

过氧化氢对铬在黄棕壤中电动过程的影响*

周东美 仓 龙 邓昌芬

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 研究了在阳极池中添加过氧化氢对铬在黄棕壤中电动过程的影响。结果发现: 经过约 564 h 的电动处理后, 土壤中六价铬的含量显著减少, 最高去除率为 91.6%, 同时总铬去除率最高达 39.6%。过氧化氢的存在对电流的影响不大, 但明显降低了电渗流量。加入过氧化氢引起土壤中部分六价铬被还原成三价铬, 降低了土壤中铬的移动性, 从而使总铬的去除率减少, 说明土壤中还原性物质的存在将不利于铬的去除。

关键词 铬; 过氧化氢; 黄棕壤; 电动过程

中图分类号 S153.4 **文献标识码** A

电动修复技术由于操作简单、处理效率高且适用于多种类型污染物和污染土壤类型等特点, 目前得到了迅速发展^[1~5], 是近年来受到广泛重视的一种新型污染土壤处理技术^[6~9]。该方法利用在电场作用下土壤中污染物的电迁移、电渗流和电泳等可将污染物质带出土柱, 实现污染土壤的清洁。同时, 在电动过程中, 将有一系列物理化学过程在土壤上发生, 包括吸附-脱附、沉淀-溶解和氧化-还原等^[10, 11]。

Reddy 等最近报道了利用腐殖酸、亚铁离子和硫离子作为还原剂对铬电动过程影响的研究^[12]。铬作为一种可以三价和六价两种价态共存并带有不同电荷的重金属, 它在电动过程中的反应机理甚为复杂^[13, 14]。其中, Cr(III) 在土壤中吸附和沉淀能力非常强, 而电动处理过程需要污染物存在于土壤溶液中, 所以提高三价铬的脱附或者将三价铬转化为吸附能力较弱的六价铬将可能增加土壤铬的去除。研究表明, 过氧化氢可以与三价铬发生反应生成六价铬^[15], 所以使用过氧化氢有可能达到这样的效果。但是在酸性条件下, 过氧化氢又可以作为还原剂还原六价铬成三价铬^[16]。本文研究添加过氧化氢对土壤铬电动过程的影响以及土壤中六价铬和三价铬的变化过程, 以期揭示其作用机理。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及铬污染土壤的培养

供试土壤为黄棕壤, 采自江苏南京, 为菜园土 (0~40 cm)。土壤采回后经风干捣碎, 剔除草根和其他杂质, 研磨过 20 目筛。该土壤的 pH(土水比 1:2.5) 和有机质含量分别为 5.55 和 16 g kg⁻¹, 阳离子交换量为 16.5 cmol(+) kg⁻¹, 重金属 Cr、Cu、Pb、Zn 和 Cd 的含量分别为 95.3、34.4、36.7、87.6 和 0.19 mg kg⁻¹。

该土与一定体积的重铬酸钾溶液(六价铬浓度约为 1 000 mg L⁻¹) 混匀, 然后用瓷容器盛放, 并加水使其处于淹水状态, 在室温下培养 30 d。培养后的土壤经风干、磨碎, 过 20 目筛, 储存备用。培养后土壤中的总铬含量为 1 086 mg kg⁻¹, 六价铬的含量为 396 mg kg⁻¹。

1.2 试验设计

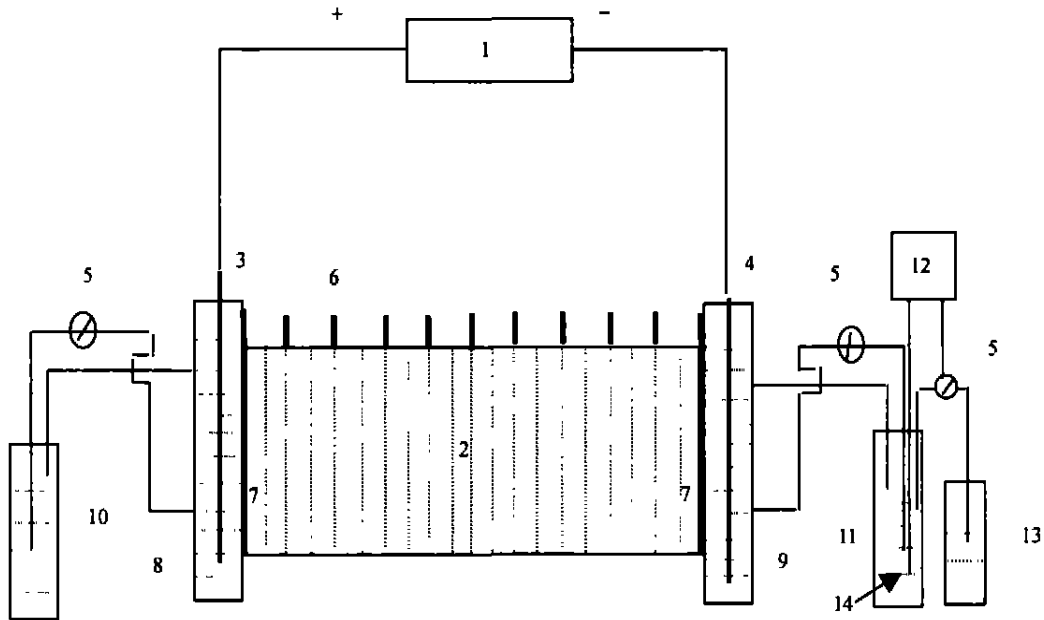
试验装置如图 1。电动处理池体为长 12 cm、内径 6.6 cm 的圆柱型有机玻璃, 内装土 570 g 左右, 压实; 土柱两端分别放上烧结玻璃以隔离土体和溶液; 阴、阳两极各有一电解池, 每个池体体积约为 78 cm³; 电极为石墨棒。电解池及其两旁的溶液库(约 2 L) 采用蠕动泵进行循环更新溶液, 流速为 18 ml min⁻¹; 在阴极溶液库插入 pH 电极, 监测溶液库

* 国家自然科学基金项目(20207010)、国家 863 项目(2002AA649290)和江苏省创新人才基金项目(BK2001419)

作者简介: 周东美(1967~), 研究员, 主要从事土壤环境化学方面的研究。E-mail: dmzhou@issas.ac.cn

收稿日期: 2004-02-14; 收到修改稿日期: 2004-06-25

溶液的 pH, 而 pH 控制采用自行设计的 pH 控制系统, 通过自动加入酸液可以有效地将溶液 pH 控制在需要的范围内。



1. 直流电源; 2. 土柱; 3. 阳极; 4. 阴极; 5. 蠕动泵; 6. 不锈钢棒; 7. 烧结玻璃膜; 8. 阳极池; 9. 阴极池; 10. 阳极溶液库; 11. 阴极溶液库; 12. pH 控制系统; 13. 酸液瓶; 14. pH 电极
1. DC power; 2. Soil column; 3. Anode; 4. Cathode; 5. Peristaltic pump; 6. Stainless steel stick; 7. Fritted glass membrane; 8. Anolyte cell; 9. Catholyte cell; 10. Anolyte reservoir; 11. Catholyte reservoir; 12. pH controller; 13. Acid stock bottle; 14. pH electrode

图 1 电动处理装置图

Fig 1 A schematic diagram of electrokinetic apparatus

试验开始前先通水 24 h, 然后重新更换试验所需的溶液, 试验设计如表 1。阴极池的控制液为 2.0 mol L^{-1} 的 NaH_2PO_4 。试验中每两天测定土柱各部分的电压降、土柱中的电流、阴极和阳极溶液库中的 pH、电导率, 及整个土柱的电渗流; 试验结束后将土柱分成均等的 10 个层次, 测定每层土柱的 pH 和电导率; 土样风干后测定总铬和六价铬浓度。

试验中每两天在阳极池中加入一定量的 H_2O_2 , 以保持阳极溶液库中 H_2O_2 的浓度达到试验设计浓度(如表 1); 试验进行到 180 h 时将阳极溶液库的溶液全部倒出, 加入更新溶液, 以保持阳极池中铬的浓度较低, 减少铬离子向柱中的重新扩散。试验过程中控制阴极溶液库 pH 为 5.5。

表 1 铬污染土壤的电动处理试验设计

Table 1 Experimental design of electrokinetic treatment

处理 Treatment	阳极池溶液 Anolyte	阴极池溶液 Catholyte	阴极 pH Catholyte pH	土重 Soil weight (g)	处理时间 Duration (h)
Expr 01	H_2O	$0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$	5.5	565	564
Expr 02	$5 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	$0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$	5.5	535	564
Expr 03	$10 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	$0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$	5.5	550	564
Expr 04	$20 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	$0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$	5.5	575	564

1.3 分析方法及质量保证

土壤 pH、电导率直接用鲜土测定, 去 CO_2 的蒸馏水浸提(土水比 1: 2.5); 土壤中六价铬的测定采

用美国 EPA 的碱消化方法(METHOD 3060A), 简介如下: 首先称取 2.5 g 的土壤样品, 加入 50 ml $20 \text{ g L}^{-1} \text{NaOH} + 30 \text{ g L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液, 再加入体积

为 0.5 ml、浓度为 1.0 mol L^{-1} 的磷酸缓冲溶液 (pH 7.0), 于 $90\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 60 min。冷却, 加入 5.0 mol L^{-1} 硝酸溶液调节 pH 为 7.5, 然后过滤, 定容, 采

用 Hitachi180—80 原子吸收光谱仪测定六价铬浓度。土壤中总铬的测定采用 $\text{HF}\text{-}\text{HClO}_4\text{-}\text{HNO}_3$ 消化法, 原子吸收光谱仪测定。

表 2 试验前后土壤中铬总量平衡分析

Table 2 Mass balance of total Cr before and after electrokinetic treatments

处理 Treatment	初始量 Initial Cr amount (mg)	电动处理后铬的含量 Cr amount after treatment			回收率 Recovery (%)
		土壤中剩余量 Residual Cr in soil (mg)			
		土壤中剩余量 Residual Cr in soil (mg)	阳极池含量 Cr in anolyte (mg)	阴极池含量 Cr in catholyte (mg)	
Expr 01	614	371	205	1.67	94.1
Expr 02	581	441	150	1.35	102
Expr 03	597	472	119	2.26	99.3
Expr 04	625	542	127	0.89	107

计算了每个试验的铬总量平衡数据, 见表 2。从表 2 的数据中可以看出每个试验的总量平衡误差基本上均小于 10%, 说明试验方法可靠。

2 结果与讨论

2.1 电动过程中电流和电渗流的变化

电动过程中电流的大小直接影响到金属离子在土体中的迁移速率, 同时它也与土柱中所包含的离子浓度大小有关。图 2 是在阳极池中添加不同浓度的 H_2O_2 时对电动过程中电流的影响。

结果表明, 在整个电动处理过程中, 电流的总体变化趋势是先上升然后下降, 再保持基本稳定。最

初的 48 h 电流迅速升高是由于土壤中离子的溶解, 而随处理时间的延长, 土壤中可移动离子向阴阳电解池的迁移而不断减少^[10], 到 180 h 以后电流变化趋于稳定。随着在处理 180 h 后对阴阳极池体溶液的更新, 电流很快下降并保持稳定。而在阳极添加不同浓度的过氧化氢对电动处理过程中电流的影响不大。

但是, 电渗流的变化与过氧化氢浓度存在明显关系。电渗流^[6]是指土壤表面双电层中带有与土壤表面电荷相反的水分子层在电场作用下将发生与土壤表面的滑动而向两极迁移的现象。由于该土壤是恒电荷土壤, 其表面带负电荷, 所以电渗流的方向朝向阴极。对于不同处理, 电渗流总量随时间延长在

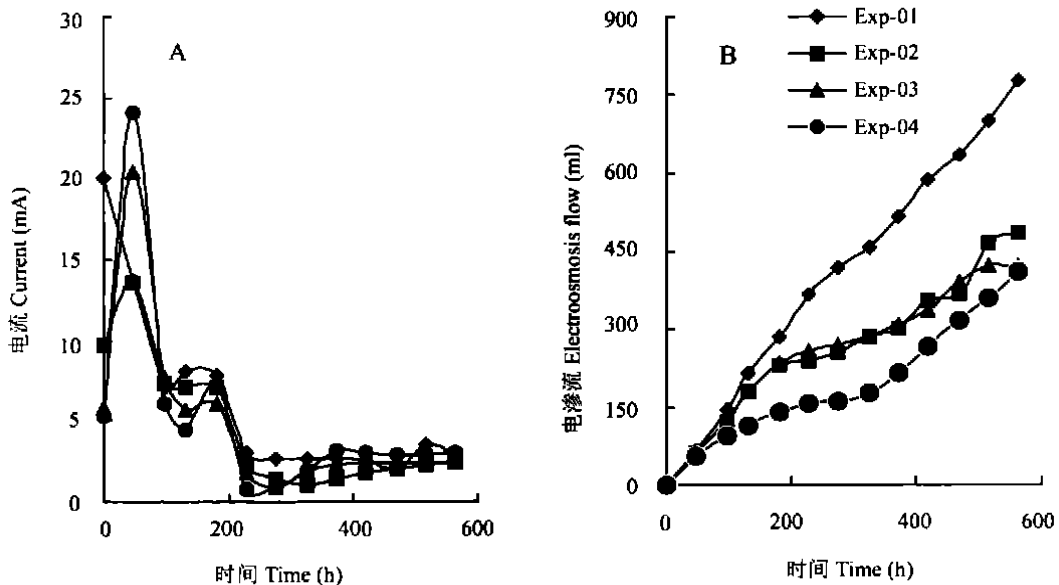


图 2 添加不同浓度 H_2O_2 对电动处理过程中电流 (A) 和电渗流 (B) 的影响

Fig. 2 Effect of H_2O_2 addition in anolyte on current (A) and electroosmotic flow (B)

逐渐增加,但添加过氧化氢浓度越高,电渗流越小,表明过氧化氢的加入改变了土壤的表面电荷密度或土壤溶液性质,而土壤表面电荷和土壤溶液组成变化将影响电渗流大小。根据分析结果,过氧化氢的存在对土柱内土壤 pH 和电导率的影响均不大。

2.2 电动处理后土柱中六价铬的含量

虽然土壤培养过程中添加的铬为六价铬,但经淹水培养 30 d 后测定的土壤中六价铬含量为 396 mg kg^{-1} ,占土壤中总铬含量的 36.5%。经电动处理后土壤中的六价铬含量显著降低,结果见表 3,说明土壤中的六价铬在电场的作用下较易移出土壤。另外,随阳极池中添加 H_2O_2 浓度的增加, Cr(VI) 去除率呈减少趋势,表明 H_2O_2 可能将土壤中的 Cr(VI) 还原为 Cr(III) ,从而减少它的移动性。过氧化氢既有氧化剂的性质($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$, $E^\ominus =$

$+ 1.776 \text{ V}$),同时又有还原剂的性质($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$, $E^\ominus = 0.682 \text{ V}$),而铬酸根具有比较强的氧化性($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, $E^\ominus = 1.333 \text{ V}$),所以过氧化氢作为氧化剂和还原剂分别与三价铬和六价铬发生氧化还原反应在热力学上都是可以发生的^[15, 16]。

表 2 中列出了电动处理后铬在各个部分的分布,其中在阳极池中的铬主要以六价铬形式存在,而在阴极池中的铬基本上是三价铬,表明铬污染土壤电动处理过程中移出土壤的铬主要以六价铬为主,三价铬的移出量只占少数。而通过对六价铬的总量平衡分析(见表 3)发现:加入过氧化氢后引起六价铬总量(土壤+溶液)减少,从而进一步证实土壤中六价铬的还原。

表 3 电动处理后土柱中不同位置土壤中的六价铬含量

Table 3 Cr(VI) concentration in soil sections after electrokinetic treatments

处理 Treatment	土壤截面中六价铬含量					去除率 Removal percent (%)	Cr(VI) 还原量 Cr(VI) reduction amount (mg)
	Residual Cr(VI) in soil sections (mg kg^{-1})						
	S1-S2 ¹⁾	S3-S4	S5-S6	S7-S8	S9-S10		
Expr 01	65.6	28.4	35.0	28.4	28.7	91.6	0.1
Expr 02	74.7	46.2	35.7	29.4	44.3	89.1	39
Expr 03	61.1	44.1	33.7	31.9	49.4	89.7	76
Expr 04	83.4	68.0	35.7	58.7	69.1	85.0	67

1) 从阳极自左向右 S1~S10 from anode to cathode

2.3 电动处理后土柱中总铬的含量

图 3 显示了电动处理后总铬在土壤中的分布情况。由图可知,与土壤原有的总铬浓度相比,处理后靠近阳极池的土壤中所包含的铬浓度有所增加,而靠近阴极池的土壤中所包含的总铬含量均较对照要低,说明土壤中的六价铬在电动过程中向阳极池迁移,而三价铬在土柱中的迁移不明显^[12, 13]。事实上,三价铬在土壤中的吸附量相当大。实验发现三价铬在 $\text{pH} > 3.0$ 时其在土壤中的吸附百分数高于 80%,说明三价铬在土壤中的移动性很差。

不同过氧化氢处理对土壤总铬去除率的结果为:在未加过氧化氢时,总铬去除率为 39.6%,而在阳极池中添加不同浓度过氧化氢时,总铬的去除率则分别为 24.1%、20.9% 和 13.2%。过氧化氢的存在明显降低了铬的去除效率,主要原因是在电场作用下过氧化氢的存在将六价铬还原为三价铬,从而减少了总铬的去除效果。

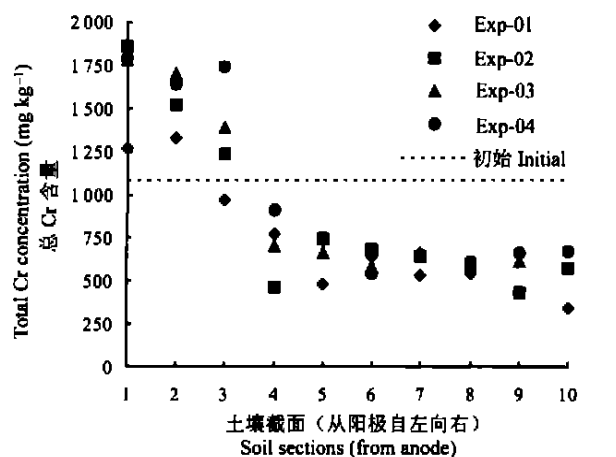


图 3 添加不同浓度的 H_2O_2 处理后土壤各截面的总铬含量

Fig. 3 Total Cr concentration in soil sections after electrokinetic treatments

3 小 结

1) 在铬污染土壤的电动处理过程中, 过氧化氢作为还原剂将土壤中的部分六价铬还原成三价铬, 且随过氧化氢浓度的增加而增强。

2) 过氧化氢的存在影响了铬污染土壤中铬的环境化学行为, 降低了铬的移动性, 减少了总铬的去除率。

3) 因为六价铬在电场作用下的迁移和过氧化氢对土壤中六价铬的还原作用, 电动处理后土壤中有毒的六价铬浓度显著降低, 去除率均在 85% 以上。

参 考 文 献

- [1] Alshawabkeh A N, Yeung A T, Bricka M R. Practical aspects of in situ electrokinetic extraction. *J. Environ. Eng.*, 1999, 125(1): 27~ 35
- [2] Virkutyte J, Sillanpaa M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation: Critical overview. *The Science of the Total Environment*, 2002, 289 (1/3): 97~ 121
- [3] Lageman R. Electroreclamation application in the Netherlands. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27(13): 2 648~ 2 650
- [4] Ribeiro A B, Mateus E P, Ottosen L M. Electrodialytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate treated timber waste. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(5): 784~ 788
- [5] Zhou D M, Zom R, Czurda K. Electrochemical remediation of copper contaminated kaolinite by conditioning anolyte and catholyte pH simultaneously. *J. Environ. Sci.*, 2003, 15(3): 396~ 400
- [6] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27(13): 2 638~ 2 647

- [7] Probstein R F, Hicks R E. Removal of contaminants from soils by electric fields. *Science*, 1993, 260: 498~ 503
- [8] 周东美, 邓昌芬. 重金属污染土壤电动修复的研究进展. *农业环境科学学报*, 2003, 22(4): 505~ 508. Zhou D M, Deng C F. Review: Electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soil (In Chinese). *J. Agric. Environ. Sci.*, 2003, 22(4): 505~ 508
- [9] Yeung A T, Hsu C, Menon R M. Physicochemical soil contaminant interactions during electrokinetic extraction. *J. Hazardous Mater.*, 1997, 55: 221~ 237
- [10] Zhou D M, Alshawabkeh A N, Deng C F, *et al.* Electrokinetic removal of chromium and copper from contaminated soils by adding lactic acid in cathode chamber as an enhancing reagent. *J. Environ. Sci.*, 2004, 16(4): 512~ 516
- [11] Kawachi T, Kubo H. Model experimental study on the migration behavior of heavy metals in electrokinetic remediation process for contaminated soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1999, 45(2): 259~ 268
- [12] Reddy K R, Chinthanreddy S. Electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soils under reducing environments. *Waste Management*, 1999, 19: 269~ 282
- [13] Reddy K R, Charlie Y. Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *J. Hazardous Materials B*, 2001, 84: 279~ 296
- [14] Zhou D M, Deng C F, Cang L. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents. *Chemosphere*, 2004, 56: 265~ 273
- [15] Rock M L, James B R, Helz G R. Hydrogen peroxide effects on chromium oxidation state and solubility in four diverse, chromium enriched soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4 054~ 4 059
- [16] Pettine M, Campanella L, Millero F J. Reduction of hexavalent chromium by H_2O_2 in acidic solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 901~ 907

ELECTROKINETIC PROCESSES OF CHROMIUM IN YELLOW BROWN SOIL AS AFFECTED BY HYDROGEN PEROXIDE

Zhou Dongmei Cang Long Deng Changfen

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract Chromium usually existed in soil in two valences, Cr(VI) and Cr(III), which are different in charges. Previous studies showed that Cr electrochemical processes in soil were complex due to its varied valences and strong oxidation reduction reactions. This paper investigated Cr electrokinetic processes in Yellow brown soil as affected by hydrogen peroxide. The experiment was performed with a lab made electrokinetic setup, made up of electric power supply, a soil column, a four channel peristaltic pump, two electrode chambers, a pH controller and two solution reservoirs. The results show that Cr(VI) concentration in the soil after 564 h electrokinetic treatment significantly decreased as compared with the initial value ($C_0 = 396 \text{ mg kg}^{-1}$). The presence of H_2O_2 , as a model reductant of soil, caused Cr(VI) reduction to stable Cr(III). Effect of H_2O_2 on electrical current was not obvious, but it significantly decreased the electroosmotic flow rate, suggesting its influence on soil surface structures and soil solution physical and chemical properties. All 4 treatments resulted in removal of over 85% Cr(VI) from soil. However, the total removal rate of Cr in the presence of H_2O_2 decreased. The maximum removal rate of total Cr and Cr(VI) was obtained, being 39.6% and 91.6% respectively during the electrokinetic treatments.

Key words Chromium; Hydrogen peroxide; Yellow brown soil; Electrokinetic process