



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第7期

Vol.9 No.7

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

7
2015

目次

综 述

混凝技术去除水中新兴污染物的研究进展	王东升	姜 巍	肖 峰	段淑璇(3069)
化学还原固定化土壤地下水中六价铬的研究进展	郑建中	石 美	李 娟	郭彩阳 张 良(3077)

水 污 染 防 治

复合生物滞留介质对雨水径流中重金属净化效果	王建龙	杨丽琼	黄 涛(3086)
电絮凝-超滤除氟工艺参数优化研究	王树青	胡承志	杨春风 李 静 刘会娟(3093)
PAC/AC 吸附对超滤膜去除再生水中有机物影响	孙丽华	陈雪如	冯萃敏 张雅君(3099)
不同黏土对盐酸环丙沙星和诺氟沙星的吸附特性	张艳红	王凤贺	纪营雪 段伦超 赵 斌(3106)
竹炭及其改性产品作为生物载体的应用研究	胡 萃	邹小明	张树聪 黄翔峰(3115)
不同高岭土体系混凝过程中絮体形态的变化	徐 慧	肖 峰	王东升(3121)
牛骨粉为晶种的磷酸钙结晶法回收污泥发酵液中磷	谷彩霞	张超杰	李咏梅 周 琪(3127)
微波促进 Fe@MCM-48 催化 K ₂ S ₂ O ₈ 降解甲基橙废水	占昌朝	陈 义	严 平 谢宝华 曹小华 夏 祥(3134)
响应面法优化酵母菌处理餐饮废水	张树林	翁建男	陈思文 吕文洲(3141)
MnFe ₂ O ₄ /埃洛石纳米管的制备及其对罗丹明 B 的吸附	关卫省	吕春芳	孙洋洋 杨茜怡 高盼盼(3147)
混凝沉淀-Fenton-NaClO 氧化深度处理垃圾渗滤液	聂发辉	李文婷	刘占孟 刘玉清(3153)
苏南老城区合流制管网的溢流污染特征	周美成	陈 俊	董良飞 杨云安 许光明(3159)
聚合物水凝胶的制备以及吸附废水中铅离子	张一品	朱榕博	熊波文 张云燕 华 蓉 李正魁(3165)
活性污泥胞外聚合物在污水处理过程中的荧光特性	李志华	刘 毅	张 芹 张 妍(3172)
再生水中硫酸盐还原菌对 Q235 碳钢的腐蚀行为	万剑梅	田一梅	郑 波(3177)
改性钛白石膏对阳离子染料罗丹明 B 的吸附性能	蔡 宽	阮长城	李瑞萍 刘立明 赵晓蓉 黄应平(3184)
臭氧对再生水中指示病原微生物的灭活特性	潘观连	张 逢	席劲瑛 黄满红 胡洪营(3191)
牛粪生物炭对 Cd ²⁺ 的吸附影响因素及特性	王丹丹	林静雯	张 岩 王禹川 孙丽娜 王英刚(3197)
填料配置方式对 SBBR 运行效能的影响	刘 畅		高大文(3204)
水平潜流人工湿地流场数值模拟与结构优化分析	丁彦礼	何 珊	宋志鑫 白少元 解庆林 游少鸿(3209)
生物炭对水中 Pb(II) 和 Zn(II) 的吸附特征	郭素华	许中坚	李方文 许丹丹(3215)
石墨烯-二氧化钛复合物对泰乐菌素的光解作用	曾晓明	郭学涛	杨 琛 党 志 胡 芸(3223)
连续微滤系统膜垢生长过程的模型与模拟	许丹宇	包洪福	石 岩(3229)
防渗帷幕对污染物阻滞的数值模拟	邓红卫	贺 威(3235)	
pH 对污水好氧处理过程 N ₂ O 产生的影响	闫 旭	李琦路	韩云平 郭 丽 刘理涛 孙剑辉(3240)
水泥渗入河道底泥对重金属镉的拦截作用	段智霞		樊贵盛(3247)
基于 SBBR 的单级自养脱氮快速启动	张小玲	邓杨帆	冯继贵 王靖楠 李 强(3252)
聚硅酸阳离子絮凝剂处理印染废水	李 冉	潘 杰	杨 江 秦文龙 贺延龄(3259)
低碳氮比对生物膜-电极反应器反硝化的影响	彭 宏	刘维仪	刘舒心 陈亚豪 肖 鸿(3263)
焦化废水深度回用中粉末活性炭的超声波再生	连子如	于海琴	孙慧德 成笠萌(3269)
微生物燃料电池化学阴极与生物阴极处理含铬废水	高雄英	吴夏芃	宋天顺 周楚新 韦 萍(3275)
单菌种和混合菌处理养殖污水的效果	宋协法	潘玉兰	马 真 董登攀 黄志涛(3281)
斜发沸石的改性及吸附机理及其对高氟水的去除	李尚蛟	王银叶	马 爽 肖艳华 骆永娜(3288)
自然通风条件下无砾石微孔管地下渗滤系统除污效果	周小波	王志帅	王成端(3293)
污泥提取液与普通小球藻相互影响的特性	闫 龙	陈秀荣	王 璐 赵 骏 鲍 征(3299)
溶解氧对氧化沟同步硝化反硝化脱氮比率的影响	薛武丹	彭党聪	王 攀 董 涛(3305)
4 个中山杉品种对富营养化水体的净化作用	韩路弯	华建峰	殷云龙 於朝广 施 钦(3311)
Mn ₃ O ₄ 催化臭氧化处理钻井废水	王 兵	袁 增	李永涛 任宏洋 曾 扬 岳 丞(3319)
抗生素类污染物对硝化污泥的生物抑制	李娟英	胡 谦	陈美娜 王肖颖 王 静(3325)
臭氧氧化处理养猪场厌氧沼液	曾 鑫	呼世斌	屈广周 王铁成 庞 敏 柴琴琴 姜 洋(3332)
河道底泥重金属浸出毒性分析及其固化/稳定化效果	侯浩波	刘 柳	周 旻 耿军军 汪韦兴 韩 毅 张维昊 叶雨朦 赵水纤(3339)

水污染防治

生物增效结合 SBR-AO 处理垃圾渗滤液	孙铁刚	孙翼虎(3345)
湖泊底泥磷释放及磷形态变化	高湘	李妍 何怡(3350)
电絮凝-离子交换-生化法处理化学镀铜废液	彭娟 赵陈冬 冯凡让	张庆喜 郑帅飞(3355)

大气污染防治

北京市垃圾填埋气体排放模拟及 CDM 现状分析	孙士超	卢宏伟	任丽霞	何理	张嘉琪(3361)
基于正交实验设计制备 Cu-Ce/TiO ₂ 的多元非线性回归分析	张浩	曹现雷	唐刚	刘影	刘影(3368)
表面活性剂对叶面滞尘作用的影响	吴桂香	吴超	石东平	潘伟	廖慧敏(3373)
针对街道峡谷内部气流场的参数化研究	黄欣	符祥文	刘峻峰	陶澍	陶澍(3379)
钛基催化剂的制备及其催化氧化苯乙烯性能	孙启猛 肖丽	赵朝成	王永强	丁翰林	吴昊澜(3387)
深圳市区空气污染的人工神经网络预测	王国胜	郭联金	董晓清	朱燕茹	朱燕茹(3393)
基于 Google Earth 的 2 种城市道路面积提取方法	赵文霞	刘娟	肖捷颖	肖捷颖	肖捷颖(3400)
酸碱改性对活性焦烧结烟气脱硫性能的影响	左嫣然 易红宏 唐晓龙	赵顺征	王志祥	张波文	高凤雨(3405)
柴油机 SCR 系统还原剂喷量自适应控制研究	刘胜	郭晓杰	张兰勇	张兰勇	张兰勇(3411)
燃煤发电厂 CO ₂ 排放强度计算方法解析与应用	李进	于海琴	陈蕊	陈蕊	陈蕊(3419)

固体废物处置

臭氧预处理促进剩余污泥的水解酸化	李斯施 刘东方 赵乐军	张国威	刘岩	高芳	王艺(3426)
强化污泥中木质纤维素产甲烷实验研究	郝晓地	王吉敏	胡沅胜	胡沅胜	胡沅胜(3431)
脱硫石膏与碳酸铵反应过程及反应机理	李春情 马丽萍 晏晓丹	彭思毅	王倩倩	连艳	朱斌(3441)
电子废弃物资源化全生命周期碳减排效益评估——以废弃电冰箱为例	宋小龙	王景伟	吕彬	吴雯杰	吴雯杰(3448)
山西省城市污泥农用潜力与安全施用	李桃 李伟 李筱梅	董志新	刘奋武	张吴平	卜玉山(3455)
樟树叶纤维素液态发酵的工艺优化	曾柏全	冯金儒	朱永瑞	徐甜	徐甜(3461)
粉煤灰与生石灰复合调理剂对市政污泥深度脱水性能的影响	刘强	陈晓欢	傅金祥	张晓强	张晓强(3468)
一氯苯在钕钒催化剂表面亲核取代反应的 DFT 计算	冯昱恒	蒋旭光	胡雨燕	陈德珍	陈德珍(3473)
味精生产过程中产生的废弃活性炭的再生	张利波 程松	夏洪应	张声洲	彭金辉	王仕兴(3479)

土壤污染防治

2,4,6-三氯酚在盐城湿地土壤中的吸附行为	马建永 吴向阳	丁成	陈天明	李朝霞	严金龙(3485)
超声波与 EDTA 联用对污染土中 Pb 的去除效果及其作用机理	张春雷	费小通	程成	Osei Anokye Obed	Osei Anokye Obed(3492)

生态修复工程

微曝气生物滤池-多级土壤渗滤系统强化脱氮处理新运粮河水	朱擎	杨飞飞	吴浩恩	冯传平	吴为中(3497)
北京南海子湖藻垫在春夏交替季节水华过程中的作用	尹涛	丁爱中	郑蕾	黄晓龙	谢恩(3503)
贯泾港构筑根孔湿地水质净化效果	王宝玲 潘潇 张荣斌	陈庆华	周春东	沈培锋	王为东 尹澄清(3509)
氮磷比对石油污染沙滩中 PAHs 去除的影响	夏文香	张丹峰	李金成	孟晶	于洋(3519)
太湖不同营养类型湖区沉积物磷的形态与吸附行为的比较	肖文娟	曹秀云	宋春雷	周易勇	周易勇(3525)
三峡库区香溪河流域磷矿废石磷素浸出特性	姜利国	梁冰	张梦舟	尹成薇	郑泽(3531)

环境生物技术

含油污泥中石油降解菌的分离及其降解特性	任丽君	刘宪斌	田胜艳	田胜艳(3538)
一株耐铬产碱菌的鉴定及其铬(VI)解毒特性	吴颖 邓鹏	贾燕	白群华	肖虹(3545)
一株铅镉抗性菌株的分离鉴定及其生物学特性	金忠民 郝宇	刘丽杰	张艳馥	赵静 李丹(3551)

环境监测与评价

胶原纤维固定酿酒酵母 BOD 传感器性能及应用	赵磊 金若芸	何利	陈姝娟	刘书亮	韩新锋(3558)
-------------------------------	--------	----	-----	-----	-----------

噪声污染防治

GIS 模糊评价模型在城市声功能区划分中的应用	林国锦	徐明德	赵腊梅	张君杰	张君杰(3565)
-------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----------

相关研究

电化学阴极活化掺硼金刚石膜电极	蒋盈盈	毛本将	李启彬	李启彬(3571)
气液混合脉冲放电等离子体再生活性炭系统优化研究	王慧娟 依成武	刘永杰	郭贺	储金宇(3579)

化学还原固定化土壤地下水中 六价铬的研究进展

郑建中 石美* 李娟 郭彩阳 张良

(中国科学院大学资源与环境学院,北京 100049)

摘要 化学还原法在受铬污染土壤地下水系统修复过程中应用广泛。化学还原固定化方法通过将溶解度大、迁移性强的六价铬(Cr(VI))还原转化为稳定的三价铬(Cr(III))氢氧化物,从而实现铬污染控制与修复的目的。常用的还原剂包括:含铁类还原剂(零价铁、纳米零价铁和亚铁类还原剂)、还原性硫化物(H_2S 、 FeS_x 、硫代硫酸盐和多硫化物等)及一些具有还原活性的有机物。本文系统地综述了不同还原剂对六价铬还原固定化的机理、影响因素、修复效果及适用范围;重点对常用还原剂的优缺点进行了比较,并提出了存在的问题和今后的发展方向。

关键词 六价铬 土壤 地下水 化学还原固定化 还原剂

中图分类号 X523 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)07-3077-09

Reductive immobilization of hexavalent chromium in contaminated soil and groundwater systems: A review

Zheng Jianzhong Shi Mei Li Juan Guo Caiyang Zhang Liang

(College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Reductive immobilization is widely used in the remediation of chromium-contaminated soil and groundwater systems. In reductive immobilization, a reductant is used to reduce the soluble and mobile Cr(VI) to insoluble Cr(III) . Reductants commonly used in chemical immobilization can be grouped into three categories: iron-containing reductants (zero-valent iron, nano zero valent iron and ferrous reducing agents), sulfides (H_2S , FeS_x , thiosulfate, polysulfide, etc.), and a variety of organic compounds that can form redox pairs with Cr(VI) . The current paper is a review on reductants commonly used in reductive immobilization, their redox mechanisms, influencing factors in remediation processes, applications and remediation efficiency, and in particular the advantages and disadvantages in using these reducing agents. A brief summary of existing problems in reductive immobilization and future research directions was provided.

Key words hexavalent chromium; soil; groundwater; reductive immobilization; reductants

铬在冶金、皮革制造、电镀、木材加工等工业中具有广泛的应用,这些行业产生的废水^[1]和固体废弃物如果处理不当,或由于事故、泄露、存储不当等原因将会导致自然水体及土壤的铬污染^[2]。以铬盐生产为例,我国铬盐生产技术相对落后,产渣量大,铬渣中六价铬(Cr(VI))残留浓度较高(1.5%~2.5%)^[3]。由于先前人们的环保意识相对薄弱,相当数量的铬渣直接露天堆放于无防渗漏处理的场地。由于 Cr(VI) 水溶性很大,铬渣污染场地经雨水淋洗后能溶出大量 Cr(VI) ,导致场地周边大量土壤和地下水严重污染。截至2010年,我国有铬盐生产企业25家,每年产生铬渣约45万t,历年累积堆存量已超过400万t^[4]。可以预见,即便将来能够将地

面铬渣堆全部进行无害化处理,周边大量被严重污染的土壤如果得不到修复,将在相当长的时间内,对周围大范围的地下水系统构成严重的威胁。因此,针对受铬污染的土壤-地下水系统,开展高效、经济的污染修复方法,如化学还原固定化技术的研究,具有重要的实际意义。

铬在环境中主要以 Cr(VI) 和 Cr(III) (三价铬)

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41473098)

收稿日期:2015-03-01; 修订日期:2015-03-24

作者简介:郑建中(1964—),男,博士,教授,主要从事新型环境功能材料的研究及受污染土壤与地下水修复工作。E-mail: jzzheng@ucas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: shimei13b@mails.ucas.ac.cn

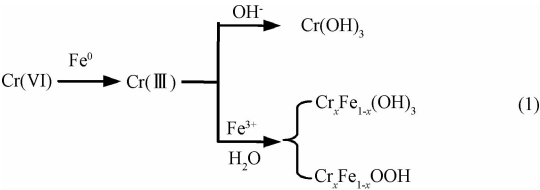
2 种氧化状态存在^[5]。其中,Cr(Ⅲ)是人体必需的微量元素,只有在较高浓度下才表现出生物毒性,在 pH 为 6~11 的范围内 Cr(Ⅲ)能够形成稳定的氢氧化物^[6],并以沉淀的形式包裹在土壤团粒上,在土壤中迁移能力很弱;而 Cr(Ⅵ)具有很强的致癌作用^[5],在水中溶解度高,土壤团粒对其吸附能力差,迁移性强,极易随水淋溶污染地下水系统。因此,多数情况下对 Cr(Ⅵ)的治理采用原位还原固定化处理方法,即使用还原剂将 Cr(Ⅵ)还原为 Cr(Ⅲ),从而实现铬污染控制与修复的目的。土壤-地下水系统六价铬原位还原修复效果受多种条件的影响,本文就还原剂种类、使用条件和效果进行总结和比较。

地下水 Cr(Ⅵ)原位还原固定化技术常用的还原剂可以分为 3 大类:含铁类还原剂(零价铁^[7,8]、可溶性亚铁离子^[9]及其他亚铁类还原剂^[10]);还原性硫化物(H₂S^[11,12]、FeS^[13]、多硫化物^[14]等)和一些有机化合物^[15]。地下水铬污染修复中常用的还原剂详见表 1。

1 含铁类还原剂

1.1 普通零价铁

零价铁(zero valent iron,ZVI)是一种较强的还原剂,能够将 Cr(Ⅵ)还原为 Cr(Ⅲ)。在铁存在条件下,Cr(Ⅲ)以铁铬氢氧化物形式沉淀。ZVI 作为 Cr(Ⅵ)的还原剂,常用于可渗透反应墙(permeable reactive barriers,PRB)技术中^[2]。ZVI 与 Cr(Ⅵ)的反应机理主要是化学氧化还原共沉淀作用、物理吸附及絮凝作用^[16]。六价铬被还原的直接机理是零价铁作为电子供体,其总反应可以用下式表示^[7]:



亚铁还原生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$ 等固态形式。在铬污染水体中, $\text{Cr}(\text{VI})$ 以 CrO_4^{2-} 或者 HCrO_4^- 的形式与 $\text{Fe}(\text{II})$ 反应生成铁和铬的氢氧化物共沉淀。在 $\text{pH } 5 \sim 10$, 且 HPO_4^{2-} 浓度小于 10^{-4} mol/L 时, $\text{Fe}(\text{III})/\text{Cr}(\text{III})$ 比为 $3:1$ [49,50]。

长期以来,研究者就不同自然系统中亚铁化合物与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应动力学进行了广泛的研究,如淹水的湿地 [51], 外加亚铁的碱性土壤 [52], 河口 [53], 季节性厌氧的湖底 [54], 以及含有土壤腐殖酸和铁的 [55] 等具有不同还原性条件的体系。在还原性条件下,亚铁主要来源于高价铁的氢氧化物和含铁硅酸盐的还原性溶解过程 [56]。此外,含亚铁的矿物 [57,58]、建筑材料如水泥 [59] 等直接风化也可以产生亚铁。

亚铁修复地下水污染的效果受固相矿物、系统 pH 、固相矿物及其他水化学条件等因素的影响 [60]。在酸性条件 ($\text{pH} < 4$) 下,还原速率随 pH 的降低而增加 [9]。Buerge I. J. 等 [9] 研究了 $\text{pH } 2 \sim 7.2$ 范围内亚铁与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应动力学,结果表明,亚铁作为一种有效的还原剂,与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应速率常数远大于亚铁与氧的反应,但铬与亚铁的反应在 $\text{pH } 4 \sim 5$ 时速率最低,亚铁与铬的表现反应速率常数要远大于亚铁与氧气的反应。

进一步的研究表明,溶解氧仅在 $\text{pH} > 8$ 或者当 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度较低 (远小于 $10 \text{ } \mu\text{mol/L}$) 的情况下,才会影响 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与亚铁的氧化还原反应 [61]。Eary L. E. 等 [58] 的研究指出,当 $\text{pH} > 10$ 或者当 $[\text{PO}_4^{3-}] > 0.1 \text{ mol/L}$ 时,亚铁被氧氧化的速率才会超过被 $\text{Cr}(\text{VI})$ 氧化的速率。

亚铁与某些矿物的表面络合会强烈影响其氧化速率,特别是地下含水层沉积物表面存在的铁的氢氧化物、氧化物及水化物,能够强烈吸附 $\text{Fe}(\text{II})$, 且其吸附作用随 pH 的增加而增强 [60,62]。当 pH 小于 4 时,赤铁矿表现出对 $\text{Fe}(\text{II})$ 的吸附作用 [62]; pH 大于 5 和有硫酸根存在时, $\text{Fe}(\text{II})$ 的吸附现象更加明显 [60]。

自然界中存在大量的含 $\text{Fe}(\text{II})$ 矿物,其中一些矿物可以起到还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的作用。Eary L. E. 等 [49] 发现,赤铁矿和黑云母等矿物经还原后生成的亚铁,能够还原水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$, 且其在曝气条件下还原速率受矿物中亚铁溶出速率的影响,从而推论 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原并非发生在固-液界面上。

虽然 $\text{Fe}(\text{II})$ 是 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的有效还原剂,但在实际

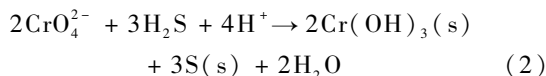
铬污染修复应用中却受到一定的限制。譬如,处理受铬污染地下水时,由于 $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化后形成沉淀,导致含水层孔隙堵塞,直接降低其修复效率 [41]。进一步的研究表明,在实际地下水修复过程中,酸化的硫酸亚铁在达到污染位点之前, pH 上升至周围环境水平,导致 $\text{Fe}(\text{II})$ 被氧化成 $\text{Fe}(\text{III})$, 从而导致其还原能力降低 [41]。此外,由于水溶性 $\text{Fe}(\text{II})$ 迁移性很强,在地下水系统对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 进行还原固定化时,需要多次投加以弥补 $\text{Fe}(\text{II})$ 的流失。

2 含硫化化合物类

2.1 硫化氢

对于土壤包气带的铬污染,使用固体还原剂进行修复较为困难,而直接使用液态还原剂又存在污染物向饱和含水层迁移的风险。基于包气带修复中存在的实际问题,美国西北太平洋国家实验室提出了一种以气态 H_2S 为还原剂的气相原位还原技术 [63,64]。这种处理方法,类似于土壤通气 [65,66]。

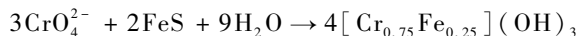
研究表明,硫化氢气体能够高效还原包气带土壤中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 形成氢氧化物沉淀 [64]。Hua Bin 等 [12] 认为,原位气态修复法的反应机理为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与 $\text{S}(-\text{II})$ 的反应,该反应发生在湿度条件适宜的颗粒物表面的水膜中,湿度对于反应速率的影响较大, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原和固定化可以通过以下方程描述 [12]:

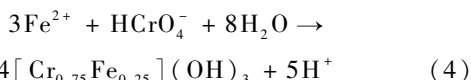
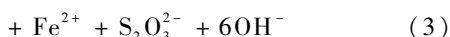


该气相原位还原技术可以有效地控制硫化氢在现场操作中的安全性,过量的 H_2S 能够与土壤中铁的高价氧化物反应而消耗 [67]。以上反应中单质硫是硫化物在厌氧条件下被氧化的主要产物 [11,68]。

2.2 FeS_x

铁的硫化物是自然水体沉积物中常见的矿物,尤其在厌氧沉积物中大量存在。在铁的硫化物与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应中,低价态的硫和铁均具有还原作用 [13,69]。Patterson R. R. 等 [13] 对无定型态的 $\text{FeS}-\text{Cr}(\text{VI})$ 铬氧化反应体系的研究表明,硫化亚铁在溶液 pH 为 $5 \sim 8$ 的条件下,能够有效地还原 $\text{Cr}(\text{VI})$, 主要含硫产物为硫代硫酸钠。该还原反应主要发生在硫化亚铁表面,产物为 $[\text{Cr}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25}](\text{OH})_3$; 少量的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与溶液中的亚铁也能发生反应,生成 $\text{Cr}:\text{Fe}$ 比相反的化合物 $[\text{Cr}_{0.25}, \text{Fe}_{0.75}](\text{OH})_3$ 。该氧化还原反应可以表述为 [13]:



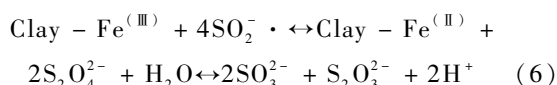
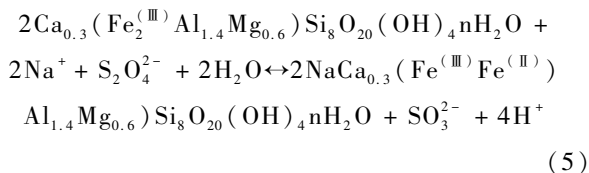


此外,黄铁矿和四方硫铁矿等铁的硫化物在特定条件下也能还原铬。研究表明,黄铁矿在酸性(pH 2~5)^[69,70]及 pH 为 4~9 条件^[71]下能够还原水中的 Cr(VI)。反应过程中,在黄铁矿的界面生成 Cr(III)^[71],酸性条件下硫酸根离子为最终的含硫产物^[69]。Mullet M. 等^[72]研究了四方硫铁矿与铬的反应,结果表明,产物为铁铬氢氧化物,包覆在四方硫铁矿表面。

2.3 连二亚硫酸盐

将连二亚硫酸钠溶液注入到地下水污染羽的下游区域,通过原位还原地下含水层沉积物中含 Fe(III)矿物,可以原位产生一还原性区域,从而使来自上游,流经该区域的 Cr(VI)被还原固定化^[73,75]。Fruchter J. S. 等^[75]用连二亚硫酸盐对 Hanford 地区受铬污染地下水进行了现场修复,取得了较好的效果^[75]。Amonette J. E. 等^[74]将连二亚硫酸根以概念化模型的方式看作 2 个 $\text{SO}_2^- \cdot$ 自由基,把连二亚硫酸根的还原反应概括为以下 2 步反应:(1)连二亚硫酸根解离生成 2 个自由基;(2)自由基与氧化性物质反应生成亚硫酸根和亚硫酸氢根离子。因为 $\text{SO}_2^- \cdot$ 自由基具有很高的反应活性,因此,连二亚硫酸根离子的解离是反应的控制步骤。

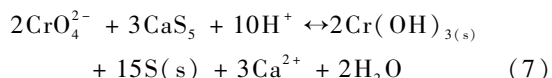
尽管 Sevougian S. D. 等^[76]提出粘土矿物中的结构性三价铁能够被强碱性的连二亚硫酸钠溶液直接还原(方程 5),但其反应也可能是通过自由基引起的,如方程(6)^[74,76]。Fe(II)一旦形成,将会减少 Cr(VI)的迁移。



连二亚硫酸钠和亚铁盐的联合使用对铬污染地下水的修复具有良好的效果^[60]。其主要原因可能是连二亚硫酸钠能够还原部分溶解态 Cr(VI)及部分污染区域存在的 Fe(III)氧化物,此外连二亚硫酸钠也可能还原某些对 Fe(II)还原 Cr(VI)起竞争作用的氧化物^[60]。

2.4 多硫化物

水溶液中,多硫化物主要以混合物形式存在,主要包括多硫酸根(S_x^{2-} ,其中 $x = 2 \sim 6$,常温碱性溶液中以 S_4^{2-} 和 S_5^{2-} 为主)、 HS^- 、硫代硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)、连二硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$)和 H_2S 。其中多硫酸根和 HS^- 是多硫化物的主要还原成分,其浓度是其他硫化物的 10 倍以上。除多硫酸根外,Cr(VI)还可以被 HS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 H_2S 还原成 Cr(III)。多硫化物与 Cr(VI)的氧化还原反应如方程(7)所示^[77]



近年来,国外研究人员对多硫化物还原固定化 Cr(VI)开展了深入的研究工作^[77-79]。多硫化物在去除铬渣中的 Cr(VI)^[78],修复电镀厂铬污染土壤^[77]及木材处理厂附近的铬污染地下水^[79]等方面,均取得了较好的效果。无机多硫化物,在碱性溶液中非常稳定,具有很强的还原活性。

相比连二亚硫酸钠和硫酸亚铁,多硫化物在地下水环境中具有更稳定、还原能力更持久等特点^[14]。Graham M. C. 等^[80]通过室内实验,开展了多硫化钙修复铬污染地下水及处理高碱性铬渣的研究工作,表明在 pH 为 8~12.5 范围内多硫化物能够快速地将 Cr(VI)还原为 Cr(III)。Tinjum J. M. 等^[81]采用人工合成的雨水进行淋溶实验表明, $\text{Fe-SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 不能完全去除铬渣中的 Cr(VI),淋出液中 Cr(VI)的浓度出现反弹;而经多硫化物处理后的铬渣,淋出液中的 Cr(VI)浓度却在检测限以下,说明使用多硫化物处理铬渣能显著减少 Cr(VI)向地下水中淋溶的风险。

值得注意的是,由于多硫化物引入环境修复领域时间较短,加之其物化性质复杂,亟待开展相关实验室研究工作,同时进一步积累现场修复经验。

3 有机物

研究表明,自然环境中存在 Cr(VI)的还原现象,特别是当土壤或地下水环境有机质含量较高时,有机物可以将 Cr(VI)还原为 Cr(III)。

对土壤富里酸(soil fulvic acid, SFA)和腐殖质(soil humic substances, SHS)在溶液中还原 Cr(VI)速率的研究表明,在 SFA 和 SHS 过量的条件下,离子强度对还原速率无显著影响^[82]。SHS 在 pH1~7 条件下能有效地还原 Cr(VI),Cr(VI)的还原速率随 pH 的降低而增加,随腐殖酸和 Cr(VI)初始浓度的

表 1 化学还原固定化法修复铬污染土壤-地下水系统常用还原剂分类

Table 1 Reductants commonly used for chemical immobilization of Cr(VI)-contaminated soils and groundwater					
种 类	修复机理	应用范围	优 点	缺 点	参考文献
ZVI	还原及共沉淀	多用于可渗透反应墙 (PRB) 技术中	ZVI 易得, 操作相对简单	表面生成的反应产物会阻碍 Cr (VI) 的进一步还原; 且 ZVI 易腐蚀	[27-33]
纳米零价铁	作为电子供体, 兼有吸附和共沉淀作用	多以胶体形式注入受污染含水层中	可直接注入较深的含水层中, 适用于特殊地质条件	受水力传导系数大小的影响; 未经修饰/保护的纳米零价铁容易凝聚	[7, 39-41]
亚 铁	六价铬被亚铁还原后生成 Cr (OH) ₃ 或 FexCr _{1-x} (OH) ₃ 等固态化合物等产物	将亚铁水溶液注入到污染羽流	还原速率快	硫酸亚铁类还原剂应用时需要酸化, 迁移性强, 反应所形成的沉淀物容易堵塞含水层孔隙	[9, 41, 58-61]
H ₂ S	硫化物被氧化成硫单质, Cr (VI) 六价铬被还原为 Cr (III) 成三价的氢氧化物沉淀	应用于包气带铬污染治理	受土壤湿度影响较大	可能有潜在的毒性	[12, 63-68]
FeS _x	低价态的硫和铁均具有还原作用	酸性条件下还原污染水体中的 Cr (VI)	自然界中广泛存在	反应速率慢	[13, 69, 72]
连二亚硫酸钠	在碱性条件下还原沉淀作用	在碱性条件下, 土壤可渗透性好, 可直接注入到含水层	还原能力持续时间较长	操作复杂	[60, 73-75]
多硫化物	作为电子供体, 还原 Cr (VI) 后生成 Cr (OH) ₃ 及硫单质、硫酸根、或其它高价硫化物	适于多种修复环境	还原效率高, 持续时间长	可能产生有毒气体	[14, 76-81]
有机物	有机碳作为电子供体	实际应用较少	有机物在自然界中广泛存在	反应速率慢, 时间长	[15, 82-90]

增加而增加。该还原反应的速率不能简单地用一级或二级反应速率方程表达^[82]。

在自然水体中存在的可溶性小分子有机酸, 也能对 Cr (VI) 起到还原作用。Xu Xiangrong 等^[83]以抗坏血酸为还原剂, 研究了其浓度、pH、离子强度、温度、光照条件及反应时间对反应的影响。实验表明, 反应速率随温度的增加、pH 的降低而增加, 但不受离子强度的影响。Elovitz M. S. 等^[84]的研究表明, 在一定 pH 下, Cr (VI) 和酚的反应皆遵循一级反应动力学, 且在 pH 1 ~ 5 条件下, 随 pH 的降低反应速率显著增加。

一般情况下, 有机物还原 Cr (VI) 的速率较慢^[83], 但有些过渡金属 (如 Mn, Fe 等) 能够催化该氧化还原反应 (如酒石酸和草酸)^[85, 86]。研究表明, 三价铁能够催化草酸和柠檬酸对于 Cr (VI) 的光化

学还原反应, 且反应过程形成了过氧自由基 (O₂ · -) 及氢过氧自由基 (HO₂ ·)^[86]。此外, 铁的腐蚀产物对酒石酸还原 Cr (VI) 的反应也能起到显著的光催化作用^[87]。Deng Baolin 等^[88]研究了在 pH 3 ~ 7 条件下, 多种氧化物表面 (如氧化铝和 FeOOH) 对小分子有机物—Cr (VI) 氧化还原反应动力学的影响。表明 α-FeOOH 和 γ-Al₂O₃ 对反应有一定的催化作用。因此, 表面催化反应可能存在土壤、沉积物、地下含水层, 及其他含矿物表面较多的水体环境中。

有机物对 Cr (VI) 的还原大多发生在酸性条件下, 且反应速度随 pH 升高而降低^[15]。一些有机物还原铬后还可能生成可溶性的有机物—Cr (III) 的复合物, 这种情况下不能起到固定铬的作用^[89, 90]。总体看来, 有机物还原 Cr (VI) 多数情况下反应较

慢,对反应条件要求较高。

4 结语与展望

多种还原剂可以将 Cr(VI) 还原为 Cr(III)。这些还原剂包括铁系还原剂(零价铁,二价铁,含铁矿物等),含硫化合物及有机物等。近年来,国内外针对受 Cr(VI) 污染的土壤及地下水系统的化学还原固定化修复开展了比较系统的研究,特别在还原剂的选择方面做了很多基础性研究。然而,在实际应用中,化学还原固定化修复铬污染土壤地下水技术仍面临诸多问题,有待进一步研究。

首先,在还原剂的研究方面,对于新型还原剂,如多硫化物,针对其还原 Cr(VI) 的机理、影响反应的水化学条件等问题有待开展进一步的研究工作。对于目前研究比较广泛的还原剂,如纳米零价铁、含硫化合物等,仍需进一步积累实地工程修复经验。

其次,铬在自然条件下可以被自然存在的还原性含铁矿物及有机物还原,因而修复体系总的还原及氧化容量的确定、pH 及溶解氧条件、铬污染源性质等信息的获得,对于还原剂的选择尤为重要。

此外,复杂体系中可能存在的 Cr(III) 重新氧化和迁移问题有待进一步研究。譬如在某些特定的自然条件下,Cr(III) 可以被氧化为 Cr(VI)^[91]。自然环境条件下可能将 Cr(III) 氧化为 Cr(VI) 的无机物为溶解氧和二氧化锰^[92,93]。研究表明,溶解氧对于 Cr(III) 氧化速率很慢^[92],二氧化锰在一定条件下能将 Cr(III) 的氧化,且速率随 pH 的降低而增加^[94,95]。因此,Cr(III) 能否在自然条件下重新被氧化,直接关系到铬污染地下水还原固定化的长期稳定性。

致 谢

本研究还得到了南京大学“污染控制与资源化利用国家重点实验室”项目(PCRRF12002)及中国科学院大学科研启动经费的资助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

[1] Chiha M., Samar M. H., Hamdaoui O. Extraction of chromium(VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM). *Desalination*, **2006**, 194(1-3):69-80

[2] Gheju M. Hexavalent chromium reduction with zero-valent i-

ron (ZVI) in aquatic systems. *Water, Air, & Soil Pollut*, **2011**, 222(1-4):103-148

[3] 中华人民共和国国家发展和改革委员会及中华人民共和国环境保护部. 铬渣污染综合整治方案. **2005**

[4] 中华人民共和国环境保护部. 铬渣干法解毒处理处置工程技术规范(征求意见稿)编制说明. **2010**

[5] Lan Yeqing, Deng Baolin, Kim C., et al. Catalysis of elemental sulfur nanoparticles on chromium(VI) reduction by sulfide under anaerobic conditions. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39(7):2087-2094

[6] Palmer C. D., Wittbrodt P. R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environmental Health Perspectives*, **1991**, 92:25-40

[7] Cao Jiasheng, Zhang Weixian. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 132(2-3):213-219

[8] Du Jingjing, Lu Jinsuo, Wu Qiong, et al. Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 215-216:152-158

[9] Buerge I. J., Hug S. J. Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II). *Environmental Science & Technology*, **1997**, 31(5):1426-1432

[10] Bond D. L., Fendorf S. Kinetics and structural constraints of chromate reduction by green rusts. *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37(12):2750-2757

[11] Kim C., Zhou Qunhui, Deng Baolin, et al. Chromium(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: Stoichiometry and kinetics. *Environmental Science & Technology*, **2001**, 35(11):2219-2225

[12] Hua Bin, Deng Baolin. Influences of water vapor on Cr(VI) reduction by gaseous hydrogen sulfide. *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37(20):4771-4777

[13] Patterson R. R., Fendorf S., Fendorf M. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environmental Science & Technology*, **1997**, 31(7):2039-2044

[14] Messer A., Storch P., Palmer D. In-situ remediation of a chromium-contaminated site using calcium polysulfide. *Southwest Hydrology*, **2003**:7-8

[15] James B. R., Bartlett R. J. Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality*, **1983**, 12(2):177-181

[16] Wilkin R. T., Su Chunming, Ford R. G., et al. Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39(12):4599-4605

[17] Noubactep C. Characterizing the reactivity of metallic iron in Fe⁰/EDTA/H₂O systems with column experiments.

- Chemical Engineering Journal, **2010**, 162(2): 656-661
- [18] Blowes D. W. , Ptacek C. J. Geochemical remediation of groundwater by permeable reactive walls; Removal of chromate by reaction with iron-bearing solids // Proceedings of the the Subsurface Restoration Conference. Dallas, Texas, **1992**
- [19] Blowes D. W. , Ptacek C. J. , Jambor J. L. *In-situ* remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls; Laboratory studies. Environmental Science & Technology, **1997**, 31(12): 3348-3357
- [20] Wang Qian, Qian Huijing, Yang Yueping, et al. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. Journal of Contaminant Hydrology, **2010**, 114(1-4): 35-42
- [21] Alidokht L. , Khataee A. R. , Reyhanitabar A. , et al. Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution. Desalination, **2011**, 270(1-3): 105-110
- [22] Bowers A. R. , Ortiz C. A. , Cardozo R. J. Iron process for treatment of Cr(VI) wastewaters // Proceedings of the the 41st Industrial Waste Conference. Purdue University, West Lafayette, **1986**
- [23] Chen S. S. , Cheng C. Y. , Li C. W. , et al. Reduction of chromate from electroplating wastewater from pH 1 to 2 using fluidized zero valent iron process. Journal of Hazardous Materials, **2007**, 142(1-2): 362-367
- [24] Dutta R. , Mohammad S. S. , Chakrabarti S. , et al. Reduction of hexavalent chromium in aqueous medium with zerovalent iron. Water Environment Research, **2010**, 82(2): 138-146
- [25] Gould J. P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. Water Research, **1982**, 16(6): 871-877
- [26] Liu Tongzhou, Tsang D. C. W. , Lo I. M. C. Chromium (VI) reduction kinetics by zero-valent iron in moderately hard water with humic acid; Iron dissolution and humic acid adsorption. Environmental Science & Technology, **2008**, 42(6): 2092-2098
- [27] El-Shazly A. H. , Mubarak A. A. , Konsowa A. H. Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres. Desalination, **2005**, 185(1-3): 307-316
- [28] Lee T. , Lim H. , Lee Y. , et al. Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water. Chemosphere, **2003**, 53(5): 479-485
- [29] Ponder S. M. , Darab J. G. , Mallouk T. E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. Environmental Science & Technology, **2000**, 34(12): 2564-2569
- [30] Özer A. , Altundoğan H. S. , Erdem M. , et al. A study on the Cr(VI) removal from aqueous solutions by steel wool. Environmental Pollution, **1997**, 97(1-2): 107-112
- [31] 王吟, 赵建夫, 王学江, 等. 零价铁修复铬污染水体研究进展. 安徽农业科学, **2010**, 38(6): 3117-3119, 3134
Wang Yin, Zhao Jianfu, Wang Xuejiang, et al. Research progress on the remediation of chromium-polluted water with zero valent iron. Journal of Anhui Agriculture Science, **2010**, 38(6): 3117-3119, 3134 (in Chinese)
- [32] Zhou H. , He Y. , Lan Y. , et al. Influence of complex reagents on removal of chromium (VI) by zero-valent iron. Chemosphere, **2008**, 72(6): 870-874
- [33] Gheju M. , Iovi A. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron. Journal of Hazardous Materials, **2006**, 135(1-3): 66-73
- [34] Yang J. E. , Kim J. S. , Ok Y. S. , et al. Capacity of Cr(VI) reduction in an aqueous solution using different sources of zerovalent irons. Korean Journal of Chemical Engineering, **2006**, 23(6): 935-939
- [35] Lo I. , Lam C. S. , Lai K. C. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal. Water Research, **2006**, 40(3): 595-605
- [36] Müller N. C. , Nowack B. Nano zero valent iron-the solution for water and soil remediation. Report of the Observatory NANO, **2010**: 1-34
- [37] Lee H. , Chun B. , Kim W. , et al. Zero valent iron and clay mixtures for removal of trichloroethylene, chromium (VI), and nitrate. Environmental Technology, **2006**, 27(3): 299-306
- [38] Karn B. , Kuiken T. , Otto M. Nanotechnology and in situ remediation; A review of the benefits and potential risks. Environmental Health Perspectives, **2009**, 117(12): 1823-1831
- [39] Quinn J. , Geiger C. , Clausen C. , et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. Environmental Science & Technology, **2005**, 39(5): 1309-1318
- [40] Hoch L. B. , Mack E. J. , Hydutsky B. W. , et al. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium. Environmental Science & Technology, **2008**, 42(7): 2600-2605
- [41] EPA. In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium. Technical Resource Guide. Washington, DC. U.S. Environmental Protection Agency, **2000**
- [42] Noubactep C. , Caré S. On nanoscale metallic iron for groundwater remediation. Journal of Hazardous Materials, **2010**, 182(1-3): 923-927
- [43] Comba S. , Sethi R. Stabilization of highly concentrated

- suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum. *Water Research*, **2009**, 43 (15): 3717-3726
- [44] Wang Yu, Fang Zhanqiang, Kang Yuan, et al. Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI. *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, 275 :230-237
- [45] Lin Y. H. , Tseng H. H. , Wey M. Y. , et al. Characteristics, morphology, and stabilization mechanism of PAA250K-stabilized bimetal nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2009**, 349(1-3) :137-144
- [46] Reyhanitabar A. , Alidokht L. , Khataee A. R. , et al. Application of stabilized Fe^0 nanoparticles for remediation of Cr(VI)-spiked soil. *European Journal of Soil Science*, **2012**, 63(5) : 724-732
- [47] Esfahani A. R. , Hojati S. , Azimi A. , et al. Reductive removal of hexavalent chromium from aqueous solution using sepiolite-stabilized zero-valent iron nanoparticles: Process optimization and kinetic studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2014**, 31(4) :630-638
- [48] Grieger K. D. , Fjordboge A. , Hartmann N. B. , et al. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for *in situ* remediation: Risk mitigation or trade-off. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2010**, 118(3-4) :165-183
- [49] Eary L E, Rai D. Kinetics of chromate reduction by ferrous-ions derived from hematite and biotite at 25°C. *American Journal of Science*, **1989**, 289(2) : 180-213
- [50] Sass B. M. , Rai D. Solubility of amorphous chromium (III)-iron (III) hydroxide solid-solutions. *Inorganic Chemistry*, **1987**, 26(14) :2228-2232
- [51] Masscheleyn P. H. , Pardue J. H. , Delaune R. D. , et al. Chromium redox chemistry in a lower mississippi valley bottomland hardwood wetland. *Environmental Science & Technology*, **1992**, 26(6) :1217-1226
- [52] James B. R. Hexavalent chromium solubility and reduction in alkaline soils enriched with chromite ore processing residue. *Journal Environmental Quality*, **1994**, 23 (2) : 227-233
- [53] Kieber R. J. , Helz G. R. Indirect photoreduction of aqueous chromium (VI). *Environmental Science & Technology*, **1992**, 26(2) :307-312
- [54] Johnson C. A. , Sigg L. , Lindauer U. The chromium cycle in a seasonally anoxic lake. *Limnology and Oceanography*, **1992**, 37(2) :315-321
- [55] Adamczyk M. , Johnson D. D. , Reddy R. E. Bone collagen cross-links: A convergent synthesis of (+)-deoxypyrrrolone. *The Journal of Organic Chemistry*, **2001**, 66 (1) : 11-19
- [56] Hering J. G. , Stumm W. Oxidative and reductive dissolution of minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **1990**, 23:427-465
- [57] Eary L. E. , Rai D. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions. *Soil Science Society of American Journal*, **1991**, 55(3) :676-683
- [58] Eary L. E. , Rai D. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. *American Journal of Science*, **1989**, 289(2) :180-213
- [59] Weng C. H. , Huang C. P. , Allen H. E. , et al. Chemical interactions between Cr(VI) and hydrous concrete particles. *Environmental Science & Technology*, **1996**, 30(2) : 371-376
- [60] Ludwig R. D. , Su Chunming, Lee T. R. , et al. In situ chemical reduction of Cr(VI) in groundwater using a combination of ferrous sulfate and sodium dithionite: A field investigation. *Environmental Science & Technology*, **2007**, 41(15) :5299-5305
- [61] Fendorf S. E. , Li G. C. Kinetics of chromate reduction by ferrous iron. *Environmental Science & Technology*, **1996**, 30(5) :1614-1617
- [62] Jeon, B. H. , Dempsey, B. A. , Burgos, W. D. , et al. Reactions of ferrous iron with hematite. *Colloids Surf. A*, **2001**, 191:41-55
- [63] Thornton E C, Amonette J E. Gas treatment of Cr(VI) - contaminated sediment samples from the North 60' s pits of the chemical waste landfill. Pacific Northwest Lab. , Richland, WA (United States). Funding organisation: USDOE Office of Environmental Restoration and Waste Management, Washington, D. C. , **1997**
- [64] Thornton E. C. , Amonette J. E. Hydrogen sulfide gas treatment of Cr(VI)-contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site-Implications for in-situ remediation. *Environmental Science & Technology*, **1999**, 33 (22) :4096-4101
- [65] Hashim M. A. , Mukhopadhyay S. , Sahu J. N. , et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, **2011**, 92(10) :2355-2388
- [66] USDOE. Subsurface Contaminants Focus Area Report, (08/96) DOE/EM-0296//USDOE. Springfield, VA. Office of Science and Technology, **1996**
- [67] Cantrell K. J. , Yabusaki S. B. , Engelhard M. H. , et al. Oxidation of H_2S by iron oxides in unsaturated conditions. *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37 (10) : 2192-2199
- [68] Pettine M. , Millero F. J. , Passino R. Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. *Marine*

- Chemistry, **1994**, 46(4):335-344
- [69] Demoisson F., Mullet M., Humbert B. Investigation of pyrite oxidation by hexavalent chromium: Solution species and surface chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 316(2):531-540
- [70] Demoisson F., Mullet M., Humbert B. Pyrite oxidation by hexavalent chromium: Investigation of the chemical processes by monitoring of aqueous metal species. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39(22):8747-8752
- [71] Zouboulis A., Kydros K., Matis K. Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. *Water Research*, **1995**, 29(7):1755-1760
- [72] Mullet M., Boursiquot S., Ehrhardt J. J. Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2004**, 244(1-3):77-85
- [73] Taylor R. W., Shen S. Y., Bleam W. F., et al. Chromate removal by dithionite-reduced clays: Evidence from direct X-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces. *Clays and Clay Minerals*, **2000**, 48(6):648-654
- [74] Amonette J. E., Szecsody J. E., Schaef H. T., et al. Abiotic reduction of aquifer materials by dithionite-A promising in-situ remediation technology. Columbus: Battelle Press, **1994**
- [75] Fruchter J. S., Cole C. R., Williams M. D., et al. Creation of a subsurface permeable treatment zone for aqueous chromate contamination using in situ redox manipulation. *Ground Water Monitoring & Remediation*, **2000**, 20(2):66-77
- [76] Sevougian S. D., Steefel C. I., Yabusaki S. B. Enhancing the design of in-situ chemical barriers with multi-component reactive transport modeling. Columbus: Battelle Press, **1994**
- [77] Chrysochoou M., Ferreira D. R., Johnston C. P. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179(1-3):650-657
- [78] Storch P., Messer A., Palmer D., et al. Pilot test for in-situ geochemical fixation of chromium(VI) using calcium polysulfide // *Proceedings of the the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Monterey, CA: Battelle Press, **2002**
- [79] Guertin J., Jacobs J., Avakian C. Cr(VI) handbook, Written by Independent Environmental Technical Evaluation Group. IETEG, CRC Press, **2005**
- [80] Graham M. C., Farmer J. G., Anderson P., et al. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue. *Science of the Total Environment*, **2006**, 364(1-3):32-44
- [81] Tinjum J. M., Benson C. H., Edil T. B. Treatment of Cr(VI) in COPR using ferrous sulfate-sulfuric acid or cationic polysulfides. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **2008**, 134(12):1791-1803
- [82] Wittbrodt P. R., Palmer C. D. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. *Environmental Science & Technology*, **1995**, 29(1):255-263
- [83] Xu Xiangrong, Li Huabin, Li Xiaoyan, et al. Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions. *Chemosphere*, **2004**, 57(7):609-613
- [84] Elovitz M. S., Fish W. Redox interactions of Cr(VI) and substituted phenols: Products and mechanism. *Environmental Science & Technology*, **1995**, 29(8):1933-1943
- [85] Kabir Ud D., Hartani K., Khan Z. One-step three-electron oxidation of tartaric and glyoxylic acids by chromium(VI) in the absence and presence of manganese(II). *Transit Metal Chem*, **2002**, 27(6):617-624
- [86] Hug S. J., Laubscher H. U., James B. R. Iron(III) catalyzed photochemical reduction of chromium(VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*, **1997**, 31(1):160-170
- [87] Wei Shouqiang, Liu Jinqiu, Liu Long, et al. Photocatalytic effect of iron corrosion products on reduction of hexavalent chromium by organic acids. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2014**, 45(5):2659-2963
- [88] Deng Baolin, Stone A. T. Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: Reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces. *Environmental Science & Technology*, **1996**, 30(8):2484-2494
- [89] Puzon G. J., Roberts A. G., Kramer D. M., et al. Formation of soluble organo-chromium(III) complexes after chromate reduction in the presence of cellular organics. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39(8):2811-2817
- [90] Carbonaro R. F., Stone A. T. Speciation of chromium(III) and cobalt(III) (Amino) carboxylate complexes using capillary electrophoresis. *Analytical Chemistry*, **2005**, 77(1):155-164
- [91] Milacic R., Stupar J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste-and sewage sludge-amended soils. *Environmental Science & Technology*, **1995**, 29(2):506-514
- [92] Schroeder D. C., Lee G. F. Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollut*, **1975**, 4(3-4):355-365
- [93] Eary L. E., Rai D. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science & Technology*, **1987**, 21(12):1187-1193
- [94] Fendorf S. E., Zasoski R. J. Chromium(III) oxidation by δ -manganese oxide MnO_2 . 1. Characterization. *Environmental Science & Technology*, **1992**, 26(1):79-85