

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2022.0041

XIAO Haohan, WANG Jianzhou, WANG Bo. Application and progress of freezing technology in purification and remediation of heavy metal pollution in water and soil[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2022, 44(1):340-351. [肖浩汉, 王建州, 王博. 冻结技术在水土重金属污染净化与修复中的应用及进展[J]. 冰川冻土, 2022, 44(1):340-351.]

# 冻结技术在水土重金属污染净化与修复中的应用及进展

肖浩汉<sup>1</sup>, 王建州<sup>2</sup>, 王 博<sup>2</sup>

(1. 中国水利水电科学研究院 流域水循环模拟与调控国家重点实验室, 北京 100038; 2. 中国矿业大学  
深部岩土力学与地下工程国家重点实验室, 江苏 徐州 221116)

**摘 要:** 随着工业化进程的加快, 水土重金属污染事件逐渐增多, 对其治理与修复成为当前的迫切工作。冻结技术在治理修复污染水土时, 其修复过程只向地层输入“冷量”, 属于绿色修复技术, 无二次污染风险, 受到越来越多的关注。详细总结了冻结技术的修复机理, 及其在污水、污泥、重金属污染土壤治理修复中的应用现状和最新研究进展。冻结修复机理是通过冰的自净作用和固-液相平衡原理来实现污染物的定向驱赶和富集, 而黏性土壤颗粒的吸附和阻滞作用使单一技术对重金属污染土壤的修复难度增大, 其他修复手段与冻结技术联合处理成为一种新的思路。利用冻结土体的低渗透性, 还可有效降低污染物的迁移速度, 封闭不同种类污染物, 形成阻隔污染物扩散的冻结屏障。冻结修复技术在水土重金属污染净化及修复领域具有良好的应用前景。

**关键词:** 冻结技术; 污水/污泥治理; 重金属污染; 冻结阻隔污染物屏障

**中图分类号:** X52; X53; P642.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2022)01-0340-12

## 0 引言

随着工业化进程的加快, 大气沉积、污水灌溉、矿产开采、金属冶炼、工业固体废物的堆放、煤气燃烧、农药和化肥等人为措施, 对水土造成了大量的重金属污染<sup>[1]</sup>。根据 Su 等<sup>[2]</sup>统计的数据, 绘制出不同国家和城市的土壤重金属含量图(图1), 可以直观地看出发达国家和发展中国家均存在严重的重金属污染现象。自然资源部2014年发布的全国土壤污染状况调查公报显示, 有100万公顷耕地受到不同程度的重金属污染。重金属污染会造成土壤肥力下降, 受污染农作物通过食物链最终在人体内富集, 对人体造成不可恢复的伤害。对于重金属污染土地的修复, 传统的技术包括土壤固化、土壤置换、植物修复、微生物修复、化学修复等<sup>[3-4]</sup>。2014—2020年中国土壤修复报告汇总了主要的修复技术

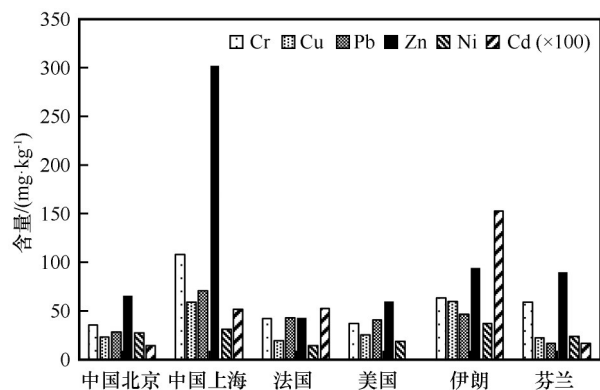
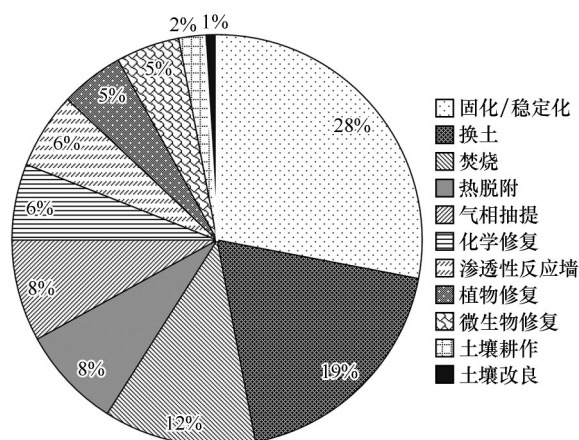
市场应用情况(图2), 其中土壤固化、土壤置换和焚烧技术在修复污染土壤中占的比重最大(大约59%)<sup>[5]</sup>。土壤置换和土壤固化等技术在一定程度上解决了土壤污染问题, 但这些治理方案价格高昂, 并且不同程度地改变了土壤原有性质, 甚至有造成土质二次污染的风险。重金属污染的土壤具有作用范围广、时间长、隐蔽和不可降解等特点, 传统的修复技术往往达不到预期效果, 如何绿色、有效、经济地解决重金属污染土壤是环境岩土工程重点关注的问题。

除了土壤重金属污染, 工业废水和生活污水乱排放现象也相当严重。2005年, 由于苯车间发生爆炸, 成百吨的苯流入松花江, 对当地水域生态环境产生了不可估量的危害; 2010年, 由于矿产的开发和冶炼活动, 湖南湘江流域的水体重金属污染极其严重, 影响了当地的生产生活<sup>[6]</sup>。2018年中国生态

收稿日期: 2020-05-12; 修订日期: 2020-07-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51874286); 江苏省自然科学基金项目(BK20140203); 冻土工程国家重点实验室开放基金项目(SKLFSE201704)资助

作者简介: 肖浩汉, 博士研究生, 主要从事冻融土、大数据研究. E-mail: 15050831708@163.com

图1 城市土壤中的重金属含量<sup>[2]</sup>Fig. 1 Content of heavy metals in urban soil<sup>[2]</sup>图2 中国土壤修复技术应用比例<sup>[5]</sup>Fig. 2 Application proportion of soil remediation technology in China<sup>[5]</sup>

环境状况公报显示,污水排放超过86亿吨,污染范围广。正确对污水进行处理,使其对经济的损失、人类的伤害程度减少到最低,成为环境工程研究的热点问题<sup>[7]</sup>。污水处理按照作用原理分为物理法、化学法和生物法,不同的水污染情况需要采用不同的处理方法,甚至是几种方法共同进行处理。目前常见的污水处理手段存在潜在的二次污染风险,并且有影响作用范围小、处理费用高等缺点。

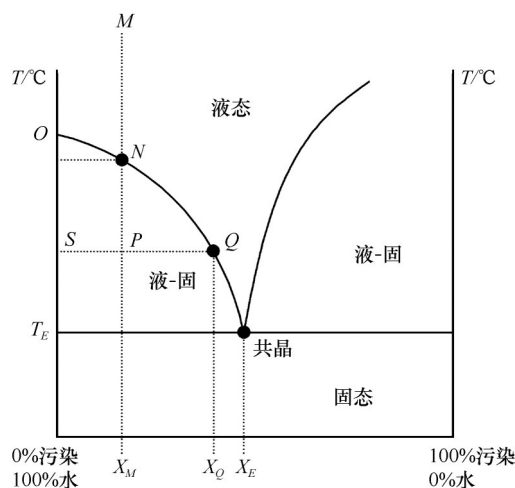
土壤的修复和水治理已经迫在眉睫,发展更加绿色、高效、经济的修复技术手段是当务之急。作为一种环境友好型技术,早在1862年英国威尔士在建筑基础施工时便采用了人工冻结技术<sup>[8]</sup>,通过人工制冷手段,将地层中的水温降低到0℃以下,隔绝地下水与地下工程的联系,从而达到加强土体强度和稳定性的目的<sup>[9]</sup>。已有研究证明,冻结技术不仅可以增强土体强度,同样可以实现环境的修复与治理。2001年,Gay等<sup>[10]</sup>通过对重金属污染的黏土悬浮液进行垂直冻结试验,发现利用冻结可以有效驱

除重金属污染,并称这种方法为冻结修复技术。之后,冻结修复技术在环境工程方面得到了快速发展,积累了大量试验数据和现场应用资料。本文从污水处理、污泥处理、重金属污染土壤修复等角度出发,介绍冻结修复技术机理,归纳总结国内外冻结修复技术在环境工程中的应用和研究现状,旨在为环境修复领域提供一个绿色无污染的新技术,促进相关技术的发展。

## 1 冻结修复技术机理

### 1.1 冻结分离的原理

冻结分离的原理是固-液相平衡机理,利用冻结修复技术最大限度地析出冰晶,使得杂质与水分离,达到净化的效果。其原理如图3所示。

图3 固-液相平衡图<sup>[5]</sup>Fig. 3 Solid-liquid phase equilibrium diagram<sup>[5]</sup>

假定对水和污染物组成的溶液进行冻结,从初始温度 $T_o$ 、液体浓度 $X_M$ 开始制冷,在温度降低到 $T_N$ 前,溶液均不会结冰。当温度到达 $T_N$ 时,液体中开始不断的析出冰晶体,随之,液体的浓度进一步增大到 $X_Q$ ,直到温度到达 $T_E$ ,浓度达到 $X_E$ ,溶质析出停止。 $T_E$ 称为共晶温度, $X_E$ 称为最大共晶浓度。当位于 $T_E$ 温度以下时,冰和溶质同时发生沉淀,无法再进行冻结分离。即应用冻结分离技术时,溶液浓度必须比共晶浓度低,并且冻结温度必须比所对应的最低温度高<sup>[11]</sup>。冻结分离技术分离污水中的污染物时,正是利用了冰晶的高规则的组织结构,在无很大的局部张力作用时,冰晶的组织结构使其不能容纳其他分子或离子,形成百分之百的纯冰晶<sup>[12]</sup>。根据固-液相平衡图,在负温作用下溶液开始凝固,

水溶液先以纯水的形式凝结,而把多余的溶质排到固-液界面相交的溶液中,从而形成固-液界面处局部的高浓度溶液,由于溶液浓度梯度的存在,溶质开始扩散到远处的溶液中去,溶液浓度升高,凝固点进一步降低。当固-液界面冻结推进的速度小于溶质扩散的速度时,析出纯净的冰晶。若固-液界面推进的速度大于溶质扩散的速度时,部分溶质因未来得及迁移扩散而残留在固相中,最终形成高浓度的污染区域<sup>[13]</sup>。

当冻结温度越接近凝固点,固-液界面推进的速度越慢,杂质迁移效果越好,污水的净化效果也到达最佳。利用冻结分离技术对污水进行处理,首

先污水的浓度并不会很高,然后冻结过程中也不能将温度调至过低,这意味着可以以最低的能源成本,达到污染物的富集与处理效果。

## 1.2 冻结修复重金属污染土壤的原理

土壤的重金属修复机理与污水处理相似,黏性土壤颗粒的吸附和阻滞作用,对于重金属污染土壤的修复机理更加复杂,对于冻结模式和污染物种类的要求也更高。借助冻结,土壤孔隙水结冰“驱赶”溶质,原有溶质位置以纯净的水“替代”,可以实现对重金属污染土壤中重金属的净化,从而实现对重金属污染土壤的修复与治理。冻结修复重金属污染土壤机理如图4所示。

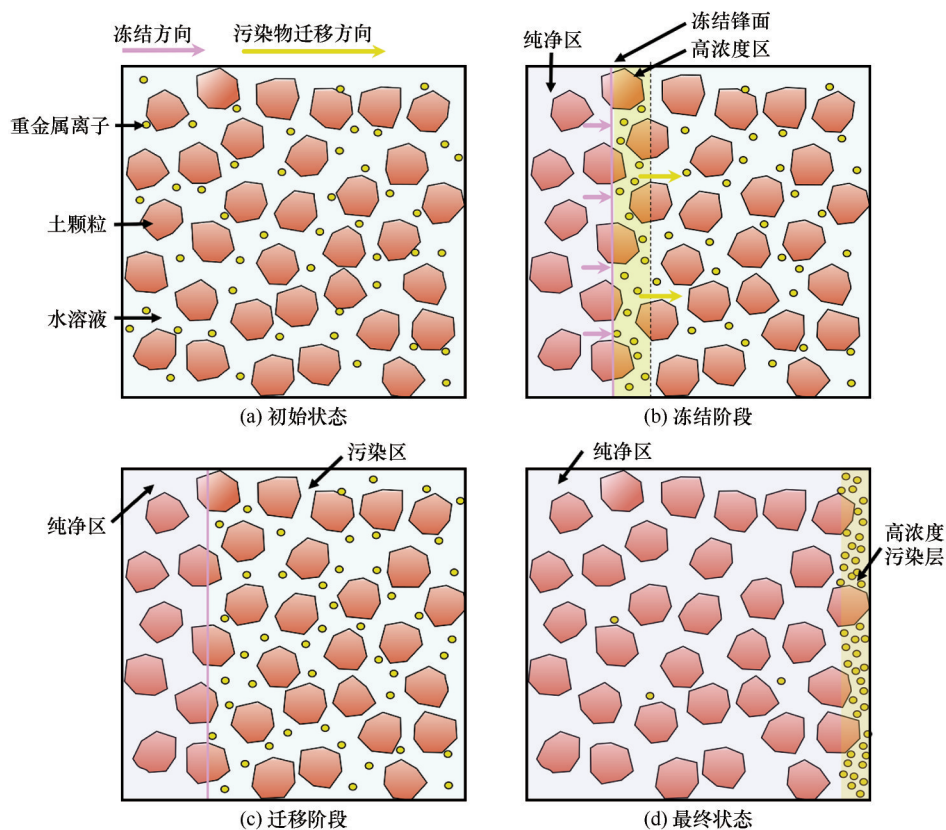


图4 冻结修复重金属污染土壤的原理

Fig. 4 Mechanism of freezing remediation of heavy metal contaminated soil

常温状态下,重金属离子主要存在于土体的孔隙水溶液中[图4(a)],部分金属离子吸附于土壤颗粒。然后通过人工制冷手段,使得土体发生冻结(从左向右冻结),孔隙水中的重金属杂质会在温度梯度的驱动下向着冻结锋面进行迁移。随着冻结作用时间的推移,冻结锋面的水分开始凝固析出冰晶,重金属离子则随着冻结锋面的到来向未冻土段迁移,形成纯净土壤区和污染物高浓度富集区[图4

(b)]。重金属离子由于浓度梯度的存在,进一步向低浓度区域扩散,形成纯净区和暂时均匀污染区[图4(c)],有必要说明的是冻结阶段和污染物迁移阶段是同时进行的,由于整个过程一直存在浓度梯度和温度梯度,并不会形成完全均匀污染区。在温度梯度和浓度梯度的双重作用下,重金属离子不断向未冻结区富集,最终冻结锋面达到高浓度富集区域时,重金属离子无法再产生扩散和运移,重金属



溶液连同土壤一起被冻结,形成高浓度重金属污染区域[图4(d)],然后综合利用其他污染修复手段对高浓度重金属污染土壤区域进行修复与处理。

值得注意的是,黏性颗粒对于重金属离子的吸附作用会使得部分重金属离子在较快的冻结速率下来不及运移便被“捕获”在冻结区,所以纯净土壤区还会存在少部分未能“逃逸”的重金属离子[图4(d)]<sup>[14]</sup>。这样的现象在咸水冻结浓缩试验中也得到了很好的证明<sup>[15]</sup>。所以原理上并不能将重金属离子全部驱除,还会存在少部分残余,但是通过冻结修复技术可以使重金属污染土壤修复到可再利用水平。为了使得冻结修复技术对土壤修复效果的最大化,针对不同的重金属污染土壤应采用不同的冻结温度梯度,最大化逼近最佳冻结修复温度。然而部分重金属并不是以溶于水的离子态形式赋存于土壤中,尤其对于黏性土壤,土颗粒之间接触紧密,重金属与土颗粒之间的吸附作用更强,修复难度更大,具体内容在重金属污染土壤部分讨论。

## 2 冻结修复技术的应用

### 2.1 污水

早在1987年,Shone<sup>[16]</sup>提出利用冻结海水淡化技术处理南非矿山废水,实验结果表明,该技术在污水处理方面同样适用。通过冻结,将盐水进行分离,盐分以晶体的形式析出,然后将冰或冷水作为冷却剂重新泵回低热的矿井里,冰融化可以作为一种有效的冷却方法,而且融化过程中产生的纯水可以用作矿井中的饮用水和冲洗水。随后,众多学者开始研究冻结分离技术对污水净化的效果。

工业废水中往往含有有毒、有害、难以生物降解的污染物,通过对工业废水的冻结分离,可以使污水达到良好的治理效果。Gao等<sup>[17]</sup>分别采用单向向下冻结和喷雾冻结两种方式,对炼油厂和纸浆厂排出二次废水中的有毒物质和有机污染物进行了处理,发现在无任何预处理的情况下,喷雾冻结的除杂效果与单向向下冻结效果相似,而过低的温度( $-25\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )对杂质的驱散效率影响并不显著,在较高的冻结温度下可以达到较高的杂质驱散效率。针对工业废水,Ab Hamid等<sup>[18]</sup>指出温度和搅拌双重处理手段可以提高废水处理效果,并指出最佳冷却剂温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,最大搅拌速度为 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。金秋冬<sup>[19]</sup>人工模拟自然气候条件,进行冻结净化污水试验,将含有杂质的溶液放入冷柜中渐进冻结,取出分层冰晶,然后再自然解冻,指出降低废水浓度和加快搅拌速度均可以提高净化效率。Shafique等<sup>[20]</sup>则通过对溶液和悬浮液进行垂直和水平两种缓慢的冻结方式,发现可溶性盐类以及悬浮物质均在冻结锋面处被明显地挤出,净化效率相当不错,并指出污水净化效率受到冷却速率、溶液pH值和浓度的综合影响。Yang等<sup>[21]</sup>通过冻结浓缩技术对水溶液中的氟化物进行了处理,不同冻结速率与冻结温度下氟化物驱散率的关系如图5所示。随着冻结速率增加到30%,氟的驱散率略有增加,但当冻结速率大于30%时,氟的驱散率下降。当工业废水中含有多种可溶性污染物时,固-液平衡情况会发生改变,物质之间的相互耦合作用使得固液-分离变得更为困难,冻结分离技术对于这样的情况还需要进行深一步的研究。

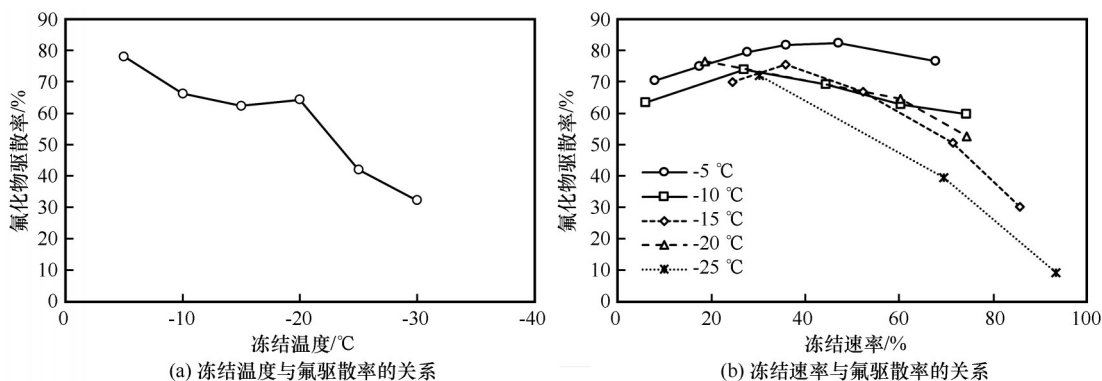


图5 冻结温度、冻结速率与氟驱散率的关系<sup>[21]</sup>

Fig. 5 Relationships between fluorine removal rate with freezing temperature (a) and freezing rate (b)<sup>[21]</sup>

除工业废水,一些学者开始关注冻结修复技术对生活污水的处理,与工业废水不同,生活污水则

含有大量的有机质、洗涤剂和微生物等污染物。张晓庆等<sup>[22]</sup>对盐碱地区的生活污水进行了冻结试验

处理研究,污水中的COD(化学需氧量)和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 均达到了80%以上的处理效果,并指出机械搅拌对此污水的处理效果影响并不显著。魏美娟<sup>[23]</sup>通过冻结与融化双重作用对垃圾渗滤液进行了研究,指出冻融处理后的垃圾渗滤液污染效应显著降低,而且融化阶段的处理效果要优于冻结阶段。

人工冻结处理污染会耗费较大的能源,一些学者则开始尝试用自然冻结法对污水进行净化。郝利娜<sup>[24]</sup>通过渐进式冻结方式模拟自然条件下的冻结,对含有不同浓度污染物的生活污水进行了冻结分离试验,根据不同污染物浓度,生活污水分为了洁净层、混合层和浓缩液层,洁净层中的COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染物的驱散率达到了80%和90%以上。余海静<sup>[25]</sup>以城市污水为研究对象,进一步证明自然冻结无论是从经济方面还是技术方面都是可行的,冻结浓缩对溶液中的杂质均有良好的驱散效果。

对于工业废水和生活污水,冻结修复技术都可以达到不错的杂质驱散效果。然而针对溶质随温度变化较小的污水,冻结修复技术效果不再明显,修复难度也大大增加<sup>[26]</sup>。而且随着消费方式的转变,工业废水和生活污水中杂质的组成和数量给污水处理技术提出了更高的要求。针对种类多样的杂质,如何提高冰晶析出纯度、最大化污水修复效果是冻结修复技术面临的重要挑战。

## 2.2 污泥

污泥是工业废水和生活污水处理之后的最大副产品,含有大量的有机物和矿物成分。污泥杂质种类繁多,对于污泥的处理是一个非常复杂、昂贵和环境敏感的问题<sup>[27]</sup>。冻结修复技术可以减少结合水的含量,使污泥颗粒结构更加紧密,通过改善污泥的脱水性能,达到污泥的处理效果,利用冻结修复技术对污泥进行处理在很多国家已经得到了

实际应用。

Sabri<sup>[28]</sup>对加拿大的污泥质土壤进行冻融处理,证实冻融在污泥脱水、有机物和营养物溶解等方面是有效的。Montusiewicz等<sup>[29]</sup>研究了冻融对城市污水处理厂污泥的处理效果,评估了厌氧消化,指出经过冻融的污泥总COD减少10%以上。殷德霖<sup>[30]</sup>对牡丹江污水处理厂剩余的污泥进行了不同冻结终温、冻结时间和冻结速率的实验研究,指出温度越低,细胞结构越容易破裂,水分的驱散更加有利;冻结时间越长,水分冻结更加充分,脱水性能越好,污泥的CST值下降明显;较低的冻结速率能使污泥脱水性能大大提高。李玉瑛等<sup>[31]</sup>则重点研究了冻结时间对污泥沉降性能、脱水性能及有机物含量的影响,随着冻结时间增长,毛细管引力导致细胞机械脱水,使污泥的沉降性能和脱水性能都有很大程度的提高,冻结作用可使污泥固体破解,使得其中的有机物逐渐被溶解。陈悦佳等<sup>[32]</sup>则通过红外光谱技术研究冻结条件对污泥中有机物的影响,指出有机物破解主要发生在未完全冻结阶段,在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,可以获得最佳的冻融修复效果。

通过事先对污泥实施冻结预处理,使污泥的基本理化性质改变,然后再与其他修复技术联合处理,从而使得污泥的处理效率与效果更加显著。Gao<sup>[33]</sup>首次对污泥进行了化学和冻结修复技术联合处理,并测试了处理的效果,发现冻结处理后可溶性COD增加了2~8倍,冻结修复与化学处理相结合的手段比单一手段具有更大的优越性。Chen等<sup>[34]</sup>指出经过冻结预处理的污泥中可溶性COD和铵态氮的含量增加,较长的冻结时间( $>48\text{ h}$ )对污泥的分解具有促进作用。Hu等<sup>[35]</sup>通过对污泥进行冻融预处理,结果如图6所示。冻融处理后的活性污泥比混合污泥更容易脱水,同时还能促进污泥基质中的

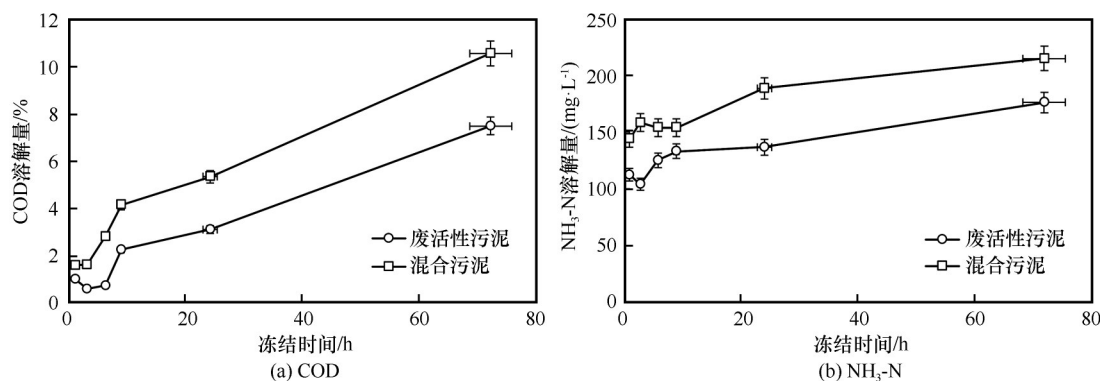


图6 COD和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 溶解量随冻结时间的变化<sup>[35]</sup>

Fig. 6 Variations of dissolution amount of COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$  with time<sup>[35]</sup>

有机物溶解;在初始的冻结时间(3 h)内,COD 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的溶解量并不明显,随着冻结时间的增长,开始逐渐升高;混合污泥和活性污泥的 COD 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的溶解量也不一致。Yang 等<sup>[36]</sup>采用冻融与 G1 菌相结合的方式对活性污泥进行预处理,结果表明,可溶性蛋白的最大浓度大大增加,经过冻融和 G1 预处理的污泥水解和酸化的性能显著提高。Diak 等<sup>[37]</sup>考察了冻融处理和高铁酸盐(VI)单独和联合对污泥脱水的效应,结果指明高铁酸盐与冻融处理相结合可实现污泥脱水、有机物氧化、恶臭化合物及粪便大肠菌群失活,联合处理可以稳定污泥、减少污泥体积,实现污泥的治理。

此外,还有学者致力于冻融循环对污泥力学参数的研究<sup>[38]</sup>,以期对污泥固化填埋场提供技术参数和指导。而针对冻结污泥处理方面,现在的共识是,通过对污泥进行冻结预处理,可以降低污泥的含水率,溶解污泥中的有机物<sup>[35,39]</sup>。由于活性污泥凝聚作用强烈,冻结本身对活性污泥的破解能力较低,更多学者关注冻结技术联同其他修复技术(生物修复、化学修复等)进行污泥的联合处理。随着温度降低,污泥的处理效果变好,但耗费的能量也更大,如何寻找节能和污泥高效处理之间的平衡点亦是将来重点研究内容。

### 2.3 重金属污染土壤

目前对于重金属污染土壤的治理共有两种思路,一是通过冻结修复技术使重金属封存在土壤中,避免其迁移造成污染;二是通过冻结改善土体结构,再联合其他技术降低/驱散土壤中的重金属,使其达到合理值<sup>[40]</sup>。研究表明土壤性质、土壤颗粒大小、土壤 pH 值、重金属浓度、有机质含量和冻结温度等都会影响重金属的迁移:土颗粒越大,重金属迁移速率越快;有机质含量越高,重金属迁移速率越慢;重金属浓度越高,迁移分离效果越差;冻结温度某种程度上对重金属迁移具有抑制作用,冻结温度越低,重金属迁移速度越慢<sup>[41-45]</sup>。

根据重金属迁移的影响因素,选取不同的试验条件,使得土壤中重金属达到最优的驱散效率,对于重金属污染砂土,土颗粒之间的大孔隙使得重金属离子的迁移效果更为明显,国外 Gay 等<sup>[10]</sup>利用玻璃微珠代替土样进行单向冻结驱除试验,证明了单向冻结前缘的低速率传播使得多孔介质中的金属污染物可溶性和非可溶性化学形态的排斥。杨森<sup>[46]</sup>通过自制的人工冻结主动驱替系统,研究了

不同冻结速率下重金属元素  $\text{Cr}^{3+}$  污染土壤的净化效果实验,指出冻结最低温度决定了土壤冻结的速率,重金属污染土壤存在一个有效冻结速率( $\leq 0.094\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ),当冻结速率过快时重金属离子来不及扩散,不能达到驱除污染物的效果;此外,污染物浓度也会影响有效冻结速率,同一冻结温度下,有效冻结速率随着污染物浓度的减小而增大。Liu 等<sup>[14]</sup>对重金属元素 Cu 污染的砂质土壤进行单向冻结试验时发现了同样的规律,通过不同冻结速率的冻结试验,指出土壤中重金属元素 Cu 的净化速率与冻结速率存在较强的相关性。随着冻结速率的增加,净化速率迅速降低;冻结速度为  $0.05\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  时,污染物净化率可达到 85%,当大于  $0.3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  时,不同位置的净化效率均不超过 50%;而由于土体本身传热的原因,离冻结源越远,冻结速率越慢,净化效率越好,不同位置的砂土净化速率如图 7 所示。

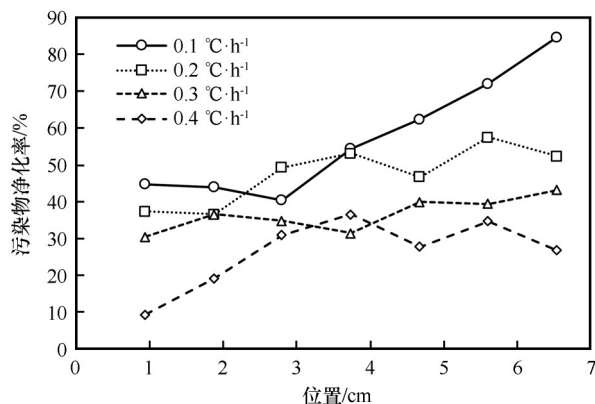


图7 重金属污染砂土净化速率<sup>[14]</sup>

Fig. 7 Purification rate of heavy metal contaminated sand<sup>[14]</sup>

重金属进入污染土层中,经过不同的物理化学反应,形成不同的赋存形态。最常用的重金属形态划分标准由 Tessier<sup>[47]</sup>提出,分为交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态等五种形态。重金属污染的砂土,由于颗粒之间的孔隙大,使得可溶态的重金属可以利用冻结驱替实现重金属的富集。Rui 等<sup>[48]</sup>指出:重金属污染的石英砂的净化效率要高于黏土。非水溶态的重金属依附于土颗粒,加上黏土的黏聚力要远大于砂土,渗透性低,单纯的单向冻结修复技术对重金属污染黏性土壤并不能起到良好的修复作用。研究表明,冻融具有破坏土样结构、降低土样黏聚力、改善土样渗透性的能力<sup>[49]</sup>,冻融通过改变土壤理化性质,进一步影响土壤中重金属的赋存形态<sup>[42,50]</sup>。根据重



金属在黏土中不同的赋存形态,冻融结合其他物理、化学修复手段实现重金属污染土壤的修复。针对低渗透性重金属 Cd、Pb 污染的黏性土,芮大虎等<sup>[40]</sup>、Rui 等<sup>[51]</sup>通过室内冻融-淋洗土柱试验指出,化学淋洗液使得重金属由非溶解态变为溶解态的离子和络合物状态,冻融则通过改变土样的结构从而有助于化学淋洗液同重金属充分接触反应,不同形态的重金属得到了良好的驱除效果,弱酸态、可还原态和残渣态的重金属质量分数得到明显下降。Rui 等<sup>[52]</sup>认为淋洗液黏度的增加会导致土样吸水率的降低,抑制土壤的冻胀,从而影响重金属驱散效果,增加液土比(浸液与土壤样品的比)可以提高重金属驱散效率。结合化学淋洗和冻融修复双重处理技术,可以显著降低淋洗液的数量并提高净化质量,节约成本的同时也降低了化学药品带来的二次污染风险。

对于砂土试样,利用温度梯度和浓度梯度富集污染土壤中的重金属离子,从而达到修复污染土壤的目的在理论和小型室内试验方面经证实是行之有效的,如何选定不同的试验条件,使得重金属污染土壤的修复效果最佳,成为现在的研究热门问题。对于黏性土壤,通过冻融效应改变土壤结构<sup>[49]</sup>,在联合其他修复手段使非溶解态重金属变为溶解态,从而实现污染土壤的修复。但是由于实际修复场地的复杂,例如多种重金属掺杂、外界环境温度的变化、冻结的非线性等问题都会影响土壤的修复效果。如何考虑更加复杂的污染情况,能够将理论成功地应用于工程实践则是下一步研究的重点方向。

### 3 冻结阻隔污染物屏障技术

通过铺设地下冻结管形成人工冻结屏障限制污染物的迁移成为一种新的处理污染物的方案。冻土屏障具有良好的抗渗性、高强度性、耐腐蚀性、抗辐射性等性能,含有对污染物吸附能力强的矿物成分,且对环境影响很小。从长远上,冻结屏障能显著降低污染物质的释出速度,具有长期稳定性,是一种极具发展前景的污染物阻隔材料<sup>[53]</sup>。

#### 3.1 污染物在冻土中的迁移

冻结阻隔屏障的建立原理较为简单,能否有效的阻隔污染物在冻土中的迁移则是最为关键的问题。上述所述冻结过低的温度可以有效降低重金属迁移的速率。但是污染物的种类繁多,在考虑冻

结屏障的适用性之前,必须考虑不同污染物在冻结土壤中的迁移规律,防止污染物洞穿阻隔屏障。

Chuvilin 等<sup>[54]</sup>研究了不同负温条件下俄罗斯土壤和原油的接触试验,指出决定油液污染运移的主要因素是孔隙通道和被水、冰充填的微裂隙,充填的越饱满油的渗透速度越慢。李兴柏等<sup>[55]</sup>则进一步说明了温度梯度是影响土颗粒对污染物迁移过程的重要影响因素,冻结的温度越低越有利于石油粘附在土壤中。对于生活垃圾,杨宁芳等<sup>[56]</sup>通过研究冻融对生活垃圾的影响,指出温度对盐离子的迁移和有机质的分解具有很大影响,温度越低,可溶性盐离子的迁移越难,有机质的分解也更加困难。王展等<sup>[57]</sup>则在研究不同冻融循环次数对土壤吸附重金属能力时进一步指出,冻融循环对土壤 pH 值、恒电荷、可溶性有机质的影响是导致冻结土壤对重金属元素 Ge 吸附能力变化的主要原因。Kokelj 等<sup>[58]</sup>实地测量了加拿大活动层和多年冻土层的化学可溶性离子含量,发现整体可溶性物质在热梯度作用下均逐渐从活动层向多年冻土层富集,多年冻土层是可溶性物质的“储藏库”。

上述学者的研究说明冻结使得土中的自由水和结合水结冰,土壤的渗透性降低,阻隔离子的能力增强,天然冻土或人工冻结土层具有防止污染物进一步扩散的功效,可以作为污染物隔离屏障层。

#### 3.2 冻结阻隔污染物屏障实例

冻结屏障作为一种优良的污染物阻隔屏障,在阻隔不同的污染物方面均有一定程度的应用。冻结隔离污染物屏障根据形成的方式不同主要分为了人工冻结屏障和天然冻结屏障。不同国家的冻结阻隔污染物的屏障主要实例见表 1。

从表 1 可以得出以下结论:冻结隔离屏障从 20 世纪 60 年代就有学者已经开始了研究,并申请了相关的专利,然后一些学者利用不同的冻结方式进行了冻结屏障的搭建;冻结隔离屏障对有毒物质、液体污染物、放射性废物、化学污染物、垃圾废弃物和瓦斯突出等污染物质均有良好的防护效应;发达国家对冻结屏障的研究更趋向于放射性废物和化学性废物的隔离效果,日本于 2014 年成功利用人工冻结屏障阻隔放射性物质的扩散;中国冻结隔离污染物屏障主要研究和应用还主要停留在煤矿建设方面,用于对瓦斯突出和地下水的隔绝。

冻结屏障在不同国家得到了一定程度上的应用,但是采用人工主动冻结法构建冻结屏障,封闭

表1 冻结阻隔污染物屏障实例  
Table 1 Examples of frozen barrier to prevent pollutants

研究区	研究国别/机构	污染源	技术手段	研究目的	文献来源
厄勒布鲁	瑞典	沥青	人工冻结屏障和原位加热	回收地下沥青沉积物	[59]
西雅图	美国华盛顿大学物理部	放射性废物	人工冻结屏障	冻结处理技术的经济性	[60]
莫斯科	俄罗斯科学院	化学污染物	多年冻土层	土壤中可移动化学元素的分布情况	[61]
阿拉斯加	美国	垃圾废弃物	多年冻土层	冻土的回冻特征对废弃物分解的影响	[62]
西伯利亚	俄罗斯科学院	化学污染物	多年冻土层	有害物质的迁移转化机理	[63]
湖南	中国湖南科技大学	瓦斯突出	注入冷却液	降低煤层瓦斯压力,防止瓦斯突出	[64]
费尔班克斯	美国陆军寒区研究和工程实验室	水相污染物	混合热虹吸技术创建冻土屏障	冻结屏障完全建立用时	[65]
福岛	日本	放射性废物	注入冷却液	防止放射性废物流出	[66]
巩义	中国河南工业大学	煤与瓦斯突出	液氮技术冻结	通过冻结消除煤与瓦斯突出	[67]

污染源则是一项长期的工作,会消耗极大的能源。一些专家也尝试用自然冻结屏障来作为污染物的隔离屏障,但是在全球变暖的环境下其长期稳定性和对污染物的封存效果还有待研究。

#### 4 结论

工业化的进程对环境修复技术提出了更高的要求,而冻结技术无论是在污水、污泥、重金属污染土壤的修复和对污染物的阻隔方面,都有良好的效果,对环境修复工作提供了新的思路,具有巨大的市场应用潜力。主要结论如下:

(1)冰晶具有高规则的组织结构,在无很大局部张力作用时,冰晶的组织结构使其不能容纳其他分子或离子。再利用固-液相平衡机理,在恰当的浓度梯度和温度梯度下可以生成纯净的冰晶,实现水溶液的净化。重金属污染土壤的修复机理与水溶液的净化机理相似,但黏性土壤颗粒之间的胶结作用和重金属赋存形态,对于重金属污染土壤的修复工作更加复杂,冻结温度和污染物浓度的要求也更高。

(2)冻结修复技术可以成功用于工业废水和生活污水的处理,除了人工冻结,利用自然冻结技术实现污水的处理是一个新的研究热点。对污泥实施冻结预处理,则可以改善污泥的脱水性能,溶解污泥中的有机物,使污泥颗粒结构更加紧密,配合其他修复手段实现污泥的处理。

(3)重金属离子的迁移受到土壤颗粒大小、土壤pH值、重金属浓度和冻结温度等多种因素的影响。对于重金属污染砂土,通过冰的自净和驱替效果,可以实现重金属离子的富集。重金属污染黏土

由于自身结构和重金属形态的影响,需要冻融效应和其他修复手段联合治理。而过低冻结温度某种程度上对重金属离子迁移具有抑制作用,为使重金属离子达到最优的驱散效率,应根据重金属迁移影响因素进行冻结温度的选择。

(4)冻结阻隔污染物屏障对不同种类的污染物隔离封存在不同国家得到了应用,发达国家对冻结屏障的研究更趋向于放射性废物和化学性废物的隔离。长期人工冻结阻隔屏障会消耗巨大能源,目前还是作为污染物的临时处理手段,采用天然冻结屏障实现污染物的阻隔是一个新的思路。

冻结修复技术在环境治理及修复过程中有许多优点,然而这项技术在治理污染中的实际使用还非常有限。一是由于冻结修复技术对环境修复的研究工作刚刚起步,主要停留在理论和试验方面。二是缺乏现场实测工程数据,对于新技术在环境方面的使用偏保守。三是与传统技术相比,目前的冻结工艺成本还是较高的,对于复杂的污染物场地,需要联合多种修复技术。所以在更深一步研究冻结相关理论和试验的同时,应以冻结修复技术更好应用于实际工程为导向,让其经受不同环境的检验,从而真正成为良好的环境修复技术。

#### 参考文献(References):

- [1] Zhang Wenjun, Jiang Fubin, Ou Jianfeng. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus[J]. Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences, 2011, 1(2): 125-144.
- [2] Su Chao, Jiang Liqin, Zhang Wenjun. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: situation, impact and remediation techniques[J]. Environmental Skeptics and Critics, 2014, 3(2): 24-38.
- [3] Yuan Wenyi, Xu Weitong, Wu Zebing, et al. Mechanochemi-



- cal treatment of Cr(VI) contaminated soil using a sodium sulfide coupled solidification/stabilization process [J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 540-547.
- [4] Midhat L, Ouazzani N, Hejjaj A, et al. Accumulation of heavy metals in metallophytes from three mining sites (Southern Centre Morocco) and evaluation of their phytoremediation potential [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 169: 150-160.
- [5] Liu Shuxing. Effects of different freezing rates on progressive freezing purification efficiency of sandy soil contaminated by heavy metal copper [D]. Xuzhou, Jiangsu: China University of Mining and Technology, 2019. [刘书幸. 不同冻结速率作用下渐进冻结净化污染砂土中重金属铜的试验研究[D]. 江苏徐州: 中国矿业大学, 2019.]
- [6] Lei Ming, Qin Pufeng, Tie Boqing. The status and analysis of heavy metal pollution in Xiangjiang River basin, Hunan [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2010, 27(2): 62-65. [雷鸣, 秦普丰, 铁柏清. 湖南湘江流域重金属污染的现状与分析[J]. *农业环境与发展*, 2010, 27(2): 62-65.]
- [7] Jin Lingyun, Zhang Guangming, Tian Huifang. Current state of sewage treatment in China [J]. *Water Research*, 2014, 66: 85-98.
- [8] Zhou Xiaomin, Sun Lifan, He Changjun, et al. Horizontal ground freezing method applied to tunneling of Beijing underground railway system [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 1999, 21(3): 63-66. [周晓敏, 苏立凡, 贺长俊, 等. 北京地铁隧道水平冻结法施工[J]. *岩土工程学报*, 1999, 21(3): 63-66.]
- [9] Qi Jilin, Ma Wei. State-of-art of research on mechanical properties of frozen soils [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2010, 31(1): 133-143. [齐吉琳, 马巍. 冻土的力学性质及研究现状[J]. *岩土力学*, 2010, 31(1): 133-143.]
- [10] 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 and Technology*, 2003, 37(2): 151-157.
- [11] Chen Meiyang, Zhuo Yanyun, Ou Zhonghui, et al. Numerical simulation of solute concentration distribution of entrained ice crystals in freeze concentration process [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(18): 1776-1783. [陈梅英, 卓艳云, 欧忠辉, 等. 冷冻浓缩过程冰晶夹带溶质浓度分布模拟[J]. *科学通报*, 2014, 59(18): 1776-1783.]
- [12] Gao W, Smith D W, Sego D C. Spray freezing treatment of water from oil sands tailing ponds [J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2003, 2(5): 325-334.
- [13] Ma Yanli. The research and analysis of the migration of solute in the process of aqueous solution crystallization [D]. Shenyang: Northeastern University, 2013. [马艳丽. 水溶液冷冻过程中溶质迁移影响因素的研究与分析[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.]
- [14] Liu Shuxing, Wang Jianzhou, Zhou Guoqing, et al. Effects of different freezing rates on purification efficiency of sandy soil contaminated by heavy metal copper [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2019, 163: 1-7.
- [15] Luo Congshuang, Chen Wenwu, Han Wenfeng. Experimental study on factors affecting the quality of ice crystal during the freezing concentration for the brackish water [J]. *Desalination*, 2010, 260(1): 231-238.
- [16] Shone R D C. The freeze desalination of mine waters [J]. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 1987, 87(4): 107-112.
- [17] Gao W, Habib M, Smith D W. Removal of organic contaminants and toxicity from industrial effluents using freezing processes [J]. *Desalination*, 2009, 245(1): 108-119.
- [18] Ab Hamid F H, Jami S N. Progressive freeze concentration for wastewater treatment from food industry [J]. *Key Engineering Materials*, 2019, 797: 55-64.
- [19] Jing Qiudong. Research on natural freezing to treat hard-degradable industrial wastewater [D]. Suzhou, Jiangsu: Suzhou University of Science and Technology, 2009. [金秋冬. 自然冷冻法处理难降解工业废水的研究[D]. 江苏苏州: 苏州科技学院, 2009.]
- [20] Shafique U, Anwar J, Rehman R, 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.
- [21] Yang Yahui, Lu Yudong, Guo Jinyan, et al. Application of freeze concentration for fluoride removal from water solution [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 19: 260-266.
- [22] Zhang Xiaoqing, Xu Yingjun, Gu Wei, et al. Effects of freezing technology on qualities of domestic sewage in the saline-alkali areas of Bohai Bay [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(9): 1030-1034. [张晓庆, 许映军, 顾卫, 等. 环渤海盐碱地区模拟生活污水冷冻处理试验[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(9): 1030-1034.]
- [23] Wei Meijuan. The research on the treatment of landfill leachate by freeze-thawing [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2017. [魏美娟. 冻融法处理垃圾渗滤液的研究[D]. 太原: 山西大学, 2017.]
- [24] Hao Lina. Research on natural freezing to remove pollutants in the sanitary sewage [D]. Suzhou, Jiangsu: Suzhou University of Science and Technology, 2008. [郝利娜. 自然冷冻法去除生活污水中污染物的研究[D]. 江苏苏州: 苏州科技学院, 2008.]
- [25] Yu Haijing. The study on filtration properties and backwashing efficiencies of iron oxide coated sand [J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(3): 107-110. [余海静. 自然冷冻法在污水处理中的应用研究[J]. *水处理技术*, 2012, 38(3): 107-110.]
- [26] Fujioka R, Wang L P, Dodbiba G, et al. Application of progressive freeze-concentration for desalination [J]. *Desalination*, 2013, 319: 33-37.
- [27] Neyens E, Baeyens J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1): 51-67.
- [28] Sabri M. Freeze/thaw treatment for sludge dewatering nutrient recovery and biogas production in Northern Canadian Communities [D]. Winnipeg, Manitoba, Canada: University of Manitoba, 2017.
- [29] Montusiewicz A, Lebioccka M, Rozej A, et al. Freezing/thawing effects on anaerobic digestion of mixed sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(10): 3466-3473.
- [30] Yin Delin. Study of improving sludge dewatering efficiency in sewage treatment plant of Mudanjiang with frozen-thaw method [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012. [殷德霖. 冻融法改善牡丹江某污水处理厂污泥脱水效能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.]
- [31] Li Yuying, Li Bing. Conditioning study of freezing/thawing treatment on excess sludge [J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 32(8): 56-58. [李玉瑛, 李冰. 冻融技术对剩余污泥的调理研究[J]. *工业水处理*, 2012, 32(8): 56-58.]

- [32] Chen Yuejia, Zhao Qingliang, Liu Chengcai, et al. Effect of freezing temperature on freeze/thaw sludge organic matter transformation [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2015, 47(4): 1-8. [陈悦佳, 赵庆良, 柳成才, 等. 冷冻温度对冻融污泥有机物变化的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2015, 47(4): 1-8.]
- [33] Gao W. Freezing as a combined wastewater sludge pretreatment and conditioning method [J]. Desalination, 2011, 268(1): 170-173.
- [34] Chen Yuejia, Jiang Junqiu, Zhao Qingliang. Freezing/thawing effect on sewage sludge degradation and electricity generation in microbial fuel cell [J]. Water Science and Technology, 2014, 70(3): 444-449.
- [35] Hu Kai, Jiang Junqiu, Zhao Qingliang, et al. Conditioning of wastewater sludge using freezing and thawing: role of curing [J]. Water Research, 2011, 45(18): 5969-5976.
- [36] Yang Chunxue, Liu Wenzong, He Zhangwei, et al. Freezing/thawing pretreatment coupled with biological process of thermophilic *Geobacillus* sp. G1: acceleration on waste activated sludge hydrolysis and acidification [J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 509-516.
- [37] Diak J, Ormeci B. Individual and combined effects of freeze-thaw and ferrate(VI) oxidation for the treatment and dewatering of wastewater sludges [J]. Water Air and Soil Pollution, 2016, 227(9): 331.
- [38] Hu Xuetao, Liang Bing, Chen Yijun, et al. Mechanical and microstructural properties changes of solidified sewage sludge due to cyclic freezing and thawing [J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(5): 1317-1323. [胡学涛, 梁冰, 陈亿军, 等. 冻融循环对固化污泥力学及微观结构特性影响[J]. 岩土力学, 2016, 37(5): 1317-1323.]
- [39] Zheng Zhen, Yi Jinxiang, Dai Renhui. A review on the physical dewatering methods of sludge pretreatment in recent ten years [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 455: 012189.
- [40] Rui Dahu, Wu Zhipeng, Wu Yingfei, et al. Synergistic remediation of heavy metal Cd and Pb contaminated clay by freeze-thaw and chemical washing [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(23): 199-205. [芮大虎, 武智鹏, 武迎飞, 等. 冻融-化学淋洗法协同修复重金属 Cd 和 Pb 污染黏性土[J]. 农业工程学报, 2018, 34(23): 199-205.]
- [41] Lund K E, Young K L. Contaminant transport in High Arctic soils: a tracer experiment [J]. Permafrost and Periglacial Processes, 2005, 16(2): 195-207.
- [42] Wang Yang, Liu Jingshuang, Zheng Na. Effects of pH on the fraction transformations of Zn in black soil at the condition of freeze/thaw cycles [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2010, 24(1): 163-167. [王洋, 刘景双, 郑娜. 土壤 pH 值对冻融黑土重金属锌赋存形态的影响[J]. 干旱区资源与环境, 2010, 24(1): 163-167.]
- [43] Yang Ningfang, Niu Fujun, Lin Zhanju, et al. Comparative study of heavy metal movement in frozen and unfrozen soils [J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 31(3): 36-39. [杨宁芳, 牛富俊, 林战举, 等. 重金属元素在冻土与融土中迁移的对比试验[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(3): 36-39.]
- [44] Wang Menglu, Wang Feng, Xu Kun, et al. Effects of freeze-thaw cycles on brown soil aggregates and cadmium transformations within particle size fractions [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2017, 31(4): 298-303. [王梦露, 王凤, 许堃, 等. 冻融作用对棕壤团聚体及其重金属镉赋存形态的影响[J]. 水土保持学报, 2017, 31(4): 298-303.]
- [45] Gao Wenwen, Liu Jingshuang, Wang Yang. Effect of organic matter on fractional transformation of Zn in black soils under freeze-thaw cycle [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2010, 18(1): 151-155. [高文文, 刘景双, 王洋. 有机质对冻融黑土重金属 Zn 赋存形态的影响[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 151-155.]
- [46] Yang Sen. Experimental study on  $\text{Cr}^{3+}$  removal from saturated sand by artificial freezing [D]. Xuzhou, Jiangsu: China University of Mining and Technology, 2018. [杨森. 人工冻结驱替饱和砂土中重金属铬离子试验研究[D]. 江苏徐州: 中国矿业大学, 2018.]
- [47] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [48] Rui Dahu, Song Baiyang, 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.
- [49] Zheng Yun, Ma Wei, Bing Hui. Impact of freezing and thawing cycles on structure of soils and its mechanism analysis by laboratory testing [J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(5): 1282-1287. [郑邴, 马巍, 郗慧. 冻融循环对土结构性影响的试验研究及影响机制分析[J]. 岩土力学, 2015, 36(5): 1282-1287.]
- [50] Huang Qing, Liu Borui, Cai Huajie, et al. Effect of freeze-thaw cycles and organic fertilizer on the speciation of cadmium in black soil [J]. Environmental Pollution and Control, 2014, 36(12): 38-42. [黄擎, 刘博睿, 蔡华杰, 等. 冻融循环及有机肥配施对黑土中镉形态的影响[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(12): 38-42.]
- [51] Rui Dahu, Wu Zhipeng, Ji Mingcheng, 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.
- [52] Rui Dahu, Wu Wentao, Zhang Haiyang, et al. Optimization analysis of heavy metal pollutants removal from fine-grained soil by freeze-thaw and washing technology [J]. Cold Regions Science and Technology, 2020, 173: 103-025.
- [53] Ji Zhiqiang, Lü Xin, Li Haipeng, et al. Application and prospect of frozen soil barrier in containments isolation [J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(26): 158-165. [吉植强, 吕昕, 李海鹏, 等. 人工冻结土污染物隔离屏障应用现状及研究展望[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(26): 158-165.]
- [54] Chuvilin E M, Miklyaeva E S. An experimental investigation of the influence of salinity and cryogenic structure on the dispersion of oil and oil products in frozen soils [J]. Cold Regions Science and Technology, 2003, 37(2): 89-95.
- [55] Li Xingbai, Li Guoyu. Experimental study on the influences of temperature gradient on the migrating process of oil contaminants in permafrost regions [J]. Journal of Gansu Sciences, 2013, 25(1): 73-76. [李兴柏, 李国玉. 温度梯度对多年冻土区石油迁移影响的研究[J]. 甘肃科学学报, 2013, 25(1): 73-76.]
- [56] Yang Ningfang, Niu Fujun, Ma Lifeng. Experimental research on landfill treatment of domestic waste in frozen soil and thawing soil [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 30(12): 1-4. [杨宁芳, 牛富俊, 马立峰. 冻土与融土中生活垃圾填埋处理的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(12): 1-4.]

- [57] Wang Zhan, Zhang Yulong, Yu Na, et al. Soil Cd adsorption ability under different freeze/thawing treatments and its influencing factors [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(4): 708-713. [王展, 张玉龙, 虞娜, 等. 不同冻融处理土壤对镉的吸附能力及其影响因子分析[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(4): 708-713. ]
- [58] Kokelj S V, Burn C R. Geochemistry of the active layer and near-surface permafrost, Mackenzie Delta region, Northwest Territories, Canada [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2011, 42(1): 37-48.
- [59] Ljungstrom F. Recovering sub-surface bituminous deposits by creating a frozen barrier and heating in situ: US28894552A [P]. 1957-01-15.
- [60] Dash J G, Leger R, Fu H Y. Frozen soil barriers for hazardous waste confinement [C]// *International Containment Technology Conference and Exhibition*. Washington, D. C. : US Department of Energy, 1997: 576612.
- [61] Ostroumov V, Siegert C, Alekseev A, et al. Permafrost as a frozen geochemical barrier [C]// *Proceedings of the 7th International Conference on Permafrost*. Yellowknife, NT, Canada: Collection Nordicana, 1998: 855-859.
- [62] Magee G L, Rice W J. Rethinking landfill development and operation in permafrost regions [C]// *11th International Conference on Cold Regions Engineering*. Anchorage, Alaska, USA: American Society of Civil Engineers, 2002: 910-921.
- [63] Alekseev A, Alekseeva T, Ostroumov V, et al. Mineral transformations in permafrost-affected soils, North Kolyma Lowland, Russia [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(2): 596-605.
- [64] Feng Tao, Xie Xionggang, Liu Hui, et al. Research on feasibility in preventing the coal and gas outburst by infecting liquid and freezing in uncovering coal seam in cross-cut [J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(6): 60-64. [冯涛, 谢雄刚, 刘辉, 等. 注液冻结法在石门揭煤中防突作用的可行性研究[J]. *煤炭学报*, 2010, 35(6): 60-64. ]
- [65] Wagner A M. Creation of an artificial frozen barrier using hybrid thermosyphons [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2013, 96: 108-116.
- [66] China Science and Technology Network. Fukushima Daiichi Nuclear Power Station built a frozen soil retaining wall to curb new radioactive sewage [J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2014(16): 3. [中国科技网. 福岛第一核电站建“冻土挡水墙”遏制新放射性污水[J]. *科技创新导报*, 2014(16): 3. ]
- [67] Yue Jiwei, Yue Gaowei, Wang Zhaofeng, et al. Freezing method for rock cross-cut coal uncovering I: mechanical properties of a frozen coal seam for preventing outburst [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 16397.



## Application and progress of freezing technology in purification and remediation of heavy metal pollution in water and soil

XIAO Haohan<sup>1</sup>, WANG Jianzhou<sup>2</sup>, WANG Bo<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Simulation and Regulation of Water Cycle in River Basin, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China; 2. State Key Laboratory for Geomechanics and Deep Underground Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

**Abstract:** With acceleration of industrialization process, water pollution and heavy metal pollution incidents in the soil have gradually increased, and management and remediation of the environment has become an urgent need. When freezing technology is used to purify and remediate contaminated soil and water, only “cold energy” is input to the formation. There is no secondary pollution in the treatment process, which makes the freezing technology receive more and more attention in the environmental field. This paper introduces in detail the mechanism of freezing technology to remediate polluted water and soil and summarizes the application status and latest research progress of freezing technology in sewage, sludge and heavy metal contaminated soil. The mechanism of freezing remediation is to achieve the directional drive and enrichment of pollutants through the self-purification effect of ice and the principle of solid-liquid phase equilibrium. However, due to adsorption and retardation between cohesive soil particles, the difficulty of remediation of heavy metal contaminated soil with single method is more complicated. Freezing technology combined with other remediation technology is a new treatment method. The low permeability of frozen soil can effectively reduce the migration speed of pollutants to block different types of pollutants and form a frozen barrier to prevent pollutants diffusion. Freezing remediation technology has a good market application prospect in environmental remediation.

**Key words:** freezing technology; sewage/sludge treatment; heavy metal pollution; frozen barrier to prevent pollutants

(责任编辑: 李国玉)