

DOI: 10.11779/CJGE202209011

基于重复分凝成冰作用提高季冻区重金属污染黏性土淋洗效率的研究

张军¹, 吴涛¹, 芮大虎^{*1,2}, 张海洋³, 李国玉², 伊藤讓⁴, 罗明镜⁵

(1. 河南理工大学土木工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 中国科学院西北生态环境资源研究院冻土工程国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
3. 河南省地质矿产勘查开发局第二地质矿产调查院, 河南 郑州 450001; 4. 摄南大学都市环境工学科, 日本 大阪 572-8508;
5. 中建八局第三建设有限公司, 江苏 南京 210000)

摘要: 基于程国栋院士的“厚层地下冰的重复分凝机制”理论, 提出利用重复分凝成冰作用以提高重金属污染黏性土的淋洗效率。以 Cd、Pb 污染黏性土为研究对象, 选用 EDTA、酒石酸为淋洗液, 通过室内振荡淋洗试验和冻融-淋洗土柱试验, 比较分析了不同工况下重金属的去除效果。结果表明, 通过融化速率控制为正融土中水分迁移和重复分凝成冰提供有利条件, 较单一冻结-吸水模式淋洗液的摄入量约增加 20%, 而且冻-融界面的反复波动, 有助于淋洗液与土壤中重金属充分接触, 两者的协同作用能够显著提高重金属去除率,Cd、Pb 的去除率分别提高了 43.95% 和 171.74%。该方法在实际工程应用上具有一定的现实性和普适性, 对季冻区重金属污染黏性土修复提供了一个新的思路。

关键词: 冻融-淋洗; 重复分凝成冰作用; 融化速率; 重金属污染黏性土

中图分类号: TU441 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2022)09-1663-08

作者简介: 张军(1990—), 男, 博士, 主要从事寒区石油及重金属污染土物理力学性质及修复方面研究。E-mail: junzhang2018@126.com。

Improving washing efficiency of heavy metal-contaminated clayey soils based on repeated ice-segregation in seasonal frozen areas

ZHANG Jun¹, WU Tao¹, RUI Da-hu^{1,2}, ZHANG Hai-yang³, LI Guo-yu², ITO Yzu-ru⁴, LUO Ming-jing⁵

(1. School of Civil Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. No. 2 Institute of Geological & Mineral Resources Survey of Henan, Zhengzhou 450001, China; 4 Department of Civil Engineering, Setsunan University, Osaka 572-8508, Japan; 5. The Third Construction Co., Ltd. of China Construction Eighth Engineering Division, Nanjing 210000, China)

Abstract: The scheme to improve the washing efficiency of heavy metal-contaminated clayey soil is proposed by using the repeated ice-segregation based on the theory of "repeated segregation mechanism of thick ground ice". The laboratory batch washing tests and freezing-thawing and washing tests are performed on Cd- and Pb-contaminated clayey soils with EDTA, tartaric acid as eluents. Subsequently, the removal effects of heavy metals under different working conditions are analyzed. The results show that it provides advantages for water migration in thawing soils and repeated ice-segregation by controlling the thawing rate. Compared with that of the single freezing-water intaking mode, the eluent intaking amount of the freezing-thawing and washing tests with repeated ice-segregation increases by about 20%. The repeated fluctuations of the freezing-thawing interface will promote the eluent to fully contact with the heavy metal in the soils. Their synergistic effects can effectively increase the removal efficiency of heavy metals. The removal efficiency of Cd and Pb increases by 43.95% and 171.74%, respectively. It is of certain reality and universality in practical engineering application and provides a new idea for the remediation of heavy metal-contaminated clayey soils in seasonal frozen areas.

Key words: freezing-thawing and washing; repeated ice-segregation; thawing rate; heavy metal-contaminated clayey soil

基金项目: 国家自然科学基金项目(U2004181,41771070); 冻土工程国家重点实验室开放基金项目(SKLFSE20191702); 河南省科技攻关计划项目(192102310503)

收稿日期: 2021-07-23

*通信作者 (E-mail: dhrui@hpu.edu.cn)

0 引言

目前治理重金属污染土壤的方法按机理可分为两种：一是使用相应的固定剂、改良剂等改变重金属在土壤中赋存形态，减小其在土壤中的迁移性和生物利用度，以达到修复目的^[1-2]；二是综合利用物理、化学和生物方法将污染物从土壤中去除，使其存留量达到土壤环境允许的背景值范围内^[3-5]。具体技术措施包括植物修复、微生物修复、热脱附、化学淋洗、固化-稳定化、氧化-还原、电动化学-联合修复等。

其中，土壤淋洗不仅可快速将污染物从土壤中移除，在短时间内完成高浓度污染土壤的治理，而且具有适用污染物类型范围广、治理效果稳定的优点，受到广泛关注和研究^[6-7]。其主要作用机制是利用物理或机械的方法，使淋洗液与土壤中的污染物相结合，将污染物从土壤中分离出来，然后通过处理淋洗废液达到修复目的。但是土壤质地对淋洗法的使用有较大限制，当质地黏重、渗透系数小、黏粒含量超过30%的土壤，就不适合采用淋洗技术。由于黏土颗粒的较大比表面积对重金属的强烈吸附和黏土的低渗透性，减弱了淋洗液与土中污染物接触反应，导致淋洗效率低下，从而制约该技术广泛应用于工程实践^[8]。

芮大虎等^[9-10]提出了利用自然冷能修复季冻区重金属污染黏性土壤的思路，并通过室内试验得到验证。结果表明，借助土体的冻胀-吸水特性使淋洗液迁移污染土体中，再利用融沉-排水现象将淋出液从土壤中分离的方法可行。但是在试验中淋洗液的摄入量少，存在单次淋洗效率低下的问题。考虑在季冻区每年只能进行一次冻融-淋洗，如何通过调节土中温度梯度增大淋洗液的迁移量以提高单次去除效率，最终实现缩短

修复周期的目标是亟待解决的问题。

针对上述问题，结合程国栋的“厚层地下冰的重复分凝机制”理论^[11]，提出利用重复分凝成冰作用，增加淋洗液的迁移量，从而提高重金属去除率的方案，其具体思路如图1所示。由图1(a)可知，负温(冬季)条件下，土层自上而下冻结时，水分不仅向冻结锋面迁移，而且在冻结锋面后方已经冻结的土中，也同样存在水分迁移和分凝成冰；由图1(b)可知，正温(春季)条件下，土体发生双向融化。冻土自上而下融化时，冻-融界面①下的正融土仍然具有冻结土中的水分迁移和分凝成冰作用。与自上而下冻结一样，冻土自下而上融解时，水分迁移至冻-融界面②处分凝成冰，发生冻胀。在多年冻土中，融化-吸水现象明显，而在季节冻土中，由于融化速度较快，存在时间较短，融化-吸水现象不明显；由图1(c)可知，冻土中冰晶融化成水，在自重和外荷载作用下发生融沉-排水。

基于以上思路，通过控制冻土的融化速率，为正融土中水分迁移和重复分凝成冰提供有利条件，增大淋洗液的迁移量，提高重金属去除率。

1 试验材料与方法

1.1 土样

土样采自河南省焦作某冶炼厂周边土壤，采样深度为0~30 cm，主要受Cd和Pb污染。土样经室内风干、粉碎，并过2 mm方孔筛后，按照《土工试验方法标准》(GB/T50123—2019)进行了界限含水率、颗粒分布和击实试验等；另取部分风干土样，研磨过200目筛后，用于测定重金属形态及全量分析，其结果如表1所示。

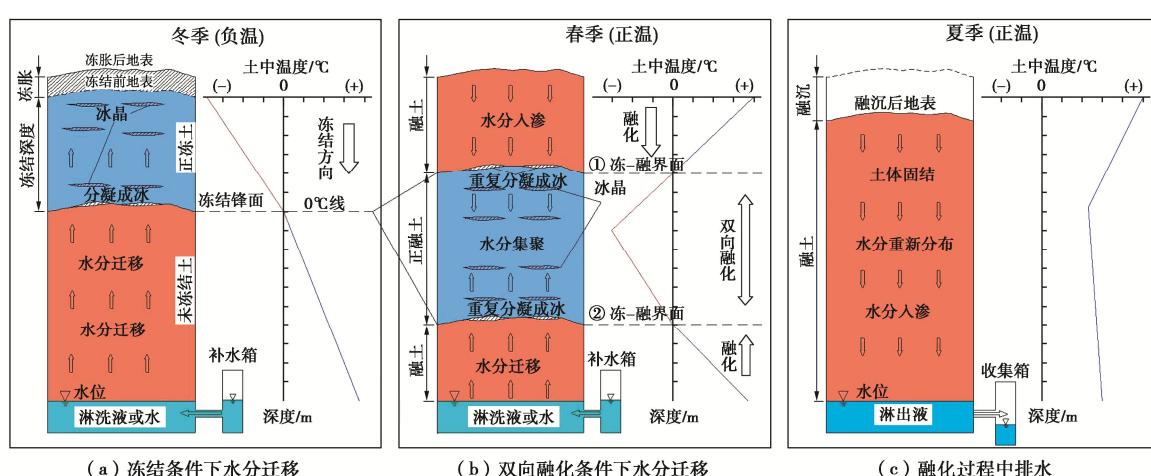


图1 正负温度梯度下土中水分迁移示意图

Fig. 1 Schematic diagram of water migration in soils under positive and negative temperature gradients

表1 土样的基本性质

Table 1 Basic properties of test soil samples

土颗粒密度 $\rho_s/(g\cdot cm^{-3})$	界限含水率		击实参数		粒径分布			Pb含量 $/(mg\cdot kg^{-1})$	Cd含量 $/(mg\cdot kg^{-1})$
	$w_L/%$	$w_p/%$	$\rho_{dmax}/(g\cdot cm^{-3})$	$w_{opt}/%$	$\geq 0.25 mm$	$0.075\sim 0.25 mm$	$\leq 0.075 mm$		
2.70	29.9	16.0	1.7	19.0	24.2	22.08	53.72	128.3	5.5

重金属形态采用 BCR 连续提取法测定。土壤中 Cd 主要以弱酸提取态和残渣态为主, 分别占 39.41%, 31.47%, 其次是可还原态和可氧化态, 分别占 27.58%, 1.54%。Pb 主要以可还原态和残渣态为主, 分别占 76.79%, 13.82%, 其次是弱酸提取态和可氧化态, 分别占 5.16%, 4.23%。

1.2 淋洗液的筛选试验

实际污染土壤中重金属大多以化合态和结合态存在, 在土壤中移动性很小, 不易随水淋洗。根据重金属的种类、土壤中赋存形态以及前期单一淋洗试验结果^[10], 选用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 分别与酒石酸 (TA) 和柠檬酸 (CA) 进行复配, 以获得最优复配淋洗液。

以 EDTA+TA 的复配为例, 称取 1 g 污染土样放入一系列经 3% 硝酸洗涤过的离心管中, 分别加入不同浓度的 EDTA (0.005, 0.01, 0.05, 0.1 mol/L) 和 TA (0.02, 0.05 mol/L) 正交配制得到复合淋洗液 20 mL (按体积复配比为 1:1), 置于恒温振荡器中以 200 r/min 振荡 24 h, 随后 3000 r/min 离心 20 min; 然后取上层清液过 0.45 μm 滤膜, 利用 ICP-MS (电感耦合等离子体质谱仪) 测定上清液中 Pb 和 Cd 的含量。所有的样品均采用 3 个平行样取平均值。测试结果如图 2 所示。

由图 2 (a) 可知, Cd 的去除率随着 EDTA 浓度的增大先增加后减小。0.01 mol/L EDTA+0.02 mol/L CA 复配时, 去除率最大为 62.22%; 0.01 mol/L EDTA+0.02 mol/L TA 复配时, 去除率最大为 62.94%。

由图 2 (b) 可知, Pb 的去除率随着 EDTA 浓度先增加后减小。0.01 mol/L EDTA+0.02 mol/L CA 复配时, 去除率最大为 79.96%; 0.05 mol/L EDTA+0.05 mol/L TA 复配时, 去除率最大为 80.27%。

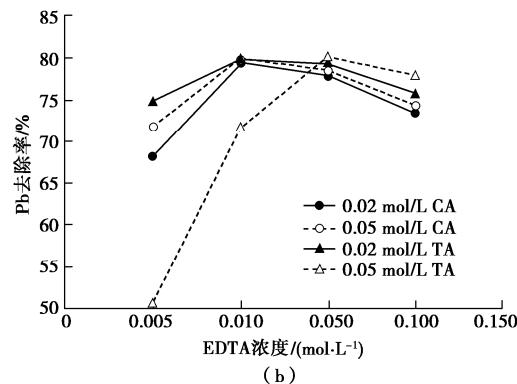
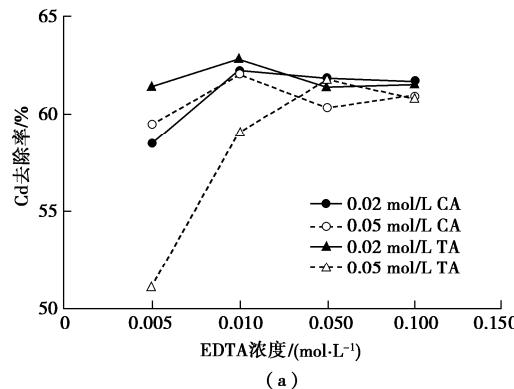


图 2 复合淋洗液对重金属的去除效果

Fig. 2 Removal effects of heavy metals with composite eluent

以上数据可知, EDTA+TA 的复合淋洗对 Pb 和 Cd 的去除率普遍优于 EDTA+CA。因此, 在后续的冻融-淋洗土柱试验中采用 EDTA+TA 的复合淋洗液作为淋洗剂。

1.3 冻融-淋洗土柱试验

(1) 单向冻融试验装置

单向冻融-淋洗装置如图 3 所示, 由恒温箱、温控装置、亚克力试样筒 (内径 100 mm, 壁厚 50 mm)、补 (排) 水装置、数据采集仪组成。其中, 土柱上端和下端的温度分别由两个程序控制低温恒温水槽控制, 可以给土柱上端和下端施加不同温度使土柱处于预定的温度梯度, 温控误差为 $\pm 0.1^\circ C$; 通过位移传感器测定土体的冻胀和融沉量; 冻融期间土柱的吸、排水量由电子天平测定。以上数据均通过数据采集仪自动记录保存, 数据采集频率为 5 min/次。

(2) 试验步骤

a) 试验土样按照最优含水率加水拌和均匀后, 放入密封袋中静置 24 h, 以确保土体内部含水率均匀; 然后击实制成长 $100 mm \times 50 mm$ 的圆柱试样, 土柱质量约 648 g, 含水率为 19.0%。

b) 采用上端向下端冻结、下端补水 (淋洗液) 的方案。其中补水水位高度与土柱底端齐平, 避免水分在水位压力差作用下发生渗入; 融化过程采用下端排水 (淋出液) 方式。

c) 土柱上、下端温度均以 $-0.2^\circ C/h$ 冷却速率降至设定值。土柱的冻结和融化的温控模式如图 4 所示。

如图 4 (a) 所示, 采用一定冷却速率自上而下冻结土体, 待土体完全冻结后, 直线升温 (融化期间无

补水)。此方案不考虑重复分凝成冰作用。

如图4(b)所示,待土体完全冻结后,融化期上、下端采用阶梯式分步升温(融化期有补水)方式,即通过控制融化速率改变冻融界面的位置,实现重复分凝成冰作用。

d) 收集每次排出的淋出液,测定Cd、Pb含量,计算重金属去除率。

(3) 试验方案

为了探讨重复分凝成冰作用对重金属去除率的影响,以冻融方式(有无重复分凝成冰措施)、淋洗液种

类(单一和复配淋洗液)、补给顺序为变量,开展了土柱淋洗试验。其试验方案设计如表2所示。

2 试验结果与分析

2.1 不同温控模式下土中水分迁移

冻融-淋洗能够去除黏性土中重金属污染物,其主要原因是,在一定的温度梯度下未冻结侧水分(淋洗液)通过黏土颗粒表面薄膜水向冻结锋面迁移,加强了淋洗液与吸附于黏土颗粒的重金属接触反应^[12-13];

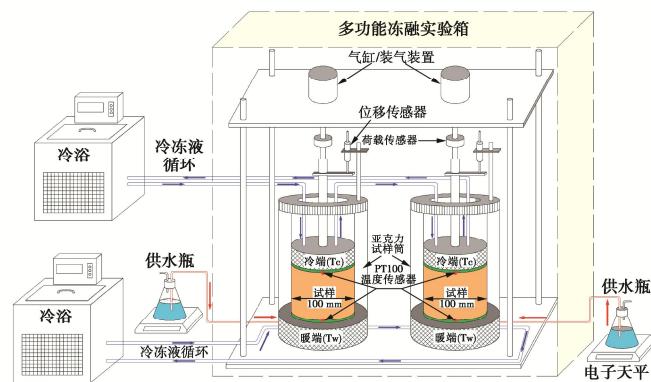
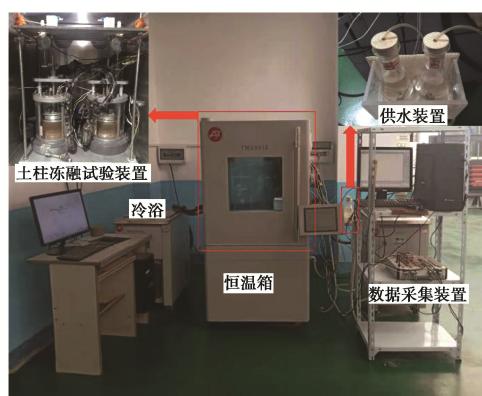


图3 冻融-淋洗装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of freezing-thawing and washing device

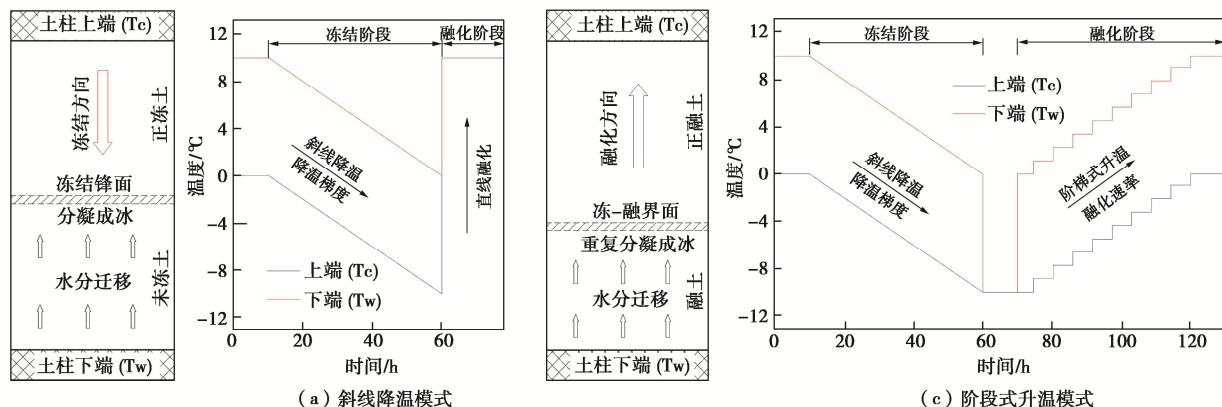


图4 冻结-融化期间土柱两端的温控模式

Fig. 4 Temperature control mode of both ends of soil column during freezing-thawing period

表2 试验方案

Table 2 Test schemes

试验编号	淋洗液补给*	冻结速率	融化速率	重复分凝成冰	冻融次数	补水
FTW1-1	0.05 mol/L EDTA+0.05 mol/L TA		分步升温: 1°C/5 h	有		有
FTW1-2	0.05 mol/L EDTA+0.05 mol/L TA		直线升温	无		无
FTW1-3	0.05 mol/L EDTA		分步升温: 1°C/5 h	有	1	有
FTW1-4	0.05 mol/L EDTA		直线升温	无		无
FTW3-1	1: 0.05 mol/L EDTA+ 0.05 mol/L TA 2: 0.01 mol/L EDTA 3: 0.02 mol/L TA	0.2°C/h	分步升温: 1°C/5 h	有		3
FTW3-2	1: 0.05 mol/L EDTA+0.05 mol/L TA 2: 0.01 mol/L EDTA+0.02 mol/L TA 3: 0.01 mol/L EDTA		分步升温: 1°C/5 h	有		有

注: * FTW3-1 为例,冻融第1次补给0.05 mol/L EDTA+0.05 mol/L TA,第2次补给0.01 mol/L EDTA,第3次补给0.02 mol/L TA,共3个冻融循环。

反复冻融破坏土壤团聚体的稳定性, 使其破碎成若干个小团聚体, 造成部分包裹的铁锰氧化物和重金属阳离子从团聚体释放出来, 有助于淋洗液与重金属污染物充分接触反应, 使更多吸附于土颗粒表面的重金属形成溶解性离子或络合物^[14]。因此, 如何让更多的淋洗液进入污染土壤中参与反应是提高重金属去除率的关键。

(1) 无重复分凝成冰措施

图 5 为无重复冰分凝措施条件下冻结-吸水曲线。由图 5 可知, 土柱自上而下冻结(正温度梯度)时, 未冻结侧水分向冻结锋面迁移并相变成冰, 导致土体体积膨胀, 进而发生冻胀-吸水。直线升温模式下, 冻融界面处的水分来不及重复分凝成冰, 土体吸水量无明显变化。

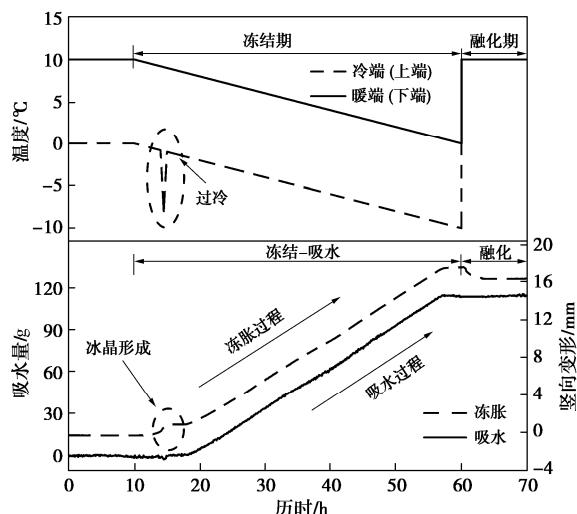


图 5 无重复分凝成冰措施下土柱的冻胀

Fig. 5 Frost heave of soil column without repeated ice-segregation

(2) 有重复分凝成冰措施

以 FTW3 为例, 试样的冻融条件及冻胀-吸水和融化-吸水的试验结果如图 6 所示。由图可知, 整个试验分为 5 个阶段。第 1 阶段, 静置 10 h (上端 0°C、下端 10°C), 使土柱内形成一个稳定的温度场; 第 2 阶段, 以 -0.2°C/h 降至设定值 (上端 -10°C、下端 0°C), 此阶段未冻结侧水分向冻结锋面迁移, 吸水量逐渐增大; 第 3 阶段, 下端温度降至 -10°C 并保持 10 h, 确保土柱完全冻结且温度一致; 第 4 阶段, 上端和下端以 1°C/5 h 升温至设定值 (上端 -2°C, 下端 9°C), 此阶段, 融土中水向冻结锋面迁移, 发生融化-吸水。第 5 阶段, 将上、下端均升至 10°C, 冻土中的冰晶融化, 发生融沉-排水。

图 7 为土柱融化期竖向变形和吸水量随端面温度变化的局部放大图。分步升温模式下, 融化开始阶段吸水量短暂上升, 同时变形量对应升高。这是由于融

化期间土柱下端已冻土中的冰晶融化成液态水使体积减小, 产生局部真空, 负压作用下外界水分迁移到真空区域且分凝成冰^[15]。

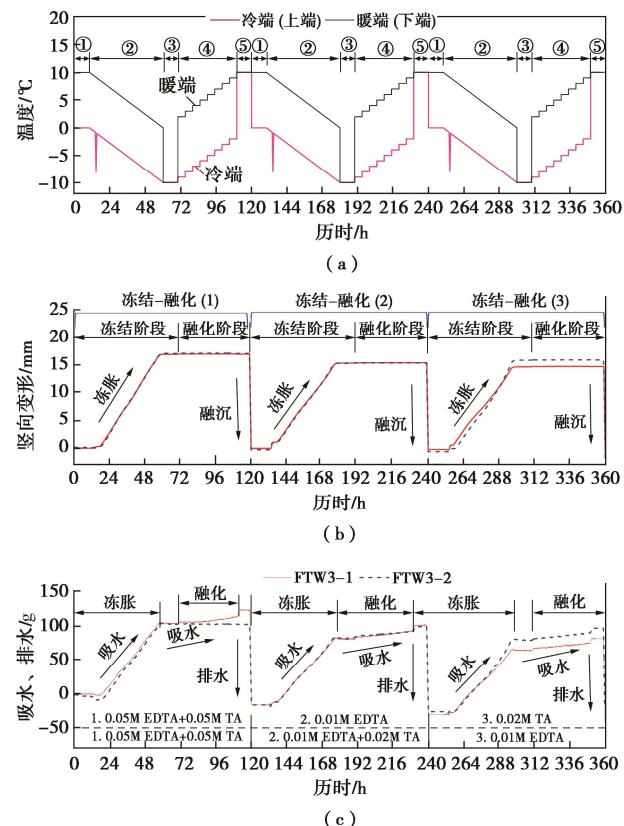


图 6 有重复分凝成冰措施下土柱的冻胀

Fig. 6 Frost heave of soil column with repeated ice-segregation

图 7 (d) 可知, 随着土柱端面温度逐步上升, 吸水量和变形量出现上、下波动, 呈现动态平衡的状态。控制融化速率条件下, 冻融界面向上推移过程中, 已冻土中的冰晶融化发生吐水(排水), 又发生分凝成冰(吸水), 这两个作用导致吸水量和变形量呈现上下起伏。当土柱上端温度为 -5°C 左右时, 这种平衡被打破, 吸水量和变形量呈波浪式上升。

土体中产生冻胀和融沉可视为冻融界面的波动和孔隙水相变的一种宏观表现。在冻土融化过程中, 未融区形成的冰透镜体随着融化界面向冻土区推进, 存在着形成(在冻融界面上的未融区)、融化(冻融界面到达以前形成的冰透镜体)、再形成(相对于新的冻融界面上的未融区的某一处位置)这样一个过程, 因此产生的冻胀量大多可能被融沉量抵消, 导致观测到的冻胀量很小^[16]。

当土柱两端温度升至 10°C 时, 吸水量依然上升。其原因可认为, 虽然土柱上端温度 (-2°C)、下端温度 (9°C) 保持 5 h 后, 上、下端直接升至 10°C, 但是土柱上端冻土未完全融化且温度较低, 形成一定的温度梯度, 在温度梯度作用下外部水分会有少量迁移至融

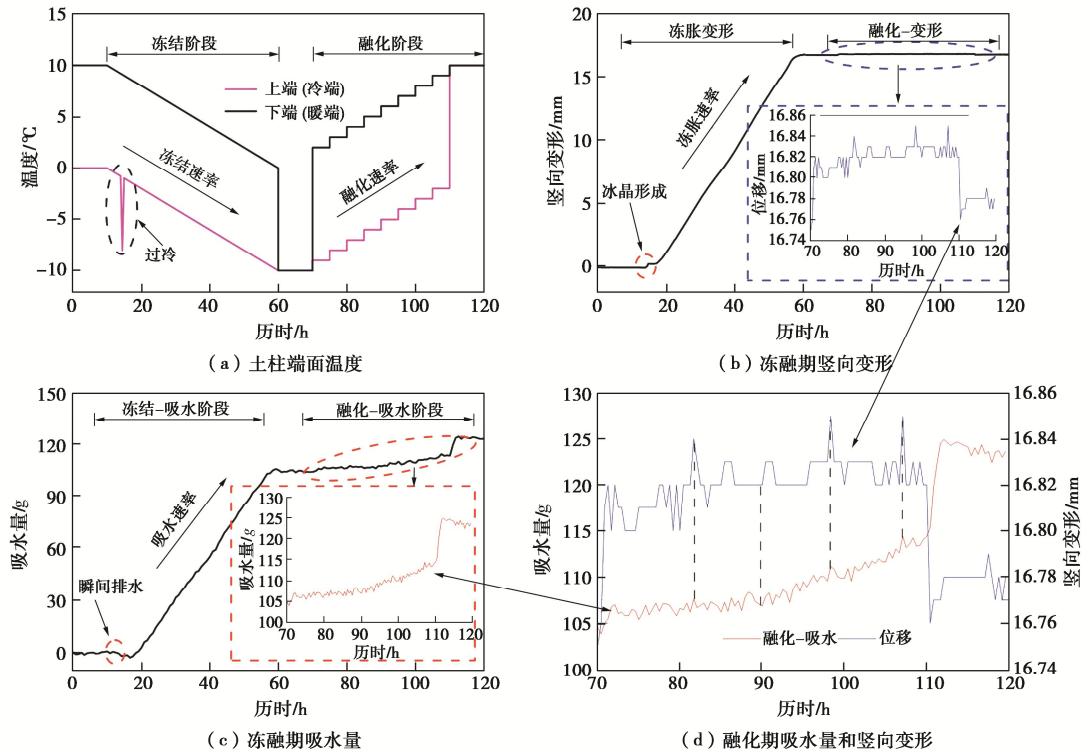


图 7 重复分凝成冰作用下土柱的吸水量与变形量

Fig. 7 Water intaking amount and deformation displacement of soil column with repeated ice-segregation

化界面处并相变成冰，导致吸水量增大。同时认为冻土中冰晶逐渐融化成水，体积减小 9%，土柱内部存在形成一定负压，导致土体发生吸水^[15]。

分析冻结期吸水量和融化期吸水量数据可知，融化期吸水量约为冻结期吸水量的 20%，充分说明通过融化速率控制，不仅能够实现土重复分凝成冰作用，还能提高淋洗液的迁移量。

2.2 淋出液（排水）重金属离子浓度

不同工况时，Cd、Pb 的去除效果如图 8 所示。由图可知，采用融化-吸水模式的 FTW1-1 和 FTW1-3（具有重复分凝成冰措施）的淋出液中 Cd 浓度和去除率分别为 1.44, 1.16 mg/L 和 6.26%, 5.94%；Pb 的浓度和去除率分别为 63.65, 49.62 mg/L 和 11.89%, 10.85%。

采用单一冻结模式的 FTW1-2 和 FTW1-4（无重复分凝成冰措施）的淋出液中，Cd 浓度和去除率分别为 1.25, 0.93 mg/L 和 4.53%, 4.13%；Pb 的浓度和去除率分别为 28.62, 20.99 mg/L 和 4.46%, 3.99%。

采用融化-吸水模式的 FTW1-1 和 FTW1-3 的去除率明显高于采用单一冻结模式的 FTW1-2 和 FTW1-4。补给相同淋洗液条件下，FTW1-1 的 Cd 去除率相较 FTW1-2 增加 38.07%，Pb 的去除率增加 166.61%；FTW1-3 中 Cd 的去除率相较 FTW1-4 增加 43.95%，Pb 的去除率增加 171.74%。另外，补给 0.05 mol/L

EDTA + 0.05 mol/L TA 复合淋洗液的 FTW1-1 的效果优于补给单一淋洗液 EDTA 的 FTW1-3。

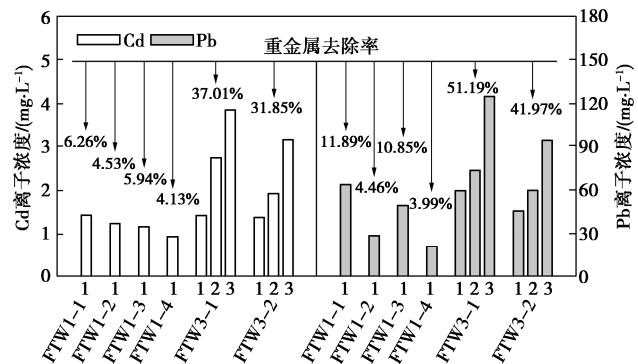


图 8 不同工况下淋滤液中重金属的浓度和去除率

Fig. 8 Concentrations of heavy metals in leachate and removal efficiency under different conditions

FTW3-1 和 FTW3-2 数据可知，第 1 次冻融后，前者 Cd 离子浓度约为后者的 1.03 倍，Pb 约为 1.31 倍，结果相差较大。两者的区别在于，相同升温模式下，FTW3-1 在第 1 次冻融循环时补给淋洗液，属于开放系统下冻结试验，而 FTW3-2 没有补给淋洗液，属于封闭系统下冻结试验^[16]。

由图 7 (a) 可知，宏观上是单次冻结-融化过程，但是在分步升温模式下，冻融界面的附近土层发生若干次冻结和融化，即发生重复分凝成冰作用。重复分

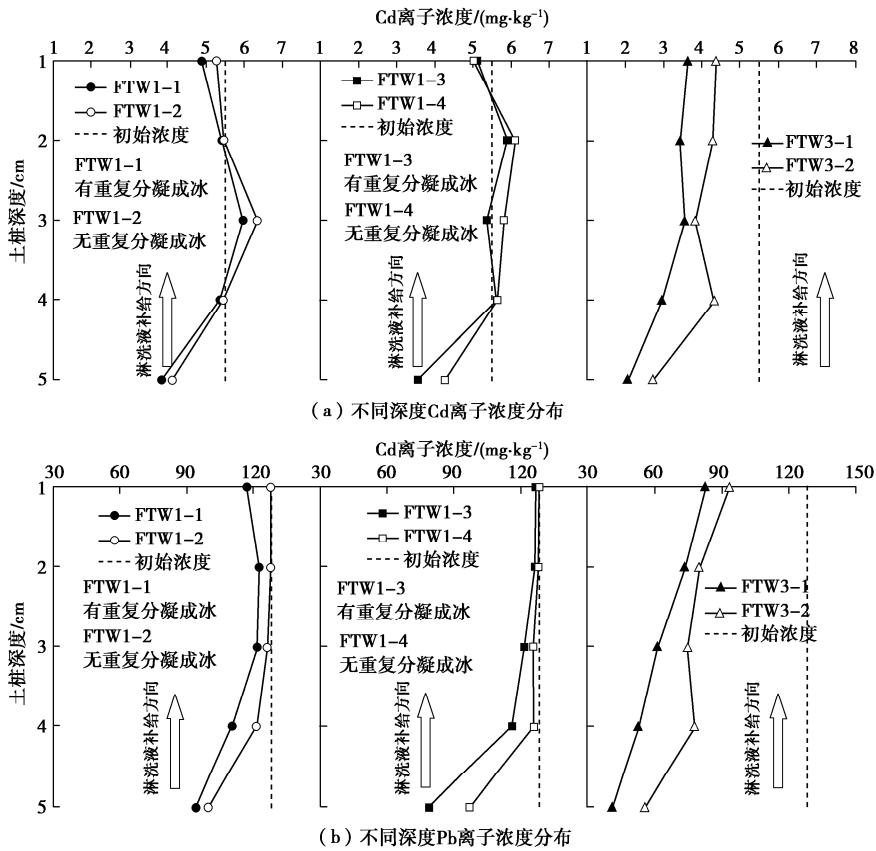


图9 不同深度重金属浓度的垂直分布

Fig. 9 Vertical distribution of heavy metal concentrations at different depths

凝成冰作用不仅能够提高淋洗液的摄入量,而且冻融界面的反复波动和推移,有助于淋洗液与土壤中重金属充分接触,两者的协同作用能够提高淋洗去除率。

由芮大虎等^[9-10]进行的冻融-淋洗结果可知,单一冻结模式(无融化-吸水)下,经3次冻融后,Pb和Cd的去除率仅为2.06%和9.05%。采用融化-吸水模式下,经3次冻融后,FTW3-1的Pb和Cd去除率分别为51.19%和37.01%,分别约为前者的24.85倍和4.09倍,去除效果显著。此数据充分说明,重复分凝成冰作用能够有效提高重金属去除效率以及缩短修复周期。

2.3 土柱中残留重金属含量

冻融-淋洗前后不同深度Cd、Pb含量测定结果如图9所示。由图9可知,土柱上端(0~1 cm)的残留浓度明显高于下端(4~5 cm)。其原因可认为,一是单向冻结条件下淋洗液自下而上迁移期间与土壤中重金属接触反应,并将可溶性重金属离子运移至上端;二是土柱上端的冻结程度相较下端分凝成冰现象更剧烈,促使包裹于土壤团聚体中重金属的释放量增加,导致上端残留浓度较大。

Cd、Pb残留量的比较可知,采用融化-吸水模式的去除效果明显优于单一冻结模式。随着冻融-淋洗次

数的增加,土柱中残留重金属含量随之减小,而Pb的淋洗效果普遍优于Cd,其原因与Cd、Pb在土壤中的赋存状态以及含量密切相关。

3 结 论

提出利用重复分凝成冰作用,提高重金属污染土壤的淋洗效率方案,并进行不同工况条件下的土柱淋洗试验,得到以下结论:

(1) 采用融化-吸水模式的土柱淋洗方式明显优于单一冻结模式。冻融界面的反复波动,有助于淋洗液与土壤中重金属充分接触反应,提高淋洗效率。

(2) 融化-吸水模式的FTW1-1和FTW1-3的重金属去除率较单一冻结模式的FTW1-2和FTW1-4,Cd和Pb的去除率分别提高38.07%,43.95%和166.61%,171.74%,重复分凝成冰作用对重金属去除效果明显。

(3) 待土体完全冻结后,融化期间通过融化速率的合理控制,为未融区冻结土中的水分迁移和重复分凝成冰提供有利条件,使更多淋洗液进入土壤,提高去除效率和缩短修复周期的思路可行,在实际工程应用上具有现实性和普适性,对社会、经济可持续发展具有一定的意义。

参考文献:

- [1] 王 菲, 徐汪祺. 固化/稳定化和软土加固污染土的强度和浸出特性研究[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(10): 1955–1961. (WANG Fei, XU Wang-qi. Strength and leaching performances of stabilized/solidified(S/S) and ground improved (GI) contaminated site soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, 42(10): 1955–1961. (in Chinese))
- [2] DASSEKPO J B M, NING J Q, ZHA X X. Potential solidification/stabilization of clay-waste using green geopolymers remediation technologies[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 117: 684–693.
- [3] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, et al. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 1–31.
- [4] GRIFFITHS R A. Soil-washing technology and practice[J]. Journal of Hazardous Materials, 1995, 40(2): 175–189.
- [5] CHANG B V, CHIANG B W, YUAN S Y. Biodegradation of nonylphenol in soil[J]. Chemosphere, 2007, 66(10): 1857–1862.
- [6] ASH C, TEJNECKÝ V, ŠEBEK O, et al. Redistribution of cadmium and lead fractions in contaminated soil samples due to experimental leaching[J]. Geoderma, 2015, 241/242: 126–135.
- [7] FEDJE K K, YILLIN L, STRÖMVALL A M. Remediation of metal polluted hotspot areas through enhanced soil washing—evaluation of leaching methods[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 128: 489–496.
- [8] SEMER R, REDDY K R. Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 45(1): 45–57.
- [9] 芮大虎, 武迎飞, 陈 雪, 等. 复合冻融与淋洗方法修复重金属污染黏性土的研究[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(2): 286–293. (RUI Da-hu, WU Ying-fei, CHEN Xue, et al. Remediation of heavily metal-contaminated clayey soils by composite freeze-thaw and soil washing method[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, 41(2): 286–293. (in Chinese))
- [10] RUI D H, WU Z P, JI M, et al. Remediation of Cd- and Pb-contaminated clay soils through combined freeze-thaw and soil washing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 87–95.
- [11] CHENG K T. The mechanism of repeated-segregation for the formation of thick layered ground ice[J]. Cold Regions Science and Technology, 1983, 8(1): 57–66.
- [12] MING F, LI D Q. A model of migration potential for moisture migration during soil freezing[J]. Cold Regions Science and Technology, 2016, 124: 87–94.
- [13] ZHOU J Z, WEI C F, LI D Q, et al. A moving-pump model for water migration in unsaturated freezing soil[J]. Cold Regions Science and Technology, 2014(104/105): 14–22.
- [14] 王 洋, 刘景双, 王国平, 等. 冻融作用与土壤理化效应的关系研究[J]. 地理与地理信息科学, 2007, 23(2): 91–96. (WANG Yang, LIU Jing-shuang, WANG Guo-ping, et al. Study on the effect of freezing and thawing action on soil physical and chemical characteristics[J]. Geography and Geo-Information Science, 2007, 23(2): 91–96. (in Chinese))
- [15] 王家澄, 程国栋, 张宏鼎, 等. 饱水砂土反复冻融时成冰条件的试验研究[J]. 冰川冻土, 1992, 14(2): 101–106, 191. (WANG Jia-cheng, CHENG Guo-dong, ZHANG Hong-ding, et al. Experimental study on conditions for ice formation of saturated sand in freezing and thawing cycles[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1992, 14(2): 101–106, 191. (in Chinese))
- [16] 李述训, 程国栋, 张宏鼎, 等. 冰水系统中的砖在融化过程中水分迁移实验研究[J]. 冰川冻土, 1991, 13(4): 323–329. (LI Shu-xun, CHENG Guo-dong, ZHANG Hong-ding, et al. Experimental research on moisture migration of brick in ice-water system during thawing[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 1991, 13(4): 323–329. (in Chinese))