

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.05.014

电动法联合铁基非晶渗透反应墙修复铜污染土壤

裴烈飞^{1,2}

(1. 白银矿冶职业技术学院 矿冶工程学院, 甘肃 白银 730090;
2. 兰州理工大学 有色金属先进加工及再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要:首次采用铁基非晶合金作为渗透反应墙材料联合电动法(EK)修复冶炼厂周边受铜污染的农田土壤。在模拟土壤试验中,首先进行了以 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 非晶粉末和零价铁(ZVI)为渗透反应墙以及无渗透反应墙的电动反应。通过土壤连续浸提分析电动过程中 Cu^{2+} 的迁移转化性能。 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK 修复后总铜去除率最高可达 82.7%, ZVI-EK 可达 74.9%, 而单纯 EK 仅为 67.5%。通过反应机理的探究发现, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 表面的产物层存在大量的垂直于反应界面的孔道结构, 能够将 Cu^{2+} 快速传递到反应界面并被还原为稳定的 Cu^0 , 及时消除了由于 Cu^{2+} 的积累所产生的反向电势。在此基础上选用最佳试验组 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK 修复实际铜污染土壤。结果显示, 此方法的修复效果受污染土壤中铜的化学形态的影响较大, 迁移态中铜的去除率仍保持在 65.2%。因此, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 有望取代 ZVI 作为新型环境功能材料应用于土壤修复领域。

关键词: $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$; 非晶合金; 电动法; 铜污染; 土壤修复; 迁移性

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)05-0095-07

Remediation of Copper Contaminated Soil by Electrokinetic Method Combined with Iron-based Amorphous Osmotic Reaction Barrier

PEI Lie-fei^{1,2}

(1. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Baiyin Mining and Metallurgical Vocational and Technical College, Baiyin 730090, Gansu, China;

2. State key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Fe-based amorphous alloy was used as osmotic barrier combined electrokinetic method (EK) to repair farmland soil contaminated by copper for the first time. In the experiment of simulating the actual external conditions, electrokinetic reactions with $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ amorphous powder and zero-valent iron (ZVI) as osmotic reaction barrier and no osmotic reaction barrier were carried out respectively. Migration and transformation performance of Cu^{2+} during electrokinetic process was analyzed by continuous soil extraction. The results show that content of total copper in soil in $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK can be reduced to 17.3%, and ZVI-EK can be reduced to 25.1%, while EK alone can only be reduced to 32.5%. It is found that there are a large number of vertical and reaction interface pore structures in the product layer on the surface of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$, which promotes mass transfer process of Cu^{2+} , transforms transferable Cu^{2+} into

收稿日期: 2021-12-12

基金项目: 甘肃省教育厅高等学校创新基金项目(2021B-553)

作者简介: 裴烈飞(1989-), 男, 博士研究生

stable Cu^0 , and eliminates the reverse potential caused by accumulation of Cu^{2+} in time. On this basis, the best experimental group $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK was selected to remediate the actual copper contaminated soil. The results show that remediation effect of this method is greatly affected by chemical form of copper in contaminated soil, and removal rate of copper in migration state is 65.2%. Therefore, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ is expected to replace ZVI as a new environmental functional material in field of soil remediation.

Key words: $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$; amorphous alloy; electrokinetic method; copper contamination; soil remediation; mobility

土壤重金属污染已成为制约我国产业发展的主要因素之一^[1]。尤其矿山开采、金属冶炼、材料加工等企业排放的废气、废水和废渣通过雨水冲刷快速渗透到地下水和土壤环境中,对当地生态系统造成了严重的破坏^[2-4]。目前,土壤修复方法主要包括淋洗法^[5]、固定法^[6]、客土法^[7]和电动法^[8]。对于重金属含量受到严格限制的农田土壤的修复通常采用电动法,其优势在于修复过程不改变土壤结构性能且重金属总含量显著降低。

HUANG等^[9]采用单纯电动法修复镉污染土壤两天后,污染土壤中生物有效态镉的含量降低了73%。薛浩等^[10]通过酸化—电动法技术对铬污染土壤进行处理,结果发现,酸化处理提高了 Cr^{6+} 的迁移能力,有利于电动过程的进行。处理五天后,铬的总含量降低了77%。为了进一步优化电动法的修复工艺,有研究者提出电动法联合渗透反应墙修复重金属污染土壤。张宇等^[11]以ZVI为渗透反应墙结合电动法修复铜污染土壤。通电后, Cu^{2+} 脱离土壤的吸附向阴极迁移,在穿过阴极附近的渗透反应墙时被ZVI还原而失去迁移能力。然而,ZVI作为固定化材料存在化学活性较低、易钝化等缺点,成为反应控制步骤。因此,提高固定化材料的反应活性、促进固定过程的进行是电动法研究的重点^[12-13]。

非晶合金(MGs)是高温熔体通过极速冷凝($>106\text{ }^\circ\text{C/s}$)得到的热力学亚稳态材料。内部无序排列的原子结构使其在涂层材料、电极材料以及变压器等领域得以广泛应用。近年来有研究者将MGs应用于工业废水的处理中并取得了良好的效果。例如,YAN等^[14]对比了 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 与ZVI处理铜污染废水的效果,最终 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 处理后的废水中 Cu^{2+} 的去除率可到99%,ZVI在反应中产生了钝化现象,去除率相对较低。TANG等^[15]计算了非晶条带 $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}^{\text{AR}}$ 和ZVI分别处理直接蓝6废水的反应速率,结果得到, $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}^{\text{AR}}$ 的反应速率是ZVI的89倍,其高反应活性得益于非晶合金内部特殊的

原子排列。

鉴于MGs在水处理中的超高反应活性,本文探究 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 作为渗透反应墙应用于电动法修复铜土壤的可行性。重点研究 Cu^{2+} 在土壤中的迁移转化规律和固定化反应机理,为拓展MGs的应用范围至电动法修复重金属污染土壤提供新的参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

使用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、HCl和NaOH进行模拟铜污染土壤的配制。2%的柠檬酸做阴极电解液。土壤浸提试剂包括 HNO_3 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 CH_3COOH 、 $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ 、HCl、 H_2O_2 、 HClO_4 ,试剂均为分析纯。ZVI和 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 购自中国中冶化学有限公司,平均粒径分别为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 和 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.2 电动反应装置

如图1所示,电动反应槽由玻璃板粘结而成。两片滤膜将反应槽分成三部分,中间为土壤室($170\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$),两侧为电极室($100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 50\text{ mm}$)。电极室中插入石墨电极($100\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 5\text{ mm}$)并连接直流稳压电源的正负极。根据试验分组的设置,在阴极滤膜的土壤室一侧埋入5 mm的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$,ZVI作为反应渗透墙。

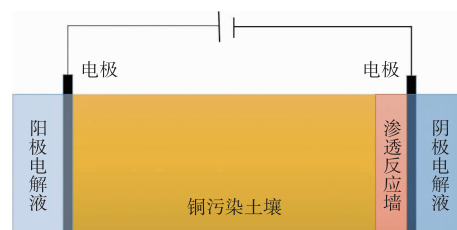


图1 电动反应装置

Fig. 1 Electric reaction device

1.3 试验方法

1.3.1 铜污染土壤的取样与制备

从兰州市七里河区工业园区采集未受铜污染的

黄土土样,筛分、封装后带回实验室。用 0.1 mol/L 的盐酸溶液淋洗土样以去除其中的可溶性盐及其他杂质成分。干燥后再次用 2 mm 筛子筛分。根据甘肃省最大的有色冶金企业白银公司周边土壤的铜污染现状,确定模拟土壤中铜含量为 600 mg/kg^[16]。在机械搅拌作用下向 500 mL 1.2 g/L 的 CuSO₄ 溶液中逐渐加入 1 kg 土样,搅拌至黏稠状后放入烘箱中干燥。干燥完全后研磨至粉状,密封保存。

实际污染土壤取自某铜冶炼厂周边农田土壤。选取 10 m×10 m 的采样区域后,按照梅花布点法^[17]设置五个取样位点,采集地下 5~20 cm 的表层土壤,混匀均匀后,采用四分法制成混合样。带回实验室风干,去杂物,研磨筛分后密封保存。

1.3.2 BCR 连续浸提污染土壤

采用 BCR 连续浸提法^[18]对污染土壤中总铜及各组分的铜进行浸提,浸提过程如图 2 所示。用 ICP-7000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定浸提液中 Cu²⁺ 的浓度,从而得到污染土壤中各组分铜的含量。

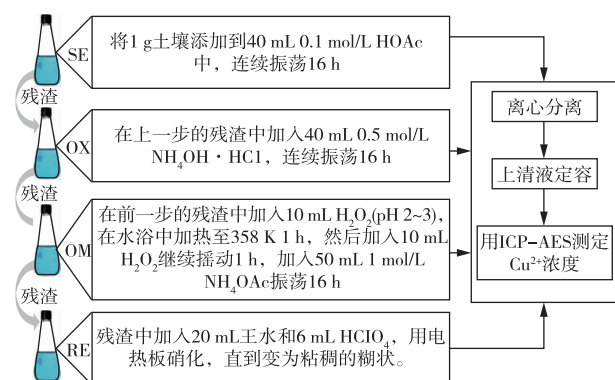


图2 BCR连续浸提步骤

Fig. 2 BCR continuous extraction steps

1.3.3 电动法修复试验过程

根据 ZHOU 等^[19]的研究结果,较高的土壤含水量和电压梯度有利于金属离子在土壤中的迁移。因此,在土壤室中配制含水量为 40% 的待修复土壤,电压梯度设置为 3 V/cm。为了增大电解液的导电性,阳极以自来水为电解液。阴极电解液则为 2% 的柠檬酸,以中和电解过程中产生的 OH⁻。史天成等^[20]研究表明,柠檬酸能有效促进金属离子从土壤颗粒表面脱附。修复试验在相同的试验条件下分三组进行:单纯电动修复法(EK),Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}为反应墙联合电动法(Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}-EK)和 ZVI 为反应墙联合电动法(ZVI-EK)。参考 ZHAO 等^[21]的

试验周期,确定修复时间为五天,期间每天更换阴极电解液。反应结束后在图 3 所示的取样点取样后,采用 BCR 连续浸提法对土壤中的铜进行浸提,相同距离并列的两个取样点的测试值取平均值为试验值。取得以上三组试验结果后,选择最优组,在完全相同的试验条件下修复实地取样土壤。

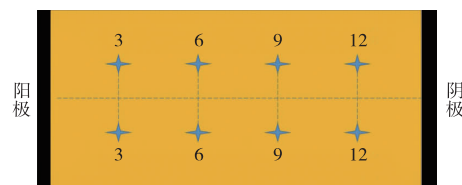


图3 土壤室中采样点的分布

Fig. 3 Distribution of sampling points in soil chamber

1.3.4 检测仪器的的工作参数

ICP-AES 检测 Cu²⁺ 时的射频功率为 1 150 W,雾化气压 193 kPa,氩气流速 0.5 L/min。反应后的 Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} 和 ZVI 用 D/max-2400 型 Cu 靶照射 X 射线衍射仪(XRD)分析产物层的物相组成,其工作电流为 300 mA,电压为 40 kV,扫描步长 0.02°,衍射角 10°~80°。使用 QMANTA FEG 450 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析粉末表面产物形貌,工作电压 10 kV,电流 10.5 μA。

2 结果与讨论

2.1 模拟土壤中铜的形态分布

由于实际土壤为多种污染物共存且污染物之间发生化学反应的复杂体系。在处理过程中其他污染物的存在会干扰 Cu²⁺ 在土壤中的迁移和转化过程,因此,必须首先进行单一污染源土壤的处理。图 4 显示了 EK(a)、Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}-EK (b)和 ZVI-EK (c)处理前后土壤中的总铜含量的变化情况。经过五天的电动修复后,从阳极到阴极各取样点的总铜含量依次升高,说明 Cu²⁺ 在电场力作用下摆脱了土壤的吸附力向阴极运动。对比各试验组中距阳极 3、6、9 和 12 cm 处取样点的总铜去除率发现,Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}-EK 中各采样点总铜去除率均最高,分别为 82.7%、80.5%、78.7% 和 79.4%。ZVI-EK 次之,依次为 74.9%、69.1%、66.9% 和 66.1%。EK 最低,仅分别为 67.5%、57.7%、50.9% 和 48.1%。可见,渗透反应墙对 Cu²⁺ 的迁移具有显著的促进作用,其化学活性是影响迁移过程的主要因素之一。有研究表明,Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} 与 Cu²⁺ 反应的速率是 ZVI 的 167

倍^[22]。 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 能够及时将移动到阴极区域的 Cu^{2+} 还原固定,避免了由于阴极正电荷的累积而引起的对 Cu^{2+} 定向移动的抑制作用。然而EK中,随着迁移过程的进行,由于 Cu^{2+} 在阴极附近的积累所形成反向电势阻碍了 Cu^{2+} 的迁移过程,导致各取样点处总铜含量较高。

重金属污染土壤的环境危害一方面取决于重金属的总含量,另一方面取决于其在土壤中的化学形态。根据BCR连续浸提法可知,土壤中的重金属可分为可溶可交换态(SE)、可还原态(OX)、可氧化态(OM)和残渣态(RE)。SE以离子形式存在,主要通过静电引力与土壤颗粒结合且具有较强的迁移性,能够通过渗透作用进入细胞,严重影响生物体正常的新陈代谢。OX为吸附或络合在具有高表面能的铁锰氧化物表面的重金属,其属于不稳定的固定态,具有潜在的环境风险。OM代表在强氧化性环境中可转变为自由离子的重金属,包括有机物结合态和

单质金属。RE为进入土壤晶格内部的重金属。其中OM和RE在土壤中不可迁移,对生物基本无害。处理前的土壤通过BCR连续浸提发现,铜的主要化学形态为SE,占铜含量的76.5%。OX、OM和RE的含量相对较低,分别为9.6%、7.4%和6.5%。处理后的土壤中SE的含量具有明显的下降。其中, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK处理的SE、OX、OM和RE形态分别为3.6%、3.7%、4%和3.7%。而ZVI-EK处理后分别为4.4%、7.8%、8.9%和9.5%。EK中从阳极到阴极取样点中SE的含量分别为9.6%、18.6%、26.3%和29.3%。可见 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK和ZVI-EK处理后,SE的含量远低于EK,且 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK中SE最低。再次证明具有高反应活性的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 能够更加快速且彻底地将 Cu^{2+} 固定,促进迁移过程的进行,降低可迁移铜的含量。OX的含量在处理后略微减小,而OM和RE的含量几乎保持不变,也说明电动过程未对土壤结构造成破坏。

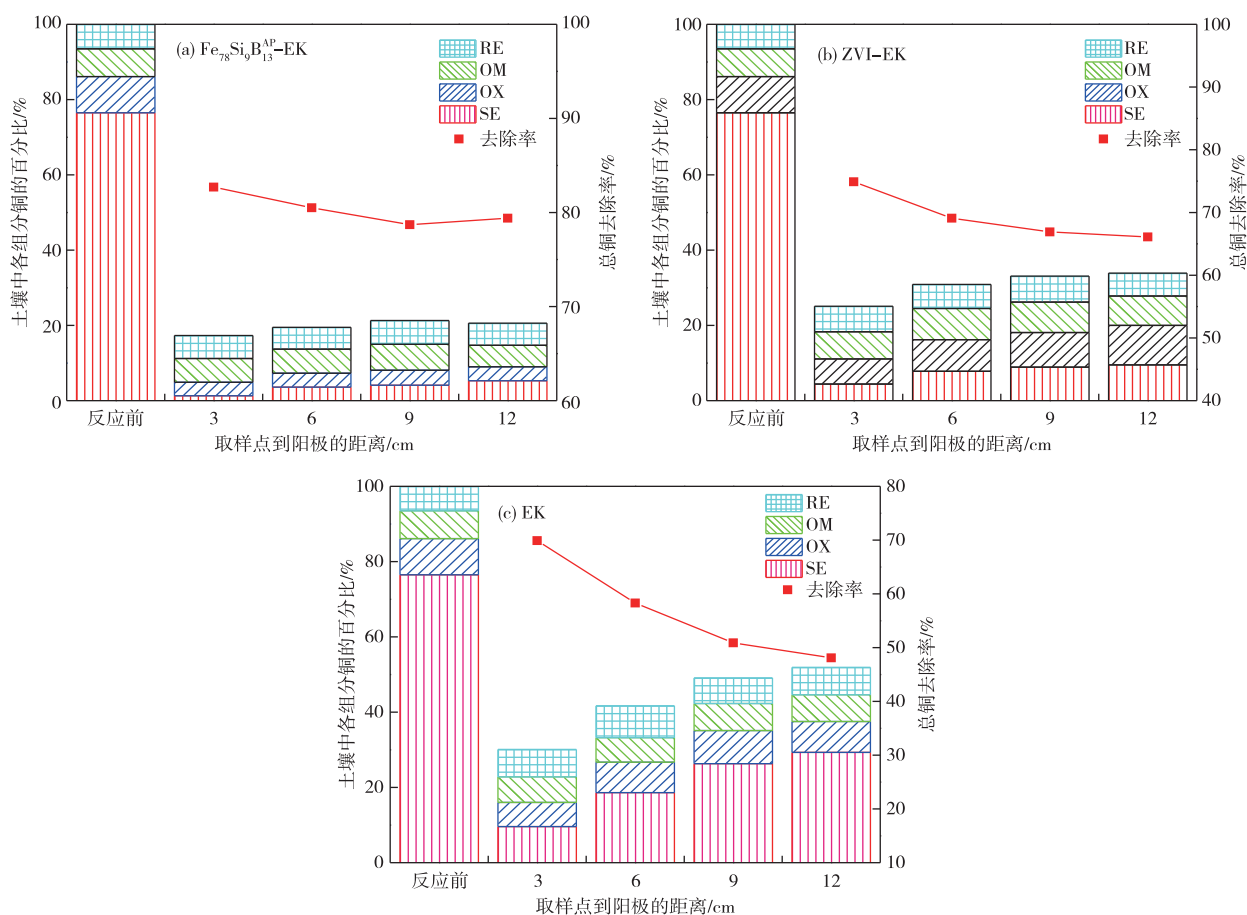


图4 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK(a)、ZVI-EK(b)和EK(c)处理前后土壤中各取样点的总铜去除率及化学形态的变化

Fig. 4 Changes of total copper removal rate and chemical forms in soil before and after $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK (a), ZVI-EK (b), and EK (c) treatment

2.2 产物的物相组成

为了分析产物的物相结构,对反应后的渗透反应墙材料进行了XRD分析。图5为 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和ZVI的衍射图谱。两条谱线中均出现 Cu^0 的衍射峰,说明两种材料的反应产物相同。 Cu^0 的化学性质稳定,不会因外界条件的波动而会出现返溶现象。两者的区别在于,ZVI只存有尖锐的结晶峰,而 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的谱线中在 $2\theta=40^\circ$ 附近出现宽化的漫散射峰,证明氧化还原反应只发生在非晶粉末的表面,内部结构仍为非晶态,保证了反应的高效持续进行。

2.3 产物的表面形貌

图6为反应后 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ (a)和ZVI(b)的SEM形貌,可以看出,两者的表面结构存在差异。两种粉末的表面均被电解质溶液严重腐蚀, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的表面产物存在大量的纳米级片层互相嵌插成的孔道结构,为 Cu^{2+} 向反应界面的扩散提供了通

道。然而ZVI的表面产物呈现树枝状互相交叠的结构,将ZVI紧密的包裹其中,阻碍了 Cu^{2+} 与ZVI的有效接触,从而降低了ZVI的反应活性。

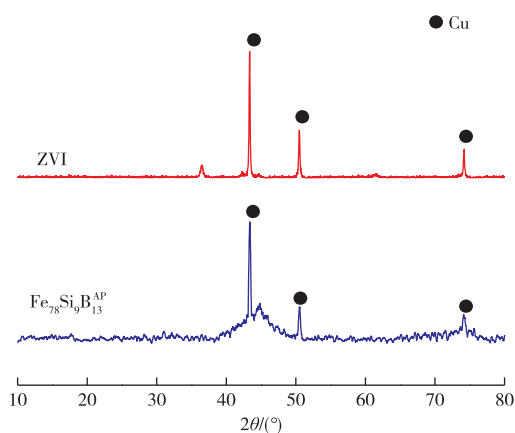


图5 反应后 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和ZVI的XRD谱
Fig. 5 XRD patterns of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ and ZVI after reaction

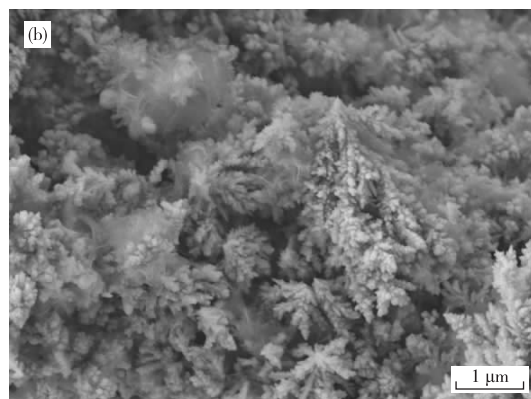
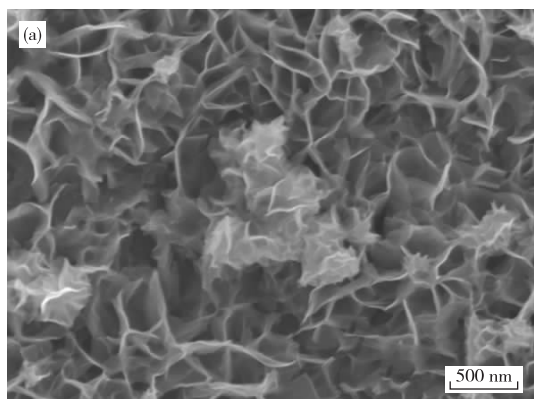


图6 反应后 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ (a)和ZVI(b)的表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ (a) and ZVI (b) after reaction

2.4 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK 对实际铜污染土壤的修复效果

对比上述试验结果可知,以 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 作为渗透反应墙能够更加有效地修复铜污染土壤。然而,模拟土壤中获得总铜去除率及形态转变不足以反映对实际土壤的修复效果。在充分了解模拟土壤中 Cu^{2+} 的迁移转化规律的基础上, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK对实际铜污染土壤的修复结果显示在图7中。与图4对比发现,铜在实际污染土壤中的化学形态与模拟污染土壤存在显著差异。经过长时间的老化,实际土壤中SE、OX、OM和RE的含量分别为24.8%、28.3%、19.1%和27.8%,SE的含量明显降低,而OX、OM和RE均有所上升。经过五天的电动修复

后,从阳极到阴极各取样点的总铜去除率依次降低,分别为48.3%、44.4%、39.2%和37.6%,约为模拟土壤中总铜去除率的1/2。可见 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ -EK的修复效果受到污染土壤的影响。为了探究实际土壤中修复效果变差的原因,随后进行铜的化学形态分析。各取样点中SE的含量由24.8%下降到4%左右,OX的含量由28.3%下降至6%~8%。这是OX在酸性条件下向SE转变,并在电场力的作用下向阴极运动的结果^[23]。阴极附近并未出现 Cu^{2+} 的堆积现象,一方面是因为试验设置的土壤含水量高,电压梯度大,为 Cu^{2+} 的迁移创造了便利条件;另一方面, Cu^{2+} 运动到渗透反应墙后被 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 固定,及时从土壤中分离出来。而OM和RE的含量

几乎没有变化,说明电动法很难使 OM 和 RE 发生转变。可见, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}\text{-EK}$ 只能降低 SE 和 OX 的含量,这也就解释了在实际土壤中修复效果变差的原因。从环境风险的角度分析,SE 的环境危害性最大,OX 次之,OM 和 RE 最为稳定,环境危害性最小^[24]。 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}\text{-EK}$ 能够去除的正好也是环境危害较大的 SE 和 OX。根据图 7,再利用公式(1)计算各位点迁移态中铜的去除率分别为 75.5%、68.7%、57.1%和 59.3%,取平均值为 65.2%。可见此方法能够去除实际铜污染土壤中大部分的生物有效态铜,显著降低污染土壤的环境风险。

$$\eta = \frac{w_{(\text{SE}+\text{OX})} - w'_{(\text{SE}+\text{OX})}}{w_{(\text{SE}+\text{OX})}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为迁移态中铜的去除率(%); $w_{(\text{SE}+\text{OX})}$ 为修复前 SE 与 OX 的百分含量之和(%); $w'_{(\text{SE}+\text{OX})}$ 为修复后 SE 与 OX 的百分含量之和(%)。

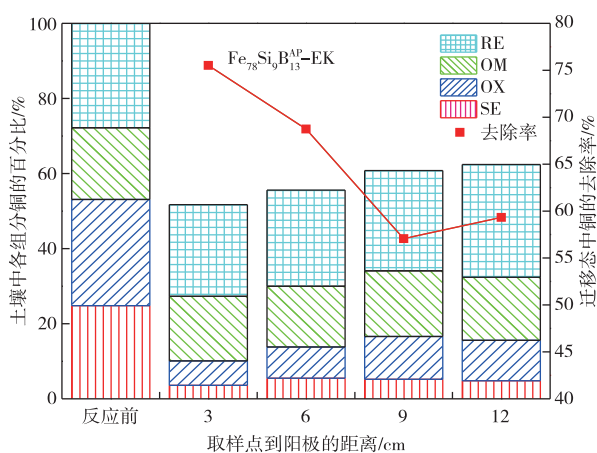


图 7 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}\text{-EK}$ 处理前后实际土壤中各取样点的总铜去除率及化学形态的变化

Fig. 7 Changes of total copper removal rate and chemical forms in actual soil before and after $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}\text{-EK}$ treatment

3 结论

1) 以 EK 作对比研究了 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}\text{-EK}$ 和 ZVI-EK 修复铜污染土壤过程中的离子迁移性能及化学形态转变。在电场力的作用下, Cu^{2+} 沿电场方向移动,导致阳极附近土壤铜含量降低而阴极土壤铜含量升高。其中 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}\text{-EK}$ 中各取样点的 SE 含量均为最低,ZVI-EK 次之,EK 最高。

2) $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}\text{-EK}$ 对实际铜土壤的修复结果证明,此方法更适合于修复 SE 和 OX 含量高、环境危害大的重金属污染土壤。

参考文献

- [1] 王玮雅,丁园,陈怡红. 某冶炼厂周边土壤重金属污染现状分析与评价[J]. 江西科学,2019,37(3):401-404.
WANG W Y, DING Y, CHEN Y H. Analysis and evaluation of heavy metal pollution in the soil around a smelter[J]. Jiangxi Science, 2019, 37(3): 401-404.
- [2] 李俊荷. 重金属污染土壤修复技术综述[J]. 生态环境与保护,2021,3(11):14-15.
LI J H. Review on remediation techniques of heavy metal contaminated soil [J]. Ecological Environment and Protection, 2021, 3(11): 14-15.
- [3] 周连碧,王琼,杨越晴. 典型金属矿区污染土壤生态修复研究与实践进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(3): 10-18.
ZHOU L B, WANG Q, YANG Y Q. Progress in research and practice of ecological restoration of contaminated soil in typical metal mining areas [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(3): 10-18.
- [4] 王妍. 我国有色金属工业土壤重金属污染防治的现状与对策[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(3):1-9.
WANG Y. Status and countermeasures on soil heavy metals pollution control in nonferrous metals industry in China[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(3): 1-9.
- [5] 邓红江,吴汉福,田玲,等. 贵州某铅锌矿区重金属污染土壤淋洗研究[J]. 六盘水师范学院学报,2017,29(3): 15-18.
DENG H J, WU H F, TIAN L, et al. Study on leaching of heavy metal contaminated soil in a lead-zinc mining area in Guizhou[J]. 2017, 29(3): 15-18.
- [6] 胡星明,袁新松. 铜陵尾矿土壤重金属污染物的固定修复[J]. 长江流域资源与环境,2011,20(11):1378-1382.
HU X M, YUAN X S. In-situ remediation of mine tailing soil contaminated by heavy metals in Tongling city[J]. Resources and Environment in the Yangtza Basin, 2011, 20(11): 1378-1382.
- [7] 阮敏,周康,黄忠良,等. 铅锌矿区废弃地修复客土层的重金属污染特征分析[J]. 环境科学学报,2021,41(9): 3803-3814.
RUAN M, ZHOU K, HUANG Z L, et al. Analysis of heavy metal pollution characteristics of guest soil after restoration of abandoned lead-zinc mine area [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(9): 3803-3814.
- [8] 马强,吴启堂,冯志刚,等. 实际污染土壤和模拟污染土壤垂直电动修复效果对比[J]. 环境工程,2021,39(1): 181-186.

- MA Q, WU Q T, FENG Z G, et al. Comparison of vertical electrokinetic remediation effects between actual contaminated soil and simulated contaminated soil[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(1): 181-186.
- [9] HUANG B, CHI G Y, CHEN X, et al. Mild electrokinetic treatment of cadmium-polluted manure for improved applicability in greenhouse soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(5): 24011-24018.
- [10] 薛浩, 孟凡生, 王业耀, 等. 酸化-电动强化修复铬渣场地污染土壤[J]. 2015, 28(8): 1317-1323.
- XUE H, MENG F S, WANG Y Y, et al. Acidification-electrokinetic enhanced remediation of contaminated soil in chromium slag site[J]. 2015, 28(8): 1317-1323.
- [11] 张宇, 彭莹. 零价铁反应墙联合电动法修复铅锌矿区重金属复合污染农田土壤的试验研究[J]. *广东化工*, 2017, 44(12): 318-319.
- ZHANG Y, PENG Y. Research on zero valent iron PRB combined electrokinetic remediation of multi-metals contaminated farmland soil[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(12): 318-319.
- [12] GHOBADI R, ALTAE A, ZHOU J L, et al. Effective remediation of heavy metals in contaminated soil by electrokinetic technology incorporating reactive filter media[J/OL]. *Science of the Total Environment*, 2021, 794: 148668. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148668>.
- [13] OTTOSEN L M, LARSEN T H, JENSEN P E, et al. Electrokinetics applied in remediation of subsurface soil contaminated with chlorinated ethenes: A review[J]. *Chemosphere*, 2019, 235(5): 113-125.
- [14] YAN Y, LIANG X, MA J, et al. Rapid removal of copper from wastewater by Fe-based amorphous alloy[J]. *Intermetallics*, 2020, 124: 106849. DOI: 10.1016/j.intermet.2020.106849.
- [15] TANG Y, SHAO Y, CHEN N, et al. Rapid decomposition of direct blue 6 in neutral solution by Fe-B amorphous alloys[J]. *RSC Advances*, 2014, 5(8): 6215-6221.
- [16] ZHAO B, WANG G. Preliminary investigation and assessment of farmland soils contaminated by heavy metal around Baiyin city[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(11): 79-81.
- [17] 朱晓华, 杨永亮, 路国慧, 等. 广东省部分高海拔地区表层土壤中有有机氯农药和多氯联苯的高山冷凝结效应[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(7): 778-784.
- ZHU X H, YANG Y L, LU G H, et al. Mountain cold-trapping effect of OCPs and PCBs in surface soils of high-altitude areas in Guangdong province[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(7): 778-784.
- [18] DAVIDSON C M, DUNCAN A L, LITTLEJOHN D, et al. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 363(1): 45-55.
- [19] ZHOU H D, LIU Z Y, LI X, et al. Remediation of lead(II)-contaminated soil using electrokinetics assisted by permeable reactive barrier with different filling materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 408(1): 124885. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124885.
- [20] 史天成, 高柏, 蒋文波, 等. 超声辅助柠檬酸化学淋洗复合污染土壤的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(10): 102-110.
- SHI T C, GAO B, JIANG W B, et al. Study on ultrasonic assisted citric acid chemical elution of compound contaminated soil[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(10): 102-110.
- [21] ZHAO S N, FAN L, ZHOU M Y, et al. Remediation of copper contaminated kaolin by electrokinetics coupled with permeable reactive barrier[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 31: 274-279.
- [22] ZHANG X, LIU J, LI J, et al. Excellent capability in remediating Cu^{2+} from aqueous solution by Fe-Si-B amorphous alloys[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(4): 291-314.
- [23] 李亚林, 刘蕾, 乔晓丹, 等. 高浓度含铜污染土壤电动修复的试验研究[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(24): 318-322.
- LI Y L, LIU L, QIAO X D, et al. Experimental investigation on electrokinetic remediation of high concentrations of copper contamination soil[J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18(24): 318-322.
- [24] WIESE S, MACLEOD C L, LESTER J N. A recent history of metal accumulation in the sediments of the Thames Estuary, United Kingdom[J]. *Estuaries*, 1997, 20(3): 483-493.