

# 湖南省典型钢铁企业瓦斯灰危险特性研究

吴文群 李 艳 温 馨 冯 沙

(广电计量检测(湖南)有限公司 湖南长沙 410000)

**摘 要:** 钢铁冶炼企业产生的瓦斯灰暂未列入《国家危险废物名录》(2023年版),且各企业对于瓦斯灰固体废物属性认定及其环境管理要求并不统一,为明确湖南省钢铁冶炼行业产生的瓦斯灰固体废物属性,并加强瓦斯灰管理,选取了湖南省娄底、湘潭、衡阳地区钢铁冶炼行业中具有代表性的3家企业开展瓦斯灰危险特性研究。结果表明,3家典型钢铁冶炼企业瓦斯灰均属于危险废物,娄底某钢铁企业瓦斯灰具有毒性物质的危险特性;湘潭某钢铁企业瓦斯灰具有锌浸出毒性和毒性物质的危险特性;衡阳某钢铁企业瓦斯灰具有锌、镉、铅浸出毒性和毒性物质的危险特性。为方便管理,建议将瓦斯灰列入《危险废物名录》进行管理。

**关键词:** 瓦斯灰;钢铁企业;危险特性

## Study on Hazard Characteristics of Gas Ash in Typical Iron and Steel Smelting Enterprises in Hunan Province

Wu Wenqun; Li Yan; Wen Xin; Feng Sha

(Hunan Division of GRG Metrology and Test, Hunan Changsha 410000, China)

**Abstract:** The gas ash of iron and steel smelting enterprises has not been listed in the National Hazardous Waste List (2023 edition), and each enterprise do not have uniform requirements for. In order to clarify the solid waste attributes of gas ash generated by the steel smelting industry in Hunan Province and to improve and strengthen the management of gas ash, the investigation and study on the hazardous characteristics of gas ash was conducted in three representative steel smelting enterprises in Loudi, Xiangtan and Hengyang. The results showed that the gas ashes of three typical iron and steel enterprises are all hazardous wastes. The gas ash of iron and steel enterprises in Loudi had the hazardous characteristics of toxic substances, the gas ash of iron and steel enterprises in Xiangtan had the hazardous characteristics of leaching toxicity of zinc and toxic substances, the gas ash of iron and steel enterprises in Hengyang had the hazardous characteristics of leaching toxicity of zinc, cadmium and lead, and toxic substances. For the convenience of management, it is recommended that the gas ash be included in the National Hazardous Waste List.

**Keywords:** gas ash, iron and steel enterprise, hazard characteristics

瓦斯灰是高炉炼铁产生的排泄物,在高炉冶炼过程中,铁原原料所含的锌、铝、铅等杂质在高温条件下被还原并形成蒸汽,与矿石、焦炭、熔剂等粉尘微粒一并随高炉煤气排出,后经布袋除尘系统收集而来,是钢铁冶炼企业炼铁工序中高炉产生的主要固体排放物之一<sup>[1-2]</sup>。瓦斯灰的化学组分比较复杂,外形呈灰黑色粉末状,粒径小,密度小,主要是由矿物微粒、焦炭粉和熔剂粉尘等组成,除了未完全燃烧的炭,还包括铁、铅、锌、铝、铜、铋、镉、镉等有色金属及碱金属氧化物。从瓦斯灰产生过程及原辅材料分析,瓦斯灰可能存在的危害成分主要来自烧结矿、块矿、焦炭、无烟煤中伴生的重金属等<sup>[3]</sup>。

近年来随着我国钢铁行业发展迅速,钢铁需求量日益增长,年产量8亿吨,按照每吨钢铁产生约20 kg瓦斯灰来计算,我国瓦斯灰年产量高达1600万吨左右<sup>[4-5]</sup>。由于瓦斯灰极易飘散于大气中并形成对人体危害性较大的飘尘;若未经处理直接排放到环境中,不仅会对人体造成严重危害,而且其中含有的重金属在雨水侵蚀下容易进入地下水环境,从而对生态环境系统产生不利影响,所以瓦斯灰的处理是钢铁企业必须面对的一项难题。

钢铁冶炼企业的瓦斯灰暂未列入《国家危险废物名录》(2023年版),目前各企业对于瓦斯灰固体废物属性认定及其环境管理要求并不统一<sup>[6-8]</sup>,为明确湖南省钢铁冶炼行业产生的瓦斯灰固体废物属性,为提升并加强瓦斯灰管理,本研究选取了湖南省娄底、湘潭、衡阳地区钢铁冶炼行业中具有代表性的3家企业开展瓦斯灰危险特性研究。

### 1 研究概况

目前,湖南省钢铁冶炼行业企业共计13家,分布在娄底市、永州市、湘潭市、衡阳市、株洲市、郴州市6个市州<sup>[9-10]</sup>,其中涉及炼铁工序的企业共计4家,分别为娄底市2家,湘潭市1家,衡阳市1家。本研究选取了娄底、湘潭、衡阳各1家具有典型代表性的钢铁冶炼企业的瓦斯灰进行危险特性研究分析。娄底所选钢铁冶炼企业有3座高炉(2200 m<sup>3</sup>、3200 m<sup>3</sup>、2800 m<sup>3</sup>高炉各1座);湘潭所选钢铁冶炼企业有4座高炉(1080 m<sup>3</sup>、1800 m<sup>3</sup>高炉各1座,2580 m<sup>3</sup>高炉2座);衡阳所选钢铁冶炼企业有1座高炉(1000 m<sup>3</sup>)。3家企业基本涵盖钢铁冶炼行业的所有工艺,且高炉炼铁工序、使用的原辅材料以及高炉煤气的除尘系统均较为相似,瓦斯灰的产生量在湖南

省内占比较大。

从瓦斯灰产生过程及原辅材料分析,瓦斯灰可能存在的危害成分主要来自烧结矿、块矿、焦炭、无烟煤等,常见特征污染成分主要为铅、镉、锌、铊、砷等重金属。

## 2 危险特性初筛

高炉瓦斯灰为固态,主要是将原料(矿石和溶剂)及燃料(焦炭)送入高炉产生高炉煤气经除尘设施净化后收集的粉尘,常温常压下性质稳定,不易溶于水,急性毒性不高。通过分析瓦斯灰产生的工艺,以及所用到的原辅材料,对照《危险废物鉴别标准 急性毒性鉴别》(GB 5085.2-2007)、《危险废物鉴别标准 易燃性鉴别》(GB 5085.4-2007)、《危险废物鉴别标准 反应性鉴别》(GB 5085.5-2007),可以排除待鉴别物瓦斯灰具有易燃性、反应性和急性毒性<sup>[1]</sup>。

在综合分析企业的原辅材料、生产工艺、污染物迁移等环节的前提下,为有针对性地确定鉴别因子,3家企业共采集8个初筛样品进行初步采样检测分析。

检测指标:①腐蚀性为pH;②浸出毒性检测指标包括铜、锌、镉、铅、总铬、六价铬、汞、铍、钡、镍、总银、砷、硒、无机氟化物;③毒性物质含量检测指标包括汞、钴、锡、铍、砷、锑、铅、镉、镍、钒、钼、锰、铬、铊、钛、锌、铜、银、氟化物。

通过3家初筛样品检测结果显示,8个瓦斯灰的pH值处于5.62~8.37范围内;浸出毒性差异性较大,部分样品的锌、镉、铅浸出毒性浓度相对较高,超过浸出液中标准规定的标准值;毒性分析毒性物质中铅、镉、锌、铊、砷、锡等重金属浓度较高,其他污染物毒性物质含量均较低。瓦斯灰初筛样品危险特性检测结果见表1。

表1 瓦斯灰初筛样品危险特性检测结果

腐蚀性	pH(无量纲)	5.62~8.37
浸出毒性	锌(mg/L)	未检出~ $1.62 \times 10^4$
	镉(mg/L)	未检出~6.78
	铅(mg/L)	未检出~26.9
毒性物质含量	铅(mg/kg)	未检出~ $1.77 \times 10^4$
	镉(mg/kg)	1.2~411
	锌(mg/kg)	$(1.91 \sim 3.58) \times 10^3$
	铊(mg/kg)	未检出~39.7
	砷(mg/kg)	0.75~473
	锡(mg/kg)	15.0~ $3.20 \times 10^3$

## 3 危险特性检测

瓦斯灰产生于高炉炼铁工序,3家钢铁企业炼铁工序均为长期连续稳定生产运行,且原辅材料类别和来源固定。根据《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298-2019)相关要求,对3家企业瓦斯灰进行采样,将需采集的份样数均分到1个月内。每个样品量不少于3kg,其中,娄底某钢企45份、湘潭某钢企39份、衡阳某钢企45份。

### 3.1 腐蚀性

根据瓦斯灰腐蚀性检测结果显示,129个样品pH值处于3.36~11.47之间,均在标准限值范围内。因此,瓦斯灰不具有腐蚀性危险特性。检测结果见表2。

表2 瓦斯灰腐蚀性检测结果

企业	pH≤2.0 样品数(个)	pH=2.0~12.5 样品数(个)	pH≥12.5 样品数(个)	是否具有 腐蚀性
娄底某钢铁企业	0	45	0	否
湘潭某钢铁企业	0	39	0	否
衡阳某钢铁企业	0	45	0	否

### 3.2 浸出毒性

根据瓦斯灰浸出毒性检测结果显示,不同钢铁企业瓦斯灰中的浸出毒性浓度存在一定的差异。娄底某钢铁企业瓦斯灰样品锌、铅超标率分别为13.3%、6.7%,不具有浸出毒性危险特性;湘潭某钢铁企业瓦斯灰样品锌、镉和铅超标率分别为59.0%、10.3%和5.1%,具有锌浸出毒性的危险特性;衡阳某钢铁企业瓦斯灰样品锌、镉和铅超标率分别为100%、82.2%和100%,具有锌、镉、铅浸出毒性的危险特性。由此可知,不同企业瓦斯灰浸出毒性特性存在差异。瓦斯灰浸出毒性检测结果见表3。

表3 瓦斯灰浸出毒性检测结果

企业	检测指标	浸出浓度(mg/L)	份样数	超标样数	是否具有浸出 毒性危险特性
娄底某钢铁企业	锌	$0.01 \sim 1.00 \times 10^3$	45	6	否
	镉	未检出~0.52	45	0	
	铅	0.05~7.30	45	3	
湘潭某钢铁企业	锌	$0.03 \sim 2.17 \times 10^3$	39	23	是
	镉	未检出~3.29	39	4	
	铅	未检出~9.64	39	2	
衡阳某钢铁企业	锌	$440 \sim 9.83 \times 10^3$	45	45	是
	镉	0.46~28.4	45	37	
	铅	11.9~93.0	45	45	

### 3.3 毒性物质含量

本研究选择含铅、镉、锌、铊、砷、锡物质为毒性物质含量鉴别项目。根据《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298-2019)和《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007),按最不利假设筛选化合物:即未能准确确定化合物种类的元素(物质),根据控制风险的原则,选择分子量/原子量比值最大的和鉴别标准值最低的化合物,以最不利的情况进行计算,毒性物质选择见表4。

表4 毒性物质选择表

毒性类别	元素	毒性物质	分子量/原子量
剧毒物质	Tl	碘化铊(ITl)	331.3/204.4
	As	三碘化砷(AsI <sub>3</sub> )	455.6/74.9

有毒物质	Sn	锡 (Sn)	118.7
	Zn	氟化锌 (ZnF <sub>2</sub> )	103.4/65.4
致癌性物质	Cd	铬酸镉 (CdCrO <sub>4</sub> )	228.4/112.4
生殖毒性物质	Pb	磷酸铅 (Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	811.5/621.6

根据3家瓦斯灰毒性物质含量结果可知,娄底和湘潭两钢铁企业瓦斯灰样品中有毒物质和生殖毒性物质的总含量均超过《危险废

物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)的标准限值;衡阳某钢铁企业剧毒物质、有毒物质和生殖毒性物质的总含量均超过《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)的标准限值。由此可知,3家企业的瓦斯灰均具有毒性物质的危险特性。毒性物质含量折算结果见表5。

表5 瓦斯灰毒性物质含量折算结果

企业	毒性类型	毒性物质	标准限值 (%)	最小值 (%)	最大值 (%)	超标率 (%)	是否具有毒性物质危险特性
娄底某钢铁企业	剧毒物质	碘化铊	0.10	0.001	0.003	0	是
		三碘化砷	0.10	0.014	0.083		
	有毒物质	锡	3	0.01	0.02	73.3	
		氟化锌	3	0.17	6.43		
	致癌性物质	铬酸镉	0.10	0.004	0.017	0	
	生殖毒性物质	磷酸铅	0.10	0.07	1.48	97.8	
湘潭某钢铁企业	剧毒物质	碘化铊	0.10	0.000	0.027	0	是
		三碘化砷	0.10	0.022	0.088		
	有毒物质	锡	3	0.02	0.04	76.9	
		氟化锌	3	1.69	15.95		
	致癌性物质	铬酸镉	0.10	0.002	0.015	0	
	生殖毒性物质	磷酸铅	0.10	0.06	0.92	100	
衡阳某钢铁企业	剧毒物质	碘化铊	0.10	0.003	0.010	100	是
		三碘化砷	0.10	0.165	0.320		
	有毒物质	锡	3	0.04	0.08	100	
		氟化锌	3	6.20	22.81		
	致癌性物质	铬酸镉	0.10	0.03	0.08	0	
	生殖毒性物质	磷酸铅	0.10	0.29	2.11	100	

#### 4 结论与建议

(1) 根据《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298-2019)和《危险废物鉴别标准通则》(GB 5085.7-2019),3家钢铁企业的瓦斯灰不具有腐蚀性危险特性,均具有毒性物质危险特性;湘潭某钢铁企业的瓦斯灰具有锌浸出毒性,衡阳某钢铁企业的瓦斯灰具有锌、镉、铅浸出毒性。因此,湖南省3家典型钢铁冶炼企业的瓦斯灰均属于危险废物。

(2) 湖南省钢铁冶炼企业瓦斯灰建议按危险废物进行归类管理,必须送至危险废物专用储存点,并由专人管理危险废物的出、入库登记台账。

(3) 加强瓦斯灰的日常管理,企业应建立健全瓦斯灰台账管理机制,禁止将瓦斯灰混入非危险废物中进行收集、贮存、转移、处置贮存,切实防范二次污染。

#### 参考文献:

[1]邓永春,李亮,韦严勇,等.高炉瓦斯灰综合利用研究现状[J].湖南有色金属,2014,30(5):25-29.  
 [2]高熙然,段学新,等.高炉瓦斯灰综合利用研究进展综述[J].环境工程,2023,41(1):609-617.  
 [3]胡容,贾华川,等.酒钢高炉瓦斯灰使用现状及利用方案的探

讨[J].甘肃冶金,2022,44(5):98-101.

[4]张兆有,陈丽芳,赵文富.昆钢高炉瓦斯灰(泥)资源化利用技术的实践与探讨[C]//第五届全国冶金渣固废回收及资源综合利用、节能减排高峰论坛论文集[出版者不详],2020:138-143.

[5]胡容,贾华川,等.酒钢高炉瓦斯灰使用现状及利用方案的探讨[J].甘肃冶金,2022,44(5):98-101.

[6]黄进,孙映竹,等.典型钢铁行业铊污染问题现状及防治对策研究[J].现代化工,2024,44(5):7-14.

[7]刘正强,唐铁龙,刘威尔.关于钢铁行业瓦斯灰(泥)是否危险废物的讨论[J].中国环保产业,2015(10):68-69.

[8]高熙然,段学新,等.云南省钢铁行业高炉瓦斯灰浸出毒性和腐蚀性调查研究[J].环境工程,2023,41(1):568-570.

[9]朱焯,周妍,等.湖南省典型钢铁冶炼企业烧结机头灰危险特性研究[J].现代矿业,2023,64(2):27-29.

[10]朱洪.湖南省钢铁工业发展资源保障研究[J].国土资源导刊,2008,5(1):27-29.

[11]梁耀新,苏流坤,等.固体废物危险特性鉴别问题探讨[J].绿色科技,2019(16):168-169.