Górnictwo i Geoinżynieria • Rok 35 • Zeszyt 2 • 2011

*Ewa Koszela-Marek**

WPŁYW WYSOKIEGO CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO NA CHEMIZM WODNEJ ZAWIESINY IŁU

1. Wprowadzenie

Mechanika gruntów stosowana w zagadnieniach związanych z budownictwem zajmuje się badaniem, oceną i prognozami zmian parametrów gruntów pod wpływem działania ciśnień w zakresie do 1 MPa, rzadziej do 4–5 MPa, a wyjątkowo do 10 MPa. Ciśnienia rzędu kilkuset MPa uznawane są za wysokie i w zadaniach inżynierskich występują sporadycznie. Tymczasem, relacje „wysokie ciśnienie — właściwości gruntów (skał)" stają się problemem istotnym tam, gdzie iły nasycone wodą (ośrodek dwufazowy) znajdują się w polu działania wysokich ciśnień, np. głębokie złoża ropy naftowej, naprężenia w obrębie bloków i płyt geologicznych, wysokie ciśnienie wody porowej w płytkich złożach iłów i glin jako efekt tzw. pompy hydraulicznej.

Od czasu badań Terzaghiego i Pecka w 1925 i 1948, jak przedstawiają I. Kisiel i B. Lysik [7], w mechanice gruntów uznaje się, że nacisk hydrauliczny wywierany na grunt nasycony wodą nie powoduje zmian właściwości mechanicznych szkieletu gruntowego (nie powoduje zagęszczenia). Ciśnienie hydrauliczne panujące w obrębie gruntu nazywane jest ciśnieniem wody porowej lub ciśnieniem obojętnym. Ta reguła obowiązuje jednak przy spełnieniu kilku podstawowych założeń, między innymi nieodkształcalności szkieletu gruntowego i wody porowej. Warunek ten trudny jest do zrealizowania w przypadku gruntów ilastych i wysokich ciśnień hydraulicznych.

W literaturze spotkać można prace (nieliczne) dotyczące badań wpływu wysokich ciśnień (w zakresie do 500 MPa) na właściwości różnych materiałów wilgotnych, przeważnie produktów spożywczych [11]. Były też wykonane badania laboratoryjne, przeprowadzone w celu weryfikacji przytaczanych w literaturze wielkości parametrów wyprowadzonych

* Instytut Geotechniki i Hydrotechniki, Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego, Politechnika Wrocławska, Wrocław

teoretycznie przed wielu laty, a dotyczących ściśliwości wody i wodnych roztworów soli pod wpływem wysokich ciśnień, w warunkach izotermicznych [8, 9]. W większym zakresie badania wysokociśnieniowe były wykonywane na próbkach skał litych. W Polsce, tego typu badania prowadzone były głównie przez Instytut Mechaniki Górotworu PAN w Krakowie [6].

W bibliografii przedmiotu nie napotkano — niestety — na dane odpowiadające tematyce dotyczącej badań analogicznych do tych, których wyniki przedstawiono poniżej.

Niniejsza praca jest rodzajem eksperymentalnego rekonesansu, mającego na celu określenie jakościowych zmian, zachodzących w gruncie ilastym przesyconym wodą (zawiesina iłu w wodzie) pod wpływem wysokich ciśnień hydrostatycznych.

2. Krótka charakterystyka badanego gruntu

Do badań wzięto iły trzeciorzędowe ze złoża w Krańsku koło Brzegu Dolnego (Dolny Śląsk, SW Polska), nazywane iłami płomienistymi. Iły pobrano z zachodniej ściany eksploatacyjnej kopalni „Kraniec" (obecnie kopalnia jest już zamknięta). Pod względem mineralogicznym — według J. Badury i in. [1] — są to iły illitowo–beidellitowe, ze zmienną domieszką związków żelaza. Grunty takie wykazują właściwości sorpcyjne i cechują się podatnością na aktywację chemiczną. Z tego powodu były surowcem do otrzymywania koagulantów, sorbentów, ziem odbarwiających, płuczki wiertniczej i innych produktów wykorzystywanych w ochronie środowiska.

Właściwości fizyczno–mechaniczne gruntów ilastych, a także właściwości chemiczne i zdolności sorpcyjne zależą w dużym stopniu od rodzaju minerałów ilastych i ich budowy wewnętrznej [10, 12]. Na właściwości fizyczno– mechaniczne i chemiczne iłów ze złoża Kraniec zasadniczy wpływ mają dwa główne składniki: illit i beidellit. Badania wykazały istnienie silnych zależności pomiędzy właściwościami deformacyjnymi a składem mineralnym tych gruntów. Na przykład, wraz z procentowym udziałem beidellitu rośnie pęcznienie swobodne, ciśnienie pęcznienia i odkształcanie iłu [5, 14].

Według „Opracowania Ekofizjograficznego dla Dolnego Śląska" [1], w iłach z „Krańca" przeważa illit i beidellit. Illit ma budowę pakietową 2:1, co oznacza, że jedna warstwa oktaedryczna jest zamknięta między dwiema warstwami tetraedrycznymi. Obecność jonów potasu (K^+) w przestrzeniach międzypakietowych powoduje ich unieruchomienie [12]. Częściowe wyługowanie tych jonów i zastąpienie wodą powoduje, że minerały te mają wyższe niż w kaolinitach, ale niższe niż w smektytach, zdolności pęcznienia, uplastyczniania się, ściśliwości [12]. Drugi zasadniczy składnik — beidellit należy do grupy minerałów ilastych najbardziej podatnych na zmiany, tj. do grupy smektytu. Podobnie jak illit, należy do grupy krzemianów warstwowych o układzie pakietów 2:1. W związku z tym, powierzchnie dwóch sąsiednich pakietów obsadzone atomami tlenu odpychają się, a odległości między pakietami mogą ulegać zmianie [12]. Również z tego powodu beidellit ma właściwości silnie hydrofilne, charakteryzuje się łatwością wymiany jonowej (głównie kationów) oraz dużą pojemnością wymiany jonowej [10, 12].

Możliwość wymiany kationów przez pakiety zależy w dużym stopniu od ilości niewysyconych ładunków ujemnych. Im tych ładunków jest w pakiecie więcej, tym większa jest

możliwość wymiany. W pakietach typu 2:1, a zwłaszcza w beidellicie, dość łatwo powstaje nadmiar ładunków ujemnych wskutek heterowalentnych podstawień izomorficznych. Ponadto, istotne znaczenie dla zdolności wymiany jonowej, zwłaszcza dla kaolinitu, ma nadmiar niewysyconych ładunków ujemnych w miejscach nieciągłości sieci, a przede wszystkim na krawędziach krystalitów [4].

Z kolei, K. Choma-Moryl badająca iły okolic Wrocławia podaje, że iły występujące w Krańsku są osadem polimineralnym, o matrycowej strukturze [2]. Minerałem dominującym jest kaolinit, a towarzyszą mu illit i smektyt (do grupy smektytu zaliczany jest beidellit). Według K. Chomy-Moryl [2] zróżnicowanie składu mineralnego tego rejonu wpływa na wielkość pojemności wymiany kationowej i powierzchni właściwej. Pojemność wymiany kationowej (CEC) iłów z przewagą smektytów wynosi 32 mval/100g, a iłów z przewagą kaolinitu 15,65 mval/100g.

Jeżeli przyjmie się, że w iłach z „Krańca" przeważa kaolinit, to wymiana jonowa powinna w tym przypadku zachodzić w mniejszym zakresie niż w iłach illitowo–beidellitowych i powinna być związana przede wszystkim z nadmiarem niewysyconych ładunków ujemnych na krawędziach krystalitów i w obrębie defektów sieci [4].

3. Metodyka badawcza

Najważniejszymi elementami metodyki badawczej były: prowadzenie badań na stanowisku „wysokociśnieniowym", odpowiednie przygotowanie prób zawiesiny iłu do badań „ciśnieniowych" i chemicznych oraz dobór procedury analitycznej.

3.1. Założenia badawcze

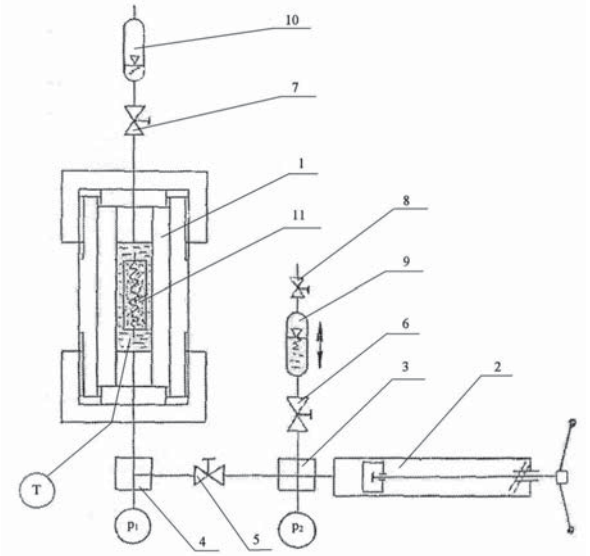
Badania przeprowadzono zakładając, że:

a) temperatura w czasie badań jest stała i wynosi 21ºC,
b) ciśnienie działające na grunt jest ciśnieniem hydrostatycznym,
c) żądaną wartość ciśnienia osiąga się w sposób quasi ciągły, nie nagły, a powrót do 0 MPa następuje w podobny sposób,
d) czas oddziaływania zadanego ciśnienia — 5 min.

3.2. Charakterystyka stanowiska badawczego

Stanowisko badawcze służące zadawaniu wysokich ciśnień hydrostatycznych na próbki iłów przesyconych wodą (wodnych zawiesin iłów) zostało zaprojektowane i zrealizowane w Instytucie Techniki Cieplnej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej. Jest to prototypowe urządzenie, którego autorem jest Z. Sysak. Umożliwia ono prowadzenie badań pod ciśnieniem hydrostatycznym do 800 MPa, w praktycznie nieograniczonym czasie [16]. Najważniejszymi elementami tego urządzenia są: komora wysokociśnieniowa (reaktor wysokociśnieniowy), pompa ciśnieniowa o płynnej regulacji ciśnienia, podwójny system rejestracji

ciśnienia, tj. hydrauliczny (manometr) i elektroniczny (cyfrowy). Schemat tego urządzenia przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Stanowisko badawcze do prowadzenia badań pod wysokim ciśnieniem, według Sysaka [16].
1 — reaktor wysokociśnieniowy, 2 — pompa nurnikowa, 3 — rozdzielacz czwórdrożny,
4 — rozdzielacz trójdrożny, 5 — zawór odcinający wysokociśnieniowy,
6 — zawór odcinający wejściowy, 7 — zawór odpowietrzający reaktor,
8 — zawór odcinający niskociśnieniowy, 9 — zbiornik zasilania cieczą roboczą,
10 — zbiornik przelewowy, 11 — pojemnik, p_1 — miernik wysokiego ciśnienia w reaktorze,
p_2 — miernik ciśnienia w układzie zasilania, T — miernik temperatury w reaktorze.

3.3. Przygotowanie prób gruntu

Próbę iłu, o łącznej masie około 200 g, wysuszono w temperaturze 60°C, w czasie 48 godzin. Następnie przetarto ją w moździerzu i przesiano przez sito o średnicy 0,04 mm (sito o „oczkach" kwadratowych"). Zważono 20 g przetartego gruntu i wsypano go do kolby miarowej, dopełniając wodą destylowaną do 200 cm^3. Całość dokładnie wymieszano. Następnie, z przygotowanego wcześniej gruntu sporządzono w ten sam sposób zawiesinę w dwóch kolejnych kolbach. Trzy kolby miarowe oznaczone symbolami „K2", „K5" i „K7". Zawiesinę „K2" potraktowano jako próbę porównawczą („stan 0"), a zawiesiny „K5" i „K7" przeznaczono do badań pod ciśnieniem hydrostatycznym 400 MPa. Przed przystąpieniem do badań „ciśnieniowych" zawiesinę dokładnie wymieszano i niezwłocznie przelano do szklanego naczynia pomiarowego — piknometru w kształcie walca, o pojemności 25 cm^3. Piknometr zamknięto sztywnym tłokiem bez kołnierza, uszczelnionym za pomocą gumowych pierścieni. Tłok ten czołowo stykał się ze swobodną powierzchnią badanej zawiesiny gruntowej i miał możliwość przesuwu. Od strony zawiesiny, do tłoka przylegał przesuwny pierścień niepowrotny.

4. Przebieg badań pod ciśnieniem

Naczynie pomiarowe wypełnione zawiesiną gruntu (próba „K5") włożono do komory ciśnieniowej reaktora wysokociśnieniowego (rys. 1). Wnętrze reaktora wypełniała ciecz robocza (mieszanina glikolu i gliceryny). Komorę zamknięto głowicą. Układ odpowietrzono i za pomocą pompy ręcznej wytworzono powoli żądane ciśnienie 400 MPa. Takie ciśnienie uzyskała ciecz robocza w reaktorze (komorze ciśnieniowej) i takie ciśnienie zostało przez ciecz przeniesione na tłoczek przylegający do swobodnej powierzchni zawiesiny gruntowej. Pod wpływem przyłożonego ciśnienia nastąpiła zmiana objętości zawiesiny w cylindrze pomiarowym. Zadane ciśnienie 400 MPa utrzymywano przez okres 5 minut, a następnie ciśnienie w komorze ciśnieniowej reaktora systematycznie zmniejszano za pomocą pokrętła pompy do osiągnięcia „0". Tłoczek w naczyniu pomiarowym wrócił do pozycji pierwotnej, co oznaczało, że zawiesina uległa rozprężeniu. Natomiast pierścień przesuwny nie powrócił, wskazując minimalną osiągniętą objętość zawiesiny. Dla tego samego gruntu, reprezentowanego przez próbę numer „K7", całość badań powtórzono, zachowując poprzednią procedurę i warunki.

Po zakończeniu badań ciśnieniowych, zawiesinę odfiltrowano. Odfiltrowaną ciecz przekazano do badań chemicznych w celu określenia składu chemicznego.

W tym miejscu warto też nadmienić, że dzięki zastosowanej konstrukcji naczynia pomiarowego i konstrukcji aparatu wysokociśnieniowego, dodatkowo uzyskano wyniki ściśliwości analizowanej zawiesiny gruntowej, które zostaną przedstawione przez Autorkę w odrębnym opracowaniu.

5. Badania skutków działania wysokiego ciśnienia

Podstawową miarą skutków działania wysokiego ciśnienia na przesycony wodą ił jest porównanie zawartości wybranych, wskaźnikowych jonów metali w wodzie zawiesiny gruntowej przed i po obciążeniu jej ciśnieniem hydrostatycznym o wartości 400 MPa.

5.1. Analizy chemiczne odcieków wodnych z zawiesiny gruntowej

Badania chemiczne wykonane były przez akredytowane laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska we Wrocławiu. Zbadano zawartość podstawowych, wybranych jonów w tzw. „ekstraktach wodnych" — odciekach wodnych, uzyskanych z badanej zawiesiny gruntowej. Oznaczono zawartość następujących jonów: wapnia (Ca^{2+}), magnezu (Mg^{2+}), sodu (Na^{+}), potasu (K^{+}), glinu (Al^{3+}) i żelaza ($Fe^{ogól}$). Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 14911:2002. Analizy przeprowadzono dla następujących prób:

1) „K2" — stan 0 — próba nie poddawana działaniu ciśnień (warunki normalne),
2) „K5" — pierwsza próba poddawana ciśnieniu 400 MPa,
3) „K7" — druga próba poddawana ciśnieniu 400 MPa.

5.2. Uzyskane wyniki

Wyniki analiz chemicznych zawartości wybranych jonów w wodzie (cieczy) przedstawia tabela 1.

TABELA 1
Wyniki analiz zawartości jonów w odciekach wodnych uzyskanych z gruntów ilastych — stan wyjściowy (przed działaniem ciśnienia) i po działaniu ciśnieniu hydrostatycznego 400 MPa

Jony	K2 „stan 0" — stan wyjściowy	K5 po 400 MPa	K7 po 400 MPa	Średnia zawartość jonów po 400 MPa	Dokładność pomiaru	Różnica zawartości jonów między „stanem 0" i po 400 MPa	Procentowa różnica zawartości jonów między „stanem 0" i po 400 MPa
[mg/dm^3]	[mg/dm^3]	[mg/dm^3]	[mg/dm^3]	[mg/dm^3]	—	[mg/dm^3]	[%]
Wapń (Ca^{2+})	3,59	32,0	29,8	30,90	0,01	+ 27, 34	+ 761,56
Magnez (Mg^{2+})	< 0,400	8,79	6,70	7,75	0,001	+ 7,35	+ 1 837,50
Sód (Na^{+})	< 0,500	14,1	9,05	11,57	0,001	+ 11,07	+ 2 214,00
Potas (K^{+})	11,2	15,7	16,9	16,3	0,1	+ 5,1	+ 45,54
Glin (Al^{3+})	39,3	5,27	8,70	6,98	0,01	– 32,32	– 82,24
Żelazo ($Fe^{2+,3+}$)	48,2	6,57	8,43	7,50	0,01	– 40,7	– 84,44

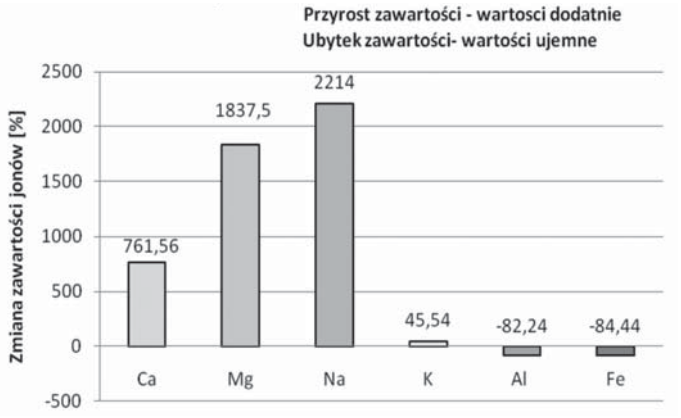
W wodzie gruntowej w „stanie 0" stwierdzono największą zawartość jonów żelaza (48,2 mg $Fe^{ogół}$/dm^3) i glinu (39,3 mgAl^{3+}/dm^3). Najmniejszą zawartość wykazywał magnez (< 0,40 mg Mg^{2+}/dm^3) i sód (< 0,50 mg Na^{+}/dm^3). Stosunkowo niedużo było wapnia (3,59 mg Ca2+/dm^3).

W wodzie uzyskanej z zawiesiny gruntowej poddanej działaniu ciśnienia 400 MPa, zawartość czterech jonów — z sześciu badanych — wyraźnie wzrosła (w tym trzech szokowo), a dwóch wyraźnie zmalała (tabela 1, rys. 2).

Zawartość sodu wzrosła o 11,07 mg/dm^3, czyli ponad 22–krotnie w porównaniu z jego zawartością w stanie wyjściowym. Zanotowano również bardzo duży, ponad 18-krotny wzrost zawartości jonów magnezu (wzrost o 7,35 mg/dm^3) i ponad 7-krotny wzrost jonów wapnia (wzrost o 27,34 mg/dm^3). Zaznaczył się także wzrost jonów potasu (o 45,54%), chociaż nie tak duży, jak trzech wcześniej omówionych jonów. Spadła natomiast wyraźnie zawartość jonów glinu (o 82,24%) i żelaza (o 84,44%).

6. Dyskusja wyników i wnioski

1) W celu osiągnięcia pełnego nasycenia wodą badanego iłu, spreparowano jego przesycenie. Ił wysuszony w temperaturze 60^{o}C, przetarto w moździerzu i przesiano przez sito



Rys. 2. Zmiana zawartości jonów w odcieku wodnym z zawiesiny iłu wywołana działaniem ciśnienia 400 MPa

0,04 mm. Z tego odważono 20 g gruntu i w kolbie miarowej zalano wodą destylowaną do łącznej objętości 200 dm^3. W badaniu chemicznym przeprowadzonym po dwóch dobach stwierdzono, że z gruntu przeszły do wody jony żelaza ($Fe^{ogól}$), glinu (Al^{3+}) i potasu (K^+) oraz w niewielkie ilości wapnia (Ca^{2+}). Zaszła więc wymiana jonowa powiązana z hydrolizą. W ten sposób utworzył się wyjściowy stan równowagi jonowej układu „minerały ilaste–woda". Okres dwóch dób, jaki minął od spreparowania zawiesiny do wykonania analizy chemicznej nie miał istotnego wpływu na wynik, ponieważ reakcja wymiany jonowej zachodzi natychmiast [10, 12].

2) W następstwie oddziaływania na przesycony grunt ilasty ciśnienia hydrostatycznego o wartości 400 MPa nastąpiła aktywacja sorpcyjna minerałów ilastych. Objawiło się to zmianą składu chemicznego wody (cieczy). Z cząstek iłowych uwolnione zostały jony metali niskowartościowych (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} i K^+), ale o dużych promieniach jonowych. Natomiast zaadsorbowane zostały jony wysokowartościowe $Fe^{2+,3+}$ i Al^{3+}, o małych promieniach jonowych, zwłaszcza glin.
3) Nie wykluczone, że zapotrzebowanie na jony wysokowartościowe było jeszcze większe niż aktualna ich zawartość w wodzie. Efekt, który się objawił tak wyraźną reakcją wymiany jonowej może być wskaźnikiem, że pod wpływem wysokiego ciśnienia doszło do rozbicia sieci strukturalnych, powstania nieciągłości strukturalnych i utworzenia stanu niewysycenia ładunków ujemnych. Generalnie, można przyjąć, że wskutek oddziaływania wysokich ciśnień nastąpiła przebudowa wewnętrzna pakietów strukturalnych minerałów ilastych. W tej sytuacji, najważniejszym spostrzeżeniem jest efekt intensywnego wzrostu reakcji jonowymiennych, niezależnie od tego, który z minerałów ma w tym wiodący udział — illit, kaolinit, czy beidellit. Naruszenie fizyczne sieci strukturalnej każdego z nich skutkuje wzrostem jego aktywności sorpcyjnej, pozostaje tylko kwestia skali zjawiska.
4) Poziom uzyskanych wartości — niezależnie od wielkości ewentualnego błędu — pokazuje, że zastosowane ciśnienie hydrostatyczne 400 MPa prowadzi do wewnętrznej przebudowy struktury minerałów ilastych, objawiającej się sorpcją jonów metali wielowartościowych,

takich jak żelazo ($Fe^{2+,3+}$) i glin (Al^{3+}) i desorpcją metali niskowartościowych, takich jak sód (Na^{+}), magnez (Mg^{2+}) i wapń (Ca^{2+}), o relatywnie dużych promieniach jonowych.

Podziękowanie

Pragnę podziękować Panu dr. inż. Zdzisławowi Sysakowi z Politechniki Wrocławskiej za poświęcony czas i umożliwienie realizacji założonego programu badań na wysokociśnieniowym stanowisku badawczym, którego jest autorem.

LITERATURA

[1] *Badura J., Przybylski B., Cwojdziński S.*: Opracowanie Ekofizjograficzne dla Województwa Dolnośląskiego. Rozdz. Geologia. Zarząd Województwa Dolnośląskiego. Woj. Biuro Urbanistyczne we Wrocławiu, Wrocław, 2005
[2] *Choma-Moryl K.*: Mikrostruktury iłów poznańskich okolic Wrocławia. Archiwum Mineralogiczne, t. XLI, z.1. Wyd. Geologiczne PAN KNG, Warszawa, 1986, s. 193–200
[3] *Dolinar B.*: The Impact of Mineral Composition on the Compressibility of Saturated Soils. Mechanics of Materials 38, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 599–607
[4] *Fijał J., Kłapyta Z., Żabiński W., Żyła M.*: Właściwości powierzchniowe minerałów ilastych i możliwości ich modyfikacji. Prace Mineral. Nr 65, Wyd. PAN Oddz. Kraków, Wrocław–Warszawa–Kraków–Gdańsk, 1980
[5] *Gawriuczenkow I.*: Skład mineralny gruntów spoistych a ich właściwości deformacyjne. Geologos, Vol. 11, Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań, 2007, s. 454–462
[6] *Gustkiewicz J., Nowakowski A.*: Deformacje i pękanie skał w warunkach laboratoryjnych.. Archives of Mining Sciences, Vol. 49, nr spec., Kraków, 2004, s. 8–50
[7] *Kisiel I., Lysik B.*: Zarys reologii gruntów. Działania obciążenia statycznego na grunt. Wyd. Arkady, Warszawa, 1966
[8] *Koszela J., Koszela-Marek E., Sysak Z.*: Weryfikacja zmian ściśliwości wody i roztworu soli NaCl pod wpływem wysokich ciśnień. Kwartalnik Akademii Górniczo–Hutniczej, Rok 32, Zeszyt 2, UWND AGH, Kraków, 2008, s. 205–211
[9] *Koszela-Marek E.*: Charakterystyka zmian ściśliwości roztworów soli NaCl pod wpływem wysokich ciśnień hydrostatycznych. Górnictwo i Geoinżynieria, Kwartalnik AGH, Rok 33, Zeszyt 1, UWND AGH, Kraków, 2009, s. 361–367
[10] *Kulesza Wiewióra K.*: Budowa i własności minerałów ilastych. [w:] Grabowska-Olszewska B. (red.), Metody badań gruntów spoistych. Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1990
[11] *Min S., Sastry S.K., Balasubramaniam V.M.*: Compressibility and Density of Select Liquid and Soils Foods Under Pressures up to 700 MPa. Journal of Food Engineering 96, Elsevier, 2010, pp. 568–574
[12] *Myślińska E.*: Laboratoryjne badania gruntów. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2001
[13] *Prikłoński W.A.*: Gruntoznawstwo. Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1955
[14] *Pusch R.*: Waste disposal in rock. Developments Engineering in Geotechnical 76. Elsevier, Amsterdam, 1994
[15] *Stoch L.*: Minerały ilaste. Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1974
[16] *Sysak Z.*: Wytwarzanie wysokich ciśnień – reaktor wysokociśnieniowy. Raport SPR nr 21/97, Inst. Techniki Cieplnej i Mech. Płynów Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997