PRACE ORYGINALNE

Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 1 (47), 2010: 3–12 (Prz. Nauk. Inż. Kszt. Środ. 1 (47), 2010) Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences No 1 (47), 2010: 3–12 (Sci. Rev. Eng. Env. Sci. 1 (47), 2010)

Joanna FRONCZYK, Jacek BĄKOWSKI, Kazimierz GARBULEWSKI

Katedra Geoinżynierii SGGW w Warszawie Department of Geotechnical Engineering WULS – SGGW

Charakterystyki wytrzymałościowe zeolitu i mieszanek zeolitowo-piaskowych w przepuszczalnych barierach reaktywnych Shear strength characteristics of zeolite and zeolite-sand mixtures in permeable reactive barriers

Słowa kluczowe: przepuszczalne bariery reaktywne, zeolit, wytrzymałość na ścinanie **Key words:** permeable reactive barriers, zeolite, shear strength

Wprowadzenie

Rozwój gospodarczy i związany z nim wzrost standardów życia mieszkańców, jaki w ostatniej dekadzie zachodzi w Polsce, niesie ze sobą nieuniknione zwiększenie ilości ścieków, spływów powierzchniowych z nawierzchni dróg i odpadów, zarówno komunalnych, jak i przemysłowych, które niestety niekorzystnie wpływają na stan środowiska gruntowo-wodnego. Metodą alternatywną w stosunku do najczęściej stosowanej metody pompowania i oczyszczania wód podziemnych (lub innych zwykle kosztownych metod zabezpieczania środowiska) jest wprowadzona w latach

dziewięćdziesiątych XX wieku grupa metod tzw. wspomaganego samooczyszczania, która poprzez stymulującą działalność człowieka wykorzystuje naturalnie zachodzące w środowisku gruntowo--wodnym procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Do grupy tej zalicza się technologie przepuszczalnych barier reaktywnych (PBR), w której wspomaganie procesów oczyszczania polega na wprowadzeniu w podłoże gruntowe materiału o specyficznych właściwościach reaktywnych (np. Powell i in. 1998, Gavaskar 1999, Roehl i in. 2001, Burt i in. 2005, Navarro i in. 2006). Przy projektowaniu PBR powinny być brane pod uwagę trzy kryteria doboru materiałów reaktywnych wypełniających barierę: hydrauliczne, sorpcyjne i mechaniczne (rys. 1) – Fronczyk (2008). Kryteria hydrauliczne i sorpcyjne są równoważne i wzajemnie uzupełniają się w procesie wyboru materiału. Jedynie materiał speł-



RYSUNEK 1. Stateczność podłoża z PBR (a) i kryteria doboru materiału reaktywnego (b) FIGURE 1. Stability of ground with PRB (a) and criteria of reactive material selection (b)

niający jednocześnie oba kryteria powinien być wbudowany w strefę oczyszczania bariery. Trzecie kryterium – mechaniczne, dotyczące właściwości odkształceniowych i wytrzymałościowych, jest istotne z punktu widzenia stateczności i technologii wykonania bariery.

Przedstawione w niniejszym artykule wyniki badań wytrzymałości na ścinanie zeolitu i mieszanek zeolitowopiaskowych (proponowany materiał reaktywny) stanowią podstawę prognozowania warunków stateczności podłoża gruntowego z PBR.

Praca ta została finansowana ze środków na naukę w latach 2005–2008 nr 2P04G 088 29.

Materiał badawczy

W badaniach wytrzymałości na ścinanie zastosowano zeolit słowacki (ZS) o uziarnieniu 0,5–1,0 mm, pochodzący z kopalni Zeocem S.P. w Bystrem, oraz jego mieszanki zpiaskiem wiślanym (PW), zawierające 20% (ZS20), 50% (ZS50) i 80% (ZS80) zeolitu. Zeolit jest minerałem z grupy glinokrzemianów, którego podstawową jednostką trójwymiarowej struktury są tetraedry (Si, Al)O₄, tworzące ciągłą sieć przestrzenną o strukturze szkieletowej i powierzchni właściwej, wynoszącej 28,7 m²·g⁻¹ (rys. 2). Głównym minerałem, wchodzącym w skład złoża zeolitów słowackich, jest klinoptylolit, którego skład komórki elementarnej ma postać (K₂, Na₂, Ca, Mg)₄Al₈Si₄₀O₉₆·24H₂O.

Poza badaniami próbek zeolitu i mieszanek zeolitowo-piaskowych niezanieczyszczonych przeprowadzono badania mieszanek zanieczyszczonych, pobranych z kolumn po zakończeniu badań dynamicznych (Fronczyk 2008). W próbkach zanieczyszczonych powierzchnie cząstek badanych materiałów pokryte były jonami. W tabeli 1 zamieszczono wykaz substancji nieorganicznych, którymi zostały zanieczyszczone próbki wykorzystane w badaniach wytrzymałościowych.



RYSUNEK 2. Struktura – zdjęcie mikroskopowe (a) i skład chemiczny (b) zeolitu słowackiego FIGURE 2. Structure – SEM micrograph (a) and chemical composition (b) of Slovak zeolite

TABELA 1. Wykaz substancji zanieczyszczających mieszanki zeolitowo-piaskowe TABLE 1. List of chemical substances polluted zeolite-sand mixtures

Próbka Sample		ZS	50	ZS20			
	A2	A3	A4	A5	B2	В3	B4
Zanieczyszczenie Pollutants	$\begin{array}{c} CuCl_2\\ CaCl_2 \end{array}$	CuCl ₂ CaCl ₂ MgCl ₂ NH ₄ Cl	CuCl ₂	$\begin{array}{c} CuCl_2\\ CaCl_2\\ MgCl_2\\ NH_4Cl \end{array}$	$\begin{array}{c} CuCl_2\\ CaCl_2^+ \end{array}$	CuCl ₂	CuCl ₂ CaCl ₂ MgCl ₂ NH ₄ Cl

Metodyka badań

Badania w aparacie bezpośredniego ścinania

Badania wytrzymałości na ścinanie w aparacie bezpośredniego ścinania wykonano w laboratorium uniwersytetu w Darmstadt, zgodnie z niemiecką normą DIN 18 137. Metodyka ta jest powszechnie znana i stosowana głównie do oznaczenia parametrów wytrzymałościowych gruntów piaszczystych, zwłaszcza zagęszczonych w laboratorium, czyli próbek jednorodnych, w których nie ma uprzywilejowanych płaszczyzn ścięcia. Początkowy stopień zagęszczenia próbek wynosił 0,6 dla ZS20 i 0,88 dla ZS50. Badania przeprowadzono w skrzynkach o rozmiarach $100 \times 100 \times 100$ mm, w warunkach pełnego nasycenia próbek z konsolidacją i z odpływem (CD), przy naprężeniach normalnych 120, 170 i 220 kPa. Prędkość przesuwu poziomego wynosiła 0,0965 mm·min⁻¹. Schemat badania i zasady interpretacji wyników przedstawia rysunek 3.

Badania w aparacie trójosiowego ściskania

Próbki zeolitu i mieszanki zelitowo-piaskowej (ZS80) do badań w aparacie trójosiowego ściskania przygotowano przy użyciu specjalnej formy, z zastosowaniem podciśnienia rozcią-



RYSUNEK 3. Schemat aparatu bezpośredniego ścinania i interpretacja wyników: 1 – strefa przedzniszczeniowa, 2 – strefa ścięcia próbki, 3 – strefa pozniszczeniowa, 4 – woda, 5 – próbka; τ_f – wytrzymałość na ścinanie, τ_r – rezydualna wytrzymałość na ścinanie

FIGURE 3. Scheme of direct shear test and interpretation of test results: 1 – prefailure zone, 2 – failure zone, 3 – postfailure zone, 4 – water, 5 – sample; τ_{f} – shear strength, τ_{r} – residual shear strength

gającego gumową membranę (rys. 4). Badano próbki o wymiarach: średnica $d \approx 35,7$ mm, wysokość $h \ge 2d$ (≈ 89 mm). Wykonano trzy serie badań trójosiowych typu CID: dla czystego, powietrznie suchego zeolitu oraz dla czystego zeolitu i mieszanki zeolitowo-piaskowej w warunkach pełnego nasycenia. Badania czystego, powietrznie suchego i w pełni nasyconego wodą zeolitu przeprowadzono w celu określenia wpływu stanu uwilgotnienia na zmiany parametrów wytrzymałościowych. Próbki zeolitu powietrznie suchego były zagęszczane "na sucho" i w takich samych warunkach ścinane.

Badania próbek w aparacie trójosiowego ściskania przeprowadzone w warunkach pełnego nasycenia obejmowały następujące etapy:

Etap I – nasączanie próbek wodą. Pierwszy stopień nasączania przeprowadzono przy grawitacyjnym przepływie wody (flushing), dalsze stopnie nasączania wykonano metoda ciśnienia wyrównawczego (back pressure), polegającą na wtłaczaniu odpowietrzonej wody do próbki za pośrednictwem zamkniętego układu połączonego z dołem i górą próbki. Ciśnienie wyrównawcze i ciśnienie w komorze zwiększano równocześnie w taki sposób, aby izotropowe naprężenie efektywne w próbce nie zmieniało się. Przykładowo, dla naprężenia efektywnego 20 kPa, przy kolejnych stopniach podwyższania ciśnienia w komorze do 70, 90 i 110 kPa, ciśnienie wyrównawcze wynosiło odpowiednio: 50, 70 i 90 kPa. Każdy stopień obciążenia przy nasączaniu utrzymywano przez okres 1-2 godzin, po czym kontrolowano stopień nasycenia próbki, oznaczając parametr Skemptona $B = \Delta u / \Delta u$ $/\Delta\sigma_c$. Oznaczenie polegało na zwiększeniu ciśnienia w komorze σ_c (przy spełnieniu warunku $\Delta \sigma_1 = \Delta \sigma_3$) o niewielką

wartość $\Delta \sigma_c$ (stosowano wzrost o 20 kPa) i pomiarze przyrostu ciśnienia wody w porach (Δu). W przeprowadzanych badaniach nasączanie próbek kończono po sprawdzeniu, że parametr Skemptona *B* jest większy od 0,92.

Etap II – konsolidacja próbek. Próbki konsolidowano przy izotropowych naprężeniach efektywnych: 50, 100 i 200 kPa. Przy konsolidacji próbek ciśnienie wody w porach było równe ciśnieniu wyrównawczemu z ostatniego stopnia nasączania, a izotropowe ciśnienie w komorze, zapewniające uzyskanie żądanego ciśnienia efektywnego, określano z zależności: $\sigma_3 = \sigma'_3 + u_{bp}$. Po wymuszeniu wymaganych wartości σ_3 i u_{bp} oraz połączeniu układów zapewniających ich stabilizację umożliwiano odpływ wody z próbki do urządzenia z ciągłą rejestracją zmian objętości próbki. Konsolidację prowadzono do zaniku odpływu; okres ten w badanych próbkach nie przekraczał 24 godzin.

Etap III – ścinanie metodą z pełnym odpływem (przy zerowej wartości nadwyżki ciśnienia wody w porach). Ścinanie prowadzono według ścieżki standardowej, tj. przy stałej wartości ciśnienia w komorze i zwiększającej się wartości naprężenia pionowego. Prędkość ścinania próbek, wynosząca 1,6 mm·h⁻¹, była mniejsza niż ustalona po analizie przebiegu konsolidacji próbek, co zapewniło całkowite rozproszenie nadwyżki ciśnienia wody w porach przy ścinaniu. Ścinanie prowadzono w aparacie trójosiowego ściskania, wyposażonym w elektroniczne systemy zbierania danych (rys. 4), co zapewniło:

- utrzymanie stałego ciśnienia wody w komorze trójosiowej, a przy badaniach CD również stałego ciśnienia wody w porach,
- rejestrację mierzonych wielkości, tj. odkształcenia pionowego próbki (ε₁), naprężenia pionowego (σ₁), ciśnienia wody w porach (*u*) oraz odkształcenia objętościowego próbki (ε_v),
- możliwość (poprzez wykorzystanie odpowiednich programów komputerowych) śledzenia na bieżąco stanu naprężeń i odkształceń w próbce.



RYSUNEK 4. Widok aparatu trójosiowego ściskania (a) i próbki po zagęszczeniu w formie (b) FIGURE 4. View of triaxial apparatus (a) and specimen after compaction in mold (b)

Wyniki badań

Wyniki badań mieszanek zeolitowo-piaskowych ZS50 i ZS20 w aparacie bezpośredniego ścinania zamieszczono na rysunkach 5 i 6. Podczas ścinania próbek zaobserwowano szybkie osiągnięcie maksymalnej wartości naprężeń stycznych (wytrzymałości na ścinanie) w zakresie 92,0–196,9 kPa; przy dalszym odkształcaniu wytrzymałość zmniejszała się do wartości rezydualnych w zakresie od 73,1 do 134,7 kPa. Zmniejszenie wytrzymałości dla badanych próbek wynosiło średnio 31,4%. Zmniejszenie wytrzymałości spowodowane było utworzeniem się szczelin i przebudową struktury na powierzchni ścięcia. Wartości kąta tarcia wewnętrznego (φ ') badanych materiałów są zbliżone do wartości charakterystycznych dla piasków (Scott i Struct 1980), natomiast wartości spójności (*c*') są większe od zera, co prawdopodobnie jest spowodowane zmianą



RYSUNEK 5. Wyniki badań próbek ZS50 w aparacie bezpośredniego ścinania FIGURE 5. Test results obtained in direct shear apparatus for ZS50 samples



RYSUNEK 6. Wyniki badań próbek ZS20 w aparacie bezpośredniego ścinania FIGURE 6. Test results obtained in direct shear apparatus for ZS20 samples

struktury materiału, częściowym rozkruszeniem materiału na czastki drobne oraz ewentualnym scementowaniem próbek. Porównujac wyniki badań materiału czystego z materiałami zanieczyszczonymi, można zauważyć, że wartości kąta tarcia wewnętrznego i spójności materiałów zmieniają się w nieznacznym stopniu pod wpływem substancji zanieczyszczających. Wyraźne zmiany odnotowano jedynie dla wartości c' mieszanki ZS20 - od 33 do 47% wartości c' materiału czystego. Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że wbudowanie analizowanych mieszanek zeolitowo--piaskowych w warstwę wodonośną podłoża nie wpłynie negatywnie na warunki stateczności podłoża. W tabeli 2 zestawiono wartości kąta tarcia wewnętrznego i spójności, określone jako parametry rezydualnej wytrzymałości na ścinanie, oraz wyrażone w procentach zmniejszenie wytrzymałości na ścinanie, w stosunku do maksymalnych parametrów wytrzymałościowych próbek.

Wyniki badań w aparacie trójosiowego ściskania w postaci ścieżek naprężenia efektywnego przedstawiono na rysunkach 7–9.

Porównanie wyników badań wytrzymałościowych czystego zeolitu w stanie powietrzno-suchym i całkowicie nasyconego wskazuje na specyficzne właściwości tego materiału. W stanie powietrzno--suchym zeolit zachowuje się jak typowy grunt niespoisty, charakteryzując się spójnością c' = 0 kPa i dużą wartością kąta tarcia wewnętrznego $\varphi' = 47^{\circ}$. Procesy cementacyjne zeolitu, wynikające z kontaktu poszczególnych ziaren z fazą ciekłą (woda gruntowa, zanieczyszczenia płynne), powoduja znaczny wzrost spójności ośrodka przy nieznacznym zmniejszeniu kąta tarcia wewnętrznego. W warunkach naprężeń efektywnych parametry wytrzymałościowe zeolitu wynoszą c' = 28 kPa; $\varphi' = 44^{\circ}$. Badania mieszanki zeolitowo-piaskowej (ZS80) wykazały parametry wytrzymałościowe materiału zbliżone do parametrów uzyskanych dla zeolitu. Przy tej samej wartości kąta tarcia wewnętrznego $\varphi' = 44^{\circ}$ uzyskano dla mieszanki spójność c' = 17kPa

TABELA 2. Wartości rezydualne kąta tarcia wewnętrznego i spójności oraz procentowe zmniejszenie wytrzymałości

Próbka Sample	ZS50					ZS20			
	Czysty Pure	A2	A3	A4	A5	Czysty Pure	B2	В3	B4
φ' _r [°]	28,8	24,3	25	30,4	26,7	19,4	24,7	21,6	24,7
<i>c</i> ' _{<i>r</i>} [kPa]	7	18	15	27	12	34	13	22	17,2
Zmniejszenie wytrzymałości [%] Shear strength decrease	36,6	31,3	33,4	30,4	34,6	32,7	25,4	32,2	25,9

TABLE 2. Residual parameters (angle of internal friction and cohesion) and percentage of shear strength decrease



RYSUNEK 7. Wyniki badań wytrzymałościowych czystego zeolitu w stanie pełnego nasycenia FIGURE 7. Test results obtained in triaxial apparatus for fully saturated pure zeolite samples



RYSUNEK 8. Wyniki badań wytrzymałościowych mieszanki zeolitowo-piaskowej ZS80 w stanie pełnego nasycenia

FIGURE 8. Test results obtained in triaxial apparatus for fully saturated zeolite-sand mixture ZS80



RYSUNEK 9. Wyniki badań wytrzymałościowych czystego zeolitu w stanie powietrzno-suchym FIGURE 9. Test results obtained in triaxial apparatus for dry zeolite samples

Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań zeolitu i mieszanek zeolitowo-piaskowych uzasadniają stwierdzenie, że przy zastosowaniu odpowiednich technologii wbudowania w podłoże materiały te nie powinny wpływać na pogorszenie warunków stateczności. Z badań w aparacie bezpośredniego ścinania uzyskano następujące wartości parametrów wytrzymałościowych: φ' w zakresie 31,5- $-36,2^{\circ}, c' = 16-45$ kPa. Duże wartości spójności badanych materiałów wynikają z rozdrobnienia kruchych cząstek podczas zagęszczania i cementacji wywołanej nasączeniem próbek wodą. Badania w aparacie trójosiowego ściskania wykazały większe parametry wytrzymałościowe w porównaniu z wynikami

badań w aparacie bezpośredniego ścinania. Parametry te wynoszą odpowiednio: $\varphi' = 44^\circ$, c' = 17-28 kPa w przypadku próbek całkowicie nasyconych wodą i $\varphi' = 47^\circ$, c' = 0 kPa w przypadku badań próbek suchych.

Porównując wyniki badań materiału czystego z materiałami zanieczyszczonymi można zauważyć, że wartości kąta tarcia wewnętrznego i spójności materiałów zmieniają się w nieznacznym stopniu pod wpływem substancji zanieczyszczających. Wyraźne zmiany odnotowano jedynie dla wartości c'mieszanki ZS20 – od 33 do 47% wartości c' materiału czystego.

Określone w badaniach parametry wytrzymałościowe mogą zostać wykorzystane przy projektowaniu PBR do sprawdzenia stanów granicznych nośności.

Literatura

- BURT T.A., LI Z., BOWMAN R.S. 2005: Evaluation of granular surfactant-modified/zeolite zero valent iron pellets as a reactive material for perchloroethylene reduction. *Journal of Environmental Engineering* 131, 6: 934–942.
- DIN 18 137 (cz. 1): Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte. Bestimmung der Scherfestigkeit. Begriffe und grundsätzliche Versuchsbedingungen.
- FRONCZYK J. 2008: Wykorzystanie mieszanek zeolitowo-piaskowych w przepuszczalnych barierach reaktywnych w rejonie składowisk odpadów. Rozprawa doktorska. SGGW, Warszawa.
- GAVASKAR A. 1999: Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials* 68: 41–71.
- NAVARRO A., CHIMENOS J.M., MUNTANER D., FERNANDEZ A.I. 2006: Permeable reactive barriers for removal of heavy metals: lab-scale experiments with low-grade magnesium oxide. *Ground Water Monitoring* & *Remediation* 26, 4: 142–152.
- POWELL R.M., BLOWES D.W., GILLHAM R.W., SCHULTZ D., SIVAVEC T., PULS R.W., VOGAN J.L., POWELL P.D., LAN-DIS R. 1998: Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation, EPA/600/R-98/125.
- ROEHL K.E., HUTTENLOCH P., CZURDA K. 2001: Permeable sorption barriers for in-situ remediation of polluted groundwater – reactive materials and reaction mechanisms. In: Green 3, The Exploitation of Natural Resources and the Consequences. Thomas Telford Publishing: 466–473.

SCOTT C.R., STRUCT M.I. 1980: An introduction to soil mechanics and foundation. Applied Science Publishers LTD.

Summary

Shear strength characteristics of zeolite and zeolite-sand mixtures in permeable reactive barriers. Permeable reactive barriers (PRB) are treatment technology based on the inserting into the subsoil specific reactive material - for example zeolite. Designing the PRB's requires taking into account three criteria of selection of the reactive materials: hydraulic, sorptional and mechanical. Mechanical criterion, concerning shear strength characteristics is very important due to stability and technology of realization of the barrier. In this paper results of the shear strength tests performed on pure zeolite and zeolite-sand mixtures are presented. The tests were made in the direct shear and triaxial apparatus on the samples with various proportions of mixtures and moisture contents of pure zeolite.

Authors' address:

Joanna Fronczyk, Jacek Bąkowski, Kazimierz Garbulewski

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Katedra Geoinżynierii

ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa Poland

e-mail: joanna_fronczyk@sggw.pl jacek_bakowski@sggw.pl kazimierz_garbulewski@sggw.pl