

METODA *IN SITU* CHEMICKÉ OXIDACE A JEJÍ POUŽITÍ PŘI NÁPRAVĚ STARÝCH EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ

MARTIN KUBAL, VÁCLAV JANDA,
PETR BENEŠ a JIŘÍ HENDRYCH

Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 5,
166 28 Praha 6
Martin.Kubal@vscht.cz

Došlo 28.8.07, přepracováno 15.1.08, přijato 6.2.08.

Klíčová slova: *in situ* chemická oxidace, manganistan draselný, horninové prostředí

Obsah

1. Úvod
2. Princip *in situ* chemické oxidace
3. *In situ* chemická oxidace s použitím manganistanu
4. Aplikace *in situ* chemické oxidace ve světě a v České republice
5. Závěr

1. Úvod

Náprava starých ekologických zátěží je v současné době již nedílnou a zřejmě i trvalou součástí technické péče o životní prostředí České republiky. Termín „stará ekologická zátěž“ dnes bývá zpravidla používán v souvislosti s takovou lokalitou, na které v minulosti docházelo (často po velmi dlouhou dobu) k akumulaci kontaminujících látek, přičemž v dané době nebyl tento problém z různých důvodů řešitelný. Odhady naznačují, že na území naší republiky je lokalit tohoto typu několik tisíc, přičemž nápravná opatření probíhají zatím přibližně na třech stovkách lokalit. Podmínky existující na většině lokalit nesoucích starou ekologickou zátěž (např. rozsah kontaminace a/nebo výskyt kontaminace pod budovami) vedou k jednoznačné preferenci tzv. *in situ* sanačních technologií – tedy takových technických postupů, při kterých zůstává kontaminovaný materiál na původním místě a zde přítomné kontaminanty jsou buď různými transportními cestami z lokality odváděny, nebo přímo v místě výskytu detoxikovány.

Prakticky od zahájení procesu nápravy starých ekologických zátěží v České republice (přibližně v roce 1992 přijetím zákona o velké privatizaci) až do současné doby se technická podstata nápravných opatření opírá o tři dominantní *in situ* sanační technologie – venting (odsávání půdního vzduchu), sanační čerpání (odčerpávání znečiště-

né podzemní vody a/nebo kapalných kontaminantů) a bioremediaci (podporu mikrobiálních rozkladných procesů). Spojujícím prvkem všech těchto tří postupů je jejich neinvazivní charakter – do kontaminovaného horninového prostředí se v průběhu nápravného opatření (s nepodstatnou výjimkou živin v případě bioremediace) v podstatě žádné další chemické látky neaplikují. Již několik let po zahájení nápravných opatření na lokalitách nesoucích staré ekologické zátěže se v rámci České republiky ovšem ukázalo, že tři výše specifikované sanační principy narážejí na některá nepřekročitelná technická omezení. Jejich častým praktickým důsledkem byla neočekávaně dlouhá doba potřebná pro vyčištění lokalit na požadovanou úroveň. Na základě této zkušenosti začaly být následně hledány takové *in situ* sanační postupy, s jejichž pomocí by bylo možné průběh nápravných opatření urychlit. Zřejmě největší pozornost byla v tomto smyslu v posledních letech směřována k technikám tzv. *in situ* chemické oxidace, jejichž principem je aplikace oxidačních činidel přímo do kontaminované matrice.

2. Princip *in situ* chemické oxidace

Princip *in situ* chemické oxidace (ISCO) spočívá v infiltraci vodného roztoku oxidačního činidla do horninového prostředí tak, aby zde došlo k destrukci kontaminujících látek rozpuštěných v podzemní vodě, nasorbovaných v horninovém prostředí nebo přítomných ve formě volné fáze¹. Technologie ISCO je v nejobecnějším možném náhledu použitelná pro sanaci saturované i nesaturované zóny horninového prostředí a v zásadě pro jakýkoli kontaminant, který je oxidovatelný za vzniku netoxických nebo méně toxických produktů². Při bližším vymezení použitelnosti této metody lze ovšem konstatovat, že většina dosud provedených aplikací je směřována do saturované zóny, a to na lokalitách kontaminovaných organickými látkami s relativně vyšší rozpustností. Zdaleka nejčastěji je metoda ISCO uváděna v souvislosti se sanací saturované zóny kontaminované chlorovanými etheny^{3–5}. Mezi dalšími cílovými kontaminanty jsou často zmiňovány benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny^{3,6–8}, polyaromatické uhlovodíky^{3,9–15}, polychlorované bifenyly^{3,16}, chlorbenzeny^{17,18} a další. I když se technika *in situ* chemické oxidace zatím do značné míry vzpírá generalizaci, byla již učiněna řada pokusů o stanovení obecných zjednodušujících kritérií, na jejichž základě by bylo možné alespoň odhadnout její použitelnost na lokalitách s určitým typem kontaminace či s určitými charakteristikami horninového prostředí. Tímto způsobem byla například přibližně naznačena použitelnost ISCO podle typu cílového kontaminantu² a hydraulické propustnosti prostředí¹⁹, jak je ukázáno v tabulkách I a II.

Jako hlavní obecné výhody této techniky jsou zpravi-

Tabulka I
Přibližná použitelnost metody ISCO pro vybrané skupiny organických kontaminantů

Vhodnost metody ISCO	Sloučeniny
Vysoká	těkavá chlorovaná rozpouštědla, fenoly, aldehydy, aminy, některé sloučeniny síry
Střední	alkoholy, ketony, organické kyseliny, estery, aromatické sloučeniny substituované alkyly a nitroskupinami
Nízká	vysokohalogenované uhlovodíky, nasycené alifatické sloučeniny

Tabulka II
Vztah mezi hydraulickou propustností horninového prostředí a obecnou použitelností *in situ* chemické oxidace

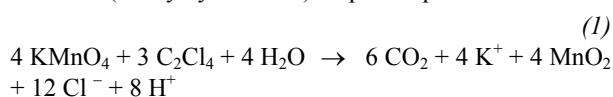
Obecná účinnost metody ISCO	Hydraulická propustnost K [m s^{-1}]
Vysoce účinná až účinná	$K > 10^{-6}$ (písek, štěrk)
Případně účinná, nutně bližší posouzení	$10^{-7} < K < 10^{-6}$ (hlinitopísčité zemina)
Málo účinná případně neúčinná	$K < 10^{-7}$ (jíly)

dla uváděny 1) relativně rychlý průběh destrukce kontaminantů, 2) tvorba netoxických produktů a 3) malé množství odpadů, které při aplikaci metody vznikají. Obecnou nevýhodou je nutnost dodržovat poměrně přísná bezpečnostní pravidla vztahující se k nakládání s oxidačními činidly^{1–3}. Komplikace zde mohou nastat jednak v případě, kdy by použití oxidačního činidla přinášelo na lokalitu neúměrně vysoké riziko z hlediska ochrany lidského zdraví a dále tehdy, kdy by v rámci zasakování oxidačního činidla mohlo docházet k jeho únikům mimo prostor sanačního zásahu.

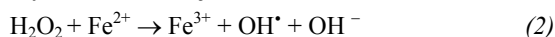
Mezi nejčastěji používanými činidly je v rámci technologie ISCO uváděn zejména manganistan draselný/sodný^{3–5,12,20–25}, peroxid vodíku nebo Fentonovo činidlo^{6–9,11,13–18,27–29} a ozon¹⁰. Spíše okrajová pozornost byla věnována některým dalším, potenciálně použitelným oxidačním činidlům, z nichž jako nelimitující příklady lze uvést peroxidisíran^{30,31} a rozpuštěný kyslík²⁷. Koncovými produkty probíhajících reakcí jsou potom (podle použitého oxidačního činidla) oxid uhličitý, voda, běžné sloučeniny železa a oxidy manganu, tedy látky v přírodě zcela obvyklé.

Manganistan draselný byl jako oxidační činidlo použit v rámci techniky ISCO již na několika desítkách loka-

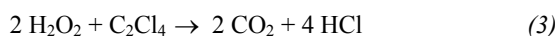
lit^{27,32–34}, včetně několika již dokončených nebo probíhajících aplikací v České republice^{35,36}. Většina byla realizována v rámci sanace saturované zóny, zejména potom v případech, kdy saturovaná zóna byla kontaminována chlorovanými etheny. V případě tetrachlorethenu (C_2Cl_4), který bývá zpravidla dominantním zástupcem této skupiny, probíhá destrukční reakce podle rovnice (1). Manganistan draselný může být obecně použit pro destrukci dalších organických látek, například aromátů, fenolů, pesticidů a organických kyselin. Praktické zkušenosti jsou však v případě těchto látek poměrně omezené. Výsledným produktem redukce manganistanu jsou málo rozpustné oxidy manganu (zde pro jednoduchost uvedené pouze jako MnO_2), které do horninového prostředí mohou vnášet dodatečnou (někdy významnou) sorpční kapacitu.



V případě peroxidu vodíku³⁷ je jeho destrukční účinek na organické kontaminanty zprostředkován hydroxylovými radikály, které z peroxidu vodíku přechodně vznikají (2). Jejich tvorbu podporuje přítomnost železnatých iontů (Fe^{2+}), přičemž směs peroxidu vodíku a železnatých iontů bývá označována jako Fentonovo činidlo.



Pokud je jako kontaminant uvažován tetrachlorethen, potom princip jeho destrukce peroxidem vodíku naznačuje zjednodušená rovnice (3):



Použití peroxidu vodíku v rámci techniky ISCO bývá často uváděno jako výhodné pro sanaci polyaromatických uhlovodíků, ropných produktů a také chlorovaných aromatických rozpouštědel^{6,8,9,13,27,38–41}. V případě Fentonova činidla je zásadní otázkou jeho správná příprava tak, aby toto činidlo bylo stabilní po celou dobu zasakování. Na jeho stabilitu má zásadní vliv hodnota pH a teplota. Zřejmě nejvýhodou je potřeba jeho přípravy až na místě použití.

Ozon je stejně jako peroxid vodíku a manganistan silným oxidačním činidlem, přičemž oxiduje organické kontaminanty dvěma způsoby: přímou oxidací nebo pomocí tvorby volných přechodných radikálů; tento druhý způsob oxidace je rychlejší. Rovnice (4) ukazuje souhrnnou reakci ozonu s tetrachlorethenem ve vodě:



Použití ozonu je nejčastěji zmiňováno v souvislosti se sanací chlorovaných rozpouštědel a polyaromatických uhlovodíků. Vzhledem k jeho vysoké reaktivitě a nestabilitě musí být vyroben přímo na lokalitě.

Z výše uvedených oxidačních činidel má zatím největší praktický význam manganistan draselný. Ten bývá používán ve formě vodného roztoku, jehož koncentrace se zpravidla pohybuje v rozmezí 20–30 g l^{-1} . V rámci techniky ISCO je také nejlépe prostudovaným oxidačním činidlem.

3. *In situ* chemická oxidace s použitím manganistanu

Poměrně vysoká obliba manganistanu vychází (vedle snadné dostupnosti a vcelku příznivé ceny) zejména z následujících skutečností:

- může oxidovat kontaminující látky v širokém rozmezí pH,
- v horninovém prostředí se rozkládá pomaleji než ostatní oxidanty,
- jeho rozklad v horninovém prostředí probíhá vcelku předvídatelným způsobem a bez významného uvolňování energie.

Praktickým důsledkem těchto výhodných charakteristik je široká použitelnost manganistanu v různých typech kontaminovaných matric a dále poměrně vysoká kontrolovatelnost všech kroků, které je v rámci přípravy a realizace procesu *in situ* chemické oxidace nutné realizovat. Manganistan se tím významně odlišuje od hlavního konkurenta ve funkci oxidačního činidla, peroxidu vodíku. Dosavadní zkušenosti s jeho použitím v rámci *in situ* chemické oxidace naznačují, že je rozumné tuto techniku realizovat postupně v následujících krocích:

Laboratorní oxidační test

Oxidační test je v zásadě značně zjednodušenou simulací procesu *in situ* chemické oxidace, při kterém se v laboratorním měřítku (desítky až stovky gramů kontaminovaného materiálu) a za přesně definovaných podmínek sleduje kinetika úbytku oxidačního činidla a případně některé další parametry. Test probíhá za stálého míchání, což celý proces idealizuje. Ve výsledné časové závislosti lze zaznamenat okamžik, kdy již oxidační činidlo dále neubývá. Tento okamžik odpovídá maximální možné spotřebě daného činidla. Tento údaj je důležitý pro přípravu poloprovozního testu.

Stopovací zkouška

Zkouška spočívá v jednorázovém zasáknutí definovaného množství stopovacího činidla, jehož transport horninovým prostředím je sledován prostřednictvím monitorovacích vrtů. Cílem zkoušky je získat přesnější představu o rychlosti transportních procesů v dané lokalitě a zejména vyloučit existenci takových preferenčních cest, kterými by oxidační činidlo mohlo případně později pronikat mimo prostor sanačního zásahu. Jako stopovací činidlo může být použita látka, která vykazuje relativně malou schopnost se sorbovat v horninovém prostředí a v prostoru sanačního zásahu se nevyskytuje (příkladem může být fluorescein nebo lithné soli).

Poloprovozní zkouška

Poloprovozní zkouška vychází zpravidla z principu tzv. push-pull testu^{42–44}. Podstatou tohoto třístupňového testu je nejprve zasáknutí určitého objemu vodného roztoku manganistanu (spolu s nereaktivní látkou) do zkušební vrtu, ponechání zasáknutého roztoku v daném prostoru

po dobu potřebnou k oxidaci relevantních látek a konečně zpětné odčerpání zbývajících roztoku. Jako nereaktivní látka bývá zpravidla používán bromid draselný, jehož koncentrace v zasakovém roztoku je výrazně menší ve srovnání s koncentrací manganistanu. Přítomnost nereaktivní látky v prostoru zasakování umožní provedení korekce na sorpční procesy. Tím lze přesněji určit, jaká část zasáknutého manganistanu byla skutečně spotřebována probíhajícími reakcemi a jaká byla pouze sorbována na tuhých složkách horninového prostředí. Push-pull test může být interpretován několika způsoby: při jednodušší interpretaci získáme pouze údaj o aktuální celkové spotřebě pro konkrétní podmínky zasakování, při exaktnějším náhledu je možné se dostat k popisu kinetiky těchto reakcí. Nezpochybnitelnou výhodou push-pull testu v porovnání s laboratorními zkouškami zůstává skutečnost, že získaná data popisují neidealizovaný systém a jsou tak bezprostředně využitelná pro návrh provozní aplikace.

Provozní aplikace

Provozní realizace techniky ISCO spočívá v navržení, instalaci a provozování vhodného dávkovacího systému, jehož prostřednictvím lze v požadovaném čase vnést do kontaminovaného horninového prostředí potřebnou dávku oxidačního činidla². Tento dávkovací systém může vycházet z vertikálních, šikmých nebo horizontálních vrtů, reaktivních stěn či tlakových sond. Lze nalézt také práce popisující přímé vmíchávání oxidačního činidla do zeminy, případně dávkování oxidačního činidla současně s hydraulickým narušováním horninového prostředí. Konkrétní technické provedení bude záviset zejména na hydraulické propustnosti a homogenitě prostředí, hloubce výskytu kontaminantů a existenci zástavby na povrchu.

S provozní realizací procesu ISCO se dnes již spojuje řada dílčích patentově chráněných technických řešení, mezi kterými lze zmínit dávkování manganistanu v práškovité formě⁴⁵, současnou aplikaci dvou a více oxidačních činidel⁴⁶, souběžnou nebo navazující kombinaci techniky ISCO s jinými sanačními postupy⁴⁷, a v neposlední řadě také aplikaci manganistanu společně s dalšími neoxidujícími látkami, například hydroxidy⁴⁸ nebo komplexotvornými činidly⁴⁹.

Vedle výše naznačených výhod, které aplikace manganistanu v rámci *in situ* chemické oxidace nepochybně přináší, existuje také několik komplikujících faktorů, které v konečném důsledku snižují celkovou účinnost a zvyšují náklady procesu. Mezi tyto faktory lze zahrnout 1) reakci manganistanu s přirozenými složkami horninového prostředí, 2) odolnost některých kontaminantů vůči působení manganistanu, 3) možný vývoj toxických plynů a 4) komplikace vznikající v případě kontaminace ve volné fázi.

Prokazatelně nejzávažnější komplikací je nadbytečná spotřeba oxidačního činidla vyplývající z přítomnosti nekontaminujících oxidovatelných látek v prostoru sanačního zásahu. Jedním z nepříjemných praktických důsledků již při prvních aplikacích techniky ISCO bylo například výrazné zvýšení provozních nákladů. Posouzení otázky nadbytečné spotřeby manganistanu byla zatím věnována pře-

kvapivě malá pozornost. To je o to více překvapující, že tato nadbytečná spotřeba může být z hlediska celkové bilance manganistanu na kontaminované lokalitě zcela dominantní položkou. Určitý pokus o korelaci mezi vlastnostmi kontaminované matrice a spotřebou manganistanu na oxidaci přirozených složek provedl Siegriest a spol.⁵⁰: byl prokázán dominantní vliv přirozených organických látek na celkovou spotřebu manganistanu při kontaktu s různými typy porézních matric. Snaha o bližší poznání mechanismu oxidačně-redukčních procesů se zde ovšem omezila na konstatování, že spotřeba manganistanu související s přirozenými organickými látkami v kontaminovaných matricích se pohybuje v rozmezí od 2 do 100 mg MnO₄⁻ na 1 mg celkového organického uhlíku.

Vyjdeme-li z prokazaného zásadního vlivu přirozených organických látek na rozklad manganistanu aplikovaného do horninového prostředí, můžeme se při pokusu o vysvětlení opřít o závěry studií, při kterých bylo působení manganistanu na huminové látky sledováno nikoli sice přímo v souvislosti s technikou ISCO, ale například v rámci vývoje některých příbuzných technologií (úprava vody) nebo při studiu makromolekulární struktury huminových látek. V podmínkách několikahodinové alkalické oxidace huminových kyselin a fulvokyselin výrazným přebytkem manganistanu draselného došlo k prakticky úplné depolymeraci výchozí organické matrice za vzniku širokého spektra reakčních produktů zahrnujícího zejména alifatické a monoaromatické karboxylové kyseliny a estery^{51–54}, přičemž bilančně zcela nevýznamná část huminových látek byla přeměněna až na oxid uhličitý. Při 20 °C bylo z výchozího množství 100 g huminových kyselin nalezeno pouze 2–7 mg oxidu uhličitého⁵². Výrazný posun v míře oxidace koncových reakčních produktů byl pozorován při oxidaci huminových kyselin a oxihumolitu manganistanem při neutrálním pH. Experimenty prováděné ve vsádkovém systému s řízeným průtokem dusíku a možnosti kontinuální detekce výstupních plynů ukázaly, že část organického uhlíku přecházela až do formy oxidu uhličitého, přičemž bylo na výstupu z aparatury překvapivě detegováno i určité množství oxidu uhelnatého^{20,21}.

Jestliže dominantní vliv přirozených organických látek vyskytujících se v horninovém prostředí na celkovou spotřebu manganistanu v rámci ISCO byl již spolehlivě prokázán, potom působení manganistanu na anorganické složky horninového prostředí je podstatně komplikovanější. Nedávno bylo realizováno několik studií^{22–24}, při kterých byl na zeminách s nízkým (případně neměřitelně malým) obsahem organického uhlíku studován vztah mezi celkovou spotřebou manganistanu a složením zeminy. Prostřednictvím laboratorních vsádkových testů tak byla například na souboru 31 vzorků písčitých a jílovitých sedimentů zjištěna celková spotřeba manganistanu v rozmezí 5–25 g kg⁻¹ u jílovitých a 2–10 g kg⁻¹ u písčitých sedimentů²². Vliv anorganických složek studovaných materiálů nebyl podrobněji interpretován. Podobným způsobem byl studován soubor 19 vzorků různých tuhých porézních materiálů (včetně aluminu a silikagelu). Bylo zjištěno, že i materiály s neměřitelně nízkým obsahem organického

uhlíku vykazovaly poměrně významnou spotřebu manganistanu²⁴. Snaha o nalezení korelací mezi spotřebou manganistanu a obsahem potenciálně oxidovatelných anorganických složek rovněž v tomto případě zatím nebyla úspěšná.

Součástí experimentů zaměřených na zjištění celkové spotřeby manganistanu ve vzorcích kontaminovaných i nekontaminovaných matric bývá zpravidla také sledování kinetiky úbytku manganistanu v reakčním systému. Při snahách o interpretaci takto získaných kinetických dat bylo zjištěno, že celkový úbytek manganistanu nelze uspokojivě vysvětlit kinetikou prvního řádu^{21,22} a že se na tomto celkovém úbytku podílí několik souběžně probíhajících reakcí²⁵. Z čistě empirického hlediska bylo navrženo rozdělit časovou závislost celkového úbytku manganistanu ve zvodnělém porézním materiálu na dvě části: rychlejší a pomalejší fázi souhrnné reakce manganistanu. Počáteční, rychle klesající část kinetické křivky byla obecně přisouzena reakci manganistanu s oxidovatelnými složkami horninového prostředí (zejména přirozenými organickými látkami), zatímco pro pomalejší část byly navrženy reakční mechanismy, ve kterých na straně reaktantů vystupují také produkty z předcházející rychlejší fáze. Mezi možné procesy v pomalejší fázi byla navržena reakce manganistanu s vodou (rovnice (5)), která v čistém roztoku manganistanu probíhá prakticky nepostřehnutelnou rychlostí, ale je zřejmě katalyzována přítomností vysrážených oxidů manganu^{3,26}. Reakce manganistanu s vodou byla pozorována také v rámci *in situ* experimentů³⁴, ve kterých byl roztok manganistanu zasáknut do písčité zvodně, kde vydržel po dobu 14 měsíců. Jeho pomalý rozklad vodou byl podpořen i nárůstem pH na hodnotu mezi 9,0–10,0. Touto reakcí by bylo možné vysvětlit skutečnost, že v rámci laboratorních vsádkových experimentů nelze prakticky dosáhnout rovnovážného stavu²⁴. Schopnost manganistanu reagovat s vodou za katalytického působení oxidů manganu svědčí o existenci určitého technologického limitu, neboť při rostoucím množství vysrážených oxidů manganu ve zvodni se zřejmě stále větší část manganistanu spotřebovává právě touto cestou.



Praktický význam nadbytečné spotřeby oxidačního činidla je ještě zřejmější v okamžiku, kdy máme možnost porovnat podíl manganistanu spotřebovaný na oxidaci přirozených látek s podílem zajišťujícím oxidaci přítomných kontaminantů. Pro ilustraci je možné uvést příklad lokality Motoco diskutovaný v kapitole 4.

4. Provozní aplikace *in situ* chemické oxidace ve světě a v České republice

Praktické používání *in situ* chemické oxidace je velmi rozšířené a akceptované mnoha státními dohlížecími a kontrolními orgány v Americe, Asii i Evropě. ISCO se zařazuje na třetí místo v četnosti používání při sanacích starých zátěží v USA, kde první aplikace při čištění konta-

minovaných lokalit byly realizovány již koncem 80. let minulého století. Používání se rychle rozšířilo v 90. letech, kdy bylo na základě validačních studií federálních úřadů prokázáno, že chemická oxidace *in situ* je účinnou a dobře aplikovatelnou sanační technologií, zejména ve spojení s dalšími sanačními technikami, jako biologické dočištění, vakuová extrakce půdního vzduchu (venting), air-sparging (vhánění vzduchu pod hladinu podzemní vody, stripování kontaminantů do nesaturované zóny a jejich následné odvádění prostřednictvím odsávacích vrtů), apod. Praktických aplikací ISCO ve světě rok od roku přibývá. Ukázalo se, že i přes počáteční okamžité vysoké finanční náklady na vybudování zařízení k dopravení oxidačního roztoku do horninového prostředí se jedná o výhodnou sanační techniku^{50,55}. Konkrétní údaje o typu kontaminantu a podmínkách na lokalitě lze nalézt na různých internetových stránkách, např. <http://www.clu-in.org>.

V České republice došlo již k několika úspěšným aplikacím ISCO. Zatím lze ale říci, že v porovnání se zahraničím jsou u nás s touto technologií doposud malé praktické zkušenosti, z čehož plyne i relativně malé množství publikovaných výsledků. Ministerstvo životního prostředí ČR doporučuje zvážení aplikace technologie ISCO při návrhu sanačního opatření ve vztahu k charakteru kontaminace a podmínkám na lokalitě. Pro tyto účely byla zpracována „Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií *in situ*“⁵⁶. Konkrétním příkladem mohou být sanace na lokalitách Motoco České Budějovice, Pilana Tools Zborovice a Autopal Nový Jičín.

Lokalita Motoco České Budějovice^{35,36,55} se nachází v jižní části Českých Budějovic na břehu Mlýnské stoky a nedaleko řeky Malše. Podloží je tvořeno šterkopísky. Hlavními technologickými procesy bylo obrábění za použití řezných olejů (kontaminace první zvodně ropnými látkami) a odmašťování za použití perchlorethenu (kontaminace první i druhé zvodně). Sanace staré ekologické zátěže zde probíhala od roku 1995 (sanační čerpání a venting). Původně byly zásahy omezeny pouze mimo zdroj kontaminace pod výrobní halou. Až po změně majitele v roce 2001 došlo k průzkumným pracím uvnitř haly a v roce 2003 byla ve spolupráci s novým vlastníkem umožněna aplikace metody ISCO. Celkem bylo touto metodou úspěšně odstraněno přibližně 8 tun perchlorethenu. Bilanční výpočty ukázaly, že pouze cca 1–2 % aplikovaného manganistanu bylo využito na oxidaci přítomných kontaminantů (tetrachlor- a trichlorethenu), zatímco zbývajících 98 % manganistanu bylo redukováno reakčními mechanismy, které s přítomnou kontaminací nesouvisely. Příklad této konkrétní lokality je o to zajímavější, že v kontaminované zvodni byl obsah organického uhlíku menší než 0,2 hm. %.

Lokalita Autopal Nový Jičín^{55,57} byla kontaminována chloretheny. Podloží se vyznačuje velkou proměnlivostí. Šterkopísky vykazovaly různé zahlinění a podloží bylo ovlivněno lidskou činností (v některých místech navážky, výskyt betonových základů). Metodou ISCO bylo uvažováno sanovat tři z pěti ohnisek znečištění, zbylá dvě ohniska měla být dočištěna pomocí KMnO_4 (původní sanační

metody na těchto dvou ohniscích byly řízené propařování, čerpání podzemní vody a venting). Sanace se oproti plánům zpomalila kvůli podmínkám na lokalitě; vlivem zasakování roztoku oxidantu docházelo ke zvyšování hladiny podzemní vody. Po ukončení sanace v okolí některých zasakovacích vrtů docházelo ke zpětnému nárůstu koncentrace chlorovaných uhlovodíků. Na lokalitě došlo k destrukci původního kontaminantu. V roce 2006 bylo dosaženo cílových sanačních limitů, je ale nutné uvažovat postupné dočišťování kontaminovaného prostoru, kde došlo ke zpětnému nárůstu koncentrace chlorovaných ethenů v podzemní vodě.

Lokalita Pilana Tools Zborovice⁵⁵ se vyznačuje nízkou propustností horninového prostředí. Původně byla aplikována hydraulická metoda sanace v letech 1998 až 2003. Vzhledem k vysokým zbytkovým koncentracím chlorovaných uhlovodíků na malé ploše a vlastnostem horninového prostředí byla schválena intenzifikace sanace metodou ISCO. Po provedení pilotního testu byla zjištěna dobrá účinnost odstranění chlorovaných uhlovodíků a vhodnost této metody. KMnO_4 byl aplikován od listopadu 2004 do března 2005, na počátku do 10 injekčních vrtů, postupně s dosažením sanačního limitu byl jejich počet snižován. Sanační limity na odtokové linii z areálu byly splněny.

5. Závěr

Metodu *in situ* chemické oxidace lze v rámci procesu nápravy starých ekologických zátěží použít jako moderní, relativně rychlý a účinný postup při odstraňování znečištění na lokalitě. Důležité je však uvážení vhodnosti metody vzhledem k přítomnému kontaminantu v horninovém prostředí. Limitující jsou charakteristiky lokality. Stěžejním ukazatelem, který může vyloučit její zamýšlené použití, je obsah přirozeně se vyskytujících organických látek, vyjádřený jako obsah organického uhlíku v dané matici. Vliv tohoto parametru na spotřebu manganistanu draselného byl prokázán a kvantifikován. Často se vyskytující nadměrná spotřeba oxidantu v případě nepřítomnosti přirozených organických látek v matici vedla k provedení korelační a multivariační analýzy mezi pozorovanou specifickou spotřebou manganistanu draselného a řadou fyzikálně-chemických charakteristik zkoumaných matic. Zatím nebyly spolehlivě nalezeny parametry, které by měly na tuto spotřebu přímý vliv. V rámci laboratorních experimentů nebylo při oxidačních reakcích dosaženo rovnováhy, což odráží možnost manganistanu draselného reagovat s vodou za katalytického účinku přítomných oxidů manganu. Tento jev může být závažný z hlediska praktické aplikace metody *in situ* chemické oxidace.

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu: In situ chemická oxidace environmentálních kontaminantů v horninovém prostředí (GA ČR 203/06/0836) a Studium chemických a biologických procesů pro ochranu životního prostředí (MSM6046137308).

LITERATURA

1. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): "A Citizen's Guide to Chemical Oxidation". *EPA 542-F-01-013*. Washington, D.C., 2001.
2. Kubal M., v knize: *Kompendium sanačnických technologií* (Matějíř V., ed.) str. 117–119. Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim 2006.
3. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): "In situ Chemical Oxidation for Remediation of Contaminated Soil and Ground Water". *EPA 542-N-00-006*. Washington, D.C., 2000.
4. MacKinnon L. K., Thomson N. R.: *J. Contam. Hydrol.* 56, 49 (2002).
5. Hood E. D., Thomson N. R., Grossi D., Farquhar G. J.: *Chemosphere* 40, 1383 (2000).
6. Watts R. J., Haller D. R., Jones A. P., Teel A. L.: *J. Hazard. Mater.* 76, 73 (2000).
7. Kang N., Hua I.: *Chemosphere* 61, 909 (2005).
8. Kong S., Watts R. J., Choi J.: *Chemosphere* 37, 1473 (1998).
9. Lee B., Nakai S., Hosomi M.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 35, 582 (2002).
10. Masten S. J., Davies S. H. R.: *J. Contam. Hydrol.* 28, 327 (1997).
11. Watts R. J., Stanton P. C., Howsawkung J., Teel A. L.: *Water Res.* 36, 4283 (2002).
12. Brown G. S., Barton L. L., Thomson B. M.: *Waste Manage.* 23, 737 (2003).
13. Kawahara F. K., Davila B., Al-Abed S. R., Vesper S. J., Ireland J. C., Rock S.: *Chemosphere* 31, 4131 (1995).
14. Flotron V., Delteil C., Padellec Y., Camel V.: *Chemosphere* 59, 1427 (2005).
15. Lundstedt S., Persson Y., Öberg L.: *Chemosphere* 65, 1288 (2006).
16. Sedlak D. L., Andren A. W.: *Environ. Sci. Technol.* 25, 1419 (1991).
17. Sedlak D. L., Andren A. W.: *Environ. Sci. Technol.* 25, 777 (1991).
18. Watts R. J., Kong S., Dippre M., Barnes W. T.: *J. Hazard. Mater.* 39, 33 (1994).
19. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): "How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers". *EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; EPA 510-R-04-002*. Washington, D.C., 2004.
20. Beneš P., Kubal M., Hendrych J.: *Konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Medlov, 4.–5. října 2006*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 34.
21. Hendrych J.: *Diplomová práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006.
22. Hønning J., Broholm M. M., Bjerg P. L.: *J. Contam. Hydrol.* 90, 221 (2007).
23. Hønning J., Broholm M. M., Larsen T. H., Bjerg P. L.: *The Third International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, San Diego, October 24–28, 2004*.
24. Hendrych J., Beneš P., Kubal M., Janda V.: *Konference Odpadové fórum 2007, Milovy, 18 – 20. dubna 2007*. Sborník konference (PCHP - PetroCHemProgress., ed.), str. 3429.
25. Mumford K. G., Thomson N. R., Allen-King R. M.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 2835 (2005).
26. Rees T.: *J. Chem. Educ.* 64, 1058 (1987).
27. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): "Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation". *EPA 542-R-98-008*, Washington, D.C., 1998.
28. Gates D. D., Siegrist R. L.: *J. Environ. Eng.* 121, 639 (1995).
29. Gates-Anderson D. D., Siegrist R. L., Cline, S. R.: *J. Environ. Eng.* 127, 337 (2001).
30. Liang C., Wang Z., Mohanty N.: *Sci. Total Environ.* 370, 271 (2006).
31. Liang C., Wang Z., Bruell C. J.: *Chemosphere* 66, 106 (2007).
32. Stafford T. L. (ITRC ISCO Team): *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group – In Situ Chemical Oxidation Work Team, Baton Rouge 2001.
33. Cadorette R., Walker D., Nesbitt L.: *Contam. Soils* 9, 135 (2005).
34. Nelson M. D., Parker B. L., Al T. A., Cherry J. A., Loomer D.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 1266 (2001).
35. Hosnedl P., Kubal M.: *Konference Sanační technologie VIII, Uherské Hradiště, 25. – 26. 5. 2005*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 139.
36. Bláha J.: *Konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Medlov, 4.–5. října 2006*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 7.
37. Mecozzi R., Di Palma L., Merli C.: *Chemosphere* 62, 1481 (2006).
38. Baciocchi R., Boni M. R., D'Aprile L.: *J. Hazard. Mater.* B96, 305 (2003).
39. Ravikumar J. X., Gurol M. D.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 394 (1994).
40. Hua I., Rao P. S., Lee L.: *Final Report FHWA/IN/JTRP-2004/1*. Purdue University, West Lafayette 2004.
41. USEPA, Technology Innovation Program: *Technology Status Review In Situ Oxidation*, Environmental Security Technology Certification Programme, 1999: www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/In_Situ_Oxidation/cat/Application/, staženo 17.5.2007.
42. Mumford K. G., Lamarche C. S., Thomson N. R.: *J. Environ. Eng.* 130, 1139 (2004).
43. Haggerty R., Schroth M. H., Istok J. D.: *Ground Wa-*

- ter 36, 314 (1998).
44. Istok J. D., Humphrey M. D., Schroth M. H., Hyman M. R., O'Reilly K. T.: *Ground Water* 35, 619 (1997).
 45. Beal D.: US 20030069142 (E21B 001/00).
 46. Hoag G. E., Chheda P. V., Woody B. A., Dobbs G. M. (The University of Connecticut, United Technologies Corp.): WO 9956894 (B09C1/08 (20060101)).
 47. Brusco B. L.: US 20010038773 (B09C001/00).
 48. Oberle D. W.: US 6315494 (B09C 1/00).
 49. Matsutani H., Hashimoto M. (Kurita Water Ind Ltd): JP 2000301172 (C02F001-72).
 50. Siegriest R. L., Urynowicz M. A., West O. R., Crimi M. L., Lowe K. S.: *Principles and Practises of In situ Chemical Oxidation Using Permanganate*. Battelle Press, Columbus 2001.
 51. Griffith S. M., Schnitzer M.: *Can. J. Soil Sci.* 55, 251 (1975).
 52. Almendros G., González-Vila F. J., Martín F.: *Soil Biol. Biochem.* 21, 481 (1989).
 53. Ortiz de Serra M. I., Schnitzer M.: *Soil Biol. Biochem.* 5, 281 (1973).
 54. Khan S. U., Schnitzer M.: *Can. J. Chem.* 49, 2302 (1971).
 55. *Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in situ*. Ministerstvo životního prostředí, Praha 2006.
 56. Topinka D.: *Konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Medlov, 4.–5. října 2006*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 5.
 57. Koppová H.: *Konference Oxidační a redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Medlov, 4.–5. října 2006*. Sborník konference (Burkhard J., Halousková O., ed.), str. 64.

M. Kubal, V. Janda, P. Beneš, and J. Hendrych
(*Institute of Chemical Technology, Prague*): ***In situ Chemical Oxidation and Its Application to Remediation of Contaminated Soil and Groundwater***

A comprehensive review on *in situ* chemical oxidation, which ranks among progressive methods of remediation of contaminated ground, in particular by the removal of organic pollutants from soil and groundwater. The method is based on direct injection of an aqueous solution of the oxidant (mostly KMnO_4 or H_2O_2) into the subsurface. The main advantage of the method consists in fast destruction of organic pollutants. The method is well applicable to grounds showing high hydraulic permeability, without preferential pathways. Its main drawback is the nonselectivity of the oxidant, a significant part of which is consumed by oxidation of natural soil and groundwater components.

Nový impaktový faktor Chemických listů trhá rekordy !

Společnost Thomson vyhlásila nové impaktové faktory časopisů (za rok 2007). IF Chemických listů stoupl z hodnoty 0,431 (za rok 2006) na neuvěřitelných

0,683

a tak poprvé ve své historii překonal hranici 0,5.

redakce