

土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201712091 中图分类号 X53 文献标识码 A

朱文会,王夏晖,何军,等.基于粒径分布的不同异位修复工艺除Cr特性[J].环境工程学报,2018,12(6):1783-1790.

ZHU Wenhui, WANG Xiahui, HE Jun, et al. Characteristics of chromium removing using different ex-situ remediations based on particle size distribution [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1783-1790.

# 基于粒径分布的不同异位修复工艺除Cr特性

朱文会,王夏晖,何军,李志涛\*

环境保护部环境规划院,北京100012

第一作者:朱文会(1988—),男,硕士,工程师,研究方向:重金属污染场地修复。E-mail: zhuwenhui055@163.com

\*通信作者, E-mail: lizt@caep.org.cn

**摘要** 以我国某铬盐厂的铬污染土壤为研究对象,采用改进的BCR顺序提取法研究了粒径对不同修复工艺(异位淋洗、异位稳定化、湿法解毒)去除土壤中各形态Cr的影响。实验结果表明:粒径是影响铬渣污染土壤总铬和Cr(VI)去除的关键影响因素之一,粒径越细,越有利于3种异位修复工艺对土壤中Cr(VI)的去除或还原,粒径越细越有利于异位淋洗工艺对总铬的消减。粒径对水溶态Cr、酸溶态Cr的去除影响显著,粒径越细,水溶态Cr、酸溶态Cr的去除率越高,水溶态Cr和酸溶态Cr的分离或去除是不同异位修复工艺实现铬渣污染土壤中Cr(VI)高效去除的有效手段;粒径对可还原态Cr的去除影响不显著,pH是影响可还原态Cr去除的主要影响因素;粒径对可氧化态Cr含量提升显著,尤其是对异位稳定化和湿法解毒工艺,粒径越细,可氧化态Cr增大倍数越高;粒径对残渣态Cr的去除影响不显著。

**关键词** 铬渣;土壤修复;异位淋洗;异位稳定化;湿法解毒

我国近50年的有钙焙烧铬盐生产工艺给环境带来了巨大的创伤<sup>[1]</sup>,2005年,《铬渣污染综合整治方案》统计的我国历史堆存铬渣量超600万t<sup>[2]</sup>。随着《铬渣污染综合整治方案》的深入贯彻落实,截至2012年底,已全部完成全国历史遗留铬渣清理和无害化处置工作,但铬渣污染的环境风险并未彻底消除,数量庞大的铬渣污染土壤问题逐渐突显出来<sup>[3-6]</sup>。面对铬渣污染地块风险防控的严峻形势,国家《“十三五”生态环境保护规划》将31块历史遗留无主铬渣污染地块的治理修复,列入国家生态环境保护重大工程。我国铬渣污染土壤污染量大、环境风险突出,急需深入开展铬渣污染土壤修复技术的研究。

铬渣污染土壤的修复可按施工方式的不同分为原位修复和异位修复<sup>[7]</sup>,原位修复一般用于中低浓度铬渣污染土壤的修复,如原位淋洗<sup>[8-9]</sup>、原位微生物还原<sup>[10-12]</sup>、原位电动修复<sup>[13]</sup>等修复技术;异位修复具有比原位修复对土壤理化性质、污染程度、污染物形态等关键影响因素适应性更强的特点。因此,异位修复技术在我国铬渣污染土壤修复方面应用非常广泛。目前,铬渣污染土壤异位修复主要包括异位淋洗<sup>[14-16]</sup>、异位稳定化<sup>[17-21]</sup>、湿法解毒<sup>[22]</sup>3种修复技术。3种异位修复工艺的显著不同点是异位淋洗工艺实现了淋洗液中Cr(主要是六价铬)的分离,土壤中总Cr显著去除;异位稳定化和湿法解毒通过改变土壤氧化、还原条件,实现土壤中Cr(VI)的还原,但总Cr并未发生消减。3种异位修复技术在处理中、低浓度铬渣污染土壤的可行性已得到有效验证<sup>[22-24]</sup>,但在面对高浓度铬渣污染土壤修复时,很难有效地将Cr(VI)降低至30 mg·kg<sup>-1</sup>以下。因此,有必要通过关键影响因素的分析,阐明3种异位修复工艺改进的方向。粒径是影响3种异位修复工艺效果的关键影响因

素之一,开展粒径对不同异位修复工艺除 Cr 特性影响的研究,有助于解决目前我国历史遗留铬盐厂高浓度铬渣污染土壤修复达标困难的问题。

本研究以我国某铬盐厂高铬渣污染土壤为研究对象,采用改进的 BCR 顺序提取法研究了粒径对不同修复工艺(异位淋洗、异位稳定化、湿法解毒)去除土壤中各形态 Cr 的影响,以期为我国“十三五”期间铬渣污染地块全过程风险防控提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试样品:取自我国某铬盐厂表层渣土混合土壤(干燥、松散),共1份,经进一步自然风干混匀后,分别过孔径 1.0 mm 和 0.25 mm 的标准筛,经过筛分后,将土壤分成3个粒径级别(>1.0 mm、0.25~1.0 mm、<0.25 mm)后待用,供试土样理化性质见表1。

供试材料:硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),分析纯;硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),优级纯;去离子水;标准筛(孔径 1.0 mm、0.25 mm);搅拌器(0~800  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ );电子天平;酸度计 PB-10 (Sartorius)。

表1 供试土壤理化性质  
Table 1 Physicochemical properties of soil samples

粒径/mm	质量分数/%	pH	$w(\text{总 Cr})$ 总和/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{Cr(VI)})$ / ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{总 Cr}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$				
					水溶态	酸溶态	可还原态	可氧化态	残渣态
>1.0	49.22	11.22	6 614.67	5 190	1 984.40	2 513.57	727.61	959.13	429.96
0.25~1.0	32.94	11.14	5 512.38	4 550	1 929.33	1 994.70	616.61	726.86	244.88
<0.25	17.84	10.62	5 432.22	4 400	2 650.68	1 360.80	468.76	703.64	248.34

### 1.2 实验方法

许多研究已经表明,对于铬污染土壤异位淋洗工艺修复,清水就是很好的淋洗剂<sup>[16]</sup>,因此,本研究异位淋洗工艺以清水作为淋洗剂。 $\text{FeSO}_4$  反应速率快、价格低廉,是铬渣湿法解毒、铬污染土壤异位稳定化的主要药剂<sup>[21-22,24]</sup>,因此,选取  $\text{FeSO}_4$  作为异位稳定化和湿法解毒的药剂。

#### 1.2.1 异位淋洗工艺实验方法

分别称取 100 g 不同粒径级别的土壤(>1.0 mm、0.25~1.0 mm、<0.25 mm)放置在盛水 2 L 的塑料桶中(固液比 1:10),运用土壤淋洗搅拌器进行搅拌(搅拌时间 60 min,转速 450  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ),保证受污染土壤的充分淋洗,同时对搅拌液进行泥水分离(抽滤机)。如此反复淋洗 2 次后用质量浓度 3  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸亚铁溶液洗涤 2 min 后再次进行泥水分离,并对泥水分离后土壤进行总 Cr、Cr(VI)及 Cr 形态的测定,并测定修复后土壤 pH,重复实验 3 次。

#### 1.2.2 异位稳定化工艺实验方法

分别称取 100 g 不同粒径级别的土壤(>1.0 mm、0.25~1.0 mm、<0.25 mm)放置在 2 L 容积的塑料桶中,用质量浓度 15  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸亚铁溶液进行还原稳定化(固液比 1:10),稳定化过程中运用搅拌器进行搅拌(搅拌时间 60 min,转速 450  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ),保证受污染土壤充分还原稳定化。稳定化后对残留的亚铁溶液进行泥水分离(避免大量亚铁离子存在影响六价铬检测),对分离后土壤进行总 Cr、Cr(VI)及 Cr 形态的测定,并对土壤进行 pH 测定,重复实验 3 次。

#### 1.2.3 湿法解毒工艺实验方法

实验过程、检测指标、重复实验次数类似 1.2.2 节稳定化实验方法,区别在于搅拌前用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节土壤 pH 至酸性(6.0 以下)<sup>[22,25]</sup>,湿法解毒所用硫酸亚铁质量浓度 15  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 1.3 分析方法

土壤中 Cr (VI) 含量测定采用碱消解法, 消解液  $\rho$  (Cr (VI)) 的测定采用原子吸收分光光度法<sup>[26]</sup>; 土壤中总 Cr 含量测定采用微波辅助酸消解法, 消解液  $\rho$  (总 Cr) 的测定采用原子吸收分光光度法<sup>[27]</sup>。土壤中水溶态、酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态 Cr 的测定采用改良 BCR 顺序提取法<sup>[28-29]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒径对总铬和 Cr (VI) 的去除效果

粒径对不同异位修复工艺去除铬渣污染土壤中总 Cr 和 Cr (VI) 的效果如图 1 和图 2 所示。

由图 1 可知, 异位淋洗工艺对总铬有显著的消减, 且随着粒径的降低, 异位淋洗工艺对总铬的去除率逐渐增大。但异位稳定化和湿法解毒 2 种工艺对总铬的去除无显著影响。

对 3 种异位修复工艺去除 Cr (VI) 的效率均有显著提升。

通过图 1 和图 2 的实验结果发现, 对于总铬的去除, 异位淋洗工艺是最佳修复工艺, 异位淋洗工艺实现了污染物与土壤的分离, 能有效实现土壤总铬浓度的显著消减; 对于 Cr (VI) 的还原, 湿法解毒是最佳修复工艺, 湿法解毒工艺显著降低反应体系 pH, pH 的降低能显著提升铬渣污染土壤中 Cr (VI) 的浸出<sup>[22]</sup>, 从而提高 Cr (VI) 的去除率。

此外, 本次实验还发现除 pH 之外, 粒径是影响铬渣污染土壤总铬和 Cr (VI) 去除的关键影响因素之一。深入探讨粒径对不同异位修复工艺去除各形态 Cr 的影响, 对后续异位修复工艺改进和革新具有重要的参考意义。

### 2.2 粒径对水溶态 Cr 的去除影响

粒径对不同异位修复工艺去除铬渣污染土壤中水溶态 Cr 的效果如图 3 所示。

由图 3 可知, 粒径的降低对 3 种异位修复工艺去除水溶态 Cr 的效率均有显著提升, <0.25 mm 粒径级别土壤水溶态 Cr 的去除率相比 >1.0 mm 粒径级别土壤水溶态 Cr 的去除率提高约 10%。

土壤中水溶态 Cr 的去除主要以 Cr (VI) 形式去除<sup>[3]</sup>, 酸性条件下主要以  $\text{HCrO}_4^-$  离子形式存在, 碱性条件下主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子形式存在。土壤颗粒粒径越小, 比表面积越大, 越有利于水溶态 Cr (VI) 的浸出。对于异位淋洗工艺, 水溶

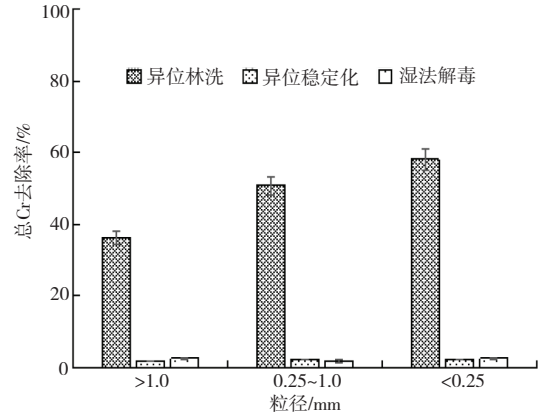


图 1 不同粒径对土壤总铬去除率变化

Fig. 1 Cr removal rate variation with different particle sizes

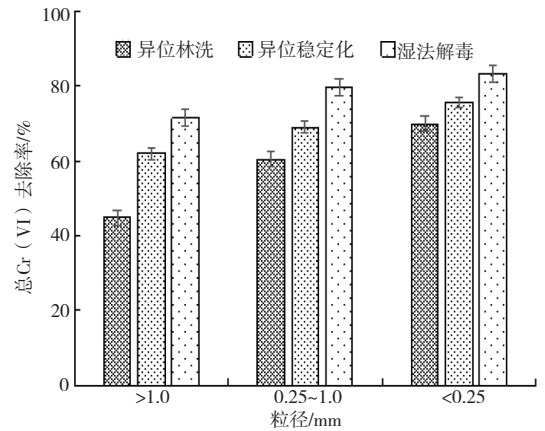


图 2 不同粒径对土壤 Cr (VI) 去除率变化

Fig. 2 Cr (VI) removal rate variation with different particle sizes

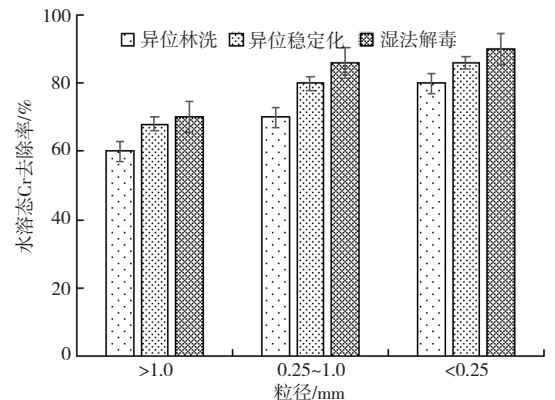


图 3 粒径对不同异位修复工艺去除水溶态 Cr 的变化  
Fig. 3 Soluble Cr removal rate variation of different ex-situ remediation technologies with different particle sizes

态 Cr(VI) 的浸出、分离可能是土壤最终总铬消减的主要影响因素之一；对于异位稳定化、湿法解毒，水溶态 Cr(VI) 的浸出、还原，可能是影响 Cr(VI) 去除率的主要影响因素之一。

### 2.3 粒径对酸溶态 Cr 的去除影响

粒径对不同异位修复工艺去除铬渣污染土壤中酸溶态 Cr 的效果如图 4 所示。

由图 4 可知，处理不同粒径级别土壤，细颗粒更有利于 3 种异位修复工艺去除酸溶态 Cr， $<0.25$  mm 粒径级别土壤酸溶态 Cr 的去除率相比  $>1.0$  mm 粒径级别土壤酸溶态 Cr 的去除率提高 10%~15%；处理相同粒径级别土壤，酸溶态 Cr 的去除效率，湿法解毒  $>$  异位稳定化  $>$  异位淋洗。

酸溶态 Cr 主要来源于铬渣污染土壤中的  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-CaCrO}_4$ 、 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaCrO}_4$  和  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaCrO}_4$  等固溶体中的  $\text{CaCrO}_4$ ，存在于这些物质晶格内部的 Cr 主要以 Cr(VI) 形式存在，这部分 Cr(VI) 必须在充分研磨、酸性或高温还原气氛条件下才能被有效释放或置换出来，土壤颗粒越细越有利于酸溶态 Cr(VI) 的去除，pH 的降低能显著提升铬渣污染土壤中酸溶态 Cr(VI) 的浸出。因此，对于 Cr(VI) 的去除率，湿法解毒工艺效果优于异位稳定化和异位淋洗；粒径降低有利于 3 种异位修复工艺对酸溶态 Cr（主要是 Cr(VI)）的去除。

对于异位淋洗工艺，酸溶态 Cr(VI) 的浸出、分离可能是土壤最终总铬消减的主要影响因素之一；对于异位稳定化、湿法解毒，酸溶态 Cr(VI) 的浸出、还原，可能是影响 Cr(VI) 去除率的主要影响因素。而粒径又是影响酸溶态 Cr(VI) 浸出的关键影响因素之一，充分研磨，降低粒径可能是解决酸溶态 Cr(VI) 浸出的有效手段之一。

### 2.4 粒径对可还原态 Cr 的去除影响

粒径对不同异位修复工艺去除铬渣污染土壤中可还原态 Cr 的效果如图 5 所示。

由图 5 可知，处理不同粒径级别土壤，细颗粒有利于 3 种异位修复工艺去除可还原态 Cr，但提升效果并不显著（粒径对不同异位修复工艺可还原态 Cr 去除率提升在 5% 以内）；处理相同粒径级别土壤，可还原态 Cr 的去除效率，湿法解毒  $>$  异位稳定化  $>$  异位淋洗，对可还原态 Cr 的去除，pH 比粒径影响更为显著（湿法解毒工艺相比异位淋洗和异位稳定化工艺效果提升 10%~15%）。

可还原态 Cr 主要以 Cr(VI) 形式存在，酸性条件下 Cr(VI) 被还原为 Cr(III) 的电极电势大于碱性条件下的电极电势，不同条件下 Cr(VI) 被还原为 Cr(III) 的电极电势见式 (1) 和式 (2)，酸性条件还原反应更容易进行，因此，粒径对可还原态 Cr 的去除并没有 pH 影响的显著<sup>[29]</sup>。

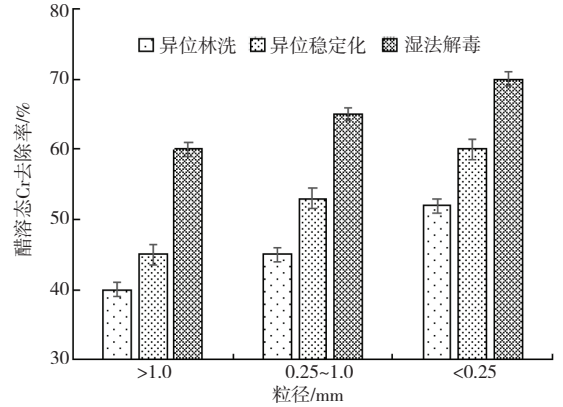


图 4 粒径对不同异位修复工艺去除酸溶态 Cr 的变化  
Fig. 4 Acid soluble Cr removal rate variation of different ex-situ remediation technologies with different particle sizes

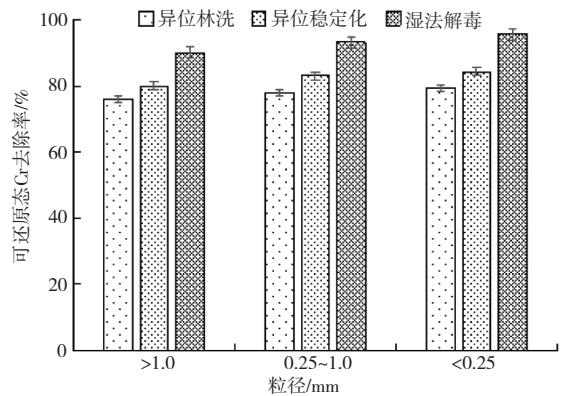
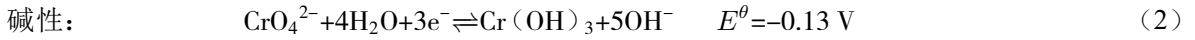
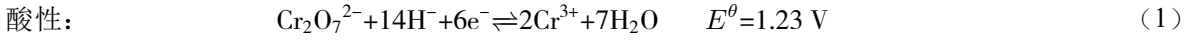


图 5 粒径对不同异位修复工艺去除可还原态 Cr 的变化  
Fig. 5 Reducible Cr removal rate variation of different ex-situ remediation technologies with different particle sizes



对于异位淋洗工艺, 可还原态 Cr (VI) 的浸出、分离可能是土壤最终总铬消减的主要影响因素之一; 对于异位稳定化、湿法解毒, 可还原态 Cr (VI) 的浸出、还原, 可能是影响 Cr (VI) 去除率的主要影响因素。粒径对可还原态 Cr (VI) 浸出影响不显著, 充分研磨, 降低粒径可能对可还原态 Cr (VI) 的浸出、还原影响不显著。

### 2.5 粒径对可氧化态 Cr 的去除影响

粒径对不同异位修复工艺去除铬渣污染土壤中可氧化态 Cr 的效果如图 6 所示。

由图 6 可知, 粒径对不同异位修复工艺可氧化态 Cr 含量的变化有显著影响。可氧化态倍数反映的是异位修复处理后土壤中可氧化态 Cr 含量与原始土壤样品中可氧化态 Cr 含量的比值。对于异位稳定化和湿法解毒工艺, 粒径越细, 可氧化态 Cr 含量增大倍数越大; 对于异位淋洗工艺, 粒径越细, 可氧化态 Cr 含量增大倍数越小。

铬渣污染土壤中可氧化态 Cr 的赋存形态与水溶态 Cr、酸溶态 Cr 和可还原态 Cr 有显著不同, 可氧化态 Cr 主要以 Cr (III) 形态赋存。异位淋洗前端工艺将大量水溶态 Cr (VI)、酸溶态 Cr (VI) 脱水后分离出来, 降低了水溶态 Cr (VI)、酸溶态 Cr (VI) 及可还原态 Cr (VI) 向可氧化态 Cr 转变的比例, 因此, 异位淋洗工艺可氧化态 Cr 提升不及异位稳定化工艺和湿法解毒工艺。异位稳定化工艺和湿法解毒工艺对铬渣污染土壤的去除特性是类似的, 通过降低土壤 pH 来促进土壤中大量水溶态 Cr (VI)、酸溶态 Cr (VI) 向可氧化态 Cr (主要为三价铬) 的转变, 但 Cr 的总量并不会改变。

对于异位淋洗工艺, 粒径越细, 土壤中残留的水溶态 Cr (VI)、酸溶态 Cr (VI) 和可还原态 Cr (VI) 向可氧化态 Cr 转化的比例越小, 越有利于土壤中总铬的消减; 对于异位稳定化、湿法解毒, 由于未发生泥水分离过程, 粒径越细, 水溶态 Cr (VI)、酸溶态 Cr (VI) 浸出量越大, 向可氧化态 Cr 转化的比例也越高。

粒径是影响可氧化态 Cr 含量变化的关键影响因素之一, 充分研磨, 降低粒径有利于异位淋洗工艺实现总铬的消减; 但对于湿法解毒和异位稳定化工艺, 粒径越细, 水溶态 Cr (VI)、酸溶态 Cr (VI) 越易浸出并向可氧化态 Cr 转化。经湿法解毒和异位稳定化工艺处理后, 可氧化态 Cr 大量增大, 易产生总铬浸出超标和 Cr (III) 再氧化为 Cr (VI) 的问题, 值得进一步关注。

### 2.6 粒径对残渣态 Cr 的去除影响

粒径对不同异位修复工艺去除铬渣污染土壤中残渣态 Cr 的效果如图 7 所示。

由图 7 可知, 不同异位修复工艺对残渣态 Cr 去除效果较差, 粒径对不同异位修复工艺残渣态 Cr 去除的影响很小。残留残渣态 Cr 在自然环境

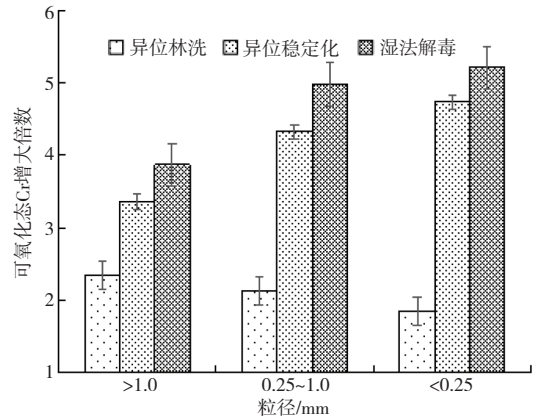


图 6 粒径对不同异位修复工艺增大可氧化态 Cr 的变化  
Fig. 6 Oxidizable Cr removal rate variation of different ex-situ remediation technologies with different particle sizes

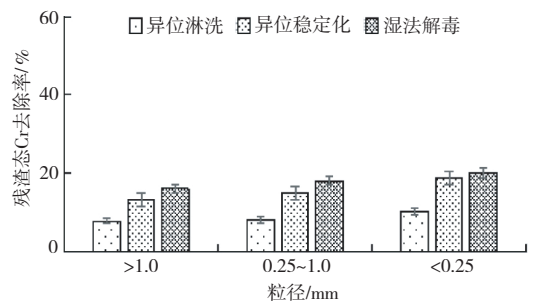


图 7 粒径对不同异位修复工艺去除残渣态 Cr 的变化  
Fig. 7 Residual Cr removal rate variation of different ex-situ remediation technologies with different particle sizes

中很难释放出来,一般不会造成新的环境风险,因此,从环境风险角度来看,粒径对残渣态Cr去除的高低并不重要。

### 3 结论

1) 粒径是影响铬渣污染土壤总铬和Cr(VI)去除的关键影响因素之一,粒径越细越有利于异位淋洗工艺实现总铬和Cr(VI)的分离去除;粒径越细越有利于湿法解毒和异位稳定化工艺对Cr(VI)的还原。

2) 土壤颗粒粒径越小,比表面积越大,越有利于水溶态Cr(VI)和酸溶态Cr(VI)的浸出。对于异位淋洗工艺,水溶态Cr(VI)和酸溶态Cr(VI)的有效浸出、分离可能是土壤最终总铬消减的最主要原因;对于异位稳定化、湿法解毒,水溶态Cr(VI)和酸溶态Cr(VI)的有效浸出、还原,可能是影响Cr(VI)去除率的主要影响因素之一。

3) 粒径是影响可氧化态Cr含量变化的关键影响因素之一,充分研磨,降低粒径有利于异位淋洗工艺实现总铬的消减;但对于湿法解毒和异位稳定化工艺,粒径越细,水溶态Cr(VI)、酸溶态Cr(VI)越易浸出并向可氧化态Cr转化。经湿法解毒和异位稳定化工艺处理后可氧化态Cr大量增大,易产生总铬浸出超标和Cr(III)再氧化为Cr(VI)的问题,值得进一步关注。

4) 粒径对可还原态Cr和残渣态Cr含量影响不显著。

### 参考文献

- [1] 纪柱. 中国铬盐近五十年发展概况[J]. 无机盐工业,2010,42(12):1-6. DOI:10.3969/j.issn.1006-4990.2010.12.001.
- [2] 刘玉强,李丽,王琪,等. 典型铬渣污染场地的污染状况与综合整治对策[J]. 环境科学研究,2009,22(2):249-253.
- [3] 王兴润,张艳霞,王琪,等. 铬污染建筑废物不同清洗剂的作用效果比较[J]. 化工学报,2012,63(10):3255-3261.
- [4] 朱文会,王兴润,董良飞,等. 海藻酸钠包覆型Fe-Cu双金属PRB填料的除Cr(VI)特性[J]. 化工学报,2013,64(9):3373-3380.
- [5] 罗建峰,曲东. 青海海北化工厂铬渣堆积场土壤铬污染状况研究[J]. 西北农业学报,2006,15(6):244-247.
- [6] 曹泉,王兴润. 铬渣污染场地污染状况研究与修复技术分析[J]. 环境工程学报,2009,3(8):1493-1497.
- [7] KHAN F I, HUSAIN T, HEJAZI R. An overview and analysis of site remediation technologies[J]. Journal of Environmental Management,2004,71(2):95-122. DOI:10.1016/j.jenvman.2004.02.003.
- [8] SON A J, SHIN K H, LEE J U, et al. Chemical and eco-toxicity assessment of PAH-contaminated soils remediated by enhanced soil flushing[J]. Environmental Engineering Science,2003,20(3):197-206. DOI:10.1089/109287503321671401.
- [9] JUHASZ A L, SMITH E, SMITH J, et al. In situ remediation of DDT-contaminated soil using a two-phase cosolvent flushing-fungal biosorption process[J]. Water, Air & soil Pollution,2003,147(1):263-274. DOI:10.1023/A:1024593815925.
- [10] ALTER S R, BRUSSEAU M L, PIATT J J, et al. Use of tracer tests to evaluate the impact of enhanced-solubilization flushing on in-situ biodegradation[J]. Journal of Contaminant Hydrology,2003,64(3/4):191-202. DOI:10.1016/S0169-7722(02)00203-6.
- [11] JEYASINGH J, PHILIP L. Bioremediation of chromium contaminated soil: Optimization of operating parameters under laboratory conditions[J]. Journal of Hazardous Materials,2005,118(1/2/3):113-120. DOI:10.1016/j.jhazmat.2004.10.003.

- [12] DESJARDIN V, BAYARD R, HUCK N, et al. Effect of microbial activity on the mobility of chromium in soils[J]. *Waste Management*, 2002,22(2):195-200. DOI:10.1016/S0956-053X(01)00069-1.
- [13] LI G, GUO S H, LI S C, et al. Comparison of approaching and fixed anodes for avoiding the ‘focusing’ effect during electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil[J]. *Chemical Engineering Journal*,2012,203(1):231-238. DOI:10.1016/j.cej.2012.07.008.
- [14] SUN B, ZHAO F J, LOMBI E, et al. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA[J]. *Environmental Pollution*, 2001,113(2):111-120. DOI:10.1016/S0269-7491(00)00176-7.
- [15] PICHTEL J, PICHTEL T M. Comparison of solvents for ex-situ removal of chromium and lead from contaminated soil[J]. *Environmental Engineering Science*,1997,14(2):97-104. DOI:10.1089/ees.1997.14.97.
- [16] 王兴润, 刘雪, 颜湘华, 等. 铬渣污染土壤清洗剂筛选研究 [J]. *环境科学研究*,2010,23(11):1405-1409.
- [17] PONDER S M, DARAB J G, MALLOUK T E, et al. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Environment Science & Technology*,2000,34(12):2564-2569. DOI:10.1021/es9911420.
- [18] 朱文会, 董良飞, 王兴润, 等. Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究 [J]. *环境科学*,2013,34(7):215-221.
- [19] 胡月, 赵勇胜, 沈勇, 等. 不同因素对多硫化钙处理地下水中 Cr(VI) 效果影响 [J]. *生态环境学报*,2015,24(2):294-299.
- [20] CHRYSOCHOOU M, FERREIRA D R, JOHNSTON C P. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2010,179(1/2/3):650-657. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.03.052.
- [21] DERMATAS D, CHRYSOCHOOU M, MOON D H, et al. Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (COPR) upon ferrous sulfate treatment[J]. *Environmental Science & Technology*,2006,40(18):5786-5792. DOI:10.1021/es0604461.
- [22] 王兴润, 李丽, 刘雪, 等. 铬渣治理技术的应用进展及特点分析 [J]. *中国给水排水*, 2009,25(4):10-14.
- [23] 王璇, 熊惠磊, 马俊, 等. 废弃铬盐厂土壤中铬的赋存特征及异位淋洗修复可行性研究 [J]. *环境工程学报*,2016, 10(11):6746-6752. DOI:10.12030/j.cej.201511159.
- [24] 王旌, 付融冰, 罗启仕, 等. 亚铁盐对城市污泥中重金属的稳定化作用研究 [J]. *环境科学*,2010,31(4):1036-1040.
- [25] 刘雪, 王兴润, 张增强. pH 和有机质对铬渣污染土壤中 Cr 赋存形态的影响 [J]. *环境工程学报*,2010,4(6):1436-1440.
- [26] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物六价铬的测定碱消解/火焰原子吸收分光光度法: HJ 687-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2014.
- [27] 中华人民共和国环境保护部. 土壤总铬的测定火焰原子吸收分光光度法:HJ 491-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2009.
- [28] QUEVAUVILLER P, RAURET G, MUNTAU H. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments[J]. *Journal of Analytical Chemistry*,1994,349(12):808-814. DOI:10.1007/BF00323110.
- [29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序:GB/T 25282-2010[S]. 北京: 中国标准出版社,2011.

# Characteristics of chromium removing using different ex-situ remediations based on particle size distribution

ZHU Wenhui, WANG Xiahui, HE Jun, LI Zhitao \*

Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China

**Abstract** This paper takes the chromium contaminated soil from one of chromate plants in china as the object of study. Different chromium forms removal efficiencies were investigated to find the optimal technology and influence factors by using the modified BCR method. Experimental results showed that particle size was one of the key factors affecting the removal of total Cr and Cr(VI). The Cr(VI) removal rate or reduction efficiency was increased with decreasing particle size by three kinds of ex-situ remediation technologies. For soil washing, the removal rate of total Cr was also increased with decreasing particle size. Particle size was one of the key factors affecting the removal of soluble Cr and acid soluble Cr. The removal rates of soluble Cr and acid soluble Cr increased with decreasing particle size. The separation and removal of soluble Cr and acid soluble Cr is an effective way to remove Cr(VI) from chromium contaminated soil by different ex-situ remediation technologies. The effect of particle size on the removal of reducible Cr was not significant, and pH was the main influencing factor on the removal of reducible Cr. The effect of particle size on oxidizable Cr was significant. With the decrease of particle size, the Oxidizable Cr increased significantly, especially for ex-situ stabilization technology and wet-process detoxication technology. The smaller the particle size is, the higher the increase of oxidized Cr is. The effect of particle size on the removal of residual Cr was not significant. The residual Cr is difficult to release in the natural environment, and generally does not cause environmental risks.

**Key words** chromite ore processing residue (COPR); soil remediation; soil washing; ex-situ stabilization; wet-process detoxication technology