

水泥窑协同处置与水泥固化/稳定化对重金属的固定效果比较

张俊丽, 刘建国*, 李橙, 金宜英, 聂永丰

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 危险废物水泥窑协同处置与水泥固化/稳定化对废物中重金属的固定机理不同, 固定效果因而有所差异. 针对含 As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 等重金属离子的上述 2 类试样平行开展浸出实验及连续提取实验, 以重金属浸出浓度及化学形态为指标, 比较分析了水泥窑协同处置与水泥固化/稳定化对废物中不同重金属的固定效果的差异. 结果表明, 对于 As、Pb、Zn 等重金属离子, 水泥窑高温煅烧及后续水化作用有助于其更稳定化学形态的形成, 固定效果优于水泥固化/稳定化, 说明含 As、Pb、Zn 的危险废物能够在水泥窑得到有效处置. Cr^{3+} 在水泥窑煅烧过程中易被氧化为迁移性和毒性更强的 Cr^{6+} , 因而含 Cr 的废物不适合采用水泥窑协同处置方式. 该研究能为不同种类重金属危险废物处置方法的选取提供依据, 并为水泥窑协同处置重金属类危险废物的应用和发展提供科学的决策依据.

关键词: 协同处置; 固化/稳定化; 重金属; 浸出; 固定效果

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1138-05

Comparison of Fixation Effects of Heavy Metals Between Cement Rotary Kiln Co-processing and Cement Solidification/Stabilization

ZHANG Jun-li, LIU Jian-guo, LI Cheng, JIN Yi-ying, NIE Yong-feng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Both cement rotary kiln co-processing hazardous wastes and cement solidification/stabilization could dispose heavy metals by fixation. Different fixation mechanisms lead to different fixation effects. The same amount of heavy metal compounds containing As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn were treated by the two kinds of fixation technologies. GB leaching test, TCLP tests and sequential extraction procedures were employed to compare the fixation effects of two fixation technologies. The leached concentration and chemical species distribution of heavy metals in two grounded mortar samples were analyzed and the fixation effects of two kinds of technologies to different heavy metals were compared. The results show the fixation effect of cement rotary kiln co-processing technology is better than cement solidification/stabilization technology to As, Pb, Zn. Calcinations in cement rotary kiln and then hydration help As, Pb, Zn contained in hazardous wastes transform to more steady chemical species and effectively dispose these heavy metals compounds. Cr^{3+} is liable to be converted to much more toxic and more mobile Cr^{6+} state in cement rotary kiln. And so Cr wastes are more fit for treatment by cement solidification/stabilization technology. The work could provide a basis when choosing disposal technologies for different heavy metals and be helpful to improve the application and development of cement rotary kiln co-processing hazardous wastes.

Key words: co-processing; solidification/stabilization; heavy metals; leaching; fixation effect

水泥窑协同处置是发达国家处置危险废物的主要技术之一, 近年来该技术在我国危险废物处置领域也引起了广泛关注, 得到了越来越多的认可和应用^[1,2]. 水泥窑协同处置对于废物中有机污染物的焚毁去除效果毋庸置疑, 但其对于不易焚毁去除的重金属类污染物的固定效果, 目前我国学术界及管理部门尚未形成统一认识. 部分学者和管理人员认为水泥窑协同处置有可能只是一种对重金属的稀释, 而不是对重金属的有效固定. 水泥固化/稳定化后进行安全填埋是国内外最为常见的重金属类危险废物处置方法^[3], 美国环保局将其列为处置 57 类危险废物时最值得推荐的技术^[4,5]. 水泥固化/稳定化的目的在于通过物理包裹及化学结合实现重金属的有效

固定, 从而降低其环境迁移性. 本研究将危险废物水泥窑协同处置与水泥固化/稳定化技术对重金属的固定效果进行比较, 以重金属化学试剂代替重金属废物, 自行烧制熟料制胶砂, 针对含 As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 等重金属离子的上述 2 类试样平行开展浸出实验及连续提取实验, 以重金属浸出浓度及化学形态为指标, 比较分析了水泥窑协同处置与水泥固化/稳定化固定处置等量重金属对其固定效果的差异. 该研究有助于不同重金属类危险废物处置方法的选

收稿日期: 2007-04-26; 修订日期: 2007-07-26

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAC02A18)

作者简介: 张俊丽(1978~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物处置与资源化, E-mail: zhangjl03@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jgliu@tsinghua.edu.cn

取,并为促进水泥窑协同处置重金属类危险废物在我国的应用和发展提供科学的决策依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中所用到的试剂均为优级纯(GR)级别,测定所用全谱直读等离子发射光谱仪(ICP-AES)仪器型号为 IRIS intrepid II,美国 Thermo Electron 公司。

生料取自某水泥厂生料均化库,其化学成分见表 1,烧失量为 35%,石灰饱和系数 KH 为 0.987,硅氧率 SM 为 2.657,铝率 AM 为 1.485.煤灰也取自该

厂,其工业分析见表 1,发热量为 24935 kJ/kg.该厂每生产 1 t 熟料的煤耗为 125 kg 标煤,按发热量换算为实际煤灰,则煤耗为 0.147 kg/kg,由煤耗、煤的灰分含量及煤灰沉落率(通常取 100%)可计算出熟料中煤灰的掺入量.在进行室内烧制实验时,生料烧失量为 35%,由此可计算出以生料为基准的煤灰掺入量为 1.25.

熟料一种取自该厂,一种实验室内烧制,石膏取自该水泥厂石膏储存库(SO₃ 含量为 39.83%),标准砂符合 GB 178-77《水泥强度试验用标准砂》的质量要求,实验用水为去离子水。

表 1 生料化学组成和煤灰的工业分析/%

Table 1 Chemical composition of raw material and proximate analysis of coal ash/%												
生料									煤灰			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	SO ₃	水分	挥发物	固定碳	灰分
13.54	3.04	2.05	43.14	1.55	0.53	0.04	0.005	0.08	5.58	27.38	54.02	13.02

Table 1 Chemical composition of raw material and proximate analysis of coal ash/%

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备

胶砂粉碎样 A:将取自该水泥厂的工业熟料加 5% 二水石膏,在 $\phi 350$ mm 锥形球磨机中磨制成水泥,取设定质量的水泥,加入重金属化合物,参照标准 GB/T 17671-1999 中按水:水泥:标准砂质量比为 0.5:1:3 制备胶砂,标准湿度下养护 28 d,然后在颚式粉碎机上粉碎。

胶砂粉碎样 B:将生料、煤灰和重金属化合物按设定质量比配料,在振动混料机上混料均匀,加水压制成 $\phi 80$ mm $\times$ 15 mm 生料片.120℃烘干后在升降电炉中于1 450℃锻烧 1 h,空气中急冷(风扇冷却).加 5% 二水石膏(SO₃ 含量为 39.83%) 在 $\phi 350$ mm 锥形球磨机中磨制成水泥.参照标准 GB/T 17671-1999 中按水:水泥:标准砂质量比为 0.5:1:3 制备胶砂,标准湿度下养护 28 d,然后在颚式粉碎机上粉碎。

忽略标准砂、石膏、工业熟料、煤灰中重金属带入量,考虑生料中重金属带入量,以室内模拟水泥窑煅烧磨制 520 g 水泥处置的重金属量为基准,计算 520 g 水泥制备胶砂 A 时重金属化合物的添加量.添加相应量试剂用工业熟料固化/稳定化制胶砂,即保证 2 种重金属固化方式处置等量的重金属试剂制备等重的胶砂固化体.升降电炉制备熟料时烧失量为 35%,用 520 g 水泥制备 4 块标准尺寸为 16 cm $\times$ 4 cm $\times$ 4 cm 的胶砂,表 2 为 2 种处置方式重金属的加入形式及加入量。

利用水泥回转窑处置危险废物时,许多发达国家对重金属含量都有明确的限量,本研究以瑞士环

境、森林与地形局(SAEFL)的不在许可名录上的废物污染物含量标准限值^[6]为依据,考虑浸出实验中的检出限,以 2 倍限值为室内熟料烧制实验中重金属进量浓度,计算制 4 块标准胶砂所能处置的重金属量.为了减少熟料烧制过程中重金属的挥发,重金属化合物以熔点/沸点相对较高的氧化物形式加入,砷由于氧化物的管制,以有机砷形式加入。

表 2 重金属加入形式及初始加入量

Table 2 Addition amount and species of heavy metals			
元素	药品	进量浓度/mg•kg ⁻¹	重金属处置量/g
As	C ₆ H ₈ AsNO ₃	80	60.8
Cd	CdO	20	15.2
Cr	Cr ₂ O ₃	800	608
Cu	CuO	1 000	760
Pb	PbO	1 200	912
Zn	ZnO	800	608

1.2.2 消解实验

称取 0.5 g 样品,置于 100 mL 特氟隆烧杯中,加入 20 mL 王水和 20 mL 浓 HF,将烧杯置于预热至 130 ~ 150℃的电热板上加热,蒸发至近干,用去离子水冲洗烧杯壁,再次加热蒸发至近干.然后从电热板上移下烧杯,冷却至室温,加入 1 mL 浓硝酸和 20 mL 去离子水,在预热至 90 ~ 100℃的电热板上持续加热,直至样品全部溶解.然后将烧杯移离电热板冷却至室温,转移至 100 mL 容量瓶,定容,取样至聚乙烯瓶用 ICP-AES 测定重金属浓度,计算其总量。

1.2.3 浸出实验

浸出实验能模拟重金属经固化处置后在特定环境条件下的释放量,将胶砂在颚式粉碎机上粉碎,取

粉碎样进行浸出实验,浸出方法一种为常用的 GB 5086.1-1997 国标翻转法,另一种为美国的毒性特征浸出程序(TCLP 法)。

1.2.4 BCR 三步提取实验

1993 年欧共体标准局 BCR(现名欧共体标准测量与检测局 SM&T)为解决由于不同的学者使用的连续提取流程各异,缺乏一致性的步骤,世界各地实验室之间的数据缺乏可比性等问题,在 Tessier 方法的基础上提出了 BCR 三步提取法^[7].将提取方法按步骤定义为弱酸提取态、可还原态、可氧化态,具体方法见表 3.称取 1 g 样品(干基),按表 3 的提取条件进行重金属连续提取实验,将最后残渣进行消解,测定残渣中重金属含量。

表 3 BCR 连续提取方法	
Table 3 BCR sequential extraction procedure	
化学结合态	提取条件
酸可提取态	40 mL 0.11 mol/L HOAc 室温翻转振荡(30 r/min)16 h
可还原态	40 mL 0.5 mol/L NH ₂ OH·HCl(HNO ₃ 调节 pH 值至 1.5),室温翻转振荡(30 r/min)16 h 10 mL 30% 的 H ₂ O ₂ (HNO ₃ 调节 pH 值至 2~3.85)(85±2)℃下水浴 1 h,偶尔振荡
可氧化态	再加入 10 mL 30% 的 H ₂ O ₂ ,(HNO ₃ 调节 pH 值至 2~3.85)(85±2)℃下水浴 1 h,偶尔振荡 冷却,加入 50 mL 1 mol/L NH ₄ Ac(HNO ₃ 调节 pH 值至 2)室温翻转振荡(30 r/min)16 h

表 4 实验误差分析						
Table 4 Error analysis of experiments						
参数	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
初始加入量/mg·kg ⁻¹	25.98	6.50	259.83	324.79	389.74	259.83
A 消解含量/mg·kg ⁻¹	23.14	5.00	245.00	323.64	394.30	256.80
误差/%	10.9	23.1	5.7	0.4	-1.2	1.2
BCR 四步累计量/mg·kg ⁻¹	22.93	4.48	243.57	306.00	336.68	222.98
回收率/%	88.3	68.9	93.7	94.2	86.4	85.8

Cd,由于其含量较少接近仪器检出限且实验误差较大,本研究暂不讨论其数据意义。

2.2 特定环境条件下重金属浸出结果比较

室内煅烧制熟料时重金属有 2 个去向,一是煅烧过程中随烟尘进入大气,一是固化在熟料中.定义熟料中固化率=熟料中重金属含量×(1-烧失率)/总进量,取少量自烧熟料消解测定重金属含量,表 5 给出了 6 种重金属在自烧熟料中的固化率.6 种重金属除 Cd 外,固化率都在 90%左右,说明重金属主要去向为固化在熟料中.2 种重金属固化处置方式形成的胶砂粉碎样按国标 GB 法和 TCLP 法进行的浸出实验结果见表 5,结果以浸出率表示,即浸出量占胶砂中总量的比例.其中 1 代表水泥固化/稳定化

2 结果与讨论

2.1 实验代表性及准确度验证

由于浸出实验及 BCR 连续提取实验用样均较少,存在样品缺乏代表性的问题.而 BCR 连续提取实验周期长,操作繁琐,影响分析准确度的因素很多(如振荡、离心等),所以有必要对样品的代表性和实验准确性进行检验。

由于熟料烧制过程存在少量重金属挥发,故以水泥固化/稳定化重金属的胶砂块粉碎样进行代表性及准确性检验.取少量样品进行消解实验,测定胶砂中重金属含量,通过与初始加入量换算的胶砂中含量比较,可以检验胶砂制备时拌料是否均匀.定义回收率为 BCR 三步提取与残留态消解累计总和,与胶砂中重金属含量的比值,计算胶砂粉碎样 A 的回收率进行连续提取实验的自检.其结果见表 4。

表 4 中胶砂粉碎样 A 的消解含量与初始加入量的比较可知 Cd 和 As 的误差较大,其余元素两者差别在 6%以内,说明实验中拌料均匀,样品具有代表性.连续提取得到的重金属含量与初始加入量误差都在 15%以内,考虑重金属初始加入时拌料不均匀带来的误差除 As、Cd 外都在 5%左右,可以认为本研究进行的连续提取试验具有较好的准确度.对于

形成的胶砂粉碎样 A,2 代表水泥窑煅烧固化形成的胶砂粉碎样 B,下同。

由于水泥的强碱性缓冲体系,无论以去离子水

表 5 重金属的浸出率及自烧熟料中的固化率 ¹⁾ /%						
Table 5 Leached ratio of heavy metals in leaching tests and solidification ratio in clinker made in lab/%						
浸出率/固化率	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
GB-1	30.331	ND	0.100	0.040	0.113	0.393
GB-2	1.312	ND	5.916	0.018	0.108	0.319
TCLP-1	21.747	ND	0.423	0.034	0.028	0.162
TCLP-2	2.930	ND	20.406	0.033	0.019	0.155
固化率	88	29	94	87	81	87

1)ND 表示未检出

为浸取剂还是以 $\text{pH} = 2.88 \pm 0.05$ 强酸性溶液为浸取剂,其浸取剂最终 pH 均维持在 11 左右,在高 pH 下,大部分重金属不易释放,故浸取剂初始 pH 差异并没带来浸出率的明显差异,国标法和 TCLP 浸取试验中重金属的浸出率都较低.浸出实验结果表明,对于 As、Cu、Pb、Zn 4 种重金属元素都是水泥窑煅烧处置形成的胶砂粉碎样 B 浸出率较低,对于 Cr,水泥固化/稳定化形成的胶砂粉碎样 A 浸出率较低,2 种浸出实验方法均表示出此趋势.

相同实验条件下的浸出率高低表示固化体中重金属进入环境的比例多少,进而表明处置相同量的重金属其最终固定效果及无害化程度.由表 5 数据可知,对于 As、Cu、Pb、Zn,水泥窑煅烧固定处置效果要优于水泥固化/稳定化.

2.3 重金属释放潜能比较

固定效果的优劣应基于对处置后或再利用时重金属释放能力的评价.由于 2 种重金属固定处置方式都经过了水化作用,形成固化体过程同时包含了物理固化过程和化学稳定过程.物理固化是借助水泥水化形成的高硬度固化产物的低渗透性将重金属包封在内,减少重金属渗出^[8].化学稳定一是利用水泥较强的碱性将重金属转化为难以溶解的或溶解度低的氢氧化物;二是与水泥混合时产生的水化产物中的钙、铝等离子进行离子交换,将重金属固定在矿物结构中,产生的固化产物具有溶解度低的特点,降低重金属的毒性^[9,10].由于重金属在水泥窑煅烧熟料过程中其存在方式及化学形态已经发生变化,在水化作用时化学稳定的差异是导致 2 类处置方式固定效果差异的主要原因.以固化体粉碎样为实验对象的连续提取实验能够反映纯粹因化学固定导致的释放潜能上的差异,能给出重金属在介质中的存在形态、稳定程度及迁移转化等比较全面的信息,由此可以预测不同环境条件下重金属的潜在释放量.

BCR 连续化学萃取法作为一种认识重金属环境行为的有效方法,通过模拟不同的环境条件,比如酸性或碱性环境、氧化性或还原性环境以及螯合剂存在的环境等,系统性地研究介质中的金属元素的迁移性或可释放性,能提供更全面的信息^[11~13].该提取方法按步骤将元素存在形态定义为弱酸提取态、可还原态、可氧化态.弱酸提取态是在弱酸性环境下可以释放出来,活性较大,对环境危害最大.可还原态是在还原条件下稳定性差,可氧化态是在强氧化剂存在时能释放出来,而残渣中所含的残留态则是不会释放出来的.几种形态稳定性逐渐增强,在环境

中迁移的难度增大,相应的其危害也逐渐减弱.

图 1 将 2 种固化体中重金属元素的存在形态分布进行了比较.As、Cr 在处置后还存在一部分自然环境中可以浸出的酸可提取态,其余 4 种元素在固化处置后已经检测不到酸可提取态的存在.从 4 种形态所占比例可以看出,As 和 Pb 在胶砂 B 中均以残留态为主,稳定态所占比例大于胶砂 A,Zn 在 2 种胶砂中都以可还原态为主,不过稳定性更强的可氧化态和残留态比例在胶砂 B 中更高,说明对这 3 种元素而言,重金属氧化物经煅烧水化后的存在形态的稳定程度明显优于水泥固化/稳定化处置,相应地进入环境的量和机率也会小于水泥固化/稳定化的处置体.对于 Cr 和 Cu,从各稳定形态所占比例可以认为水泥窑煅烧固化的化学稳定效果不如水泥固化/稳定化.Cr 在国标和 TCLP 浸出实验中的浸出浓度比较也与此结果对应,Cu 的浸出实验并没表现出此趋势.

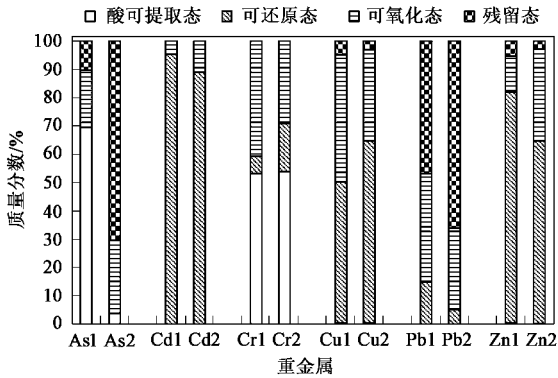


图 1 2 种固化处置体中重金属元素化学形态分布
Fig.1 Chemical species distribution of heavy metals in two kinds of solidification paste

对于 Cr,水泥窑煅烧处置的固定效果不如水泥直接固化处置,分析其原因,可能与所选择的药品形式 Cr_2O_3 有关. Cr^{6+} 的毒性和移动性都强于 Cr^{3+} ,在大部分环境条件下,三价铬更易于被吸附或沉淀从而降低其环境毒性和迁移性^[14].以 Cr_2O_3 为水泥窑处置的废物形式,在煅烧熟料时,在高温氧化气氛中 Cr^{3+} 会被氧化为 Cr^{6+} ,毒性和移动性增强,在制备胶砂发生水化作用固定时,胶砂 A 是固化/稳定化三价铬,而胶砂 B 可能固化的是迁移性较强的六价铬,由此在浸出实验时会导致浸出浓度的增加.表明对于含铬废物的处置,由于水泥窑的高温强氧化性氛围易于 Cr^{6+} 的生成,故不适合用水泥窑煅烧处置.

需要说明的是,在水泥窑工业生产中,吸附了重

金属的烟尘会被捕集以窑灰的形式循环回用,已有研究^[15,16]表明重金属随烟气排入大气的量不到其总进量的 0.5%,大部分重金属是被固定在熟料中.在室内升降电炉煅烧制熟料时,重金属直接随烟尘排放,故室内烧制熟料重金属排入大气的比例会高于工业生产.文献^[17,18]也表明工业熟料由于窑灰多次循环,重金属固化率高于室内烧制熟料,作者将工业熟料和室内烧制熟料进行了系列浸出实验,研究表明室内烧制熟料对重金属的固定效果远差于工业熟料.故室内研究中煅烧固化的固定效果若优于水泥固化/稳定化,则工业生产中利用水泥回转窑协同处置危险废物的固定效果可以被充分肯定.

此外,水泥回转窑固化处置废物后产品以水泥制品形式广泛地被用于生产生活中,而水泥固化/稳定化处置废物后的固化体是要送入填埋场填埋.2 类固化方式对重金属进行处置后,重金属释放的环境条件差异很大,在填埋场条件下重金属的释放会比日常环境中容易得多,针对重金属类危险废物的处置选择固化方式时,这些都应在综合考虑之列.

3 结论

(1)由于水泥的强碱性缓冲体系,浸出实验结果表明,2 类胶砂粉碎样的浸出结果并没因 TCLP 和国标浸出方法的不同而表现出明显差异.对于几种常见的重金属,用 2 类固化方法处置等量的重金属元素时,相同实验条件下水泥窑煅烧固化处置后,As、Cu、Pb、Zn 的浸出浓度会低于水泥固化/稳定化.对重金属释放潜能的比较表明,水泥窑煅烧固化处置对 As、Pb、Zn 的化学稳定效果优于水泥固化/稳定化.对于 Cr 则是水泥固化/稳定化的固定效果更好.

(2)对于几种常见的重金属,用 2 类固化方法处置等量的重金属元素时,As、Pb、Zn 是水泥窑煅烧水化的固定效果优于水泥固化/稳定化.模拟特定条件下的浸出实验和 BCR 连续提取均反映此趋势.

(3)对于含铬废物的处置,在水泥窑强氧化性氛围下会将三价铬转变为六价固定,故不适合用水泥窑协同处置.

参考文献:

[1] 朱雪梅,刘建国,黄启飞,等. 固体废物水泥窑共处置技术应用及存在问题[J]. 中国水泥, 2006, 4: 45-49.

[2] Ract P G, Espinosa D C R, Tenorio J A S. Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker [J]. Waste Management, 2003, 23: 281-285.

[3] Olcay Y, Kahraman U, Erdal C. Solidification/Stabilization of Hazardous Wastes Containing Metals and Organic Contaminants[J]. Journal of Environmental Engineering, 2003, 129(4): 366-376.

[4] Shi C, Spence R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2004, 34: 391-417.

[5] EPA-542-R-03-009. Treatment Technologies for Site Cleanup, eleventh edition[S].

[6] 国家环境保护总局科技标准司. 危险废物污染防治技术指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. 234-237.

[7] Ure A M, Quevauviller P H, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in solids and sediments: An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51: 35-51.

[8] 蒋建国, 许鑫, 张妍. 城市垃圾焚烧飞灰的硅酸盐水泥稳定化效果研究[J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2564-2569.

[9] Batchelor B. Overview of waste stabilization with cement [J]. Waste Management, 2006, 26: 689-698.

[10] Li X D, Poon C S, Sun H, et al. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, A82: 215-230.

[11] Bruder-Hubscher V, Lagarde F, Leroy M J F, et al. Application of a sequential extraction procedure to study the release of elements from municipal solid waste incineration bottom ash [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 451: 285-295.

[12] Maria Z, Jana B, Ingrid H. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins [J]. Talanta, 2006, 70: 973-978.

[13] Kazi T G, Jamali M K, Kazi G H, et al. Evaluating the mobility of toxic metals in Untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test [J]. Anal Bioanal Chemistry, 2005, 383: 297-304.

[14] Murat M, Sorrentino F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(3): 377-385.

[15] Guo Q Z, Eckert J O. Heavy metal outputs from a cement kiln co-fired with hazardous waste fuels [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 51: 47-65.

[16] 乔龄山. 水泥厂利用废弃物的有关问题二——微量元素在水泥回转窑中的状态特性[J]. 水泥, 2002, 12: 1-8.

[17] 张江. 水泥熟料固化危险工业废弃物中重金属元素的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2004.

[18] 崔素萍, 兰明章, 张江. 废弃物中重金属元素在水泥熟料形成过程中的作用及其固化机理[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1264-1270.