

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.01.005

电动联合可渗透反应墙强化修复重金属污染土壤研究进展

汤惠^a, 段毅^a, 向立平^b, 周书葵^a, 刘迎久^a, 颜加情^a

(南华大学, a. 土木工程学院, b. 核科学与技术学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:已有大量研究证明电动(EK)-可渗透反应墙(PRB)联合技术能用于重金属污染土壤的修复,但其修复效率低且能耗高,还可能导致聚焦效应等问题,因此深入 EK-PRB 在强化修复方面的研究是十分必要的。简述了 EK-PRB 技术的原理,介绍了 EK-PRB 技术的主要影响因素,归纳了 EK-PRB 强化修复方法的优缺点和修复效果,介绍了 EK-PRB 技术的研究进展,并对该技术强化修复重金属进行了展望,指出深入探究的方向,以便为 EK-PRB 修复多种重金属污染土壤的实际应用打下基础。

关键词:电动修复;可渗透反应墙;重金属;土壤修复;EK-PRB 技术

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:1007-75 45(2023)01-0033-08

Research Progress on Enhanced Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Electrokinetic Combined Permeable Reaction Barrier Technology

TANG Hui^a, DUAN Yi^a, XIANG Li-ping^b, ZHOU Shu-kui^a, LIU Ying-jiu^a, YAN Jia-qing^a

(a. School of Civil Engineering, b. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: A large number of studies have proved that the electrokinetic-permeable reactive barrier (EK-PRB) combined technology can be used for the remediation of heavy metal contaminated soil, but its remediation efficiency is low and energy consumption is high, and it may also lead to problems such as focusing effects. It is very necessary to research PRB in strengthening repair. The principle of EK-PRB technology was briefly described. The main influencing factors of EK-PRB technology were introduced. The advantages and disadvantages, and repair effects of EK-PRB enhanced repair method were summarized. The research progress of EK-PRB technology was introduced. Finally, the prospects of enhanced remediation of heavy metals by EK-PRB technology were made, and the direction of in-depth exploration was pointed out. It can lay a foundation for the practical application of EK-PRB technology in remediation of soils contaminated with various heavy metals in the future.

Key words: electrokinetic remediation; permeable reaction barrier; heavy metal; soil remediation; EK-PRB technology

收稿日期:2022-10-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174117);湖南省教育厅科研平台项目(15K106);
湖南创新平台开放基金资助项目(17K078)

作者简介:汤惠(2000-),女,硕士研究生;通信作者:周书葵(1965-),男,教授

随着土壤重金属污染程度的加深,其通过食物链对人类和生态系统造成的威胁已经不容忽视。与大多数有机污染物不同,重金属污染物难以从环境中消除、存在时间长且不可生物降解。因此,我们迫切需要开发清洁有效的重金属污染土壤修复技术。电动修复(EK)技术是一种原位修复技术,与传统的修复方法相比具有经济效益高、修复效率高、能处理土壤中各种污染物且无二次污染等优点^[1],因此也越来越受到人们的关注。

现如今,已有大量研究表明,EK技术可用于重金属污染土壤修复,尤其对低渗透土壤有良好的修复效果。但在实际应用中,重金属存在形式和种类的多样化导致仅用EK技术无法达到理想的修复效果,无法实现重金属的活化、迁移和去除^[2]。因此,许多研究者针对不同重金属的特点对EK技术进行优化,如通过调节pH等方式以提高修复效率;还有许多研究者将EK技术与其他技术进行联合来增强修复效果,如EK-植物修复、EK-微生物修复、EK-可渗透反应墙(PRB)等^[3]。其中EK-PRB修复技术后续处理简单、对环境的影响小、PRB材料价格低廉且易获得,正成为国内外土壤环境修复领域的研究热点,对修复土壤中的重金属发挥了巨大的作用^[4]。本文重点总结了EK-PRB修复技术的影响因素,分析强化修复的方法及其最新应用,以期在实际修复土壤中的重金属提供参考价值。

1 EK-PRB技术原理

EK-PRB技术的原理是通过施加电压并在土壤插入惰性电极形成直流电场,利用电动力学效应的驱动作用使重金属污染物迁移到可渗透反应墙处^[5],与可渗透反应墙中的填充物发生吸附、氧化还原、生物降解反应,从而降低污染物的含量^[6]。

2 EK-PRB影响因素

EK-PRB修复过程中受到多种因素的影响,如电压强度、修复时间、pH、土壤性质、电解液种类及污染物种类等。提高修复电压,电流相应升高,土壤中的重金属离子迁移速率加快,从而提高污染土壤的修复效率^[5]。孟凡生等^[7]施加不同的电压梯度研究重金属的去除率和电能消耗的变化,发现其均会随着电压电流强度的增加而增加,综合考虑1~1.5 V/cm为最佳电压梯度。增加修复时间,即延长试验周期会使得重金属污染物的残余量降低,这是因为充足的

时间会增加重金属的溶解,使修复更彻底,如张涛等^[8]在其他条件不变的情况下,设置修复时间分别为5天和15天,铅的去除率从13%提高至20%。pH对重金属污染物的化学形态、金属的溶解和吸附以及离子交换有很大影响^[9],许多研究表明,在EK-PRB修复过程中需尽可能降低pH以创造酸性环境,如PUPPALA等^[10]使用醋酸作为阴极调节液修复铅污染土壤,发现调节pH至5~6对铅的去除效果显著,但阴极附近仍有沉淀,继续降低pH至4以下以提高铅去除率。电解液能有效调控土壤的pH,甚至能与重金属发生有效反应,然而考虑到电解液对土壤导电性、能耗和修复效率的影响,将多种溶液混合形成复合电解液成为研究的重点,如ZHANG等^[11]使用氯化钠与柠檬酸作为复合电解液可使铅镉的总去除率分别提升到80.37%和90.86%。PRB对污染物的去除率主要取决于EK对污染物的分离效果,研究发现,可通过调节pH、添加有机络合剂和氧化剂、使用离子交换膜等来提高EK的修复效率;此外,PRB修复重金属的效率受PRB的位置、温度、pH、土壤性质等因素的影响。因此为提高EK-PRB技术对重金属污染土壤的修复效率,近年来研究人员主要针对以上各因素对强化修复技术进行研究。

3 EK-PRB强化修复技术

3.1 电极构型优化法-阵列电极、非均匀电场

传统的电动试验装置通常是一对板形电极,电场均匀分布,但在修复污染范围较大的土壤时往往修复效果不佳。在EK-PRB修复时使用阵列电极会形成不均匀电场,它能降低土壤pH和土壤水分的影响程度,且使得系统运行稳定、能耗低^[12]。ZHOU等^[2]用可渗透反应屏障辅助的新型开关阵列电极电动修复(SAE/EK-PRB)土壤中的铅,试验土壤pH在3.5~4.8,在电压梯度为2.5 V/cm时电流密度峰值最高,有效降低了铅离子的污染风险。

3.2 电极材料优化法

电极材料优化法即选择适合的电极以增加活化面积,提高重金属离子的迁移率。首先选择合适的电极材料可提高修复效率,石墨做电极材料时重金属去除率较高,主要是因为石墨能促进电子转移,电导率高^[13]。此外可渗透反应性复合电极即在电极表面附加一层活性反应介质,由于其易于安装和回收,也具有较大应用潜力^[14]。

3.3 化学强化剂优化法

化学强化剂优化法即在 EK-PRB 修复时引入不同的化学添加剂/增强剂,以活化重金属、调控土壤 pH,提高土壤污染物的溶解性和脱附能力,促使其迁移至反应墙区域。尤其对于较难溶解的目标污染物,化学强化剂的添加能高效提高土壤修复效率^[15]。化学强化剂一般作为系统电解液用或作为污染土壤的预处理用,通常包括有机酸、无机酸碱及盐类、螯合剂、表面活性剂、氧化还原剂和缓冲溶液等^[16]。其作为系统电解液用时可调节 pH,促进重金属的溶解;在电解液中添加化学强化剂对土壤或

电解液进行预处理,可降低“聚焦效应”造成的不利影响,也可有效提高重金属土壤的修复效率,如 HE 等^[17]添加柠檬酸(CA)和奥氏希瓦氏菌(MR-1)对锌镉污染土壤进行预处理,使得电流增大,pH 降低,能促进锌和镉在土壤中迁移。

3.4 电力能源优化法

EK-PRB 修复过程中需要消耗大量的电力,许多研究人员在试图寻找增强电能有效性的策略,电力能源优化法即采用新的节能方式(脉冲电场)以提高能源效率或开发新能源以实现绿色高效的目标(见表 1)。

表 1 新节能方式或新能源的强化修复效果实例

Table 1 Examples of enhanced restoration effects of new energy-saving methods or new energy sources		
电能种类	去除重金属	效果
脉冲电动力学 ^[18-19]	镉、锌	使用脉冲电动力学修复重金属能降低电能消耗,并且相比传统的电动力学更能提高重金属的去除率,脉冲的频率越高越有效
太阳能电池 ^[20]	砷	采用正常直流供电系统在五周内去除了 32% 的砷,而采用太阳能供电系统的去除率仅为 27%,但太阳能系统的能耗仅为直流系统的 50%,相较而言,太阳能系统的去除效率会更高
光伏太阳能电池板和 DC-DC 转换器 ^[21]	铬	在太阳辐射强度为 (650±20) W/m ² 和输出电压为 9 V 时,铬的去除率在半小时内容高达 99.8%,其阳光利用效率非常高
微生物燃料电池 ^[22]	镉、铅	微生物氧化土壤中的有机物产生电,修复后土壤中 Cd 和 Pb 浓度由阳极向阴极逐渐升高,阳极区 Cd 和 Pb 的去除率分别为 31.0% 和 44.1%

电力能源优化法是较高效的强化修复方法,太阳能电池是清洁能源,对环境无污染,但其对太阳光强度有很强的依赖性,这限制了其在重金属污染修复中的应用;微生物燃料电池是直接将化学能转化为电能,其成本低效益高、对环境友好^[23],但试验过程中温度较难控制,温度的波动会导致微生物活性发生变化,从而影响发电^[24]。综上所述,将电力能源优化法与其他强化方法结合使用,以及其在 EK-PRB 技术上的应用都是未来我们研究的重点方向。

3.5 PRB 材料优化法

PRB 在 EK-PRB 体系中发挥着至关重要的作用,是整个系统的主体,PRB 材料优化法是指通过选择高效的 PRB 材料或多种材料形成复合 PRB 材料来实现更高效去除土壤的重金属污染物。需要寻找经济、可循环利用的材料充当 PRB,目前可供选择的材料和混合物主要有零价铁(Fe⁰)、活性炭、腐殖酸、甘蔗渣粉煤灰(一种糖、生物复合材料)、沸石及其混合物等^[4,25]。还有各种环保材料如吸附剂负离子黏土材料和类水滑石材料、各种农业废弃物、碳化食品废弃物^[26]等。

其中应用最广泛的材料是用作还原剂的 Fe⁰,与其他材料比其具有优异的吸附性能且廉价。

YAO 等^[27]将 Fe⁰ 安装在阳极段作 PRB 反应介质,发现其去除率远高于单一 EK 技术。此外,有许多研究人员采用更经济、更易获得的“绿色”材料来充当 PRB,如 HAN 等^[26]以碳化食品垃圾(CFW)为 PRB 材料时,发现其吸附效率是沸石的 4~8 倍。然而,仅使用某一种材料作为反应材料会带来很多问题,比如形成沉淀物累积导致屏障堵塞、活性低、处理困难等,为解决这些问题,经常会采用多种材料复合充当 PRB 材料,其恰好能改善单一材料的不足,ZHOU 等^[2]将粉煤灰与其他材料混合使用能解决粉煤灰在试验中被压实影响修复效率的问题,尤其以粉煤灰和沸石混合效果最好,沸石的支撑作用使得 PRB 更能长期稳定运行;此外粉煤灰和氧化石墨烯混合作为 PRB 材料时,铅离子的去除率可达 92.6%。在整个修复过程中阴极室的水会水解产生 OH⁻,阴极附近的 pH 会增加,H⁺ 在电渗透流的作用下从阳极向阴极迁移,OH⁻ 从阴极向 PRB 室和周围土壤区域扩散,Pb²⁺ 通过电迁移或电渗透流向阴极室迁移。

PRB 要保留、降解重金属污染物,其必须具有渗透性,且需要定期更换^[4],应选择表面积更高、吸附能力更强、更廉价的 PRB 材料。首先部分

PRB 材料在试验过程中容易受到电解液的影响形成阻塞,从而导致修复效率降低且 PRB 使用寿命减短,因此选择的 PRB 材料应保持一定的孔隙率,使其能长期稳定运行^[28];其次 PRB 材料在所有过程中一定程度上会受到温度、pH 等因素的影响,

如何控制这些变量使得 PRB 材料发挥最大作用亦有待考究。

表 2 总结了各强化方法的原理和优缺点,对修复效果进行了简单分析,为以后在实际应用上奠定基础。

表 2 不同强化方法的特点

Table 2 Characteristics of different reinforcement methods

强化方法	原理	优缺点	修复效果
电极构型优化法 ^[29]	采用不同电极构型以形成非均匀电场,相比均匀电场使系统运行更稳定,能耗更低	可降低土壤 pH 的影响范围及土壤水分的影响,电能消耗少,重金属离子活性更高。但对电极附近的土壤 pH 影响大	用阵列电极联合可渗透反应屏障修复镉污染土壤,去除率大于 90%
电极材料优化法 ^[13-14]	选择修复效果好的材料或在电极上附加可渗透反应材料	可减少“聚焦现象”的出现,不易生成新的化学物质造成二次污染。但电极材料种类有限,价格昂贵	相较于不锈钢电极和钛电极,石墨做电极材料时污染物去除率高了 1.5 倍多;在电极上添加 FeO 和沸石等可渗透材料,对六价铬的去除率高达 97%
化学强化剂优化法 ^[30-31]	添加不同的化学强化剂以提高修复效率	可调节 pH,减少重金属沉淀物的生成。但添加化学强化剂的量难以控制,从而影响试验效果	在 EK-PRB 修复中添加酒石酸修复铬污染,其去除率高达 80.92%;添加还原剂(抗坏血酸、柠檬酸)和螯合剂(Na_2EDTA)与层状双氢氧化物(CaAl-LDH)对铬复合污染土壤进行预处理,铬的去除率为 41.2%
电力能源优化法 ^[20-21]	采用新的节能方式或开发新能源	成本低效益高,对环境无污染。但试验过程中无法保证电能的及时供应	直流供电系统在五周内去除了 32% 的铬,太阳能供电系统对铬的去除率为 27%,但其能耗仅为直流系统的 50%;使用光伏太阳能电池板和 DC-DC 转换器修复铬污染土壤,铬去除率高达 99.8%
PRB 材料优化法 ^[32-33]	选择高效 PRB 材料或多种材料复合充当 PRB 材料	修复效率高、方便,成本低。但容易受到电解液的影响,PRB 的使用寿命不够长	用磷灰石组成 PRB 材料,土壤中 Cu 的去除率高达 84.6%,Cr 的去除率也提高至 83.4% 左右;用零价铁/活性炭(ZVI/AC)作为 PRB 材料,增加 PRB 材料数量、降低土壤室中 PRB 材料厚度均可促进污染土壤中铬的去除,最佳去除率可达 $(80.58 \pm 0.99)\%$

4 EK-PRB 技术修复重金属污染土壤

重金属在土壤中存在形态一般有:可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物态、有机硫化物态和残渣态^[34]。其中前 3 种状态不稳定,易于去除;后 2 种状态较为稳定,不易去除^[35]。从现有的研究成果来看,EK-PRB 联合技术已经应用于许多重金属和类金属污染土壤的修复,其研究主要是在实验室进行,相比单独 EK 技术对重金属的去除效率高得多,且能耗更低。CHEN 等^[36]在四种电解质(柠檬酸、乙酸、KCl、PASP)条件下,设置单独 EK 和 EK 联合钢渣作 PRB 的对比试验去除土壤中的铜,EK-PRB 的单位能耗值小于单独 EK 所有,不同电解液的去除率高低顺序为柠檬酸(CA) > PASP > 乙酸 > KCl,能耗值排序为 PASP < CA < 乙酸 < KCl,综合考虑去除率和能耗发现 CA 和 PASP 对重金属铜的去除效果较好。在单独的 EK 修复过程中土壤中的铜离子和可溶性盐在电场作用下定向移动并附着到电极表面,会增加电极的电阻,降低电导率从而影响电动修复效率。相反,钢渣 PRB 对铜离子和可溶性盐具

有较高的吸附能力,可避免污染电解质;其次钢渣可以吸收阴极产生的 OH^- ,降低土壤 pH,避免形成堵塞土壤孔隙的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$;此外钢渣中的部分铁原子被氧化为 FeO,并且本身存在少量的 Fe,FeO 和 Fe 具有一定的还原性,而且电解液向溶液提供电子,电解液的还原性也增强,这都是 EK-PRB 提高铜去除率的原因。

现如今全世界多个国家都对 EK-PRB 技术进行了大规模的试验并取得了一定的成果。以铬为例,2006 年 WENG 等^[37]首次报道电动联合 PRB 修复土壤中 Cr(VI),用 Fe^0 作为 PRB 屏障,Cr(VI)与 Fe^0 、 Fe^{2+} 发生氧化还原反应,从而 Cr(III)、Cr(VI)在 PRB 中沉淀, Fe^0 与石英砂的比例为 1:2、电压梯度为 1~2 V/cm 时,六价铬还原率接近 100%、铬的总去除率为 60%~70%。这是由于水的电解反应和 H^+ 的生成,位于阳极附近的 PRB 逐渐酸化,导致 Fe^0 溶解,并释放 Fe^{2+} 作为 Cr(VI)的有效还原剂^[38],使得 Cr(VI)还原为毒性较小的 Cr(III),但不利于 PRB 中 Cr(III)的去除。2009 年 SHARIATMADARI 等^[39]仅采用 EK 时 Cr(VI)的

去除率为14.78%,当用纳米零价铁(nZVI)作PRB材料,Cr(VI)和总Cr去除率分别提高到88%和19%,将PRB靠近阳极,pH保持在6.3时,增加土壤的电流强度,总Cr去除率可提高到42%。2014年SUZUKI等^[40]用 Fe_3O_4 作PRB材料时,土壤pH为6.8,在安装阳离子交换膜以增加反应时间的帮助下,约70%的Cr以Cr(III)的形式去除。2017年XU等^[41]选择低成本、长期可行的材料水钙石(CaAl-LDH)作PRB,EK-PRB和EK对Cr(VI)的去除率分别为96.49%和85.50%,120小时后总Cr去除率分别为69.34%和40.97%。2022年DEBORAH等^[28]用天然且可持续性材料软木颗粒组成PRB,调节pH和最佳位置,Cr(VI)还原率和总Cr去除率分别提高到97%和42%。随着研究的逐渐深入,PRB材料和性能在不断优化,目的都是为了吸附、去除土壤中更多重金属离子。此外,ZHAO等^[42]用电动联合活性炭可渗透反应墙修复重金属Cu污染高岭土,发现铜离子的去除率最高可达到96.6%,同时阴极区域的pH也得以控制,且对电解液造成的污染较小。但是纳米零价铁和活性炭作为最常用的反应材料,它们的制备成本高且复杂,因此研究人员一直致力于寻找更高效益的材料,如LI等^[43]利用废棉合成一种新型的 β -镉/水热生物炭(KCB),成本低且对环境友好,研究发现,其对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附分别达到50.44和33.77 mg/g,去除率分别达到92.87%和86.19%。

EK技术作为一种绿色清洁的修复技术,与PRB联合起来修复重金属污染土壤,通过电迁移、电渗析、电泳等机制将重金属离子转移到PRB中^[44],PRB反应性材料对重金属污染物进行吸附以实现其去除,同时研究人员可通过对反应性材料进行添加或替代来分离土壤中的重金属离子,后续资源回收也十分便利^[42]。该法不仅很大程度上能促进污染物的迁移,提高重金属污染物的去除率,且对维护环境健康和生态系统平衡也有积极的影响。但不足之处是目前缺少其在实际场地的应用案例,同时需要考虑重金属污染物种类的多样性和复合性、土壤环境的不一性,以及建造PRB的高成本和回收处理PRB等问题,因此未来需继续深入研究,对试验进一步完善,提高去除效率的同时降低成本,以期早日应用在实际场地、解决实际问题。

5 结论与展望

EK-PRB技术虽然可以克服单一EK技术所带

来的部分问题,但是为其能更好应用于实际污染场地的修复,我们还需要发展更多、更有效的强化技术来弥补当前技术的不足之处,仍有许多值得努力的方向:

1)在EK-PRB中电极是尤为重要的因素,但目前已经投入使用的电极材料种类还比较少,我们迫切需要开发耐腐蚀、导电性好的新型电极材料。其次国内对重金属在非均匀电场下的修复效果探讨较少,这也是今后的研究重点;

2)EK-PRB所有过程中会受到许多因素的影响,有必要探究出最佳试验操作条件,如最佳电极、最佳强化剂及浓度、最佳电压强度、最佳修复时间等,以使得其修复效果达到最佳;

3)实际场地不仅只有重金属污染物,多数为重金属、有机物、无机盐污染物复合污染,这对PRB材料就有了更高的要求,在深入了解不同PRB材料反应机制的同时仍需要继续研发更高效、更清洁的PRB材料;

4)应研发更多的EK-PRB强化修复技术,对其修复机理深入探究,以提高其修复效率、降低能耗;

5)目前许多研究均在实验室范围内开展的,但实际污染土壤的各方面条件都更复杂、污染物种类也更多样、修复难度更大,而且实际情况下应用EK-PRB技术时需要修复系统、污染物类型、修复环境都需要仔细考量评估,因此深入对中试和场地应用的研究是今后的主要方向。

参考文献

- [1] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. 重金属污染土壤修复原理与技术[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(10):124-134.
ZHANG Y S,ZHOU Z K,YANG S J,et al. Principles and technologies for remediation of heavy metal contaminated soil[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(10):124-134.
- [2] 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, 2021, 408: 124885. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2021. 124885.
- [3] GARCIA Y,RUIZ C,MENA E,et al. Removal of nitrates from spiked clay soils by coupling electrokinetic and permeable reactive barrier technologies[J]. Journal of Chemical Technology and

- Biotechnology, 2015, 90(9): 1719-1726.
- [4] HELENA I G, CELIA D F, ALEXANDRA B R. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: enhancement techniques and integration with other remediation technologies [J]. Chemosphere, 2012, 87(10): 1077-1090.
- [5] 姚卫康, 蔡宗平, 孙水裕, 等. 重金属污染土壤的强化电动修复技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(8): 979-983.
- YAO W K, CAI Z P, SUN S Y, et al. Research on the enhanced electrokinetic remediation of soil polluted by heavy metal[J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41(8): 979-983.
- [6] XU Y F, LI J P, XIA W, et al. Enhanced remediation of arsenic and chromium co-contaminated soil by electrokinetic-permeable reactive barriers with different reagents [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(4): 3392-3403.
- [7] 孟凡生, 王业耀, 陈锋. 施加电压对铬污染土壤电动修复的影响[J]. 环境工程学报, 2007, 1(3): 111-115.
- MENG F S, WANG Y Y, CHEN F. Effect of applied voltage on electrokinetic removal of chromium from soils[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(3): 111-115.
- [8] 张涛, 邹华, 王娅娜, 等. 铅污染土壤电动修复增强技术的研究[J]. 环境工程学报, 2013, 7(9): 3619-3623.
- ZHANG T, ZOU H, WANG Y N, et al. Experimental study on enhancement technology for electrokinetic remediation of lead contaminated soil [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(9): 3619-3623.
- [9] LOPEZ V R, YUSTRES A, ASENSIO L, et al. Enhanced electrokinetic remediation of polluted soils by anolyte pH conditioning[J]. Chemosphere, 2018, 199(5): 477-485.
- [10] PUPPALA S K, ALSHAWABKEH A N, ACAR Y B, et al. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 55(1/2/3): 203-220.
- [11] ZHANG Y J, CHU G H, DONG P, et al. Enhanced electrokinetic remediation of lead and cadmium-contaminated paddy soil by composite electrolyte of sodium chloride and citric acid[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(5): 1915-1924.
- [12] 罗启仕, 张锡辉, 王慧, 等. 非均匀电动力学修复技术对土壤性质的影响[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004(4): 40-45.
- LOU Q S, ZHANG X H, WANG H, et al. Influence of non-uniform electrokinetic remediation technology on soil properties [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2004(4): 40-45.
- [13] 张大鑫, 温思玲, 黄伟斌, 等. 电极材料对电动修复重金属镉污染土壤效果的影响[J]. 广东化工, 2017, 44(7): 205-207.
- ZHANG D X, WEN S L, HUANG W B, et al. Effects of electrode material on the electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(7): 205-207.
- [14] 付融冰, 刘芳, 马晋, 等. 可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 280-285.
- FU R B, LIU F, MA J, et al. Remediation of chromium(VI) contaminated soils using permeable reactive composite electrodes technology [J]. Environmental Science, 2012, 33(1): 280-285.
- [15] 胡艳平, 徐政, 王巍, 等. 电动修复治理环境中的铬污染研究进展[J]. 稀有金属, 2015, 39(10): 941-947.
- HU Y P, XU Z, WANG W, et al. Research progress in removal of chromium in environment by electrokinetic remediation[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(10): 941-947.
- [16] 马莉, 张国庆, 曾彩明. 化学强化剂在电动修复技术中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2008(1): 38-44.
- MA L, ZHANG G Q, ZENG C M. Progress in the application of chemical enhancers in electrokinetic remediation process [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008(1): 38-44.
- [17] HE C Q, HU A N, WANG F F, et al. Effective remediation of cadmium and zinc co-contaminated soil by electrokinetic-permeable reactive barrier with a pretreatment of complexing agent and microorganism[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407: 126923. DOI: 10.1016/j.cej.2021.126923.
- [18] RYU B G, YANG J S, KIM D H, et al. Pulsed electrokinetic removal of Cd and Zn from fine-grained soil[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(6): 1039-1047.
- [19] SHU J C, SUN X L, LIU R L, et al. Enhanced electrokinetic remediation of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue using pulsed electric field in different enhancement agents[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 171: 523-529.
- [20] JEON E K, RYU S R, BAEK K. Application of solar-

- cells in the electrokinetic remediation of As-contaminated soil[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 181: 160-166.
- [21] ZHANG S X, ZHANG J, CHENG X Z, et al. Electrokinetic remediation of soil containing Cr(VI) by photovoltaic solar panels and a DC-DC converter[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, 90(4): 693-700.
- [22] HABIBUL N, HU Y, SHENG G P. Microbial fuel cell driving electrokinetic remediation of toxic metal contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 9-14.
- [23] FU R B, WEN D D, XIA X Q, et al. Electrokinetic remediation of chromium(Cr)-contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 601-608.
- [24] SONG T S, ZHANG J G, HOU S, et al. In situ electrokinetic remediation of toxic metal-contaminated soil driven by solid phase microbial fuel cells with a wheat straw addition [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, 93 (10): 2860-2867.
- [25] OBIRI N F, GRAJALES M S J, MALINA G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation [J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 243-259.
- [26] HAN J G, HONG K K, KIM Y W, et al. Enhanced electrokinetic (E/K) remediation on copper contaminated soil by CFW (carbonized foods waste) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 530-538.
- [27] YAO W K, CAI Z P, SUN S Y, et al. Electrokinetic-enhanced remediation of actual arsenic-contaminated soils with approaching cathode and Fe-0 permeable reactive barrier [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(3): 1526-1533.
- [28] DEBORAH C A, MAJA B D, CARLOS A M H, et al. Coupling electrokinetic with a cork-based permeable reactive barrier to prevent groundwater pollution: a case study on hexavalent chromium-contaminated soil[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 434: 140936. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140936.
- [29] ZHOU H D, XU J H, LV S F, et al. Removal of cadmium in contaminated kaolin by new-style electrokinetic remediation using array electrodes coupled with permeable reactive barrier[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 239: 116544. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116544.
- [30] YU X, MUHAMMAD F, YAN Y J, et al. Effect of chemical additives on electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil coupled with a permeable reactive barrier[J]. *Royal Society Open Science*, 2019, 6(5): 182138. DOI: 10.1098/rsos.182138.
- [31] MA C Z, LI J P, XIA W, et al. Effect of additives on the remediation of arsenic and chromium co-contaminated soil by an electrokinetic-permeable reactive barrier [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 29(8): 11966-11975.
- [32] 孙庆春. 渗透反应墙及电动技术修复重金属污染地下水 and 土壤[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- SUN Q C. Permeable reactive barrier and electric technology remediate groundwater and soil polluted by heavy metal [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [33] XIAO J, PANG Z H, ZHOU S K, et al. The mechanism of acid-washed zero-valent iron/activated carbon as permeable reactive barrier enhanced electrokinetic remediation of uranium-contaminated soil [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 244: 116667. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116667.
- [34] TESSIER A, CAMPBELL P, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [35] 王庆鹤, 孙若楠, 蔡深文, 等. 某锰矿区土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(5): 102-110.
- WANG Q H, SUN R N, CAI S W, et al. Speciation transformation and ecological risk assessment of heavy metals in soil profile of a manganese ore area [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(5): 102-110.
- [36] CHEN R, ZHOU L, WANG W Z, et al. Enhanced electrokinetic remediation of copper-contaminated soil by combining steel slag and a permeable reactive barrier[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2022, 12(16): 7981. <https://doi.org/10.3390/app12167981>.
- [37] WENG C H, LIN T Y, CHU S H, et al. Laboratory-scale evaluation of Cr(VI) removal from clay by electrokinetics incorporated with Fe(0) barrier [J]. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 2006, 10(3): 171-178.
- [38] WENG C H, LIN Y T, LIN T Y, et al. Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron [J]. *Journal of Hazardous,*

- Materials, 2007, 149(2): 292-302.
- [39] SHARIATMADARI N, WENG C H, DARYAEE H. Enhancement of hexavalent chromium[Cr(VI)] remediation from clayey soils by electrokinetics coupled with a nano-sized zero-valent iron barrier[J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(6): 1071-1079.
- [40] SUZUKI T, KAWAI K, MORIBE M, et al. Recovery of Cr as Cr(III) from Cr(VI)-contaminated kaolinite clay by electrokinetics coupled with a permeable reactive barrier[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 297-303.
- [41] XU Y, XIA W, HOU H, et al. Remediation of chromium-contaminated soil by electrokinetics and electrokinetics coupled with CaAl-LDH permeable reaction barrier[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(25): 20479-20486.
- [42] 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.
- [43] LI Y L, SHAO M G, HUANG M H, et al. Enhanced remediation of heavy metals contaminated soils with EK-PRB using β -CD/hydrothermal biochar by waste cotton as reactive barrier[J]. Chemosphere, 2022, 286: 131470. DOI:10.1016/j.chemosphere.2022.131470.
- [44] 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.