

钢渣中钙元素的浸出试验研究进展

李梦豪^{1,2}, 刘 燕^{1,2}, 张延安^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘 要] 钢渣作为钢铁生产过程中产生的副产品,其中含有多种有用成分,但是国内目前对钢渣的处理,主要作为钢渣砖,路基材料和处理废水等低价值利用,未对钢渣中的有效成分进行再次利用,而钢渣中含量为 40%~60% 的钙基,对制备工业级碳酸钙产品有积极作用,因此研究钢渣的钙组元提取技术对钢渣的综合利用和减碳具有重大意义。文章着重分析了国内外对钢渣的钙组元浸出处理技术研究,主要有去离子水浸出法、酸浸出法和铵盐浸出法,简述了近年来我国钢渣提取钙组元技术的研究进展,对比了几种主流浸出方法的优点和缺陷,并对其目前技术的局限性简单的做了建议和对未来发展方向进行展望。

[关键词] 钢渣; 碳酸钙; 钙; 浸出; 酸浸; 铵盐; 去离子水浸出

[中图分类号] X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0114-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.015

钢渣是钢铁厂炼钢过程中的副产品,通常所说的钢渣多数来自转炉或电炉炼钢产生的废渣,主要组成包括金属炉料中各种元素被氧化后产生的氧化物和硫化物,被侵蚀的炉衬及炉衬材料,金属炉料带入的杂质,为调整钢渣性质所加入的造渣材料,如石灰石、铁矿石、萤石等^[1]。我国是钢铁生产大国,同时炼钢过程中产生的副产品钢渣数量巨大,国内钢渣资源化技术的开发及应用取得了一定的成果,一般的处理方法是企业内部回收利用、用于路基材料、制备钢渣砖、处理废水等低附加值利用,总体来看,我国钢渣的利用率并不高^[2]。

钢渣的化学成分主要是钙、镁、硅、铁、铝、锰等元素的氧化物,主要矿物相为硅酸二钙、硅酸三钙、钙镁橄榄石以及少量游离金属铁和氧化钙等。钢渣质地坚硬,密度较高,通常为 $3.2 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$;抗压强度通常为 168~307 MPa,冲击强度为 15 次,莫氏强度为 5~7,极难破碎^[3]。冷却后的钢渣颜色随着碱度的变化而变化,一般低碱度的

钢渣显灰色,高碱度的钢渣呈灰褐色。

钢渣的熔化温度较高、流动性较差,且钢渣碱度高,即使经过粒化消解处理,尾渣中仍含有一定量的游离 CaO、MgO,且急冷后硅酸钙处于亚稳相,造成尾渣的组织稳定性差,直接作为回填料或铺路料时需堆放使其达到稳态化,消耗的时间较长。因此利用钢渣直接作为路基材料等用途不仅消耗时间,利用率也远远不够。其次,尾渣致密、坚硬,可磨性较差,制备钢渣微粉的磨矿成本高,经济性较差,作为水泥或混凝土添加料时吸水性较强,会缩短硬化时间,且铁含量高,添加量一般控制在 30% 以内,用量受到限制。这就使得利用钢渣制备钢渣砖或者处理废水效果并不能达到预期的效果。另外,磁选粉的铁品位较低、磷含量较高,作为烧结配料会造成磷在铁水中的富集,降低烧结矿的铁品位,提高铁水的处理成本。因此,钢渣的使用受限主要在于组织稳定性差和组分的不合理^[4]。

近年来,研究人员加大对钢渣中有效成分尤其是主元素钙基提取的研究,其中湿法工艺因能耗低、成本低、浸出率高等优点越来越受到重视,主要原理是利用钢渣中的有效钙基,实现富含钙离子的浸出液和废弃 CO₂ 进行反应得到碳酸钙^[5-8]。湿法浸出工艺处理钢渣采用溶液浸出,一般选用酸溶液或者铵盐溶液作为浸出溶剂,通常为了加快浸出速率和

[收稿日期] 2022-08-14

[作者简介] 李梦豪(1996—),男,河南驻马店人,硕士研究生,主要研究方向为含钙钢渣的综合利用。

[引用格式] 李梦豪,刘燕,张延安. 钢渣中钙元素的浸出试验研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 114-120.

提高浸出率,在原浸出过程施加外场条件,如高温、高压、微波等,然后对浸出液调节 pH 以进行除杂得到钙元素的富集液,最后通入 CO_2 与钙离子充分反应后过滤得到碳酸钙。

目前主要的浸出方法有去离子水浸出法、酸浸法、氨浸法等,本文综述了钢渣中钙组元有效浸出提取的研究现状,以期高效浸出钢渣钙组元提供参考。

1 去离子水浸出法

在 20 世纪 90 年代,研究人员便开始了对钢渣中的钙元素进行湿法浸出研究。去离子水浸出法是国内最早研究的湿法浸出方法之一^[9]。去离子水浸出法是将去离子水作为浸出液,利用钢渣中的钙的氧化物尤其是游离氧化钙可以溶于水的特点进行浸出,同时施加一定的辅助环境与钢渣进行反应。

在去离子水浸出法中,由于反应体系只有去离子水和钢渣,可以采用通入一些惰性气体来进行置换体系中的空气,以避免在反应过程中可能发生的氧化反应。刘英金等^[10]采用去离子水浸出法,在不同温度和氩气气氛下,设计了 4 水平的正交试验进行分析,包括粒度、浸出时间、液固比和反应温度 4 个影响因素,根据正交试验结果,得到钢渣水溶液浸出的最佳条件为钢渣过 280 目筛^①、温度 60 ℃、液固比 1 000 和反应时间 72 h,此时钙的浸出率为 23.81%;同时通过对极差大小的分析,得出在 4 个影响因素中,液固比对浸出率的影响是最大的,其次钢渣粒度与浸出温度,而反应时间则影响最小。Xu 等^[11]利用去离子水浸出法对钢渣中钙离子浸出研究,发现粒度、液固比、温度和时间对钙的浸出率有显著的影响,反应时间设置为 2 h,最终得到 2 组最佳条件,分别为:①粒度 75 μm ,液固比 100,反应温度 60 ℃;②粒度 75 μm ,液固比 50,反应温度 40 ℃。在此 2 组条件下,钙离子的浸出率为 15%。

随着研究的深入和技术的发展,研究人员发现了超声波具有机械作用、热作用、空化作用,尤其是空化作用对于浸出过程中固-液反应具有很大的促进作用,因此可以在湿法浸出过程中增加超声波条件促进浸出^[12]。狄华娟等^[13]选用自来水作为浸出液,与其他条件不同的是,增加超声波效应以促进浸出率,通过对超声波与搅拌条件下钙离子浸出浓度和浸出率进行对比分析,发现在相同条件下,超声波

反应后的浸出液中钙离子浓度明显高于相应搅拌作用的浸出液,钢渣中钙的浸出率比搅拌条件下提高了 2.88 倍,表明超声波可有效促进钙离子的浸出;另外,钙离子浸出率相同时,超声波作用时间可远远小于搅拌作用时间。

去离子水浸出法的浸出液是去离子水,本质上并未与固体钢渣反应,仅利用游离氧化钙易溶于水的特点,因此钙的浸出率取决于钢渣表面游离氧化钙溶于水的含量,导致浸出率并不高。虽然增加辅助条件可以促进浸出过程,比如氩气气氛、超声波环境等,因浸出率低等原因已被淘汰,不可否认的是去离子水浸出法推动了湿法浸出研究的发展。

2 酸浸出法

2.1 盐酸浸出法

盐酸法指的是使用一定浓度盐酸溶液作为浸出钢渣的浸出试剂,在常温常压、高温常压或高温高压等一些辅助性条件下进行的浸出方法。盐酸浸出法首次使用是在 20 世纪 40 年代到 50 年代期间^[14],但是由于本身的腐蚀性和其他限制性因素并没有发展起来。

唐海燕等^[15]研究了不同浓度的盐酸作为浸出试剂以及搅拌和一定温度条件对浸出钙离子的影响。结果表明,随着盐酸浓度的增加,钙离子的浸出率不断增加,当盐酸用量达到 60 mL,即 1 mol/L 时,钙的浸出率达到最大,为 93.4%;在 80 ℃ 和常温试验对比中发现,80 ℃ 时浸出率降低,这是因为升高温度会使盐酸挥发,导致浸出率降低;随着氮气流量的增大,搅拌速率增加,搅拌速率与浸出率成正比。

Jo 等^[16]使用加装有循环水冷凝器的圆底烧瓶(250 mL)测量钢渣在盐酸水溶液中的反应速率。首先将反应器放置在恒温水浴中便于控制反应温度,并将浓度分别为 0.5 mol/L、0.75 mol/L 和 1 mol/L HCl 溶液 250 mL,加热到所需要的反应温度。在保持反应器温度一定的同时,向反应器中加入少量的钢渣(粒径 < 30 mm),并使用磁力搅拌器以 400 r/min 的转速搅拌反应溶液。经过 ICP-OES 仪器检测得到钙离子的浸出率分别为 46%、58%、74%。

Lee 等^[17]在研究 pH 值和金属成分对钢渣选择性提钙的影响试验中发现 HCl 是一种很好的萃取剂,当使用 2 mol/L HCl 作为萃取剂时,97% 的 Ca 被

① 280 目筛网孔径约为 0.050 μm 。

萃取, Al(35%)、Mg(46%) 和 Si(1%) 元素同样被萃取出来。

盐酸法能有效浸出钢渣中钙组元, 但由于盐酸具有腐蚀性, 对操作设备提出了很高的要求, 同时回收利用方面还有待进一步的优化, 因此关于盐酸法

国内外相关研究并不是很多。

2.2 乙酸法

乙酸法指的是使用一定浓度的乙酸溶液作为钢渣的浸出试剂进行钢渣浸出的方法。图 1 是乙酸法钢渣选择性浸出钙元素的反应机理^[18]。

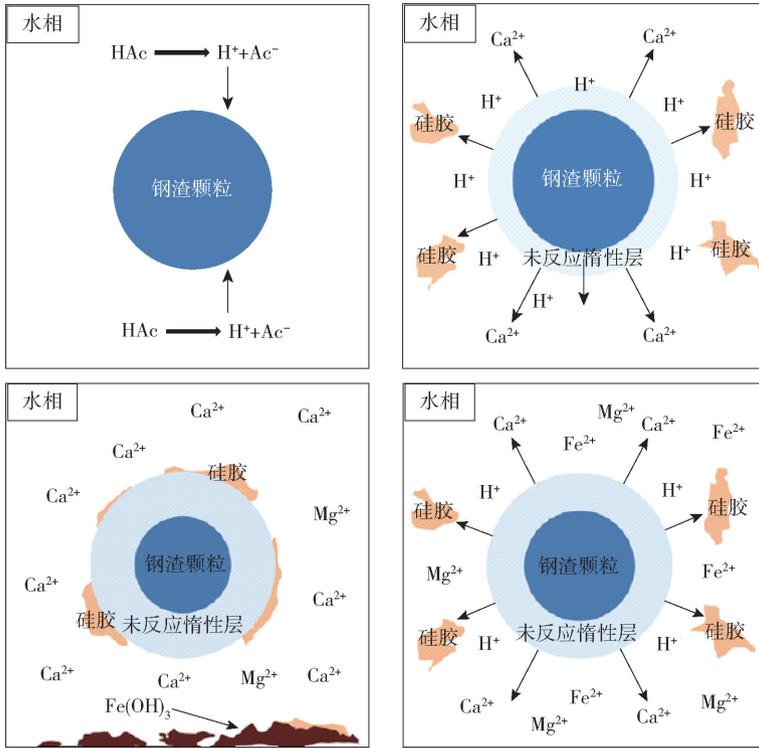
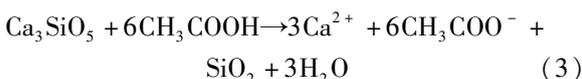
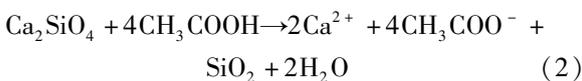
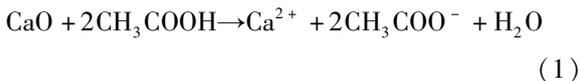


图 1 钢渣选择性浸出机理

Fig. 1 Mechanism of selective leaching of steel slag^[18]

研究发现, 乙酸溶液(溶解所有钙所需的化学计量酸的 30% 或更少)仅溶解渣中的氧化钙和氢氧化钙, 形成一种主要含有醋酸钙的溶液; 更强的酸溶液虽然能溶解更多的钙, 但也会溶解大量的铁和硅以及转炉渣中少量的锰、镁、钒和铝, 这是不可取的。因此越来越多的研究人员将目光投向了乙酸溶液。式(1)~(3)为钙离子浸出反应方程式。



有研究在对钢渣进行乙酸浸出试验中发现当酸浓度超过 4%、温度为 90 °C 时, 钙的浸出率达到了 92%, 研究也表明在温度超过 50 °C 以后, 钙的浸出

率变化不大, 此时不需继续增大温度^[19]。

Kusaka 等^[20]采用收缩核模型(SCM)和另一个浸出动力学模型(对数速率定律)对钢渣在乙酸中的钙离子浸出率进行研究。研究结果显示, 随着乙酸浓度的不断增加, 钙的浸出率也在增加, 在 0.28 mol/L 的浓度下, 浸出率可达到 56.6%; 同时, 发现钙离子的浸出几乎不依赖于溶液温度, 在 281~333 K 内可以用对数速率定律进行线性化表达。

梁柱等^[21]对钢渣中的主要元素钙、镁等浸出行为进行探究, 试验选用乙酸作为钢渣的浸出剂, 考察粒度、浸出时间、液固比、浓度等因素的影响。结果显示, 粒度与浓度对钙离子的浸出有重要影响, 减小钢渣的粒度或者提高浸出剂的浓度均可以显著提高钙离子的浸出率, 同时发现其他因素, 如增加浸出时间, 浸出率的提高并不明显。乙酸在标准态下的解离常数为 $Ka^\theta = 1.8 \times 10^{-5}$, 依据计算式(4)可得出,

在温度为 323 K 时,乙酸的解离平衡常数 $Ka^\theta = 4.08 \times 10^{-5}$,温度为 343 K 时,乙酸的解离平衡常数 $Ka^\theta = 7.36 \times 10^{-5}$ 。

$$Ka^\theta = \frac{[C(H_3O^+) \times C(Ac^-)]}{[C(HAc)]} \quad (4)$$

计算结果显示,随着温度的提高,乙酸的解离程度增加,能够有效提高溶液中氢离子浓度,进一步促进钢渣的有效元素浸出。在乙酸浓度 1 mol/L、温度 80 ℃、时间 90 min、固液比 1:20 的条件下,钙离子的最高浸出率可达到 92%。

Teir 等^[22]对乙酸浸出钢渣中 Ca^{2+} 的过程进行热力学分析,发现钢渣在几分钟内可迅速溶解于乙酸中,温度低于 156 ℃ 时, Ca^{2+} 的浸出过程为放热过程;温度高于 45 ℃ 时,固碳反应形成 $CaCO_3$ 沉淀为放热过程。所以通过乙酸浸出钢渣中的 Ca^{2+} 进行固碳反应时,温度应控制在 45 ~ 156 ℃。Muhammet 等^[23]在炼钢炉渣浸出与碳化研究中得出,浸出试验中酸浓度、L/S 比、反应温度和粒度对从钢渣中提取钙的回收率有很大影响,而反应时间因素影响不是很大,在最佳浸出条件下,从钢渣中提取钙的回收率为 61.51%。

Bao 等^[24]通过向乙酸中加入有机溶剂磷酸三丁酯(TBP)和乙酸镁,将 $CaCO_3$ 结晶过程与 TBP 萃取乙酸过程耦合,使 $CaCO_3$ 结晶转化率从 20.0% 提升至 50.0% 以上。

方冬东^[25]考察了钢渣酸浸的反应机理。结果表明,在 273.15 ~ 373.15 K 温度区间内,渣矿 CaO 、 Ca_2SiO_4 、 $Ca_3Al_2O_6$ 物相中的钙浸出反应的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$,且 ΔG 随温度增加均有所上升,即钢渣中 CaO 、 Ca_2SiO_4 、 $Ca_3Al_2O_6$ 的浸出反应可以在常压下自发进行,而 $Ca_2Fe_2O_5$ 物相在高于 318 K 温度范围不能够与乙酸自发进行反应;在低酸浓度和液固比的条件下,有助于提高钢渣酸浸后溶液钙元素含量。

李峰等^[26]选择冰乙酸作为钢渣浸出剂,考察了浸出剂种类及初始浓度、微波功率、搅拌速率、固液比和高炉渣颗粒粒径对高炉渣中钙离子的浸出行为的影响。试验结果表明,提高乙酸浓度可以显著提高钙离子的浸出率;转速 200 r/min 为转速影响峰值,即低于此转速时,提高转速可以提高钙离子的浸出率,但是高于此转速时,继续提高转速,则意义不大;液固比和粒径均能影响到浸出率,最佳液固比为 30:1,而粒径越小,浸出速率越快,同时浸出率提高。在此试验中增加了微波环境,结果证明对比常规浸

出试验,微波强化了浸出过程,可以有效提高钢渣中钙离子的浸出率。

朱蓓蓉等^[27]在获得的含 Ca^{2+} 浸出液中加入适量 NaOH,成功制备了碳酸钙,但纯度低,只有 60% 左右,钙离子的转化率也只有 35% 左右。另外,研究结果表明,分离 Ca^{2+} 溶液,消除其他杂质离子的干扰,可以提高钙离子的转化率,提高制备的碳酸钙纯度。

潘凯^[28]探讨乙酸浸出钢渣中钙的过程中添加醋酸钙对钢渣中钙浸出的影响。结果表明,浸出液中的钙在开始反应以后短时间内就能达到平衡;反应温度和添加乙酸钙均对浸出有一定影响,其中乙酸钙对钙离子浸出的影响最为明显,初始乙酸钙浓度为 0 mol/L 时,浸出的钙浓度最高可达到 16 500 mg/L 以上,随着乙酸钙浓度的提高,钢渣的浸出逐渐减少,当初始乙酸浓度为 1.0 mol/L 时,最低可达 12 000 mg/L 左右,表明乙酸钙对钢渣中钙的浸出有一定抑制作用。

去离子水浸出法与乙酸浸出法均为一次法,随着研究的深入,有研究学者把 2 种浸出法结合起来,吸取 2 种浸出的优点使得在能耗和浸出率方面得到提升,将这种方法称为二次浸出法。Luo 等^[29]使用二次浸出法,去离子水作为第一次浸出反应溶剂,得到一次滤液和滤渣后,将滤渣用乙酸法再次浸出,最后将得到的二批次滤液混合。结果表明,不同 L/S 比条件下,粒径小于 38 μm 的钢渣渗滤液的 pH 值可以达到 12.79 ~ 13.13,这可以将混合渗滤液的 pH 值提高到更高的水平,同时,两步混合渗滤液的 pH 值也高于一步渗滤液;当粒径小于 38 μm 、乙酸浓度为 1 mol/L 时,两次浸出法的最大钙离子浸出率可达 75.3%;在相同的试验条件下,浸出时间为 30 min 和 60 min 时,两次浸出法总钙离子的浸出率均高于一次法,这表明两次浸出法比一次法提取钙离子的效果更好。

由于强酸稀释溶液在钙、镁离子浸出过程中对铝、铁及其他金属离子的选择性差,可能导致多种金属离子共同浸出,从而对后续除杂、净化过程增加了难度。在对钢渣浸出时,一般要求对钢渣中钙、镁元素进行选择性的浸出,得到富铁钢渣。一定浓度的乙酸溶液具有可使钙、镁元素高效浸出且铁硅元素少量浸出等优点^[21],因此,乙酸浸出法是目前国内外学者比较青睐的一种浸出方法,但因其具有一定的弱酸性,对设备的腐蚀和环境的影响仍不能忽视。

2.3 硝酸法

硝酸法在目前浸出钢渣中钙基研究中并不是主流方法。硝酸对操作性有较高的要求,同时易逸出 NO 和 NO₃ 等有毒气体,价格较其他酸要高,对设备防腐要求较高。

清华大学田思聪^[30]通过设计 5 因素 4 水平的正交试验来探究钢渣在酸浸体系中元素提取与分离效果,从而找出最优浸出条件。研究表明,钢渣粒径对钙元素浸出量的影响并不明显,影响最小,而初始酸浓度和固液比这两个因素影响最大,最终影响大小顺序为初始酸浓度 > 固液比 > 温度 > 粒径。Ragipani 等^[31]在研究钢渣的溶解特性时使用硝酸作为钢渣的浸出反应溶剂,试验测定了前 60 min 内硝酸过量条件下,从转炉钢渣中快速浸出 Ca,最大浸出率达到 82.4%。

3 铵盐浸出法

铵盐法一般是选用 NH₄Cl 作为钢渣浸出剂,钢渣中大部分反应为吸热反应,所以在铵盐浸出过程中应尽可能提高反应温度,促进反应程度。同时,铵盐法浸出通常结合微波环境以提高钙基的浸出率。

张翔等^[32]选择铵盐作为浸出剂,在浸出过程中增加微波加热技术,以此加速浸出反应的进行和提高浸出率。试验结果表明,在微波场中 NH₄Cl、NH₄Ac、(NH₄)₂SO₄ 等 3 种浸出剂的升温速率由大到小依次为 (NH₄)₂SO₄ > NH₄Ac > NH₄Cl,但 NH₄Cl 溶液的 pH 值下降速度最快,因此,与其他几种溶液相比,NH₄Cl 可更好地用作钢渣浸出剂。

东北大学王晨^[33]以铵盐作为浸出剂,研究了浸出液浓度、浸出时间、浸出温度、物料粒度、液固比和搅拌速度对钙离子浸出率的影响,得出较优的浸出工艺条件为 C_{NH₄Cl} = 30%、t = 2 h、T = 95 °C、粒度 48 ~ 74 μm、L/S = 4、搅拌速度为 200 r/min,在此条件下,Ca 最大浸出率为 75.27%,同时通过试验得出铵盐浸出钙采用一段式的浸出工艺条件更为合适。

李奇男等^[34]探究了微波强化铵盐浸出钢渣的研究,得出以下结论。微波强化铵盐浸出电炉不锈钢渣的过程中,采用 NH₄Cl 作为浸出剂时浸出效果相对较好;环境温度对废渣钙镁离子浸出速率有很大影响,但是微波加热与提高温度相比,微波加热在提高钙镁离子浸出速率的同时,还能提高其浸出率;微波功率及浸出剂初始浓度越高,废渣中钙镁离子

浸出率越高;此外,提高固液比或降低浸出剂溶液体积也会提高废渣钙镁离子浸出率,但是改变搅拌速度对废渣钙镁离子浸出率影响不大;在浸出剂为 NH₄Cl、微波功率 P = 385 W、固液比为 1:20、浸出剂初始浓度 c = 2 mol/L、初始体积 V = 400 mL 和搅拌速度为 300 r/min 条件下,浸出电炉不锈钢废渣,当浸出时间为 90 min 时效果较好。

4 结语及展望

随着中国钢铁行业的发展,钢渣的产量也日益剧增,对钢渣钙组元的有效浸出研究越来越受到研究人员的重视,利用钢渣中钙离子捕集 CO₂ 不仅能对钢渣进行综合利用,同时也能有效减少温室气体的排放,达到减碳的目的。针对目前主流的这几种钢渣浸出的研究方法,去离子水法因浸出率过低现已放弃;酸浸法中,强酸浸出剂在浸出率方面具有一定优势,但因其具有回收利用率低、强腐蚀性、对操作高要求等缺点,还需进一步优化,比如寻找混熔物质,重熔降低钙组元的浸出难度或利用微波强化等手段辅助浸出;乙酸作为低浓度酸,因浸出率高、对环境危害小、操作性强等优点成为最佳浸出剂之一;铵盐法中氯化铵浸出效果最好,通常与微波联合使用,具有可回收、无污染等优点。对以上几种浸出方法及未来的发展趋势提出几点建议。

1) 去离子水浸出法虽然在钙离子浸出率方面不占优势,但是可将二次浸出法中去离子水作为第一次浸出反应溶液,钢渣在反应后,得到高 pH 值的渗滤液有利于后续盐酸化,研究表明 pH 值低于 10,碳酸化几乎不可能实现。

2) 对于强酸溶液,比如盐酸反应溶液,在以后的利用过程中要重点关注盐酸的回收利用问题,利用反应过程中产生的氢气和氯气,回收至盐酸合成炉中进行二次合成,再次循环到浸出过程重复利用,减少废酸的排放和降低反应成本。

3) 浸出反应过程中,除了主浸出反应过程,还应施加辅助手段,比如微波、超声波等,以促进浸出率的提升。

[参考文献]

- [1] 隗一,马丽萍,王立春,等. 钢渣的综合利用现状及应用前景 [C] //《环境工程》2019 年全国学术年会论文集(下册), 2019:761-765.
KUI Yi, MA Liping, WANG Lichun, et al. Present situation and application prospect of comprehensive utilization of steel slag [C]

- //Environmental Engineering Proceedings of 2019 National Academic Annual Conference (Volume II), 2019:761-765.
- [2] 庞才良, 杨雪晴, 宋杰光, 等. 钢渣综合利用的研究现状及发展趋势[J]. 砖瓦, 2020(3):77-80.
PANG Cailiang, YANG Xueqing, SONG Jieguang, et al. Research status and development trend of comprehensive utilization of steel slag [J]. Brick and tile, 2020(3):77-80.
- [3] 李冰, 唐彪, 王星磊. 浅谈钢渣的综合利用[J]. 建材与装饰, 2018(12):120-121.
LI Bing, TANG Biao, WANG Xinglei. Discussion on comprehensive utilization of steel slag [J] Building Materials and Decoration, 2018(12):120-121.
- [4] 张俊, 严定鏊, 齐渊洪, 等. 钢铁冶炼渣的处理利用难点分析[J]. 钢铁, 2020, 55(1):1-5. DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20190171.
ZHANG Jun, YAN Dingliu, QI Yuanhong, et al. Analysis of difficulties in treatment and utilization of iron and steel smelting slag [J]. Iron & Steel, 2020, 55(1):1-5. DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20190171.
- [5] GUO Jianlong, BAO Yanping, WANG Min. Steel slag in China: treatment, recycling, and management [J]. Waste Management, 2018, 78:318-330.
- [6] 郭辉. 钢渣重构及其组成、性能的基础研究[D]. 广州:华南理工大学, 2010.
GUO Hui. Basic research on steel slag reconstruction and its composition and properties [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [7] 王冬冬. 转炉钢渣的形态结构研究[J]. 广东化工, 2016, 43(11):35-36.
WANG Dongdong. Study on morphology and structure of converter slag [J]. Guangdong chemical industry, 2016, 43(11):35-36.
- [8] 高本恒, 郝以党, 张淑苓, 等. 钢渣综合利用现状及发展趋势[J]. 环境工程, 2016, 34(S1):776-779.
GAO Benheng, HAO Yidang, ZHANG Shuling, et al. Current situation and development trend of comprehensive utilization of steel slag [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(S1):776-779.
- [9] 叶国华, 陈子杨, 谢禹, 等. 含钒钢渣中负组元钙的净化与回收[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3):1-6. DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.07.010.
YE GuoHua, CHEN Ziyang, XIE Yu, et al. Purification and recovery of negative component calcium in vanadium bearing steel slag [J]. Mineral Protection and Utilization, 2020, 40(3):1-6. DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.07.010.
- [10] 刘英金, 宋波, 毛璟红, 等. 钢渣中钙浸出的实验研究[C] //2008年全国冶金物理化学学术会议专辑(上册). 贵阳, 2008:110-113.
LIU Yingjin, SONG Bo, MAO Jinghong, et al. Experimental study on calcium leaching from steel slag [C] //2008 National Metallurgical Physical Chemistry Academic Conference album (Volume I). Guiyang, 2008:110-113.
- [11] XU Anjun, ZHANG Huining, YANG Yi, et al. Optimization study of calcium leaching from steelmaking slag [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2012, 19(4).
- [12] 高峰, 负莹, 杨秀娜, 等. 超声波强化技术在化工过程中的应用进展[J]. 当代石油石化, 2022, 30(8):22-27.
GAO Feng, YUN Ying, YANG Xiuna, et al. Application progress of ultrasonic intensification technology in chemical process [J]. Contemporary Petroleum and Petrochemical, 2022, 30(8):22-27.
- [13] 狄华娟, 杨林军, 潘丹萍. 超声波强化钙基废渣碳化固定CO₂的性能[J]. 化工学报, 2012, 63(8):2557-2565.
DI Huajuan, YANG Linjun, PAN Danping. CO₂ fixation by carbonation of calcium based waste residue enhanced by ultrasound [J]. Journal of Chemical Engineering, 2012, 63(8):2557-2565.
- [14] GOFF F, LACKNER K S. Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks [J]. Environmental Geoscience, 1998, 5(3):89-101.
- [15] 唐海燕, 孟文佳, 孙绍恒, 等. 炼钢炉渣的浸出和碳化[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(S1):27-31. DOI:10.13374/j.issn1001-053x.2014.s1.006.
TANG Haiyan, MENG Wenjia, SUN Shaoheng, et al. Leaching and carbonation of steelmaking slag [J]. Journal of Beijing University of science and technology, 2014, 36(S1):27-31. DOI:10.13374/j.issn1001-053x.2014.s1.006.
- [16] JO H Y, LEE M G, PARK J W, et al. Preparation of high-purity nano-CaCO₃ from steel slag [J]. Energy, 2016, 120:884-894.
- [17] LEE Ye Hwan, EOM Hanki, LEE Sang Moon, et al. Effects of pH and metal composition on selective extraction of calcium from steel slag for Ca(OH)₂ production [J]. RSC advances, 2021, 11(14):8306-8313.
- [18] 陈林. 转炉钢渣钙基活性组元选择性浸出研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2018.
CHEN Lin. Study on selective leaching of calcium based active components in converter slag [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [19] 박현규, 김선근, 배명원, et al. Acid leaching of CaO-SiO₂ resources [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry (Seoul, Korea), 2013, 19(2):633-639.
- [20] KUSAKA Eishi, SUEHIRO Ryoma, IWAMIZU Yoshiharu. Kinetics of calcium leaching from particulate steelmaking slag in acetic acid solution [J]. ISIJ International, 2022, 62(1):263-274.
- [21] 梁柱, 李佳, 李鹏, 等. 钢渣中钙镁离子的选择性浸出行为[J]. 中国冶金, 2020, 30(5):51-57. DOI:10.13228/j.boyuan.issn1006-9356.20200033.
LIANG Zhu, LI Jia, LI Peng, et al. Selective leaching behavior of calcium and magnesium ions from steel slag [J]. China Metallurgy, 2020, 30(5):51-57. DOI:10.13228/j.boyuan.issn1006-9356.20200033.
- [22] TEIR Sebastian, ELONEVA Sanni, FOGELHOLM Carl-Johan, et al. Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production [J]. Energy, 2006, 32(4):528-539.
- [23] BILEN Muhammet, ALTINER Mahmut, YILDIRIM Mehmet. E-

- valuation of steelmaking slag for CO₂ fixation by leaching-carbonation process[J]. Particulate Science and Technology, 2018, 36(3): 368–377. DOI: 10.1080/02726351.2016.1267285.
- [24] BAO Weijun, LI Huiquan, ZHANG Yi. Experimental investigation of enhanced carbonation by solvent extraction for indirect CO₂ mineral sequestration[J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2014, 4(6): 785–799.
- [25] 方冬东. 改性钢渣钙基材料碳捕集特性实验研究[D]. 马鞍山:安徽工业大学, 2020. DOI:10.27790/d.cnki.gahgy.2020.000335.
- FANG Dongdong. Experimental study on carbon capture characteristics of modified steel slag calcium based materials [D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2020. DOI: 10.27790/d.cnki.gahgy.2020.000335.
- [26] 李峰, 马国军, 张翔, 等. 微波强化冰乙酸浸出高炉渣中钙的行为[C]//第十一届中国钢铁年会论文集. 北京:2017.
- LI Feng, MA Guojun, ZHANG Xiang, et al. Microwave enhanced glacial acetic acid leaching of calcium from blast furnace slag [C]//Proceedings of the 11th China Iron and steel annual conference. Beijing: 2017.
- [27] 朱蓓蓉, 杨全兵, 姚冬晚, 等. 利用醋酸提取钢渣中的钙离子[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2009, 37(10): 1375–1378.
- ZHU Beirong, YANG Quanbing, YAO Dongwan, et al. Extraction of calcium ion from steel slag by acetic acid [J]. Journal of Tongji University (Natural Science Edition), 2009, 37(10): 1375–1378.
- [28] 潘凯. 钢渣碳化固定二氧化碳及制备建材产品应用研究[D]. 南宁:广西大学, 2014.
- PAN Kai. Study on carbonation of steel slag to fix carbon dioxide and preparation of building materials [D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [29] LUO Yinbo, HE Dongfeng. Research on indirect carbonation of two-step leaching for the purpose of utilizing the alkalinity of steel slag[J]. Journal of sustainable metallurgy, 2021:1–17.
- [30] 田思聪. 钢渣制备高效钙基 CO₂ 吸附材料用于钢铁行业碳捕集研究[D]. 北京:清华大学, 2016.
- TIAN Sicong. Preparation of high efficiency calcium based CO₂ adsorption materials from steel slag for carbon capture in iron and steel industry [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [31] RAGIPANI Raghavendra, BHATTACHARYA Sankar, AKKIHETBAL Suresh K. Understanding dissolution characteristics of steel slag for resource recovery[J]. Waste Management, 2020, 117.
- [32] 张翔. 微波强化铵盐浸出炼钢废渣的机理研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2015.
- ZHANG Xiang. Study on the mechanism of microwave enhanced ammonium salt leaching of steelmaking waste residue [D]. Wuhan: Wuhan University of science and technology, 2015.
- [33] 王晨. 含钒钢渣中钙与钒的回收利用研究[D]. 沈阳:东北大学, 2012.
- WANG Chen. Study on the recovery and utilization of calcium and vanadium in vanadium bearing steel slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.
- [34] 李奇男. 微波辅助铵盐浸出不锈钢渣中的钙及其碳化研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2017. DOI: 10.27380/d.cnki.gwkju.2017. DOI:10.27380/d.cnki.gwkju.2017.000491.
- LI Qinan. Microwave assisted ammonium salt leaching of calcium from stainless steel slag and its carbonation [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2017. DOI:10.27380/d.cnki.gwkju.2017.000491.

Research progress on effective leaching of calcium components from steel slag

LI Menghao^{1,2}, LIU Yan^{1,2}, ZHANG Tingan^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Symbiosis Mine of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Steel slag is a by-product produced in the steelmaking process, which contains a variety of useful components. However, at present, steel slag is mainly used for steel slag brick, subgrade material and waste water treatment in China, and the effective components in steel slag are not re-used. The calcium base in steel slag, where its content is 40%–60%, plays a positive role in the preparation of industrial grade calcium carbonate products. Therefore, the study on calcium component extraction technology of steel slag is of great significance to the comprehensive utilization and carbon reduction of steel slag. The paper focused on the calcium component leaching treatment technology of steel slag at home and abroad, mainly including deionized water leaching method, acid leaching method and ammonium salt leaching method. The paper briefly described the research progress of calcium component extraction technology from steel slag in China in recent years, compared the advantages and disadvantages of several mainstream leaching methods, makes simple suggestions on the limitations of its current technology and prospects the future development direction.

Key words: steel slag; calcium carbonate; calcium; leach; acid leaching; ammonium salt; deionized water leaching