

过硫酸盐修复有机污染土的效果及强度特性研究

王 菲¹, 叶子俊¹, 苗文权¹, 徐 建²

(1. 东南大学 交通学院, 江苏 南京 210096;

2. 生态环境部南京环境科学研究所 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210042)

摘 要: 对二价铁离子活化过硫酸盐修复后的 1,2-二氯苯污染土进行降解试验、微观测试、颗粒分析试验、液塑限试验、无侧限抗压强度试验和不排水剪切试验, 揭示了过硫酸盐修复有机污染土的效果及土的强度特性变化规律。结果表明, 15.0% 的 Fe^{2+} 活化过硫酸盐掺量对 1,2-二氯苯去除率高达 92.59%, 反应后有硫酸钠、硫酸钙以及氢氧化铁等物质生成; 少量的硫酸钠、硫酸钙填充土颗粒间的孔隙, 使土更为密实; 但大量的硫酸钠晶体的膨胀效应会削弱土颗粒间联结, 使土变得松散; 修复后的土中黏粒含量增加, 粉粒和砂粒含量减少; 液限和塑性指数随掺量增加而逐渐增大, 塑限则逐渐减小, 塑性能力稍有提升; 无侧限抗压强度和剪切破坏时的最大剪应力随掺量的增加先增大后减小, 当过硫酸盐掺量为 10.0% 时, 修复后土的无侧限抗压强度可增大到 310.75 kPa, 增大幅度为 20.34%, 剪切破坏时的最大偏应力可达到 142.73 kPa。

关 键 词: 化学氧化; 活化过硫酸盐; 有机污染土; 强度特性

中图分类号: TU411.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2024) 12-3635-10

The effectiveness and strength characteristics of persulfate-remediated organic-contaminated soil

WANG Fei¹, YE Zi-jun¹, MIAO Wen-quan¹, XU Jian²

(1. School of Transportation, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment of China, Nanjing, Jiangsu 210042, China)

Abstract: To investigate the efficacy and strength properties of Fe^{2+} -activated persulfate remediation for 1,2-dichlorobenzene-contaminated soil with varying persulfate concentrations, we conducted degradation, microscopic, particle size, liquid-plastic limit, unconfined compressive strength (UCS), and undrained shear tests. The results indicate that adding 15.0% Fe^{2+} -activated persulfate achieves a 92.59% removal rate of 1,2-dichlorobenzene. Furthermore, the reaction produces sodium sulfate, calcium sulfate, and ferric hydroxide. Small amounts of sodium sulfate and calcium sulfate fill the pores between soil particles, leading to a denser soil structure. However, the expansive effect of excessive sodium sulfate crystals weakens the inter-particle cohesion, leading to soil loosening. After remediation, the clay content increases, while the silt and sand content decreases. The liquid limit, the plastic capacity and the plastic index increase, while the plastic limit decreases with the increase of the persulfate dosage. The UCS and the maximum shear stress decrease with the increase of the persulfate dosage. The UCS of the soil treated by 10.0% persulfate is 310.75 kPa, 20.34% higher than the strength of untreated soil. The maximum deviator stress at shear failure is 142.73 kPa.

Keywords: chemical oxidation; activated sodium persulfate; organic-contaminated soil; strength characteristics

1 引 言

近年来, 化学氧化修复技术被广泛应用于修复

工业污染场地土壤和地下水中的有机污染物。其主要修复机制在于通过活化剂活化氧化剂生成强氧化性的自由基来降解土中的有机污染物, 使其转化为

收稿日期: 2024-02-14

录用日期: 2024-04-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.51978157); 国家重点研发计划 (No.2018YFC1803100)。

This work was supported by the General Program of National Natural Science Foundation of China (51978157) and the National Key R&D Program of China (2018YFC1803100).

第一作者简介: 王菲, 女, 1987 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境岩土工程领域的科研工作。E-mail: feiwan@seu.edu.cn

无害或可自然降解的二氧化碳、水及其他中间产物^[1]。

在城市化的进程中,待修复的工业污染场地在土地资源稀缺的城市,具有极高的土地利用价值,常被规划用于商业建筑、高层住宅建筑、文化/体育和儿童公园等^[2]。但是在场地修复过程中,一系列的化学反应及相关产物会对土壤的理化性质产生不同程度的影响。现有研究表明,经活化过硫酸盐氧化后的土中有机质含量会有不同程度的降低,有机质含量越高,氧化修复后土中有机质含量降低越多,土壤结构被破坏,土的综合肥力被削弱^[3];其次,活化过硫酸盐氧化过程中所产生的强氧化性物质会对土中微生物和细菌的种群数量以及多样性产生负面作用^[4-5];另有研究表明,活化过硫酸盐修复技术会引起土壤 pH 下降,导致土中部分重金属离子析出,甚至造成土壤局部酸化产生强度破坏^[6-7]。在使用活化过硫酸盐氧化修复技术处理工业污染场地时,会产生具有侵蚀性的硫酸根离子、可溶盐和其他化合物,不仅对地下建筑结构的耐久性构成威胁,也对修复后污染场地的再利用产生不同程度的影响或产生不必要的费用。Saussaye^[8]、马君泽^[9]等均证实了硫酸根离子能够引起土壤的显著膨胀和强度下降;付江涛等^[10]的研究也表明可溶性硫酸盐对土壤

强度产生不利影响。对于需要修复的工业污染场地,特别是那些规划再利用的场地,土壤的物理力学特性(粒径分配、液塑限、强度等)对后续建设至关重要,但目前对过硫酸盐氧化修复后土的物理力学性质的变化及其原因知之甚少,亟需填补其研究空白。

为明确有机污染土经化学氧化修复后的物理力学特性,本研究以过硫酸盐($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)为氧化剂,硫酸亚铁为活化剂,以修复 1,2-二氯苯污染土。通过降解试验和微观试验(X 射线衍射分析、扫描电镜试验),研究了二价铁离子活化过硫酸盐对 1,2-二氯苯污染土的修复效果与微观机制,并通过颗分试验、液塑限试验、无侧限抗压强度试验和不排水剪切试验,揭示了修复后的有机污染土的物理力学特性规律。

2 试验材料与方法

2.1 试验土样

试验所用有机污染土为室内人工制备,天然土为南京地区的粉质黏土,土体呈棕褐色,具体的基本特性参数见表 1,天然含水率为 22.7%,天然密度为 1.96 g/cm^3 ,液、塑限分别为 37.6%和 17.3%。颗粒级配曲线如图 1 所示,其中黏粒含量为 24.2%,

表 1 天然土的基本特性指标

Table 1 Basic characteristic indexes of natural soil

土壤类型	含水率/%	天然密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	相对密度	饱和度/%	界限含水率			颗粒级配/%		
					液限/%	塑限/%	塑性指数	黏粒	粉粒	砂粒
粉质黏土	22.7	1.96	2.78	97.9	37.6	17.3	20.3	24.2	66.34	9.46

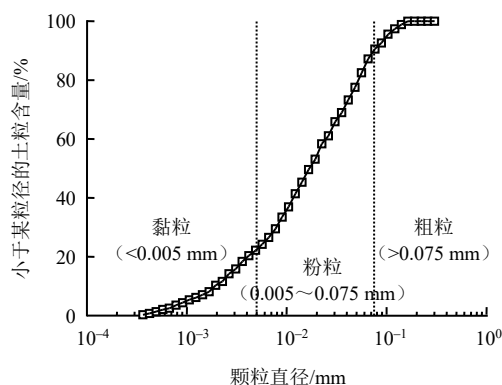


图 1 天然土的颗粒级配曲线

Fig.1 Particle grading curve of natural soil

粉粒含量为 66.34%,砂粒含量为 9.46%。

有机污染土制备:室内制备 1,2-二氯苯污染土时,先过 2 mm 筛以去除天然土中的杂质,为保证

1,2-二氯苯污染物在土中分布的均匀性,取一定质量的天然土并使用蒸馏水将其含水率调整到 50%左右,然后将一定质量的 1,2-二氯苯溶于丙酮溶液,并与天然土混合均匀,形成具有一定浓度的 1,2-二氯苯有机污染土^[11]。将其置于通风橱中避光保存,待挥发性更强的丙酮完全挥发后备用,土壤老化两周后,将其置于阴凉处自然风干、碾磨并测定其 1,2-二氯苯污染物的浓度。本试验中制备的 1,2-二氯苯污染土中污染物浓度为 858.47 mg/kg ,与江阴市某有机氯污染场地中 1,2-二氯苯污染物浓度水平相当。

2.2 化学试剂

试验所用有机氯污染物为 1,2-二氯苯溶液,规格为分析标准品,纯度 $\geq 99\%$,该污染物在有机氯污染场地中检出率较高,具有代表性^[12]。基于二价铁离子活化过硫酸盐的化学氧化修复技术广泛应用于有机污染场地修复,试验所用氧化剂为过硫酸钠,

其外观呈白色结晶性粉末，相对分子质量为 238.105，规格为分析纯（analytical reagent，简称 AR，99%）；二价铁离子活化剂为硫酸亚铁，其外观呈浅蓝绿色晶体，相对分子质量为 278.05，规格为分析纯（AR，99%）。上述化学试剂均购于南京中东化玻仪器有限公司。

2.3 土壤修复试验设计

Fe^{2+} 活化过硫酸钠降解污染土中的 1,2-二氯苯的机制已得到较为深入的研究，其主要的修复过程包括^[13]：① Fe^{2+} 活化过硫酸钠，产生硫酸根自由基及副产物 Fe^{3+} ， SO_4^{2-} ；②1,2-二氯苯的苯环上加入羟基，取代氯原子；③苯环上的羟基被氧化；④苯环被裂解，生成小分子醇和酸；⑤矿化成 CO_2 和 H_2O ，如图 2 所示。反应过程中的主要产物可能包括硫酸钠、硫酸铁、氧化铁及其副产物。为评价活化过硫酸钠修复 1,2-二氯苯有机污染土后土的基本性质与强度特性的变化规律，通过改变氧化药剂掺量设计了如下土壤修复试验。

污染土修复方案：预先称取与污染干土质量比为 0.0%、2.5%、5.0%、7.5%、10.0%以及 15.0%掺

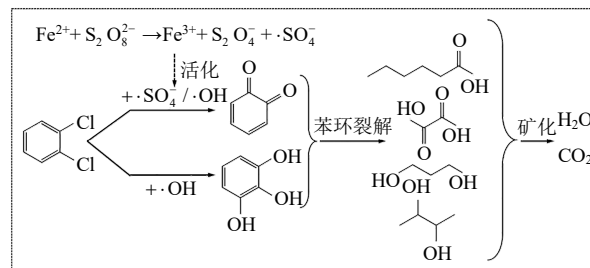


图 2 1,2-二氯苯的降解过程

Fig.2 The degradation pathways of 1,2-dichlorobenzene

量的过硫酸钠粉末以及过硫酸钠摩尔比为 4:1 的硫酸亚铁粉末，依次倒入一定质量（使污染土含水率达到 $18\%\pm 2\%$ ）的去离子水中并利用磁力搅拌器充分搅拌，待过硫酸钠和硫酸亚铁充分溶解后，使用喷洒装置将 Fe^{2+} 活化过硫酸盐均匀的喷洒于一定质量自然风干并碾磨后的 1,2-二氯苯污染土中并充分搅拌混合均匀，密封放入通风橱中备用。土的强度测试包括无侧限抗压强度和固结不排水剪切强度。其试样的规格、制样方式、密度、含水率及养护时间等指标见表 2。

表 2 试验方案
Table 2 Test scheme

试验内容	试样规格	过硫酸盐掺量/%	制样方式	质量/g	天然密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	含水率/%	养护时间/d
无侧限抗压强度	$\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$	0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0,	静压成型	384.85 ± 5	1.96 ± 0.3	18 ± 2	1, 7, 15, 30, 60
固结不排水剪切	$\phi 50 \text{ mm} \times 76 \text{ mm}$	15.0		292.49 ± 5			

2.4 测试方法

依据 HJ605—2011 规范^[14]的要求对土中 1,2-二氯苯污染物进行提取及浓度测定，取 5 g 1,2-二氯苯污染土以及 Fe^{2+} 活化过硫酸钠氧化土于预先称重的 40 mL 无色样品瓶中并称量；然后，迅速加入 10 mL 甲醇溶液，盖好瓶盖后置于恒温水浴摇床中振摇 2 min；待混合溶液静置沉降后，用气密性塑料注射器移取 1 mL 提取液到 2 mL 棕色玻璃瓶中；并用微量注射器量取 100 μL 提取液、气密性注射器量取 5 mL 空白试剂水于 10 mL 棕色样品瓶中；最后，将待测棕色样品瓶依次放入气相色谱-质谱仪的进样室中并设置相应的吹扫补集装置参数，获得各样品的色谱图。

土的颗粒级配采用马尔文激光粒度仪测定（型号 Mastersizer 2000），按照《土工试验方法标准》（GB/T 50123—2019）^[15]的要求制备土样，然后取烘干碾磨后的 10 g 土溶于 200 g 水中，待浸泡 24 h 后，取 10 mL 悬液移入样品槽中进行测定；液塑限试验依据《土工试验方法标准》^[15]进行测定，试验

仪器为南京土壤仪器厂生产的液塑限联合测定仪；无侧限抗压强度试验参照规范^[16-17]进行，试样土样规格为 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ，试验仪器为 CBR-2 型承载比试验仪；不排水剪切试验参照规范 ASTM D4767-11^[18]进行，试样尺寸规格为直径 50 mm，高度 76 mm，试验仪器为 GDS 三轴试验仪。

冻干并抽真空后的无侧限抗压强度试样碾碎后过 400 目（0.038 mm）筛，取 2 g 左右进行 X 射线衍射分析，X 射线衍射仪为德国布鲁诺公司的 Bruker D8 Advance，扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$ ，扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。此外，冻干抽真空后的无侧限抗压强度试样切割成长宽为 1 cm，厚度为 0.5 cm 的长方体进行扫描电镜试验，测试仪器为美国 FEI 公司产的 QuantaFEG250 场发射环境扫描电子显微镜。

3 污染土修复效果及微观结构分析

3.1 1,2-二氯苯去除效果

不同掺量的 Fe^{2+} 活化过硫酸盐与 1,2-二氯苯污染土反应 24 h 后，土中 1,2-二氯苯的剩余浓度和去除

率变化如图 3 所示。从图中可知,反应时间 24 h 后,不同掺量 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化土中 1,2-二氯苯的剩余浓度均低于建设用地土壤污染风险管控标准的筛选值 560 mg/kg。土中 1,2-二氯苯的剩余浓度随 Fe^{2+} 活化过硫酸盐掺量的增加而降低,从 315.37 mg/kg 降低至 63.59 mg/kg,去除率则随之逐渐增大,从 63.26% 增加到 92.59%。1,2-二氯苯的降解去除主要由活化过程中产生的硫酸根自由基主导,当 Fe^{2+} 活化过硫酸钠掺量增大时,反应体系中过硫酸根含量逐渐增加,经 Fe^{2+} 活化产生的硫酸根自由基增多,氧化能力增强,从而提高了 1,2-二氯苯的去除率。但当过硫酸盐掺量较大 (10.0%~15.0%) 时,提高掺量对 1,2-二氯苯的去除率提升并不明显。这可能是因为污染土中残余 1,2-二氯苯被土壤有机质吸附或包裹,使其难以被氧化^[19];其次,另有研究指出,过量的过硫酸盐反而会淬灭产生的硫酸根自由基,造成反应体系中的具有氧化性的自由基的减少^[20],因此即使提供更多过硫酸盐并不会引起 1,2-二氯苯污染物去除率的显著增加。

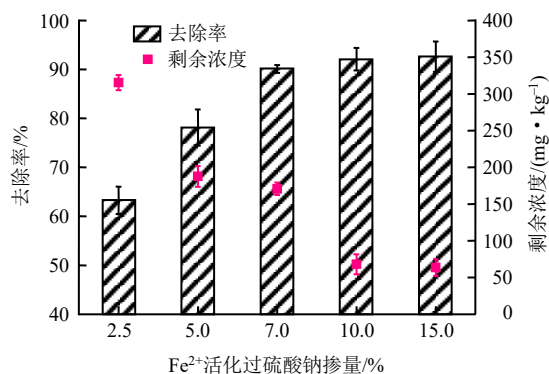


图 3 过硫酸钠掺量对 1,2-二氯苯剩余浓度和去除率的影响
Fig.3 Impact of sodium persulfate content on residual concentration and removal rate of 1,2-dichlorobenzene

3.2 X 射线衍射分析

对 10% 掺量的 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化土与污染土试样进行了 X 射线衍射分析,其衍射图谱对比结果如图 4 所示。从图中可知,污染土中的矿物成分复杂,以石英 (SiO_2)、钙锰氧化物 ($\text{Ca}_2\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 和白云母 ($(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_3\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) 为主要矿物组成。相比而言,修复后土中矿物成分特征峰有一定的变化,但是整体变化不太明显,这与 Fe^{2+} 活化过硫酸盐掺量相对较小有一定关系。同时,1,2-二氯苯污染土在经 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化修复后,代表石英以及白云母等部分矿物的多个衍射峰强度均存在不同程度的减弱,表明过硫酸盐的引入导致其与土中的原始矿物

发生反应,土中石英以及白云母等部分矿物的晶体结构发生改变^[21-22]。在衍射角度 $2\theta = 14.2^\circ, 28.6^\circ, 29.7^\circ, 32^\circ, 32.2^\circ, 34.1^\circ$ 以及 60.5° 处,氧化土中产生了新的衍射峰,分别代表硫酸钠、硫酸钙以及氢氧化铁^[23]。

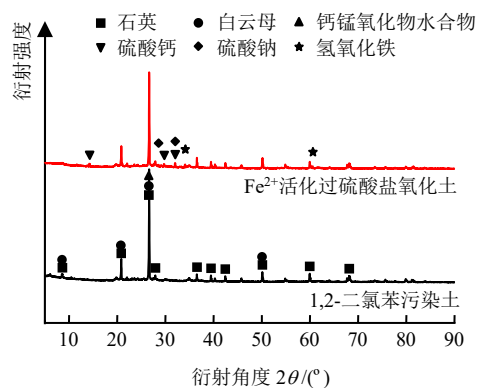


图 4 污染土和氧化土的 X 射线衍射图
Fig.4 X-ray diffraction pattern of contaminated soil and oxidized soil

3.3 扫描电镜

图 5 展示了不同掺量氧化土的微观结构,对比分析各掺量氧化土的孔隙和结构可知,2.5%~7.5% 掺量氧化土的孔隙相对较少,整体变化不明显,并

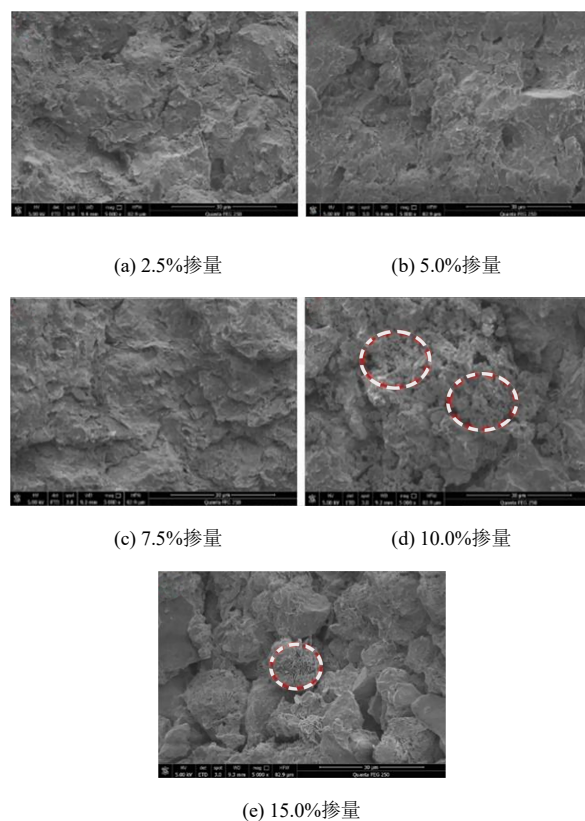


图 5 氧化土的 SEM 图像
Fig.5 SEM images of oxidized soil

且氧化土的结构紧密, 呈现整体块状结构, 10.0% 掺量氧化土中可以看到白色晶体的产生并且附着在土颗粒表面, 结合 XRD 结果, 认为其为硫酸盐晶体。低掺量 (2.5%~10.0%) 条件下, 产生的少量硫酸盐晶体填充了土颗粒间的孔隙, 使土更为密实。高掺量 (15.0%) 氧化土的孔隙明显增多且变大, 高掺量氧化土的整体块状结构被破坏, 形成较小的团聚体且各团聚体间的联结作用很弱。其次, 团聚体内部结构松散, 呈现出片状的结构, 进一步降低氧化土的力学性能。这是因为随着 Fe^{2+} 活化过硫酸盐掺量的增加, 土中硫酸盐晶体的含量增大, 大量硫酸盐晶体的膨胀作用削弱了土颗粒之间的联结, 使土的结构更为松散^[24]。SEM 图像的结果从微观上解释了 2.5%~10.0% 掺量时氧化土的无侧限抗压强度和抗剪强度随掺量增加而增大, 15.0% 掺量氧化土的无侧限抗压强度和抗剪强度降低的变化原因。

4 土的强度特性变化规律

4.1 颗粒级配

土的颗粒级配是影响土强度的重要参数^[25]。1,2-二氯苯污染土和不同掺量 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化土中各颗粒占比如图 6 所示, 掺量为 0.0% 时代表未修复的 1,2-二氯苯污染土。

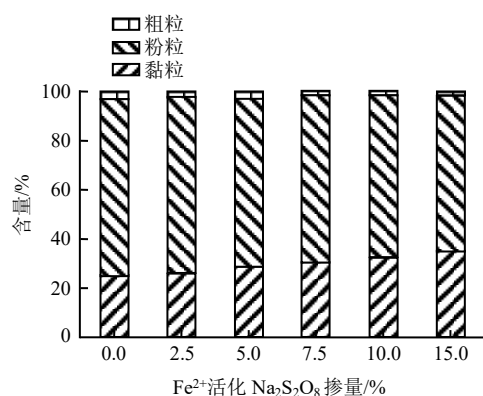


图 6 不同掺量 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化土中各颗粒含量
Fig.6 Content of particles in soil oxidized by different content persulfate active with Fe^{2+}

从图 6 中可以看出, 1,2-二氯苯污染土和氧化土中细粒 (黏粒和粉粒) 的总含量均高于天然土, 砂粒含量则相反, 且随着 Fe^{2+} 活化过硫酸盐掺量增加, 黏粒含量逐渐增加, 粉粒含量逐渐减小, 砂粒含量先增加后减小, 尤以 15.0% 掺量下氧化土的变化最为明显, 其细粒总量达到了 98.42%, 相比于天然土增加了 7.88%, 砂粒含量减少了 1.37%。对于有机污染土而言, 土中的污染物和有机质被氧化会

导致细粒含量增加。细粒增加的趋势与 1,2-二氯苯的去除率变化相似, 这一现象在低掺量条件下尤为符合。但在高掺量 (15.0%) 条件下, 细粒含量显著增大, 但去除率未明显变化, 其原因是污染土中的污染物被完全去除后土体中更多的有机质被氧化^[26], 此外, 有机污染土氧化修复后产生的大量硫酸钠的膨胀作用破坏了土颗粒之间的联结, 使其更为分散, 产生了更为细小的土颗粒^[24], 这一点与酸碱污染土的腐蚀作用存在差异^[27]。

4.2 液、塑限及塑性指数

液、塑限和塑性指数是反映黏性土的状态以及其他物理力学性质的基本指标, 对黏性土的分类及工程性质的评价具有重要意义。图 7 展示了不同掺量 Fe^{2+} 活化过硫酸盐修复 1,2-二氯苯污染土前后土的液、塑限及塑性指数变化情况。

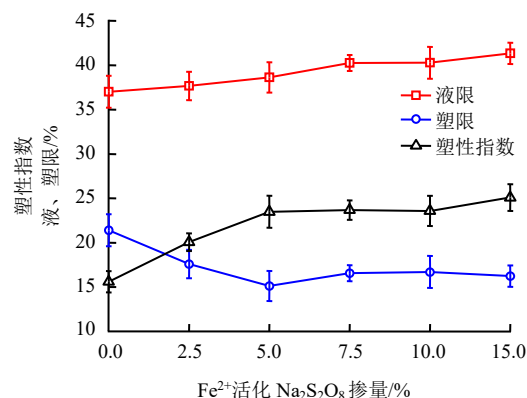


图 7 液限、塑限和塑性指数
Fig.7 Liquid limit, plastic limit and plasticity index

从图 7 中可以看出, 修复后土的液限和塑性指数高于修复前, 塑性能力稍有提升; 氧化土的液限随着 Fe^{2+} 活化过硫酸钠掺量的增加而增大, 但整体变化范围较小并逐渐稳定在 40% 左右; 塑限则随着 Fe^{2+} 活化过硫酸钠掺量的增加逐渐减小, 在较高掺量时变化幅度减缓并趋于稳定; 与此相对应, 氧化土的塑性指数随着 Fe^{2+} 活化过硫酸钠掺量的增加而逐渐增大并逐渐趋于稳定。土的塑性与双电层结构有直接的关系, 而影响双电层结构和土的塑性的最主要因素为黏土矿物的类型和含量、孔隙溶液 pH 值以及孔隙阳离子的类型和浓度^[28]。本研究采用的同一种土, 且活化过硫酸盐的掺量相对较低, 可以认为氧化土中黏土矿物类型和含量、孔隙溶液 pH 值不会发生显著变化, 氧化土的液、塑限及塑性指数变化主要是由孔隙溶液中阳离子的类型和浓度变化引起的。 Fe^{2+} 活化过硫酸钠氧化 1,2-二氯苯会生

成 Na^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等, 导致孔隙水中阳离子浓度增加, 价位增大^[23], 使得双电层被压缩, 引起土的塑限降低。而氧化土的液限和塑性能力是提高的, 一方面是由于氧化反应的副产物硫酸盐等物质产生的团聚体结构导致其液限的提高, XRD 衍射分析结果表明氧化土中出现了硫酸钠、硫酸钙以及氢氧化铁胶体 (见图 3), Sridharan^[29] 和王继庄^[30] 等的研究均证明了胶结物引起的团聚体结构会导致土体液限的增大; 另一方面, 颗粒级配的结果表明氧化土中黏粒含量增加, 因此土中结合水的含量也随之增加, 进而提高氧化土的液限和塑性能力。

虽然不同掺量 Fe^{2+} 活化过硫酸盐污染土修复前后土的液、塑限和塑性指数均产生了变化, 但根据《土的工程分类标准》(GB/T 50145—2007)^[31] 并结合图 8 可知, 不同掺量活化过硫酸盐氧化土的类型相比于 1,2-二氯苯污染土并没有发生改变, 都属于低液限黏土。

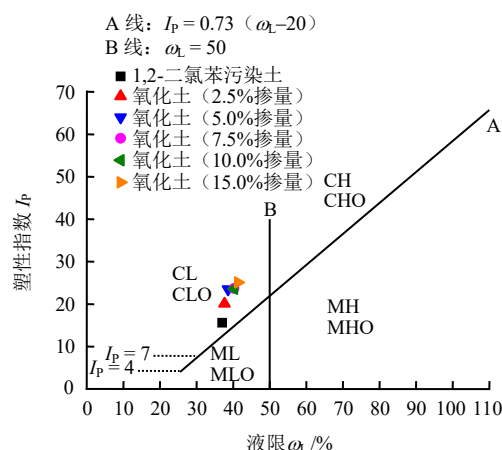


图 8 塑性图

Fig.8 Plasticity chart

4.3 无侧限抗压强度

图 9 展示了 1,2-二氯苯污染土和不同掺量 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化土在养护 7 d 时的无侧限抗压强度。从图可以看出, 氧化土的无侧限抗压强度均高于 1,2-二氯苯污染土, 但明显低于未污染土。氧化土的无侧限抗压强度随 Fe^{2+} 活化过硫酸盐掺量的增加先增大后减小; 当掺量从 2.5% 增加到 10.0% 时, 氧化土的无侧限抗压强度可增大到 310.75 kPa, 增大幅度为 20.34%, 但当掺量继续增加达到 15.0% 时, 氧化土强度却减小到 272.15 kPa, 相比于 1,2-二氯苯污染土强度增大了 5.4%。

氧化土强度增加的原因与土中 1,2-二氯苯污染物浓度的降低有关, 现有研究认为有机污染土的无侧限抗压强度与污染物的浓度呈负相关^[32], 图 2 结

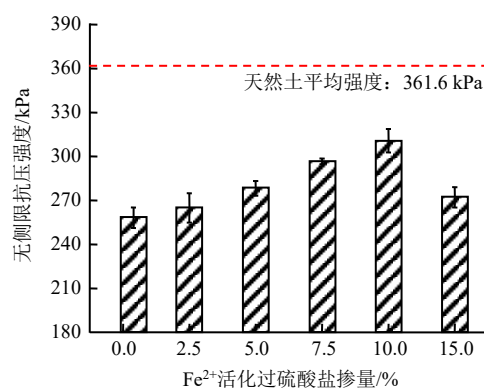


图 9 不同掺量氧化土的无侧限抗压强度

Fig.9 Unconfined compressive strength of oxidized soil with different dosages

果表明, Fe^{2+} 活化过硫酸盐的掺量在 2.5%~10.0% 范围内, 污染土中 1,2-二氯苯污染物的去除率逐渐提高, 剩余浓度逐渐降低; 其次, 活化过硫酸盐与有机污染物反应的最终副产物包含硫酸根离子, 其会与土中的某些阳离子结合形成硫酸盐可溶盐或沉淀 (以硫酸钠和硫酸钙为主), 填充土颗粒间的孔隙, 使氧化土更密实, 提高氧化土的无侧限抗压强度; 同时, 硫酸根离子参与生成的结晶物 (少量硫酸钙) 可能起到了胶结物的作用, 相关研究已论证了硫酸盐对胶结材料力学性能的相似积极影响^[33-35]。但是 15.0% 活化过硫酸盐掺量明显过量, 过多的硫酸钠晶体的膨胀作用, 可能会引起土体孔隙和粗糙度的增大, 导致土颗粒之间的联结作用减弱^[36], 减小土的无侧限抗压强度。

为探究氧化土的无侧限抗压强度在氧化修复一段时间后的变化情况, 对 10.0% 掺量下 Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化土在养护时间 1、7、15、30 d 和 60 d 后的强度进行试验, 其无侧限抗压强度随养护时间的变化情况如图 10 所示。试验结果表明, 随着养护时间的增加, 氧化土的无侧限抗压强度在稍有增加

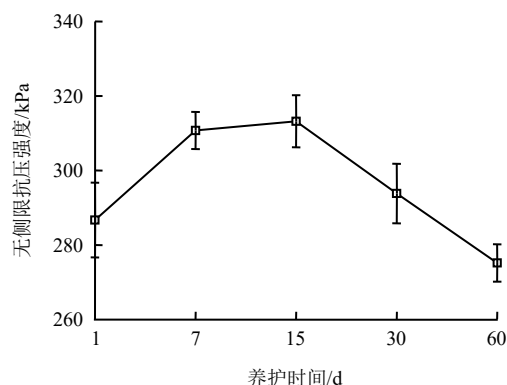


图 10 不同养护时间氧化土的无侧限抗压强度

Fig.10 Unconfined compressive strength of oxidized soil at different curing durations

后逐渐降低。该变化产生的原因可能是因为随着养护时间的增加, 氧化土中硫酸盐可溶盐以及硫酸盐沉淀少量增加, 而一定含量硫酸盐使土的结构更密实^[36], 对氧化土的抗压强度产生增益效果, X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析图谱中硫酸钠和硫酸钙的出现从微观角度解释了该原因; 但随着养护时间增加, 部分硫酸盐结晶固相体积增大数倍, 其膨胀作用下, 随养护时间的增加逐渐析出, 产生的膨胀力削弱土颗粒间的联结作用, 引起氧化土的无侧限抗压强度降低^[24, 37-38]。

4.4 不排水剪切强度

图 11 展示了天然土、1,2-二氯苯污染土以及不同掺量药剂氧化后土在 150 kPa 围压下进行固结不排水剪切试验时的应力-应变曲线。从图中可知, 各试验土样的应力随着应变的增加而逐渐增大, 直到达到最大应变时也没有出现峰值应力, 整体的变形表现为典型的塑性破坏特征。各试验土样的在破坏前期轴向应变较小时, 各试样土样的主应力差增长快速, 当轴向应变逐渐增大时, 各试样土样的应力-应变曲线斜率逐渐减小并保持在一定的范围, 主应力差值增加速度缓慢, 当各试样土样的轴向应变达到 20% 时认为试样已被破坏。

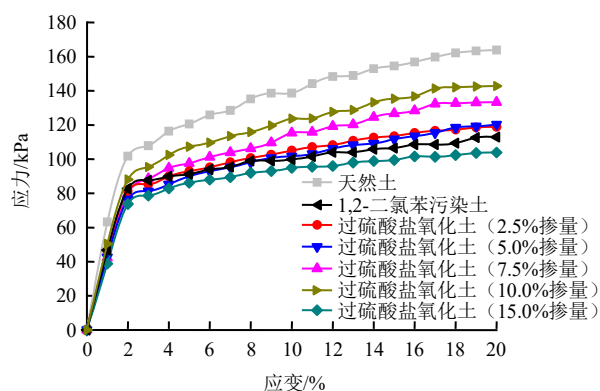


图 11 轴向应力-应变关系曲线
Fig.11 Axial stress-strain curves

图 12 展示了氧化土剪切破坏时的最大偏应力随掺量的变化情况, 结果表明氧化土的最大偏应力随着掺量的增加先增大后减小, 10.0% 掺量氧化土的最大偏应力最大, 可达到 142.73 kPa, 但低于天然土的最大偏应力 (163.8 kPa), 而 15.0% 掺量氧化土的最大偏应力降低明显, 下降到 103.88 kPa, 甚至小于 1,2-二氯苯污染土的最大偏应力 (112.88 kPa)。该现象产生的原因与氧化土的无侧限抗压强度随掺量变化的原因相似, 因为无侧限抗压强度试验如同不排水剪切试验中 $\sigma_3 = 0$ 的情况, 即随着活化过硫

酸盐掺量的增加, 1,2-二氯苯污染土中污染物的去除率逐步增加, 降低了 1,2-二氯苯污染物对土的结构、孔隙以及强度特性的危害程度; 此外, 过硫酸盐与土中有机污染物反应产生的硫酸根离子与土中的各类阳离子形成硫酸盐化合物及硫酸盐沉淀, 既填充于土的孔隙中让其更密实, 又能加强与相邻土颗粒间的联结力, 均对土的抗剪切强度提供了有利帮助^[28]。而 15.0% 掺量氧化土的最大偏应力下降明显的原因是由于过量的硫酸盐的膨胀力大于土颗粒间的联结力, 破坏了土的整体结构^[38]。

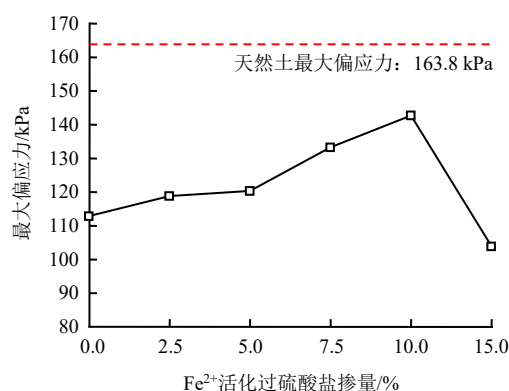


图 12 不同掺量氧化土的最大偏应力
Fig.12 The maximum deviator stress of oxidized soil with different dosages

5 结 论

本文分别以过硫酸钠和硫酸亚铁作为氧化剂和活化剂, 通过室内试验和微观分析, 研究了 Fe^{2+} 活化过硫酸盐修复 1,2-二氯苯污染土的强度特性变化规律, 得到如下结论:

(1) Fe^{2+} 活化过硫酸盐降解 1,2-二氯苯污染土会对修复后土的物理特性产生显著影响。氧化土的黏粒含量增加, 粉粒和砂粒含量减少, 且随着 Fe^{2+} 活化过硫酸盐掺量的增加变化越明显; 氧化土的液限和塑性指数随掺量增加而逐渐增大, 塑限逐渐减小, 氧化土的塑性能力稍有提升。

(2) 微观结果表明, 反应前后土中矿物成分产生变化, 部分原始矿物反应消耗并新生成了硫酸钠、硫酸钙以及氢氧化铁等物质; 产生的硫酸盐晶体填充了土颗粒间的孔隙; 15.0% 掺量氧化土的孔隙明显增多且变大, 高掺量氧化土的整体块状结构被破坏, 形成较小的团聚体且各团聚体间的联结作用很弱, 团聚体内部结构松散, 呈现出片状的结构。

(3) 氧化土的无侧限抗压强度随掺量和养护时间的增加先增大后减小, 当掺量从 2.5% 增加到 10.0% 时, 氧化土的无侧限抗压强度可增大到

310.75 kPa, 增大幅度为 20.34%, 而掺量达到 15.0% 时, 氧化土的强度却只有 272.15 kPa, 增大幅度为 5.4%; 氧化土在养护 15 d 时强度达到最大, 在 60 d 时强度明显下降。

(4) 氧化土的剪切变形表现为典型的塑性破坏特征, 破坏时的最大偏应力随掺量的增加先增大后减小, 10.0% 掺量氧化土的最大偏应力最大, 可达到 142.73 kPa, 但低于天然土的最大偏应力 163.8 kPa, 15% 掺量氧化土的最大偏应力降低明显为 103.88 kPa, 小于 1,2-二氯苯污染土的最大偏应力 (112.88 kPa)。

本文研究成果表明, Fe^{2+} 活化过硫酸钠对 1,2-二氯苯污染土的修复效果明显, 修复后土体中有硫酸钠、硫酸钙以及氢氧化铁等物质生成, 土粒组成与微观结构发生变化。但传统的有机污染土修复往往重点关注污染物的去除率, 引入的化学物质对土的微观结构影响关注较少。另外, 研究结果也表明, 土的液限、塑限、塑性指数、无侧限抗压强度和剪切破坏时的最大剪应力受过硫酸钠掺量影响显著。污染土修复后资源化再利用是当前理论与工程界的热点, 但修复后污染土的工程性质变化规律研究不够深入, 特别是修复方法对土的工程特性的影响。进一步研究修复后的污染土工程特性变化规律, 对于污染土的资源化再利用具有重要意义。

参考文献

- [1] ZHOU Z, LIU X T, SUN K, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: a review[J]. **Chemical Engineering Journal**, 2019, 372: 836-851.
- [2] MARTINAT S, NAVRATIL J, HOLLANDER J B, et al. Re-use of regenerated brownfields: lessons from an Eastern European post-industrial city[J]. **Journal of Cleaner Production**, 2018, 188: 536-545.
- [3] 邸莎, 张超艳, 颜增光, 等. 过硫酸钠对我国典型土壤中多环芳烃氧化降解效果的影响[J]. **环境科学研究**, 2018, 31(1): 95-101.
DI Sha, ZHANG Chao-yan, YAN Zeng-guang, et al. Oxidative degradation effect of sodium persulfate on polycyclic aromatic hydrocarbons in typical Chinese soils[J]. **Research of Environmental Sciences**, 2018, 31(1): 95-101.
- [4] RANC B, FAURE P, CROZE V, et al. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2016, 312: 280-297.
- [5] MARTÍNEZ-PASCUAL E, GROTENHUIS T, SOLANAS A M, et al. Coupling chemical oxidation and biostimulation: effects on the natural attenuation capacity and resilience of the native microbial community in alkylbenzene-polluted soil[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2015, 300: 135-143.
- [6] FANG S C, LO S L. Application of sodium persulfate as the in-situ remediation for groundwater contamination at a gasoline service station[J]. **Research Journal of Chemistry and Environment**, 2011, 15(2): 280-290.
- [7] KHAN M I, IRFAN M, AZIZ M, et al. Geotechnical characteristics of effluent contaminated cohesive soils[J]. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, 2017, 25(1): 75-82.
- [8] SAUSSAYE L, BOUTOUIL M, BARAUD F, et al. Influence of chloride and sulfate ions on the geotechnical properties of soils treated with hydraulic binders[J]. **Road Materials and Pavement Design**, 2013, 14(3): 551-569.
- [9] 马君泽, 张卫兵, 张笑. 干湿循环作用下硫酸盐渍土强度特性试验研究[J]. **地下空间与工程学报**, 2020, 16(3): 704-713.
MA Jun-ze, ZHANG Wei-bing, ZHANG Xiao. Experimental study on shear strength characteristics of sulfate saline soil under dry-wet cycles[J]. **Chinese Journal of Underground Space and Engineering**, 2020, 16(3): 704-713.
- [10] 付江涛, 孟宏睿, 陈丽红. 人工配制盐渍土抗剪强度指标分布特征及变化规律研究[J]. **山西建筑**, 2020, 46(24): 63-66.
FU Jiang-tao, MENG Hong-rui, CHEN Li-hong. Distribution characteristics of shear strength indices of salinized soil[J]. **Shanxi Architecture**, 2020, 46(24): 63-66.
- [11] 虞敏达, 李定龙, 王继鹏, 等. 不同化学氧化剂对氯苯类污染土壤修复效果比较[J]. **环境工程学报**, 2015, 9(8): 4075-4082.
YU Min-da, LI Ding-long, WANG Ji-peng, et al. Comparison of remediation effects of different chemical oxidants on soil contaminated by chlorobenzenes[J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2015, 9(8): 4075-4082.
- [12] 周霞, 余刚, 黄俊, 等. 北京东南郊化工区土壤和植物中氯苯类有机物的残留及分布特征[J]. **环境科学**, 2007, 28(2): 249-254.
ZHOU Xia, YU Gang, HUANG Jun, et al. Residues and

- distribution characters of chlorobenzenes in soil and plants from Beijing southeast chemical industry zone[J]. **Environmental Science**, 2007, 28(2): 249-254.
- [13] YAN J, HU L, GAO W, et al. Remediation of 1, 2-dichlorobenzene contaminated soil by activated persulfate using green synthesized nanoscale zero valent iron: activation mechanism and degradation pathways[J]. **Journal of Soils and Sediments**, 2022(4): 1-10.
- [14] 中华人民共和国生态环境部. HJ 605—2011 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱——质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. HJ 605—2011 Soil and sediment—determination volatile organic compounds—purge and trap gas chromatography/mass spectrometry method[S]. Beijing: China Environment Press, 2011.
- [15] 中华人民共和国水利部. GB/T 50123—2019 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019.
- Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. GB/T 50123—2019 Standard for geotechnical testing method[S]. Beijing: China Planning Press, 2019.
- [16] American Society for Testing and Materials. ASTM-D4219-08 Standard test method for unconfined compressive strength index of chemical-grouted soils[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2008.
- [17] American Society for Testing and Materials. ASTM-D2166/D2166M Standard test method for unconfined compressive strength of cohesive soil[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2016.
- [18] American Society for Testing and Materials. ASTM D4767-11 Standard test method for consolidated undrained triaxial compression test for cohesive soils[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2020.
- [19] TANG X J, HASHMI M Z, ZENG B, et al. Application of iron-activated persulfate oxidation for the degradation of PCBs in soil[J]. **Chemical Engineering Journal**, 2015, 279: 673-680.
- [20] 刘勇. 铁基物种活化过硫酸盐修复土壤异丙隆污染的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- LIU Yong. A dissertation submitted in fulfillment of the requirements for the degree of doctor of engineering[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [21] SUN W, WANG C, PAN W, et al. Effects of natural minerals on the adsorption of 17 β -estradiol and bisphenol A on graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. **Environmental Science: Nano**, 2017, 4(6): 1377-1388.
- [22] OLUSUNLE S O O, EZENWAFOR T C, JIDDAH-KAZEEM B S, et al. Effect of organic waste on crystal structure and mechanical properties of concrete[J]. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, 2015, 3(5): 427-434.
- [23] LIU F M, CHEN Y Z, YI S P, et al. Geoenvironmental characteristics of bisphenol A contaminated soil after persulfate treatment with different activation/enhancement methods[J]. **Plos One**, 2019, 14(4): e0214024.
- [24] 韩鹏举, 刘新, 白晓红. 硫酸钠对水泥土的强度及微观孔隙影响研究[J]. 岩土力学, 2014, 35(9): 2555-2561.
- HAN Peng-ju, LIU Xin, BAI Xiao-hong. Effect of sodium sulfate on strength and micropores of cemented soil[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2014, 35(9): 2555-2561.
- [25] SU L J, ZHOU W H, CHEN W B, et al. Effects of relative roughness and mean particle size on the shear strength of sand-steel interface[J]. **Measurement**, 2018, 122: 339-346.
- [26] 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.
- [27] 刘汉龙, 朱春鹏, 张晓璐. 酸碱污染土基本物理性质的室内测试研究[J]. 岩土工程学报, 2008, 30(8): 1213-1217.
- LIU Han-long, ZHU Chun-peng, ZHANG Xiao-lu. Fundamental physical properties of soil polluted by acid and alkali in laboratory[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2008, 30(8): 1213-1217.
- [28] 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 Yan-bin, LIU Jia-dan, WANG Yu-ying. 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.
- [29] SRIDHARAN A, RAO G V. Mechanisms controlling the liquid limit of clays[J]. **Proceedings of Istanbul Conference on SM and FE**, 1975, 1: 75-84.
- [30] 王继庄. 游离氧化铁对红黏土工程特性的影响[J]. 岩土工程学报, 1983, 5(1): 147-156.
- WANG Ji-zhuang. The effect of free iron oxides on the

- engineering properties of red clay[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 1983, 5(1): 147-156.
- [31] 中华人民共和国建设部. GB/T 50145—2007 土的工程分类标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 2008.
- Ministry of Construction of the People's Republic of China. GB/T 50145—2007 Standard for engineering classification of soil[S]. Beijing: China Planning Press, 2008.
- [32] 边汉亮. 基于电学热学参数的有机物污染场地工程特性评价方法研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- BIAN Han-liang. Study of the engineering property evaluation method for organic contaminated sites based on the electrical and thermal parameters[D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [33] DING S J, YANG D Y, WANG W X, et al. Analysis on strength of modified raw soil bonding materials influenced by sodium sulfate[J]. **Bulletin of the Chinese Ceramic Society**, 2016, 35(1): 204-208.
- [34] GADOURI H, HARICHANE K, GHRICI M. Effect of sodium sulphate on the shear strength of clayey soils stabilised with additives[J]. **Arabian Journal of Geosciences**, 2017, 10: 218.
- [35] 韩鹏举, 刘新, 白晓红. 硫酸钠对水泥土的强度及微观孔隙影响研究[J]. 岩土力学, 2014, 35(9): 2555-2561.
- HAN Peng-ju, LIU Xin, BAI Xiao-hong. Effect of sodium sulfate on strength and micropores of cemented soil[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2014, 35(9): 2555-2561.
- [36] 谷留杨. 硫酸盐含量对黄土物理力学性质的影响研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2021.
- GU Liu-yang. Effect of sulfate content on physical and mechanical properties of loess particles[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2021.
- [37] 张明亮, 亢景付, 杨荣伟. 干湿循环下硫酸盐对水泥基孔隙材料的侵蚀破坏综述[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(10): 3150-3161.
- ZHANG Ming-liang, KANG Jing-fu, YANG Rong-wei. Review on the sulfate attack of cement-based porous materials under drying-wetting cycles[J]. **Bulletin of the Chinese Ceramic Society**, 2019, 38(10): 3150-3161.
- [38] WANG G, CHEN S, XIA M, et al. Experimental study on durability degradation of geopolymer-stabilized soil under sulfate erosion[J]. **Materials**, 2022, 15(15): 5114.
-
- 上接第 3634 页
- [30] 国家标准化管理委员会. GB/T 17671—2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- National Standardization Administration. GB/T 17671—2021 Test method of cement mortar strength (ISO method)[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [31] 李金鑫, 孙伟, 赵建光, 等. 冲击荷载作用下层状充填体动力学特性及破坏模式[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, 54(3): 944-955.
- LI Jin-xin, SUN Wei, ZHAO Jian-guang, et al. Dynamic characteristics and failure mode of layered backfill under impact load[J]. **Journal of Central South University (Science and Technology)**, 2023, 54(3): 944-955.
- [32] 程雨. 相变材料在水工混凝土温控中的试验研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2018.
- CHENG Yu. Research of phase change and energy storage material in temperature control of hydraulic concrete[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2018.
- [33] ESSID N, EDDHAHAK-OUNI A, NEJI J. Experimental and numerical thermal properties investigation of cement-based materials modified with PCM for building construction use[J]. **Journal of Architectural Engineering**, 2020, 26(3): 04020018.
- [34] REN M, WEN X, GAO X, et al. Thermal and mechanical properties of ultra-high performance concrete incorporated with microencapsulated phase change material[J]. **Construction and Building Materials**, 2021, 273: 121714.
- [35] 郭慧高, 武拴军, 尹升华, 等. 冶炼铜选尾渣对废石粗骨料充填料浆特性改性研究[J]. 金属矿山, 2021(4): 53-58.
- GUO Hui-gao, WU Shuan-jun, YIN Sheng-hua, et al. Property modification of copper slag on waste rock backfilling slurry[J]. **Metal Mine**, 2021(4): 53-58.
- [36] 童浩然. 微胶囊相变储能砂浆墙体的蓄热调温性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2022.
- TONG Hao-ran. Research on heat storage and temperature regulation performance of phase change cement mortar[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2022.