

BARBARA GRABOWSKA-OLSZEWSKA, ANNA ZIELENKIEWICZ

Uniwersytet Warszawski, Polska Akademia Nauk

## OCENA HYDROFILNOŚCI GRUNTÓW SPOISTYCH NA TLE BADAŃ CIEPŁA ZWILŻANIA

UKD 624.131.22:624.131.481.6:624.131.6

Badania gruntów spoistych w układzie grunt-woda są niewątpliwie jednymi z ważniejszych przy rozwiązywaniu szeregu zagadnień inżyniersko-geologicznych. Problem ten staje się szczególnie ważny w przypadku gruntów spoistych, zawierających znaczne ilości frakcji ilowej. Jeśli się uzna, że dominującymi składnikami frakcji ilowej są minerały ilowe, wówczas oddziaływanie wody bądź roztworów, jak wiadomo nie ogranicza się tylko do samej powierzchni cząstek ilowych, lecz również m.in. odnosi się do przestrzeni międzypakietowych. Z oddziaływaniem wody lub roztworów głównie na minerały ilowe wiążą się poza zjawiskami termodynamicznymi również zjawiska sorpcyjne, które w określony sposób kształtują ostateczny typ kompleksu sorpcyjnego gruntów. Zachodzące więc w gruntach spoistych w układzie grunt-woda zjawiska termodynamiczne są wypadkową z jednej strony składu mineralnego badanych gruntów, a zwłaszcza ich frakcji ilowej, z drugiej natomiast charakteru kompleksu sorpcyjnego tych gruntów oraz wielkości sił wzajemnego oddziaływania cząstek.

Intensywność oddziaływania wody bądź roztworów na grunty spoiste, określaną terminem „hydrofilność”, może być badana wieloma metodami. Do jednej z nich należy metoda kalorymetryczna, za pomocą której można określić ciepło zwilżania badanych gruntów.

W omawianym przypadku do badań zastosowano kalorymetr różnicowy typu KR (5) przystosowany do pomiarów małych zarówno krótko, jak i długotrwałych efektów cieplnych. Składa się on z dwóch pojedynczych kalorymetrów (I i II) otoczonych wspólną osłoną izotermiczną. W skład każdego z kalorymetrów wchodzi następujące, główne elementy: naczynie pomiarowe A (ryc. 1), osłona wewnętrzna B, naczynie próżniowe C, osłona zewnętrzna D i pokrywa G.

Naczynie pomiarowe A o pojemności 500 ml wykonane jest z metalu i znajduje się w wewnętrznej również metalowej osłonie kalorymetru. Na zewnętrz-

nej powierzchni bocznej osłony rozmieszczone są równomiernie 24 spoiny termostosu miedź-konstantan, przy czym jeden rodzaj spoin (spoiny pomiarowe) rozmieszczony jest na osłonie wewnętrznej kalorymetru I, zaś drugi rodzaj spoin termostosu (spoiny odniesienia) rozmieszczony jest analogicznie w kalorymetrze II. Wszystkie spoiny termostosu są przymocowane do płytek miedzianych T, odizolowanych od osłony cienką warstwą materiału izolacyjnego.

Całość umieszczona jest w naczyniu próżniowym Dewara C, a następnie w metalowej osłonie zewnętrznej D, wspólnej dla obu kalorymetrów. Do zewnętrznej powierzchni osłony D przylutowana jest miedziana węzownica J, połączona bezpośrednio z układem termostatowym kalorymetru (który stanowią dwa termostaty Höpplera) oraz w górnej części — płyta miedziana K. Przestrzeń między osłoną D a boczną obudową F kalorymetru różnicowego wypełnia materiał izolacyjny E (azbest). Od góry ta część kalorymetru przykryta jest płytą izolacyjną L.

W pokrywie G kalorymetru wykonanej z materiału izolacyjnego oprócz metalowej węzownicy M połączonej z układem termostatowym znajdują się następujące elementy: zasobnik S z badaną substancją, mieszańco Z, grzałka R o oporze  $\approx 40 \Omega$  oraz termometr typu Beckmana N. Zasobnik, mieszańco oraz obudowa grzałki wykonane są w dolnych swych częściach z metalu, w górnych — z materiału izolacyjnego. Elementy umieszczone w pokrywie są zamocowane w specjalnych, dopasowanych otworach. Zasobnik S odłączony jest od pokrywy za pomocą złącza gwintowego P.

Specjalnej budowy (ryc. 2) zasobnik S o pojemności 50 cm<sup>3</sup> umożliwia szybkie i całkowite wysypanie badanego gruntu do cieczy kalorymetrycznej. Składa się on z mosiężnego otwartego u dołu zbiornika w kształcie walca oraz dwóch wykonanych

Tabela I

CIEPŁO ZWILŻANIA (Q)  
KAOLINITU Z SEDLEC I BENTONITU  
Z CHEMIELNIKA  
ORAZ ICH MIESZANIN

Procent		Q cal/g		
kaolinitu	bentonitu	wyniki pomiarów		średnie
100	0	1,24;	1,41;	1,33
80	20	5,15;	5,32;	5,28
70	30	7,54;	8,11;	7,93
60	40	9,44;	9,45;	9,77
40	60	13,45;	14,52;	13,99
30	70	16,61;	17,21;	17,21
20	80	19,42;	19,61;	20,00
10	90		21,04	—
0	100	24,19;	24,86	24,54
—	Bentonit Na			
	100	17,11		—

Tabela II

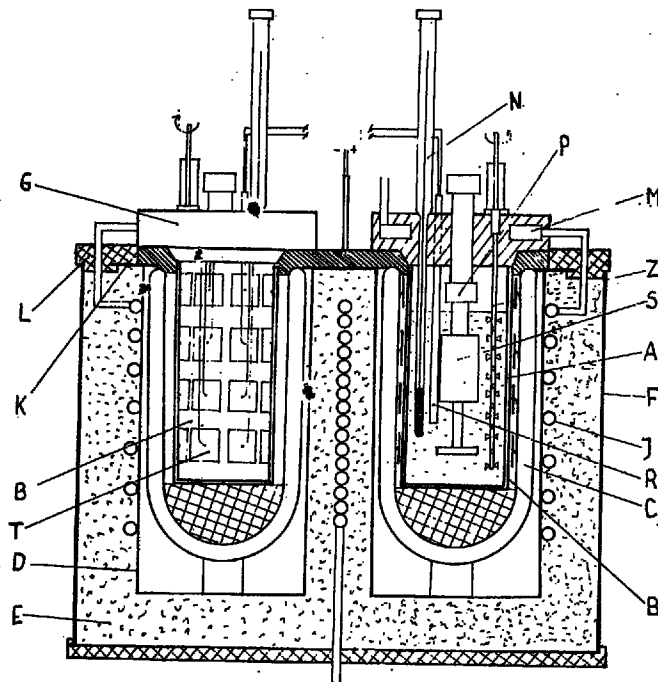
CIEPŁO ZWILŻANIA (Q)  
BENTONITU ORAZ GRUNTÓW ILASTYCH  
Z MACIEROWIA  
O NATURALNYM KOMPLEKSIE SORPCYJNYM—  
WAPNIOWYM

Lokalizacja próbki	Głębokość pobrania w m	Q cal/g		
		wyniki pomiarów		średnie
bentonit z wkopu otwartego	—	14,72;	15,22	14,97
1.10	55	3,99;	4,10	4,05
1.12	58	4,28;	4,55	4,42
1.22	68	4,22;	4,21	4,22
2.19	75	4,08;	4,52	4,30
2.20	79	4,26;	4,06	4,16
3.80	46	4,13;	4,13	4,13
9.11	55	4,27;	4,36	4,32
3.13	60	4,59;	4,32	4,46
3.17	68	4,47	4,55	4,51

Tabela III

CIEPŁO ZWILŻANIA (Q)  
GRUNTÓW BENTONITOWYCH Z RADZONKOWA  
O NATURALNYM KOMPLEKSIE  
SORPCYJNO-SODOWYM  
I WTÓRNICIE NASYCONYCH — WAPNIOWYCH

Lokalizacja próbki	Głębokość pobrania w stosunku do spągu po- kładu 610 na poziomie 400 w m	Q cal/g		
		Charakter kompleksu sorpcyjnego		
		sodowy	wapniowy	
		wyniki pomiarów	wyniki pomiarów	średnie
3	5,4—6,0	5,69	10,25; 10,58	10,42
9	7,5—7,7	8,77	13,23; 13,64	13,44
14	8,6—8,8	8,44	13,41; 13,26	13,34
16	8,9—9,1	—	11,70	—



Ryc. 1. Kalorymetr różnicowy.  
Fig. 1. Differential calorimeter.

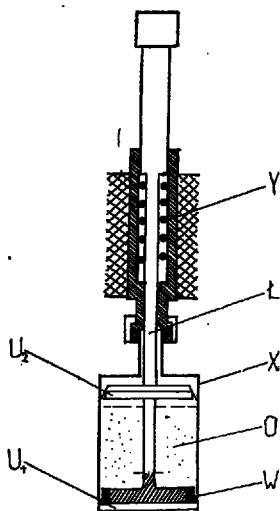
również z mosiądzu tłoczków  $U_1$  i  $U_2$ , umocowanych na wspólnej ruchomej osi  $L$ . Wymagana szczelność połączenia między zbiornikiem  $S$  oraz dolnym tłoczkiem  $U_1$  jest zapewniona poprzez zastosowanie specjalnego kształtu uszczelki gumowych  $W$  oraz silnej sprężyny  $Y$  umieszczonej w górnej części zbiornika.

Kalorymetr różnicowy umieszczony jest na metalowej podstawie, na której umocowano silnik napędzający mieszadła oraz uchwyty przytrzymujące pokrywy i naczynia pomiarowe po wyjęciu ich z kalorymetru.

Pomiary ciepła zwilżania gruntów wykonywano w kalorymetrze II (prawym). Kalorymetr I traktowany był jako wzorcowy i w przeprowadzonych pomiarach krótkotrwałych nie miał większego zastosowania (służył do kontroli wahań temperatury w kalorymetrze różnicowym, związanych z działaniem układu termostatu). We wzorcowym kalorymetrze I, podobnie jak w kalorymetrze II, ciecz ka-

lorymetryczną stanowiła woda, a zasobnik  $S$  (ryc. 1) wypełniony był ściśle określoną ilością badanego gruntu.

Pomiary ciepła zwilżania gruntów wykonywano w sposób następujący. W naczyniu pomiarowym  $A$  (ryc. 1) odważono (z dokładnością do 0,1 g) 292 g wody destylowanej o temperaturze  $\approx 24^\circ\text{C}$ . Do zważonego uprzednio zasobnika  $S$  wsypywano  $\approx 25$  g gruntu i po zamknięciu go tłoczkiem  $U_1$  (ryc. 2) ważono ponownie na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g. Zasobnik z gruntem przymocowywano za pomocą złącza gwintowego do pokrywy kalorymetru, a następnie naciągano sprężynę przytrzymując tłoczek. Naczynie pomiarowe z wodą przykryto do pokrywy i całość umieszczono w osłonie wewnętrznej  $B$  kalorymetru (ryc. 1). Następnie w kalorymetrze pomiarowym włączono mieszadło  $Z$  oraz grzejnik  $R$ . W momencie uzyskania żądanej (zawsze możliwie jednokowej) temperatury wyłączano źródło prądu. Po upływie czasu  $\approx 30$  minut rozpoczynano pomiar kalorymetryczny, który wykonywano według ogólnie przyjętych zasad dla pomiarów krótkotrwałych. Proces inicjowano poprzez zwolnienie sprężyny w zasobniku  $S$  i wysypanie badanej próbki do cieczy kalorymetrycznej. Ilość wydzielonego ciepła mierzono za pomocą umieszczonego w cieczy kalorymetrycznej termometru typu Beckmana oraz w celu kontroli — za pomocą termostosu opisanego powyżej. Dla badanych próbek uzyskano w kalorymetrze przyrosty temperatury od 0,087 do  $1,814^\circ\text{C}$ .



Ryc. 2. Zasobnik.  
Fig. 2. Container.

Ilość ciepła  $Q$  obliczano na podstawie przyrostu temperatury  $\Delta t$  w kalorymtrze oraz ilości użytego do badań gruntu  $a$  zgodnie z równaniem:

$$Q = K \frac{(\Delta t + \Sigma v)}{a}$$

w którym  $K$  oznacza stałą kalorymetryczną układu, zaś  $\Sigma v$  — znaną i powszechnie stosowaną poprawkę na promieniowanie Regnaulta-Pfaundlera.

Stałą kalorymetryczną  $K$  kalorymetru II wyznaczono na podstawie pomiaru ciepła Joule'a wydzielonego w kalorymtrze przy użyciu grzałki R (ryc. 1). Wykonano kilka pomiarów stałej  $K$ , wydzielając w kalorymtrze ciepło przez okres około 10 min. i uzyskując przyrosty temperatury rzędu  $1,8^\circ\text{C}$ . Na podstawie tych pomiarów stwierdzono, że stała kalorymetryczna kalorymetru II wynosi  $365 \pm 3 \text{ cal}/^\circ\text{C}$ .

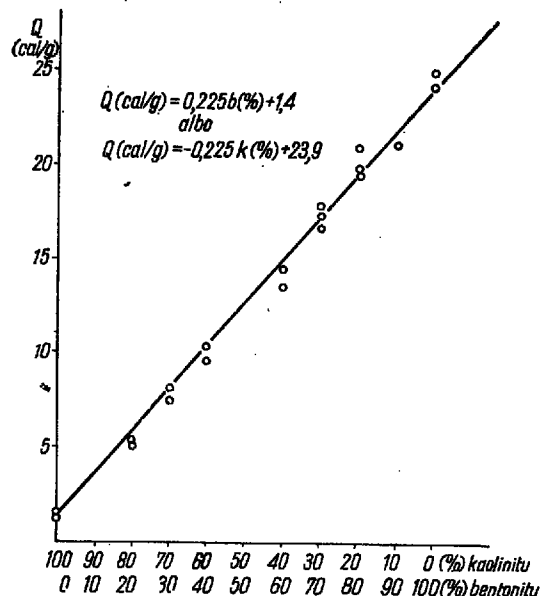
Badania ciepła zwilżania wykonano dla kaolinitu z Sedlec CSRS i bentonitu z Chmielnika przy zachowaniu ich naturalnego kompleksu sorpcyjnego, tzn. wapniowego oraz dla bentonitu z Chmielnika wtórnie nasyconego sodem. Ponadto badania przeprowadzono dla naturalnych — wapniowych gruntów ilastych z Machowa oraz dla gruntów bentonitowych naturalnych — sodowych z Radzionkowa jak i tych samych, lecz wtórnie nasyconych wapniem.

Wyniki badań przedstawiają tabele I, II, III, w których symbol  $Q$  oznacza ciepło zwilżania, będące efektem termicznym powstającym w momencie oddziaływania wody na cząstkę szkieletu gruntowego, wskutek zmiany energii powierzchniowej przy przejściu z układu grunt-powietrze do układu grunt-woda. Ciepło zwilżania jako efekt termiczny wyrażony tu w cal/g zachodzi głównie w wyniku:

- 1) częściowego uwodnienia powierzchni cząstek,
  - 2) uwodnienia dalszych — niepowierzchniowych jonów warstwy Sterna,
  - 3) uwodnienia jonów warstwy dyfuzyjnej,
- przy czym sumaryczna wielkość tego efektu zależy będzie każdorazowo od powierzchni właściwej badanego gruntu, gęstości ładunku na powierzchni cząstek ilowych oraz rodzaju jonów wymiennych podwójnej warstwy elektrycznej (głównie kationów, natomiast w znacznie mniejszym stopniu anionów).

Istotny również wpływ na wartości ciepła zwilżania ma skład mineralny badanego gruntu, który jak wiadomo warunkuje zarówno powierzchnię właściwą, jak i pojemność wymiany kationowej określającej z kolei ilościowy udział kationów zdolnych do hydratacji w środowisku wodnym, a zatem wielkość ciepła zwilżania.

Zestawione wyniki w tabeli I ilustruje graficznie ryc. 3. Wynika z niej, że istnieje liniowa zależność



Ryc. 3. Wykres zależności ciepła zwilżania ( $Q$ ) od procentowego udziału kaolinitu i bentonitu.

Fig. 3. Diagram of dependence of heat of wetting ( $Q$ ) upon percentage contents of kaolinite and bentonite.

między składem mineralnym, a ciepłem zwilżania ( $Q$ ), tzn. najmniejszą wartość  $Q$  stwierdzono dla kaolinitu z Sedlec, największą zaś dla bentonitu z Chmielnika, który na podstawie badań chemiczno-mineralogicznych można by uznać za montmorylonit. Wartości pośrednie charakteryzują określone procentowo mieszanki mineralne kaolinit + bentonit.

Zależność funkcyjną przedstawioną na ryc. 3 można opisać dwoma równaniami, z których pierwsze odpowiada znanej ilości bentonitu, drugie — znanej ilości kaolinitu:

$$Q(\text{cal/g}) = 0,225 b(\%) + 1,4 \quad (1)$$

$$Q(\text{cal/g}) = -0,225 k(\%) + 23,9 \quad (2)$$

Z wartości  $Q$  przedstawionych w tabelach I, II, III wynika, że grunty o wapniowym kompleksie sorpcyjnym mają wyższe wartości ciepła zwilżania, niż mineralogicznie te same, lecz sodowe, tzn.:

$$Q_{\text{Ca}^{2+}} > Q_{\text{Na}^{+}}$$

Rozwijając ten szereg w oparciu o wyniki badań np. E. Paszyc-Stępkowskiej (4), można go przedstawić następująco:

$$Q_{\text{Ca}^{2+}} > Q_{\text{Mg}^{2+}} > Q_{\text{Na}^{+}} > Q_{\text{K}^{+}}$$

Z uzyskanych i przedstawionych wyżej badań wynika, iż większą zdolność do hydratacji mają kationy o wyższej wartościowości (trój, dwuwartościowe), mniejszą natomiast — jednowartościowe. Wyjątek stanowi jedynie wodór, który najczęściej ze względu na zdolność do hydratacji, zachowuje się jak dwu lub trójwartościowy kation.

Analizując więc zależność między zdolnością do uwodnienia kationów a hydrofilnością gruntu należy stwierdzić, że im są wyższe dla badanych gruntów wartości ciepła zwilżania (pomijając wpływ substancji organicznej) oraz przy założeniu, że są to grunty jednorodne pod względem składu mineralnego tym

jest większy w nich udział kationów o wyższej wartościowości, a zatem tym będzie mniejsza hydrofilność gruntu.

Wynika więc stąd, że sama zdolność jonów do uwodnienia nie oznacza jeszcze wielkości hydrofilności gruntu, gdyż w głównej mierze zależy ona od trwałości wiązań między cząsteczkami gruntu. Tak więc grunty zawierające w przewodzie jony jednowartościowe są bardziej hydrofilne niż grunty o przewodzie jonów wyższej wartościowości. W przypadku więc badanych gruntów stwierdzono, że najwyższą hydrofilnością charakteryzują się grunty bentonitowe — sodowe z Radzionkowa.

#### SUMMARY

The article presents a description of modified differential calorimeter of KR type adapted to measure both short-lasting and long-lasting thermal effects.

As a result of the measurements of heat of wetting ( $Q$  cal/g) in standard soils (kaolinite from Sedlec, bentonite from Chmielnik) and in clay soils from Machów, as well as in bentonite soils from Radzionków, the  $Q$  values are thought to depend mainly upon the mineral composition of soils and upon the character of sorption complex, which affect various hydrophility of soils.

#### LITERATURA

1. Grabowska-Olszewska B. — Wpływ własności sorpcyjnych wybranych typów gruntów spoistych na ich hydrofilność, *Biul. geol. UW*, t. 10, 1968.
2. Grim R. E. — *Clay Mineralogy*. New York 1953.
3. Owczarenko F. D. — *Gidrofilnost' glin i glinistych mineralow*. Kijów 1961.
4. Paszyc-Stępkowska E. — Wpływ rodzaju jonu wymiennego na własności fizyko-mechaniczne bentonitu. *Arch. Hydrot.*, 1960, t. VII, z. 2.
5. Zielenkiewicz W., Kurek T. — Różnicowy układ kalorymetryczny do oznaczeń długotrwałych efektów cieplnych. *Przem. chem.*, 1966, z. 45, nr 5.

#### РЕЗЮМЕ

В статье дано описание модифицированного дифференциального калориметра типа КР, приспособленного для замеров как кратковременных, так и длительных тепловых эффектов.

Проведенные при помощи этого калориметра определения теплоты увлажнения ( $Q$  кал/гр) эталонных грунтов (каолинит из Седлец, бентонит из Хмельника), глинистых грунтов из Махова и бентонитовых грунтов из Радзёнкова показывают, что значения  $Q$  зависят, главным образом, от минерального состава грунтов и характера сорбционного комплекса, которые обуславливают разную гидрофильность грунтов.