烧结处置含铬污泥实验

宋世哲12,刘忠成3,刘沛江4,侯洪宇12,钱峰12,于淑娟12

(1. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室,辽宁 鞍山 114009;2. 鞍钢股份有限公司技术中心,辽宁 鞍山 114009;3. 鞍钢股份有限公司鲅鱼圈钢铁分公司,辽宁 营口 115007;4. 鞍钢股份有限公司炼铁总厂,辽宁 鞍山 114021)

摘要:这是一篇冶金工程领域的论文。钢铁企业在钢板涂镀过程中产生的含铬污泥属于危险废物,其含 有一定量的铁和氧化钙,可以通过烧结工艺对其进行资源化利用。本文以含铬污泥为研究对象,通过烧结杯实 验探究了含铬污泥在烧结中的应用及影响,并对烧结完成后铬元素的分布情况进行了研究。烧结杯实验结果表 明,该方案是可行的。含铬污泥的加入会促进烧结矿中复合铁酸钙相的形成,有利于改善烧结矿的性能。在含 铬污泥配比不超过 2.5% 时,烧结矿的成品率、利用系数和转鼓指数均会有所提高,返矿率和平均粒径会有所 降低。在烧结过程中,84%~90%的铬会被固定在烧结矿中,9%~14%会被固定在返矿中,仅不足 1%进入烟 尘。由此可见,烧结工艺协同处置含铬污泥不会产生二次污染,可以充分发挥钢铁企业的环保效能。

关键词: 冶金工程; 含铬污泥; 烧结; 资源化利用; 环境保护

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.06.013

中图分类号: TD981; X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)06-0079-08

引用格式: 宋世哲, 刘忠成, 刘沛江, 等. 烧结处置含铬污泥实验[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 79-86. SONG Shizhe, LIU Zhongcheng, LIU Peijiang, et al. Experimental study on disposal of chromiumcontaining sludge by sintering[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 79-86.

钢铁冶金行业是我国国民经济的重要基础产业,在生产过程中会产生大量的工业固体废弃物,含铬污泥就是其中之一^[1]。钢铁企业产生的含铬污泥主要来自于轧钢厂钢板涂镀过程中产生的含铬废水,废水经化学还原、沉淀、挤压过滤后会形成含铬污泥^[2]。含铬污泥中的铬元素多以Cr₂O₃的形式存在,长期堆存,三价铬有氧化成强毒性六价铬的风险^[3],这将严重污染堆存地的水和土壤,甚至还会威胁人体健康,造成不可挽回的损失^[4]。而且在国家危险废物名录(2021版)中含铬污泥被列为危险废物^[5]。因此,必须对其进行妥善处理。

含铬污泥的常规处理方法主要有倾倒法、填 埋法,采用这两种方法处理后仍会对环境造成污 染,已不再适应当今社会的发展需求⁶⁶。含铬污泥 本身具有一定的利用价值,若能将其资源化利 用,就可以化害为利,在减小环境污染的同时实 现可持续发展^[7]。许多科研工作者对含铬污泥的资 源化利用开展了研究,如将含铬污泥制成颜料^[8]、 烧制成砖^[9]、制备陶瓷^[10]、制备微晶玻璃、生产水 泥^[11]、提取有价金属^[12]等,但上述方法都有一定 的局限性。Kizinievic Olga等^[13]发现在利用含铬污 泥制砖时,污泥用量超过10%,强度就会大幅下 降。Shen Dongsheng 等^[14] 研究表明用其制备水泥 时,由于氯元素的存在,会腐蚀钢筋。制备颜 料、微晶玻璃、陶瓷以及提取有价金属等方法受 制于能耗及成本因素,尚处于实验研究阶段,并 未得到大规模应用。石磊等[15] 建议将含铬污泥用 于生产球团,并以球团矿的形式返回高炉炼铁, 但该方案也尚处于理论研究阶段,并未得到真正 实施。近年来,国内一些钢铁企业也开展了烧结 法处置含铬污泥的研究,如张垒等[2] 对烧结炼铁

收稿日期: 2023-05-25

作者简介: 宋世哲(1995-), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事冶金资源循环利用技术研究工作。

协同处置含铬污泥进行了探索,并开展了工业实 验,该研究主要侧重于是否对烧结生产顺行造成 影响。

本文探讨了烧结处置含铬污泥的可行性,明 确了配入含铬污泥对烧结工艺各项指标的影响, 并通过 X 射线衍射(XRD)、扫面电镜-能谱分析 (SEM-EDS)等技术手段对可能影响烧结指标 的原因进行了分析,同时创新性地对烧结完成后 铬元素的分布情况进行了研究,探索了含铬污泥 在烧结过程中对环境的影响,希望可以为后续 烧结工艺规模化、资源化利用含铬污泥提供理论 依据。

1 实 验

1.1 实验原料

含铬污泥主要化学成分见表1。国内常见铬渣 成分见表 2^[16-17]。对比表 1、2,发现含铬污泥中 的 Cr⁶⁺含量远低于铬渣中的 Cr⁶⁺含量,毒性更小, 且二者都含有一定量的铁和氧化钙,因此,含铬 污泥也可以作为烧结添加料使用。

	表 1 含铬污泥化学成分/%
Table 1	Chemical composition of chromium-containing sludge

			1 4010		neur eoni	poblicion o	••••••••••••			, -			
Cr	Cr ⁶⁺	TFe	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	S	Cl	K ₂ O	水分
3.27	0.000 016	9.49	28.06	26.27	1.57	2.85	4.78	4.15	9.34	2.29	0.42	0.092	43.9

表 2 国内铬渣主要化学成分/%
 Table 2
 Main chemical composition of chromium
 slags in China Cr⁶⁺ Cr_2O_3 Fe₂O₃ SiO₂ Al_2O_3 CaO MgO

 $20 \sim 35$

6~13

 $3 \sim 8$ 0.5~1.5 6~15 5~15 25~35

利用 X 射线衍射(XRD)分析含铬污泥的物 相组成,结果见图1。从图1可以看出,含铬污泥 主要由 CaSO4·2H2O、CaCO3、SiO2和 Fe2O3组成, 因 Cr₂O₃ 含量较低,未见明显衍射峰。



图 1 含铬污泥物相组成 Fig.1 Phase composition of chromium-containing sludge

轧钢厂新产生的含铬污泥含水率较大,一般 大于 40%, 放置一段时间后, 含水率会明显降 低,一般可降至20%左右。由于含铬污泥粒度较 大,为确保后续实验原料的均匀性,需对其进行 破碎处理,本实验主要采用颚式破碎机对其进行 处理,由于含水率大于40%的污泥破碎后粒度仍 然较大,并会有部分粘结颚板且有少量不能通过 颚式破碎机,因此,本实验以含水率低于20%的 含铬污泥为实验原料, 破碎后粒度分布情况见 表3。

含铬污泥的破碎后粒度 表 3

Table 3 P	article s	ize of cru	ushed c	hromiu	im-con	taining s	ludge
粒径/mm	-0.5	-1+0.5	-3+1	-5+3	-8+5	-10+8	+10
粒度分布/%	ó 7.7	2.8	20.0	19.1	37.6	7.6	5.2

烧结时所用除含铬污泥以外其他原料、燃料 主要化学组成分别见表4、5。

表 4 烧结原料的主要化学成分/%

Table 4	Main cher	nical co	mposition	n of sinte	red raw 1	naterials
	TFe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	水分
返矿	56.01	4.85	1.61	10.65	2.07	0.00
镁石	-	7.54	0.56	2.02	43.51	5.34
石灰石	-	2.46	0.63	51.97	1.1	1.18
煤焦	-	8.23	4.41	0.81	0.21	4.83
生石灰	-	2.69	0.77	65.35	3.07	0.00
铁精粉1	61.03	4.43	1.72	< 0.01	< 0.01	8.76
铁精粉2	2 66.47	5.49	-	-	-	10.32
尘泥	50.26	4.87	1.16	9.92	1.76	0.22
铁精粉3	59.61	4.45	2.34	< 0.1	0.12	0.44

	Table 5	Industrial ar	alysis of sin	tering fuels	
项目	C	灰分	挥发分	Ig	H ₂ O

	川山			0	
焦粉	82.12	16.86	0.76	82.88	0.26

1.2 实验方案

Table /

本实验以炼铁总厂烧结原料为基准,在保证

其中未添加含铬污泥的实验组为基准组,添加 0.5%~3%含铬污泥的实验组为对比实验组。

编号1 (基准)234567返矿21.4021.4021.4021.4021.4021.4021.4021.40镁石2.762.732.712.692.672.642.62石灰石7.047.167.277.367.477.567.67煤焦4.204.314.424.424.444.444.47生石灰3.443.403.383.363.333.313.27铁精粉115.2915.1615.0014.9114.7814.6714.56铁精粉221.4021.2021.0220.8720.6920.5320.38尘泥9.189.099.008.938.878.808.73铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0			Tabl	e 6 Test propo	ortion scheme			
返矿21.4021.4021.4021.4021.4021.4021.4021.40镁石2.762.732.712.692.672.642.62石灰石7.047.167.277.367.477.567.67煤焦4.204.314.424.424.444.44生石灰3.443.403.383.363.333.313.27铁精粉115.2915.1615.0014.9114.7814.6714.56铁精粉221.4021.2021.0220.8720.6920.5320.38尘泥9.189.099.008.938.878.808.73铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0	编号	1(基准)	2	3	4	5	6	7
镁石2.762.732.712.692.672.642.62石灰石7.047.167.277.367.477.567.67煤焦4.204.314.424.424.444.444.47生石灰3.443.403.383.363.333.313.27铁精粉115.2915.1615.0014.9114.7814.6714.56铁精粉221.4021.2021.0220.8720.6920.5320.38尘泥9.189.099.008.938.878.808.73铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0	返矿	21.40	21.40	21.40	21.40	21.40	21.40	21.40
石灰石7.047.167.277.367.477.567.67煤焦4.204.314.424.424.444.444.47生石灰3.443.403.383.363.333.313.27铁精粉115.2915.1615.0014.9114.7814.6714.56铁精粉221.4021.2021.0220.8720.6920.5320.38尘泥9.189.099.008.938.878.808.73铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0	镁石	2.76	2.73	2.71	2.69	2.67	2.64	2.62
煤焦4.204.314.424.424.444.444.47生石灰3.443.403.383.363.333.313.27铁精粉115.2915.1615.0014.9114.7814.6714.56铁精粉221.4021.2021.0220.8720.6920.5320.38尘泥9.189.099.008.938.878.808.73铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0	石灰石	7.04	7.16	7.27	7.36	7.47	7.56	7.67
生石灰3.443.403.383.363.333.313.27铁精粉115.2915.1615.0014.9114.7814.6714.56铁精粉221.4021.2021.0220.8720.6920.5320.38尘泥9.189.099.008.938.878.808.73铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0	煤焦	4.20	4.31	4.42	4.42	4.44	4.44	4.47
铁精粉115.2915.1615.0014.9114.7814.6714.56铁精粉221.4021.2021.0220.8720.6920.5320.38尘泥9.189.099.008.938.878.808.73铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0	生石灰	3.44	3.40	3.38	3.36	3.33	3.31	3.27
铁精粉221.4021.2021.0220.8720.6920.5320.38尘泥9.189.099.008.938.878.808.73铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0	铁精粉1	15.29	15.16	15.00	14.91	14.78	14.67	14.56
生泥9.189.099.008.938.878.808.73铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0	铁精粉2	21.40	21.20	21.02	20.87	20.69	20.53	20.38
铁精粉315.2915.0514.8014.5614.3514.1513.90含铬污泥0.000.501.001.502.002.503.0合计100.00100.00100.00100.00100.00100.00	尘泥	9.18	9.09	9.00	8.93	8.87	8.80	8.73
含铬污泥 0.00 0.50 1.00 1.50 2.00 2.50 3.0 合社 100.00 </td <td>铁精粉3</td> <td>15.29</td> <td>15.05</td> <td>14.80</td> <td>14.56</td> <td>14.35</td> <td>14.15</td> <td>13.90</td>	铁精粉3	15.29	15.05	14.80	14.56	14.35	14.15	13.90
会计 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00	含铬污泥	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.0
100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00	合计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 6 实验配料方案/% able 6 Test proportion schem

实验时,按照预定实验方案准确称量相应原料,预混后加入石灰和水,石灰消化5min后,进行两次混料,烧结混合料经称重后按照多点加入法均匀地加入到烧结杯中,开启煤气与助燃风机,进行烧结实验。烧结完成后,对烧结矿进行称重、筛分,分选出6种粒度(即>40、25~40、16~25、10~16、5~10、<5mm)烧结矿,分别称重,其中粒度>5mm的烧结矿为成品烧结矿,并对成品烧结矿的转鼓强度、化学成分和粒度组成等进行分析检测。具体烧结实验流程见图2。



烧结指标计算方法如下:

$$F = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \times 100\% \tag{1}$$

$$K = \frac{m_1 - m_2}{t \times S} \tag{2}$$

$$T = \frac{m_4}{m_5} \times 100\%$$
 (3)

式中: F为烧结矿成品率,%; K为利用系数, $t/(m^2/h)$; T为转鼓指数,%; m_1 为成品矿质量, t; m_2 为铺底料质量,t; m_3 为烧结料总质量,t; t为烧结时间,h; S为烧结面积,m²; m_4 为转鼓 后粒度大于 6.3 mm 的烧结矿质量,t; m_5 为进入 转鼓的烧结矿质量,t。

烧结实验中铬元素的分布情况计算方法如下:

$$K = \frac{M_1 \times C_1}{M \times C} \times 100\%$$
(4)

$$Y = \frac{M_2 \times C_2}{M \times C} \times 100\%$$
⁽⁵⁾

$$Z = 100\% - X - Y$$
(6)

式中: *X*为铬元素在烧结矿中的分布比例,%; *Y*为铬元素在返矿中的分布比例,%; *Z*为铬元素 在烟尘中的分布比例,%; *M*为混合料质量,kg; M_1 为烧结矿质量,kg; M_2 为返矿质量,kg; *C*为 混合料中总铬含量,%; C_1 为烧结矿中总铬含量, %; C_2 为返矿中总铬含量,%。

烧结矿中化学成分检测方法如下:采用火焰 原子吸收法对烧结矿中的 K、Na、Pb、Zn 元素含 量进行检测,采用 X-射线荧光光谱仪对烧结矿中 的 Si、Ca、Mg、Al 元素含量进行检测,采用离子 色谱法对烧结矿中 CI含量进行检测,采用氧化还 原滴定法对烧结矿中的铁元素含量进行检测,采 用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES) 对烧结矿中铬元素含量进行检测。

2 结果与讨论

2.1 烧结矿化学成分变化

烧结矿主要化学成分变化见图 3 (a) 、 (b) 、

(c)、(d)。烧结矿中总铬含量随着含铬污泥 的配比的增加而提高,全铁含量与基准烧结矿 相比虽略有降低,但均高于 51%。含铬污泥配比 的提高对烧结矿中铅、钾元素的含量变化无影 响,而会使钠元素略有提高,锌元素略有降低, 氯离子呈现无规则波动,成品烧结矿的钙、镁、 硅、铝元素较标样均略有提高,但整体变化不 大。总体来说,烧结矿中除铬元素含量大幅提高 以外,其他元素含量变化不大,烧结矿碱度稳定 在 2.1~2.2 之间。



Fig.3 Change of main chemical composition of sintering

2.2 烧结指标和强度变化

烧结指标和烧结强度变化见图4(a)、 (b)。由图4(a)可以看出,与基准样烧结矿对 比,配加0.5%~3.0%含铬污泥进行烧结时,烧结 矿的成品率和利用系数不但没有降低,反而会有 所提高,其中成品率可由81.95%平均提高至 88.14%,利用系数可由1.16t/(m²/h)平均提高 至1.82t/(m²/h),这在一定程度上可以提高烧结 矿的产量。由图 4(b)可见,在燃耗未增加的情况下,除添加 3%含铬污泥的烧结矿以外,转鼓指数较基准样的转鼓指数均略有提高,由 60% 平均提高至 60.86%,说明配入含铬污泥在一定程度上可以提高烧结矿的机械强度。因此,建议含铬污泥的配入量不要超过 2.5%。

为分析烧结指标和强度改善原因,对成品烧 结矿的物相组成进行了分析。采用 X 射线衍射 (XRD) 对基准烧结矿和添加 2.5% 含铬污泥的 烧结矿进行了分析,分析结果分别见图 5 (a)、 (b)。从图 5 (a)、(b)中可以看出,烧结矿 主要由磁铁矿(Fe₃O₄)、赤铁矿(Fe₂O₃)、复合 铁酸钙(CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂,SFCA)、MF (MgFe₂O₄)以及少量的硅酸二钙(2CaO·SiO₂) 组成。添加 2.5% 含铬污泥的烧结矿与基准烧结矿 相比,磁铁矿(Fe₃O₄)和复合铁酸钙(SFCA)的 衍射峰明显增强,说明二者生成量有所增加。



对添加 2.5% 含铬污泥的烧结矿进行扫面电镜-能谱分析,分析结果见图 6,图 6(b)、(d)为 复合铁酸钙,图 6(c)为铁的氧化物,与 XRD 的 分析结果一致。有研究表明,在烧结过程中适当 增加 Al₂O₃ 含量有利于复合铁酸钙的生成^[18],由 图 3(d)可知,添加含铬污泥进行烧结时,确实 可以提高烧结矿中 Al₂O₃ 含量,这在一定程度上可 以促进烧结矿中复合铁酸钙的形成。而由复合铁 酸钙胶结形成的烧结矿具有强度高、还原性能好 等特点,所以添加含铬污泥进行烧结时,多生成 的复合铁酸钙在一定程度上可以改善烧结矿的性 能,提到烧结矿强度,因此,烧结矿的成品率、 利用系数均会有所提高,转鼓指数也会得到相应 改善。



Fig.5 Phase composition of sintering

2.3 烧结矿粒度组成

对成品烧结矿的粒度组成进行分析,实验结 果见表 7。由表 7 可见,与基准样相比,配加含铬 污泥进行烧结时,烧结矿的返矿率和平均粒径均 有所降低。分析认为加入含铬污泥进行烧结时, 会使复合铁酸钙的生成量有所增加,而且含铬污 泥中的铬很可能会与铁反应生成铬铁固熔体或铬 铁尖晶石^[19],这都会在一定程度上改善成品烧结 矿的性能,提高烧结矿的强度和产量,降低返矿 率。而且生成的铬铁固熔体和铬铁尖晶石还可起 到固定铬的作用,减少铬的氧化及浸出,在一定 程度上还可以起到保护环境的作用。而平均粒径 降低则主要是因为含铬污泥的加入会使粒度更加 集中在 10~40 mm, 粒径大于 40 mm 的烧结矿会 有所减少,这就导致了平均粒径会有所降低,这 在一定程度上可以减少后续烧结矿的破碎次数, 节约能源,而且粒度更加均匀的烧结矿对于后续 高炉冶炼也是有利的。

2.4 铬元素的分布情况研究

烧结工序是高炉炼铁工艺中的重要环节^[20], 亦是钢铁生产流程中对环境污染最为突出的环节 之一^[21],因此,十分有必要考查烧结协同处置含



图 6 含铬污泥烧结矿 SEM-EDS Fig.6 SEM-EDS analysis of chromium-containing sludge sintering

能量/keV

表 7	烧结矿粒度组成/%
Table 7	Particle size of sintering

	Fuble / Fullete Size of Sintering									
配比	+40 mm	-40+25 mm	-25+16 mm	-16+10 mm	-10+5 mm	平均粒径/mm	-5 mm返矿率			
0%	15.40	23.42	26.24	19.91	15.04	23.2	17.0			
0.5%	11.57	25.16	27.18	21.73	14.36	22.9	12.6			
1.0%	11.14	25.93	27.80	21.16	13.97	22.9	9.1			
1.5%	9.06	28.45	27.53	20.63	14.33	22.7	13.0			
2.0%	11.75	23.43	28.37	21.19	15.27	22.6	13.9			
2.5%	9.69	25.37	31.50	20.37	13.06	22.7	9.6			
3.0%	5.10	21.75	32.85	25.25	15.04	20.5	8.6			

铬污泥过程中铬元素是否会进入到大气中而污染 环境。对烧结完成后铬元素的分布情况进行了研 究,研究结果表明,铬元素来自于烧结混合料, 烧结完成后会分布在成品烧结矿、返矿和烟尘 中。经化学检测后,按照式(4)、(5)、(6) 进行计算,计算得出铬元素的分布情况见图 7。从 图 7 可以看出,在未配加含铬污泥进行烧结实验 时,即可检测到铬元素的存在,此时,81.5%的铬 元素会固化在烧结矿中,17.9%的铬元素固化在烧 结返矿中,仅不足 1%的铬会进入到烟尘中。在配 入含铬污泥进行烧结实验时,发现铬元素的分布 情况与基准试样的分布情况基本一致,但铬元素



Fig.7 Distribution of chromium elements in sintering test

0

Fe

能量/keV

0

在烧结矿中的固化比例会提高至 84%~90%,在返 矿中的固化比例会降低至 9%~14%,进入烟尘中 的铬元素均低于 1%,说明含铬污泥中的铬元素绝 大部分会被固定在烧结矿中,仅少量进入返矿, 极少量进入烟尘,铬元素在烧结过程中基本不会 进入到大气中而污染环境。

3 结 论

(1)含铬污泥主要由 CaSO₄·2H₂O、CaCO₃、 SiO₂和 Fe₂O₃组成,污泥中的铬主要以三价铬的 形式存在。含铬污泥含水率一般较高,在烧结过 程中利用时建议使用含水率低于 20% 的含铬污泥。

(2)利用烧结工艺协同处置含铬污泥的技术 方案是可行的。含铬污泥的加入会促进烧结矿中 复合铁酸钙相的形成,改善烧结矿的性能。当原 料中配入含铬污泥的质量低于总质量的2.5%时, 不会影响成品烧结矿的质量,在一定程度上还可 以改善烧结指标,如提高烧结矿的成品率、利用 系数,降低返矿率和烧结矿的平均粒径,而且对 转鼓指数无不良影响,甚至还会略有改善。

(3)含铬污泥中的铬元素在烧结过程中基本 不会进入到大气中而污染环境,84%~90%的铬元 素会被固定在烧结矿中,9%~14%进入到返矿, 仅不足1%进入烟尘,由此可见,烧结协同处置含 铬污泥并不会造成二次污染,而且还能够节省钢 铁企业的外委处置费用,实现含铬污泥中钙、铁 资源的循环利用,经济和环境效益显著,十分值 得推广使用。

参考文献:

[1] 郭宇晨, 刘庆林, 蒋金洋, 等. 含铬污泥资源化方法研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(2):575-584.

GUO Y C, LIU Q L, JIANG J Y, et al. Research progress on recycling methods of chromium-containing sludge[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(2):575-584.

[2] 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 L, LIU S C, ZHANG D Q, et al. Application research on co-disposal of chromium-containing sludge in sintering and ironmaking[J]. Sintering and Pelletizing, 2018, 43(5):61-64.

[3] 邱柏欣, 顾幸勇, 董伟霞, 等. 烧成温度对铬铁渣性能影响 与表征[J]. 矿产综合利用, 2020(1):188-193.

QIU B X, GU X Y, DONG W X, et al. Effect of firing temperatures on properties of ferrochromium slag and

characterization[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):188-193.

[4] 李玮, 金立宏. 铬渣在济钢 120 m²烧结机生产上的应用[J]. 生产实践, 2007(3):21-23.

LI W, JIN L H. The application of chromium dregs in production of the 120 m² sintering machine in jian steel[J]. Metallurgical Information Review, 2007(3):21-23.

[5] 武弘毅, 张怡, 刘杨茜雅, 等. 含铬污泥处理及其资源化利用技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(5):1395-1402.

WU H Y, ZHANG Y, LIU-YANG Q Y, et al. Research progress of chromium-containing sludge treatment and its resource utilization technology[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(5):1395-1402.

[6] SANTOS J A, NUNES L A P L, MELO W J, et al. Tannery sludge compost amendment rates on soil microbial biomass of two different soils[J]. European Journal of Soil Biology, 2011, 47(2):146-151.

[7] 王伟杰, 金会心, 张延玲, 等. 含铬固废的资源化处理及循 环利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(5):64-70.

WANG W J, JIN H X, ZHANG Y L, et al. Research progress on resource treatment and recycling of solid waste containing chromium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(5):64-70.

[8] LI Z F, DU Y, CHEN Z T, et al. Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge[J]. Ceramics International, 2015, 41(10):12693-12699.

[9] 杨秀林. 含铬污泥制砖的实验研究[D]. 武汉: 武汉科技 大学, 2015.

YANG X L. The experimental research of making bricks by chrome sludge[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2015.

[10] MUKHERJEE D, KAR S, MANDAL A, et al. Immobilization of tannery industrial sludge in ceramic membrane preparation and hydrophobic surface modification for application in atrazine remediation from water[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(10):3235-3246.

[11] MALAIŠKIENĖ J, KIZINIEVIČ O, KIZINIEVIČ V. A study on tannery sludge as a raw material for cement mortar[J]. Materials, 2019, 12(9):E1562.

[12] 张焕然, 王俊娥. 电镀污泥资源化利用及处置技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2016(3):73-78.

ZHANG H R, WANG J E. Progress in resource utilization and disposal technology of electroplating sludge[J]. Mineral Resources Conservation and Utilization, 2016(3):73-78.

[13] KIZINIEVIC O, KIZINIEVIC V, MALAISKIENE J. Use of tannery sludge in clay brick manufacturing[J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2020, 19(5):839848.

[14] SHEN D S, HUANG M R, FENG H J, et al. Effect of waste addition points on the chromium leachability of cement produced by co-processing of tannery sludge[J]. Waste Management, 2017, 61:345-353.

[15] 石磊, 陈荣欢, 王如意. 含铬污泥球团在钢铁工业中的应用前景[J]. 再生资源研究, 2007(1):33-36.

SHI L, CHEN R H, WANG R Y. Application prospect of chromium sludge pellet in iron and steel industry[J]. Recycl-able Resources and Circular Economy, 2007(1):33-36.

[16] 那贤昭, 齐渊洪. 铬渣在钢铁冶金过程中的资源化利用[J]. 钢铁研学报, 2009, 21(4):1-4.

NA X Z, QI Y H. Resourceful disposal of chromiumcontaining residues in ferrous metallurgical process[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2009, 21(4):1-4.

[17] 谷孝保, 罗建中, 陈敏. 铬渣应用于烧结炼铁工艺的研究 及实践[J]. 环境工程, 2004(4):71-72+5-6.

GU X B, LUO J Z, CHEN M. Research and practice of issuing chromic slag for sintering and ironmaking technology[J]. Environmental Engineering, 2004(4):71-72+5-6.

[18] 孟凡俭, 孙长余, 李廷乐, 等. 烧结矿中复合铁酸钙形成 影响因素[J]. 钢铁, 2018, 53(7):16-23.

MENG F J, SUN C Y, LI T L, et al. Formation and influencing factors of silico-ferrite of calcium and aluminum in sinter[J]. Iron and Steel, 2018, 53(7):16-23.

[19] MAO L Q, DENG N, LIU L, et al. Effects of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , and SiO_2 on Cr(VI) formation during heating of solid waste containing Cr(III)[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304:216-222.

[20] 程扬, 李杰, 朱金伟, 等. 烧结烟气 CO 减排研究动态[J]. 矿产综合利用, 2022(2):22-25.

CHENG Y, LI J, ZHU J W, et al. Research progress of CO emission reduction in sintering flue gas[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):22-25.

[21] 杨光, 张淑会, 杨艳双. 烧结烟气中气态污染物的减排技 术现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2022(1): 45-56.

YANG G, ZHANG S H, YANG Y S. Current status and prospects of emission reduction technology for gaseous pollutants in sintering flue gas[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1): 45-56.

Experimental Study on Disposal of Chromium-containing Sludge by Sintering

SONG Shizhe^{1,2}, LIU Zhongcheng³, LIU Peijiang⁴, HOU Hongyu^{1,2}, QIAN Feng^{1,2}, YU Shujuan^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114009, Liaoning, China; 2.Technical Center, Angang Steel Co., Ltd., Anshan 114009, Liaoning, China; 3.Bayuquan Iron & Steel Subsidiary Company of Angang Steel Co., Ltd., Yingkou 115007, Liaoning, China; 4.General

Ironmaking Plant of Angang Steel Co., Ltd., Anshan 114021, Liaoning, China) **Abstract:** This is an article in the field of metallurgical engineering. The chromium-containing sludge produced by iron and steel enterprises in the process of steel plate coating is a hazardous waste. It contains a certain amount of iron and calcium oxide, which can be used as a resource through the sintering process. In this paper, chromium-containing sludge was taken as the research object. The application and influence of chromium-containing sludge in sintering were investigated by sintering cup test, and the distribution of chromium element after sintering was studied. The results of sintering pot tests showed that the scheme was feasible. The addition of chromium-containing sludge could promote the formation of complex calcium ferrite phase and improve the performance of sinter. When the ratio of chromium-containing sludge in sintering mixture was less than 2.5%, the yield and utilization coefficient of sinter increased, the drum index also increased, and the return rate and average particle size decreased. During the sintering process, chromium was rarely diffused, and $84 \sim 90\%$, $9\% \sim 14\%$ and less than 1% would be fixed in the sinter, return ore, and into the smoke dust, respectively. Overall, the sintering process synergistic treatment of chromium-containing sludge would not produce secondary pollution, which had promising application as an environmental protection strategy for iron and steel enterprises.

Keywords: Metallurgical engineering; Chromium-containing sludge; Sintering; Resource utilization; Environmental protection