



CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

# **Imobilizace reziduálního znečištění**

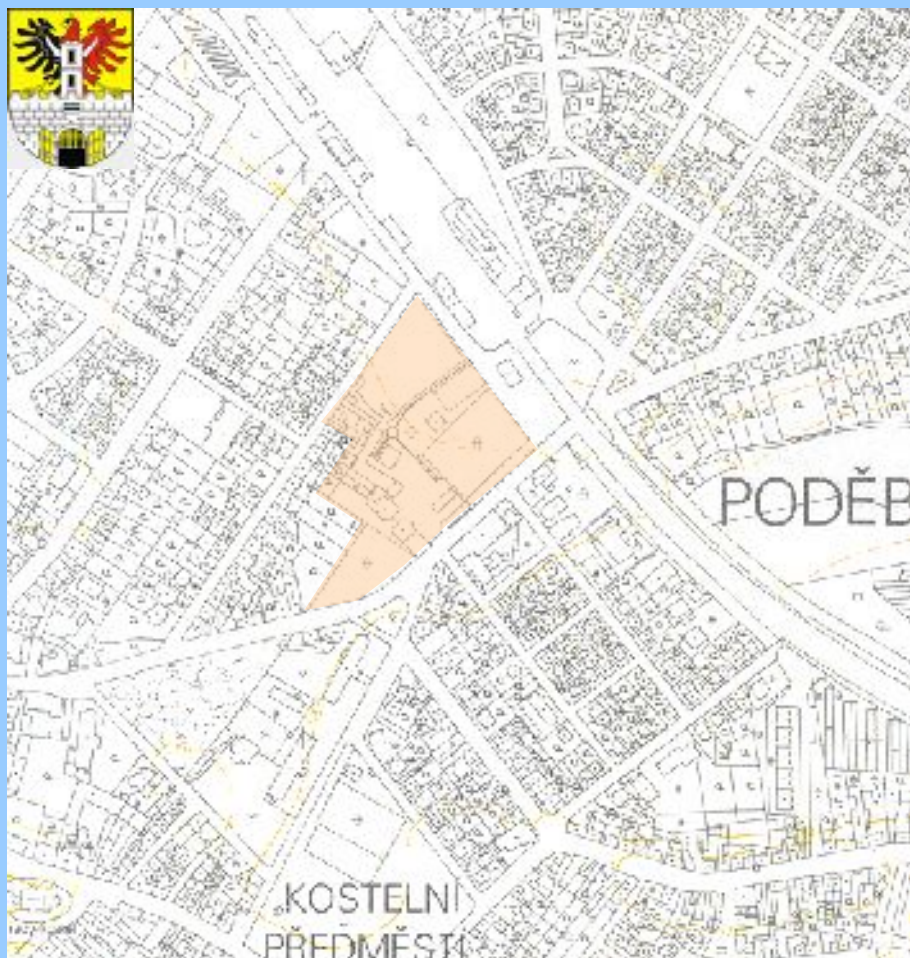
## **Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady**

Pavel Špaček, Petr Kment



CHEMCOMEX Praha, a.s.

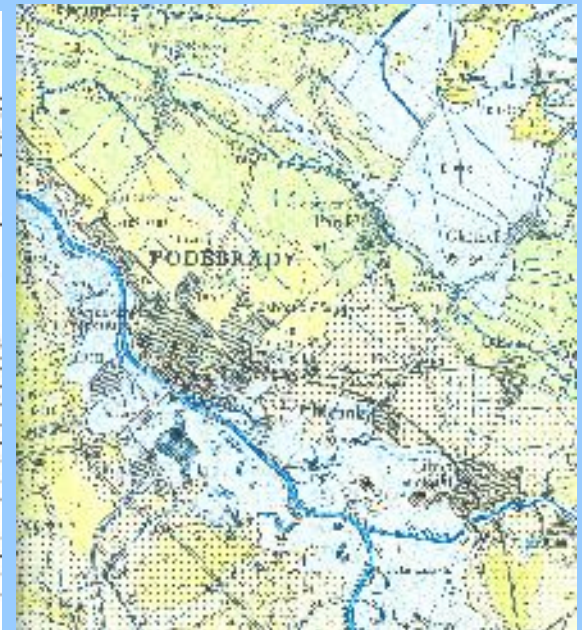
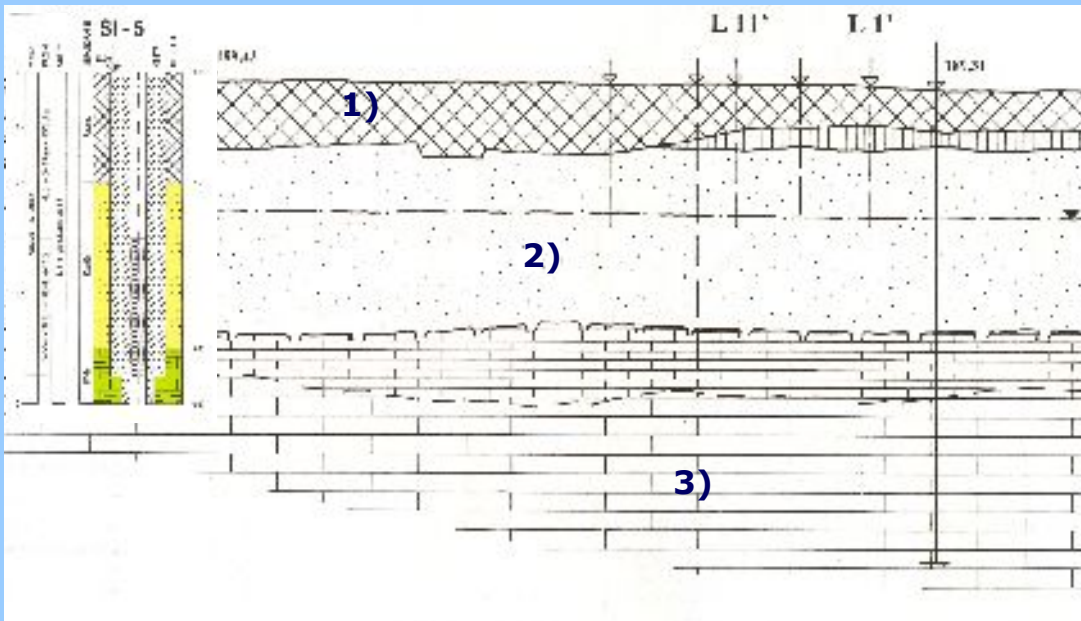
## Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady





## Geologická stavba:

- 1) Recent - heterogenní navážky (2 m)
- 2) Kvartér – holocenní hlinitopísčité náplavy (1 m), pleistocenní písky (3 m)
- 3) Mezozoikum – turonské slínovce (90 m)  
cenomanské pískovce (10 m)
- 4) Krystalinikum





CHEMCOMEX Praha, a.s.

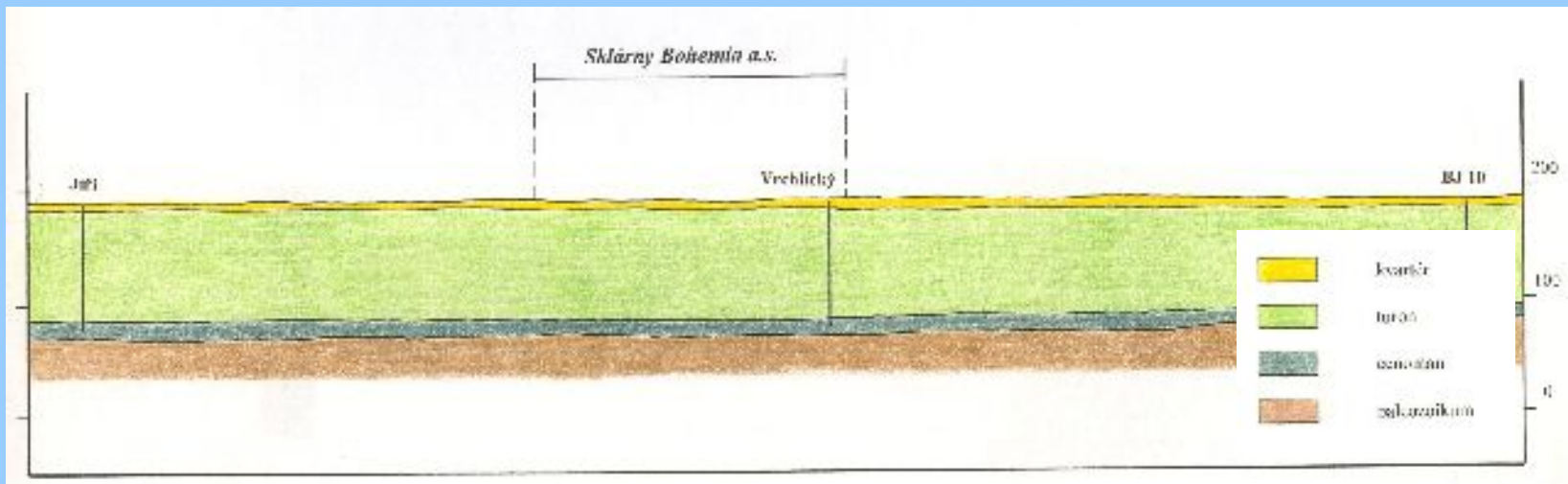
Sklářny Bohemia, a.s. Poděbrady

Hydrogeologické poměry:

**Kvartérní kolektor** - průlinová propustnost - hl. p.v. 2,5 m p.t.

**Turonský kolektor** – puklinová propustnost (relativní izolátor)

**Cenomanský kolektor** – zřidelní struktura studené uhličitě kyselky







CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Hydrogeologické poměry:

Směr proudění podzemní  
vody  
v kvartérním kolektoru.





CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Historie výroby olovnatého skla:

První sklárny vybudovali v Poděbradech v roce **1876** *bratři Augustin a Jan Gerhardtové*.



V roce **1927** byla zahájena výroba olovnatého křišťálu.

Technologie chemického leštění skla pomocí směsi *kyseliny sírové a fluorovodíkové* je provozována od roku **1934**.



CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Stará ekologická zátěž:

Leštění skleněných odlitků se provádí směsí **kyseliny sírové (60%) a fluorovodíkové (5%)**.

Odpadním produktem těchto procesů jsou kyselé odpadní vody.

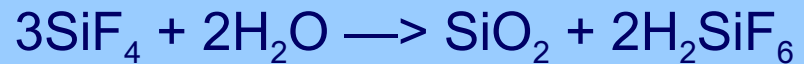
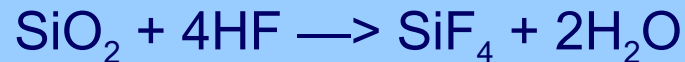
Působením směsi kyseliny sírové a fluorovodíkové docházelo k rozpouštění karbonátu a k rychlému vysrážení **CaSO<sub>4</sub>**, při kterém většinou nedošlo k minerální krystalizaci.





### Stará ekologická zátěž:

Kyselina dále atakovala zrna křemene a mobilizovaný  $\text{SiO}_2$  se srážel v podobě sklovité hmoty spolu se sulfátovou základní hmotou. Součástí základní hmoty jsou dále fluoridové soli - fluorit ( $\text{CaF}_2$ ), fluorid křemičitý ( $\text{SiF}_4$ ), dále kyselina hexafluorokřemičitá a její soli – hexafluorokřemičitany, vznikající podle reakcí:







CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Sanace nesaturované zóny:

V roce **1997** proběhla na lokalitě v rámci „sanace staré ekologické zátěže“ sanace nesaturované zóny.





CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Sanace nesaturované zóny:

Likvidace nebezpečného odpadu proběhla na zabezpečené skládce. Celkem bylo z okolí starého *kyselinového kanálu a kanalizace* odtěženo **1050 t** kontaminovaného materiálu.

Obsahy fluoridů  
v těžených zeminách  
se pohybovaly  
v průměru okolo  
**2000 mg.kg<sup>-1</sup> suš.**,  
maximální hodnoty  
překročily  
**47000 mg.kg<sup>-1</sup> suš.**







CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Důsledky  
kontaminace  
nesaturované  
zóny:

Výskyt  
„*pískovců*“  
zkomplikoval  
zakládání  
haly nové  
leštiny.





CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

**Důsledky kontaminace nesaturované zóny:**

**Zabezpečení stavební jámy larsenovými stěnami pod hladinou podzemní vody nemohlo být provedeno do potřebné hloubky.**







CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Důsledky kontaminace nesaturované zóny:

Výsledkem byla změna projektu a zvýšení úrovně  $\pm 0$  nové stavby.



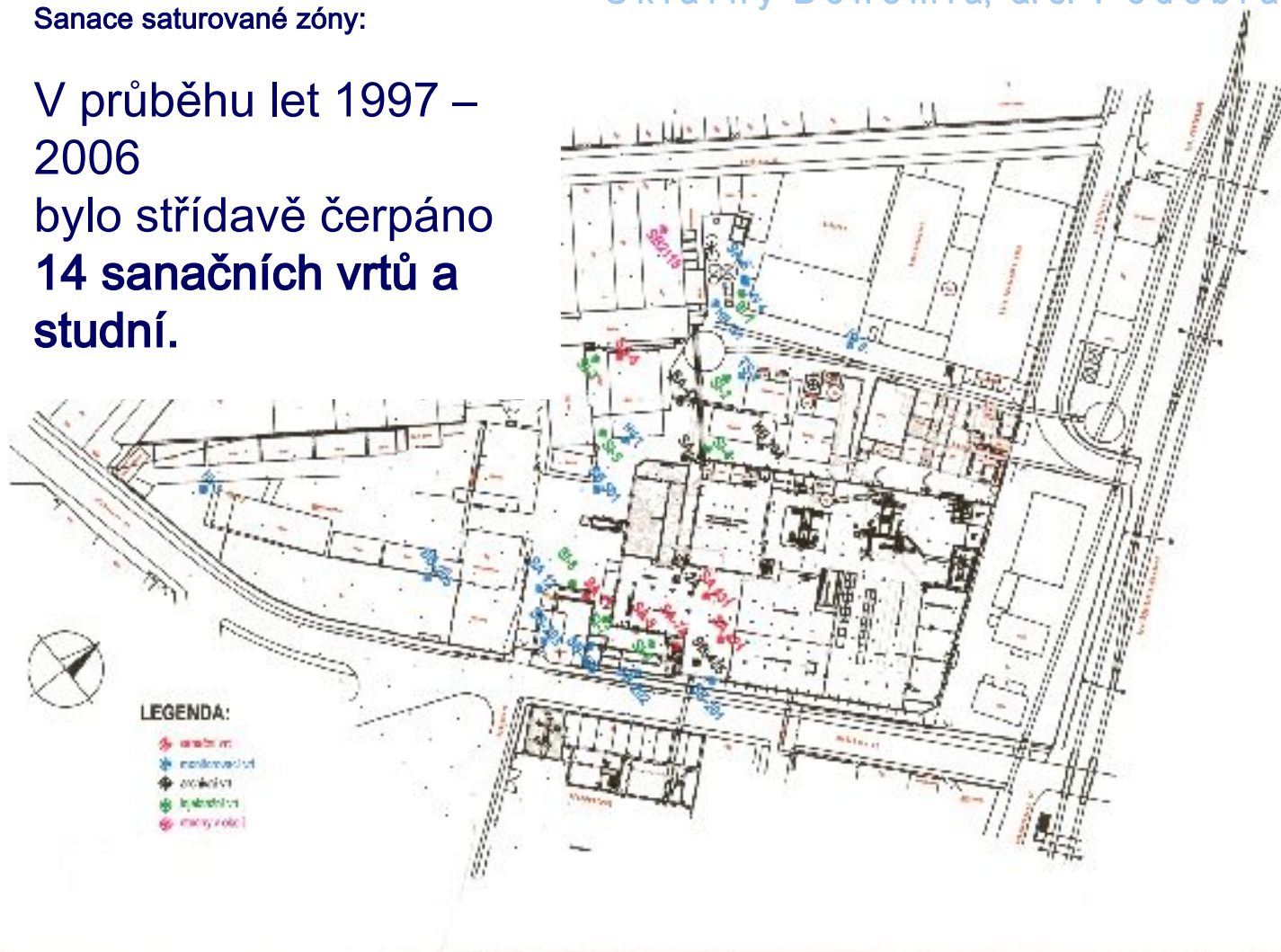


CHEMCOMEX Praha, a.s.

## Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Sanace saturované zóny:

V průběhu let 1997 –  
2006  
bylo střídavě čerpáno  
**14 sanačních vrtů a  
studní.**







CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Sanace saturované zóny:

Celkem bylo odčerpáno  
**145 tis. m<sup>3</sup> podzemní vody.**

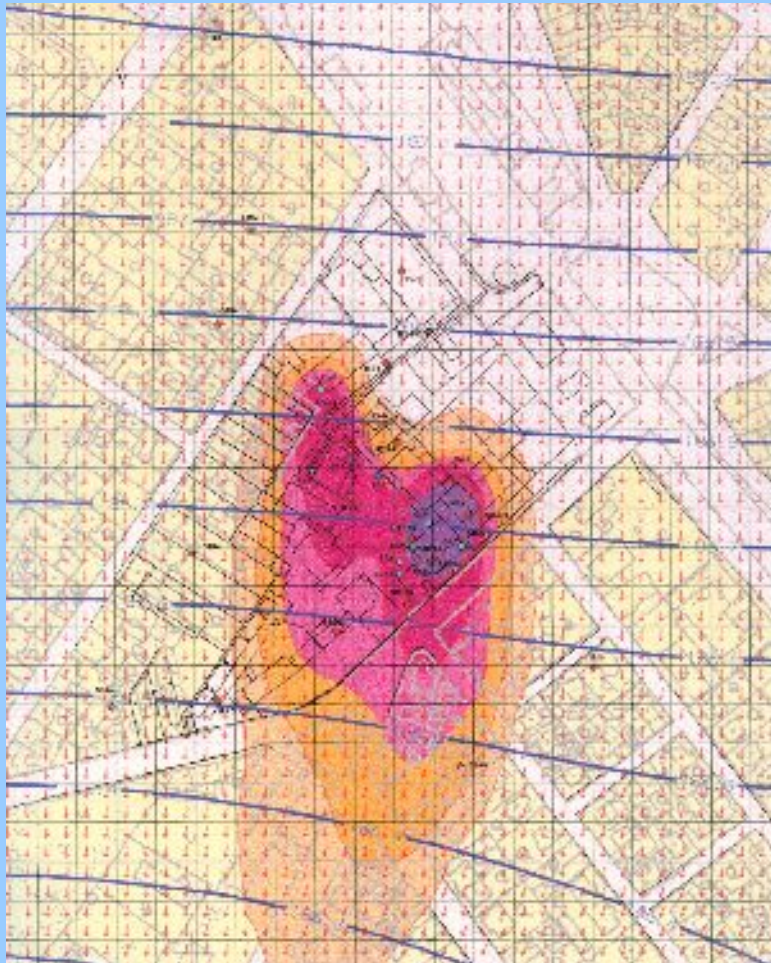
Koncentrace fluoridů na počátku  
sanačního čerpání dosahovaly  
až **1000 mg.l<sup>-1</sup>** při pH okolo 1.





CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady



Sanace saturované zóny:

Koncentrace fluoridů na počátku sanačního čerpání dosahovaly až  $1000 \text{ mg.l}^{-1}$  při pH okolo 1.

Obsah F v podzemních vodách (mg/l)



Výsledek kalibrace: modelu neustáleného transportu kontaminantů  
(stav po cca 30 letech úniku kontaminantů, před zahájením asanace)





CHEMCOMEX Praha, a.s.

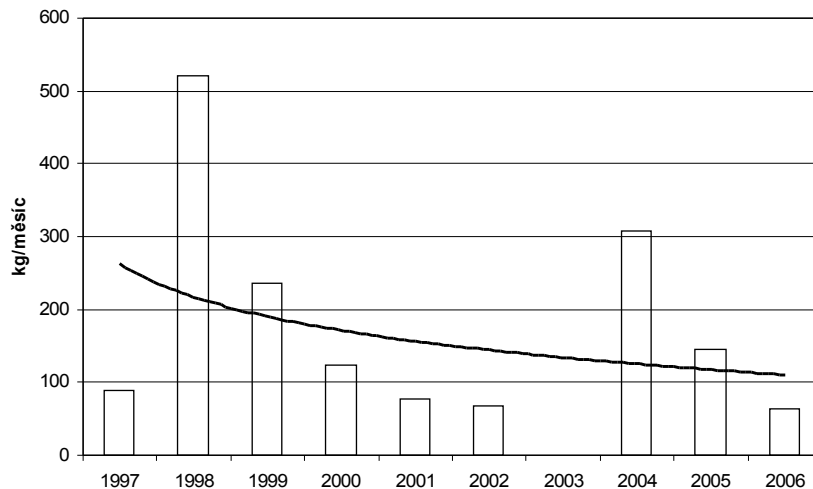
Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

## Sanace saturované zóny:

Za cca 8 let bylo z podzemní vody vytěženo téměř 17 t fluoridů.

Odhad 1995	Odhad 2006	Odtěženo 2006	Zbývá 2006
3,24 t	22,53 t	17,12 t	5,4 t

Měsíční výtěžnost fluoridů 1997 - 2006



### Analýza rizika:

AAR 2000 identifikovala jediný rizikový kontaminant na lokalitě **fluoridy** rozpuštěné v podzemní vodě.

Vývoj **deformující kostní fluorózy** může u lidí vyvolat požívání 20 mg a více fluoridů na osobu a den po dobu dvaceti let.

US EPA odvodila bezpečnou dávku  $0,12 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{den}^{-1}$ .

Při pití vody ze studní s výskytem koncentrace fluoridů  $> 5,8 \text{ mg.l}^{-1}$  by uživatelům hrozil vývoj *deformující kostní fluorózy*.



V rámci aktualizace AR 2005 byly procesy chování fluoridů v saturované zóně řešeny geochemickým modelováním.

Použitým programem byl speciální model **PHREEQC-2**.

Modelování bylo zaměřeno na výpočet saturačních indexů (SI).

Při  $SI < 0$  probíhá rozpouštění, při  $SI > 0$  srážení.

Pro  $SI = 0$  je podzemní voda s minerální fází v rovnováze.

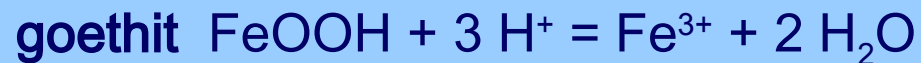
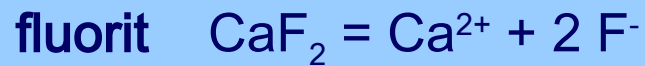
V praxi se však za rovnovážný považuje stav, kdy  $-0,5 < SI < 0,5$ .

Pro dosažení rovnováhy podzemní vody s fluoritem je dlouhodobě třeba docílit snížení koncentrace **fluoridů** v podzemní vodě.

Hypotetická koncentrace fluoridů pro rovnovážný stav se pohybuje okolo **5 mg.l<sup>-1</sup>**.



Dle geochemického modelu lokality dochází v současnosti ke srážení těchto fází:







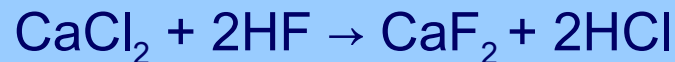
Imobilizace reziduálního znečištění:

Ke snížení koncentrací F<sup>-</sup> dochází vysrážením *fluoritu*.

Pokud podzemní voda obsahuje Fe, sráží se Ca<sub>2</sub><sup>+</sup> a F<sup>-</sup> ve *fluorit* a Fe ve formě oxidů a hydroxidů.

Pokud Fe chybí, začínají se srážet také karbonáty. Je proto třeba dotovat zvodeň roztokem obsahujícím vápník a železo.

Z chemického hlediska dochází k reakci, kdy chlorid vápenatý reaguje s disociovanou kyselinou fluorovodíkovou (tedy s fluoridovými anionty) podle následující reakce, při níž se uvolňuje chlorovodík.





### Imobilizace reziduálního znečištění:

Po prvotním vysrážení *fluoritu* bude následné rozpouštění, resp. uvolňování  $F^-$  do podzemní vody probíhat výrazněji pomaleji.

Koncentrace fluoridů se po vysrážení budou pohybovat okolo rovnovážného stavu *fluoritu*, tj. maximálně okolo  $5 \text{ mg.l}^{-1}$ .



CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Imobilizace reziduálního znečištění:

V květnu 2007 proběhly na lokalitě terénní práce sestávající z vyhloubení **8 injektážích vrtů**.

Vrty byly speciálně vystrojeny pro tlakovou injektáž (HDPE 63 mm).





CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

**Imobilizace reziduálního znečištění:**

Pro přípravu injektážní směsi byl použit roztok chloridu vápenatého  $\text{CaCl}_2$  (20%) a chloridu železitého  $\text{FeCl}_3$  (20%).

Při opakovaném pokusu byly koncentrace sníženy na 5%.





CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

**Imobilizace reziduálního znečištění:**

**Při injeztážní zkoušce (SI-1 a SI-7) bylo injeztováno cca 500 l směsi.**

**Při zkouškách byl sledován hydraulický i chemický dosah injeztáže do vzdálenosti cca 10 m od vrtu.**







CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

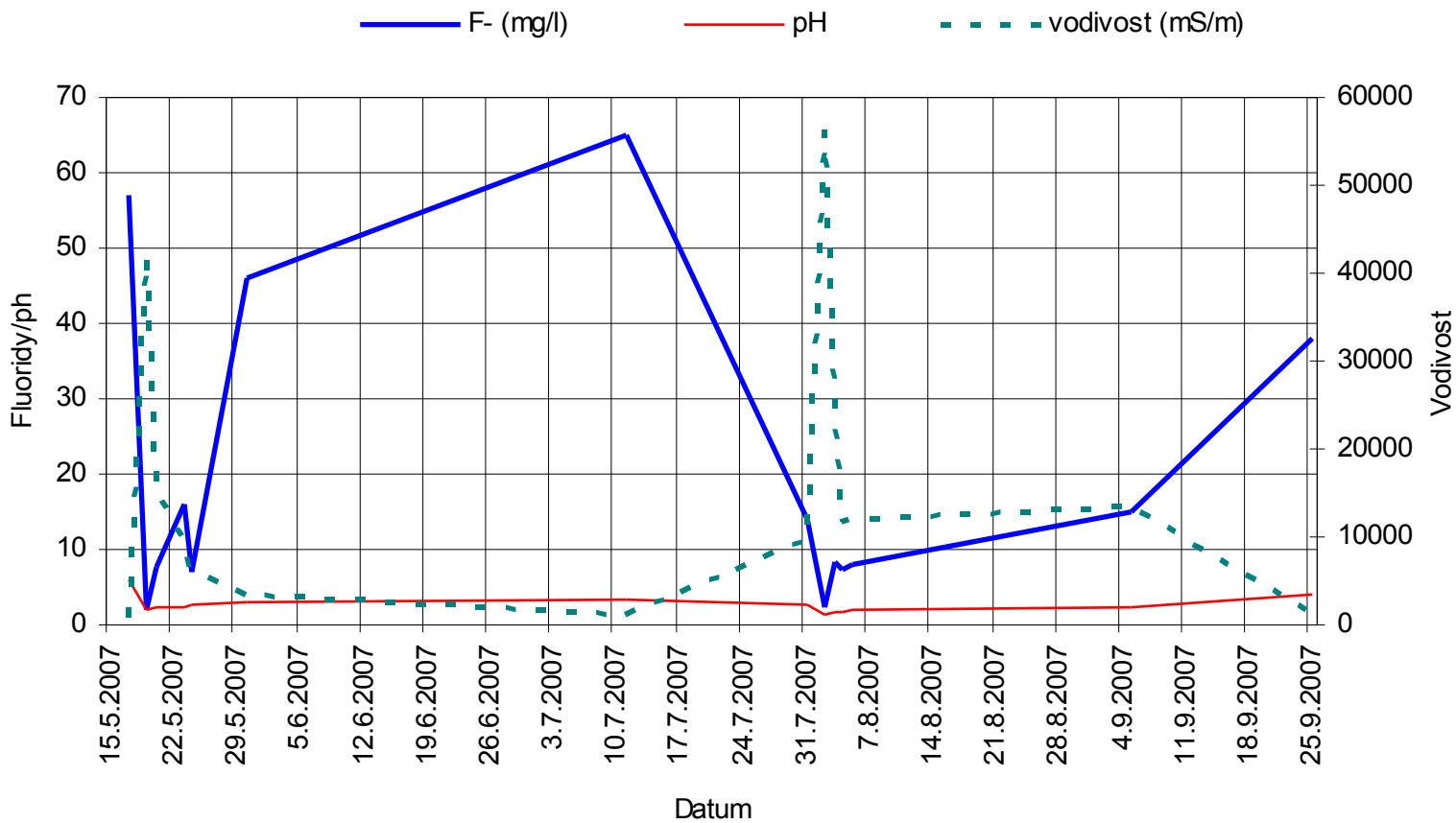
### Imobilizace reziduálního znečištění:

Po prvních zkouškách (vrty SI-1 a SI-7) byl kromě nárůstu injektovaných látek (Fe, Ca, Cl<sup>-</sup>) sledován výrazný **pokles fluoridů a pH** a nárůst obsahu Si.

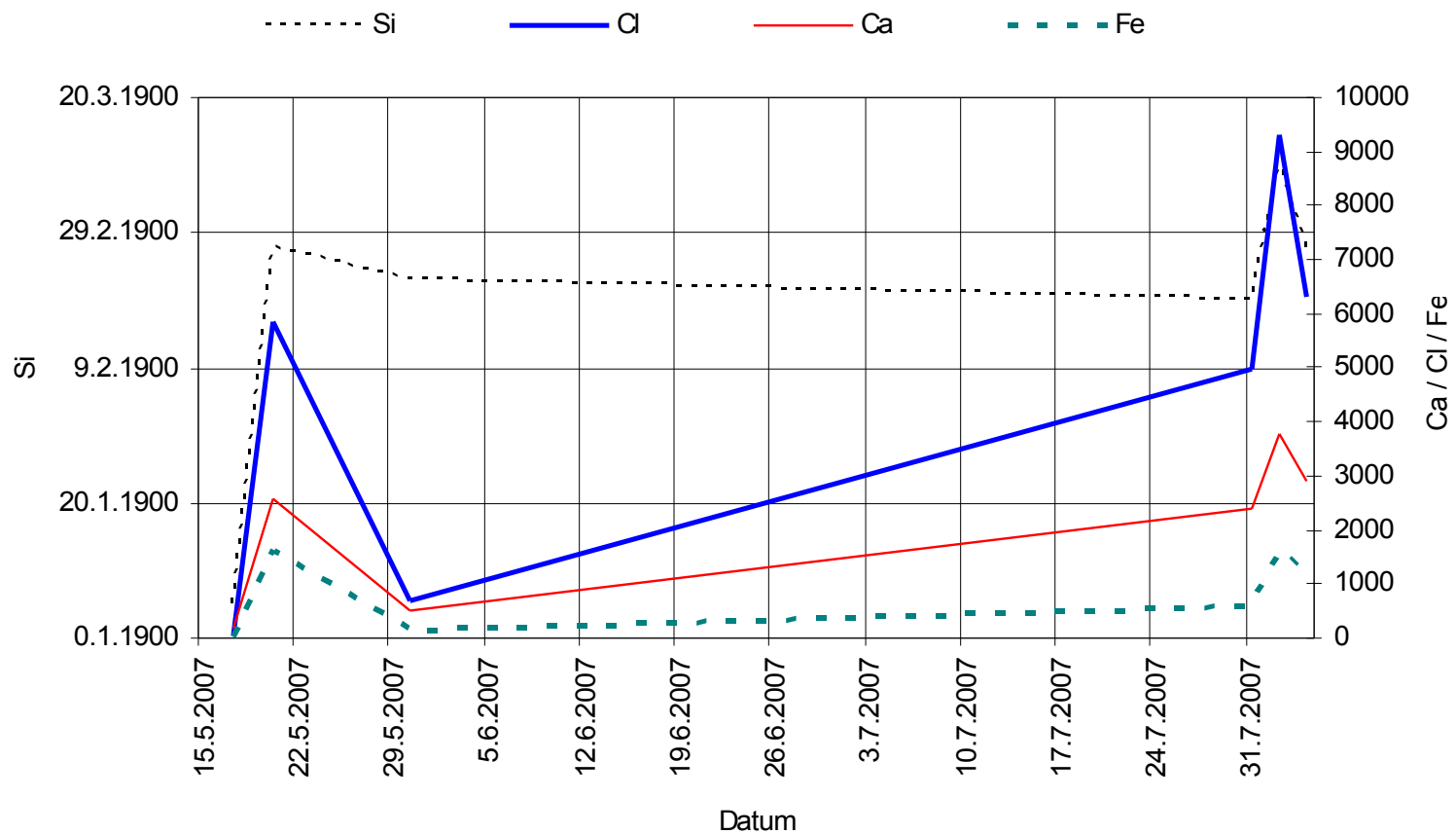




### Injektážní zkouška SI-7



### Injektážní zkouška SI-7





Imobilizace reziduálního znečištění:

**Zákon č. 254/2001 Sb.**, o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon),

**§ 39 Závadné látky**

**(7)** Vodoprávní úřad může při použití závadných látek povolit z ustanovení odstavce 1 výjimku, nejde-li o ropné látky, a to v nezbytně nutné míře, na omezenou dobu a za předpokladu, že jich bude použito

**g)** v rámci schválených sanačních technologií.





CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

**Imobilizace reziduálního znečištění:**

**Poloprovozní injektáž na 8 vrtech proběhla ve dnech 8. – 17. 10. 2007.**







CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady



Imobilizace



reziduálního



znečištění



Děkuji za pozornost.



Poděkování realizačnímu týmu  
vedenému Petrem Smolou a Rudolfem  
Kovalem.







CHEMCOMEX Praha, a.s.

Sklárny Bohemia, a.s. Poděbrady

Přídavek:

**SPORT**  
Trénér Carlos Páez  
exkluzivně pro Deník  
Čečlů jsem se bá  
...16

**nymburský deník**  
nymbursko

**MOJE BYDLENÍ**  
Děje se slunce  
na výšce?  
Zastaví ho záclony  
světla  
...10

**MICHELANGELO ANTONIONI**  
Zemřel režisér  
slavného filmu  
Zvěštin  
...10

**FOTBALOVÝ PODZIM 2007**  
Středoevropská příloha:  
ČFL divize, krajský  
přehled, I. A třída,  
I. B třída  
Jít zítra

# Ve sklárnách tekly proudem desítky litrů kyseliny sírové!

Ekologická havárie se stala včera před polednem ve sklárnách v Poděbradech. Při přečerpávání praskla hadice s kyselinou sírovou, která se rozlila na dvoře areálu. Část stekla do kanalizace.

**Poděbrady - Havárie**  
Poděbrady - Havárie se stala včera před polednem ve sklárnách v Poděbradech. Při přečerpávání praskla hadice s kyselinou sírovou, která se rozlila na dvoře areálu. Část stekla do kanalizace.

**Poděbrady - Havárie**  
Poděbrady - Havárie se stala včera před polednem ve sklárnách v Poděbradech. Při přečerpávání praskla hadice s kyselinou sírovou, která se rozlila na dvoře areálu. Část stekla do kanalizace.



**nymburk**

**Jitka u základní školy Tyršova není stále hotová**

Jitka u základní školy Tyršova není stále hotová. Stavba je zastavena a čeká se na vyřízení stížností.

**Na Loučení začíná mezinárodní hudební festival**

Na Loučení začíná mezinárodní hudební festival. Program zahrnuje koncerty a představení.

**Požár vyhnal z bytů**