerácia, adsorbenty sa musia zneškodniť, napr. spáliť v spaľovni. To je však vylúčené, ak adsorbenty obsahujú ortuť. Regeneráciu alebo čistenie adsorbentov je možné zabezpečiť aj v externých firmách. Na základe legislatívnych požiadaviek môže byť potrebná aj ďalšia úprava plynu.

Niektoré zlúčeniny môžu spôsobiť vznietenie aktívneho uhlia od uvoľneného tepla pri adsorpcii (FRTR, 2008). Keďže všetky procesy adsorpcie sú exotermické, spôsobujú nárast teploty, ktorý nie je žiaduci pri adsorpcii organických látok. Ak je adsorbent horúci, uhlík alebo kovy na aktívnom uhlí, ako aj na zeolitoch môžu katalyzovať oxidáciu niektorých zložiek. To vedie k horeniu nosičov, pričom môže dochádzať aj k spotrebe aktívneho uhlia. Toto riziko vzniká pri adsorpcii určitých uhľovodíkov (ako napr. ketóny alebo podobné aktívne zlúčeniny) pri teplote prostredia, ktorá je blízka teplote spôsobujúcej oxidáciu organických látok. Takýto požiar nosičov aktívneho uhlia môže byť zmeniť veľkosť pórov zvyšku nosiča, alebo zoxidovať nosič na prach. Predstavuje to vážny problém, pretože môže vzniknúť požiar celého zariadenia. Takýmto požiarom sa dá predchádzať zvlhčovaním vzduchu a cieľným chladením aktívneho uhlia (BREF, 2002).

Adsorpcia na aktívnom uhlí a na zeolitoch sa používa pri prúdení plynu od 100 do 100 000 m³ za hodinu. Teplota pri adsorpcii na aktívnom uhlí by mala byť v rozmedzí 15 – 80 °C a na zeolitoch až do 250 °C, obsah prchavých organických látok pre všetky adsorbenty

maximálne 25 % zápalnej hranice a obsah dioxínov v rozpätí 10 – 100 ng . m⁻³ toxického ekvivalentu (len pri adsorpcii na aktívnom uhlí). Relatívna vlhkosť by mala byť čo najnižšia, maximálne 70 % (BREF, 2002).

Trvanie čistenia a účinnosť

Medzi faktory, ktoré majú vplyv na adsorpciu, patrí teplota, pH, vlhkosť, typ a veľkosť pórov adsorbéru, typ a koncentrácia kontaminantu a trvanie kontaktu. Pri vysokých teplotách vzrastá prchavosť látok a tým sa znižuje ich afinita k aktívnemu uhlíu. Väčšina zlúčenín sa lepšie adsorbujú pri vyšších hodnotách pH. Aktívne uhlie býva k dispozícii z viacerých zdrojov, môže mať preto rôzne vlastnosti. Preto je potrebné najskôr urobiť skúšky s danými odpadovými plynmi, aby sa zistilo, ktoré aktívne uhlie je pre konkrétny typ kontaminantov najvhodnejšie.

Bežná rýchlosť prúdenia je 2,5 – 31 metrov za minútu, čas kontaktu býva v rozmedzí od 0,1 sekundy až po 1 minútu (FRTR, 2008). Pokles tlaku je 2 – 5 kPa. Účinnosť adsorpcie je vysoká a dosahuje od 80 do 95 % v závislosti od použitého adsorbentu a odstraňovanej látky. Na aktívnom uhlí je účinnosť 80 – 95 % pri prchavých organických látkach, 90 % pri toluéne a 80 – 95 % pri sírovodíku. Na aktívnom uhlí a zeolite v prípade zápachu je účinnosť 80 – 95 %. Pri adsorpcii na aktívnom uhlí množstvo emisií ortuti je menšie ako 0,01 – 0,05 mg . m⁻³ a dioxínov menej ako 0,1 ng . m⁻³ toxického ekvivalentu (BREF, 2002). Efektívita odstraňovania kontaminantov sa stanovuje monitoringom koncentrácie prchavých organických látok alebo zápachu pred procesom a po ňom. Prchavé organické látky sa môžu stanovovať ako celkový uhlík (bez pevnej fázy) s použitím plameňového ionizačného detektora. Kvalitatívna analýza emisií sa môže stanoviť odoberaním bodových vzoriek vo vybraných miestach a ich analýzou pomocou plynovej chromatografie. Efektívita zníženia zápachových emisií sa stanovuje odoberaním bodových vzoriek na vhodných miestach a ich následnou analýzou zápachomerom.

Najdôležitejšie je meranie poklesu tlaku naprieč prachovými filtrami a nosičmi adsorbentu. Tlak naprieč filtrami by sa mal po ich výmene alebo vyčistení rovnomerne zvyšovať. Prudký nárast je výstrahou pred neskorším poklesom tlaku následkom nadmerného obsahu prachu. Tlak naprieč nosičmi by mal ostávať približne konštantný. Každý nárast signalizuje buď prach prechádzajúci filtrom, alebo prach adsorbentu po rozpade granúl.

Adsorpčné systémy sa bežne riadia programovateľnými systémami založenými na prelomovom radení nosičov. Ak hladina emisií z prevádzkovaného nosiča dosiahne nastavenú hodnotu, nosiče sa vymenia a začína sa regenerácia. Keďže na nasýtenom nosiči stále prebieha desorpcia, je to energeticky výhodné.

Kontrolné systémy môžu byť vyrobené tak, aby umožnili dosiahnutie koncentrácie roztoku 25 % LEL. Tým sa minimalizuje aj energia ventilátora a spotreba pary. Ak sa rýchlosť prúdenia a množstvo roztoku menia, energetická náročnosť sa môže znížiť pridaním kontrolného zvlhčovača alebo rôznym prevodom rýchlosti ventilátora (BREF, 2002).

Náklady ovplyvňuje viacero faktorov. Rýchlosť prúdenia emisií má vplyv na celkovú veľkosť systému a požiadavky zariadenia. Od koncentrácie roztoku závisí potrebné množstvo adsorbentu. Typ roztoku určuje výber adsorbentu. Komplexnosť separačných metód a intenzita energie separačných metód je priamoúmerná rozpustnosti a zloženiu zmesi znečisťujúcich látok. Prítomnosť nečistôt redukuje životnosť adsorbentu. Ľahkosť desorpcie zachytávaných látok vplyva na teplotu desorpcie.

Cena aktívneho uhlia je asi 600 až 1 300 € za tonu (BREF, 2002). Cena regenerovaného aktívneho uhlia je nižšia, ale má aj nižšiu adsorpčnú kapacitu (FRTR, 2008).

4.3.2.7. SPALOVANIE – TERMÁLNA OXIDÁCIA

Princíp

Termálna oxidácia je proces priameho spaľovania horľavých plynov a odorantov v odpadovom plyne, a to zahrievaním zmesi kontaminantov so vzduchom alebo kyslíkom nad hodnotu bodu vznietenia v peci s udržiavaním na vysokej teplote počas dostatočne dlhého času na dokončenie spaľovania na CO₂ a vodu. Na rýchlosť a efektívnosť spaľovacieho procesu majú vplyv čas, teplota (asi 200 – 400 °C nad bodom vznietenia), vírenie a dostupnosť kyslíka. Tieto faktory určujú základné konštrukčné parametre systémov na oxidáciu prchavých organických látok (BREF, 2002).

Použitelnosť

Zariadenia na termálnu oxidáciu sa zvyčajne používajú na úpravu halogénovaných a nehalogénovaných prchavých a poloprchavých organických látok a polychlórovaných bifenyllov (PCB) v znečistených plynch. Najefektívnejšie je použitie pri obsahu spáliteľných látok 1 000 až 5 000 ppm v objeme plynu (NAVFAC, 2009b). Spáliť je možné prakticky každú organickú látku (Sellers, 1999).

Systémy termálnej oxidácie sa používajú na redukciu emisií takmer zo všetkých zdrojov prchavých organických látok. Patria medzi ne výfuky reaktorov a destilačných zariadení, procesy rozpúšťania, procesy prebiehajúce v sušičkách a tehliarskych peciach. Sú schopné zvládnuť menšie výkyvy v prúdení, ale v prípade nadmerných výkyvov je potrebné použiť spaľovanie pri vysokej teplote (fléry). Ak sa používajú pri nižšie kontaminovaných odpadových plynch, spotreba paliva môže byť vysoká. Preto sú tepelné agregáty najviac vyhovujúce na použitie v menších prevádzkach so stredne vysokou záťažou prchavými organickými látkami.

Tepelná oxidácia sa používa na odstraňovanie prchavých organických látok zo širokého spektra priemyselných procesov (US EPA, 2003a), ako sú napr.:

- skladovanie a plnenie/odber ropných produktov a ich prchavých organických látok,
- čistenie nádrží železničných cisterien, cestných cisterien alebo nákladných člnov,
- prevádzkové výpusty v priemyselných odvetviach na výrobu syntetických organických látok,
- výroba farieb,
- výroba gumených produktov a polymérov,
- použitie pružných vinylových a uretánových obalov,
- zariadenia na úpravu a uskladnenie nebezpečného odpadu.

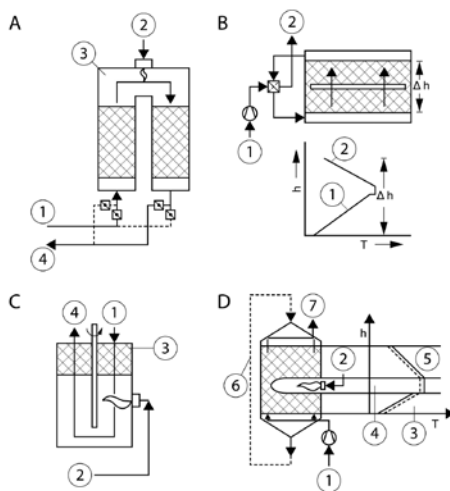
Základná charakteristika

Na termálnu oxidáciu sa používa niekoľko typov zariadení (BREF, 2002):

- pravá spaľovňa (priama tepelná oxidácia), ktorú tvorí len spaľovacia komora s horákom, kde sa znečisťujúce látky spaľujú bez tepelnej úpravy výfukových plynov (Sellers, 1999);
- zariadenie na regeneračnú tepelnú oxidáciu pozostávajúce z viacerých stupňov:
 - odpadové plyny vstupujú do oxidačného zariadenia cez spoločný vstupný otvor a prechádzajú do regeneračnej komory cez škrtiaci ventil,
 - odpadové plyny postupujú ďalej cez keramický tepelný výmenník, kde sa zvyšuje teplota plynu až po hodnoty blízke teplote spaľovania,
 - potom zmes vchádza do spaľovacej komory, kde sa pomocou horákov udržiava pri teplote asi 800 °C, uvoľnené teplo znižuje spotrebu paliva v horákoch,
 - spaľovaciu komoru opúšťajú cez druhý keramický tepelný výmenník, prenášajúc tepelnú energiu plynu na využitie pri predhrievaní ďalšieho cyklu,
 - čistý prúd plynu sa cez výpustný ventil vypúšťa von.

Pod vplyvom relatívne vysokej teploty v spaľovacom priestore, veľkého prebytku vzduchu a pod malým vplyvom plameňa vzniká len malé množstvo oxidu uhoľnatého CO a NO_x.

Toto zariadenie je obzvlášť vhodné pre odpadové plyny s vysokou rýchlosťou prúdenia (menej ako 200 m³ · s⁻¹). Zvyčajne sa dosahuje tepelná účinnosť 90 – 97 % (predhrievanie odpadového plynu). Príklady schém regeneračnej tepelnej oxidácie sú na obr. 4.3.19.



Obr. 4.3.19. Schémy rôznych regeneračných oxidačných systémov (BREF, 2002).

Vysvetlivky:

A) Regenerátor s pevným lôžkom: 1 – znečistený vzduch; 2 – pomocné palivo; 3 – reakčná zóna; 4 – vyčistený vzduch.

B) Spaľovací výmenník: 1 – znečistený vzduch; 2 – vyčistený vzduch; h – výška lôžka; T – teplota.

C) Ljungströmov regenerátor: 1 – znečistený vzduch; 2 – pomocné palivo; 3 – rotačný zásobník materiálu; 4 – vyčistený vzduch.

D) Regenerátor s pohyblivým lôžkom: 1 – znečistený vzduch; 2 – palivo; 3 – predhrievacia zóna; 4 – oxidácia; 5 – chladiaca zóna; 6 – pohyb lôžka; 7 – vyčistený vzduch; h – výška lôžka; T – teplota.

Predmetom ďalšej časti sú **najdôležitejšie súčasti systému spaľovania**.

Zariadenie na rekuperačnú tepelnú oxidáciu tvorí spaľovacia komora, predhrievač odpadových plynov a ak je to vhodné, aj sekundárny výmenník tepla na obnovu energie, z ktorého sa teplo plynulo prenáša do predhrievacieho zariadenia. Takéto zariadenie je najvhodnejšie pre odpadové plyny s nízkou rýchlosťou prúdenia (<14 m³ · s⁻¹) a dosahuje tepelnú účinnosť 50 – 80 %.

Plynové motory alebo parné bojler dosahujú účinnosť 57 – 67 %. Odpadový plyn sa spaľuje v motore a ak je to nevyhnutné, ako podporné palivo sa pridáva zemný plyn. Generátory v prúde plynu produkujú elektrinu. Motor obsahuje katalytický zmiešavač/transformatór na oxidáciu oxidu uhoľnatého v odpadovom plyne. Motor je spojený s parným bojlerom, pričom sa využíva odpadové teplo výfukových plynov na výrobu pary. Voda do bojlera sa zahrieva chladiacou vodou motora. Pri nízkej spaľovacej teplote je tvorba NO_x nízka. Aby sa znížil obsah oxidu uhoľnatého, výfukový plyn opúšťajúci motor sa privádza do oxidačných katalyzátorov.

Konštrukčné nároky na termálnu oxidačný systém závisia predovšetkým od povahy odpadových plynov, ktorá určuje podmienky spaľovania. Najdôležitejšou súčasťou systému sú **horáky**. Rozlišujeme (BREF, 2002):

- distribučný horák – poskytuje najlepšie miešanie paliva, spaľovacieho plynu a horúcich plynov s obtekajúcim vzduchom. Je možné použiť len čisté plyny a plynové palivá. Rozpätie medzi plným a minimálnym výstupným množstvom je limitované a môže si vyžadovať spaľovací vzduch s vysokým obsahom kyslíka;
- jednozdrojový horák – je lacnejší ako distribučné horáky;
- zmiešavací horák – poskytuje výkonné spaľovanie, ale môže sa použiť len plyné palivo a čistý vzduch;
- difúzny horák – môže sa použiť kvapalné alebo plyné palivo a čistý alebo znečistený vzduch;
- vírivý horák – poskytuje výkonné spaľovanie a krátky plameň, ale je potrebné dúchadlo. Je náchylný na tvorbu spodín a rozpätie medzi maximálnym a minimálnym výstupným množstvom je nízke;
- olejový horák – poskytuje dlhší plameň, je drahší, vyžaduje viac údržby, má limitované rozpätie medzi maximálnym a minimálnym výstupným množstvom a zvyčajne je jeho čistota nižšia ako v prípade plynového horáka.

Kvalitné miešanie je možné dosiahnuť v **zóne miešania**:

- prirodzenou difúziou medzi turbulentnými prúdmi,
- zrážkou prúdov plynov pod určitým uhlom,
- zmenami v smere prúdenia, zaoblenými rohmi alebo usmerňovačmi.

Spaľovacia komora by mala spĺňať určité konštrukčné podmienky:

- jej priemer musí umožňovať turbulentné prúdenie,
- musí byť dostatočne veľká na to, aby udržala plameň bez zahasenia,

- jej dĺžka je daná dĺžkou plameňa a nevyhnutnou dĺžkou na umožnenie miešania,
- musí byť odolná proti teplote a korózii,
- musí vydržať časté roztáhovanie a zmršťovanie.

Počiatočná úprava odpadového plynu – ak je to nevyhnutné, pred procesom tepelnej oxidácie treba plyn upraviť:

- kondenzáciou vodných pár z vlhkého odpadového plynu,
- odstránením pevných a kvapalných kontaminantov,
- úpravou koncentrácie (napr. adsorpciou a následnou desorpciou granulovaným aktívnym uhlím alebo zeolitom), aby sa zredukoval celkový objem plynu vstupujúceho do okysličovača,
- predhrievaním, čím sa redukujú nároky na palivá.
Nevyhnutné bezpečnostné opatrenia systému:
- ochrana pred spätným vzplanutím zariadení, t. j. paralelné platňové kryty plameňa, viacnásobné clonové kryty plameňa alebo vodné izolácie,
- čas odvodu horákov pri spustení tepelného okysličovača,
- uzavierateľné ventily v prípade zlyhania/výpadku plameňa,
- obmedzenie vrcholovej teploty.

Výhody a limitácie

Medzi **výhody** použitia tepelnej oxidácie patrí jej vysoká a konštantná účinnosť, jednoduchý princíp a spoľahlivá prevádzka. Rekuperačná a regeneračná oxidácia má vysokú tepelnú efektívnosť, ako aj nižšiu spotrebu prídavného paliva a tým aj nižšiu produkciu emisií CO_2 . Je možné aj využitie odpadového tepla alebo pary.

Nevýhodou termálnej oxidácie sú emisie CO a oxidov dusíka, riziko vzniku dioxínov pri spaľovaní chlórovaných zlúčenín a nevyhnutná úprava spalín prchavých organických látok obsahujúcich síru alebo halogenidy. Na rozbehnutie procesu je potrebné aj prídavné palivo, ktoré umožňuje zvýšiť koncentráciu prchavých organických látok pod bodom samovznietenia. Metóda je obmedzená na prúdenie plynu od 900 do 86 000 m^3 za hodinu pri priamej a regeneračnej termálnej oxidácii a 90 až 86 000 m^3 za hodinu pri rekuperačnej tepelnej oxidácii. Veľké výkyvy rýchlosti prúdenia môžu spôsobovať problémy pri prevádzke (Sellers, 1999). Obmedzenie teploty je od 750 do 1 000 $^\circ\text{C}$, koncentrácie VOC v odpadovom plyne do 25 % LEL. Nesmú sa pridávať žiadne látky, ktoré by mohli vyvolať tvorbu zlúčenín spôsobujúcich koróziu plynových motorov alebo parných bojlerov (BREF, 2002).

Ak sú prítomné halogénované prchavé organické látky, vyžadujú sa mimoriadne podmienky na potlačenie vzniku (alebo opätovnú syntézu) dioxínov, hoci pri spaľovaní odpadových plynov ide bežne len o tvorbu zanedbateľného množstva. Na odstraňovanie halogénvodíkov je potrebné použiť prídavné zariadenia, napr. alkalické biovypieranie (BREF, 2002).

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas čistenia býva obvyčajne menej ako 1 s (Sellers, 1999). Účinnosť priamej a rekuperačnej termálnej oxidácie pri prchavých organických látkach je vysoká a môže dosahovať 98 – 100 %. Pri regeneračnej metóde je miera účinnosti 95 – 99 %. Hladina emisií pri obsahu kyslíka 3 % dosahuje menej ako 1 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ v prípade nebezpečných látok a menej ako 20 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ pri menej nebezpečných látkach. Pokles tlaku je 1 – 5 kPa (BREF, 2002).

Okrem emisií CO_2 sa vo vypúšťaných plynch vyskytujú aj stopy CO a NO_x , a to v závislosti od obsahu pôvodného odpadového plynu a prevádzky zariadenia tepelnej oxidácie. Obsah CO sa znižuje napr. použitím vhodného katalyzátora. Značné množstvo NO_x môže prejsť ďalšou úpravou (selektívnou redukciou). Prítomnosť síry a halogénov si vyžaduje následnú úpravu spalín napr. vodným alebo alkalickým vypieraním na absorbovanie halogénvodíkov, vápennou injektážou na absorpciu SO_2 alebo adsorpciou na granulovanom aktívnom uhlí na odstránenie dioxínov (ak sa zlučovaniu dioxínov nezabránilo už počas procesu spaľovania). Prítomnosť organosilikátových zlúčenín môže spôsobiť vznik vysoko rozptýleného amorfného oxidu kremičitého, ktorý sa musí odstrániť pomocou filtrácie. Dodatočná úprava plynu môže mať za následok tvorbu odpadovej vody, ktorá sa takisto musí upravovať, a to napríklad sedimentáciou alebo neutralizáciou (BREF, 2002).

V rámci monitoringu sa sleduje teplota spaľovania, koncentrácia prchavých organických látok, koncentrácia CO , tlak, prívod skvapalneného plynu a prívod stlačeného vzduchu. Pri prekročení limitných hodnôt sa spustí poplach a treba prijať potrebné opatrenia. Ďalším dôležitým parametrom je sledovanie obsahu kyslíka v spalinách. To poskytuje obraz o podmienkach spaľovania. Je to nevyhnutná informácia pri termálnej oxidácii halogénovaných zlúčenín.

Efektívnosť systému sa stanovuje monitoringom koncentrácie prchavých organických látok alebo zápachu pred termálnou oxidáciou a po nej. Prchavé organické látky sa merajú celkovým uhlíkom pri použití plameňového ionizačného detektora. Kvalitatívna analýza emisií sa môže vykonať odoberaním bodových vzoriek na vybraných odberových miestach a ich súčasťou analýzou pomocou plynovej chromatografie. Efektívnosť znižovania zápachových emisií sa tiež stanovuje odoberaním bodových vzoriek a ich analyzovaním olfaktometriou.

Spaľovacie zariadenia sa musia pravidelne kontrolovať a ak je to nevyhnutné, vyčistiť. Ak sa usadeniny tvoria príliš rýchlo, treba prijať adekvátne opatrenia. Pred vstupom kontaminovaného plynu do spaľovacej komory môže byť nevyhnutná jeho efektívna úprava. Ak vznikajúce usadeniny spôsobuje uhlík, môže to indikovať použitie zlého pomeru odpadového plynu a paliva. V takom prípade treba skontrolovať nastavenia (BREF, 2002).

Na náklady vplýva viacero faktorov. Objem ošetrovaných odpadových plynov rozhoduje o rozmeroch spaľovacej komory. Obsah tepla v odpadových plynch je dôležitý pri navrhovaní spaľovacieho zariadenia a možných požiadaviek na podporné palivo. Od teploty spaľovania závisí konštrukčný materiál zariadenia. Dôležitými faktormi sú aj použité prídavné zariadenia, možnosti získavania tepla a požiadavky na inštaláciu (kryté, nekryté, na prízemí, pod strechou atď.). Sušiacie pece a bojly sa môžu použiť aj na termálnu oxidáciu prchavých organických látok, ak sú teplota a čas zdržania v správnom rozsahu. Môže to byť výhodné najmä vtedy, ak takéto pece alebo bojly sú k dispozícii.

Približné náklady na sanáciu spojené s jednotlivými druhmi tepelnej oxidácie sú uvedené v tab. 4.3.2. Spotreba energie predstavuje 3 – 8 kWh na 1 000 m³ (BREF, 2002).

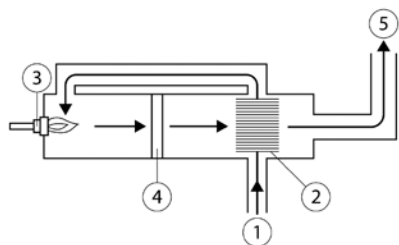
Tab. 4.3.2. Približné náklady na sanáciu spojené s jednotlivými druhmi tepelnej oxidácie (BREF, 2002).

Typy nákladov	Tepelná oxidácia		
	priama	regeneračná	rekuperačná
Kapitálové náklady (na 1 000 Nm ³ · h ⁻¹)	10 000 – 40 000 €	20 000 – 30 000 €	10 000 – 50 000 €
Náklady na prevádzku (na 1 000 Nm ³ · h ⁻¹)	17 000 – 32 000 €	1 700 – 4 200 €	2 000 – 10 500 €
Obsluha	0,5 pracovného dňa za týždeň	2 dni za rok	
Efektívnosť nákladov (na tonu znečisťujúcich látok)	315 – 2 560 €	80 – 15 000 €	80 – 1 565 €

4.3.2.8. SPAĽOVANIE – KATALYTICKÁ OXIDÁCIA

Princíp

Zariadenia na katalytickú oxidáciu pracujú na veľmi podobnom princípe ako pri tepelnej oxidácii. Hlavný rozdiel je v tom, že plyn po prechode plameňom prechádza cez katalyzátor. Katalyzátor spôsobuje zvýšenie rýchlosti oxidačnej reakcie, umožňujúcej zmeny pri nižšej reakčnej teplote (nižšej aj o 260 °C, Sellers, 1999) ako v obyčajných tepelných agregátoch. Katalyzátory takto umožňujú použiť na oxidáciu menšie zariadenia. Princíp metódy je znázornený na obr. 4.3.20 (BREF, 2002).



Obr. 4.3.20. Princíp katalytickej oxidácie (BREF, 2002).

Vysvetlivky: 1 – znečistený vzduch; 2 – výmenník tepla; 3 – horák; 4 – katalyzátor; 5 – vyčistený vzduch.

Použitelnosť

Katalytická oxidácia sa používa na redukciu emisií z rozličných stacionárnych zdrojov. Hlavným zdrojom emisií sú prchavé organické látky z vyparovania rozpúšťadiel. Katalytická oxidácia sa používa v mnohých oblastiach priemyslu:

- stanice prekládky ropy,
- výrobné výpusty v priemysle vyrábajúcom syntetické organické chemikálie,
- výroba gumených produktov a polymérov,
- výroba polyetylénu, polystyrénu a polyesterovej živice.

Katalytická oxidácia je najvhodnejšia pre systémy s nižším množstvom odpadových plynov, kde sa nevyskytujú zmeny v type a koncentrácii prchavých organických látok a kde sa nevyskytujú látky znečisťujúce katalyzátory. Pri úprave plynov s koncentráciou nižšou ako 2 000 objemových ppm sa katalytická oxidácia stáva ekonomicky výhodnejšou oproti termálnej oxidácii, pri ktorej by bola vysoká spotreba paliva. Mnohé zariadenia na termálnu oxidáciu umožňujú pridaním katalyzátorového modulu premenu na zariadenie s katalytickou oxidáciou. Znižovanie obsahu oxidu uhľohatého a pevných častíc si vyžaduje osobitné prídavné zariadenia.

Katalytická oxidácia je najvhodnejšia pri koncentrácii od 100 do 3 000 ppm. Ak koncentrácia zápalných pár prekročí 25 % LEL, musí sa použiť zriedovanie vzduchom (NAVFAC, 2009b).

Základná charakteristika

Znečistený plyn sa pred vstupom do katalyzátora zahrieva pomocnými horákmi na približne 320 – 430 °C. Maximálna výstupná teplota z katalyzátora je zvyčajne 540 – 675 °C (US EPA, 2003b). Podľa spôsobu kontaktu prúdu plynu s katalyzátorom rozlišujeme dva typy katalytických oxidačných systémov. Používajú sa systémy s pevným alebo kvapalným katalyzátorom.

Pevné zariadenia na katalytickú oxidáciu môžu využívať monolitický alebo náplňový katalyzátor. Monolitný katalyzátor je pórovitý pevný blok, v ktorom sú paralelné, navzájom neprepojené kanály usporiadané v smere prúdenia plynu. Jeho výhodou je minimálne opotrebovanie vplyvom tepelnej rozťažnosti/zmrašťovania počas rozbiehania a zakončenia a nízkeho celkového poklesu tlaku. Náplňový katalyzátor tvoria častice, ktoré sú uložené buď v rúre, alebo na plytkých vaničkách, cez ktoré prechádza plyn. V porovnaní s monolitným katalyzátorom je pokles tlaku vysoký a častice katalyzátora sú náchylné rozpadáť sa vplyvom tepelnej rozťažnosti, keď sa uchytený katalyzátor zahrieva/chladí počas rozbiehania alebo zakončenia procesu.

Oxidačné zariadenia s fluidným katalyzátorom majú výhodu vo veľmi vysokom stupni prenosu hmoty, ale celkový pokles tlaku je o niečo vyšší ako pri monolitných katalyzátoroch. Ďalšou výhodou je vysoký bočný prenos tepla v porovnaní so zvislým tepelným prenosom. Výhodou je aj väčšia tolerancia pevných častíc v prúde vzduchu ako pri pevných alebo monolitických katalyzátoroch. Spôsobuje to konštantná abrázia tabliet fluidného katalyzátora, čo pomáha nepretržite odstraňovať častice z povrchu katalyzátora. Nevýhodou je postupné opotrebovanie katalyzátora vplyvom trenia.

Katalyzátory na oxidáciu prchavých organických látok sú zvyčajne buď drahé kovy, napr. platina, paládium alebo ródium, vsadené do keramiky alebo kovu, alebo obyčajné kovy vsadené do keramických tabliet, oxidy jedného alebo viacerých kovových prvkov, často vsadené do mechanicky pevného nosiča, napr. oxidy medi, chrómu, mangánu, niklu, kobaltu atď. Katalyzátory ako oxid chromitý Cr_2O_3 , oxid hlinitý Al_2O_3 , oxid kobaltnato-kobaltitý (Co_3O_4), oxid meďnatý (CuO)/oxid manganičitý (MnO_2) sa používajú na oxidáciu plynov obsahujúcich chlórované zlúčeniny a tiež n-butánu a etylacetátu (Pradiera et al., 2000). Katalyzátory na platinovom základe sú aktívne pri oxidácii prchavých organických látok obsahujúcich síru. Naopak, deaktivujú sa prítomnosťou chlóru.

Prítomnosť látok znečisťujúcich katalyzátory alebo maskovacích činidiel v odpadových plynoch, napr. pevných častíc alebo reaktívnych chemikálií, môže výrazne ovplyvniť životnosť katalyzátora. Znečistenie katalyzátora môže byť reverzibilné – napríklad olejový alebo tukový povlak na povrchu katalyzátora znižuje jeho efektívnosť, ale je možné ho spáliť zvýšením teploty. Pri výskyte určitých chemikálií je znečistenie nevrátne. Medzi takéto znečistenia patria napr.:

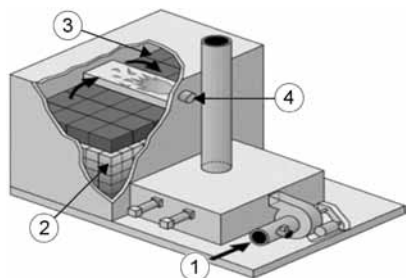
- rýchlo pôsobiace inhibítory, ako napr. fosfor, bizmut, arzén, antimón, olovo, ortuť, ktoré spôsobujú nevratnú stratu aktivity katalyzátora rýchlosťou závisiacou od koncentrácie a teploty;
- pomaly pôsobiace inhibítory, ako napr. železo, cín, kremík, spôsobujú nevratnú stratu aktivity, ale môže sa pripustiť vyššia koncentrácia ako pri rýchlo pôsobiacich inhibítoroch;
- vratné inhibítory, ako napr. síra, halogény a zinok, spôsobujú v závislosti od katalyzátora reverzibilný povrchový povlak aktívnej plochy katalyzátora; rýchlosť závisí od koncentrácie a teploty;
- maskovače povrchu, ako sú organické pevné častice, utvárajúce reverzibilný povlak aktívneho povrchu;
- rozrušovače a maskovače povrchu, ako napr. inertné častice, ktoré vytvárajú povlak na aktívnom povrchu a súčasne erodujú katalyzátor rýchlosťou závisiacou od veľkosti zrna, množstva častíc a rýchlosti prúdu plynu (BREF, 2002).

Tak ako pri tepelnej oxidácii, používajú sa metódy priamej, regeneračnej a rekuperačnej oxidácie. Bežné podmienky prevádzky zariadení katalytickej oxidácie:

- uprednostňované palivo je zemný plyn (ak je potrebné),
- najvhodnejší je distribučný horák,
- komora je vyrobená z nehrdzavejúcej alebo uhlíkovej ocele,
- horáková časť sa vyrába tak, aby jej dĺžka poskytovala rovnomerný prúd a teplotu na celom povrchu katalyzátora,
- plochý tvar prúdu v celom povrchu katalyzátora,
- odpadový plyn prechádza katalyzátorom postupným prúdením s minimálnym spätným premiešavaním.

Podobne ako pri tepelnej oxidácii, aj tu môže byť nevyhnutná určitá počiatočná úprava odpadového plynu, napr. kondenzácia vodných pár z vlhkého odpadového plynu, odstraňovanie pevných častíc a kvapalín, a čo je bežné pri katalytických systémoch, odstraňovanie znečistenia katalyzátora. Bezpečnostné požiadavky sú takmer rovnaké ako pri termálnej oxidácii.

Katalytická oxidácia by sa mala navrhovať tak, aby umožňovala vyberanie katalyzátora kvôli čisteniu alebo výmene (BREF, 2002). Príklad regeneračnej katalytickej oxidácie je na obr. 4.3.21.



Obr. 4.3.21. Zariadenie na regeneračnú katalytickú oxidáciu.

Vysvetlivky: 1 – vstup znečisteného vzduchu; 2 – bloky keramického výmenníka tepla; 3 – bloky katalyzátora; 4 – horák.

Výhody a limitácie

Použitie katalyzátora umožňuje dostatočné odbúravanie organických látok pri nižšej teplote a tým sa znižujú náklady na palivo (NAVFAC, 2009b).

Katalytická oxidácia poskytuje vysoký, stály a spoľahlivý výkon. Vyžaduje len malé alebo žiadne izolačné opatrenia a oproti termálnej oxidácii má znížené riziko požiarov. Jej výhodou je, že je kompaktnjšia ako termálna oxidácia, vyžaduje nižšiu teplotu a menej prídavného paliva. Produkuje málo alebo žiadny NO_x z atmosférického viazania (asi 20 – 30 % množstva pri termálnej oxidácii) a množstvo oxidu uhoľnatého z odpadového plynu sa súbežne znižuje katalyzátorom. Rekuperačná a regeneračná oxidácia má vysokú tepelnú efektívnosť s nižšou spotrebou prídavného paliva a nižšími emisiami oxidu uhličitého. Umožňuje využitie zvyškového tepla alebo pary.

Na druhej strane, táto metóda je menej účinná na odstraňovanie prchavých organických látok ako tepelná oxidácia. Je citlivejšia na zmeny v stupni zahrievania a pri spaľovaní chlórovaných zlúčenín existuje vyššie riziko vzniku dioxínov. Nevýhodou je aj to, že všetky katalyzátory sú citlivé na prítomnosť znečisťujúcich a maskovacích činidiel a tlmivcov aktivity. Pevné častice sa musia vopred odstrániť a použité katalyzátory, ktoré sa nedajú vyčistiť, sa musia likvidovať.

Metóda sa používa pri rýchlosti prúdenia plynu od 1 200 do 86 000 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ v prípade priamej a regeneračnej termálnej oxidácie, 90 až 86 000 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pri rekuperačnej termálnej oxidácii a pri teplote 300 – 500 °C pred katalýzou, resp. 500 – 700 °C po katalýze. Koncentrácia prchavých organických látok by nemala prekročiť 25 % LEL (BREF, 2002).

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas čistenia závisí od objemu katalyzátora a pohybuje sa od 0,3 do 0,5 sekundy. Pokles tlaku je 1 – 5 kPa (BREF, 2002). Účinnosť katalytickej oxidácie pri odstraňovaní nebezpečných prchavých organických látok môže dosiahnuť až 99 % (MECA, 1995). V priamych a regeneračných systémoch sa účinnosť odstraňovania prchavých organických látok pohybuje od 95 po 99 % pri vyššej teplote ale-

bo väčších katalyzátoroch. Odstraňovanie častíc PM10 priamou katalytickou oxidáciou dosahuje účinnosť 25 – 99,9 % v prípade ropy uhoľných produktov a 50 – 99,9 % pri chemických produktoch. Regeneračnou katalytickou oxidáciou sa môže odstrániť viac ako 98 % oxidu uhoľného a priamou oxidáciou 80 – 95 % zápachu.

Emisie do životného prostredia zahŕňajú aj stopy oxidu uhoľnatého a v porovnaní s termálnou oxidáciou v dôsledku relatívne nízkej teploty nízky obsah NOx. Metódou je možné dosiahnuť hladinu emisií na úrovni 15 mg . m⁻³. Hladina emisií prchavých organických látok nepresiahne 1 mg . m⁻³ pri nebezpečných látkach a 20 mg . m⁻³ pri menej nebezpečných látkach.

Katalyzátor má životnosť 2 roky a pravdepodobne aj viac. Potom sa musí vyčistiť alebo likvidovať ako chemický, alebo dokonca nebezpečný odpad. Ak oxidované prchavé organické látky obsahujú síru alebo halogény, možno očakávať aj emisie oxidu siričitého, resp. halogenovodíkov. Tie sa musia odstraňovať použitím vhodných metód.

Kvôli kontrole podmienok spaľovania je dôležité monitorovať teplotu spaľovania, pokles tlaku, obsah oxidu uhoľnatého a obsah kyslíka v odpadovom plyne.

Efektivita systému sa stanovuje monitoringom koncentrácie prchavých organických látok alebo zápachu pred termálnou oxidáciou a po nej. Prchavé organické látky sa merajú ako celkový uhlík použitím plameňového ionizačného detektora. Kvalitatívna analýza emisií sa môže vykonávať odoberaním bodových vzoriek na vybraných odberných miestach a ich súčasnou analýzou pomocou plynového chromatografu. Efektivita znižovania zápachových emisií sa stanovuje odoberaním bodových vzoriek na vhodných odberných miestach a ich analyzovaním olfaktometriou.

Spaľovacie zariadenia sa musia pravidelne kontrolovať, a ak je to nevyhnutné, vyčistiť. Ak sa usadeniny tvoria príliš rýchlo, treba prijať preventívne opatrenia. Pred vstupom kontaminovaného plynu do spaľovacej komory môže byť nevyhnutná jeho efektívna počiatočná úprava. Ak vznikajú usadeniny uhlíka, môže to indikovať použitie zlého pomeru odpadového plynu a paliva a treba skontrolovať nastavenia (BREF, 2002).

Na celkové náklady katalytickej oxidácie vplyva viacero faktorov. Medzi hlavné faktory patrí typ katalyzátora, typ zariadenia a typ výmenníka tepla. Objem ošetrovaných odpadových plynov rozhoduje o rozmeroch spaľovacej komory. Množstvo tepla v odpadových plynach je dôležité pri navrhovaní spaľovacieho zariadenia a možných požiadaviek na podporné palivo. Požadovaná efektivita deštrukcie znečisťujúcich látok určuje priestorovú rýchlosť, a teda aj potrebné množstvo katalyzátorov. Dôležitými faktormi sú aj možnosti získavania tepla a požiadavky na inštaláciu (kryté, nekryté, na prízemí, pod strechou atď.).

Najväčšie náklady si vyžaduje zabudovanie termálna katalytickej jednotky. Medzi variabilné časti nákladov patria operačné náklady a údržba, prídavné zariadenia, výmena katalyzátora, bezpečnostné opatrenia, monitoring, odber vzoriek, analýzy a likvidácia použitých katalyzátorov (NAVFAC, 2009b). Približné náklady spojené s katalytickou oxidáciou sú uvedené v tab. 4.3.3.

Tab. 4.3.3. Približné náklady na sanáciu spojené s jednotlivými typmi katalytickej oxidácie (BREF, 2002)

Typy nákladov	Katalytická oxidácia	
	priama	regeneračná
Kapitálové náklady (na 1 000 Nm ³ . h ⁻¹)	10 000 – 80 000 €	30 000 – 40 000 €
Náklady na prevádzku (na 1 000 Nm ³ . h ⁻¹)	2 000 – 15 000 €	2 560 – 8 540 €
Obsluha	0,5 pracovného dňa za týždeň	2 dni za rok
Efektivita nákladov (na tonu znečisťujúcich látok)	315 – 2 560 €	110 – 18 500 €

4.3.2.9. SPAĽOVANIE PRI VYSOKEJ TEPLOTE

Princíp

Spaľovanie pri vysokej teplote je proces vysokoteplotnej oxidácie, ktorý sa používa na spaľovanie spáliteľných zložiek odpadových plynov. Spaľovanie vykonávajú automaticky riadené horáky zvyškového plynu (fléry) spaľujúce nízkotlakový a strednotlakový zemný plyn, propán, propán-bután, bioplyn, kalový a degazačný plyn (PBS, 2009). Existujú dva základné typy systémov vysokoteplotného spaľovania – vyvýšené a prízemné (povrchové) (BREF, 2002).

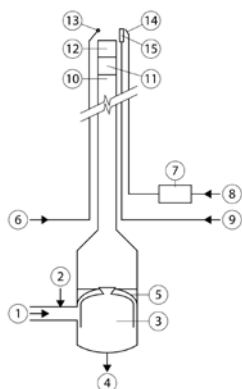
Použitelnosť

Fléry slúžia na spaľovanie odpadových plynov alebo prebytočných plynov pri odstávke kogeneračných jednotiek. V tomto zariadení je možné spaľovať napríklad bioplyn, skládkový alebo kalový plyn (PBS, 2009). Spaľovanie pri vysokej teplote má široké uplatnenie v ropnom, plynovom a petrochemickom priemysle na bezpečné odstraňovanie nadbytočných spáliteľných plynov a pár, kde nie je iná možnosť ich použitia alebo recyklácie. Prchavé organické látky z ventilácií, čerpadiel a kompresorov sa zberajú a odvádzajú do spaľovacieho systému. Dôležitou úlohou spaľovacích zariadení je zabrániť nežiaducim výskytom väčšieho množstva horľavých plynov. Všetky miesta chemického podniku s potenciálnou bezpečnostnou hrozbou úniku horľavých plynov sú technicky napojené na spaľovací systém. Systémy s vysokou teplotou spaľovania sa používajú aj na spaľovanie odpadových plynov vznikajúcich v kanalizačných digestoroch.

Vyvýšené spaľovacie systémy sa zvyčajne používajú na havarijné a podporné spaľovanie. Prízemné spaľovacie systémy slúžia na bežnú prevádzku za predpokladu, že odpadový plyn neobsahuje toxické zložky. Na rozdiel od vyvýšených spaľovacích systémov, prízemné systémy nezvládnu veľké zmeny v prúde plynu. Ak sa takéto zmeny môžu vyskytnúť, vyžaduje sa použitie vyvýšených spaľovacích systémov. V prípade nebezpečných plynov sa môže použiť aj povrchové spaľovanie so zmiešavaním, napr. v prípade zmesi plynov so sírovodíkom. Každé spaľovacie zariadenie je jedinečné a malo by sa vyrobiť na mieru podľa zdroja znečistenia (Vatavuk, 1990).

Základná charakteristika

Vyvýšené systémy sú bežnejšie a majú väčšiu kapacitu ako prízemné. Pri vyvýšených spaľovačoch sa prúd odpadového plynu privádza komínom do výšky 10 až 100 metrov a spaľuje sa na vrchole komína. Plameň je vystavený atmosférickým vplyvom (vetru, zrážkam). Vyvýšené spaľovače sa zvyčajne navrhujú pre väčšiu kapacitu (stovky ton za hodinu) a sú vhodnejšie pri väčších zmenách v prúde plynu. Vyvýšený systém spaľovania je na obr. 4.3.22.



Obr. 4.3.22. Príklad vyvýšeného systému spaľovania pri vysokej teplote (BREF, 2002).

Vysvetlivky: 1 – znečistený plyn; 2 – čistiaci plyn; 3 – oddeľovací kotol; 4 – odtok; 5 – tesnenie; 6 – podporná para; 7 – zapalovač; 8 – zapalovací plyn; 9 – plyn do horákov; 10 – komín; 11 – tesnenie komína; 12 – vrchol horáka; 13 – dýzy podpornej pary; 14 – potrubie zapalovača; 15 – horáky.

Vyvýšený systém spaľovania sa skladá zo zbernej rúry na plyn a z potrubí zberajúcich plyny zo spracovacích jednotiek, vyraďovacieho bubna na odstraňovanie a uskladňovanie skvapalniteľných látok a privádzaných kvapalín, špeciálnych tesnení, tesnenia proti vode alebo zdroja čistiaceho plynu ako ochrany pred spätným záberom, jedno- alebo viachorákovvej jednotky a spaľovacieho komína, privádzača plynu a zapalovača umožňujúceho miešanie odpadového plynu a vzduchu, a ak je to potrebné, aj zabezpečenia externej hybnej sily (injektovanie pár alebo vzduchu), aby sa umožnilo spaľovanie bez dymu. Ako čistiaci plyn sa môže použiť zemný plyn, palivový plyn, inertný plyn alebo dusík.

V **prízemných spaľovacích systémoch** sa spaľovanie odohráva na úrovni terénu. Líšia sa v zložitosti a môžu sa skladať buď z konvenčných horizontálnych horákov bez krytov, alebo z viacerých horákov v pažených žiaruvzdorných oceľových krytoch. Hodia sa pre menšiu kapacitu (desiatky ton za hodinu) a zvládnu základné zaťaženie spáliteľnými plynmi, pochádzajúcimi zo všetkých bodových zdrojov spojených do spaľovacieho systému počas bežného chodu. Veľký priemer prízemných spaľovacích systémov umožňuje použitie viacerých horákov. Preto sa môžu prispôbovať meniacemu sa množstvu spaľovaného vzduchu prispôbovaním počtu horákov, ktoré sú v prevádzke. Zlepšuje to podmienky spaľovania a tým sa zvyšuje efektívnosť procesu (BREF, 2002).

V povrchovom spaľovacom zariadení s uzavretým horákom horí plyn zmiešaný so vzduchom v priepustnom médiu. Priepustné médium sa skladá z viacerých vrstiev kovových vlákien odolných proti teplote do 1 300 °C. Plyn sa zospodu vháňa do injekčnej Venturiho trubice, ktorá privádza vzduch potrebný na spaľovanie. V difuzéri na konci Venturiho trubice klesá rýchlosť zmesi, zvyšuje sa tlak a tým aj efektívnosť injekčnej Venturiho trubice. To spôsobuje statický tlak na pretlačenie zmesi cez priepustné prostredie. Z difuzéra vchádza zmes plynu do zmiešavacej komory a prechádza cez priepustné prostredie, kde sa zapáli prvým horákom. Spaľovanie prebieha hneď nad priepustným prostredím. Teplo sa uvoľňuje konvenčným spôsobom, pričom vzniká možnosť využitia energie výmenníkmi tepla. Vlákňitá podložka sa sústavne chladí prúdom plynu a vzduchu. Pretože kovové vlákna majú veľký špecifický povrch, ochladzujú sa rýchlo. Týmto spôsobom sa jednotka chráni pred spätným vzplanutím. Dokonca aj pri najnižšej rýchlosti prúdenia vystačí zmiešaný prúd na chladenie podložky, takže zo strany zmiešavania teplota podložky nepresiahne 150 °C (BREF, 2002).

Základný modul zahŕňa 6 horákových jednotiek v dvoch radoch s celkovou kapacitou 90 MW pre zemný plyn (Wobbeho index 47,8 MJ · m⁻³). Plameň je krytý a izoláčnými stenami vedený smerom hore. Tepelná radiácia do okolitého prostredia je minimalizovaná a zvýšenie teploty okolitého prostredia môže byť maximálne 5 K.

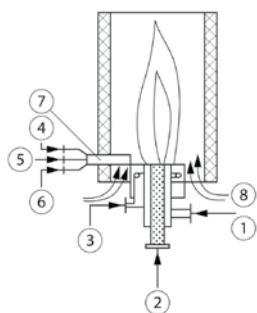
Úplné spaľovanie vo vysokoteplotných spaľovacích systémoch vyžaduje dostatok spaľovacieho vzduchu a vhodné miešanie vzduchu a odpadového plynu. V závislosti od zložiek odpadového plynu a množstva a distribúcie spaľovacieho vzduchu môže pri spaľovaní vznikáť dym. Odpadové plyny obsahujúce metán, vodík, oxid uhoľnatý a amoniak zvyčajne horia bez dymu. Odpadové plyny s obsahom ťažkých uhľovodíkov (napr. parafíny, olefíny a aromatické uhľovodíky) vytvárajú dym. V priemysle sa bežne vyžaduje, aby sa dosiahol objem dymu od 10 do 15 % pri vyvýšených spaľovačoch a bez dymu pri prízemných spaľovačoch (BREF, 2002). Ako externá hybná sila na elimináciu dymu môže slúžiť:

- para pod tlakom do 0,7 MPa – zvyčajne sa používa pre veľké plochy,
- vzduch – vhodný najmä pre malé a finančne menej náročné prevádzky,
- plyn pod vysokým tlakom (veľmi drahé),
- voda používaná pri tlaku asi 2 MPa – vhodná tam, kde je voľne dostupná vo veľkom objeme.

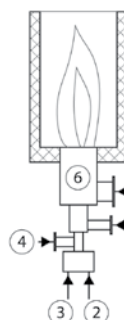
Pri použití prízemných spaľovacích systémov sa externá hybná sila vyžaduje len zriedkavo.

Odpadové plyny vhodné na spaľovanie pri vysokej teplote musia mať tepelný obsah aspoň 11 MJ · m⁻³, aby mohlo prebehnúť úplné spaľovanie, ináč sa musí pridávať doplnkové palivo. Niekedy, aj keď majú odpadové plyny požadovaný obsah tepla, je nevyhnutné podporné teplo. Ak je v palive naviazaný dusík, spaľovanie amoniaku s ohrevnou hodnotou 13,6 MJ · m⁻³ bude vyžadovať vyššie teplo (aby sa minimalizovala tvorba NO_x).

V priemyselných oblastiach sa často využívajú integrované spaľovacie systémy, t. j. kombinácia prízemných spaľovacích systémov s vhodnou konštrukciou horáka na spaľovanie odpadových plynov prúdiacich počas bežnej prevádzky a vyvýšeného spaľovacieho zariadenia pre väčšie množstvo počas havárií a porúch. Dva príklady spaľovacích systémov sú na obr. 4.3.23 a 4.3.24 (BREF, 2002).



Obr. 4.3.23. Kryté spaľovanie (BREF, 2002).
Vysvetlivky: 1 – znečistený odpadový plyn; 2 – centrálny vstrekovač (injektor); 3 – pomocné palivo; 4 – vzduch; 5 – palivový plyn; 6 – plameňové zapalovanie; 7 – horák; 8 – zapalovací vzduch.



Obr. 4.3.24. Muffľové (žiňacie) spaľovanie (BREF, 2002).
Vysvetlivky: 1 – znečistený vzduch – spaliny/ odpadový vzduch; 2 – vzduch; 3 – palivový plyn; 4 – pomocné palivo (napr. zemný plyn); 5 – zapalovací vzduch; 6 – horák.

Výhody a limitácie

Výhody spaľovania pri vysokých teplotách vo všeobecnosti spočívajú v efektívnosti systému odstraňovať nadbytočné spáliteľné a nerecyklovateľné plyny alebo náhle úniky veľkého množstva plynu. Spaľovacie systémy sú vhodné aj na úpravu občasných alebo meniacich sa prúdení odpadových plynov. Výhodou vyvýšených spaľovacích systémov je rýchle a bezpečné odstránenie veľkého množstva odpadových plynov a možnosť ich použitia ako pohotovostného zariadenia pri haváriách. Prízemné systémy sú spoľahlivé, menej ovplyvniteľné vetrom a sú flexibilné (do určitej miery zvládnu zmeny v prúdení plynu).

Prízemné systémy s povrchovým spaľovaním a zmiešavaním sú schopné zabezpečiť dokonalé spaľovanie. Ich stavebnicový systém umožňuje rýchle zostavenie alebo premiestnenie. Zvládajú široké rozpätie medzi maximálnym a minimálnym prúdením (1 : 30 s Wobbeho indexom, 15 – 52 MJ . m⁻³). Výhodou je aj priamy rozbeh pri plnej kapacite bez potreby intervalového rozbehu systému, nízka produkcia emisií NO_x, možnosť využitia energie a nízke svetelné a tepelné emisie. Prízemné systémy s povrchovým spaľovaním a zmiešavaním sú novou technológiou, a preto nie sú veľmi rozšírené. V porovnaní s bežnými spaľovacími metódami vyžadujú vysoké náklady.

Všeobecnou **nevýhodou** spaľovania pri vysokej teplote je to, že sa neodstráni obsah znečisťujúcich látok (SO_x, NO_x, oxid uhľohľatý, halogenovodíky). Je potrebné zamedzovať tvorbe dymu a sadzí, teplo spaľovania nie je obnoviteľné a náklady v prípade úprav systému sú vysoké. Emisie zo spaľovania často obsahujú určité množstvo nespáleného paliva a iných zlúčenín, ktoré môžu byť škodlivé (Uhren a Doucet, 2004). Vyvýšené systémy môžu spôsobovať obťažovanie svetelnými emisiami a hlučnosťou, problémy vznikajú pri spracúvaní pomalých prúdení, tvorba koksu môže spôsobiť upchanie trubice. Nevýhodami prízemných systémov je ich obmedzená kapacita, nezvládajú veľké zmeny v prúdení plynu, hrozí zvýšené zdravotné a bezpečnostné riziko pri poruchách a pri horšej kvalite paliva je možná znížená efektívnosť. Nežiaducimi vplyvmi spaľovania sú obťažovanie silným hlukom, svetelné obťažovanie z vyvýšených spaľovacích systémov a obťažovanie zápachom z nedostatočného spaľovania (najmä prízemné spaľovacie zariadenia). Spaľovacie systémy sú spojené aj so značným počtom požiarov a explózií v chemickom a petrochemickom priemysle (podľa Úradu hodnotenia rizík a priemyselného znečistenia Francúzskeho ministerstva životného prostredia; BREF, 2002).

Horná hranica rýchlosti plynu pre vyvýšené systémy je 1 800 000 m³ za hodinu a pre prízemné systémy s povrchovým spaľovaním a zmiešavaním 600 – 210 000 m³ za deň. Teplota spaľovania vo vyvýšených systémoch býva vyššia ako 800 °C a 900 – 1 260 °C v prízemných systémoch s povrchovým spaľovaním a zmiešavaním. Rozpätie tlaku v prízemných spaľovacích systémoch so zmiešavaním je v rozmedzí 0 – 0,73 kPa. Koncentrácia prchavých organických látok v odpadovom plyne je 0 – 100 % LEL s bezpečnostným riadením a 0 – 50 % LEL bez bezpečnostného riadenia (BREF, 2002).

Trvanie čistenia a účinnosť

Čas čistenia býva 1 – 2 sekundy. Obsah kyslíka po spaľovaní býva nižší ako 5 %. Účinnosť vyvýšených systémov pri optimálnych podmienkach býva v prípade prchavých organických látok od 86 do 98 %, pri prízemných systémoch sa dosahuje účinnosť do 99,9 %. Hladina emisií NO_x dosahuje 200 – 400 ppm, NO 8,6 ppm a uhľovodíkov menej ako 2,8 ppm. Hluk dosahuje 73 dB, pokles tlaku je 1 kPa (BREF, 2002).

Uvedené dosiahnuteľné emisné limity poukazujú na rozklad vzdušných znečisťujúcich látok (prchavé organické látky a uhľovodíky) spaľovaním pri vysokej teplote. Iné parametre (NO a NO_x) udávajú emisie spôsobené spaľovaním. Systém na spaľovanie pri vysokej teplote nemá pripojené zariadenie na úpravu spodín, takže tvorba znečisťujúcich látok spôsobená spaľovaním síry alebo halogénov obsahujúcich odpadové plyny, NO_x, NO, sadze atď. zvyčajne nie je riadená. Preto prízemné spaľovacie systémy nie sú vhodné na likvidáciu toxických a nebezpečných plynov. Pre nedostatok „rekombinačných okien“ a kovových povrchov slúžiacich ako katalyzátor však zlučovacie a rozkladné reakcie na dioxíny bežne neprebiehajú.

Vysoké hodnoty účinnosti spaľovania pri vysokej teplote je možné dosiahnuť len pri optimálnych podmienkach. Rozpätie účinnosti pri neoptimálnych podmienkach je od 0 do 98 %. To znamená, že spaľovanie pri vysokej teplote je veľmi citlivé na zmeny v podmienkach. Pri každodennom použití je to veľmi nespoľahlivá metóda (BREF, 2002).

Spaľovanie plameňom môže spôsobovať hlukové emisie. Najväčšie zdroje hluku vznikajú pri injektovaní látky na pohlcovanie dymu, pri spaľovacom procese a vo ventiloch. Každý systém využívajúci paru spôsobuje hluk pre vysokotlakové dýzy so vstrekovačmi a hluk pri spaľovaní uhľovodíkov. Vysokotlaková para generuje vysokofrekvenčný hluk, ktorý je pre ľudí najnebezpečnejší. Spaľovacia efektívnosť zvyšuje tým, že zvyšuje uvoľňovanie energie a rýchlosť spaľovania. To takisto vedie k vyšším hodnotám hluku pri spaľovaní. Hluk spaľovania je zvyčajne nízkofrekvenčný zvuk, porovnateľný so zvukom výfuku pri turbulentnom zmiešavaní odpadového vzduchu a plynu. Potlačenie hluku je kľúčovou environmentálnou úlohou, a teda dôležitým konštrukčným aspektom, ktorému sa musí venovať pozornosť už od začiatku. Medzi možnosťami potlačenia hluku patrí (BREF, 2002):

- redukcia alebo utlmenie hluku vysokofrekvenčnej parnej dýzy použitím viacvýstupových injektorov, čo však môže viesť k zvýšenej tvorbe koksu pri nižšej rýchlosti prúdenia (konštrukcia ústia, aby bolo schopné vyrovnávať sa s neskorším spätným ťahom, je podstatná),
- uloženie dýz tak, aby sa mohli prúdy z nich navzájom ovplyvňovať a redukovať hluk miešania,
- zvyšovanie efektivity tlmičov s lepšími a citlivejšími formami kontroly,

- obmedzenie tlaku pary na menej ako 0,7 MPa,
- použitie tlmíča okolo parných dýz ako akustického štítu,
- použitie spaľovacích zariadení vetraných vzduchom alebo uzavretých prízemných spaľovacích zariadení.

Rýchlosť prúdenia látky na potlačenie dymu sa musí na konci komína kontrolovať, aby sa zaistilo, že sa privádza jej dostatočné množstvo, ale nie väčšie, ako je potrebné na zabránenie vzniku dymu. Je to možné dosiahnuť tromi rôznymi spôsobmi:

- radom termočlánkov pre teplotu najmenej 1 000 °C,
- pozemným infračerveným detektorom,
- dávkovaním prúdenia plynu vo vzťahu k pomeru prúdenia látky na potlačenie dymu a prúdenia zápalného plynu (riadenie prúdenia sa obyčajne vykonáva pomocou ventilov, ak sú použité horáky vetrané vzduchom, tak meniacim sa odstupom ventilátora, vstupným rozstupom lopatiek alebo rýchlosťou fúkania).

Striktnejší monitorovací postup sa vyžaduje pri pozemných horákoch, a to s ohľadom na zdravotné a bezpečnostné riziká.

Dôležité je rýchle reagovanie kontrolného systému. Zabezpečuje sa najmä prostredníctvom elektronického vysielania kontrolných signálov medzi potrubím a zodpovedajúcou kontrolnou miestnosťou. Mala by sa zväziť aj inštalácia monitora v kontrolnej miestnosti na sledovanie spaľovania, aby sa v prípade potreby umožnil manuálny zásah.

Monitorovacie zariadenie pre zapaľovač zahŕňa:

- termočlánky (pozor na chybné signály),
- priamy dohľad nad plameňom zapaľovača,
- monitorovanie infračerveným žiarením (pozor, voda absorbuje infračervené vlny), niekedy sa modifikuje optickým monitorovaním, aby sa predišlo absorpcii infračervených vln vodou,
- meranie žiarivosti,
- monitorovanie UV žiarenia,
- ionizačné sondy,
- alarm nízkeho tlaku,
- kontrola prúdenia vyčisteného plynu.

Na nepretržité zisťovanie prítomnosti zápalného plameňa je potrebné špeciálne zariadenie (BREF, 2002).

Spaľovacie systémy sú primárne bezpečnostné zariadenia. V porovnaní s kontrolnými zariadeniami, ktoré upravujú kontinuálny prúd odpadových plynov, pracujú skôr s krátko trvajúcimi prúdeniami (zvyčajne pri prerušení prevádzky alebo pri náhodných únikoch z výroby). Preto nie je vhodné porovnávať náklady na ich prevádzku s inými kontrolnými zariadeniami. Náklady na tonu znečisťujúcich látok veľmi závisia od počtu hodín prevádzky. Zriedkavé použitie spaľovacích systémov vyústí do väčších nákladov na tonu znečisťujúcich látok, kým častejšie použitie náklady na tonu znižuje (BREF, 2002).

4.3.2.10. KONDENZÁCIA

Princíp

Kondenzácia je metóda, ktorou sa odstraňujú výpary rozpúšťadiel z prúdu odpadových plynov pomocou znižovania teploty pod rosný bod. V závislosti od rozsahu teploty existujú rôzne metódy kondenzácie:

- kondenzácia chladiacim médiom až na kondenzačnú teplotu 25 °C,
- kondenzácia chladiacim médiom až na kondenzačnú teplotu 2 °C,
- kondenzácia soľankou až na kondenzačnú teplotu –10 °C,
- kondenzácia amoniakovou soľankou až na kondenzačnú teplotu –40 °C (jeden stupeň), resp. –60 °C (dva stupne),
- kryogénna kondenzácia až na kondenzačnú teplotu –120 °C (v praxi často od –40 do –80 °C v kondenzačnom zariadení),
- kondenzácia s uzavretým cyklom inertného plynu.

Použitelnosť

Kondenzácia je vhodná na odstraňovanie prchavých organických látok z odpadového plynu, ak je ich obsah vyšší ako 1 %. Ak je nižší a pohybuje sa v rozsahu ppm, je potrebné použiť adsorpciu. Ak koncentrácia emisií v upravovanom plyne veľmi kolíše, je vhodné použiť kondenzáciu a následne adsorpciu (Gupta a Verma, 2002).

Kondenzácia chladiacim médiom sa používa viac-menej v prípade nasýtených prúdov plynu (t. j. s vysokým rosným bodom) prchavých zlúčenín (organických aj anorganických) a zápachajúcich látok. Ak sú zápachajúce látky rozpustné vo vode, odstraňujú sa z prúdu plynu nasýteného vodou, kde kondenzovaná voda pôsobí ako absorbent. Kondenzácia chladiacim médiom sa používa najmä ako počiatočný alebo záverečný stupeň úpravy prúdiacich odpadových plynov v iných systémoch. Odstránenie hlavného zaťaženia prchavými organickými látkami odľahčuje ďalšie čistiace zariadenia, ako sú adsorbenty, zariadenia na vypieranie (skrubre) alebo spaľovacie zariadenia. Kondenzácia je vhodná aj ako dodatočná úprava obohatených prúdov plynu napr. z membránovej separácie.

Kryogénna kondenzácia dokáže odstrániť všetky prchavé organické látky a prchavé anorganické znečisťujúce látky bez ohľadu na ich jednotlivý tlak pár. Nízka teplota procesu umožňuje na jednej strane vysokú efektívnosť, a to až do takej miery, že táto metóda je vhodná na konečnú emisnú reguláciu prchavých organických látok. Na druhej strane, teplota nižšia ako bod mrazu vody nevyhnutne vyžaduje prívod plynu bez obsahu vody. Umožňuje okamžite reagovať na zmeny v rýchlosti prúdenia prchavých organických látok a zmeny obsahu rozpúšťadiel a tiež získavať akýkoľvek druh prchavých organických látok, dokonca aj pri meniacich sa podmienkach. Takáto flexibilita robí túto metódu obzvlášť vhodnou na odstraňovanie prchavých organických látok vo viaczložkových produktoch a viacúčelových zariadeniach, v ktorých sa používa (BREF, 2002).

Základná charakteristika

Kondenzácia sa vykonáva pomocou priameho alebo nepriameho chladenia. Pri priamom chladení ide o priamy kontakt medzi plynom a chladiacou kvapalinou, kým nepriame chladenie sa zabezpečuje prostredníctvom výmenníka tepla. Uprednostňuje sa nepriama kon-

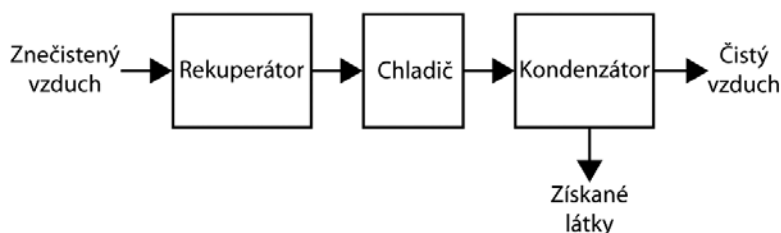
denzácia, pretože priama kondenzácia vyžaduje prídavný oddeľovací stupeň. Kondenzačné systémy sú rôzne, od jednoduchých samostatných kondenzátorov až po komplexné, multikondenzátorové systémy projektované s cieľom maximálneho opätovného získavania energie a pár.

Kondenzácia s uzavretým cyklom inertného plynu je určená na čistenie plynov s vysokou koncentráciou pár. Stály objem inertného plynu, zvyčajne dusíka, sa plynulo recykluje okolo ohrievacej a kondenzačnej jednotky. Časť zmesi dusíka a pary sa plynulo vháňa do upravovacieho modulu, v ktorom súprava výmenníkov tepla chladí a kondenzuje pary.

Konštrukcia a prevádzka kondenzátorov výrazne závisí od chladiaceho média použitého v procese. V zariadeniach na kondenzáciu chladenou kvapalinou sa používajú dva typy výmenníkov tepla:

Konvenčný kotlový výmenník tepla, ktorý je chladený buď vodou, alebo vzduchom. Efektívnosť kondenzácie sa môže zvýšiť dvojstupňovým chodom, použitím vody v prvom stupni a chladenou kvapalinou (voda, soľanka atď.) ako chladiacim médiom v druhom stupni. Dvojstupňový systém pozostáva z týchto častí (obr. 4.3.25):

- rekuperátor, v ktorom sa používa prúd chladeného čisteného plynu ako chladiaci prostriedok,
- chladič na ďalšie ochladenie plynu s použitím prúdu mrazenej vody alebo chladeného čisteného vzduchu,
- hlavný kondenzátor,
- ventily a trubice.

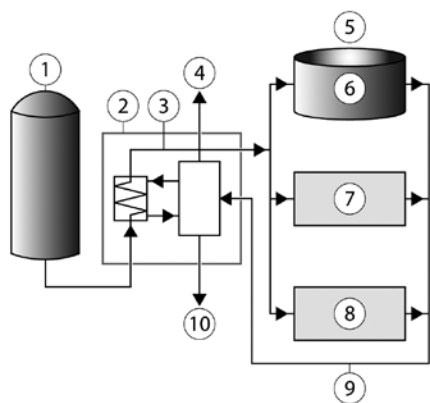


Obr. 4.3.25. Schéma dvojstupňového kondenzačného systému (BREF, 2002).

Ďalšia možnosť kondenzácie je čiastočná kondenzácia pri trochu vyššej teplote, po ktorej sa zostávajúce prchavé organické látky z prúdu plynu odstraňujú inou metódou, napr. adsorpciou. Na minimalizovanie tvorby hmyly možno použiť súpravu kondenzačných jednotiek, ale aj zariadenie na odstraňovanie hmyly, ktoré znižuje rýchlosť plynu.

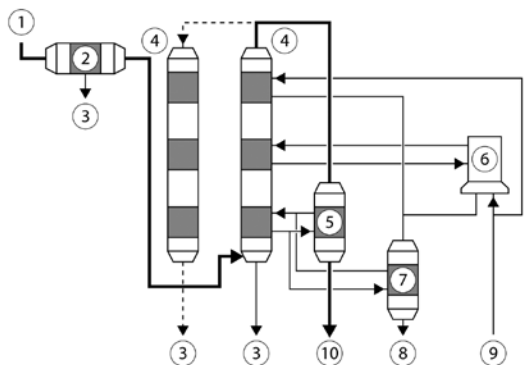
Druhý typ je špirálový výmenník tepla. Jeho základ tvoria dva dlhé plechové pásy zvinuté tak, aby vytvorili pár sústredných špirálových priechodov. Chladiace médium vchádza cez okrajovú dýzu a špirály downútra a vychádza do dýzy na okraji. Pary vstupujú cez spodnú časť kondenzátora a prúdia hore v priečnom prúde. Ak sú súčasťou chladiace veže alebo sa použije povrchová voda, môžu výmenníky tepla podliehať znečisteniu. To si vyžaduje výplachové programy alebo úpravu chladiacej vody. V prípade kyselinových alebo zásaditých zložiek je možné uvažovať o použití recirkulačného systému obsahujúceho kyselinový alebo alkalický dávkovač (BREF, 2002).

Kryogénna kondenzácia je založená na vyparovaní kvapalného dusíka ako chladiaceho média, ktorým sa kondenzujú prchavé organické látky na povrchu kondenzátora. Kvapalný dusík je netoxický a nezápalný chladiace médium nespôsobujúce koróziu. Vyparený dusík slúži na vytvorenie inertnej clony (obr. 4.3.26). Iným variantom je kondenzácia v inertnej atmosfére (napr. dusíkovej), ktorá umožňuje, aby prúd vzduchu obsahoval vyššiu koncentráciu prchavých organických látok (obr. 4.3.27). Keď sa znečistený prúd pary ochladzuje, prchavé organické látky sa budú oxidovať pri dosiahnutí rosného bodu. Zmeny v rýchlosti prúdenia prchavých organických látok sa dajú ľahko vyrovnávať rýchlou reakciou ovládača vstrekovania kvapalného dusíka (NC DPPEA, 2009).



Obr. 4.3.26. Systém úpravy kryogénnou kondenzáciou s typickou dusíkovou clonou (BREF, 2002).

Vysvetlivky: 1 – zásobník kvapalného dusíka; 2 – kondenzačná jednotka; 3 – dusík; 4 – ventil na dusík; 5 – aplikácie clonené dusíkom; 6 – reaktory; 7 – zásobníky získavanej látky; 8 – sušičky; 9 – dusík + látka; 10 – získaná látka.



Obr. 4.3.27. Systém kryogénnej kondenzácie v inertnej atmosfére (BREF, 2002).

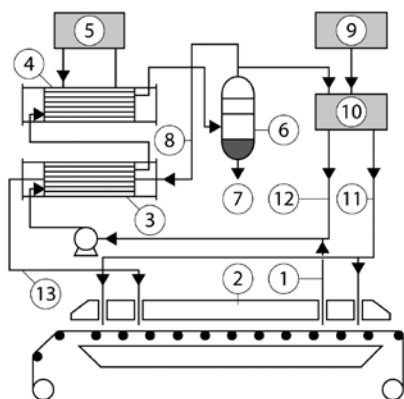
Vysvetlivky: 1 – znečistený vzduch; 2 – podporný kondenzátor; 3 – získaná látka; 4 – hlavný kondenzátor; 5 – predhrievač procesu; 6 – predhrievač dusíka; 7 – odparovač/rozprašovač/karburátor dusíka; 8 – ventil na dusík; 9 – kvapalný dusík; 10 – vyčistený vzduch.

System kryogénnej kondenzácie tvoria:

- prípravny kondenzátor, v ktorom sa používa zmrazená voda alebo glykol,
- hlavný proces kondenzácie,
- ekonomizér procesu,
- dusíkový ekonomizér,
- odparovač dusíka,
- ventily a potrubia.

Bežný systém kondenzácie s uzavretým cyklom inertného plynu (obr. 4.3.28) sa skladá z:

- výmenníka tepla, ktorý predchladza prúd plynu,
- hlavného kondenzátora, ktorý je mechanicky chladený až do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- oddeľovača rozpúšťadla a zásobníka dusíka.



Obr. 4.3.28. Typický systém kondenzácie s uzavretým cyklom inertného plynu (BREF, 2002).

Vysvetlivky: 1 – znečistený vzduch; 2 – pec; 3 – výmenník tepla; 4 – hlavný kondenzátor; 5 – chladiace zariadenie; 6 – separátor zložiek; 7 – získané látky; 8 – ochudobnený prúd; 9 – zdroj dusíka; 10 – finálny stupeň úpravy; 11 – čistý prúd dusíka; 12 – veľmi ochudobnený prúd; 13 – ochudobnený prúd na recykláciu.

Výhody a limitácie

Výhody kondenzácie chladiacim médiom spočívajú v kompaktnosti metódy a dobrej ovládateľnosti procesu (prinajmenšom je možné približne vypočítať emisie). Medzi výhody patrí aj to, že následné upravovacie zariadenia nie sú vystavené vysokému zaťaženiu, a preto je ich prevádzka ekonomickejšia. Výhodou kryogénnej kondenzácie je kompaktnosť metódy, ale aj získanie organických roztokov za predpokladu, že sa dajú oddeliť z kondenzovanej zmesi. Ďalšou výhodou je vysoká efektívnosť odstraňovania prchavých organických látok, možnosť recyklovať dusík, jednoduché ovládanie procesu (prinajmenšom je možné približne vypočítať emisie) a možnosť využitia tepla. Kryogénnou kondenzáciou je možné znova získať roztoky za predpokladu, že prúd plynu neobsahuje zmes prchavých organických látok, ktoré sú ťažko oddeliteľné. Nekonamiňuje odstraňovanú látku a nevytvára sa sekundárne znečistenie (NO_x , kyslé plyny, dioxíny). Je spoľahlivá aj pri občasnom použití (NC DPPEA).

Nevýhodou kondenzácie chladiacim médiom je nevyhnutnosť následnej úpravy alebo spracovania oddelených látok. Ak ide o kondenzáciu pri teplote nižšej ako $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, plyn nesmie obsahovať vodu. Množstvo prachu nesmie byť väčšie ako $50\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Efektívnosť podstatne závisí od rýchlosti prúdenia plynu ($100 - 100\,000\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) a jeho zloženia. Kryogénna kondenzácia nie je vhodná pre vlhké prúdy plynu (do $5\,000\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), pretože tvorba ľadu bráni prenosu tepla. Potrebné je zariadenie na výrobu dusíka alebo jeho externý zdroj. Chladiace médiá s teplotou nižšou ako bod mrazu môžu spôsobovať tvorbu ľadu na výmenníku tepla.

Trvanie čistenia a účinnosť

Účinnosť kondenzácie chladiacim médiom je $60 - 90\%$ pri počiatočnom množstve $100\,000$ zápachových jednotiek na m^3 , v prípade amoniaku $20 - 60\%$ pri $200 - 1\,000\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Pokles tlaku je $0,1 - 0,2\text{ kPa}$. Množstvo emisií pri použití kryogénnej kondenzácie pri počiatočnom množstve danej látky $20 - 1\,000\text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ je takéto: dichlórmetán – menej ako $40\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ pri teplote $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$, toluén – menej ako $100\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ pri teplote $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$, metyletylketón – menej ako $150\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ pri teplote $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, acetón – menej ako $150\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ pri teplote $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$, metanol – menej ako $150\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ pri teplote $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, prchavé organické látky – menej ako $100\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Pokles tlaku je $2 - 5\text{ kPa}$ (BREF, 2002).

Kryogénna kondenzácia je efektívna pri vyššej koncentrácii znečisťujúcich látok ako adsorpcia (Dwivedi et al., 2004). Po procesoch kondenzácie stále ostáva určitá koncentrácia prchavých organických látok, ktoré môžu vyžadovať ďalšiu úpravu (napr. adsorpciu alebo spaľovanie).

Množstvo odpadovej vody, ktoré vznikne v kondenzačnom zariadení, je priamoúmerné množstvu kondenzátu, ktoré je priamoúmerné obsahu kvapaliny a vybranej chladiacej teplote.

Kontrola efektivity kondenzačných systémov sa môže vykonávať sledovaním koncentrácie výparov pred procesom a po ňom. Prchavé organické látky sa môžu stanovovať ako celkový uhlík bez pevnej fázy použitím plameňového ionizačného detektora. Efektívnosť zníženia zápachových emisií sa stanovuje odoberaním bodových vzoriek na vhodných vzorkovacích miestach a ich následnou analýzou olfaktorom (zápachomerom). Kryogénne systémy vyžadujú sledovanie poklesu tlaku.

V kryogénnych systémoch sa používajú štandardné programovateľné signálové ovládače na riadenie spotreby dusíka na chladenie. Ak sú nastavené poplašné znamenia a operátori vykonávajú rutinné kontroly počas každej pracovnej zmeny, automatická prevádzka zariadenia by mala byť bezproblémová.

V systémoch s cyklami inertného plynu sa dodatočne vykonáva analýza kyslíka, aby sa z bezpečnostných dôvodov zabezpečilo udržanie inertnej atmosféry s obsahom kyslíka nižším ako 5% . Ak je obsah kyslíka príliš vysoký, injektuje sa dusík, aby sa obnovila inertná atmosféra (BREF, 2002).

Na náklady vplývajú viaceré faktory. Celková veľkosť systému a nároky na zariadenie závisia od rýchlosti prúdenia emisií. Požadované zníženie teploty priamoúmerne ovplyvňuje náklady na zariadenie a zásobu chladiaceho média. Zloženie a rozpustnosť prítomných znečisťujúcich látok určujú komplexnosť separačných metód a intenzitu ich energie (BREF, 2002).

Kryogénna kondenzácia je ekonomicky veľmi efektívna metóda na odstraňovanie prchavých organických látok. Pri zhodnotení všetkých nákladov počas životnosti zariadenia na kryogénnu kondenzáciu je táto metóda výrazne lacnejšia ako tepelná oxidácia, katalytická oxidácia, spaľovanie pri vysokej teplote, adsorpcia a vypieranie (Davis a Zeiss, 2004).

Pri vyčíslení nákladov je potrebné počítať aj s nákladmi na ďalšie zložky systému, ktorými sú:

- para ako rozmrazovacie médium, keď kondenzátor zamrzne pod vplyvom vlhkosti v prúde plynu,
- stlačený vzduch bez obsahu vlhkosti na pneumatikové operácie,
- kondenzát, ktorý sa môže znovu použiť, prepracovať alebo likvidovať,
- spotreba kvapalného dusíka, ktorá zahŕňa pohotovostné spracovanie (udržiavanie teploty) a chladenie prichádzajúceho prúdu plynu v procese kondenzácie.

4.3.2.11. LITERATÚRA

- Baker, R. W. a Jacobs, M., 1996: Improve monomer recovery from polyolefin resin degassing, *Petrochemical developments, hydrocarbon processing*, s. 3.
- BREF, 2002: Best available techniques reference document, Reference document on best available techniques in common waste water and waste gas treatment / Management systems in the chemical sector. European Commission Directorate – General, JRC Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies (Seville), Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Integrated Pollution Prevention and Control.
- Cal, M. P. a Schluep, M., 2001: Destruction of benzene with non-thermal plasma in dielectric barrier discharge reactors. *Environmental Progress*, Vol. 20, No. 3, s. 151 – 156.
- CPEO, 2002: High energy destruction. The Center for Public Environmental Oversight, Tech Tree, Tech List.
- Davis, R. J. a Zeiss, R. F., 2004: Cryogenic condensation: A cost-effective technology for controlling VOC emissions. *Environmental Progress*, Vol. 21 Issue 2, s. 111 – 115.
- Devinsky J. S., Deshusses M. A. a Webster T. S., 1999: Biofiltration for air pollution control. CRC Press, 299 s.
- Diks, R. M. a Ottengraf, S. P. P., 1992: Biological waste gas purification in Europe, Bioscrubbing of gaseous emissions. A Mini-Symposium, NJDPE and AgBiotech Center of Rutgers University, s. 9.
- Dwivedi, P., Gaur, V., Sharma, A. a Verma, N., 2004: Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber. *Separation Purification Technology* 39, Elsevier, s. 23 – 37.
- Forbes, 2009: Forbes, plastics tanks and environmental technologies. *Environmental Technologies, Wet Scrubbers*.
- FRTR, 2008: Federal Remediation Technology Roundtable, Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0.
- Galajda, R., Krajňák, M., Ondrašovič, M., Novák, P. a Ntimpirangeza, M., 2000: Redukcia amoniaku z odvádzaného vzduchu z ustajenia zvierat. *Bioklimatológia a životné prostredie. XIII. Bioklimatologická konferencia SBKS a ČBKŠ, Košice*, s. 25.
- Choi, D. S., Devinsky, J. S. a Deshusses, M. A., 2004: Behavior of field-scale biotrickling filter under nonsteady state condition. *Journal of Environmental Engineering*, s. 322 – 328.
- Jacoby, B., 2009: Photocatalytic oxidation PCO. Pennsylvania State University, Department of Architectural Engineering, Indoor Environment Center, Aerobiological Engineering.
- Jesenák K., 2001: Prírodné sorbenty a ich využitie pri ochrane životného prostredia, *Biológia, ekológia, chémia*, 6/2001, 28 – 32.
- Jördening, H. J. a Winter, J., 2005: *Environmental biotechnology. Concepts and Applications*. Wiley-VCH Verlag, 463 s.
- Kennes C. a Veiga M. C., 2001: Bioreactors for waste gas treatment. *Environmental Pollution, Kluwer Academic Publishers*, 312 s.
- Koutský, B. a Malecha, J., 2006a: Oxidace. In: Matejů, V. ed., *Kompéndium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor*, s r. o., Chrudim, 1. vydanie, 280 s.
- Koutský, B. a Malecha, J., 2006b: Vypírání. In: Matejů, V. ed., *Kompéndium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor*, s r. o., Chrudim, 1. vydanie, 280 s.
- Koutský, B. a Malecha, J., 2006c: Vysokoenergetická destrukce. In: Matejů, V. ed., *Kompéndium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor*, s r. o., Chrudim, 1. vydanie, 280 s.
- Kraakman, N. J. R., Smeulders, M. J., Zandvoort, M. H., Pol, A., Jetten, M. S. M. a Op den Camp, H. J. M., 2009: Extremely acidophilic sulfur-oxidising bacteria for wastegas treatment. *Proceedings 3rd International Congress Biotechniques for Air Pollution Control, Delft*, s. 5.
- Kyčt, R., 2006a: Bioskrub. In: Matejů, V. ed., *Kompéndium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor*, s r. o., Chrudim, 1. vydanie, 280 s.
- Kyčt, R., 2006b: Skrápěný biofiltr. In: Matejů, V. ed., *Kompéndium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor*, s r. o., Chrudim, 1. vydanie, 280 s.
- Lawrence K. Wang, Norman C. Pereira a Yung-Tse Hung, 2004: Air pollution control engineering. *Handbook of Environmental Engineering, Volume 1*. Humana Press Inc., 528 s.
- Marks, P., Wujcik, W. J. a Loncar, A. F., 1994: Remediation technologies screening matrix and reference guide, 2nd edition. Department of Defense Environmental Technology Transfer Committee, Aberdeen Proving Ground, MD, USA, s. 461.
- Matejů, V., 2006: Úvod. In: Matejů, V. ed., *Kompéndium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor*, s r. o., Chrudim, 1. vydanie, 280 s.
- Matejů, V. (ed.), Burkhard, J., Černá, M., Černík, M., Demmerová, K., Dubánek, V., Hanuš, P., Herčík, F., Hocke, J., Charvát, T., Koutský, B., Kubal, M., Kvapil, P., Kyčt, R., Lovecká, P., Macek, T., Macková, M., Malecha, J., Matic, N., Pastuszek, F., Pavlíková, D., Polenka, M., Příkrylová, V., Raschman, R., Růžička, M., Řižčica, J., Slouka, J., Straka, M., Veselá, L. a Žáčková, P., 2006: *Kompéndium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor*, s r. o., Chrudim, 1. vydanie, 280 s.
- MECA, 1995: Catalytic oxidation for the control of hazardous organic air pollutants. Manufactures of Emission Control Association, Washington DC, SSSC, s. 10.
- NAVFAC, 2009a: Ultraviolet light oxidation (vapor phase). Naval Facilities Engineering Command, NAVFAC Worldwide – Engineering Service center – Environmental restoration & Brac.
- NAVFAC, 2009b: Thermal and catalytic oxidation. Naval Facilities Engineering Command, NAVFAC Worldwide – Engineering Service center – Environmental restoration & Brac.
- NC DPPEA, 2009: Cryogenic condensation and recovery of VOCs using liquid nitrogen. North Carolina Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance, P2 Opportunity Handbook 11.1.
- Palmisano, G., Loddo, V., Augugliaro V., Palmisano L. a Yurdakal, S., 2007: Photocatalytic oxidation of nitrobenzene and phenylamine: pathways and kinetics. *AIChE Journal*, Vol. 53, No.4, Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com), s. 961 – 968.
- PBS, 2009: PBS Power Equipment. Hořák zbytkového bioplynu – FLÉRA.
- Pradiera C. M., Rodriguesa F., Marcusa P., Landau M. V., Kaliyab M. L., Gutmanb A. a Herskowitz M., 2000: Supported chromia catalysts for oxidation of organic compounds: The state of chromia phase and catalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 27, Issue 2, 17 July 2000, Elsevier Science B.V. s. 73 – 85.
- Roland, U., Holzer, F. a Kopinke, F. D., 2002: Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma. *Catalysis Today*, Volume 73, Issues 3 – 4, s. 315 – 323.
- Seedorf, J., Banhazi, T. a Hartung, J., 2005: Cleansing exhaust air by biological waste gas purification systems in livestock buildings – state of art and shortcomings. *ISAH 2005, Warsaw*, Vol. 2, s. 4.
- Sellers K., 1999: *Fundamentals of hazardous waste site remediation*. Lewis Publishers CRC Press LLC, 326 s.
- Schiffnert K. C., 2002: Air pollution control equipment selection guide. Lewis Publishers, CRC Press, 228 s.
- Schiffnert K. C. a Hesketh H. E., 1996: *Wet scrubbers*, 2nd Edition. Technomic Publishing Company, Inc., 206 s.
- Schroeder, E. D., 2002: Trends in application of gas-phase bioreactors. *Reviews in Environmental Science & BioTechnology 1*, Kluwer Academic Publishers, s. 65 – 74.
- Stevens, L., Lanning, J. A., Anderson, G., Jacoby, W. A. a Chornet, N., 1998: Photocatalytic oxidation of organic pollutants associated with indoor air quality. *Air & Waste Management Association's 91st Annual Meeting & Exhibition, San Diego, California*.
- Turchi, C. S. a Wolfrum, E. J., 1994: Gas-phase photocatalytic oxidation: cost comparison with other air pollution control technologies. *Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, London, Ontario, Canada, June 25 – 30, 1994, National Technical information Service (NTIS), s. 6.
- Uhren, J. a Doucet, J., 2004: The flaring of associated gas. *BUEC 463 – Energy Industries and Markets*, s. 21.
- US EPA, 1999: Choosing an adsorption system for VOC: carbon, zeolite or polymers? *Clean Air Technology Center Technical Bulletin*, US Environmental Protection Agency EPA 456/F-99-004, s. 25.
- US EPA, 2003a: United States Environmental Protection Agency, Air Pollution Technology Fact Sheet, Thermal incinerator, EPA-452/F-03-022, s. 6.
- US EPA, 2003b: United States Environmental Protection Agency, Air Pollution Technology Fact Sheet, Catalytic incinerator, EPA-452/F-03-018, s. 6.
- US EPA, 2006: Off-Gas Treatment Technologies for Soil Vapor Extraction Systems: State of the Practice, US Environmental Protection Agency EPA-542-R-05-028, s. 129.
- US Peroxide, 2009: US Peroxide, Technologies for a Clean Environment, Industrial, Gas Scrubbing.
- Gupta, V. K. a Verma, N., 2002: Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption. *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, Issue 14, s. 2679 – 2696.
- Vatavuk, W. M., 1990: Estimating costs of air pollution control. Lewis Publishers, 235 s.
- Weiner, R. F. a Matthews, R., 2003: *Environmental Engineering Elsevier Science*, Vol. 4, 484 s.

4.4. NANOTECHNOLÓGIE VYUŽÍVANÉ PRI SANÁCIÁCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

Nanotechnológia je vedný odbor, ktorý sa zaoberá presnou a zámernou manipuláciou s hmotou na úrovni atómov a molekúl s rozmermi približne 1 až 100 nanometrov, s možnosťou nových aplikácií v dôsledku ich vlastností a štruktúry. Národná iniciatíva pre nanotechnológie v USA definuje nanotechnológie ako splnenie troch požiadaviek (NNI, 2010):

- výskum a technologický rozvoj na úrovni atómov, molekúl alebo makromolekúl s rozmermi približne 1 – 100 nanometrov,
- tvorba a použitie štruktúr, zariadení a systémov s novými vlastnosťami a funkciami spôsobenými veľkosťou častíc,
- schopnosť kontrolovať a riadiť procesy na úrovni atómov.

Veľkosť 1 nanometer (1 nm) predstavuje rozmer 10^{-9} m, pričom hrúbka ľudského vlasu je asi 70 000 až 80 000 nm, molekula DNA je hrubá asi 1 nm a typická baktéria má veľkosť 1 000 nm. Nanomateriály a štruktúry dostávajú vďaka svojim rozmerom a usporiadaniu nové vlastnosti dané významnou zmenou fyzikálnych, chemických či biologických vlastností, ktoré im umožňujú ovplyvňovať a riadiť okolité prostredie na úrovni jednotlivých atómov a molekúl.

Nanotechnológia preto predstavuje možnosť vytvorenia lepších materiálov a výrobkov. Medzi vlastnosti, ktorými sa prejavujú niektoré nanomateriály, patrí napríklad vysoká pružnosť, zvýšenie chemickej reaktivity, zvýšenie alebo zníženie pevnosti, schopnosť vyrovnávať sa s veľkými zmenami tlaku a teploty a lepšia vodivosť elektriny a tepla.

Nanotechnológia ponúka nové prístupy v medicíne, počítačovej technike, kozmetickom priemysle a ďalších odvetviach hospodárstva. Výsledky dosiahnuté napr. pri výskume supravodičov, biokompatibilných membrán alebo nanosenzorov majú veľký vplyv aj na odvetvia, ktoré s nimi priamo nesúvisia. Existuje aj veľa nanomateriálov, ktoré sa vyskytujú v prírode, a ľudia boli vystavení ich pôsobeniu počas ich celého evolučného vývoja. Prirodzene sa vyskytujúce nanomateriály poskytujú aj inšpiráciu na vývoj nových produktov.

Použitie nanomateriálov na environmentálne účely sa rozšírilo najmä v posledných rokoch. Prvá syntéza elementárneho nanoželeza sa uskutočnila v laboratórnych podmienkach v roku 1996 (Zhang, 1997) a prvá terénna aplikácia nanoželeza – pilotný test – sa uskutočnila v USA v roku 2000 (Watlington, 2005). Prvá terénna aplikácia v Európe sa uskutočnila v roku 2004 (Černík, 2010). Masciangioli a Zhang (2003) rozdeľujú vplyv nanotechnológií v environmentálnej problematike na tri oblasti: sanácie, monitorovanie a prevencia znečistenia. Nanotechnológia teda nachádza využitie v meraní, monitorovaní, riadení a minimalizácii znečistenia životného prostredia. V rámci nanotechnológií boli vyvinuté účinné a finančne efektívne metódy sanácie hornín a vody s minimalizáciou vplyvu tejto technológie na životné prostredie a ľudské zdravie (US EPA, 2007). Nanofiltrčné metódy selektívne odstraňujú toxíny z kontaminovanej zeminy, vody a vzduchu. Ponúkajú aj možnosť kombinácie monitorovania a spätnej väzby na meranie rozsahu znečistenia v rôznych zložkách životného prostredia. Na zlepšenie hodnotenia a sanácie kontaminovaných lokalít sa vyvíjajú biosenzory, ktoré by mohli poskytnúť systém včasného varovania, ak je koncentrácia znečisťujúcich látok prekročená, alebo iniciovať okamžité sanačné opatrenia, ako je čerpanie podzemných vôd s napojením na čistiace jednotky.

Mimoriadne alebo všestranné sanačné schopnosti nanočastíc sú založené na týchto základných faktoroch:

- extrémne malá veľkosť častíc v rozsahu od 1 do 100 nm,
- veľký merný povrch vzhľadom na objem a zvýšená chemická a biologická reaktivita,
- nanočastice sa môžu vďaka svojim rozmerom efektívne transportovať povrchovou a podzemnou vodou.

Vďaka týmto vlastnostiam sa môžu nanočasticové kalové vody napríklad injektovať pod tlakom alebo gravitačne do kontaminovaného rezervoáru, ktorý je potrebné dekontaminovať alebo vylepšiť jeho samočistiace vlastnosti. Nanočastice zotrávajú v suspenzii celý čas potrebný na prechod cez sanačnú zónu. To zvyšuje ich flexibilitu v technológiách in situ aj ex situ. Môžu sa použiť v kalových reaktoroch na čistenie kontaminovanej pôdy, sedimentov a pevného odpadu. Druhou možnosťou je ich aplikácia na povrch iného pevného nosiča, napríklad aktívneho uhlia alebo zeolitov. Zvýši sa tým efektívnosť dekontaminácie vôd, zemín alebo plynov.

Vo všeobecnosti sú nanomateriály rozdelené na štyri skupiny:

- **Nanočastice na báze uhlíka.** – Sú to nanomateriály zložené prevažne z uhlíka, najčastejšie sa vyskytujúce vo forme fullerénov (guľovité a elipsoidné uhlíkové nanomateriály) a nanotrubic (cylindrické – valcovité – uhlíkové nanomateriály).
- **Nanočastice na báze kovu.** – Patria sem napríklad nanočastice elementárneho železa, nanozlato, nanostriebro, nanočastice oxidov zinku alebo titánu alebo bimetalické nanočastice.
- **Dendriméry.** – Ide o syntetické makromolekuly s presne definovanou veľkosťou a dendritickou (stromovitou) štruktúrou.
- **Kompozity.** – Ide o kombináciu nanočastice s inými nanočasticami alebo s väčšími časticami.

Zo súčasne vyrábaných nanočastíc sú na sanáciu environmentálnych záťaží najvhodnejšie a najpoužívanejšie nanočastice elementárneho železa (nZVI). Výskumy, pilotné projekty a prípravné práce sa realizujú aj s ďalšími nanočasticami (US EPA, 2008). Výskumné práce sú v súčasnosti zamerané najmä na pochopenie transportu a spôsobu existencie nanočastíc v životnom prostredí a ich vplyv na biologické systémy (US EPA, 2007), teda riziko, ktoré môžu predstavovať najmä pre ľudské zdravie.

4.4.1. POUŽITIE NANOČASTÍC ŽELEZA

Princíp

Veľkosť nanočastíc železa sa pohybuje v rozsahu od 10 do 100 nanometrov a jeho vlastnosti vo veľkej miere závisia od procesu ich výroby (Miehr, 2004).

Nanočastice elementárneho železa (nZVI) fungujú ako silné redukčné činidlo. Železo (Fe) je prirodzená zložka životného prostredia, a preto pri jeho použití pri sanáciách in situ sa nevnaša do prostredia cudzorodá alebo toxická látka. Prvá aplikácia tejto perspektívnej sanačnej metódy sa uskutočnila v Českej republike už pred šiestimi rokmi (Mace, 2006). Na území USA sa laboratórne skúšky začali overovať v teréne už v roku 2000. Jeden z prvých pilotných testov použitia nanočastíc na báze železa na území USA z roku 2002 opisuje Zhang (2003).

Nanomateriály/častice kovového železa alebo oxidy železa (ferity – magnetit, hematit, goethit) predstavujú novú generáciu sanačných materiálov, ktoré môžu zabezpečiť pomerne lacné riešenie aj najzložitejších antropogénnych znečistení. Veľký merný povrch a povrchová aktivita zabezpečuje enormnú flexibilitu pri ich aplikácii v systémoch čistenia podzemných vôd a pôd (Zhang, 2003). Veľký špecifický povrch zlúčenín Fe a ich chemická povrchová reaktivnosť podmieňuje schopnosť špecificky sorbovať rozličné rozpustné látky (ťažké kovy, polokovy, oxoanióny, napr. fosfáty). Železo sa vyzráža vo forme okrov, ktoré majú environmentálny význam, pretože majú prirodzenú tendenciu viazať na seba kontaminanty z roztokov. Prirodzená tendencia ťažkých kovov prechádzať cez vyzrážanie a sorpciu do okrov sa môže využiť pri čistení odpadových vôd v komerčných úpravňických systémoch. Formovanie týchto minerálov silne ovplyvňujú biologické a chemické parametre. Hoci tieto okre pokrývajú povrch organizmov a pôd, nemusia mať na ne len zlý vplyv, ale môžu sa využiť na efektívne upravovanie kontaminovaných vôd v rezervoároch, záchytných bazénoch a konštruovaných močiaroch (Hedin a Nair, 1994).

Použitelnosť

Využitie nanoželeza pri sanácii znečistených území patrí v súčasnosti k najpokrokovejším sanačným metódam, ktoré môžu poskytnúť finančne výhodné riešenie najvýraznejších problémov spojených so znečistením životného prostredia. Nanočastice Fe vďaka veľkému mernému povrchu a veľkej povrchovej reaktivite poskytujú pri aplikáciách in situ enormnú flexibilitu. V súčasnosti sa táto technológia použila na 37 lokalitách v USA, z toho v 48 % prípadov sa použili nanočastice elementárneho železa (nZVI) a v 11 % prípadov emulgované nanočastice elementárneho železa (Karn et al, 2009). Aplikácie v Európe sú zatiaľ zastúpené menej (Observatory Nano report, 2010). V Českej republike prebiehajú v súčasnosti dve plné aplikácie nanoželeza pri sanácii chlórovaných etylénov (Černík, 2010).

Laboratórne aj terénne štúdie z posledných rokov preukázali, že nZVI je veľmi účinné pri odstraňovaní viacerých kontaminantov vyskytujúcich sa v podzemných vodách vrátane perchlóreténu (PCE), trichlóreténu (TCE) a PCB (Lien, 2001), tetrachlómetánu, trinitrotoluénu (TNT), organohalogenovaných pesticídov, dusičnanov a ťažkých kovov (napríklad chróm a olovo). Príklady použitia tejto sanačnej metódy sú podrobne uvedené v publikáciách a dokumentoch US EPA.

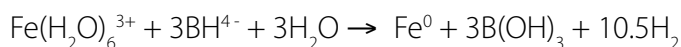
České aj iné zahraničné skúsenosti ukázali, že sanačné metódy s využitím nanočastíc železa sú veľmi účinné pri transformácii a znižovaní toxicity veľkého množstva znečisťujúcich látok (rozličné chlórované uhľovodíky, PCB, dusičnany, dusitany a migračné formy ťažkých kovov Cr, As, Ni a Hg vrátane niektorých rádionuklidov) (Černík a Kvapil, 2006; Černík, 2010). Laboratórne sa preukázala dostatočná redukčná účinnosť metódy pri viac ako 80 typoch kontaminantov (MŽP ČR, 2007). Najväčšia pozornosť sa v súčasnosti venuje odstraňovaniu chlórovaných uhľovodíkov, najmä chlórovaných etylénov.

Výhody použitia nanoželeza pri odstraňovaní chlórovaných uhľovodíkov oproti väčším železným časticiam sú predovšetkým tieto (Černík, 2010):

- pohyblivosť častíc v podzemnej vode oproti statickej reaktívnej stene,
- pomerne jednoduchá aplikácia do vrtov,
- veľký merný povrch a vysoká reaktivita,
- rýchlosť rozkladných reakcií chlórovaných uhľovodíkov je výrazne vyššia,
- vzniká oveľa menej nižších chlórovaných uhľovodíkov a tieto medziprodukty sa ďalej odbúrávajú, väčšinou nastáva priama redukcia na etán a etén,
- častice sú dostatočne stabilné a zostávajú reaktívne v horninovom prostredí po dlhý čas.

Základná charakteristika

Existuje niekoľko viac či menej náročných spôsobov prípravy nanoželeza. Najpoužívanejší postup laboratórnej prípravy je redukcia vodného $1M\text{-FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ postupným prikvapkávaním $1,6\text{ M-NaBH}_4$ pri izbovej teplote a za stáleho miešania. Túto metódu prvýkrát publikovali Wang a Zhang v roku 1997. Reakcia prebieha podľa rovnice:



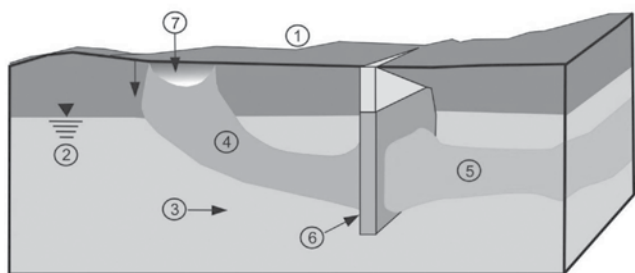
Merný povrch nZVI určený metódou BET bol stanovený na $28,8\text{ m}^2/\text{g}$ (Okinaka, 2004) až $35,5\text{ m}^2/\text{g}$ (Wang a Zhang, 1997).

Vzdialenosť OH – OH v mineráloch Fe sa veľmi dobre zhoduje s usporiadaním polyédrov stopových prvkov, preto hydroxylové skupiny tvoria ideálne formy na zachytenie stopových prvkov. Chemická podstata a vysoký špecifický povrch submikroskopických čiastočiek oxidov Fe z nich robí účinné sorbenty:

- anorganických aniónov, ako sú silikáty, fosfáty a molybdenity,
- organických aniónov a molekúl, ako sú citrány, fulvokyseliny, humídne kyseliny a biocídy,
- katiónov, ako sú Al, Cu, Pb, V, Zn, Co, Cr a Ni.

Na povrchu železných nanočastíc prebieha redukčný rozklad chlórovaných uhľovodíkov na báze metánu, etánu, etylénu, benzénu a polychlórovaných uhľovodíkov. Pri tomto rozklade pôsobí Fe^0 ako donor elektrónov a chlórovaný uhľovodík, ktorý je z pohľadu reakcie redukovanou zlúčeninou, ako akceptor elektrónov. Pri tejto reakcii sa chlórované uhľovodíky transformujú na menej toxické zlúčeniny.

Okrem Fe-nanomateriálov prirodzene vznikajúcich vyzrážaním železitých okrov sa v súčasnosti využívajú čistiace technológie založené na využití vznikajúcich oxyhydroxidov reakciou kontaminovaných vôd v priepustných bariérach obsahujúcich elementárne nanoželezo (*zero valent iron*, Fe^0). Pri týchto metódach sa využívajú rôzne tvarové a veľkostné formy Fe^0 – od práškovej formy cez guľôčky až po úlomky (čipsy) (obr. 4.4.1). Táto veľkostná a tvarová variabilita súvisí s požiadavkou navrhovania priepustných bariér. Je potrebné, aby mala bariéra rovnakú priepustnosť ako okolité prostredie a aby tak nedochádzalo k zmenám rýchlosti prúdenia kontaminovaných médií.



Obr. 4.4.1. Formy elementárneho Fe používané pri reaktívnych bariérach. Vysvetlivky: 1 – terén; 2 – hladina podzemnej vody; 3 – smer prúdenia podzemnej vody; 4 – kontaminačný mrak; 5 – vyčistená voda; 6 – priepustná reaktívna bariéra s obsahom elementárneho železa; 7 – zdroj znečistenia.

Donedávna sa hydroxidy Fe z mineralogického hľadiska opisovali ako amorfné. Vyplývalo to z toho, že oxidácia a hydrolyza Fe vedie k vyzrážaniu extrémne malých častíc (≤ 10 nm). Väčšina okrov je mineralogickým komplexom, ktorý na svoju identifikáciu vyžaduje kombináciu selektívnych chemických extrakčných metód a technických postupov. Najčastejšie minerály vyskytujúce sa v okroch sú:

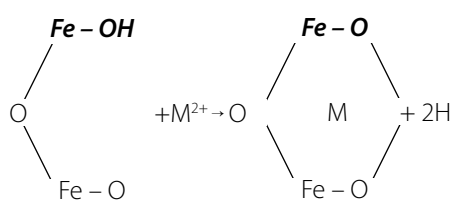
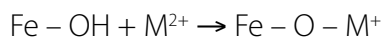
- goethit,
- ferihydrit,
- schwertmannit,
- jarosit.

Výskumom sa zistilo, že goethit sa vyskytuje v celom rozpätí sledovaných hodnôt, ale dominantným komponentom je len vtedy, ak hodnota pH je vyššia ako 6. Ferihydrit sa formuje na prechode od kyslých do alkalických podmienok. To potvrdzuje predchádzajúce štúdie bankských vôd. Naopak, jarosit sa vyskytuje a zostáva stabilným iba vo veľmi silno acidných podmienkach ($\text{pH} < 3$). Najčastejšie sa vyskytujúci minerál okrov je schwertmannit. Nachádzal sa vo väčšine študovaných vzoriek, ale najvhodnejšia hodnota pH na jeho formovanie je od 3 do 4.

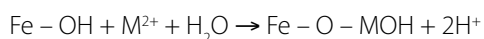
Ďalším dôležitým faktorom pri formovaní okrov je obsah síranov vo vodách. Výsledkom laboratórnych pokusov bolo zistenie, že najvhodnejší obsah síranov na kryštalizovanie jarositu je viac ako $3\,000\ \mu\text{m/L}$. Na formovanie schwertmannitu je najvhodnejšia koncentrácia síranov v rozsahu od $1\,000$ do $3\,000\ \mu\text{m/L}$. Pri formovaní goethitu či ďalších hydroxidov Fe (napr. lepidokrokit) nie je SO_4 štruktúrnym komponentom. Prítomnosť síranov v podmienkach, v ktorých sa vyskytuje ferihydrit, vedie k jeho rapidnej transformácii na goethit (Big-ham et al., 1992; Auerswald et al., 1998).

Ťažké kovy sa absorbujú goethitom v poradí $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Mn}$, pre hematit platí zmenené poradie v pozícii Cu a Pb. Najdôležitejším faktorom, ktorý určuje mieru adsorpcie, je hodnota pH. Strmý nárast adsorpcie možno pozorovať v rámci úzkeho rozsahu pH. Tento rozsah hodnôt pH je špecifický pre daný kov. Zistilo sa, že hodnoty pH pri maximálnom zvýšení adsorpcie sú lineárne závislé od prvej hydrolyzačnej konštanty kovu $K_1 = (\text{MOH}^+) / (\text{M}^{2+} \cdot (\text{OH}^-))$. Z toho vyplýva, že hydrolyzovaná zlúčenina (MOH^+) v porovnaní s nehydrolyzovanou (M^{2+}) sa absorbuje prednostne.

Štruktúra povrchového komplexu medzi funkčnými skupinami oxidov Fe a ťažkými kovmi nie je úplne známa. Na základe miery uvoľnenia jedného alebo dvoch protónov sa predpokladá, že reakciami sa môžu tvoriť mono- (1) alebo binukleárne (2) komplexy:



Ak hodnota pH systému vzrastie, MOH^+ hydroxozlúčeniny sa budú absorbovať skôr ako M^{2+} :



Silná závislosť adsorpcie ťažkých kovov od hodnôt pH je veľmi dôležitá pre mobilitu toxických prvkov v pôdnom pokryve. Táto skutočnosť je osobitne závažná v spojitosti s dokumentovanou acidifikáciou pôd v priemyselných oblastiach. Zistil sa aj vplyv rôznych aniónov na adsorpciu ťažkých kovov, ktorý možno vysvetliť tvorbou iónových párov, napr. MCl^+ . Takéto iónové páry môžu byť prednostne absorbované pred M^+ .

Ďalšie dva faktory, ktoré ovplyvňujú adsorpciu ťažkých kovov na hydroxidy Fe, sú čas a teplota. Zistila sa lineárna závislosť medzi adsorpciou Ni, Zn, Cd a goethitom a druhou mocninou času. To indikuje, že pri adsorpcii sa uplatňuje difúzny proces (Dixon a Weed, 1989). Difúzia môže byť riadiacim faktorom rýchlosti, keď sa kov dostáva do mikropórov kryštálu. Tento proces sa urýchľuje so vzrastajúcou teplotou. To vysvetľuje, prečo sa adsorpcia kovov zvyšuje v rozpätí od 5 do $35\ ^\circ\text{C}$. Migrácia do mikropórov môže byť vysvetlením, prečo v niektorých prípadoch významné množstvo absorbovaného ťažkého kovu sa môže len veľmi ťažko reextrahovať, najmä pri použití silných kyselín.

Vzhľadom na minimálnu veľkosť častíc sa tvoria suspenzie alebo koloidné fázy, ktoré pomaly sedimentujú na dno nádrží alebo sú transportované tokom. Tento princíp umožňuje čistenie toxických kyslých a alkalických vôd v technológiách in situ (oxidačno-redukčných, neutralizačných), ale aj zníženie koncentrácie prvkov v prírodných a úžitkových vodách.

Nanočastice elementárneho železa sa môžu použiť aj v rôznych modifikáciách, napríklad ako emulzia s rastlinným olejom (Quinn, 2005; Klimková et al, 2010). Nanočastice elementárneho železa stabilizované vo vodno-olejnatej emulzii sa označujú symbolom EZVI. Nanoželezo od firmy TODA sa označuje symbolom RNIP. Nanočastice sa vyrábajú v redukčnej peci s následným mletím v roztoku. Merný povrch RNIP je približne 20 m²/g, s prevažujúcim rozmerom častíc 80 nm (Kvapil a Černík, 2009).

Účinnosť

Účinnosť sanačnej metódy priamo závisí od kvality použitého nanomateriálu. Posledné skúsenosti a perspektívy využitia elementárneho nanoželeza za zhrnuli Kvapil a Černík (2009). Príčiny, pre ktoré táto metóda napriek úspešným laboratórnym skúškam nie je zaradená medzi bežne používané, štandardné sanačné metódy, zhrnuli takto:

1. obmedzená mobilita a z toho vyplývajúci malý polomer dosahu aplikačných vrtov,
2. vysoká cena produktu,
3. stále pomerne malý počet úspešných aplikácií a z toho vyplývajúci malý počet referencií.

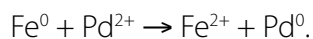
Na základe projektu AV ČR *Výzkum výroby a použití nanočastic za bázi nulmocného železa pro sanace kontaminovaných podzemních vod* v rámci úlohy *Nanotechnologie pro společnost* sa testovali rôzne spôsoby výroby nanočastíc za rôznych podmienok. Na základe tohto projektu sa vyvinulo nanoželezo označené obchodným názvom NANOFER-25, ktoré v súčasnosti vyrába firma NANOIRON, s. r. o. Toto nanoželezo sa vyrába v redukčnej atmosfére suchou cestou (podobne ako TODA), ale z prekursora a za podmienok zaručujúcich nanorozmery výsledného produktu bez potreby dodatočného mletia. Povrchové vlastnosti sa modifikujú prídavkami rozličných povrchovo aktívnych látok.

4.4.2. POUŽITIE BIMETALICKÝCH NANOČASTÍC NA BÁZE ŽELEZA

Nanočastice elementárneho železa sa môžu použiť aj v rôznych modifikáciách vo forme bimetalických nanočastíc (BNP), napríklad Fe/Pd a Fe/Ni.

Reaktivita povrchu elementárneho železa (nZVI) sa môže výrazne zvýšiť malou prímесou ušľachtilého kovu, napr. paládia. Vplyvom výmeny elektrónov medzi týmito dvomi kovmi vznikajú na povrchu drobné elektrické články, pričom železo pôsobí ako anóda a ľahšie oxiduje. Odskúšali sa už rôzne kombinácie (napríklad Fe/Pd, Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni). Páry železo – ušľachtilý kov tvoria galvanické články, v ktorých železo funguje ako anóda a prednostne oxiduje. Ušľachtilý kov, naopak, sa správa ako katóda. Zistilo sa, že napríklad pri dechlorácii CCl₄ pomocou nZVI a BNP-Fe/Pd vznikajú výrazne odlišné produkty (Nováková, 2009). Reakcie CCl₄ s nanočasticami Fe/Pd prebiehajú rýchlejšie a vzniká pri nich väčšie množstvo metánu ako pri reakciách samotného nZVI. Bimetalické nanočastice sa môžu použiť na deštrukciu chlórovaných uhľovodíkov (napríklad TCE a PCB).

Príprava bimetalických nanočastíc prebieha v dvoch etapách. V prvej etape sa pripraví nanoželezo. V druhej etape sa reduktívnym pokovovaním Pd²⁺ (z roztoku acetátu paládnateho [Pd(C₂H₃O₂)₂]₂) na nanočasticách železa vytvorí tenká vrstva paládia. Reakciu môžeme opísať rovnicou (Wang a Zhang, 1997):



Použitelnosť a účinnosť

Laboratórne experimenty uskutočnené na konci 90. rokov minulého storočia ukázali, že bimetalické častice (napríklad Pd/Fe a Pd/Zn) majú veľkú účinnosť pri odstraňovaní chlórovaných uhľovodíkov z vodného prostredia. Napríklad častice železa s malou prímесou paládia sú v laboratórných podmienkach schopné rozložiť zlúčeniny, ako sú PCE, TCE, 1,1-DCE, c-DCE a t-DCE, na etán a chloridový ión počas niekoľkých minút (Muftikian et al., 1995).

Dobré výsledky sa dosiahli aj použitím bimetalických nanočastíc na odstránenie PCB (Griffini et al., 1995; Mikszewski, 2004). Bimetalické nanočastice na báze Ni/Fe a Cu/Fe sa použili na rozklad trichlórétanu a trichlórétenu (Lien a Zhang, 2001) a nanočastice typu Pt/Fe či Pd/Zn na rozklad chlórovaných benzénov (Fennelly a Roberts, 1998). Platina, striebro, kobalt, meď a nikel sa skúšajú v laboratórných podmienkach ako alternatívne metalické nanočastice (Nutt et al., 2005; Zhang, 2003). Bimetalické nanočastice paládium – zlato (Pd/Au) sa úspešne testovali v laboratórných podmienkach, ich použitie je však drahšie ako použitie nanoželeza (Nutt et al., 2005).

4.4.3. POUŽITIE ZEOLITOV

Prírodné zeolity zahŕňajú veľký počet minerálov, ktoré sú z chemického hľadiska v podstate alumosilikáty jedno- a dvojmocných prvkov s voľne viazanou vodou v priestoroch ich veľmi zložitej kryštálovej štruktúry. Zeolity sú mikropórovité kryštalické hliníkokremičitany so sieťovou štruktúrou, ktorá obsahuje hliník, kremík a kyslík v pravidelnej kostre. Atóm kremíka a hliníka je uložený centrálnne a v rohoch štvorstenov sú umiestnené väčšie atómy kyslíka. Štvorsteny sú vzájomne pospájané atómami kyslíka. Záporný náboj mriežky je neutralizovaný kladnými nábojmi mobilných kovových katiónov, ktoré sú spolu s vodou uložené v póroch. Napriek tomu, že ich originálna veľkosť je oveľa väčšia ako nanorozmery, ich použitie sa považuje za aplikáciu nanomateriálov, pretože ich póry majú molekulárne rozmery 0,4 až 1 nm. Objem pórov môže dosahovať až 50 % objemu materiálu.

Zeolity sa využívajú najmä ako sorbenty, molekulárne sitá a katalyzátory. Pri ochrane životného prostredia v chemickom priemysle sa zeolity využívajú pri odstraňovaní Cs¹³⁷ a Sr⁹⁰ z rádioaktívneho odpadu, pri odstraňovaní amoniaku z odpadových vôd, pri vysúšaní plynov, oddeľovaní kyslíka a dusíka zo vzduchu, pri spracovaní ropy a ďalších aplikáciách, ktoré sa v súčasnosti overujú (Bowman, 2002). Úspešne ich možno využiť pri odstraňovaní SO₂ a CO₂ a iných plynov, ktoré unikajú do ovzdušia pri spaľovaní uhlia alebo ropných produktov v tepelných elektrárnach, alebo pri zachytávaní ťažkých kovov z priemyselných odpadových vôd. Na tento účel sa najlepšie hodia chabazit, phillipsit a klinoptilolit. Klinoptilolity sa využívajú v čistiaciach staniciach pri odstraňovaní NH₄⁺ iónov z mestských odpadových vôd.

Úspešne ich možno využiť aj pri odstraňovaní ropných škvŕn z morskej hladiny. Zeolity sa vyznačujú veľkým merným povrchom, vysokou výmennou kapacitou, veľkou hydrotermálnou stabilitou a nízkou priepustnosťou (Frankovská a Dananaj, 1998; Janotka et al., 1996).

S rozvojom nanotechnológií však prichádza aj nové využitie umelých zeolitov so skutočnými nanorozmermi, samostatnými monokryštálmi s rozmermi menšími ako 100 nm, ktoré v porovnaní s bežnými zeolitmi mikrometrických rozmerov majú jedinečné vlastnosti. Tieto nové materiály majú väčší vonkajší merný povrch a sú to výborné katalytické materiály a sorbenty. Dajú sa použiť aj v kombinácii s inými nanomateriálmi ako separačné membrány, chemické senzory či fotochemické materiály.

Vo svete je známych asi 200 typov zeolitov, z ktorých väčšina bola pripravená synteticky. V prírode sa vyskytuje približne 45 druhov zeolitov. Zeolity sa môžu pripraviť ako materiály s rôznymi špecifickými vlastnosťami povrchu a pórov. Napríklad na povrchu môže prebiehať katalytický rozklad určitej zlúčeniny s veľkými molekulami. Produkt rozkladu môže difundovať pórmi a podieľať sa na ďalšej reakcii. Povrch zeolitov sa môže upraviť aj tak, aby sa správal hydrofóbne alebo hydrofilne. Táto vlastnosť sa dá využiť napríklad na zachytenie prchavých organických zlúčenín (napr. toluénu) z vodných roztokov.

Nanokryštalické zeolity sa testovali a porovnávali s komerčne dostupnými zeolitmi. Nanozeolity majú oproti bežným zeolitom väčšiu sorpčnú kapacitu. Potvrdilo sa to adsorpciou toluénu, ktorá bola vyššia o 10 až 50 % ako pri bežných zeolitoch (Song et al., 2005a, 2005b). Použitie nanozeolitov je zatiaľ vo výskumnej fáze (Watlington, 2005).

4.4.4. POUŽITIE NANOČASTÍC NA BÁZE UHLÍKA

Nanomateriály zložené prevažne z uhlíka sa najčastejšie vyskytujú vo forme fullerénov a nanotrubic. Fullerén je všeobecný názov pre sférické a elipsoidné molekuly vytvorené z uhlíkových atómov s vysokou symetriou, najčastejšie s priemerom 1 nm. Dr. Sumio Iijima z *NEC's Tsukuba Research Laboratories* v roku 1980 objavil a opísal nový druh sférickej uhlíkovej štruktúry. Následne po tom v roku 1985 výskumníci v *Rice University* v USA objavili Carbon-60. Tento materiál nazývaný fullerén má tvar presnej gule a vyznačuje sa veľmi zaujímavými fyzikálnymi a materiálovými vlastnosťami, ktoré ho stavajú zatiaľ na prvé miesto v oblasti nanotechnologicky využiteľných materiálov (US EPA, 2007).

Uhlíkové nanotrubice (*carbon nanotubes*), prvýkrát vyrobené v roku 1991, sú tak isto príkladom úspešného bádania na poli nanotechnológií. Nanotrubice sa dajú použiť pri konštrukcii senzorov, ako časti nanorobotov alebo ako potenciálne miniatúrne vodiče. Pomocou technológie výroby nanotrubic je možné vytvárať aj veľmi presné miniatúrne otvory alebo pokrývať materiál tenkou vrstvou častíc (filmom) napríklad s cieľom znížiť trenie alebo zvýšiť odolnosť stykových plôch materiálu. Nanotrubice sú testované na odstraňovanie dioxínov a senzory s nanorozmermi sú schopné indikovať ióny ťažkých kovov s veľmi vysokou citlivosťou, rádovo niekoľko atómov (Matějů et al., 2006).

Nanočastice na báze uhlíka majú vysokú sorpčnú kapacitu polycyklických aromatických uhľovodíkov, pesticídov, farmaceutík a ďalších znečisťujúcich látok (Oleszczuk, 2009). Adsorpcia nanouhlíkových materiálov je vyššia ako adsorpcia aktívneho uhlia (Lu et al., 2005; Pan et al., 2008).

Tieto nanočastice môžu rôzni výrobcovia vyrábať rôznymi metódami. Vznikajú tak deriváty toho istého nanomateriálu, ktoré majú rôzne fyzikálno-chemické vlastnosti (napríklad tvar, veľkosť či zloženie) a potenciálne aj rôzne ekologické a toxické vlastnosti (Thomas a Sayre, 2005; Oberdörster et al., 2005). Zatiaľ nie je jasné, či existujúce metódy na stanovenie fyzikálno-chemických vlastností nanomateriálov sú adekvátne na dostatočné a uspokojivé charakterizovanie rozličných nanomateriálov v súvislosti s vyhodnotením rizika ich negatívneho vplyvu na ľudské zdravie a biologické systémy. Preto je potrebné vyvinúť alternatívne metódy na skúšanie nanomateriálov (US EPA, 2007). Ďalšie riziko pri použití nanotrubic vzniká pri adsorbovaní organických kontaminantov, ktoré sa formujú počas sanácie povrchových alebo podzemných vôd. Ak sa znečisťujúce látky neuvolňujú z adsorbenta vo významnej koncentrácii, nie sú toxické pre živé organizmy. V opačnom prípade treba preveriť toxické účinky (Oleszczuk, 2009).

4.4.5. POUŽITIE DENDRIMÉROV

Základná charakteristika

V súvislosti s nástupom a rozvojom nanotechnológií sa v oblasti syntetickej chémie dostáva do popredia otázka syntézy nanomolekúl s presne definovanou štruktúrou a veľkosťou, ktoré by slúžili ako stavebné bloky nanotechnologických procesov. Dendriméry sú syntetické makromolekuly s presne definovanou veľkosťou (polydisperzita $\approx 1,00$). Základnou stavebnou črtou dendritickej štruktúry (z gréckeho slova dendros = strom) je monomér, vetviaca sa jednotka, z ktorej postupným spájaním do stromovitej štruktúry vzniká dendrón. Ten sa môže kovalentne viazať s polyvalentným jadrom. Vzniká molekulárna štruktúra s jadrom a pravidelne sa opakujúcimi vetviacimi jednotkami, pre ktorú sa používa názov dendrimér. Dôležitou súčasťou každého dendriméru je jeho povrchová časť, v ktorej sú znásobené príslušné funkčné skupiny. Ich veľkosť je 2 až 20 nanometrov.

Historicky prvou opísanou metódou syntézy dendrimérov (Vögtle et al., 1978) bola tzv. divergentná metóda. Pri tomto postupe rastie dendrón od jadra smerom k periférii a v každom ďalšom kroku sa „nabaľuje“ jedna vrstva vetviacich sa segmentov za vzniku dendrónu (dendriméru) n -tej generácie. Týmto spôsobom bola pripravená väčšina známych dendrimérov a pripravuje sa tak aj väčšina dnes komerčne dostupných produktov (Mekelburger et al., 1992; Appelhans et al., 2004). Aplikáciou týchto syntetických postupov rýchle narastá molekulová hmotnosť aj veľkosť jednotlivých dendrimérových generácií.

Dendrimér typu PAMAM (polyamidoamín) je dnes už komerčne dostupný. Pre dendriméry PAMAM sa ako jadro využíva etyléndiamín. Tri zložky dendritickej architektúry – jadro, interiér a povrch – zásadným spôsobom určujú fyzikálne a chemické vlastnosti výslednej nanoštruktúry, rovnako aj veľkosť, tvar a flexibilita dendrimérov.

Použitelnosť a účinnosť

Dendrimér typu PANAM sa skúšal v laboratórnych podmienkach na odstránenie medi zo zeminy. Účinnosť bola 54 % (Xu a Zhao, 2005). Použitie týchto nanočastíc pri sanáciách znečistených území však obmedzuje v súčasnosti ich vysoká cena (Diallo et al., 2004; Xu a Zhao, 2005). Spoločnosť Dendritic Nanotechnologies, Inc., ponúka napríklad viac ako 40 variantov dendrimérov typu PAMAM, ktoré sa uplatňujú najmä v medicíne.

4.4.6. POUŽITIE KOMPOZITOV A ĎALŠÍCH NANOČASTÍC

Za kompozity sa v nanotechnológii považujú kombinácie nanočastíc s inými nanočasticami alebo s väčšími časticami. Patrí sem aj použitie zeolitov. V súčasnosti prebieha výskum nanočastíc na báze ďalších prvkov, ktoré by sa dali využiť na sanácie environmentálnych záťaží, napríklad kompozitné nanočastice kremík – titán. Sorpčná kapacita polymérnych častíc (polyuretánových alebo kremičitanových) prevyšuje kapacitu aktívneho uhlia asi tisíckrát. Fotocitlivé nanočastice oxidov zinku (ZnO) alebo titánu (TiO₂) sa dajú použiť na odstránenie chlórovaných uhľovodíkov fotokatalytickou reakciou. Fotokatalytická mineralizácia je metóda na čistenie vody a vzduchu kontaminovaných vysoko toxickými alebo veľmi stabilnými organickými škodlivinami. Podstatou heterogénnej fotokatalýzy je absorpcia svetla tzv. fotokatalyzátorom. Tým sú spravidla častice s polovodičovou elektrónovou štruktúrou, v ktorých pohlcovaním fotónov vznikajú dvojice kladných a záporných nábojov. Tie sa potom na povrchu častíc transformujú na vysoko reaktívne radikály, ktoré následne indukujú redoxné chemické reakcie v okolitom roztoku, prípadne v plynnej fáze. Sledom degradačných reakcií prebieha postupná premena všetkých organických zlúčenín vrátane biologických štruktúr na konečné anorganické produkty, oxid uhličitý, vodu a príslušné minerálne kyseliny. Aj keď sa v súčasnosti testujú v mnohých možných aplikáciách, ich rozšírenie je obmedzené vysokou výrobnou cenou (od niekoľko stoviek dolárov za gram).

Progresívna technológia pod názvom samovoľne vznikajúca vrstva na nosičoch s mezopórmami (SAMMS) (Fryxel et al., 2004) umožňuje vytvárať rozličné druhy sorpčných materiálov. Veľkosť pórov (napríklad v kremičitane) sa dá riadiť. Priemer pórov sa môže pohybovať v rozmedzí od 2 do 20 nm, v sorbentoch sa však bežne používa priemer päť až šesť nm. Tieto sorbenty sa dajú pripraviť aj s určitým stupňom selektivity, takže sa dajú použiť špecificky na odstraňovanie niektorých druhov znečisťujúcich látok. Existujú napríklad špecifické sorbenty na odstraňovanie ortuti a niektorých vzácnych kovov. Princíp tejto sanačnej technológie je chránený americkým patentom (Watlington, 2005).

4.4.7. LITERATÚRA

- Appelans, D., Stastny, V. H., Voigt, D., Voit, B., Lhoták, P. a Stibor, I., 2004: Novel dendritic cores based on thiacalix[4]arene derivatives. In: *Tetrahedron Lett.*, roč. 45, č. 38, s. 7 145 – 7 149.
- Auerswald, K., Stanjek, H. a Bigham, J. M., 1998: Soils and environment – Soil processes from mineral to landscape scale. Ottawa, Canada, International Development Research Centre.
- Bigham, J. M., Carlson, L. a Murad, E., 1992: Schwertmanite, a new oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and others localities. In: *Min. Mag.*, 58, s. 641 – 648.
- Bowman, R. S., 2002: Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. In: *Micropor. Mesopor. Mater.*, 61, s. 43 – 56.
- Černík, M. a kolektív, 2010: *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vyd. VSCHT Praha, 342 s., ISBN 978-80-7080-767-5.
- Černík, M. a Kvapil, P., 2006: Využití nanotechnologií v sanační praxi. In: *Sanační technologie IX. Luhačovice, Vodní zdroje – EKOMONITOR*, s. 90 – 94, ISBN 80-86832-20-1.
- Diallo, M., Christie, S., Swaminathan, P., Johnson J., Jr., Goddard III., W., 2005: Dendrimer enhance ultrafiltration. 1. Recovery Cu(II) from aqueous solutions using PAMAM dendrimers with ethylene diamine core and terminal NH₂ groups. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 39, č. 5, s. 1 366 – 1 377.
- Diallo, M., Balogh, L., Shafagati, A., Johnson J., Jr., Goddard III., W. a Tomalia, D. A., 1999: Poly(amidoamine) dendrimers: A new class of high capacity chelating agents for Cu(II) ions. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 33, č. 5, s. 820 – 824.
- Dixon, J. B. a Weed, S. B. (eds), 1989. *Minerals in soil environments*, 2. vydanie, Soil Science Society of America, Madison, WI. SSSA Book series 1.
- Elliot, D. a Zhang, W.-X., 2001: Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 35, č. 4, s. 4 922 – 4 926.
- Fennelly, J. P. a Roberts, A. L., 1998: Reaction of 1,1,1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants. *Environ. Sci. Technol.*, roč. 32, č. 13, s. 1 980 – 1 988.
- Fryxel, G. E., Wu, H. L., Y. Shaw, W. J., Birnbaum, J. C., Lineban, J. C., Nie, Z., Kemner, K. a Kelly, S., 2004: Lanthanide selective sorbents: self-assembled monolayers on mesoporous supporte (SAMMS). In: *J. Mat Chem.*, roč. 14, č. 22, s. 3 356 – 3 363.
- Frankovská, J. a Dananaj, I., 1998: Laboratórne stanovenie priepustnosti pre materiály tesniacich systémov skládok odpadov. 1. Konferencia Geológia a životné prostredie. Bratislava, GS SR, Vyd. D. Štúra, s. 44 – 45.
- Grittini, C., Fernando, Q. a Korte, N., 1995: Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system. *Environ. Sci. Technol.*, 29, s. 2 898 – 2 900.
- Janotka, I., Frankovská, J., Streško, V. a Bdslik, R., 1996: Bentonite-based materials for environmental protection. In: *Geol. Carpath.*, roč. 5, č. 2, s. 43 – 48.
- Kam, B., Kuiken, T. a Otto, M., 2009: Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks. In: *Environ. Health Perspectives*, 117, 12, s. 1 823 – 1 831.
- Klimková, S., Hanuš, J., Černík, M., Pluhař, T. a Nosek, J., 2010: Vlastnosti nanoželezné suspenze modifikované ropkovým olejem. In: *Sanační technologie XIII, Vodní zdroje – Ekomonitor*, s.92– 96, ISBN 978-80-86832-51-7.
- Mace Ch, Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Černík, M., Kvapil, P. a Venkatakrishnan, R.; 2006: Zhang, W-X: *Nanotechnology and Groundwater Remediation - A Step Forward in Technology Understanding*, In: *Remediation Journal*, 16, 2, s. 23 – 33.
- Lien, H.-L. a Zhang, W.-X., 2001: Nanoscale Iron Particles for Complete Reduction of Chlorinated Ethenes. In: *Colloids and Surfaces*, 191, s. 97 – 105.
- Lu, Y. L. Chung a K. F. Chang, 2005: Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes, *Water Res.* 39, s.1 183 – 1 189.
- Masciangioli, T. a Zhang, W.-X., 2003: Environmental Technologies at the Nanoscale. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 37, č. 5, s. 102A – 108A.
- Mekelburger, H.-B., Vögtle, F. a Jaworek, W., 1992: *Dendrimers, Arborols, and Cascade Molecules: Breakthrough into Generations of New Materials*, *Angewandte Chemie International Edition*, roč. 31, č. 12, s. 1 541 – 1 693.
- Mikszewski, A., 2004: *Emerging technologies for the in situ remediation of PCB-contaminated soils and sediments: bioremediation and nanoscale zero-valent iron*, U.S. Environmental Protection Agency, 162 s.
- Ministerstvo životního prostředí ČR (MŽP ČR), 2007: *Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst*.
- Muftikian, R., Fernando, Q. a Korte, N., 1995: A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water. *Wat. Res.*, 29, s. 2 434 – 2 439.
- NNI (National Nanotechnology Initiative): *What Is Nanotechnology?* Dostupné na <http://www.nano.gov>.
- Nováková, T., Švábo, M. a Švábová, M., 2009: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. In: *Chem. Listy*, č. 103, s. 524 – 532.
- Nutt, M. O., Hughes, J. B. a Wong, M. S., 2005: Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticles for Trichloroethene Hydrodechlorination. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 39, č. 5, s. 1 346 – 1 353.
- Okinaka, K., Jasdarian, A., Shimizu, H., Okita, T. a Kakuya, K., 2004: Treatment of 1,1,1-Trichloroethane with Reactive Nanoscale Iron Products in Simulated Groundwater. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Paper 2E-01*.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E. a Oberdörster, J., 2005: Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. In: *Environ. Health Perspect*, roč. 113, č. 7, s. 823 – 839.
- Oleszczuk, P., 2009: Advantages and risk related with carbon nanomaterials (CNMs) application for water remediation. Mini review. In: *Ann. Univ. M. C. Skłodowska (Lublin – Polonia)*, roč. LXIV, č. 9.
- Pan, B. a Xing, B., 2008: Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes *Environ. Sci. Technol.*, roč. 42, s. 9 005 – 9 013.
- Song, W., Grassian, V. H. a Larsen, S. C., 2005a: High Yield Method for Nanocrystalline Zeolite Synthesis. In: *Chem. Commun.*, 20, s. 2 951 – 2 953.
- Song, W., Li, G., Grassian, V. H. a Larsen S. C., 2005b: Development of Improved Materials for Environmental Applications: Nanocrystalline NaY Zeolites In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 39, č. 5, s. 1 214 – 1 220.
- Thomas, K., Sayre, P., 2005: Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part I: Evaluating Human Health Implications for Exposure to Nanomaterials. In: *Toxicol.Sci.*, roč. 87, č. 2, s. 316 – 321.
- Tratnyek, P. G. a Johnson, R. L., 2006: Nanotechnologies for environmental cleanup. In: *Nanotoday*, roč. 1, č. 2, dostupné na: <http://cgr.ebs.ogi.edu/iron/TratnyekJohn son06.pdf>.
- Tungittiplakorn, W., Lion, L. W., Cohen, C. a Kim, J.-Y., 2004: Engineered Polymeric Nanoparticles for Soil Remediation. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 38, č. 5, s. 1 605 – 1 610.
- US EPA, 2008: *Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet*, 17 s.
- US EPA, 2007: *Science Policy Council. Nanotechnology white paper*. U.S. Environmental Protection Agency, dostupné na: <http://es.epa.gov/ncer/nano/publications/whitepaper12022005.pdf>.
- Wang, C. B. a Zhang, W. X., 1997: Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 31, č. 7, s. 2 154 – 2 156.
- Watlington, K., 2005: *Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment*. Citované 24. 6. 2010.
- Zhang, W., 2003: *Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation, An Overview*. In: *J. Nanoparticle Res.*, 5, s. 323 – 332.
- Xu, Y. a Zhao, D., 2005: Removal of Copper from Contaminated Soil by Use of Poly(amidoamine) Dendrimers. In: *Environ. Sci. Technol.*, roč. 39, č. 7, s. 2 369 – 2 375.
- Zhang, W.-X., Wang, C. a Lien, H., 1998: Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. In: *Catal. Today*, č. 40, s. 387 – 395.

Observatory Nano report, 2010: <http://www.observatorynano.eu/project/document/3290>.

Príklady využitia sanačných metód

V nadväznosti na prezentované sanačné metódy sú v ďalšej časti uvedené príklady použitých sanačných metód na odstraňovanie znečisťujúcich látok zo životného prostredia na území Slovenska a v Českej republike. V opise jednotlivých príkladov sú uvedené nasledujúce údaje: typ použitej sanačnej metódy, spoločnosť, ktorá práce realizovala, charakteristika geologického prostredia a hydrogeologických pomerov záujmového územia, charakteristika kontaminácie a použitej sanačnej metódy, monitoring lokality, trvanie sanácie a účinnosť použitých sanačných metód, finančná a časová náročnosť použitej sanačnej metódy a fotodokumentácia.

V tab. 5.1 je uvedený prehľad príkladov využitia sanačných metód z územia Slovenska a Českej republiky opísaných v ďalšej časti.

Tab. 5.1. Prehľad opísaných príkladov využitia sanačných metód z územia Slovenska a Českej republiky.

Por. č.	Lokalita	Znečistené médium	Znečisťujúca látka	Použité sanačné metódy
<i>Slovenská republika</i>				
1.	Bardejov	zeminy, podzemné vody	ropné látky	bioventing, vákuová extrakcia, podporovaná biosanácia, aerácia, vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy
2.	Bratislava – Jet, ČS PHM	zeminy, podzemné vody	ropné látky	vákuová extrakcia, podporovaná biosanácia, aerácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd
3.	Bratislava-letisko	zeminy, podzemné vody	ropné látky	bioventing, vákuová extrakcia, vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd
4.	Bratislava-Mlynské Nivy	zeminy, podzemné vody	ropné látky	vákuová extrakcia, aerácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, striping dekontaminácia vyťaženej zeminy, vybudovanie vsakovacieho systému
5.	Bratislava – Slovnaft	podzemné vody	ropné látky	hydraulická ochrana
6.	Detva	zeminy, podzemné vody	ropné látky	dekontaminácia vyťaženej zeminy, čerpanie a čistenie podzemných vôd
7.	Košice-Haniska	zeminy, podzemné vody	ropné látky	vákuová extrakcia, aerácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, striping, dekontaminácia vyťaženej zeminy ex situ, vybudovanie vsakovacieho systému
8.	Komárno	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy ex situ
9.	Kráľova hoľa	zeminy	ropné látky	podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, prekrytie
10.	Krompachy	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, premývanie zemín detergentom
11.	Kysucké Nové Mesto	podzemné vody	CIU, ropné látky	vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy
12.	Lučenec	zeminy, podzemné vody	ropné látky	podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, prekrytie, dekontaminácia vyťaženej zeminy
13.	Nové Mesto nad Váhom – mobilná plocha	zeminy	ropné látky	ex situ: biostabilizácia a bioimobilizácia
14.	Nitra-Lužianky, želez. trať	zeminy	ropné látky	podporovaná biosanácia
15.	Pernek	zeminy, podzemné vody	ropné látky	dekontaminácia vyťaženej zeminy

Pokračovanie tab. 5.1.

16.	Piešťany	podzemné vody	CIU	chemická oxidácia, podporovaná biosanácia, reduktívna dehalogenizácia kyselinou mliečnou
17.	Poprad	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, vymývanie pôdy, podporovaná biosanácia
18.	Pozdišovce	zeminy, podzemné vody	ropné látky	podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, selektívna ťažba kontaminovanej zeminy
19.	Púchov	zeminy, podzemné vody	ropné látky	podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy
20.	Rajecké Teplice	zeminy, podzemné vody	ropné látky	podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, aerácia, striping vo vrte
21.	Rimavská Sobota – areál ZŤS	podzemné vody	CIU, ropné látky	striping, sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, vertikálna bariéra
22.	Rimavská Sobota – vojenský areál	zeminy, podzemné vody	CIU, ropné látky	podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, bioventing, čerpanie a čistenie podzemných vôd
23.	Sliach	zeminy, podzemné vody	ropné látky, chlórbenzén	bioventing, podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd
24.	Smolník	povrchové a podzemné vody	kovy (Al, Zn a Cu) a SO_4^{2-}	pasívne čistenie v konštruovanom močiarí
25.	Spišská Nová Ves	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, premývanie zemín, podporovaná biosanácia
26.	Banská Štiavnica-Šobov	zeminy, podzemné vody	Al^{3+} , SO_4^{2-}	pasívne čistenie v konštruovanom močiarí
27.	Trebišov	zeminy, podzemné vody	ropné látky	vymývanie pôdy, podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd
28.	Vajsková (Podbrezová)	zeminy, podzemné vody	As, Sb	pasívna/reaktívna bariéra, prekrytie, podzemná tesniaca stena, zrážanie a koagulácia, ťažba kontaminovanej zeminy a jej dekontaminácia ex situ
29.	Vlkanová – rajón II	zeminy	ropné látky	vákuová extrakcia
30.	Vlkanová – rajón I, III a IV	zeminy, podzemné vody	CIU, ropné látky	podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd
31.	Vojany – EVO II	zeminy, podzemné vody	ropné látky	bioventing, vákuová extrakcia, podporovaná biosanácia, dekontaminácia vyťaženej zeminy
32.	Vojany – CIU	podzemné vody	CIU	vákuová extrakcia, aerácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd
33.	Zlaté Moravce	podzemné vody	CIU	čerpanie a čistenie podzemných vôd
34.	Zvolen	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy
<i>Česká republika</i>				
1.	Břeclav – Cargo	podzemné vody	CIU	vákuová extrakcia, reduktívna dehalogenizácia, podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, aerácia, striping
2.	Chomutov –SANDVIK	zeminy, podzemné vody	CIU	vákuová extrakcia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, striping
3.	Litvínov	zeminy	ropné látky	biostabilizácia a bioimobilizácia na dekontaminačnej ploche

4.	Mladá Boleslav – ohnisko 15/A	podzemné vody	CIU	reduktívna dehalogenizácia, vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd
5.	Mladá Boleslav – ohnisko 18/B	podzemné vody	ropné látky	vákuová extrakcia, podporovaná biosanácia, striping, čerpanie a čistenie podzemných vôd
6.	Nový Rychnov	podzemné vody	CIU, OCP	chemická oxidácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy
7.	Ostrava	zeminy, podzemné vody	ropné látky, CIU, sírany	aerácia (prevzdušňovanie), podporovaná biosanácia a vymývanie pôdy, sanačné čerpanie, čistenie podzemnej vody a vyťaženie kontaminovanej zeminy
8.	Přerov	zeminy, podzemné vody	ropné látky	bioventing, podporovaná biosanácia, monitorovaná prirodzená atenuácia, aerácia, striping, vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd
9.	Uherský Brod	podzemné vody	CIU	reduktívna dehalogenizácia, podporovaná biosanácia, aerácia
10.	Trutnov – depo ČD	zeminy, podzemné vody	ropné látky	podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy
11.	Zámorsk	podzemné vody	CIU	vákuová extrakcia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, rekultivácia skládky

Z tab. 5.1 je zjavné, že v rámci spracovaných príkladov z územia Slovenska a Českej republiky sa sanačné metódy najčastejšie aplikovali na sanáciu horninového prostredia a podzemných vôd, znečistených najmä ropnými látkami a chlórovanými uhľovodíkmi. Na odstraňovanie uvedených znečisťujúcich látok sa okrem sanačného čerpania a čistenia podzemných vôd použili nasledujúce sanačné metódy: podporovaná biosanácia (najmä na odstraňovanie ropných látok), vymývanie pôdy, vyťaženie znečistenej zeminy a vákuová extrakcia. V praxi sa overila najmä efektívnosť (účinnosť) použitých sanačných metód a čas potrebný na sanáciu kontaminácie spôsobenej ropným znečistením, resp. chlórovanými uhľovodíkmi.

Predmetom tejto kapitoly nie je vyčerpávajúca prezentácia sanačných prác realizovaných na území Slovenska, resp. v Českej republike, ale prezentácia informácií o použití rôznych sanačných metód v rôznych geologických podmienkach a pri rôznom rozsahu znečistenia. V spracovaných príkladoch sú použité najmä aktívne sanačné metódy na zníženie koncentrácie znečisťujúcich látok, prípadne ich úplné odstránenie. Pasívne sanačné metódy, ktorými sa zabraňuje šíreniu znečisťujúcej látky do okolitého horninového prostredia alebo ďalších zložiek životného prostredia, ktorými sú rôzne geotechnické konštrukcie (napr. podzemné tesniace steny), nie sú uvedené ako samostatné príklady s časovým a finančným zhodnotením.

5.1. SLOVENSKÁ REPUBLIKA

5.1.1. PÚCHOV, KOĽAJSKO ŽELEZNIČNEJ STANICE

5.1.1.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa spomedzi metód in situ použila podporovaná biosanácia/enzymatické odbúravanie ropných látok. Okrem toho sa použili metódy ex situ: sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd, ťažba kontaminovanej zeminy, vybudovanie drenážneho systému, vybudovanie systému nakladania s presakujúcimi vodami, čerpanie a následné čistenie kontaminovanej vody z nádrží cez tlakovo-sorpčný filter.

Sanačné práce, dekontamináciu nebezpečného odpadu zo staničných koľajísk na dekontaminačnej základni v železničnej stanici Púchov realizovala spoločnosť GEOPOL PREŠOV, s. r. o. (www.geopolpresov.com).

5.1.1.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Pretože išlo o kontaminovaný materiál zo železničných zvrškov, charakteristika geologického prostredia a hydrogeologických pomerov nebola potrebná.

5.1.1.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:

- zeminy: NEL = 6 990 mg . kg⁻¹ sušiny,
- podzemné vody: NEL = 1,8 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 488 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: NEL = 0,02 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: približne 386 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 4,3 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 3,5 m.

Vybudovanie systému nakladania s presakujúcimi vodami, vybudovanie drenážneho systému

Pred začiatkom prác bolo nutné v priestore pôvodných skládok vybudovať technologické plochy, na ktorých následne prebiehala dekontaminácia vyťaženého kontaminovaného materiálu.

Základom technologických plôch je funkčný drenážny systém. Preto sa v rámci ich budovania revitalizovala pôvodná tesniaca vrstva, opravili sa poškodené miesta, zarovnal sa ochranná a drenážna štrková vrstva so spádom, doplnili sa nové drenážne kanály a vybuvovala sa zberná nádrž pre technologické plochy.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Kontaminovaný materiál (zmes zeminy a kalu) sa čerpal a následné čistil v nádrži cez tlakovo-sorpčný filter.

Dekontaminácia vyťaženej zeminy

Vyťažená kontaminovaná zemina sa dekontaminovala v dvoch krokoch:

- Kontaminovaný materiál sa pred uložením na technologickú plochu rovnomerne pod tlakom v nepriepustnej nádrži postrekoval teplou vodou (40 až 60 °C) obohatenou zmesou ENZYMMIX. Tým nastalo intenzívne vylúhovanie nerozpustných ropných látok do technologickú vodu. Táto technologická voda ako zásadný nosič kontaminácie sa zachytávala v zbernej sanačnej nádrži a následne dekontaminovala v sanačnej stanici. Vzniknutý kal ako nositeľ maximálneho znečistenia sa v špeciálnom závitníkovom dopravníku intenzívne kropil a zároveň premiešaval s dekontaminačným médiom s vyššou koncentráciou ENZYMMIXU. Dekontaminovaný kal sa pred vstupom do sanačnej zbernej nádrže zachytával na kalovom filtri. Proces dekontaminácie bol úplne transparentný a ľahko kontrolovateľný, pretože išlo o preplachovanie kontaminovaného materiálu a sústredenie účinku dekontaminačného média na kal.
- Urobila sa dekontaminácia na technologickú plochu. Čiastočne dekontaminovaný materiál sa postupne navrstvil do technologických skládok, upravených na haldy v tvare lichobežníka. Na skládke sa ešte aplikovala zmes dekontaminačného roztoku, a to postupne na jednotlivé vrstvy technologickú skládky. Potvrдили sa predpoklady, že schopnosť saturácie daného materiálu je menšia ako 20 % a celková vlhkosť materiálu je menej ako 5 %. Z toho vyplýva, že prevažná časť vodného roztoku v procese následnej dekontaminácie na skládke pretiekla cez vrstvený materiál do spodného horizontu a infiltrovala sa celým pórovitým, vysoko priepustným prostredím materiálu. Pri manipulácii s kontaminovaným materiálom – pri jeho nakladaní, prevoze, rozhrňaní a vrstvení – sa zároveň intenzívne prevzdušňovali a vyvetrali prchavejšie zložky znečisťujúcich látok. V dôsledku aktívneho tlakového účinku enzymatického dekontaminačného roztoku sa uvoľnil kontaminant sorbovaný na kamenive a vplyvom enzymatických zložiek nastala jeho degradácia. Rovnomerné premáčanie skládky bolo zabezpečené celoplošným rozmiestnením aplikačných dýz na postrek aplikačným sanačným roztokom. Sanačný enzymatický roztok bol nastavený v dávkovaní na základe vstupných údajov z analýz podľa druhu znečisťujúcej látky a druhu kontaminovaného materiálu. Týmto roztokom sa postupne postrekoval vrstvený materiál aj celá halda skládky. Aplikovalo sa celkom 940 m³ sanačnej zmesi.

Technologická infiltrovaná voda z telesa uloženého materiálu sa zachytávala v pozdĺžnom dréne napojenom na zbernú sanačnú nádrž. Odtiaľ sa následne tiež dekontaminovala v sanačnej stanici SAN-1-R COMBI. Degradácia ropných látok pokračovala aj vo výluhu a v zachytnej zbernej nádrži. Voda zo sanačnej stanice sa späťne vracala do technologického dekontaminačného procesu.

Monitoring sanačných prác pozostával z odberu vzoriek kontaminovaných materiálov z deponovanej skládky pred začatím dekontaminačných prác a v priebehu prác (stanovenie koncentrácie NEL). Jednotlivé odbery sa robili priebežne, ako sa postupne ťažil deponovaný materiál. Na základe výsledkov rozborov sa usmerňoval celý sanačný proces.

5.1.1.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Dosiahnuté výsledky z priebežného monitoringu preukázali vysokú účinnosť celého dekontaminačného procesu. Z celého súboru odobraných vzoriek zemín po dekontaminačnom zásahu len dve vzorky dosahovali koncentráciu NEL blízku limitným hodnotám kategórie B (vzorka VZZ-2: 482 mg . kg⁻¹ sušiny; vzorka VZZ-9: 488 mg . kg⁻¹ sušiny). Ostatné vzorky z kontrolného súboru dosahovali obsah NEL okolo 100 mg . kg⁻¹ sušiny. V porovnaní s požadovaným sanačným limitom (700 mg . kg⁻¹ sušiny), resp. aj oproti limitu kategórie B (500 mg . kg⁻¹ sušiny), sú to veľmi nízke hodnoty. Technologická voda na výstupe zo sanačnej stanice obsahovala minimálne množstvo ropných látok, resp. bola úplne dekontaminovaná. Preto sa v recyklácii mohla bez problémov využívať v ďalšom sanačnom procese. Sanácia trvala mesiac, od 26. 10. 2000 do 24. 11. 2000.

5.1.2. SLIAČ – VLKANOVÁ, RAJÓN II

5.1.2.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa spomedzi metód in situ použila vákuová extrakcia a z metód ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd.

Sanačné práce na lokalite Sliač – Vlkanová, sanáciu územia znečisteného Sovietskou armádou v rajóne II vo Vlkanovej, realizovala spoločnosť HES-COMGEO, spol. s r. o. (www.hes-comgeo.sk).

5.1.2.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Lokalita sa nachádza na území spodnej terasy, ktorá je v súčasnosti poriečnou nivou Hrona. Nivné hliny majú priemernú hrúbku približne 1 m. Pod nivnými hlinami, resp. navážkou sú kvartérne nivné piesčité a zahlinené štrky s premenlivou hrúbkou (najčastejšie 3 až 5 m), s lokálnymi extrémami až do 8 m. Štrky v nive Hrona sú oproti štrkom vo vyšších terasách viac piesčité. To sa prejavuje aj ich vyššou priepustnosťou. Kvartérne štrky tvoria hlavný kolektor podzemnej vody lokality Vlkanová. V tomto kolektore pretrvávajú znečistenie vo forme voľnej fázy kvapalného kontaminantu aj znečistenie rozpustené v podzemnej vode. Účinky sanačných opatrení mali väčšinou dosah na tento kolektor podzemnej vody. Hladina podzemnej vody je voľná, v hĺbke 2,5 až 4 m pod terénom. Čerpacími skúškami sa overil koeficient filtrácie $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

V podloží kvartérnych štrkov sú neogénne štrky, andezitové tufy až tufity alebo neogénne íly až ílovce.

5.1.2.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – pohonné hmoty – najmä letecký benzín (voľná fáza ropných látok aj na hladine podzemnej vody, TCE, benzén, toluén, xylén);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 21 000 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: voľná fáza ropných látok na hladine podzemnej vody, TCE = 0,56 mg . l⁻¹, benzén = 2,5 mg . l⁻¹, xylén = 2,3 mg . l⁻¹, toluén = 1,85 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 1 100 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: odstránená voľná fáza ropných látok z hladiny podzemnej vody, sanácia podzemnej vody nebola predmetom riešenia;
- plocha kontaminovaného územia: 2 000 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 2,5 – 4,0 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 7,0 m.

Vákuová extrakcia

Čerpanie a čistenie pôdneho vzduchu sa realizovalo zo 6 – 18 vrtov. V prvej fáze sanácie sa vzduch čerpal (odsával) a z vývevy vytlačal do filtra s aktívnym uhlím. Povrch sanovanej plochy sa utesnil fóliou. V druhej fáze sanácie sa vzduch vťahoval dúchadlom do prostredia. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na sledovanie zmien koncentrácie NEL v zemine a na koncentráciu prchavých organických látok v čerpanom pôdnom vzduchu.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody

Podzemná voda sa čerpa z vrtov, na ktorých prebiehalo čerpanie pôdneho vzduchu. Čerpaná voda sa privádzala do čistiacej stanice gravitačno-sorpčného odlučovača a stripovacej veže s filtrom s aktívnym uhlím. Z 2 vrtov sa odčerpávala voľná fáza ropnej látky. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na kontrolu kvality čerpanej a vypúšťanej vody z hľadiska ukazovateľov NEL, alifatické chlórované uhľovodíky a BTEX.

5.1.2.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

V priebehu 4 rokov sa zvolenými sanačnými postupmi znížila koncentrácia ropných látok v zeminách stanovená ako parameter NEL z hodnôt 21 000 mg . kg⁻¹ sušiny na 1 100 mg . kg⁻¹ sušiny.

5.1.3. KYSUCKÉ NOVÉ MESTO, AREÁL SPOLOČNOSTI NN SLOVAKIA, S. R. O.

5.1.3.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila metóda in situ vymývanie pôdy a tieto metódy ex situ: sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd, vyťaženie kontaminovanej zeminy, čerpanie a následné čistenie kontaminovanej vody z nádrže cez tlakovo-sorpčný filter.

Sanačné práce na lokalite Kysucké Nové Mesto, NN Slovakia, s. r. o., realizovala spoločnosť HGM Žilina, s. r. o. (www.hgm.sk).

5.1.3.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Geologickými prácami boli na tejto lokalite dokumentované sedimenty paleogénu a kvartéru. Paleogén je tvorený sivým ílom, tuhým až pevným, resp. hnedým pieskovcom. V nadloží paleogénnych hornín sa nachádzajú fluviaľne náplavy rieky Kysuce. Ide o štrkopiesčitú sedimentáciu s pomerne značnou hrúbkou, ktorá v mieste prieskumných prác je 8,8 až 11,5 m. Piesčité štrky sú väčšinou hnedé, s priemerom obliakov do 10 cm. Materiál obliakov tvoria vápence a pieskovce. Nenasýtenú zónu v najvrchnejšej časti v hĺbke 0,0 – 2,0 m pod úrovňou terénu tvorí navážka (piesčitý íl s prímiesou štrku, resp. tehál a betónov, hnedý). Hladina podzemnej vody sa pohybuje v rozpätí 7,7 – 8,6 m p. t.

5.1.3.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – ropné látky (najmä oleje) a chlórované uhľovodíky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:

- zeminy: nesledované,
- podzemné vody: voľná fáza ropných látok na hladine podzemnej vody, 1,2-cisDCE = 4,0 mg . l⁻¹, 1,2-transDCE = 5,4 mg . l⁻¹, TCE = 13,9 mg . l⁻¹, PCE = 0,3 mg . l⁻¹, chlórbenzén = 0,017 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná na konci sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: voľná fáza ropných látok pretrváva, TCE = 2 mg . l⁻¹, PCE 0,01 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: približne 4 900 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: približne 7,7 – 8,6 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 0,8 – 12,0 m p. t.

Vymývanie pôdy

Infiltráciou prečistenej odčerpanej podzemnej vody späť do horninového prostredia sa vymývalo zvyškové znečistenie v zeminách v nenasýtenej zóne. *Monitoring sanačných prác* je zameraný na sledovanie zmien koncentrácie NEL a TCE v podzemných vodách.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody

Technológia sanačného čerpania slúžila na odstraňovanie fázy ropných látok z hladiny podzemnej vody a na čerpanie kontaminovanej podzemnej vody zo sanačného vrtu. Podzemná voda sa následne dekontaminovala v sanačnej linke a opätovne sa použila na infiltráciu do horninového prostredia – technológia premývania. *Monitoring sanačných prác* je zameraný na sledovanie zmien koncentrácie NEL a TCE v podzemných vodách na výstupe zo sanačnej linky.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Na mieste sa najskôr odstránil zdroj kontaminácie (nádrž na petropal). Následne sa zo stavebnej jamy odčerpával vytečený petropal a vyťažila sa najviac kontaminovaná zemina. Kontaminovaný materiál sa odviezol na dekontamináciu. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na stanovenie koncentrácie NEL v zeminách a zistenie rozsahu kontaminácie.

Čerpanie a následné čistenie kontaminovanej vody z nádrže

Voda, silne znečistená TCE, sa odčerpala z podzemnej nádrže autocisternou a následne zneškodnila v KLF-Energetika, a. s., Kysucké Nové Mesto. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na stanovenie koncentrácie TCE v podzemných vodách na výstupe zo sanačnej linky.

5.1.3.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanačné práce sa z finančných dôvodov pozastavili. Účinnosť sanačných prác v prípade zemín sa nehodnotila, pretože sanácia zemín metódou in situ sa neuskutočnila. V prípade zemín dekontaminovaných ex situ sa sledoval obsah NEL. Pretože projektované práce boli z nedostatku finančných prostriedkov od roku 2005 zastavené, projektované ciele a dosiahnuté výsledky sú v značnej miere obmedzené. Kontaminácia lokality pokračuje.

5.1.4. TREBIŠOV, GARÁŽOVÝ DVOR

5.1.4.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa spomedzi metód in situ použilo vymývanie pôdy a podporovaná biosanácia a z metód ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd.

Sanačné práce na lokalite Trebišov, garážový dvor, realizovala spoločnosť Horsman, s. r. o.

5.1.4.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Lokalita sa nachádza na južnom okraji mesta Trebišov vo vojenskom priestore na poriečnej nive vodného toku Trnavka. Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty neogénu a kvartéru a označuje sa ako Trebišovská tabuľa. Neogénne sedimenty sú zložené z miocénnych sedimentov tufticko-lignitickej série. Sú to prevažne sivozelené, sivé a žltohnedé piesčité íly, ktoré sa prstovito striedajú. Kvartérne sedimenty (medzizrnová priepustnosť s koeficientom filtrácie $k_f = 1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ m . s⁻¹) sú do hĺbky 7 až 8 m tvorené povodňovými hlinami, hlinitým pieskom a zahliňenými štrkami. Generálny smer prúdenia podzemnej vody je na JV, rovnobežný so smerom vodného toku Trnavka. Hladina podzemnej vody je voľná a nachádza sa v hĺbke 3,4 až 3,9 m pod terénom.

5.1.4.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – kvartérny kolektor bol najviac znečistený ropnými látkami pri stanici pohonných hmôt;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL_c = 14 700 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: NEL_c = 6,3 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL_c = 420 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: NEL_c = 0,5 mg . l⁻¹;

- plošný rozsah – nestanovený;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3,4 – 3,9 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 7 – 8 m.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd, vymývanie pôdy, podporovaná biosanácia

Dekontaminácia zemín a pozemnej vody sa urobila čerpaním podzemnej vody a jej následným čistením cez absorpčno-vstrekovacie zariadenie. Po vyčistení sa podzemná voda obohatila o baktérie HC-20p a následne zapracovala, resp. naliala do nalievacích vrtov. Nepretržitým čerpaním, čistením a pridávaním baktérií do vyčistenej vody a jej následným naliatím do vrtov sa zabezpečil uzatvorený cyklus – tzv. premývanie horninového prostredia. Baktérie HC-20p sa pridávali s cieľom urýchliť dekontaminačný proces – podporovanú biosanáciu. Z čerpaných vrtov sa na začiatku prác odčerpávala voľná fáza ropnej látky, ktorá sa následne likvidovala v spoločnosti Slovnaft, a. s., terminál Kapušany.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na sledovanie:

- obsahu NEL_c v podzemnej vode na vstupe a výstupe zo sanačného zariadenia,
- počtu mikroorganizmov,
- základných živín.

5.1.4.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Na dosiahnutie sanačného limitu bolo potrebné projektované sanačné práce predĺžiť o dva mesiace. Celkový čas sanácie bol 14 mesiacov.

5.1.5. BRATISLAVA, LETISKO M. R. ŠTEFÁNKA

5.1.5.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy in situ: bioventing, vákuová extrakcia a vymývanie pôdy. Spomedzi metód ex situ sa použilo sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd.

Sanačné práce, sanáciu starých skladov ľahkých pohonných hmôt na letisku M. R. Štefánka v Bratislave realizovala firma RNDr. Ján Antal HYDROCOMP (www.hydrocomp.sk).

5.1.5.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Oblasť Bratislavy leží zo štruktúrneho hľadiska na bratislavskej západnej okrajovej kryhe, obmedzenej na východe malokarpatským a na západe čaničovským zlomom. Neogénna sedimentácia sa tu začala na paleozoickom kryštalinnom substráte až počas panónu za synsedimentárneho spoluúčinkovania poklesovej zlomovej aktivity. Výsledkom poklesového trendu na zlomoch je značný nárast hrúbky neogénnych sedimentov smerom do centra Podunajskej panvy. Len na území Bratislavy je zistené zväčšovanie hrúbky panónskych sedimentov od západu na východ až o 1 000 m. Uvedená zlomová aktivita sa uplatňovala na modelovaní reliéfu oblasti aj v mladších obdobiach. Odzrkadľuje ešte aj recentné vertikálne trendy výzdvihu malokarpatskej hrasti a poklesu oblasti Podunajskej panvy. V kvartéri pokračovala na území panvy diferenciácia pozdĺž zlomov, prebiehala eróziívno-denudačná modelácia reliéfu a akumulácia kvartérnych sedimentov. Pre túto oblasť je charakteristická akumulácia fluviálnych sedimentov rôznych faciálno-genetických typov – povodňových hĺn, príbrežných plynčín a agradačných valov a sedimentov koryta vodného toku. Hrúbka kvartérneho horizontu sa v priestore tohto územia pohybuje v rozmedzí okolo 8,0 – 10,0 m. Fluviálne sedimenty sú dobre zvodnené, hladina podzemných vôd je prevažne voľná. Územie sa nachádza v širšej prierečnej zóne, kde sa na režime úrovne hladiny podzemnej vody podieľa najmä Dunaj. Generálny smer prúdenia podzemných vôd je zo SZ na JV, resp. zo Z na V. Najvýraznejším zásahom do prostredia v širšom okolí je ochranné čerpanie na území Slovnaft, a. s., ktoré spôsobuje zmenu smeru odtoku podzemných vôd v časti územia za Malým Dunajom v smere na J až JZ. Na území letiska sa však tento efekt prejavuje minimálne.

Komplex neogénnych sedimentov prevažne v ílovitom vývoji predstavuje z hydrogeologického hľadiska poloizolátor až izolátor.

Súvrstvie kvartérnych sedimentov s menšou hrúbkou sa vyznačuje medzizrnovou priepustnosťou a voľnou hladinou podzemnej vody. Charakteristickou vlastnosťou štrkopiesčitého súvrstvia pleistocénnych náplavov Dunaja je vrstvomá heterogenita, podmienená častým striedaním priepustnejších a menej priepustných vrstiev. Prieskumnými prácami na lokalite sa overili a následne vypočítali hydraulické parametre – koeficient filtrácie sa pohyboval v intervale $4 \text{ až } 8 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a $3,3 \text{ až } 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a koeficient prietochnosti $1,6 \text{ až } 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Podzemná voda obieha v kolektore s priemernou hrúbkou 7,5 m. V prirodzenom režime podzemných vôd je smer prúdenia SZ – JV až SSZ – JJV. Hladina podzemnej vody v čase úvodného prieskumu sa nachádzala v hĺbke 4,2 až 5,3 m pod terénom. Počas sanačných prác sa dynamická hladina menila v závislosti od čerpaného a nalievaného množstva.

5.1.5.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – ropné znečistenie (letecký petrolej – kerozín);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $NEL = 38\,210 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: voľná fáza ropných látok na hladine podzemnej vody;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: $NEL < 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: voľná fáza ropných látok odstránená z hladiny podzemnej vody, sanácia podzemnej vody nebola predmetom riešenia, $NEL = 0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do 100 m od epicentra;
- plocha kontaminovaného územia: $50\,000 \text{ m}^2$;

- hĺbka hladiny podzemnej vody: 4,5 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložja: 14,0 m pod terénom.

Vákuová bioextrakcia (bioventing)

Bioventingové vrty sa využívali pri aplikácii vákuovej extrakcie. Jej naštartovanie sa aktivovalo infiltráciou roztokov baktérií a živín do nenasýtenej zóny horninového prostredia. Realizovalo sa 20 aplikačných odsávacích vrtoch do hĺbky 3,5 m. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na sledovanie zmien koncentrácie NEL, BTEX a PAU v zemine a na sledovanie koncentrácie prchavých organických látok v čerpanom pôdnom vzduchu.

Vákuová extrakcia

Odsávacie vrty (20 vrtoch) sa vyhlbili do hĺbky 3 m ako plnoprofilové vrty. Na výstroj vrtu sa použili rúry s priemerom 30 mm. Filter vrtu tvorila vítaná perforácia v intervale 1,5 – 3,0 m tak, aby umožňovala bezproblémové odsávanie kontaminovaného pôdneho vzduchu z nenasýtenej zóny horninového prostredia. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na sledovanie zmien koncentrácie NEL, BTEX a PAU v zemine a na sledovanie koncentrácie prchavých organických látok v čerpanom pôdnom vzduchu.

Vymývanie pôdy

Dekontaminovaná podzemná voda zo sanačnej technológie sa celoplošne infiltrovala na povrch územia. Tým sa zabezpečovalo premývanie nenasýtenej zóny horninového prostredia a vymývanie zvyškovej koncentrácie znečistenia z podložja podzemných nádrží likvidovaných skladov leteckého petroleja.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody

S cieľom zabezpečiť optimálnu sanáciu znečistených podzemných vôd sa jestvujúci systém sanačno-prieskumných vrtoch doplnil o osem nových sanačných vrtoch. Boli situované do priestoru najvyššej zistenej koncentrácie znečistenia horninového prostredia a podzemných vôd.

Sanačné čerpanie sa začalo v hlavných centrách zistenej kontaminácie podzemných vôd, ktoré boli dokumentované na základe priebežných výsledkov aj starších prieskumných prác. Kontaminovaná podzemná voda sa prečistila v sanačných zariadeniach (gravitačný odlučovač, stripovacia veža). Vytvorená depresia umožňuje lepšie odčerpávanie voľnej fázy ropných látok z hladiny v sanačných vrtoch. Z pohľadu sanačného čerpania bol ťažiskový rok 2005. Sanačné čerpanie sa rozšírilo aj na novovybudované vrty, kde bolo dokumentované znečistenie podzemných vôd vyššie ako hranica limitu C (obsah NEL_{IC} 1 mg . l⁻¹).

Monitoring sanačných prác bol zameraný na kontrolu kvality čerpanej a vypúšťanej vody z hladiska ukazovateľov NEL, BTEX a PAU.

5.1.5.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

V priebehu 2 rokov sa zvolenou sanačnou metódou znížila koncentrácia ropných látok v zeminách stanovená ako parameter NEL z 38 210 mg . kg⁻¹ sušiny na menej ako 1 000 mg . kg⁻¹ sušiny. V podzemných vodách sa z voľnej fázy ropnej látky plávajúcej na hladine znížila koncentrácia NEL na 0,1 mg . l⁻¹ vo vzdialenosti do sto metrov od ohniska kontaminácie. Stanovený sanačný limit bol dosiahnutý.

Rozpočtové náklady na sanáciu sa pohybovali na úrovni okolo 600 000 €.

5.1.6. PERNEK, HAVÁRIA KAMIÓNA

5.1.6.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy ex situ: biostabilizácia, bioimobilizácia a vyťaženie kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce spôsobené haváriou kamióna v Perneku realizovala firma RNDr. Ján Antal HYDROCOMP (www.hydrocomp.sk).

5.1.6.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Z hľadiska geologickej stavby je toto územie súčasťou Viedenskej panvy, jej časti Záhorskej nížiny, ktorá patrí k vnútrokarpatským panvám. Skúmaná lokalita leží na rozhraní malokarpatskej kryhovej oblasti a zohorskej depresie.

Územie leží v blízkosti zlomovej línie, pozdĺž ktorej došlo v kvartéri k poklesu. Tým sa vytvorila zohorská depresia s perneckou nádržou podzemných vôd. Stabilizácia terciérneho podložja v okrajovej malokarpatskej kryhovej oblasti umožnila vytvorenie kvartérnych sedimentov len s malou hrúbkou, 2 – 6 m. Po litologickej stránke ich tvoria prevažne deluviálne hliny. Terciérne podložie, ktoré tvoria najmä íly, v priestore zohorskej depresie postupne poklesávalo a vypĺňalo sa viatymi pieskami, ako aj proluviálnymi sedimentmi z blízkych svahov Malých Karpát. Proluviálne sedimenty sú zložené najmä zo štrkov, zahlinených štrkov a sutín. Vo východnejšej časti hlavnú výplň panvy predstavujú terciérne a kvartérne sedimenty. Neogénne sedimenty sú zastúpené vápnitými ílmi, zlepenkami, ílovcami, ílmi, pieskami a štrkami.

Hydrogeologické pomery územia a jeho okolia sú podmienené geologickými pomermi. Z geologickej charakteristiky vyplýva, že kvartérna výplň zohorskej depresie vytvára priaznivé prostredie na akumuláciu podzemnej vody. Nepriepustné podložie, ako aj nepriepustné ohraničenie depresie neogénymi kryhami vystupujúcimi zo strán podmienilo vytvorenie hydrogeologicky uzavretých štruktúr: sološnickej, perneckej a zohorsko-marcheggskej nádrže podzemných vôd. Skúmaná lokalita leží na okraji perneckej nádrže podzemných vôd v bezprostrednej blízkosti malokarpatskej zlomovej línie. Pernecká nádrž tvorí jednu z významných zásobární podzemných vôd, ktoré možno z pohľadu ich kvalitatívnych parametrov využiť na pitné účely. Pernecká nádrž má voľnú hladinu a dopĺňa sa priamym prestupom podzemných vôd z Malých Karpát do sedimentov nádrže (asi 200 l . s⁻¹), z malokarpatských tokov infiltráciou do náplavových kuželov nádrže, ako aj infiltráciou vlastných zrážkových vôd. Osobitosťou tejto nádrže je odvodňovanie jej prírodných zdrojov. Hlavné odvodňovanie dynamických zásob podzemnej vody perneckej nádrže prebieha na jej západnom okraji na bariére lábskych zlomov, a to sčasti priamym prestupom podzemnej vody do povrchových tokov, najmä však v štyroch bariérových prameňoch so sumárnou výdatnosťou 120 – 230 l/s. Ďalší významný prestup

podzemnej vody perneckej nádrže nastáva úzkou depresnou oblasťou prechádzajúcou lozornianskou eleváciou.

Koeficient filtrácie v tejto oblasti sa pohybuje rádovo od 10^{-3} do 10^{-4} m . s⁻¹. Generálny smer prúdenia podzemnej vody je západný, no často sa lokálne mení v závislosti od výšky hladiny povrchových tokov a umelej kanálovej siete. Hladina podzemných vôd v tomto území je v rozsahu od 3,5 do 5,0 m. Kvalita podzemných vôd vyhovuje kritériám technických noriem pre pitné vody.

Ekologická havária sa stala v blízkosti povrchového toku (Pernecký potok) – umelý kanál napájajúci lokálny rybník, ktorý následne ústí do Beňovského potoka. Pri havárii uniklo motorové palivo (nafta) z nádrže kamióna do horninového prostredia – asi 700 až 750 l.

5.1.6.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – ropné znečistenie (motorová nafta);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 7 600 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: NEL = 1,2 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 350 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: NEL = 1,1 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: 30 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 4,8 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: nestanovené.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Cieľom činnosti geologického dozoru bolo na základe priamych a nepriamych metód stanoviť mieru a rozsah znečistenia horninového prostredia a podzemných a povrchových vôd územia zasiahnutého haváriou. Na základe uvedeného zhodnotenia havarijného stavu sa pristúpilo k ťažbe kontaminovanej zeminy z miesta havárie.

Počas realizácie protihavarijných prác bolo nutné stanoviť jednotlivé druhy vzniknutého nebezpečného odpadu – priradiť katalógové číslo a určiť spôsob ich likvidácie (s dôrazom na odpad kategórie N), zabezpečiť presnú evidenciu a spôsob likvidácie všetkých druhov odpadu a následne evidenciu predložiť príslušnému odboru životného prostredia. Na záver prác sa vypracovala záverečná správa z geologického dozoru s odporúčením ďalšieho postupu prípadnej sanácie územia.

Biostabilizácia a bioimobilizácia

Kontaminovaná zemina sa likvidovala „on site“ v dekontaminačnom stredisku firmy HYDROPOL. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na kontrolu koncentrácie NEL v zeminách.

5.1.6.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Za tri dni sa vyťažilo asi 55 t kontaminovanej zeminy, ktorá sa následne likvidovala v dekontaminačnom stredisku firmy HYDROPOL. Po odstránení najviac kontaminovanej vrstvy zeminy zostalo na lokalite zvyškové znečistenie, stanovené v zeminách na úrovni 350 mg . kg⁻¹ sušiny a v podzemných vodách na úrovni 1,1 mg . l⁻¹. Aktívny sanačný zásah stál zhruba 30 000 €.

5.1.7. KOMÁRNO, AREÁL MINISTERSTVA OBRANY SLOVENSKEJ REPUBLIKY

5.1.7.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy ex situ: sanačné čerpanie, čistenie podzemných vôd a ťažba kontaminovanej zeminy (technológia ROBSI). Sanačné práce na lokalite Komárno realizovala pre Ministerstvo obrany SR spoločnosť INGEO, a. s., Žilina (www.ingeo.sk).

5.1.7.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Územie sa nachádza v Podunajskej panve v jej časti nazvanej Gabčíkovská panva. Podložie kvartéru tvoria sedimenty neogénu. Budujú prakticky celé okolie Komárna. Tvoria ich prevažne sladkovodné íly, piesčité íly a piesky. Kvartér zastupujú sprašové sedimenty s viacerými typmi fosílnych pôd so zriedkavejším výskytom viatych pieskov. Fluviálne sedimenty sa sústreďujú na Podunajskú rovinu s jazerno-riečnymi sedimentmi v podloží. Na okraji nížiny sú proluviálne sedimenty a delúviá. Najväčšiu hrúbku majú kvartérne sedimenty na Žitnom ostrove. Veľké rozdiely v hrúbke kvartéru svedčia o nerovnomernom poklesávaní jednotlivých častí tohto regiónu počas kvartéru. V monitorovanom území kvartérne sedimenty zastupujú štrky, piesky a nad nimi piesčité hliny.

Režim podzemných vôd tejto oblasti, ako aj celého vyčleneného rajónu je modifikovaný jeho medziriečnou polohou – v oblasti sa uplatňuje vplyv Dunaja a Váhu.

Kvartérne sedimenty tvoria prvý kolektor podzemnej vody. Možno ich rozčleniť na bazálne hrubé piesky až štrky s priemernou hrúbkou 4,7 m predstavujúce podstatnú zložku zvodnenej vrstvy s hrúbkou 3 – 9 m (priemerná hodnota koeficientu filtrácie je $k = 3,5 \cdot 10^{-4}$ m . s⁻¹) a na kremité jemnozrnné piesky fluviálneho charakteru v nadloží, ktorých podstatná časť sa nachádza v zóne aerácie (ich koeficient filtrácie je $k = 1 \times 10^{-5}$ m . s⁻¹). Povrch terénu tvoria slabo priepustné piesčité hliny s pozvoľným prechodom do zahlinených pieskov. Terén je často upravený kamenito-piesčitou navážkou s dobrou priepustnosťou. Hladina podzemnej vody je voľná. Režim podzemných vôd závisí od povrchových tokov. Úroveň hladiny podzemnej vody sa pohybuje od 1,5 do 5,3 m pod terénom. Rozkvyv hladín spravidla nepresahuje 0,5 – 1,0 m.

Podložie územia budujú neogénne sedimenty, ktoré dokumentuje vrt HVG-3 hlboký 138 m, realizovaný priamo v areáli kasární. Neogén reprezentujú striedajúce sa polohy jemnozrnných pieskov, zaílovaných pieskov, pieskov kompaktné spevnených do málo hrubých lavíc a piesčitých ílov. Neogénne piesky predstavujú kolekory so značnými využitelnými zdrojmi podzemnej vody. Koeficient prietochnosti sa pohybuje v rozpätí $1,0$ až $3,0 \cdot 10^{-4}$ až do $1,70 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

5.1.7.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Pod spoločným názvom lokalita Komárno figurujú tri čiastkové lokality:

V intraviláne Komárna je záujmovým územím areál vojenského útvaru neďaleko sútoku Váhu a Dunaja. Podstatnú časť územia obkolesujú historické objekty tzv. Starej pevnosti a Novej pevnosti, ku ktorým je priradená modernejšia časť vojenského areálu (Autoparky I, II, III, Práčovňa, Školský dvor). Samostatne na brehu Váhu je situovaný objekt historicky nazývaný Úvázisko, teraz Autopark pri Váhu.

Objekt v katastri obce Iža slúžil ako muničný sklad a pomocné hospodárstvo, v súčasnosti sa nevyužíva. Leží asi 1 km sz. od obce Iža uprostred poľnohospodársky využívaného územia.

Objekt pri Modranoch bol zriadený ako strelnica. Zaberá rozsiahly areál. Sú v ňom situované obslužné, prevažne silne poškodené objekty.

Charakteristika kontaminácie:

Základné zistené kontaminanty vo vojenskom priestore Komárno sú ropné uhľovodíky stanovené ako NEL_{IC} a NEL_{UV} , alifatické chlórované uhľovodíky, chlórbenzény a BTEX. Znečistenie ropnými uhľovodíkmi sa overilo v 5 ohniskách. Tri z nich boli plytké a znečistenie v nich bolo viazané na vrchnú časť vrstiev (na pásme prevzdušnenia). Na 2 ohniskách sa ropné uhľovodíky zistili v celom vertikálnom profile sledu vrstiev až po bázu fluviálnych zvodnených štrkov, v strednej časti areálu až do hĺbky okolo 4,0 m pod terénom.

• maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie (po prieskume):

• zeminy: Autopark I – $NEL_{IC} = 29\,079 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny, $NEL_{UV} = 50\,278 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny; Autopark II – $NEL_{IC} = 1\,684 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny, $NEL_{UV} = 2\,634 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny; Autopark III – $NEL_{IC} = 3\,327 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny, $NEL_{UV} = 8\,939,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny; Práčovňa a Školský dvor – $NEL_{IC} = 5\,287 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny, $NEL_{UV} = 42\,941 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny; Stará pevnosť – $NEL_{IC} = 7\,495 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny, $NEL_{UV} = 80\,934 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny; Úvázisko – $NEL_{IC} = 4\,963 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny, $NEL_{UV} = 23\,853 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,

• podzemné vody: voľná vrstva ropného produktu na hladine podzemnej vody, vo vrtoch v hrúbke niekoľko cm je bežný film, $NEL_{IC} = 13,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;

• maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:

• sanačné práce prebiehali len formou „nutných sanačných prác“ a pre nedostatok finančných prostriedkov sa doteraz neskončili;

• plošný rozsah jednotlivých ohnisk sa pohyboval od $45,5$ do $1\,797,4 \text{ m}^2$ (NEL_{IC}) a od $60,5$ do $5\,167,4 \text{ m}^2$ (NEL_{UV});

• spolu bolo znečistených $13\,666 \text{ m}^3$ zemín, v ktorých sa nachádzalo $18\,797 \text{ kg}$ ropných produktov stanovených ako NEL_{IC} , a $14\,149,1 \text{ m}^3$ zemín, v ktorých sa nachádzalo $211\,973,2 \text{ kg}$ ropných produktov stanovených ako NEL_{UV} (ide o množstvo zeminy, ktoré si vyžadovalo sanáciu, a kontaminanty predstavovala koncentrácia NEL_{IC} aj $NEL_{UV} > 1\,000,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny);

• úroveň hladiny podzemnej vody: $1,5$ až $5,3 \text{ m}$;

• hĺbka nepriepustného podložia: $10,8$ až $13,0 \text{ m}$.

Sanačné čerpanie – prípravné projektové práce

V rokoch 1991 a 1992 prebiehali sanačné práce na riešenie stavu, ktorý na základe predbežných výsledkov hydrogeologického prieskumu vodohospodárska inšpekcia posúdila ako haváriu. Preto už v predprojektovej etape sa začali práce súvisiace s dekontamináciou zemín a následne prebiehalo sanačné čerpanie podzemných vôd.

V máji 1991 boli na Úvázisku a v Práčovni vybagrované silne kontaminované zeminy (v množstve asi $5\,325 \text{ m}^3$) a vyviezli sa na miesto ich biodegradácie (na mestskú skládku komunálneho odpadu). Tam sa urobila biodegradácia biopreparátom PUTIDOIL.

Na sanačné čerpanie sa vybrali vrty vybudované v rámci prieskumných prác:

• na lokalite Autopark I išlo o vrty KV-3, KN-8 a studňu. Objekt studňa si dala vybudovať Sovietska armáda a slúžil ako zdroj úžitkovej vody pre umývacie rampy;

• na lokalite Práčovňa sa sanačne čerpali vrty KN-19, KN-20 a KN-21. Odstraňovala sa vrstva ropnej látky z hladiny podzemnej vody;

• na lokalite Autopark I sa odčerpalo celkovo $75\,168 \text{ m}^3$ podzemných vôd a 181 litrov ropnej látky z hladiny podzemnej vody;

• na lokalite Práčovňa sa odčerpalo a dekontaminovalo $51\,938 \text{ m}^3$ podzemných vôd.

Dekontaminácia vyčerpanej podzemnej vody sa realizovala na sanačnom zariadení, ktoré pozostávalo z gravitačno-sorpčného odlučovača, stripovacej veže a prietokového uhlíkového filtra. Voľná vrstva ropného produktu sa odčerpávala z hladiny podzemnej vody pred jej čerpaním.

Počas dekontaminačných prác koncentrácia NEL_{IC} v bodoch sanačného zásahu poklesla z hodnôt $0,55 - 61,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ až na $0,05 - 0,08 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Bolo to spôsobené zrejme „odtrhnutím“ hladiny podzemnej vody od znečistených zemín. Tým sa dočasne obmedzil prísun kontaminantov do podzemnej vody zo znečisteného horninového prostredia. V sanovaných lokalitách zostalo kontaminované horninové prostredie, ktoré ďalej znečisťuje podzemnú vodu. Nebola odstránená ani vyčistená kanalizácia v Autoparku I. Tieto skutočnosti znehodnotili výsledok vykonaných sanačných prác.

Autopark I, II, III

Výsledky dokumentovali dlhodobú plošnú kontamináciu podzemných vôd so znečistením NEL_{IC} presahujúcim koncentráciu $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, ktorá sa tiahne od zdrojov kontaminácie v smere prúdenia podzemných vôd. Zaznamenali sa aj prekročenia limitu v prípade chlórbenzénov.

Práčovňa a Školský dvor

Okrem znečistenia NEL_{IC} sa v tejto lokalite zaznamenalo aj znečistenie podzemnej vody toluénom.

Stará pevnosť

Bodovo sa zistilo znečistenie zemín presahujúce $NEL > 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny. Znečistenie podzemnej vody vyjadrujú hodnoty NEL_{IC}

vyššie ako 1,0 mg . l⁻¹. Zaznamenalo sa aj znečistenie chlórbenzénmi (7,4 µg . l⁻¹).

Úväzisko

Bola tu dokumentovaná rozsiahla plošná kontaminácia podzemných vôd, ako aj silná kontaminácia zemín (až do 10 000 mg . kg⁻¹). V podzemných vodách sa zaznamenalo znečistenie alifatickými chlórovanými uhľovodíkmi.

I. etapa sanácie – vyťaženie kontaminovaných zemín – sa realizovala na Úväzisku a v blízkosti Práčovne v pásme prevzdušnenia. Vzniknuté jamy sa zaviezli inertným materiálom. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na sledovanie koncentrácie ropných uhľovodíkov (NEL_c) v zeminách.

II. etapa sanácie – sanačné čerpanie kontaminovanej podzemnej vody a jej čistenie na sanačnom zariadení. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na sledovanie obsahu NEL_c v podzemnej vode na vstupe a výstupe zo sanačného zariadenia a na sledovanie obsahu alifatických aj aromatických chlórovaných uhľovodíkov a BTX v podzemnej vode na vstupe a výstupe zo sanačného zariadenia.

5.1.7.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Trvanie sanácie a účinnosť sanačného zásahu sa nehodnotili, lebo bolo zrejmé, že sanačný zásah má len nevyhnutný rozsah. Mal by pokračovať sanáciou, ktorá bude zahŕňať dekontamináciu pásma nasýtenia aj pásma prevzdušnenia horninového prostredia.

5.1.8. RIMAVSKÁ SOBOTA, VOJENSKÉ KASÁRNE

5.1.8.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa spomedzi metód in situ použili podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy a bioventing a spomedzi metód ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd a vyťaženie kontaminovanej zeminy (technológia ROBSI).

Sanačné práce v areáli vojenských kasární v Rimavskej Sobote realizovala spoločnosť INGENEO, a. s., Žilina (www.ingenio.sk).

5.1.8.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Lokalitu tvoria sedimenty terciéru a kvartéru a antropogénna vrstva. Terciérne sedimenty boli zastihnuté v hĺbke asi 4,7 až 5,7 m, ojedinele aj v hĺbke 6,5 až 6,9 m. Reprezentujú ich jemnozrnné, slabo ílovité piesky, ktoré sú často spevnené do kompaktných lavíc. Tieto sedimenty sú súčasťou lučenského súvrstvia (eger).

V nadloží terciérnych sedimentov sú diskordantne uložené piesčité štrky, ktoré sú miestami slabo zahlinené. Ich hrúbka je relatívne malá. Pohybuje sa v rozmedzí 1,3 až 4,6 m, pričom najčastejšia hrúbka je okolo 2,5 až 3,5 m. Obliaky štrkov sú dobre opracované. Ich veľkosť je 2,8 cm, miestami aj 10 až 15 cm. Obsah obliakov v štrkovej vrstve je až 60 – 70 %. Prevažnú časť obliakov tvoria kryštalické horniny. Výplň medzi obliakmi tvorí silne zahlinený piesok. Piesok je strednozrnný až hrubozrnný. Menšiu časť výplne medzi obliakmi tvorí hnedá hlina. V nadloží štrkov sa vyskytujú polohy zahlinených jemnozrnných až hrubozrnných pieskov s malým zastúpením obliakov štrku. Hrúbka nadložných pieskov sa pohybuje od 0,2 do 1,8 m.

Uvedené fluviálne sedimenty holocénu sú pokryté súvislou polohou aluviálnych hlín. Hliny sú prevažne piesčité, ich farba je hnedá, čierosivá, sivohrdzavá, sivá aj zelenkavá. Pre čierosivú hlinu je charakteristický bahenný zápach. Hliny boli navrtané pod vrstvou navážky v hĺbke 0,1 m až 2,0 m a dosahujú hrúbku priemerne 1 až 2 m. Minimálna dokumentovaná hrúbka hlín bola 0,1 m a maximálna hrúbka 3,3 m.

Takmer celý povrch lokality Rimavská Sobota pokrýva antropogénna navážka s minimálnou hrúbkou 0,1 m a s maximálnou hrúbkou 2,8 m. Priemerná hrúbka antropogénnej vrstvy je 0,4 až 1,0 m. Tvorí ju betón, asphalt, makadam, úlomky tehál, navezený piesok a hlina. Len na malej časti hodnoteného územia je vegetačná vrstva s hrúbkou 0,1 až 0,3 m.

Hydrogeologické pomery

Sanačné územie sa nachádza v rajóne Q 132 – *Kvartér Rimavskej kotliny* s využiteľným množstvom podzemných vôd 250 až 500 l . s⁻¹. Hladina podzemnej vody má napätý charakter. Terciér na lokalite reprezentujú oligocénne siltovce, vápnité ílovce a mladšie, oligocénno-miocénne vápnité silty až siltovce s polohami piesku a ílu (lučenské súvrstvie). Terciér je z hydrogeologického hľadiska málo priepustný až nepriepustný. Ako celok sa považuje za regionálny izolátor.

Kvartér tvoria fluviálne piesčité štrky terás Rimavy, viac zahlinené proluviálne piesky a štrky pokryté sprašovými hlinami a piesčité až zahlinené štrky poriečnej nivy Rimavy. Akumulácia a obbeh podzemných vôd sa uskutočňuje v piesčitých štrkoch kvartérnych sedimentov, ktorých priemerná hrúbka je približne 3,0 až 3,5 m. Trvalo nasýtená zóna štrkov je zhruba 2,5 m. Na lokalite je hladina podzemnej vody najčastejšie v úrovni 202 až 203 m n. m. Prieskumnými prácami počas vykonávania sanácie podzemných vôd sa spresnil koeficient filtrácie na priemernú hodnotu $k = 4,18 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, koeficient prietochnosti na priemernú hodnotu $T = 1,045 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a koeficient efektívnej pórovitosti na priemernú hodnotu 22 %. Kvartérne sedimenty sú reprezentované deluviálnymi piesčitými až ílovitými hlinami a nemajú väčší hydrogeologický význam. Generálny smer prúdenia podzemnej vody je na SV k miestnej drenážnej báze, ktorou je rieka Rimava.

5.1.8.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – pohonné hmoty; kontaminácia sa nachádzala do 4 – 6 m pod terénom:
 - zeminy: NEL_c, NEL_{uv}
 - podzemné vody: alifatické chlórované uhľovodíky, aromatické chlórované uhľovodíky; kontaminácia sa nachádzala v celom kolektore vrátane bázy kolektora;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL_c = 133 403 mg . kg⁻¹ sušiny, NEL_{uv} = 169 224 mg . kg⁻¹ sušiny,

- podzemné vody: $NEL_{IC} = 1\,027\text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $NEL_{UV} = 959\text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $AOX = 18,94\text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, aromatické CIU = $21,08\text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, alifatické CIU = $15,99\text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná na konci sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: sanačné práce boli prerušené;
- plocha kontaminovaného územia – zhruba $35\,600\text{ m}^2$;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: zhruba 2,1 – 4,6 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: prevažne 3 až 5 m pod terénom.

Technológia biodegradácie so súčasnou aeráciou pásma prevzdušnenia

Technológia spočívala v masívnej inokulácii pásma prevzdušnenia za súčasného prekopávania, ktoré zaisťuje potrebnú aeráciu. Je vhodná v prípade povrchového znečistenia do hĺbky asi 1 m pod terénom.

Technológia pulzného bioventingu

Technológia spočívala v kombinovanom odstraňovaní kontaminantu s biologickým odbúraním a extrakciou pár kontaminantu. Mikrobiologickú degradáciu (oxidáciu) kontaminantu v zemine vo väčšine prípadov zásadne limituje obsah kyslíka v zemine. Naproti tomu, vákuová extrakcia neumožňuje v reálnom čase odstrániť z pásma prevzdušnenia uhľovodíky s nízkym tlakom pár, ktoré pri kerozíne a naftu predstavujú významnú položku. Klasický bioventing nie je možné na týchto lokalitách aplikovať pre nutnosť využitia veľkého množstva ventovacích vrtov na rozsiahlej ploche. Pulzný bioventing umožnil ošetriť rozsiahlu plochu lokality s využitím rozsiahlej siete odsávacích vrtov za súčasného čerpania podzemnej vody, no s podmienkou predĺženia sanácie. Technika vákuovej extrakcie (odsávania) sa teda použije po zvýšení počtu organizmov s degradačnými schopnosťami v pásme prevzdušnenia s cieľom zvýšiť obsah kyslíka v zemine a urýchliť tak biodegradačný proces.

Technológia premývania pásma prevzdušnenia v kombinácii s biodegradáciou a čerpaním podzemnej vody

Technológia spočívala v premývaní prevzdušnenej zóny vodou za súčasného pridávania mikrobiálneho inokula. V ohnisku je inštalovaný vrt, z ktorého sa čerpala podzemná voda. Tá sa po vyčistení a inokulácii napúšťala späť do ohniska znečistenia.

Technológia ROBSI – vyťaženie zeminy

Technológia ROBSI spočíva v optimalizácii podmienok na rozvoj autochtónnej mikroflóry vo vyťaženej kontaminovanej zemine. Dekontaminačné práce sa realizovali na riadenej ekoploche v areáli kasární.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody

Dekontaminácia podzemnej vody sa realizovala na samostatných čistiacich zariadeniach pri jednotlivých vrtoch alebo na čistiacom zariadení nainštalovanom pri akumuláčnej nádrži technológiou gravitačno-sorpčných odlučovačov a stripovacích veží.

Monitoring sanačných prác pozostával zo sledovania:

- koncentrácie NEL_{IC} a NEL_{UV} v zeminách,
- koncentrácie NEL_{IC} , NEL_{UV} , alifatických CIU, aromatických CIU, chlórbenzénov, AOX, PAU, PCB a základných fyzikálno-chemických stanovení (teplota, pH, rozpustený O_2 , vodivosť) v podzemných vodách,
- hladiny podzemnej vody,
- výdatnosti čerpacích zariadení,
- účinnosti sanačných prác a vyhodnocovania hmotnostných bilancií.

5.1.8.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala od novembra 1992 až do mája 2002 (sanačné čerpanie a nutné sanačné čerpanie). Trvanie sanácie a účinnosť sanačných prác v prípade zemín sa nehodnotili, pretože sanácia zemín metódou in situ sa nerobila. Pri zeminách dekontaminovaných ex situ sa sledoval obsah NEL_{IC} a NEL_{UV} . Projektované práce boli pre nedostatok finančných prostriedkov v značnej miere obmedzené a od roku 2002 sa dokonca sanačné práce zastavili. Preto sú projektované ciele a dosiahnuté výsledky vo veľkej miere obmedzené.

5.1.9. SLIAČ, LETISKO

5.1.9.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa spomedzi metód in situ použili bioventing a podporovaná biosanácia a spomedzi metód ex situ sanačné čerpanie, čistenie podzemnej vody a vyťaženie kontaminovanej zeminy (technológia ROBSI).

Sanačné práce na letisku v Sliachi, sanáciu územia znečisteného Sovietskou armádou – sklady pohonných hmôt, realizovala spoločnosť INGEO, a. s., Žilina (www.ingeo.sk).

5.1.9.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú kryštalikum, mezozoikum, horniny neogénneho vulkanizmu, vulkanosedimentárny neogén, sedimenty pliocénu a sedimenty kvartéru. Veporidné kryštalikum vystupuje v tzv. lieskovskom ostrove. Horniny mezozoika vystupujú na povrch severne od línie Čerín – Vlkanová – Badín a smerom na juh sa ponárajú pod neogénny komplex. Neovulkanické formácie do skúmaného územia zasahujú z Kremnických vrchov. Vulkanosedimentárny neogén 1. vývojového obdobia leží na granitoidoch. Druhé vývojové obdobie charakterizuje tzv. bádenská séria vyvinutá v oblasti Sliach – Kováčová – Badín.

Základom stavby kvartérnych uloženín sú fluviálne uloženiny Hrona. Vyčleňujú sa tieto skupiny terás: skupina vysokých terás, skupina vrchných „vyšších“ terás a skupina stredných terás (stredný pleistocén), ktorá je vyvinutá iba na dne Sliáčskej kotliny a je zastúpená 3 terasovými stupňami vo výške 20 – 23, 8 – 13 a 3–1 m nad úrovňou Hrona. Štrkové terasové akumulácie sú naložené zväčša na erodovaný povrch poklesnutej hronskej štrkovej formácie a sú v tomto území najrozšírenejšie. Z hľadiska zrnitosti ide o stredne opracované, miestami pomerne čerstvé, polymiktné, hrubo a stredne zrnité štrky, piesčité a zahlinené. Druhá stredná terasa tvorí tzv. hlavnú terasu s rozsiahlym vývojom v priestore Kováčová – Sliach – Sielnica, tretia je vyvinutá v úseku Sliach – Vlkanová, kde leží v podstate celé skúmané územie. Skupina spodných terás (mladší pleistocén) je vlastne pásmom poriečnej nivy Hrona a jeho prítokov.

5.1.9.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – pohonné hmoty (najmä letecký benzín):
 - zeminy: NEL_{IC} a NEL_{UV} ; kontaminácia sa nachádzala zhruba do 6 m pod terénom,
 - podzemné vody: NEL_{IC} , NEL_{UV} , BTEX a chlórbenzén; kontaminácia sa nachádzala v celom kolektore vrátane bázy kolektora;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $NEL_{IC} = 33\ 150\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny, $NEL_{UV} = 33\ 930\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: voľná fáza ropných látok (1 – 1 205 mm), $NEL_{IC} = 13,1\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, BTEX = $4,599\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, chlórbenzén = $0,321\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná na konci sanácie:
 - zeminy: sanačné práce v realizácii,
 - podzemná voda: sanačné práce v realizácii;
- plocha kontaminovaného územia – dve ohniská, asi 10 200 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: asi 3,0 – 7,0 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložja: prevažne 3,5 až 5,5 m pod terénom.

Bioventing – október 1998 až október 2000

Z ohniska č. 1 sa sanačnou sústavou (dúchadlá a čerpadlá) odsával pôdny vzduch z vrtov a následne sa čistil na filtroch z aktívneho uhlia. Podzemná voda sa čerpala do drénu L-2 a následne čistila na čističke kontaminovaných vôd (ČKV-2). Zároveň sa použila metóda biodegradácie ropných látok aplikáciou pripraveného mikrobiálneho inokula (autochtónnej mikroflóry) z bioreaktora, živín (najmä N a P) a oksyličenej podzemnej vody do zatlačacích vrtov a tým aj do horninového prostredia.

Podporovaná biosanácia a vymývanie zemín – máj 2008 až december 2010

Metóda in situ sa použila v oboch ohniskách. Princíp spočíva v premývaní znečistenej zeminy a horninového prostredia očistenou podzemnou vodou. Táto metóda sa realizovala s využitím navrhovaného zavlažovacieho zariadenia, ktoré bolo vybudované v rámci technológie ČKV-2 (čistička kontaminovaných vôd), jeho predĺžením a vybudovaním rozvodov do oboch ohnisk. Kontaminovaná podzemná voda sa odčerpáva a overenou technológiou dekontaminuje na ČKV-2. Očistená podzemná voda sa aplikuje do vsakovacích rýh a zatlačacích vrtov, resp. povrchovým postrekom. Na zvýšenie účinnosti premývania sa využíva aplikácia povrchovo aktívnych látok (PAL) – biologicky aktívnych tenzidov.

Očistená oksyličenej podzemná voda s prídavkom živín sa do pásma prevzdušnenia aplikuje zatlačacími vrtmi, resp. vsakovacími rhami a využíva sa na stimulovanie autochtónnej mikroflóry – podporovaná biosanácia.

Technológia ROBSI

Technológia ROBSI spočíva v optimalizácii podmienok na rozvoj autochtónnej mikroflóry vo vyťaženej kontaminovanej zemine – biodegradácia ex situ. Dekontaminačné práce sa realizovali na riadenej ekoploche v areáli Letiska Sliach.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody

Podzemná voda sa dekontaminovala technológiou gravitačno-sorpčných odlučovačov a stripovacích veží.

Vybudovanie odvodňovacích drénov, závlahovej vetvy a ČKV-2

Vybudovaním odvodňovacích drénov L-1 až L-4 s celkovou dĺžkou 2 430 m a závlahových vetiev s celkovou dĺžkou 2 350 m a prevádzkou čističky kontaminovaných vôd (ČKV-2) sa zabránilo úniku kontaminovanej podzemnej vody z územia.

Monitoring sanačných prác pozostával zo sledovania:

- koncentrácie NEL_{IC} a NEL_{UV} v zeminách,
- koncentrácie NEL_{IC} , NEL_{UV} , BTEX, PAU, PCB, alifatických CIU, aromatických CIU, PAL a základných fyzikálno-chemických stanovení (teplota, pH, rozpustený O₂, vodivosť) v podzemných vodách,
- hladiny podzemnej vody,
- výdatnosti čerpacích zariadení,
- účinnosti sanačných prác a vyhodnocovania hmotnostných bilancií.

5.1.9.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala prerušovane od októbra 1998 do decembra 2000 (spolu 15 mesiacov) a od mája 2008, predpokladaný termín skončenia je december 2010.

Účinnosť sanačných prác sa sleduje na základe vyhodnotenia kontrolných vzoriek. V podzemných vodách v čističke kontaminovaných vôd sa sleduje:

- 1 raz za deň vstupná koncentrácia NEL_{IC} ,
- 1 raz za deň výstupná koncentrácia NEL_{UV} ,
- 1 raz za mesiac vstupná koncentrácia NEL_{IC} , NEL_{UV} , BTEX, alifatických CIU, aromatických CIU, PAL a základných fyzikálno-chemických stanovení,
- 1 raz za mesiac výstupná koncentrácia NEL_{IC} , NEL_{UV} , BTEX, PAU, PCB, alifatických CIU, aromatických CIU, PAL a základných fyzikálno-chemických stanovení.

Počas sanačných prác na dekontaminácii podzemnej vody sa vyčistilo okolo 2 850 000 m³ podzemnej vody. Do roku 2008 sa odstránilo asi 23 000 l voľnej fázy ropných látok z hladiny podzemnej vody, približne 7 000 kg ropných látok stanovených ako NEL_{IC} , približne 1 400 kg ropných látok stanovených ako NEL_{UV} , približne 4,5 kg alifatických chlórovaných uhľovodíkov a 13 kg aromatických uhľovodíkov.

Odber vzoriek zemín sa realizuje vrtnou súpravou a 2-krát ročne sa stanovuje koncentrácia NEL_{IC} .

Počas realizácie sanačných prác koncentrácia NEL_{IC} poklesla na hodnotu nižšiu ako limit 1 000 mg . kg⁻¹ sušiny na ploche viac ako 50 % kontaminovaného územia.

5.1.10. SLIAČ – VLKANOVÁ, RAJÓN I, III A IV

5.1.10.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy in situ podporovaná biosanácia a vymývanie pôdy a z metód ex situ sa použilo sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd. Vybudoval sa drén a čistička kontaminovaných vôd.

Sanačné práce na lokalite Sliach – Vlkanová, sanáciu územia znečisteného Sovietskou armádou v rajóne I, III a IV, realizovala spoločnosť INGEO, a. s., Žilina (www.ingeo.sk).

5.1.10.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Lokalita sa nachádza na území spodnej terasy, ktorá je dnes poriečnou nivou Hrona. Nivné hliny majú priemernú hrúbku približne 1 m. Pod nivnými hlinami, resp. navážkou sú kvartérne nivné štrky, piesčité a zahlinené, s premenlivou hrúbkou, najčastejšie 3 až 5 m, s lokálnymi extrémami 2 m a 8 m. Štrky v nive Hrona sú oproti štrkom vo vyšších terasách viac piesčité. Prejavuje sa to aj ich vyššou priepustnosťou. Kvartérne štrky tvoria hlavný kolektor podzemnej vody lokality Vlkanová. Podzemný filtračný prietok sa uskutočňuje takmer výhradne v tomto kolektore. V ňom sa uskutočňuje dotácia podzemnej vody zo zrážok. Tento kolektor prijíma aj znečistenie z nenasýtenej zóny. V tomto kolektore pretrváva znečistenie vo forme voľnej fázy kvapalného kontaminantu aj znečistenie rozpustené v podzemnej vode. Účinky sanačných opatrení mali v absolútnej väčšine dosah na tento kolektor.

V podloží kvartérnych štrkov sa nachádzajú neogénne štrky, andezitové tufy až tufty alebo neogénne íly až ílovce. Neogénne štrky sú silne zahlinené až zaílované. Sú rádovo menej priepustné ako kvartérne štrky. Obliaky a balvany štrkov sú zložené z kremenca, kremeňa a granitov, piesok je kremity. Hlinitá zložka má charakter žltého mazľavého ílu.

Z hydrogeologického hľadiska sú neogénne štrky kolektorom podzemných vôd. Akumulačná funkcia tohto kolektora vysoko prevláda nad distribučnou funkciou. Pre slabú priepustnosť je prijímanie a odovzdávanie podzemnej vody do/z neogénneho kolektora pomalé a obmedzené. Vzhľadom na rádovo vyššiu priepustnosť nadložných kvartérnych štrkov možno neogénny štrkový kolektor schematicky považovať až za relatívny podložný izolátor. Neogénne tufy až tufty a neogénne íly až ílovce tvoria podložie kvartérnych štrkov približne na polovici plochy lokality Vlkanová. Z hydrogeologického hľadiska sú to rýdze podložné izolátory kvartérneho štrkového kolektora.

Prieskumnými prácami bola dokumentovaná odporovo-geometrická nehomogenita hydrogeologického kolektora. Podľa súčiniteľa prietochnosti sú rozlíšené tri zóny nehomogenity:

- pririečna úzka zóna s koeficientom prietochnosti $T = 23 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
- širšia zóna subparalelná s Hronom s koeficientom prietochnosti $T = 96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
- najširšia, západná zóna s koeficientom prietochnosti $T = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

5.1.10.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – pohonné hmoty (najmä letecký benzín):
 - zeminy: NEL_{IC} a NEL_{UV} ; kontaminácia sa nachádzala do 4 – 4,6 m pod terénom,
 - podzemné vody: NEL_{IC} , NEL_{UV} , BTEX, alifatické CIU, aromatické CIU; kontaminácia sa nachádzala v celom kolektore vrátane bázy kolektora;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $NEL = 17\,004 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{IC} = 17,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, toluén = $37,137 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, xylény = $9,048 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, suma alifatických CIU = $69,68 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná na konci sanácie:
 - zeminy: $NEL = 4\,700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{IC} = 12,9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, BTEX = $10,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia: tri rajóny (R-1, R-3 a R-4) asi 33 600 m², rajón R-2 sanovala spoločnosť HES – COMGEO, spol. s r. o.;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: asi 2,1 – 4,6 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: asi 3 až 5 m.

Podporovaná biosanácia

V rajónoch 1 a 3 sa realizovala biodegradácia ropných látok aplikáciou pripraveného inokula (autochtónnej mikroflóry) z bioreaktora a živín (najmä N a P) do horninového prostredia. V rajóne 4 prebiehala dekontaminácia pomocou produktu H-10 spoločnosti BIO-REM z USA.

Vymývanie zemín

V rajónoch 1 a 3 sa realizovala dekontaminácia zemín premývaním horninového prostredia a biodegradáciou autochtónnou mikroflórou. Pri zeminách sa aplikovala ex situ technológia ROBS1, ktorá pozostáva z optimalizácie podmienok na rozvoj autochtónnej mikroflóry v zeminách. Dekontaminačné práce prebiehali na riadenej ekoploche. Pri podzemnej vode sa využila technológia gravitačno-sorpčných odlučovačov a stripovacích veží. Vybudovali sa odvodňovacie drény V-1 a V-2 s celkovou dĺžkou 1 370 m a závlahové vetvy V-11 a V-12 s celkovou dĺžkou 1 256 m a prevádzka čističky kontaminovaných vôd.

Monitoring sanačných prác pozostával zo sledovania:

- koncentrácie NEL_{IC} a NEL_{UV} v zeminách,
- koncentrácie NEL_{IC} , NEL_{UV} , BTEX, alifatických CIU, aromatických CIU a základných fyzikálno-chemických stanovení (teplota, pH, rozpustený O_2 , vodivosť) v podzemných vodách,
- hladiny podzemných vôd,
- výdatnosti čerpacích zariadení,
- účinnosti sanačných prác a vyhodnocovania hmotnostných bilancií,
- koncentrácie nutričov N a P,
- abundancie degradujúcich mikroorganizmov v aplikovanom inokule.

5.1.10.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Sanácia trvala v období november 1992 až máj 2002.

Účinnosť sanačných prác sa sledovala na základe vyhodnotenia kontrolných vzoriek, ktoré sa odobrali v mesiacoch 8/1996, 1/97, 7/97, 12/97, 12/98, 8/99, 6/2000, 11/00, 12/01 a 10/04 z hĺbky 0 – 1 m, 1 – 2 m, 2 – 3 m a 3 – 4 m.

Objem zostatkových kontaminovaných zemín v rajónoch 1, 3 a 4 na lokalite Vlkanová je celkovo 27 410 m³ s priemernou koncentráciou NEL 6 270 mg · kg⁻¹ sušiny. Toto množstvo predstavuje prítomnosť asi 309,354 t ropných látok.

Vzhľadom na nedostatok finančných prostriedkov hlavného investora sa v roku 1997 realizovali len tzv. udržiavacie práce. Znižovanie koncentrácie NEL v kontaminovanom horninovom prostredí závisí od intenzity sanačných prác. Technológie, ktoré sa použili pri dekontaminácii horninového prostredia metódou in situ, sú kontinuálne a akékoľvek prerušenie má negatívny dosah na ich výsledok. Potvrdilo sa to na výsledkoch z roku 1999, keď sa realizovali len nutné sanačné práce, ktoré sa v jeseni 1999 prerušili a po roku 2000 úplne zastavili.

5.1.11. BANSKÁ ŠTIAVNICA, ŠOBOV

5.1.11.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila metóda in situ pasívne čistenie v konštruovanom močiaru. Sanačné práce na haldách po ťažbe kremenca a likvidáciu kyslých banských vôd realizovala Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie (www.fns.uniba.sk, www.banskeodpady.sk).

5.1.11.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Lokalita Šobov leží 1 km na S od Banskej Štiavnice. Nachádza sa tu lom, kde sa stenovým spôsobom ťažil sekundárny kremenec, a halda odpadového materiálu z lomu. Halda je bezprostredne prepojená s lomom a je s ním v spoločnom areáli. Na halde sú sústredené horniny z lomu, ktoré nemožno využiť ako surovinu na výrobu dinasu.

V lome možno identifikovať dva základné druhy hornín. Jedným z nich sú polohy monotónneho drobnozrnného kremenca s mladšími kremennými žilkami, v ktorom sa vyskytujú dve generácie pyritu, a s ílovými minerálmi, najmä illitom. Druhým horninovým typom, z hľadiska acidifikácie dôležitejším, sú tmavé horniny bohaté na pyrit. Pre ich nevhodnosť sa vyvážajú na haldu. Tieto horniny sa skladajú z veľkého množstva pyritu, ktorý je na mnohých miestach dominantným minerálom, a z pyrofylitu, ktorý je sprevádzaný illitom.

Haldu tvorí nevytriedený materiál, ktorý nie je zhutnený, a preto sa vyznačuje dobrou priepustnosťou pre vodu a vhodnými podmienkami na oxidáciu horninového materiálu. Najdôležitejším procesom je oxidácia pyritu, pri ktorej vzniká kyselina sírová. Kyselina sírová podmieňuje migráciu toxických prvkov, pôvodne viazaných v kryštálovej štruktúre pyritu, či ďalších minerálov a rozkladá štruktúru ílových minerálov, ktoré sú zdrojom voľne migrujúceho toxického kationu Al^{3+} . Oxidáciu haldového materiálu urýchľuje aj jej nevhodné umiestnenie vo svahu. Najvýznamnejším médiom šíriacim znečistenie do okolia je kyslá voda, ktorá z lomu a haldy uniká ako dažďová voda obohatená o SO_4^{2-} a ďalšie prvky z rozpustených síranov alebo ako podzemná, extrémne kyslá a mineralizovaná voda, nadobúdajúca tieto vlastnosti pri mineralogicko-geochemických procesoch v telese haldy. Cirkuláciu acidnej vody ovplyvňuje aj geologická stavba, najmä prítomnosť hydrotermálne premeneného tufu šobovskej série, ktorý vytvára nepriepustný horizont.

Kyslá voda negatívne ovplyvňuje plochu 145 000 m², spôsobuje degradáciu pôdy, poškodzovanie a úhyn vegetácie. Plocha pôdy bez humusovej vrstvy a vegetácie predstavuje asi 35 000 m².

5.1.11.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Laboratórne pokusy

Vo fáze laboratórnych pokusov sa použili dve plastové nádoby s objemom 7 litrov, ktoré sa dali pevne zatvoriť. Nádoby sa naplnili rovnakým množstvom substrátu – zmesi kravského hnoja a vápenca. Ten sa zalial kontaminovanou vodou (*acid mine drainage* – AMD)

tak, aby bol dokonale premáčaný. Jedna nádoba sa umiestnila v laboratóriu a druhá vonku. Cieľom bolo pozorovať zmeny v schopnosti systému upravovať AMD spôsobené vonkajšími vplyvmi, najmä teplotou.

Postupne sa začali odoberať z nádob vzorky a prilievať AMD. Na začiatku sa odoberalo a prilievalo 100 ml raz do týždňa, neskôr dvakrát až trikrát. Po ďalšom mesiaci sa množstvo vody odobranej a pridávanej do systému zvýšilo na 150 ml, po ďalších dvoch mesiacoch na 200 ml, neskôr na 250 ml. To znamená, že v tejto fáze pokusu cez každú nádobu prešlo týždenne 750 ml AMD. V nádobách sa meralo pH, teplota a oxidačno-redukčný potenciál – Eh. Približne raz za týždeň sa stanovoval obsah Al, Fe, NH_4^+ a NO_3^- . Pokus trval celkovo 565 dní (18. 12. 1998 – 10. 7. 2000).

Rekultivačné práce – terénne pokusy priamo na lokalite

Po úspešných pokusoch v laboratóriu pokračovali podobné pokusy, ale vo väčšom objeme, priamo na lokalite na mieste budúceho pilotného bioreaktora. Na pokus sa použil sud s objemom 150 l. Dno suda sa vysypalo vrstvou drveného vápenca hrubou asi 20 cm. Na naplnenie suda sa použil substrát zložený zo zmesi vápenca (20 %), hnoja (50 %), slamy (20 %) a pilín (10 %). Do suda sa naliala AMD tak, aby bol substrát dobre premočený, a sud sa umiestnil v areáli lomu. Sud bol inštalovaný 17. 6. 1999. Zo suda sa pravidelne odoberalo pri každom meraní 2 – 5 l AMD a dolievalo rovnaké množstvo. Celkovo sa teda do suda pridalo 77 l AMD.

Rekultivačné práce – vybudovanie pilotného systému

Pilotný systém bol navrhnutý ako sústava jazierok (nádrží), cez ktoré bude pretekať AMD. Prvá nádrž bola navrhnutá ako anoxická vápencová drenáž (ALD), druhá ako anaeróbne jazierka, tretia ako aeróbna časť systému so systémom priehradiek s vysadenou pálkou úzkolistou. Priehradky v aeróbnej časti slúžia na lepšie prevzdušnenie vody, pretože kyslík je potrebný na zrážanie oxyhydroxidov Fe a Al. Prvá nádrž je najmenšia, s rozmermi asi 5 x 5 m, druhá má obdĺžnikový tvar s rozmermi asi 6 x 22 m. Najväčšia je aeróbna nádrž s rozmermi asi 6 x 28 m. Aeróbna a anaeróbna časť systému sú spojené užším kanálom so šírkou asi 2 m a dĺžkou približne 20 m. Celková dĺžka pilotného systému je 83 m.

Nádrž s ALD sa vysypala vrstvou drveného vápenca hrubou asi 30 – 40 cm a prekryla asi 10- až 20-centimetrovou vrstvou hnoja, ktorý mal zamedziť prístupu kyslíka. Úlohou ALD je zvyšovať pH vody pritekajúcej do anaeróbnej časti. Pri budovaní anaeróbnej nádrže sa na dno nádrže vysypala asi 10 cm hrubá vrstva bentonitu, ktorý slúži ako izolačná vrstva. Na bentonit sa v smere kolmom na tok vody položili pásy fólie, ktoré majú zlepšiť izolačný účinok bentonitu. Nádrž sa naplnila zmesou hnoja (60 %), vápenca (15 %), pilín (10 %) a starej slamy (15 %). Do nádrže sa umiestnilo niekoľko drevených zábran, ktoré majú slúžiť na usmernenie prúdenia vody.

Na odstránenie nežiaduceho vplyvu bočných prítokov bol po okraji systému vykovaný zberný kanál, ktorý odvádzal vodu z bočných prítokov okolo systému. Z tohto kanála je možné privádzať do systému regulované množstvo vody. Neskôr sa ukázalo, že aj z tohto zberného kanála presakujú bočné prítoky do druhej, anaeróbnej nádrže. Ich negatívny vplyv sa eliminoval vykovaním zvislých drenáží v smere prítokov, ktoré sa naplnili vápencom a zakopali, aby vytvorili anoxické vápencové drenáže.

Aeróbna časť systému sa skladá z prívodného kanála a aeróbneho jazierka. Aeróbne jazierko je plytká nádrž s väčšou plochou, ktorej dno sa vysypalo hlinou slúžiacou na lepšie zakorenenie páľky úzkolistej. Pálka úzkolistá sa získavala z lokality pod odkaliskom Sedem žien (smer Banská Belá), kde prirodzene rastie. Pilotný systém bol dobudovaný a spustený v septembri 1999.

5.1.11.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÁ NÁKLADY

Obsah Fe v AMD sa pohybuje okolo 1 000 – 3 000 mg . l⁻¹. Na začiatku fungovania systému (jar – leto 1999) sa darilo znižovať obsah Fe vo vode z anaeróbneho močiara asi o 2/3. V ALD nastal ďalší výrazný pokles Fe, až na 54 mg . l⁻¹. Redukčné podmienky v anaeróbnom močiari spôsobovali ďalší pokles Fe až na 4,1 mg . l⁻¹. To predstavuje účinnosť približne 98 %.

Podobná situácia je aj pri odstraňovaní kontaminácie Al. Obsah Al v šobovskej AMD sa pohybuje medzi 300 – 900 mg . l⁻¹. Vo výtoku z ALD je obsah Al najnižší (okolo 0,04 mg . l⁻¹). V anaeróbnom močiari je obsah Al oproti ALD vyšší, ale iba nepatrne. Je to spôsobené bočnými prítokmi (0,18 – 0,26 mg . l⁻¹). To znamená účinnosť takmer 100 %. Vysoký obsah SO_4^{2-} v AMD zo Šobova je tiež veľký problém. Hodnoty veľmi kolíšu, ale najčastejšie sa pohybujú medzi 6 000 – 12 000 mg . l⁻¹. V anaeróbnom prostredí systému klesá obsah síranov asi na 1/2 – 1/5 pôvodného obsahu. Obsah SO_4^{2-} vo výtoku z anaeróbneho močiara sa pohybuje medzi 2 300 – 3 000 mg . l⁻¹. Trvanie sanácie je kratšie a účinnosť systému pri odstraňovaní síranov je menšia ako pri odstraňovaní kovov.

Niekoľkými analýzami sa sledovala aj schopnosť systému odstraňovať kontamináciu Cu a Mn. Ukázalo sa, že pasívne anaeróbne postupy sú schopné skoro na 100 % odstrániť z vody Cu. Pôvodná šobovská AMD obsahuje asi 5 mg . l⁻¹ Cu. Redukčnými procesmi prebiehajúcimi v ALD a anaeróbnom močiari sa podarilo znížiť obsah Cu tak, že vo výtoku z anaeróbneho močiara bolo 0,03 mg . l⁻¹ Cu.

Obsah Mn v AMD sa pohybuje okolo 50 mg . l⁻¹. Pasívnymi úpravnickými postupmi sa podarilo znížiť jeho obsah vo výtoku asi na polovicu. Obsah Ca vo vode, ktorá vyteká priamo z ALD, je niekoľkonásobne vyšší ako obsah v pôvodnej AMD.

Účinnosť pasívnych systémov pri odstraňovaní Fe z kyslých banských vôd sa v laboratórnych podmienkach pohybuje okolo 90 %. Výraznejšie poklesy teploty síce znižujú trvanie sanácie a účinnosť systému, ale tieto výkyvy nie sú z celkového pohľadu významné.

Účinnosť pasívnych systémov pri odstraňovaní kontaminácie Al je konštantná, okolo 90 – 95 %.

V počiatočných fázach činnosti systému je v upravenej vode zvýšený obsah NH_4^+ a NO_3^- . Časom však klesá až na nemerateľné hodnoty. Pasívne systémy sú schopné z kontaminovanej vody odstrániť približne 2/3 síranov.

Najlepšie výsledky sa pri pasívnom čistení dosahujú pri odstraňovaní kovov (Zn a Cu). Obsah týchto prvkov v upravenej vode je o 95 – 99 % nižší než v pôvodnej AMD.

Obsah Mn a Mg dokáže anaeróbny systém znížiť asi o 50 %.

Pri upravovaní banských vôd zo Šobova je potrebné použiť anoxickú vápencovú drenáž (ALD) na úpravu alkality systému.

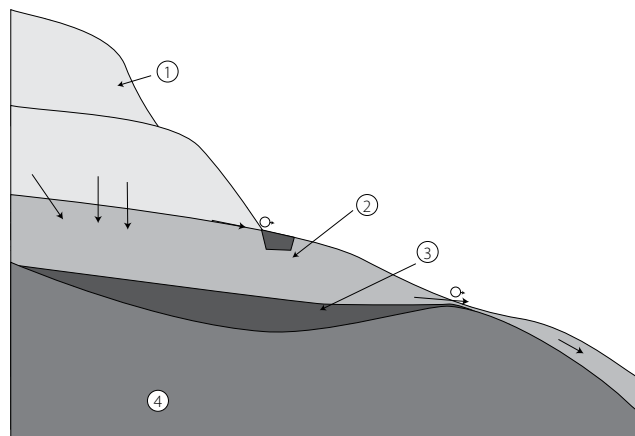
Pri navrhovaní a konštruovaní pasívneho systému je potrebné odstrániť negatívne vplyvy spôsobené klimatickými a terénnymi podmienkami, ktoré môžu negatívne ovplyvňovať trvanie sanácie a účinnosť systému.

Pasívne systémy je možné za určitých podmienok s úspechom použiť aj v našich klimatických podmienkach. Je však potrebné odstrániť výkyvy v množstve AMD dodávanej do systému spôsobené klimatickými zmenami a počítať so znížením účinnosti systému v zimných mesiacoch.

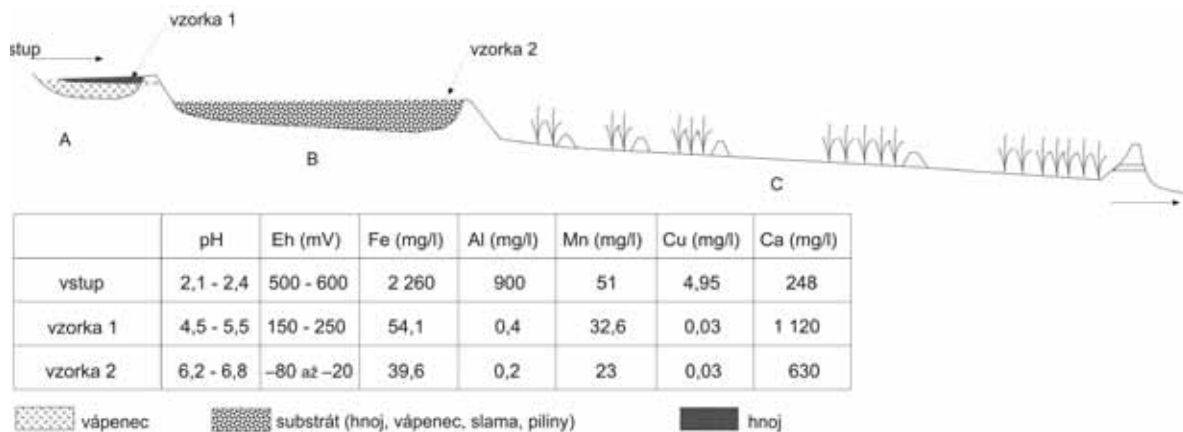
Kvôli efektívnemu fungovaniu systému je potrebné dôkladne navrhnuť optimálne množstvo vody vtekajúce do systému, pretože nielen nadmerné množstvo kontaminovanej vody, ale aj jej nedostatok môžu spôsobovať znížovanie účinnosti systému.

Náklady na laboratórne a terénne pokusy (24 mesiacov) a pilotný projekt (6 mesiacov) predstavovali 20 000 € (rok 1999).

Geologické pomery územia a schéma realizovanej sanácie sú uvedené na obr. 5.1.1 a 5.1.2.



Obr. 5.1.1. Banská Štiavnica, Šobov – geologické pomery územia. Vysvetlivky: 1 – materiál haldy; 2 – priepustný horizont (kvartérne delúvium); 3 – depresia vyplnená kontaminovanou vodou; 4 – nepriepustný horizont (tuf).



Obr. 5.1.2. Banská Štiavnica, Šobov – schéma pasívneho čistenia v konštruovanom močiarí.

5.1.12. SMOLNÍK

5.1.12.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila metóda pasívne čistenie v konštruovanom močiarí in situ.

Sanačné práce zamerané na likvidáciu kyslých banských vôd vytekajúcich z novej drenáže šachty Péch realizovala firma AQUIPUR, s. r. o., Bratislava v spolupráci s Knight Piesold, Denver, USA, a Katedrou ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave (www.fns.uniba.sk, www.banskeodpady.sk) v rámci projektu agentúry ECOLINKS.

5.1.12.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Ložisko Smolník sa nachádza medzi Smolníckou Hutou a Smolníkom na východnej strane doliny Smolníckeho potoka. Iba jeho krátky úsek pokračuje na západnú stranu doliny.

Na geologickú stavbu ložiska Smolník existujú dva odlišné názory. Ilavský et al. (1981) sa prikláňajú ku koncepcii, že gelnická séria reprezentuje kambrium až devón a tie tvoria mohutný vulkanicko-sedimentárny komplex z porfyroidov, ich tufov a tuftov striedajúcich sa s pruhmi rozličných fylitov. Pruhy tmavých fylitov s karbonátmi a stratiformnými ložiskami sulfidov Fe, Cu, Pb, Zn, Sb, ako aj sideritov a Mn karbonátov nie sú teda nijakými synklinálami, ale ide o mnohonásobné opakovanie porfyroidov a fylitov. Naopak, Grecula (1972, 1982) zastáva názor, že jadro ložiska je tvorené súvrstvím zelenkavých fylitov (hnilecké) a súvrstvím čiernych fylitov v jeho stratigrafickom podloží. Na ich rozhraní je vyvinutý pestrý vulkanický horizont bimodálnej formácie, v ktorom sa nachádza aj ložisko Smolník. Ložisko patrilo k najväčším ložiskám s polymetalicko-sulfidickým typom mineralizácie v bývalom Československu.

Okrem klasickej ťažby Cu rudy sa na lokalite Smolník využívalo mnoho storočí aj získavanie medi cementáciou. Prvé zmienky o takomto získavaní medi sú z roku 1346 (Bartalský et al., 1993). Celé storočia, až do 80. rokov 20. storočia, sa banské priestory, haldy a tok vôd prispôbovali tomu, aby vytekajúca banská voda obsahovala čo najvyššiu koncentráciu medi. S cieľom silnejšej oxidácie pyritu v banských priestoroch sa rozširovala plocha priestorov, cez ktoré prúdila voda, rozrušovali sa horniny, budovali sa kanály na rozvádzanie vody do

banských priestorov a pod. Takto získaná cementačná voda (v podstate kyslá banská voda – *acid mine drainage* – AMD) sa privádzala do cementačných nádrží s kovovým šrotom, na ktorom sa zrážali vrstvy čistej medi. Tá sa ďalej hutnícky spracovávala. To znamená, že niekoľko storočí sa povrchové aj podzemné banské diela prispôbovali tak, aby produkovali čo najväčšie množstvo kyslých banských vôd. Dnes to spôsobuje ekologickú haváriu v okolí Smolníckeho potoka.

Koncom 80. rokov sa rozhodlo, že sa baňa zlikviduje. Dňa 15. 12. 1990 sa začalo so zatápaním banských priestorov. Počas zatápania bane nastalo okamžité zlepšenie kvality vody v Smolníckom potoku. Podľa meraní v rokoch 1991 a 1992 sa pH pohybovalo v hodnotách od 5,85 do 6,95 a ani obsah kovov neprekračoval limity platné pre povrchové vody. Zatápanie ložiska sa skončilo v máji 1994 a 9. 6. 1994 sa v potoku v okolí šachty Pých objavilo prvé presakovanie ložiskových vôd (Jaško et al., 1996). Keby bola baňa zatopená a bolo by zabezpečené, že banské vody nebudú prúdiť a nebude sa do bane dostávať kyslík, ekologická havária by nevznikla. Bez prístupu kyslíka a čerstvej vody by neprebíhala oxidácia sulfidických minerálov. Žiaľ, do banských priestorov stále preniká čerstvá voda z povrchu, ktorá v banských priestoroch atakuje sulfidické minerály. Spolu s pôsobením oxidačných baktérií vytvára z celého banského komplexu bioreaktor produkujúci veľké množstvo AMD. AMD vytekajú v blízkosti bývalej šachty Pech do Smolníckeho potoka. Postupná neutralizácia AMD spôsobuje zrážanie oxyhydroxidov Fe a Al, ktoré voda nesie až do Hnilca a ďalej do nádrže Ružín. V priehrade Ružín sa ukladá veľké množstvo kalu (ročne asi 224 000 m³), ktoré sčasti prináša aj rieka Hnilec. Aj to spôsobuje veľké problémy. V sedimentoch prinášaných riekami Hnilec a Hornád, a dokonca aj v živých organizmoch žijúcich v týchto riekach je zvýšený obsah Cu, Zn, Co, Ni a Hg (Bobro et al., 1999).

5.1.12.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Laboratórne pokusy

Laboratórne pokusy s odstraňovaním kontaminácie AMD zo Smolníka sme obmedzili na tri pokusné 5-litrové nádoby, v ktorých boli rôzne pomery hnoja, slamy a vápenca. Pokusy prebehli v júli a auguste 1999. Použitý materiál sa ukázal ako vhodný. pH AMD použitej pri pokusoch bolo 3,82. Vo všetkých troch pokusných nádobách sa podarilo upraviť jeho hodnoty na 5,81 – 6,02 a obsah kovov výrazne poklesol.

Rekultivačné práce – terénne pokusy priamo na lokalite

Ako pokusné nádoby sme použili štyri asi 150-litrové sudy, ktoré sme naplnili substrátmi pozostávajúcimi z rôznych pomerov vápenca, hnoja, pilín a starej slamy (tab. 5.2).

Tab. 5.2. Zloženie substrátu v pokusných sudoch.

	Sud 1		Sud 2	Sud 3	Sud 4
	horná 1/2	dolná 1/2			
Vápenec	50 %	20 %	30 %	50 %	30 %
Staré piliny	30 %	60 %	30 %	30 %	0 %
Čerstvé piliny	0 %	0 %	0 %	0 %	30 %
Slama	10 %	10 %	30 %	10 %	30 %
Hnoj	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %
AMD	106 l	67 l	147 l	193 l	175 l

Pri pokusoch sa použili suroviny z miestnych zdrojov s ohľadom na ich použitie pri finálnom projekte. Drvený vápenec, frakcia 4 – 8 mm, bol dovezený z Margecian, piliny z piliny vzdialenej asi 2 km na SV od Smolníckej Huty smerom k Mníšku nad Hnilcom, slama a hnoj z družstva v Mníšku. Substráty boli zaliate AMD tak, aby boli dokonale premáčané, a po 20 hodinách sa zmerali prvé hodnoty pH a Eh.

V každej z pokusných nádob sme stanovili rôzne režimy odoberania a pridávania vody. Do suda č. 1 sa pridávalo a odoberalo každý deň 5 l AMD, do suda č. 2 a 4 0,75 l. Množstvo vody pridávané do suda č. 3 sa postupne zvyšovalo. Prvých 29 dní sa pridával denne 1 l, potom sa každý týždeň zvýšilo množstvo AMD o ďalší liter až po dennú dávku 5 l. V odoberanej vode sa sledovala teplota, pH, vodivosť a stanovoval sa obsah Al, Fe, Cu, Zn, Mg, Mn, Ca a SO₄²⁻. Sledovali sa aj hodnoty pH priamo v šachte Pech, odkiaľ vyteká AMD, a v potoku nad miestom, kde AMD priteká do Smolníckeho potoka. Merania obsahu prvkov vo výtokoch z pokusných nádob sa robili pravidelne, každý týždeň v priebehu takmer dvoch mesiacov od 19. 8. 1999 do 7. 10. 1999. Voda sa prilievala a odoberala podľa stanoveného harmonogramu. Odobrané vzorky sa analyzovali v laboratóriu Geologickej služby SR v Spišskej Novej Vsi. Ako ukázali merania, schopnosť pasívneho systému upraviť pH AMD zo Smolníka je dobrá. Vo všetkých štyroch pokusných nádobách sa po celý čas pokusu darilo udržiavať pH nad hodnotou 5. Pri odstraňovaní Fe z AMD bolo možné pozorovať väčšie rozdiely medzi nádobami. Vo všetkých však prevláda trend postupného zlepšovania schopnosti odstraňovať z vody Fe. Najlepšie výsledky sa dosiahli v nádobe č. 3, v ktorej sa postupne zvyšovalo množstvo vody pridávanej do systému. V záverečnej fáze pokusu sa v tomto prípade dosiahla účinnosť 96 – 97 %, zatiaľ čo pri nádobe č. 2, v ktorej boli dosiahnuté výsledky najhoršie, bola účinnosť okolo 78 %. Najhoršie výsledky sa dosiahli v nádobe č. 2, hoci sa do nej prilievalo najmenšie množstvo AMD. Pri odstraňovaní kontaminácie AMD zo Smolníka sme sledovali aj schopnosť anaeróbnych procesov odstraňovať Zn a Cu. Ukázalo sa, že tieto kovy sa odstraňujú najlepšie. Účinnosť pasívneho systému pri odstraňovaní týchto kovov z AMD bola po celý čas asi 99 %.

Rrekultivačné práce – vybudovanie pilotného systému

Ďalšou fázou riešenia problematiky AMD v Smolníku pomocou PTS bolo vybudovanie pilotného systému asi 200 m od miesta, kde AMD vyteká do Smolníckeho potoka. Na toto miesto sa môže voda privádzať pomocou hadice samospádom.

Ako najvhodnejší substrát na použitie bol vybraný substrát zo suda 1 (pozri tab. 5.2), ktorý má dve vrstvy. Výsledky terénnych pokusov ukázali, že pri takomto zložení substrátu sa dosahujú najlepšie výsledky, hoci sa do suda prilievalo najviac AMD zo všetkých pokusných nádob.

Pilotný projekt nebol vybudovaný ako klasický konštruovaný močiar, ktorý má v najvyššie položenej časti prítok a v najnižšej výtok. Pilotný konštruovaný močiar v Smolníku bol z terénnych dôvodov skonštruovaný tak, že AMD sa do systému privádza šachticou, z ktorej sa pomocou rúrok vejárovito rozvádza na jeho celú plochu. Na dne sú rovnakým spôsobom umiestnené drenážne rúrky, ktoré vodu zo systému odvádzajú späť do Smolníckeho potoka (obr. 5.1.3). Systém sa naplnil AMD a ponechal na týždňovú inkubáciu.

5.1.12.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÁ NÁKLADY

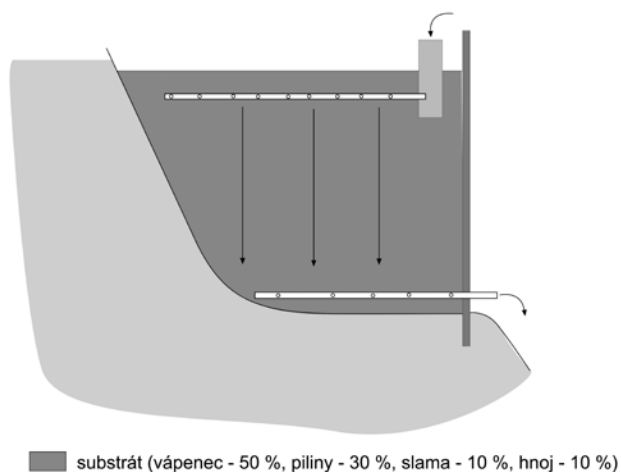
Od 25. 5. 2000 sa začalo s priebežným monitorovaním pilotného systému. Sledovali sa hodnoty pH a vodivosti (neskôr aj Eh), celkový obsah rozpustených látok a obsah Al, Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ca a síranov. Pri porovnaní priemerných hodnôt AMD vstupujúcej do systému a vody vytekajúcej zo systému (tab. 5.3) vidíme, že systém dokáže zvýšiť pH a výrazne znížiť obsah Al, Zn a Cu. Naopak, monitoring ukazuje, že systém nedosahuje očakávané výsledky pri znižovaní obsahu Fe a síranov. Z výsledkov monitorovania pilotného systému v Smolníku možno pozorovať nízku účinnosť systému pri odstraňovaní Fe a síranov z AMD. Výrazne horšie schopnosti pilotného systému pri odstraňovaní Fe a síranov z AMD sú zrejme spôsobené nevhodnou konštrukciou pilotného systému. Ako vyplýva z výsledkov, v systéme sú redukčné podmienky a odstraňuje sa podstatná časť obsahu Cu a Zn, no obsah Fe a síranov klesá iba o veľmi nízke hodnoty. Je to pravdepodobne spôsobené tým, že v takto skonštruovanom systéme je veľmi krátky (retenčný) čas, počas ktorého voda zotrúva v systéme v redukčných podmienkach. Baktérie redukujúce síru za tento krátky čas stihnú redukovať iba zlomok obsahu síranov na H_2S a väčšia časť síranov vyteká v neredukovanej forme preč zo systému. H_2S , ktorého je preto v systéme nedostatok, reaguje s Cu a Zn (tieto prvky reagujú s H_2S skôr ako Fe) a tým sa spotrebúva. Na vytvorenie sulfidov Fe už teda nie je v systéme dostatok sulfánu.

Pri navrhovaní finálneho riešenia preto treba zvoliť radšej „klasický“ spôsob privádzania vody do systému (taký, aký sa použil na lokalite Banská Štiavnica – Šobov), aby bol čas, ktorý voda strávi v systéme, čo najdlhší.

Tab. 5.3. Priemerné hodnoty AMD vtekajúcej do pilotného systému a vody vytekajúcej zo systému z obdobia 25. 5. – 26. 9. 2000.

		Vstup	Výstup
pH		3,36	5,64
SO ₄	mg/l	3 652	3 273
Ca	mg/l	214,5	537
Fe	mg/l	573	378
Al	mg/l	133,2	7,84
Cu	mg/l	5,19	0,048
Zn	mg/l	17,75	1,04
Mg	mg/l	399,5	391,3
Mn	mg/l	41,83	39,82
Eh	mV	347,3	-168,6
Vodivosť	mS/m	384	376
Rozpustné látky	mg/l	6 217	5 690

Náklady na laboratórne a terénne pokusy a pilotný projekt predstavovali 54 822 USD (1999 – 2000) (rok 1999).



Obr. 5.1.3. Smolník – schéma konštruovaného močiara.

5.1.13. KROMPACHY, AREÁL SPOLOČNOSTI VSE, A. S., KOŠICE

5.1.13.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila metóda in situ vymývanie pôdy prečistenou podzemnou vodou s prídavkom aniónaktívnych tenzidov a metódy ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, vyťaženie kontaminovanej zeminy pásma prevzdušnenia a jej nahradenie inertnou zemínou.

Sanačné práce na lokalite Krompachy, areál VSE, a. s., Košice, VSE-ES 110/22 kV, realizovali spoločnosti A. S. A. SLOVENSKO, spol. s r. o. (generálny dodávateľ, www.asa.sk), a AWAST Slovakia, s. r. o. (dodávateľ technológie, www.awast.sk).

5.1.13.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Po stránke regionálneho geologického členenia územie buduje gemeridná tektonická jednotka východnej časti Slovenského rudohoria. Mladšie paleozoikum severného gemerika tu zastupuje petrovohorské súvrstvie krompašskej skupiny (starší perm). Litologicky lokalitu tvoria metasedimenty, v hlavnej miere fylity. Tieto horniny tvoria skalné podložie, na ktorom je vyvinutá plytká kvartérna (holocénna) štruktúra riečnej nivy. Budujú ju predovšetkým fluviálne klastiká, t. j. piesčité až hlinité drobné štrky, a vertikálne vrstvenie telesa nivy uzatvárajú niekoľkokoddecimetrové polohy povodňových hĺn. Terén v areáli je lokálne vyrovnaný a upravený vrstvou hlinitých navážok (sypanín) hrubou až 2 m.

Kvartér tvoria fluviálne piesčité a piesčito-hlinité štrky. Kolektor dosahuje hrúbku 1,5 – 3,0 m. Na lokalite je vrstva fluviálnych uloženín Hornádu s hrúbkou okolo 3,0 m. Teplota vody kolíše v priebehu roka od 8,0 do 16,0 °C. V povrchovej vode je nízky obsah Fe. Podľa hydrogeologickej mapy toto územie predstavuje hydrogeologický rajón G 118 *Paleozoikum Slovenského rudohoria v povodí Hornádu*.

Pre komplex metasedimentov gemerika je charakteristická medzizrnový alebo puklinový typ priepustnosti. Komplex slienitých vápencov a fylitov ako celok je klasifikovaný ako nepriepustný. Najmenšie zásoby podzemnej vody sa vyskytujú v paleozoických horninách Volovských vrchov v slabo zvodnených kryštalických bridliciach. Podzemné vody v tejto oblasti sa dostávajú na povrch v podobe puklinových a sutinových prameňov s malou výdatnosťou.

Využiteľné množstvo podzemných vôd v rámci uvedeného rajónu sa nachádza vo fluviálnych náplavoch rieky Hornád. Pre kolektor fluviálnych štrkov je charakteristická puklinová priepustnosť. Štrky sú veľmi priepustné a vysoko prietochné, s priemerným $k_f = 2,365 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Podzemná voda je v úzkej hydraulikej spojitosti s povrchovým tokom. Generálny smer prúdenia podzemných vôd je od J na S až SV. Hladina podzemných vôd je voľná až mierne napätá, jej úroveň je okolo 1,7 až 2,5 m pod terénom. Z hydrogeochemického hľadiska ide o podzemné vody typu Ca–Mg–SO₄–HCO₃, väčšinou silne mineralizované, neutrálne až veľmi alkalické, so zvýšeným obsahom SO₄²⁻. Podzemné vody v priestore areálu majú vysoký obsah Mn, často aj zvýšený obsah Cl⁻ a nízky obsah Fe.

5.1.13.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

Základný zistený kontaminant v priestore areálu VSE, a. s., je chladiaci transformátorový olej – ropné látky (C₂₀ – C₂₂). Znečistenie ropnými látkami sa overilo v 5 ohniskách, z ktorých 3 boli plytké a znečistenie v nich bolo viazané na vrchnú časť vrstiev (na nesaturovanú zónu). Na dvoch ohniskách sa ropné uhľovodíky zistili v celom vertikálnom profile sledu vrstiev až po bázu fluviálnych zvodnených štrkov, v strednej časti areálu až do hĺbky okolo 4,0 m pod terénom:

- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $NEL_{IC} = 68\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: voľná vrstva ropnej látky na hladine podzemnej vody vo vrtoch v hrúbke okolo 1 cm, bežný je film, $NEL_{IC} = 28 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (s opalescenciou na hladine);
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - sanačné práce sa ešte neskončili, k 31. 12. 2008 bola v podzemných vodách zistená koncentrácia $NEL_{IC} =$ približne $1,38 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia – plošný rozsah všetkých 5 ohnísk bol $1\,161,51 \text{ m}^2$;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: približne 1,7 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 3,4 až 4,7 m pod terénom.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Kontaminovaná zemina pásma prevzdušnenia sa vyťažila a vzniknuté jamy sa zaviezli inertným materiálom. Kompletné vyťaženie kontaminovanej zeminy až na bázu fluviálnych štrkov nebolo možné. Metódou vyťaženia kontaminovanej zeminy sa úplne zlikvidovali 2 plytké ohniská. V dvoch priestoroch s kontamináciou zasahujúcou hlboko do pásma nasýtenia bolo vyťažené znečistenie plytko pod hladinou podzemnej vody. Na vtoku podzemnej vody do priestoru ohniska sa vybudovali presakovacie vrty a presakovacie drény a na odtoku podzemnej vody z ohniska čerpacie vrty.

Monitoring sanačných prác bol zameraný (podľa rozhodnutia OÚŽP v Spišskej Novej Vsi) na sledovanie:

- koncentrácie ropných uhľovodíkov ako NEL_{IC} v zeminách;
- chemického zloženia podzemnej vody vtekajúcej do sanovaného priestoru a odtékajúcej z neho (sledované NEL_{IC} na začiatku a na konci sanačného obdobia v monitorovacích vrtoch);
- kvality povrchovej vody nad areálom VSE, a. s., a pod ním; v povrchovej vode sa okrem NEL_{IC} sledovali základné ukazovatele znečistenia $ChSK_{Cr}$, BSK_5 , NL , O_2 , pH a robil sa základný fyzikálno-chemický rozbor (na začiatku a na konci aktívneho sanačného obdobia); ukazovateľov znečistenia a NEL_{IC} v odpadových vodách odtékajúcich kanalizáciou ústiacej do toku Hornádu (na začiatku a na konci aktívneho sanačného obdobia).

Premývanie horninového prostredia s prídavkom tenzidov

Etapa pozostávala zo sanačného čerpania kontaminovanej podzemnej vody a premývania horninového prostredia tenzidmi. Sanačné čerpanie intenzifikované podporou detergentov sa začalo v júli 2009 pilotnou skúškou, ktorou sa zistil spôsob čerpania. Princípom bolo dosiahnutie maximálneho rozkvyv hladín podzemnej vody s pulzným čerpaním a presakovaním prečistenej podzemnej vody. Čerpanie sa realizovalo vo fázach. Vytvorila sa hlboká depresia podzemnej vody, ktorá sa po fáze pokoja pred ďalším čerpaním musela ešte stále dopĺňať (prečistenou vodou), aby tenzidy neodtekali mimo priestoru sanačného zásahu.

Po nastavení režimu sanačného čerpania sa do kontaminovaného ohniska kolektora opakovane aplikoval roztok aniónaktívnych tenzidov. Koncentrácia aniónaktívnych tenzidov v kolektore sa sledovala v centrálnej časti ohniska v indikačnom objekte. Podzemná voda s tenzidmi a ropnými uhľovodíkmi sa odčerpávala na odtokovom profile. Čerpaná podzemná voda spolu s tenzidmi a rozpustenou kontamináciou sa čistila na sanačnom zariadení s filtrom z aktívneho uhlia v plnoautomatickej prevádzke.

Trvanie sanácie a účinnosť sanácie sa sledovali prostredníctvom týchto parametrov:

- obsah aniónaktívnych tenzidov v podzemnej vode v sanovanom ohnisku;
- obsah NEL_c a aniónaktívnych tenzidov v podzemnej vode na vstupe a výstupe zo sanačného zariadenia;
- po odčerpání aniónaktívnych tenzidov zo zvodneného prostredia sa kontrolovala účinnosť premývacej etapy, t. j. odoberali sa vzorky podzemnej vody zo sanačných objektov na stanovenie NEL_c ;
- obsah NEL_c sa naďalej monitoroval v podzemnej vode vtekajúcej do priestoru areálu a odtekajúcej z priestoru; zároveň sa sledovalo základné chemické zloženie podzemnej vody;
- na začiatku a na konci aktívneho sanačného zásahu sa sledovalo chemické zloženie povrchovej vody a ukazovatele znečistenia v rieke Hornád; sledovali sa aj základné ukazovatele znečistenia v odpadových vodách ústiach do povrchového toku.

5.1.13.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Trvanie sanácie a účinnosť sanačnej ťažby troch plytkých ohnísk sú doložené posanačným monitoringom. Pri masívnom premývaní ďalších dvoch ohnísk s kontamináciou zasahujúcou hlboko do zvodneného prostredia (začiatok v roku 2007 a realizácia v roku 2008) sa v jednom ohnisku dosiahlo zníženie koncentrácie NEL_c v podzemnej vode z priemerných $13 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ na hodnoty v stotínach až desatinách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, v druhom ohnisku (lokalizovanom nižšie v smere prúdenia podzemnej vody) sa obsahu NEL_c v podzemnej vode znížil na $1,38 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Sanačné práce nie sú zatiaľ dokončené. Dokončenie sanačného zásahu sa očakáva na konci roku 2009.

5.1.14. KRÁĽOVA HOĽA, TELEVÍZNY VYSIELAČ

5.1.14.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy in situ: podporovaná biosanácia/enzymatické odbúravanie ropných látok a prekrytie. Spomedzi metód ex situ sa použilo čerpanie a následne čistenie kontaminovanej vody z nádrže cez tlakovo-sorpčný filter.

Sanačné práce zemín a zásobníka na lokalite Kráľová hoľa, televízny vysielateľ, realizovala spoločnosť GEOPOL PREŠOV, s. r. o. (www.geopolpresov.com).

5.1.14.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe tejto lokality a jej okolia sa podieľajú najmä proterozoické horniny. Tvoria ich prevažne dvojsľudové biotitické ruly, pararuly a fylity. Bezprostrednú povrchovú vrstvu tvoria deluviálne sutiny. Územie v mieste prieskumu (okolie zásobníka) je zarastený terén s antropogénnymi navážkami.

Hydrogeologické pomery lokality a jej bezprostredného okolia sú významné najmä zo širšieho hľadiska. Na samotných svahoch Kráľovej hole a jej úpätí je veľa významných prameňov. Územie je významné ako chránená krajinná oblasť.

5.1.14.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $NEL = 3\,100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: nesledované;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: $NEL = 450 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: nesledované;
- plocha kontaminovaného územia – zhruba 3 m^2 ;
- hĺbka hladiny podzemnej vody – nameraná;
- hĺbka nepriepustného podložia: $4,0 \text{ m}$.

Podporovaná biosanácia

Na dekontamináciu zemín bolo potrebné dosiahnuť presýtenie predpokladanej kontaminovanej vrstvy roztokom ENZYMMIX. Nútené presakovanie cez kontaminovanú vrstvu zeminy sa zabezpečilo dávkovaním ENZYMMIXU do vody, ktorá sa aplikovala do horninového prostredia pod tlakom cez systém vsakovacích vrtov a priamo do okolia šachty. Roztok vody s prípravkom ENZYMMIX prechádzajúci horninovým prostredím zabezpečil rozklad kontaminantu (jeho degradáciu). Počas troch aplikácií do podložia úložiska a ostatných vsakovacích vrtov sa aplikovalo 840 l enzymatického roztoku. Množstvo aplikovaného roztoku bolo dostatočné na degradáciu predpokla-

daného objemu kontaminovaných zemín s maximálnym obsahom ropných látok do 3 100 mg . kg⁻¹ sušiny (v priemere asi 1 300 mg . kg⁻¹ sušiny).

V rámci *monitorovacích prác* sa po skončení sanačného zásahu odobrali vzorky zemín, a to v blízkosti miest a z hĺbkových úrovní, kde sa odoberali v priebehu prieskumu. O účinnosti dekontaminačného procesu svedčí aj zvýšený obsah CO₂ v zemi (oproti stavu pred aplikáciou enzymatického roztoku sa zvýšil o 80 až 120 %). CO₂ v tomto prípade vzniká ako vedľajší produkt pri enzymatickej degradácii ropných látok.

V priestore úložiska sa po sanačnom zásahu znížil obsah ropných látok v zeminách aj v pôdnom vzduchu na hodnoty nižšie, ako sú hodnoty kategórie C, resp. kategórie B.

Sanačné čerpanie a čistenie kontaminovaného kalu, vyčistenie a dekontaminácia zásobníka

V čase rekognoskácie terénu a technologického zariadenia sa zistilo, že zásobník – nádrž nafty – po skončení činnosti nebol vyčistený. V nádrži sa nachádzali kaly a kontaminované médium. Nádrž a príslušné potrubia sa vyčistili tlakovým zariadením s roztokom ENZYMMIX. Kontaminované médium akumulované v nádrži (pôvodne aj z procesu dekontaminácie) sa odčerpalo čerpadlom, resp. priemyselným vysávačom do prepravných nádob. Na lokalite vzniklo celkovo 580 l kontaminovaného odpadu, katalógové číslo 16 07 08 – odpad obsahujúci olej. Tento nebezpečný odpad sa z lokality vyviezol a likvidoval ex situ na dekontaminačnom zariadení spoločnosti GEOPOL PREŠOV, s. r. o.

Prekrytie

Po dekontaminácii zemín, vyčistení a dekontaminácii potrubí a priestoru zásobníka sa šachta a armatúry v šachte zlikvidovali. Stavebná sutina zo šachty a armatúry sa z lokality vyviezli. Zásobník a priestor šachty sa vyplnil zeminou v množstve 6,2 m³. Na záver sa robili terénne úpravy. Terén sa upravil do pôvodného stavu – povrchová organická vrstva sa obohatila biohumusom a vysiala trávou.

5.1.14.4. ÚČINNOSŤ SANÁCIE

Na základe výsledkov sanačného zásahu a monitorovacích prác je možné konštatovať, že:

- zdroj novej kontaminácie na skúmanej lokalite sa odstránil,
- vyčistená a následne zasypaná nádrž už nie je potenciálnym zdrojom kontaminácie,
- retenčná schopnosť zemín nachádzajúcich sa v podloží sa nevyčerpala, infiltráciou presakujúcich vôd do podložia sa zvyškový kontaminant nebude šíriť do okolitého prostredia.

5.1.15. POZDIŠOVCE, BÝVALÝ DISTRIBUČNÝ SKLAD SLOVNAFTU, A. S.

5.1.15.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy: podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody a selektívna ťažba kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce na lokalite Pozdišovce – bývalý distribučný sklad pohonných hmôt Slovnaft, a. s., realizovala spoločnosť DEKONTA SLOVENSKO, s. r. o. (www.dekonta.com).

5.1.15.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe záujmového územia sa podieľajú horniny neogénu a kvartéru. Neogénne súvrstvia budujú Pozdišovský chrbát a tvoria podložie fluvialných náplavov Laborca. Najstaršie neogénne súvrstvie (báden – sarmat) vystupuje na povrch v najsevernejšej časti územia. Súčasťou tohto súvrstvia sú aj pozdišovské štrky. Štrky dosahujú hrúbku 30 – 40 m a obsahujú polohy pestrých ílov. V oblasti Pozdišovíc toto súvrstvie tvoria len pestré íly.

Hydrogeologicky najpriaznivejšie prostredie na prúdenie a akumuláciu podzemných vôd sú v tomto území fluvialne náplavy Laborca. Hladina podzemnej vody má pri severnom okraji areálu charakter napätej hladiny a pri južnom okraji charakter voľnej hladiny. V prírodnom stave sa hladina podzemnej vody nachádza na rozhraní štrkov a nadložných ílov, resp. vo vrchnom úseku štrkovej vrstvy v hĺbke 2,6 až 5,5 m pod terénom. V tesnej blízkosti Pozdišovského chrbta je hladina podzemnej vody v hĺbke 6,5 až 7,5 m pod terénom. Hodnoty koeficientu filtrácie kolíšu v širokom rozmedzí (od 8,3 . 10⁻³ do 7,6 . 10⁻⁵ m . s⁻¹), najčastejšie však v rozpätí 10⁻³ – 10⁻⁴ m . s⁻¹. Generálny smer prúdenia podzemnej vody je takmer rovnobežný s tokom Laborca.

5.1.15.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – ropné látky – stanovené ako koncentrácia NEL;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 15 000 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemná voda: fáza ropnej látky na hladine;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 1 200 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemná voda: NEL do 2,5 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: približne 9 332 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3 – 6 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 5,5 – 7,5 m.

Podporovaná biosanácia

Na lokalite prebiehala aplikácia bakteriálneho preparátu zloženého z baktérií so silnou biodegradačnou schopnosťou a zároveň aplikácia fertilizačných roztokov s cieľom dodať nutrienty do horninového prostredia. Aplikácia biopreparátu bola zameraná na urýchlenie prebiehajúcich biodegradačných procesov a cielene sa sústredila na najviac kontaminované oblasti – prieskumom overené a potvrdené ohniská kontaminácie.

Monitoring sanačných prác pozostával z odberu vzoriek zemín na stanovenie koncentrácie NEL a respiračných testov (zmeny obsahu všetkých uhľovodíkov, všetkých prchavých organických látok, O₂, CH₄ a CO₂).

Sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd, vymývanie zemín, ťažba kontaminovanej zeminy

Zo štyroch ohnisk znečistenia sa čerpala podzemná voda z výkopových jám a znečistená zemina sa vyťažila po hladinu podzemnej vody. Odčerpaná kontaminovaná voda sa následne čistila na troch sanačných staniách a po prečistení sa opätovne použila na spätný zásah – vymývanie pôdy.

Monitoring sanačných prác pozostával z odberu vzoriek podzemných vôd na stanovenie koncentrácie NEL, benzénu, toluénu, etylbenzénu, xylénov a styrénu.

5.1.15.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Prieskumnými prácami sa na tejto lokalite overila kontaminácia zemín v množstve 31 400 t a podzemných vôd v množstve 330 187 m³ (uvedený objem vody sa recykloval systémom čerpanie, čistenie a následná infiltrácia počas celého trvania sanácie). Na urýchlenie sanácie sa do horninového prostredia aplikoval bakteriálny preparát. Sanačné práce trvali 4 roky (od roku 2005 do roku 2009). Zvolenou metódou sa podarilo dosiahnuť výrazný pokles koncentrácie ropných látok v zemínach, a to z koncentrácie 15 000 mg . kg⁻¹ sušiny na 1 200 mg . kg⁻¹ sušiny. Ukážky realizácie sanácie sú uvedené na obr. 5.1.4 a 5.1.5.

5.1.16. NITRA-LUŽIANKY, KOĽAJISKO ŽELEZNIČNEJ TRATE

5.1.16.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila biologická metóda in situ, podporovaná biosanácia. Sanáciu koľajiska, železničného zvršku znečisteného motorovým olejom na lokalite Nitra-Lužianky, železničná trať v úseku 34,673 – 35,451 km, realizovala spoločnosť EBA, s. r. o. (www.eba.sk).

5.1.16.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

V zmysle regionálneho geomorfologického členenia je táto lokalita súčasťou Podunajskej nížiny a patrí do Nitrianskej pahorkatiny, resp. jej časti, Zálužianskej pahorkatiny. Sedimentárnu výplň panvy v tejto časti reprezentujú sedimenty kvartéru a v ich podloží sedimenty neogénu. Z kvartérnych sedimentov majú plošne aj objemovo najpodstatnejšie rozšírenie eolické sedimenty.

Z hľadiska rajonizácie podzemných vôd patrí oblasť Nitry do niekoľkých základných hydrogeologických celkov – kryštalínika a mezozoika južnej a strednej časti Tribeča, neogénu Nitrianskej pahorkatiny a kvartéru Nitry. Zásoby podzemných vôd sa v území vიაžu na kvartérne fluvialne štrkopiesky – nivné sedimenty Nitry.

5.1.16.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 104 730 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: nesledované;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL < 10 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: nesledované;
- plocha kontaminovaného územia – asi 1 042 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 2,5 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 7,5 – 8,0 m.

Podporovaná biosanácia sa vykonala metódou in situ (aeróbna biodegradácia). Spočívala v aplikácii patentovo chránenej technológie ROPSTOP SB a organickej absorpčnej látky. ROPSTOP SB obsahuje kmene mikroorganizmov schopných rozkladať ropné látky procesom biodegradácie. Organická absorpčná látka slúži ako nosič na naviazanie výluhu kontaminantu a zároveň aj ako zdroj živín pre mikroorganizmy.

Postup sanácie bol rozdelený na tri etapy:

- 1. etapa: stabilizácia výluhu kontaminantu a jeho naviazanie na nosič;
- 2. etapa: zintenzívnenie biodegradačných procesov;
- 3. etapa: opakované zintenzívnenie biodegradačných procesov, vyhodnotenie a skončenie sanácie.

1. etapa prác – stabilizácia výluhu kontaminantu a jeho naviazanie na nosič

V rámci prvej etapy sa vykonali nasledujúce kroky:

- Kontaminovaný povrch železničného zvršku sa postriekal ROPSTOPOM v dvoch rôzne širokých úsekoch. Prvý úsek sa postriekal v šírke 2 m a dĺžke 500 m a druhý úsek v šírke 15 cm a v dĺžke 278 m. Dovedna sa postriekalo 1 042 m² plochy.

- Postriekaný povrch sa posypal organickou absorpčnou látkou v hrúbke zhruba 4 mm.
 - Po posypaní organickou absorpčnou látkou sa železničný zvršok ešte raz postriekal ROPSTOPOM v rovnakom rozsahu ako v kroku č. 1.
- Prvá etapa prác sa uskutočnila 15. 12. 2004. Koľaj sa najprv postriekala ROPSTOPOM v šírke 2 m a dĺžke 500 m a druhý úsek v šírke 15 cm a dĺžke 278 m. Týmto krokom sa olejové škvrny vo vrchnej časti koľajiska zmáčali aktivačnou zmesou, ktorá obsahuje kmene mikroorganizmov schopných rozložiť ropné látky prítomné v oleji. Tieto mikroorganizmy sa pri kontakte s olejom začnú rýchlo množiť, až kým nespotrebiť všetky ropné látky prítomné v oleji. Aby sa tieto mikroorganizmy mohli rýchlejšie rozmnožovať, aplikovala sa organická absorpčná látka. Táto látka jednak poskytuje mikroorganizmom živiny potrebné na rast, jednak nevratne naviaže ropné látky tak, aby sa vplyvom dažďov nevyplavovali do podložja. Kvôli nasiaknutiu aktivačnej zmesi do organickej absorpčnej látky, v ktorej sa mikroorganizmy dobre množia, sa následne ešte raz vykonal postrek ROPSTOPOM.

Monitoring sanačných prác pozostával z odobratia 2 priemerných vzoriek koľajového zvršku na analýzu ropných látok z horizontu 0 – 10 cm. Odobrala sa aj vzorka z hĺbky 40 cm. V oboch vzorkách sa stanovili ropné látky ako NEL_C. Vo vzorke odobranej z hĺbky 40 cm sa stanovil aj percentuálny podiel jemnozeme (priemer častíc < 2 mm).

2. etapa sanačných prác – zintenzívnenie biodegradačných procesov

Druhá etapa sa vykonala 15. 4. 2005. S cieľom urýchliť proces sa použila jedna dávka ROPSTOPU. Táto dávka sa aplikovala na rovnakú plochu ako v prvej etape.

Monitoring sanačných prác pozostával z odberu 2 priemerných vzoriek z koľajového zvršku v horizonte 0 – 10 cm. Jedna vzorka sa odobrala z plôch, ktoré opticky už neboli znečistené olejom. Tieto plochy celkovo prevládali. Druhá priemerná vzorka sa odobrala z plôch, ktoré opticky ešte boli znečistené olejom. Týchto plôch bolo oveľa menej a mohli tvoriť asi 10 – 15 % celkovej plochy. Vo vzorke sa vyhodnotil obsah nepolárnych extrahovateľných látok v infračervenom spektre NEL_C (v sušine a vo výluhu). Priemerná vzorka sa zhotovila kvartáciou a následným zmiešaním viacerých čiastkových vzoriek.

3. etapa sanačných prác – opakované zintenzívnenie biodegradačných procesov, vyhodnotenie a skončenie sanácie

Tretia etapa sa uskutočnila 25. 5. 2005. Vykonal sa 2 postreky koľaje ROPSTOPOM na zintenzívnenie procesov rozkladu ropných látok. Oba postreky sa aplikovali na celú koľaj, tak ako v prvej a druhej etape. Navyše, miesta opticky znečistené olejom sa postriekali ešte raz. Z predchádzajúcich rozborov vyplynulo, že na opticky vyčistených plochách už nebola zvýšená koncentrácia ropných látok. V rámci tretej etapy sa odobrali tri bodové vzorky z miest opticky ešte znečistených olejom z hĺbky 0 – 10 cm. Tieto miesta predstavovali asi 10 % z celkovej plochy.

V rámci monitoringu sa vo vzorkách vyhodnotil obsah nepolárnych extrahovateľných látok v infračervenom spektre NEL_C (v sušine a vo výluhu). Približne mesiac po vykonaní posledného postreku sa 23. 6. 2005 odobrala záverečná reprezentatívna vzorka z celej dĺžky koľaje (z ôsmich miest rovnomerne rozmiestnených po celej dĺžke koľaje) a odoslala sa do akreditovaného laboratória. Vo vzorke sa stanovil obsah NEL_C v sušine s výslednou koncentráciou nepolárnych extrahovateľných látok do 1 000 mg . kg⁻¹.

5.1.16.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala 190 dní. Pred začiatkom sanácie koncentrácia ropných látok (NEL) v priemernej vzorke bola 101 622,5 mg . kg⁻¹ sušiny. Po prvej etape sanácie priemerná vzorka vykazovala pokles koncentrácie NEL na 1 053,5 mg . kg⁻¹ sušiny. Koncentrácia ropných látok vo vodnom výluhu bola 22,87 mg . l⁻¹. Pred začiatkom sanácie sa odobrala aj vzorka z vnútra koľajového lôžka z hĺbky 40 cm, kde nastala kontaminácia spôsobená haváriou. V tejto vzorke sa namerala koncentrácia NEL 2 951 mg . kg⁻¹ sušiny. Podiel jemnozrných častíc (< 2 mm) vo vzorke bol 11 % z celkovej hmotnosti vzorky.

Po druhej etape sanácie sa vzorkovanie zameralo na miesta opticky znečistené olejom. Tieto miesta vykazovali zvýšenú koncentráciu NEL (priemerne 1 978,2 mg . kg⁻¹ sušiny). Koncentrácia NEL vo vodnom výluhu bola priemerne 22,65 mg . l⁻¹.

Po tretej etape sanácie sa odobrala záverečná reprezentatívna vzorka. V tejto vzorke sa namerala koncentrácia NEL < 10 mg . kg⁻¹ sušiny.

Výhodou tohto spôsobu sanácie v porovnaní so strojovým vyberaním a čistením železničného zvršku je rýchlosť a jednoduchosť aplikácie, prevádzkyschopnosť trate aj počas realizácie sanácie a relatívne nízka cena.

5.1.17. PODBREZOVÁ, ANTIMÓNOVÁ HUTA VAJSKOVÁ

5.1.17.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy: metóda in situ, pasívna reaktívna bariéra, prekrytie, vybudovanie fyzikálnej bariéry a vyťaženie kontaminovanej zeminy. Sanačné práce na lokalite Podbrezová, bývalá antimónová huta Vajsková, realizovala spoločnosť ENVIGEO, a. s. (www.envigeo.sk).

5.1.17.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Geologická stavba územia je pomerne zložitá. V podloží skládky sa nachádzajú bridlice a vápence chočského príkrovu. Kvarter zastupujú deluviálne sedimenty, aluviálne náplavy Vajskovského potoka a travertínové kopy, ktoré zasahujú aj pod teleso skládky s nebezpečným odpadom. Striedanie priepustných polôh (vápence s puklinovo-krasovou priepustnosťou, kvartérne piesky s medzizrnovou priepustnosťou s hodnotami medzi 3 . 10⁻⁴ až 1 . 10⁻³ m . s⁻¹) s nepriepustnými súvrstvami (ílovité delúviá a triasové bridlice) v kombinácii s komplikovanou vertikálnou tektonikou a výskytom travertínových telies indikuje zložité hydrogeologické pomery tohto územia.

5.1.17.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANACNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – arzén a antimón;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: As = 5 370 mg . kg⁻¹, Sb = 102 000 mg . kg⁻¹,
 - podzemné vody: As = 1 198,6 mg . l⁻¹, Sb = 23,03 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: As = 580 mg . l⁻¹, Sb = 4,5 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: približne 331 290 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 2,0 – 7,0 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: viac ako 30 m.

1. etapa rekultivačných prác – ťažba kontaminovanej zeminy

Prvým krokom bola likvidácia skládky nebezpečného odpadu a odstránenie následkov hutníckej činnosti. Kontaminované konštrukčné prvky objektov huty a kontaminované zeminy sa vyťažili a uložili na skládke nebezpečného odpadu, ktorá sa následne rekultivovala.

V oblasti areálu bývalého závodu, kde sa vyťažilo najviac kontaminovaných zemín, sa vybudovali 2 monitorovacie vrty s cieľom monitorovať kvalitu podzemných vôd. V nadväznosti na výsledky prieskumu znečistenia sa orgánom štátnej správy odporučili parametre, ktoré bolo potrebné sledovať v povrchových a podzemných vodách. Na začiatku pozorovania bol počet sledovaných parametrov väčší. Zahŕňal základný fyzikálno-chemický rozbor a stanovenie obsahu ťažkých kovov (As, Sb, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn) a NEL. Po 2 rokoch monitorovacích prác sa rozsah záväzných parametrov zredukoval na stanovenie týchto vybraných ukazovateľov: O₂, pH, vodivosť, RL, CHSK_{Cr}, NH₄⁺, Cr⁶⁺, As, Sb, Cd, Cu, Hg, Pb, Mo, Zn, NEL.

2. etapa rekultivačných prác – vybudovanie fyzikálnej bariéry

Súčasťou rekultivácie skládky nebezpečného odpadu bolo vybudovanie podzemnej tesniacej steny pozdĺž západnej strany skládky, aby sa zabránilo úniku kontaminovaných presakujúcich vôd do podzemných vôd a následne aj do povrchových vôd Vajskovského potoka. Na zabránenie prestupu podzemných vôd do telesa skládky z južnej, východnej a severnej strany skládky sa ako hydraulická ochrana vybuďovala odvodňovacia štôľňa.

Vplyv rekultivovanej skládky odpadu na kvalitu podzemných vôd sa sleduje prostredníctvom 2 monitorovacích vrtov. Jeden z nich je situovaný nad skládkou a slúži ako referenčný monitorovací vrt. V nadväznosti na výsledky prieskumu znečistenia sa orgánom štátnej správy odporučilo, ktoré chemické ukazovatele je potrebné sledovať v povrchových a podzemných vodách. Na začiatku pozorovania bol počet sledovaných parametrov väčší. Zahŕňal základný fyzikálno-chemický rozbor a stanovenie obsahu ťažkých kovov (As, Sb, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn) a NEL. Po 2 rokoch monitorovacích prác sa rozsah predpísaných parametrov zúžil na stanovenie týchto vybraných ukazovateľov: O₂, pH, vodivosť, RL, CHSK_{Cr}, NH₄⁺, Cr⁶⁺, As, Sb, Cd, Cu, Hg, Pb, Mo, Zn a NEL.

3. etapa rekultivačných prác – prekrytie skládky

Povrch skládky je prekrytý nepriepustným minerálnym tesnením so systémom povrchových rigolov odvádzajúcich povrchové vody.

4. etapa rekultivačných prác – vybudovanie drenážneho systému

Drenážny systém je vybudovaný pri západnej strane telesa skládky na odvádzanie vôd spod telesa skládky.

5. etapa rekultivačných prác – vybudovanie systému nakladania s presakujúcimi vodami

Presakujúce vody prekrytej skládky nebezpečného odpadu (haldy hutníckeho odpadu) čerpanej z drénov sa čistia v čistiarni znečistených vôd. Dominantná kontaminujúca látka presakujúcich vôd je arzén, sprievodný kontaminant je antimón. Čistenie kontaminovaných presakujúcich vôd sa vykonáva zrážaním. Ako koagulanty sa používajú chlorid železitý a hydroxid sodný. Po pridaní koagulačných činidiel a flokulanta sa vzniknutý kal separuje v lamelovej sedimentačnej nádrži. Čiastočne vyčistená voda sa filtruje na pieskových filtroch a následne sa vypúšťa do recipienta, ktorým je Vajskovský potok. Kal sa odvodňuje a ako nebezpečný odpad zneškodňuje na skládke nebezpečného odpadu. Čistiareň znečistených vôd sa prevádzkuje od januára 2006 v nepretržitej prevádzke. Kvalita prečistených presakujúcich vôd sa monitorovala podľa povolenia na vypúšťanie odpadových vôd. Monitorovanie pozostávalo zo sledovania týchto ukazovateľov:

- 1x mesačne As, Sb, RL, ChSK_{Cr}, pH a NL,
- 1x za 2 mesiace BSK₅, NL, N-NH₄⁺, Hg, Cd, Pb, Cr_{celk'}, Cu, Zn, Ni, Fe, NEL_{ICr}, NEL_{UV} a CN_{celk'}⁻,
- 1x za 3 mesiace AOX.

Koncentrácia dominantného kontaminantu arzénu a sprievodného kontaminantu antimónu v prečistenej presakujúcej vode nesmie prekročiť 0,2 mg . l⁻¹.

5.1.17.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Časť sanačných prác (vyťaženie kontaminovaných stavebných materiálov, zemín a rekultivácia skládky nebezpečného odpadu) sa realizovala v období 1997 – 2003. Od roku 2006 je v prevádzke čistiareň presakujúcich vôd z rekultivovanej skládky nebezpečného odpadu. Prieskumnými prácami sa na tejto lokalite overila kontaminácia podzemných vôd v množstve 1 400 m³, pričom uvedený objem vody sa zhruba 7-krát recykloval systémom čerpanie – infiltrácia. Sanačné práce trvali 1 rok a zvolenou metódou sa dosiahol sanačný limit.

Cena za realizáciu rekultivácie bez nákladov na čistenie presakujúcich vôd bola 2 589 126 EUR. Ukážky sanácie sú uvedené na obr. 5.1.6, 5.1.7 a 5.1.8.

5.1.18. PIEŠŤANY, AREÁL BÝVALEJ TESLY

5.1.18.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy in situ: chemická oxidácia, podporovaná biosanácia – reduktívna dehalogenácia kyselinou mliečnou. Sanačné práce na lokalite Piešťany, areál bývalej Tesly a jej južný a juhovýchodný okraj, realizovala spoločnosť ENVIGEO, a. s. (www.envigeo.sk).

5.1.18.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Dolnovážsku nivu v okolí Piešťan buduje mladoterciérne (pliocénne) súvrstvie pieskov, štrkov a ílov uložených na panónskych íloch, vápnitých prachoch a prachovcoch. Pliocénne súvrstvia sú prekryté fluvialnými sedimentmi Váhu.

Hrúbka nepriepustného podložia je priemerne 15 m pod terénom, smer prúdenia podzemnej vody je smerom k rieke Váh. Reliéf nepriepustného podložia je nerovný, s lokálnymi depresiami, v ktorých sa akumulujú kontaminanty typu DNAPL. Hydrogeologický kolektor vytvárajú fluvialné sedimenty rieky Váh s medzizrnovou priepustnosťou. Koeficient filtrácie má hodnotu od $5 \cdot 10^{-4}$ do $2 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Hladina podzemnej vody sa pohybuje v hĺbke 2,0 až 5,0 m.

5.1.18.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – TCE a DCE;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: TCE = $1,14 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, DCE = $2,37 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: TCE = $0,571 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, DCE = $0,099 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia – areál bývalej Tesly (zdrojová oblasť): približne $50\,000 \text{ m}^2$;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 2,0 – 5,0 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: asi 15,0 m pod terénom.

Sanácia ohniska kontaminácie – chemická oxidácia KMnO_4

Chemickou oxidáciou in situ sa sanovala kontaminovaná podzemná voda v zdrojovej oblasti znečistenia v areáli bývalej Tesly. Ako oxidačné činidlo sa použil manganistan draselný. Roztok účinnej látky sa pripravoval priebežne v mobilnom zariadení na lokalite. Účinná látka sa aplikovala mobilným systémom prostredníctvom sústavy línií injektážnych sond. Línie boli navrhnuté tak, aby aplikovaná účinná látka bola smerovaná injektážou a následne prúdením podzemnej vody do vymedzených plôch s nadlimitnou koncentráciou chlórovaných uhľovodíkov v podzemných vodách. V rámci sanácie v zdrojovej oblasti sa spotrebovalo $22\,500 \text{ kg KMnO}_4$.

Cieľom monitoringu bolo zistiť účinok oxidačného činidla KMnO_4 použitého na oxidáciu chlórovaných uhľovodíkov a jeho vplyv na vybrané ukazovatele kvality podzemných vôd. Monitorovanie sa vykonávalo v 12 viacúrovňových monitorovacích vrtoch. Vo všetkých vzorkách podzemných vôd sa zisťovala koncentrácia alifatických chlórovaných uhľovodíkov. Vo vybraných vzorkách reprezentujúcich čiastkové oblasti kontaminácie bola stanovená aj koncentrácia doplnujúcich ukazovateľov, ktoré bolo potrebné sledovať kvôli kontrole sprievodných javov tejto metódy sanácie. Sú to tieto parametre: K^+ , Mn^{2+} , chloridy a ťažké kovy ($\text{Cr}_{\text{celk.}}$, Cr^{6+} , Cd, Hg, As, Zn, Ni, Pb, Sb, Cu).

Sanácia rozptýleného kontaminačného mraku – reduktívna dehalogenácia kyselinou mliečnou

Podporovanou prirodzenou atenuáciou (biotickou reduktívnou dehalogenizáciou) sa sanovala rozptylová oblasť znečistenia (predpolia situované južne pod areálom bývalej Tesly v smere prúdenia podzemnej vody). Ako účinná látka sa použila kyselina mliečna. Jej roztok sa pripravoval priebežne automatickým dávkovacím zariadením priamo na lokalite. Rovnako ako manganistan draselný, aj roztok kyseliny mliečnej sa aplikoval mobilným systémom prostredníctvom sústavy línií injektážnych sond. Línie boli navrhnuté tak, aby aplikovaná účinná látka bola smerovaná injektážou a následne prúdením podzemnej vody do vymedzených plôch s nadlimitnou koncentráciou chlórovaných uhľovodíkov v podzemných vodách. V rámci sanácie v rozptylovej oblasti mikrobiálnou reduktívnou dechloráciou sa spotrebovalo $33\,000$ litrov 88-percentnej kyseliny mliečnej.

Cieľom monitoringu bolo zistiť pôsobenie kyseliny mliečnej na degradáciu chlórovaných uhľovodíkov a jej vplyv na vybrané ukazovatele kvality podzemných vôd. Monitorovanie sa realizovalo v 5 viacúrovňových monitorovacích vrtoch. Vo všetkých vzorkách podzemnej vody sa zisťovala koncentrácia alifatických chlórovaných uhľovodíkov. Vo vybraných vzorkách reprezentujúcich čiastkové oblasti kontaminácie sa stanovila aj koncentrácia doplnujúcich ukazovateľov, ktoré je potrebné sledovať kvôli kontrole sprievodných javov tejto metódy sanácie: SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , S^{2-} , Cl^- , ChSK_{Cr} a TOC.

5.1.18.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Prieskumnými prácami na tejto lokalite sa overila kontaminácia podzemných vôd v množstve $7,8 \text{ mil. m}^3$. Po skončení ročného pilotného testu v roku 2005, slúžiaceho na overenie zvolenej sanačnej metódy navrhutej v rizikovej analýze, sa po troch rokoch intenzívnych sanačných prác dosiahol sanačný limit. Sanácia prebiehala od roku 2006 do roku 2008.

Náklady na chemickú oxidáciu bez monitoringu (zriadenie sanačných objektov, nákup činidiel, prevádzka sanačných zariadení) dosiahli 145 500 €. Náklady na reduktívnu dechloráciu bez monitoringu (zriadenie sanačných objektov, nákup činidiel, prevádzka sanačných zariadení) boli 185 500 €.

Ukážky sanácie sú uvedené na obr. 5.1.9 a 5.1.10.

5.1.19. RIMAVSKÁ SOBOTA – AREÁL BÝVALÝCH ZŤS

5.1.19.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy ex situ: striping, sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody – hydraulická bariéra.

Sanačné práce na lokalite Rimavská Sobota, areál bývalých ZŤS (sklad odpadu DETOX, s. r. o., Banská Bystrica, centrum fyzikálno-chemických úprav v Rimavskej Sobote), realizovala spoločnosť ENVIGEO, a. s. (www.envigeo.sk).

5.1.19.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Geologickú stavbu územia tvoria tretohorné sedimenty, ktoré zasahujú aj pod teleso skládky s nebezpečným odpadom.

5.1.19.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – TCE a DCE;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: benzén = 0,20 mg · l⁻¹, toluén = 14,71 mg · l⁻¹, etylbenzén = 0,06 mg · l⁻¹, xylén = 0,24 mg · l⁻¹, TCE = 0,10 mg · l⁻¹, PCE = 0,47 mg · l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: benzén < 0,002 mg · l⁻¹, toluén < 0,002 mg · l⁻¹, etylbenzén < 0,004 mg · l⁻¹, xylén < 0,004 mg · l⁻¹, TCE = 0,042 mg · l⁻¹, PCE = 0,113 mg · l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: približne 1 400 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 2,5 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 7,5 – 8,0 m.

Striping, hydraulická bariéra

Postup pozostával z vytvorenia hydraulickej bariéry čerpaním línie sanačných vrtov (marec 2007 až marec 2008) situovaných v čele mraku znečistenia. Cieľom bolo zabrániť šíreniu znečistenia po požari skladu nebezpečného odpadu a následnom úniku nebezpečných látok do podzemnej vody. Odčerpávaná podzemná voda sa čistila metódou striping v stripovacej veži vybavenej uhlíkovým filtrom na zachytávanie prchavých kontaminantov vylúčených z vody do plynu. Prečistená voda sa riadene vypúšťala infiltračnými vrtmi do podzemných vôd nad kontaminovanou plochou na zvýšenie hydraulického gradientu a urýchlenie uvoľňovania kontaminantov sorbovaných horninovým materiálom. Čerpacia línia pozostávala zo 6 úplných čerpacích vrtov a infiltračná línia mala 3 úplné vsakovacie vrty. Vrty boli vybavené snímačmi hladiny podzemnej vody napojenými na elektronické jednotky, ktoré riadili činnosť čerpacej sústavy. Sanácia prebiehala v automatickom režime bez stálej obsluhy.

V rámci *monitoringu* sa odoberali vzorky podzemnej vody z čerpacích vrtov na stanovenie základných fyzikálno-chemických ukazovateľov (teplota, pH, Eh, vodivosť, rozpustený O₂) a sledovanie vývoja kontaminácie, odoberali sa vzorky čerpanej vody na vstupe a výstupe zo sanačného zariadenia a sledovala sa účinnosť čistiaceho procesu (účinnosť sanácie aromatických uhľovodíkov – jednotlivo, alifatických chlórovaných uhľovodíkov – jednotlivo, aromatických chlórovaných uhľovodíkov – jednotlivo, AOX, NEL_{UV + IR}).

5.1.19.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Prieskumnými prácami na tejto lokalite sa overila kontaminácia podzemných vôd v množstve 1 400 m³, pričom uvedený objem vody sa asi 7-krát recykloval systémom čerpanie – infiltračia. Sanačné práce trvali 1 rok, až kým sa zvolenou metódou dosiahol sanačný limit.

Išlo o komplexnú dodávku prieskumných a sanačných prác vrátane vypracovania projektu, vybudovania a prevádzky sanačného systému, monitoringu a vyhodnotenia účinnosti sanácie. Cena vybudovania sanačných objektov bola asi 6 200 € a cena zariadenia a prevádzky sanačného systému počas 1 roka vrátane energie asi 24 500 €.

Ukážky sanácie sú uvedené na obr. 5.1.11 a 5.1.12.

5.1.20. NOVÉ MESTO NAD VÁHOM – MOBILNÁ DEGRADAČNÁ PLOCHA

5.1.20.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy ex situ: biostabilizácia a bioimobilizácia.

Sanačné práce na lokalite Nové Mesto nad Váhom, mobilná biodegradačná plocha v kameňolome, realizovala spoločnosť EPS biodegradácie, s. r. o. (www.epsro.cz).

5.1.20.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Odstraňovanie kontaminantu zo stavebných materiálov a zemín prebiehalo na zabezpečenej mobilnej dekontaminačnej ploche vybudovanej v areáli kameňolomu Nové Mesto nad Váhom v trvaní 6 mesiacov. Hodnotenie geologických a hydrogeologických pomerov bolo preto bezpredmetné.

5.1.20.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – ropné látky (parameter NEL, C10 – C40);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 11 908 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: nesledované;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 163 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: nesledované;
- plocha kontaminovaného územia: neuvádza sa;
- množstvo kontaminovaných zemín: 966 t;
- hĺbka hladiny podzemnej vody a hĺbka nepriepustného podložia – neuvádzajú sa.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Odpad vznikol pri recyklácii železničného zvršku zo železničnej stanice Nové Mesto nad Váhom na recyklačnej základni v Považanoch. Bol predmetom úpravy metódou biosanácie EPS-INOK na mobilnej dekontaminačnej ploche spoločnosti EPS biodegradácie, s. r. o. Odpad sa navrstvil na jednu hromadu a pripravil sa na dekontamináciu.

Biostabilizácia a bioimobilizácia

Pri biosanačnej technológii EPS-INOK sa využíva aktivita konkrétnych degradujúcich alochtónnych (vnesených) mikroorganizmov na úplný rozklad kontaminantu na anorganické látky, t. j. v prírode sa bežne vyskytujúci CO₂ a H₂O. Technológia využíva vybrané, už otestované bezpečné mikrobiálne kmene, ktoré dokážu využívať sanované kontaminanty ako jediný zdroj uhlíka a energie na svoj rast. Tieto vybrané mikroorganizmy sa rozmnožia/stimulujú a následne ako inokulum („INOK“) aplikujú do kontaminovaného materiálu.

Súčasťou technológie boli aj *monitorovacie práce* a sledovanie priebehu biosanačného procesu (odstraňovanie limitácií spôsobených nedostatkom O₂ a základných nutričov, nevhodnými podmienkami prostredia a pod.). Zásadou pri tejto metóde je dosiahnutie maximálnej aktivity vnesených alochtónnych mikroorganizmov degradujúcich prítomné znečistenie v požadovaných alebo projektovaných kvalitatívnych, kvantitatívnych a časových parametroch. Dostatočné rozmnoženie alochtónnej mikroflóry je základnou podmienkou úspešnej biosanačnej činnosti. Saturácia hromady odpadu vzdušným kyslíkom sa zabezpečila dúchadlom cez aplikačné sondy (perforácia na päte sondy) zapichnuté v hromade. Periodicky sa hromada ešte kyprila a prevracala nakladačom.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na meranie koncentrácie NEL. Na hromadách sa merala aj koncentrácia O₂, CO₂ a CH₄ v pôdnom vzduchu pomocou respiračných sond, na reprezentatívnych vzorkách odpadu aj koncentrácia základných nutričov (N a P). Zisťovala sa prítomnosť heterotrofných a degradujúcich mikroorganizmov a robili sa respiračné testy aktivity. Po skončení biostabilizácie a bioimobilizácie sa ručným vrtákom s jadrovnicou odobrali vzorky zo sanovaného materiálu. Vzorka sa odobrala v celom profile jadrovnice. Homogenizovala sa na reprezentatívnu vzorku s hmotnosťou zhruba 5 kg, ktorá sa podrobila laboratórnej analýze (v súlade s článkom č. 2.1.2.1 smernice EÚ 2003/33/ES o limitných hodnotách vylúhovateľnosti inertného odpadu) v akreditovanom laboratóriu (podľa platných právnych predpisov z oblasti nakladania s nebezpečným odpadom).

5.1.20.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanačné práce sa realizovali od mája do septembra 2007, len počas teplého obdobia v roku. Odstránenie kontaminácie z navezeného materiálu trvalo teda asi 6 mesiacov. Po vyčistení a odvezení dekontaminovaného materiálu sa mobilná biodegradačná plocha rozobrala a presunula na iné miesto.

5.1.21. RAJECKÉ TEPLICE, ČERPACIA STANICA POHONNÝCH HMÔT

5.1.21.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy in situ: podporovaná biosanácia, aerácia, striping vo vrte a vymývanie pôdy.

Sanačné práce na lokalite Rajecké Teplice, sanáciu hydrogeologického prostredia bývalej čerpacej stanice pohonných hmôt, realizovala spoločnosť EPS biodegradácie, s. r. o. (www.epsro.cz).

5.1.21.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe tejto lokality sa podieľajú horniny mezozoika, paleogénu a kvartéru. Mezozoikum zastupujú dolomity a dolomitické vápence chočského a strážovského príkrovu, ktoré budujú aj prudké svahy za riekou Rajčiankou severne od čerpacej stanice. Centrálnokarpatský paleogén pozostáva z flyšového súvrstvia, pre ktoré je charakteristické striedanie polôh pieskovcov a ílovcov v trvalom slede nad sebou. Kvartér vystupuje v nadloží centrálnokarpatského paleogénu. Tvoria ho piesčité a ílovité hliny s hrúbkou 0,3 – 3,8 m. Pod hlinitým pokryvom sú naplaveniny rieky Rajčianky, tvorené hrubozrnnými piesčitými štrkami, ktoré sú vo vrchných častiach značne zahlienené. Oblaky sú dobre opracované, s veľkosťou zrna do 30 cm, ojedinele aj väčšie. Hrúbka štrkového pokryvu je 1,5 – 4,0 m.

Hydrogeologické pomery sú odrazom geologickej stavby, tektoniky a klimatických pomerov. Podzemná voda sa v prevažnej miere dopĺňa zrážkami a sčasti ju dotujú prestupy z okolitých pohorí. Flyšová výplň Rajeckej kotliny sa z hydrogeologického hľadiska považuje

za izolátor a vytvára bariéru podzemným vodám svojho podlažia. Na základe hydrogeologických pomerov je možné v širšom okolí vymedziť dva zvodnené kolektory. Pre hlbší obeh podzemných vôd sú kolektorom triasové karbonáty. Hydrogeologický význam majú len vápence a dolomity obalovej jednotky chočského príkrovu v doline Turského potoka vďaka väčšiemu priestorovému rozšíreniu. Prvým zvodneným kolektorom, na ktorý sa viaže aj podzemná voda na tejto lokalite, sú kvartérne piesčité štrky s medzizrnovou priepustnosťou. Hladina podzemnej vody je voľná a závisí od stavu hladiny vody v Rajčianke, s ktorou je podzemná voda v priamej hydraulikkej spojitosti. Ustálená hladina podzemnej vody sa pohybuje v úrovni 3,1 – 4,2 m. Koeficient filtrácie v alúviu Rajčianky sa uvádza v rozsahu $k = 1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Územie odvodňuje rieka Rajčianka, ktorá tečie v smere JZ – SV. Predpokladaný smer prúdenia podzemných vôd je J – S. Areál bývalej čerpacej stanice sa nachádza vo vodohospodársky významnej oblasti a patrí do II. ochranného pásma minerálnych a termálnych prameňov v Rajeckých Tepliciach.

5.1.21.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANÁČNYCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – ropné látky (parameter NEL, benzén);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 9 000 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: výskyt voľnej fázy ropných látok na hladine 1 až 3 mm;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 3 000 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: voľná fáza ropných látok odstránená, NEL = 3 mg . l⁻¹, benzén = 0,05 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: 800 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 2,0 m;
- hĺbka nepriepustného podlažia: 5,0 m.

Podporovaná biosanácia

Na odstránenie limitácie biodegradačného procesu – nedostatku základných nutričov – sa do horninového prostredia aplikovali základné nutrienty N a P vo forme roztoku. Nežiaduci odnos nutričov zo záujmového územia sa zabezpečil sanačným čerpaním 2 hydrogeologických vrtov. Na lokalite sa pred začiatkom prác overila a potvrdila dostatočne silná kultúra autochtónnej mikroflóry. Zabezpečením vhodných podmienok (aeróbne prostredie – využitie metódy aerácia, dostatok živín) sa koncentrácia požadovaných mikroorganizmov zvyšovala. Na urýchlenie priebehu prác sa do prostredia dodali alochtónne mikrobiálne kmene v rámci technológie EPS – INOK, schopné degradovať prítomné znečistenie. Množenie baktérií na lokalite sa realizovalo v samoprevzdušňovacom (*air-liftovom*) bioreaktore. Použitie biologicky aktívneho roztoku cez aplikačné sondy prebiehalo v letných mesiacoch periodicky každé 2 týždne. Na lokalite boli zabudované dva druhy aplikačných sond – plytké (16 ks) na strop kolektora maximálne do hĺbky 2,5 – 3 m a hlboké (20 ks) k báze kolektora do hĺbky 4 – 4,5 m. Prevzdušňovanie pásma prevzdušnenia sa monitorovalo v 5 respiračných sondách.

V rámci *monitoringu* sa v podzemných vodách sledovala koncentrácia heterotrofných a degradujúcich mikroorganizmov, robili sa respiračné testy a stanovovali hodnoty hydrochemických parametrov (pH, teplota, ORP, konduktivita, rozpustený O₂), koncentrácie respiračných plynov, NEL a BTEX a PAL.

Aerácia (prevzdušňovanie, regulované vetranie)

Aerácia sa na lokalite realizovala pomocou dúchadla a aplikačných sond navítaných až k báze kolektora. Vháňaním vzduchu do horninového prostredia sa na začiatku prác uvoľnila časť znečistenia ropných látok, ktoré sa dá uvoľniť mechanicky. Prevzdušňovaním kolektora sa zvýšila dostupnosť kyslíka pre mikroorganizmy v horninovom prostredí.

Monitoring sanačných prác pozostával zo sledovania koncentrácie rozpusteného O₂.

Striping vo vrte

Intenzifikácia sanačných prác sa následne realizovala v hydrogeologických objektoch, ktoré sa nevyužili pri sanačnom čerpaní. Prevzdušňovací element bol umiestnený k báze kolektora vo vrte.

Vymývanie pôdy

Premývanie pôdy – technológia EPS – PAL – sa robilo na začiatku sanačných prác. Do systému plytkých aplikačných sond zakončených nad zónou kolísania hladiny podzemnej vody sa prečistená voda z technológie sanačného čerpania obohatila o povrchovo aktívnu látku. Premývaním sa mobilizovala fáza ropných látok, ktorá sa dá uvoľniť mechanicky. Premývanie zabezpečilo vhodné podmienky na biosanáciu v zóne aerácie (kolísania hladiny podzemnej vody) a vlhkosť prostredia.

Monitoring sa zamerával na sledovanie koncentrácie TOL na výstupe vzduchu zo stripovacej kolóny a ďalej na výstupe za filtrom s aktívnym uhlím a sledovanie koncentrácie CIU vo vodách na vstupe do stripovacej kolóny a na výstupe po prečistení.

5.1.21.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Intenzívne sanačné práce sa realizovali od mája do októbra. Cez zimné obdobie prebiehala len saturácia horninového prostredia a na jar sa intenzívne práce opäť obnovili. Za 1 rok sa sanačnými prácami dosiahol sanačný limit stanovený pre podzemné vody na úrovni NEL = 3 mg . l⁻¹ a benzén = 0,05 mg . l⁻¹. Finančné náklady sanačných prác dosiahli 56 430 € (1 700 000 Sk).

Ukážky sanácie sú uvedené na obr. 5.1.13 a 5.1.14.

5.1.22. DETVA, AREÁL PPS DETVA

5.1.22.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy ex situ: sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd a vyťaženie kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce na lokalite Detva, areál PPS – likvidáciu nádrží, prieskum a sanáciu znečistenia podzemnej vody a zemín – realizovala spoločnosť HES-COMGEO, spol. s r. o. (www.hes-comgeo.sk).

5.1.22.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú tieto horninové formácie a komplexy: kryštalikum veporika, stratovulkán Poľana (neovulkanity) a kvartérne sedimenty budované štrkopiesčitými sedimentmi prekrytými náplavovými hlinami. Podľa hydrogeologickej rajonizácie SR toto územie patrí do rajónu kvartérnej nivy Hrona a Slatiny od Slovenskej Lupče až po Tlmače. Smer prúdenia podzemnej vody je na západ. Hladina podzemnej vody sa pohybuje v hĺbke 2,0 až 5,0 m a koeficient filtrácie dosahuje hodnoty $1,5 \cdot 10^{-6}$ až $2 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.1.22.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – pohonné hmoty a oleje (parameter NEL);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $\text{NEL} = 6\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: voľná fáza ropných látok na hladine, $\text{NEL} = 15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: $\text{NEL} = 500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: odstránená voľná fáza ropných látok z hladiny podzemnej vody, $\text{NEL} = 0,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia: 800 m^2 ;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 2,5 m p. t.;
- hĺbka nepriepustného podložia: 6,0 m p. t.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd

Podzemná voda a fáza ropných látok sa čerpala z výkopu. Čerpaná voda sa privádzala do čistiacej stanice gravitačno-sorpčného odlučovača a strihovacej veže s filtrom s aktívnym uhlím. Po zasypaní výkopu pokračovalo čerpanie podzemnej vody z hydrogeologického vrtu až do dosiahnutia cieľového limitu $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ NEL. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na kontrolu kvality čerpanej a vypúšťanej vody v ukazovateli NEL, a to na 8 monitorovacích vrtoch.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Vykopali sa a odstránili dve podzemné nádrže. Vyťažená kontaminovaná zemina sa uložila na účelovo zriadenú dekontaminačnú plochu priamo v areáli. Dekontaminácia zeminy sa urobila biodegradáciou autochtónnou mikroflórou. Do zeminy sa pridávala organická hmota NPK. Zemina sa prevzdušňovala prehadzovaním. Po dosiahnutí cieľového limitu $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sa zemina použila na úpravy terénu v lokalite.

Kontaminácia vyťaženej zeminy sa dokumentovala vzorkami zeminy a analýzami NEL počas výkopov. Vzorkami zo stien a dna výkopov sa dokumentovalo odstránenie znečistenia. Počas biodegradácie na ploche sa sledovali parametre ako obsah NEL v zemine, teplota zeminy, obsah dusíka a biologické oživenie. Dokončenie dekontaminácie sa doložilo analýzou a odborným posudkom.

5.1.22.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Stanovený sanačný limit pre zeminy aj podzemné vody sa dosiahol za 8 mesiacov. Ukážka sanácie je uvedená na obr. 5.1.15.

5.1.23. ZLATÉ MORAVCE, AREÁL SPOLOČNOSTI DANFOSS

5.1.23.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila metóda ex situ čerpanie a čistenie podzemných vôd znečistených chlórovanými uhľovodíkmi.

Sanačné práce na lokalite Zlaté Moravce, areál spoločnosti Danfoss, realizovala spoločnosť HES-COMGEO, spol. s r. o. (www.hes-comgeo.sk).

5.1.23.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty neogénu (volkovské súvrstvie) a kvartérne sedimenty. Asi do 2 m pod terénom sa zistili kvartérne hliny a navážky a pod nimi je poloha aluviálnych hlinitých štrkov hrubá asi 3 m.

Z hydrogeologického hľadiska toto územie leží v rajóne Neogén Žitavskej pahorkatiny. Do hĺbky 80 až 120 m pod terénom sa vyskytujú dva zvodnené horizonty budované piesčitými sedimentmi, prípadne drobným štrkom s medziznovou priepustnosťou a koeficientom filtrácie v rozmedzí $1 \cdot 10^{-6}$ až $2 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Hladina podzemnej vody je v hĺbke zhruba 3 m pod terénom, smer prúdenia podzemnej vody je juhozápadný.

5.1.23.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – PCE, TCE, DCE, VC, v jednom vrte výskyt voľnej fázy ropných látok;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:

- zeminy: nesledované,
- podzemné vody: TCE = 13,0 mg . l⁻¹, PCE = 0,3 mg . l⁻¹, DCE = 13,0 mg . l⁻¹, VC 0,9 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: TCE = 8,0 mg . l⁻¹, PCE = 1,0 mg . l⁻¹, DCE = 1,0 mg . l⁻¹, VC = 0,0 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: 16 000 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3,0 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 6,0 m.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd

V zmysle návrhu spoločnosti ALSTOM sa podzemná voda čerpala z troch vrtov. Sanačná technológia pozostávala z gravitačného odlučovača, dvoch po sebe zaradených stripovacích veží a katalytického prevzdušňovača určeného na čistenie vzduchu zo stripovacích veží. Počas dvoch rokov čerpania sa odčerpalo a prečistilo 16 070 m³ vody, z ktorej sa odstránilo 7,95 kg PCE, 113,55 kg TCE, 61,2 kg DCE a 3,53 kg VC. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na kontrolu kvality čerpanej a vypúšťanej vody z hľadiska ukazovateľov alifatických chlórovaných uhľovodíkov – PCE, TCE, DCE a VC – a monitoring rovnakých látok v 12 monitorovacích vrtoch.

5.1.23.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Priemerná účinnosť čistenia vody bola 99 %. Na žiadosť objednávateľa bola aktívna sanácia prerušená a prebieha monitorovaná prirodzená atenuácia. Intenzívne sanačné čerpanie trvalo 2 roky.

Ukážky sanácie sú uvedené na obr. 5.1.16, 5.1.17 a 5.1.18.

5.1.24. ZVOLEN – NERESNICA, ČERPACIA STANICA POHONNÝCH HMÔT

5.1.24.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili tieto metódy ex situ: sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd a vyťaženie kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce na lokalite Zvolen – Neresnica, čerpacia stanica pohonných hmôt, realizovala spoločnosť HES-COMGEO, spol. s r. o. (www.hes-comgeo.sk).

5.1.24.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Územie sa nachádza v intravulkanickej zvolenskej depresii, ktorá je obkolesená neovulkanickými pohoriami Poľana, Javorie, Štiavnické vrchy a Kremnické vrchy. Kvartérne sedimenty sú zastúpené najmä piesčitymi štrkami. Smer prúdenia podzemnej vody je na SZ. Hladina podzemnej vody je voľná a závisí od stavu hladiny v potoku Neresnica. Jej hĺbka sa pohybuje v rozmedzí 2,0 až 5,0 m pod terénom. Koeficient filtrácie má rozpätie $8 \cdot 10^{-4}$ až $2 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Hĺbka nepriepustného podložia je približne 10 m.

5.1.24.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty – pohonné hmoty a oleje (parameter NEL);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 220 000 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: voľná fáza ropných látok na hladine podzemnej vody, NEL = 30 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 500 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: voľná fáza ropných látok odstránená z hladiny podzemnej vody, NEL = 0,5 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: 1 400 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 2,5 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 10,0 m.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd

Podzemná voda sa čerpala z 2 vrtov. Čerpaná voda sa privádzala do čistiacej stanice gravitačno-sorpčného odlučovača a stripovacej veže s filtrom s aktívnym uhlím. Z vrtov sa súčasne skimerovým čerpadlom odčerpávala voľná fáza ropných látok. Počas výkopu kontaminovanej zeminy sa čerpanie z vrtov prerušilo a voda a voľná fáza sa odčerpávali priamo z výkopu. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na kontrolu kvality čerpanej a vypúšťanej vody z hľadiska ukazovateľa NEL. Monitoring kvality podzemnej vody sa realizoval na 5 monitorovacích vrtoch.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Počas rekonštrukcie čerpaciej stanice sa vyťažila kontaminovaná zemina a odviezla sa na dekontamináciu do dekontaminačného strediska EBA, s. r. o., v Lukavici. Výsledok dekontaminácie zeminy a ďalšie nakladanie s ňou nebolo predmetom riešenia úlohy. Z výkopu sa odčerpala kontaminovaná voda a fáza ropných látok. Kontaminácia vyťaženej zeminy sa dokumentovala odberom vzoriek zeminy a analýzami NEL počas výkopov. Vzorkovaním zo stien a dna výkopov sa dokumentovalo odstránenie znečistenia.

5.1.24.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Stanovený sanačný limit v podzemných vodách aj v zeminách sa dosiahol v priebehu dvoch rokov. Ukážky sanácie sú uvedené na obr. 5.1.19 a 5.1.20.

5.1.25. VOJANY, EVO II

5.1.25.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa spomedzi metód in situ použili bioventing, vákuová extrakcia a podporovaná biosanácia a z metód ex situ vyťaženie zeminy a sanácia na dekontaminačnej ploche.

Sanačné práce na lokalite Vojany, EVO II, sanáciu kontaminovaného horninového prostredia a podzemných vôd ropnými látkami, realizovala spoločnosť GEO Slovakia, s. r. o. (www.geoslovakia.sk).

5.1.25.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty kvartéru a neogénu. Neogén reprezentujú sedimenty pontu – levantu, ktoré sú vyvinuté vo forme zelených, zelenosivých a svetlosivých ílov, lokálne druhotne zafarbených do žltohneda. Íly sú plastické, miestami s piesčitou prímiesou, s výskytom vápnitých konkrécií. Hrúbka neogénu sa pohybuje okolo 100 m, povrch neogénnych sedimentov sa nachádza v hĺbke 29 – 30 m pod terénom.

Z hydrogeologického hľadiska je v širšej oblasti hlavným zvodneným kolektorom vrstva fluvialnych pieskov. Hrúbka fluvialnych sedimentov v smere na juh mierne stúpa, v priestore areálu je priemerne 22 m. Hladina podzemných vôd je v hĺbke 5 – 6 m pod terénom. V eolických pieskoch sa v príhodných podmienkach vytvárajú podružné, viac-menej izolované zvodnené horizonty, dotované najmä atmosférickými zrážkami. Najdôležitejší faktor ovplyvňujúci celkový režim podzemnej vody je rieka Laborec, v severnej časti areálu je to aj odkalisko.

5.1.25.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $NEL_{GC} = 48\,995 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{GC} = 0,09 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (neboli predmetom sanácie, koncentrácia NEL pred začiatkom prác bola podlimitná);
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: $NEL_{GC} = 487 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{GC} = 0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia: $2\,916 \text{ m}^2$;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 6,4 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 19,5 m pod terénom.

Podporovaná biosanácia

Optimalizácia podmienok na činnosť autochtónnych mikrobiálnych spoločenstiev spočívala v obohatení vsakovanej vody o obsah kyslíka a živín pre autochtónne mikroorganizmy prítomné v zóne kontaminácie. Vsakovaná voda sa pred infiltráciou cez drenáže do zóny aerácie prevzdušňovala pomocou stripovacej veže. Po dodaní živín (N, P a K) v zmiešavacej nádrži sa infiltrovala pomocou infiltračných drénov (8 horizontálnych infiltračných drénov) s cieľom stimulovať rast autochtónnej mikroflóry. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na analyzovanie:

- obsahu O_2 , pH, teploty a ORP,
- základných živín N, P a K,
- mikrobiálnej aktivity,
- obsahu NEL v zeminách.

Bioventing

Na podporu degradačnej aktivity autochtónnych mikroorganizmov sa zatláčal vzdušný kyslík do pásma prevzdušnenia pomocou úzkoprofilových ventingových vrtov (celkovo 15 vrtov). *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na analyzovanie:

- obsahu NEL_{GC} v horninovom prostredí pásma prevzdušnenia,
- VOC v pôdnom vzduchu.

Vákuová extrakcia

Počas celého obdobia sanácie, ale najmä v zimných mesiacoch, keď je znížená aktivita degradujúcich mikroorganizmov, sa odsával znečistený pôdny vzduch z pásma prevzdušnenia (celkovo z 15 ventingových vrtov a 8 horizontálnych drénov). Odsávaný vzduch sa zbavoval kontaminujúcich látok pomocou filtrov s adsorbentmi (aktívne uhlie). *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na analyzovanie:

- obsahu NEL_{GC} v horninovom prostredí pásma prevzdušnenia,
- VOC vo vzduchu na výstupe z filtrov.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

V miestach, kde boli identifikované úniky ropných látok (predovšetkým pri technológii stáčania ropných produktov zo železničných cisterien), sa pristúpilo k ťažbe kontaminovanej zeminy (NEL) a jej ošetrovaniu na dekontaminačnej ploche. *Monitoring sanačných prác* bol

zameraný na analyzovanie obsahu NEL_{CC} v kontaminovanom materiáli.

5.1.25.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia sa uskutočnila v rokoch 2007 – 2009. Intenzívne sanačné práce prebiehali najmä v teplých mesiacoch, keď boli vhodné klimatické podmienky na aktivitu degradujúcich mikroorganizmov. Za obdobie troch rokov sa dosiahlo výrazné zníženie koncentrácie NEL_{CC} v horninovom prostredí, z 48 995 mg . kg⁻¹ sušiny na 487 mg . kg⁻¹ sušiny. Maximálne hodnoty koncentrácie NEL_{CC} v horninovom prostredí sa zaznamenali v oblasti únikov ropných látok z technológie stáčania cisterien. Boli odstránené predovšetkým spôsobom ex situ. Sanačný limit sa dosiahol.

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.1.21 a 5.1.22.

5.1.26. POPRAD, AREÁL SPOLOČNOSTI VSE, A. S., KOŠICE

5.1.26.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy in situ podporovaná biosanácia autochtónnymi mikroorganizmami a vymývanie pôdy a spomedzi metód ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody a vyťaženie kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce aj na lokalite Poprad, VSE, a. s., Košice, VSE-ES 110/22 kV Poprad I, realizovali spoločnosti A. S. A. SLOVENSKO, spol. s r. o. (generálny dodávateľ, www.asa.sk), a AWAST Slovakia, s. r. o. (dodávateľ technológie, www.awast.sk).

5.1.26.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty kvartéru a neogénu. Neogén je zastúpený flyšovým hutianskym a zubereckým súvrstvím – pieskovecami a vápnitými ílmi. Kvartér tvoria fluviálne sedimenty (würm) – piesčité štrky a hliny, dnové akumulácie a svahové sedimenty. Hlavný hydrogeologický kolektor v tomto území sú piesčité polohy štrkov s hrúbkou asi 3,0 m, hodnotou $k_f = 6,7$ až $8,2 \cdot 10^{-4}$ m . s⁻¹ a $T = 1,08$ až $1,74 \cdot 10^{-3}$ m² . s⁻¹. Výdatnosť vrtov je $Q = 0,20$ až $0,54$ l . s⁻¹. Hladina podzemnej vody je voľná, kolíše v závislosti od množstva atmosférických zrážok, ktoré sú hlavným zdrojom jej dotácie. Jej úroveň sa pohybuje v rozpätí 1,5 až 5,3 m pod terénom. Toto územie hydrologicky patrí do hlavného povodia rieky Poprad.

5.1.26.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $NEL_{LC} = 9\,269,0$ mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{LC} = 14,8$ mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: $NEL_{LC} = 44,32$ mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{LC} = 0,18$ mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: nebola určená (2 ohniská kontaminácie);
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 1,5 až 3,5 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 2,6 až 4,5 m pod terénom (paleogén, ale nie vždy nepriepustný).

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Kontaminovaná zemina sa vyťažila a odviezla na dekontamináciu. Následne sa vyťažené priestory zaviezli inertným materiálom a uviedli do pôvodného stavu. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na odber vzoriek sypkého materiálu z dna a stien výkopov a ich následnú analýzu na stanovenie koncentrácie ropných látok (NEL_{LC}) a zistenie rozsahu kontaminácie na lokalite.

Premývanie zemín

V tejto etape prebiehala dekontaminácia zostatkového znečistenia v nasýtenej aj nenasýtenej zóne a v podzemnej vode metódou in situ. Ako sanačná metóda bola zvolená kombinácia technológií premývania pásma nasýtenia aj pásma prevzdušnenia zasiahnutého kontaminantom za súčasného čerpania a čistenia podzemnej vody na gravitačno-sorpčnom odlučovači a ich zapúšťania späť do pásma prevzdušnenia (prostredníctvom presakovacích drénov). V jednotýždňových, resp. podľa potreby iných intervaloch sa vypúšťaná voda obohacovala o mikrobiálne inokulum (biomasa v koncentrácii $5 \cdot 10^8$ JTK . ml⁻¹) s vysokým biodegradačným potenciálom a vypúšťala sa do presakovacích drénov. Inokulum sa vyrábalo v prevádzkovom reaktore na prípravu mikrobiálnej biomasy. Sanačné čerpanie prebiehalo na konštantné zníženie hladiny podzemnej vody v priebehu všetkých aktívnych mesiacov.

Počas sanačných prác v pásme nasýtenia sa sledovali tieto ukazovatele:

- obsah NEL_{LC} odberom a analýzou vzoriek podzemnej vody,
- pH a ostatné parametre v biomase a v podzemnej vode,
- bakteriálny život v reaktore (mikroskopicky),
- obsah živín (N a P) v bioreaktore.

5.1.26.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala 24 aktívnych mesiacov (júl 2005 až september 2008).

Pri sanačných prácach, ktoré prebiehali v aktívnych mesiacoch za vhodných klimatických podmienok, sa dosiahlo trvalé zníženie koncentrácie NEL_{LC} v podzemnej vode aj v horninovom prostredí. Z podzemnej vody sa odstránilo 6,722 kg ropných látok pri dodržaní

sanačného limitu ($1,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Z horninového prostredia sa odstránilo 3 435 kg ropného produktu pri dodržaní sanačného limitu ($<1\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny).

Ukážka zo sanačných prác je na obr. 5.1.23.

5.1.27. SPIŠSKÁ NOVÁ VES, AREÁL SPOLOČNOSTI VSE, A. S., KOŠICE

5.1.27.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy in situ podporovaná biosanácia – biodegradácia autochtónnymi mikroorganizmami a okysličovaním zemín nesturovanej zóny s cieľom podporiť biodegradačné procesy v pásme prevzdušnenia (aerácia a vákuová extrakcia) – a spomedzi metód ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody (po prečistení sa voda použila ako nosné médium pre inokulum) a vyťaženie kontaminovanej zeminy pásma prevzdušnenia a jej nahradenie inertnou zeminou.

Sanačné práce na lokalite Spišská Nová Ves, VSE, a. s., Košice, VSE-ES 110/22 kV Spišská Nová Ves, realizovali spoločnosti A. S. A. SLOVENSKO, spol. s r. o. (generálny dodávateľ, www.asa.sk), a AWAST Slovakia, s. r. o. (dodávateľ technológie, www.awast.sk).

5.1.27.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty kvartéru. Budujú ho fluvialne sedimenty štrkovej akumulácie rieky Hornád. Pokryvné útvary tvoria sedimenty prírodného aj antropogénneho charakteru s variabilnou hrúbkou (v priemere 1,0 až 2,0 m). Hlavnú akumuláciu v geologickom profile územia tvoria terasovité piesčité štrky nachádzajúce sa v podloží pokryvných útvarov, a to od hĺbky 1,0 m až do hĺbky 4,5 m pod terénom. Štrky sú stredné až hrubé, svetlohnedé až hnedé, po zaschnutí bielosivé, s preplástkami hlinitých štrkov. V tomto území majú piesčité štrky funkciu kolektora podzemnej vody. V ich podloží v hĺbke asi 4,5 až 6,0 m pod terénom boli zachytené piesčité íly a navetrané ílovce tmavosivej farby, ktoré sú pravdepodobne vrchnou časťou ílovcového komplexu hutianskeho súvrstvia patriaceho k centrálnokarpatskému paleogénu.

Hlavný hydrogeologický kolektor v tomto území sú piesčité polohy štrkov s hrúbkou okolo 3,0 m, hodnotou $k_f = 1,22 \cdot 10^{-3}$ až $7,56 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a $T = 1,22$ až $2,26 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Výdatnosť vrtov $Q = 0,47$ až $0,83 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$. Hladina podzemnej vody je voľná až mierne napätá a kolíše v závislosti od množstva atmosférických zrážok, ktoré sú hlavným zdrojom ich dotácie. Jej úroveň sa pohybuje v rozpätí 3,2 až 3,5 m pod terénom. Územie hydrologicky patrí do hlavného povodia rieky Hornád.

5.1.27.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $NEL_{IC} = 6\,766 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{IC} = 0,11 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: $NEL_{IC} = 83,25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{IC} = 0,06 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia: $2\,421,28 \text{ m}^2$ (2 ohniská kontaminácie);
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3,2 až 3,5 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 4,5 až 6,0 m pod terénom (paleogén).

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Kontaminovaná zemina sa vyťažila a odviezla na dekontamináciu na zabezpečenej ploche. Následne sa vyťažené priestory zaviezli inertným materiálom a uviedli do pôvodného stavu. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na odber vzoriek sypkého materiálu z dna a stien výkopov a ich následnú analýzu na stanovenie koncentrácie ropných látok (NEL_{IC}) a zistenie rozsahu kontaminácie na lokalite.

Podporovaná biosanácia

Bola zameraná na dekontamináciu zostatkového znečistenia v nenasýtenej zóne in situ. Technológia sanačného zásahu spočívala v ošetrovaní nevyťaženej kontaminovanej zeminy pásma prevzdušnenia (obslužné komunikácie a ochranné pásmo stavieb) pridávaním bakteriálneho inokula za súčasného okysličovania zeminy s cieľom podporiť biodegradačné procesy. Na realizáciu sanácie in situ sa doplnila sieť indikačno-sanačných vrtov, a to na celej ploche kontaminačných mrakov. Na oxidáciu pásma prevzdušnenia sa urobili aeračné vrty a boli situované na ploche kontaminačného mraku. Všetky prevzdušňovacie vrty mali vystrojené plynotesné zhlavie. To umožnilo rozšírenie okysličenia do širšieho aeračného kužela. Do systému sanačných prvkov sa zaradili drenážne prvky slúžiace na aplikáciu mikrobiálneho inokula. Sanačné zariadenie sa skompletizovalo vybudovaním sanačnej stanice. V nej sa vyrábalo mikrobiálne inokulum (biomasa), ktorým sa realizovala biodegradácia. Súčasťou sanačnej stanice boli dúchadlá využívané na vákuovú extrakciu.

Počas sanačných prác v pásme nasýtenia sa sledovali tieto parametre:

- obsah NEL_{IC} odberom a analýzou vzoriek horninového prostredia,
- obsah NEL_{IC} odberom a analýzou vzoriek podzemnej vody (na sledovanie možného šírenia kontaminácie do nasýtenej zóny),
- pH a ostatné parametre v biomase a v podzemnej vode,
- bakteriálny život v reaktore (mikroskopicky),
- obsah živín (N a P) v bioreaktore.

5.1.27.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala 11 aktívnych mesiacov (apríl 2007 až jún 2008).

Použitá sanačná metóda in situ bola vhodná pre takúto lokalitu a bola dostatočne účinná na rýchly a úspešný zásah. Sanačnými prácami prebiehajúcimi v aktívnych mesiacoch za vhodných klimatických podmienok sa dosiahlo trvalé zníženie koncentrácie NEL_{c} v horninovom prostredí. Z horninového prostredia sa odstránilo 3,95 kg ropného produktu pri dodržaní sanačného limitu ($<1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny).

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.1.24 a obr. 5.25.

5.1.28. BRATISLAVA, MLYNSKÉ NIVY, AREÁL SPP, A. S.

5.1.28.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy in situ vákuová extrakcia a aerácia a spomedzi metód ex situ sanačné čerpanie a následné čistenie kontaminovanej vody z nádrže cez tlakovo-sorpčný filter, striping, vyťaženie kontaminovanej zeminy a vybudovanie vsakovacieho systému.

Sanačné práce na lokalite Bratislava, SPP, a. s., Mlynské Nivy, realizovala spoločnosť ENVIRONCENTRUM, s. r. o. (www.environcentrum.sk).

5.1.28.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Vývoj fluvialnych sedimentov Dunaja prebiehal od začiatku mindelu do konca neskorého glaciálu (würm). Tieto sedimenty sú rozšírené na celom sledovanom území. Na jeho stavbe majú najväčšiu účasť sedimenty korytovej fácie reprezentované piesčitými štrkami. Piesky sú zriedkavejšie a veľmi zriedkavé sú aj sedimenty nivnej fácie, resp. mŕtvych ramien, zastúpené hlinitými alebo ílovitými sedimentmi. V príbrežnej oblasti v tomto území sú prítomné piesčité štrky prekryté hlinitými a hlinito-piesčitými sedimentmi a vo vrchnej časti antropogénnymi sedimentmi (navážkami).

Hlavným súvislým hydrogeologickým kolektorom sú tu fluvialne náplavy Dunaja vo forme piesčitých štrkov a pieskov. Hladina podzemnej vody má charakter voľnej hladiny a nachádza sa v hĺbke 5 – 7 m pod terénom. Jej úroveň úzko súvisí s výškou hladiny vody v rieke Dunaj. Generálny smer prúdenia podzemnej vody na území hodnoteného areálu je zo západu na východ. Kolektor charakterizuje medzizrnová priepustnosť s hodnotou $T = 8,4 \cdot 10^{-2}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $k_f = 8,4 \cdot 10^{-3}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.1.28.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná počas sanačných prác (sanačné práce stále prebiehajú):
 - zeminy: $PAU = 21\ 331,06\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny (v zhlukoch), $NEL_{\text{uv}} = 835\ 046\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $PAU = 0,065\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $UI = 0,189\ 7\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia: asi $57\ 692\ \text{m}^2$;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 6,5 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 14 až 17 m pod terénom.

Vákuová extrakcia

V rámci systému sa vybuďovalo 47 objektov na vákuovú extrakciu a bioventing a 10 združených vrtov s prepojenými rozvodmi uloženými pod zemou. Pôdny vzduch sa nepretržite riadene odsával prostredníctvom vývev, ktoré boli sústredené v samostatných kontajnerových jednotkách.

Monitoring sanačných prác

Počas realizácie sanačných prác sa sledovali parametre odsávaného pôdneho vzduchu:

- koncentrácia O_2 , PID (obsah VOC), CH_4 , obsah všetkých uhľovodíkov, CO_2 – meranie pred vstupom do filtra terénnym plynovým analyzátorom Ecoprobe 5,
- odber vzoriek pôdneho vzduchu na silikagelový, resp. hliníkový sorbent – analýza v akreditovanom laboratóriu.

Aerácia

V rámci systému sa vybuďovalo 24 objektov na aeráciu a bioaeráciu a 10 združených vrtov s prepojenými rozvodmi uloženými pod zemou. Pôdny vzduch sa nepretržite riadene zatláčal prostredníctvom vývev, ktoré boli sústredené v samostatných kontajnerových jednotkách. Efektivita metódy sa monitorovala meraním obsahu rozpusteného O_2 v podzemnej vode.

Sanačné čerpanie a následné čistenie kontaminovanej vody z nádrže cez tlakovo-sorpčný filter

Plne automatizovaný systém úpravy čerpanej kontaminovanej vody riadený počítačom pozostával z tlakovo-sorpčného odlučovača, dvojice kaskádových filtrov, tlakového sorpčného filtra, stripovacej veže so sorbentom a zeolitového filtra na odstraňovanie PAU.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na sledovanie:

- prietoku množstva,
- teploty vody a výšky hladiny,
- frekvencie čerpadiel a funkčnosti akčných členov,
- účinnosti čistenia čerpanej vody v ukazovateľoch PAU, UI, NEL_{uv} a TOC.

Vybudovanie vsakovacieho systému

Prečistená voda vsakovala prostredníctvom vsakovacích objektov späť do horninového prostredia. Pri prevádzke vsakovacieho systému sú dôležitými monitorovanými parametrami kvalita vsakovanej vody, vsakované množstvo vody a výška hladiny vody vo vsakovacích objektoch.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Vyťažená zemina v množstve 24 000 t sa vyhodnotila na biodegradačných plochách subdodávateľov.

5.1.28.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanačné práce od roku 2006 stále prebiehajú podľa plánovaného harmonogramu. Predpokladaný termín skončenia je január 2010. Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.1.26 a obr. 5.1.27.

5.1.29. KOŠICE – HANISKA, AREÁL SPP, A. S.

5.1.29.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy in situ vákuová extrakcia a aerácia a metódy ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, striping, vyťaženie kontaminovanej zeminy a vybudovanie vsakovacieho systému.

Sanačné práce na lokalite Košice – Haniska, areál SPP, a. s., realizovala spoločnosť ENVIRONCENTRUM, s. r. o. (www.environcentrum.sk).

5.1.29.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty neogénu a kvartéru. Neogén tvoria najmä štrky s polohami ílov a ílovitých pieskov. Kvartér predstavujú sedimentárne náplavy rieky Hornád vo forme terasových stupňov a aluviálnych nív.

Hydrogeologický kolektor sa viaže na piesčité štrky druhej vysokej terasy Hornádu. Podzemná voda má charakter voľnej, resp. miestami mierne napätej hladiny, ktorej horná úroveň sa nachádza v závislosti od klimatických podmienok v hĺbke 3 – 6 m pod terénom. Kolektor charakterizuje medzizrnová priepustnosť s hodnotou $T = 3,84 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $k_f = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.1.29.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $UI = 6\,089,98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{IC} = 4,908 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $UI = 8,938 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná na konci sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: $NEL_{IC} = 1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $UI = 0,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia: asi 24 105 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 5,43 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 7,03 m.

Vákuová extrakcia

V rámci systému sa vybuďovalo 37 objektov zapojených v 8 vetvách s rozvodmi uloženými pod zemou. Pôdny vzduch sa nepretržite riadene odsával prostredníctvom vývev, ktoré boli sústredené v samostatných kontajnerových jednotkách. Počas realizácie sanačných prác sa sledovali parametre odsávaného pôdneho vzduchu:

- koncentrácia O₂, PID (obsah VOC), CH₄, obsah všetkých uhlíkov, CO₂ – meranie pred vstupom do biofiltra terénnym plynovým analyzátorom Ecoprobe 5,
- odber vzoriek pôdneho vzduchu na uhlíkový sorbent – analýza v akreditovanom laboratóriu.

Aerácia

V rámci systému sa vybuďovalo 47 objektov zapojených v 10 vetvách s rozvodmi uloženými pod zemou. Pôdny vzduch sa nepretržite riadene zatláčal prostredníctvom vývev, ktoré boli sústredené v samostatných kontajnerových jednotkách. Efektivita metódy sa monitorovala meraním obsahu rozpusteného O₂ v podzemnej vode.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, striping

Plne automatizovaný systém úpravy čerpanej kontaminovanej vody riadený počítačom pozostával z gravitačno-sorpčného odlučovača, dvojice kaskádových filtrov, tlakového sorpčného filtra, stripovacej veže s biofiltrami a sedimentačnej nádrže na odstraňovanie železa.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na sledovanie:

- prietoku množstva,
- teploty vody a výšky hladiny,
- frekvencie čerpadiel a funkčnosti akčných členov,
- obsahu NEL_{IC} , UI a TOC .

Vybudovanie vsakovacieho systému

Prečistená voda vsakovala prostredníctvom vsakovacích objektov späť do horninového prostredia. Pri prevádzke vsakovacieho systému je najdôležitejším monitorovaným parametrom okrem vsakovaného množstva vody a kvality vsakovanej vody aj výška hladiny vody vo vsakovacích objektoch.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Vyťažaná zemina v množstve 57 t sa vyhodnotila na biodegradačných plochách dodávateľa.

5.1.29.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala 1,5 roka.

Realizovanými sanačnými prácami (vákuovou extrakciou) sa na lokalite odstránilo z nenasýtenej zóny 4 564,4 kg kontaminujúcich látok stanovených ako UI, resp. 21 572,2 kg kontaminujúcich látok stanovených ako obsah všetkých uhľovodíkov.

Bilancia degradácie znečisťujúcich látok sa urobila na základe produkcie CO₂ a obsahu CO₂ v pôdnom vzduchu. Výsledkom (prepočítané na uhlík) je hodnota 45 283 kg uhľovodíkov utilizovaných na CO₂ z nenasýtenej, ale čiastočne aj z nasýtenej zóny.

Z nasýtenej zóny (podzemné vody) sa odstránilo sanačným čerpaním 320,8 kg kontaminujúcich látok stanovených ako UI a 163,5 kg kontaminujúcich látok stanovených ako NEL_{ic}. Okrem toho sa odstránilo 1 379,5 kg železa vo forme Fe(OH)₃ ako produkt pri čistení kontaminovanej vody. Pokiaľ ide o obsah UI (plocha s obsahom UI vyšším ako 1,0 mg · l⁻¹ = 22 839 m²), na konci sanačných prác nebol dokumentovaný obsah UI vyšší ako 1,0 mg · l⁻¹, teda na konci sanačných prác bola na 100 % odstránená kontaminácia s obsahom UI vyšším ako 1,0 mg · l⁻¹. V prípade obsahu NEL_{ic} vyššieho ako 1,0 mg · l⁻¹ sa pôvodná rozloha kontaminovaných vôd 23 538 m² znížila na 820,5 m². Predstavuje to len 3 % z pôvodnej rozlohy.

Cieľový limit ukazovateľa UI bol splnený (v rizikovej analýze bol určený len pri tomto ukazovateli).

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.1.28 a 5.1.29.

5.1.30. BRATISLAVA, AREÁL SLOVNAFTU, A. S.

5.1.30.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy in situ: hydraulická ochrana/sanačné čerpanie podzemnej vody a odčerpávanie ropných látok.

Sanačné práce na lokalite Bratislava – hydraulickú ochranu podzemnej vody v areáli Slovnaftu, a. s., realizuje spoločnosť GEOtest Bratislava, s. r. o. (www.geotestba.sk), resp. GEOtest Brno, a. s. (www.geotest.cz). Ďalšie kooperujúce spoločnosti sú Slovnaft, a. s., a Geosan, s. r. o.

5.1.30.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Z geologického hľadiska patrí toto územie do Podunajskej panvy, ktorá má tvar zložitého synklinória vyplneného neogénnymi a kvartérnymi sedimentmi. Podlozie predneogénnych formácií má kryhovitú stavbu. Hrúbka sedimentov panvy narastá smerom od Bratislavy ku Gabčíkovu, kde je báza neogénu v hĺbke asi 5 000 m. Celé územie Žitného ostrova leží v pásme intenzívneho pliocénno-kvartérneho poklesávania a aj v súčasnosti si zachováva základnú tektonickú štruktúru asymetrického prehybania. Podlozie kvartérnych sedimentov tvoria neogénne sedimenty vo dvoch vývoch: ílovitom a piesčitom. Ílovitý vývoj reprezentuje panónske súvrstvie (pestré íly, rozličné piesčité, prípadne siltovité íly s nevýraznými vložkami pieskov a drobnozrnných štrkov). Najvyššie vrstvy tohto súvrstvia reprezentujú uloženiny tzv. uholnej a modrej série. V spodnej časti sú to sivé, zelené a žltosivé íly, vyššie sivomodré vápnité íly s malým obsahom piesku.

Piesčitý vývoj neogénu sa vyskytuje naprieč celým areálom Slovnaftu, a. s., v pruhu širokom asi 700 – 800 m JZ – SV smeru. Na SZ okraji sa piesky postupne vyklinujú. Juhovýchodný okraj piesčitých sedimentov je zakončený pravdepodobne tektonicky, pretože sa náhle znižuje 50- až 60-metrová hrúbka pieskov na pomerne malú vzdialenosť. Piesky sú jemnozrnné, miestami ílovité alebo dokonca stmelené železitým tmelom. Ich priepustnosť je asi o tri rády nižšia ako priepustnosť kvartérnych vrstiev, a preto ich môžeme považovať za relatívne málo priepustné.

Kvartér je zastúpený mohutným náplavovým kuželom dunajských fluvialných štrkopiesčitých sedimentov s premenlivým obsahom piesčitej prímеси a s veľmi nepravidelným plošným vývojom. To spôsobuje veľkú nerovnorodosť sedimentov vo vertikálnom aj horizontálnom smere. Na tejto lokalite sa vyskytujú prevažne piesčité, slabo zrnité štrky s veľkosťou obliakov 0,5 – 6 cm, menej 6 – 10 cm.

Na väčšine územia sú štrkopiesčité sedimenty prekryté nesúvislou vrstvou fluvialných hĺn a pieskov, ktoré dosahujú hrúbku 2 – 4 m. V starých ramenách Dunaja sa vyskytujú sedimenty charakteru bahnitých ílov až pieskov, dosahujúcich hrúbku niekoľko metrov. Povrch územia tvoria antropogénne sedimenty, resp. humusovitá vrstva.

Územie hornej časti Žitného ostrova v priestore od Vlčieho hrdla po Gabčíkovo patrí do oblasti trvalého dopĺňania zásob podzemnej vody z Dunaja, ktorý má základný význam pri tvorbe, formovaní a dynamike podzemnej vody v tomto území. Do náplav sledovanej časti Žitného ostrova z Dunaja infiltruje zhruba 0,1 – 0,4 m³ · s⁻¹ vody na 1 km brehovej čiary. O Malom Dunaji sa predpokladá, že v hornej časti Žitného ostrova nemá hydraulickú spojitosť s podzemnou vodou, a preto netvorí hydrogeologickú hranicu. Najčastejší výskyt hladiny podzemnej vody na lokalite je v úrovni asi 6 – 10 m pod terénom. Rozkvy hladiny podzemnej vody, charakteristický pre príbrežnú zónu Dunaja, sa so vzdialenosťou od toku postupne výrazne znižuje.

V okolí areálu Slovnaftu, a. s., nemožno hovoriť o prírodnom režime podzemnej vody, pretože ho dlhodobo ovplyvňujú veľké čerpacie systémy, ako boli v minulosti Istrochem A (Vlčie hrdlo), Istrochem B (Vrakuňa), II. vodný zdroj Bratislavy (Podunajské Biskupice), ale najmä systém hydraulickej ochrany podzemnej vody Slovnaft s jeho hydraulickou clonou, ktorý je v prevádzke už vyše tri desaťročia.

Priemerná úroveň hladiny podzemnej vody na lokalite sa v roku 1992 pred uvedením VD Gabčíkovo do prevádzky pohybovala v rozsahu zhruba 122,50 – 123,00 m n. m. Následne nastal celkový vzostup hladiny, ktorá sa až od roku 1997 stabilizovala na priemernej úrovni zhruba 124,50 – 125,00 m n. m. V ostatných rokoch pozorujeme v tomto území trend poklesávania priemernej úrovne hladiny podzemnej vody.

5.1.30.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Systém hydraulickej ochrany podzemnej vody každoročne zahŕňa tieto práce: sanačné čerpanie podzemnej vody a voľných ropných látok, hydrologické merania, technickú kontrolu, čistenie a údržbu vrtov, vizuálne záznamy vrtov (TV kamera), vrtné práce, meranie úklonu a geodetické zameranie nových vrtov, hydrodynamické skúšky vrtov a hydraulické modelovanie, vzorkovacie a laboratórne práce (hydrochemický monitoring), práce geologickej služby a reprodukčné práce.

Charakteristika kontaminácie:

(údaje sa týkajú XI. etapy zákazky Bratislava – Slovnaft, r. 2006 – 2009).

- dominantný kontaminant – ropné látky na hladine podzemnej vody a v horninovom prostredí.

Hodnoty ukazovateľov stavu na lokalite na začiatku r. 2006:

- počet objektov, z ktorých sa čerpala podzemná voda: 51 objektov (celoročne 48);
- ročný priemer množstva čerpanej podzemnej vody: 902,01 l . s⁻¹;
- množstvo vyčerpanej podzemnej vody za rok: 28 446 366 m³;
- priemerná úroveň hladiny podzemnej vody v areáli: 124,35 m n. m.;
- plocha oblasti znečistenia voľnými ropnými látkami: asi 0,675 km²;
- priemerná hrúbka vrstvy voľnými ropnými látkami: 0,15 m;
- množstvo odčerpaných ropných látok za rok: asi 2 522 m³;
- množstvo odčerpaných ropných látok od r. 1974: asi 136 142 m³;
- objem voľných ropných látok v podloží: asi 5 010 m³;
- celkový objem ropných látok v podloží: asi 24 297 m³;
- plocha znečistenia podzemnej vody nad limitom kategórie B: asi 3,32 km²;
- plocha znečistenia podzemnej vody nad limitom kategórie C: asi 2,46 km²;
- maximálny obsah NEL v podzemnej vode čerpanej z clony: 47,50 mg . l⁻¹.

Hodnoty ukazovateľov stavu na lokalite na konci r. 2008:

- počet objektov, z ktorých sa čerpala podzemná voda: 61 objektov (celoročne 53);
- ročný priemer množstva čerpanej podzemnej vody: 915,61 l . s⁻¹;
- množstvo vyčerpanej podzemnej vody za rok: 28 952 644 m³;
- priemerná úroveň hladiny podzemnej vody v areáli: 124,27 m n. m.;
- plocha oblasti znečistenia voľnými ropnými látkami: asi 0,66 km²;
- priemerná hrúbka vrstvy voľných ropných látok: 0,13 m;
- množstvo odčerpaných ropných látok za rok: asi 1 618 m³;
- množstvo odčerpaných ropných látok od r. 1974: asi 142 772 m³;
- objem voľných ropných látok v podloží: asi 5 236 m³;
- celkový objem ropných látok v podloží: asi 26 043 m³;
- plocha znečistenia podzemnej vody nad limitom kategórie B: asi 3,59 km²;
- plocha znečistenia podzemnej vody nad limitom kategórie C: asi 2,03 km²;
- maximálny obsah NEL v podzemnej vode čerpanej z clony: 15,40 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia:
 - asi 0,66 km² fázou ropnej látky,
 - asi 2,03 km² rozpustenými ropnými látkami nad limitom kategórie C;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 6 – 10 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 12 a viac m pod terénom.

Budovanie nových čerpacích a monitorovacích vrtov

S cieľom riešiť anomálie znečistenia ropnými látkami sa budujú širokoprofilové čerpacie vrty (tzv. sólovrtvy), situované čo najbližšie k pravdepodobným miestam úniku ropných látok do podložia. Vrtnými prácami sa podľa potreby dopĺňa aj sieť monitorovacích vrtov. V rokoch 2006 – 2008 sa realizovalo 5 čerpacích vrtov a 15 monitorovacích vrtov.

Monitoring sanačných prác v rámci systému hydraulickej ochrany podzemnej vody môžeme rozdeliť na hydrologický a hydrochemický.

Hydrologický monitoring. – Proces sanačného čerpania sprevádzajú hydrogeologické merania stavu hladiny podzemnej vody, hrúbky vrstvy voľných ropných látok a čerpaného množstva podzemnej vody a ropných látok z jednotlivých vrtov. Hydraulickú kontrolu kontinuálnym snímaním úrovně hladiny podzemnej vody vo vrtoch hydraulickej clony (20 objektov) a I. kontrolného systému (20 objektov) vykonáva riadiace centrum hydraulickej ochrany podzemnej vody Slovnaft, a. s., a II. kontrolného systému (30 objektov) GEOTest Bratislava, s. r. o. Stav hladiny podzemnej vody a hrúbka vrstvy voľných ropných látok v čerpacích vrtoch a ostatných objektoch monitorovacieho systému v areáli Slovnaftu, a. s., (spolu 460 objektov) sa meria podľa prítomnosti voľných ropných látok v dennom alebo týždennom režime. V celej oblasti sa úroveň hladiny podzemnej vody zisťuje počas dvoch expedičných režimových meraní, ktoré vykonávajú pracovníci GEOTestu Bratislava, s. r. o. Z výsledkov režimových a hydrogeologických meraní v areáli sa spracúvajú mapy hydroizohyps v mierke 1 : 10 000 a 1 : 5 000 s vyznačením oblasti výskytu, hrúbky vrstvy a frakčného zloženia voľných ropných látok.

Hydrochemický monitoring. – Na overovanie účinnosti sanačných prác sa v rámci tohto monitoringu odoberajú vzorky podzemnej vody z:

- dlhodobu čerpaných vrtov (objekty hydraulickej clony a čerpacie vrty) v areáli Slovnaftu, a. s.,
 - pozorovacích vrtov III. kontrolného systému, situovaných v sledovanom území s rozlohou asi 80 km² (vzorkovacie čerpanie každých 6 hod.),
 - povrchových tokov Dunaj a Malý Dunaj a zo zberača oteplených chladiacich vôd vzorkovacím valcom.
- Početnosť odberov, ktorej účelnosť sa overila doterajšou prevádzkou systému, bola v roku 2008 takáto:
- objekty hydraulickej clony a čerpacie vrty – 6x ročne – 57 objektov;
 - objekty III. KS zaradené do:
 - základného cyklu – 4x ročne, 100 objektov,

- doplnkového cyklu – 2x ročne, 91 objektov;
- viacúrovňové vrty (vonkajšia línia hydraulikkej clony/oblasť II. vodného zdroja) – 1x ročne, 46/32 objektov;
- povrchové toky – 4x ročne, 6 objektov.

Podzemná voda sa analyzuje spektrofotometrickou metódou – rozpustené ropné látky (NEL) – a metódou plynovej chromatografie – vybrané prchavé aromatické látky, aromatické uhľovodíky (benzén, toluén, etylbenzén a xylény), alifatické uhľovodíky C₇ až C₂₂, chlór-etény, jednomocné fenoly, metyl-terc.butyléter a etyl-terc.butyléter.

Vo vode sa stanovuje aj prítomnosť jej anorganických súčastí. Ide o základný fyzikálno-chemický rozbor a spektrofotometrické stanovenie stopových kovov.

Z vrto v s výskytom voľných ropných látok (asi 140 objektov) sa 1x ročne analyzujú vzorky s cieľom stanoviť simulovanú destilačnú krivku. Vo vzorkách zemín odobraných pri vrtných prácach sa analyzuje obsah NEL.

5.1.30.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Táto etapa sanácie – XI. etapa (r. 2006 – 2009) – je iba jednou z etáp sanačných prác, ktoré sa začali v r. 1973.

Realizovanými sanačnými prácami sa plnia dve hlavné funkcie systému hydraulikkej ochrany podzemnej vody areálu Slovnaftu:

- ochrana podzemnej vody horného Žitného ostrova pred znečistením zo Slovnaftu,
- odstraňovanie znečistenia horninového prostredia a podzemnej vody.

Ciele geologickoprieskumných a sanačných prác sa dlhodobo úspešne plnia. Odčerpávanie z podložia sa každoročne dôsledne realizuje a migrácia znečistenia vo forme voľných, ale aj rozpustených ropných látok je zastavená už na vnútornej línii hydraulikkej clony v rámci areálu Slovnaftu. Ochrannú a sanačnú funkciu systému hydraulikkej ochrany podzemnej vody jednoznačne dlhodobo potvrdzuje hydrochemický monitoring v tomto území.

Systém hydraulikkej ochrany podzemnej vody Slovnaftu sa prevádzkuje v súlade s platnými zákonmi, rozhodnutiami a odporúčaniami SIŽP. Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.1.30 a 5.1.31.

5.1.31. BRATISLAVA, ČERPACIA STANICA POHONNÝCH HMÔT CONOCO-JET

5.1.31.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili tieto metódy in situ: vákuová extrakcia, podporovaná biosanácia/enzymatické odbúravanie ropných látok a aerácia. Spomedzi metód ex situ sa použilo sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody.

Sanačné práce na lokalite Bratislava, CONOCO – Slovakia JET, spol. s r. o., dekontamináciu čerpacej stanice pohonných hmôt realizovala spoločnosť GEOPOL Prešov, s. r. o. (www.geopolpresov.com).

5.1.31.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Celá časť územia sa nachádza v aluviálnej nive rieky Sekčov v zastavanej oblasti. Terén v tejto časti je rovinatý. Podložie územia budujú sedimenty neogénu a kvartéru.

Väčšiu časť územia zaberajú neogénne sedimenty a vulkanity Východoslovenskej neogénnej panvy. V skúmanej oblasti ich tvoria vápňité íly, ílovce, menej pieskovce. Kvartérne vrstvy, ktoré sú vyvinuté na neogénnych vrstvách, majú pestrú litologickú skladbu v závislosti od genézy a miesta výskytu. Rovinnú časť územia poriečnej nivy rieky Sekčov tvoria fluvialne sedimenty zastúpené povodňovými ílovitými, ílovito-piesčivými a piesčivými hlinami. Pod touto vrstvou je vyvinutá slabá vrstva piesčivých a ílovito-piesčivých štrkov.

Hydrogeologický charakter územia závisí od geologických pomerov, ktoré sú jedným z určujúcich činiteľov cirkulácie podzemnej vody. Z ďalších činiteľov ovplyvňujúcich hydrogeologický charakter tohto územia sú úložné pomery, tektonika a hydraulické vlastnosti hornín. V nemalej miere sa tu prejavuje vplyv klimatických činiteľov. V skúmanom území prevláda infiltrácia zrážkových vôd, pretože ide o nezastavané územie. Zrážkové vody nie sú z územia odvedené. Voda v rieke Sekčov je v hydraulikkej spojitosti s podzemnou vodou v kolektore. V závislosti od vodného stavu v rieke môže nastávať dotovanie zásob podzemnej vody alebo dotovanie povrchovej vody. V skúmanej lokalite má hladina podzemnej vody napätý charakter.

5.1.31.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 34 500 mg . kg⁻¹ sušiny;
 - podzemné vody: NEL = 3,28 mg . l⁻¹, fáza ropnej látky na hladine podzemnej vody;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL < 440 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: NEL = 0,01 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: asi 420 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 6,5 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: nestanovené.

Podporovaná biosanácia, aerácia

Dekontaminácia pásma prevzdušnenia sa vykonávala metódou ENZYMMIX. Pri dekontaminácii zemín pásma nasýtenia a pásma prevzdušnenia sa dosiahlo presýtenie týchto vrstiev biodegradačným roztokom ENZYMMIX. Roztok sa aplikoval do horninového pro-

stredia pod tlakom cez systém vsakovacích vrtov. Systém vzduchových drénov vybudovaný na vákuovú extrakciu sa využíval aj pri aerácii na dodávanie O₂ do prostredia na urýchlenie prebiehajúcich biodegradačných procesov.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na sledovanie zmien koncentrácie NEL v zeminách a množstva aplikovaného biodegradačného roztoku ENZYMMIXU.

Vákuová extrakcia

Kvôli zvýšeniu účinnosti sanačného zásahu bol na lokalite nainštalovaný systém kontinuálneho čerpania pôdneho vzduchu systémom vzduchových drénov a odsávacej jednotky. Výkon (odsávanie) dosiahol úroveň 200 – 250 m³. hod⁻¹. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na sledovanie zmien koncentrácie NEL v zeminách a CO₂, CH₄, O₂ v pôdnom vzduchu.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, vymývanie pôdy

Kontaminovaná voda sa čerpala sieťou sanačných vrtov, dekontaminovala v sanačnej stanici a späť sa nechávala vsiaknuť do horninového prostredia. Pri sanačných prácach sa odstránilo 590 kg ropného produktu. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na sledovanie zmien koncentrácie NEL v podzemnej vode.

5.1.31.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala 3 mesiace. Dosiagnuté výsledky z priebežného monitoringu preukázali vysokú účinnosť celého dekontaminačného procesu. Sanačné práce sa skončili podľa plánovaného harmonogramu. Cieľový sanačný limit sa dosiahol v krátkom čase. Plánovaný rozpočet nákladov na tieto práce (19 600 €) sa dodržal.

5.1.32. LUČENEC, ČERPACIA STANICA POHONNÝCH HMÔT ÖMW

5.1.32.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila metóda in situ podporovaná biosanácia/enzymatické odbúravanie ropných látok a spomedzi metód ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, prekrytie a vyťaženie kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce na lokalite Lučenec, čerpacia stanica pohonných hmôt ÖMW, realizovala spoločnosť GEOPOL Prešov, s. r. o. (www.geopolpresov.com).

5.1.32.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Územie tvoria neogénne a kvartérne sedimenty. Neogénne sedimenty zastúpené vápnitými piesčitými aleuritmi lučenského súvrstvia egerského veku tvoria podložie kvartéru a vyskytujú sa v hĺbke asi 3,5 m pod terénom. Kvartér tvorí na báze súvislá akumulácia aluviálnych štrkových sedimentov. Tieto štrky smerom do nadložia prechádzajú do polôh s prímiesou jemnozrnných zemín, ílov až pieskov. Nadložie štrkov tvorí súvislá vrstva zemín povodňovej fácie alúvia, prevažne íly a antropogénne sedimenty – navážky.

Hydrogeologické pomery územia sú podmienené geologickou stavbou, morfológiou, klimatickými pomermi, ako aj okrajovými hydrogeologickými podmienkami. Hladina podzemnej vody sa nachádza v hĺbke okolo 4 m pod terénom. Kolektorom podzemnej vody sú fluviálne sedimenty, najmä štrky.

Územie je rovinaté, s miernym sklonom na JV, s kótou terénu okolo 191 m n. m. Vo vzdialenosti asi 800 m smerom na západ je otvorená vodná plocha a vo vzdialenosti asi 1,5 km tečie Tuhársky potok, resp. Rimava. Úroveň hladiny podzemnej vody na lokalite podľa archívnych podkladov (aj podľa súčasných terénnych prác) sa nachádza asi 2,5 až 4 m pod úrovňou terénu.

V priestore stáčacieho miesta čerpacej stanice v blízkosti cesty je situovaný zapažený monitorovací vrt. Hladina podzemnej vody v tomto vrte bola nameraná v hĺbke 3,6 m. Podľa archívnych údajov je to reprezentatívny údaj (spôsob zabudovania a vystrojenia vrtu nie je známy).

5.1.32.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 11 210 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: NEL = 3,31 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 710 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: NEL = 0,42 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: asi 140 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 4,5 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: nestanovená.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy, biosanácia ex situ

V priestore zistenej kontaminácie, resp. na celej ploche sledovaného pozemku je projektovaná príjazdová cesta. V tomto priestore sa realizovala totálna likvidácia znečistenia so súčasným čerpaním a dekontamináciou podzemnej vody. Likvidácia kontaminovaných zemín sa realizovala u zmluvných partnerov na prevádzkach.

Vyťažená zemina sa pred odvezením na likvidáciu uložila na medzideponiách, kde sa aplikoval biodegradačný roztok. Sanácia zemín – aplikácia roztoku – sa urobila metódou ENZYMMIX pomocou špeciálneho dekontaminačného zariadenia. Princíp dekontaminácie spočíval v aplikácii vodného roztoku ENZYMMIX na kontaminovaný materiál a následnom biodegradačnom odbúravaní ropných látok.

Roztok sa aplikoval špeciálnou mobilnou súpravou ENZYMMIX-SG-1. Mobilná sanačná súprava sa skladá zo zásobníka s objemom 8 m³, v ktorom sa sanačný roztok môže zohriať až na 100 °C, a z čerpadla s pretlakom minimálne 400 kPa. Dávkovanie ENZYMMIXU do sanačného roztoku je automatické.

Zohriaty vodný roztok ENZYMMIX sa aplikoval na deponovaný materiál tlakovými prístrojmi. Na aplikáciu dekontaminačného roztoku do pásma prevzdušnenia a pásma nasýtenia (in situ) sa zároveň využili injektážne ryhy.

Do jednotlivých injektážnych miest, resp. na celú plochu vrstvy 4,0 m pod terénom a na deponované zeminy sa pri jednom dekontaminačnom zásahu aplikovalo 2 200 litrov dekontaminačného roztoku. Pri dvoch etapách dekontaminačného zásahu sa do priestoru výkopu a na deponované zeminy injektovalo celkovo 8 450 litrov enzymatického roztoku – dekontaminačnej zmesi.

V priebehu ťažobných prác sa priebežne odoberali vzorky zemín na stanovenie obsahu sledovaných kontaminantov (ropných látok). Údaje o rozsahu a množstve vyťaženej zeminy sa priebežne spresňovali. V priebehu dekontaminačných prác sa odobralo spolu 56 vzoriek zeminy.

Biosanácia

Na lokalite sa vykonala dekontaminácia zeminy technológiou ENZYMMIX, t. j. aplikáciou enzymatického dekontaminačného roztoku. Dekontaminácia in situ sa realizovala v zeminách, ktoré nebolo možné vyťažiť. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na sledovanie koncentrácie NEL v zeminách.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody

Zo sanačného vrtu sa čerpalo v priemere 0,12 l . s⁻¹ kontaminovanej vody. Sanačným čerpaním sa vytvorila ochranná hydraulická depresia, ktorá bránila šíreniu znečisťujúcich látok v smere prúdenia podzemnej vody z ohniska znečistenia a sústredila kontaminačný mrak v priestore výkopu. Aplikáciou enzymatického preparátu do drenážnych rýh v okolí výkopu nastala intenzívna biodegradácia ropných látok a v konečnom dôsledku sa dosiahlo aj environmentálne ozdravenie prostredia.

S cieľom kontrolovať čistiaci proces a spresniť ďalší priebeh sanácie sa priebežne odoberali vzorky vody na vstupe a výstupe zo SAN-1-RC. Celkovo sa odobralo 10 vzoriek podzemnej vody.

Prekrytie

Po dekontaminácii zeminy, vyčistení a dekontaminácii potrubí a priestoru zásobníka sa vyťažený priestor zaviezol vhodným zásypovým materiálom do úrovne asi 0,5 m od pôvodného terénu. Zvyšného 0,5 m tvorí konštrukcia cesty. Na spätný zásyp sa použili nesúdržné skalné zeminy, ktoré vyhovujú ako podložie projektovanej príjazdovej cesty. Spätný zásyp sa robil po vrstvách hrubých asi 0,40 m a následne sa zhutnil.

5.1.32.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala od 10. 12. 2007 do 22. 12. 2007.

Výsledky laboratórnych rozborov zeminy a podzemnej vody z lokality svedčia o tom, že obsah ropných látok, ktoré kontaminovali horninové prostredie, sa sanačným čerpaním a následnou enzymatickou biodegradáciou znížil na hodnoty nižšie ako odporúčané limity. Zvyšková koncentrácia v podzemnej vode dosiahla hodnoty nižšie ako odporúčaný sanačný limit kategórie C, 1,0 mg . l⁻¹. Dňa 22. 12. 2007 pri skončení sanačných prác sa dosiahli hodnoty obsahu NEL 0,42 mg . l⁻¹. V priestore sanácie sa odstránilo ohnisko znečistenia. Na základe odberov vzoriek podzemnej vody vykonaných po skončení sanačného čerpania je možné konštatovať, že aj v znečistenom pásme nasýtenia sa kontaminant zlikvidoval.

5.1.33. VOJANY

5.1.33.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy in situ vákuová extrakcia a aerácia a metódy ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody.

Sanačné práce na lokalite Vojany a odstránenie kontaminácie chlórovanými uhľovodíkmi realizovala spoločnosť GEO Slovakia, s. r. o. (www.geoslovakia.sk).

5.1.33.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty kvartéru a neogénu. Neogén reprezentujú sedimenty pontu – levantu, ktoré sú vyvinuté vo forme zelených, zelenosivých a svetlosivých ílov, lokálne druhotne zafarbených do žltohneda. Íly sú plastické, miestami s piesčitou prímiesou, s výskytom vápnitých konkrécií. Hrúbka neogénu sa pohybuje okolo 100 m, povrch neogénnych sedimentov sa nachádza v hĺbke 29 – 30 m pod terénom.

Z hydrogeologického hľadiska je v širšej oblasti hlavný zvodnený kolektor vrstva fluvialných pieskov. Hrúbka fluvialných sedimentov v smere na juh mierne stúpa, v priestore areálu je priemerne 22 m. Podzemná voda vytvára vo fluvialných pieskoch súvislý, mierne napätý kolektor. Hladina podzemnej vody je v hĺbke 5 – 6 m pod terénom. V eolických pieskoch sa v prírodných podmienkach vytvárajú podružné, viac-menej izolované zvodnené horizonty, dotované najmä atmosférickými zrážkami. Najdôležitejším faktorom ovplyvňujúcim celkový režim podzemnej vody je rieka Laborec, v severnej časti areálu je to aj odkalisko.

5.1.33.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: chlórované uhľovodíky (CIU);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: nekontaminované – nesledované,
 - podzemné vody: $\Sigma \text{CIU} - \text{Eth} = 22\,465 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná po 1 roku sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: $\Sigma \text{CIU} - \text{Eth} = 14\,400 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia – 13 300 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 10 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 19,5 m pod terénom.

Vákuová extrakcia

CIU sú vysoko prchavé organické látky, a preto sa zvolila kombinácia dvoch sanačných metód – vákuová extrakcia využívajúca prchavosť a aerácia zvyšujúca prchavosť kontaminantu. Odsávanie znečisteného pôdneho vzduchu z kontaktnej zóny a pásma prevzdušnenia sa realizuje pomocou odsávacích (ventingových) vrtov (celkovo je na lokalite 26 odsávacích vrtov) súbežne s aeráciou. *Monitoring sanačných prác* je zameraný na sledovanie zmien koncentrácie VOC vo vzduchu na výstupe z filtrov.

Aerácia

Pri tejto metóde sa využíva vháňanie stlačeného vzduchu do kontaktnej zóny pásma nasýtenia a pásma prevzdušnenia a pod hladinu podzemnej vody sieťou prevzdušňovacích vrtov (26 vrtov) na zlepšenie kyslíkových podmienok v pásme nasýtenia aj pásme prevzdušnenia. Táto metóda sa použila v kombinácii s vákuovou extrakciou (odsávaním) na zvýšenie efektívnosti uvoľňovania prchavej zložky kontaminantu (urýchlenie sanačných prác). *Monitoring sanačných prác* je zameraný na odbery vzoriek podzemnej vody na sledovanie zmien:

- obsahu O₂,
- obsahu $\Sigma \text{CIU} - \text{Eth}$,
- ORP a hodnota pH.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody

Odčerpávanie kontaminovaného objemu vôd (z 3 čerpacích vrtov) a ich následné ošetrovanie sa realizuje pomocou stripingu v troch stripovacích jednotkách. Kontaminované zložky uvoľnené do vzduchu z podzemnej vody (CIU) sa zachytávajú na výduchu s filtrom s náplňou adsorbenta – aktívne uhlie. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na analyzovanie:

- VOC na výduchu zo stripovacích veží,
- obsahu $\Sigma \text{CIU} - \text{Eth}$ v prečistenej a vypúšťanej vode.

5.1.33.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Plánované trvanie sanácie je obdobie 2008 – 2012 (sanácia prebieha). Pri intenzívnych sanačných prácach sa v priebehu 1 roka dosiahlo výrazné zníženie maximálnej koncentrácie CIU v podzemnej vode z 2,246 5 mg · l⁻¹ na 1,44 mg · l⁻¹. Zvolenou kombináciou sanačných metód sa pravdepodobne dosiahne trvalé zníženie kontaminácie podzemnej vody do konca projektovaného sanačného zásahu (rok 2012).

Ukážka zo sanačných prác je uvedená na obr. 5.1.32.

5.1.34. BARDEJOV

5.1.34.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili tieto metódy in situ: bioventing, vákuová extrakcia, podporovaná biosanácia, aerácia a vymývanie pôdy. Okrem toho sa použili metódy ex situ: sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, vyťaženie kontaminovanej zeminy a sanácia na dekontaminačnej ploche.

Sanačné práce na odstránenie znečistenia ropnými látkami realizovala spoločnosť GEO Slovakia, s. r. o. (www.geoslovakia.sk).

5.1.34.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty paleogénu a kvartéru. Horniny paleogénu tvorí zlínske súvrstvie bystrickej lito-faciálnej jednotky. Súvrstvie budujú vápnité ílovce sivých odtieňov. Kvartérne fluviálne sedimenty tvoria dnovú výplň aluviálnej nivy. Bázu dnovej výplne tejto nivy tvoria piesčité štrky, prevažne hrubozrnné, s obliakmi veľkými 5 až 20 cm. Štrky sa striedajú s polohami pieskov. Nad štrkovou akumuláciou sa nachádzajú hlinito-piesčité a hlinité kaly. Hrúbka fluviálnej výplne údolnej nivy sa pohybuje od 2 do 8 m. Z hľadiska hydrogeologických pomerov je hlavným kolektorom podzemnej vody štrková akumulácia. Kolektor má hrúbku do 2,4 m. Hladina podzemnej vody je voľná až mierne napätá a kolíše v závislosti od atmosférických zrážok. Bola zachytená v hĺbke 3,2 m pod terénom. Režim podzemnej vody ovplyvňujú nielen geologické pomery v danom území, ale najmä blízky povrchový tok. Smer prúdenia podzemnej vody je totožný so smerom prúdenia povrchového toku.

5.1.34.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: ropné látky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: $NEL_{GC} = 37\,360 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{GC} = 29,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: $NEL_{GC} = 215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemné vody: $NEL_{GC} = 0,71 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- plocha kontaminovaného územia: 1 400 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3,18 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 5,8 m pod terénom.

Podporovaná biosanácia

Stimulovanie degradačnej aktivity mikroorganizmov sa zabezpečilo pridávaním živín a alochtónnych bakteriálnych kmeňov (inokulum). Na periodickú aplikáciu inokula, živín a aerovanej očistenej vody do horninového prostredia a podzemnej vody sa využili 3 filtračné horizontálne drény. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na analyzovanie:

- obsahu O₂, pH, T a ORP,
- základných živín N, P a K,
- mikrobiálnej aktivity,
- obsahu NEL_{GC} v podzemnej vode a zeminách.

Vákuová extrakcia

Počas celého obdobia sanácie, ale najmä v zimných mesiacoch, keď je znížená aktivita degradujúcich mikroorganizmov, sa robilo odsávanie znečisteného pôdneho vzduchu z pásma prevzdušnenia cez úzkoprofilové odsávacie vrty (12 vrtov). Odsávaný vzduch sa zbavoval kontaminujúcich látok pomocou filtrov s adsorbentmi (aktívne uhlie). *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na analyzovanie:

- obsahu NEL_{GC} v horninovom prostredí pásma prevzdušnenia,
- VOC vo vzduchu na výstupe z filtrov.

Aerácia

Metóda spočíva vo vháňaní stlačeného vzduchu pod hladinu podzemnej vody a do kontaktnej zóny sieťou prevzdušňovacích vrtov (12 vrtov) na zlepšenie kyslíkových podmienok v pásme nasýtenia aj v pásme prevzdušnenia. Uvedená metóda sa použila v kombinácii s vákuovou extrakciou (odsávaním) na zvýšenie efektívnosti uvoľňovania prchavej zložky kontaminantu (urýchlenie sanačných prác) a na podporu aktivity degradujúcich mikroorganizmov. *Monitoring sanačných prác* je zameraný na odber vzoriek podzemnej vody na sledovanie zmien:

- obsahu O₂,
- obsahu NEL aj v zeminách,
- ORP a pH.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, vymývanie pôdy

Podzemná voda sa čerpala z 3 čerpacích vrtov. Následne sa prečistovala vo viacstupňovej sanačnej stanici (gravitačný odlučovač, pieskový filter, filter s aktívnym uhlím) a opätovne sa nechala vsiaknuť do pásma nasýtenia cez 3 vsakovacie vrty (uzavretý kolobeh – vymývanie kontaminantu z horninového prostredia). *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na kontrolu čerpanej a vypúšťanej vody a sledovanie obsahu NEL_{GC} .

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

V miestach, kde boli identifikované úniky ropných látok z technologických prvkov (havarijná nádrž, prívody k havarijnej nádrži, nadzemné záchytné vane) a kde to bolo dostupné, sa kontaminovaná zemina vyťažila a ošetrila na dekontaminačnej ploche. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na analyzovanie obsahu NEL_{GC} v kontaminovanom materiáli.

5.1.34.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala v rokoch 2007 až 2009. Intenzívne sanačné práce spôsobom in situ prebiehali najmä v teplých mesiacoch, keď boli vhodné klimatické podmienky na vysokú aktivitu mikroorganizmov. Za tri roky sa dosiahlo výrazné zníženie koncentrácie NEL_{GC} v horninovom prostredí, a to z 37 360 mg · kg⁻¹ sušiny na 215 mg · kg⁻¹ sušiny v zeminách. Maximálne hodnoty koncentrácie NEL_{GC} v horninovom prostredí sa zaznamenali v oblasti úniku ropných látok z technológie. Boli odstránené predovšetkým spôsobom ex situ. Koncentrácia NEL_{GC} v podzemnej vode sa za tri roky znížila z 29,4 mg · l⁻¹ na 0,71 mg · l⁻¹. Sanačný limit bol dosiahnutý.

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.1.33 a 5.1.34.

5.2. ČESKÁ REPUBLIKA

5.2.1. NOVÝ RYCHNOV, SKLÁDKA PRIEMYSELNÉHO ODPADU

5.2.1.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila metóda in situ chemická oxidácia a z metód ex situ sa použilo sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody a vyťaženie kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce na lokalite Nový Rychnov, skládka priemyselného odpadu, realizovala spoločnosť DEKONTA, a. s. (www.dekonta.cz).

5.2.1.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Z geologického hľadiska toto územie spadá do západného okraja centrálného masívu moldanubika. Budujú ho dvojsľudové granity až adamelity, stredno- až drobnozrnné, miestami drobnoporfýrické, ktoré sa označujú ako mrákotínsky typ.

Geologické pomery v priestore bývalej skládky a jeho okolia sú pomerne monotónne. Ide o kompaktné muskoviticko-biotitické žuly, drobnno- až strednozrnné, pri povrchu navetrané až mierne zvetrané, s hnedými až hrdzavohnedými odtieňmi. Smerom do hĺbky rýchlo prechádzajú do zdravého masívu sivej až sivobielej farby. Granit v priestore bývalého lomu, v ktorom bola skládka umiestnená, je postihnutý nevýraznými tektonickými poruchami a puklinami.

Z hydrogeologického hľadiska toto územie patrí do rajónu 655 – *Kryštalínium v povodí rieky Jihlava*. V rámci tohto rajónu je možné vymedziť vrchnú zvoď, viazanú predovšetkým na kvartérny pokryv, zónu zvetrávania a zónu podpovrchového rozpájania hornín a spodnú zvoď, viazanú na priepustné tektonické zóny v hlbších častiach kryštalínika.

V priestore bývalej skládky sa podzemná voda viaže na puklinovo-priepustný masív granitov, v ktorom sa vytvára puklinová zvoď s mierne napätou hladinou podzemnej vody. Hladina podzemnej vody v čase realizácie doplnkového prieskumu sa nachádzala v úrovni 6 až 7 m pod úrovňou okolitého terénu. Generálny smer prúdenia podzemnej vody je na JZ až JV.

Hodnoty koeficientu filtrácie v okolí skládky sa pohybujú v rozmedzí 10^{-7} až 10^{-8} m . s⁻¹.

5.2.1.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: chlórované uhľovodíky (CIU), ropné látky, ťažké kovy, organochlórované pesticídy (OCP), chloridy a dusičnany;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: nestanovené (skládka nebezpečného odpadu),
 - podzemné vody: CIU = 27,8 mg . l⁻¹, v žulovom lome OCP = 0,6 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: nestanovené,
 - podzemné vody: CIU = 2,7 mg . l⁻¹, OCP = 0,2 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: asi 25 000 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 10 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložja: nie je relevantná (ide o puklinový systém viazaný na žulový masív).

Chemická oxidácia

Chemická oxidácia bola zvolená s cieľom intenzifikovať sanáciu podzemnej vody pomocou aplikácie Fentonovho činidla. Sanácia prebiehala v ohnisku znečistenia na 5 aplikačných vrtoch.

V rámci *monitoringu sanačných prác* sa sledovala koncentrácia OCP, CIU a H₂O₂, pH, teplota a oxidačno-redukčný potenciál v podzemnej vode.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd, vymývanie pôdy

Systém sanácie podzemnej vody tvorili 3 technológie/metódy podľa kontaminantov, ktoré sa pomocou jednotlivých technológií odstraňovali:

- gravitačná separácia (ropné uhľovodíky, voľná fáza);
- striping (CIU);
- reverzná osmóza (zvyšok OCP, anorganických látok, ťažkých kovov, dusičnanov, dusitanov a chloridov).

Monitoring podzemnej vody zahŕňal primárne nasledujúce znečisťujúce látky /skupiny znečisťujúcich látok:

- OCP, CIU, dusičnany, chloridy (pre ne boli stanovené sanačné limity),
- ropné látky (NEL, BTEX),
- ťažké kovy,
- dusitanov a obsah amónnych iónov.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Kontaminovaný odpad sa vyťažil a odviezol na externé odstránenie (spaľovňa nebezpečného odpadu, skládka nebezpečného odpadu). Priestor skládky sa následne rekultivoval (zaviezol inertnou zeminou). Priebežný *sanačný monitoring* pozostával zo sledovania odpadu – analyzoval sa obsah EOX, OCP, CIU, ťažkých kovov a ropných látok (C10 – C40).

5.2.1.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Sanácia trvala 1,5 roka (vyťaženie nebezpečného odpadu trvalo 2 mesiace a sanácia podzemnej vody prebiehala 12 mesiacov). Prieskumnými prácami sa overila kontaminácia zeminy, a to 2 040 t nebezpečného odpadu. Riziková analýza potvrdila nepriaznivé účinky nebezpečného odpadu na životné prostredie (kontaminácia podzemnej vody). Vyťažilo sa 2 040 t nebezpečného odpadu a odviezlo na externú likvidáciu – spaľovňa nebezpečného odpadu, skládka nebezpečného odpadu – a priestor skládky sa následne rekultivoval (zaviezol inertnou zeminou).

Systém sanácie podzemnej vody tvorili 3 technológie/metódy: 1. gravitačná separácia, 2. striping, 3. reverzná osmóza. Pomocou nich sa podarilo znížiť koncentráciu hlavných kontaminantov CIU a OCP na požadovaný sanačný limit.

Zvolená kombinácia sanačných metód umožnila úspešne odstrániť kontamináciu v prvej etape najmä z horninového prostredia a v druhej etape z podzemnej vody.

Išlo o komplexnú dodávku prieskumných prác vrátane vypracovania rizikovej analýzy a následnej realizácie sanačných prác. Časový harmonogram prác sa neprekročil. Finančné ohodnotenie vykonaných prác bolo 29 096 000 Kč.

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.2.1 a 5.2.2.

5.2.2. TRUTNOV, DEPO ČESKÝCH DRÁH

5.2.2.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy in situ podporovaná biosanácia a vymývanie pôdy a spomedzi metód ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody a vyťaženie kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce na lokalite Trutnov, depo Českých dráh – havarijný únik motorovej nafty – realizovala spoločnosť DEKONTA, a. s. (www.dekonta.cz).

5.2.2.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Z geologického hľadiska toto územie spadá do permokarbónu Podkrkonošskej panvy. V údolí toku Úpy tento útvar prekrývajú kvartérne hrubé štrky s pomerne malou hrúbkou a povodňové sedimenty.

Terénne nerovnosti sú v areáli vyplnené antropogénnymi sedimentmi s hrúbkou 0,5 až 2 m. Pôvodný terén budujú povodňové piesčité hliny s pevnou konzistenciou. Pod nimi leží nie veľmi hrubá vrstva dobre opracovaných štrkov s výplňou hlinitého piesku. V nich sa vyskytujú polohy piesčitých hĺn. Skalné podložie sa začína v hĺbke 3 až 5,5 m pod terénom a tvoria ho hnedočervené pieskovce s vrstvičkami prachovcov a ílovcov, ktoré sú rozložené a majú charakter pevnej piesčitej hliny.

V dôsledku veľkej litologickej pestrosti (pieskovce, zlepenec, ílovce, pelokarbonáty, melafýry, pyroklastiká) sa na území vyskytuje množstvo izolovaných zvodní s prevažne napätou hladinou a rozdielnou výtlačnou výškou, ktorej úrovne sa líšia rádovo až v desiatkach metrov. Celkovo prevláda puklinová priepustnosť nad medzizrnovou. Zóna zvýšenej priepustnosti hornín siaha do hĺbky 30 až 150 m pod terénom.

V mieste havárie je ako prvá zvoď vyvinutá spojité kvartérna zvoď, ktorá sa nachádza v kvartérnych sedimentoch rieky Úpy a zvetraných sedimentoch permokarbónu. Hladina podzemnej vody sa nachádza v hĺbke okolo 5 až 7 m pod terénom. Výdatnosť vrtov sa pohybuje od 0,5 l · s⁻¹ do 1,0 l · s⁻¹. Smer prúdenia podzemnej vody je k rieke Úpe, ktorá vytvára drenážnu bázu územia.

5.2.2.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: ropné látky stanovené ako parameter NEL;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 150 000 mg · kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: výskyt voľnej fázy ropnej látky na hladine podzemnej vody v hrúbke 10 – 170 cm;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 2 000 mg · kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: výskyt voľnej fázy ropnej látky na hladine podzemnej vody pretrváva v hrúbke 3 cm;
- plocha kontaminovaného územia: asi 4 000 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 4 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: zóna zvýšenej priepustnosti hornín siaha do hĺbky 30 až 150 m pod terénom.

Podporovaná biosanácia

Metóda spočíva vo vsakovaní biopreparátu do podzemnej vody sústavou vrtov. Biopreparát sa kultivuje priamo na lokalite vo fermentore s objemom 20 m³. Biopreparát vsakuje pulzne 1x týždenne v celkovom objeme 10 m³. Vzhľadom na pomerne nízku koncentráciu rozpusteného O₂ v podzemnej vode sa prečistená a intenzívne okysličená podzemná voda odvádza zo stripovacej kolóny do vrtu VDS-31. Tým sa dosiahne aj žiaduce zvýšenie dynamiky prúdenia podzemnej vody v kontaminovanej zóne.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na sledovanie koncentrácie NEL, O₂, mikrobiologických ukazovateľov a obsahu živín v podzemnej vode.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd, vymývanie pôdy

Na lokalite prebieha ochranné sanačné čerpanie z výkopových jám a systému sanačných vrtov. Čerpaná kontaminovaná voda sa prečistí na sanačnej stanici pozostávajúcej z gravitačného odlučovača, sorpčno-gravitačných filtrov a stripovacej jednotky a potom sa

vypúšťa do povrchového toku alebo podľa potreby použije na spätné presakovanie. *Monitoring podzemnej vody* je zameraný na sledovanie rozsahu voľnej fázy ropných látok a zmien koncentrácie NEL a C10 – C40 v podzemnej vode.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Kontaminovaná zemina z výkopových jám sa vyťažila a odviezla na biodegradačné plochy. Potom sa podrobila analýzam na obsah NEL.

5.2.2.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Prieskumnými prácami sa overila kontaminácia zemín v množstve 10 000 t nebezpečného odpadu a 30 000 m³ podzemnej vody.

Podľa harmonogramu prác boli sanačné práce rozvrhnuté na 3 roky, od januára 2007 do januára 2010.

Vzhľadom na stále prebiehajúce sanačné práce sa účinnosť zvolenej kombinácie metód nedá vyhodnotiť. Je však možné konštatovať, že podporovanou biosanáciou sa úspešne odstraňuje kontaminácia z horninového prostredia (rýchly pokles kontaminácie v zeminách), zatiaľ čo účinnosť sanačného čerpania je nízka, keďže fáza ropnej látky na hladine podzemnej vody neustále pretrváva.

Išlo o komplexnú dodávku prieskumných prác vrátane vypracovania rizikovej analýzy a následnej realizácie sanačných prác. Sanácia stále prebieha.

Vykonané práce boli finančne ohodnotené na približne 20 000 000 Kč.

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.2.3 a 5.2.4.

5.2.3. LITVÍNŮV, AREÁL SKLÁDKY SPOLOČNOSTI CELIO, A. S.

5.2.3.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy ex situ biostabilizácia a bioimobilizácia.

Sanačné práce na dekontaminačnej ploche firmy EPS v areáli skládky CELIO, a. s., Litvínov realizovala spoločnosť EPS, s. r. o. (www.epsro.cz).

5.2.3.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Odstraňovanie kontaminantu zo stavebných materiálov a zemín prebiehalo na zabezpečenej dekontaminačnej ploche vybudovanej v areáli skládky nebezpečného odpadu, preto hodnotenie geologických a hydrogeologických pomerov je bezpredmetné.

5.2.3.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty: NEL, C10 – C40 a PAU;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 50 000 mg . kg⁻¹ sušiny, PAU = 500 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: nesledované;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: C10 – C40 = 2 500 mg . kg⁻¹ sušiny, PAU = 18 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: nesledované;
- plocha kontaminovaného územia: neuvádza sa;
- množstvo kontaminovaných zemín: 65 000 t;
- hĺbka hladiny podzemnej vody a hĺbka nepriepustného podložia: neuvádzajú sa.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Zemina a stavebná sutina sa po vyťažení (z areálu ŠKODA, a. s., Plzeň) a vytriedení deponovali na dekontaminačnú plochu v areáli skládky CELIO, a. s., Litvínov.

Biostabilizácia a bioimobilizácia

Kontaminovaná stavebná sutina a zemina (kontaminovaný odpad) sa na dekontaminačnej ploche navrstvili na hromady do výšky asi 3 m, pričom každá hromada obsahovala odpad s inou koncentráciou znečisťujúcich látok. Separácia odpadu na hromady sa urobila cielene s cieľom zrýchliť a zintenzívniť biosanáciu prebiehajúcu na menej kontaminovanom odpade. Do kontaminovaného odpadu sa aplikovali kvapalné médiá – roztok degradujúcich mikroorganizmov, základných nutričov a povrchovo aktívnych látok – pomocou aplikačných sond, aplikačnou mobilnou ihlou a postrekom na povrchu hromád. Saturácia hromád vzdušným kyslíkom sa zabezpečila dúchadlom cez aplikačné sondy (perforácia na päte sondy) zapichnuté v hromadách. Hromady sa ešte periodicky kyprili a prevracali strojmi.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na meranie samotného kontaminantu – kvantita NEL, C10 – C40, PAU – podľa vykonávacích vyhlášok o odpade – limity pre skládky a ukladanie na povrchu terénu (legislatívne normy platné v ČR).

Na hromadách sa meria koncentrácia O₂, CO₂ a CH₄ v pôdnom vzduchu pomocou respiračných sond. Na reprezentatívnych vzorkách odpadu sa sleduje aj koncentrácia základných nutričov (N a P), heterotrofné a degradujúce mikroorganizmy, robia sa respiračné testy aktivity. Po skončení biostabilizácie a bioimobilizácie poverená osoba odoberie vzorky na kontrolu parametrov na určité analýzy podľa spôsobu ďalšieho využitia odpadu (podľa platných legislatívnych noriem).

5.2.3.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Intenzívne práce sa realizujú zhruba od mája do októbra, a teda závisia od dĺžky trvania teplého obdobia v roku. Odstránenie kontaminácie z navezeného materiálu trvá asi 7 až 14 mesiacov. Vypočítané finančné náklady na 65 000 t kontaminovaného materiálu predstavujú zhruba 39 mil. Kč.

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.2.5 a 5.2.6.

5.2.4. PŘEROV, LETISKO

5.2.4.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili tieto metódy in situ: bioventing, podporovaná biosanácia, aerácia, monitorovaná prirodzená atenuácia a vymývanie pôdy. Spomedzi metód ex situ sa použilo sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody a striping.

Sanačné práce v priestore bývalých podzemných nádrží pohonných hmôt (objekt č. 464) na letisku Přerov realizovala spoločnosť EPS, s. r. o. (www.epssro.cz).

5.2.4.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Územie je súčasťou čelnej karpatskej predhlbne, ktorá je vyplnená komplexom hornín kvartérneho a neogénneho veku. Najvrchnejšiu polohu kvartérneho súvrstvia tvoria prevažne holocénné ílovité a piesčité hliny. V bezprostrednom podloží týchto sedimentov je uložené súvrstvie pleistocénnych fluviálnych piesčitých štrkov, štrkov s prímiesou piesku alebo piesku so štrkom. Ide o sedimenty tzv. hlavnej terasy. Nasledujú ílovité hliny, ktoré postupne prechádzajú do rôzne zafarbených vápnitých aj nevápnitých terciérnych ílov.

Územie patrí k hydrogeologickému rajónu 1 622, ktorý zahŕňa pleistocénne sedimenty Hornomoravského úvalu a zaberá predovšetkým Stredomoravskú nivu. Hladina podzemnej vody sa pohybuje v úrovni 3 – 4 m pod terénom a je mierne napätá. Koeficient filtrácie zvodneného kolektora sa pohybuje v rozmedzí od $5 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ do $7 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Podzemná voda prúdi smerom na JZ.

5.2.4.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty: BTEX a NEL;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = 5 500 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: fáza ropných látok na hladine podzemnej vody (2 mm);
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: NEL = 1 000 mg . kg⁻¹ sušiny,
 - podzemné vody: NEL = 0,5 mg . l⁻¹, Σ BTEX 200 µg.l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: 1 600 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3,0 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 6,0 m pod terénom.

Bioventing

Zvolená sanačná metóda sa použila na intenzifikáciu sanácie pásma prevzdušnenia v primárnych oblastiach prieniku ropných látok do horninového podložia. Kontaminovaný pôdny vzduch sa v malom množstve odsával, tak, aby sa stihol vyčistiť na stripovacej kolóne. Toto odsávanie súčasne podporovalo rozvoj mikroflóry v pásme prevzdušnenia prísunom vzdušného kyslíka ako terminálneho akceptora elektrónov.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na:

- sledovanie koncentrácie TOL na výstupe vzduchu zo stripovacej kolóny,
- stanovenie koncentrácie TOL na výstupe za filtrom s aktívnym uhlím.

Podporovaná biosanácia

Podporovaná biosanácia pozostávala z aeróbnej biodegradácie ropných uhľovodíkov a aerácie. Biosanácia zameraná na odstránenie predovšetkým benzénu sa začala po odstránení voľnej fázy ropných látok z hladiny podzemnej vody. Biosanácia sa robila intenzívnou saturáciou horninového prostredia vzdušným kyslíkom vo všetkých sondách a hydrogeologických vrtoch na lokalite – aeráciou. Súčasne sa začali aplikovať médiá – živiny (najmä N a P) – do horninového prostredia.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na:

- odbery vzoriek podzemnej vody na meranie množstva aplikovaných médií,
- sledovanie koncentrácie Σ BTEX a NEL v podzemnej vode a koncentrácie živín (N a P),
- sledovanie koncentrácie mikroorganizmov,
- respiračné laboratórne testy,
- sledovanie základných parametrov podzemnej vody (obsah O₂, T, pH a Eh, vodivosť, hĺbka hladiny podzemnej vody).

Monitorovaná prirodzená atenuácia

Po skončení intenzívnych sanačných prác prebiehala monitorovaná prirodzená atenuácia. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na sledovanie:

- bioparametrov – O₂, pH, T, Eha vodivosť,
- počtu mikroorganizmov a na respiračné testy,
- koncentrácie živín,
- koncentrácie Mn, Fe a SO₄²⁻ v podzemnej vode.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody

Sanačné čerpanie z vrtov v smere prúdenia podzemných vôd sa robilo s cieľom eliminovať šírenie znečistenia aplikovaných médií mimo ošetrovaného priestoru. Čerpaná kontaminovaná voda sa čistila v prietochom aeróbnom bioreaktore. *Monitoring sanačných prác* bol zameraný na odbery vzoriek podzemnej vody s cieľom sledovať koncentráciu NEL a BTEX a základné fyzikálno-chemické parametre.

Striping, vymývanie pôdy

Čerpaná kontaminovaná voda sa privádzala do stripovacej kolóny a následne rozstrekovala dýzou v hornej časti kolóny, kde sa nachádzajú krížové PP (polypropylén) výplne. Cieľom bolo rozstrekať vodu na mnoho kvapôčok tak, aby prchavá znečisťujúca látka prešla z kvapalnej fázy do plynnej. Vzduch vháňaný ventilátorom zo spodnej časti proti dýzam strháva na seba prchavú znečisťujúcu látku a odvádza ju do hornej časti kolóny do filtra s náplňou aktívneho uhlia. Prečistená voda z kolóny dopadá do akumuláčnej nádrže a ďalej sa využíva na vsakovanie do horninového prostredia – premývanie zdrojových oblastí pásma prevzdušnenia (uzavretý cyklus).

Monitoring sanačných prác bol zameraný na:

- stanovenie koncentrácie NEL a BTEX (1x mesačne) vo vodách na vstupe do stripovacej kolóny,
- stanovenie koncentrácie NEL a BTEX (1x mesačne – limit NEL = 0,5 mg · l⁻¹, limit Σ BTEX = 200 µg · l⁻¹) na výstupe po prečistení,
- stanovenie koncentrácie ropných látok (ECOPROBE 4.0) vo vzduchu na výstupe zo stripovacej kolóny (1x mesačne).

5.2.4.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Intenzívne práce sa realizovali od mája do októbra. Cez zimné obdobie prebiehala len saturácia horninového prostredia a na jar sa intenzívne práce opäť obnovili. Za dva roky sa sanačnými prácami podarilo dosiahnuť sanačný limit.

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.2.7 a 5.2.8.

5.2.5. UHERSKÝ BROD, AREÁL SPOLOČNOSTI ČESKÁ ZBROJOVKA, A. S.

5.2.5.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy in situ: reduktívna dehalogenizácia srvátkou a aeróbná biodegradácia chlórovaných uhlíkovodíkov (bakteriálne kmene využívajúce proces kometabolizmu – zdroj C srvátka), aerácia.

Sanačné práce realizovala spoločnosť EPS, s. r. o. (www.epssro.cz).

5.2.5.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Územie je zložené zo sedimentov kvartérneho a terciérneho veku. Terciérne sedimenty tvoria podložie kvartérnych fluvialných uloženín rieky Olšavy. Litologicky ide o mohutné súvrstvia s flyšovým striedaním ílovcov, slieňovcov a pieskovcov. Kvartérne sedimenty v spodnej časti pozostávajú zo štrkopiesčitých uloženín (s medzizrnovou priepustnosťou $k = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) v hrúbke 1,0 až 6,0 m, ktoré sú prekryté pomerne hrubou vrstvou bahenných povodňových náplavov ($k = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) s hrúbkou až 7 m. Tie majú funkciu izolátora. Pre obbeh a akumuláciu plytkej podzemnej vody majú najväčší význam medzizrnovo priepustné štrkové sedimenty údolnej nivy rieky Olšavy, ktoré vytvárajú hydrogeologický kolektor s hrúbkou 2,8 až 6,0 m.

Podzemná voda v kvartéri rieky Olšavy patrí do skupiny uhličitánových vôd, typ Ca–HCO₃–SO₄. Sú to vody slabokyslé až alkalické (pH v rozmedzí 6,7 až 7,3). Je pre ne typická vysoká koncentrácia Fe, Mn a NH₄⁺ a celková mineralizácia. Hĺbka hladiny podzemnej vody sa tu pohybuje okolo 3,7 m pod terénom.

5.2.5.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty: PCE, TCE a DCE, kontaminácia sa vyskytovala na báze kolektora v hĺbke asi 8 m pod terénom, to znamená len pásmo nasýtenia, hĺbka nepriepustného podložja asi 8,5 až 9 m pod terénom;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: TCE = 17 000 µg · l⁻¹, PCE = 1 400 µg · l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: TCE = 750 µg · l⁻¹, PCE = 200 µg · l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: lokálne ohnisko asi 1 000 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3,7 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložja: 8,5 až 9 m pod terénom.

Reduktívna dehalogenizácia srvátkou

Prvá etapa sanačných prác (marec až máj 2006) bola zameraná na odstránenie zvyškovej koncentrácie PCE za anaeróbných podmienok aplikáciou srvátky (zdroj energie pre mikroorganizmy) a živín (základný stavebný prvok bunkovej hmoty). Srvátka a živiny sa aplikovali

celkovo 3-krát do 7 aplikačných sond (perforovaných na päte sondy) s priemerom 40 mm a hĺbkou 8 m. Po skončení reduktívnej dehalogenizácie boli sondy vystrojené technológiou EPS-CIU (na lokalitu sa inštaloval samoprevzdušňovací bioreaktor, dúchadlo, poprepájali sa aplikačné sondy aplikačnými rozvodmi a napojili sa na dúchadlo a bioreaktor).

Monitoring sanačných prác I. etapy bol zameraný na:

- sledovanie koncentrácie Σ Cl-Eth,
- stanovenie koncentrácie ťažkých kovov, Cr (chrómovňa v blízkosti lokality – možnosť výskytu inhibítorov biodegradačných procesov) a koncentrácie NEL,
- stanovenie koncentrácie heterotrofných a degradujúcich mikroorganizmov prítomných na lokalite,
- stanovenie koncentrácie nutričov N a P a základných parametrov podzemnej vody.

Aeróbna biodegradácia chlórovaných uhľovodíkov

Druhá etapa sanačných prác (máj 2006 až júl 2007) sa začala intenzívnou saturáciou horninového prostredia vzdušným kyslíkom vo všetkých sondách a dvoch HG vrtoch – aerácia. Súčasne sa začali aplikovať médiá – pripravené inokulum zo samoprevzdušňovacieho bioreaktora, živiny (najmä N a P) a srvátka (primárny zdroj C a energie pre degradujúce mikroorganizmy) – do horninového prostredia.

Monitoring sanačných prác II. etapy bol zameraný na:

- meranie množstva aplikovaných médií,
- sledovanie koncentrácie Σ Cl-Eth (PCE, TCE, 1,2-cis/trans DCE, VC) v podzemnej vode z vrtoch – dynamické odbery vzoriek podzemných vôd sa robili zonálne, a to v troch úrovniach pod hladinou podzemnej vody, z bázy a z kalníka vrtu,
- sledovanie koncentrácie živín (N a P) v podzemnej vode z vrtoch Z-4 a Z-24,
- meranie biodegradačnej rýchlosti rozkladu chlórovaných uhľovodíkov (respiračné laboratórne testy),
- sledovanie koncentrácie heterotrofných a degradujúcich mikroorganizmov v podzemnej vode z vrtoch,
- sledovanie základných parametrov podzemnej vody (obsah O_2 , T, pH a Eh, vodivosť, hĺbka hladiny podzemnej vody) z vrtoch,
- sledovanie koncentrácie Cl^- v podzemnej vode.

5.2.5.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala v období január 2006 až júl 2007. Intenzívne sanačné práce sa uskutočnili od mája 2006 do októbra 2006. Podarilo sa trvalo znížiť koncentráciu TCE v podzemnej vode zo $17\,000\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ na $750\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, teda o $16\,250\ \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (22-krát). Cez zimné obdobie prebiehala len saturácia horninového prostredia. Na jar po zistení obsahu chlórovaných uhľovodíkov v podzemnej vode a zaznamenaní pretrvávajúceho poklesu koncentrácie sa práce v júli 2007 skončili.

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.2.9 a 5.2.10.

5.2.6. OSTRAVA, LAGÚNY OSTRAMO, SÚČASNÁ SKLÁDKA SPOLOČNOSTI DIAMO

5.2.6.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa spomedzi metód in situ použili aerácia (prevzdušňovanie), podporovaná biosanácia a vymývanie pôdy a spomedzi metód ex situ sanačné čerpanie, čistenie podzemnej vody a vyťaženie kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce na lokalite súčasnej skládky firmy Diamo v Ostrave realizovala spoločnosť AQUATEST, a. s. (www.aquatest.cz).

5.2.6.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Lagúny Ostramo vrátane okolia spadajú podľa hydrogeologickej rajonizácie ČR do hydrogeologického rajónu *Kvartér Odry*. Hlavný, regionálne významný kolektor je údolná terasa rieky Odry s priemernou hrúbkou 5 m. Bázu štrkopieskového kolektora tvoria nepriepustné sedimenty miocénneho (spodnobádenského) predkvartérneho podložja. Povodňové hliny v nadloží štrkopieskov sú poloizolátor. Zvodeň údolnej terasy je ďalej na S, nižšie v spáde hladiny podzemných vôd od lokality v hydraulickom kontakte s riekou Odrou a s podzemnou vodou tzv. subglaciálneho koryta. Dotácia podzemnej vody prebieha skrytým prúdom z vyššieho terasového stupňa a priamou infiltráciou zrážok. Koeficient filtrácie štrkovej terasy je $1 \cdot 10^{-4}$ až $9 \cdot 10^{-3}$ m/s, priemerne $1 \cdot 10^{-3}$ m/s.

Hladina podzemných vôd je prevažne mierne napätá až napätá. Prirodzený smer prúdenia podzemnej vody je ďalej do údolnej terasy na S až SZ. Hladina podzemnej vody údolnej terasy v tejto oblasti bola overená od 203 m n. m. do 205 m n. m. Podľa Kurlovej klasifikácie možno celkove pôvodnú podzemnú vodu (hydrochemické pozadie) na lokalite zaradiť k typu $Ca-SO_4-HCO_3$.

5.2.6.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: ropné uhľovodíky (NEL a BTEX), chlórované uhľovodíky, sírany a aniónaktívne tenzidy;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: NEL = $142\,000\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny, PAU = $330\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemná voda: NEL = $150\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, PAL – A = $44\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, benzén = $0,045\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Fe = $18\,600\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Pb = $9\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Zn = $41,6\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, NH_4^+ = $55,1\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, sírany = $70\,000\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$; vodivosť = $49\,000\ \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$, pH = 3,65;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - sanácia prebieha;
- sanačné limity:
 - zeminy: NEL = $15\,000\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny,
 - podzemná voda: NEL = $3\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, PAL – A = $3,2\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Fe = $5\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, NH_4^+ = $8,0\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, sírany = $3\,000\ \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$; vodivosť = $49\,000$

mS . m⁻¹, pH = 3,65;

- plocha kontaminovaného územia: asi 120 000 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 4 až 9 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 8 až 15 m pod terénom.

Podporovaná biosanácia, aerácia (prevzdušňovanie)

Uskutočnila sa sanácia priestoru nasýtenej a prevzdušnenej zóny vnútri podzemnej tesniacej steny – dávkovanie biodetergentu, biopreparátu, živín a O₂ – prevzdušňovanie.

Monitoring sanačných prác zahŕňal sledovanie:

- koncentrácie NEL, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, O₂ a CO₂ v podzemnej vode aj v zemine,
- tlaku vzduchu a stavu plynov,
- bakteriálneho oživenia prostredníctvom mikrobiologických testov vo vode aj v zemine.

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, vymývanie pôdy

Metódy sa použili súčasne s ostatnými spôsobmi sanácie. Čerpaním sa vytvorila hydraulická depresia a tým sťahovanie uvoľnených kontaminantov, prípadne sa odsávala voľná fáza DNAPL či LNAPL. Voda sa čistila cez gravitačný odlučovač a reakčné nádrže s dávkovaním suspenzie práškového aktívneho uhlia a oxidačného prostriedku.

V priestoroch kontaminovaných navážok sa realizuje preplachovanie roztokom biotenzidu.

Monitoring sanačných prác je zameraný na sledovanie:

- výskytu voľnej fázy LNAPL alebo DNAPL, NEL, kovov, síranov a PAL-A,
- množstva čerpanej a vsakovanej vody,
- množstva voľnej fázy ropných uhľovodíkov.

Vyťaženie kontaminovanej zeminy

Kontaminovaná zemina sa po vyťažení priebežne dekontaminuje metódou nepriamej termickej desorpcie. Táto technológia je založená na princípe nepriameho ohriatia zeminy na 540 °C, odparenia vody aj kontaminantu zo zeminy, spätného ochladenia zeminy a oddelenia kontaminantu od vodného roztoku. Dekontaminovaná zemina sa opätovne použije ako zásypový materiál. Separovaný kontaminant sa odváža na likvidáciu alebo na druhotné spracovanie. Vodný roztok sa odvádzá na prečistenie do príľahlej čistiarne, kde sa odstráni prípadná fáza, upraví sa pH a pomocou koagulácie a sorpcie sa vykoná dočistenie. Prečistená voda sa spätne využije na zvlhčovanie zeminy.

Monitoring sanačných prác

Vyťažená kontaminovaná zemina sa podrobí analýzam na stanovenie:

- obsahu NEL v sušine,
- obsahu látok vo výluhu daného podnikovou normou,
- množstva zemín,
- bilancie odstráneného znečistenia.

Priebežne sa vedie evidencia o vyťaženom množstve zeminy a o spôsobe nakladania s nebezpečným odpadom.

5.2.6.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Prieskumnými prácami na tejto lokalite sa overila kontaminácia podzemnej vody v množstve 313 000 m³ a 470 000 t kontaminovanej zeminy.

Sanačné práce stále trvajú, predpokladaný čas realizácie prác je 10 rokov. Vzhľadom na to, že sanácia je na začiatku, nie je možné vyjadriť dosiahnutú hodnotu zníženia pôvodnej kontaminácie. Napríklad vo vode ide o postupné znižovanie koncentrácie a v zemine o jednorazové zníženie koncentrácie znečisťujúcich látok.

Vykonané práce boli finančne ohodnotené na približne 95 543 806 €.

Ukážky zo sanačných prác sú uvedené na obr. 5.2.11, 5.2.12 a 5.2.13.

5.2.7. BŘECLAV, ČD CARGO, A. S.

5.2.7.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili nasledujúce metódy in situ: vákuová extrakcia, podporovaná biosanácia, aerácia, striping vo vrte, reduktívna dehalogenizácia a vymývanie pôdy.

Sanačné práce realizovala spoločnosť EPS, s. r. o. (www.epssro.cz).

5.2.7.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Územie regionálne spadá do centrálnej časti Viedenskej panvy vyplnenej terciérnymi sedimentmi s kvartérnym pokryvom tvoreným fluviálnymi a eolickými sedimentmi. Terciérne podložia sa pohybuje v hĺbke asi 9,5 až 11,5 m pod terénom. Kvartérny pokryv budujú eolické a fluviálne uloženiny. Eolické sedimenty majú veľký plošný rozsah a tvoria ich najmä spraše. Fluviálne sedimenty vytvárajú v širšom území údolné nivy a terasové akumulácie. Terasové akumulácie pozostávajú najmä z pieskov a štrkov, menej často zo štrkov s prímiesou piesku. Dobře opracované obliaky štrku dosahujú veľkosť do 100 mm. Hrúbka terasy sa pohybuje v rozmedzí 5 až 10 m. V nadloží štrkopiesčitých sedimentov boli overené povodňové hliny. Najvrchnejšiu vrstvu tvoria antropogénne navážky. Majú charakter zemín s rôznou prímiesou (popol, úlomky tehál). Najvýznamnejším telesom je železničný násyp (asi 3 m).

Kvartérne sedimenty podľa hydrogeologickej rajonizácie ČR patria do hydrogeologického rajónu *Fluviálne sedimenty Moravy v Dolnomoravskom úvale*. Terciérne sedimenty v podloží majú funkciu hydrogeologického izolátora. Zvodnenie sa viaže na polohy pieskov a štrkov bez hydraulického spojitosti s vodou v rieke. Pleistocénne fluviálne sedimenty na lokalite tvoria hydrogeologický kolektor plytkej (prvej) kvartérnej zvodne a predstavujú hlavnú zónu transportu kontaminácie. Priepustnosť kolektora je silná, s priemerným koeficientom filtrácie $1,79 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Hladina podzemnej vody je v hĺbke asi 3 m pod terénom. Podzemná voda prúdi smerom na J do údolnej nivy a k rieke Dyji. Skutočná rýchlosť prúdenia podzemnej vody je $2,51 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Celková hrúbka kolektora na lokalite je 6,6 až 7,5 m.

5.2.7.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANÁČNYCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantné kontaminanty: PCE, TCE a DCE;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: TCE = 2,8 mg · l⁻¹, PCE = 28,1 mg · l⁻¹, DCE = 4,6 mg · l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: TCE = 0,5 mg · l⁻¹, PCE = 0,002 mg · l⁻¹, DCE = 0,5 mg · l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: 20 000 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 4,0 m;
- hĺbka nepriepustného podložia: 10,0 m.

Reduktívna dehalogenizácia srvátkou

Prvá etapa sanačných prác bola zameraná na odstránenie zvyškovej koncentrácie PCE za anaeróbných podmienok, a to aplikáciou srvátky (zdroj energie pre mikroorganizmy) a živín (základný stavebný prvok bunkovej hmoty). Srvátka a živiny sa aplikovali do aplikačných sond (perforovaných na päte sondy).

Po skončení reduktívnej dehalogenizácie bola lokalita vystrojená technológiou EPS-CIU (na lokalitu sa inštaloval samoprevzdušňovací bioreaktor, dúchadlo, aplikačné sondy sa poprepájali aplikačnými rozvodmi a napojili sa na dúchadlo a bioreaktor).

Monitoring sanačných prác I. etapy bol zameraný na:

- sledovanie koncentrácie $\Sigma \text{Cl-Eth}$,
- stanovenie koncentrácie ťažkých kovov, Cr (chrómovňa v blízkosti lokality – možnosť výskytu inhibítorov biodegradačných procesov) a koncentrácie NEL,
- stanovenie koncentrácie heterotrofných a degradujúcich mikroorganizmov prítomných na lokalite,
- stanovenie koncentrácie nutričov N a P a základných parametrov podzemnej vody.

Aeróbná biodegradácia chlórovaných uhľovodíkov

Druhá etapa sanačných prác sa začala intenzívnou saturáciou horninového prostredia vzdušným kyslíkom vo všetkých sondách prítomných na lokalite – aerácia. Súčasne sa začala aplikácia médií – pripraveného inokula zo samoprevzdušňovacieho bioreaktora, živín (najmä N a P) a srvátky (primárneho zdroja C a energie pre degradujúce mikroorganizmy) – do horninového prostredia.

Monitoring sanačných prác II. etapy bol zameraný na:

- meranie množstva aplikovaných médií,
- sledovanie koncentrácie $\Sigma \text{Cl-Eth}$ (PCE, TCE, 1,2-cis/trans DCE, VC) v podzemnej vode z vrtov – dynamické odbery vzoriek podzemných vôd sa realizovali zonálne, a to v troch úrovniach pod hladinou podzemnej vody, z bázy a z kálnika vrtu,
- sledovanie koncentrácie živín (N a P) v podzemnej vode z vrtov Z-4 a Z-24,
- meranie biodegradačnej rýchlosti rozkladu chlórovaných uhľovodíkov (respiračné laboratórne testy),
- sledovanie koncentrácie heterotrofných a degradujúcich mikroorganizmov v podzemnej vode z vrtov,
- sledovanie základných parametrov podzemnej vody (obsah O₂, teplota, pH, Eh, vodivosť, hĺbka hladiny podzemnej vody) z vrtov,
- sledovanie koncentrácie Cl⁻ v podzemnej vode.

Vymývanie pôdy

Na začiatku prác sa použila technológia vymývania zemín na intenzifikáciu sanácie primárnych zdrojových oblastí v pásme prevzdušnenia. Na vymývanie sa využívala prečistená podzemná voda zo sanačného čerpania.

Vákuová extrakcia

Metóda vákuovej extrakcie sa použila na intenzifikáciu a dočistenie pásma prevzdušnenia v ohniskách kontaminácie CIU v horninovom podloží. Realizovala sa spôsobom odsávania kontaminovaného pôdneho vzduchu, ktorý sa prečistil v stripovacej kolóne, kde v hornej časti je zabudovaný filter s aktívnym uhlím. Prečistená voda z kolóny sa odvádzala do akumuláčnej nádrže a ďalej sa využívala na presakovanie – premývanie ohnísk v pásme prevzdušnenia.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na sledovanie koncentrácie TOL na výstupe vzduchu zo stripovacej kolóny a na výstupe za filtrom s aktívnym uhlím a sledovanie koncentrácie CIU vo vodách na vstupe do stripovacej kolóny a na výstupe po prečistení.

5.2.7.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Intenzívne práce sa realizovali od mája do októbra počas 3 rokov. Cez zimné obdobie prebiehala len saturácia horninového prostredia

a na jar sa intenzívne práce opäť obnovili. Za tri roky sa sanačnými prácami výrazne znížila koncentrácia znečisťujúcich látok – TCE z 2,8 mg . l⁻¹ na 0,5 mg . l⁻¹, PCE z 28,1 mg . l⁻¹ na 0,002 mg . l⁻¹ a DCE z 4,6 mg . l⁻¹ na 0,5 mg . l⁻¹ (sanačný limit bol dosiahnutý).

Sanačné práce neprekročili časový ani finančný rozpočet (6 mil. Kč).

5.2.8. MLADÁ BOLESLAV, AREÁL SPOLOČNOSTI ŠKODA AUTO, A. S.

5.2.8.1 POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy in situ reduktívna dehalogenizácia a vymývanie pôdy a metódy ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody.

Sanačné práce na lokalite Mladá Boleslav, ŠKODA AUTO, a. s., ohnisko kontaminácie 15/A, realizovala spoločnosť GEOTest Brno, a. s. (www.geotest.cz).

5.2.8.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Oblasť 15, kde je ohnisko 15/A, je situovaná v juhovýchodnej časti základného závodu ŠKODA AUTO, a. s. Z hydrogeologického hľadiska sú v oblasti vyvinuté dva samostatné kolektory – kvartérny a kriedový, oddelené izolátorom vrchnoturónskych vápnných ílovcov. Kontaminácia chlórovanými uhľovodíkmi je spojená s kvartérnym kolektorom.

Kvartér dosahuje priemernú hrúbku asi 5,6 m. Zastupujú ho navážky (hlinito-piesčité štrk) a polohy hliny, piesčitého ílu a ílovitého piesku. Medzizrnová priepustnosť tohto komplexu závisí od prítomnosti piesčitých polôh, v ktorých môže dochádzať k rýchlejšej migrácii prípadnej kontaminácie. Hladina podzemnej vody v kvartérnom kolektore sa aktuálne pohybuje v hĺbke 3,42 až 4,26 m pod terénom.

5.2.8.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant – chlórované uhľovodíky (CIU);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - podzemné vody: PCE = 1 690 µg . l⁻¹, TCE = 98,9 µg . l⁻¹, DCE = 458 µg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - podzemné vody: PCE = 1,63 µg . l⁻¹, TCE = 5,28 µg . l⁻¹, DCE = 157 µg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: 2 700 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3,4 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 5,6 m pod terénom.

Reduktívna dehalogenizácia (biodegradácia in situ s podporovanou atenuáciou)

Po vstupnom monitoringu (mikrobiologický skrining lokality) prebiehala od marca 2009 opakovaná infiltrácia roztokov heterogénneho substrátu (všeobecne denaturovaného etanolu) a makrobiotických prvkov pomocou systému infiltračných vrtov. Účelom prác bolo transformovať zvodnenec do anaeróbných podmienok a čo najviac znížiť redoxný potenciál podzemnej vody a tým zabezpečiť optimálne podmienky na rast bakteriálnych spoločenstiev na biodegradáciu.

Monitoring sanačných prác pozostával zo sledovania:

- koncentrácie CIU vrátane vinylchloridu (VC) v podzemnej vode,
- koncentrácie Cl⁻, SO₄²⁻, Fe²⁺ a Fe³⁺, zo stanovenia CHSK_{Cr},
- koncentrácie makrobiotických prvkov (NH₄-N, PO₄-P, NO₃-N),
- mikrobiologického oživenia (stanovenia počtu aeróbnych a anaeróbnych heterotrofných baktérií),
- Eh, pH, teploty a koncentrácie kyslíka in situ.

Monitoring sa vykonáva vo vybraných vrtoch v intervale zhruba 1x mesačne.

Cirkulačné čerpanie, čistenie a spätná infiltrácia podzemnej vody

Vzhľadom na nízku dynamiku prostredia pásma nasýtenia bola homogenizácia zvodnenca podporovaná cyklickým čerpaním podzemnej vody z vybraných vrtov. Vyčerpaná voda sa po prečistení v sanačnej stanici spätne infiltrovala do pásma nasýtenia prostredníctvom infiltračných vrtov. Sanačná stanica sa skladala zo stripovacieho zariadenia a čerpadiel. Aby sa zamedzilo oksyficieniu spätne infiltrovanej prečistenej vody vplyvom stripovania, bol na výtoky osadený filter s Fe náplňou, ktorý redukoval množstvo rozpusteného kyslíka.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na sledovanie:

- množstva vody infiltrovanej do jednotlivých vrtov (v intervale asi 1x týždenne),
- úrovně hladiny podzemnej vody vo vrtoch (v intervale asi 1x za mesiac).

Desorpcia kontaminantu z horninového prostredia

Podpora desorpcie kontaminantov z horninového prostredia do podzemnej vody sa robila prostredníctvom občasnej infiltrácie roztoku neionogénnej povrchovo aktívnej látky (NPAL). *Monitoring sanačných prác* zahŕňal analýzy koncentrácie tenzidov (NPAL) v podzemnej vode jednotlivých vrtov. Monitoring sa uskutočnil v dvoch cykloch.

5.2.8.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala v marci až októbri 2009. Sanačné limity sa dosiahli v pomerne krátkom čase.

5.2.9. CHOMUTOV, AREÁL SPOLOČNOSTI SANDVIK CHOMUTOV PRECISION TUBES, SPOL. S R. O.

5.2.9.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila metóda in situ vákuová extrakcia a metódy ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody a striping. Sanačné práce realizovala spoločnosť GEOTest Brno, a. s. (www.geotest.cz).

5.2.9.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Neohraničenú zvodnenú vrstvu tvoria kvartérne piesky a štrky. Dotujú ju atmosférické zrážky a presakovanie z vodovodného potrubia a kanalizácie. Rozdiely v hĺbke hladiny podzemnej vody sú spôsobené tvarom reliéfu podložných terciérnych ílov. Sú ovplyvnené aj hlbokými základmi budov a cyklickým čerpaním podzemnej vody z odvodňovacích studní pri hlboko založených objektoch.

5.2.9.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: chlórované uhľovodíky (CIU);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: CIU = 325 mg · kg⁻¹ sušiny (areál II),
 - podzemné vody: CIU = 1 897 µg · l⁻¹ (areál II), CIU = 27 847 µg · l⁻¹ (areál III);
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: CIU = 80,6 mg · kg⁻¹ sušiny (areál II),
 - podzemné vody: CIU = 129 µg · l⁻¹ (areál II), CIU = 15 137 µg · l⁻¹ (areál III);
- plocha kontaminovaného územia: 4 500 m² (areál II) a 13 900 m² (areál III);
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3,53 až 14,2 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 10,0 až 15 m pod terénom.

Vákuová extrakcia (venting)

V areáli II sa realizovala vákuová extrakcia od októbra 1996 do júla 1997. Pôdny vzduch sa čerpal z asi 13 vrtov pomocou vývevy s podtlakom 0,5 atmosféry a bol vedený cez odlučovač voda/vzduch, odlučovač pár a vreckový prachový filter do rekuperátora. Tam sa čistil na požadovaný emisný limit.

Voda odlúčená zo separátora sa odvedla do stripovacej kolóny, v ktorej sa prečistila. Rekuperačné zariadenie sa skladalo z dvoch sorpčných/desorpčných jednotiek so špeciálnymi vložkami a automatickým prepínaním cyklov.

V areáli III bola situácia komplikovanejšia vzhľadom na prítomnosť voľnej kvapalnej fázy CIU. Vákuová extrakcia prebiehala v období jún 1996 až december 1997. Pôdny vzduch sa čerpal z vrtov pomocou 2 vývev (každá s podtlakom 0,5 atmosféry). Na zvýšenie účinnosti vákuovej extrakcie a urýchlenie sanačných prác sa do injekčných sond vháňal stlačený vzduch pomocou kompresorov (od októbra 1996).

V priebehu týchto prác sa monitorovali tie parametre, podľa ktorých bola technológia riadená, t. j.:

- množstvo a teplota odčerpávaného vzduchu z vákuovaných vrtov (1 – 2x týždenne),
- meranie podtlaku vo vákuovaných vrtoch (1 – 2x týždenne),
- meranie koncentrácie CIU v jednotlivých vákuovaných vrtoch,
- sledovanie koncentrácie CIU pred vstupom do rekuperátora a na výstupe do ovzdušia (1 – 2x týždenne),
- meranie teploty a barometrického tlaku (3x denne).

Sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, striping

Z vrtov po obvode oboch kontaminovaných areálov sa čerpala podzemná voda. Voda bola vedená do sanačnej stanice, ktorá sa skladala z odlučovača (vzhľadom na prítomnosť RU) a stripovacej kolóny. V areáli III bola ako prvý stupeň inštalovaná separačná nádrž na zachytávanie voľnej kvapalnej fázy CIU. Po prečistení sa voda vypúšťala do závodnej kanalizácie.

Počas týchto prác sa monitorovali tieto parametre:

- celkové množstvo čerpanej vody (prietok) (1x až 4x denne),
- meranie stavu hladiny podzemnej vody (2x týždenne až 1x mesačne),
- sledovanie koncentrácie CIU (a NEL) v čerpanej a vypúšťanej vode (1x týždenne až 1x mesačne),
- sledovanie koncentrácie CIU (a NEL) v podzemnej vode vo vrtoch (1x mesačne).

5.2.9.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

Sanácia trvala od júna 1996 do decembra 1997. V priebehu sanačných prác sa odstránilo spolu 2 269,11 kg CIU (v areáli II a III):

- 264 767 m³ pôdneho vzduchu, spolu 1 657,48 kg CIU;
- 5 477,12 m³ podzemnej vody, spolu 114,63 kg CIU;
- 497 kg CIU vo voľnej kvapalnej fáze.

Účinnosť sanačnej technológie:

- v areáli II: 90,67 – 99,68 %;
- v areáli III: 93,99 – 99,99 %.

V areáli II sa dosiahli stanovené sanačné limity, ktoré neboli prekročené ani počas nasledujúcich posanačných monitoringov.

V areáli III sanačné limity pre CIU vo vode neboli dosiahnuté. Preto bola vybudovaná sanačná drenáž, z ktorej sa od roku 1999 čerpá podzemná voda. Tá sa čistí v stripovacom zariadení a časť prečistenej vody sa infiltruje späť do pásma nasýtenia s cieľom podporiť vymývanie kontaminantu.

5.2.10. MLADÁ BOLESLAV, AREÁL SPOLOČNOSTI ŠKODA AUTO, A. S., OHNISKO 18/B

5.2.10.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použili metódy in situ vákuová extrakcia a podporovaná biosanácia a spomedzi metód ex situ sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody a striping.

Sanačné práce realizovala spoločnosť GEOTest Brno, a. s. (www.geotest.cz).

5.2.10.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Ohnisko 18/B je situované v západnej časti základného závodu ŠKODA AUTO, a. s. Pokiaľ ide o hydrogeologické hľadisko, lokálne zvodnenie sa objavuje v kvartérnom kolektore a v kriedovom kolektore. Zvodnenie v kvartérnom kolektore je spojené s uloženiami prevažne charakteru hlinitých a ílovitých pieskov, ktoré dosahujú hrúbku 3,0 až 3,5 m. Do východnej časti územia zasahuje západný okraj sedimentov bývalého rybníka, pre ktoré je charakteristické striedanie ílovitých pieskov až piesčitých ílov. Vzhľadom na prevahu ílovitej zložky nad piesčitou tieto sedimenty vytvárajú poloizolátor podložným, subartézsky napätým podzemným vodám kriedových (turónskych) pieskovcov. Hladina podzemnej vody sa v máji 2000 (pred začatím sanácie) pohybovala v hĺbke 3,19 až 4,34 m pod terénom.

Turónske pieskovce sú na povrchu zvetrané na piesky s hojným výskytom úlomkov pieskovcov. Medzizrnová až medzizrnovo-puklinová priepustnosť kvartérnych sedimentov a zvetraných pieskovcov prechádza smerom do hĺbky do puklinovej priepustnosti a vytvára sa spoločné zvodnenie v oboch kolektoroch.

5.2.10.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: ropné uhľovodíky (NEL a BTEX);
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: NEL = 20 000 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, benzén = 304 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, toluén = 113 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, etylbenzén = 352 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, xylén = 2 760 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: NEL = 5 600 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, benzén = 89,3 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, toluén = 20,5 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, etylbenzén = 36,6 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, xylén = 860 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: 3,19 – 4,34 m pod terénom;
- hĺbka nepriepustného podložia: 3,0 – 3,5 m pod terénom (spoločné zvodnenie kvartéru a kriedy).

Sanačné čerpanie, infiltrácia a vákuová extrakcia (venting)

Od júna do konca roka 2000 prebiehalo sanačné čerpanie kontaminovanej podzemnej vody zo zbernej šachty sanačnej drenáže. Čerpaná voda sa viedla do sanačnej stanice a tam sa vyčistila z hľadiska obsahu NEL a BTEX. V sanačnej stanici boli umiestnené tieto zariadenia: gravitačno-koalescenčný odľučovač, stripovacia kolóna s ventilátorom a čerpadlá na prečerpávanie vody do infiltračného objektu a do kanalizácie. Časť vyčistenej vody bola periodicky infiltrovaná do infiltračnej drenáže. V prestávkach medzi infiltráciou sa infiltračný objekt využil na odsávanie pôdneho vzduchu. Zvyšok vyčistenej vody sa vypustil do kanalizácie.

Na zvýšenie čerpaného množstva podzemnej vody z drenáže, na odčerpávanie TOL s pôdnym vzduchom a na podporu bioprocsov v horninovom prostredí bolo sanačné čerpanie podporené vákuovou extrakciou zo zbernej šachty sanačnej drenáže a periodicky aj zo šachty infiltračnej drenáže. Pôdny vzduch sa odsával vysokovýkonnou vývevou s frekvenčným meničom s kapacitou 600 m^3/hod pri podtlaku 50 kPa. Odsávaný pôdny vzduch sa čistil v sanačnej stanici zloženej z filtra, odľučovača voda/vzduch, plynomeru a veľkokapacitných sorpčných filtrov s náplňou z aktívneho uhlia na dočistenie čerpaného vzduchu.

Monitorované parametre zahŕňali:

- sledovanie stavu hladiny podzemnej vody (v čerpacích, infiltračných a v monitorovaných objektoch),
- množstvo infiltrovanej vody,
- množstvo vody vypúšťanej do kanalizácie,
- podtlak vo vákuovaných objektoch,
- množstvo odčerpaného vzduchu,
- meteorologické údaje (tlak a teplota vzduchu, záznam počasia).

Merania prebiehali prvý týždeň po 12 hodinách a ďalej 1x denne.

V priebehu sanačných prác sa odoberali vzorky na chemické analýzy:

- čerpanej podzemnej vody zo zbernej šachty sanačnej drenáže (NEL a BTEX),
- vyčistenej vody infiltrovanej do infiltračnej drenáže alebo vypúšťanej do kanalizácie (NEL),
- podzemnej vody z 5 monitorovaných vrtov (NEL a BTEX),
- odsávaného pôdneho vzduchu (TOL – BTEX a CIU),
- vyčisteného vypúšťaného vzduchu (TOL – BTEX a CIU).

Odbery vzoriek čerpanej vody a čerpaného vzduchu sa robili približne v týchto termínoch:

- pri začatí čerpania,
- prvý mesiac 1x za týždeň,
- ďalší mesiac 1x za dva týždne,
- pred skončením čerpania,
- v mesačnom intervale z monitorovaných vrtov.

Vzorky vyčistenej vypúšťanej vody a vyčisteného vypúšťaného vzduchu sa odoberali v týchto termínoch:

- prvý mesiac 1x za dva týždne,
- ďalšie mesiace 1x mesačne,
- pred skončením čerpania.

Podporovaná biosanácia

Od augusta do konca roku 2000 sa na lokalite realizovala biologická dekontaminácia in situ metódou GEOTESTIN-1. Po vstupnom monitoringu (mikrobiologický skrining lokality) sa urobila periodická infiltrácia rozmnoženej bakteriálnej kultúry *Pseudomonas fluorescens* cez infiltračnú drenáž do pásma nasýtenia. Princípom technológie bola inokulácia bakteriálnej kultúry do sanovaného prostredia a súbežne optimalizácia podmienok na intenzívny metabolizmus tejto kultúry. Efektivita celého procesu bola podmienená koncentráciou znečisťujúcej látky a biotickými a abiotickými faktormi určujúcimi biodegradačnú aktivitu. Technológiu biodegradácie in situ metódou GEOTESTIN-1 posúdil Štátny zdravotný ústav Praha posudkom zn. CHŽP-35-142/99/787 zo dňa 24. 9. 1999 a schválilo Ministerstvo zdravotníctva ČR listom zn. HEM-3257-11.10.99/37394 zo dňa 12. 10. 1999.

Príprava primárnej bakteriálnej kultúry *Pseudomonas fluorescens* sa v prvej fáze realizovala v sterilných podmienkach mikrobiologického laboratória GEOtestu Brno, a. s., rozmnožením kmeňa *Pseudomonas fluorescens* v tekutom médiu s obsahom kontaminujúcej látky zo záujmovej lokality v sterilných nádobách s objemom do 50 litrov. Táto laboratórne kultivovaná kultúra sa aplikovala do aplikačnej nádže v teréne a rozmnožila sa tak, aby koncentrácia kultúry dosahovala minimálne stupeň 0,5 štandardnej základovej stupnice podľa McFarlanda. Baktérie sa na lokalite rozmnožovali v dvoch bioreaktoroch s objemom asi 2 m³, v ktorých sa počas ich množenia monitoroval proces kultivácie pri sústavnom prísune kyslíka a živín.

Na zvýšenie obsahu základných nutričných (makrobiotických) prvkov v prostredí, ktoré podporuje rast baktérií, sa použil síran amónny a dinatriumfosfát v takom množstve, ktoré malo zvýšiť hodnoty nutričných prvkov na zhruba 2,5 mg N . l⁻¹ a 0,5 mg P . l⁻¹. Roztok živín sa pred aplikáciou pripravoval homogenizáciou v samostatnej nádži s objemom asi 2 m³ a následne sa aplikoval do infiltračnej drenáže.

Monitoring sanačných prác bol zameraný na sledovanie týchto ukazovateľov:

- teplota, pH, vodivosť a koncentrácia rozpusteného kyslíka,
- koncentrácia makrobiotických prvkov (amónnych iónov, dusitanov, dusičnanov, fosforečnanov a celkového P),
- mikrobiálne oživenie (počty aeróbných heterotrofných baktérií, sporulujúcich baktérií, denitrifikačných baktérií, baktérií oxidujúcich RU a počty členov *Pseudomonas* sp.).

Monitoring sa robil v perióde zhruba 2- až 3-krát za mesiac.

5.2.10.4. TRVANIE SANÁCIE A ÚČINNOSŤ

V priebehu sanačných prác (asi 6 mesiacov) sa z horninového prostredia odstránilo okolo 12,00 kg ropných uhľovodíkov, 4,15 kg BTEX a 490,72 kg TOL.

Rozsah sanačných prác na tejto lokalite bol limitovaný nepretržitou výrobnou činnosťou v hale a okolitých skladoch, pod ktorými sa kontaminácia horninového prostredia a podzemnej vody nachádza. Vzhľadom na krátke trvanie sanačného zásahu, zložité hydrogeologické situácie, malý počet vyhovujúcich sanačných objektov a uvedené obmedzenia boli sanačné limity krátkodobo dosiahnuté v prípade BTEX.

V súčasnosti sa pripravuje na tejto lokalite komplexný sanačný zákrok pomocou chemických metód a na dočistenie aplikácia podporovanej prirodzenej atenuácie s využitím biologických procesov.

5.2.11. ZÁMRSK, SKLÁDKA ODPADU

5.2.11.1. POUŽITÉ SANAČNÉ METÓDY

Pri sanácii sa použila metóda in situ vákuová extrakcia (venting) a metóda ex situ podporné sanačné čerpanie podzemnej vody. Uzavrela a rekultivovala sa priemyselná a chemická skládka – hrubé terénne úpravy, minerálne tesnenie, fólie, tetradrén, rekultivačné vrstvy, odvodnenie, odplynenie, výsadba zelene a údržba.

Sanačné práce na skládke realizovala spoločnosť GEOtest Brno, a. s. (www.geotest.cz).

5.2.11.2. CHARAKTERISTIKA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA A HYDROGEOLOGICKÝCH POMEROV

Lokalita leží v priestore orlicko-žďárskej oblasti kriedy na tzv. zámrskej elevácii z.-v. smeru, na severnom okraji ohraničenej zámrským zlomom. Podloží kriedy v hĺbke zhruba 217 m sú fylity hlineckej zóny kryštalinika Železných hôr.

Vysokomýtska synklinála so zámrskou eleváciou predstavuje z hľadiska hydrogeologickej syntézy Českej kriedovej panvy bilančný celok 6. Litologický vývoj synklinály, charakterizovaný prevahou slieňovcov a slienitých vápencov, je na tvorbu zásob podzemnej vody nepriaznivý.

Plytké zvodnenie stredného turónu je puklinové. Hladina je poklesnutá do slieňovcov, v priestore skládky leží pod úrovňou kvartéru, asi 3 – 9 m pod úrovňou dna skládky. Spráše a štrky nie sú zvodnené ani počas intenzívnych zrážok.

Kolektorom podzemnej vody je horninové prostredie rozpukaných slieňovcov stredného turónu. Výsledky hydrodynamických skúšok preukázali, že ide o prostredie s premenlivou priepustnosťou, spôsobenou značnou nehomogenitou puklinového prostredia slieňovcov. Priepustnosť zvodneného kolektora sa pohybuje od dosť slabej až po dosť silnú priepustnosť. Koeficienty filtrácie sa pohybuju v rozmedzí od n . 10⁻⁷ do n . 10⁻⁴ m . s⁻¹.

5.2.11.3. CHARAKTERISTIKA KONTAMINÁCIE A POUŽITÝCH SANAČNÝCH METÓD

Charakteristika kontaminácie:

- dominantný kontaminant: chlórované uhľovodíky;
- maximálna koncentrácia nameraná na začiatku sanácie:
- zeminy: nesledované,

- podzemné vody: CIU = 5,33 mg . l⁻¹;
- maximálna koncentrácia nameraná po skončení sanácie:
 - zeminy: nesledované,
 - podzemné vody: CIU = 0,092 8 mg . l⁻¹;
- plocha kontaminovaného územia: chemická skládka 3 360 m², priemyselná skládka 21 370 m²;
- hĺbka hladiny podzemnej vody: asi 3 – 9 m pod úrovňou skládky;
- hĺbka nepriepustného podložia: nestanovená.

Vákuová extrakcia (venting), sanačné čerpanie a čistenie podzemných vôd

Ako aktívny sanačný zásah sa navrhla pilotná dvojmesačná vákuová extrakcia (1997) pásma prevzdušnenia a sanačné čerpanie podzemnej vody. Pri vákuovej extrakcii (vákuová extrakcia) sa odčerpalo 42,091 kg CIU a pri sanačnom čerpaní podzemnej vody 0,024 64 kg CIU.

S ohľadom na veľmi priaznivé výsledky pokusov bola navrhnutá sanácia pásma prevzdušnenia vákuovou extrakciou. Počas šesťmesačného trvania sanácie (1999) sa odsalo (extrahovalo) z vrtov 36,616 kg CIU. Podporným sanačným čerpaním sa vyťažilo z podzemnej vody 0,050 35 kg CIU.

Vákuová extrakcia v porovnaní so sanačným čerpaním vody sa ukázala ako efektívna sanačná metóda.

Monitoring pôdneho vzduchu na stanovenie CIU sa uskutočnil počas vákuovej extrakcie. Monitorovali sa tieto parametre:

- podtlak vo vákuovaných objektoch,
- množstvo odčerpaného vzduchu,
- analýzy vzoriek odsávaného a vypúšťaného (vyčisteného) vzduchu.

Odbery vzoriek pôdneho vzduchu sa robili 1x za 14 dní, a to z jednotlivých vrtov a zo spoločného vstupu pred sanačnou jednotkou. Počas sanačného čerpania sa 1x za 14 dní odoberali vzorky vody z jednotlivých vrtov, spoločného vstupu na sanáciu a výstupu po sanácii na stanovenie CIU.

Denne sa robili merania:

- hladiny podzemnej vody v odsávaných a kontrolných vrtov,
- množstva odčerpanej vody zo sanačne čerpaných vrtov.

5.2.11.4. TRVANIE SANÁCIE, ÚČINNOSŤ A FINANČNÉ NÁKLADY

Sanácia trvala 9 mesiacov (9 – 11/1997 až 5 – 11/1999).

Na lokalite sa od začiatku sanačného zásahu 22. 9. 1997 do jeho skončenia 6. 11. 1999 vyťažilo 84,628 kg CIU.

Aktívny sanačný zásah sa skončil k termínu 31. 12. 2000 po dosiahnutí požadovaných cieľových sanačných limitov.

Sanačné práce prebiehali podľa projektovaného harmonogramu prác a sanačný rozpočet bol dodržaný (840 000 €).

Prílohy

V tabuľke 5.4 sú najviac používané výrazy pri sanáciách environmentálnych záťaží, uvedené v dvoch jazykoch: slovenskom a anglickom.

Tab.5.4. Terminológia sanačných metód a výrazy používané v sanačnej praxi v slovenskom a anglickom jazyku.

SLOVENSKÝ NÁZOV	ANGLICKÝ NÁZOV
<i>Výrazy používané v sanačnej praxi</i>	
environmentálna záťaž	contaminated site, environmental load
sanácia, čistenie, ošetrovanie	remediation, treatment
sanačná metóda	remediation technology/method
technológie na ošetrovanie pásma prevzdušnenia a pevných materiálov	technologies for unsaturated zone and solid materials treatment
technológie čistenia podzemnej vody a priesakovej vody	technologies for groundwater and seepage water treatment/purification
biologické postupy	biological methods
fyzikálne a chemické postupy	physical and chemical methods
technológie čistenia pôdneho vzduchu a plynov	technologies for soil air and air volume treatment
nanotechnológie na sanáciu environmentálnych záťaží	nanotechnologies for contaminated sites treatment/redevelopment
metódy/technológie in situ	in situ methods/technologies
metódy/technológie ex situ	ex situ methods/technologies
pilotné aplikácie, skúšanie	pilot applications, field pilot test
perzistentné organické látky	Persistent Organic Pollutants
PAU – polycyklické aromatické uhľovodíky	PAH – polycyclic aromatic hydrocarbons
hornina	ground, soil and rock
skalná hornina	rock
poloskalná hornina	weak rock, soft rock
zemina	soil
pôda	soil
ťažké kovy	heavy metals
toxické kovy	toxic metals
<i>Sanačné metódy a postupy</i>	
(monitorovaná) prirodzená atenuácia	natural attenuation, monitored natural attenuation, intrinsic remediation, intrinsic bioremediation, bioattenuation, passive bioremediation, natural recovery, natural assimilation, natural flushing
podporovaná atenuácia	enhanced/controlled/aided/supported attenuation
biologická sanačná metóda, biosanácia	bioremediation
vákuová bioextrakcia (<i>bioventing</i>) a kometabolický bioventing	bioventing and co-metabolic bioventing
biotransformácia, bioredukcia	biotransformation, bioreduction
fytoasanácia	phytoremediation, vegetation-enhanced bioremediation
rizosanácia	rhizoremediation
podporovaná biosanácia	enhanced/controlled/aided/supported bioremediation, biostimulation, bioaugmentation
bioaerácia	biosparging

SLOVENSKÝ NÁZOV	ANGLICKÝ NÁZOV
<i>Výrazy používané v sanačnej praxi</i>	
<i>bioslurping</i>	bioslurping
biologické reaktívne bariéry	biological reactive barriers
chemická oxidácia/redukcia	chemical oxidation/reduction
elektrokinetická dekontaminácia	electrokinetic decontamination, electrokinetics, electrokinetic separation
rozvolňovanie horninového prostredia	fracturing structure distortion, splitting
vymývanie, pranie pôdy	soil elution, soil washing
venting, riadené odvetrávanie pásma prevzdušnenia, vákuová extrakcia	venting, soil venting, soil vapour extraction
solidifikácia a stabilizácia	solidification and stabilization
metódy tepelného ošetrovania, metódy tepelnej podpory	thermal treatment
zakrytie, uzavretie a inkapsulácia	capping, closure/obturation and encapsulation, landfill cap
vitrifikácia	vitrification
Lasagna™	Lasagna™
podzemné tesniace steny	diaphragma walls, slurry walls
aerácia, prevzdušňovanie	air sparging
vertikálne bariéry	vertical barriers, vertical cut-off walls; hydrodynamic barriers; slurry trenches, slurry walls, underground barriers
hĺbková injektáž, podzemná injektáž, pórová a puklinová injektáž, klakáž	deep grouting, subsurface injection, underground injection, class injection wells, rupture
hydraulické rozvolňovanie	hydrofracturing hydraulic splitting/fission/fracturing,
pneumatické rozvolňovanie	pneumatic fracturing pneumatic splitting/fission/fracturing, enhancement
torpédovanie	blast-enhanced technology, blast-enhanced fracturing
rádiolytický rozklad	radiolytic decay
dvojfázová extrakcia, podporovaná vákuová extrakcia, viacfázová extrakcia	dual phase extraction, vacuum enhanced extraction, multi phase extraction, free product recovery, Liquid-Liquid Extraction
horizontálne vrty	directional wells, horizontal wells
striping, stripovanie	striping, vacuum vapor extraction; In-well aeration; vacuum vaporizer well; ground water circulating wells
striping vo vrte	in-well aeration, in-well air stripping
ošetrovanie pôdy a ostatných pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche	treatment of soil and other solid material after removal on the decontamination area
kompostovanie	composting
biostabilizácia a bioimobilizácia	biostabilization and bioimmobilization
obrábanie pôdy	landfarming
bioreaktory	bioreactors, slurry phase systems
umelé mokrade (koreňové čistiarne)	constructed/artificial wetlands (root treatment)
chemická extrakcia	chemical extraction
dehalogenácia	dehalogenation
fyzikálno-mechanická separácia	physical-mechanical separation
vymývanie zeminy	flushing
pranie, prepieranie zeminy ex situ	soil washing
spaľovanie	incineration
otvorené spaľovanie a detonácia	open burn/open detonation

SLOVENSKÝ NÁZOV	ANGLICKÝ NÁZOV
<i>Výrazy používané v sanačnej praxi</i>	
termická desorpcia	thermic desorption
pyrolýza	pyrolysis
adsorpcia a absorpcia	adsorption and desorption
sanačné čerpanie a čistenie	treatment/redevelopment pumping and after pumping treatment
zrážanie, koagulácia, flokulácia, flotácia	condensation, coagulation, flocculation, flotation
ionovýmena/výmena iónov	ion exchange
biofiltrácia	biofiltration
biofilter s pevným lôžkom	biofilter with solid bedding
kropený biofilter	sprayed biofilter
bioskruber/biopremývač/biočistič	bioscrubber
vypieranie	elutriation/washing/scouring/wash-out
membránová separácia	membrane separation
vysokoenergetická deštrukcia	high energy destruction
príprava bimetalických nanočastíc na báze Fe	preparation of bimetallic Fe-based nanoparticles
použitie nanočastíc Fe	use of Fe-nanoparticles
použitie zeolitov	use of zeolites
použitie nanočastíc na báze ďalších prvkov	use of other elements based nanoparticles
mechanicko-chemická dehalogenácia	mechanical-chemical dehalogenation
sulfidické zrážanie ťažkých kovov in situ aplikované na Cr a Ni	sulfidic in situ condensation/agglutination/precipitation of heavy metals applied to Cr and Ni
zásaditý katalytický rozklad	alkaline catalytic decomposition, base catalyzed destruction (decomposition, dechlorination) (BCD)
nepriama redukcia ťažkých kovov baktériami redukujúcimi sírany	indirect reduction of heavy metals by sulphate reducing bacteria
dynamický podzemný striping	dynamic underground stripping
biologická degradácia chloristanu	biological degradation of chloristane
chemická redukcia v plynnej fáze	chemical reduction in a gas phase
integrované sanačné technológie	integrated redevelopment technologies, treatment train
anaeróbne a aeróbne biosanácie	anaerobic and aerobic bioremediation
kombinácia chemických a biologických metód	chemical and biological methods combination/combination of chemical and biological methods
integrované sanačné technológie	integrated treatment technologies
extrakcia do makroporéznych polymérov	macro porous polymer extraction /extraction into macro porous polymers
biohromady	biopiles

OBRAZOVÁ PRÍLOHA



Obr. 5.1.4. Pozdišovce, bývalý distribučný sklad Slovnaftu, a. s. – demolácia základov bývalých objektov a selektívna ťažba zeminy (Dekonta Slovensko, 2009).



Obr. 5.1.5. Pozdišovce, bývalý distribučný sklad Slovnaftu, a. s. – aplikácia biopreparátu počas sanácie (Dekonta Slovensko, 2009).

Obr. 5.1.6. Podbrezová, antimónová huta Vajsková – čistiareň odpadových vôd (foto ENVIGEO, a. s.).



Obr. 5.1.7. Podbrezová, antimónová huta Vajsková – areál rekultivovanej huty (foto ENVIGEO, a. s.).



Obr. 5.1.8. Podbrezová, antimónová huta Vajsková – rekultivovaná skládka (foto ENVIGEO, a. s.).



Obr. 5.1.9. Piešťany, areál bývalej Tesly – sanačná jednotka, príprava roztoku $KMnO_4$ na chemickú oxidáciu (foto ENVIGEO, a. s.).



Obr. 5.1.10. Piešťany, areál bývalej Tesly – sanačná jednotka, príprava roztoku kyseliny mliečnej (foto ENVIGEO, a. s.).



Obr. 5.1.11. Rimavská Sobota, areál bývalých ZŤS – čerpacia sústava (foto ENVIGEO, a. s.).



Obr. 5.1.12. Rimavská Sobota, areál bývalých ZŤS – stripovacia veža (foto ENVIGEO, a. s.).



Obr. 5.1.13. Rajecké Teplice, čerpacia stanica pohonných hmôt – rozmiestnenie aplikačných sond a hydrogeologických objektov na lokalite (foto EPS biodegradácie, s. r. o.).



Obr. 5.1.14. Rajecké Teplice, čerpacia stanica pohonných hmôt – sanačná jednotka (bioreaktor, dúchadlo, gravitačno-sorpčný odlučovač) (foto EPS biodegradácie, s. r. o.).



Obr. 5.1.15. Detva – vyťaženie znečistenej zeminý (foto HES-COMGEO, s. r. o.).



Obr. 5.1.16. Sanačná jednotka – gravitačno-sorpčný odlučovač, dve stripovacie veže, katalytický oxidizér (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.17. Sanačný vrt s hladinovým spínačom (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.18. Pohľad do vnútra sanačnej jednotky, katalytický oxidízér určený na čistenie vzduchu zo stripovacích veží (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.19. Zvolen – kontaminované horninové prostredie po dostránení podzemných nádrží na PHM (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.20. Sanačná stanica (foto HES-COMGEO, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.21. Vojany, EVO II – infiltračné drény a ventingové vrty (foto GEO Slovakia, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.22. Vojany, EVO II – sanačná stanica (foto GEO Slovakia, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.23. Riadiaca jednotka bioreaktora (foto AWAST, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.24. Jednorazová aplikácia biomasy (foto AWAST, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.25. Pohľad do monitorovacieho vrtu (foto AWAST, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.26. Bratislava-Mlynské Nivy, areál SPP, a. s. – dekontaminácia dechtovej vane (archív ENVIRONCENTRUM, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.27. Bratislava-Mlynské Nivy, areál SPP, a. s. – sanačná stanica na vákuovú extrakciu a aeráciu (archív ENVIRONCENTRUM, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.28. Košice, Haniska, areál SPP, a. s. – dekontaminačná stanica, úpravňa čerpanej vody (archív ENVIRONCENTRUM, spol. s r. o.).



Obr. 5.1.29. Košice, Haniska, areál SPP, a. s. – kontaminovaná podzemná voda na vstupe do dekontaminačnej stanice (archív ENVIRONCENTRUM, s. r. o.).



Obr. 5.1.30. Bratislava, areál Slovnaftu, a. s. – nastavovanie zberného valca na ropné látky vo vrte na vnútornej línii hydraulického clony (archív GEOtest Bratislava, s. r. o.).



Obr. 5.1.31. Bratislava, areál Slovnaftu, a. s. – riadiace centrum hydraulického clony (archív GEOtest Bratislava, s. r. o.).



Obr. 5.1.32. Vojany – prevzdušňovací vrt a štvorica odsávacích ventingových vrtov (foto GEO Slovakia, s. r. o.).



Obr. 5.1.33. Bardejov – pohľad na prevzdušňovacie vrtky a v pozadí čerpaný hydrogeologický vrt (foto GEO Slovakia, s. r. o.).



Obr. 5.1.34. Bardejov – sanačná stanica s automatickým režimom ovládania sanačných prvkov (foto GEO Slovakia, s. r. o.).



Obr. 5.2.1. Nový Rychnov, skládka priemyselného odpadu – vyťaženie kontaminovanej zeminy (archív DEKONTA, a. s.).



Obr. 5.2.2. Nový Rychnov, skládka priemyselného odpadu – dočistovanie kontaminovanej zeminy po vyťažení, príprava na rekultiváciu (archív DEKONTA, a. s.).



Obr. 5.2.3. Trutnov, depo Českých dráh – ochranný sanačný drén pozdĺž brehu a nornej steny na rieke Úpe (archív DEKONTA, a. s.).



Obr. 5.2.4. Trutnov, depo Českých dráh – časť stanice čistenia podzemných vôd a biofermentor (archív DEKONTA, a. s.).



Obr. 5.2.5. Litvínov, areál skládky spoločnosti Celio, a. s. – sanačná jednotka, v pozadí znečistená zemina pripravená na dekontamináciu (foto EPS, spol. s r. o.).



Obr. 5.2.6. Litvínov, areál skládky spoločnosti Celio, a. s. – detailný pohľad na pripravené inokulum v bioreaktore (foto EPS, spol. s r. o.).



Obr. 5.2.7. Přeřov, letisko – rozmiestnenie aplikačných sond na lokalite na zabezpečenie saturácie horninového prostredia vzdušným kyslíkom a základných živín pre mikroorganizmy (foto EPS, spol. s r. o.).



Obr. 5.2.8. Přerov, letisko – aplikačná sonda, v pozadí sanačná stanica (bioreaktor, dúchadlo, nádrž so živinami) (foto EPS, spol. s r. o.).



Obr. 5.2.9. Uherský Brod, areál spoločnosti Česká zbrojovka, a. s. – aplikácia srvátky do aplikačných sond (poprepávané aplikačné sondy napojené na dúchadlo, zabezpečujúce saturáciu horninového prostredia vzdušným O_2 , a slúžiace aj na aplikáciu baktérií a živín) (foto ÉPS, spol. s r. o.).



Obr. 5.2.10. Uherský Brod, areál spoločnosti Česká zbrojovka, a. s. – technologické vybavenie lokality (airliftový bioreaktor, dúchadlo, aplikačné sondy) (foto EPS, spol. s r. o.).



Obr. 5.2.11. Lagúny Ostramo (foto AQUATEST, a. s.).



Obr. 5.2.12. Budovanie podzemnej tesniacej steny (foto AQUATEST, a. s.).



Obr. 5.2.13. Biodegradačná stanica – príprava biopreparátu (foto AQUATEST, a. s.).

Záver

Táto publikácia ponúka **sumárne a prehľadné informácie o problematike sanácií znečistených území**, ktorá v poslednom čase nadobúda čoraz väčší význam aj v podmienkach Slovenskej republiky. Ťažiskovou témou je spracovanie súčasných poznatkov o sanačných metódach využívaných pri sanáciách znečistených území. Usporiadanie informácií do formy atlasu umožňuje získanie základnej predstavy o možnostiach jednotlivých sanačných metód. Ťažiskovú tému dopĺňajú príklady aplikácie sanačných metód v praxi (najmä v podmienkach Slovenskej republiky), stručná charakteristika hlavných znečisťujúcich látok v prírodnom prostredí a základné informácie o problematike environmentálnych záťaží na Slovensku a postupe ich riešenia.

Účelom publikácie je podporiť postupný proces zlepšovania životného prostredia pomocou prehĺbenia úrovne znalostí o možnostiach znižovania rizika nepriaznivého vplyvu znečistených území na okolie prostredníctvom sanačných zásahov. Vzhľadom na zložitosť a komplexný charakter sanačného zásahu, či už z odborného, ekonomického alebo legislatívneho hľadiska, je potrebné poskytnúť širokej verejnosti najskôr základné informácie o sanačných metódach, od ktorých je možné ďalej sa odraziť a úspešne zvládnuť celý sanačný program.

Významným legislatívnym dokumentom v zmysle aplikácie sanačných postupov je najmä **Štátny program sanácie environmentálnych záťaží**. Vznikol na základe dôkladnej analýzy problematiky, systematickej identifikácie environmentálnych záťaží, predbežného hodnotenia rizika a prioritizácie environmentálnych záťaží. Štátny program predstavuje základný strategický dokument na riešenie problematiky sanácií na roky 2010 – 2015. Základné princípy štátneho programu sú „znečisťovateľ platí“, trvalo udržateľný rozvoj, právo na priaznivé životné prostredie, súlad s Vodným plánom Slovenska a princíp znižovania znečistenia priamo pri zdroji. Štátny program definuje ďalší postup prác v oblasti riešenia environmentálnych záťaží vrátane odhadu ich finančnej náročnosti a identifikuje aj finančné zdroje využiteľné na riešenie problematiky. Dobré počiatočné nastavenie a neustále zdokonaľovanie legislatívneho rámca tak predstavuje nevyhnutný základný predpoklad realizácie sanácií na Slovensku.

Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží predstavuje jeden z dôležitých dokumentov na podporu **Štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží**. Samotný proces sanačného postupu je v praxi možné rozdeliť na niekoľko krokov:

- zisťovanie prírodných podmienok v oblasti a rozsahu, resp. typu znečistenia (**prieskum znečisteného územia**),
- hodnotenie rizika vyplývajúceho zo zisteného znečistenia, výber a návrh možností riešenia a stanovenie sanačných cieľov (**analýza rizika**),
- overenie, vývoj a projektovanie najvhodnejšej sanačnej metódy, resp. kombinácie sanačných postupov (**štúdiá uskutočniteľnosti a projekt sanácie**),
- realizácia sanácie prostredníctvom naprojektovaných sanačných metód (**etapa samotnej realizácie sanácie**),
- **monitoring** – sanačný (priebežná kontrola efektívnosti a získavanie parametrov potrebných na hodnotenie účinnosti sanácie) a posanačný (celková kontrola účinnosti sanácie a splnenia sanačných cieľov).

Atlas sanačných metód má napomôcť najmä v etapách overovania a projektovania sanačného postupu, keď sa pracuje s návrhmi sanácie. Táto publikácia môže byť dobrou pomôckou pri procese vypracúvania rizikovej analýzy, resp. jej časti zaoberajúcej sa variantným riešením problému znečistenia, kde sa musia zohľadňovať ciele sanácie, účinnosť, kontrolovateľnosť, technická náročnosť, ekonomická a časová náročnosť a zároveň zdôvodniť prípadnú neprijateľnosť zamietnutých variantov.

Realizácia sanačných metód je v praxi zvyčajne pomerne vysoko nákladná. Hodnotenie nákladov celého procesu sanácie má preto významné miesto v rámci realizácie sanácií. Rozdiely v podmienkach na lokalitách prakticky neumožňujú jednoduchú extrapoláciu ekonomických informácií z jednej lokality na inú. V tomto zmysle sú problémom najmä metódy in situ, ktoré výrazne závisia od lokálnych prírodných podmienok. Z toho vyplýva, že ekonomickému hodnoteniu sanácií je potrebné venovať dostatočnú pozornosť a čas, zohľadňujúc geologické podmienky Slovenskej republiky. V záujme lepšej orientácie v problematike sanácií publikácia prináša okrem teoretických informácií aj veľmi dôležité praktické skúsenosti z realizovaných sanácií v reálnych podmienkach Slovenskej republiky.

V závere si dovoľujeme vysloviť nádej, že táto publikácia bude užitočná širokej odbornej aj laickej verejnosti zaujímajúcej sa o problematiku sanačných metód/technológií alebo o problematiku sanácií všeobecne. Veríme, že poskytne potrebný teoretický základ a odpoveď na mnohé otázky týkajúce sa sanačnej problematiky.

