

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2017.04.011



冻融作用下特定污染物的清洗试验研究

芮大虎^{1,2}, 张军^{1a}, 武迎飞^{1a}, 杨建辉¹, 伊藤让³

(1. 河南理工大学 a. 土木工程学院; b. 生态建筑与环境构建河南省工程实验室, 河南 焦作 454000; 2. 中国科学院寒旱所冻土工程国家重点试验室, 兰州 730000; 3. 摄南大学社会环境工学科, 日本 大阪 572-8508)

摘要:抽出处理法是目前修复土壤污染常用的方法之一,为了解决抽出处理法中对渗透性差的土中污染物和低浓度污染物效率低的问题,利用土体冻结过程中在一定的温度梯度和水分条件下未冻土侧水分(溶质)向冻结锋面迁移和冻融作用导致渗透性增强的特性,开展了基础试验。试验将混有模拟污染物 NaCl 溶液的粘土作为研究对象,结合传统的抽出处理法,实施了单向冻融试验和污染物清洗模型试验,探索了利用冻融现象清洗污染土壤的可行性。结果表明,冻融作用有助于提高污染物的抽出效率。

关键词:土壤修复;抽出处理法;冻融循环;渗透性

中图分类号:TU 411.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2017)04-0069-07

Flushing remediation with specific pollutants based on freezing and thawing

Rui Dahu^{1,2}, Zhang Jun^{1a}, Wu Yingfei^{1a}, Yang Jianhui¹, Ito Yzuru

(1a. School of Civil Engineering; 1b. Henan Province Engineering Laboratory for Eco-architecture and the Built Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, Lanzhou 730000, P. R. China;

3. Department of Civil and Environment Engineering, Setsunan University, Osaka 572-8508, Japan)

Abstract: Currently, pump & treat, which is one of the common repair contaminated soil methods, could get rid of some pollutants efficiently. However, it's very limit for poor permeability and low concentration pollutions. In consideration of the property that water would shift from unfrozen region to freezing front and soil permeability will also enhance by freeze-thaw action under certain conditions of temperature gradients and moisture, the pump & treats extraction productivity was explored in experimental research through basic experiments. Clay mixed with NaCl (simulation of heavy metal pollutants) is used as the study object and experienced the unidirectional freeze-thaw and pollutants cleansing test. The feasibility of freeze-thaw action flush pollutants is explored. The experimental results show that the freezing and thawing action is contribute to advancing pollutant removed efficiency and a reliable experimental basis is

收稿日期:2016-11-15

基金项目:国家自然科学基金(41371092);冻土工程国家重点实验室开放基金(SKLFSE201402);河南省教育厅科技攻关项目(14B170007)

作者简介:芮大虎(1969-),男,博士后,副教授,主要从事冻土与环境工程研究,(E-mail) dhrui@hpu.edu.cn.

Received:2016-11-15

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 41371092); Open Fund of State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering (No. SKLFSE201402); Technology Research Project of Education Department in Henan (No. 14B170007)

Author brief: Rui Dahu (1969-), PhD, associate professor, main research interests: freezing soil and environment engineering, (E-mail) dhrui@hpu.edu.cn.

provided for the following implementation of the situ soil flushing.

Keywords: ground remediation; pump & treat method; freezing and thawing cycle; permeability properties

随着大规模开发利用矿业资源以及工业化的发展与城市化的推进,大面积土壤污染问题日益凸现。因污染导致土壤自然功能失调和质量恶化,不仅影响植物的生长,还严重威胁到农作物和果蔬对人类健康的影响^[1-2]。

抽出处理法是土壤污染治理的常用方法,其工艺如图 1 所示。设置注水井和抽取井,向污染土中循环冲洗液,在抽取井的负压作用下含水土中污染物混合液向抽取井内流动,从而被抽取到地表进行分离处理。该法对介质空隙的冲洗效果显著,不受污染深度和种类的限制,具有对周边环境影响小的特点。尽管该法可以有效去除污染物,但难以有效去除渗透性差的土中污染物和低浓度污染物^[3-6]。针对渗透性差的土中污染物和低浓度污染物的清洗效率低的问题,利用土体冻结过程中在一定的温度梯度和水分条件下,未冻土侧水分(溶质)向冻结锋面迁移和冻融作用导致渗透性增强的特性^[7-10],实施了提高抽吸效率的基础研究。

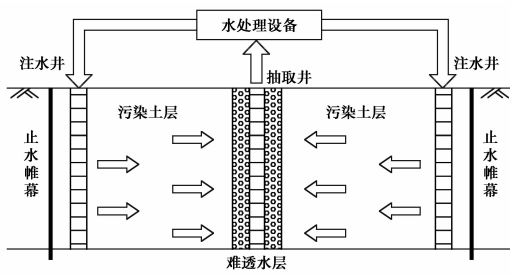


图 1 原位土壤清洗示意图

Fig. 1 Diagram of in-situ flushing remediation

关于利用低温冻结法(温度梯度法)净化污染土壤研究, Gay 等^[11-12]、Fen-Chong 等^[13]、Shafique 等^[14]提出利用冻结锋面的移动使悬浊液中的金属污染物排除的“低温净化法”。其机理主要是大多数金属盐的溶解度较高,且随温度的降低溶解度降低,金属盐结晶析出;重金属离子在污染的土中经常是与其他颗粒分离的,利用温度造成冻结锋面的移动就可以使其得以排除,优点在于可以排除多种重金属离子。Ito 等^[15-16]、Watanabe^[17]根据重非水相液体污染物(DNAPL)与水的凝固点的区别,利用低温冻结法实施了污染物的抽吸试验研究。

笔者将含有一定浓度 NaCl 溶液的粘土作为研究对象,通过单向冻融循环试验,分析了温度梯度、

冻结方向及冻融次数对清洗能力的影响;通过土壤清洗模型试验,验证了利用冻融现象清洗污染土壤的可行性。

1 单向冻融循环试验

1.1 试验方法

试验所用粘土的颗粒密度为 2.66 g/cm^3 ,液限为 53.4% ,塑限为 28.7% ,粘粒量为 46.6% ,粉粒量为 49.3% ,砂粒量为 4.1% 。试样的制备顺序为:首先在粘土中加入 1.5 倍液限 2% 浓度的 NaCl 溶液(100 g 蒸馏水中加入 2 g NaCl),放置 12 h 后搅拌 4 h;然后倒入涂抹硅脂(silicon grease)的亚克力试样筒体内,再以 100 kPa 压力固结制成直径 100 mm、高 80 mm 的试样,其含水比约为 47% 。

图 2 为冻融试验装置示意图,由控温装置、变形量测定、吸-排水量测定、温度采集装置构成。2 个独立的低温恒温水槽控制试样上端和下端的温度,且每一恒温水槽均可通过程序控制冷却液温度;上端安装位移传感器测定试样的变形;吸-排水量的变化通过电子天平测定;试验期间试样筒用保温棉包裹,以减小冻融过程中侧向散热并保证土体单向冻融;NaCl 含量通过测定排水中的电导率确定。

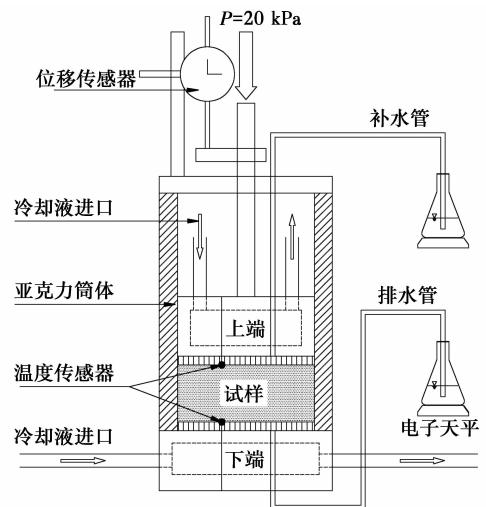


图 2 单向冻融试验装置

Fig. 2 Unidirectional freezing and thawing testing device

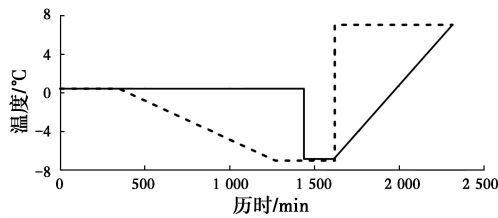
冻融试验工况的设计见表 1。考虑冻土与亚克力试样筒体之间的冻结力, F/T1-5、F/T2-1、F/T2-3、F/T2-5 采用下端→上端冻结的方式, F/T3-3 试验则采用上端→下端冻结的方式;冻结过程采用高

温端 T_w 补水,融解过程采用低温端 T_c 排水的方式,且 T_c 端排水时停止 T_w 端补水;采用 2 种冷却方式,其温控曲线如图 3 所示。

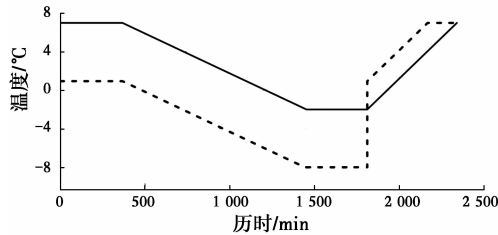
表 1 冻融试验工况

Table 1 Condition for freezing and thawing Tests

| 试验工况 | 循环次数 | 冻结方向 | 温度梯度/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$) | 冷却速度/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$) | 试验时间/d |
|--------|------|------|--|---|--------|
| F/T1-5 | 5 | 下→上 | 变化 | 0.5 | 6.0 |
| F/T2-1 | 1 | 下→上 | 1 | 0.5 | 1.2 |
| F/T2-3 | 3 | 下→上 | 1 | 0.5 | 3.5 |
| F/T2-5 | 5 | 下→上 | 1 | 0.5 | 6.0 |
| F/T3-3 | 3 | 上→下 | 1 | 0.5 | 3.5 |



(a) 温度梯度变化



(a) 温度梯度一定

注: —— T_w (高温端) - - - T_c (低温端)

图 3 不同的冷却方式

Fig. 3 Different cooling methods

1.2 试验结果分析

表 2 给出不同试验工况条件下吸、排水量和 NaCl 去除量的汇总。

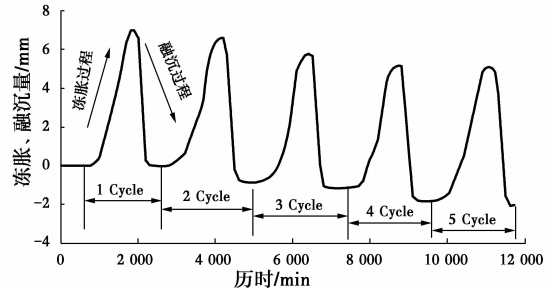
表 2 试验结果

Table 2 Test results

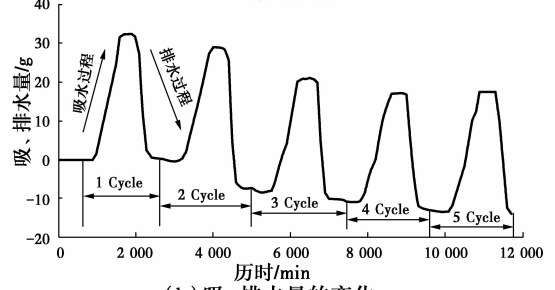
| 工况 | 吸水 量/g | 排水 量/g | 初始 NaCl 含量 /g | NaCl 排 出量/g | NaCl 排出 率/% |
|--------|-----------|-----------|------------------|----------------|----------------|
| F/T1-5 | 136.21 | 146.12 | 4.52 | 1.14 | 25.2 |
| F/T2-1 | 30.41 | 31.32 | 4.61 | 0.42 | 9.1 |
| F/T2-3 | 86.71 | 98.27 | 4.59 | 1.54 | 33.6 |
| F/T2-5 | 143.27 | 160.16 | 4.72 | 3.04 | 64.4 |
| F/T3-3 | 43.54 | 49.18 | 4.31 | 0.47 | 10.9 |

1.2.1 冻胀与融沉过程中吸、排水量的变化 以 F/T2-5 试验为例,分析了冻融过程中吸、排水量和排水中 NaCl 含量及试样变形之间的关系。由图 4

可知,冻结(冻胀)过程与补水(吸水)相对应,融沉过程与排水过程相对应,说明土体冻结过程中在一定的温度和温度条件下高温端水分向低温端侧迁移,导致低温端含水(冰)量增大而发生冻胀变形,且融解后残留一定的净变形量。从第 2~5 次冻融循环的数据可知,融沉量比冻胀量大,排水量比吸水量大。其原因为,对于本试样由于冻融过程中密度增加(压缩)、孔隙比的降低,导致了融沉量大于冻胀量。



(a) 试样的变形



(b) 吸、排水量的变化

图 4 试样变形与吸、排水量

Fig. 4 Specimen deformation and water flow

图 5 为 F/T2-5 试验的吸、排水量和排水中 NaCl 含量的对应图。由图可知,第 2 次冻融循环的排水量和 NaCl 的排出量最大。对整个试验过程排水中的 NaCl 含量进行了检测,得知其浓度与初期浓度 2% 相近。这说明,试样空隙中的 NaCl 不会因冻结过程中高温端的补水稀释,而是在一定的压力梯度下向低温段均匀迁移排出。

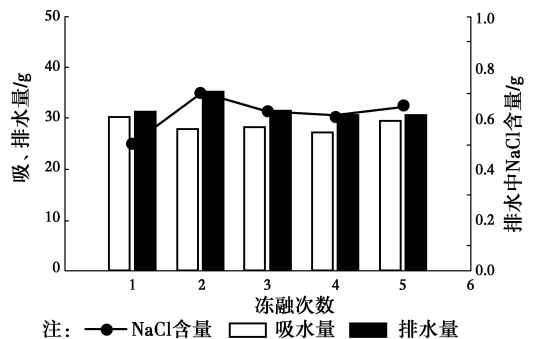


图 5 吸、排水量与 NaCl 含量

Fig. 5 Water flow and removed NaCl

1.2.2 冷却方式的影响 选取 F/T1-5 和 F/T2-5 试验结果,讨论冷却方式对清洗效率的影响。由图 6 可知,两者的吸水量和排水量差别不大,但是排水中 NaCl 的含量相差近 6 倍。两组试验的不同之处为,F/T1-5 采用温度梯度变化的冷却方式(图 3(a)),上、下端的温度分别设置为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$,其冷却速度为 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$;而 F/T2-5 采用一定温度梯度进行了冷却,其温度梯度设定为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ (图 3(b))。从图 3 的温控曲线可知,图 3(a)冷却方式相对图 3(b)冷却方式,有助于提高冻结速率,易造成试样的快速冻结。因此,试验洗净效果差异的原因为,试样的快速冻结引起孔隙水原位冻结,影响了未冻土侧水分向冻结锋面的迁移,从而阻碍溶质的重新分布,导致了两者试验结果的不同。

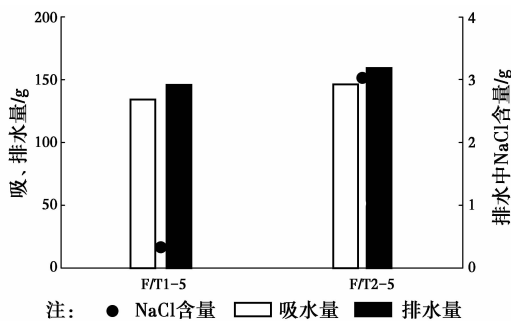


图 6 冷却方式的影响

Fig. 6 Effect of cooling method

1.2.3 冻结方向的影响 考虑冻土与亚克力筒体间的冻结力抑制土体的冻胀而影响清洗效果,实施了不同冻结方向的冻融试验。由图 7 可知,通过吸、排水量和排水中 NaCl 含量的数据无法确定冻结方向与洗净效果的相关性,但可认为,冻胀量越大,排水量就越大,则 NaCl 排出量增大。

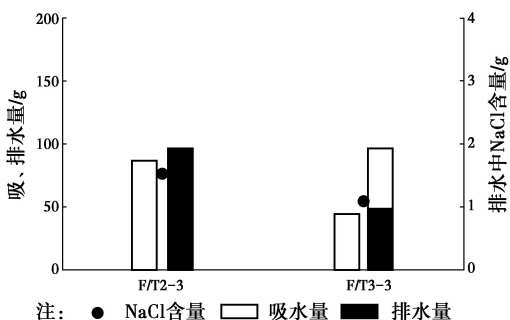


图 7 冻结方向的影响

Fig. 7 Effect of freezing direction

冻融试验装置采用底端固定,上端可以随试样土体的变形上下移动(活塞式)的设计方式。因此,采用从上端→下端冻结方式的 F/T3-3 试验过程中,

早先形成的上端冻土与亚克力筒体间的冻结力抑制了土体冻胀,导致吸水量和冻胀量减少,从而影响了 NaCl 的排出量。

1.2.4 冻融次数的影响 考虑冻融次数对洗净效果影响,试验结束后利用离子色谱仪对试样深度方向分层(1 cm 间距)测试 NaCl 含量并进行了比对,其结果如图 8 所示。由图 8 可知,洗净领域从高温端 T_w 向低温端 T_c 扩展,且随冻融次数增加排出效果越显著。由表 2 可知,其排出率分别为 9.1%(1 次)、33.6%(3 次)、64.4%(5 次),经 5 次循环后试样上段 3 cm 处附近完全被洗净,若增加冻融次数可进一步提高排出率。

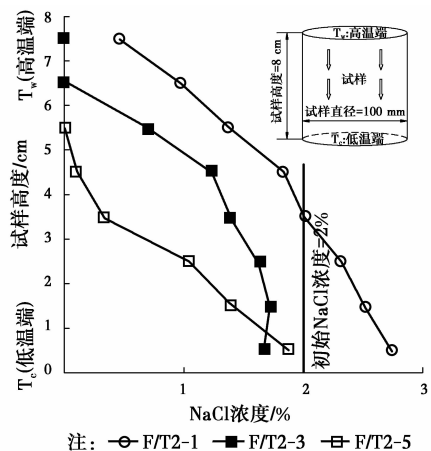


图 8 试样中 NaCl 的残留分布

Fig. 8 Residual NaCl distribution in the specimens

2 污染物清洗模型试验

2.1 试验方法

试样的制备顺序为:首先在粘土加入一定浓度的 NaCl 溶液,调整其含水比为 70%;然后分层填入图 9 所示的直径 60 cm、高度 80 cm 的钢制圆形土槽中以 30 kPa 压力固结制成。

模型试验装置如图 9 所示。通过向圆形土槽壁面设置的 4 块冻结板内循环冷冻液,使冻结锋面向土槽中心部推移;通过设在土槽中心部的温度传感器监测土体的温度;当冻结锋面到达中心部时停止冷却,然后向冻结板内循环 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温水进行解冻;土体融解后通过设在土槽内侧的塑料排水板实施负压抽吸;在融解-排水和负压抽吸过程中,冲洗用水由水头为 80 cm 的水箱通过中心供水管补给,其中心供水管自下而上 40 cm 内设有多个 $\phi 2\text{ mm}$ 的通水孔;试验过程试样上部施加的载荷为 20 kPa;试验结束后,利用离子色谱仪分层测试试样中的 NaCl 含

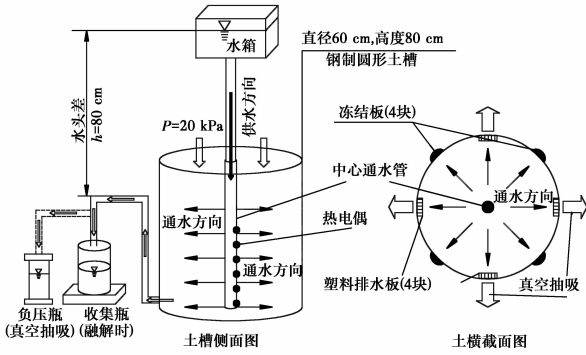


图 9 土壤清洗模型试验置
Fig. 9 Soli flushing model test

表 3 试验工况

Table 3 Experimental conditions

| 工况 | 冻结过程 | 试样高度/cm | 初始含水量/% | 初始 NaCl 浓度/% | 水头/cm |
|--------|--------|---------|----------|--------------------|----------|
| F/T4-1 | 无 | 46.7 | 54.2 | 1.7 | 80 |
| F/T4-2 | 有 | 48.1 | 55 | 2.0 | 80 |
| 工况 | 冻结时间/h | 融解温度/℃ | 融解通水时间/h | 负压/kPa | 负压抽吸时间/h |
| F/T4-1 | | | | -30 → -50 → -70 | 48 |
| F/T4-2 | 288 | 40 | 22.5 | -50 | 26.5 |

量。此外,作为比较试验进行了无冻结过程的抽取试验,试验工况如表 3 所示。

2.2 试验结果分析

表 4 给出 F/T4-1 和 F/T4-2 抽取试验结果。

表 4 试验结果

Table 4 Experiment results

| 试验过程 | 无冻结的 F/T4-1 试验 | | | 有冻结的 F/T4-2 试验 | | |
|------------|----------------|-------|--------------|----------------|------------|--------------|
| | 补水量/L | 排水量/L | NaCl 量/g | 补水量/L | 排水量/L | NaCl 量/g |
| 清洗前 | | | 1 325.6(试样内) | | | 1 478.2(试样内) |
| 通水清洗 | | | 34.1 | 39.9 | 609.6(排水中) | |
| | 融解 负压抽吸 | 9.0 | 8.3 | 123.1(排水内) | 72 | 75 |
| NaCl 排出率/% | | | 9.3 | | | 63.1 |

2.2.1 无冻结过程的 F/T4-1 试验 图 10 给出无冻结过程试验中,负压抽吸的水量与排水中 NaCl 含量的关系曲线。

时,排水量增加的同时其浓度降至 1.2%。抽吸结束后,利用化学分析的方法对土体中的 NaCl 含量进行了分析,其取样位置及各位置 NaCl 的残留分布如图 11 所示。取样位置分别为上部(距底部 40~45 cm 处)、中部(距底部 25~30 cm 处)、下部(距底部 5~10 cm 处)。从图 11 可见,虽然中部附近的 NaCl 浓度降至初始值的 50%左右,但总体上 NaCl 的浓度变化不大,其排出率约为 9.3%。

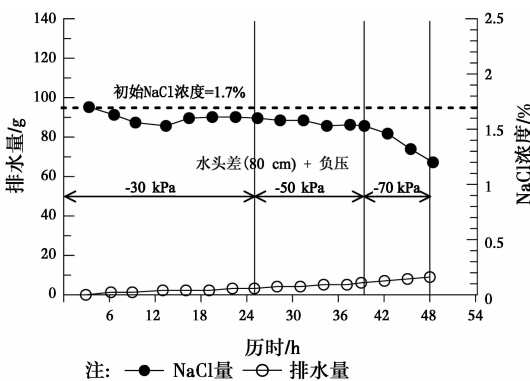
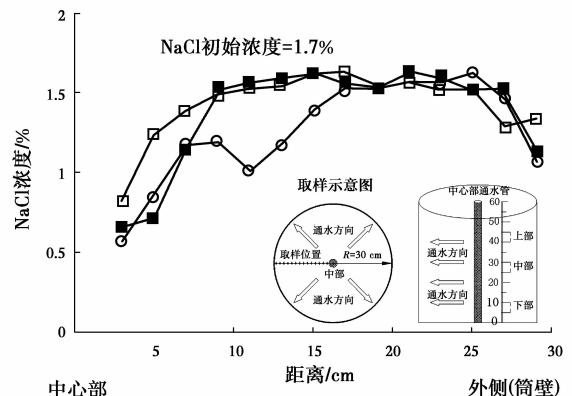


图 10 排水和 NaCl 浓度

Fig. 10 Water outflow and NaCl concentration

从图 10 可知,伴随负压抽吸排水量逐步递增,最终排水量为 8.3 L(见表 4)。此外,通过排水量和经历时间计算其渗透系数,得到 16~25 h、39~48 h 内的渗透系数约为 $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ cm/s。

当以 -50 kPa 的负压抽吸开始时,排水中的 NaCl 浓度与初始值 1.7% 相近;负压增到 -70 kPa



注: —○—上部(5~10 cm) —■—中部(25~30 cm) —□—下部(40~45 cm)

图 11 试样中残留 NaCl 的分布

Fig. 11 Residual NaCl distribution in the specimens

2.2.2 有冻结过程的 F/T4-2 试验 图 12 给出融解-抽吸的水量与排水中 NaCl 含量的关系曲线。由图可见,融解初期排水中的 NaCl 浓度与初始值 2.0% 相近;融解排水 15 h 后,浓度降至 1.1%;融解排水 22.5 h 后,采用 -50 kPa 的负压实施抽吸,且保证抽吸期间供水通畅;伴随负压抽吸排水量急剧增大,试验结束前排水中浓度降至 0.1%。其原因是,在施加负压后,土体内部空隙结构发生变化形成的渗流路径影响了 NaCl 的排出。

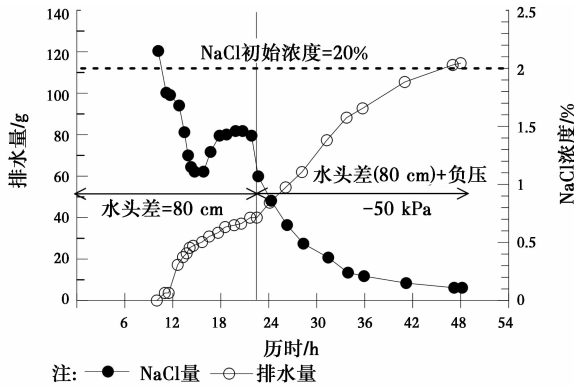


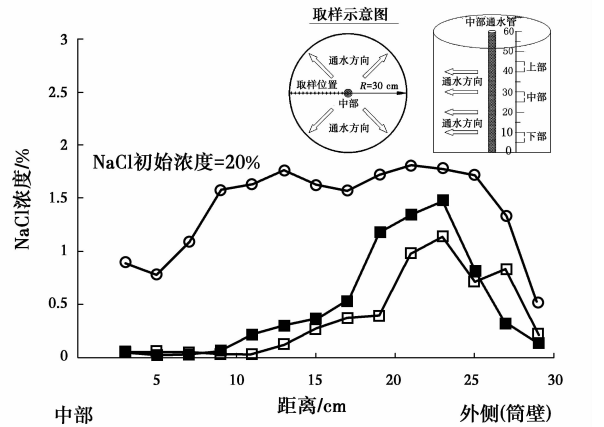
图 12 排水和 NaCl 浓度

Fig. 12 Water outflow and r NaCl concentration

另外,通过排水量和经历时间计算其渗透系数,可得 14~21.5 h 内为 $8 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5}$, 40~48.8 h 内约为 $5 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}$, 与无冻结过程的 F/T4-1 试验相比,渗透系数增加近 5~60 倍。

图 13 给出试验结束后试样中 NaCl 的残留分布。由图可见,融解-负压抽取过程中,其洗净区域从土槽中央逐渐向外扩展,中部和下部的浓度变化明显,尤其距土槽中央 9 cm 范围内的浓度达到 0.1% 以下。从表 4 可知,初期试样中 NaCl 的含量为 1 478.2 g,而融解-通水过程中排出 609.3 g,负压抽吸过程中排出 323.7 g,由此计算 NaCl 的排除率为 63.1%。若增加冻融次数或抽吸时间,其洗净区域将更大。

由图 13 可见,土槽上部的清洗效果不佳,尤其距土槽中心 9~25 cm 范围基本没有变化。其原因为,由于土槽上端保温效果差导致冻结不充分影响了渗透性的改变;其次,中央供水管的排水孔只布置到距土槽底部 40 cm 处,从而影响了清洗效果,因此,试验数据不在考察范围内。另外,靠近土槽外壁处浓度急剧降低,其原因为,抽水过程中一部分水在土槽壁面回流,造成了 NaCl 浓度的剧减。



注: ○ 上部(40~45 cm) ■ 中部(25~30 cm) □ 下部(5~10 cm)

图 13 试样中残留 NaCl 的分布

Fig. 13 Residual NaCl distribution in the specimens

3 结论

利用冻融作用对土体结构重新分布的特性,探讨了利用冻融作用修复污染土壤的可能性。通过不同工况的室内试验,得到如下结论:

1) 对粘土质污染土样经过冻融循环处理后,能够大幅度提高抽出效率,其去除率达到 60%,若增加冻融循环次数可进一步提高去除率。

2) 经过冻融循环后,土体渗透系数明显增大,有助于提高清洗效率。

3) 高温端供水时,洗净区域从高温端向低温端扩展,其洗净效果与温度梯度、冻融次数密切相关。

虽然利用人工制冷方法实施污染土壤的冻融固然可行,但需要长期的能量消耗,其维护和运行费用高,势必制约该技术发展。鉴于中国季节冻土占国内领土面积一半以上的地理条件,研究的下一步为,利用季节冻土区域特有的冻融交替现象(寒区负温为冻结能源),进行污染土壤修复的基础研究。即利用土体冻结过程中,在一定的温度梯度和水分条件下,未冻土侧水分(溶质)向冻结峰面迁移(析出)和渗透性加大的特性,研究如何提高冻结锋面积聚的污染物浓度,如何把冻结锋面集聚的高浓度污染物抽到地表后再进行处理的修复污染土壤的技术。

此修复技术不仅可以排除多种重金属离子,而且对周边环境影响小、处理期间能防止污染物二次扩散,因此,进一步深化其过程机理对探索用简单方法处理多种污染物具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 李培军, 刘宛, 孙铁珩. 我国污染土壤修复研究现状与展望[J]. 生态学杂志, 2006, 25(12): 1544-1548.
LI P J, LIU W, SUN T H. Remediation of contaminated soil: Its present research situation and prospect [J]. Chinese Journal of Ecology, 2006, 25 (12): 1544-1548. (in Chinese)
- [2] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 2009, 21(2): 558-565.
LUO Y M. Current research and development in soil remediation technologies [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(2): 558-565. (in Chinese)
- [3] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理及方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
ZHOU Q X, SONG Y F. Principles and methods of contaminated soil remediation [M]. Beijing: Science Press, 2004. (in Chinese)
- [4] 张海林, 刘甜甜, 李东洋. 异位土壤淋洗修复技术应用进展分析[J]. 环境保护科学, 2014, 40(4): 75-80.
ZHANG H L, LIU T T, LI D Y. Analysis of the application development of ex-situ soil washing technology [J]. Environmental Protection Science, 2014, 40(4): 75-80. (in Chinese)
- [5] 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.
- [6] 李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30(3): 596-360
LI Y S, HU X J, SUN T H. Soil washing/ flushing of contaminated soil: a review [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(3): 596-360. (in Chinese)
- [7] 徐敦祖, 王家澄, 张立新. 冻土物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
XU X Z, WANG J C, ZHANG L X. Geology Physics [M]. Beijing: Science Press, 2001. (in Chinese)
- [8] 邴慧, 何平. 不同冻结方式下盐渍土水盐重分布规律的试验研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(8): 2307-2311.
BING H, HE P. Experimental study of water and salt redistributions of saline soil with different freezing modes [J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(8): 2307-2312. (in Chinese)
- [9] 吴青柏, 孙涛, 陶兆祥. 恒温下含硫酸钠盐粗颗粒土盐胀特征及过程研究[J]. 冰川冻土, 2001, 23(3): 1238-1243.
WU Q B, SUN T, TAO Z X. Experimental studies on the salt expansion of coarse grain saline soils under constant temperature [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2001, 23(3): 1238-1243. (in Chinese)
- [10] QI J L, MA W, SONG C X. Influence of freeze-thaw on engineering properties of a silty soil [J]. Cold Regions Science and Technology, 2008, 53 (3): 397-404.
- [11] GAY G, AZOUNI M A. Experimental study of the redistribution of heavy metals contaminants in coarse-grained soils by unidirectional freezing [J]. Cold Regions Science & Technology, 2003, 37 (2): 151-157.
- [12] GAY G, AZOUNI A. Concentration of soluble and non-soluble zinc-based impurities by unidirectional freezing: Basis for a method of sludges treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(15): 5466-5470.
- [13] FEN-CHONG T, FABBRI A, AZOUNI A. Transient freezing-thawing phenomena in water-filled cohesive porous materials [J]. Cold Regions Science & Technology, 2006, 46(1): 12-26.
- [14] SHAFIQUE U, ANWAR J, UZ-ZAMAN W, et al. Forced migration of soluble and suspended materials by freezing front in aqueous systems [J]. Journal of Hydro-environment Research, 2012, 6(3): 221-226.
- [15] ITO Y, KAMON M, HATO H, et al. A laboratory experiment to investigation the applicability of freezing and thawing method for remediation of contaminated ground [J]. Journal of the Society of Materials Science Japan, 2002, 51(1): 42-45.
- [16] ITO Y, NII K, KAMON M, et al. The onsite washing of contaminated fine grained soils using freezing and thawing effect [C]// The Conference of 39th Japan Geotechnical Society, 2004: 2243-2244.
- [17] WATANABE K. Remediation of soil using directional freezing technique, materials integration [J]. Materials Integration, 2004, 17(5): 39-44.
- [18] RUI D H, SONG BY, ITO Y, et al. Study of polluted soil remediation based on freezing and thawing cycles [J]. Sciences in Cold and Arid Regions, 2014, 6(4): 322-330.