



# Solidifikacija / stabilizacija (S/S) onesnažene zemljine na območju Stare cinkarne Celje



Regionalna razvojna agencija  
Celje, d.o.o.

D. Leštan, G. E. Voglar



*Naložba v vašo prihodnost*

OPERACIJO DELNO FINANCIRA EVROPSKA UNIJA  
Evropski socialni sklad

	X Gauss- Krieger coordinate	Y Gauss- Krieger coordinate	Metals and metaloides (mg kg <sup>-1</sup> )					
			Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	As
1	521518	121155	289	8647	23014	708	49.2	36.6
2	521602	121085	254	10011	108780	422	38.5	42.6
3	521671	121033	194	7919	112280	945.2	89.0	37.4
4	521706	121029	150	11096	68278	1276	81.3	83.6
5	521795	121079	90	59494	77975	175	63.0	227
6	521654	121013	344	13197	70396	652	57.1	107
7	521612	121177	9.81	764	2973	95.2	39.1	61.0
8	521567	121055	93.9	1578	4240	172	33.5	74.4
9	521604	121129	96.0	2990	5991	205	38.5	24.5
10	521594	121101	206	10176	30870	2022	48.1	23.0
11	521562	121034	100	2757	1867	1516	27.9	63.5
12	521635	121061	191	6932	60912	259	42.9	0.50
13	521691	121065	69.9	1899	23168	212	34.4	9.00
14	521741	121028	149.9	4696.7	28459	474	48.3	21.0
15	521703	121076	130	24098	39381	1551	62.4	105
16	521712	121065	110	8595	18260	1057	46.4	26.0
17	521727	121063	90.0	1899	5131	254	32.9	1.00
18	521768	121087	110	9892	29986	2103	35.9	25.0
19	521801	121100	79.9	3497	5934	169	35.8	6.99
20	521810	121069	91.9	416	1021	23.2	27.9	1.25
21	521856	121117	169	24670	31310	2959	69.0	8.49
22	521840	121124	133	10049	18534	350	41.5	38.5
23	521599	121027	166	6175	54278	363.6	49.6	18.5
24	521648	121029	97.9	1532	6632	81.1	34.5	3.50
25	521549	121040	133	5943	10113	7766	52.9	17.0
26	521505	121042	186	13761	39517	3041	49.1	54.0
27	521477	121045	172	8189	21653	418	46.2	32.0
28	521459	121034	118	1634	3523	110	35.9	5.00
29	521493	121071	231	13989	27510	10167	104	528
30	521681	121118	171	4757	13138	357	36.5	22.7
31	521546	121131	125	2558	4852	280	41.5	4.50
32	521509	121097	53	1128	2000	17.4	23.3	0.00
33	521487	121114	165	11633	15844	556	49.5	45.5
34	521465	121116	223	10054	18394	1528	46.2	41.0
35	521400	121062	213	4943	11131	224	37.3	9.50
36	521406	121082	192	3207	9456	164	38.7	6.00
37	521361	121162	143	1165	225	42.1	33.6	0.00
38	521631	121150	188	3268	6480	267	37.4	0.00
39	521516	121125	49.0	22513	22620	547	50.5	87.4
40	521459	121134	80.0	15089	19898	912	41.6	65.5

# Območje Stare cinkarne Celje je najbolj onesnaženo zemljišče v Sloveniji



Koncentracija Pb je na območju Stare Cinkarne pribl. 10X večja kot v Žerjavu v Mežiški dolini. Kljub temu je koncentracija (biološko) dostopnega Pb precej podobna.

## Tehnologije remediacije s strupenimi elementi onesnaženih tal



### Zmanjšanje dostopnosti elementov:



- Izolacija območja (npr, pokrivanje)
- Imobilizacija elementov (>pH, absorbenti, ligandi).
- Solidifikacija/stabilizacija (S/S), npr. enkapsulacija s hidravličnimi vezivi.
- Vitifikacija.
- Oksidacija /redukcija



### Odstranitev elementov:

- Odstranitev onesnaženih frakcij tal.
- Fitoekstrakcija.
- Pranje tal (solnice, kisline, detergenti, ligandi)
- Elektrokinetična remediacija.
- Flotacija.

# PREDLOG SANACIJE STARE CINKARNE

## ***1. Faza: hidrološka izolacija območja***

- Vertikalna pregrada (PP) iz glinenih materialov ali betona.
- PP do matične podlage oz. pod vodonosnik.
- Izgradnja vertikalnih jaškov za stalen nadzor in ukrepanje.

## ***2. Faza: urbanizacija območja***

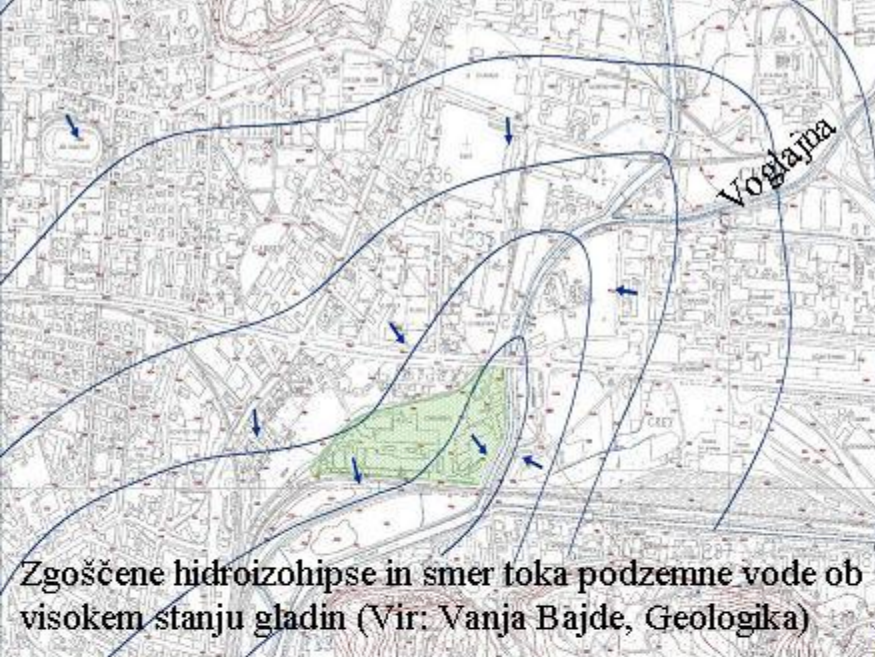
- s čim manjšimi izkopi.
- Gradnja na pilotih brez podzemnih etaž - zmanjša vpliv gradnje in tudi količino ter stroške za S/S odkopane zemljine.
- Odkopano in S/S zemljino umestimo v prostor kot umetno hribino ali protihrupna pregrado, ki jo je možno zatraviti.

## ***3. Faza: površinska S/S zgornjega sloja tal***

- na območjih kjer ni starih industrijskih objektov in kjer ni predvidena nova urbanizacija.
- Hkrati z izgradnjo objektov se izvaja *in situ* površinska S/S - z vertikalnimi in mešalnimi stroji za vmešavanje cementne formulacije do 2 m globko oz. do podzemne infrastrukture, oz. z injektiranjem cementnih gruntov v staro podzemno infrastrukturo.
- gudronske jame s katrani se sanirajo z S/S z organo-gljenimi materiali

## ***4. Faza: pokrivanje (capping) območja in zajemanje meteorne vode***

- Po S/S zemljine z gljenimi materiali, betonom ali asfaltom izvedemo hidrološko izolacijo celotne nezazidane površine.
- Meteorne vode zajemamo in jih odvajamo iz onesnaženega območja.



Zgoščene hidroizohipse in smer toka podzemne vode ob visokem stanju gladin (Vir: Vanja Bajde, Geologika)



Vzorčna mesta (1-40) na območju stare Cinkarne v Celju. Nakazana je hidrološka izolacija območja s permanentnimi pregradami proti vtoku in iztoku podtalnice in meteornih voda ter vertikalni jaški za stalen nadzor in ukrepanje.



# Določevanje učinkovitosti S/S

Merjenje mehanske trdnosti monolitov po S/S zemljine s cementom.

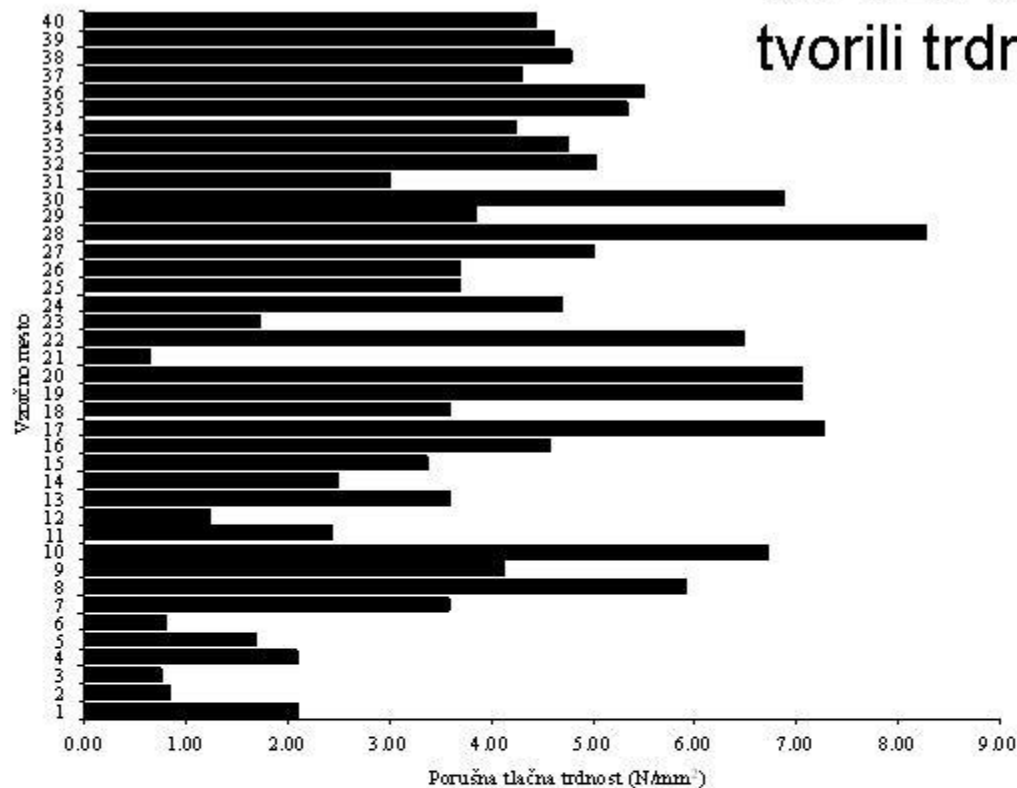


Merjenje ravnotežnega izpiranja onesnažil iz porušenih vzorcev. Topila: deionizirana voda, TCLP razopina (standard), vodne raztopine zapufrene pri različnih pH.



Določevanje masnega toka onesnažil iz tal in trdnih monolitov po S/S.

Vsi vzorci zemljin so s cementom tvorili trdne monolite ustrezne trdnosti



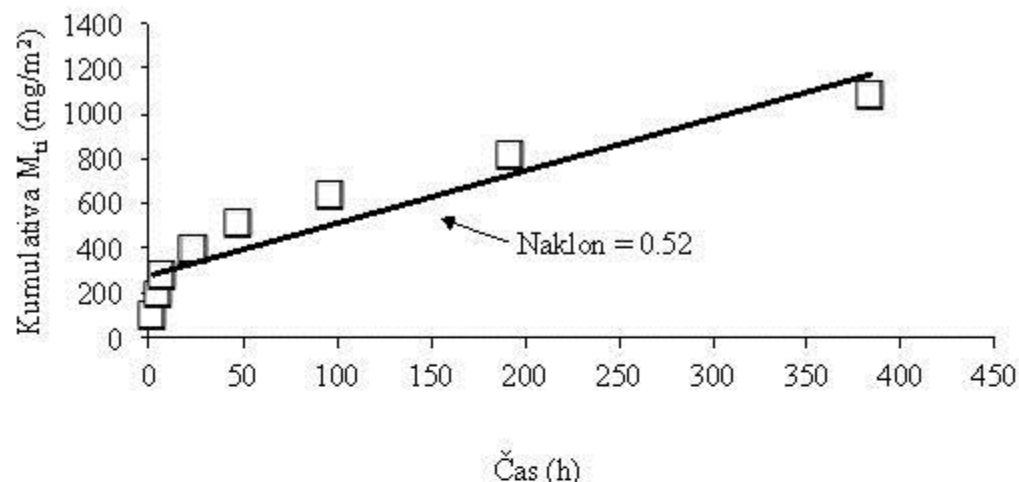
Porušna tlačna trdnost 40 vzorcev S/S zemljine s 15 (ut.) % navadnega Portland cementa, starano 28 dni pri 15°C in 80% relativni vlagi.

S/S s 15% običajnega Portland cementa močno zmanjša ravnotežno izpiranje in masni tok Cd, Pb, Zn, Ni in As v veliki večini vzorcev. Pri nakaterih vzorcih zemljin je problem ravnotežno izpiranje Cu.

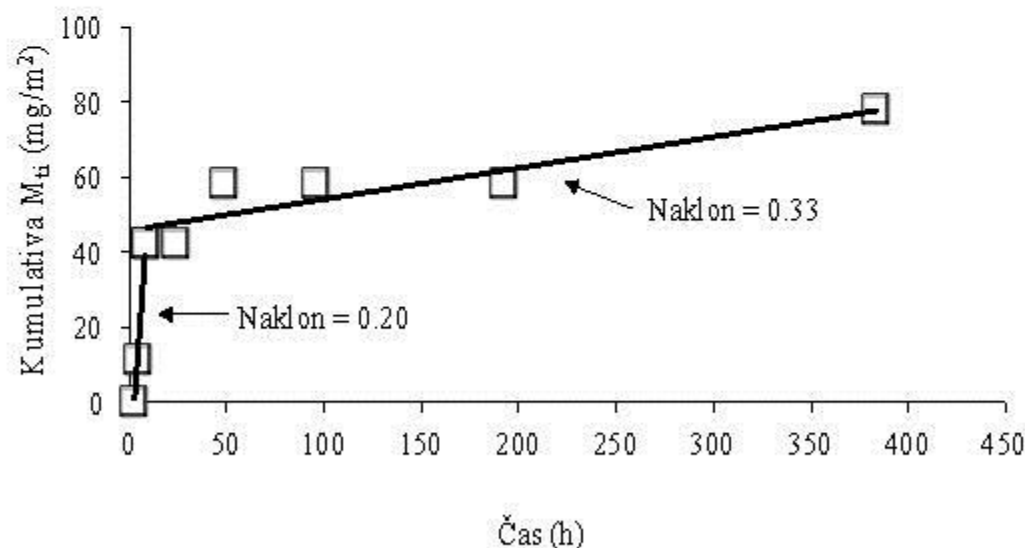
# Mehanizem izpiranja onesnažil

Določimo ga glede na dinamiko masnega toka.

Masni tok Cd, Pb, Zn, Cu, Ni in As po S/S zemljin je določen s začetnim izpiranjem iz površine monolitov. Trajnega difuzijskega toka onesnažil iz mase monolitov je zelo malo.



Difuzijsko kontroliran Mt mehanizem Zn pred S/S.



Mt mehanizem Pb pred S/S. Začetno površinsko izpiranje (naklon 0,20) in površinsko izpiranje (naklon 0,33).

Formulacije	Oznaka	Razmerje formulacije (ut. %)			Dodatek (ut.) % na cement
		Zemljina	Cement	Voda	
Navadni portland cement (1. FAZA)	<b>OPC</b>	68	10	22	-
Kalcij aluminatni cement	<b>CAC</b>	69	10	21	-
Pucolanski cement	<b>PC</b>	68	10	22	-
Navadni portland cement + plastifikator cementol delta ekstra	<b>OPC+PCDE</b>	68	10	22	0,02
Kalcij aluminatni cement + plastifikator cementol delta ekstra	<b>CAC+PCDE</b>	68	10	22	0,02
Pucolanski cement + plastifikator cementol delta ekstra	<b>PC+PCDE</b>	67	10	23	0,02
Navadni portland cement + plastifikator cementol antikorodin	<b>OPC+PCA</b>	68,5	10	21,5	0,51
Kalcij aluminatni cement + plastifikator cementol antikorodin	<b>CAC+PCA</b>	68,5	10	21,5	0,51
Pucolanski cement + plastifikator cementol antikorodin	<b>PC+PCA</b>	68,5	10	21,5	0,51
Navadni portland cement + polioksietilen-sorbitan monooleat	<b>OPC+Tween 80</b>	68	10	22	0,05
Kalcij aluminatni cement + polioksietilen-sorbitan monooleat	<b>CAC+Tween 80</b>	68	10	22	0,05
Pucolanski cement + polioksietilen-sorbitan monooleat	<b>PC+Tween 80</b>	68	10	22	0,05
Navadni portland cement + polipropilensko vlakno FIBRILs F120	<b>OPC+PPF</b>	68	10	22	0,04
Kalcij aluminatni cement + polipropilensko vlakno FIBRILs F120	<b>CAC+PPF</b>	69	10	24	0,04
Pucolanski cement + polipropilensko vlakno FIBRILs F120	<b>PC+PPF</b>	68	10	22	0,04
Navadni portland cement + akrilna vodna polimerna disperzija Akrial-E	<b>OPC+Akrial</b>	65	10	25	1,37
Kalcij aluminatni cement + akrilna vodna polimerna disperzija Akrial-E	<b>CAC+Akrial</b>	67	10	23	1,39
Pucolanski cement + akrilna vodna polimerna disperzija Akrial-E	<b>PC+Akrial</b>	67	10	23	1,39



# Empirični model za ovrednotenje S/S onesnaženih tal

$$Mt_i = \frac{Ci \cdot Vi}{A}$$

$$D_a = \pi * \left( \frac{Mt_i}{2 * \rho * U_{max} * (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})} \right)^2$$

$$EM_j = \sum_{i=1}^n \left( \left( \frac{0.5 \cdot (\Delta EI DW_{\mu})^2 \cdot m}{\sum_{j=1}^m \Delta EI DW_{\mu} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta EI DW_{\mu}} + \frac{0.5 \cdot (\Delta EI TCLP_{\mu})^2 \cdot m}{\sum_{j=1}^m \Delta EI TCLP_{\mu} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta EI TCLP_{\mu}} + \frac{(\Delta M_{\mu})^2 \cdot m}{\sum_{j=1}^m \Delta M_{\mu} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta M_{\mu}} \right) \left( 1 - \frac{LC_i}{\sum_{i=1}^n LC_i} \right) \right)$$

(Izmerjene podatke o ravnotežnem izpiranju ( $EI$ ) strupenih snovi v deionizirano vodo ( $DW$ ) in v standardno  $TCLP$  raztopino in podatke o masnem toku strupenih snovi iz talnih monolitov po  $S/S$  ( $Mt$ ,  $Da$ ) smo obtežili s podatkom o potencialni nevarnosti, ki jo glede na toksikološke podatke in zakonodajne vrednosti strupene snovi predstavljajo za okolje ( $LC$ ).)

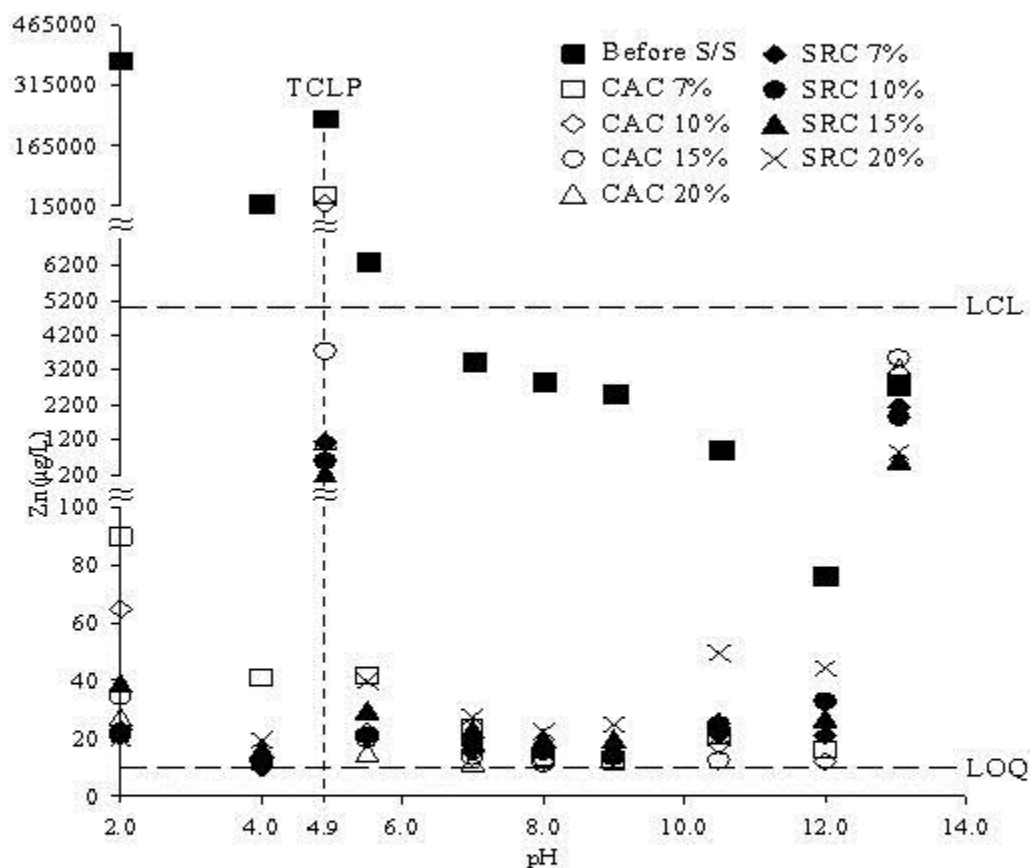
- Ovrednotenje učinkovitosti S/S zemljine onesnažene hkrati z več različno strupenimi snovmi.
- Optimizacija cementnih formulacij.
- Najbolj učinkovito hidravlično vezivo kalcijev-aluminatni cement z dodatkom polimera na osnovi akrila.

Koncentracije strupenih elementov v izlužkih testov ravnotežnega izpiranja (TCLP test, test z deionizirano vodo), testu masnega toka (difuzijski test) pred S/S in faktor zmanjšanja po S/S s cementno formulacijo kalcijev aluminantim cementom in dodatkom akrimal-E (KAC+Akrimal-E).

Vzorčno mesto - T30	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	As
<b>Pred S/S</b>						
<i>Test z D. V. (mg kg<sup>-1</sup>)</i>	0.42±0.00	1.37±0.02	24.2±0.1	LOQ	LOQ	LOQ
<i>TCLP (mg L<sup>-1</sup>)</i>	1.06±0.03	10.7±1.2	200±9	6.41±0.49	0.15±0.02	0.11±0.01
<i>Masni tok (mg m<sup>-2</sup>)</i>	21.52±1.21	116±1	999±3	4.79±0.59	10.3±0.3	2.43±1.66
<b>S/S (KAC+Akrimal-E)</b>						
<i>Test z D. V. (mg kg<sup>-1</sup>)</i>	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ
<i>TCLP (faktor zmanjšanja)</i>	55-krat	185-krat	8750-krat	214-krat	4.7-krat	1.2-krat
<i>Masni tok (faktor zmanjšanja)</i>	740-krat	746-krat	104000-krat	4.7-krat	343-krat	181-krat

# Izpiranje po kovin in As v pogojih na terenu po S/S zemljine

Pričakovani pH zemljine po S/S s cementom je med 7 in 9. pri teh pH je ravnotežno izpiranje manjše kot ga določa standardni test s (kislo) TCLP raztopino in sicer za 2953-, 94- 483-, 1.3-, 27- in 1.5-krat pri Zn, Pb, Cu, As, Cd in Ni.



Koncentracije Zn v ekstraktih pri metodi TCLP in metodi več-točkovnega pH izpiranja pred in po S/S zemljine s 7, 10, 15 in 20 (ut.) CAC in SRC cementa.

**3.faza: Hrati z izgradnjo objektov se izvaja S/S nezazidanega zgornjega sloja tal s posebnimi augerji (vrtalni stroj za vmešavanje cementnih formulacij) do 2 m globko oz. do podzemne infrastrukture, oz. z injektiranjem cementnih gruntov v porušeno podzemno infrastrukturo. Vmešavanje poteka na licu mesta (in situ). Gudronske jame z katrani se sanirajo z S/S z organo-glinenimi materiali.**

**4. Faza. Po S/S se izvede še hidrološka izolacija nezazidane površine s pokrivanjem (capping) z glinenimi materiali, betonom ali asfaltom, ter zajemanje meteornih vod, ki jih preko zgrajenih odtokov vodimo iz območja.**



Vmešavanje cementne formulacije (vir: REDOX TECH LLC).



S/S nezazidanega zgornjega sloja tal s posebnimi augerji (vrtalni stroj za vmešavanje cementnih formulacij) do 2 m globko oz. do podzemne infrastrukture (Vir: Fleri & Whetstone, 2007).



Primer vrtalnega stroja za vmešavanje cementnih formulacij (vir: REDOX TECH LLC).

**2. Faza: Urbanizacija.** Pri gradnji objektov predvidijo čim manjši izkopi, npr. gradnja na pilotih brez podzemnih etaž, saj se s tem zmanjša vpliv gradnje in tudi količine in stroški S/S odkopane zemljine. Odkopana zemljina se po S/S z cementno formulacijo lahko umesti v prostor kot novo nastali objekt (umetna hribina ali protihrupna pregrada), ki jo je možno zatraviti.

