

孟凡生, 聂兰玉, 薛浩, 等. 高锰酸钾氧化-电动强化修复 Cr(Ⅲ)污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1125–1131.

MENG Fan-sheng, NIE Lan-yu, XUE Hao, et al. Potassium permanganate oxidation-electrokinetic advanced remediation for soils contaminated with trivalent chromium[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1125–1131.

高锰酸钾氧化-电动强化修复 Cr(Ⅲ)污染土壤

孟凡生¹, 聂兰玉², 薛浩¹, 张道萍¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 日照市环境保护局, 山东 日照 276826)

摘要: 铬渣污染土壤中三价铬[Cr(Ⅲ)]比例较高, 为解决常规电动修复方法对 Cr 污染土壤中 Cr(Ⅲ)去除效率低的问题, 提出了高锰酸钾氧化-电动强化修复技术。以配制的 Cr(Ⅲ)污染高岭土和国内某铬渣污染场地土壤为研究对象, 施加 $1\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 直流电压, 采用阴极添加 KMnO_4 溶液的形式氧化 Cr(Ⅲ), 试验运行 96 h。试验结果表明: 通过高锰酸钾氧化, 高岭土配土组的总铬去除效率从对照组的 32.4% 提高到 78.4%, 铬渣污染土壤组从对照组的 20.9% 提高到 42.6%, 添加 KMnO_4 溶液浓度增加, 去除效率提高。在电场作用下, 阴极加入的高锰酸钾以阴离子形式在土壤向阳极迁移, Cr(Ⅲ)以阳离子形式向阴极迁移, 部分 Cr(Ⅲ)形成沉淀吸附在土壤中。高锰酸钾迁移过程中把部分 Cr(Ⅲ)氧化为六价铬[Cr(Ⅵ)], Cr(Ⅵ)以含氧阴离子的形式向阳极迁移, Cr(Ⅵ)迁移性好于 Cr(Ⅲ), 有效控制了 Cr(Ⅲ)形成沉淀, 从而促进 Cr 的去除。研究表明, 高锰酸钾氧化-电动强化修复技术能显著提高铬的去除效率。

关键词: 高锰酸钾; 氧化; 电动修复; 三价铬; 土壤

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)06-1125-07 doi:10.11654/jaes.2017-1434

Potassium permanganate oxidation-electrokinetic advanced remediation for soils contaminated with trivalent chromium

MENG Fan-sheng¹, NIE Lan-yu², XUE Hao¹, ZHANG Dao-ping¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Rizhao Municipal Environmental Protection Bureau, Rizhao 276826, China)

Abstract: The proportion of trivalent chromium[Cr(Ⅲ)] is higher in soils contaminated with chromium residues. The potassium permanganate(KMnO_4) oxidation-electrokinetic advanced remediation method was proposed as a means to overcome the low Cr(Ⅲ) removal efficiency of the conventional electrokinetic method for the remediation of chromium-contaminated soil. A voltage of $1\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ DC was applied together with the addition of KMnO_4 into the cathode for the advanced remediation of simulated Cr(Ⅲ)-contaminated Kaolin as well as chromium residue-contaminated soils collected from a chemical factory in China. Experiments were run for 96 hours. The total chromium [Cr(T)] removal efficiency was significantly enhanced by the (KMnO_4) oxidation-electrokinetic advanced remediation method, and the Cr(T) removal rate of the groups with KMnO_4 oxidation was up to 78.4% and 42.6%, as compared with 32.4% and 20.9% for the control groups without KMnO_4 oxidation, for the simulated Cr(Ⅲ)-contaminated Kaolin (32.4%) and chromium residue-contaminated soils, respectively. The Cr(T) removal rate enhancement increased with the increasing KMnO_4 concentration. Under the direct electric field, the MnO_4^- added in the cathode moved toward the anode, and the Cr(Ⅲ) positive ions migrated toward the cathode through the soils; some Cr(Ⅲ) ions were adsorbed on the soils by precipitation during migration. The other Cr(Ⅲ) ions were oxidized to hexavalent chromium[Cr(Ⅵ)] ions during KMnO_4 migration, and the Cr(Ⅵ) negative ion migrated toward to the anode. Because the migration rate of Cr(Ⅵ) ions was higher than that of Cr(Ⅲ) ions in the soils, the precipitation of Cr(Ⅲ) ions could be controlled effectively, and the chromium removal efficiency could be improved.

Keywords: potassium permanganate(KMnO_4); oxidation; electrokinetic remediation; trivalent chromium; soil

收稿日期: 2017-10-21 录用日期: 2018-02-28

作者简介: 孟凡生(1979—), 男, 山东临沂人, 博士, 副研究员, 从事电化学污染控制技术研究。E-mail: mengfs@caes.org.cn

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51308520)

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(51308520)

铬渣的长期堆放造成了土壤和地下水的污染^[1-3],成为我国环境保护工作中一个突出问题。针对 Cr 污染土壤,国内外开发了一系列修复技术,其中电动技术由于经济高效、适用范围广等优点而应用于 Cr 污染土壤的修复^[4-7]。这些电动修复试验用土多为试验配土^[5-6],较少试验使用铬渣污染场地土壤^[7]。

研究发现电动去除的大部分都是移动性较强的六价铬[Cr(VI)],对三价铬[Cr(III)]的去除效率较低^[8-10]。这是因为 Cr(III)容易被土壤吸附固定,高 pH 值的土壤中, Cr(III)一般呈现沉淀态,其氢氧化物、碳酸化物均为沉淀形式,极易被土壤胶体吸附或形成沉淀,不容易发生迁移^[3]。前期研究发现,受 Cr 污染土壤中 Cr 主要以 Cr(III)价态存在,电动修复铬渣堆放场地污染土壤时总铬[Cr(T)]去除率仅为 8.7%^[8,11]。提高 Cr(III)的脱附或者将 Cr(III)转化为吸附能力较弱的 Cr(VI)将可能增加土壤铬的去除,NaClO、H₂O₂、KMnO₄ 等均可以将 Cr(III)氧化为 Cr(VI)^[12-14]。周东美等^[12]研究发现,在阳极液酸性环境中加入的 H₂O₂ 引起土壤中部分 Cr(VI)被还原成 Cr(III),降低了土壤中铬的移动性,从而使 Cr(T)的去除率减少。Cang 等^[14]在阴极液中加入 NaClO,促进了 Cr(III)氧化为移动性能好的 Cr(VI),提高了铬的去除率。

本文提出了高锰酸钾(KMnO₄)氧化-电动强化修复技术,在阴极液中添加高锰酸钾,通过高锰酸钾把 Cr(III)氧化为 Cr(VI),增加铬移动性,提高土壤中 Cr(T)的电动修复去除效率,旨在解决由于 Cr(III)存在而导致 Cr(T)去除效率低的问题。

1 材料与方法

1.1 试验装置

采用自行设计加工的电动修复装置(有机玻璃制作),分为中间的土壤室(30 cm×20 cm×10 cm)和两

端的阴、阳电极室(均为 10 cm×20 cm×10 cm),具体如图 1。

1.2 试验材料

六水合三氯化铬、高锰酸钾、磷酸、硫酸、脲、亚硝酸钠、二苯碳酰二肼、氯化钾、醋酸和氢氧化钠均为分析纯。

试验用高岭土购自大同市金源高岭土有限责任公司的超细煅烧高岭土。受铬渣污染土壤样品取自国内某化工厂铬渣堆放场地,室外自然风干,使用粉碎机(ZN-08L 型小型粉碎机)粉碎,过 0.15 mm 筛,待用。土壤 pH 为 9.3~10.2,偏碱性,这是由于铬渣的主要成分为 Ca、Mg、Si、Al、Fe 等的碱性氧化物^[2,15],电导率为 6.1~8.5 mS·cm⁻¹,饱和含水率 40%。Cr(T)和 Cr(VI)分别达到 22 290~24 056 mg·kg⁻¹ 和 2950~3078 mg·kg⁻¹,Cr 主要以 Cr(III)形态存在。改进的 BCR 提取方法^[16-17]测得供试土样中各种形态 Cr 所占比例为醋酸可提取态 25.1%、可还原提取态 5.5%、可氧化态 13.7%、残渣态 55.7%。

1.3 试验方法和方案

高岭土配土:准确称取 15.37 g 六水合三氯化铬,溶解并定容至 2.00 L 容量瓶。倒入聚乙烯箱内,同时向箱内加入 2 L 去离子水及 6.00 kg 高岭土,混合均匀,均衡 24 h。模拟受 Cr(III)污染高岭土的理论浓度为 500 mg·kg⁻¹。

铬渣污染土壤:称取 5 kg 自然风干的铬渣污染土壤倒入聚乙烯箱内,加入定量纯净水,使土壤含水量在 30%左右,混合均匀,均衡 24 h。

取均衡后的土样 4 kg 于电动装置土壤室中,阴、阳极电极室均加入 0.1 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液。将连接至数显电源的碳棒电极插入电解液中,通电,在土样两端施加 30 V 的直流电压。试验过程中,使用 pH 控制系统向阴极室滴加醋酸溶液控制阴极液 pH 在 7.0 左

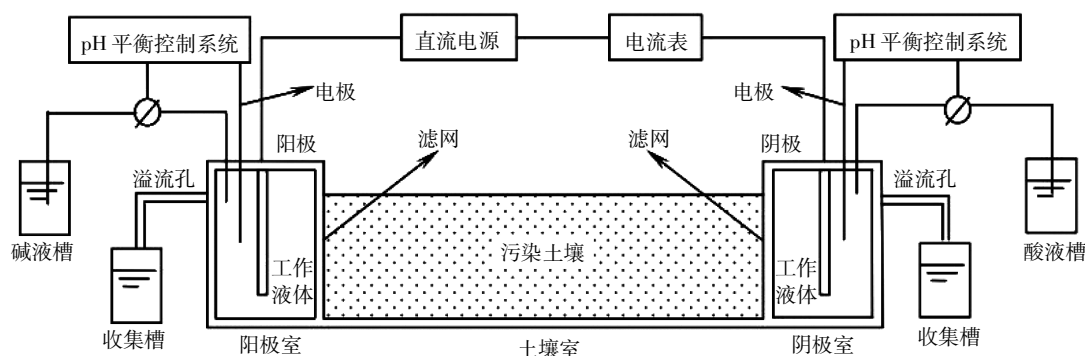


图 1 电动修复装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of electrokinetic remediation equipment

右,每 1 h 记录电流。试验运行 96 h,试验完成后,收集电解液及土样(土样均分为 10 份),测定 pH、电导率、含水率、Cr(T)浓度、Cr(VI)浓度。

共进行 3 组高岭土试验和 3 组铬渣污染土壤试验,试验方案见表 1。

Cr(T)的去除率=[处理前土样中 Cr(T)质量-处理后土样残留 Cr(T)质量]/处理前土样中 Cr(T)质量。

1.4 分析方法

电解液中 Cr(VI)浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法测定(仪器为 722SP 型分光光度计,上海棱光技术有限公司);Cr(T)质量浓度采用高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法测定。

土壤 pH 采用不含二氧化碳的蒸馏水按照 1:2.5 的土液比搅拌后用 pH 计(Mettler Toledo FE20)测定;土壤中 Cr(VI)浓度采用 KCl 溶液提取-二苯碳酰二肼分光光度法(722sp 可见分光光度计)法测定;Cr(T)浓度采用浓硫酸+氢氟酸+高氯酸+浓硝酸消解后火焰原子吸收分光光度计(岛津 AA-6300)测定。Cr(T)和 Cr(VI)浓度之差为 Cr(Ⅲ)浓度。

2 结果和讨论

2.1 电流变化分析

图 2 为电动修复过程中试验电流的变化情况。

电动修复过程中,电流呈现一个上升的趋势,EK-1~EK-3 组在 105~185 mA 之间,EK-4~EK-6 在 340~525 mA 之间。由于试验时间仅为 4 d,没有出现前期试验电流先升高后降低最后趋于平稳的趋势^[18-19]。每日更换一次电解液,更换后电动系统需要重新进入工作状态,电流会出现暂时下降的现象。

土壤中电流的大小依赖于土壤的电导率,而电导率的大小主要依附于土壤孔隙液中不同离子的浓度,离子浓度越大,通过土壤的电流也就越大^[20-21]。在电动初期,电解液内的带电离子在外加电场的作用下,开始进入土壤并各自迁移,土壤中导电离子数量随之变多,从而使得电流随着电动的进行而逐渐变大。EK-4~EK-6 组电流大于 EK-1~EK-3 组,主要是因为铬渣污染土壤中存在更多离子。

2.2 pH 变化分析

图 3 为电动修复后土壤中 pH 分布。

电动修复后,EK-1~EK-3 组土壤的 pH 在 3~5 之间。六水合三氯化铬所配的高岭土呈现酸性,pH 约在 3.4 左右,高岭土具有较低的 pH 缓和能力,最后阳极电解水产生的 H⁺在电场的作用下向阴极移动,阴极电解产生的 OH⁻被醋酸中和,所以土壤整体呈现酸性。EK-4~EK-6 组土壤的 pH 在 8.72~9.64 之间,这是因为铬渣污染土壤原始 pH 范围为 9.3~10.2,同时

表 1 电动修复试验方案
Table 1 Electrokinetic remediation experiments scheme

编号	介质	电压/V	运行时间/h	阴极液	阳极液
EK-1	高岭土	30	96	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾
EK-2	高岭土	30	96	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾+10 g·L ⁻¹ 高锰酸钾	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾
EK-3	高岭土	30	96	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾+20 g·L ⁻¹ 高锰酸钾	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾
EK-4	铬渣污染土壤	30	96	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾
EK-5	铬渣污染土壤	30	96	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾+10 g·L ⁻¹ 高锰酸钾	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾
EK-6	铬渣污染土壤	30	96	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾+20 g·L ⁻¹ 高锰酸钾	0.1 mol·L ⁻¹ 氯化钾

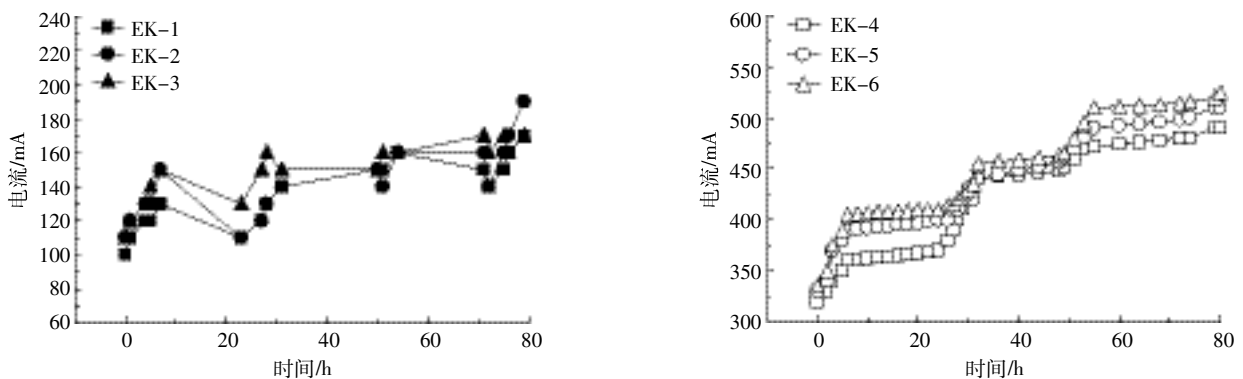


图 2 试验过程中电流的变化
Figure 2 Electric current variation during EK remediation

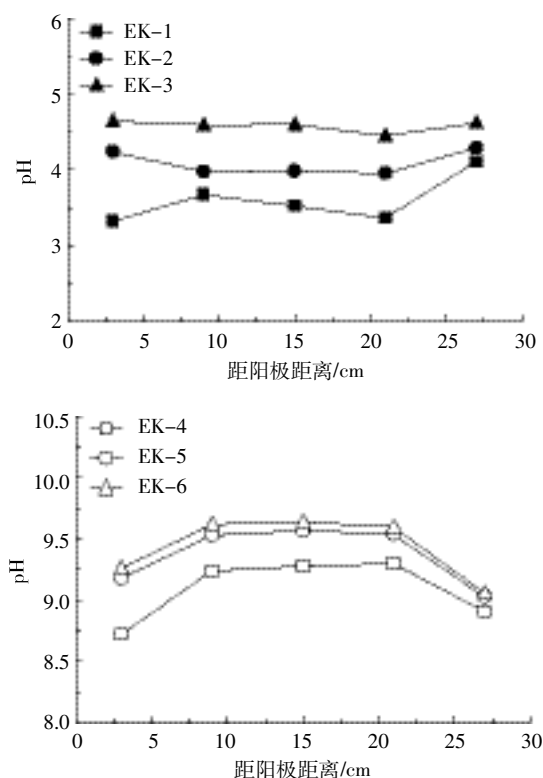


图3 电动后土样 pH 变化

Figure 3 pH profiles after EK remediation

存在酸碱缓冲物质, 电解水产生的 H^+ 和醋酸中和效果不明显, 仍然呈现碱性。pH 呈现阴阳极低, 中间区域高的趋势, 靠近阳极区 pH 值降低是由于电动过程中, 阳极电解产生的 H^+ 迁移到土壤中, 使得靠近阳极的土壤 pH 降低。在阴极酸性醋酸溶液通过蠕动泵加入到阴极电解液中, 中和了阴极电解产生的 OH^- , 部分醋酸进入到土壤中使得靠近阴极区土壤 pH 值降低。

2.3 铬浓度分布变化分析

图 4a、图 4b、图 4c 分别为电动修复试验完成后, 高岭土组中 $Cr(VI)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Cr(T)$ 浓度分布情况。

从图 4a 可以看出, 电动修复后, EK-1 高岭土中未检测到 $Cr(VI)$ 。EK-2、EK-3 高岭土中分布有 $Cr(VI)$, 其浓度趋势总体为从阴极到阳极逐渐增加。根据数据分析, EK-2、EK-3 中存在的 $Cr(VI)$ 主要是 $KMnO_4$ 氧化 $Cr(III)$ 生成的, 可能存在反应为: $MnO_4^- + CrO_2^- \rightarrow MnO_2 \downarrow + CrO_4^{2-}$; $2MnO_4^- + 2CrO_2^- + H_2O \rightarrow 2MnO_2 \downarrow + Cr_2O_7^{2-} + 2OH^-$ 。同时生成的 $Cr(VI)$ 以含氧阴离子的形式存在, 在外加电场的作用下向阳极移动, 移动到阳极酸性区域附近后部分 CrO_4^{2-} 生成 $HCrO_4^-$, $HCrO_4^-$ 吸附在土壤中从而使得阳极区的 $Cr(VI)$ 浓度明显高于其他部位^[22]。

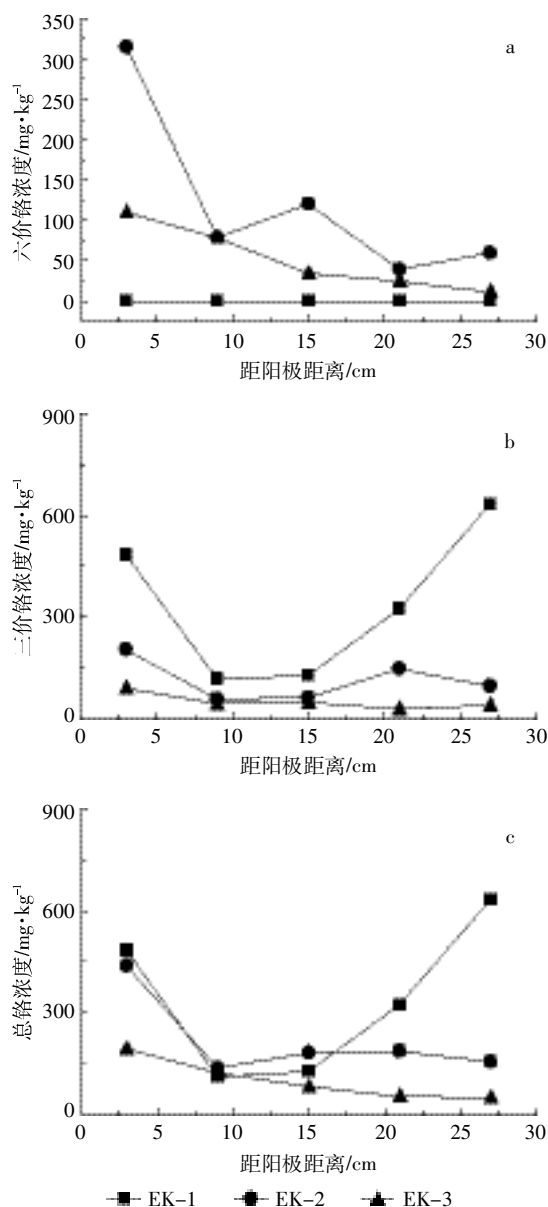


图4 试验完成后高岭土中铬浓度分布

Figure 4 Chromium concentration profiles in Kaolin after EK remediation

EK-2 组 $Cr(VI)$ 浓度高于 EK-3 组 $Cr(VI)$ 浓度, 较高浓度的 $KMnO_4$ 加入后土壤电导率增大^[23], 使得产生的更多的 $Cr(VI)$ 移出土壤, 这与 EK-3 组的 $Cr(III)$ 浓度小于 EK-2 组、EK-3 组 $Cr(T)$ 浓度小于 EK-2 相对应。

EK-1 组高岭土中 $Cr(III)$ 浓度与阳极距离越近, 浓度越高, 靠近阴极区的浓度最大, 这主要是由于在酸性条件下, 部分 $Cr(III)$ 以阳离子形式在外加电场下向阴极移动引起的。EK-2 组、EK-3 组 $Cr(III)$ 分布未呈现与 EK-1 组 $Cr(III)$ 分布相同的变化趋势, 反而

逐渐下降,且 Cr(Ⅲ)浓度大小为 EK-1 组>EK-2 组>EK-3 组。原因是 EK-2 组、EK-3 组电动修复时阴极区加入了浓度为 10、20 g·L⁻¹ 的 KMnO₄。KMnO₄ 浓度越高生成的 Cr(VI)越多,因而土壤残留的 Cr(Ⅲ)浓度 EK-2 组>EK-3 组,同时高锰酸根(MnO₄⁻)氧化 Cr(Ⅲ)位置则是由电场的作用下向阳极移动的 MnO₄⁻与向阴极移动的 Cr(Ⅲ)的移动速度决定的。

图 5a、图 5b、图 5c 分别为电动修复试验完成后,铬渣污染土壤组中 Cr(VI)、Cr(T)、Cr(Ⅲ)浓度分布情况。

铬渣污染土壤初始 Cr(VI)浓度为 2950~3078 mg·kg⁻¹,从图 5 中 Cr(VI)浓度分布可以看出,土壤残留的 Cr(VI)含量明显降低。对于 EK-4 组,阴极工作液没有高锰酸钾,试验过程中没有 Cr(Ⅲ)氧化为 Cr(VI)。EK-5 组和 EK-6 组,由于 KMnO₄ 的氧化作用,土壤中部分 Cr(Ⅲ)氧化为 Cr(VI),EK-5 组和 EK-6 组中 Cr(VI)浓度高于 EK-4 组。EK-4 组和 EK-6 组 Cr(VI)浓度从阴极到阳极逐渐增加,是因为 Cr(VI)以含氧阴离子向阳极迁移逐渐累积^[18]。EK-5 组阴极 Cr(VI)浓度高可能是由于在阴极附近的 Cr(Ⅲ)被氧化生成 Cr(VI)向阳极迁移受阻引起的,应深入研究。Cr(T)浓度分布与 Cr(Ⅲ)浓度分布呈现一致性。

2.4 去除效率对比分析

高岭土和铬渣污染土壤共计 6 组试验质量守恒分析和去除效率见表 2。

EK-1 组、EK-2 组、EK-3 组电动修复前 Cr(T)总质量分别为 2 494.1、2 400.5、2 348.1 mg,电动修复后残留 Cr(T)总质量分别为 1 685.3、1 102.2、506.8 mg,土壤中 Cr(T)浓度显著降低。图 4 中显示土壤不同位置 Cr(T)的变化趋势,其中 EK-1 组 Cr(T)的变化趋势同 Cr(Ⅲ)的变化趋势,从阳极到阴极 Cr(T)浓度先变小后增大,靠近阴极区的浓度最大;EK-2 组、EK-3

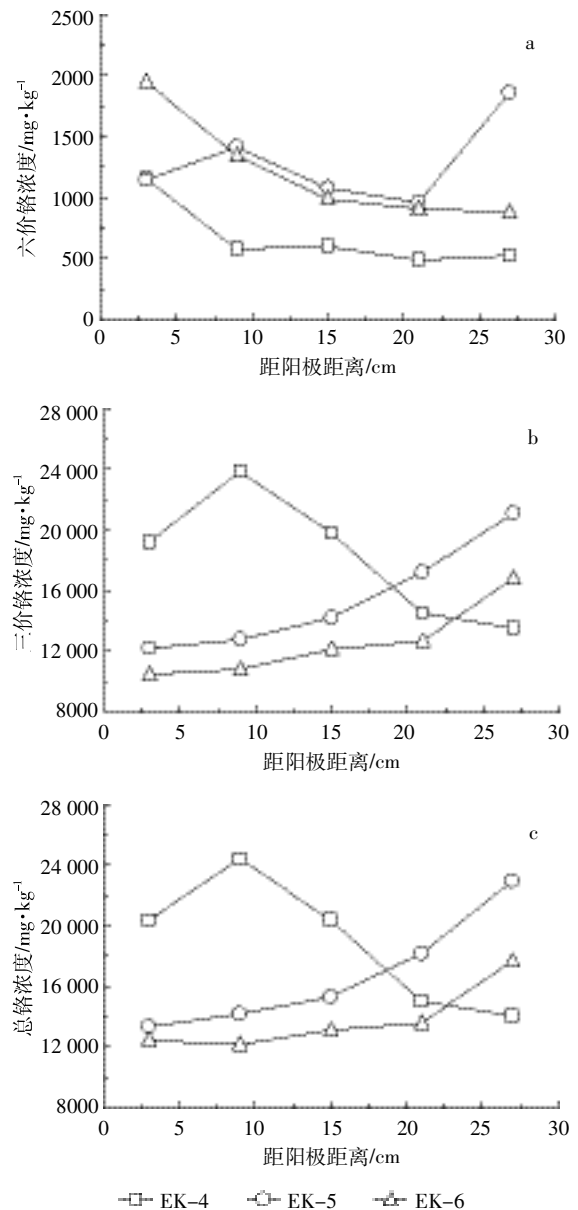


图 5 试验完成后铬渣污染土壤中铬浓度分布

Figure 5 Chromium concentration profiles in chromium residue soil after EK remediation

表 2 去除效率和质量守恒分析

Table 2 Removal efficiency and mass balance of experiments

编号	处理前总铬的质量/mg	电动后总铬的质量/mg			质量守恒/%	去除率/%
		土壤残留	阳极室	阴极室		
EK-1	2 494.1	1 685.3	30.0	430.1	86.0	32.4
EK-2	2 400.5	1 102.2	1 011.8	50.3	90.2	54.1
EK-3	2 348.1	506.8	1 847.2	79.4	103.6	78.4
EK-4	95 420.0	75 455.2	5 408.6	1 536.2	86.4	20.9
EK-5	89 160.0	67 179.2	17 558.3	1 786.7	97.0	24.7
EK-6	96 224.0	55 240.0	31 727.0	3 884.4	94.4	42.6

组 Cr(T) 浓度由阳极到阴极呈现逐渐下降的趋势, 出现这种现象主要有以下几方面原因: ① Cr(T) 浓度等于 Cr(VI) 浓度加上 Cr(III) 浓度, Cr(III) 以阳离子形式在外加电场作用下向阴极移动, 因而开始 Cr(T) 浓度下降; 移动的途中 Cr(III) 遇到由阴极向阳极移动的 MnO_4^- 并被它氧化为 Cr(VI), 生成的 Cr(VI) 以含氧阴离子形式在外加电场下向阳极移动, 使得靠近阴极区 Cr(T) 浓度没有像 EK-1 组一样升高。② KMnO_4 氧化 Cr(III) 离子会生成 CrO_3 , CrO_3 与水反应生成重铬酸根离子, 以重铬酸根离子形式存在的 Cr(VI) 一般不会被吸附在高岭土中^[24], 使得大多数 Cr(VI) 含氧阴离子存在于土壤孔隙液里并移向阳极。另外, 比较图中 EK-2 组与 EK-3 组可知, 电动修复后土壤残留 Cr(T) 量 EK-3 组 < EK-2 组, EK-3 组试验中 KMnO_4 浓度是 EK-2 组试验的两倍, 高浓度的 KMnO_4 使得土壤电导率增加, 同时氧化 Cr(III) 产生更多的 Cr(VI), 因而使得 EK-3 组 Cr(T) 的去除效率大于 EK-2 组, 达到 78.4%。

EK-4 组、EK-5 组、EK-6 组电动修复前 Cr(T) 质量分别为 95 420、89 160、96 224 mg, 电动完成残留 Cr(T) 质量分别为 75 455、67 179、55 240 mg, 土壤中 Cr(T) 浓度有一定程度降低, 三组试验的去除率分别为 20.9%、24.7%、42.6%。这说明采用 KMnO_4 氧化-电动强化修复应用于实际铬渣污染土壤是可行的, 能够提高铬的去除效率。从 Cr(III) 浓度分布可以看出, Cr(III) 有一定量的去除, 去除的 Cr(III) 一部分迁移至阴、阳极槽, 一部分氧化为 Cr(VI)。根据电动修复前后 Cr(III) 总量计算分析, 电动对于 Cr(III) 的去除不是高效的方法^[8]。电动前三组试验 Cr(III) 含量分别占 87.1%、86.8%、87.7%, 电动后 Cr(III) 含量分别有一定程度提高, 说明去除的铬以 Cr(VI) 为主, Cr(III) 氧化为 Cr(VI) 从而提高铬的去除率是可行的。

相同试验条件下, 铬渣污染土壤去除效率没有高岭土配土高: 一是由于铬渣污染土壤中铬浓度远高于高岭土配土; 二是由于高岭土配土 pH 呈现酸性, 铬渣污染土壤 pH 呈现碱性, 酸性环境利于铬的迁移; 三是由于铬渣污染土壤成分复杂, 存在较多的缓冲物质影响电流效率^[8, 25-27]。高锰酸钾的加入可能会引起负面影响, 在进一步试验中, 要深入分析加入的锰元素的影响。

3 结论

(1) 高锰酸钾氧化-电动强化修复技术可以有效

提高铬污染土壤中铬的去除效率, 施加 $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 直流电压、运行 96 h 的试验条件下, 高岭土配土组总铬去除效率从对照组的 32.4% 提高到 78.4%, 铬渣污染土壤组从对照组的 20.9% 提高到 42.6%。

(2) 在直流电场作用下, 三价铬以阳离子形式向阴极移动, 高锰酸钾离子向阳极移动, 二者在移动的过程中相遇, 三价铬被氧化为六价铬, 在土壤中六价铬离子迁移速度高于三价铬且不易生成沉淀, 从而促进了铬的去除。

(3) 相同试验条件下, 铬渣污染土壤由于成分复杂且铬浓度较高, 虽然电流较高, 但铬的去除效率没有高岭土配土组高, 经过电动修复后, 土壤仍呈现碱性。

参考文献:

- [1] 杜良, 王金生. 铬渣毒性对环境的影响与产出量分析[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(2): 34-37.
DU Liang, WANG Jin-sheng. Environmental impact of chromic slag and analysis of chromic slag's output[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2004, 4(2): 34-37.
- [2] Pansar-Kaillio M, Reinikainen S P, Oksanen M. Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 439(1): 9-17.
- [3] 孟凡生. 中国铬渣污染场地土壤污染特征[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(6): 50-53.
MENG Fan-sheng. Pollution characteristics of soils polluted by chromium slag in China[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(6): 50-53.
- [4] Cappai G, Giannakis G D, Muntoni A, et al. Combined use of a transformed red mud reactive barrier and electrokinetics for remediation of Cr/As contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 86: 400-408.
- [5] 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.
- [6] 邵友元, 熊钊. 土壤中铬电动修复过程及影响因素[J]. 环境工程学报, 2016, 10(10): 6028-6034.
SHAO You-yuan, XIONG Bei. Process and influence factors of electrokinetic remediation of chromium contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(10): 6028-6034.
- [7] 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 Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, et al. Remediation of chromium(VI) contaminated soils using permeable reactive composite electrodes technology[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(1): 280-285.
- [8] 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]. 环境科学研究, 2015, 28(8): 1317-1323.
XUE Hao, MENG Fan-sheng, WANG Ye-yao, et al. Remediation of

- chromium residue-contaminated soil by preacidification electrokinetic remediation[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(8): 1317-1323.
- [9] Gil-Cardesa M L, Ferri A, Cornejo P, et al. Distribution of chromium species in a Cr-polluted soil: Presence of Cr(Ⅲ) in glomalin related protein fraction[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493: 828-833.
- [10] Kaur K, Crimi M. Release of chromium from soils with persulfate chemical oxidation[J]. *Ground Water*, 2014, 52(5): 748-755.
- [11] 吴 桐, 孟凡生, 王业耀, 等. 铬渣污染场地土壤电动修复研究[J]. 安全与环境学报, 2013, 13(5): 56-60.
- WU Tong, MENG Fan-sheng, WANG Ye-yao, et al. Electrokinetic remediation to the chromium-contaminated soils[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2013, 13(5): 56-60.
- [12] 周东美, 仓 龙, 邓昌芬. 过氧化氢对铬在黄棕壤中电动过程的影响[J]. 土壤学报, 2005, 42(1): 59-63.
- ZHOU Dong-mei, CANG Long, DENG Chang-fen. Electro kinetic processes of chromium in yellow brown soil as affected by hydrogen peroxide[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(1): 59-63.
- [13] Isabelle Le Hécho, Tellier S, Astruc M. Industrial site soils contaminated with arsenic or chromium; Evaluation of the electrokinetic method[J]. *Environmental Technology*, 1998, 19(11): 1095-1102.
- [14] Cang L, Zhou D M, Alshawabkeh A N, et al. Effects of sodium hypochlorite and high pH buffer solution in electrokinetic soil treatment on soil chromium removal and the functional diversity of soil microbial community[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1/2): 111-117.
- [15] 江玲龙, 李瑞雯, 毛月强, 等. 铬渣处理技术与综合利用现状研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(6L): 480-483.
- JIANG Ling-long, LI Rui-wen, MAO Yue-qiang, et al. Present processing technology and comprehensive utilization of chromium slag[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(6L): 480-483.
- [16] Larner B L, Seen A J, Townsend A T. Comparative study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 556: 444-449.
- [17] 王 海, 王春霞, 王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2002, 21(5): 430-435.
- WANG Hai, WANG Chun-xia, WANG Zi-jian. Speciations of heavy metals in surface sediment of Taihu lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(5): 430-435.
- [18] 周东美, 仓 龙, 邓昌芬. 络合剂和酸度控制对土壤铬电动过程的影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 10-14.
- ZHOU Dong-mei, CANG Long, DENG Chang-fen. Influence of complexes and acidity control on electrokinetic processes of soil chromium[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(1): 10-14.
- [19] Al-Hamdan A Z, Reddy K R. Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation[J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 860-871.
- [20] Peng C S, Almeida J O, Gu Q B. Effect of electrode configuration on pH distribution and heavy metal ions migration during soil electrokinetic remediation[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 69: 257-265.
- [21] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(13): 2638-2650.
- [22] Yolcubal I, Akyol N H. Retention and transport of hexavalent chromium in Calcareous Karst soils[J]. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 2007, 16(3): 363-379.
- [23] Ola S A, Fadugba O G, Ojuri O O. Comparison of effectiveness of two remediating agents on hydrocarbon contaminated soil/groundwater in the laboratory[J]. *Environment and Natural Resources Research*, 2015, 5(1): 1-10.
- [24] Virkutyte J, Sillanpaa M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation-critical overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 289: 97-121.
- [25] 石 磊, 赵由才, 牛东杰. 铬渣的无害化处理和综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2004, 23(10): 5-8.
- SHI Lei, ZHAO You-cai, NIU Dong-jie. Toxicity removal and comprehensive utilization of chromium residue[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2004, 23(10): 5-8.
- [26] Reddy K R, Chinthamreddy S. Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7(2): 353-365.
- [27] Reddy K R, Parupudi U S, Devulapalli Srinivas N, et al. Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, 55(1-3): 135-158.