# 污染场地修复药剂对高压旋喷装置的腐蚀 及注人工艺的试验研究

刘书源1,陈晨1,宛召2,陈敏3

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026; 2. 中国葛洲坝集团三峡建设工程有限公司, 湖北 宜昌 443002; 3. 上海市岩土工程检测中心, 上海 200436)

摘要:采用传统的注入井注射药剂进行土壤修复时,修复效果差且治理周期长。本文采用高压旋喷注浆技术来弥补传统药剂注入方式的不足。进行室内浸泡试验,研究对比传统修复药剂对高压旋喷设备的腐蚀性;同时采用水泥浆液作为"药剂"进行高压旋喷的现场模拟试验,得到了适用于上海粘性地层中的土壤原位修复高压旋喷工艺参数,完善了适用于污染场地原位修复的旋喷工艺。

关键词:污染场地治理;浸泡试验;高压旋喷工艺;现场模拟试验

中图分类号:X53;TU472.3+6 文献标识码:A 文章编号:1672-7428(2018)10-0119-04

Corrosion of Contaminated Site Remediation Agents to High-pressure Jet Grouting Equipment and the Experimental Study on the Injection Process/LIU Shu-yuan<sup>1</sup>, CHEN Chen<sup>1</sup>, WAN Zhao<sup>2</sup>, CHEN Min<sup>3</sup> (1.Construction Engineering College of Jilin University, Changchun Jilin 130026, China; 2.China Gezhouba Group Three Gorges Construction Engineering Co., Ltd., Yichang Hubei 443002, China; 3.Shanghai Geotechnical Engineering Detecting Center, Shanghai 200436, China)

Abstract: When the contaminated soil is remedied by remediation agents through traditional injection well, the effects are poor with long treatment cycle. In this paper, high-pressure rotary jet grouting technology is used to make up for the deficiency of the traditional agents injection. Indoor soaking experiments are carried out to study and compare the corrosiveness of traditional agents to high-pressure rotary jet equipment; while using cement slurry as "agent" to carry out the field simulation test of high-pressure rotary jet, the high-pressure jet grouting parameters suitable for in-situ remediation of high viscosity formation in Shanghai are obtained and the jet grouting technology for in-situ remediation of contaminated sites is perfected.

Key words: contaminated site treatment; soaking experiment; high-pressure jet grouting technology; field simulation test

# 0 引言

土壤修复技术是一项降低污染物浓度,去除有毒有害的污染物,降低其毒性,保证土壤或地下水中的污染物浓度在相关规定的标准范围内的一种技术手段,利用物理、化学、生物方法达到污染物转移、降解、转化等目的[1-3]。根据不同的划分条件,可将土壤修复技术划分为不同的种类,常见的主要有:基于修复地点划分的原位修复技术和异位修复技术,基于修复原理划分的物理修复技术和异位修复技术和生物修复技术<sup>[4-6]</sup>。由于上海污染区的地层高粘性土特性,一般采用固化稳定化、化学氧化等污染物修复技术。特别的,在原位修复工程中,结合固化稳定、化学氧

化还原技术与高压旋喷工艺,利用高压旋喷设备注 人药剂,均匀混合药剂与预治理土壤,可达到修复受 污染土壤的目的。该原位土壤修复技术不仅有效地 保证了污染物去除的效果,还保留了修复场地良好 的工程特性,有利于后续相关工程工作的进行。

高压喷射注浆技术是一种结合了注浆技术和高压水力喷射技术的施工工艺,用于原位修复工程中有提升污染物去除效果的作用[7]。传统的原位注人技术,主要是利用两口或多口注射井,通过注人动力设备进行注入修复。一方面,需要对场地地质情况的充足了解;另一方面,对于修复范围大的修复工程,需要大量的设备机具,因此受场地条件影响大。

收稿日期:2018-05-18;修回日期:2018-06-26

作者简介:刘书源,男,汉族,1992年生,硕士研究生在读,地质工程专业,从事地基与基础工程及油页岩原位裂解方面的研究工作,吉林省长春市西民主大街 938号,lsyzing@126.com。

通信作者:陈晨,男,汉族,1965年生,教授,博士生导师,从事岩土工程钻凿技术、基础工程设计、施工与计算机模拟研究及教学工作,吉林省长春市西民主大街 938号,chenchen@jlu.edu.cn。

同时,面对上海污染区地层的高粘性土特性,应用传统的原位注入技术时,注入药剂与污染土壤的混合效果一般,不利于污染物的去除;而采用多次注药的手段则既增加修复成本,又存在二次污染的危险<sup>[8-9]</sup>。

与之相比,采用高压旋喷注浆技术具有以下优点。

- (1)适用地层广,在粘土、粉质粘土、淤泥质土、 砂砾石等地层中均有良好的注入效果;
- (2)施工简便灵活,设备轻便、机动性强,施工效率高,可准确控制注入药剂;
- (3)喷射深度限制小,可进行多角度与深地层的药剂注入。

本文研究高压旋喷注浆技术在污染场地原位修复施工中的适用性和可行性,开展室内试验以比选合适的修复药剂<sup>[10]</sup>;通过现场原位注入试验,研究适合上海地区地层特性的施工工艺参数,检测分析注入药剂的混合效果和药剂扩散半径,评价药剂注入效果<sup>[11-13]</sup>。本文研究可以实现传统旋喷工艺的改进,施工工艺参数的优化,最终形成一套适用于上海地区污染场地的原位修复旋喷施工工艺,为后续此类工程推广应用提供技术借鉴<sup>[13-15]</sup>。

#### 1 修复药剂与注入方法

水泥浆为传统高压旋喷工艺施工最常使用的浆液,其成分多为硅酸盐和外加剂,对旋喷设备几乎没有腐蚀性,属于环境友好型试剂。而土壤修复需要使用较强氧化性或还原性的药剂,这不仅会对旋喷设备产生腐蚀,人工操作也存在一定的危险性。

# 1.1 修复药剂、旋喷部件与试验装置

试验部件采用旋喷设备的钻杆内外管(45 钢), 喷嘴(50 钢),密封圈,橡胶高压管。试剂选用过硫酸 钠,亚硫酸氢钠,双氧水(35%),硫酸亚铁,柠檬酸,柠 檬酸钠,酒精,稀盐酸,去离子水等。试验仪器主要 为烘箱,pH 计,电子秤,量筒,胶头滴管、烧杯等。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 修复药剂配置

过硫酸钠溶液及亚硫酸氢钠溶液配制:分别用 蒸馏水配制质量浓度为5%的过硫酸钠溶液和亚硫 酸氢钠溶液。

Fenton 试剂配制:每1 L 水中,加入 35%双氧水140 mL,硫酸亚铁 4.5 g,柠檬酸 3.4 g,柠檬酸钠 9.6 g。1.2.2 试验步骤

(1)浸泡前先用稀盐酸分别对内外管和喷嘴进行

除锈处理,再依次使用蒸馏水、酒精洗净,最后使用烘箱烘干。将试验材料分为3组,分别测量试件质量。

- (2)浸泡前,使用 pH 计测量浸泡液 pH 值,贴上标签以区分,用封口膜封口,防止挥发。
- (3)分别测量浸泡时间为 24、72、144 h 时烧杯 内溶液 pH 值,观察溶液及试件变化情况。
- (4)144 h 时停止浸泡,取出试件,再次称重(清洗步骤同上)。

#### 1.3 结果与分析

## 1.3.1 颜色变化

从图 1 可以看出(a)杯中试件经过硫酸钠溶液 浸泡 144 h 后,溶液浑浊,产生大量褐色沉淀;(b)、 (c)杯中剂亚硫酸氢钠溶液和 Fenton 试无明显变化。







(a) 过硫酸钠溶液

(b) 亚硫酸氢钠溶液

(c) Fenton试剂

图 1 144 h 后 3 种溶液状态变化

## 1.3.2 减重率

样品减重率(%)=〔(样品浸泡前质量-样品浸泡后质量)/样品浸泡前质量〕×100%。

从表1可以看出,相同的材料,在不同的浸泡介质中,经过硫酸钠溶液浸泡的材料减重率最大,亚硫酸氢钠溶液和 Fenton 试剂次之。从整体来看,喷嘴减重率最高,内管次之,外管最低,前两种试剂介质对密封圈几乎没有影响,Fenton 试剂中的密封圈质量有所变化。

表 1 旋喷部件在不同浸泡介质中减重率

%

溶液	外管	内管	喷嘴	高压管	密封圈
过硫酸钠	2.51	2. 81	3.57	0.28	0.0
亚硫酸氢钠	0.17	0.95	0.92	-1.40	0.0
Fenton 试剂	0.10	0.20	0.30	0.21	0.2

通过对比 3 种不同浸泡介质中材料的减重率可见,过硫酸钠溶液对旋喷设备试件的腐蚀性最大。由于内外管和喷嘴的主要成分为铁,溶液中的过硫酸钠将试件中的铁氧化生成 Fe<sup>3+</sup>,使溶液变为棕黄色,最后生成红褐色沉淀,其主要反应方程式为:

 $Fe+2S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+2SO_4^{-}$ 

$$Fe^{2+} + S_2 O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 2SO_4^{-}$$

$$Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} SO_4^{-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$$

喷嘴在几种试件中减重率最高,是由于喷嘴的比表面积最大,发生氧化还原反应溶液与试件接触的比例最多。从表1中可以看出,在经过亚硫酸氢钠浸泡过的高压管,减重率出现负值,是因为高压管切断处断层中橡胶与钢丝的缝隙,经过亚硫酸氢钠溶液的浸泡,缝隙处有结晶析出,使得质量增加。结合图1、表1可以看出,亚硫酸氢钠溶液对铁制品试件无明显腐蚀作用,但试件表面附着大量透明晶体,见图2。这对于设备的使用会产生一定的影响,特别是旋喷设备中狭窄的通道,如喷嘴。





图 2 亚硫酸氢钠溶液中试件表面的结晶体

Fenton 试剂具有很强的氧化能力,在于其中含有  $Fe^{3+}$  和  $H_2O_2$ 。其反应机理为:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO \cdot$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 + OH^- \rightarrow Fe^{2+} + H_2O + HO \cdot$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + H^+ + HO_2$$

$$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 \uparrow + HO \cdot$$

Fenton 试剂由于反应条件不同,反应速度也会产生一定的差异。芬顿试剂反应体系非常复杂,其中  $H_2O_2$ 在  $Fe^2$ +催化作用下生成的羟基自由基一 HO•是反应体系的关键,它会与有机物反应,破坏其结构,达到分解有机物的目的。由于密封橡胶圈属于有机制品,所以会被氧化,使其质量减小。

# 1.3.3 pH 值变化

表 2 为浸泡过程中浸泡介质 pH 值变化,不同浸泡介质起始 pH 值是不同的。在 24 h 前 pH 值比初始值有所降低,但随着时间推移,在 24 $\sim$ 72 h 之间溶液 pH 值开始上升,但在 72 h 之后 pH 值保持不变。

从 pH 值变化可以看出,过硫酸钠溶液 pH 值 先减小后增大,是由于铁被过硫酸根离子氧化,发生 了氧化还原反应,使 pH 值 随之发生变化,同时,

表 2 浸泡过程中浸泡介质 pH 值变化

溶液	浸泡时间/h				
俗攸	0	24	72	144	
过硫酸钠	2.87	1.98	2. 88	2.64	
亚硫酸氢钠	3.62	3.56	5.20	5.07	
Fenton 试剂	2.72	2.36	2.39	2.66	

由于 Fe<sup>3+</sup> 的产生,溶液颜色发生变化,且生成大量 氢氧化铁沉淀于烧杯底部,24 h时的亚硫酸氢钠溶 液中发生了析氢腐蚀,酸性较强,在 72 h后发生吸 氧腐蚀,溶液酸性减弱,其主要反应方程式为:

析氢腐蚀:Fe+2H<sup>+</sup>→Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>↑

吸氧腐蚀:2Fe+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O→2Fe(OH)<sub>2</sub>

Fenton 试剂刚与试件接触时可发现有少量气 泡附在试件表面,是由于 Fenton 试剂的酸性环境使 其发生了酸化反应,随着时间的推移,pH 增加,气 泡也不再产生。

### 2 土壤修复现场模拟试验研究

本次现场试验地点为上海某工地,该地地质条件满足试验要求。试验试剂选择水泥浆,水泥浆具有固化作用,在进行有效作用边界测量时,容易确定且动态螺距效果明显。7 d 后开挖,此时水泥固化完毕,可以清楚的确定旋喷半径,观察动态螺距效果。

## 2.1 模拟试验及参数设计

本次试验所选取的试验参数为: 喷嘴 2.0/2.5 mm, 泵压 25 MPa, 压缩空气  $0.55\sim0.69$  MPa, 旋转速度 15 r/min,提升速度 30/45/60 cm/min,钻入 深度 5 m。 孔位 6 个,呈一字排开,孔间距为 1.5 m。

现场试验水灰比为 1.5,水泥浆密度 1.366 g/cm3。

## 2.2 试验结果与分析

# 2.2.1 注浆量分析

从表 3 可以看出,注浆量的计算值普遍大于实测值,其主要原因有以下几点:(1)射流沿管道流动时,会有沿程损失,在喷嘴处压强小于泵压,计算值使用泵压;(2)按公式计算注浆量时所使用的损失系数值取得最大,使得结果偏大;(3)现场记录数据时存在人为误差。

## 2.2.2 有效直径和混合效果分析

(1)动态螺距:水泥的良好固结性,有利于动态螺距的观察与测量。表3数据显示,每组动态螺距的实际值都小于其设计值,这主要是由于水泥浆的固结收缩所导致的测量偏差。图3显示了射流切割

土体后形成的动态螺距形态,可以看出每层土体均 有向下倾斜的趋势。这是钻杆拔出后,孔内和每层 土之间缺少支撑物,由于负压和自重的作用,导致土 层均有向下倾斜的趋势。

表 3 水泥浆模拟试验数据记录情况

喷嘴 直	有效 直	旋转 速度/	旋喷 时	提升 速度/	泥浆泵 转速/	注浆 量/L		动态螺 距/(cm •	
径/	径/	(r •	间/	(cm •	(r •	实	计	r <sup>-</sup>	1)
mm	cm	$\min^{-1}$ )	min	$min^{-1}$ )	$\min^{-1}$ )	测	算	实测	计算
2.0	108	13(15)	13.3	30	450	475	530	1.5	2
2.0	102	13(15)	9.2	45	450	336	367	2.0	3
2.0	94	13(15)	7.1	60	500	238	283	2.6	4
2.5	110	13(15)	14.1	30	1000	903	935	1.5	2
2.5	104	13(15)	8.4	45	1000	577	557	2.0	3
2.5	92	13(15)	7.5	60	1000	455	497	2.5	4



图 3 开挖后全景图

(2)有效直径和混合效果:表4数据显示,水泥浆的有效直径一般都大于1m;当水泥浆密度较高时,2.5 mm 喷嘴喷射所得的有效直径略大于2.0 mm 喷嘴,但是喷嘴直径大小的影响比水溶性燃料小;随着喷射钻具的提升速度增加,有效直径有轻微的降低,其对有效直径的影响效果不明显。如图4 所示,开挖后能准确测得有效半径。



图 4 动态螺距形态图

如图 4 所示,30 cm 是射流的直接破坏作用范围, 30 cm 向外则是水泥浆的渗透作用范围。由此可知, 土体渗透性是影响有效直径的一项重要影响因素。

#### 3 结论

- (1)过硫酸钠溶液对内外管和喷嘴腐蚀性比亚硫酸氢钠溶液和 Fenton 试剂强。铁制品试件在亚硫酸氢钠溶液中会附着大量结晶,因此会影响设备的使用。
- (2)Fenton 试剂对设备的腐蚀性相对较弱,而 且对有机污染物的氧化效果更为明显,Fenton 试剂 分解产物主要为水和氧气,属于环境友好型试剂。
- (3)经过试验数据的对比分析,在上海这种高粘性土中,高压旋喷工艺适用于土壤原位修复中的工艺参数为:动态螺距 1~2 cm,即提升速度为 15~30 cm/min,旋转速度 15 r/min,喷嘴直径 2.5 mm 左右,压强 25 MPa 左右,在保证现场设备安全的情况下,喷嘴直径和压强适当增加可以提高修复效率。

# 参考文献:

- [1] 贾小飞,崔颖,李勇.我国污染土壤修复研究现状分析[J].科技创新与应用,2016,(4):147.
- [2] 杨勇,何艳明,栾景丽,等.国际污染场地土壤修复技术综合分析[J].环境科学与技术,2012,(10);92-98.
- [3] 陈春生.高压喷射注浆技术及其应用研究[D].江苏南京:河海 大学,2007.
- [4] 张彬.高压旋喷气液同轴喷嘴射流流场理论与试验研究[D].北京:中国地质大学(北京),2011.
- [5] 伍秀群,胡宗元,张虎成,等.工业污染场地土壤修复技术研究 [J].中国高新技术企业,2017,(3):88-89.
- [6] Rattan Lal. Organic Farming, Pest Control and Remediation of Soil Pollutants[M]. Springer Netherlands: 2009.
- [7] 宛召.高压旋喷工艺在上海某污染场地修复中的应用研究[D]. 吉林长春:吉林大学,2017.
- [8] 张云峰,盛金聪,陆秋艳.污染土壤修复技术的研究进展[J].甘肃农业科技,2004,(10):36-39.
- [9] 刘甜甜.湘江流域污染土壤修复技术选择与优化应用分析[D]. 湖北武汉:华中师范大学,2015.
- [10] 高骏.岩土施工技术在污染场地治理中的应用研究[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2016,43(3):75-79.
- [11] 张玲玲,李亚峰,孙明,等.Fenton 氧化法处理废水的机理及应用[J],辽宁化工,2004,33(12):734-737.
- [12] 陈武,邹云,张占恩.污染场地土壤修复工作过程及修复技术研究[J].山东工业技术,2015,(19):59.
- [13] Jun Yang Wei, Bao Tian Wang, Jing Hua Zhang, et al. Application of High Pressure Jet Grouting Pile with Undrained Open Caisson Combined Construction Technology in the Protection of Yangtze River Levee[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 368-370; 1143-1449.
- [14] 崔英杰,杨世迎,王萍,等.Fenton 原位化学氧化法修复有机污染土壤和地下水研究[J].化学进展,2008,368-370:1143-
- [15] 李青青,罗启仕,郑伟,等.土壤修复技术的可持续性评价—以原位稳定/固化技术和异位填埋技术为例[J].土壤,2009,(2):308-314.