

技术方法

过硫酸盐氧化修复后土壤对建筑物的腐蚀性分析

袁平凡^{1,2}

(1.上海市岩土工程检测中心,上海 200072;2.自然资源部大都市区国土空间生态修复工程技术创新中心,上海 200072)

摘要:过硫酸盐作为良好的氧化剂被广泛应用于有机污染土壤的修复领域,但残留的过硫酸盐和氧化反应产生的副产物对建筑物的混凝土和钢结构产生的腐蚀性影响往往被忽视。通过对某多环芳烃类土壤污染地块修复前后的土壤相关指标的分析检测,分析了该地块污染土壤采用过硫酸钠体系修复后对建筑材料的腐蚀性产生的影响。实验结果表明,修复后土壤对混凝土和钢结构的腐蚀性有所加重。

关键词:腐蚀性;过硫酸盐;高级氧化;土壤修复

中图分类号:P69

文献标识码:A

doi:10.12128/j.issn.1672-6979.2021.08.007

引文格式:袁平凡.过硫酸盐氧化修复后土壤对建筑物的腐蚀性分析[J].山东国土资源,2021,37(8):52-56.

YUAN Pingfan. Analysis on the Corrosiveness of Soil to Buildings after Persulfate Oxidation Remediation[J]. Shandong Land and Resources, 2021,37(8):52-56.

0 引言

过硫酸盐氧化法具有氧化反应温和、氧化效果好、修复周期短、氧化剂性质稳定等优点,被广泛应用于有机物污染土壤的修复^[1-6]。一般情况下,土壤污染地块修复后需要转入开发建设阶段。对于类似地块,人们往往关心人体的健康风险是否在可接受范围内,而很少关注修复后的土壤对建筑物稳定性影响是否发生了明显的改变。采用过硫酸盐修复时,需要在土壤中添加较大的过硫酸钠、氧化钙、硫酸亚铁等化学药剂,这些药剂的加入,可能会增大土壤对混凝土、钢筋混凝土、以及钢结构的腐蚀性。邱宗新^[7]、程祖锋^[8]等探讨了水介质对建筑材料的腐蚀性,顾宝和^[9]、徐筠波^[10]等评价了水、土等2种介质对建筑材料的腐蚀性,但很少有人谈到污染土壤的腐蚀性问题。许丽萍^[11]等虽然谈到了污染土壤的综合评价,但也没有分析修复后污染土壤的腐蚀性问题。董聪慧^[12]等从理论上分析了过硫酸盐氧化法修复污染土壤后对建筑物的腐蚀性的变化,但没有通过实际案例作进一步的探讨。本文以上海

某多环芳烃类污染地块为例,研究了该地块采用过硫酸盐高级氧化修复前后土壤中相关组分的含量变化,分析了修复前后土壤对建筑物腐蚀性的影响。

1 过硫酸盐氧化修复技术介绍

1.1 过硫酸盐的氧化修复机理

常温条件下过硫酸盐氧化能力较差,而在过渡金属离子等活化条件下, $S_2O_8^{2-}$ 被活化生成硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)。由于硫酸根自由基有一个孤对电子,得电子能力强,具有很高的氧化反应活性,与有机化合物发生取代、加成、电子转移、开环等反应,可氧化降解大部分有机污染物甚至彻底矿化成 CO_2 和 H_2O ,从而达到降解目标污染物的目的^[13]。

1.2 药剂比例

添加合适的氧化剂用量至关重要,氧化剂用量过低,降解效率就达不到要求,量过高则会增加应用成本,并可能造成环境残留。根据修复工程实践,修复药剂的投加比例大多为过硫酸钠氧化剂1.0%~5.0%,活化药剂0.1%~2.0%(如硫酸亚铁、氧化钙

收稿日期:2021-03-01;修订日期:2021-05-17;编辑:曹丽丽

基金项目:上海市地矿工程勘察院科研基金资助项目(GKY202004)

作者简介:袁平凡(1983—),女,江西鹰潭人,工程师,主要从事环境、地质类检测与分析研究;E-mail:pingfan3511@163.com

等)。

1.3 主要产物分析

从过硫酸盐的氧化修复机理中可能得出,最直接的产物是大量的硫酸盐(SO_4^{2-})。并且由于过硫酸盐的强氧化性质,土壤的氧化还原电位会发生变化,土壤中的铵盐也会有一定的影响。氧化钙水解会产生 OH^- ,使土壤的 pH 达到 10 以上,但氧化修复过程中, OH^- 又会被大量消耗,还有硫酸亚铁中的亚铁被氧化成三价铁后也消耗一定量的 OH^- ,因此最终 pH 的变化取决于添加药剂的用量及配比等因素。另外,药剂中还引入了亚铁和钙盐等等,势必会对后期的建筑物产生一定的腐蚀性。

2 土壤对建筑物的腐蚀性

2.1 混凝土的腐蚀性机理

按照混凝土的腐蚀机制,场地土壤对混凝土结构的腐蚀主要包括分解类腐蚀、结晶类腐蚀和结晶分解复合类腐蚀 3 类^[14-15]。如土壤中的铵盐、镁盐与混凝土毛细孔中游离的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应后,生成易溶盐,被溶解或被水带走,属于分解类腐蚀;硫酸盐进入到混凝土后,与混凝土中游离的 CaO 作用形成石膏结晶($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),新生成所占的体积远远大于的体积,导致体积膨胀,使水泥石开裂破坏,属于结晶类腐蚀;硫酸镁对混凝土即有分解类腐蚀,又有结晶类腐蚀,属于结晶分解复合类腐蚀。

2.2 钢筋混凝土中钢筋、钢结构的腐蚀性机理

金属的腐蚀主要是电化学腐蚀,氯离子是金属材料的主要腐蚀剂。氯离子到达混凝土钢筋或钢结构表面,吸附于局部钝化膜上,产生表面点位锈蚀,开成钝化电池,氯离子将促进腐蚀电池,却不会被消耗,降低阴阳极之间的欧姆电阻,加速电化学腐蚀过程,因此,氯盐是威胁建筑物耐久性最危险的化学物质。

2.3 腐蚀性的危害

在工程建设中,钢筋混凝土结构是世界上最庞大的建筑材料,它的耐久性、可靠性和安全性关系到建筑物及人类的生命财产安全。建筑物的腐蚀性评价一直都是岩土工程勘察的重要内容之一^[14]。其耐久性的影响因素很多,环境中地下水及土的腐蚀因素被认为是主要乃至第一位的影响因素。

3 土壤对建筑物腐蚀性评价标准

3.1 评价标准

在工程地质勘察中,环境水土对建筑物的腐蚀性评价是岩土工程勘察报告的主要内容之一。结合场地的自然地理和水文地质条件,依据国家标准《岩土工程勘察规范》(GB50021—2001(2009 版))^[16]及上海市工程建设规范《岩土工程勘察规范》(DG/TJ 08—37—2012)^[17],对工程场地的土壤进行采样和分析,并作出合理的评价。

3.2 评价方法

取土壤试样,风干后按土水比 1:5 进行易溶盐分析。对混凝土结构腐蚀性的测试项目包括 pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ;土对钢筋混凝土中钢筋的腐蚀性测试项目为氯离子;土对钢结构的腐蚀性的测试项目包括 pH、氧化还原电位。可分为微、弱、中、强 4 个等级。

3.2.1 土壤对混凝土的腐蚀性评价

受环境类型影响,土壤对混凝土结构的腐蚀性评价应符合 GB50021—2001(2009 版)中表 12.2.1 中的要求,对土壤的腐蚀评价,应将表中数值乘以 1.5 的系数,单位以 mg/kg 表示。土壤 pH 对混凝土结构的腐蚀性评价应符合 GB50021—2001(2009 版)中表 12.2.2 中的 pH 的要求。腐蚀等级中,只出现弱腐蚀时,应综合评价为弱腐蚀;无强腐蚀,最高为中等腐蚀时,应综合评价为中腐蚀;有一个或一个以上为强腐蚀,应综合评价为强腐蚀。

3.2.2 土壤对钢筋混凝土中钢筋的腐蚀性评价

土壤对钢筋混凝土中钢筋的腐蚀性评价应符合 GB50021—2001(2009 版)中表 12.2.4 中的要求。

3.2.3 土壤对钢结构的腐蚀性评价

土壤对钢结构的腐蚀性评价应符合 GB50021—2001(2009 版)中表 12.2.5 中的要求。

4 工程实例

4.1 工程概况

以上海某多环芳烃土壤污染修复工程为例,该工程所在区域属于滨海平原区(Ⅱ区)^[18]。地块环境初步调查期间,采用系统布点法兼顾专业判断法在地块内布设了 21 个土壤监测点,地下水监测点

11 个,地块界外设置 1 个土壤/地下水对照点。浅部地层以细颗粒组成的黏性土、粉性土为主,具水平层理,粘性土中一般夹有薄层粉砂。地下水类型主要为浅层的潜水和下部砂性土地层中的承压含水层。地块浅层地下水水位高程在 3.34~3.66 m 范围内,地下水位埋深一般在 0.78~1.24 m。地下水流向呈现由东南向西北流动的趋势。根据初步调查时测得的水位高程数据来模拟地块所在区域地下水的流向(图 1)。

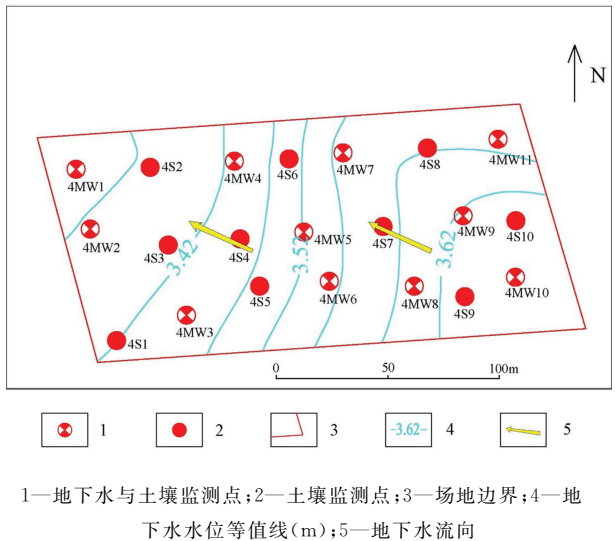


图 1 项目地块地下水流向示意图

该工程场地历史上有集装箱有限公司和包装材料厂,场地调查结果苯并(a)芘含量 1.21 mg/kg,超过相关标准^[19]中第一类用地筛选值,采用异位高级氧化修复技术进行修复,采用的修复技术方案为:先用挖掘机按照药土比(以干土计,下同)为

0.5%左右的生石灰添加到待处理的土壤中并初混一次,便于筛分和土壤破碎。然后再按照药土比添加 1%氧化药剂过硫酸钠和 0.5×10^{-6} 添加激活剂七水硫酸亚铁,用筛分破碎斗进一步将其混匀,同时在混均的过程中不断向其中喷漆自来水,使土壤含水率保持在 25%~30%左右。经养护反应、自检、土壤修复效果评估合格后,将修复后土壤回填至原基坑。

4.2 检测指标及方法

在该污染地块内采集未经修复的土壤和按照上述加药比例修复并养护后的土壤,按照土水质量比 1:5 进行易溶盐分析,其中 pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} 、总矿化度等检测指标按 GB/T 50123—2019^[20] 进行检测,氧化还原电位按 HJ 746—2015 标准方法进行检测;铵盐按 HJ 634—2012 标准方法进行检测。

4.3 检测结果

对修复前后土壤样品各测定 6 次,结果表明,修复后土壤中钙盐、硫酸盐、总矿化度等有一定的增加量,但远小于理论增加值(表 1)。将修复后土壤中钙盐和硫酸盐的含量换算成测定土壤易溶盐用提取液中钙盐和硫酸盐的浓度,分别为 0.001 6 mol/L 和 0.004 3 mol/L,两者乘积为 6.9×10^{-6} ,与硫酸钙的溶度积常数^[21] $K_{sp} = 9.1 \times 10^{-6}$ 十分接近,从钙盐、硫酸盐的理论添加量来说,这两种离子的加入摩尔量是很接近的,修复后,形成了硫酸钙沉淀,因此测得的修复后土壤中易溶性钙盐、易溶性硫酸盐的含量远小于理论加入量。

表 1 检测结果

检测参数	修复前检测结果		修复后检测结果		
	实测范围	均值	理论增加量	实测范围	均值
pH/无量纲	6.72~6.75	6.73	pH>10	6.78~6.98	6.88
Ca ²⁺ /(mg/kg)	82~87	85	3538	303~343	327
Mg ²⁺ /(mg/kg)	11~13	12	—	15~24	19
SO ₄ ²⁻ /(mg/kg)	110~122	118	8300	2020~2110	2062
HCO ₃ ⁻ /(mg/kg)	56~59	58	—	52~56	54
CO ₃ ²⁻ /(mg/kg)	0.00	0.00	—	0.00	0.00
OH ⁻ /(mg/kg)	0.00	0.00	—	0.00	0.00
NH ₄ ⁺ /(mg/kg)	5.57~5.68	5.60	—	8.07~8.62	8.34
总矿化度/(mg/kg)	300~400	343	13939	2900~3200	3087
Cl ⁻ /(mg/kg)	<10	<10	—	<10	<10
氧化还原电位/mV	428~436	433	—	152~172	164

4.4 土壤对建筑材料的腐蚀性评价

4.4.1 土壤对混凝土的腐蚀性评价

对照标准,修复前土壤中各类指标对混凝土结构的腐蚀性等级均为“微”,修复后硫酸盐的腐蚀性为“中”(标准中的Ⅰ类环境时)或“弱”(标准中的Ⅱ,Ⅲ类环境时),综合评价为“中等腐蚀性”或“弱腐蚀性”,说明修复活动对土壤的腐蚀性有一定影响(表 2)。

表 2 土壤对混凝土结构的腐蚀性评价表

检测参数	修复前土壤		修复后土壤	
	检测结果	腐蚀等级	检测结果	腐蚀等级
pH/ 无量纲	6.72~6.75	微	6.78~6.98	微
SO ₄ ²⁻ / (mg/kg)	110~122	微	2020~2110	中(Ⅰ), 弱(Ⅱ,Ⅲ)
Mg ²⁺ / (mg/kg)	11~13	微	15~24	微
NH ₄ ⁺ / (mg/kg)	5.57~5.68	微	8.07~8.62	微
OH ⁻ / (mg/kg)	0.00	微	0.00	微
总矿化度/ (mg/kg)	300~400	微	2900~3200	微

注:Ⅰ类为高寒区、干旱区直接临水;高寒区、干旱区强透水层中的地下水;Ⅱ类为高寒区、干旱区弱透水层中的地下水;各气候区湿、很湿的弱透水层湿润区直接临水;湿润区强透水层中的地下水;Ⅲ类为各气候区稍湿的弱透水层;各气候区地下水位以上的强透水层。

4.4.2 对钢筋混凝土中钢筋的腐蚀性

该工程场地修复土壤以黏性土为主,可塑,局部含较湿粉土。在修复过程中,没有添加氯化物之类的含氯的药剂,修复前后土壤中氯离子含量没有显著变化。因此,对于因氯离子引起的土壤对钢筋混凝土中钢筋的腐蚀性,修复前后没有变化,均为“微”腐蚀性。

4.4.3 土壤对钢结构的腐蚀性

由于修复过程中加入了中强碱氧化钙,而过硫酸钠在化学反应过程中会消耗碱,碱的加入量不足时会产生酸。另一方面,由于氧化剂过硫酸钠的加入,会使土壤的氧化还原环境产生变化,实测结果也反映了这种情况,而土壤 pH 和氧化还原电位是对钢结构建筑有腐蚀影响的指标。根据检测结果,修复前后土壤 pH 对钢结构腐蚀性均为“微”;修复前土壤氧化还原电位对钢结构腐蚀性评价为“微”,修复后评价为“中”,结果见表 3 所示。

5 结论

(1)当采用过硫酸钠(1%)-氧化钙(0.5%)-硫

酸亚铁(0.5×10⁻³)体系修复有机物污染的土壤时,修复后土壤对混凝土和钢结构的腐蚀性均较修复前有所加重,其中对混凝土的腐蚀性等级从原来的“微”变成了“弱”或“中”,对钢结构的腐蚀性等级从原来的“微”变成了“中”。

表 3 土壤对钢结构的腐蚀性评价表

检测参数	修复前检测结果	修复前腐蚀等级	修复后检测结果	修复后腐蚀等级
pH /无量纲	6.72~6.75	微	6.78~6.98	微
氧化还原 电位/mV	428~436	微	152~172	中

(2)建议实施过硫酸盐氧化修复污染土壤的地块,在污染土壤修复效果评估或土地再开发前的工程勘察中,重视对土壤腐蚀性的评价问题,布设监测位置时应考虑土壤污染修复区域,以便制定正确的防腐措施和建筑施工方案。

参考文献:

[1] 肖鹏飞,姜思佳.活化过硫酸盐氧化法修复有机污染土壤的研究进展[J].化工进展,2018,37(12):4862-4873.

[2] 潘栋宇,侯梅芳,刘超男,等.多环芳烃污染土壤化学修复技术的研究进展[J].安全与环境工程,2018,25(3):54-60.

[3] 杨德敏,夏宏,程方平.过硫酸盐氧化修复有机污染土壤的研究现状[J].油气田环境保护,2019,29(1):29-33.

[4] 黄可.过硫酸钠氧化技术修复 PAHs 污染土壤的案例分析[J].资源节约与环保,2018(6):76-77.

[5] 王宏亮,陈雨,夏凡.化学氧化法对多环芳烃污染土壤修复应用探讨[J].绿色科技,2019(12):139-141.

[6] Petri B. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2010(40): 55-91.

[7] 邱宗新.对地下水腐蚀性评价问题的几点认识[J].福建建筑,2006(2):60-62.

[8] 程祖锋,余金.邯郸市市区地下水对建筑基础的腐蚀性研究[J].河北工程大学学报(自然科学版),2011,28(1):14-18.

[9] 顾宝和,庞锦娟.理性评价土水对建筑材料的腐蚀性[J].工程勘察,2009(8):1-6.

[10] 徐筠波.场地地下水与地基土腐蚀性的环境调查[J].山西科技,2014,29(4):64-66.

[11] 许丽萍,李韬.建设场地污染土综合评价方法探讨[J].上海国土资源,2012,33(2):29-33.

[12] 董聪慧,张惠,梅祖明.过硫酸盐修复有机污染场地建筑物腐蚀性研究[J].佳木斯大学学报(自然科学版),2018,36(5):754-757.

[13] Kisenko V N,Berlin A A,Litocvhenko N V. Kinetics of glucose oxidation with persulfatesalts[J].Russian Journal of general chemistry,1995,65:1092-1096.

[14] 程祖锋.建筑基础腐蚀性试验与评价研究[D].长春:吉林大学,2006:2-7.

[15] 梅祖明.环境水土对重要建筑材料的腐蚀作用[J].上海地质,1998,68:53-57.

[16] 中华人民共和国国家标准.岩土工程勘察规范(GB50021-2001(2009 版))[S].

[17] 上海市工程建设规范.岩土工程勘察规范(上海)(DG/TJ08-37-2012)[S].

[18] 魏子新,翟刚毅,严学新,等.上海城市地质图集[M].北京:地质出版社,2010:40-41.

[19] 中华人民共和国国家标准.土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB36600-2018)[S].

[20] 中华人民共和国国家标准.土工试验方法标准(GB/T50123-2019)[S].

[21] 武汉大学.分析化学(第五版)(上册)[M].北京:高等教育出版社,2006:402.

Analysis on the Corrosiveness of Soil to Buildings after Persulfate Oxidation Remediation

YUAN Pingfan^{1,2}

(1. Shanghai Geotechnical Engineering Detecting Center, Shanghai 200072, China; 2. Technology Innovation Center for Land Spatial Eco-restoration in Metropolitan Area of the Ministry of Natural Resources, Shanghai 200072, China)

Abstract: Persulfate is widely used in the remediation of organic contaminated soil as a good oxidant, but the corrosive effects of residual persulfate and by-products from oxidation reaction on building concrete and steel structures are often ignored. Through the analysis and detection of soil related indexes before and after remediation of a polycyclic aromatic hydrocarbon soil contaminated plot, the influence of the contaminated soil on the corrosivity of building materials after remediation with sodium persulfate system has been analyzed. It is showed that the corrosion of the repaired soil to concrete and steel structures has increased.

Key words: Ccorrosion; persulfate; advanced oxidation; soil remediation