



Wojciech PANNA*, Piotr WYSZOMIRSKI**, Jerzy MOTYKA***

Możliwości wykorzystania wybranych surowców smektytowych jako materiałów dla celów hydroizolacyjnych

Streszczenie: Surowce zasobne w smektyty – ze względu na drobne uziarnienie i właściwości barierowe – są chętnie stosowane w różnego rodzaju hydroizolacjach. Przedmiotem przeprowadzonych badań było określenie przydatności takich surowców jak bentonit ze słowackiego złoża „Kopernica III” oraz ilu beidellitowy z KWB „Bełchatów” do budowy mineralnych barier izolacyjnych składowisk niebezpiecznych odpadów, a także wykorzystanie modyfikowanych odmian tych surowców w charakterze głównego składnika hybrydowych materiałów hydroizolacyjnych oraz mieszanek bentonitowo-gruntowych. Zawartość minerałów grupy smektytu – określona metodą sorpcji błękitu metylenowego – wyniosła 70% dla bentonitu z Kopernicy oraz 56% dla ilu beidellitowego z KWB Bełchatów. Wysoki udział smektytu w ile z Bełchatowa pozwala na traktowanie go jako wartościowego substytutu importowanej kopaliny z Kopernicy. W celu pełnej charakterystyki omawianych surowców wykonano – oprócz określenia zawartości smektytu – takie badania jak: pełna analiza chemiczna, rentgenograficzna analiza fazowa, analiza składu ziarnowego, oznaczenie edometrycznego wskaźnika pęcznienia i ciśnienia pęcznienia oraz dokonano pomiaru filtracji mieszanek bentonitowo-gruntowych za pomocą edometru cieczowego. Uzyskane wyniki badań wskazują, że analizowane surowce spełniają kryteria przydatności do budowy sztucznych barier izolacyjnych. Zdolność do wymiany kationów badanych surowców sprawia, że mogą być one stosowane również jako składniki hybrydowych materiałów hydroizolacyjnych oraz mieszanek gruntowo-bentonitowych.

Słowa kluczowe: bentonit, il beidellitowy, Kopernica, Bełchatów, hydroizolacja

Potential applications of certain smectite raw materials in waterproofing

Abstract: Mineral raw materials rich in smectites are often used – due to their fine grains and barrier properties – in different waterproofing applications. This study determined the suitability of bentonite from the Kopernica III deposit (Slovakia) and beidellite clay from the lignite mine in Bełchatów (Poland) for constructing mineral barriers in the landfills of hazardous waste sites and – after proper modification – as main components in hybrid

* Mgr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków,

** Prof. dr hab. inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków; Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Tarnów; e-mail: pwysz@agh.edu.pl

*** PTH CERTECH, Niedomice k. Tarnowa

waterproof materials and bentonite-soil blends. The contents of smectite-group minerals, determined through the methylene blue method, are 70% in the Slovakian bentonite and 56% in the Polish beidellite clay. Due to high content of smectites the Bełchatów clay could be a substitute for the bentonite imported from Kopernica. To obtain a full characterization of this two raw materials, the following investigations were performed in addition to specifying the content of smectites: chemical and XRD analyses, determination of particle size distribution, swelling index rate and swelling pressure, as well as measurements of the water permeability of bentonite-soil blends. The results indicate that the smectite-rich clays from both Kopernica and Bełchatów meet the requirements as raw materials suitable for constructing artificial isolating barriers. Considering the exchange cation capabilities, both clays can also be used as components in hybrid waterproofing materials and bentonite-soil blends.

Key words: bentonite, beidellite clay, Kopernica, Bełchatów, waterproofing

Wprowadzenie

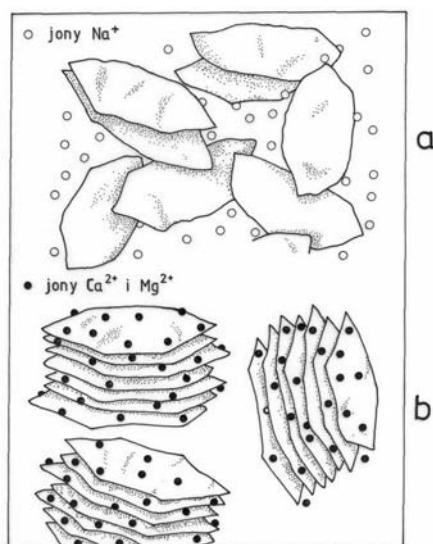
Stosowanie bentonitów jako materiałów inżynierskich zostało zapoczątkowane w drugiej połowie XX wieku w USA, gdzie był używany jako dodatek uszczelniający w konstrukcjach tam rzecznych oraz budowli wodnych. W latach siedemdziesiątych zauważono, że bentonit zapobiega przenikaniu do gleby różnego rodzaju zanieczyszczeń. Na początku 1980 r. w Niemczech surowce ilaste zaczęto wykorzystywać do uszczelnień składowisk niebezpiecznych odpadów jako sztuczną barierę ochronną (Koch 2002). Drugim sposobem postępowania po zastosowaniu naturalnych gruntów spoistych do tworzenia sztucznych barier izolacyjnych jest doszczelnianie gruntu macierzystego za pomocą bentonitu. Decyzja o doszczelnianiu jest związana z właściwą lokalizacją składowiska, na którą mają wpływ czynniki techniczne oraz społeczno-kulturowe. Często inwestorzy nie mają wyboru co do potencjalnych lokalizacji składowiska i doszczelnianie gruntów naturalnych staje się jedyną możliwą alternatywą z uwagi na koszty transportu tradycyjnych surowców ilastych (Cichy, Bryk 2006).

Bentonity stosowane są coraz częściej w celu zabezpieczenia budynków lub budowli jako izolacje przeciwwilgociowe i przeciwwodne. Występują one w różnej postaci: używa się granulatu czystego bentonitu, a także mogą to być maty i panele bentonitowe, tuby, szpachle oraz taśmy pęczniące. Wykorzystuje się w nich zdolność bentonitu do przyjmowania w przestrzenie międzypakietowe cząsteczek związków polarnych (w tym wody). W wyniku wypełnienia tych przestrzeni następuje zwiększenie odległości między pakietami, a w konsekwencji wypełnienie przestrzeni międzyziarnowych i uszczelnienie układu. Bentonitowe materiały hydroizolacyjne należą do izolacji typu aktywnego. Oznacza to, że istnieje możliwość samodoszczelnienia się izolacji nawet w przypadku znacznych uszkodzeń, co wyróżnia je na tle innych materiałów hydroizolacyjnych (Szarugiewicz 2007). Surowce ilaste wykorzystuje się także w spoiwach iłowo-cementowych, które znajdują zastosowanie w budowie i konserwacji urządzeń hydrotechnicznych. Spoiwa te charakteryzują się dużą możliwością regulacji takich właściwości jak: parametry reologiczne, wytrzymałość i współczynnik filtracji stwardniałych spoiw. Cechy te pozwalają na rozszerzenie zakresu ich stosowania (Wójcik i in. 2009).

W ostatniej dekadzie ubiegłego wieku zaobserwowano wzrost zainteresowania właściwościami przesłonowymi surowców ilastych. W szczególności prowadzono badania nad ich przydatnością do budowy sztucznych barier izolacyjnych składowisk odpadów. Ze względu na brak krajowych zasobów przedmiotem szerokiego, przemysłowego zainteresowania są bentonity importowane, przede wszystkim ze Słowacji (Lewicka, Wyszomirski

2008). Wiąże się to z ich dobrą jakością, a także niewielką odległością między słowackimi złożami tej kopaliny i krajowymi użytkownikami tego surowca. Do budowy sztucznych barier izolacyjnych mogą też znaleźć zastosowanie ility beidellitowe z KWB Bełchatów. W krajowej literaturze wskazano na możliwość wielokierunkowego ich wykorzystania jako warstw uszczelniających składowisk, warstw rekultywacyjnych składowisk i hałd, pionowych przesłon iłowych oraz materiału do stabilizacji składowisk popiołów (Majer 2003). Porównanie właściwości tych iłów z kryteriami dotyczącymi przydatności gruntów do budowy mineralnych barier izolacyjnych pozwala zakwalifikować je do odmian praktycznie nieprzepuszczalnych. Dzięki temu wykorzystano je m.in. do budowy przesłon mineralnych na składowiskach odpadów komunalnych i popiołów pochodzących z elektrowni Bełchatów, niebezpiecznych odpadów w zakładach chemicznych Tarnowskie Góry i odpadów przemysłowych z huty cynku w Miasteczku Śląskim (Ratajczak i in. 2005).

Stosowanie surowców smektytowych jako składników hybrydowych materiałów hydroizolacyjnych, a także mieszanek gruntowo-bentonitowych, wiąże się ze spełnieniem określonych wymagań dotyczących w szczególności: filtracji, zdolności sorpcyjnych i zdolności do pęcznienia. Korzystne właściwości tych surowców determinowane są głównie rodzajem i zasobnością w minerały grupy smektytu. Występujące w przyrodzie smektyty reprezentują zazwyczaj odmianę wapniową, która wykazuje dużo gorsze właściwości od ich sodowych odpowiedników. Zarówno bentonit ze słowackiego złoża Kopernica III, jak i ility beidellitowe z KWB Bełchatów zawierają wapniową odmianę smektytu, dlatego w celu poprawy ich właściwości konieczny jest proces aktywacji chemicznej. Zastąpienie jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} przez jony Na^{+} powoduje, że tak zmodyfikowany smektyt silnie – w wyniku rozpadania się agregatów na pojedyncze pakiety – pęcznieje w wodzie (rys. 1). Aktywację chemiczną



Rys. 1. Schematyczny obraz ułożenia pakietów w Na-smektycie (a) oraz w Ca,Mg-smektycie (b) (Wyszomirski, Galos 2007)

Fig. 1. Diagrammatic sketch of stacking of layers in Na-smectite (a) and Ca,Mg-smectite (b) (Wyszomirski, Galos 2007)

tego rodzaju, stanowiącą jedną z aktywacji zasadowych, przeprowadza się najczęściej przy użyciu Na_2CO_3 . Przeprowadzone badania wykazały, że kopaliny z Kopernicy i Bełchatowa łatwo ulegają aktywacji zasadowej, czego skutkiem jest znaczna poprawa ich właściwości.

1. Metodyka badań

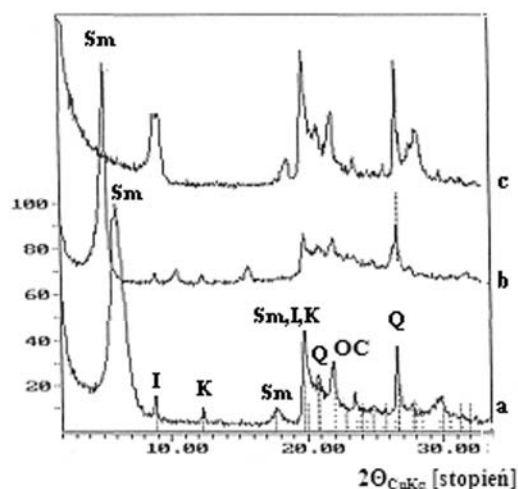
Do oceny właściwości surowców ilastych wykorzystano wyniki badań wykonanych na próbkach pobranych z hałdy surowcowej na składowisku PTH CERTECH w Niedomicach k. Tarnowa. Pobrane próbki posłużyły do wykonania badań, tj. analiz składu ziarnowego, mineralnego, chemicznego oraz określenia zawartości smektytu, których celem było dokonanie ogólnej charakterystyki surowców. Ocena przydatności kopaliny do budowy mineralnych przesłon izolacyjnych składowisk odpadów została oparta na takich parametrach geotechnicznych, jak: współczynnik filtracji, granica płynności, wskaźnik plastyczności, skurczliwość liniowa, a także zawartość części organicznych i węglanu wapnia (Wysokiński 2007).

Badane surowce smektytowe poddano modyfikacji sodowej poprzez dodanie węglanu sodu w ilości 3,5% do bentonitu Kopernica III i 2% do iltu beidellitowego z KWB Bełchatów w stosunku do ich suchej masy, aktywacji fizycznej przy użyciu gniotownika i przecieraka, homogenizacji, a także wysuszeniu otrzymanego produktu. W wyniku wymienionych czynności otrzymano silnie pęczniejące proszki smektytowe, które poddano badaniom w zakresie ich przydatności do wytwarzania hybrydowych materiałów hydroizolacyjnych. Wyznaczono m.in. takie parametry, jak: wskaźnik swobodnego pęcznienia, ciśnienie pęcznienia oraz edometryczny wskaźnik pęcznienia. Modyfikowane surowce posłużyły również jako materiał uszczelniający w mieszankach z innymi surowcami, nie spełniającymi wymogów dotyczących ich wykorzystania jako przesłon mineralnych. Badania te polegały na wyznaczeniu wskaźników filtracji mieszanek o różnym udziale poszczególnych składników. Wykonane pomiary umożliwiły ustalenie optymalnego składu mieszanek zawierających surowiec pęczniejący i składnik poddawany uzdatnieniu.

2. Charakterystyka surowców

2.1. Bentonit Kopernica III

Próbka K0 bentonitu została pobrana w sierpniu 2011 r. ze składowiska surowcowego PTH CERTECH. Charakteryzowała się wilgotnością 28,6% i wykazywała odczyn $\text{pH} = 7,0$. Udział minerałów grupy smektytu, określony metodą sorpcji błękitu metylenowego, dla tej próbki wynosił 70%, natomiast pojemność wymiany kationów – 68 mval/100 g. Analizy: chemiczna, rentgenograficzna i składu ziarnowego bentonitu z Kopernicy (próbka 1045) pochodzą z opracowania Wyszomirskiego i Wodnickiej (2008). Zamieszczone w nim badania rentgenograficzne wykonano na próbce surowej, a także po jej nasyceniu glikolem etylenowym oraz po prażeniu w temperaturze 560°C (rys. 2). Wykazały one, że minerałami ilastymi występującymi w bentonicie ze złoża Kopernica III są: smektyt wapniowo-magnezowy (Sm), illit (I) oraz – w niewielkim stopniu – kaolinit (K). Obecność wapniowo-



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie bentonitu ze złoża Kopernica III (próbka 1045)
 a – próbka surowa, b – po nasyceniu glikolem etylenowym, c – po wyprażeniu w 560°C
 Sm – smektyt, I – illit, K – kaolinit, Q – kwarc, OC – opal-C
 (Wyszomirski, Wodnicka 2008)

Fig. 2. XRD patterns of Kopernica III bentonite (sample 1045)
 a – in the initial air-dried state, b – saturated with ethylene glycol, c – heated at 560°C
 Sm – smectite, Q – quartz, K – kaolinite, I – illite, OC – opal-C
 (Wyszomirski, Wodnicka 2008)

-magnezowej odmiany smektytu została potwierdzona w analizie próbki nasyconej glikolem etylenowym, w wyniku czego nastąpiło przesunięcie pierwszego, podstawowego refleksu tego minerału z wartości $d_{001} \approx 15 \text{ \AA}$ do wartości $d_{001} \approx 17 \text{ \AA}$. Skład mineralny uzupełniają minerały nieilaste, które są głównie reprezentowane przez niewielkie ilości faz z grupy SiO_2 (kwarc, opal cristobalitowy, tj. opal-C).

Analiza chemiczna pierwiastków głównych (tab. 1) wskazuje, że podstawowymi składnikami próbki są SiO_2 i Al_2O_3 . Skład ten uzupełniają tlenki żelaza, magnezu, wapnia i potasu. Występowanie tych składników wiąże się głównie z jonowymi podstawieniami substytucyjnymi w strukturze smektytu oraz z obsadzeniem w nim pozycji międzypakietowych.

Z przeprowadzonej analizy granulometrycznej wynika, że jedynie 18% masy bentonitu stanowią ziarna o wielkości $<0,5 \text{ \mu m}$ (rys. 3), co odpowiada głównie minerałom z grupy smektytów. Udział tej frakcji ziarnowej jest zapewne zaniżony, gdyż minerały te – ze względu na bardzo drobne uziarnienie oraz specyficzny kształt – tworzą zwarte agregaty ziarnowe trudne do rozdzielania w zawiesinach wodnych.

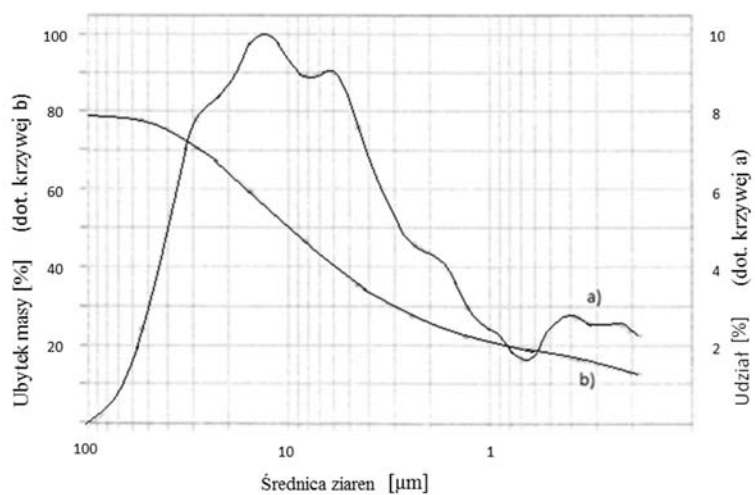
2.1. Il beidellitowy z KWB Bełchatów

Próbkę łu beidellitowego B0 pobrano ze składowiska PTH CERTECH w sierpniu 2011 r. Próbka wykazywała odczyn zasadowy ($\text{pH} = 7,9$) i charakteryzowała się wilgotnością

TABELA 1. Skład chemiczny słowackiego bentonitu ze złoża Kopernica III (Wyszomirski, Wodnicka 2008) i ilu beidellitowego z Bełchatowa (Górniak i in. 1999)

TABLE 1. Chemical compositions of Slovakian bentonite from Kopernica III deposit (Wyszomirski, Wodnicka 2008) and beidellite clay from Bełchatów (Górniak et al. 1999)

Składnik	Bentonit Kopernica III (próbka 1045) [% mas.]	Il beidellitowy Bełchatów (próbka D2/509) [% mas.]
SiO ₂	66,40	66,61
Al ₂ O ₃	22,04	13,3
Fe ₂ O ₃	2,5	4,8
MnO	0,04	0,05
MgO	2,52	0,92
CaO	1,86	1,20
Na ₂ O	0,13	0,04
K ₂ O	1,34	0,42
TiO ₂	0,147	0,80
P ₂ O ₅	0,03	0,04
Strata prażenia	2,02	10,61
Suma	99,02	98,79

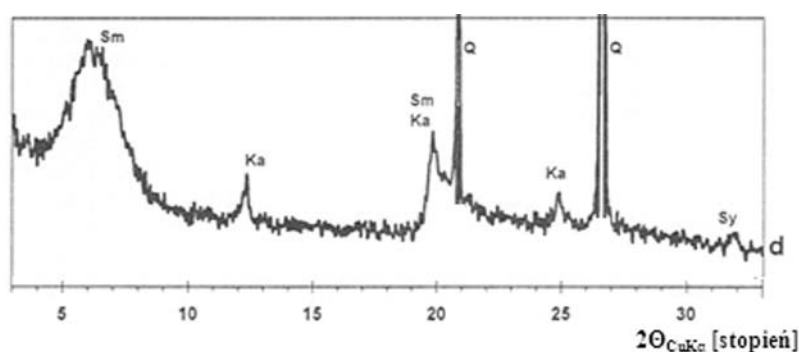


Rys. 3. Krzywa populacyjna (a) i kumulacyjna (b) składu ziarnowego bentonitu Kopernica III (próbka 1045) (Wyszomirski, Wodnicka 2008)

Fig. 3. Population (a) and cumulation (b) curves of the particle size distribution of the Kopernica III bentonite (sample 1045) (Wyszomirski, Wodnicka 2008)

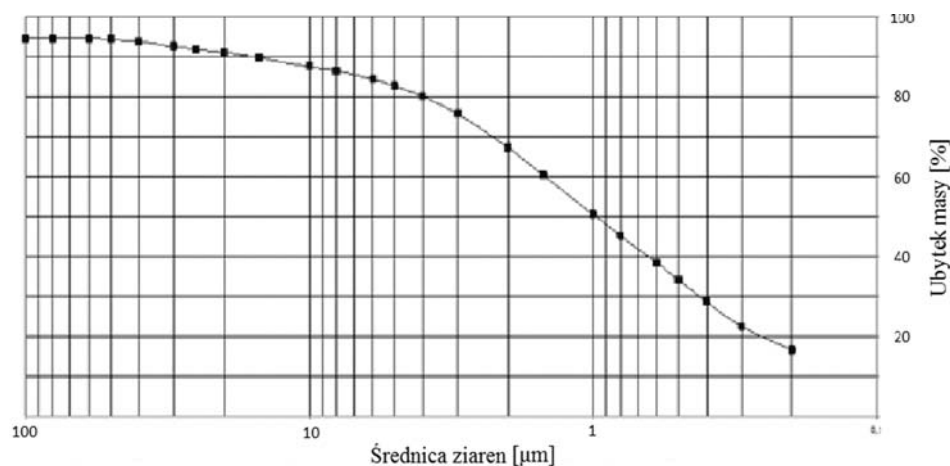
24,9%. Oznaczenie w niej zawartości smektytu metodą sorpcji błękitu metylenowego dało wynik około 56%. Określono również pojemność wymiany kationów, która wynosi 58 mval/100 g. W niniejszej pracy wykorzystano też wyniki analizy rentgenograficznej i chemicznej próbki D2/509 (Wyszomirski i in. 1999; Górniak i in. 1999).

Analiza rentgenograficzna wykazała, że minerały ilaste w ile beidellitowym z Bełchatowa reprezentowane są przez smektyt i kaolinit. Za występowaniem odmiany wapniowej smektytu przemawia wykonana równoległe do badań rentgenograficznych analiza chemiczna, która wskazała na podwyższoną zawartość CaO i bardzo mały udział Na₂O. Mineralemi nieilastymi wchodzącymi w skład omawianego iłu są: kwarc i sydyryt. Obecność tego pierwszego wyraża się na dyfraktogramie rentgenowskim dużą intensywnością refleksów 3,34 i 4,25 Å (rys. 4).



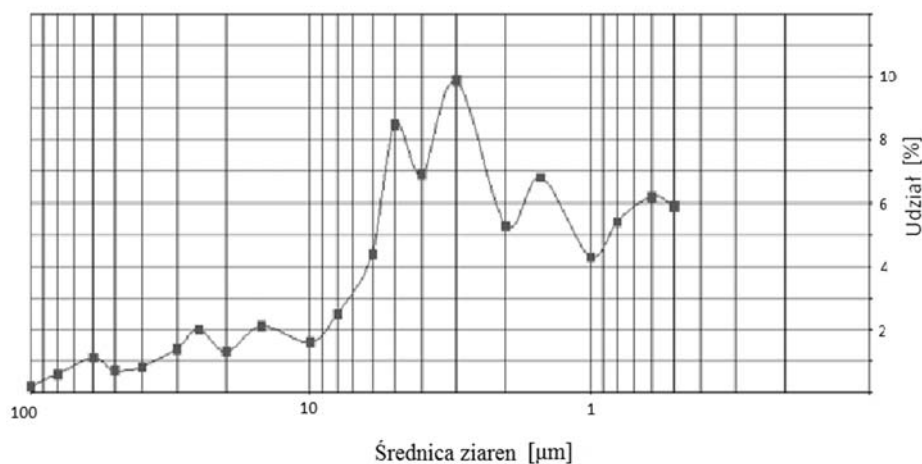
Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski iłu beidellitowego z Bełchatowa (próbka D2/509) (Wyszomirski i in. 1999)
Sm – smektyt, Q – kwarc, Ka – kaolinit, Sy – sydyryt

Fig. 4. XRD pattern of beidellite clay from Bełchatów (sample D2/509) (Wyszomirski et al. 1999)
Sm – smectite, Q – quartz, K – kaolinite, Sy – siderite



Rys. 5. Krzywa kumulacyjna składu ziarnowego iłu beidellitowego z Bełchatowa (próbka B0)

Fig. 5. Cumulation curve of the particle size distribution of beidellite clay from Bełchatów (sample B0)



Rys. 6. Krzywa populacyjna składu ziarnowego łu beidellitowego z Bełchatowa (próbka B0)

Fig. 6. Population curve of the particle size distribution of beidellite clay from Bełchatów (sample B0)

Analiza chemiczna w zakresie pierwiastków głównych (tab. 1) wykazała, że podstawowe tlenki krzemu i glinu uzupełnione są głównie przez tlenki żelaza i wapnia. Zauważalny jest również udział tlenków magnezu i tytanu. Niska zawartość sodu wpływa pogarszająco na właściwości hydroizolacyjne łu beidellitowego, gdyż brak jonów tego pierwiastka jest niekorzystny z punktu widzenia plastyczności i pęcznienia pod wpływem wody.

Analiza ziarnowa łu beidellitowego B0 (rys. 5, 6) wykazała większy udział ziaren $<0,5 \mu\text{m}$ aniżeli w przypadku kopaliny z Kopernicy (próbka 1045), a mianowicie 34%. Obecność tej klasy ziarnowej jest spowodowana występowaniem beidellitu wapniowego. Tylko 5,6% masy próbki stanowi klasa $>100 \mu\text{m}$, co wiąże się z obecnością małej ilości minerałów nieilastych, a zwłaszcza kwarcu. Krzywa populacyjna wskazuje na stosunkowo duży udział ziaren 2–10 μm , czego przyczyną może być obecność kaolinitu.

3. Ocena przydatności surowców mineralnych do budowy barier izolacyjnych

Składowiska odpadów są budowlami inżynierskimi szczególnie uciążliwymi dla środowiska. Ich zadaniem jest odizolowanie i bezpieczne przechowywanie odpadów, gwarantujące minimalizację ich ujemnego wpływu na środowisko. Każde składowisko powinno mieć przesłonę, która zapewnia jego szczelność i chroni wody gruntowe przed skażeniem. Z tego powodu obszary składowisk nie posiadające wystarczająco szczelnej bariery geologicznej w podłożu muszą być dodatkowo uszczelniane przez wykonanie przesłony izolacyjnej. Można wyróżnić ich trzy rodzaje:

- bariery geologiczne – naturalnie występujące warstwy gruntów, praktycznie nieprzepuszczalne, o odpowiedniej miąższości, ciągłości i jednorodności, stanowiące rodzime podłoże;

- mineralne przesłony izolacyjne – specjalnie sprawdzone, odpowiednio uformowane i zagęszczone warstwy gruntów spoistych (czasami z domieszką bentonitu lub innych dodatków ulepszających) w dnie i na skarpach, a także na powierzchni rekultywacyjnej składowiska;
- maty bentonitowe – geomaty wykonane z materiałów syntetycznych i aktywnego, przerobionego materiału naturalnego; stanowią one dodatkową warstwę w profilu uszczelnienia.

Najcenniejszym surowcem używanym do tworzenia przesłon mineralnych są ropy, które jako grunty bardzo spoiste charakteryzują się ekstremalnie niską przepuszczalnością. Przy odpowiednio dobranym typie gruntu i właściwej technologii wykonania stanowią one najlepszą barierę dla przemieszczających się zanieczyszczeń. Zadaniem mineralnej przesłony jest stworzenie nieprzepuszczalnej bariery, która zapobiega przenikaniu odcieków ze składowiska do podłoża, oraz sorpcja szkodliwych dla środowiska związków chemicznych. Materiał na przesłony musi więc spełniać wiele warunków, z których podstawowym jest jak najniższa przepuszczalność. Większość przepisów określa tę wartość jako niższą od 10^{-9} m/s. Drugą najbardziej pożądaną właściwością przesłony jest zdolność do sorbowania zanieczyszczeń zawartych w odciekach. Aby spełnić tę rolę, warstwa gruntu musi wyróżniać się takimi właściwościami, jak: odpowiednia powierzchnia właściwa, zdolność sorpcyjna, pojemność wymiany kationów oraz współczynnik dyfuzji (Majer 2003).

Grunty wykorzystywane do budowy przesłon mineralnych powinny spełniać ponadto określone kryteria przydatności służące do projektowania przesłon i oceny możliwości ich formowania. Ocena przydatności gruntów według Wysokińskiego (2007) polega na przyporządkowaniu wartości parametrów z badań laboratoryjnych do odpowiedniej klasy przydatności. Istotnymi kryteriami przydatności uwzględnionymi przy waloryzacji są: zawartość frakcji ilowej, zawartość frakcji piaskowej, wskaźnik plastyczności, granica płynności, skurek liniowy, zawartość części organicznych, zawartość węgla wapnia oraz zawartość frakcji żwirowej. Każdemu z tych kryteriów przyporządkowano rangę w punktach od 2 do 10 (tab. 2). Przedziały wartości kryteriów przydatności odniesiono do wydzielonych trzech klas przydatności, przypisując im punkty od 0 do 2. W ocenie przydatności gruntów nie zostały ujęte kryteria wytrzymałościowe i odkształceniowe, które są istotne w przypadku projektowania konstrukcji składowiska.

Przydatność P gruntów do budowy mineralnych barier izolacyjnych rozumiana jest jako stopień spełnienia wszystkich istotnych dla wykonania mineralnych barier izolacyjnych kryteriów przydatności w zależności od ich rangi. Przydatność zawiera się w przedziale od 0 do 100 i określona jest wzorem:

$$P = \sum a_i \cdot x_i$$

gdzie:

- a – ranga kryterium przydatności,
- x – klasa przydatności,
- i – kryterium przydatności.

Wyróżnia się trzystopniową skalę ocen przydatności gruntów do budowy mineralnych przesłon składowisk odpadów: bardzo przydatne ($P \geq 80$), przydatne ($40 \leq P < 80$) oraz nieprzydatne bez uzdatnienia ($P < 40$).

TABELA 2. Klasy przydatności gruntów wraz z punktacją zależną od wartości kryterium przydatności (Wysokiński 2007)

TABLE 2. Soil suitability classes depending on the value of the usefulness criterion (Wysokiński 2007)

Kryterium przydatności	Jednostka	Ranga [pkt]	Klasy przydatności i odpowiadająca im punktacja x_i^*		
			III – 0 pkt.	II – 1 pkt.	I – 2 pkt.
Zawartość frakcji ilowej f_i	%	10	<20 lub >80	20–26 lub 71–80	25–70
Zawartość frakcji piaskowej f_p	%	10	>60	0–9 lub 46–60	10–45
Wskaźnik plastyczności I_p	%	8	0–15 lub >70	15–30 lub 60–70	30–60
Granica płynności w_L	%	6	<30 lub >120	30–40 lub 100–120	40–100
Skurcz liniowy L_S	%	6	<4 lub >16	4–8 lub 15–16	9–14
Zawartość części organicznych I_{om}	%	4	>10	5–10	<5
Zawartość $CaCO_3$	%	4	>20	10–20	<5
Zawartość frakcji żwirowej f_z	%	2	>10	5–10	<5

Il beidellitowy i bentonit Kopernica III wykazują wartość parametru przydatności równą odpowiednio 78 i 66 (tab. 3). Na niski wynik waloryzacji w przypadku słowackiego bentonitu miały wpływ takie wielkości, jak: wskaźnik plastyczności, granica płynności i skurcz liniowy. Wartości tych parametrów nie pozwoliły na przypisanie żadnej z badanych próbek najwyższej oceny przydatności. W przypadku surowców zasobnych w smektyty

Tabela 3. Surowce ilaste z Kopernicy (K0) i Bełchatowa (B0) oraz wartości ich parametrów stosowanych w ocenie przydatności dla celów hydroizolacyjnych wraz z określeniem klasy przydatności i punktacją

Table 3. Clayey raw materials from Kopernica (K0) and Bełchatów (B0) and their parameters used in evaluation of these materials for waterproofing applications with suitability class determinations and scores obtained

Kryterium przydatności	Ranga	Wynik oznaczenia		Klasa		Ilość punktów	
	Próbka	K0	B0	K0	B0	K0	B0
Zawartość frakcji ilowej f_i [%]	10	25,7	67,2	I	I	20	20
Zawartość frakcji piaskowej f_p [%]	10	32,8	6,4	I	II	20	10
Wskaźnik plastyczności I_p [%]	8	72,0	67,0	III	II	0	16
Granica płynności w_L [%]	6	111,0	97,0	II	I	6	12
Skurcz liniowy L_S [%]	6	21,0	17,0	III	III	0	0
Zawartość części organicznych I_{om} [%]	4	0,22	0,14	I	I	8	8
Zawartość $CaCO_3$ [%]	4	0,3	0,8	I	I	8	8
Zawartość frakcji żwirowej f_z [%]	2	0	0	I	I	4	4
Suma						66	78

wyniki uzależnione są w dużym stopniu od właściwości sorpcyjnych, których konsekwencją jest duży skurcz suszenia i granica płynności. Surowce zasobne w minerały grupy smektytu uznano jako przydatne do budowy mineralnych barier izolacyjnych, ponieważ spełnione zostało również kryterium filtracji. Współczynniki filtracji surowców smektytowych użytych do badań wynoszą odpowiednio: $7,5 \cdot 10^{-10}$ cm/s dla iltu beidellitowego i $8,1 \cdot 10^{-11}$ dla bentonitu z Kopernicy.

4. Aktywowane proszki bentonitowe jako wypełnienie dla hybrydowych materiałów hydroizolacyjnych

Hybrydowe membrany hydroizolacyjne to kompozyty warstwowe, w których jedną warstwę stanowi bentonit, umieszczony pomiędzy okładzinami lub w szkieletcie innego materiału. Jest to bardzo rozwinięta grupa produktów, z uwagi na możliwość zastosowania różnych rozwiązań technologicznych jeśli chodzi o elastyczność okładziny (bądź szkieletu), w której znajduje się sypki bentonit, a także rodzaj używanych materiałów na okładziny. Zewnętrzne warstwy kompozytów są nasiąkliwe i przepuszczalne dla wody, co umożliwia inicjację procesów żelowania i pęcznienia.

Materiałowi wypełniającemu, tj. bentonitowi, stawia się określone wymagania technologiczne, mające na celu zapewnienie odpowiedniej izolacji przeciwwodnej budynku lub budowli. Wymaganymi właściwościami mieszanki wypełniającej są – według aprobaty technicznej AT-15-6590/2004 – następujące parametry: wilgotność, edometryczny wskaźnik pęcznienia oraz ciśnienie pęcznienia. Dotyczą one zastosowania bentonitów w panelach, matach, taśmach bentonitowych oraz w innych produktach. Ponadto producenci hybrydowych materiałów hydroizolacyjnych deklarują spełnienie innych wymagań surowcowych, takich jak: zawartość montmorillonitu (smektytu) i haloizytu, wskaźnik swobodnego pęcznienia oraz oddawanie fazy ciekłej.

Przeprowadzone badania obejmowały wyznaczenie podstawowych parametrów pęcznienia, tj. edometrycznego współczynnika pęcznienia, ciśnienia pęcznienia i wskaźnika swobodnego pęcznienia. Wyniki przeprowadzonych analiz wykazały, że zdecydowanie lepszymi parametrami charakteryzuje się bentonit Kopernica III (tab. 4). Może być to spowodowane występowaniem różnic strukturalnych pomiędzy beidellitem i montmorillonitem. Charakterystyczną cechą beidellitu jest to, że trudniej pęcznieje, gdyż występują

TABELA 4. Parametry pęcznienia badanych surowców smektytowych przed (próbki K0 i B0) i po ich aktywacji sodowej (próbki KA i BA)

TABLE 4. Swelling parameters of studied smectite raw materials before (samples K0 and B0) and after their soda activation (samples KA and BA)

Parametr	Wymagania	K0	B0	KA	BA
Edometryczny wskaźnik pęcznienia [%]	≥ 150	92,5	68,0	322,5	255,5
Ciśnienie pęcznienia [kPa]	≥ 200	518	405	1 323	704
Wskaźnik swobodnego pęcznienia [cm ³]	–	10	9	38	17

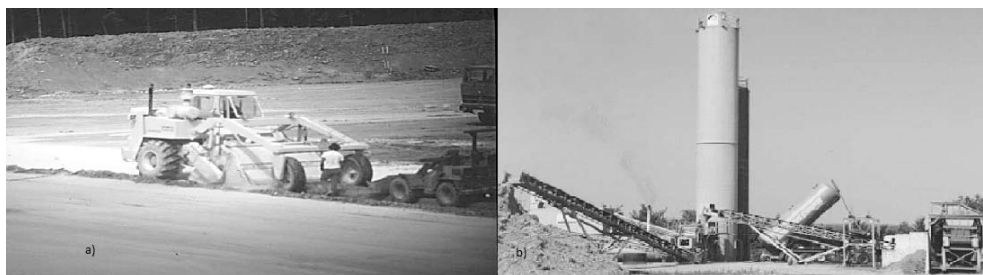
w nim podstawienia glinu za krzem w warstwach tetraedrycznych. Sprawia to, że ładunek skoncentrowany w pakietach silniej oddziałuje z kationami międzypakietowymi, utrudniając penetrację przestrzeni między pakietami przez ciecze polarne (Stoch 1974). Uzyskane wyniki wykazały również znaczną poprawę parametrów w przypadku surowców aktywowanych (próbki KA i BA). Modyfikowane przy użyciu Na_2CO_3 smektyty wykazują znacznie większą zdolność pęcznienia w porównaniu ze smektytami wapniowymi z uwagi na mniejsze oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowanymi pakietami i kationami wymiennymi.

5. Doszczelnianie gruntów naturalnych za pomocą bentonitu

Wyróżnia się dwie metody sporządzania mieszanek gruntowo-bentonitowych: *in situ* tj. na placu budowy oraz w ich wytwórni (fot. 1). Pierwsza z nich polega na wykonaniu warstwy izolacyjnej z wykorzystaniem gruntu znajdującego się w miejscu budowy składowiska. Druga metoda jest bardziej elastyczna, umożliwia bowiem uzyskanie lepiej zhomogenizowanej mieszanki, w której skład może wchodzić więcej surowców (Koch 2002). Duże koszty wiążące się z transportem rekompensowane są przez zużycie mniejszej ilości wartościowego surowca (np. bentonitu) oraz możliwość zmniejszenia grubości izolującej warstwy.

Istotną kwestią związaną z doszczelnianiem gruntów naturalnych za pomocą bentonitu jest wybór gruntu najlepiej nadającego się do tego celu. Wybór ten musi być poprzedzony badaniami laboratoryjnymi próbek gruntu pobranych z wytypowanych wcześniej lokalizacji. Dobór gruntu do prac doszczelniających jest zawsze podyktowany kosztami budowy. Na koszty wykonania doszczelnienia wpływa zarówno zawartość smektytu w składzie proponowanej mieszanki, jak również zastosowanie odpowiedniej techniki wykonania i ułożenia tej mieszanki na miejscu budowy.

W przypadku gruntów niespoistych dodatek bentonitu musi być dużo większy niż w odniesieniu do gruntów spoistych, lecz technologia wykonania i układania mieszanki, a także koszty kontroli jakości w trakcie prowadzenia prac są dużo niższe. Do doszczelnienia najlepiej nadają się grunty o dobrej gradacji uziarnienia oraz zawierające ziarna ostro-



Fot. 1. Wykonanie uszczelnienia składowiska odpadów *in situ* (a) oraz produkcja mieszanek gruntowo-bentonitowych na przykładzie wytwórni w Dortmundzie, Niemcy (b) (Koch 2002)

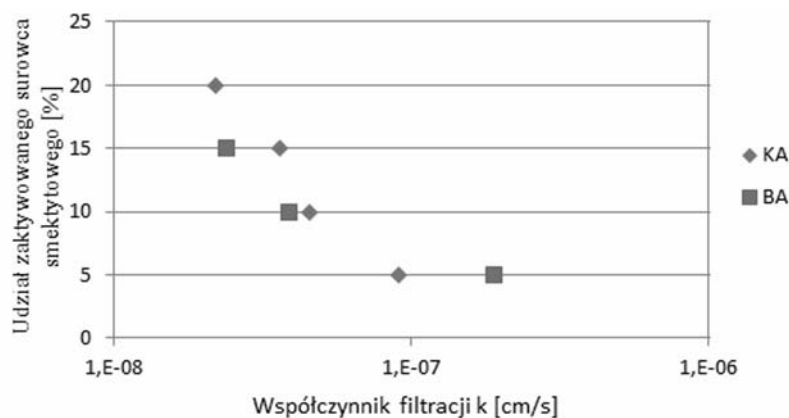
Phot. 1. Sealing *in situ* of a waste landfill (a) and production of bentonite-soil blends on the example of a plant in Dortmund, Germany (b) (Koch 2002)

krawędziste. Unika się wówczas niebezpieczeństwa wypłukiwania najdrobniejszych frakcji ziarnowych, reprezentowanych głównie przez minerały smektytowe, w trakcie filtracji wody.

Dla gruntów spoistych przeprowadza się ocenę ich przydatności do budowy sztucznych barier izolacyjnych, a następnie klasyfikuje się je do odpowiedniej grupy przydatności (według procedury opisanej w rozdziale 3). Doszczelnianiu podlegają grunty nie spełniające wymagań dotyczących przydatności do budowy sztucznych barier izolacyjnych (Cichy, Bryk 2006).

Do badań filtracji mieszanek gruntowo-bentonitowych wykorzystano surowiec ilasty ze Szkucina (woj. świętokrzyskie) nie spełniający samodzielnie wymagań dotyczących przydatności do budowy mineralnych przesłon izolacyjnych oraz piasek kwarcowy z terenu byłej cegielni w Oleśnie (województwo opolskie). Jak dotąd, pierwszy z nich był przede wszystkim przedmiotem badań z punktu widzenia wykorzystania w przemyśle ceramicznym (Wyszomirski i in. 2010). Według kryteriów podanych przez Wysokińskiego (2007) il ze Szkucina (próbka S) wykazuje wartość parametru przydatności równą 74, jednak jego współczynnik filtracji jest nieodpowiedni ($3,7 \cdot 10^{-7}$ cm/s), co dyskwalifikuje ten materiał jako surowiec do samodzielnego uszczelnienia. Z kolei użyty do badań piasek kwarcowy (próbka O) zaliczono – według kryterium podanego przez Pałkę i Saneckiego (1986) – do grupy drobnoziarnistych piasków jednorodnych z domieszką łu i pyłu. W ocenie tej wzięto pod uwagę współczynnik filtracji omawianego surowca ($9,42 \cdot 10^{-4}$ cm/s) i jego uziarnienie.

Na podstawie badań filtracji mieszanek gruntowo-bentonitowych (rys. 7, 8) ustalono minimalny udział aktywowanych proszków pęczniejących. Kryterium była wartość współczynnika filtracji wynosząca maksymalnie 10^{-7} cm/s. Z przeprowadzonych badań wynika,

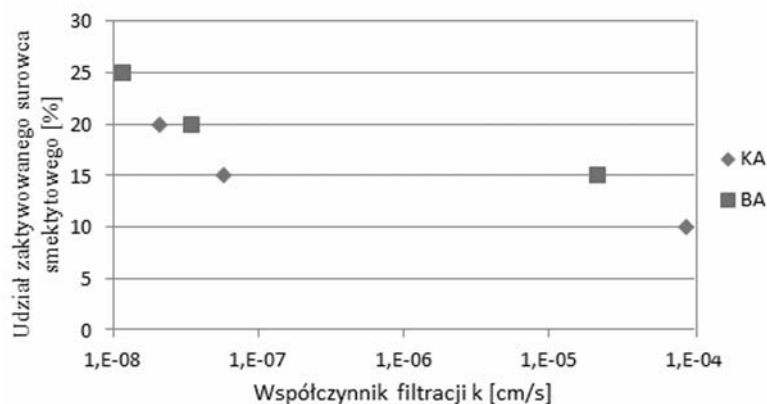


Rys. 7. Współczynnik filtracji k w zależności od udziału składników KA i BA w mieszaninie z surowcem ilastym ze Szkucina

KA – bentonit z Kopernicy po aktywacji sodowej, BA – il beidellitowy z Bełchatowa po aktywacji sodowej

Fig. 7. Permeability index k as a function of the contents of the KA and BA smectite-rich activated components blended with clayey raw material from Szkucin

KA – bentonite from Kopernica after activation with Na_2CO_3 , BA – beidellite clay from Bełchatów after activation with Na_2CO_3



Rys. 8. Współczynnik filtracji k w zależności od udziału składników KA i BA w mieszaninie z piaskiem kwarcowym z Olesna
 KA – bentonit z Kopernicy po aktywacji sodowej, BA – il beidellitowy z Bełchatowa po aktywacji sodowej

Fig. 8. Permeability index k as a function of the contents of the KA and BA smectite-rich activated components blended with quartz sand from Olesno
 KA – bentonite from Kopernica after activation with Na_2CO_3 , BA – beidellite clay from Bełchatów after activation with Na_2CO_3

że dodatek smektytu powyżej określonej zawartości powoduje w przybliżeniu liniową zależność pomiędzy jego procentowym udziałem w mieszance a współczynnikiem filtracji. Poniżej tej granicy pęczniący proszek nie powoduje doszczelnienia gruntu, ponieważ nie wypełnia wszystkich znajdujących się w nim pustek. Przeprowadzone badania mieszanek z surowcami ilastymi wykazały, że wystarczający jest dodatek 5% aktywowanego bentonitu ze złoża Kopernica III i 10% – iłu beidellitowego z Bełchatowa. Badania mieszanek z piaskiem kwarcowym z Olesna prowadzą do wniosku, że dodanie takiej samej ilości modyfikowanego iłu beidellitowego co aktywowanego bentonitu nie wpływa jednakowo na współczynnik filtracji. Aby uzyskać podobną wodoprzepuszczalność należy użyć więcej iłu. Spowodowane jest to mniejszą zawartością minerałów z grupy smektytu. W konsekwencji surowiec beidellitowy z Bełchatowa wykazuje gorsze właściwości uszczelniające.

Podsumowanie

Słowacki bentonit ze złoża Kopernica III oraz krajowy il beidellitowy z KWB Bełchatów wykazują unikalne właściwości, dzięki którym mogą być używane do projektowania materiałów hydroizolacyjnych. Przeprowadzone badania wykazały, że w stanie nieprzetworzonym analizowane surowce ilaste można zakwalifikować do grupy gruntów przydatnych w konstrukcji mineralnych barier izolacyjnych przeznaczonych dla składowisk niebezpiecznych odpadów. Surowce te charakteryzują się też dużą zdolnością sorpcyjną w odniesieniu nie tylko do wody, ale również wielu kationów, których przenikanie do gleb lub wód gruntowych byłoby niebezpieczne dla środowiska.

Specyficzne właściwości aktywowanych przy użyciu sody surowców smektytowych z Kopernicy i Bełchatowa mogą być wykorzystane do wytwarzania hybrydowych materiałów hydroizolacyjnych. Zestawienie wartości parametrów uzyskanych w wyniku przeprowadzonych badań z danymi literaturowymi wskazuje, że z powodzeniem mogą one znaleźć zastosowanie przy wytwarzaniu takich produktów, jak: kartonowe panele hydroizolacyjne, bentomaty oraz taśmy bentonitowe. Oznaczenie filtracji mieszanek gruntów z aktywowanymi surowcami smektytowymi wykazało, że niewielki nawet dodatek zmodyfikowanego materiału uszczelniającego prowadzi do znacznej poprawy właściwości barierowych i osiągnięcia wymaganych w budownictwie wartości normatywnych.

Literatura

- AT-15-6590/2004 – Aprobata Techniczna: Geomaty BENTIZOL HB3, BENTIZOL HB4, BENTIZOL HB5 produkcji LENTEX S.A. ITB Warszawa.
- Cichy W., Bryk J., 2006 – Doszczelnianie gruntów naturalnych za pomocą bentonitu. Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska. <http://www.mos.gov.pl>.
- Górnjak K., Szydłak T., Bahranowski K., Gaweł A., Muszyński M., Ratajczak T., 1999 – Skład mineralny kopalni towarzyszących węglom oraz odpadów poflotacyjnych w aspekcie ich wykorzystania jako składników mieszanek popiołowo-mineralnych. Prace Specjalne PTMin. z. 13, 43–63.
- Koch D., 2002 – Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. Applied Clay Science 21, 1–11.
- Lewicka E., Wyszomirski P., 2008 – Bentonity słowackie i ich wykorzystanie w polskim przemyśle. Gospodarka Surowcami Mineralnymi/Mineral Resources Management 24, z. 4/4, 235–250.
- Majer E., 2003 – Zastosowanie ilów beidellitowych z nadkładu z KWB Bełchatów S.A. jako materiału do budowy składowisk odpadów. Górnictwo Odkrywkowe 45, nr 6, 56–61.
- Pałka J., Sanecki L., 1986 – Grunty budowlane: skrypt dla studentów wyższych szkół technicznych do przedmiotu: mechanika gruntów. Cz. 2, Laboratoryjne badania fizycznych cech gruntów. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- Ratajczak T., Jończyk W., Skórzak A., 2005 – Ekologia a kopaliny towarzyszące na przykładzie złoża węgla brunatnego „Bełchatów”. Górnictwo Odkrywkowe 47, nr 2, 34–38.
- Szarugiewicz C., 2007 – Zastosowania bentonitowych materiałów hydroizolacyjnych Cetco Poland Sp. z o.o. w budownictwie ziemnym. Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska / Uniwersytet Zielonogórski nr 133(13), 399–410.
- Wójcik Ł., Izak P., Kuś R., 2009 – Wpływ zmian składu na właściwości spoiw ilowo-cementowych. Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials 61, nr 1, 27–30.
- Wysokiński L., red., 2007 – Zasady oceny przydatności gruntów spoistych Polski do budowy mineralnych barier izolacyjnych. ISBN 978-83-249-1125-7. Wyd. Instytut Techniki Budowlanej Warszawa, 1–62.
- Wyszomirski P., Galos K., 2007 – Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego. ISBN 978-83-7464-116-6. Wyd. UWND AGH Kraków.
- Wyszomirski P., Gaweł A., Górnjak K., Olkiewicz S., Ratajczak T., Stachura E., 1999 – Wpływ składu fazowego i chemicznego surowców ilastych oraz odpadów poflotacyjnych i popiołów lotnych na właściwości sporządzonych z nich mieszanin. Prace Specjalne PTMin. z. 13, 65–88.
- Wyszomirski P., Muszyński M., Zawrzykraj W., 2010 – Czerwone iły ze Szkucina (woj. świętokrzyskie) i ich przydatność przemysłowa. Gospodarka Surowcami Mineralnymi/Mineral Resources Management 26, z. 3, 5–20.
- Wyszomirski P., Wodnicka K., 2008 – Charakterystyka surowców ze złoża Kopernica. Etap I. Sprawozdanie z badań wykonanych przez AGH Kraków dla PTH CERTECH w Niedomicach k. Tarnowa. Materiały niepublikowane.

