钢铁厂铬泥高温焚烧重金属形态分布及其环境风险评价

范圣轩[1]，叶恒棣[2,3]，刘学玲[1]，李 谦[2,3]，魏进超[2,3]，张 垒[1]
(1. 武汉轻工大学 化学与环境工程学院，湖北 武汉 430023；2. 中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410205；3. 国家烧结球团装备系统工程技术研究中心，湖南 长沙 410205)

摘要： 钢铁冶金行业的铬泥主要来自于轧钢过程中排放的含铬废水经化学还原、中和沉淀和污泥压滤后产生的水站污泥。为了减少铬泥对社会环境的危害，本文以华中某钢铁厂污水处理站的铬泥为研究对象，通过管式炉焚烧实验探究了焚烧前后铬泥中重金属的赋存形态特征，并采用毒性浸出法(TCLP)和风险评价编码法(RAC)对铬泥中重金属的潜在生态风险进行评价。结果表明：焚烧处置后铬泥中重金属的TCLP提取态含量大幅度下降，其中重金属Cr、Pb、Zn与Ni的TCLP提取态含量分别下降99.17%、82.92%、51.11%、77.86%，重金属形态分布几乎以残渣态为主；RAC风险评价结果显示，800 ℃焚烧处置后铬泥中Cr的环境风险极低。本研究可为烧结协同处置铬泥提供技术参考。

关键词： 铬；污泥；焚烧；重金属形态、TCLP、RAC
中图分类号： X703 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2023)03－0007－07
doi： 10.13403/j.sjqt.2023.03.033

Morphological distribution of heavy metals of chrome sludge in high-temperature incineration in iron and steel works and its environmental risk assessment

FAN Shengxuan[1], YE Hengdi[2,3], LIU Xueling[1], LI Qian[2,3], WEI Jinchao[2,3], ZHANG Lei[1]
(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, Hubei, China; 2. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China; 3. National Engineering Research Center of Sintering and Pelletizing Equipment System, Changsha 410205, Hunan, China)

Abstract: The chrome sludge in the iron and steel metallurgy industry mainly comes from the water station sludge produced by chemical reduction, neutralization-precipitation and sludge pressing of chromium-containing wastewater discharged during steel rolling process. In order to reduce the harm of chrome sludge to the social environment, the chrome sludge from the sewage treatment station of an iron and steel work in central China is taken as the research object, the occurrence morphological characteristics of heavy metals in chrome sludge before and after incineration are explored by tubular furnace incineration experiments, and the potential ecological risks of heavy metals in chrome sludge are evaluated by Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) and Risk Assessment Coding Method (RAC). The results show that the TCLP extract state of heavy metals in chrome sludge decreases significantly after incineration, among which the TCLP extract state of heavy metals Cr, Pb, Zn and Ni decreases by 99.17%, 82.92%, 51.11% and 77.86%, respectively, and the morphological distribution of heavy metals is almost dominated by residual form. The results of RAC risk evaluation show that the environmental risk of Cr in chrome sludge after incineration at 800 ℃ is extremely low. This study can

收稿日期： 2023－02－01；**修回日期：** 2023－03－01
基金项目： 中冶长天科研开发基础研究基金资助项目(CIE2021YFCG25)；武汉轻工大学科技创新基金资助项目(53210052144)。
作者简介： 范圣轩(2000—)，男，硕士研究生，从事冶金固废处理与资源化利用技术研究。
通信作者： 张 垒(1977—)，男，硕士生导师，教授，从事冶金环保技术研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

provide a technical reference for the co-treatment of chrome sludge by sintering.

Key words: chrome; sludge; incineration; heavy metal type; TCLP; RAC

钢铁冷轧工序生产镀锌板、彩涂板等过程中大多会采用铬酸盐钝化处理工艺以提高产品的耐腐蚀性能。此工序会产生大量的含铬废水，铬泥就是含铬废水经过化学还原沉淀后的产物，其中铬多以三价铬形式存在，已被列入国家危险废物名录(2021年版)[1]。Cr(III)是对人体有益的必须微量元素之一，然而高浓度的Cr(III)会对人体和动植物产生危害[2-3]。钢铁厂铬泥虽经解毒处理，但仍然含有大量的Cr(III)，如果直接暴露于环境中，Cr(III)可能转化为高毒性、致癌性、高流动性的Cr(VI)，存在较大环境风险[4]。目前，国内对于铬泥的处置主要以填埋法、焚烧法和露天堆放法为主[5]。填埋法因其简单高效成为我国早期铬泥处置的主要方式，但填埋前需将铬泥进行固化处理[6]。此外，该法不能彻底解决铬泥污染问题，随着时间的延长，固化效果会随之降低，有污染泄露风险。酸浸湿法回收铬泥中的铬元素，流程长，药品消耗大，仍存在较大的环境风险[7-8]。相比上述方法，焚烧法是目前最成熟的铬泥热处置工艺，可以显著降低铬泥容积，还可达到有价资源再利用的目的。YANG等[9]在空气氛围下对制革行业的铬泥进行焚烧试验，得出500 ℃以上铬泥中大部分Cr(VI)逐渐还原为Cr(III)。LIU等[10]研究利用高温熔融冶金高炉渣协同熔融铬渣形成稳定玻璃基质，实现高稳定性铬渣高附加值利用前景。目前，国内大型钢铁厂每年产生铬泥1 000~1 200 t，需委托有资质的公司进行规范处置或内部规范贮存[11]。基于公开文献大多在铬泥焚烧过程掺混磷酸盐抑制剂[12]、金属氧化物等[13]方式研究六价铬的稳定机理，对真实铬泥的研究较少，本研究以冷轧铬泥为原料，通过管式炉进行焚烧，详细探究高温焚烧对铬泥中重金属赋存形态与浸出特征，以期为烧结协同处置铬泥的低成本稳定无害化处理提供理论基础与实践依据。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

铬泥收集自华中某钢铁企业轧钢钝化工艺废水经亚硫酸氢钠还原及石灰中和沉淀处理后产生的污泥，呈浅绿色泥塑状团块。试验将所收集的铬泥于105 ℃烘箱内烘干48 h至恒重，通过粉碎机粉碎，并过0.15 mm标准筛制得粉末样品(Cr-PRM)备用。氢氟酸，浓硝酸、浓硫酸、浓盐酸和过氧化氢等试剂均为分析纯。所有水溶液均用去离子水稀释。铬泥基本理化特性见表1。

表1 铬泥基本理化特性

Table 1 Basic physical and chemical characteristics of chrome sludge

质量分数/%						热值/($kJ\cdot g^{-1}$)
TCr	水分	灰分	挥发分	硫分	固定碳	
5~12	27.1	49.64	21.3	1.57	0.41	7.19

注：TCr为总铬。

1.2 试样方法

1.2.1 焚烧方法

试验称取约20 g Cr-PRM平铺于刚玉瓷舟底部，在空气氛围下管式炉以15 ℃/min升温速率升温到指定温度(300、500、800、1 000 ℃)，并在指定温度下烧结2 h。同时对炉管进行通气，设置空气流量为1.2 L/min。炉管末端通过硅胶软管连接两级吸收液(5% HNO_3 + 10% H_2O_2)对尾气中的重金属进行吸收，烧制完成后，取出刚玉瓷舟进行冷却，冷却后对焚烧后的污泥样品进行研磨并过0.15 mm标准筛后进行表征与分析。

1.2.2 表征方法

Cr-PRM的工业分析采用参照煤的工业分析方法(GB/T 212—2008)与元素分析仪分析方法通则(JY/T 0580—2020)，以及X射线荧光光谱仪(XRF—1800)与X射线衍射光谱仪(XRD)对原料的化学成分及矿物组成进行分析；采用扫描电子显微镜(SEM)与EDS能谱仪对铬泥微观形貌及能谱进行分析。

1.2.3 重金属质量分数的测定

铬泥重金属质量分数测定参考文献[14]，采用HNO_3-HCl-HF酸体系进行消解、赶酸、定容和检测，采用Optima2100DV电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定铬及其他重金属质量分数。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2.4　重金属形态提取方法

目前，重金属形态的分析方法以 Tessier 和 BCR 法对土壤重金属的形态分析最为广泛[15]。本文对基于 Tessier 法划分的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化结合态、有机结合态和残渣态 5 种重金属的赋存形态进行研究[16]。具体是将铬泥样品在 105 ℃低温下烘干，磨碎过 0.15 mm 标准筛，取 1.00 g 筛下物，采用 Tessier 顺序萃取法测定污泥中的重金属形态，提取过程如表 2 所示。形态提取过程中均测定平行双样，取平均值作为最终结果。提取后的上清液和残渣中重金属质量分数均采用 ICP-OES 测定。

表 2　Tessier 的顺序萃取法试验步骤

Table 2　Test steps of sequential extraction method of Tessier

形态	提取条件	
可交换态(F_1)	$MgCl_2$(8 mL,1 mol/L),pH 值=7,25 ℃振荡 1 h,离心	
碳酸盐结合态(F_2)	NaAc(8 mL,1 mol/L),pH 值=5,25 ℃振荡 5 h,离心	
铁锰氧化结合态(F_3)	$NH_2OH·HCl$(40 mL,0.04 mol/L),95 ℃断续振荡 5 h,离心	
有机结合态(F_4)	1) HNO_3(3 mL,0.02 mol/L),H_2O_2(5mL,30%)	85 ℃断续振荡 2 h
	2) H_2O_2(5 mL,30%),pH 值=2	85 ℃断续振荡 2 h
	3) NH_4Ac(5 mL 3.2 mol/L)	25 ℃振荡 0.5 h,离心
残渣态(F_5)	$HClO_4$(3 mL),HNO_3(10 mL),HF(2 mL)	145 ℃消解 4 h,过滤

注：NaAc 为醋酸钠，CH_3COONa。

1.2.5　重金属浸出试验方法

本研究参照美国 EPA 毒性浸出测试方法(TCLP)测定土壤样品的浸出毒性[17]。以 pH 值为 2.88 的 0.1 mol/L 的醋酸溶液为浸取液，铬泥样品在 105 ℃低温下烘干，磨碎过 0.15 mm 标准筛，液固体积质量比为 20 L/kg，用恒温水浴振荡器(30 r/min)在室温下振荡 20 h。振荡结束后静置 30 min，用快速滤纸过滤浸取液，最后使用 ICP 测定浸取液中的重金属质量浓度。TCLP 浸取法试验步骤见表 3。

表 3　铬泥 TCLP 浸出毒性检测

Table 3　Toxility detection on TCLP leaching of chrome sludge

浸取剂	液固比/(L·kg^{-1})	浸出时间/h	静置时间/min	样品质量/g	转速/(r·min^{-1})	过滤方式
pH 值为 2.88 的 0.1 mol/L 醋酸溶液	20	18±2	30	100	30±2	快速滤纸

1.2.6　风险评价编码法(RAC)

传统的重金属总量风险评价，不能有效地评价重金属的迁移性和潜在生态危害[18]。JAIN 等[19]在可交换态与碳酸盐结合态的基础上建立了风险评价指数(risk assessment code，RAC)，其建立的风险评价等级，能更好地判定重金属可能释放到环境中所造成的风险程度[20-22]。以碳酸盐结合态、可交换态和铁锰氧化态作为金属的主要活性形态，其 ρ_{RAC} 风险评价编码法计算公式：

$$\rho_{RAC}=\frac{\varepsilon_{F1}+\varepsilon_{F2}+\varepsilon_{F3}}{\varepsilon_{F1}+\varepsilon_{F2}+\varepsilon_{F3}+\varepsilon_{F4}+\varepsilon_{F5}}$$

式中：ρ_{RAC} 为土壤中重金属活性形态占各形态之和的占比，%；ε_{F1} 为可交换态，%；ε_{F2} 为碳酸盐结合态，%；ε_{F3} 为铁锰氧化结合态，%；ε_{F4} 为有机结合态，%；ε_{F5} 为残渣态，%。ρ_{RAC} 评价分级限值如表 4 所示。

表 4　ρ_{RAC} 风险评价限值

Table 4　Risk assessment scale of ρ_{RAC}　%

0 ~ <1	1 ~ <10	10 ~ <30	30 ~ <50	50 ~ 100
无	低	中等	高	极高

2　结果与讨论

2.1　焚烧前后铬泥的分析与表征

本文采用 XRF 对 Cr-PRM 进行平行样元素分析，结果如表 5 所示。由表 5 可知，Cr-PRM 的组

表 5　Cr-PRM 主要化学成分(质量分数)

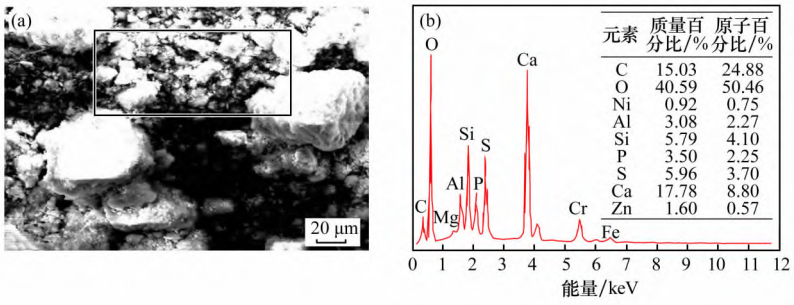
Table 5　Main chemical composition of Cr-PRM　%

TFe	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	TCr
1.60	0.54	0.41	2.83	2.62	59.0	1.12	7.12	5.75

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

成主要以 CaO、MgO、Al_2O_3 和 SiO_2 为主，其质量分数分别为 59.0%、7.12%、2.83% 和 2.62%，TCr 质量分数为 5.75%。此外，Cr-PRM 的扫描电镜图像、EDS 能谱以及 XRD 图谱分别如图 1、2 所示。

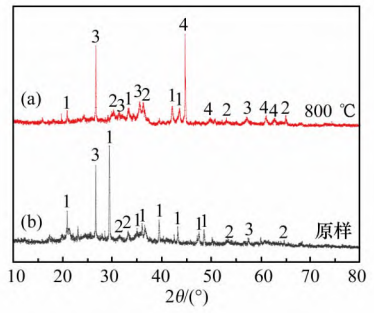
由图 1(a) 可以看出，铬泥团聚问题突出，铬渣粒度分布不均匀，各粒级均有分布，外观呈现不规则的棱角状。由图 1(b) 可以看出，铬渣中含有较高质量分数的 Ca、Si、Al、Fe、Mg 和 Cr 等元素，主要以氧化物、硫酸盐和磷酸盐等结构存在。



(a) SEM; (b) EDS

图 1 Cr-PRM 的 SEM-EDS 图谱

Fig. 1 SEM-EDS spectrum of Cr-PRM



(a) 焚烧后；(b) 焚烧前

1—SiO_2；2—钙镁橄榄石；3—Al_2O_3；4—铬尖晶石。

图 2 焚烧前后铬泥 XRD 图谱

Fig. 2 XRD diagrams of chrome sludge before and after incineration

此外，由图 2 可以看出：焚烧前，Cr-PRM 中主要物相为 CaO、SiO_2、Al_2O_3 和 Cr_2O_3；而经过 800 ℃ 热处置后，XRD 矿相主要为铬尖晶石 [(Fe,Mg)(Cr,Fe)$_2O_4$]、钙镁橄榄石(CaO·MgO·SiO_2)、透辉石(CaO·Al_2O_3·2SiO_2) 和钙长石(CaO·Al_2O_3·2SiO_2)，在渣中主要以固溶体形态存在。铬尖晶石 [(Fe,Mg)(Cr,Fe)$_2O_4$] 的形成可能是由于 Cr-PRM 中存在 SiO_2、MgO、Fe_2O_3 在高温下会诱导 $CaCrO_4$ 反应生成对应的低价铬氧化物或亚铬酸盐，如 Cr_2O_3、铬尖晶石 [(Fe,Mg)(Cr,Fe)$_2O_4$] 等[13,23-24]。

2.2 不同焚烧温度条件下的铬泥重金属含量

污泥焚烧处置过程中重金属一方面随着水分的析出和挥发分的燃尽使得残渣中重金属的含量升高，另一方面重金属在高温下的挥发，并随飞灰溢出降低了残渣中重金属的含量。表 6 列出了铬泥在不同焙烧温度条件下最终残渣的重金属含量。从表 6 中可以看出，铬泥随着焙烧温度升高，重金属含量总体呈下降趋势。

表 6 不同焙烧温度条件下铬泥残渣中重金属含量

Table 6 Amount of heavy metals in the chrome sludge residue under different roasting temperature conditions mg/kg

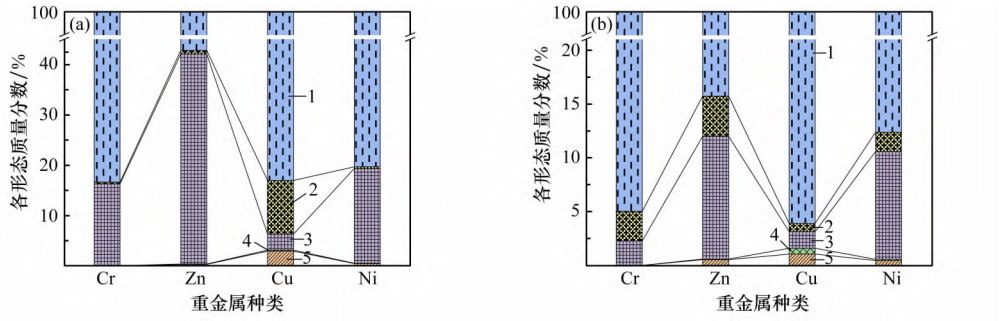
焙烧温度/℃	重金属种类							
	As	Cr	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	Ni
室温	4.7	63 787.1	6.1	403.5	45.7	ND	ND	464.3
300	ND	66 859.7	3.8	387.1	38.1	ND	ND	447.8
500	ND	37 611.1	ND	309.6	37.8	ND	ND	219.6
800	ND	36 975.4	ND	304.6	36.4	ND	ND	209.8
1 000	ND	15 099.1	ND	237.9	26.2	ND	ND	125.8

注：ND 表示该元素未检出。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3　铬泥焚烧前后重金属赋存形态

试验采用 Tessier 顺序萃取法测定焚烧前后污泥中的重金属赋存形态，结果如图 3 所示。由图 3(a) 可知，其中 Cr、Zn、Ni 的赋存形态主要以残渣态和铁锰氧化结合态为主，两种形态之和占比达到了 98.7%~99.3%；而 Cu 的赋予形态以残渣态和有机物结合态为主，其中有机结合态占比为 10.63%，这可能是由于 Cu 对有机物有极强的亲和力，导致其以有机物结合态的形式存在[25]。由 3(b) 可知，4 种金属的赋存形态主要以残渣态为主，Cr、Zn、Cu、Ni 的残渣态占比分别达到了 94.98%、84.26%、96.10% 和 87.62%，铁锰氧化结合态占比降低明显，说明经过焚烧处理后，污泥中重金属的生物有效性和迁移能力大幅度降低，对生态的毒性大大减小。



(a) 焚烧前；(b) 焚烧后

1—残渣态；2—有机结合态；3—铁锰氧化结合态；4—碳酸盐结合态；5—可交换态。

图 3　焚烧前后重金属赋存形态分布

Fig. 3　Morphological distribution of heavy metals before and after incineration

2.4　铬泥中 TCLP 提取态重金属含量

在高温焚烧过程中重金属的形貌发生变化，Cr-PRM 中铬元素与 SiO_2、MgO、Fe_2O_3 等反应生成铬固熔体 [如铬尖晶石 $(Fe,Mg)(Cr,Fe)_2O_4$] 将金属离子固化于残渣内，从而降低了 TCLP 提取态重金属含量，减少了污泥的浸出毒性，降低铬泥的环境风险。焚烧前后污泥中 TCLP 提取态重金属含量结果见表 7。由表 7 可知：焚烧前污泥中铬的提取态含量远远高于国际标准限值，超出限值的 100 余倍，焚烧后污泥中铬的提取态含量大幅降低，其值在国际标准限值范围内[22]；800 ℃焚烧后重金属提取态含量显著降低，其中金属 Cr、Pb、Zn、Ni 的提取态含量相较热处置之前分别下降了 99.17%、82.92%、51.11%、77.86%。

表 7　焚烧前后铬泥中 TCLP 提取态重金属含量

Table 7　TCLP extractable heavy metal content in chrome sludge before and after incineration

项目	重金属种类						
	As	Cr	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni
焚烧前含量/(mg·kg^{-1})	0.304	10.612	0.776	0.401	0.172	ND	1.988
焚烧前 TCLP 提取态平均质量分数/%	6.468	0.016	0.127	0.099	0.042	ND	0.428
焚烧后含量/(mg·kg^{-1})	ND	0.088	0.132	0.188	ND	ND	0.440
焚烧后 TCLP 提取态平均比例质量分数/%	—	—	—	0.062	—	—	0.209
焚烧后含量下降百分比/%	—	99.17	82.92	51.11	—	—	77.86
国际浸出标准[26]/(mg·kg^{-1})	5.0	0.1	5.0	25.0	15.0	0.5	20.0

注：ND 表示该元素未检出。

2.5　重金属生态风险评价

铬泥焚烧前后 RAC 生态风险编码法评价结果见表 8。由表 8 可知，焚烧前污泥样品中 Cr、Cu、Ni 的 RAC 指数较高，属于中等风险，Zn 的 RAC 指数达到了 42.09% 为高风险；经过 800 ℃焚烧处理后，Cr、Zn、Cu、Ni 的 RAC 指数分别下降了 86.11%、71.51%、80.84%、45.36%；焚烧后污泥重金属生态风险强弱顺序为 Zn > Ni > Cu >

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Cr，其中 Cr 对生态环境造成的风险最小，为轻微风险。铬平衡也表明，铬泥中的铬元素是通过烧结矿流向铁水，不会造成烧结炼铁工序的二次污染问题[11]。

RAC 法评出 Zn 和 Ni 在所有重金属生态风险中为中等，而 Zn 和 Ni 提取态重金属含量无论焚烧前后均低于国际标准，这是因为 RAC 法是基于元素赋存形态及其在总量中所占比例来表征风险水平，结合表 6 铬泥中 Zn、Ni 重金属元素的绝对量，Zn 和 Ni 造成的生态风险需要关注；而 Cr 元素虽然在污泥中总量最高，但提取态含量和 ρ_{RAC} 值低，主要是因为 Cr 以残渣态形式存在，评出为轻微风险，因此其造成的毒害效应有限。

表 8 RAC 生态风险编码法评价结果

Table 8 Evaluation results of RAC

项目	重金属种类			
	Cr	Zn	Cu	Ni
焚烧前 ρ_{RAC}/%	16.34	42.09	16.39	19.38
风险程度	中等	高	中等	中等
焚烧后 ρ_{RAC}/%	2.27	11.99	3.14	10.59
风险程度	轻微	中等	轻微	中等

3 结 论

(1) Cr-PRM 中主要物相为 CaO、SiO_2、Al_2O_3 和 Cr_2O_3，其中 Cr 质量分数在 5% 左右；热处理后矿相主要以铬尖晶石 [(Fe，Mg)(Cr，Fe)$_2O_4$]、钙镁橄榄石($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$) 等固溶体形态存在。

(2) 铬泥热处置后，重金属含量随着焚烧温度的升高而下降；热处置后重金属形态分布几乎以残渣态为主，其中 Cr、Zn、Cu、Ni 的残渣态质量分数分别达到了 94.98%、84.26%、96.10%、87.62%；污泥中金属 Cr、Pb、Zn、Ni 的 TCLP 提取态含量相较热处置之前分别下降了 99.17%、82.92%、51.11% 和 77.86%。

(3) 铬泥 800 ℃ 热处置后，其 Cr、Zn、Cu、Ni 的 ρ_{RAC} 分别下降了 86.11%、71.51%、80.84%、45.36%，主要重金属元素 Cr 为轻微风险。

参考文献:

[1] 生态环境部，国家发展和改革委员会，公安部，等. 国家危险废物名录(2021 年版) [EB/OL]. (2020-11-25) [2023-05-04]. https://www.mee.gov.cn/gzk/gz/202112/t20211213_963867.shtml.
Ministry of Ecology and Environment，National Development and Reform Commission，Ministry of Public Security，et al. National list of hazardous wastes(2021 Edition) [EB/OL]. (2020-11-25) [2023-05-04]. https://www.mee.gov.cn/gzk/gz/202112/t20211213_963867.shtml.

[2] PRASAD S，YADAV K. K，KUMAR S，et al. Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches [J]. J. Environ. Manage.，2021，285: 112174.

[3] WANG Y，XU Y，LIN S，et al. Recycling of chromium electroplating sludge using combined calcination-hydrothermal treatment: A risk-reducing strategy for separation of Cr(III) from solid waste [J]. Surf. Interfaces，2022(29): 101750.

[4] MAO L Q，CUI H，MIAO C，et al. Preparation of $MgCr_2O_4$ from waste tannery solution and effect of sulfate，chloride，and calcium on leachability of chromium [J]. J. Mater. Cycles Waste Manage，2016，18(3): 573-581.

[5] 武宏毅，张怡，刘杨茜雅，等. 含铬污泥铬泥处理及其资源化利用技术研究进展 [J]. 应用化工，2021，50(5): 1395-1398; 1402.
WU Hongyi，ZHANG Yi，LIUYANG Xiya，et al. Research progress of chromium-containing sludge treatment and resource utilization technology [J]. Application Chemical Industry，2021，50(5): 1395-1398; 1402.

[6] 毛林清，武双磊，李鹏飞，等. 粉煤灰基地质聚合物固化含铬电镀污泥研究 [J]. 新型建筑材料，2018，45(10): 29-34.
MAO Linqing，WU Shuanglei，LI Pengfei，et al. Study on solidification of chromium-containing electroplating sludge by fly ash based geopolymer [J]. New Building Materials，2018，45(10): 29-34.

[7] 耿淑英，付伟章，郑书联，等. 皮革厂含铬污泥铬回收及资源化利用 [J]. 环境工程学报，2017，11(6): 3767-3772.
GENG Shuying，FU Weizhang，ZHENG Shulian，et al. Chromium recovery and resource utilization of chromium-containing sludge from leather factory [J]. Journal of Environmental Engineering，2017，11(6): 3767-3772.

[8] 盛广宏，刘坤，许开华，等. 酸浸出法回收冶金污泥中

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的有价金属 [J]. 化工环保,2017,37(4):476 – 480.
SHENG Guanghong,LIU Kun,XU Kaihua,et al. Recovery of valuable metals from metallurgical sludge by acid leaching [J]. Chemical Environmental Protection,2017,37(4):476 – 480.

[9] YANG Y L,MA H R,CHEN X P,et al. Effect of incineration temperature on chromium speciation in real chromium-rich tannery sludge under air atmosphere [J]. Environmetal Research,2020,183:109159.

[10] LIU Z,XIE M,ZHANG L,et al. Self-reduction with escaped sulfur and immobilization of toxic chromium in co-vitrification for synergistic recovery of chromium sludge and blast furnace slag [J]. J. Clean. Prod.,2022,358:132048.

[11] 张垒,刘尚超,张道权,等. 烧结炼铁协同处置含铬污泥的应用研究 [J]. 烧结球团,2018,43(5):61 – 64.
ZHANG Lei,LIU Shangchao,ZHANG Daoquan,et al. Application of sintering and ironmaking in the co-processing of chromium-containing sludge [J]. Sintering and pelletizing,2018,43(5):61 – 64.

[12] MAO L,DENG N,LIU L,et al. Inhibition of Cr(III) oxidation during thermal treatment of simulated tannery sludge:the role of phosphate [J]. Chemical Engineering Journal,2016,294:1 – 8.

[13] ZHAO R,GUO Y C,HUANG X Q,et al. Synergistic immobilization of chromium in tannery sludge by ZnO and TiO_2 and the oxidation mechanism of Cr(III) under alkaline in high temperature [J]. J. Hazard. Mater.,2022,424:127290.

[14] 陈冠益,韩克旋,刘彩霞,等. 污泥中重金属处理方法 [J]. 化学进展,2021,33(6):998 – 1009.
CHEN Guanyi,HAN Kexuan,LIU Caixia,et al. Treatment of heavy metals in sludge [J]. Chemical Progress. 2021,33(6):998 – 1009.

[15] 陈莉薇,陈海英,武君,等. 利用 Tessier 五步法和改进 BCR 法分析铜尾矿中 Cu、Pb、Zn 赋存形态的对比研究 [J]. 安全与环境学报,2020,20(2):735 – 740.
CHEN Liwei,CHEN Haiying,WU Jun,et al. Comparative study on the speciation of Cu,Pb and Zn in copper tailings by Tessier five-step method and improved BCR method [J]. Journal of Safety and Environment,2020,20(2):735 – 740.

[16] TESSIER A,CAMPBELL P G C,BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Anal. Chem.,1979,51(7):844 – 851.

[17] MEHMET A Y,BILGE A. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities [J]. J. Hazard. Mater.,2001,87(1 – 3):289 – 300.

[18] 麻冰涓,王海邻,李小超,等. 河南省武陟县大田土壤重金属形态分布及潜在生态风险评价 [J]. 安全与环境学报,2015,15(4):363 – 367.
MA Bingjuan,WANG Hailin,LI Xiaochao,et al. Speciation distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in field soil of Wuzhi County,Henan Province [J]. Journal of Safety and Environment,2015,15(4):363 – 367.

[19] JAIN C K. Metal fractionation study on bed sediments of river Ya-muna,India [J]. Water Res.,2004,38(3):569 – 578.

[20] 杨学福,王蕾,关建玲,等. 渭河西咸段表层沉积物重金属赋存形态及风险评价 [J]. 安全与环境学报,2017,17(2):725 – 729.
YANG Xuefu,WANG Lei,GUAN Jianling,et al. Speciation and risk assessment of heavy metals in surface sediments of Xixian section of Weihe river [J]. Journal of Safety and Environment,2017,17(2):725 – 729.

[21] 杨新明,庄涛,韩磊,等. 小清河污灌区农田土壤重金属形态分析及风险评价 [J]. 环境化学,2019,38(3):644 – 652.
YANG Xinming,ZHUANG Tao,HAN Lei,et al. Speciation analysis and risk assessment of heavy metals in farmland soil of Xiaoqing river sewage irrigation area [J]. Environmental Chemistry,2019,38(3):644 – 652.

[22] 耿源濛,张传兵,张勇,等. 我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价 [J]. 环境科学,2021,42(1):4834 – 4843.
GENG Yuanmeng,ZHANG Chuanbing,ZHANG Yong,et al. Speciation and ecological risk assessment of heavy metals in municipal sludge in China [J]. Environmental Science,2021,42(1):4834 – 4843.

[23] SWARNALATHA S,RAMANI K,KARTHI A G,et al. Starved air combustion-solidification/stabilization of primary chemical sludge from a tannery [J]. J. Hazard. Mater.,2006,137(1):304 – 313.

[24] GEDEIKE I,BALTAKYS K,EISINAS A. Thermal stability of synthetic high basicity calcium silicate hydrates substituted with Cr^{3+} ions [J]. Mater Charact,2022,193:112231.

(下转第 105 页)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

lets from GF88 hematite concentrate [J]. Sintering and Pelletizing,2020,45(6):61 – 68.

[11] WANG R R,ZHANG J L,LIU Z J,et al. Effects of magnesium olivine on the mineral structure and compressive strength of pellets [J]. Ironmaking & Steelmaking,2020,47(2):100 – 105.

[12] 路明,陈小艳,王兴锋,等. 高硅磁精粉球团矿预热焙烧工艺制度优化研究 [J]. 烧结球团,2022,47(3):59 – 65.
LU Ming,CHEN Xiaoyan,WANG Xingfeng,et al. Research on optimization of preheating roasting process system for high silicon magnetic powder pellet [J]. Sintering and Pelletizing,2022,47(3):59 – 65.

[13] 徐晨阳,张建良,刘征建,等. 有机复合黏结剂特性表征及对球团矿性能的影响 [J]. 钢铁研究学报,2021,33(11):1154 – 1160.
XU Chenyang,ZHANG Jianliang,LIU Zhengjian,et al. Characterization of organic composite binder and its effect on pellet properties [J]. Journal of Iron and Steel Research,2021,33(11):1154 – 1160.

[14] 李英魁. 焙烧工艺对球团矿还原性能的影响 [J]. 河北冶金,2017(1):11 – 14.
LI Yingkui. Influence of roasting process on reduction performance of pellets [J]. Hebei Metallurgy,2017(1):11 – 14.

[15] 郭宇峰,刘阔,刘雅婧,等. 铁矿球团还原膨胀机理及影响因素的研究进展 [J]. 钢铁,2021,56(4):9 – 15.
GUO Yufeng,LIU Kuo,LIU Yajing,et al. Research progress on reduction and expansion mechanism and influencing factors of iron ore pellets [J]. Iron & Steel,2021,56(4):9 – 15.

[16] 沈茂森,吕志义,康文革,等. 白云鄂博铁球团矿异常还原膨胀的机理 [J]. 中国冶金,2021,31(3):17 – 21;29.
SHEN Maosen,LÜ Zhiyi,KANG Wenge,et al. Mechanism of abnormal reduction and expansion of baiyan obo iron pellets [J]. China Metallurgy,2021,31(3):17 – 21;29.

(上接第 13 页)

[25] 文霄,刘迎云,关永兵. 湘南某铅锌矿区重金属赋存形态分析 [J]. 安全与环境工程,2013,20(5):42 – 45.
WEN Xiao,LIU Yingyun,GUAN Yongbing. Speciation analysis of heavy metals in a lead-zinc mine in southern Hunan [J]. Safety and Environmental Engineering,2013,20(5):42 – 45.

[26] 孙叶芳,谢正苗,徐建明,等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险 [J]. 环境科学,2005,26(3):152 – 156.
SUN Yefang,XIE Zhengmiao,XU Jianming,et al. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure [J]. Environmental Science,2005,26(3):152 – 156.

(上接第 33 页)

[11] 朱德庆,侯明洲,杨聪聪,等. 复合黏结剂提高含锌尘泥团块干燥热稳定性能研究 [J]. 烧结球团,2022,47(3):73 – 82.
ZHU Deqing,HOU Mingzhou,YANG Congcong,et al. Study on improving thermal stability of Zinc-containing dust and mud mass with composite binder [J]. Sintering and Pelletizing,2022,47(3):73 – 82.

[12] 赵丹丹,吴传文. 适用于转底炉处置含铁、锌粉尘的消解工艺 [J]. 现代冶金,2021,49(1):59 – 61.
ZHAO Dandan,WU Chuanwen. Suitable for rotary hearth furnace disposal of iron,zinc dust digestion process [J]. Modern Metallurgy,2021,49(1):59 – 61.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net