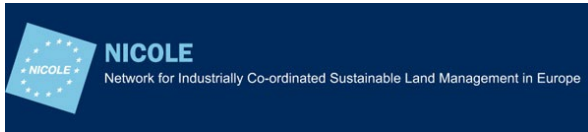




European Union Network for the Implementation
and Enforcement of Environmental Law



Working Group
Contamination



In situ chemická oxidácia (ISCO)

Záverečná správa

Dátum vydania: 8. november 2021

Číslo správy: 2020/09 ISCO

Preklad: Ing. Alena Vengrinová, SAŽP
Ing. Katarína Paluchová, SAŽP

Odborný konzultant: RNDr. Jaroslav Schwarz, ENVIGEO a.s.

Úvod o IMPEL

Sieť Európskej únie pre implementáciu a presadzovanie práva životného prostredia IMPEL (z angl. *The European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law* je medzinárodné neziskové združenie environmentálnych orgánov členských štátov EÚ, prístupujúcich a kandidátskych krajín Európskej únie a krajín Európskeho hospodárskeho priestoru (*European Economic Area – EEA*). Združenie je registrované v Belgicku a jeho sídlo sa nachádza v Bruseli.

Združenie IMPEL bolo založené v roku 1992 ako neformálna sieť európskych regulačných orgánov a orgánov zaoberajúcich sa vykonávaním a presadzovaním práva v oblasti životného prostredia. Cieľom je vytvoriť v Európskom spoločenstve potrebný impulz na dosiahnutie pokroku pri zabezpečovaní účinnejšieho uplatňovania právnych predpisov v oblasti životného prostredia. Podstatou činnosti IMPEL je zvyšovanie povedomia, budovania kapacít a výmeny informácií a skúseností v oblasti implementácie, presadzovania a medzinárodnej spolupráce pri presadzovaní, ako aj propagácie a podpory praktickej vykonateľnosti a vymožitelnosti európskych právnych predpisov v oblasti životného prostredia.

Počas predchádzajúcich rokov sa IMPEL vypracovala na významnú, všeobecne známu organizáciu, ktorá sa spomína vo viacerých legislatívnych a politických dokumentoch EÚ, napr. v 7. environmentálnom akčnom programe a v odporúčaní na minimálne kritériá pre inšpekcie životného prostredia.

Vďaka odborným znalostiam a skúsenostiam účastníkov v rámci IMPEL je toto združenie jedinečne kvalifikované na prácu na technických a regulačných aspektoch právnych predpisov EÚ v oblasti životného prostredia.

Informácie o združení IMPEL sú dostupné na web stránke: www.impel.eu

Názov správy: In situ chemická oxidácia (ISCO) z angl. <i>In situ Chemical Oxidation</i>	Číslo správy: 2020/09 ISCO
Správa prijatá na Valnom zhromaždení IMPEL: 7. - 8. decembra 2021, Ljubljana (Slovinsko)	Celkový počet strán: 277 Správa: 54 strán Prílohy: 223 strán
Projektoví manažéri: Marco Falconi (IT) IMPEL ISPRA Dietmar Müller-Grabherr (AT) Common Forum Umweltbundesamt AT Frank Swartjes (NL) EIONET WG Contamination RIVM Tomas Albergaria (PT) NICOLE Instituto Politécnico do Porto Autori: Frank Swartjes (NL) EIONET WG Contamination RIVM Francesca Benedetti (IT) IMPEL MITE Emanuela Fabbrizi (IT) IMPEL ARPAE Marco Falconi (IT) IMPEL ISPRA Gabriella Grima (MT) IMPEL ERA Daniel Gruza (CZ) IMPEL CIPZ Maria Mallada (ES) IMPEL LA RIOJA Christina Pisani (MT) IMPEL ERA Alex Plows (UK) IMPEL CYFOETHNATURIOLCYMRU Roberto Riberti (IT) IMPEL ARPAE Paola Siligardi (IT) IMPEL ARPAE Asa Valley (SE) EIONET WG Contamination NATURVÅRDSVERKET Prispievatelia do prílohy 1 ISCO: Simone Biemmi (IT) ARCADIS ITALIA Gordon H. Bures (DE) SENSATEC Federico Caldera (IT) MARES Marcello Carboni (IT) REGENESIS Massimiliano Confalonieri (IT) ARPA LOMBARDIA Mara Dal Santo (IT) STANTEC Federica Danesin (IT) ARPAV Uwe Dannwolf (DE) RISKCOM Federica De Giorgi (IT) GOLDER ASSOCIATES Boris Devic-Bassaget (FR) SUEZ RR IWS REMEDIATION FRANCE Hans-Georg Edel (DE) ZÜBLIN UMWELTTECHNIK Peter Freitag (AT) KELLER GRUNDBAU Alberto Leombruni (IT) EVONIK Camille Lorant (FR) SUEZ RR IWS REMEDIATION FRANCE Angela Rosa Marin (IT) ARPA LOMBARDIA Juan Marti (ES) SUEZ RR IWS IBERICA Mike Mueller (AT) EVONIK Harald Opdam (NL) HEIJMANS INFRA BV Sara Puricelli (IT) ARPA LOMBARDIA Diego Ricci (IT) ARPA LOMBARDIA	

Hadas Sharon (IL)	LUDAN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES
Valentina Sammartino (IT)	ARPA CAMPANIA
Christelle Tarchalski (FR)	ARTELIA
Laura Valeriani (IT)	GOLDER ASSOCIATES

Recenzenti:

Gordon H. Bures (DE)	SENSATEC
Marcello Carboni (IT)	REGENESIS
Uwe Dannwolf (DE)	RISKCOM
Mara Dal Santo (IT)	STANTEC
Harald Opdam (NL)	HEIJMANS INFRA BV

Zhrnutie

Kľúčové slová

Chemická oxidácia in situ, udržateľná sanácia, pôda, podzemná voda, pôdna politika, sanácia, životné prostredie, žiadny záber pôdy, znečistenie, znečistené lokality, znečistené územie, monitorovanie, terénne skúšky.

Cieľové skupiny

Príslušné orgány pre schvaľovanie/aplikáciu/monitorovanie sanačných metód, priemyselní prevádzkovatelia, orgány ochrany životného prostredia, orgány ochrany prírody, inšpektoráty životného prostredia, monitorovacie a výskumné inštitúcie, technické univerzity, environmentálne združenia, mimovládne organizácie, poisťovne a združenia, environmentálni poradcovia.

Združenie IMPEL v rámci svojho pracovného programu na rok 2020 vytvorila projekt týkajúci sa posúdenia použiteľnosti sanačných metód (2020/09).

Projekt „Sanácia vody a pôdy“ vychádza z definícií a postupov sanácie a zameriava sa na technickú stránku sanačných technológií. Konečným cieľom projektu je vytvoriť dokument poskytujúci kritériá pre posúdenie návrhu sanačnej technológie, posúdiť jej vhodnosť, popísať postup pri terénnych skúškach a samotnej sanácii. Príloha 1 obsahuje niekoľko prípadových štúdií, ktoré môžu pomôcť čitateľom pripraviť sa na problémy, s ktorými sa môžu stretnúť, a tiež zistiť, či sa prezentované riešenie môže použiť na ich lokalite. Pritom zostáva v platnosti, že každá znečistená lokalita sa líši od ostatných a vždy je potrebný špecifický prístup pre danú lokalitu.

Cieľom projektu „Sanácia vody a pôdy“ na roky 2020 – 2021 bolo sústrediť sa na dve sanačné technológie, chemickú oxidáciu in situ a extrakciu pôdneho vzduchu.

Projekt „Sanácia vody a pôdy“ má za cieľ podporiť použitie *in situ* a *on-site* sanačných technológií pre pôdu, horninové prostredie a podzemnú vodu, na úkor bežne používaných technológií *Dig & Dump* (odstránenie znečistenej zeminy a jej sanácia *ex situ*) a Pump&Treat (sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody), ktoré nie sú trvalo udržateľné v strednodobom horizonte. Pôda, horninové prostredie a voda sú prírodnými zdrojmi, a pokiaľ je to technicky možné, mala by sa dosiahnuť ich obnova a nie plytvanie.

PodĎakovanie

Správu odborne posúdil širší projektový tím IMPEL a skupina expertov IMPEL pre vodu a pôdu, členovia Common Fóra, NICOLE, pracovná skupina EIONET pre znečistenie a skupina externých posudzovateľov.

Upozornenie

Táto publikácia bola spracovaná v rámci IMPEL (*European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law*) projektu s názvom „Sanácia vody a pôdy“ (*Water & Land Remediation*), s podporou skupiny partnerov, ktorí sa zaujímajú o manažment znečistenej pôdy. Dokument, ktorý napísal a zhodnotil tím autorov, má slúžiť ako primárny zdroj informácií na premostenie a rozšírenie poznatkov medzi európskymi krajinami a regiónmi. Zameriava sa na podporu spoločného chápania potenciálu špecifickej sanačnej metódy.

Uvedený obsah vychádza z príslušnej bibliografie, skúseností autorov a zozbieraných prípadových štúdií. Dokument nemusí byť vyčerpávajúci vo všetkých prípadoch, v ktorých bola alebo bude táto metóda použitá. Prípadové štúdie (viď. príloha) sú uznanými dobrovoľnými príspevkami. Kolektív autorov nemal za úlohu vyhodnocovať a overovať správy o prípadových štúdiách.

Niektoré krajiny, regióny alebo miestne orgány môžu zaviesť osobitné právne predpisy, metodické pokyny alebo usmernenia, ktoré stanovujú uplatňovanie metódy a jej použiteľnosť.

Tento document NIE JE metodickou príručkou pre uvedenú sanačnú metódu a tiež nie je referenčným dokumentom (*BREF – BAT reference document*) pre najlepšie dostupné techniky (*BAT - best available techniques*). Pedologická, geologická a hydrogeologická charakteristika prostredia znečistených území v Európe vykazuje veľkú variabilitu. Preto je pre úspech pri sanácii znečistených území kľúčový návrh a realizácia, ktoré sú prispôsobené konkrétnej lokalite. Takže každé uvedené odporúčanie sa môže buď uplatniť, čiastočne uplatniť alebo aj neuplatniť. V každom prípade autori, prispievatelia a zapojené inštitúcie nenesú za to zodpovednosť.

Názory vyjadrené v tomto dokumente sa nemusia stotožňovať s názormi jednotlivých zúčastnených členov. IMPEL a jeho skupina partnerov dôrazne odporúčajú, aby jednotlivci/organizácie, ktorí majú záujem o zavedenie metódy v praxi, využili služby skúsených odborníkov v oblasti životného prostredia.

Marco Falconi – IMPEL

Dietmar Müller Grabherr – COMMON FORUM on Contaminated Land in Europe

Frank Swartjes – EEA EIONET WG Contamination

Tomas Albergaria – NICOLE

Slovník pojmov

POJEM	DEFINÍCIA	ZDROJ	Kapitola/ článok
referenčné miesto	miesto (napr. pôda alebo podzemná voda), v ktorom sa merajú hodnotiace kritériá, ktoré nesmú byť prekročené	STN EN ISO 11074	3.4.5
kontrola dodržiavania cieľových hodnôt sanácie v referenčnom mieste	prieskum alebo program priebežnej kontroly, skúšky alebo monitorovania s cieľom potvrdiť, že sanácia bola riadne vykonaná (napr. že všetky znečisťujúce látky boli odstránené) a/alebo že bolo prijaté opatrenie založené na izolácii, ktoré bude naďalej fungovať na stanovenej úrovni	STN EN ISO 11074	6.1.5
znečisťujúca látka/kontaminant ¹	látka (látky) alebo činidlo (čínidlá) prítomné v pôde v dôsledku ľudskej činnosti	STN EN ISO 11074	3.4.6
znečistené územie ²	územie, na ktorom je prítomné znečistenie	STN EN ISO 11074	2.3.5
znečistenie/kontaminácia	látka (látky) alebo činidlo (čínidlá) prítomné v pôde v dôsledku ľudskej činnosti	STN EN ISO 11074	2.3.6
účinnosť ³	(sanačná metóda) miera schopnosti sanačnej metódy dosiahnuť požadovanú účinnosť	STN EN ISO 11074	6.1.6
emisia	priame alebo nepriame uvoľnenie látok, vibrácií, tepla alebo hluku z bodového zdroja alebo z plošných zdrojov zariadenia do ovzdušia, vody alebo pôdy	Smernica 2010/75/EÚ	článok 3 (4)
norma kvality životného prostredia	súbor požiadaviek stanovených v právnych predpisoch Únie, ktoré musí dané životné prostredie alebo jeho určitá časť v danom čase spĺňať	Smernica 2010/75/EÚ	článok 3 (6)
Henryho konštanta	rozdeľovací koeficient medzi pôdnym vzduchom a vodou	STN EN ISO 11074	3.3.12
metóda sanácie in-situ ⁴	metóda sanácie aplikovaná priamo na mieste (napr. na pôdu, podzemnú vodu) bez vyčistenia znečistenej zeminy alebo odčerpania podzemnej vody	STN EN ISO 11074	6.2.3
lúhovanie	rozpúšťanie a pohyb rozpustených látok vodou	STN EN ISO 11074	3.3.15
znečisťujúca látka	látka (látky) alebo činidlo (čínidlá) prítomné v pôde (alebo podzemnej vode), ktoré vzhľadom na svoje vlastnosti, množstvo alebo koncentráciu spôsobujú nepriaznivý vplyv na funkciu pôdy	STN EN ISO 11074	3.4.18
znečisťovanie	priame alebo nepriame zavedenie látok, vibrácií, tepla alebo hluku do ovzdušia, vody alebo pôdy v dôsledku ľudskej činnosti, ktoré môže byť škodlivé pre ľudské zdravie alebo kvalitu životného prostredia, spôsobíť	Smernica 2010/75/EÚ	článok 3 (2)

¹ U tejto definícii nie je predpoklad, že vyplýva z prítomnosti znečistenia.

² U tejto definícii nie je predpoklad, že vyplýva z prítomnosti znečistenia.

³ V prípade metódy založenej na procese možno účinnosť vyjadriť v podobe dosiahnutých zvyškových koncentrácií znečisťujúcich látok.

⁴ Poznámka: ISO CD 241212 navrhuje ako synonymum „in-situ (remediation) technique“ (in-situ (sanačná) technika) [Poznámka 1 k položke: Takéto sanačné zariadenie je zriadené na mieste a činnosť spracovania znečisťujúcej látky je zameraná na priamu aplikáciu do horninového prostredia.] ISO CD 241212 3.1

POJEM	DEFINÍCIA	ZDROJ	Kapitola/ článok
	<i>poškodenie hmotného majetku, alebo znehodnotiť či narušiť harmóniu životného prostredia a iné legitímne využívanie životného prostredia</i>		
<i>cieľ sanácie</i>	<i>všeobecný termín pre akýkoľvek cieľ vrátane tých, ktoré súvisia s technickými (napr. zvyškové znečistenie, technické parametre), administratívnymi a právnymi požiadavkami</i>	<i>STN EN ISO 11074</i>	<i>6.1.19</i>
<i>stratégia sanácie⁵</i>	<i>kombinácia sanačných metód a súvisiacich prác, ktoré spĺňajú stanovené ciele súvisiace so znečistením (napr. zvyškové koncentrácie znečisťujúcich látok) a iné ciele (napr. technické) a prekonajú obmedzenia špecifické pre danú lokalitu</i>	<i>STN EN ISO 11074</i>	<i>6.1.20</i>
<i>cieľová hodnota sanácie</i>	<i>označenie účinnosti, ktorá sa má sanáciou dosiahnuť, zvyčajne definovaná ako cieľ súvisiaci so znečistením vo forme zvyškovej koncentrácie</i>	<i>STN EN ISO 11074</i>	<i>6.1.21</i>
<i>pásmo nasýtenia</i>	<i>časť horninového prostredia, v ktorej sú všetky póry celkom vyplnené vodou</i>	<i>STN EN ISO 11074</i>	<i>3.2.6</i>
<i>pôda</i>	<i>vrchná vrstva zemskej kôry, ktorá sa nachádza medzi podložíom a povrchom; pôda sa skladá z minerálnych častí, organickej hmoty, vody, vzduchu a živých organizmov</i>	<i>Smernica 2010/75/EÚ</i>	<i>článok 3 (21)</i>
<i>pôdny vzduch</i>	<i>vzduch, ktorý spolu s vodou vyplňa pôdne póry</i>	<i>STN EN ISO 11074</i>	<i>2.1.13</i>
<i>pásmo prevzdušnenia</i>	<i>časť pôdneho prostredia, v ktorej je časť pórov vyplnená vzduchom</i>	<i>STN EN ISO 11074</i>	<i>3.2.8</i>

⁵ Výber metód môže byť obmedzený rôznymi faktormi špecifickými pre danú lokalitu, ako sú topografia, geológia, hydrogeológia, náchylnosť na záplavy a klíma.

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	OPIS METÓDY	13
2.1	Fázy sanácie ISCO	14
2.2	Vlastnosti znečisťujúcich látok ťažších ako voda (<i>DNAPL</i>)	16
2.2.1	Prchavosť znečisťujúcich látok ťažších ako voda	17
2.3	Oxidácia znečisťujúcich látok	18
2.3.1	Oxidačné činidlo	18
2.4	In situ chemická oxidácia (ISCO) v kontexte	22
3	ŠTÚDIA USKUTOČNITEĽNOSTI	26
3.1	Vymedzenia cieľa sanácie	26
3.2	Aplikovateľnosť sanácie ISCO	26
3.2.1	Spotreba oxidačných činidiel	28
3.2.2	Geologická a hydrogeologická charakteristika lokality	30
3.2.3	Prítomnosť infraštruktúry	31
3.3	Podrobné posúdenie uskutočniteľnosti sanácie	31
3.4	Reaktivita znečisťujúcich látok	33
4	TERÉNNÁ / LABORATÓRNA SKÚŠKA	34
4.1	Obsah technického návrhu sanácie	34
4.1.1	Výber typu oxidačného činidla	34
4.1.2	Množstvo oxidačného činidla	38
4.1.3	Spôsob aplikácie sanačných roztokov	39
4.1.4	Objem injektovaného činidla	39
4.1.5	Dostupnosť oblasti sanačného zásahu	39
4.1.6	Metódy injektáže	39
4.2	Laboratórne a pilotné skúšky	45
4.2.1	Laboratórne skúšky	45
4.2.2	Pilotná skúška	46
4.2.3	Monitorovanie procesu sanácie	46
4.2.4	Monitorovanie priebehu sanácie	47
5	MONITOROVANIE	50
5.1	Typy skúšok	50
5.2	Typy monitorovania	51

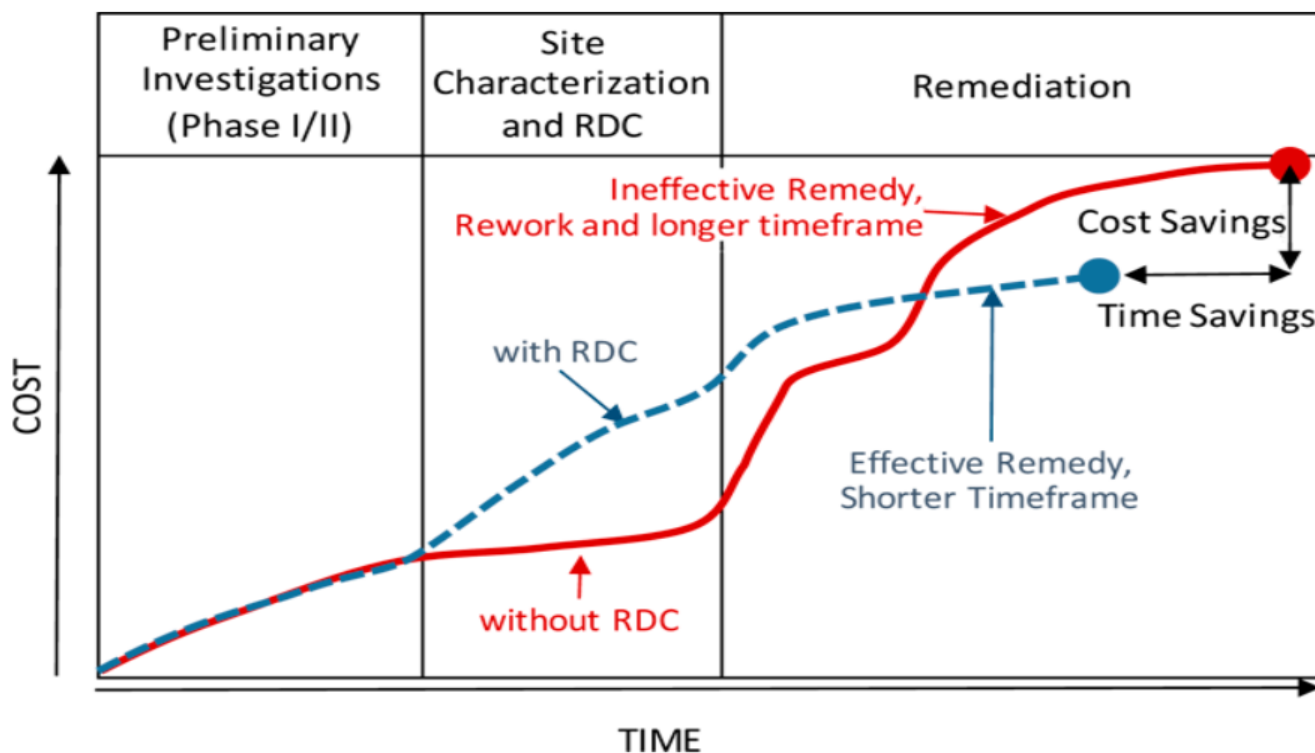
5.2.1	Prevádzkovo-technologické monitorovanie	51
5.2.2	Priebežné a záverečné monitorovanie	51
5.2.3	Posačné monitorovanie	52
5.2.4	Spracovanie aktualizovanej analýzy rizika po ukončení sanácie	52
6	ZÁVER	53
	ZDROJE	54

1 ÚVOD

In situ chemická oxidácia (ISCO) je často používaná sanačná metóda, vzhľadom na jej použiteľnosť pre širokú škálu znečisťujúcich látok. Metóda spočíva v injektáži oxidačných činidiel, ako sú manganistan, persíran a peroxid vodíka, do horninového prostredia, aby sa znečisťujúce látky oxidovali na neškodné zlúčeniny.

ISCO dokáže úspešne odbúrať znečisťujúce látky, ako sú chlórované rozpúšťadlá, ropné uhľovodíky, BTEX (benzén, toluén, etylbenzén a xylény), metylterbutyléter (MTBE), fenoly, polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) a chlórbenzény.

Už vieme, že medzi týmito znečisťujúcimi látkami a oxidačnými činidlami dochádza k oxidácii, ale je potrebné kontrolovať mnoho parametrov. Výber tejto sanačnej metódy si vyžaduje špecifické znalosti o lokalite, o znečisťujúcich látkach, o ich rozložení v horninovom prostredí a podzemnej vode, o geologickej a hydrogeologickej charakteristike lokality. Každá lokalita má svoj vlastný systém ISCO "šitý na mieru". Často sa stáva, že výber metódy sa realizuje po predbežnej špecifikácii bez toho, aby boli k dispozícii podrobné informácie, s cieľom ušetriť čas a rýchlo začať so sanáciou. Skúsenosti z niekoľkých desaťročí sanácií lokalít nám ukázali, že na výber správnej metódy pre dané podmienky je potrebné spracovať projekt sanácie (vrátane pilotných skúšok) a nevychádzať len zo všeobecných informácií o distribúcii znečisťujúcich látok alebo geologickej stavbe lokality. Životný cyklus sanácie ISCO s vypracovaním projektu a koncepčného modelu a bez neho z hľadiska vynaložených nákladov je znázornený na obrázku 1.1.

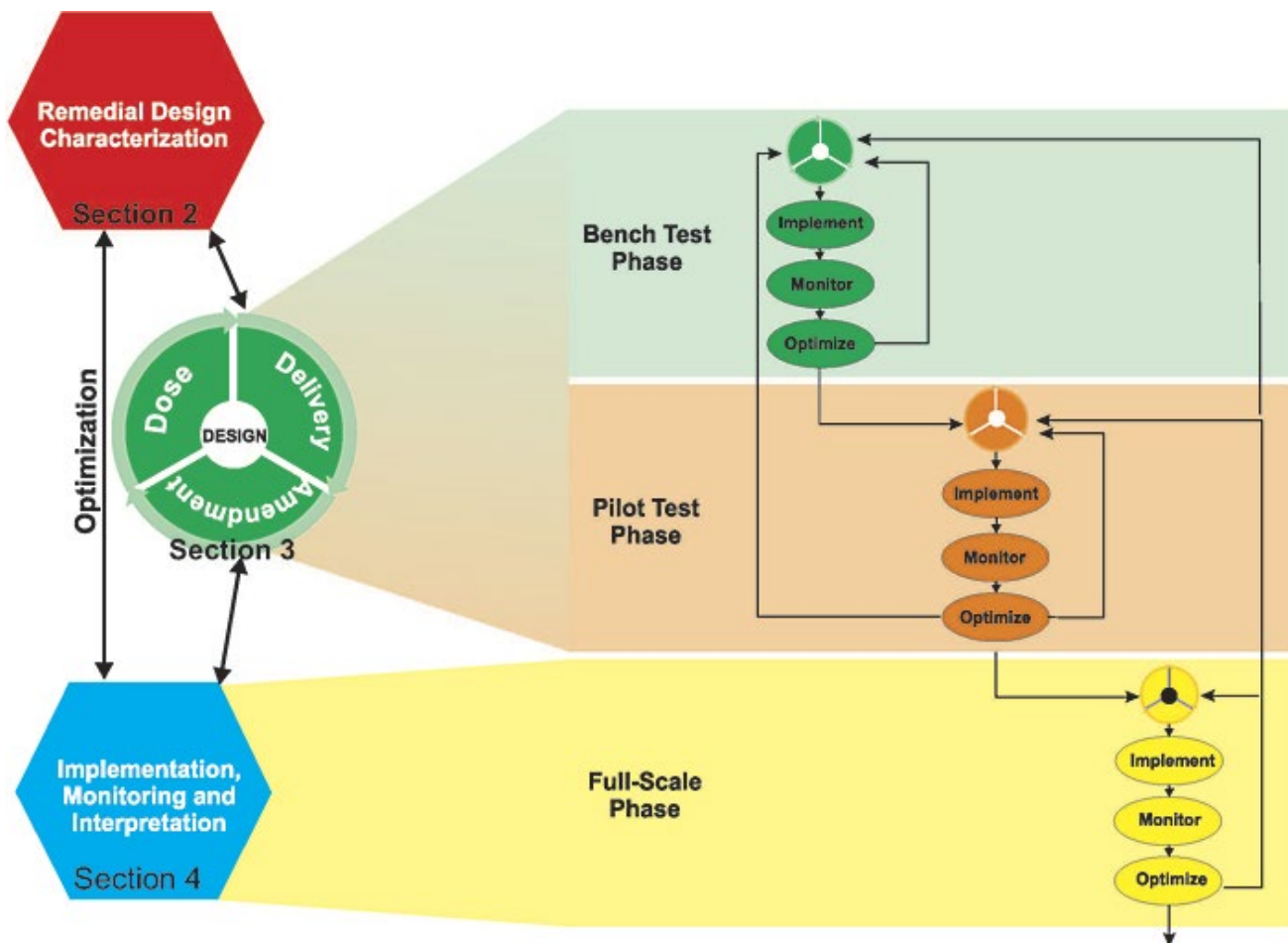


COST – náklady, *TIME* – čas, *Preliminary Investigations (Phase I/II)* – orientačný prieskum, *Site Characterization and RDC* – podrobný / predsanačný prieskum a návrh sanácie, *Remediation* – sanácia, *Ineffective Remedy, Rework and longer timeframe* – neefektívna sanácia, prepracovanie a dlhší čas, *with RDC* – vrátane návrhu sanácie (a pilotných skúšok), *without RDC* – bez návrhu sanácie (a pilotných skúšok), *Effective Remedy, Shorter Timeframe* – efektívna sanácia, kratší čas, *Cost / Time Savings* – úspora nákladov / času

Obrázok 1.1- Životný cyklus sanácie ISCO so zahrnutím projektovania (vrátane pilotných skúšok) a bez nich z hľadiska nákladov

V uvedenej schéme je znázornený pozitívny vplyv projektovania (vrátane pilotných skúšok) na skrátenie času a obmedzenie nákladov na celú sanáciu, aj keď nárast počiatkových nákladov v dôsledku dôkladnej prípravnej fázy je zjavný.

Týmto procesom sa teda získavajú informácie, ktoré sú užitočné pre priebeh sanácie ISCO na lokalite; veľmi užitočné môže byť rozdelenie prípravy sanácie do postupných krokov, ktoré sú znázornené na obrázku 1.2.

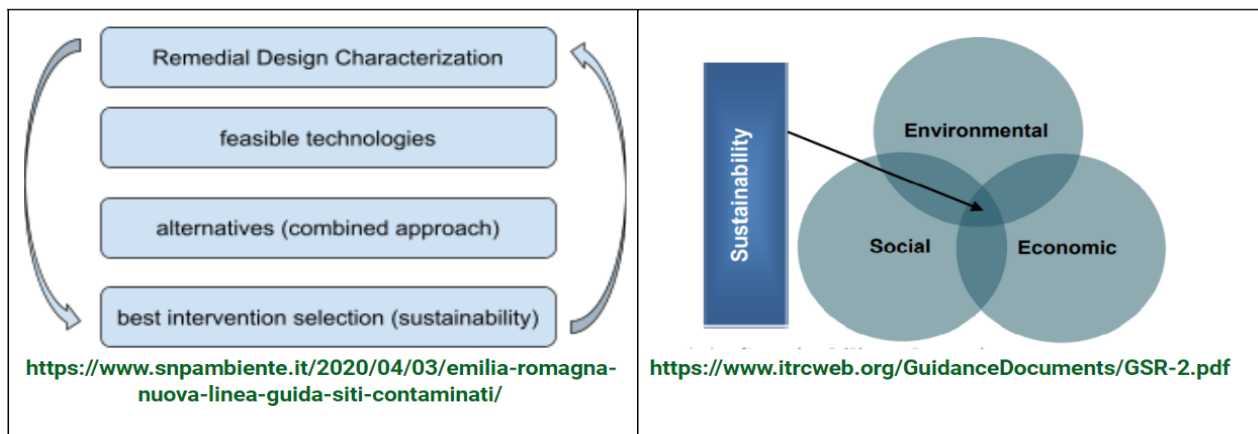


Bench Test Phase – etapa laboratórnych výskumov, *Pilot Test Phase* – etapa terénnych (pilotných) skúšok, *Full-Scale Phase* – realizačná etapa, *Remedial Design Characterization* – projekt / návrh sanácie, *Dose – Delivery – Amendment* – dávka – spôsob distribúcie – úpravy, *Optimization* – optimalizácia, *Implementation, Monitoring and Interpretation* – realizácia, monitorovanie a záverečná správa

Obrázok 1.2- Schéma z ITRC (<https://ois-isrp-1.itrcweb.org/>)

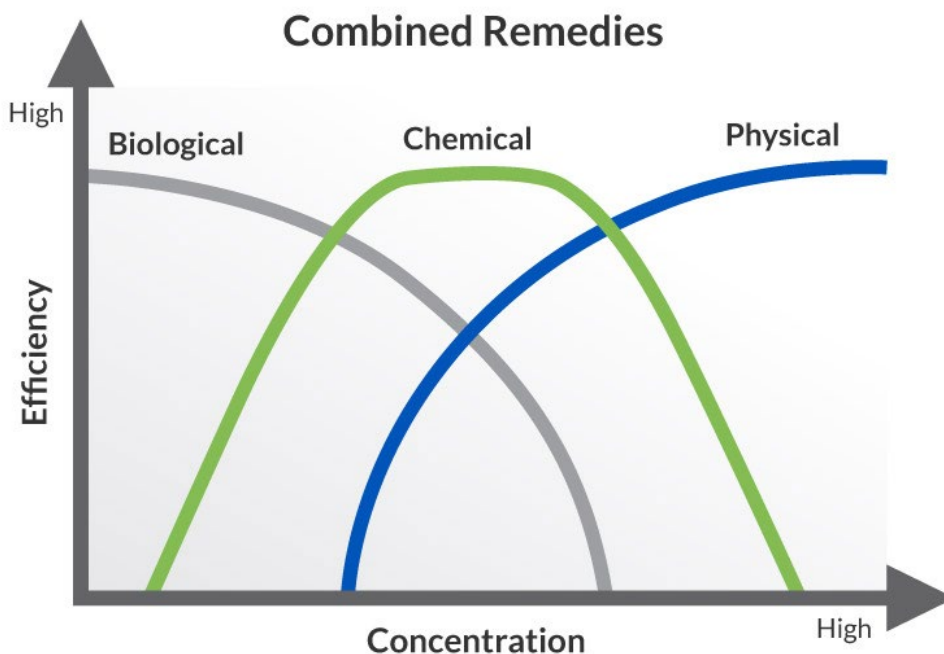
ISCO sa môže použiť aj v kombinácii s inými metódami s rôznymi úrovňami intenzity a vzhľadom na environmentálnu, sociálnu a ekonomickú udržateľnosť je vhodnejšie plánovať viac ako jeden sanačný scenár s rôznym výkonom (obrázok 1.3). Alternatívne návrhy sanácie zohľadňujú kombináciu sanačných metód, na základe ich priestorového rozmiestnenia (rôzne techniky na rôznych častiach lokality) alebo ich použitia v čase (postupnosť metód v tej istej časti lokality), vid'. Obrázok 1.4. Intenzita sanačného zásahu sa líši podľa rôznych kombinácií prístupov aktívnych a pasívnych sanačných techník. Aktívne sanačné techniky sú založené na postupoch s potrebou vysokého množstva energie a chemických činidiel, zatiaľ čo pasívne sanačné techniky zahŕňajú biologické (atenuačné) metódy.

Tento integrovaný prístup zvyčajne vytvára synergické účinky na celý proces sanácie.



Remedial Design Characterization – projekt / návrh sanácie, *feasible technologies* – uskutočniteľné techniky / technológie, *alternatives (combined approach)* – alternatívy, kombinovaný prístup, *best intervention selection (sustainability)* – najlepší výber intervencie (udržateľnosť), *Sustainability* – *Environmental / Social / Economic* – Udržateľnosť – environmentálna / sociálna / ekonomická

Obrázok 1.3- Schéma udržateľnosti



Efficiency – účinnosť, *Concentration* – koncentrácia, *Combined Remedies* – kombinované metódy sanácie, *Biological / Chemical / Physical* – biologické / chemické / fyzikálne, *High* – vysoká

Obrázok 1.4- Schéma integrovaného použitia (kombinácie) sanačných metód (©Regenesis 2016)

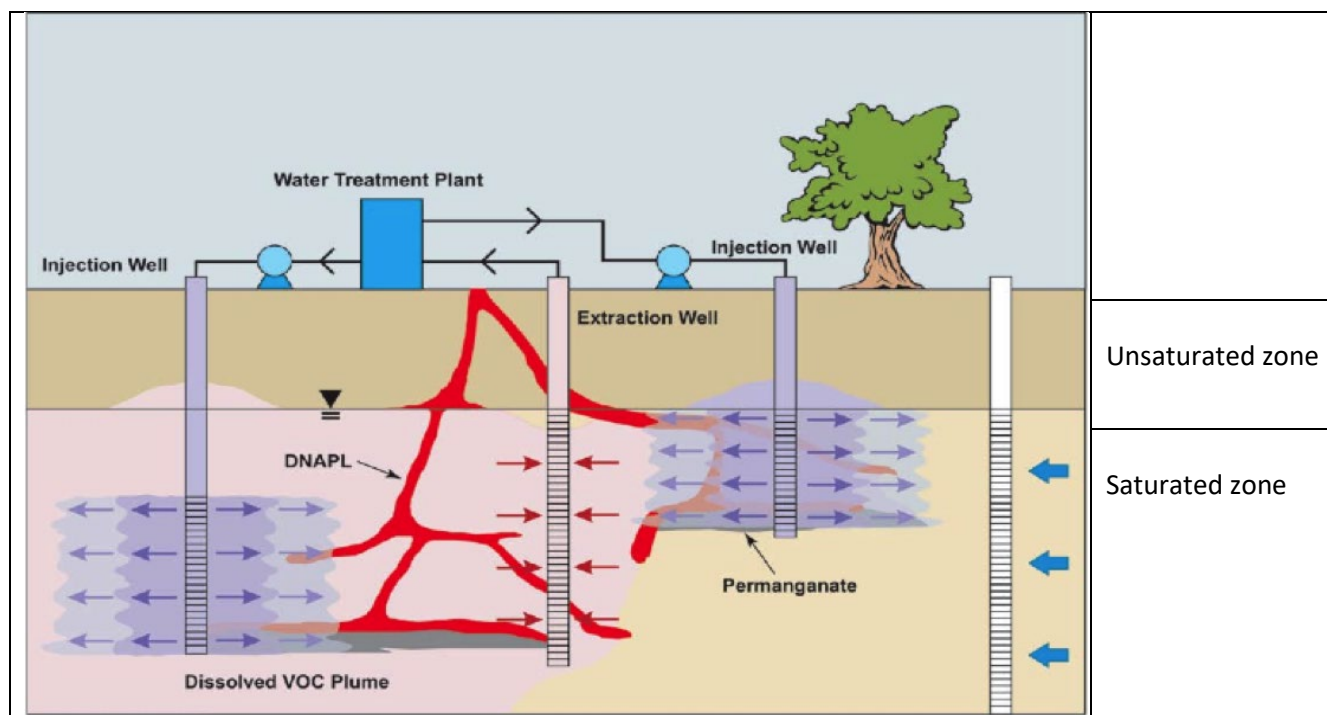
V nasledujúcich kapitolách je opísaná metóda ISCO a najdôležitejšie kroky, ktoré je potrebné vykonať na dosiahnutie cieľov sanácie. Obsiahnuté informácie sú výsledkom dlhoročných výskumov a praktických skúseností.

2 OPIS METÓDY

Metódy sanácie horninového prostredia in situ sa zaoberajú znečistením horninového prostredia a podzemnej vody bez potreby odťažby alebo odberu podzemnej vody. Keďže nie sú potrebné výkopy, tieto metódy majú menší dopad na využitie zeme a môžu byť aplikované na rôznych lokalitách. Menší dopad majú tiež na zloženie a štruktúru pôdy a horninového prostredia.

Metóda ISCO využíva chemické látky, tzv. oxidačné činidlá (napr. manganistan, persíran, peroxid vodíka, ozón), ktoré pomáhajú zmeniť škodlivé znečisťujúce látky na menej toxické vedľajšie produkty chemických reakcií. In situ znamená, že sa činnosť vykonáva na mieste bez toho, aby došlo k vyťaženiu zeminy alebo odčerpaniu podzemnej vody s následným čistením.

Pri aplikácii ISCO sa do horninového prostredia injektuje oxidačné činidlo, ktoré ním prechádza a spôsobuje chemickú deštrukciu (oxidáciu) znečisťujúcich látok, čím sa menia na menej toxické zlúčeniny. Oxidačné činidlá sa aplikujú do horninového prostredia vybranou metódou (opis a princípy aplikačných metód je uvedený v kapitole 4.1.6), takže reagentia sa dostane k znečisteniu. Tým sa môže uplatniť pri odstraňovaní rozpustných aj nerozpustných znečisťujúcich látok. Po aplikácii sa oxidačné činidlo rozptýli do vodonosnej vrstvy, kde sa mieša a reaguje so znečisťujúcimi látkami. Aby sa dosiahol tento cieľ, rozmiestnenie vrtov musí byť také, aby sa zachytilo čo najviac znečistenia a zabezpečila sa tak účinnosť sanácie. Pričom sa pozornosť zameriava na rozpustné aj nerozpustné znečisťujúce látky. Po začerpaní oxidačného činidla do vrtu dochádza k jeho rozptýlu do horninového prostredia a okolitej podzemnej vody, kde sa premiešava a reaguje so znečisťujúcimi látkami.

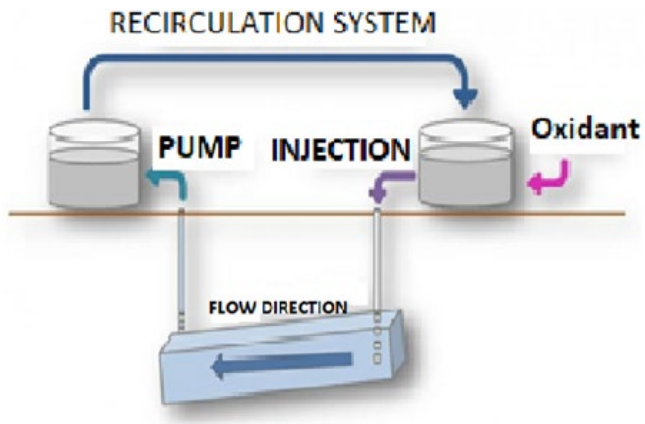
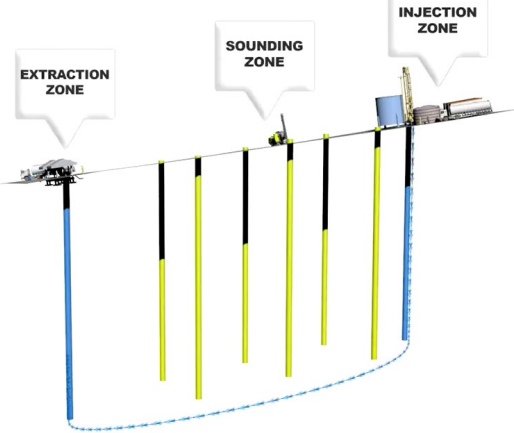


Unsaturated zone – nesaturovaná zóna (pásmo prevzdušnenia), *Saturated zone* – saturovaná zóna (pásmo nasýtenia), *Injection Well* – injekčný vrt, *Water Treatment Plant* – čistiareň znečistených vôd, *Extraction Well* – čerpací vrt, *DNAPL* – voľná fáza látok ťažších ako voda, *Permanganate* – hypermangán, *Disolved VOC Plume* – mrak znečistenia prchavými uhľovodíkmi

Obrázok 2.1- Schéma sanácie ISCO

Hlavné výhody tejto metódy sú:

- Výrazne znižuje koncentrácie znečisťujúcich látok na základe cieľov stanovených v rámci sanačnej stratégie.
- Produkt (oxidačné činidlo) sa zavedie do horninového prostredia a rozptýli sa v ňom, spustí chemický rozklad (oxidáciu) znečisťujúcich látok na menej škodlivé chemické látky.
- Štruktúra horninového prostredia zostáva neporušená.

 <p style="text-align: center;">RECIRCULATION SYSTEM</p>	
<p style="text-align: center;">Obrázok 2.2- Schéma systému recirkulácie http://en.lifediscovered.es/content/cats/44/iscours2.jpg</p>	<p style="text-align: center;">Obrázok 2.3- 2D Schéma systému recirkulácie LIFE DISCOVERED ISCO pilot trial https://www.youtube.com/watch?v=3XjU98hi8KM</p>
<p><i>RECIRCULATION SYSTEM</i> – recirkulačný systém, <i>PUMP</i> – čerpadlo, <i>INJECTION</i> – vtláčanie / infiltrácia, <i>Oxidant</i> – oxidačné činidlo, <i>FLOW DIRECTION</i> – smer prúdenia</p>	<p><i>EXTRACTION ZONE</i> – zóna čerpania, <i>SOUNDING ZONE</i> – zóna sondovania, <i>INJECTION ZONE</i> – zóna vtláčania / infiltrácie</p>

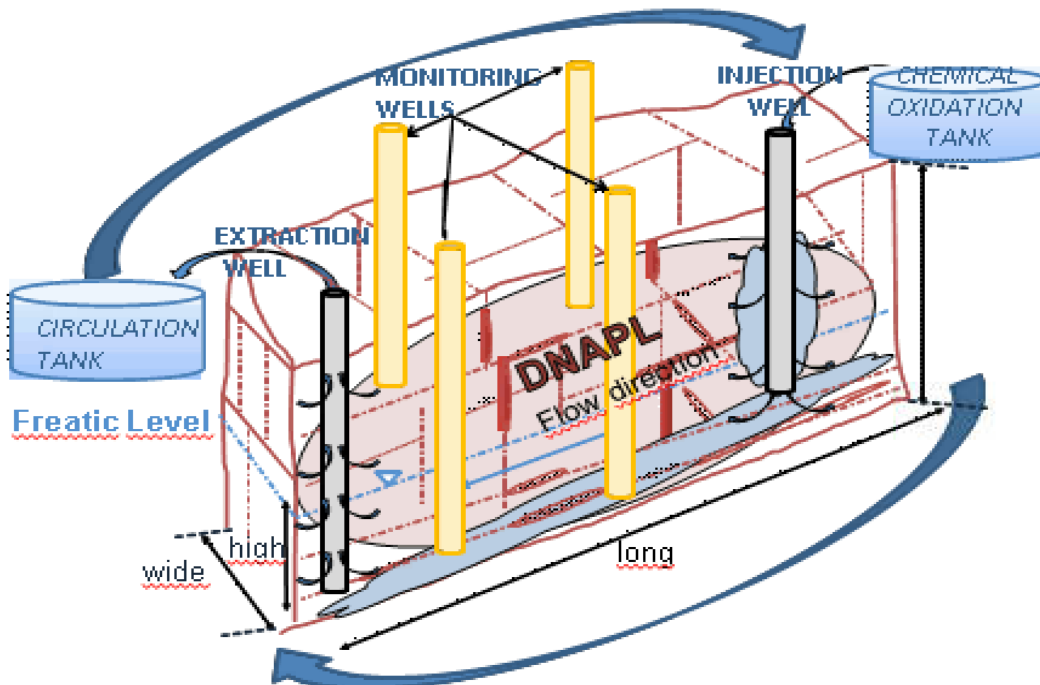
2.1 Fázy sanácie ISCO

Správanie sa znečisťujúcej látky v horninovom prostredí a účinnosť sanačnej metódy sú podmienené viacerými faktormi, ktoré sa navzájom ovplyvňujú a závisia od vlastností samotnej znečisťujúcej látky a charakteristiky horninového prostredia. Pre výber metódy s dobrými vyhlídkami na úspech je nevyhnutné zohľadniť vlastnosti znečisťujúcej látky aj znečistenej lokality.

Realizácia sanácie *on site* môže pozostávať z nasledujúcich fáz:

1. **VYMEDZENIE ÚZEMIA SANÁCIE A ZÁKLADNEJ INFRAŠTRUKTÚRY:** Úspešnosť metódy závisí od optimálneho rozmiestnenia vrtov. Ak nepoznáme optimálne rozmiestnenie vrtov, musí sa vykonať predsanačný prieskum s pilotnými skúškami.
2. **INJEKTÁŽ:** Po odvrtní sa do vrtu vstrekuje roztok s oxidačným činidlom. Tento roztok prerušuje väzby C-C (uhlíkové) znečisťujúcich látok. Chemickou oxidáciou sa znečisťujúce látky menia na menej nebezpečné a lepšie spracovateľné zlúčeniny.
3. **RECIRKULÁCIA:** Oxidácia znečisťujúcich látok závisí od času zotrvania oxidantu v horninovom prostredí. Keď sa čas kontaktu (oxidant – hornina) považuje za dostatočný, roztok sa prečerpá cez vrt a v prípade potreby sa opäť reinjektuje. Proces recirkulácie prebieha dovtedy, pokiaľ sa nezníži oxidačná kapacita činidla (obrázok 2.4).
4. **EXTRAKCIA:** Účinky sanácie sa zastavia, keď oxidačné činidlo prestane účinkovať a koncentrácia znečisťujúcej látky sa zníži. Následne sa sanačný roztok odčerpá a upraví v príslušnej čistiarni znečistených vôd.

5. MONITOROVANIE: Na vyhodnotenie priebehu sanácie ISCO (pred, počas a po ukončení sanácie) a celkového výsledku sanácie je nevyhnutné sledovať parametre, ako sú oxidačno–redukčný potenciál, vodivosť, teplota, oxidanty a ich vedľajšie produkty a koncentrácie znečisťujúcich látok, ktoré sú predmetom sanácie. Tieto fázy sa môžu alebo nemusia vykonávať postupne.



CIRCULATION TANK – recirkulačná nádrž, *CHEMICAL OXIDATION TANK* – nádrž s roztokom oxidačného činidla, *Extraction Well* – čerpací vrt, *Monitoring Wells* – monitorovacie vrty, *Injection Well* – injekčný vrt, *Water Treatment Plant* – čistiareň znečistených vôd, *DNAPL* – voľná fáza látok ťažších ako voda. *Flow direction* – smer prúdenia, *Freatic Level* – voľná hladina podzemnej vody, *wide / high / long* – šírka / výška / dĺžka

Obrázok 2.4- 3D Schéma recirkulačného systému sanácie ISCO



Obrázok 2.5- Zmiešavanie činidiel pred injeckážou

2.2 Vlastnosti znečisťujúcich látok ťažších ako voda (DNAPL)

Skratka *DNAPL* pochádza z anglického výrazu “*dense liquids in non-aqueous phase*”, čo vo voľnom preklade znamená voľná (tekutá) fáza látok ťažších ako voda. *DNAPL* sú kvapaliny, ktoré sú ťažšie ako voda a sú zároveň s vodou nemiešateľné alebo sú vo vode horšie rozpustné. Tento termín používajú technici, environmentalisti a hydrogeológovia na označenie skupiny znečisťujúcich látok prítomných v povrchovej vode, podzemnej vode alebo horninovom prostredí.

Pojem *DNAPL* zahŕňa množstvo chemických látok. Medzi najdôležitejšie patria organochlórové rozpúšťadlá (najmä halogénované etény), kreozot, zvyšky uhoľného dechtu a niektoré pesticídy. Najčastejšie sa *DNAPL* na znečistených lokalitách nachádzajú ako organochlórové rozpúšťadlá.

Podľa fyzikálnych a chemických vlastností *DNAPL* sa do podložia dostávajú vo významných množstvách. V dôsledku toho sa horninové prostredie znečisťuje. *DNAPL* prestupujú spravidla horninovým prostredím, až sa nakoniec nahromadia na kontakte s nepriepustnými vrstvami. Vysoká mobilita priesakom a zložitá prírodná heterogenita sťažujú lokalizáciu *DNAPL*. V dôsledku toho je sanácia horninového prostredia a podzemnej vody znečistenými *DNAPL* náročná.



Obrázok 2.6- Zmes látok ťažších ako voda vo voľnej fáze (DNAPL)

Znečisťujúce látky: hexachlórbenzén (HCB), alfa-hexachlórčyklohexán (α -HCH), beta-hexachlórčyklohexán (β -HCH), lindán a pentachlórbenzén
<https://www.youtube.com/watch?v=3XjU98hi8KM>



Obrázok 2.7- Látky ťažšie ako voda vo voľnej fáze (DNAPL) vo vzorke vody

<http://en.lifediscovered.es>

Riziká spojené s prítomnosťou tohto druhu znečisťujúcej látky v horninovom prostredí sú vysoké.

Dôsledky sú ľahko pozorovateľné v strednodobom a dlhodobom horizonte, najmä preto že:

- toxicita znečisťujúcich látok prítomných v *DNAPL* je vysoká,
- rozpustnosť jednotlivých znečisťujúcich látok je nízka, ale často postačuje na prekročenie povolených prahových hodnôt v pitnej vode, a
- má vysoký migračný potenciál horninovým prostredím aj podzemnou vodou.

Prenikanie *DNAPL* cez horninové prostredie závisí od spôsobu úniku látky do prostredia, vlastností voľnej tekutej fázy znečisťujúcich látok, ako sú hustota, povrchové napätie, viskozita a pórovitosť prostredia. Infiltráciu ovplyvňujú aj hydraulické sily (zvodnenie prostredia). K migrácii *DNAPL* dochádza prednostne cez priepustnejšie cesty, ako sú pukliny a zlomy v horninovom masíve, ílovitých horninách alebo cez vysoko priepustné vrstvy.

Detekcia *DNAPL* vo vzorkách pôdy, hornín a podzemnej vody je náročná kvôli častej absencii farby (niekedy sú *DNAPL* priehľadné), nízkym koncentráciám alebo ich rôznym prejavom v horninovom prostredí. Všetky tieto faktory komplikujú charakterizáciu zdroja znečistenia, ktorú zvyčajne komplikuje prítomnosť viacerých zmesných znečisťujúcich látok.

Znečisťujúce látky ťažšie ako voda (*DNAPL*) sa delia do štyroch skupín:

- halogénované organické zlúčeniny,
- decht a kreozoty,
- polychlórované bifenyly (PCB),
- zmesi a pesticídy.

Väčšina lokalít znečistených *DNAPL* obsahuje halogénované organické zlúčeniny, najmä organochlórové. Ich široké použitie, chemické vlastnosti a vysoká toxicita sú hlavnými faktormi, ktoré problém prehľbujú.

Medzi najvýznamnejšie chemické vlastnosti znečisťujúcich látok ťažších ako voda (*DNAPL*) patria:

- vysoká hustota;
- nízka viskozita;
- vysoká prchavosť;
- značná rozpustnosť v pomere k toxicite.

2.2.1 Prchavosť znečisťujúcich látok ťažších ako voda

Znečisťujúce látky ťažšie ako voda (*DNAPL*) možno klasifikovať aj na základe ich prchavosti. Prchavé organické zlúčeniny sa označujú ako *VOC* (z angl. *Volatile Organic Compounds*).

Prchavou organickou zlúčeninou je organická zlúčenina, ktorá má pri teplote 20 °C tlak pár 0,01 kPa a viac.

Prchavosť zlúčeniny je vo všeobecnosti menšia pri vyššej teplote varu (T_v), vyššej Henryho konštante (K_H) a vyššom tlaku pár (P_{vap}). Preto majú prchavé organické zlúčeniny (*VOC*) chemické zloženie, ktoré je priaznivé pre vyparovanie za normálnych podmienok prostredia, pokiaľ ide o teplotu a tlak. Vo všeobecnosti majú tieto zlúčeniny Henryho konštantu vyššiu ako 10^{-5} atm m³/mol a tlak pár vyšší ako 1 mm Hg (0.0013 atm).

Z hľadiska prchavosti možno organické zlúčeniny klasifikovať na:

- prchavé (*VOC*);
- poloprchavé (*SVOC* – z angl. *Semi-Volatile Organic Compounds*);
- málo prchavé.

Vo všeobecnosti sú halogénované organické zlúčeniny prchavé alebo poloprchavé, PCB a pesticídy sú poloprchavé a mazacie oleje sú málo prchavé.

Organické zlúčeniny	Teplota varu	Príklad
prchavé (<i>VOC</i>)	$T_v < 250^{\circ}\text{C}$	Halogénované organické zlúčeniny, PCE a TCE
poloprchavé (<i>SVOC</i>)	$250^{\circ}\text{C} < T_v < 390^{\circ}\text{C}$	PCB, pesticídy, organochlórové pesticídy a iné halogénované zlúčeniny
málo prchavé	$T_v > 390^{\circ}\text{C}$	mazacie oleje

Tabuľka 2.1- Prchavosť vybraných znečisťujúcich látok

2.3 Oxidácia znečisťujúcich látok

In situ chemická oxidácia (ISCO) je založená na oxido-redukčnej (redoxnej) reakcii medzi oxidačným činidlom injektovaným do horninového prostredia a prítomnými znečisťujúcimi látkami. Oxidačné činidlo a ďalšie potrebné pomocné látky sa injektujú do pôdy, kde reagujú s prítomnými znečisťujúcimi látkami. V dôsledku toho sa oxidačné činidlo redukuje a znečisťujúce látky sa oxidujú a rozkladajú na neškodné produkty, ktoré sú prirodzene prítomné v horninovom prostredí. Táto sanačná technika je vhodná len na sanáciu znečistenia organického pôvodu.

2.3.1 Oxidačné činidlo

Existuje niekoľko rôznych druhov oxidačných činidiel, ktoré sa používajú pri ISCO, najčastejšie sa však používajú tieto štyri oxidačné činidlá:

- manganistan (napr. KMnO_4);
- peroxid vodíka (H_2O_2) a železo (Fe) (Fentonom riadená, alebo H_2O_2 odvodená oxidácia);
- ozón (O_3);
- persíran (napr. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ alebo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Oxidant	Reactive Species	Form	Persistence ⁽¹⁾	Stage of Development
Permanganate	MnO_4^-	powder/liquid	>3 months	developing
Fenton's	$\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{HO}_2$, HO_2^-	liquid	minutes - hours	experimental/emerging
Ozone	O_3 , $\cdot\text{OH}$	gas	minutes - hours	experimental/emerging
Persulfate	$\cdot\text{SO}_4^{2-}$	powder/liquid	hours - weeks	experimental/emerging

Oxidant and Reactions	Electrode Potential (E_h) ⁽²⁾
Permanganate	
$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.7 V (permanganate ion) (1)
Fenton's (H_2O_2 Derived Reactants)	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.8 V (hydrogen peroxide) (2)
$2 \cdot\text{OH} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	2.8 V (hydroxyl radical) (3)
$\cdot\text{HO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.7 V (perhydroxyl radical) (4)
$\cdot\text{O}_2^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	-2.4 V (superoxide radical) (5)
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 3 \text{OH}^-$	-0.88 V (hydroperoxide anion) (6)
Ozone	
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.1 V (ozone) (7)
$2 \text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{O}_2 + 2 \cdot\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O}$	2.8 V (hydroxyl radical, see rxn 3) (8)
Persulfate	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	2.1 V (persulfate) (9)
$\cdot\text{SO}_4^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2.6 V (sulfate radical) (10)

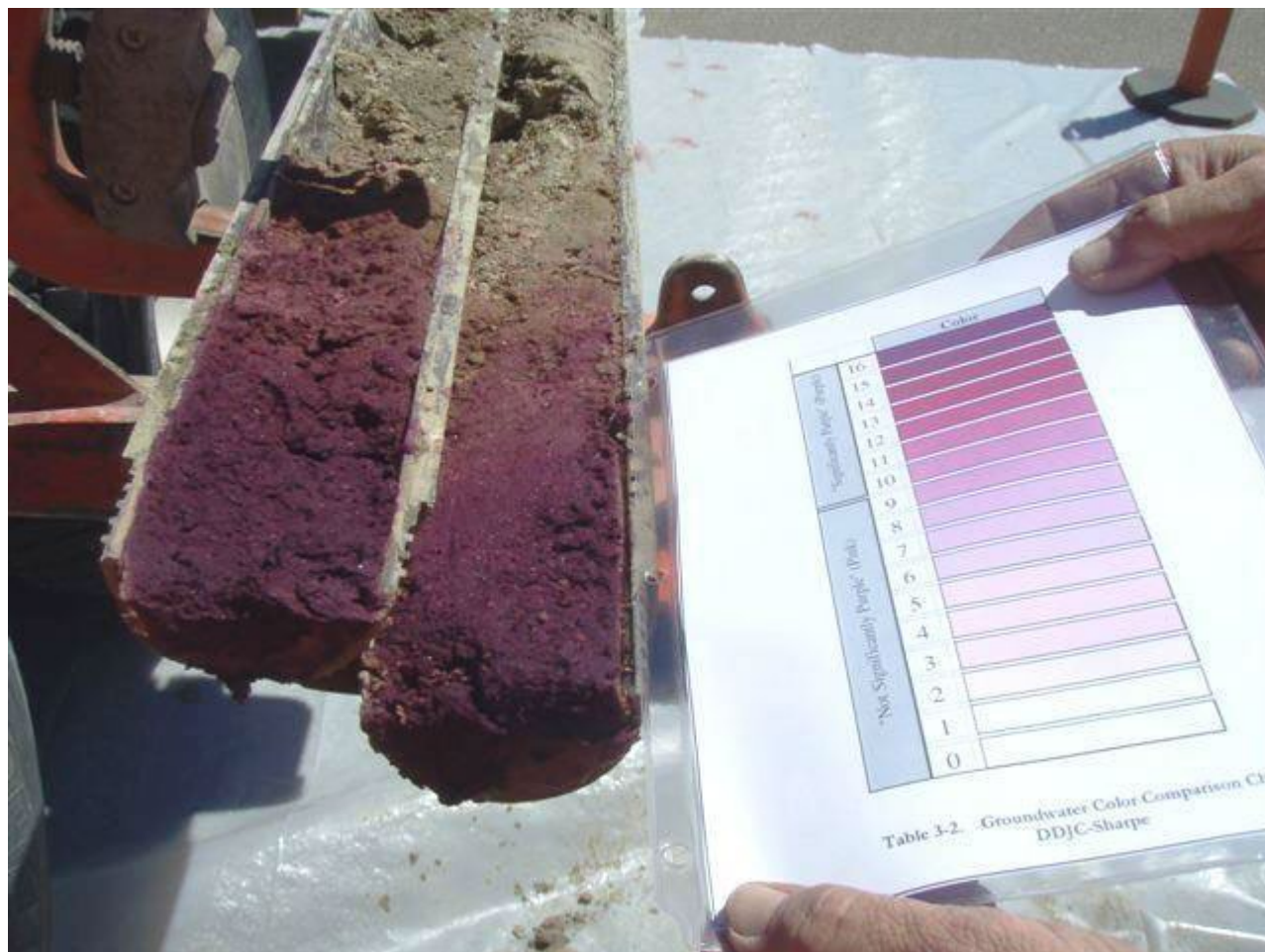
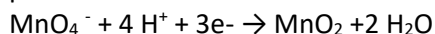
¹ Persistence of the oxidant varies depending on site-specific conditions. Durations specified here are based on general observations.
² Reactive species in parentheses; reduction potential is negative.

Permanganate – hypermangán, Fenton's (H_2O_2 Derived Reactant) – Fentonovo činidlo, Ozone – ozón, Persulfate – persíran
Tabuľka 2.2- Druhy oxidačných činidiel, stabilita v prostredí, štádium vývoja a oxidačný potenciál činidiel používaných na chemickú oxidáciu in situ

2.3.1.1 Manganistan draselný (KMnO₄)

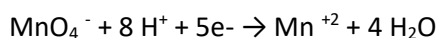
Manganistan draselný pretrváva v prostredí dlhý čas a je možná jeho difúzia v roztoku do málo priepustných materiálov a dosahuje väčšie transportné vzdialenosti cez porézne médiá.

Priama reakcia je trojelektrónová polovičná reakcia oxidácie manganistanu (MnO₄⁻) vo väčšine podmienok prostredia (pH 3,5 až 12). Jedným z vedľajších produktov reakcie je MnO₂ (burel), v rozsahu pH 3,5 až 12 ide o pevnú zrazeninu.

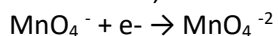


Obrázok 2.8- Príklad postupnej difúzie oxidačného činidla manganistanu draselného (hypermangánu) vo vrtnom jadre s ílovitou horninou 90 dní po vysokotlakej injetáži roztoku činidla (fotografia so súhlasom URS, archív Bureš).

V kyslom prostredí (pH < 3.5) môže byť mangán v roztoku alebo v koloidnej forme prítomný v rôznych redoxne závislých oxidačných stavoch (Mn^{+2, +4, +7}).



Okrem toho, v silne alkalických podmienkach, pH > 12, môže byť mangán prítomný ako Mn⁺⁶.



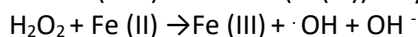
Chemicko-oxidačné reakcie znečisťujúcich látok – tetrachlórétén (PCE), trichlórétén (TCE), dichlórétén (DCE) a vinylchlorid (VC):

- Tetrachlórétén, alt. perchlórétén (TECE, PCE)
 $4\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_2\text{Cl}_4 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 4\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + 12\text{HCl}$
- Trichlórétén (TCE)
 $2\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{HCl}_3 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KCl} + \text{HCl}$
- Dichlórétén (DCE)
 $8\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 8\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 6\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Vinylchlorid (VC)
 $10\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 10\text{MnO}_2 + 7\text{KOH} + 6\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

Oxid uhličitý (CO_2) je vedľajším produktom oxidácie a mineralizácie organických zlúčenín a prírodných organických látok. V kolónových skúškach sa znížila priepustnosť a účinnosť preplachovania v dôsledku zrážania MnO_2 (zrazeniny) a z tvorby CO_2 (plyn).

2.3.1.2 Peroxid vodíka (H_2O_2)

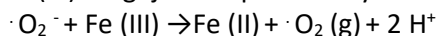
Klasická Fentonova reakcia zahŕňa konkrétne reakciu medzi H_2O_2 a železom (Fe(II)), pri ktorej vzniká hydroxylový radikál ($\cdot\text{OH}$) a železité (Fe(III)) a hydroxilové ióny (OH^-).



Fe(III) reaguje s H_2O_2 alebo superoxidovým radikálom (O_2^-)



Fe(III) reaguje so superoxidovým radikálom (O_2^-)

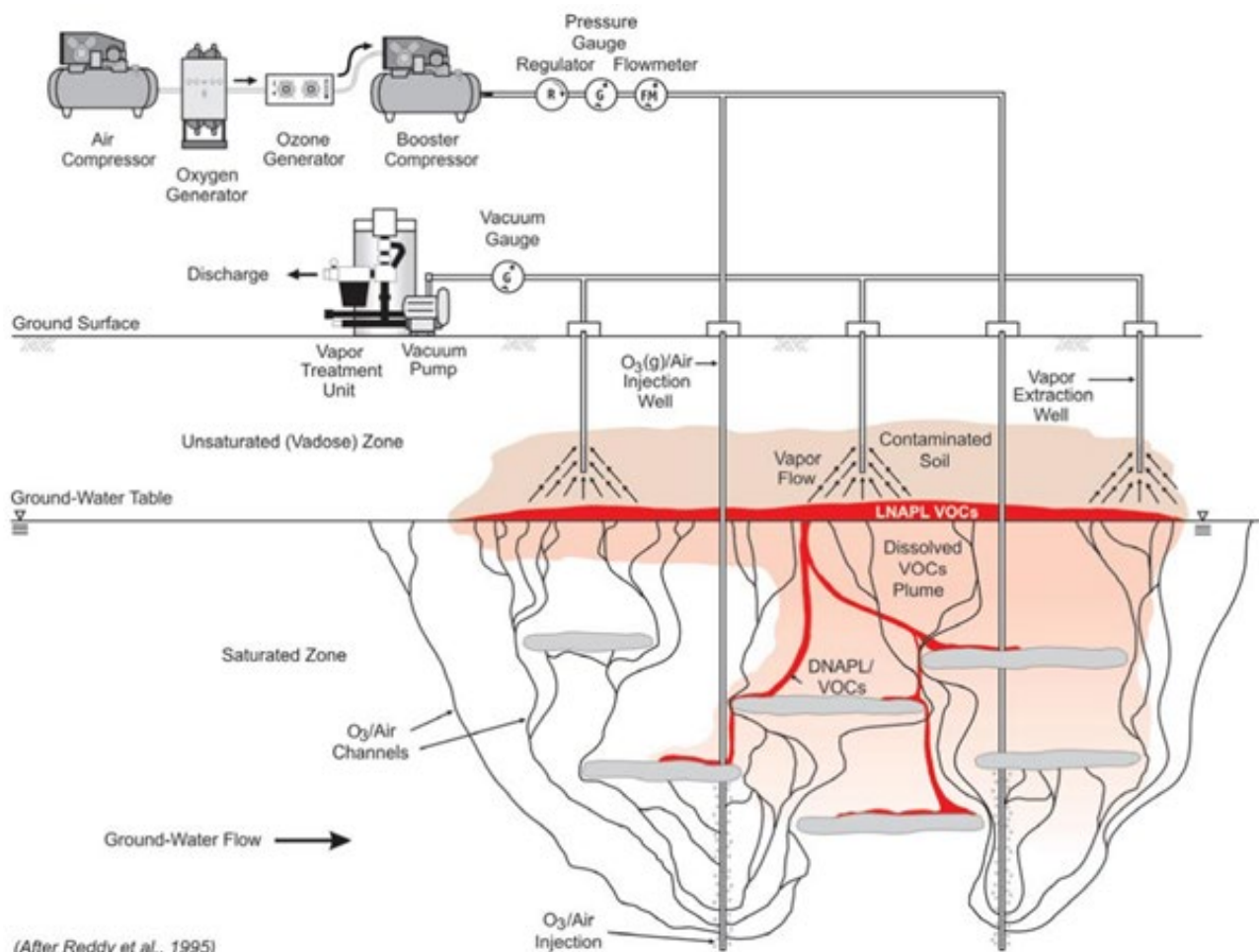


Táto všeobecná postupnosť reakcií pokračuje, až kým sa H_2O_2 úplne nespotrebuje. Keďže H_2O_2 je injektovaný do horninového prostredia, reaguje s mnohými inými chemickými látkami, nielen Fe(II) , táto technológia sa často označuje ako katalytická oxidácia peroxidom vodíka (*CHP – catalysed hydrogen peroxide*).

Uvádza sa, že H_2O_2 pretrváva v horninovom prostredí a zvodnení niekoľko minút až hodín a difúzne a advektívne vzdialenosti transportu sú relatívne obmedzené. Radikálové medziprodukty vytvorené pomocou niektorých oxidantov (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3), ktoré sú vo veľkej miere zodpovedné za rôzne transformácie znečisťujúcich látok, reagujú veľmi rýchlo a pretrvávajú veľmi krátky čas (< 1 sec).

2.3.1.3 Ozón (O_3)

In-situ oxidácia O_3 zahŕňa injektáž zmesi vzduchu a plynného ozónu (O_3) priamo do pásma prevzdušnenia a/alebo pásma nasýtenia. Aerácia (*air-sparging*, resp. prevzdušňovanie) je metóda, ktorá je známa a používaná a má mnoho spoločných znakov s ozónovou aeráciou – ozonizáciou (O_3 *sparging*) a môže poskytnúť teoretické a praktické východiská pre prevzdušňovanie horninového prostredia ozónom, ktoré nebolo dosiaľ dôsledne vyskúšané. Injektáž vzduchu pod hladinu podzemnej vody podporuje prchavosť, dodáva kyslík na aeróbny rozklad a môže vyvolať miešanie podzemnej vody (Johnson, 1998).

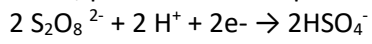


Air Compressor – Oxygen Generator – Ozone Generator – Booster Compressor – Pressure Gauge – Regulator – Flowmeter – kompresor – generátor kyslíka – generátor ozónu – pomocný kompresor – tlakomer – regulátor – prietokomer; Ground Surface – povrch, Vapor Treatment Unit – čistenie emisií, Vacuum Pump – dúchadlo/výveva, Vacuum Gauge – tlakomer, Vapor flow – prúdenie plynu, Contaminated Soil – znečistená pôda/hornina, Vapor Extraction Well – extrakčný vrt, Dissolved VOCs Plume – mrak znečistenia rozpustenými prchavými uhľovodíkmi, LNAPL VOCs – voľná fáza látok ľahších ako voda / prchavé uhľovodíky, DNAPL / VOCs – voľná fáza uhľovodíkov ťažších ako voda, prchavé uhľovodíky, Ground-Water Table – hladina podzemnej vody, Unsaturated (Vadose) Zone – pásmo prevzdušnenia, Saturated Zone – pásmo nasýtenia, Ground-Water Flow – prúdenie podzemnej vody, O₃/Air Channels – cesty šírenia ozónu/vzduchu, O₃/Air Injection – injektáž ozónu/vzduchu

Obrázok 2.9- Všeobecný koncepčný model in situ ozonizácie v pásme prevzdušnenia s vákuovou extrakciou (odsávaním) pôdneho vzduchu na zachytávanie prchavých emisií a O₃.

2.3.1.4 Persíran sodný alebo vápenatý

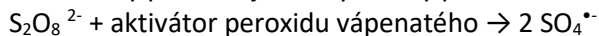
Persíran je najsilnejší oxidant v rámci skupiny peroxygéno v s oxidačným potenciálom 2,12 V. Ako je znázornené nižšie, priama oxidačná polobunková reakcia pre persíran zahŕňa prenos dvoch elektrónov:



Vo väčšine prípadov si však rýchla deštrukcia znečisťujúcej látky vyžaduje aktiváciu persíranu na vznik síranových radikálov. Síranové radikály sú silné oxidačné činidlá s oxidačným potenciálom 2,6 V.

- Persíran sodný:
 - Aktivuje sa v alkalických podmienkach
 - Aktivovaný peroxidom vodíka

Aktivovaný persíran je katalyzovaný peroxidom a zásadou, ktorú poskytuje peroxid vápenatý:



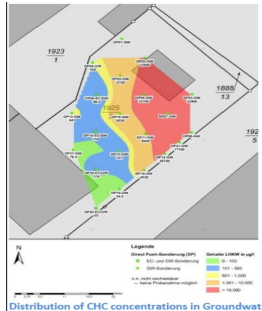
Aktivovaný persíran môže zostať k dispozícii v horninovom prostredí celé mesiace, čím poskytuje kombináciu výkonu a stabilnosti.


Použitie peroxidu vápenatého má niekoľko výhod. Prvou je, že je zdrojom alkality a peroxidu potrebných na aktiváciu persíranu. Druhou výhodou je, že po zmiešaní s vodou poskytuje dlhodobý zdroj peroxidu vodíka a hydroxidu vápenatého s pomalým uvoľňovaním.


Peroxid vodíka, ktorý sa pomaly rozkladá na kyslík a vodu, poskytuje dlhodobý zdroj kyslíka na následnú bioremediáciu ropných uhľovodíkov. Aktivácia sulfátového radikálu sa dosahuje s použitím peroxidu vápenatého pri zvýšenom pH.

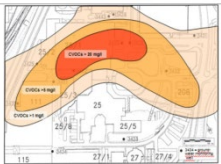
Zdrojom aktívnej energie persíranu je peroxid vápenatý, ktorý má tiež funkciu regulátora alkality (obnovuje zásadité prostredie) a pomaly uvoľňuje peroxid vodíka a hydroxid vápenatý za vzniku peroxidu vodíka. Peroxid vodíka sa rozkladá na kyslík a vodu, pričom zohráva úlohu zdroja kyslíka potrebného na rozklad (oxidáciu) uhľovodíkov.

2.4 In situ chemická oxidácia (ISCO) v kontexte

ISCO ID Krajina, organizácia, miesto	Oxidant	Znečisťujúce látky	Plocha m ²	Pozorovania
Izrael. Ludan environmental technologies	KMnO ₄	Chlórované rozpúšťadlá, najmä trichlóretén (TCE). Iné: mangán, chróm	300	
Nemecko. RiskCom GmbH	KMnO ₄ Na ₂ S ₂ O ₈ Prídavné látky: guarán (guarový manogalaktán)	PCE/TCE do 200000 µg/l Koncentrácia VOC v zemine > 6 000 mg/kg Koncentrácia vo vzorkách podzemnej vody do 447 000 µg/l celkových chlórovaných VOC	1000 (odhad)	ISCO s použitím vysokotlakovej injektáže ako preferovaná metóda.
Nemecko. SENSATEC GMBH. Miesto neďaleko Frankfurtu nad Mohanom v Nemecku, v areáli bývalého chemického závodu, v ktorom sa vyrábali rozpúšťadlá pre kovovýrobu, čistiace chemikálie a špeciálne oleje.	Persíran draselný aktivovaný alkalickou aktiváciou pridaním peroxidu vápenatého, organický polymérny viskozifikátor	Ropné uhľovodíky a BTEX v pásme nasýtenia s koncentraciou znečisťujúcich látok až do 5 000 mg/kg resp. 344 mg/kg. Podzemná voda (chlórované uhľovodíky) až 44 300 µg/l, nasledujú ropné uhľovodíky (2 000 µg/l) a BTEX (1 800 µg/l).	620	Tlakovou injektážou do horninového prostredia 

ISCO ID Krajina, organizácia,miesto	Oxidant	Znečisťujúce látky	Plocha m ²	Pozorovania
Rakúsko. Keller Grundbau Ges.mbH. Lokalita je situovaná v centre Grazu, v Štajersku.	KMnO ₄	Tetrachlórétén sa používal v chemickej čistiarni. Najvyššie koncentrácie 14 000 mg/m ³ sa zistili na mieste kde boli umiestnené práčky.	300 (odhad)	
Holandsko. Heijmans Infra BV V blízkosti centra mesta Uden, Holandsko.	Persíran sodný (Klozur R One) Potreba oxidantu v zemine bola odhadovaná na 3,0 g persíranu /kg zeminy	Chlórované uhľovodíky, chlórované rozpúšťadlá, najmä trichlórétén (TCE) > 16 000 µg/l v pásme prevzdušnenia. V pásme nasýtenia bolo prítomných viac ako 16 000 mg/kg TCE.	270	
Taliansko. REGENESIS. Región Veneto, Taliansko. Na ceste v severnom Taliansku sa prevrátila cisterna s palivom a rozlialo sa viac ako 36 000 l nafty a benzínu. Palivo znečistilo kanál, protipovodňovú ochranu, zeminu a podzemnú vodu v blízkom okolí.	Perkarbonát sodný a kvapalina / gél zložené prevažne z kremečitanu železa	Zemina znečistená ropnými uhľovodíkmi a BTEX. Podzemné vody znečistené MTBE a ropnými uhľovodíkmi.	cca 500	
Taliansko. ARPA Campania. Spoločnosť pôsobí v oblasti obrany, letectva a bezpečnosti. V blízkosti zóny Lago Fusaro. https://www.leonardocompany.com/	Manganistan sodný Roztok manganistanu sodného s koncentráciou 40 %	Zemina: Uhľovodíky: 3 500 mg/kg Podzemná voda: benzo(a)anthracén: 7,6 µg/l pyrén: 29 µg/l benzo(b)fluorantén: 4,2 µg/l benzo(g,h,i)perylén: 2,2 µg/l PAU (sum): 10 µg/l tetrachlórétén: 50 µg/l trichlórétén: 5,4 µg/l vynylchlorid: 4.1 µg /l benzén: 27 µg/l xylény: 133 µg/l toluén: 22 µg/l	300 (výpočet)	

ISCO ID Krajina, organizácia,miesto	Oxidant	Znečisťujúce látky	Plocha m ²	Pozorovania
Taliansko. Golder Associates S.r.l. Čerpacia stanica s podzemnými nádržami na skladovanie palív, situovaná v strednom Taliansku.	Persíran sodný (Na ₂ S ₂ O ₈), aktivovaný pridaním hydroxidu sodného (NaOH) Peroxid vápenatý (CaO ₂), na posilnenie bioremediácie.	Zemina v pásme nasýtenia, s: benzénom 163 mg/kg etylbenzénom 502 mg/kg toluénom 648 mg/kg xylénmi 1,472 mg/kg ľahkými uhľovodíkmi C ≤ 12 19,509 mg/kg ťažkými uhľovodíkmi C > 12 5,742 mg/kg MTBE 736 mg/kg Podzemná voda, s: benzénom 46 µg/l toluénom 3,800 µg/l p-xylénom 2,619 µg/l uhľovodíkmi celkom (ako n-hexán) 13,000 µg/l MTBE 230 µg/l	800 (výpočet)	
Taliansko. Stantec Do roku 2015 bolo miesto čerpacou stanicou, od roku 2015 parkoviskom. Predpokladá sa únik pohonných hmôt z nádrží a/alebo z potrubia počas jej prevádzky.	Persíran a peroxid vápenatý	Znečistenie MTBE bolo zistené pred likvidáciou čerpacej stanice.	1500	
Francúzsko. ARTELIA Bývalá čerpacia stanica, ktorá bola demontovaná a je v štádiu ukončenia činnosti. Vplyv na zeminy a podzemnú vodu v dôsledku úniku ropných uhľovodíkov.	20 % manganistan sodný	Koncentrácie v zemine: Ropné uhľovodíky C5-C10: 250 až 1 500 mg/kg BTEX: 80 až 820 mg/kg Maximálne koncentrácie v podzemnej vode: Ropné uhľovodíky C5-C10: 52 000 až 48 500 µg/l BTEX: 43 000 až 96 980 µg/l		
Taliansko. Arcadis Italia S.r.l. Čerpacia stanica v rovinatej oblasti severného Talianska. Činnosť spočívala v distribúcii ropných produktov a ich skladovaní v podzemných nádržoch.	Persíran (20 % vodný roztok) a aktivátor (peroxid vápenatý), ktorý zvyšuje pH.	Vo vzorkách podzemnej vody boli zistené: benzén (10 µg/l), celkové uhľovodíky (1 000 µg/l) a ETBE (1 000 µg/l)	450	

ISCO ID Krajina, organizácia,miesto	Oxidant	Znečisťujúce látky	Plocha m ²	Pozorovania
		V zemine, pásme prevzdušnenia: ETBE (0,5 mg/kg).		
Taliansko. Mares S.r.l. Situovaný na južnom brehu jazera Maggiore, v nížinnej oblasti. Čerpacia stanica, predaj ropných produktov pre motorové vozidlá, tankovanie motorových vozidiel, predaj mazív a výmena oleja.	Oxidačný komplex na báze persíranu sodného aktivovaný peroxidom vápenatým.	Ropné uhľovodíky a BTEX Vo vzorkách podzemnej vody zistená prítomnosť MTBE.	200 (odhad)	
Nemecko. Züblin Umwelttechnik GmbH Priemyselná lokalita vykazovala masívne znečistenie podzemnej vody v sadrovcí Keuper.	40 % roztok NaMnO ₄	Podzemná voda vykazovala maximum chlórovaných VOC s koncentraciami od 30 do 50 mg/l	Celá znečistená plocha 20 000 m ² , Zdroj znečistení a 5 000m ²	 <p>Fig. 3. Contaminant distribution based on groundwater modelling before the start of remediation work in 2005</p>

3 ŠTÚDIA USKUTOČNITEĽNOSTI

Aj keď ISCO je veľmi všestranná sanačná metóda, jej aplikácia musí byť prispôsobená na každú konkrétnu lokalitu. Projektovanie udržateľnej sanácie tiež znamená, že sa musia skombinovať environmentálne, sociálne a ekonomické aspekty, aby sa dosiahlo čo najlepšie možné riešenie pre danú lokalitu. Je teda nevyhnutné porovnávať viacero realizačných scenárov, s určením optimálneho riešenia.

Na získanie potrebných údajov je potrebné vykonať nasledujúce kroky:

- Definovanie cieľov sanácie ISCO v projekte sanácie (ciele a cieľové hodnoty sanácie);
- Posúdenie uskutočniteľnosti sanácie ISCO prostredníctvom:
 - predbežného posúdenia;
 - podrobného posúdenia.

3.1 Vymedzenia cieľa sanácie

Prvým krokom pri overovaní uskutočniteľnosti sanácie ISCO je definovať ciele sanácie. Definícia cieľa musí opisovať úrovne koncentrácie znečisťujúcich látok, ktoré sa majú dosiahnuť (tzv. cieľové hodnoty sanácie), a všetky obmedzujúce faktory vrátane ekonomických zdrojov a časového rámca.

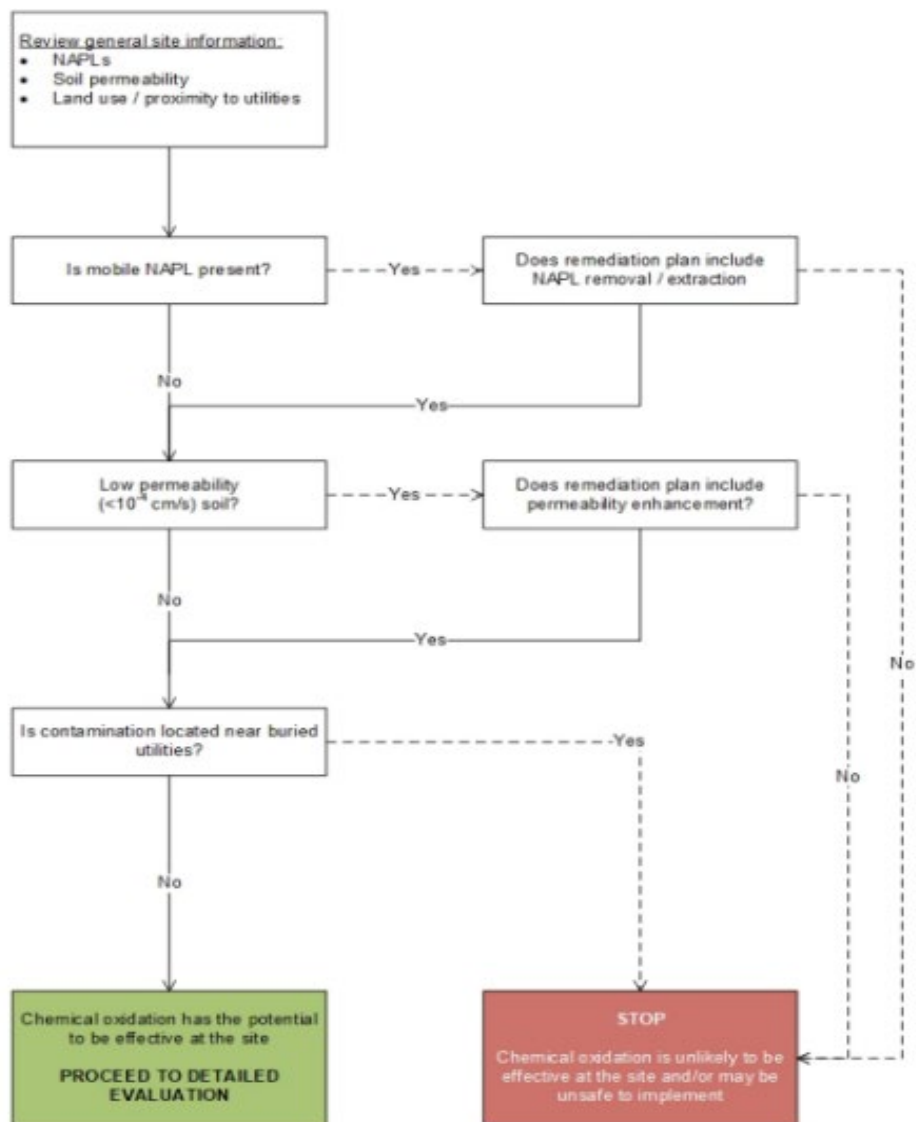
Cieľ sanácie ISCO možno definovať pomocou cieľových hodnôt sanácie (*MCL* – z angl. *Maximum Contaminant Level*) alebo priemernej koncentrácie znečisťujúcich látok, ktorá sa určí ako výsledok integrovaného prístupu k sanácii na základe rôznych mechanizmov pôsobenia (fyzikálnych, chemických a biologických). Napríklad ISCO sa môže použiť po ošetrovaní horninového prostredia povrchovo aktívnymi látkami (vymývanie roztokom detergentu), alebo chemickými desorbentmi alebo sa môže použiť ako prvý krok na znižovanie koncentrácie znečisťujúcich látok, s cieľom maximalizovať účinnosť sanácie, vďaka čomu sa budú môcť následne využiť metódy bioremediácie.

Príklady cieľov pre ISCO sú:

- zníženie množstva znečisťujúcej látky v zóne sanácie (napr. o 90 %);
- dosiahnutie stanovenej koncentračnej úrovne znečistenia (cieľová hodnota sanácie) pre aplikáciu ďalších metód po skončení ISCO;
- dosiahnutie špecifikovanej úrovne znečistenia (cieľová hodnota sanácie) pre dosiahnutie súladu s legislatívnymi požiadavkami.

3.2 Aplikovateľnosť sanácie ISCO

Bloková schéma na obrázku 3.1 je užitočná pre predbežné posúdenie, či je realizácia sanácie metódou ISCO uskutočniteľná a vhodná.



Základný prehľad o lokalite

- prítomnosť voľnej fázy
- priepustnosť
- využitie územia

Je prítomná mobilná voľná fáza (ropných) látok?

Nízka priepustnosť (<math><10^{-6}</math> m/s)?

Je znečistenie v blízkosti podzemných priestorov?

ISCO je použiteľná technika na lokalite
POKRAČOVAŤ PODROBNÝM HODNOTENÍM

Obsahuje návrh sanácie odstránenie voľnej fázy?

Obsahuje návrh sanácie opatrenia na zlepšenie priepustnosti?

STOP
ISCO pravdepodobne nebude účinné na lokalite a neodporúča sa jeho použitie

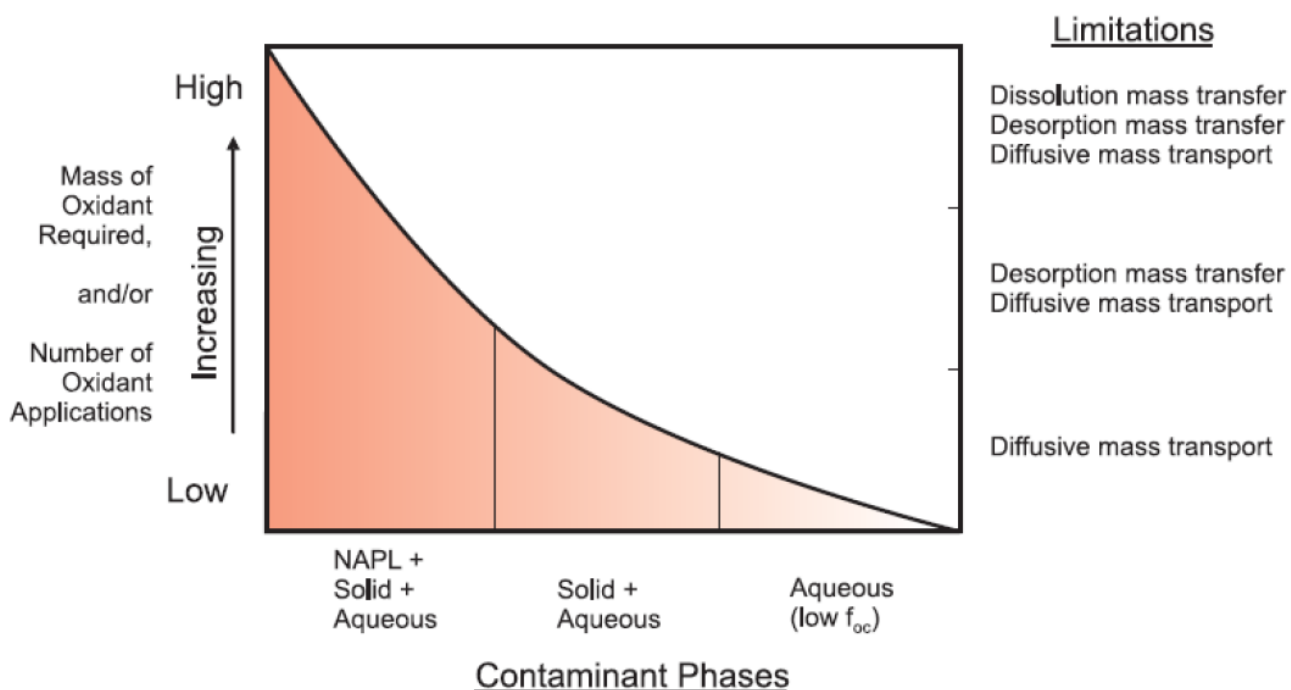
Obrázok 3.1- Predbežné posúdenie uskutočniteľnosti sanácie metódou ISCO, z US EPA (2004)

Predbežné posúdenie uskutočiteľnosti sanácie ISCO zahŕňa:

- spotrebu oxidačných činidiel;
- hydrogeologickú a litostratigrafickú charakteristiku;
- prítomnosť podzemnej infraštruktúry.

3.2.1 Spotreba oxidačných činidiel

Prítomnosť voľnej fázy ropných látok (*NPAL* – z angl. *Non-Aqueous Phase Liquid*) spôsobuje nadmernú spotrebu oxidačného činidla, čo môže ohroziť uskutočiteľnosť sanácie, pretože množstvo oxidačného činidla sa zvyšuje a počet potrebných injeckácií má nepriaznivý vplyv na cenu sanácie, ako je znázornené na obrázku 3.2.



Contaminant Phases – fázový stav znečisťujúcej látky; *High / Increasing / Low* – Vysoký / Nárast / Nízky, *Limitations* – Obmedzenia, *Mass of Oxidant Required and/or Number of Oxidant Applications* – požaduje sa veľa oxidantu a/alebo veľa aplikačných cyklov oxidantu, *Dissolution mass transfer* – šírenie sa znečisťujúcej látky v roztoku, *Desorption mass transfer* – šírenie sa znečisťujúcej látky desorpciou, *Diffusive mass transport* – difúzne šírenie sa znečisťujúcej látky, *NAPL + / Solid + / Aqueous* – voľná fáza + / pevná fáza + / vodná, *Solid + / Aqueous* – pevná fáza + / vodná, *Aqueous (low f_{oc})* – vodná fáza (nízky obsah organického uhlíka)

Obrázok 3.2- Vplyv fáz znečisťujúcej látky, množstva znečisťujúcich látok a obmedzení limitov jeho zníženia vzhľadom na spotrebu oxidačného činidla a/alebo počet aplikácií oxidačného činidla potrebných na ISCO

Schéma v tabuľke 3.1 analyzuje možné situácie distribúcie znečisťujúcich látok vzhľadom na vhodnosť a účinnosť sanácie ISCO: v prípade prvej a druhej možnosti v tabuľke (mobilná voľná fáza; spojité bazény voľnej fázy) sa musí najprv použiť iná metóda.

Spôsob distribúcie znečisťujúcej látky	Použiteľnosť ISCO?	Odporúčaný postup
Mobilná voľná (kvapalná) fáza: Spojité bazén voľnej fázy	možná, ale náročná	Spolu s rozpúšťadlom alebo povrchovo aktívnou látkou (detergent) alebo veľmi vysoká dávka oxidačného činidla
Zvyšková voľná fáza: Nespojitý kvaply voľnej fázy	áno, ale náročná	Spolu s rozpúšťadlom alebo povrchovo aktívnou látkou (detergent) alebo vysoká dávka oxidačného činidla
Vysoké koncentrácie v podzemnej vode: > 10 mg/l	áno, je vhodná	
Nízke koncentrácie v podzemnej vode: < 1 mg/l	áno, ale nemusí byť finančne výhodná	Náklady závisia od spotreby oxidačného činidla a veľkosti mraku znečistenia

Tabuľka 3.1- Všeobecná použiteľnosť metódy ISCO (ITRC, 2005)

Skúšky vykonané s použitím KMnO_4 (hypermangán) ako oxidačného činidla ukazujú, že ideálne podmienky aplikácie ISCO sú splnené pri hodnotách SOD/TOD (SOD – *Soil Oxidant Demand*, spotreba oxidantu pôdou, resp. horninou, TOD – *Total Oxidant Demand*, celková spotreba oxidantu pôdou, resp. horninou, podzemnou vodou a znečisťujúcou látkou) nižších ako 30 g/kg v sušine. Schémy v tabuľkách 3.2 a 3.3 sa vzťahujú na použiteľnosť ISCO v závislosti od spotreby oxidačných činidiel v pôde a horninovom prostredí a celkovej spotreby oxidačných činidiel v g/kg sušiny so zohľadnením obsahu znečisťujúcej látky a frakcie organického uhlíka v pôde a horninovom prostredí.

SOD/TOD (g/kg sušiny)	Použiteľnosť ISCO
< 30	uplatniteľná
> 30	na zváženie

Tabuľka 3.2- Vzťah medzi pomerom potreby oxidantov v pôde a horninovom prostredí a celkovej potreby oxidantov a použiteľnosťou ISCO

foc (%)	Použiteľnosť ISCO
< 0,3	uplatniteľná
0,3 < foc < 3	na zváženie
> 3	neodporúčaná

Tabuľka 3.3- Vzťah medzi frakciou organického uhlíka (foc) v pôde a horninovom prostredí a použiteľnosťou ISCO

3.2.2 Geologická a hydrogeologická charakteristika lokality

Priepustnosť a zodpovedajúca rýchlosť prúdenia podzemnej vody ovplyvňujú distribúciu oxidačného činidla vo zvodnenci, a teda aj úspešnosť sanácie ISCO (pozri tabuľku 3.4). Vysoká priepustnosť zvyčajne znamená vysokú mieru prenosu oxidačného činidla. Nízka priepustnosť znižuje oblasť vplyvu (*ROI – Radius Of Influence*), t. j. oblasť ovplyvnenú oxidantmi; v takom prípade je potrebné zahusťovať injektážnu sieť alebo používať vysokotlakú injektáž, napríklad pomocou hydrofrakovania za prítomnosti vhodných aditív.

Priepustnosť (m/s)	Použitelnosť ISCO
> 10 – 4 m/s	vynikajúca
10 – 5 ⇔ 10 – 4 m/s	uplatniteľná
< 10 – 5 m/s	neodporúčaná

Tabuľka 3.4- Použitelnosť ISCO v závislosti od priepustnosti

Ak je však rýchlosť príliš vysoká, je potrebné zvážiť, či je čas kontaktu medzi oxidačným činidlom a znečisťujúcou látkou dostatočný na to, aby prebehla oxidačná reakcia a uskutočnilo sa spracovanie.

Úspešnosť ISCO závisí aj od hĺbky hladiny podzemnej vody (pozri tabuľku 3.5). Optimálny rozsah pre použitie ISCO v pásme nasýtenia je v hĺbke od 3 m do 15 m. Pri hĺbke hladiny podzemnej vody menšej ako 3 m je možné odkrytie hladiny podzemnej vody; aplikácia pri hodnotách hrúbky zvodnenej vrstvy väčších ako 15 m si naopak vyžaduje zváženie z pohľadu ekonomických nákladov.

Hĺbka hladiny podzemnej vody (m p.t.)	Použitelnosť ISCO
< 3	na prehodnotenie
3 ÷ 15	vynikajúca
> 15	na zváženie

Tabuľka 3.5- Použitelnosť ISCO v závislosti od hĺbky hladiny podzemnej vody pod terénom

Hrúbka vrstvy podložia (m)	Použitelnosť ISCO
< 15	uplatniteľná
> 15	na zváženie

Tabuľka 3.6- Použitelnosť ISCO v závislosti od hrúbky vrstvy podložia

Použitie ISCO v zóne prevzdušnenia prináša ťažkosti súvisiace s rozšírením oxidačných činidiel a ich reaktivitou so zeminou.

3.2.3 Prítomnosť infraštruktúry

Aplikovateľnosť metód sanácie in situ môže byť limitovaná prítomnosťou podzemnej infraštruktúry a/alebo podzemných inžinierskych sietí; tieto môžu byť poškodené injektážou (vrtaním) a tiež reaktivitou produktov, ako aj ich vysokým objemom a tlakom potrebných na rozptýlenie činidiel.

Účinnosť injektáže môžu ovplyvniť aj podzemné konštrukcie, v dôsledku vytvorenia potenciálnych preferenčných ciest, ktoré by mohli odviezť oxidačné činidlo a znehodnotiť sanáciu. Prítomnosť podzemných bariér môže tiež obmedziť účinnosť zásahu z dôvodu oneskorenia alebo zabránenia kontaktu činidiel so sanovanými znečisťujúcimi látkami. V priebehu predsanačného prieskumu a spracovania štúdie uskutočniteľnosti je potrebné realizovať prieskumné práce (geofyzikálne, geoelektrické), ktoré poskytnú informácie o prítomnosti podzemnej infraštruktúry, ako podklad pre návrh sanácie.

3.3 Podrobné posúdenie uskutočniteľnosti sanácie

Po overení podmienok opísaných v predbežnej fáze posúdenia uskutočniteľnosti, nasleduje druhá fáza, kedy je potrebné podrobnejšie posúdenie. Musí sa vyhodnotiť vplyv ďalších faktorov, ako sú: pH, alkalita a salinita (koncentrácia chloridov). Zmeny hodnôt pH môžu ovplyvniť transport kovov a iónov v roztoku, ktoré môžu reagovať s radikálmi produkovanými oxidačným systémom, čo môže znížiť jeho účinnosť na odbúravanie znečisťujúcich látok.

Salinita (chloridy mg/l)	Použiteľnosť ISCO
< 1 000	uplatniteľná
> 1 000	na prehodnotenie

Tabuľka 3.7- Použiteľnosť metódy ISCO v závislosti od salinity

Alkalita (mg/l ako CaCO ₃)	Použiteľnosť ISCO
< 1 000	uplatniteľná
> 1 000	na prehodnotenie

Tabuľka 3.8- Použiteľnosť metódy ISCO v závislosti od alkality

Faktor	Podrobnosti, ktoré je potrebné zvážiť
Typ oxidačného činidla	<ul style="list-style-type: none">• Spôsobilosť primárnych znečisťujúcich látok (COCs – <i>Chemicals of Concern</i>) na ich rozklad oxidáciou• Spôsobilosť sprievodných znečisťujúcich látok na ich rozklad oxidáciou• Celková použiteľnosť oxidačných činidiel• Schopnosť činidla účinkovať s daným obsahom organického uhlíka na lokalite (foc)

Faktor	Podrobnosti, ktoré je potrebné zvážiť
	<ul style="list-style-type: none"> • Schopnosť činidla účinkovať s daným pH na lokalite • Schopnosť činidla účinkovať s danou úrovňou alkality na lokalite • Schopnosť činidla účinkovať s daným obsahom chloridov na lokalite • Schopnosť činidla účinkovať pri danom celkovom množstve znečisťujúcich látok (COCs) na lokalite
Implementačné (injekčné) metódy	<ul style="list-style-type: none"> • Prispôsobenie sa typu znečisteného média na lokalite • Prispôsobenie techniky injekcie typu hydraulického vodivosti lokality • Prispôsobenie heterogenity geologickej stavby lokality • Schopnosť dosiahnuť hĺbku dosahu znečistenia • Schopnosť odstrániť dané celkové množstvo znečisťujúcej látky • Narušenie povrchovej činnosti (aktivít) na lokalite • Narušenie podzemnej činnosti (inžinierskych sietí)
Uvažované oxidačné činidlá a aktivátory	<ul style="list-style-type: none"> • Manganistan • Ozón (vrátane samotného ozónu a ozónu aktivovaného peroxidom) • Peroxid vodíka (vrátane aktivácie železom/kyselinou, aktivácie chelátovým železom, bez aktivácie (minerálna katalýza)) • Perkarbonát • Persíran (vrátane alkalického aktivácie, tepelnej aktivácie, aktivácie železom/kyselinou, chelátovej aktivácie, peroxidovej aktivácie, bez aktivácie (minerálna katalýza))
Uvažované metódy injekcie	<ul style="list-style-type: none"> • Injekcia súpravou s priamym zatlačaním („direct push“) • Vertikálne injekčné vrtáky • Horizontálne vrtáky • Vertikálne vrtáky – s recirkuláciou • Miešanie zeminy • Hydraulická frakcionácia upravená pre metódu ISCO • Pneumatická frakcionácia upravená pre metódu ISCO • Injekcia do výkopu alebo do hydraulického clony • Povrchová aplikácia/infiltračná zostava

Tabuľka 3.9- Faktory sanácie ISCO, ktoré je potrebné zvážiť

3.4 Reaktivita znečisťujúcich látok

Znečisťujúce látky sú z rôznych chemických skupín látok, pričom každá z nich má svoje špecifické vlastnosti, takže vykazujú rôzny stupeň náchylnosti na oxidáciu. V tabuľke 3.10 je uvedený oxidačný potenciál rôznych kontaminantov.

Vysoko oxidovateľné	Potenciálne oxidovateľné
chlóretén (vinylchlorid)	chlóroetán (etylchlorid)
chlórbenzén	chlórmetán a brómmetán
BTEX	výbušniny
polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU)	pesticídy
fenoly	N-nitrozodimetylamín (NDMA)
MTBE	ketóny
alkohol	PCB
1-4 dioxán	dioxíny-furány

Tabuľka 3.10- Oxidačný potenciál pre rôzne znečisťujúce látky

4 TERÉNNA / LABORATÓRNA SKÚŠKA

Následným krokom po spracovaní štúdiu uskutočniteľnosti, ak bola ISCO vyhodnotená ako možný spôsob sanácie, je návrh technických parametrov sanácie ISCO. Ako je opísané v úvodnej kapitole, súčasťou projektovania bude séria činností, ktoré zahŕňajú vypracovanie koncepčného modelu lokality a technického návrhu sanácie (*RDC – Remedial Design Characterization*) a v prípade potreby aj laboratórne alebo pilotné terénne skúšky.

4.1 Obsah technického návrhu sanácie

Hlavné aspekty, ktoré je potrebné hodnotiť pri návrhu sanácie ISCO, sú:

- výber typu oxidačného činidla;
- množstvo oxidačného činidla;
- výber systému injektáže.

4.1.1 Výber typu oxidačného činidla

Pri výbere z možných oxidačných činidiel, ktorých reakčné účinky sú kompatibilné so znečisťujúcimi látkami, sa zohľadňujú tieto aspekty:

Účinnosť oxidačného systému v danom kontexte závisí od rôznych faktorov, ako sú: reakčná kinetika, koncentrácia oxidačného činidla, geológia, hydrogeológia, koncentrácia znečisťujúcej látky a spotreba kyslíka v podzemnej vode/zvodnenci, všeobecne označované ako spotreba oxidantu čistou zeminou a podzemnou vodou (*NOD – Natural Oxidant Demand*). Vhodnosť oxidačných činidiel v závislosti od týchto faktorov je opísaná v nasledujúcich častiach.

4.1.1.1 Reakčná kinetika

Opisuje deštrukciu (oxidáciu) znečisťujúcej látky v priebehu času. Ak je koncentrácia oxidačného činidla oveľa vyššia ako koncentrácia oxidovanej zlúčeniny, reakcia prebieha podľa kinetiky prvého poriadku. V dôsledku toho sa rýchlosť reakcie môže merať pomocou strednej (priemernej) doby trvania reakcie.

Polčas rozkladu je čas, ktorý reakcia potrebuje na zníženie koncentrácie znečisťujúcich látok na polovicu. Doba polčasu závisí od typu použitého oxidačného činidla a od zmesi znečisťujúcich látok prítomných v podloží. Chemická oxidácia je uskutočniteľná len v prípade, že rýchlosť oxidácie znečisťujúcej látky je vyššia ako rýchlosť interakcie medzi oxidantom a spotrebou oxidantu prostredím (*NOD*).

Kinetiku reakcie ovplyvňujú aj procesy disperzie, desorpcie, rozpúšťania a difúzie, ktoré ovplyvňujú transport oxidačných činidiel aj transport znečisťujúcich látok v horninovom prostredí.

Chemické oxidačné činidlá sú nerozpustné vo voľnej (kvapalnej) fáze znečisťujúcich (ropných) látok (*NAPL*), zatiaľ čo oxidácia znečisťujúcich látok prebieha len vo vodnom roztoku. Preto musí najprv dôjsť k prenosu znečisťujúcich látok do vodného roztoku (difúzia do podzemnej vody), po ktorom nasleduje proces oxidácie. Celková rýchlosť odstraňovania znečisťujúcich látok je preto závislá na rýchlosti disperzie a difúzie voľnej fázy znečisťujúcich látok (*NAPL*), čo je pomalý proces v porovnaní s oxidáciou. V záujme rovnomernejšej distribúcie oxidačného činidla sa navrhuje, aby bola hustota oxidačného činidla čo najbližšie k hustote znečisťujúcej látky, aby difúzia prebiehala rovnakou rýchlosťou a cestami pre obe zlúčeniny.

4.1.1.2 Geológia a hydrogeológia

Transport oxidačného činidla v nasýtenej zóne je spôsobený najmä prúdením podzemnej vody, Darcyho zákonom a disperziou. Difúzia zohráva kľúčovú úlohu v prípade slabého prúdenia podzemnej vody alebo pri prísune obzvlášť koncentrovaných produktov.

Rozlišujeme tri druhy litológie hornín: s nízkou, strednou a vysokou priepustnosťou. V tabuľke 4.1 je uvedená vhodnosť oxidačných látok v závislosti od druhu priepustnosti.

Litológia	Manganistan draselný/sodný	Peroxid vodíka	Perkarbonát sodný	Persíran sodný	Ozón
Vysoko priepustné	+++	+++	+++	+++	+++
Nízko priepustné	+		-/+	+	bez údajov
Stredne priepustné	++		+	++	bez údajov

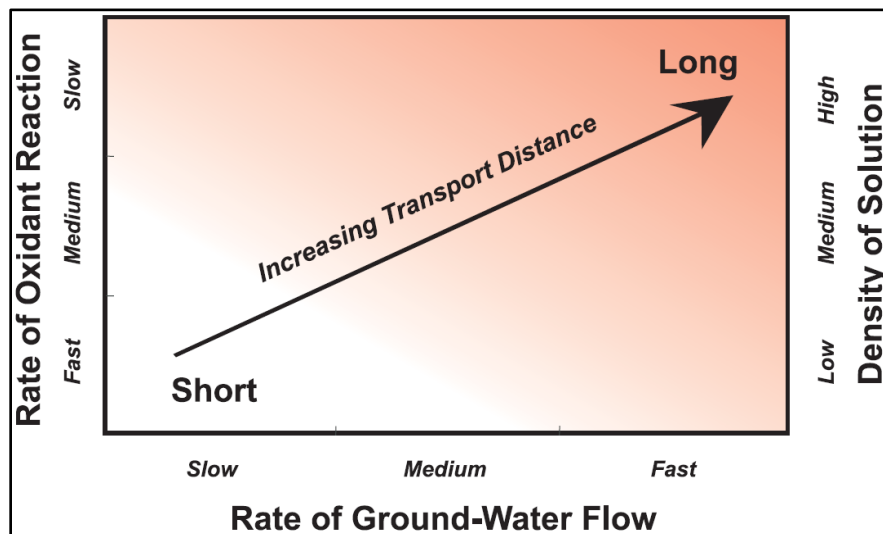
Tabuľka 4.1- Výber oxidačného činidla v závislosti od druhu priepustnosti hornín

-/+ otázne, + vhodné, ++ veľmi vhodné, +++ odporúčané

4.1.1.3 Spotreba kyslíka v podzemnej vode a vodonosnej vrstve (NOD)

Transportná vzdialenosť kyslíka v neznečistených častiach vodonosnej vrstvy závisí nielen od celkovej spotreby kyslíka, ale aj od nasledujúcich premenných:

- rýchlosť reakcie látok s necieľovými látkami;
- rýchlosť prúdenia podzemnej vody;
- hustota roztoku.



Rate of Oxidant Reaction – rýchlosť reakcie oxidantu, Rate of Ground-Water Flow – rýchlosť prúdenia podzemnej vody, Density of Solution – hustota roztoku, Fast / Medium / Slow – rýchla / stredná / pomalá, Increasing Transport Distance – nárast dĺžky transportu, Short / Long – krátka / dlhá

Obrazok 4.1- Rýchlosť reakcie oxidačného činidla/hustota roztoku ako funkcia rýchlosti prúdenia podzemnej vody

4.1.1.4 pH

ISCO môže mať značný vplyv na pH zeminy, a to buď preto, že oxidant môže byť spojený s možnou produkciou protónov alebo je zdrojom hydroxylových iónov priamo počas reakcie. Rozsah účinku prítomnosti oxidantu na pH závisí od pufracej kapacity zeminy a následne od koncentrácie uhličitanov. Koncentrácia uhličitanov preto ovplyvňuje kinetiku reakcie. V tabuľke 4.2 je uvedená vhodnosť oxidačných činidiel v závislosti od pH zeminy.

pH	Manganistan draselný/sodný	Peroxid vodíka	Perkarbonát sodný	Persíran sodný	Ozón
<5	+++	+++	--	+++	+++
5-6	+++	+++	+	+++	+++
6-7	+++	++	++	+++	+++
7-8	+++	+	+++	+++	++
8-9	+++	-	+++	+++	++
>9	++	--	+++	+++	+

Tabuľka 4.2- Výber oxidačného činidla podľa pH

-- určite nevhodné, - nevhodné, + vhodné, ++ veľmi vhodné, +++ odporúčané

4.1.1.5 Frakcia organického uhlíka (f_{oc})

Pri výbere typu oxidačného činidla je dôležité posúdiť reaktivitu sanačného roztoku s necieľovými organickými látkami (organický uhlík v horninovom prostredí), čo zvyšuje spotrebu kyslíka horninovým prostredím a pôdou (*SOD – Soil Oxidant Demand*). V tabuľke 4.3 je uvedená vhodnosť oxidačných činidiel v závislosti od podielu organického uhlíka (f_{oc}) v horninovom prostredí a pôde.

f_{oc}	Permanganistan draselný/sodný	Peroxid vodíka	Perkarbonát sodný	Persíran sodný	Ozón
>3%	--	--	-	+	--
1-3%	-	-	+	++	-
0,3-1%	++	++	+++	+++	++
0,1-0,3%	+++	+++	+++	+++	+++
<0,1%	+++	+++	+++	+++	+++

Tabuľka 4.3- Výber oxidačného činidla v závislosti od obsahu organického uhlíka v horninovom prostredí pôde (f_{oc})

-- určite nevhodné, - nevhodné, + vhodné, ++ veľmi vhodné, +++ odporúčané

4.1.1.6 Koncentrácia znečisťujúcej látky

Pri výbere oxidačného činidla je potrebné zohľadniť aj koncentráciu znečisťujúcej látky. V zdrojovej oblasti je potrebné použiť vysoko reaktívne oxidačné činidlá, zatiaľ čo v mraku znečistenia a na jeho okrajoch sa odporúča zvoliť menej reaktívne činidlá, aby sa maximalizoval rozsah vplyvu. Vhodnosť oxidačných činidiel je uvedená ako funkcia koncentrácie znečisťujúcej látky v tabuľke 4.4.

Koncentrácia znečisťujúcej látky	Permanganistan draselný/sodný	Peroxid vodíka	Perkarbonát sodný	Persíran sodný	Ozón
veľmi nízka					+
nízka	++	++	++	++	++
mierna	+++	+++	+++	+++	+++
vysoká	++	+++	++	+++	+
veľmi vysoká		++	+	++	-

Tabuľka 4.4 Vhodnosť oxidantov v závislosti od stupňa koncentrácie znečisťujúcej látky

- nevhodné, + vhodné, ++ veľmi vhodné, +++ odporúčané

4.1.1.7 Environmentálne aspekty použitia oxidačných činidiel

Reakčná kinetika, koncentrácia oxidačného činidla, pH a teplota vodonosnej vrstvy, koncentrácia znečisťujúcej látky a spotreba oxidantu v horninovom prostredí a pôde (SOD) sú súčasťou súboru premenných, ktoré určujú „životnosť“ oxidačného činidla; to znamená dobu zotrvania oxidačného činidla po aplikácii v danom substráte. Tento aspekt má zásadný význam, pretože ovplyvňuje polomer vplyvu (ROI – *Radius Of Influence*), ktorý môže oxidačné činidlo dosiahnuť, kým je ešte aktívne.

Ako sa uvádza v úvodnej kapitole, ISCO je metóda, ktorá sa len zriedka používa samostatne ako jediná sanačná metóda, najmä tam, kde sú prísne legislatívne požiadavky. Bežne je potrebná kombinácia sanačných metód. To znamená, že následne sa vykonáva ďalšia sanačná metóda, ktorou by mohla byť biosanácia, či podporovaná biodegradácia.

Ekologickým a účinným prístupom na dosahovanie územia je použitie pasívnej (nereaktívnej) zlúčeniny s riadeným uvoľňovaním na stimuláciu biodegradácie in situ. Biosanácia je účinná pri mineralizácii medziproduktov vytvorených počas oxidácie, ktoré by inak zostali ako neželané pozostatky sanácie. Biosanácia môže byť poslednou nákladovo efektívnou etapou pri dosahovaní celkového cieľa sanácie podzemných vôd. Pri výbere oxidačných činidiel je preto potrebné starostlivo zvážiť len také oxidačné činidlá, ktoré nie sú agresívne voči mikroorganizmom v horninách a podzemnej vode.

V špecifických prípadoch je potrebné overiť, či vedľajšie produkty reakcie nezhoršujú hydrochemický stav podzemnej vody, najmä ak sa v nej nachádza citlivý receptor a/alebo ak sa podzemná voda využíva ako vodný zdroj. Príkladmi vznikajúcich vedľajších produktov alebo látok mobilizovaných oxidačnou reakciou sú: sírany, mangán, chróm a iné ťažké kovy.

Prítomnosť podzemných konštrukcií, potrubí alebo kanalizačných systémov môže predstavovať dôležité obmedzenie pri výbere oxidačného činidla. Injektáž veľkých objemov sanačného roztoku v blízkosti základov

sa tiež neodporúča. Rovnaký záver platí aj pre použitie oxidačných činidiel, ktoré vyžadujú nízke pH v blízkosti podzemných nádrží, potrubí alebo citlivých inžinierskych sietí.

4.1.2 Množstvo oxidačného činidla

Na určenie množstva činidla potrebného na chemickú oxidáciu na lokalite je potrebné určiť celkovú spotrebu oxidantu (*TOD – Total Oxidant Demand*) potrebnú na sanáciu na konkrétnej lokalite. Celková spotreba oxidantu (*TOD*) zahŕňa spotrebu kyslíka na oxidáciu cieľových znečisťujúcich látok a kyslík potrebný pre “necieľové” látky akceptujúce elektróny obsiahnuté v zemine.

4.1.2.1 Spotreba oxidantu znečisťujúcimi látkami

Spotreba oxidačného činidla znečisťujúcimi látkami sa musí vyhodnotiť pre všetky možné fázové stavy znečisťujúcich látok:

- rozpustená fáza;
- (ab)sorbovaná fáza;
- voľná fáza;
- nevodná voľná fáza (*NAPL*);
- parná fáza (v pásme prevzdušnenia).

Na určenie požadovanej spotreby kyslíka sa musí v prvom rade posúdiť celkové (bilančné) množstvo každého fázového stavu znečisťujúcej látky prítomnej v horninovom prostredí. Následne sa musí odhadnúť šírka, dĺžka a hĺbka zdrojovej oblasti. Nakoniec sa v závislosti od typu zeminy (štrk, piesok, silt alebo íl) musí vykonať kvantitatívne hodnotenie objemovej hmotnosti a pórovitosti znečistenej zeminy.

Bilančné množstvo znečisťujúcej látky v roztoku (rozpustená fáza) možno vypočítať analýzou koncentrácií znečisťujúcich látok v podzemnej vode v monitorovacích vrtoch. Na druhej strane, spotrebu kyslíka súvisiacu s absorbovanou fázou možno odhadnúť buď priamo z analýzy vzoriek zemín odobratých in situ, alebo nepriamo prostredníctvom stechiometrických výpočtov. Množstvo absorbovanej fázy závisí od objemovej hmotnosti hornín vodonosnej vrstvy, frakcie organického uhlíka (*foc*) a koeficientu adsorpcie na organický uhlík (*Koc*). Objemovú hmotnosť horniny a hodnoty *foc* možno odhadnúť podľa druhu horniny, zatiaľ čo hodnotu *Koc* možno získať z literatúry alebo online databáz.

Posúdenie množstva voľnej fázy znečisťujúcich látok je často zložité. V tejto súvislosti API a US EPA vypracovali rôzne metódy výpočtu.

4.1.2.2 Hmota hornín

Činidlá injektované do horninového prostredia budú samozrejme reagovať aj s organickými a anorganickými látkami prirodzene prítomnými v hmote hornín. Keďže v určitých prípadoch môže byť takto spotrebované značné množstvo kyslíka, osobitná pozornosť by sa mala aplikáciám oxidačných činidiel, ktoré sú založené na katalytických reakciách alebo pri ktorých sa ako stabilizátory alebo kondicionéry používajú iné činidlá. Príkladom tohto typu systému ISCO je katalyzovaný peroxid vodíka. Peroxid vodíka okamžite vytvorí povrchové komplexy a reaguje s kovmi, ako je železo, na minerálnych povrchoch.

4.1.2.3 Stanovenie spotreby oxidačných činidiel

Existujú dva prístupy k výpočtu spotreby oxidačných činidiel:

- pomocou systému založeného na celkovom obsahu organického uhlíka (*TOC – Total Organic Carbon*) a chemickej spotrebe kyslíka (*CHSK*)
- pomocou výpočtu molárneho pomeru.

Množstvo oxidačného činidla použitého na reakciu musí byť väčšie ako teoretická spotreba oxidačného činidla, aby sa zabezpečilo dostatočné množstvo reaktantu na zachovanie kinetiky prvého poriadku.

4.1.3 Spôsob aplikácie sanačných roztokov

Hlavné aspekty, ktoré je potrebné zohľadniť pri návrhu injeckáže činidla, sú:

- Litostratigrafická heterogenita (rôznorodosť typov hornín), ktorá podmieňuje výber metódy a spôsobu injeckáže. Metóda priameho vtlačania (*direct push*) umožňuje väčšiu univerzálnosť pri distribúcii činidla priebežnou úpravou vertikálnych a horizontálnych intervalov injeckáže na základe rozdielnej priepustnosti sanovaných vrstiev hornín. Tým sa zabráni tomu, aby sa činidlo distribuovalo najmä v priepustnejších polohách; situácia, ktorá podmieňuje spätnú rekontamináciu. Horizontálny a vertikálny dosah účinku sanácie (*ROI – Radius Of Influence*) by sa mal projektovať v závislosti na litostratigrafickej heterogenite lokality.
- Výsledky skúšobných injeckáží počas pilotných skúšok. Odporúča sa vykonať injeckážne skúšky v rámci realizácie pilotných skúšok s cieľom získať informácie o hodnotách injeckážneho tlaku a použiteľných objemoch činidla pre každú homogénnu vrstvu.
- Výsledky stopovacích skúšok (napr. s použitím lítia a fluoresceínu), ktoré sa môžu použiť na podporu a potvrdenie výsledkov pilotnej skúšky.

4.1.4 Objem injektovaného činidla

Na účinnú sanáciu sa musí do pórov horniny injektovať dostatočné množstvo oxidačného činidla, aby sa zaručila kinetika reakcie prvého rádu.

Objem oxidačného činidla, ktorý sa má vstreknúť, sa vypočíta na základe efektívnej pórovitosti objemu horniny, ktorá sa má ošetriť. V prípade heterogénnej geologickej stavby lokality sa odporúča odhadnúť hodnoty efektívnej pórovitosti pre každú jednotlivú geologickú vrstvu zvlášť, najlepšie na základe granulometrickej analýzy.

Je potrebné injektovať objem, ktorý sa rovná 10 % až 50 % efektívnej pórovitosti. Percento pórového objemu, ktoré sa musí ošetriť priamo injeckážou, závisí od navrhnutého dosahu účinkov sanácie (*ROI*), pretože sa očakáva, že zvyšnú časť mikropórov dosiahne činidlo prostredníctvom advekcie.

Pilotná skúška sanácie umožňuje získať podrobné informácie týkajúce sa kinetiky reakcií, ktorými sa riadi prenos hmoty (*mass transfer*) oxidačného činidla advekciou a desorpciou. To umožňuje odhadnúť počet potrebných injeckáží, časový interval medzi injeckážami a optimálne dávkovanie oxidačného činidla pri každej injeckáži.

4.1.5 Dostupnosť oblasti sanačného zásahu

- Ak sanácia zahŕňa územie s prebiehajúcimi činnosťami alebo prístupom verejnosti (napr. cesty, areál školy, atď.), je potrebné zvážiť aj náklady spojené s dočasným uzavretím takéhoto územia.
- V tomto prípade je potrebné posúdiť, či je vzhľadom na počet potrebných injeckáží ekonomicky výhodné inštalovať trvalo vystrojené injeckážne vrty (vrty s uzatvárateľným ventilom).

4.1.6 Metódy injeckáže

Najčastejšie používané metódy na injeckáž činidla do vodonosnej vrstvy sú:

- Metóda priamej injektáže – injektáž činidla do vodonosnej vrstvy sa vykonáva pomocou perforovaných dutých oceľových tyčí a pomocou špeciálnych piestových čerpadiel, ktoré umožňujú dosiahnuť vysoké tlaky (> 50 barov);
- Vrty s uzatvárateľnými ventilmi – ide o trvalo zabudované injektážne vrty, pozostávajúce z PVC zárubníc, ktoré sa hĺbia jadrovým vrtaním a tesnia a budujú betónom. Filtračná časť zárubnice je perforovaná otvormi, kde v jednej rovine sú 4 otvory, skupiny otvorov sú vzdialené 30 – 50 cm. Ventily sú vybavené pružnou manžetou, takže fungujú ako spätný ventil. Existujúce piezometre (hydrogeologické vrty) – injektáž sa vykonáva cez filtračnú časť piezometrov, utesnených dvoma obturátormi.

Každá z metód má svoje výhody aj nevýhody. Metóda priamej injektáže technikou „*direct push*“ umožňuje meniť polohu bodov vpichu pre každý aplikačný cyklus. To umožňuje priebežne optimalizovať či zahusťovať sieť injektážnych sond a následne zaručiť väčšiu pravdepodobnosť kontaktu oxidantu so znečisťujúcou látkou, ktorá sa má odstrániť.

Hustejšia sieť umožňuje aj zníženie injektážneho tlaku, pričom sa znižuje riziko porušenia celistvosti hornín a následnej heterogenity pri sanácii a možnosť stúpania sanačného roztoku pozdĺž injektážnej tyče. Technický limit tejto metódy, pokiaľ ide o hĺbku injektáže, je okolo 30 – 35 m (v nesúdržných horninách).

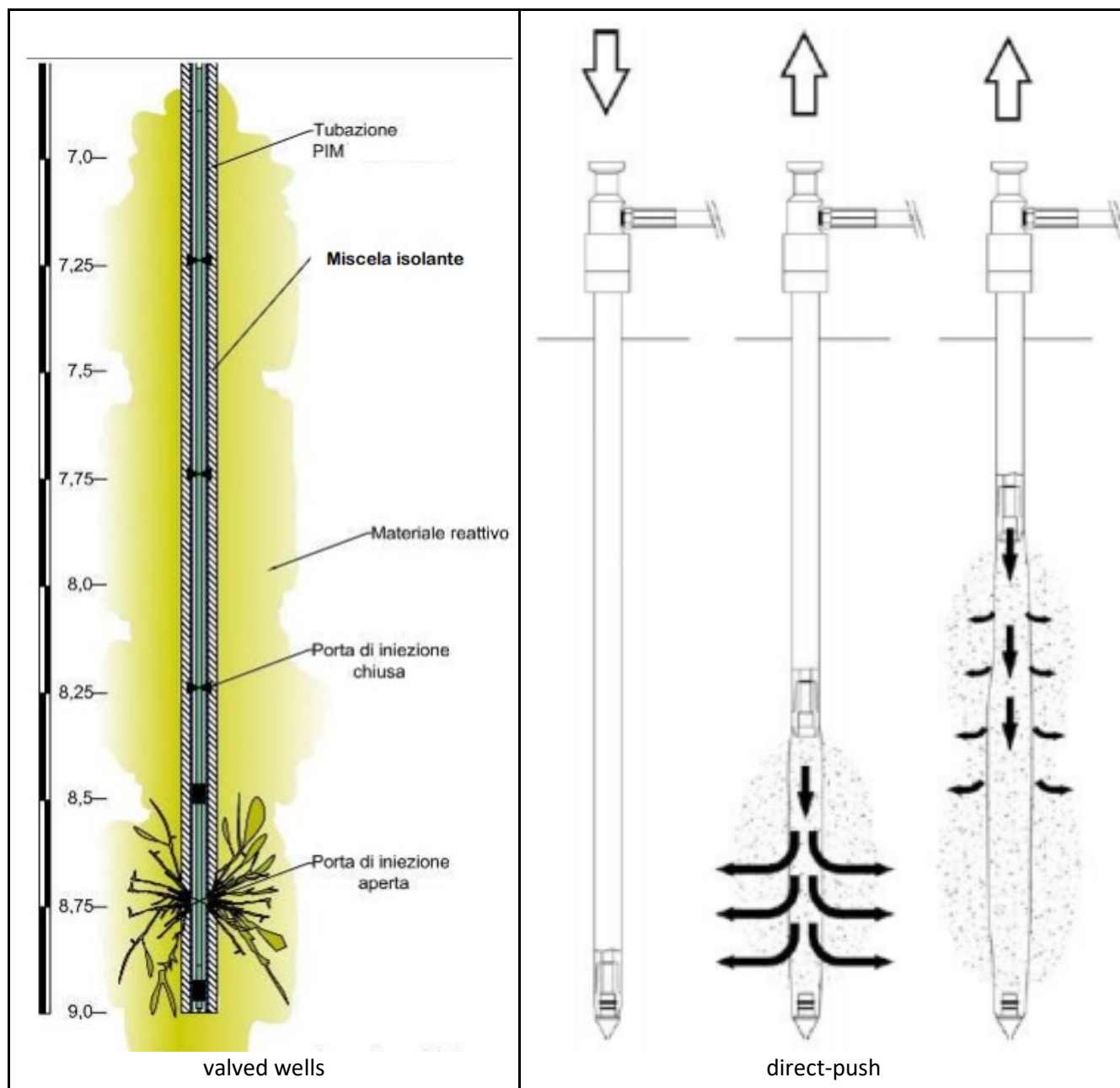
Použitie metódy priameho vstrekovania sa stáva nevýhodnou, ak je potrebných viac ako 5 až 6 injektážnych cyklov.

Metóda, ktorá potrebuje trvalo zabudované injektážne vrty má nasledujúce výhody:

- hĺbka injektáže do 100 m;
- vysoké injektážne tlaky, až do 90 barov;
- možnosť použitia veľmi viskózných zmesí;
- lepšia kontrola vertikálneho intervalu injektáže;
- nákladová efektívnosť sanácie ISCO v prípade, že je potrebný vysoký počet injektáží (> 5 – 6);
- nižší dopad na sanáciu v oblastiach s prebiehajúcimi činnosťami.

Použitie existujúcich piezometrov (hydrogeologických vrtovej) má ekonomickú výhodu opätovného použitia zariadení, ktorý sa už v sanovanom území nachádzajú. Vo väčšine prípadov však neumožňuje homogénne rozloženie v sanovanom území, pretože piezometre boli navrhnuté na iné účely. Ošetrovanie pomocou existujúcich piezometrov môže byť stále zahrnuté do projektu sanácie, ktorý integruje rôzne metódy injektáže, aby sa maximalizovala celková účinnosť sanačného zásahu.

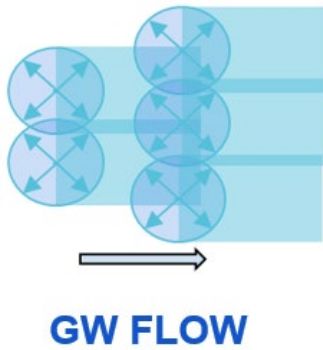
Nasledujúce obrázky zobrazujú metódy injektáže s trvalo zabudovanými vrtmi s pripojovacími ventilmi a priamym vstrekaním.



Obrázok 4.2- Trvalo zabudované vrtý s pripojovacím ventilom a metóda priameho vstrekovania technikou „direct push“ (<https://www.carsico.it/servizi/>)

Na nasledujúcich obrázkoch je opísaných niekoľko typov injeckácií:

	<p>Pravidelná sieť Ide o najuniverzálnejšiu metódu na zabezpečenie homogénneho rozloženia sanačného roztoku v sanovanej oblasti.</p>
--	---



GW FLOW = smer prúdenia
podzemnej vody

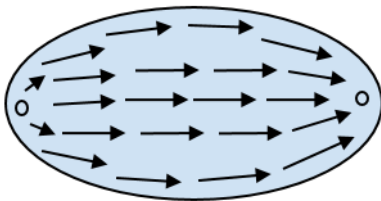
Samovoľná infiltrácia

Tento systém využíva prúdenie podzemnej vody na šírenie sanačného roztoku advekciou (samovoľným šírením). Tento prístup možno použiť v oblastiach, kde je rýchlosť prúdenia vysoká a litológia relatívne homogénna.

Oxidačné činidlo sa aplikuje do pôdy prostredníctvom infiltračných sond bez pomoci mechanického pôsobenia alebo pod tlakom. Pri pasívnom systéme je potrebné zohľadniť infiltračnú kapacitu pôdy, hĺbku hladiny podzemnej vody, rýchlosť prúdenia podzemnej vody a životnosť oxidačného činidla. Infiltračná kapacita horninového prostredia je závislá na druhu horninového prostredia. Pri návrhu infiltračnej zostavy je dôležité čo najpresnejšie odhadnúť infiltračnú kapacitu. Hodnoty uvedené v nasledujúcej tabuľke predstavujú hrubý odpad infiltračnej kapacity. Presnejší odhad infiltračnej kapacity horninového prostredia môžu pomôcť určiť vsakovacie skúšky. Treba si uvedomiť, že nie je dôvod skúšať infiltračnú kapacitu horninového prostredia, ktorá má nízku priepustnosť. Použitie metódy samovoľnej infiltrácie si vyžaduje rýchlosť prúdenia podzemnej vody väčšiu ako 0,05 m/deň. Ak je rýchlosť prúdenia podzemnej vody menšia ako 0,05 m/deň, použitie techniky samovoľnej infiltrácie je problematické, pretože oxidačné činidlo nebude dostatočne rozptýlené v prostredí.

Samovoľnú infiltráciu je možné použiť, ak sú splnené nasledovné podmienky:

- Oxidant musí zostať v horninovom prostredí dostatočne dlho reaktívny, aby oxidoval znečisťujúce látky.
- Praktické usmernenie:
 - polčas rozpadu oxidačného činidla v prostredí je dlhší ako dvojnásobok reakčného času,
 - oxidačné činidlo musí zostať v horninách dostatočne dlho stabilné, aby sa dosiahol dostatočný dosah účinnosti (ROI).

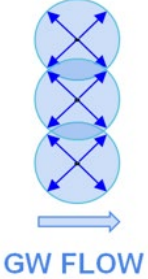
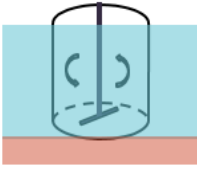


Recirkulácia

Táto stratégia spočíva v injektáži oxidačného činidla do jedného bodu a súčasnom čerpaní podzemnej vody v inom bode.

Použitie tejto stratégie je zvyčajne obmedzené na lokality s relatívne vysokou priepustnosťou.

Metóda je kombináciou metódy čerpania a čistenia podzemnej vody (*Pump and Treat*) a in situ chemickej oxidácie (ISCO). Výhodou tohto postupu je vytvorenie vysokého hydraulického gradientu v znečistenom území, a teda väčšej oblasti účinku.

	<p>Bariérová metóda Táto stratégia spočíva v distribúcii oxidačného činidla v jednom alebo viacerých lineárnych transektoch (líniách) tak, aby znečistená podzemná voda pasívne prúdila do oblasti územia sanácie. Takéto stratégie používajú bariéru proti migrácii znečisťujúcich látok, ale nie proti prúdeniu podzemnej vody. Bariérové stratégie sú použiteľné pre systémy s kontinuálnym dávkovaním (napr. preplynovanie ozónom).</p>
	<p>Premiešavanie horninového materiálu Nesúdržná hornina a pôda sa premiešava s činidlom pomocou šnekového vrtáku. Metóda je vhodná len na ošetrovanie v hĺbke niekoľkých metrov.</p>

Obrázok 4.3- Typy injektážnych stratégií

parameter (koeficient filtrácie)	zabudované filtre	priame vstrekovanie	recirkulácia	samovoľná infiltrácia	premiešavanie
$> 10^{-5}$ m/sec	+++	+++	+++	+++	+++
$10^{-6} \div 10^{-3}$ m/sec	++	+++	+	++	+++
$10^{-7} \div 10^{-8}$ m/sec	-	-	--	-	+++
$< 10^{-8}$ m/sec	--	--	--	--	+++

Tabuľka 4.5- Použiteľnosť injektážnych metód v závislosti od hydraulického vodivosti

-- = určite nevhodná, - nevhodná, + vhodná, ++ veľmi vhodná, +++ odporúčaná

parameter (metre pod terénom)	zabudované filtre	priame vstrekovanie	recirkulácia	infiltrácia	premiešavanie
< 5 m p. t.	+++	+++	+++	+++	+++
5 ÷ 10 m p. t.	+++	+++	+++	-	+++
10 ÷ 25 m p. t.	+++	++	+++	--	-
25 ÷ 50 m p. t.	++	+	++	--	--
> 50 m p. t.	++	--	++	--	--

Tabuľka 4.6- Použiteľnosť injektážnych metód v závislosti od hĺbky sanovanej zóny

-- = určite nevhodná, - nevhodná, + vhodná, ++ veľmi vhodná, +++ odporúčaná

V publikácii Dal Santo a Prospero (2020) sú uvedené výhody a nevýhody jednotlivých spôsobov aplikácie, pozri tabuľku 4.6.

METÓDA	POUŽITELNOSŤ	VÝHODY	NEVÝHODY
<p>Priame vstrekovanie technikou „direct push“</p>	<p>Pre aplikáciu všetkých typov oxidačných činidiel</p>	<p>Dobrá distribúcia oxidantu vo vodonosnej vrstve, ak je navrhnutá s vhodnou injekčnou sieťou.</p> <p>Nemá vplyv na funkčnosť vrtov monitorovacej siete.</p>	<p>Neopakovateľné body injektáže. Pre opakovanú injektáž je znova potrebná vrtná súprava.</p> <p>Počas aplikácie do kolektora jemnozrnných hornín možno v niekoľkých prípadoch zaregistrovať vztlínanie činidla v prstencovom tvare okolo injektážneho vrtu.</p>
<p>Trvalo zabudované vrty s ventilom</p>	<p>Pre aplikáciu všetkých typov oxidačných činidiel</p>	<p>Dobrá distribúcia vo vodonosnej vrstve, ak je navrhnutá s vhodnou hustotou distribučnej siete. V prípade potreby je možné opakovane vykonať ďalší cyklus injektáže s použitím tých istých vrtov vybavených pripojovacím ventilom.</p> <p>Nemá vplyv na funkčnosť vrtov monitorovacej siete.</p> <p>Aplikácia je účinná aj do kolektorov jemnozrnných hornín bez toho, aby činidlá vystupovali na povrch.</p> <p>Injektáž je kontrolovaná pomocou ventilov.</p>	<p>Dodatočné náklady na trvalé zabudovanie vrtov s ventilmi.</p>

METÓDA	POUŽITELNOSŤ	VÝHODY	NEVÝHODY
Existujúce piezometre (hydrogeologické vrty)	Pre aplikáciu všetkých typov oxidačných činidiel	Bez ďalších nákladov na budovanie injektážnych bodov.	<p>Rozmiestnenie a vzdialenosť vrtov sú už dané.</p> <p>Injektáž môže ovplyvniť funkčnosť monitorovacích vrtov zapchatím filtra vedľajšími produktami oxidácie</p> <p>Injektáž nie je úplne kontrolovaná, využívajú sa filtračné časti vrtov.</p>

Tabuľka 4.7- Výhody a nevýhody aplikačných metód ISCO (prevzaté z Dal Santo and Prosperi, 2020)

4.2 Laboratórne a pilotné skúšky

Použitie laboratórnych a/alebo pilotných skúšok by sa malo zväziť na základe zložitosti a veľkosti sanovaného územia.

Investícia do nákladov na získanie informácií by mala byť vyvážená znížením neistôt, ktoré by mohli spôsobiť nedosiahnutie cieľov sanácie technikou ISCO. Postup pri laboratórnych a pilotných poľných skúškach je iteratívny – krok sa krokom – a cieľom týchto prác je maximalizovať účinnosť a efektívnosť sanácie.

4.2.1 Laboratórne skúšky

Informácie, ktoré sa získavajú z laboratórnych skúšok, sú:

- Informácie o kinetike reakcie, tvorbe medziproduktov (vrátane plynov) a produkovanom teple;
- Spotreba kyslíka pre znečisťujúce látky rozpustené alebo rozptýlené v horninovom prostredí;
- Spotreba kyslíka v neznečistenom horninovom prostredí a pôde;
- Potenciálna mobilizácia kovov;
- Pufrovacia kapacita horninového prostredia a pôdy;
- Potenciálne účinky na priepustnosť (napr. tvorba burelu – MnO_2);
- Oxidačné látky, ktoré zvyšujú účinnosť oxidačnej reakcie;
- Informácie na výpočet polomeru účinnosti (*ROI – Radius Of Influence*).

Laboratórne testy vo všeobecnosti nie sú reprezentatívne pre podmienky v teréne, z dôvodu problémov s rozsahom a heterogenitou hydrogeologických podmienok, reakčnou kinetikou a inými fyzikálnymi alebo chemickými vlastnosťami, ktoré nie je možné získať v laboratóriu. Napriek týmto obmedzeniam môžu výsledky laboratórnych testov poskytnúť východiskové údaje na úrovni odhadu potenciálnej účinnosti reagentu/komerčného produktu na znečisťujúce látky v území, ktoré sa má sanovať. Získané poznatky sa môžu použiť pri návrhu pilotnej terénnej skúšky. Laboratórne skúšky by mali byť navrhnuté tak, aby spĺňali vopred stanovené ciele a špecifické potreby pre projekt sanácie.

4.2.2 Pilotná skúška

Pilotné skúšky sú sanáciou v malom meradle, kde sa očakáva, že rovnakým spôsobom bude následne sanované celé znečistené územie.

Súbor činností, ktoré sa majú vykonať v rámci pilotnej skúšky, je zameraný na zníženie neistoty spojenej s prítomnosťou mnohých premenných súvisiacich s heterogenitou geologickej stavby lokality, prítomnosťou stavebno-technických obmedzení a očakávaným výkonom z hľadiska zníženia znečistenia. Cieľom pilotnej skúšky je preto posúdenie:

- technickej uskutočniteľnosti ISCO;
- súladu s rozpočtovými limitmi (v rámci celkových nákladov na sanáciu);
- údajov o projekte sanácie z hľadiska technologického procesu a výkonu.

Územie realizácie pilotnej skúšky sa musí určiť s ohľadom na ciele sanácie oxidačným činidlom. Najefektívnejšie sa chemická oxidácia uplatňuje tam, kde je koncentrácia cieľových znečisťujúcich látok najvyššia, t. j. v zdrojových oblastiach. Ak sanácia zahŕňa aj elimináciu mraku znečistenia mimo zdrojovej oblasti, je potrebné naplánovať injektáž čidla tak, aby sa predišlo riziku zámeny bežnej spätnej rekontaminácie (*rebound effect*), od dotácie znečistenia zo zdrojovej oblasti.

Informácie, ktoré sa majú získať počas pilotnej skúšky, by mali overiť účinnosť sanácie z hľadiska uskutočniteľnosti, efektívnosti, technologického procesu a výkonu navrhovanej sanácie. Počas pilotnej fázy sa preto môže objaviť potreba prehodnotiť predchádzajúce fázy a potreba získať doplňujúce poznatky.

Získavanie informácií počas pilotnej skúšky sa v zásade týka získavania procesných údajov (výber oxidačného čidla a jeho aplikácia v cieľovej zóne sanácie) a údajov o výkonnosti (zníženie znečistenia a vedľajších účinkov). Na základe získanej spätnej väzby by sa mala overiť potreba získania nových informácií (spracovanie projektu sanácie) a/alebo opätovné posúdenie uskutočniteľnosti sanácie.

4.2.3 Monitorovanie procesu sanácie

Úspešnosť sanácie in situ je výrazne podmienená správnou aplikáciou oxidačného čidla v území, ktoré sa má sanovať. Monitorovanie procesu sanácie má za cieľ kontrolovať technické parametre súvisiace s injektážou sanačných roztokov, ako aj reakcie sanovaného územia z hľadiska vyvolaných zmien fyzikálno-chemických parametrov. Ak údaje získané počas injektáže a po nej poukážu na situácie, s ktorými projekt sanácie vopred nepočítal, je potrebné opakovať vyššie opísané kroky, aby sa zabezpečila účinná a efektívna sanácia.

4.2.4 Monitorovanie priebehu sanácie

hladina podzemnej vody	Neobvyklé zvýšenie hladiny podzemnej vody umožňuje overiť prítomnosť preferenčných ciest prúdenia kvapalín v kolektore.
injektážny tlak	Vyššie injektážne tlaky, ako sa očakávalo, môžu byť spôsobené nízkou priepustnosťou horninového prostredia. Zvýšenie tlaku na prekonanie odporu prostredia môže spôsobiť nekontrolovanú distribúciu činidla v dôsledku rozpukania hornín. Preto je potrebné získať ďalšie poznatky. Injektážne tlaky nižšie ako predpokladané, prípadne spojené so zvýšením prietoku, môžu byť spôsobené prítomnosťou preferenčných ciest (napr. štrkové lôžka inžinierskych sietí, kanalizácia).
fyzikálno-chemické parametre	Neočakávané hodnoty vodivosti, teploty, pH, redox potenciálu a rozpusteného kyslíka naznačujú prítomnosť preferenčných ciest alebo nedostatočného dosahu účinnosti (<i>ROI</i>).

Tabuľka 4.8- Zhrnutie najdôležitejších parametrov sanácie ISCO

4.2.4.1 Indikátory priebehu sanácie

Na meranie postupného znižovania znečistenia možno určiť rôzne typy ukazovateľov výkonnosti (indikátorov!), a to napr.:

- Koncentrácia znečisťujúcej látky – ukazovateľ používaný na porovnanie s legislatívnymi limitmi (*MCL – Maximum Concentration Limit*), cieľovými hodnotami sanácie alebo na vyhodnotenie prechodu na iné technológie (napr. bioremediácia, podporovaná atenuácia – *MNA – Monitored Natural Attenuation*). Koncentráciu možno hodnotiť priestorovo, pomocou máp izolínií koncentrácií a časovo, výpočtom trendu pomocou štatistických testov (napr. trendovou analýzou);
- miera úbytku hmoty – ukazovateľ používaný na preukázanie stupňa účinnosti sanácie. Vyhodnotenie úbytku hmoty možno získať bilančným výpočtom celkových množstiev. Na dostatočne presný výpočet bilančných množstiev (vrátane voľnej fázy) sa musia odobrať aj vzorky horniny z pásma nasýtenia (saturovanej zóny). Iný, menej presný spôsob, ktorý podhodnocuje skutočné úbytky hmoty, je založený na zmene koncentrácií rozpustených znečisťujúcich látok.
- Hmotnostný tok – ukazovateľ používaný na preukázanie pretrvávania znečisťujúcej látky v zdrojovej oblasti.

4.2.4.2 Monitorovacia sieť

Miesta monitorovania priebehu sanácie musia byť navrhnuté tak, aby bolo možné merať účinnosť sanácie, a teda aj dosiahnutie cieľov sanácie ISCO. Rozlišujeme nasledovné plochy sanácie:

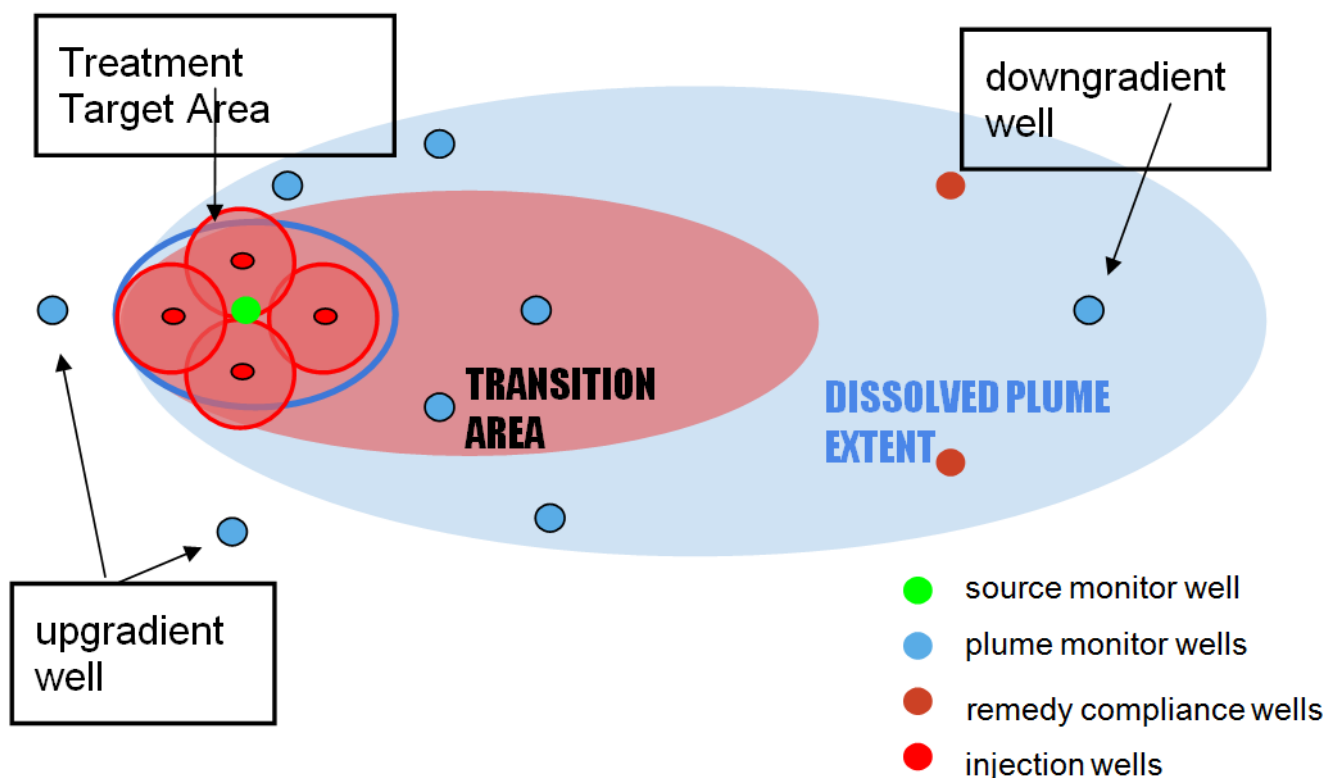
- plocha sanačného zásahu – plocha ovplyvnená sanáciou definovaná miestom injektáže a dosahom jej účinku (*ROI – Radius Of Influence*);
- prechodná plocha – plocha ovplyvnená geochemickými účinkami spôsobenými oxidačným činidlom;
- mrak znečistenia – plocha mraku znečistenia so zvyškovým znečistením v podzemnej vode;

Miesta, kde bola vykonaná injektáž, sa môžu použiť na účely monitorovania, len v niektorých prípadoch, pretože by mohli poskytnúť nereálne informácie.

Monitorovacie miesta v zdrojovej oblasti sa používajú na kontrolu dosahu účinkov sanácie (*ROI*).

Počet piezometrov (hydrogeologických vrtov s hladinou podzemnej vody) závisí od cieľov sanácie:

- na overenie zníženia množstva znečisťujúcich látok v zdrojovej oblasti postačujú piezometre v sanovanej oblasti;
- na posúdenie súladu s legislatívnymi limitmi (MCL) a cieľovými hodnotami sanácie je potrebné zabezpečiť monitorovacie body na hranici pozemku v smere prúdenia podzemnej vody;
- na posúdenie pretrvávania vedľajších účinkov sanácie spôsobených injektážou sanačných roztokov z hľadiska účinkov na koncentráciu vedľajších produktov v podzemnej vode (napr. sírany, Mn) a/alebo mobilizácie iných znečisťujúcich látok (napr. toxické kovy) je potrebné zabezpečiť monitorovacie body v prechodnej oblasti.



Treatment Target Area – cieľová oblasť sanácie, *upgradient well* – vrt nad cieľovou oblasťou, z hľadiska smeru prúdenia podzemnej vody, *downgradient well* – vrt pod cieľovou oblasťou z hľadiska smeru prúdenia podzemnej vody, *TRANSITION AREA* – prechodná oblasť, *DISSOLVED PLUME EXTENT* – mrak znečistenia so zbytkovou znečisťujúcou látkou v podzemnej vode, *source monitor well* – monitorovací vrt na zdroji, *plume monitor wells* – monitorovacie vrty v mraku znečistenia, *remedy compliance wells* – monitorovacie vrty na hranici pozemku, *injection wells* – injekčné vrty

Obrázok 4.4- Rozmiestnenie monitorovacích vrtov

4.2.4.3 Frekvencia monitorovania

Frekvencia monitorovania musí umožniť pochopenie vývoja účinkov sanácie. V počiatočných fázach sanácie musí byť frekvencia veľmi vysoká, zatiaľ čo v nasledujúcich obdobiach sa môže znížiť na základe priebežného vyhodnotenia získaných údajov.

Typické parametre, ktoré je potrebné monitorovať na účely hodnotenia účinnosti sanácie, sú:

- Parametre, ktoré umožňujú posúdiť životnosť činidla, napr. pH, oxidačno-redukčný potenciál (*ORP*), rozpustený kyslík;
- fenomén spätnej rekontaminácie (*rebound effect*) – súvisí s mechanizmami fázového prenosu (desorpcia a rozpúšťanie) znečisťujúcej látky;
- polčas rozpadu koncentrácie znečisťujúcej látky – súvisí s reakčnou kinetikou.

Niektoré kritériá na plánovanie frekvencie monitorovania sú:

- rýchlosť prúdenia podzemnej vody;
- reakčná kinetika oxidačného produktu.

5 MONITOROVANIE

5.1 Typy skúšok

Pred výberom a použitím oxidačného činidla pre ISCO je potrebné podrobne poznať hydrogeologické podmienky lokality a geochémiu horninového prostredia, aby bolo možné rozhodnúť o type, spôsobe a množstve použitého činidla. Keďže tieto podmienky môžu byť veľmi rozdielne, monitorovanie je nevyhnutné pre návrh úspešnej sanácie ISCO. Pred vlastnou realizáciou sanácie sa preto odporúča vykonať:

- Laboratórne skúšky. Účelom týchto skúšok je vyhodnotiť účinnosť konkrétneho typu činidla na vzorke horniny z lokality a vypočítať jeho spotrebu.
- Stopovacie skúšky. Účelom týchto skúšok je vylúčiť existenciu nežiadúcich preferenčných ciest, ktorými by mohlo činidlo unikať. Preto sa pri týchto testoch musí zdefinovať skutočný smer a rýchlosť prúdenia podzemnej vody a transportu znečisťujúcich látok a činidiel. Na tento účel možno použiť niektoré typy fluoresceínu, LiCl, atď. Výsledky stopovacej skúšky musia poskytnúť údaje potrebné na špecifikáciu systému sanácie, ktorý bude pozostávať z infiltrácie činidiel ISCO v rámci jej aplikačných cyklov a prípadne z aplikácie podporných roztokov PAL (aniónové detergenty). Niekedy možno manipulovať s požadovaným smerom pohybu infiltrovaného činidla čerpaním vybraných vrtov a vsakovaním na druhej strane. Po začatí skúšky sa vzorky odoberajú v časovom intervale zodpovedajúcom hydrogeologickým podmienkam, napr. jeden krát denne počas 5 dní v piesčitej hornine, ale podstatne dlhšie v horninách s nižšou priepustnosťou..
- Poloprevádzkové skúšky na mieste. Účelom týchto skúšok je vyhodnotiť ISCO v priebehu skúšobnej prevádzky. Skúšky sa vykonávajú na vybranom vrte približne mesiac. Na základe získaných výsledkov je možné upraviť dávkovanie oxidačných činidiel, detergentov a parametrov, ako je množstvo oxidačného činidla, spôsob a frekvencia dávkovania.

ISCO sa často odporúča kombinovať s inými sanačnými metódami in situ v pásme nasýtenia pomocou hydraulických sanačných metód a podporného vymývania s povrchovo aktívnymi látkami (PAL). Aplikácia PAL je určená na mobilizáciu voľnej fázy, zatiaľ čo použitie ISCO je situované mimo zdrojových oblastí do okrajových častí v smere prúdenia podzemnej vody na vyčistenie rozpusteného znečistenia. Infiltrácia sa môže vykonávať prostredníctvom vertikálnych vrtov, horizontálnych vrtov, reaktívnych stien a injektážnych sond.

Výber situovania monitorovacích vrtov musí byť v súlade s polohou infiltračných vrtov a ohnisk znečistenia – na vstupe podzemnej vody do územia (referenčné vrty) a na výstupe z územia (monitorovacie vrty), ako aj s polohou čerpaných objektov a vrtov v mraku znečistenia.

Na bilancovanie množstva znečisťujúcich látok v horninovom prostredí a ich degradačných produktov možno použiť rôzne metódy:

- Bilancia degradačných produktov znečisťujúcej látky z úbytku celkového množstva znečisťujúcej látky na lokalite. V prípade in situ sanačných metód môže nastať úbytok koncentrácie znečisťujúcej látky na úkor jej degradačných produktov. V prípade in situ degradácie chlórovaných uhľovodíkov možno bilanciu degradačných produktov znečisťujúcej látky určiť za vhodných podmienok na základe zmien koncentrácie chloridov. Použitie chloridov sa však pomerne často vylučuje z dôvodu ich vysokých vedľajších koncentrácií v podzemnej vode.
- Bilancia degradačných produktov znečisťujúcej látky na základe množstva spotrebovaných podporných látok. Bilancia degradačných produktov znečisťujúcej látky na základe zmeny koncentrácie produktov degradácie.

- Bilancia degradačných produktov znečisťujúcej látky na základe zmeny pomeru izotopov C12/13 a C13/12. Ide o najnovší a pravdepodobne najpresnejší spôsob bilancovania rozložených organických látok in situ. Metóda je založená na sledovaní zmien izotopového zloženia C12/13 v dôsledku rozkladu znečisťujúcich látok na báze uhlíka (hydróuhlíčanov) in situ. V poslednom čase sa začal používať aj izotopový pomer C13/12. Ide pravdepodobne o najslubnejší spôsob vykonávania in situ bilancie degradovaných organických uhlíkov.

5.2 Typy monitorovania

5.2.1 Prevádzkovo-technologické monitorovanie

Účelom je monitorovanie koncentrácie oxidačného činidla a jeho pohybu v kolektore a monitorovanie funkčnosti zariadení.

Počas sanácie sa monitorujú koncentrácie znečisťujúcich látok a činidiel na lokalite v dostupných monitorovacích vrtoch a priebežne sa vyhodnocuje, či sanácia prebieha správne. Výsledky sa pravidelne vyhodnocujú v ročných správach spolu s odporúčaniami.

5.2.2 Priebežné a záverečné monitorovanie

Účelom je vyhodnotiť, či boli úspešne splnené ciele sanácie.

Dosiahnutie cieľových hodnôt sanácie je možné preukázať až v okamihu vymiznutia podpornej látky (činidla) a účinkov vyplývajúcich z jej prítomnosti v podzemí (nereagujúce/nezreagované činidlo).

Existuje niekoľko základných prístupov, ktoré možno použiť na hodnotenie dosiahnutia cieľových parametrov sanácie:

- Cieľová hodnota sanácie je dosiahnutá, keď koncentrácie na všetkých objektoch sanácie a monitorovania v záujmovom území neprekračujú cieľové hodnoty sanácie. Tento prístup predstavuje nulovú toleranciu prekročenia cieľových hodnôt sanácie a vedie k optimálnym výsledkom sanácie. Môže však viesť k nadmerným nákladom na sanáciu, najmä v prípade komplikovaných prírodných podmienok, keď nie je možné presne definovať rozsah a mieru znečistenia v horninovom prostredí alebo nedosiahnuteľnosť cieľov za prijateľných technických a ekonomických podmienok.
- Cieľová hodnota sanácie sa dosiahne vtedy, keď koncentrácie na väčšine objektov sanácie a/alebo monitorovania v záujmovom území neprekročia cieľové hodnoty sanácie. Napríklad 20 % prekračuje stanovenú neprekonateľnú hodnotu podľa typu znečisťujúcej látky. Táto metóda predstavuje štatistický prístup pripúšťajúci do určitej miery toleranciu prekročenia cieľových hodnôt sanácie. V tomto prípade sa monitorovacie body považujú za orientačné a mali by byť reprezentatívne rozmiestnené po celom záujmovom území tak, aby bolo možné objektívne posúdiť dosiahnutie cieľových hodnôt sanácie, najmä vo vzťahu k pôvodnému rozsahu mraku znečistenia. Výsledky monitorovania sa potom štatisticky spracujú a interpretujú. Body reprezentujúce miesta s extrémnymi hodnotami a body reprezentujúce väčšinu sanovaného územia sa spracúvajú odlišne.
- Cieľový sanačný parameter sa dosiahne po odstránení/stabilizácii určitej časti znečisťujúcej látky. Tento prístup predpokladá hodnotenie na základe bilančného hodnotenia množstva znečisťujúcej látky pred a po ukončení sanácie.

- Cieľový parameter sa dosiahne vtedy, keď sa riziko zo znečistenia životného prostredia zníži na najnižšiu prijateľnú úroveň, pričom sa vykoná technicky a ekonomicky prijateľný a odôvodnený sanačný zásah. Tento prístup umožňuje ukončiť sanáciu vtedy, keď zvyškové znečistenie nepredstavuje zvýšené riziko pre životné prostredie a zároveň by si jej úplné odstránenie vyžadovalo technicky a ekonomicky neúnosný zásah.

Ak sa dosiahnu cieľové hodnoty sanácie, mali by sa pridať ďalšie kroky monitorovania.

5.2.3 Posanačné monitorovanie

Cieľom je preukázať udržateľnosť dosiahnutých cieľových hodnôt sanácie. V tomto prípade je to úloha tiež čisto špecifická pre pomery záujmového územia. Udržateľnosť dosiahnutých cieľových hodnôt sanácie je možné preukázať len dlhodobým monitorovaním vhodne zvolených monitorovacích bodov. Vo väčšine lokalít možno po ukončení aktívneho zásahu očakávať následné zvýšenie koncentrácií sledovaných znečisťujúcich látok (*rebound effect*).

Bežne sledovanými ukazovateľmi sú pH, teplota a vodivosť podzemnej vody, použité činidlo, znečisťujúca látka a v neposlednom rade sekundárne produkty rozkladu. Odber vzoriek sa musí vykonávať dynamickým začerpaním. Niektoré znečisťujúce látky, napríklad chlórované uhľovodíky, sa rozkladajú na degradačné produkty (perchlór – vinylchlorid), ktoré sú toxickejšie ako pôvodná znečisťujúca látka. Tieto toxické produkty rozpadu sa stále môžu nachádzať na lokalite.

Doba monitorovania musí byť dostatočne dlhá, často 3 až 5 rokov, a závisí od hydrogeologických podmienok, veľkosti lokality a prípadne množstva znečisťujúcej látky v horninovom prostredí. Časový rámec monitorovania by mal zahŕňať aj možnosť spätnej rekontaminácie (*rebound effect*), t. j. nárastu koncentrácií znečisťujúcich látok po tom, ako sa sanácia považovala za ukončenú. Oxidačné činidlo spravidla reaguje s rozpustenou frakciou znečisťujúcich látok v podzemnej vode. Zdroje sekundárneho znečistenia sú prítomné na dne kolektora vo forme voľnej fázy znečisťujúcej látky ťažšej ako voda (*DNAPL*) alebo v pásme prevzdušnenia, odkiaľ sa do kolektora dostávajú vyplavovaním prostredníctvom dažďových zrážok alebo sa dokonca nachádza mimo lokality, a po určitom čase môže opäť dochádzať k zvýšeniu koncentrácií vo vysanovanom území. Najväčšie zvýšenie koncentrácií môže nastať tam, kde sa sanáciou znečistenie odstránilo len čiastočne a kde v horninovom prostredí ostáva voľná fáza znečisťujúcej látky. Z hydrogeologického hľadiska by obdobie posanačného monitorovania malo závisieť od rýchlosti prúdenia a migrácie znečistenia tak, aby sa v prvých rokoch po ukončení sanácie monitorovala celá oblasť pôvodného mraku znečistenia a jeho okolia.

5.2.4 Spracovanie aktualizovanej analýzy rizika po ukončení sanácie

Po záverečnej správe zo sanácie a správe z monitorovania po ukončení sanácie sa môže vypracovať aktualizovaná analýza rizika, ktorá sa vypracuje na základe priebežného, záverečného a následného monitorovania po ukončení sanácie. Pri spracovaní aktualizovanej analýzy rizika sa nepredpokladajú žiadne ďalšie práce technického charakteru. V aktualizovanej analýze rizika sa posúdia riziká vyplývajúce zo zostatkového znečistenia na lokalite.

Použitie oxidačných metód *in situ* môže byť spojené s určitými technickými problémami. Je napríklad potrebné skontrolovať prítomnosť prioritných ciest šírenia číndiel – napr. netesných podzemných inžinierskych sietí uložených pod hladinou podzemnej vody, ktoré môžu odvádzať podzemnú vodu a odvádzať aplikované roztoky číndiel mimo sanovanú oblasť. Únik zvyškov číndla do čistiarne odpadových vôd a následne do povrchových vôd môže spôsobiť problémy, ako aj znečistenie okolitých vrtov číndlom.

6 ZÁVER

ISCO zahŕňa skupinu sanačných techník v neustálom vývoji, zahŕňajúcom množstvo oxidačných činidiel, často zahŕňajúcich komplexnú chémiu. ISCO možno považovať za agresívny sanačný prístup. Často sa vyberá ako sanačná metóda, keď je kľúčovým kritériom obmedzený čas sanácie. Na zvýšenie účinnosti a udržateľnosti sanácie sa však ISCO musí hodnotiť ako súčasť integrovaného prístupu, ktorý pozostáva zo sledu viacerých sanačných metód. Chemická oxidácia je intervenčná metóda, ktorá sa používa najmä v pásme nasýtenia (kolektor podzemnej vody) a v zdrojových oblastiach, zatiaľ čo použiteľnosť vo vrchnejšej vrste horninového prostredia a pôdy, v pásme prevzdušnenia a tiež v pásme nasýtenia mimo zdrojovej oblasti sa musí starostlivo posúdiť.

Posúdenie uskutočniteľnosti sanácie ISCO sa musí v každom prípade vykonať s ohľadom na stanovené ciele sanácie bez ohľadu na to, či je zahrnuté do sanácie pozostávajúcej z kombinácie viacerých metód, alebo či sa ISCO plánuje použiť samostatne. Spôsob výskytu znečisťujúcej látky v horninovom prostredí môže poskytnúť prvý orientačný bod pri posudzovaní uskutočniteľnosti, ale s cieľom zvýšiť pravdepodobnosť úspechu a účinnosti sanácie chemickou oxidáciou je potrebné zohľadniť ešte tieto kľúčové faktory:

- Presné modelovanie hydrogeologických charakteristík s cieľom zabezpečiť účinnú distribúciu oxidačných činidiel a vypočítať polomer účinku v závislosti od heterogenity sanovanej oblasti;
- Primeraná geochemická charakteristika na výpočet spotreby kyslíka necieľovými látkami pri sanácii (prirodzená spotreba kyslíka);
- 3D charakteristika znečistenia spojená s litostratigrafickými charakteristikami s cieľom overiť oblasti akumulácie znečisťujúcich látok a oblasti rozptylu znečisťujúcich látok.
- Vyhodnotenie viacerých alternatív sanácie v preprojektovej fáze, urobené na základe integrovaného prístupu, s cieľom určiť postupnosť metód, ktoré maximalizujú účinnosť počas celého procesu sanácie;
- Vykonanie laboratórnych a/alebo terénnych skúšok na zníženie neistoty v predsanačnej fáze prípravy;
- Vykonanie monitorovania v plnom rozsahu na overenie splnenia cieľov sanácie.

ZDROJE

Dokumenty sú uvádzané v abecednom poradí nasledovne: [Autor/Autori, Rok, Názov, #]

- Agència de Residuos de Catalunya, 2014, Guía técnica para la evaluación de la problemática del subsuelo asociada a los compuestos organoclorados
http://residus.gencat.cat/web/.content/home/lagencia/publicacions/sols_contaminats/guia-tecnica-compuestos-organoclorados-ARC.pdf
- Compuestos orgánicos tóxicos,
https://www.ugr.es/~fgarcia/pdf_color/tema11%20%5BModo%20de%20compatibilidad%5D.pdf
- CRC CARE, 2018, Technology guide: In-situ chemical oxidation, consulted at
https://www.crccare.com/files/dmfile/ITechguide_ISCO_Rev0.pdf
- Dal Santo, M., & Prospero, G. (2020). Application of chemical reagents as innovative remediation technologies for groundwater impacted by petroleum hydrocarbons in Italy. *Acque Sotterranee - Italian Journal of Groundwater*, 9(1). <https://doi.org/10.7343/as-2020-419>
- Discovered life project 2021, <http://en.lifediscovered.es/>
- FAO 1998, Obsolete pesticides brochure <http://www.fao.org/NEWS/1998/img/pestbroc.pdf>
- Scott G. Huling, Bruce E. Pivetz, 2006, In-Situ Chemical Oxidation
- ITRC 2005, Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, consulted at <https://www.itrcweb.org/Guidance/>
- ITRC, 2020, Optimizing Injection Strategies and in situ Remediation Performance. OIS-ISRP-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, OIS-ISRP Team. consulted at <https://ois-isrp-1.itrcweb.org/3-amendment-dose-and-delivery-design/>
- Keita Nakamura, Mamoru Kikumoto, 2014, Modelling water–NAPL–air three-phase capillary behaviour in soils <https://doi.org/10.1016/j.sandf.2014.11.015>
- Timothy J. Pac James Baldock Brendan Brodie Jennifer Byrd Beatriz Gil Kevin A. Morris Denice Nelson Jaydeep Parikh Paulo Santos Miguel Singer Alan Thomas, In situ chemical oxidation: Lessons learned at multiple sites First published: 28 February 2019, <https://doi.org/10.1002/rem.21591>
- Regenesys 2016, Principles of chemical oxidation technology for the remediation of groundwater and soil - Design and Application Manual V.4.0, 2016, consulted at https://regenesys.com/en/techinfo/regenox-application-manual/USEPA_1994_In_Situ_Chemical_Oxidation_ISCO_treatment_technology_resource_guide, EPA/542-B-94-007, freely downloadable at https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/ISCO_tt_res_guide.pdf
- USEPA 1997, Analysis of Selected Enhancements for In Situ Chemical Oxidation, EPA-542-R-97-007, consulted at <https://clu-in.org/download/remed/ISCOenhmt.pdf>
- USEPA 1998, Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/chemox.pdf>
- USEPA 2006, In-Situ Chemical Oxidation Engineering Issue, August 2006, EPA/600/R-06/072, consulted at <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=2000ZXNC.TXT>
- USEPA 2012, https://clu-in.org/download/Citizens/a_citizens_guide_to_in_situ_chemical_oxidation.pdf
- Muhammad Usman, Oriane Tascone, Victoria Rybnikova, Pierre Faure, Khalil Hanna, 2017, Application of chemical oxidation to remediate HCH-contaminated soil under batch and flow through conditions. DOI 10.1007/s11356-017-9083-5
- John Vijgen, Christian Egenhofer 2009, Lethal Obsolete Pesticides. A ticking time bomb and why we have to act now https://obsoletepesticides.net/site/wp-content/uploads/resources/reference/a_ticking_time_bomb_english_.pdf