



MINISTERSTVO
ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

SLOVENSKÁ
ŽIVOTNÉHO  AGENTÚRA
PROSTREDIA
SLOVAK ENVIRONMENT AGENCY

ZNEČISTENÉ ÚZEMIA 2017

Štrbské Pleso | Slovensko | 16. – 18. 10. 2017

contaminated-sites.sazp.sk

TETRACHLÓRETÉN A TRICHLÓRETÉN V KONTAMINOVANÝCH HORNINÁCH A PODZEMNÝCH VODÁCH A ICH SANÁCIA

Hydropol – Rudolf POLÁK, spol. s r. o.

Rajská 1

811 08 BRATISLAVA

contaminated-sites.sazp.sk

ZNEČISTENÉ ÚZEMIA 2017 | Štrbské Pleso | Slovensko | 16. – 18. 10. 2017

Vplyv PCE a TCE na ľudí

- Tetrachlóretén (PCE)
- Trichlóretén (TCE)

Produkty ich rozkladu v redukčnom prostredí v podzemnej vode :

- cis-1,2 Dichlóretén (cis-1,2 DCE)
- trans 1,2 Dichlóretén (trans-1,2 DCE)
- 1,1 Dichlóretén (1,1 DCE)
- Vinylchlorid (VC)

Karcinogény :

- PCE, TCE – pravdepodobné ľudské karcinogény
- DCE – poškodzuje kožu, oči, pľúca
- VC - karcinogén

Výskyt CHU na Slovensku v horninách a podzemných vodách

- SVI – začiatkom 90 rokov minulého storočia zisťovala prítomnosť CHU na cca 60 lokalít v areáloch bývalých štátnych podnikov :
 - práčovne a čistiarne,
 - elektrotechnické,
 - strojárske,
 - chemické,
- takmer všade sa zistila prítomnosť CHU – v zeminách a podzemných vodách

- Sanácia geologického prostredia sa vykonávala len v rámci privatizácie podnikov (avšak nie pri každej privatizácii)
- Po cca 25 rokoch by bolo vhodné urobiť revíziu výskytu CHU v geologickom prostredí – zistiť ich rozšírenie, zistiť parametre zvodnenej vrstvy potrebné pre ich sanáciu a túto aj realizovať
- Od dôkladnej znalosti horninového prostredia a vlastností podzemnej vody závisí úspešnosť sanácie – tá je napr. v USA pod 100%.

Rozšírenie, transformácia a attenuácia CHU závisí od vlastností zvodnenej vrstvy a podzemnej vody

Rozlišujeme

- biologický rozpad CHU
- abiotický rozpad CHU

Biologický rozpad – redukčné podmienky v podzemnej vode

Abiotický rozpad – prítomnosť niektorých minerálov s obsahom železa v zvodnenej vrstve

Pre posúdenie prirodzenej attenuácie US EPA odporúča urobiť v podzemnej vode špecifické stanovenia

- Jednotlivým stanoveniam sa priradujú body a ich súčet poukazuje na stupeň prirodzenej biologickej attenuácie.

Posúdenie stupňa attenuácie :

Analytické parametre a pridelené body pre posudzovanie biodegradácie CHU v podzemnej vode

P.č.	Látka	Obsah	Poznámky	Body
1.	Kyslík	< 0,5 mg.l ⁻¹	kyslík je toxický pre baktérie rozkladajúce CHU	+3,0
2.	Kyslík	> 1,0 mg.l ⁻¹	VC môže byť oxidovaný anaeróbne, ale reduktívna dechlorácia neprebehne	-3,0
3.	Dusičnany	< 1,0 mg.l ⁻¹		+2,0
4.	Mangán Mn ⁺⁺	> 1,0 mg.l ⁻¹	anaeróbna oxidácia „DCE je možná	+2,0
5.	Železo Fe ⁺⁺	> 1,0 mg.l ⁻¹	reduktívna dechlorácia je možná, anaeróbna oxidácia VC na CO ₂ je možná	+3,0
6.	Sírany SO ₄	< 20 mg.l ⁻¹		+2,0
7.	Sírniky	>1,0 mg.l ⁻¹		+3,0
P.č.	Látka	Obsah	Poznámky	Body
8.	Metán	> 0,01 mg.l ⁻¹	konečný produkt reduktívneho rozkladu	+2,0
		> 1,0 mg.l ⁻¹	akumulácia VC	
9.	ORP	< 50 mV –	reduktívna dechlorácia je možná	+1,0
		< - 100 mV		+2,0
10.	pH	5 – 9	tolerančný rozsah pre reduktívnu dechloráciu	
11.	DOC	> 20 mg.l ⁻¹	zdroj uhlíka a energie, podporuje dechloráciu	+2,0

12.	Teplota	> 20 mg.l ⁻¹	pri teplote podzemnej vody nad 20 °C chemický proces môže akcelerovať	+1,0
13.	CO ₂	> 2x pozadie	konečný oxidačný produkt	+1,0
14.	Alkalinita	> 2x pozadie	je výsledkom interakcie CO ₂ s minerálmi zvodnenej vrstvy	+1,0
15.	Chloridy Cl ⁻	> 2x pozadie		+2,0
16.	Vodík	> 1 nM	reduktívna dechlorácia možná, VC sa môže akumulovať	+3,0
		< 1 nM	oxidácia VC	
17.	VFA	> 0,1 mg.l ⁻¹	organické substráty v podzemnej vode sú fermentované baktériami na VFA čo poukazuje na možnú dechloráciu v podzemnej vode. Dôležitý ukazovateľ biodegradácie pri injektovaní organických substrátov do podzemnej vody s cieľom podporiť anaeróbnou biodegradáciu CHU	+2,0
18.	BTEX	> 0,1 mg.l ⁻¹	- BTEX je zdrojom uhlíka a energie, spôsobuje dechloráciu	+2,0
19.	DCE		produkt biologickej dechlorácie TCE. Ak množstvo cis-1,2-DCE je väčšie ako 80% celkového DCE je to produkt dechlorácie TCE a PCE.	+2,0
P.č.	Látka	Obsah	Poznámky	Body
20.	VC		ak je produktom rozkladu DCE	+2,0
			ak nie	0,0
21.	Etén/Etán	> 0,1 mg.l ⁻¹	produkt dechlorácie VC	+3,0
		> 0,01 mg.l ⁻¹		+2,0
22.	Chlóretán		produkt VC v reduktívnych podmienkach	+2,0

Oxidoredukčný potenciál a rozpad CHU

- Biologická degradácia väčšiny CHU prebieha v striktne anaeróbných podmienkach, pretože baktérie rozkladajúce CHU za prítomnosti kyslíka neprežívajú
- Meranie ORP platinovou elektródou je problematické a nepresné
- Lepšie by bolo posudzovať ORP v podzemnej vode stanovením vodíka – avšak u nás nikto také stanovenia nerobí

Abiotická dechlorácia

- **Pyrit, magnetit, geotit v zvodnenej vrstve**
 - ich prítomnosť by bolo vhodné zisťovať počas prieskumných prác v zvodnenej vrstve
 - v podzemnej vode kontaminovanej CHU treba stanovovať ich celý rozsah, pretože pri abiotickej dechlorácii môže vznikať chloroform – pri biologickej nie

Sanácie podzemných vôd znečistených CHU

- Prirodzená attenuácia vo väčšine prípadov nie je postačujúca v rozumne časovom období na ich odstránenie z podzemnej vody a preto je nutné uvažovať s aktívnou sanáciou
- História sanácií

Pôvodne – systém odčerpávania podzemnej vody a odstraňovania CHU z nej

- podzemná voda sa odčerpáva a CHU sa z nej odstraňujú stripovaním a uvoľnené CHU sa zachytávajú na sorbente,
- pre vysokú rozpustnosť CHU, táto sanácia môže trvať dlho a je veľmi drahá,
- v súčasnosti sa tento spôsob sanácie odporúča len v zdrojových oblastiach – hydraulické vytlačanie

Súčasnú efektívnejšie metódy sanácií CHU

- In Situ chemická redukcia (ISCR)
 - infiltrácia ZVI (dlhodobu pôsobí), alebo iných chemických reduktantov (majú obyčajne krátky polčas rozpadu)

- In Situ chemická oxidácia ISCO
 - infiltrácia hypermangánu, peroxidu vodíka a iných oxidantov

- Fytoremediácia
 - použitie koreňového systému rastlín na rozklad CHU – napríklad topoľov

- Monitorovanie prirodzenej attenuácie
 - dlhodobý proces, oplatí sa len tam kde v podzemnej vode prebieha účinná biologická degradácia CHU, resp. v podzemnej vode sú podmienky na ich abiotickú degradáciu

- Použitie surfaktantov na ľahšie vyčerpávanie CHU

- In Situ termálna sanácia
 - málo priepustné horniny – biodegradácia sa urýchľuje zvýšením teploty podzemnej vody nad 20 °C. Cenovo nákladná 80 – 300 € za m³

- In Situ Airsparging (AS)

- CHU sú ľahko strípovateľné a preto je ich možné z podzemnej vody vytláčať Airspargingom – problém je však v tom, že CHU sú ťažšie ako voda. AS je účinný vo vrchnej časti zvodnenej vrstvy

- Vyťaženie alebo vtesnenie zdrojovej zóny CHU

- problém je v zistení zdrojovej zóny

Najčastejšie používané metódy sanácie CHU - ISCO

- Hypermangán
- Peroxid vodíka
- Ozón

Dominantnými sú prvé dve metódy

Spôsob aplikácie :

Stanovenie požadovaného množstva oxidantov so zohľadnením spotreby oxidantov na :

- organickú hmotu v zvodnenej vrstve,
- oxidáciu minerálov,
- oxidáciu CHU, ktoré sú nesorbované na horninových zrnách,
- oxidáciu CHU rozpustených v podzemnej vode.

Aplikácia ISCO vyžaduje dokonalú znalosť zvodnenej vrstvy a vlastností podzemnej vody

- Ich nedostatočná znalosť spôsobila v USA v minulosti že len :
 - 5 projektov z 28 dosiahlo maximálnu povolenú koncentráciu CHU v podzemnej vode,
 - 11 projektov z 25 dosiahlo zníženie obsahu CHU na úroveň stanovenú analýzou rizika,
 - 28 projektov z 34 dosiahlo predpísanú redukciu množstva CHU
- Neúspešnosť projektov spočívalo
 - oxidant nebol distribuovaný cez celú sanačnú zónu,
 - do sanačnej zóny bolo distribuované nedostatočné množstvo oxidantov

Najčastejšie chyby pri aplikácií ISCO

- nepresná charakteristika zvodnenej vrstvy a nesprávny výpočet množstva CHU v zvodnenej vrstve,
- nezohľadnenie vysokej heterogenity zvodnenej vrstvy,
- v projektoch sa neuvažovalo s CHU, ktoré boli nasorbované na horninové zrná,
- prítomnosť čistých CHU na dne zvodnenej vrstvy bola buď neznáma alebo sa nebrala do úvahy,
- nebrala sa do úvahy prítomnosť organických látok a minerálov v zvodnenej vrstve a podzemnej vode, ktoré tiež spotrebovali oxidant infiltrovaný do zvodnenej vrstvy na odstránenie CHU
- oxidant migroval mimo kontaminovanú zónu (smer najvyššieho hydraulického spádu hladiny podzemnej vody nebol totožný so skutočným smerom prúdenia podzemnej vody),
- životnosť oxidantu bola kratšia než sa predpokladalo,
- nebrala sa do úvahy možnosť obnovenia sa kontaminácie po 1. aplikácií oxidantu – obyčajne je nutné uvažovať s 2 až 4 aplikáciami,
- prišlo ku kolmatácií – zníženiu priepustnosti zvodnenej vrstvy vyzrážanými mangánovými minerálmi najmä v zdrojovej oblasti

Záver

- V súčasnosti na rozdiel od 80. a 90. rokov minulého storočia máme k dispozícii rozpracované efektívnejšie metodiky prieskumných a sanačných prác na zistenie a odstránenie CHU zo zvodneného resp. i nezvodneného horninového prostredia. Tieto metodiky prinášajú výrazné finančné úspory na dosiahnutie sanačných cieľov. Avšak, bez ich dôkladnej znalosti, ako aj dôkladnej znalosti horninového prostredia a zloženia podzemnej vody nie je možné zaručiť úspech sanácie. Získanie týchto znalostí vyžaduje dôkladné štúdium rozsiahlej odbornej literatúry, z ktorej len malú časť uvádzam v priloženom zozname použitej a odporúčanej literatúry.

Ďakujem za pozornosť

Hydropol – Rudolf POLÁK, spol. s r. o.

Rajská 1

811 08 BRATISLAVA

contaminated-sites.sazp.sk

ZNEČISTENÉ ÚZEMIA 2017 | Štrbské Pleso | Slovensko | 16. – 18. 10. 2017