

硫酸根离子污染地基的检测和处理

胡中雄

席永慧

(同济大学地下系, 上海, 200092)

(上海城建学院, 200092)

文 摘 上海某高层住宅大楼与一座老化工厂毗邻, 大楼基础局部位位置系原化工厂厂房。长期排放废渣废水结果使得地基土和地下水含有较高浓度的硫酸根离子。这种硫酸根离子对基础混凝土具有结晶性腐蚀作用, 要求对地下水和地基土进行处理。本文就硫酸根离子腐蚀性机理, 污染土的处理及检测方法等问题进行了研究, 并提出了相应的措施。

关键词 污染土, 腐蚀, 扩散系数, 离子浓度, 污染源。

1. 工程概况

拟建高层住宅位于某化工厂东南方向, 局部区域系原化工厂的车间, 详见图 1。化工厂生产硫酸盐类产品, 对排放废水采样分析, 硫酸根离子浓度达 91025mg/L 。即使经过处理后

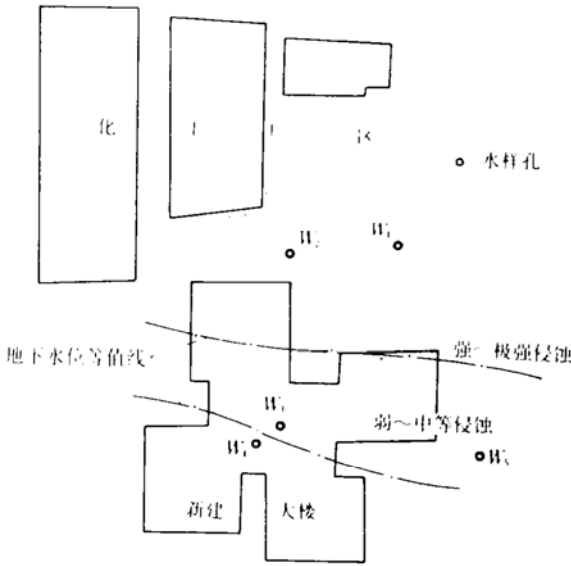


图 1 侵蚀性影响范围

的水样， SO_4^{2-} 含量仍达28540mg/L。

场址勘测表明，35m以上土层可分五层，详见表 1。钻孔水样分析，自北向南水平方向硫酸根含量逐渐降低， W_1 的31581mg/L， W_2 为8822mg/L， W_3 为3185mg/L， W_4 水样无侵蚀性。竖向污染情况，以 W_1 为例，0～4.40m为极强侵蚀；4.4～6.40m为强侵蚀；6.40～10.40m为弱侵蚀。

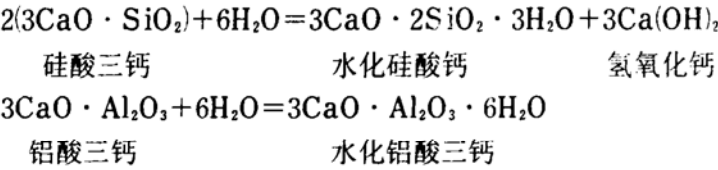
根据TJ21-77《工业与民用建筑工程勘察规范》结晶性侵蚀判定标准(见表 4)，新建大楼东北部地基土对混凝土具有中等以上的侵蚀性。

表 1 场地土层分布

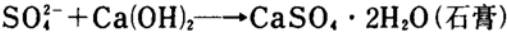
土层名称	厚度 (m)	塑性指数 I_p	含水量 $w(\%)$	孔隙比 e	水平向渗透系数 $k_h(\text{cm/s})$	垂直向渗透系数 $k_v(\text{cm/s})$
填土	0～1.20	—	—	—	—	—
浜土	1.0～3.20	—	—	—	—	—
黄褐色粉质粘土	1.2～3.0	17.0	36.7	1.04	2.91×10^{-6}	1.87×10^{-7}
灰色淤泥质粉质粘土	3.0～6.4	14.6	41.3	1.15	4.37×10^{-5}	2.24×10^{-7}
灰色淤泥质粘土	6.4～15.1	21.3	52.9	1.48	3.63×10^{-5}	1.14×10^{-7}
褐灰色粘土	15.1～35.3	—	—	—	—	—

2. 腐蚀机理

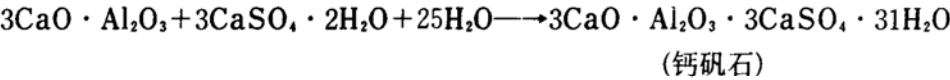
混凝土的强度通常取决于水泥矿物中硅酸盐组分(主要是 $\text{C}_3\text{S}_3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)和铝酸盐组分(主要是 $\text{C}_3\text{A}_3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)的水化速度。



当有硫酸根离子存在时，它会与水泥中的氢氧化钙起置换作用，生成硫酸钙。



石膏与水泥中的水化铝酸钙作用生成硫铝酸钙(钙矾石)



由于 SO_4^{2-} 消耗水泥中的氢氧化钙，大大加速硅酸盐组分的水化作用速度，因此，在混凝土结硬过程中，硫酸盐对混凝土具有早强作用。

但在混凝土结硬以后，过量的硫酸根离子的侵入，继续反应并生成大量的硫铝酸钙。生成物含有大量结晶水，比原有的体积增加1.5倍以上。由于混凝土已结硬固化，硫铝酸钙结晶膨胀使混凝土产生裂缝造成极大的破坏作用。

3. 地基处理的对策

新建大楼基础采用直径700mm, 长47m的钻孔灌注桩, 地下室底板标高在天然地面下5.00m处。根据本工程的情况, 地基处理从以下几个方面进行考虑:

3.1 污染途径分析

本工程地基造成污染的途径有两方面: 废弃物堆存和工厂废水排放。

原化工厂将大量硫酸盐废渣堆存在地下, 厚度大约有4m左右。开挖后发现, 土层中夹有薄层白色硫酸盐残渣, 3m深左右还有二个贮渣罐。在地下水长期浸泡下, 成为不断扩散的污染源。经勘测, 垂直污染的最大深度达10m左右。在建筑场址北侧, 有化工厂的废水管道通过。因年久失修, 大量废水直接流入拟建区, 成为又一个污染源。

3.2 采用搅拌桩墙封闭, 防止废水侵入

在建筑物基坑四周用水泥搅拌桩墙封闭, 墙的厚度为3.2m, 深度10m, 详见图2所示。坑内外地下水位一致, 无水头差, 不会有渗流现象。若坑外地下水受到污染, SO_4^{2-} 浓度为 C_0 。由于坑内外离子浓度不同, 离子仅在梯度作用下扩散迁移。为此采用搅拌桩墙来阻挡 SO_4^{2-} 离子扩散。搅拌桩墙称为离子坝。根据离子的单向扩散方程可以计算搅拌桩墙阻挡离子迁移的效果

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} \quad (1)$$

式中 C 为地下水 SO_4^{2-} 离子浓度, mg/L; D 为离子在多孔介质中的扩散系数。 SO_4^{2-} 在水泥搅拌桩中的扩散系数, 经测定可取 $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$; ρ 为扩散距离; t 为扩散时间。

假定搅拌桩墙外侧地下水中离子浓度 $C_0 = 20000 \text{mg/L}$, 计算结果表明, 75年后搅拌桩墙内侧 SO_4^{2-} 浓度约为 10^{-10}mg/L , 基本上可以阻止离子的扩散。

搅拌桩墙体是由土和掺入13%水泥搅拌而成的。 SO_4^{2-} 也会与其中的水泥发生化学作用生成硫铝酸钙。但是, 水泥土与混凝土不同。水泥土的密度比混凝土低, 生成的硫铝酸钙充填孔隙使水泥土密度增大而强度增高。图3表示水泥土在不同浓度的溶液中养护, 28天后不同掺量与溶液浓度和强度之间的关系, 试验表明养护液浓度越大, 强度越高。说明 SO_4^{2-} 离子对水泥土无破坏作用。

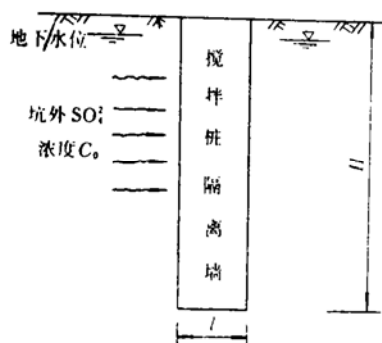


图2 搅拌桩墙封闭

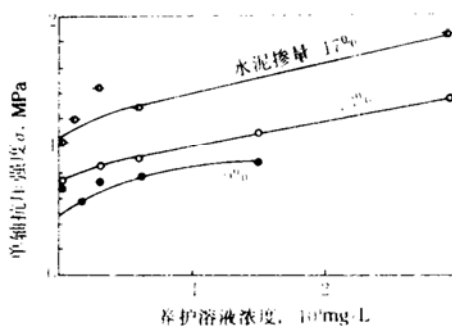


图3 水泥土的强度与水泥掺量、养护液浓度的关系

3.3 基底残留污染土的处理

大楼地下室底板标高在地面以下 5 m，基坑开挖后尚有 3 m 左右的污染土。地下水从 10m 以下的搅拌桩墙端部往上渗流，残留污染土侵蚀桩、底板和地下室墙体混凝土。为此，在基础底板下采用石灰砂混合垫层处理。

石灰处理的原理是Ca²⁺和SO₄²⁻作用生成CaSO₄沉淀。硫酸钙的溶解度S可作如下计算：

$$S=\sqrt{K_s}=\sqrt{2.45\times10^{-5}}=4.9\times10^{-3}\text{ml/L}=136\text{g/ml}\times4.9\times10^{-3}\text{ml/L}$$
$$=0.673\text{g/L}=673\text{mg/L}$$

式中 K_s为CaSO₄的溶度积

根据溶度积规则，如果往含有CaSO₄的饱和溶液中，再加入含Ca²⁺的溶液，由于Ca²⁺离子的浓度增大，使Ca²⁺与SO₄²⁻的离子浓度乘积大于CaSO₄的溶度积，则会产生新的CaSO₄沉淀，直到溶液中离子浓度乘积等于溶度积为止。当达到新的平衡时，溶液中的SO₄²⁻离子浓度减小，也就是降低了CaSO₄的溶解度。根据这个概念，在搅拌桩墙体内地下水中，只要有过量的Ca²⁺离子存在，SO₄²⁻的浓度就不会超过673mg/L，因此，对混凝土不会构成侵蚀作用。

石灰用量可按下述步骤进计算：

假定土的孔隙比e=1.48，每m³土中，水的体积为

$$V_v=V_w=\frac{1.48}{1+1.48}\times1000=597\text{L}$$

假定孔隙水中SO₄²⁻的浓度为20000mg/L，则每m³土中SO₄²⁻的总量为

$$g=597\text{L}\times20\text{g/L}=11940\text{g}=11.94\text{kg}$$

中和11.94kg硫酸根离子所需的石灰量

$$g=11.94\times\frac{\text{CaO的分子量}}{\text{SO}_4^{2-}\text{的离子量}}=11.94\times\frac{40+16}{32+4\times16}=6.97\text{kg}$$

若基坑面积为700m²，处理深度为 3 m，则需石灰的总量为

$$Q=700\times3\times6.97=14.64\text{t}$$

超量20%，则实际用量为17.57t。每m²垫层的石灰量应不少于25.1kg。施工时将石灰与黄砂拌和均匀，铺设在地下室底板下面作为灰砂垫层。

3.4 灌注桩施工的质量监测

本工程采用φ700mm，长47m的钻孔灌注桩，灌注桩施工时将穿越 8 m 左右的污染土，硫酸盐残渣有可能混入泥浆影响灌注桩的质量。为此，在污染最严重部位对灌注桩泥浆跟踪监测。随着钻孔造浆深度连续取泥浆样，经沉淀过滤后测定SO₄²⁻的含量，结果见表 2。实测结果表明，钻孔至设计标高时，孔中泥浆内SO₄²⁻离子的浓度都没有超过规范的标准，故灌

表 2 泥浆中SO₄²⁻的浓度(mg/L)

造浆深度(m) 桩号	5	10	20	30	40	47
1	1500	1684	666	538	436	359
2	—	854	805	466	439	341
3	—	878	829	561	415	293

注桩穿过污染土施工时可不作处理。

4. 离子扩散系数 D 的测定方法

离子扩散系数 D 是表征污染物离子在浓度差条件下迁移速度的极为重要的指标。带电的离子在带电的土壤介质中移动, 影响因素非常复杂。这里对目前试验室常用的测试方法作一简单介绍。

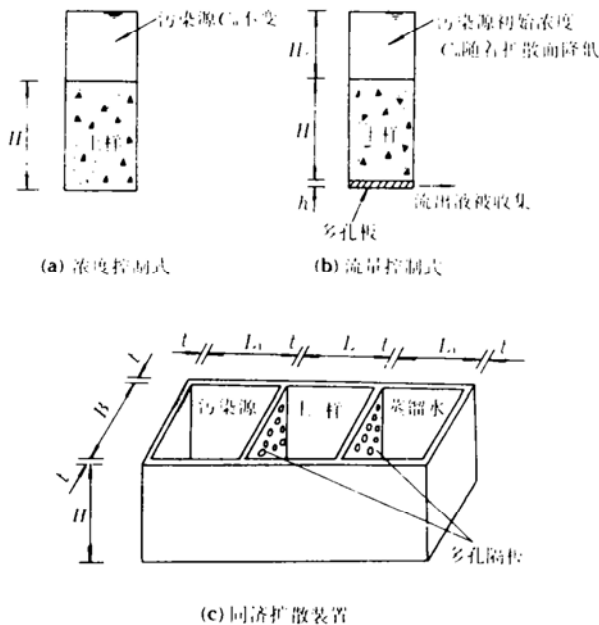


图4 扩散试验装置

图4表示测定离子扩散系数 D 的室内试验装置。图4(a)上部污染源浓度 C_0 为常数, 污染液在不流动的情况下, 离子从试样与污染液接触面开始逐渐向下迁移。图4(b)装置在试样底部设有一多孔板, 污染液通过试样从底部渗出。这种试验方法, 污染源离子除扩散迁移外还有渗透迁移。图4(c)是同济大学设计的一种装置, 试验槽由多孔板分隔成三个室, 中室为试样室, 右室和左室分别为污染源室和蒸馏水室, 两边水位齐平, 污染离子自左向右通过试样扩散迁移。经过不同时间测定试样内部不同距离上的水样的离子浓度来确定扩散系数。这一装置的试验方法比较简单, 测试数据比较稳定。

例如, 把 CaCl_2 和 KCl 混合溶液进行试验, 试样的干容重 $\gamma_d = 14.8 \text{ kN/m}^3$, 溶液初始浓度 $C_0 = 0.1 \text{ ml/L}$ 。图5是从蒸馏水中实测得到的 Cl^- 浓度随时间而增大的关系。从曲线上看出, 有一个起始时间 t_0 , t_0 又称为“击穿时间”。阳离子的击穿时间通常比阴离子长。击穿时间还与离子的价数、大小、介质密度等有关。

图6, 7, 8分别表示经过不扩散时间, 离污染源不同距离位置上离子的浓度对数与距离的平方之间的关系。从图中定出直线段的斜率 A , 按下式计算离子的扩散系数

$$D=\frac{0.1086}{A \cdot T}$$

(2)

表 3 是部分离子在土壤中迁移的扩散系数。

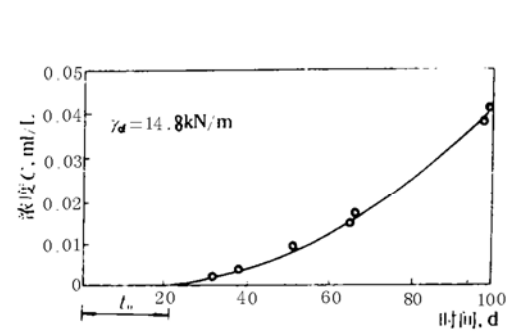


图 5 Cl^- 离子浓度随时间变化

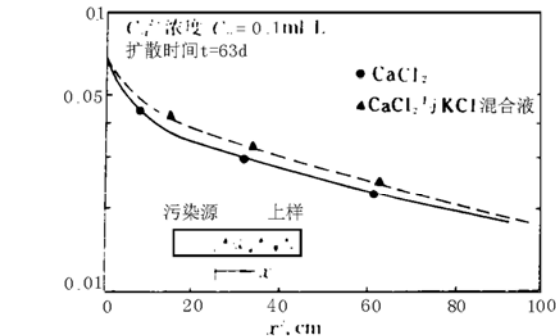


图 6 试样中 Cl^- 浓度对数与距离平方的关系

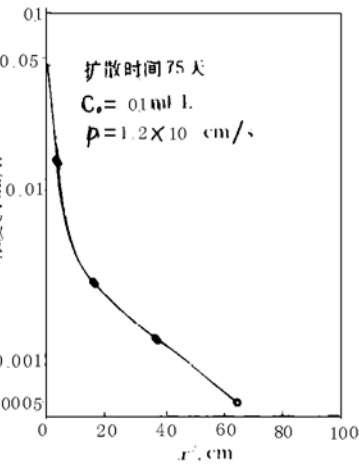


图 7 试样中 K^+ 浓度对数与距离平方的关系

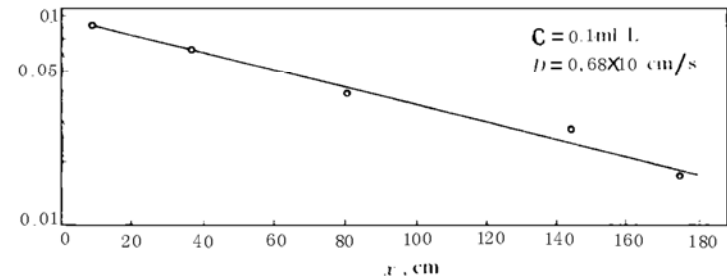


图 8 试样中 Cl^- 浓度对数与距离平方的关系

表 3 部分离子的扩散系数 D

离子	Cu^{2+}	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	K^+	Cl^-
$D(\text{cm}^2/\text{s})$	7.9×10^{-6}	4.0×10^{-6}	3.3×10^{-6}	1.4×10^{-6}	1.3×10^{-6}	1.2×10^{-6}	6.8×10^{-6}

5.关于评价侵蚀性标准的问题

在我国《工业与民用建筑工程地质勘察规范》(TJ21-77)和《岩土工程勘察规范》中都指出地下水或土层中含有较高的硫酸根离子时，对混凝土具有结晶性腐蚀作用，并指出了相应的评价标准，见表 4。

表 4 侵蚀性评价标准

《工业与民用建筑工程地质勘察规范》 (TJ21-77) 环境水对混凝土结晶性侵蚀标准 SO_4^{2-} (mg/L)	《岩土工程勘察规范》(送审稿) 土层(岩层)对混凝土腐蚀标准(弱透水性土 层)土的盐酸浸出液中 SO_4^{2-} 含量(g/kg)
<1500 无侵蚀	<5.0 无腐蚀
1500~2500 弱侵蚀	5.0~10 弱腐蚀
2500~5000 中等侵蚀	10~15 中等腐蚀
5000~20000 强侵蚀	15~20 强腐蚀

本工程中采样分析结果表明，用盐酸和蒸馏水浸出液中 SO_4^{2-} 浓度差别不大。

若假定饱和弱透水土的孔隙比 $e=1.2$ ，含水量 $w=44\%$ ，饱和容量 $\gamma=17.8\text{kN/m}^3$ ，采水样分析得到 SO_4^{2-} 的浓度为5000~20000mg/L，则可以作如下计算

1 m³土所含自由水量

$$V_w=1000\times\frac{e}{1+e}=1000\times\frac{1.2}{1+1.2}=545\text{ (L)};$$

在 1 m³土的自由水中含硫酸根离子的重量

$$G_{\text{SO}_4^{2-}}=(5\sim20)\times545=2725\sim10900\text{ (g)}$$

1 m²干土重

$$G_{\mp\pm}=\frac{\gamma}{1+w}=1236\text{ (kg)}$$

每kg干土所含硫酸根离子量

$$(2725\sim10900)\times\frac{1}{1236}=2.20\sim8.819\text{ (g/L)}$$

从上述计算发现，按《工业与民用建筑工程地质勘察规范》，取水样分析，判别为强侵蚀性；但按《岩土工程勘察规范》标准为无腐蚀或弱腐蚀。两种判别标准差异很大。

根据建筑工程的特点，基础工程长期浸泡在地下水中，腐蚀性的离子也只有存在水中时才具有较强的腐蚀作用，因此建议按地下水水样的浓度作为评价标准为妥。

6. 结 语

污染土的处理涉及到土壤化学、地下水动力学、建筑材料学、岩土工程学以及医疗卫生等方面的问题，十分复杂。本文仅仅是针对工程上某一方面所作的试探性工作，十分粗浅，仅供参考。

在研究过程中得到华东工业建筑设计院、上海勘察院、上海徐汇区住宅办、上海老干部局和吉林地质工程公司等大力支持，特致谢意。

参 考 文 献

1. 于天仁. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京: 科学出版社, 1976.
2. 于天仁, 张效年. 电化学方法及其在土壤研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1984.
3. 胡中雄. 环境岩土工程学概论. 岩土工程学报, 1991, 12(1): 98~108.
4. 席永慧. 离子在土壤中的迁移规律及环境岩土工程地基处理工程实例(硕士生学位论文). 同济大学, 1991.
5. Kerry Rowe R. Contaminant Migration through Groundwater the Role of Modelling in Design of Barriers. Eleventh Canadian Geotechnical Colloquium, Can Geotech J, 1988, 25: 778~798.
6. Kerry Rowe R, Caers Chris J, Frank Barone. Laboratory Determination of Diffusion and Distribution Coefficients of Contaminants using Undisturbed Clayey Soil. Can Geotech J, 1988, 25: 108~118.
7. Barone F S, Yanfut E K, Quigley R M, Rowe R K. Effect of Multiple Contaminant Migration on Diffusion and Adsorption of some Domestic Waste Contaminant in a Natural Clayey Soil. Can Geotech J, 1989, 26: 189~198.
8. Raymond N Yong, Warith M A, Boonsinsuk P. Attenuation of Landfill Leachate Contamination by clay Soil: A Comparative Laboratory and Field Study. Int Symposium on Environmental Geotechnology, Allentown, PA, USA., 1987, 2: 4~19.

Measurement and Treatment of Underground Soil Polluted by SO_4^{2-} *Hu Zhong-xiong*

(Tongji University, Shanghai)

Xi Yong-hui

(Shanghai City Construction Institute)

Abstract A typical engineering of crystallization on corrosion is presented. A newly-built high building is located on the ground of a former chemical plant. The groundwater contains SO_4^{2-} of high concentration and has crystallization corrosive effect on concrete. Crystallization corrosive mechanism of SO_4^{2-} , treatment of polluted soils, method of determining contaminant migration through barriers and evaluation standard of crystallization corrosion are discussed.

Key words pollution soil, corrosion, diffusion coefficient, ion concentration, pollution source.