

ANALISI E MODELLAZIONE DELLA MIGRAZIONE DI SOLUZIONI SOLFATICHE ATTRAVERSO MISCELE AUTOINDURENTI

Virginia Brianzoni

*Dip. FIMET, Università Politecnica delle Marche, Ancona
v.brianzoni@univpm.it*

Evelina Fratolocchi

*Dip. FIMET, Università Politecnica delle Marche, Ancona
e.fratolocchi@univpm.it*

Sommario

La presente nota riguarda il comportamento dei diaframmi con miscele acqua-cemento bentonite (CB) in presenza di soluzioni solfatiche, condizione frequente in siti contaminati oltre che in ambiente marino. In particolare, sono illustrati e discussi i risultati di prove batch e di prove in colonna condotte al fine di valutare le prestazioni idrauliche delle miscele ed i meccanismi di migrazione dello ione solfato e del potassio al variare del tempo di stagionatura.

Introduzione

Nonostante i diaframmi cemento-bentonite (CB) siano molto diffusi per la cinturazione perimetrale di siti contaminati, si hanno a disposizione pochi risultati in letteratura riguardo sia il comportamento a lungo termine in presenza di inquinanti sia i parametri di migrazione (Manassero et al., 1995; Visudmedanukul et al., 2007; Fratolocchi et al., 2010).

Presso il Dip. FIMET dell'Università Politecnica delle Marche è in corso una ricerca finalizzata allo studio della migrazione di soluzioni solfatiche ed in particolare alla stima dei parametri di migrazione attraverso diaframmi autoindurenti. Impiegando soluzioni di K_2SO_4 a diversa concentrazione, sono state condotte e sono attualmente in corso prove batch e prove in colonna finalizzate a valutare i parametri di migrazione al variare del tempo di stagionatura.

Materiali e Metodi

La miscela oggetto della sperimentazione è stata scelta per ottenere buone prestazioni in termini di conducibilità idraulica (in presenza di ambienti chimicamente aggressivi) e buona lavorabilità. Si tratta di una miscela non additivata, composta dal 17.4% di cemento d'altoforno III/B, dal 3.6% di bentonite sodica attivata e da acqua di rubinetto per il 79%. La miscela per le prove in colonna e per una delle prove batch (batch A) è stata confezionata con una fornitura di cemento diversa da quella utilizzata per le altre prove batch (B1, B2 e B3); si tratta comunque di un cemento d'altoforno III/B. Ogni miscelazione è stata eseguita in laboratorio in accordo a ETC8 (1993); sulla miscela fluida sono stati misurati il peso di volume (1.16 g/cm^3), la viscosità Marsh (50 s) e il bleeding (1%). I campioni sono stati lasciati maturare in acqua di rubinetto fino alla stagionatura di prova. La sperimentazione è stata condotta con soluzioni acquose di K_2SO_4 a concentrazioni tra 95 g/l e 0.2 g/l.

Non essendovi una procedura standard per prove batch su miscele CB, si è fatto riferimento alle indicazioni di letteratura per i terreni (US EPA, 1992; ASTM D4319-93). Dato l'elevato contenuto d'acqua delle miscele (circa il 250 %), le prove sono state condotte con un rapporto

solido/liquido di 1:2 (50 g di miscela: 100 ml di soluzione). La miscela è stata sminuzzata in particelle di dimensione inferiore a 2 mm, ottenute dal passaggio al setaccio ASTM n. 10. Il contatto fra fase liquida e solida è stato mantenuto per 72 ore, sufficienti a raggiungere le condizioni di equilibrio, secondo quanto riportato in letteratura (US EPA, 1992; Hong e Glasser, 1999) ed avendo comunque verificato che, per ulteriori giorni di stagionatura, non sono state osservate differenze nell'assorbimento (Fratolocchi et al., 2010). Trascorse le 72 ore, è stata misurata la concentrazione di equilibrio degli ioni K^+ e SO_4^{2-} in soluzione. Le prove batch sono state eseguite a tempi di maturazione della miscela di 13, 34, 40 e 89 giorni, con l'obiettivo di valutare l'influenza della stagionatura sull'isoterma di assorbimento.

Per quanto riguarda le prove in colonna, dopo una stagionatura di circa 2 settimane in immersione in acqua di rubinetto, i campioni di miscela sono stati inseriti in permeametri a parete flessibile e sottoposti ad una tensione efficace isotropica di confinamento di 40 kPa, rilevando deformazioni volumetriche trascurabili. Sono stati quindi permeati a gradiente idraulico costante ($i = 30$) con la soluzione di interesse. Nel liquido effluente, prelevato periodicamente, sono state misurate le concentrazioni di SO_4^{2-} e di K^+ per ottenere le rispettive curve di attraversamento. La permeazione si è protratta ben oltre la fase transitoria, con lo scopo di valutare le prestazioni delle miscele anche nel lungo termine. In questa sede verranno discussi i risultati relativi alla determinazione dei parametri di migrazione.

Risultati

In Fig. 1 e Fig. 2 sono riportati i risultati delle prove batch con le relative isoterme di assorbimento rispettivamente per il potassio e per il solfato. I dati sperimentali ottenuti per lo ione K^+ sono ben interpolati da un'isoterma di tipo lineare (Fig. 1):

$$S = k_d \cdot C_{eq} \quad (1)$$

dove S [-] è la massa di soluto assorbita per unità di massa solida, k_d [L^3M^{-1}] è il coefficiente di distribuzione e C_{eq} [ML^{-3}] è la concentrazione di equilibrio. Lo stesso tipo di isoterma è stata trovata in letteratura per l'assorbimento del K^+ da parte del C-S-H, fino a concentrazioni di 12 g/l (Hong e Glasser, 1999), con valori di k_d tra 0.5 e 4 ml/g in funzione del rapporto Ca/Si. Per le miscele CB i valori di k_d ottenuti sono in accordo con quelli ottenuti per il C-S-H avente bassi rapporti Ca/Si (circa pari a 0.85), tipici del cemento d'altoforno.

Se si escludono i dati della prova batch A (relativi alla miscela confezionata con un cemento di diversa fornitura), dalla Fig. 1 non si osservano significative differenze di k_d all'aumentare del tempo di stagionatura della miscela.

Nel caso del solfato (Fig. 2), la migliore interpolazione dei dati si ottiene con l'isoterma di Langmuir:

$$S = S_m \cdot b \cdot C_{eq} / (1 + b \cdot C_{eq}) \quad (2)$$

dove S_m [-] e b [L^3M^{-1}] sono funzione della specie chimica e del mezzo considerati. Per il solfato si verifica una evidente diminuzione della capacità di assorbimento all'aumentare del tempo di stagionatura della miscela, soprattutto per alte concentrazioni di solfato in soluzione. Tali risultati possono essere spiegati considerando che all'aumentare della stagionatura si ha una minore porosità della miscela che limita il contatto fra matrice solida e soluzione. Non si può escludere che prolungati tempi di contatto (ben superiori alle 72 ore delle prove batch eseguite) possano incrementare l'assorbimento delle miscele con stagionature maggiori. Sono in corso ulteriori sperimentazioni per verificare tale ipotesi.

Dalle Fig. 1 e 2 risulta inoltre che la capacità di assorbimento di una miscela può variare significativamente nell'ambito di una stessa classe di cemento d'altoforno, per forniture diverse, probabilmente a causa della variabilità della composizione della loppa d'altoforno contenuta nel cemento III/B in elevate percentuali (66-80%).

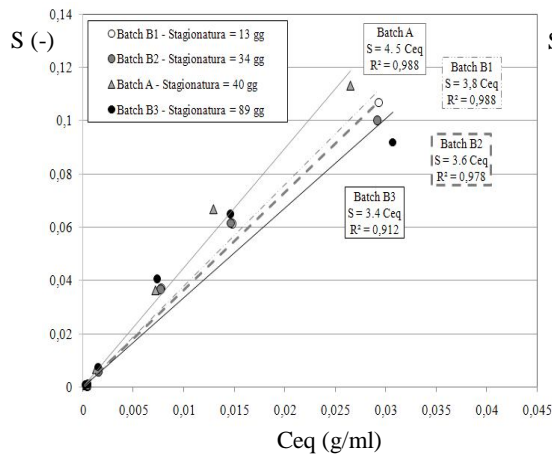


Figura 1. Potassio: isoterme di assorbimento al variare del tempo di stagionatura della miscela CB.

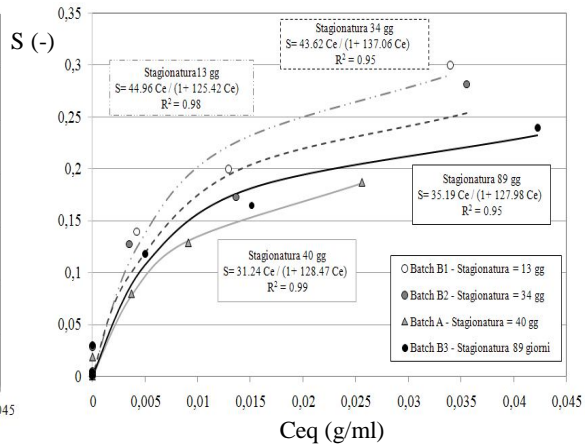


Figura 2. Solfato: isoterme di assorbimento al variare del tempo di stagionatura delle miscele CB.

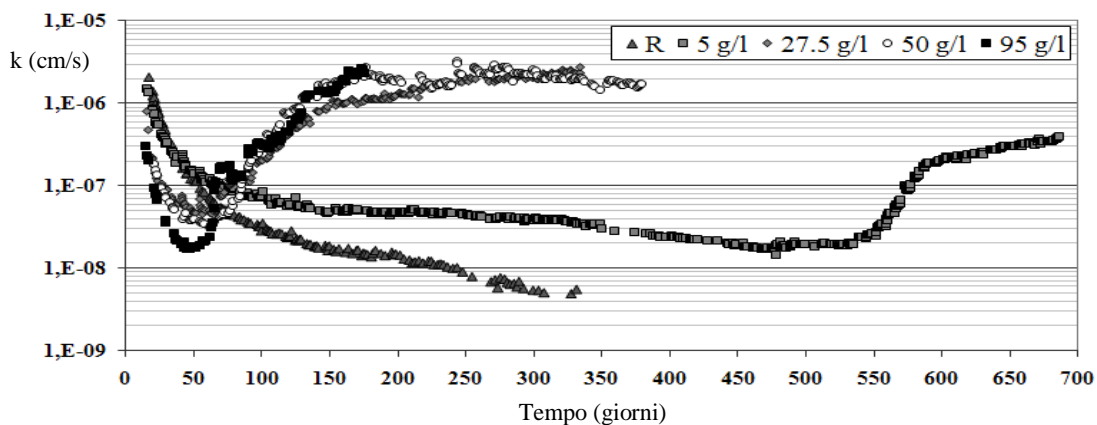


Figura 3. Conducibilità idraulica della miscela al variare della concentrazione di K_2SO_4 della soluzione permeante (R = permeazione con acqua di rubinetto).

In Fig. 3 sono riportati gli andamenti nel tempo della conducibilità idraulica di campioni di miscela permeati con acqua di rubinetto (R) e con soluzioni a diversa concentrazione di K_2SO_4 . In tutti i campioni permeati con le soluzioni solfatiche si ha inizialmente una riduzione della conducibilità idraulica con il tempo di stagionatura più marcata rispetto a quanto avviene con la permeazione in acqua, dovuta alla precipitazione di gesso prodotto dalla reazione tra solfato e idrossido di calcio. A tale riduzione di conducibilità idraulica fa seguito un repentino incremento che si manifesta dopo circa un mese di permeazione per le soluzioni a maggiore concentrazione (95, 50 e 27.5 g/l) e dopo più di un anno di permeazione per la soluzione con concentrazione minore (5 g/l di K_2SO_4). L'aumento di permeabilità è da attribuire alla formazione (successiva a quella del gesso) di ettringite (Gollop e Taylor, 1995) con corrispondente espansione e fessurazione del campione che determina la formazione di vie preferenziali di filtrazione. Il rigonfiamento è stato confermato dall'incremento di volume misurato nei campioni (7-10%) e dalla fitta rete di fessure osservate nei campioni al termine delle prove (Fratolocchi et al., 2010).

Per quanto riguarda l'analisi della migrazione del solfato e del potassio attraverso la miscela, per ognuna delle prove in colonna è stato eseguito un bilancio di massa relativamente a ciascuno dei due ioni, considerando come concentrazione di equilibrio la concentrazione della soluzione permeante. I valori sono stati quindi confrontati con la prova batch eseguita sulla miscela confezionata con la stessa fornitura di cemento (Batch A). Come si può osservare dalle Fig. 4 e 5, i risultati mostrano che l'assorbimento, soprattutto a concentrazioni più elevate e per lo ione solfato, risulta minore rispetto a quello ottenuto dalle prove batch. Tale

risultato si può spiegare considerando che, a causa della fessurazione dei campioni nelle prove in colonna, parte della matrice solida vede limitato il suo contatto con la soluzione permeante. In ogni caso si può osservare che per lo ione potassio l'isoterma ottenuta dal bilancio di massa è prossima a quella delle prove batch ed è comunque lineare. Anche l'isoterma del solfato ottenuta dalle prove in colonna è ben descritta dalla (2) così come avviene per le prove batch. Sulla base di tali considerazioni, le curve di attraversamento dei due ioni attraverso le miscele sono state interpretate assumendo le isoterme di assorbimento di Fig. 4 e 5. Per l'interpretazione sono state escluse le soluzioni in forma chiusa disponibili in letteratura (Van Genuchten e Alves, 1982), sia perché sono relative ad isoterme di assorbimento lineari, sia soprattutto perché valide nell'ipotesi di velocità di filtrazione costante, marcatamente variabile invece (due ordini di grandezza) nel nostro caso. Si è fatto ricorso ad una interpolazione mediante il programma POLLUTEv7, che consente di modellare la migrazione di un soluto attraverso un mezzo poroso tenendo conto della variazione nel tempo della velocità di filtrazione. La modellazione è stata condotta assumendo le condizioni al contorno di concentrazione di soluto costante in ingresso, $C(x=0,t)=C_0$, e spessore infinito del campione. Per tener conto della variazione della velocità di filtrazione, sono stati considerati intervalli di tempo, per ciascuno dei quali è stata assunta la velocità media di filtrazione di prova, un valore del coefficiente di dispersività longitudinale (α_L), del fattore di tortuosità (τ), dei parametri di Langmuir S_m e b per lo ione solfato e del coefficiente di distribuzione k_D per il potassio. Il coefficiente α_L è stato assunto pari a $0.01 \cdot L$, con L = lunghezza del campione (circa 5 cm nelle diverse prove), in accordo con i valori riportati da Freeze e Cherry (1979) per i terreni fini ($\alpha_L = 0.1 - 10$ mm). I valori di τ , S_m , b e k_D sono stati ricavati dalla migliore interpolazione dei dati sperimentali. La porosità della miscela, n , è stata assunta pari a 0.6. In Fig. 6 e 7 sono riportate le curve di attraversamento del solfato e del potassio in funzione del tempo dall'inizio della prova, con le relative migliori interpolazioni, relativamente alla prova con la soluzione solfatica alla concentrazione di 50 g/l; i valori dei parametri relativi a tali interpolazioni sono riepilogati in Tab. 1, dove:

$$D_h = \alpha_L \cdot v_e + D^* \quad (3)$$

è il coefficiente di dispersione idrodinamica [$L^2 T^{-1}$], v_e è la velocità di filtrazione effettiva e D^* è il coefficiente di diffusione. Le curve di attraversamento confermano il ritardo della migrazione del solfato rispetto al potassio, dovuto alla formazione di gesso e di ettringite. Ciò risulta più evidente nei primi giorni di permeazione, ovvero finché la struttura del campione non subisce significative variazioni.

La curva di attraversamento sperimentale dello ione potassio (Fig. 6) risulta ben riprodotta dal modello assumendo lo stesso coefficiente di distribuzione ottenuto dalle prove in colonna. Da tale elaborazione risulta un fattore di tortuosità piuttosto elevato (Tab. 1), tale per cui il coefficiente di diffusione effettiva dello ione attraverso le miscele ternarie risulterebbe dell'ordine di 10^{-6} cm²/s, corrispondente a quanto generalmente ottenuto per i terreni fini compattati (Mitchell, 1991) e quindi superiore a quello relativo alle paste di cemento (Alonso et al., 2001). Assumendo anche per la migrazione dello ione solfato gli stessi valori del fattore di tortuosità ottenuti nell'analisi della migrazione del potassio ed adottando l'isoterma di assorbimento relativa alle prove in colonna, indicata con (b) in Fig. 5, il modello non riproduce l'andamento sperimentale. Una discreta approssimazione della curva di attraversamento sperimentale è stata ottenuta considerando l'isoterma di assorbimento (c) di Fig. 5; in tal caso, anche incrementando i coefficienti τ e α_L (fino a valori comunque realistici), non si ottiene una migliore interpolazione delle concentrazioni misurate nell'effluente nel tempo. Per ottenere un'ottima interpolazione dei dati sperimentali si dovrebbero considerare valori dei coefficienti S_m e b tali per cui l'assorbimento risulterebbe inferiore a quello valutato dal bilancio di massa. Analoghi risultati sono stati ottenuti dalle

prove in colonna eseguite con le altre soluzioni solfatiche.

Alla luce di tali risultati è evidente che il modello assunto non consente una descrizione ottimale della migrazione di soluzioni solfatiche ad elevate concentrazioni attraverso miscele cemento-bentonite. Le ragioni possono essere ricercate innanzitutto nelle condizioni al contorno che il modello consente di assumere, in particolare la concentrazione costante in ingresso anziché la conservazione del flusso di massa (Shackelford, 1994). Si ritiene inoltre che la presenza di fessure osservate nei campioni (alcune visibili ad occhio nudo e comunque rilevate al microscopio ottico) possa richiedere l'adozione di modelli di analisi della migrazione attraverso un mezzo fessurato.

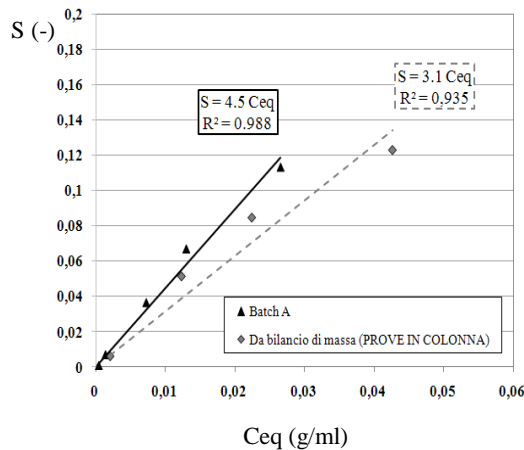


Figura 4. Confronto fra l'isoterma di assorbimento del potassio ottenuta dalla prova batch e dal bilancio di massa (prove in colonna).

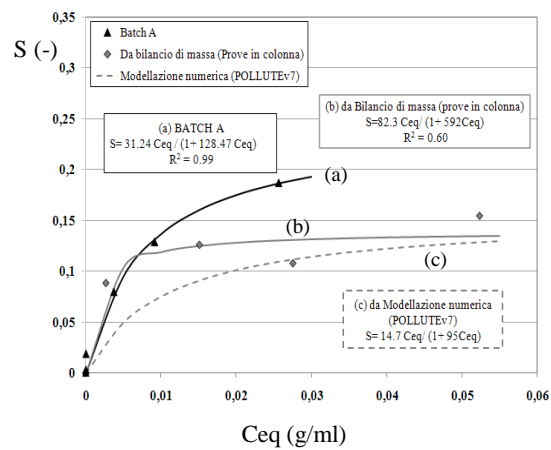


Figura 5. Confronto fra l'isoterma di assorbimento del solfato ottenuta dalla prova batch, dal bilancio di massa (prove in colonna) e dalla modellazione.

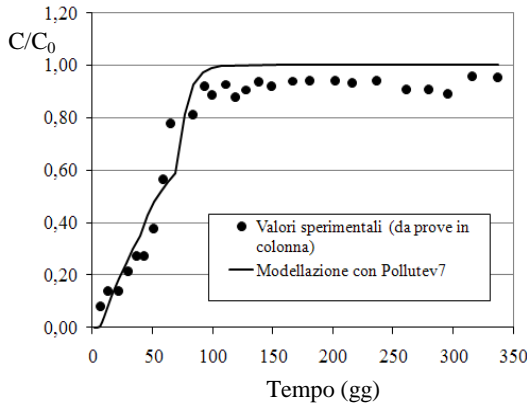


Figura 6. Curva di attraversamento sperimentale del potassio e sua interpolazione con isoterma ottenuta dal bilancio di massa delle prove in colonna.

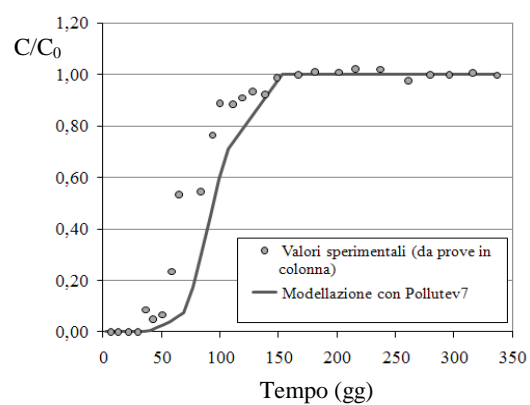


Figura 7 Curva di attraversamento sperimentale del solfato e sua interpolazione.

Tabella 1. Parametri di migrazione ottenuti dall'interpretazione della prova in colonna con concentrazione di K_2SO_4 pari a 50 g/l.

Intervallo temporale (giorni)	SOLFATI						POTASSIO				
	C_0 (g/l)	v_e (cm/s)	D^* (cm^2/s)	D_h (cm^2/s)	b (cm^3/g)	S_m (-)	C_0 (g/l)	v_e (cm/s)	D^* (cm^2/s)	D_h (cm^2/s)	k_D (cm^3/g)
0-10	27.568	9.8E-06	3.2E-06	3.6E-06	95	0.155	22.438	2.3E-06	5.9E-06	6.3E-06	3.1
11-40	27.568	3.4E-06	3.2E-06	3.3E-06	95	0.155	22.438	1.1E-06	5.9E-06	6.0E-06	3.1
41-69	27.568	5.0E-06	4.8E-06	5.0E-06	95	0.155	22.438	2.0E-06	8.8E-06	9.1E-06	3.1
70-107	27.568	3.9E-05	4.8E-06	6.6E-06	95	0.155	22.438	1.0E-05	8.8E-06	1.1E-05	3.1
108-338	27.568	1.8E-04	4.8E-06	1.3E-05	95	0.155	22.438	4.6E-05	8.8E-06	1.7E-05	3.1

Conclusioni

Sulla base dei risultati e delle analisi eseguite finora si può affermare quanto segue.

L'assorbimento dello ione potassio da parte della miscela CB è ben descritto da un'isoterma di assorbimento lineare, in un ampio range di concentrazioni di equilibrio, mentre per lo ione solfato l'assorbimento è ben rappresentato dall'isoterma di Langmuir.

Le prove batch hanno mostrato che all'aumentare della stagionatura diminuisce la capacità di assorbimento della miscela ternaria per lo ione solfato, mentre non si rilevano significative modifiche per lo ione potassio.

Le isoterme di assorbimento ricavate dal bilancio di massa nelle prove in colonna sono qualitativamente corrispondenti a quelle delle prove batch, ma ad esse corrisponde un assorbimento minore. E' quindi di fondamentale importanza nell'analisi della migrazione di del potassio e soprattutto del solfato attraverso miscele CB fare riferimento a parametri di assorbimento ottenuti nelle stesse condizioni in cui avviene la migrazione.

La descrizione delle curve di attraversamento mediante il programma POLLUTEv7 è risultata soddisfacente per lo ione potassio per il quale sono stati ottenuti valori del coefficiente di diffusione dell'ordine di quelli dei terreni a grana fine (10^{-6} cm/s) e quindi superiori a quelli delle paste di cemento. L'interpolazione delle curve di attraversamento sperimentali è risultata meno precisa per lo ione solfato, nonostante il programma consenta di tener conto della velocità di filtrazione variabile nel tempo e di isoterme di assorbimento anche non lineari. Si ritiene che ciò possa essere dovuto almeno in parte alle differenze fra le condizioni al contorno delle prove in colonna e quelle che il modello consente di assumere.

Bibliografia

- Alonso C., Andrade C., Chadbourn G.A., Page C.L. (2001) *Oxygen and chloride diffusion in cement pastes as a validation of chloride diffusion coefficients obtained by steady-state migration tests*. Cement and Concrete Research, 31 (4): 621-625.
- ASTM D4319-93(2001) *Standard Test Method for Distribution Ratios by the Short-Term Batch Method*.
- ETC8, European Technical Committee N.8 (1993) *Technical recommendation 'GLC'. Geotechnics of landfills and contaminated land*. German Geotechnical Society for the ISSMFE.
- Fratolocchi E., Giorgini S., Pasqualini E. (2010) *Migration of sulphate solutions through cement-bentonite diaphragms*. Proc.VI Int. Congress on Envir. Geotech., NewDelhi, India.
- Freeze R.A. e Cherry J.A. (1979) *Groundwater*. Prentice-Hall Inc.
- Gollop R.S. e Taylor H.F.W. (1995) *Micro- structural and microanalytical studies of sulphate attack. III. Sulphate-resisting Portland cement: reactions with sodium and magnesium sulphate solutions*. Cem. & Concr.Res., 25(7):1581-1590.
- Hong S.-Y. e Glasser F.P. (1999) *Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase*. Cem. & Concr. Res., 29: 1893-1903.
- Manassero M., Fratolocchi E., Pasqualini E., Spanna C., Verga F. (1995), *Containment with Vertical Cutoff Walls*, Geoenvironment 2000, Vol. 2: 1142-1172.
- Mitchell J.K. (1991) *Conduction Phenomena: from theory to geotechnical practice*. Geotechnique, 41 (3): 299-340.
- Shackelford C.D. (1994) *Critical concepts for column testing*. Journal of Geotechnical Engineering, 120(10): 1804-1828.
- US EPA, United States Environmental Protection Agency (1992) *Batch-type procedures for estimating soil sorption of chemicals*. EPA/530/SW-87/006-F.
- Van Genuchten M.J. e Alves W.J. (1982) *Analytical solutions of the one dimensional convective-dispersive solute transport equation*. US Department of Agriculture, Technical Bulletin n. 1551.
- Visudmedanukul P., Kamon M., Katsumi T. (2007) *Chloride transport through cement-bentonite barriers*. J. Geot. Geoenv. Eng.,133(2): 175-185.