

DOI: 10.11779/CJGE20211397

原位高压旋喷化学氧化对石油烃污染粉质黏土工程特性的影响

冯亚松^{1,2,3}, 傅建强^{1,2}, 杜延军³, 李江山⁴, 周实际³, 高靖勋⁵, 雷尚武⁶, 王水^{*1,2}

(1. 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036; 2. 江苏省环境工程重点实验室, 江苏 南京 210036; 3. 东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 211189; 4. 中国科学院武汉岩土力学研究所, 湖北 武汉 430071; 5. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093; 6. 北京高能时代环境技术股份有限公司, 北京 100095)

摘要: 化学氧化广泛应用于石油烃污染土壤修复, 但化学氧化作用对石油烃污染黏性土工程特性的影响尚不清晰。通过原位高压旋喷化学氧化试验, 对比分析石油烃污染与氢氧化钠活化过硫酸钠氧化作用对长江下游地区粉质黏土工程特性的影响, 并定量评价石油烃污染和化学氧化作用对土的工程特性影响程度。结果表明: 石油烃污染(720 mg/kg)对粉质黏土的渗透性影响程度为中等; 掺量为3%的氢氧化钠活化过硫酸钠氧化作用对石油烃污染土的干密度影响程度为中等, 对含水率、孔隙比、界限含水率、压缩性、渗透性影响程度为大; 未污染土、污染土和修复土的压缩指数与液限存在良好的线性关系; 未污染土和污染土的渗透系数与孔隙比在半对数坐标系中存在良好的正相关关系; 而修复土的渗透系数与孔隙比关联关系较差。研究结果为长江经济带类似污染场地的修复与安全再利用提供指导。

关键词: 化学氧化; 石油烃; 粉质黏土; 工程特性; 高压旋喷

中图分类号: TU449 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2023)01-0153-09

作者简介: 冯亚松(1987—), 男, 博士, 主要从事环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: fengyasongys@126.com。

Effects of in-situ jet grouting-aided chemical oxidation on geotechnical properties of petroleum hydrocarbon-contaminated silty clay

FENG Yasong^{1,2,3}, GU Jianqiang^{1,2}, DU Yanjun³, LI Jiangshan⁴, ZHOU Shiji³, GAO Jingxun⁵, LEI Shangwu⁶, WANG Shui^{1,2}

(1. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Nanjing 210036, China; 3. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 4. Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 5. School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 6. Beijing GeoEnviron Engineering & Technology, Inc, Beijing 100095, China)

Abstract: The chemical oxidation is a widely used remediation technology for petroleum hydrocarbon-contaminated soils. However, the effects of in-situ chemical oxidation on the geotechnical properties of contaminated soils are unclear. An in-situ jet grouting-aided chemical oxidation test is conducted at a petroleum hydrocarbon-contaminated site located at the lower reaches of the Yangtze River. The effects of petroleum hydrocarbon-contamination and chemical oxidation on the geotechnical properties of the studied silty clay are investigated, and the corresponding degrees of effects (DOEs) of series geotechnical parameters are evaluated as per China GB 50021-2001. The test results show that the DOEs of petroleum hydrocarbon-contamination (720 mg/kg) on the hydraulic conductivity are moderate. The DOEs of sodium hydroxide-activated sodium persulfate addition (3%) on the dry density are moderate, and those on the water content, void ratio, Atterberg limits, compressibility and hydraulic conductivity are significant. The compression indexes and the liquid limits of clean, contaminated, and treated soils exhibit a linear relationship. Furthermore, a positive correlation relationship is observed between the hydraulic conductivity and the void ratio of the clean and contaminated soils on the semilogarithm coordinate.

Key words: chemical oxidation; petroleum hydrocarbon; silty clay; geotechnical property; jet grouting

0 引言

长江经济带工业园区污染场地的高效修复与安

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1804000, 2019YFC1806000); 南京市博士后科研资助计划项目(2021040); 江苏省环境工程重点实验室开放课题(ZX2018009)

收稿日期: 2021-11-24

*通信作者(E-mail: 735621101@qq.com)

全再利用不仅是推进长江经济带发展的重大国家战略任务,也是完成中国土壤污染防治行动计划的重要内容^[1-3]。石油烃是石油产品制造、化学药品制造、煤炭加工、塑料制造及有色金属加工等行业退役地块的主要污染物^[4],该类行业在长江经济带工业园区占比接近80%。石油烃在地下水巾迁移性极强,加之长江沿岸地区水力交互复杂、工程建设活动频繁的特点,对石油烃污染土壤的修复提出极大挑战。

长江经济带化工业园区污染地块具有连片污染、粉质黏土地层埋深与厚度大的特征,绝大部分区域或者地层石油烃污染为污染羽,其浓度低于《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)中规定筛选值,但由于其污染面积广、深度大,对后期场地可持续性开发影响至关重要。目前很多学者研究了外源污染物(有机物、重金属、酸及碱等)对土的环境质量与工程特性的影响^[5-9]。研究结果表明,石油烃、碱液等外源污染物不仅降低土的生态环境质量,还改变土体的工程特性^[7-8]。然而,上述研究聚焦于高浓度污染物,针对低于风险筛选值的石油烃污染对建设用地地基土工程特性的影响研究较少。为了保证场地污染物迁移模型构建、场地安全再利用时构筑物基础设计的准确性,需要进一步开展试验查明低浓度石油烃污染对长江下游地区粉质黏土工程特性的影响规律。

氢氧化钠活化过硫酸钠凭借氧化效果卓越、价格低廉等优势,广泛应用于石油烃污染土壤修复^[10-12]。原位化学氧化技术对周围敏感受体及建设活动影响较小,被广泛应用于长江经济带退役园区场地修复。常用的原位化学氧化技术包括高压旋喷注入技术和注入与抽出循环处理技术。高压旋喷注入技术修复速度快,适合高浓度污染场地;而原位注入与抽出循环处理技术对地层扰动低,适合低浓度污染场地。基于此,笔者尝试在污染场地高浓度污染源采用高压旋喷注入、低浓度污染羽采用注入与抽出循环处理技术,实现两种原位修复技术优势互补。然而查明原位高压旋喷化学氧化作用对石油烃污染土工程特性的影响规律是该技术工艺参数优化的前提。

针对人为修复过程(固化稳定化、纳米氧化及化学淋洗等)对土的工程特性的影响,国内外学者开展了诸多研究^[13-15]。Chen等^[13]的研究结果表明,纳米氧化技术能够改变土的力学特性。Polli等^[14]、Chen等^[15]发现芬顿氧化、热活化过硫酸钠能够显著降低浅层农业种植土的有机炭和有机氮含量、生物多样性及通透性等。然而现有研究还存在诸多不足:①氢氧化钠活

化过硫酸钠氧化作用对石油烃污染建设用地污染土工程特性的影响规律尚不明晰;②原位高压旋喷化学氧化技术修复石油烃污染土的施工工艺与关键工艺参数比较欠缺。因此亟需查明氢氧化钠活化过硫酸钠氧化作用对石油烃污染土工程特性的影响,并建立长江经济带退役工业园区石油烃污染场地原位高压旋喷化学氧化技术的施工工艺。

本文以长江经济带中下游地区存在的粉质黏土为研究对象,通过现场试验建立原位高压旋喷注入技术的施工工艺,研究化学氧化作用对石油烃污染粉质黏土工程特性的影响,工程特性主要包括含水率、密度、干密度、孔隙比、界限含水率、压缩指数及渗透系数。研究结果可以为长江经济带类似污染场地修复及安全再利用提供指导。

1 现场试验

1.1 场地概况

试验场地位于江苏省南京市某地块。该地块退役前为有色金属加工企业和加油站占用。地块再利用规划为商务办公用地,采用《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)中的第二类用地筛选值和《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中IV类标准限值作为场地土壤和地下水修复目标值。

场地调查结果表明,地下水巾总石油烃($C_{10}-C_{40}$)质量浓度最大为1.04 mg/L,超过修复目标值(0.6 mg/L),其他重金属与有机污染物均显著低于相应限值。土壤总石油烃($C_{10}-C_{40}$)质量浓度为720 mg/kg,低于修复目标值(4500 mg/kg),其他重金属与有机污染物均显著低于相应修复目标。故本研究将总石油烃($C_{10}-C_{40}$)作为目标污染物。岩土工程勘察结果表明,地层由上至下20 m深度内依次为杂填土、粉质黏土及强风化粉砂岩等三大工程地质层,且粉质黏土(不透水层)顶层埋深最大值为9.6 m,故本试验修复深度确定为9.6 m。试验期间场地的地下水埋深为0.6~0.8 m。

现场试验在污染程度较严重的原生产车间和酸洗车间进行,首先采用高压旋喷注入修复剂(氢氧化钠活化过硫酸钠)进行第一轮修复,然后采用注入与抽出循环处理的方式进行第二轮修复。本次试验目的是确定高压旋喷注入修复剂的施工工艺,并在第一轮施工完成后,研究化学氧化修复对石油烃污染粉质黏土工程特性的影响,为第二轮化学氧化施工工艺参数优化及安全再利用提供指导。

1.2 试验材料

试验用过硫酸钠为工业级, 满足《工业过硫酸盐》(GB/T 26519.1—2011) 中一等品指标要求。氢氧化钠为工业级, 满足《工业用氢氧化钠》(GB/T 209—2006) 中一等品指标要求。

现场试验前, 收集旋喷修复区水样开展小试试验, 以总石油烃去除效率为依据, 确定氢氧化钠与过硫酸钠质量比为 1:2.4。修复剂掺加量为 3%。现场试验时将修复剂溶解于自来水按照固液比 1:4 (g:mL) 制备修复剂溶液。

1.3 原位化学氧化施工

现场原位高压旋喷试验施工主要过程为: ①修复剂配制。将修复剂(氢氧化钠与过硫酸钠混合溶液)按照设计比例配置并通过导管与注入系统连接。②钻机就位。布孔方式为三角形, 钻孔间距为 2.5 m, 搅拌半径 0.5 m, 详见图 1。③引孔施工。操作孔钻机进行引孔施工, 采用泥浆护壁, 防止塌孔。④旋喷施工。操作高压旋喷钻机并配备注浆泵进行原位旋喷注入施工。高压旋喷机械的喷嘴孔径为 2.5 mm, 喷嘴为 2 个。首先将高压旋喷钻杆钻进至设计深度, 然后开启注浆系统并提升钻杆。当钻杆提升至粉质黏土层和杂填土层交界深度处(3 m), 关闭注浆系统, 完成该桩位修复剂注入。施工工艺参数: 注浆压力为 25 MPa, 流量为 80 L/min, 提升速度 20 cm/min, 旋转速度为 15 r/min。⑤完成试验区域施工。移机至相邻桩位, 重复步骤②~④, 完场试验区域注入施工。⑥场地覆膜。为防止污染物挥发及雨水入渗, 旋喷结束用聚乙烯防水布覆盖施工区养护。

1.4 取样与测试

参照《岩土工程勘察规范》(GB 50021—2001) 及《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ 25.1—2019), 在化学氧化施工完成 7 d 后, 在修复区旋喷施工的扩散区钻孔取样, 取样点距离注射孔 1.0 m。为了对比石油烃污染和化学氧化作用对土工程特性的影响, 在非污染区钻取对照样。场地岩土工程勘察结果表明, 污染地块边界处未污染粉质黏土地层的工程特性参数(天然含水率、干密度、粒径分布等参数)变化较小, 表明污染场地范围(长度和宽度分别约为 200, 150 m) 内粉质黏土层工程特性参数沿水平向均质性较好。未污染区取样点位、旋喷修复区取样点位与污染区土样的距离分别为 12, 41 m(图 1), 可以忽略该尺度内研究土层工程特性沿水平方向变异性。现场试验场地布局、高压旋喷桩桩位布置、钻孔取样点位如图 1 所示。现场钻孔取样采用 XY-1 型油压钻机, 孔径为 110 mm。垂向取样间距一般为 1.0 m, 土

层较均匀时, 适当放稀。

土样转移至实验室进行分析。土的液限、塑限、相对质量密度、天然含水率、干密度、压缩特性及渗透系数参照《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019) 进行。液限采用光电式液限仪测定, 塑限采用搓滚法测定。相对质量密度采用比重瓶法测定。天然含水率采用烘干法测定。密度采用环刀法测定, 通过含水率计算干密度。

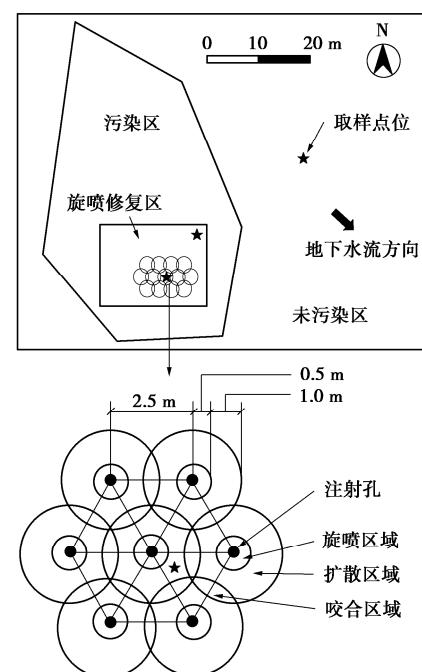


图 1 试验区高压旋喷桩桩位与及测试点位示意图

Fig.1 Plan of in-situ tests and layout of columns

压缩特性测试参考一维压缩固结试验步骤进行。用环刀沿岩芯的垂直层面切取原状。土样直径为 61.8 mm, 试样初始高度为 20.0 mm。试验初始加载压力为 50 kPa, 荷载率为 1, 终止加载压力为 400 kPa, 每级荷载持续时间为 24 h。计算 100~200 kPa 压力范围内曲线斜率, 即获得该压力范围对应的压缩系数。

渗透系数参考变水头渗透试验采用渗透仪测定, 土样直径为 61.8 mm, 试样高度为 20 mm。试验开始时水头设为 0.5 m。用环刀分别在岩芯的垂直和平行层面切取原状试样, 放入侧壁涂抹有凡士林的渗透仪。渗透液为蒸馏水, pH 值为 7.23。将连续 5 次测定渗透系数的变化幅度介于 $\pm 25\%$ 判定为试验稳定。压缩特性参数和渗透系数测定前, 采用真空饱和法对土样进行饱和处理, 饱和度在 0.98~1.00。

2 试验结果分析

2.1 土层分布

试验修复深度为 9.6 m, 为了方便取样及记录,

取样深度为 10.0 m。在 10.0 m 采样深度内, 非污染区、污染区及修复区均揭露杂填土与粉质黏土两个工程地层。杂填土层主要由碎石、碎块、建筑垃圾组成。污染区、污染区及修复区试验点位杂填土层厚度分别为 1.0, 2.5, 3.0 m。根据地质勘查结果绘制 3 个测试点位土层分布, 见图 2。

试验研究化学氧化作用对石油烃污染粉质黏土工程特性的影响, 故只对粉质黏土层采样分析。未污染区土样在 2.0~3.0 m 深度内取样间距为 0.5 m, 在 3.0~10.0 m 深度内取样间距为 1 m。由于试验区域粉质黏土层沿深度方向质地较均匀, 故只在 3.0~4.0, 8.0~9.0, 9.0~10.0 m 深度取样。修复区取样间距一般为 1 m。故非污染区、污染区及修复区沿深度方向分别取样为 13 个、3 个和 12 个。

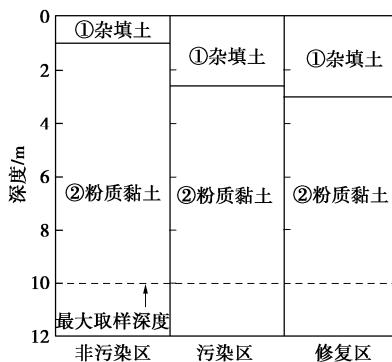


图 2 试验点位地层分布

Fig. 2 Soil profile of test site

2.2 基本土性参数

图 3 为非污染区、污染区及修复区不同深度处土样的基本土性参数, 包括含水率、密度、相对质量密度、干密度及孔隙比等土性参数。由图 3 可知: ①无论是非污染区还是污染区, 土的基本土性参数沿深度方向基本不变, 最大变异系数为 1.2%, 说明试验区域内粉质黏土层沿深度方向均质性较好, 垂直方向研究尺度内 (10 m) 土的工程特性参数沿垂向空间变异性可忽略; ②相同深度处未污染区土样与污染区土样基本土性参数存在轻微差别, 推断该轻微差异可能源于石油烃污染。

由图 3 还可发现, 修复区土样的含水率、密度、相对质量密度、干密度及孔隙比等土性参数沿深度方向变化显著, 大体可分为 4 段: ①深度 3.0~6.0 m 内, 修复区土样土性参数与非污染区或污染区土样接近; ②深度 6.0~8.0 m 内, 随着深度的增加, 修复区土样含水率、相对质量密度和孔隙比大于非污染区或污染区土样且逐渐增加, 密度和干密度小于非污染区或污染区土样且逐渐减小; ③深度 8.0~9.0 m 内, 随着深度的增加, 修复区土样含水率、相对质量密度和孔隙

比大于非污染区或污染区土样且逐渐减小, 密度和干密度小于非污染区或污染区土样且逐渐增加; ④深度 9.0~10.0 m 范围内, 修复区土样土性参数又与非污染区或污染区土样接近。由图 4 中修复区土样的含水率、密度、相对质量密度、干密度及孔隙比等土性参数沿深度方向的变化规律, 可以推断在本试验采用的施工工艺与施工参数条件下, 距离旋喷中心 1.0 m 处, 修复剂注入有效深度为 6.0~9.0 m。

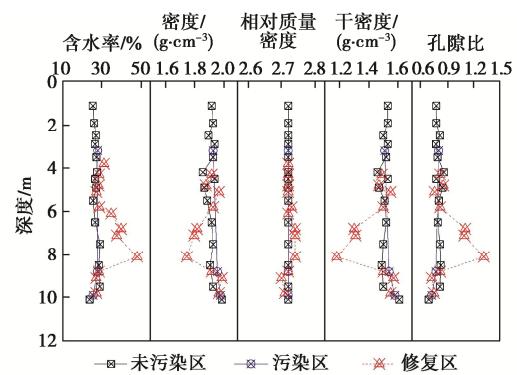


图 3 不同试验区土样基本土性参数沿深度变化规律

Fig. 3 Basic properties of soils at various depths

2.3 液限塑限

图 4 给出非污染区、污染区及修复区不同深度处土样的界限含水率。可以看出: ①非污染区与污染区土样的界限含水率沿深度方向变化较小; ②深度为 3.0 m 处, 污染区土样的液限和塑限稍大于未污染区土样。该现象与 Khamehchiyan 等^[7]的研究结果一致, 即石油烃污染能提高黏性土液限和塑限。

与非污染区和污染区相比, 修复区土样界限含水率沿深度方向变化明显, 主要体现在: ①深度 3.0~5.0 m, 修复区土样液限和塑限均小于非污染区和污染区; ②深度 5.0~9.0 m, 修复区土样液限和塑限均大于非污染区和污染区; ③深度 9.0~10.0 m, 修复区土样的液限和塑限均小于非污染区和污染区。修复区土样界限含水率沿深度方向变化可能源于取样点位修复剂注入量的差异, 因为有研究表明, 低浓度氢氧化钠 (<2%) 污染能够轻微降低粉质黏土的界限含水率; 而高浓度氢氧化钠 (>2%) 污染能够显著增加粉质黏土的界限含水率^[16]。

通常认为, 黏土矿物的双电层结构变化是黏性土界限含水率变化的主要原因。对于给定黏性土 (即, 黏土矿物的类型和含量), 影响其双电层结构的因素包括: 孔隙水中阳离子浓度、孔隙水中阳离子价态和孔隙水 pH 值。孔隙水离子浓度越大、孔隙水中阳离子价数越大、孔隙水 pH 值越小, 则双电层厚度越薄, 土界限含水率越小; 反之, 则双电层厚度越厚, 土界

限含水率越大^[17-18]。因此可以推断当氧化剂注入量较少时, 双电层厚度变化主要由孔隙水中阳离子浓度决定, 出现轻微降低的趋势; 而当氧化剂注入量较大时, 双电层厚度变化主要由孔隙水中阳离子价态和孔隙水pH值决定, 故出现增加的趋势。

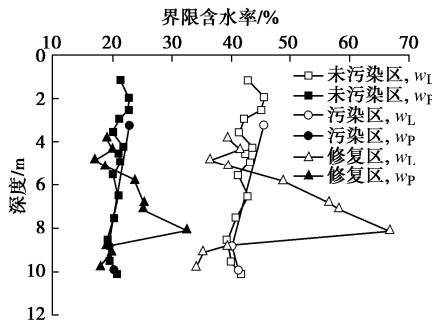


图4 不同试验区土样界限含水率沿深度变化规律

Fig. 4 Atterberg limits of soils at various depths

将不同深度土样的液限和塑性指数绘于塑性图(见图5)。由图5可知, 非污染区、污染区土样在塑性图中比较集中, 为低液限黏土(CL), 而修复区土样则分布较离散, 跨越低液限黏土(CL)区和高液限黏土(CH)区。此外, 还可以发现, 在深度8 m(修复剂注入浓度较高的深度)附近的土样落在高液限黏土(CH)区, 而深度4~6.0 m和9.0~10.0范围内土样落在低液限黏土(CL)区。因此可以通过土样液限和塑性指数落在塑性图的位置估算修复剂注入量。

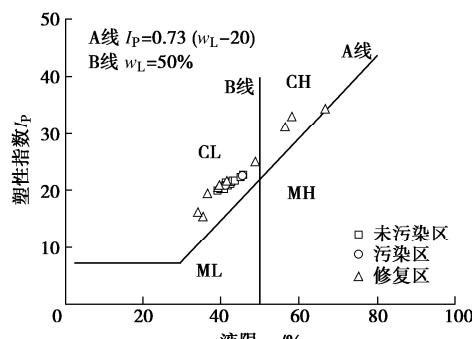


图5 塑性图

Fig. 5 Plasticity chart

2.4 压缩特性

图6给出了非污染区、污染区及修复区不同深度处土样的压缩系数。由图6可知: ①非污染区和污染区土样的压缩系数沿深度变化较小, 说明本研究石油烃污染质量浓度(720 mg/kg)对土的压缩性影响微弱; ②相同深度处未污染区土样与污染区土样的压缩系数差别也较小; ③与非污染区和污染区土样相比, 修复区土样的压缩系数沿深度变化显著增加, 其压缩系数范围增加至0.09~0.24 MPa⁻¹。修复区土样压缩性增加

的主要原因如下: ①土层注入氧化剂之后, 在碱和盐浸泡后土颗粒间起胶结作用的固态盐类及两性氧化物与碱和盐发生化学反应而被溶蚀。土颗粒间胶结作用变弱后土的压缩系数增大^[16, 19]。②高压旋喷注入过程中, 在水力劈裂作用下^[20], 粉质黏土层裂隙发育、孔隙增加(见图3), 从而压缩性增加。

《建筑地基基础设计规范》(GB 50007—2011)依据地基土压缩性分级为低压缩性土、中压缩性土及高压缩性土, 划分限值分别为0.3, 0.6 MPa⁻¹。因此, 可以发现污染前后地基土均为中压缩性土; 而经化学氧化后修复区地基土接近或达到高压缩性土。

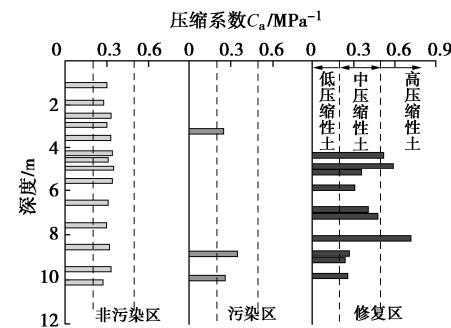


图6 不同试验区土样压缩系数和压缩指数沿深度变化规律

Fig. 6 Values of C_a and C_c of soils at various depths

2.5 渗透系数

图7给出了非污染区、污染区及修复区不同深度处土样的垂向渗透系数 k_v 和水平渗透系数 k_h 。由图7可知: ①非污染区和污染区土样的渗透系数沿深度方向变化较小; ②无论是非污染区、污染区还是修复区土样的水平渗透系数 k_h 均大于垂向渗透系数 k_v , 渗透系数的各向异性明显, 且主渗流方向为水平方向; ③与非污染区和污染区相比, 修复区土样渗透系数沿深度方向变化明显。

通常将渗透系数各向异性比(水平渗透系数与垂向渗透系数的比值, k_h/k_v)作为定量评价土层渗透系数空间变形性的指标^[21]。将非污染区、污染区及修复区不同深度处土样的渗透系数各向异性比绘于图8。由图8可以发现: ①非污染区和污染区土样的渗透系数各向异性比沿深度方向基本不变, 在1.08~1.25; ②修复区大多数(占比73%)土样的渗透系数各向异性比值落在1.08~1.25内, 但最大修复深度处土样的渗透系数各向异性比值明显超过上述范围。该现象说明化学氧化作用不会改变土样的渗透系数各向异性比, 而最大修复深度处土样的高渗透系数各向异性比可能是由高压旋喷施工的水力劈裂作用引起的土层水平向微裂隙发育引起。

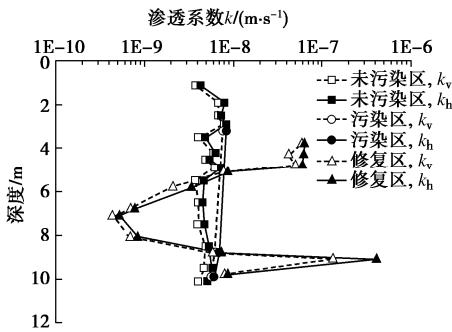
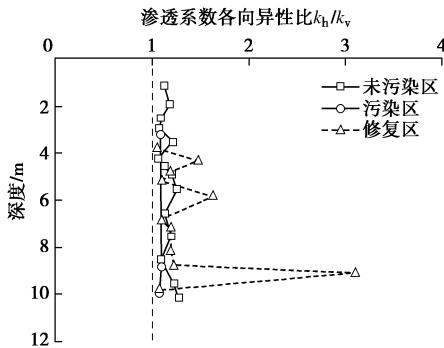


图 7 不同试验区土样渗透系数沿深度变化规律

Fig. 7 Hydraulic conductivities of soils at various depths

图 8 不同试验区土样 k_h/k_v 值沿深度变化规律Fig. 8 Values of k_h/k_v of soils at various depths

3 讨 论

3.1 化学氧化作用对石油烃污染土工程特性的影响

为了定量评价外源污染对土工程特性的影响程度,《岩土工程勘察规范》(GB 50021—2001)提出工程特性指标变化率指标(以下简称勘察规范)。工程特性指标变化率是指污染前后工程特性指标的差值与污染前指标百分比。污染对土的工程特性的影响程度分为三级,分别为轻微、中等和大,其中轻微、中等与大的阈值分别为10%和30%。土体受到污染后,其工程特性指标会增加或减小。为了使工程特性指标变化率为正数,将勘察规范推荐方法的计算值取绝对值。

计算得到污染区和修复区土样的工程特性指标变化率列于表1。工程特性指标主要包括含水率、干密度、相对质量密度、孔隙比、界限含水率、塑性指数、压缩系数及渗透系数。需要说明的是,沿深度方向,未污染区土样和污染区土样的工程特性指标变化不大,故取均值后计算工程特性指标。而沿深度方向,修复区土样工程特性指标变化较大,故取其相应指标变化最显著土层的测试值计算工程特性指标。

由表1可知,污染区土样的渗透系数指标变化率均大于10%,其他各项工程特性指标变化率均小于10%。所以按照勘察规范的分级标准,本研究土样在质量浓度为720 mg/kg的总石油烃污染对渗透系数影响中等,对其他参数影响轻微。另外,掺量为3%的

氢氧化钠活化过硫酸钠氧化作用对污染区土样工程特性影响较大且不同指标差异性明显。其中,对土的密度和相对质量密度的影响程度为轻微,对干密度的影响程度为中等,对其他工程特性的影响程度为大。

表1 工程特性指标变化率

Table 1 Change rates of geotechnical property indexes

工程特性参数	污染区土样	修复区土样
含水率	0.74*	79.91***
密度	1.99*	8.79*
相对质量密度	<0.01*	0.74*
干密度	1.92*	22.08**
孔隙比	4.06*	65.42***
液限	0.06*	57.89***
塑限	0.48*	55.24***
塑性指数	0.59*	60.51***
压缩系数	8.99*	128.57***
水平渗透系数	28.49**	91.43***
垂向渗透系数	21.78**	91.14***

注: *为影响轻微, **为影响中等, ***为影响大。

3.2 压缩指数与液限的关系

为了探究黏性土压缩性与液限的关系,大量学者尝试建立压缩指数与液限的关联关系,发现黏性土压缩指数与液限呈现明显的线性关系^[22-25]:

$$C_c = a \cdot (w_L - b) \quad (1)$$

式中: C_c 为压缩指数; w_L 为液限; a 和 b 为待定系数。式(1)主要针对清洁黏性土(即非污染土)建立。将非污染区、污染区及修复区土样的测试值绘于压缩指数-液限坐标系(见图9),可以发现,大体上压缩指数随液限的增加而增加。用式(1)对数据点进行拟合,其对非污染区、污染区及修复区土样拟合度较高($R^2=0.71$),对应的 a 、 b 值分别为0.004和14。

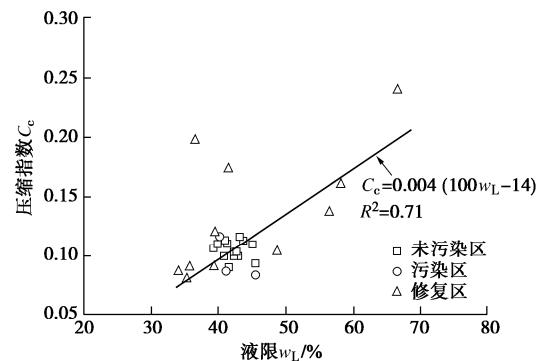


图 9 压缩指数与液限关系

Fig. 9 Relationship between compression index and liquid limit of soils

需要说明的是,压缩指数-液限散点图中修复区3.8、4.3 m深度处土样测试数据出现液限小、而压缩指数较大的情况,即偏移拟合曲线较远。该现象可能是因为该土样采样深度接近杂填土和粉质黏土的交界面,高压旋喷注入施工时部分黏粒迁移至杂填土层,

造成该土层液限偏低。

3.3 渗透系数与孔隙比的关系

大量研究成果表明, 黏性土孔隙比增大, 减小孔隙水的水力连通路径, 从而提升土的渗透系数^[26-30]。本研究未污染区和污染区土样的渗透系数与孔隙比的关系与前人研究成果一致(如图10(a)), 即随孔隙比增加, 未污染土与石油烃污染土的渗透系数增加。

由于不同深度处修复剂注入量的差异, 修复区渗透系数与孔隙比的关联性较差(如图10(b))。但值得注意的是, 与未污染区和污染区土相比, 旋喷修复区6.8, 7.1, 8.1 m深度处土体的孔隙比增大, 而渗透系数降低。相同孔隙比条件下黏性土的渗透系数影响因素主要为土的粒度成分、土颗粒结合水膜厚度、土的结构构造及孔隙水的黏滞度^[17]。据此推断深层修复土的孔隙比增加而渗透系数降低的原因:①化学氧化后, 黏土矿物双电层变厚引起渗透系数降低^[21]。②在高浓度碱和盐溶液复合侵蚀作用下, 粉质黏土中的黏土矿物、两性氢氧化物溶解, 形成大量流塑状胶凝体充填于土的孔隙中。渗透试验时流塑状胶凝体溶解于渗透液, 增加渗透液的黏滞度, 导致渗透系数降低^[8, 31]。③高压旋喷作用下产生涂抹效应(smear effect), 修复土的颗粒排布及颗粒间接触形式发生, 孔隙曲折度增加, 渗透系数降低^[32]。

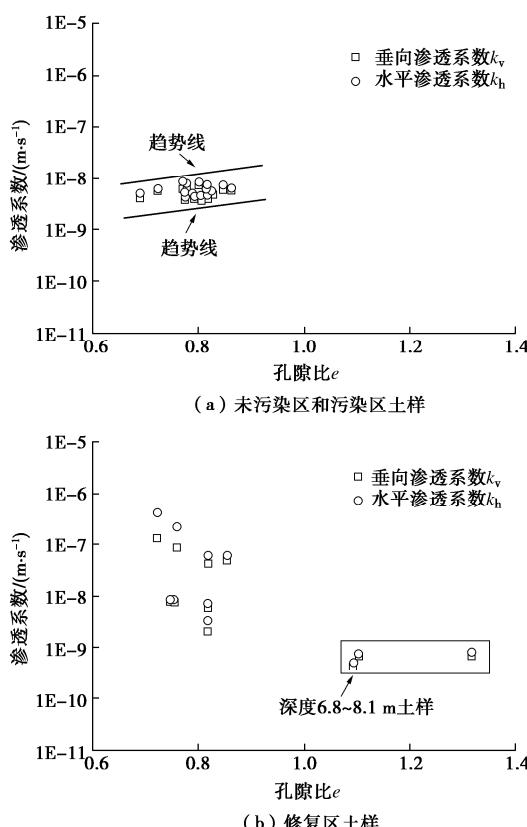


图10 渗透系数与孔隙比的关系

Fig. 10 Relationship between hydraulic conductivity and void ratio of soils

需要说明的是, 本研究尝试探究化学氧化修复石油烃污染粉质黏土的渗透系数与孔隙比的关系。但由于样本量较小, 两者关联关系较差。需要进一步开展现场试验或室内试验, 系统研究氧化剂掺量、污染物浓度及细粒土类型等因素对 e -lg k 关系的影响。

3.4 修复土层工程特性参数沿深度变化原因

由试验结果可知, 与未污染土、修复污染土相比, 修复土工程特性在深度6~9 m内变化最为明显。究其原因:①现场试验开展高压旋喷施工时, 为了减少返浆量、提高修复剂使用效率, 在旋喷钻杆提升至杂填土和粉质黏土两个地层交界面处(3 m), 关闭高压注射泵。②修复区浅层杂填土含有建筑垃圾, 土层不均质性明显, 形成优势导水通道。现场试验高压注浆过程中, 深度3~6 m内喷射的修复剂部分返浆至杂填土层, 而造成粉质黏土层扩散区土体中修复剂浓度较低, 与黏土矿物、污染物等反应不充分; 而在深度6~9 m内, 返浆至杂填土层的修复剂较少, 与污染土中各组分反应完全。需要说明的是, 修复剂掺量对该区域粉质黏土的岩土特性参数的影响需要进一步开展。

此外, 虽然采用提前关闭高压注射泵的施工工艺, 能在一定程度上减少返浆量, 提高修复剂使用效率, 但该施工工艺会降低上部杂填土层高压旋喷施工有效注入半径。因此, 为了保证浅层污染土及地下水的修复效果, 需要结合实际需要, 选择施工工艺。例如, 本研究采用两阶段施工工艺, 在高压旋喷施工后采用原位注入与抽出循环处理工艺, 有效保证了浅层污染土及地下水的修复效果。

3.5 工程应用及局限性

本研究主要目的是验证原位高压旋喷注入和原位注入与抽出循环处理组合技术在长江下游地区污染粉质黏土层修复实施的可行性。试验结果表明, 第一轮高压旋喷化学氧化后, 修复土的工程特性呈现不同程度变化, 其中有效旋喷深度内土层渗透系数显著降低, 因此在原位注入与抽出循环处理修复时, 高压旋喷修复区与未采用高压旋喷的污染区需要分别设置注入和抽出系统的运行参数(例如, 注入井与抽出的间距、运行时间及注入压力等)。

本研究在第一轮原位旋喷施工后7 d进行取样分析。氢氧化钠活化过硫酸钠氧化石油烃的反应迅速, 在7 d内基本完成^[10-11], 但化学氧化反应残余物与土的活性黏土矿物之间的火山灰反应、孔隙水中可溶性阳离子与黏土矿物表面离子交换反应相对缓慢^[9, 17]。修复土中火山灰反应和离子交换反应对细粒土的工程特性影响显著, 因此需要结合实际工程的修复方案确

定取样及测试时间。此外,修复土的工程特性随养护龄期的变化规律需要进一步开展。

碱活化过硫酸钠在有机污染场地修复广泛使用,但修复剂产生的二次污染(硫酸根、强碱性等)等问题^[33-34],限制了修复场地的安全再开发利用方式。因此亟需开展新型过硫酸钠活化材料的研发及应用。

4 结 论

通过原位高压旋喷化学氧化试验,研究了氢氧化钠活化过硫酸钠氧化作用对长江经济带下游地区典型石油烃污染粉质黏土工程特性的影响,得到以下4点结论。

(1)石油烃污染对土的工程特性指标影响程度不同。依据《岩土工程勘察规范》(GB 50021—2001)中影响程度分级标准,质量浓度为720 mg/kg的石油烃污染对土的渗透系数影响程度为中等。

(2)高压旋喷化学氧化对土的不同工程特性指标影响程度不同。掺量为3%的氢氧化钠活化过硫酸钠氧化作用对石油烃污染土的干密度的影响程度为中等,对含水率、孔隙比、界限含水率、压缩系数、渗透系数的影响程度为大。

(3)未污染土、石油烃污染土及化学氧化修复石油烃污染土的压缩指数均随液限的增加而增大,两者具有良好的线性关系。

(4)不同类型土样的渗透系数与孔隙比的关系存在显著差异。未污染土与石油烃污染土的渗透系数与孔隙比呈正相关关系,而化学氧化修复石油烃污染土的渗透系数与孔隙比关联性较差。

参 考 文 献:

- [1] 中华人民共和国国务院. 长江经济带发展规划纲要[R]. 2016. (The State Council, The People's Republic of China. Outline of Yangtze River Economic Belt Development Plan[R]. 2016. (in Chinese))
- [2] QU C S, WANG S, ENGELUND H P. China: Soil clean-up needs cash and clarity[J]. Nature, 2016, **538**(7625): 371.
- [3] ZHOU Y, LIU Y S. China's fight against soil pollution[J]. Science, 2018, **362**(6412): 298.
- [4] HOANG S A, SARKAR B, SESHADRI B, et al. Mitigation of petroleum-hydrocarbon-contaminated hazardous soils using organic amendments: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **416**: 125702.
- [5] QUIGLEY R M, FERNANDEZ F, YANFUL E, et al. Hydraulic conductivity of contaminated natural clay directly below a domestic landfill[J]. Canadian Geotechnical Journal, 1987, **24**(3): 377-383.
- [6] NAYAK S, SUNIL B M, SHRIHARI S. Hydraulic and compaction characteristics of leachate-contaminated lateritic soil[J]. Engineering Geology, 2007, **94**(3/4): 137-144.
- [7] KHAMEHCHIYAN M, HOSSEIN C A, TAJIK M. Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils[J]. Engineering Geology, 2007, **89**(3/4): 220-229.
- [8] XU P P, ZHANG Q Y, QIAN H, et al. Investigating the mechanism of pH effect on saturated permeability of remolded loess[J]. Engineering Geology, 2021, **284**: 105978.
- [9] DU Y J, JIANG N J, LIU S Y, et al. Engineering properties and microstructural characteristics of cement-stabilized zinc-contaminated Kaolin[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2014, **51**(3): 289-302.
- [10] FURMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(16): 6423-6428.
- [11] LOMINCHAR M A, SANTOS A, DE MIGUEL E, et al. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate[J]. Science of the Total Environment, 2018, **622/623**: 41-48.
- [12] LI Y T, ZHANG J J, LI Y H, et al. Treatment of soil contaminated with petroleum hydrocarbons using activated persulfate oxidation, ultrasound, and heat: A kinetic and thermodynamic study[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **428**(3/4): 131336.
- [13] CHEN Y Z, ZHOU W H, LIU F M, et al. Exploring the effects of nanoscale zero-valent iron (nZVI) on the mechanical properties of lead-contaminated clay[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2019, **56**(10): 1395-1405.
- [14] POLLI F, ZINGARETTI D, CROGNALE S, et al. Impact of the Fenton-like treatment on the microbial community of a diesel-contaminated soil[J]. Chemosphere, 2018, **191**: 580-588.
- [15] CHEN L W, HU X X, CAI T M, et al. Degradation of Triclosan in soils by thermally activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation (ISCO)[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **369**: 344-352.
- [16] 高彦斌, 刘佳丹, 王雨滢. 酸碱污染重塑粉质黏土的塑性及其与力学特性的关系[J]. 岩土工程学报, 2018, **40**(11): 2103-2109. (GAO Yanbin, LIU Jiadan, WANG Yuying. Plasticity and its relationship with mechanical properties of a

- remolded silty clay contaminated by several acids and bases[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2018, **40**(11): 2103-2109. (in Chinese))
- [17] MITCHELL J K, SOGA K. *Fundamentals of soil behavior*[M]. 3rd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.
- [18] CHANEY R C, DEMARS K R, SRIDHARAN A, et al. Percussion and cone methods of determining the liquid limit of soils: controlling mechanisms[J]. *Geotechnical Testing Journal*, 2000, **23**(2): 236.
- [19] GAJO A, MAINES M. Mechanical effects of aqueous solutions of inorganic acids and bases on a natural active clay[J]. *Géotechnique*, 2007, **57**(8): 687-699.
- [20] CROCE P, FLORA A. Analysis of single-fluid jet grouting[J]. *Géotechnique*, 2000, **50**(6): 739-748.
- [21] CHAI J C, JIA R, HINO T. Anisotropic consolidation behavior of ariake clay from three different CRS tests[J]. *Geotechnical Testing Journal*, 2012, **35**(6): 103848.
- [22] TERZAGHI K, PECK R B. *Soil mechanics in engineering practice*[M]. 2d ed. New York: Wiley, 1967.
- [23] AZZOUZ A S, KRIZEK R J, COROTIS R B. Regression analysis of soil compressibility[J]. *Soils and Foundations*, 1976, **16**(2): 19-29.
- [24] YOON G L, KIM B T, JEON S S. Empirical correlations of compression index for marine clay from regression analysis[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2004, **41**(6): 1213-1221.
- [25] ZENG L L, HONG Z S, GAO Y F. Practical estimation of compression behaviour of dredged clays with three physical parameters[J]. *Engineering Geology*, 2017, **217**: 102-109.
- [26] CUISINIER O, AURIOL J C, LE BORGNE T, et al. Microstructure and hydraulic conductivity of a compacted lime-treated soil[J]. *Engineering Geology*, 2011, **123**(3): 187-193.
- [27] DENG Y F, YUE X B, LIU S Y, et al. Hydraulic conductivity of cement-stabilized marine clay with metakaolin and its correlation with pore size distribution[J]. *Engineering Geology*, 2015, **193**: 146-152.
- [28] REN X W, SANTAMARINA J C. The hydraulic conductivity of sediments: a pore size perspective[J]. *Engineering Geology*, 2018, **233**: 48-54.
- [29] YANG Y L, REDDY K R, DU Y J, et al. Short-term hydraulic conductivity and consolidation properties of soil-bentonite backfills exposed to CCR-impacted groundwater[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2018, **144**(6): 04018025.
- [30] ZENG L, CAI Y Q, CUI Y J, et al. Hydraulic conductivity of reconstituted clays based on intrinsic compression[J]. *Géotechnique*, 2020, **70**(3): 268 - 275.
- [31] DENG Y F, LIU L, CUI Y J, et al. Colloid effect on clogging mechanism of hydraulic reclamation mud improved by vacuum preloading[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2019, **56**(5): 611-620.
- [32] INDRARATNA B, REDANA I W. Plane-strain modeling of smear effects associated with vertical drains[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 1997, **123**(5): 474-478.
- [33] XIE P C, GUO Y Z, CHEN Y Q, et al. Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **314**: 240-248.
- [34] CHEN Y Q, TONG Y, LIU Z Z, et al. Enhanced degradation of Orange II using a novel UV/persulfate/sulfite system[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, **17**(3): 1435-1439.