

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023120505

CSTR:32061.14.hjhx.2023120505

欧阳涌, 郑刘根, 丁丹, 等. 柠檬酸-氯化铁混合电解质溶液电动修复 Cu 污染底泥[J]. 环境化学, 2025, 44(4): 1478-1486.

OUYANG Yong, ZHENG Liugen, DING Dan, et al. Electrokinetic remediation of copper contaminated sediment using a citric acid-ferric chloride mixed electrolyte solution[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (4): 1478-1486.

柠檬酸-氯化铁混合电解质溶液电动修复 Cu 污染底泥*

欧阳涌^{1,2} 郑刘根^{1,2 **} 丁 丹³ 单士锋³ 罗传华³

(1. 安徽大学资源与环境工程学院, 合肥, 230000; 2. 安徽省矿山生态修复工程实验室, 合肥, 230000;
3. 安徽省一般工业固废处置与资源化利用工程研究中心, 铜陵, 244000)

摘 要 电动修复过程中, 底泥中重金属的赋存形态影响着其迁移能力. 为提高电动修复对底泥重金属污染的修复效率, 以铜陵市某河道 Cu 污染底泥为研究对象, 开展了复合电解质溶液(柠檬酸+氯化铁)对电动修复的影响研究, 探究了不同电解质和复合电解质中氯化铁的浓度对电动修复中铜迁移效率的影响, 揭示了修复后底泥中铜赋存形态的影响因素. 实验结果表明, 在电压梯度为 $1.5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 修复周期为 5 d 的条件下, 采用纯水、柠檬酸 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、柠檬酸 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + 氯化铁 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 作为电解质溶液的条件下对铜的去除效率分别达到 27.61%、40.39%、51.16%、62.59%、61.34%, 实验最佳电解质组合为柠檬酸 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + 氯化铁 ($0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 与单一的柠檬酸相比, 柠檬酸与氯化铁混合能有效提高铜的迁移效率; Visual MINTEQ 软件模拟结果显示, 柠檬酸和铜形成的带正电有机-金属配合物有利于底泥中 Cu 的去除, 柠檬酸与氯化铁溶液能够提高底泥中 Cu 向弱酸提取态转化, 从而提高 Cu 的迁移能力. 研究结果可为河道底泥电动修复重金属污染提供参考和借鉴.

关键词 底泥, 重金属污染, 电动修复, 混合电解质溶液.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Electrokinetic remediation of copper contaminated sediment using a citric acid-ferric chloride mixed electrolyte solution

OUYANG Yong^{1,2} ZHENG Liugen^{1,2 **} DING Dan³ SHAN Shifeng³ LUO Chuanhua³

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei, 230000, China; 2. Anhui Province Mine Ecological Restoration Engineering Laboratory, Hefei, 230000, China; 3. Anhui Province General Industrial Solid Waste Disposal and Resource Utilization Engineering Research Center, Tongling, 244000, China)

Abstract In the process of electrokinetic remediation, the fugitive morphology of heavy metals in the substrate affects their migration ability. In order to improve the remediation efficiency of electrokinetic remediation on heavy metal contamination of the sediment, the effect of composite electrolyte solution (citric acid + ferric chloride) on electrokinetic remediation was carried out by taking Cu-contaminated substrate of a river channel in Tongling city as the research object, and the effects of different electrolytes and the concentration of ferric chloride in the composite electrolyte on

2023 年 12 月 5 日收稿(Received: December 5, 2023).

* 国家自然科学基金资助项目(42072201), 安徽高校协同创新项目(GXXT-2021-017)和安徽省一般工业固废处置与资源化利用工程研究中心科技攻关项目(KJGG-2022-7)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42072201), Anhui University Collaborative Innovation Project (GXXT-2021-017) and Science and Technology Research Project of Anhui General Industrial Solid Waste Disposal and Resource Utilization Engineering Research Center (KJGG-2022-7).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: lgzheng@ustc.edu.cn

the migration efficiency of Cu migration in electrokinetic remediation were investigated, and the influencing factors of the Cu-endowed morphology of the remediated substrate were revealed. The experimental results showed that under the condition of voltage gradient of $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ and during a 5-day treatment, Deionized water, citric acid ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), citric acid ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) + ferric chloride ($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) as the electrolyte solution, the removal efficiency of copper reached 27.61%, 40.39%, 51.16%, 62.59%, 61.34%, respectively, and the optimal combination of electrolytes in the experiment was citric acid ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) + ferric chloride ($0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); compared with citric acid alone, the citric acid mixed with ferric chloride can effectively improve copper migration efficiency; Visual MINGTEQ software simulation results showed that the positively charged organo-metallic complex formed by citric acid and copper is favorable for the removal of Cu from the substrate, and the solution of citric acid and ferric chloride can improve the conversion of Cu in the substrate to the weakly acid extractive state. The results of the study can provide reference and lesson for electric remediation of heavy metal pollution in river substrates.

Keywords sediment, heavy metal contamination, electrokinetic remediation, mixed electrolyte solution.

河流湖泊是生态环境的重要载体, 金属矿产资源的开发利用往往导致伴随的重金属排入河流从而导致河流中重金属浓度的累积^[1]. 进入水体中的重金属具有持久性、生物累积性和不可生物降解性的特点, 不仅会破坏生态系统, 还会通过食物链进入人体危害人体健康. 河流中的重金属经过沉积汇集在底泥中, 造成了底泥重金属的污染^[2]. 当外部环境改变时, 底泥中的重金属会再次释放到水体中, 导致水体的二次污染. 底泥重金属污染是世界广泛关注的一个环境问题, 底泥重金属污染的修复刻不容缓^[3]. 铜是生物体内必需的微量元素, 但人体摄入含量过高时则会导致新陈代谢紊乱、肝胆等人体器官的损伤^[4]. 底泥重金属修复技术分为原位与异位修复技术, 原位修复是在原地通过物理、化学、生物等技术手段对底泥进行修复, 异位修复是指疏浚清淤后对底泥进行无害化处理^[5]. 目前, 底泥重金属污染常见处理技术有固化技术、化学浸提、植物修复等; 李海波等^[6]研究表明 FeS 的添加量为 5%(质量分数)在水溶液初始 pH=2 时能有效稳定化湖泊底泥中的重金属铜, 稳定化率达到 72.83%; 刘叶等^[7]合成了一系列温敏性超支化聚合物, 并主要选取第三代聚合物 HPG-33 采用振荡法研究了其淋洗修复重金属污染底泥的影响, 结果表明金属去除率和聚合物分子量呈正相关关系, 在一定的淋洗条件下铜的去除率可达到百分 86.72%. 电动修复技术是一种经济、高效率且对环境友好的污染修复技术, 对底泥进行处理以达到可资源化利用的效果^[8]. 电动修复技术是使底泥里的污染物在电场的作用下通过电迁移、电泳、电渗析等作用移动到两端的电极室达到污染物与底泥分离的目的^[9]. 电动修复过程中所产生的聚焦反应以及电极极化现象严重影响修复效率, 优化修复条件改进电动修复技术是目前研究的热点^[10]. Elicker 等^[11]实验研究表明在电解液流量为 $1.34\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、电压为 20 V 的条件下, 经过 40 h 的实验, 铜的去除率可达到在 50% 以上. Tang 等^[12]使用乙二胺二琥珀酸(EDDS)作为电解质溶液, 利用接近阳极的布极方式进行电动修复, 重金属铜的去除效率为 $52.2\% \pm 2.57\%$.

本文采用有机酸柠檬酸复合氯化铁作为电解质溶液对铜污染底泥进行修复, 对修复过程中电流、修复前后底泥 pH、底泥重金属含量以及赋存形态变化进行分析. 探究复合电解质溶液浓度对电动修复实验的影响、复合电解质电动修复底泥时铜金属离子的去除机制及迁移机制. 使用 Visual MINTEQ 软件模拟电动修复过程中底泥 pH 环境改变对电动修复的影响. 为电动修复去除底泥铜污染提供理论依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验样品与装置

实验底泥取自安徽省铜陵市秀水河, 采集于 2022 年 11 月进行, 利用抓斗式底泥采集器和铁锹等

工具,在近岸处采集底泥.采集深度约为 10—20 cm.采集后的底泥置于聚乙烯自封袋中保存运回实验室并标记编号及采样时间.采集的底泥经自然风干后,去除草木根茎、石块后碾磨过 10 目筛后储存待测.根据国标方法测定底泥的理化性质,结果如表 1 所示.

表 1 底泥基础理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of sediment

pH	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) Electric conductivity	有机质/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Organic matter	底泥机械组成/% Sediment mechanical composition			铜/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Copper concentration
			黏粒	粉粒	沙粒	
			Clay particle	Silt	Grain of sand	
7.1±0.06	687±6.24	31.8±1.87	42.98	55.62	1.39	239.91±7.68

实验装置如图 1 所示,实验槽材料为有机玻璃,装置由土壤室跟电极室两个部分组成.实验槽总体尺寸为 33 cm×15 cm×10 cm,中间为土壤室 20 cm×15 cm×10 cm,两边为电极室 5 cm×15 cm×10 cm.土壤室与电极室之间分别由两块隔板隔开,隔板上均匀分布直径 5 mm 小孔,两隔板中有 5 mm 的间隔放置定性滤纸,确保实验时土壤不会进入电极室中.石墨棒状电极 $\varphi 5\text{ mm}\times 90\text{ mm}$.修复后将土壤划分 5 个区域分别为 S1—S5.

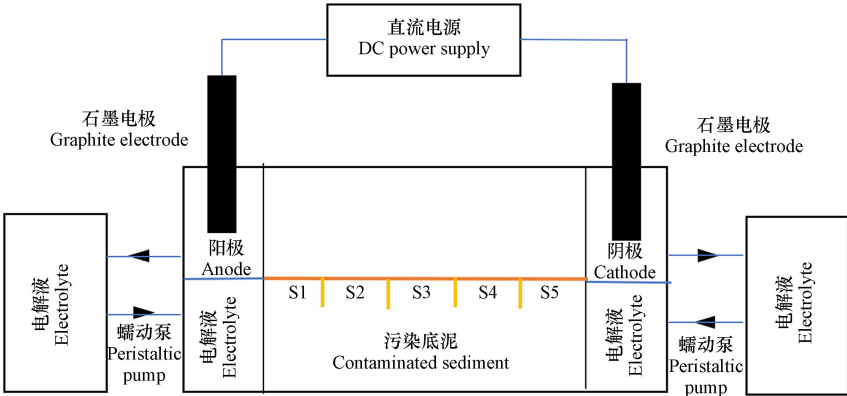


图 1 电动修复实验反应器示意图
Fig.1 A schematic diagram of the experimental reactor for electrokinetic remediation

1.2 实验方法

将 1000 g 实验底泥放入土壤室中,压实并加入适量的水静置 12 h.待土壤达到饱和状态在电极室加入电解液,电解液液面略低于实验泥样,蠕动泵以 5 r·min⁻¹ 工作速度将储液罐中的电解液循环入电极室.打开恒压直流电源,实验电压梯度为 1.5 V·cm⁻¹.实验探究以纯水、柠檬酸、柠檬酸(0.1 mol·L⁻¹)和 FeCl₃(0.01、0.02、0.05 mol·L⁻¹)复合电解质溶液修复周期 5 d 对电动修复底泥重金属污染的影响.电动修复实验设计如表 2 所示.

表 2 电动修复实验设计
Table 2 Experimental design of electrokinetic remediation

实验 Experiment	电解液种类 Electrolyte	电解液浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) Concentrations of electrolyte	电压梯度/($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) Voltage gradient	电极 Electrodes	修复周期/d Time
EK-0	水	0	1.5	石墨	5
EK-1	柠檬酸	0.1	1.5	石墨	5
EK-2	柠檬酸+氯化铁	0.1+0.01	1.5	石墨	5
EK-3	柠檬酸+氯化铁	0.1+0.02	1.5	石墨	5
EK-4	柠檬酸+氯化铁	0.1+0.05	1.5	石墨	5

待实验结束后,将泥样分成 5 份(S1—S5)取样烘干后碾磨过筛后测定修复后样品的 pH、重金属总量以及重金属在泥样中的赋存形态.用 visual MINGTEQ 模拟探究修复机理.

1.3 分析方法

底泥 pH 的测定: 取 10 g 过 10 目筛的泥样放入 50 mL 离心管中, 按 1:2.5 比例加入 25 mL 水, 振荡 30 min 后静置 30 min 后用 pH 计测定 pH 值.

底泥重金属含量测定: 取过 100 目筛干燥后的底泥放入消解罐中, 再依次加入 5 mL HNO₃ 与 5 mL HF 后将消解罐放入微波消解装置炉腔进行消解^[13]. 消解结束冷却后将消解后样品转入通风橱中加入 3 mL 高氯酸赶酸, 赶酸后转移到容器中定容到 50 mL, 用 0.45 μm 滤膜过滤. 后用 ICP-MS 电感耦合等离子质谱测定其重金属含量.

金属在底泥中赋存形态用 BCR 连续提取法^[14] 分析, 其主要形态分为 4 种: 弱酸提取态、可还原态、可氧化态以及残渣态. 弱酸提取态: 将 20 mL 醋酸(0.11 mol·L⁻¹)加入到 0.5 g 样品中, 在室温条件下振荡 16 h, 再在 3000 r·min⁻¹ 离心 10 min 后取出上清液, 向残渣中加入约 10 mL 超纯水沉淀后, 继续离心取上清, 并用 HNO₃ (2% V/V)定容到 50 mL, 用 0.45 μm 滤膜过滤后待测. 可还原态测定: 在上一步残渣加入 20 mL NH₂OH·HCl 振荡 16 h. 离心, 按步骤 1 稀释上清液. 可氧化态测定: 在上一步残渣中加入 5 mL H₂O₂(30%), 放置 30 min, 偶尔手动摇匀. 移除盖子在水浴中(85±2)℃ 加热 1 h, 加 5 mL H₂O₂ 处理, 再加入 25 mL CH₃COONH₄ (1 mol·L⁻¹), 振荡 16 h. 离心, 按步骤 1 稀释上清. 残渣态: 取上一步残渣在烘箱中烘干后同上重金属含量测定方法进行消解后测定.

1.4 计算方法

重金属的去除率公式如下公式所示:

$$Q = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\%$$

(1)

式中, Q 为重金属的去除率, C_0 和 C 分别是底泥中重金属修复前和修复后的含量, mg·kg⁻¹.
电动修复总能耗计算公式如下:

$$E = U \int I dt$$

(2)

式中, U 为施加电压(V); I 为修复电流(A); t 为修复时间(h).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 修复过程中电流与能耗的变化

不同电解质溶液修复过程中电流变化趋势如图 2(a)所示. 从图 2(a)可以看出, EK-0 起始电流和电流峰值远低于其他实验组, 是因为纯水作为电解质溶液含有的带电粒子数量较少. EK-1 加入柠檬酸作为电解质溶液的实验组电流逐渐增大, 在 50 h 左右达到峰值为 0.074 A, 而加入 FeCl₃ 复合电解质溶液组电流 30 h 左右达到峰值, 且随着复合 FeCl₃ 的浓度增加峰值也随着增加, EK-4 最高电流达到了 0.104 A, 高于其他对照组. 电流跟电解质溶液中的自由离子、土壤中流动离子、电极室电解产生的 H⁺和 OH⁻离子浓度密度相关^[15]. 使用柠檬酸和柠檬酸与氯化铁作为电解质溶液时起始电流显著增多, 主要是引入了可移动离子(Cl⁻、Fe⁺)水解产生 H⁺(Fe³⁺ + 3H₂O → Fe(OH)₃ + 3H⁺)^[16]. 电流总体的变化趋势为, 电流随着修复时间增加逐渐增加, 底泥中可移动的金属离子迁移到电极室, 电流开始下降最后趋于稳定.

电动修复能耗与运行成本密切相关, 修复后能耗关系见图 2(b). 电动修复 120 h 后纯水作为电解质溶液的能耗最少, 修复过程电流值相对较小, EK-4(0.1 mol·L⁻¹CA + 0.05 mol·L⁻¹FeCl₃)消耗能量最多, 为 0.26 kWh. 以柠檬酸为电解质溶液的 EK-1 与柠檬酸和氯化铁混合溶液作为电解质溶液的 EK-2—EK-4 能耗差距并不是很大, 但是修复效率混合电解质溶液比单柠檬酸提高明显. 在几组对照实验中, 累积能耗都随着时间逐渐增加, 且累积能耗与电流呈正相关^[17].

2.2 电动修复后底泥中 pH 的变化

图 3 为电动修复后 S1—S5 各位置 pH 值分布. 从图 3 中可以看出, EK-0 底泥 pH 靠近阳极位置 S1 底泥最低为酸性(pH3.41), 随着距离阴极位置靠近 pH 逐渐增加到 S5 底泥为碱性(pH8.83). 底泥

pH 变化是因为电极室中发生电解反应, 阴极室中产生 OH^- , 阳极室中生成 H^+ . 两种离子在电场的作用下通过电迁移、电渗析、电泳和自由扩散作用向相反的电极迁移^[8]. EK-1 在加入柠檬酸溶液作为电解质后, 底泥 pH 分布比较均匀, 柠檬酸释放大量的 H^+ 中和了阴极电解反应产生的 OH^- , 柠檬酸有着较好的 pH 控制效果^[18]. EK-2—EK-4 柠檬酸混合氯化铁作为电解液后由于反应的进行增加了水电解的强度, 从而加入氯化铁后 pH 高于 EK-1. 除了纯水对照组其他 4 组电动修复后的底泥 pH 都低于修复前的 pH(7.1). 酸性条件下有利于底泥中重金属的解吸提高污染物的迁移效率^[19], 且 pH 过高时 Cu 也会与 OH^- 形成沉淀堵塞土壤以及电极室与修复室之间隔板的孔隙, 从而影响修复效率.

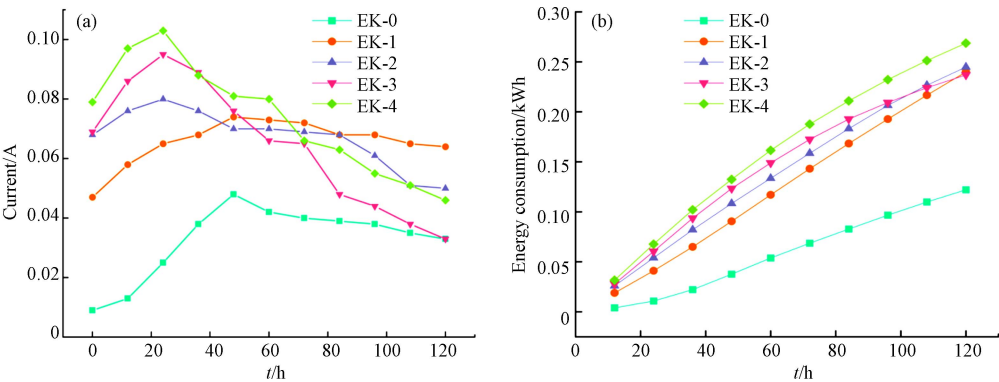


图 2 修复过程中电流(a)和能耗(b)的变化
Fig.2 Changes of electric current (a) and energy consumption (b) during the EK remediation

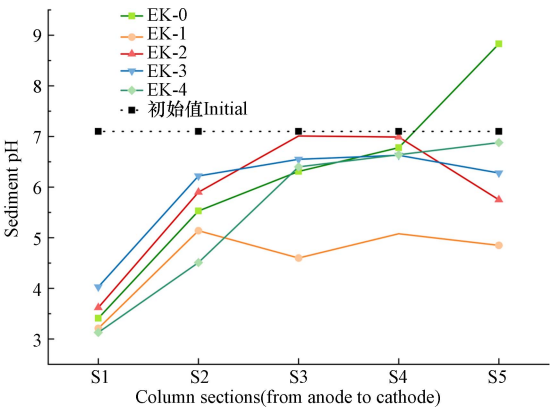


图 3 电动修复后底泥 pH 变化
Fig.3 Changes of soil pH after electrokinetic remediation

2.3 修复后底泥中的重金属含量的迁移改变

电动修复后底泥各截面 Cu 含量分布如图 4 所示. 底泥中 Cu 起始浓度为 $239.91\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, EK-0 组采用去离子水作为电解质时修复后, S1、S2、S3、S4、S5 的 5 个区域去除率为 41%、16%、25%、26%、27%, 总体去除效率较低为 27.61%. 可能受电动修复水解反应影响, 靠近阴极处 pH 较高, 碱性条件不利于底泥中 Cu 的迁移. 底泥中铜的迁移与底泥 pH 相关, 加入柠檬酸后有效缓和了底泥 pH 的突变, 酸性条件更有利于铜离子的解吸^[20], 柠檬酸作为电解质铜去除效率明显提高, 平均去除率为 40.39%.

柠檬酸和氯化铁混合溶液作为电解质溶液进行电动修复时, 引入更多的自由离子(如 Fe^{3+} 、 Cl^-), 改善了底泥的电导率, 较高的电导率增强了电流密度, 加快了土壤中自由离子的迁移速度, 提高了 EK 修复中铜的去除效率 EK-2—EK-4 分别达到了 51.16%、62.59%、61.34%. 当 EK-4 氯化铁浓度提升至 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 修复效率相对于 EK-3 氯化铁浓度 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时有所下降. 主要是 Fe^{3+} 的引入引起了一系列氧化还原反应, 导致土壤系统中三价铁和二价铁的比例发生变化, 从而导致土壤孔隙的氧化还原电位发生变化, 氧化还原点位的改变影响电渗流的强度和方向, 降低了铜的去除效率^[21]. Fe^{3+} 经过长时间的水解反应($\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$), 容易形成絮凝性高的氢氧化铁胶体, 导致铜在底泥表面解吸^[16].

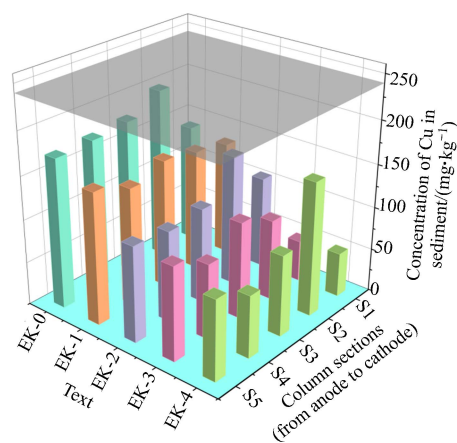


图 4 电动修复后底泥残余 Cu 含量

Fig.4 Content of residual Cu in sediment after electrokinetic remediation

2.4 重金属赋存形态的变化

底泥中铜的赋存形态影响着其迁移特征, 电动修复结束后底泥各区域 Cu 形态占比见图 5. 未修复的底泥中铜主要以难溶稳定的残渣态(73.05%)形式存在, 弱酸提取态、可氧化态、可还原态占比分别为 12.94%、5.54%、8.46%. 电动修复后, 底泥中铜赋存形态表现为, 残渣态与可氧化态降低而弱酸可交换态明显提高, 可还原态分布变化趋势并不明显. 重金属稳定形态的下降说明, 电动修复作用一定程度破坏了底泥中某些矿物的晶格组成, 使部分重金属释放到底泥中^[22].

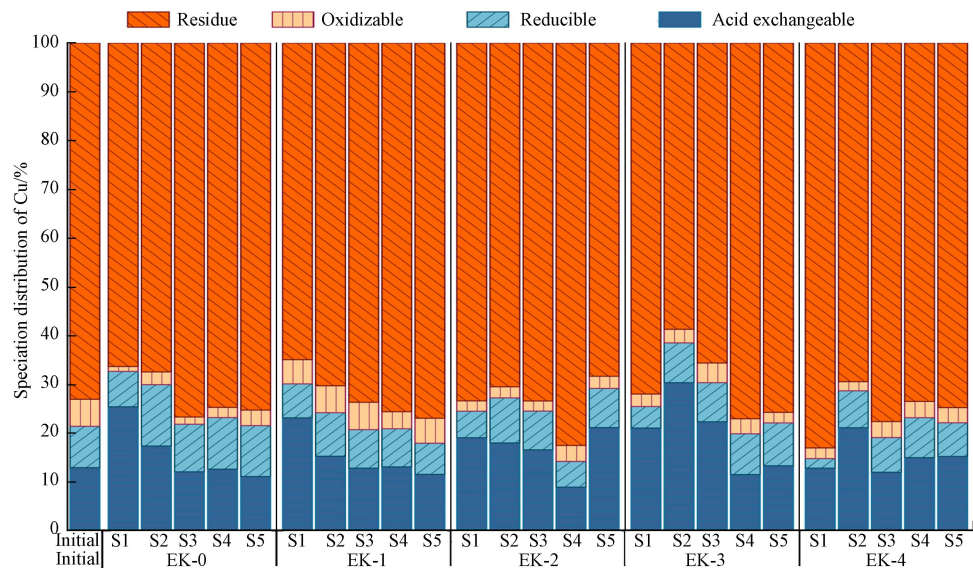


图 5 电动修复结束后底泥各区域 Cu 形态占比

Fig.5 The proportion of fractions of Cu in different regions of sediment after electrokinetic remediation

在对照组 EK-0 与非混合电解质溶液柠檬酸修复组 EK-1 中, 弱酸可提取态分布从阳极到阴极逐渐减少, 主要与电动修复电解产生的 H^+ 、 OH^- 迁移使底泥酸碱性改变有关, 酸性条件有利于底泥中铜转化为弱酸提取态^[23]. 当 EK-2—EK-4 实验组添加了氯化铁时, 弱酸提取态分布提高幅度明显, EK-3、EK-4 在 S2 区域弱酸提取态铜分布达到了 30.34%、21.13%, 主要是由于 Fe^{3+} 水解产生的氢氧化铁对铜离子的转化产生影响. 电动力学作用可以改变土壤团聚体、胶体颗粒的组成结构, 进而影响重金属的形态特征促进重金属离子的解离与转化^[24].

2.5 金属离子结合形态分析

分析土壤溶液环境中不同的电解质溶液与重金属的结合形式, 经修复后的底泥大部分在 3 到 7 之间, 所以设置 pH 范围为 1—7 以及电解液浓度为参数, 使用 Visual MINTQE 3.1 软件对铜形态进行拟合^[25]. 图 6a—d 分别对应着修复组 EK-1—EK-4, 从图 6 可以看出, 在 pH 较低时, 铜与柠檬酸与 Cl^- 的结

合形式以分子及带正电的离子为主(Cu^{2+} 、 $\text{CuH}_2\text{Citrate}^+$ 、 CuH-Citrate(aq)),随着底泥 pH 增加,带正点离子减少,负电离子增加.氯化铁与柠檬酸混合电解液修复时,引入了 CuCl^+ 、 $\text{CuCl}_2(\text{aq})$,但它们的含量相对较低,只在 pH 较低时存在,且随着混合电解液投入的 FeCl_3 增加而增加,而当 FeCl_3 浓度过低时, $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ 不存在.

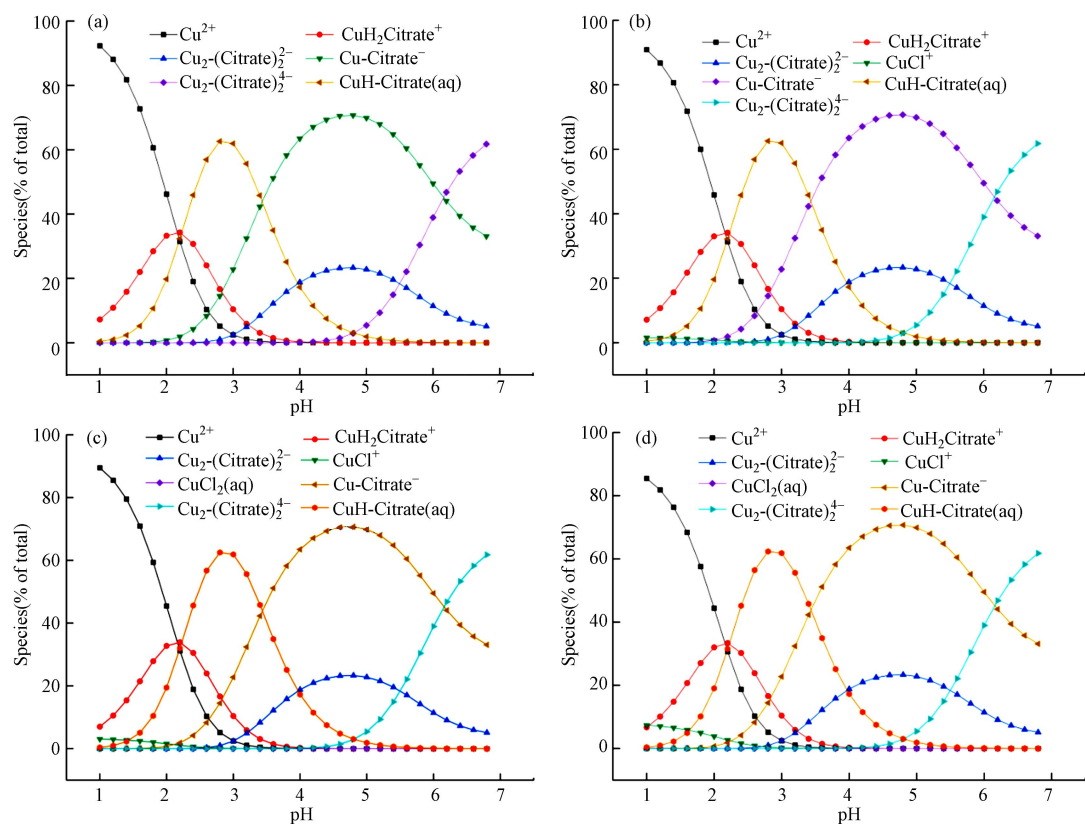


图 6 Visual MINTEQ 软件模拟不同电解质溶液与铜的结合形态

Fig.6 Visual MINTEQ software simulates the binding forms of different electrolyte with Cu

模拟曲线总体变化趋势说明,酸性越强则重金属与酸根离子结合反而越弱,重金属以带正电的离子为主,带正电离子在电场的作用下向相反电荷方向(阴极)移动^[26].从 S1—S5 底泥 pH 呈先升高后相对稳定的趋势,在这段范围里 Cu-Citrate^- 、 $\text{Cu}_2-(\text{Citrate})_2^{2-}$ 先升高后降低,可能这是导致重金属去除在 5 个区域中有波动的原因.重金属与柠檬酸和 Cl 组成的配合物形式存在有利于重金属在底泥中的迁移.

3 结论(Conclusion)

- (1)氯化铁混合柠檬酸作为电解质溶液有效提高了铜的迁移速率,迁移效果依次为: $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CA}+0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3>0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CA}+0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3>0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CA}+0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3>0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CA}>\text{Deionized water}$.铜去除效率并非随着混合电解质中 FeCl_3 的浓度升高而一直升高,相反当 FeCl_3 浓度过高时反而会影响重金属的去除效率.
- (2)柠檬酸或者柠檬酸与氯化铁混合溶液作为电解液时,能够促进铜由难迁移的赋存形态向易迁移的弱酸提取态转化.
- (3)Visual MINTEQ 模拟结果表明: pH 较低时,柠檬酸根离子和氯离子与铜形成带正电的金属配合物往阴极移动,提高了铜的去除效率,酸根离子与金属结合形态随着 pH 变化较大.
- (4)柠檬酸、氯化铁混合电解液引入了移动离子,有效的提高了电流,电流的增加提高了修复效率,能耗也随着增加.

参考文献 (References)

- [1] 周巧巧, 任勃, 李有志, 等. 中国河湖水体重金属污染趋势及来源解析 [J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2044-2054.
ZHOU Q Q, REN B, LI Y Z, et al. Trends and sources of dissolved heavy metal pollution in water of rivers and lakes in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(8): 2044-2054 (in Chinese).
- [2] 孙芹菊, 林少华, 高莉苹, 等. 生物炭原位修复重金属污染底泥研究现状与展望 [J]. 应用化工, 2021, 50(8): 2200-2206, 2214.
SUN Q J, LIN S H, GAO L P, et al. Research status and prospect of *in situ* remediation of heavy metal contaminated sediment with biochar [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(8): 2200-2206, 2214 (in Chinese).
- [3] 胡兰文, 陈明, 杨泉, 等. 底泥重金属污染现状及修复技术进展 [J]. 环境工程, 2017, 35(12): 115-118, 123.
HU L W, CHEN M, YANG Q, et al. Present situation of heavy metal pollution in sediments and its remediation technologies [J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(12): 115-118, 123 (in Chinese).
- [4] 黄菲, 闫梦, 常建宁, 等. 不同菌糠生物炭对水体中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能 [J]. 环境化学, 2020, 39(4): 1116-1128.
HUANG F, YAN M, CHANG J N, et al. Adsorption performance of Cu^{2+} and Cd^{2+} in water by different biochars derived from spent mushroom substrate [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(4): 1116-1128 (in Chinese).
- [5] 魏丽, 于冰冰, 冯国杰, 等. 重金属污染河道底泥稳定化固化修复工程技术研究 [J]. 环境工程, 2013, 31(增刊 1): 151-155.
WEI L, YU B B, FENG G J, et al. Research on stabilization/solidification remedial technology of river sediments contaminated by heavy metals [J]. *Environmental Engineering*, 2013, 31(S1): 151-155 (in Chinese).
- [6] 李海波, 曹梦华, 吴丁山, 等. 硫化亚铁稳定化修复重金属污染湖泊底泥的效率及机理 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 3258-3263.
LI H B, CAO M H, WU D S, et al. Stabilization efficiency and mechanism of heavy metals in contaminated lake sediments by ferrous sulfide [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(5): 3258-3263 (in Chinese).
- [7] 刘叶, 陈靓, 徐帆, 等. 温敏性超支化聚合物淋洗重金属污染底泥的研究 [J]. 中国环境科学, 2024, 44(4): 2130-2136.
LIU Y, CHEN L, XU F, et al. Study on leaching of heavy metal contaminated sediment with temperature-sensitive hyperbranched polymer [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(4): 2130-2136 (in Chinese).
- [8] 赵鹏, 肖保华. 电动修复技术去除土壤重金属污染研究进展 [J]. 地球与环境, 2022, 50(5): 776-786.
ZHAO P, XIAO B H. A review of heavy metal removal from soil by electrokinetic remediation [J]. *Earth and Environment*, 2022, 50(5): 776-786 (in Chinese).
- [9] 张小江, 宗志强, 叶静宏, 等. 土壤重金属污染强化电动修复研究进展 [J]. 东华大学学报 (自然科学版), 2021, 47(6): 91-99.
ZHANG X J, ZONG Z Q, YE J H, et al. Research progress on enhanced electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soil [J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2021, 47(6): 91-99 (in Chinese).
- [10] 李敏, 陈洪岳, 孙照明, 等. 电动联合法对复合重金属污染底泥的修复 [J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1652-1661.
LI M, CHEN H Y, SUN Z M, et al. Electrokinetic combination remediation of sediment contaminated with complex heavy metals [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(5): 1652-1661 (in Chinese).
- [11] ELICKER C, SANCHES FILHO P J, CASTAGNO K R L. Electoremediation of heavy metals in sewage sludge [J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31(2): 365-371.
- [12] TANG J, QIU Z P, TANG H J, et al. Coupled with EDDS and approaching anode technique enhanced electrokinetic remediation removal heavy metal from sludge [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 272: 115975.
- [13] 袁静. 微波消解-ICP-MS 测定土壤和底泥中的 12 种金属元素 [J]. 中国环境监测, 2012, 28(5): 96-99.
YUAN J. Determination of 12 metals in soil and sediment by microwave digestion and ICP-MS [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(5): 96-99 (in Chinese).
- [14] PAN H, HSE C Y, GAMBRELL R, et al. Fractionation of heavy metals in liquefied chromated copper arsenate 9-treated wood sludge using a modified BCR-sequential extraction procedure [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(2): 201-206.
- [15] WANG Y C, LI A, CUI C W. Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: Mechanisms and applicability [J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129071.
- [16] XIAO J, ZHOU S K, CHU L P, et al. Electrokinetic remediation of uranium(VI)-contaminated red soil using composite electrolyte of citric acid and ferric chloride [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(4): 4478-4488.
- [17] 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.
- [18] SCIALDONE O, RANDAZZO S, GALIA A, et al. Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl [J]. *Water Research*, 2009, 43(8): 2260-2272.
- [19] 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.
- [20] XIE N, CHEN Z, WANG H M, et al. Activated carbon coupled with citric acid in enhancing the remediation of Pb-contaminated soil by electrokinetic method [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 308: 127433.

- [21] CAMESELLE C, PENA A. Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 104: 209-217.
- [22] 李敏, 赵博华, 于禾苗, 等. 植物-电动耦合修复重金属污染土的效能及其强化机制 [J]. 土木与环境工程学报 (中英文), DOI:10. 11835/j. issn. 2096-6717. 2023. 082.
LI M, ZHAO B H, YU H M, et al. Remediation efficiency and strengthening mechanism of heavy metal contaminated soil under phytore-electric coupling treatment[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, DOI:10. 11835/j. issn. 2096-6717. 2023. 082 (in Chinese).
- [23] WANG Y C, HAN Z J, LI A, et al. Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals contaminated soil by biodegradable complexing agents[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 283: 117111.
- [24] WU J N, WEI B, LV Z W, et al. To improve the performance of focusing phenomenon related to energy consumption and removal efficiency in electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 272: 118882.
- [25] 高建明, 蔡宗平, 孙水裕, 等. 不同有机酸电解液循环强化电动修复重金属污染土壤的研究 [J]. 环境科学学报, 2023, 43(9): 322-332.
GAO J M, CAI Z P, SUN S Y, et al. Study on circulation-enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated by heavy metals with different organic acids as electrolytes[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(9): 322-332 (in Chinese).
- [26] 周书葵, 颜加情, 段毅, 等. 酒石酸-氯化铁复合电解液强化改良电动装置修复铀污染模拟土壤及机理分析 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(8): 4127-4136 .
ZHOU S K, YAN J Q, DUAN Y, et al. Mechanism of enhanced modified electrokinetic device performance in remediating simulated soil contaminated with uranium using tartaric acid-ferric chloride composite electrolyte[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(8): 4127-4136 (in Chinese).