

转炉钢渣在污染物治理和生态修复中的应用*

赵玉潮¹ 鲍仁冬² 曾香梅³

(1. 山东钢铁集团有限公司安全环保部 济南 250101; 2. 中钢集团武汉安全环保研究院有限公司 武汉 430081; 3. 济钢集团国际工程技术有限公司 济南 250101)

摘 要 主要综述了转炉钢渣作为钢铁生产过程的固体废弃物,因具有良好的理化性质、化学沉淀和吸附性能,在废水、废气、土壤污染物治理,盐碱地和海洋生态修复改良,减少温室气体排放等污染物治理和生态修复方面的大量研究成果和应用情况。指出了利用转炉钢渣可以达到“以废治废、变废为宝”资源化利用的目的,在污染物治理和生态修复方面具有广阔的应用前景。

关键词 转炉钢渣 污染物治理 生态修复

Application of Converter Steel Slag in Pollution Control and Ecological Restoration

ZHAO Yuchao¹ BAO Rendong² ZENG Xiangmei³

(1. Safety and Environmental Protection Department, Shandong Iron and Steel Group Co., Ltd. Jinan 250101)

Abstract Converter steel slag, as one kind of solid wastes in steel production process, can play a significant role in the treatment of wastewater, waste gas, soil pollutants, saline - alkali soil and marine ecological restoration and improvement, and reduction of greenhouse gas emissions due to its physical and chemical properties, good chemical precipitation and adsorption properties. A large number of research results and applications of converter steel slag in pollutant treatment and ecological restoration are introduced. It is pointed out that the utilization of converter steel slag can achieve the purpose of “treating wastes with wastes and changing wastes into valuables”, which has a broad application prospect in pollutant treatment and ecological restoration.

Key Words converter steel slag pollution control ecological restoration

0 引言

转炉钢渣是转炉炼钢产生的一种废渣,我国目前年产钢渣近 1 亿 t^[1]。而综合利用率只有 20% 左右。转炉钢渣主要由硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、铁酸钙($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)、游离氧化钙($f - \text{CaO}$)、游离氧化镁($f - \text{MgO}$)等岩相组成,主要化学成分是 Ca, Si, Fe, Mg, Al, Mn, P 的氧化物,其中 CaO 质量分数约 40% ~ 60%, SiO_2 质量分数约 13% ~ 20%, 可以作为二次资源再利用。转炉钢渣主要钢渣的体积密度一般为 $3.1 \sim 3.6 \text{ g/cm}^3$, 细磨渣粉的堆密度一般为 1.74 g/cm^3 , 比表面积约为 $3\,200 \text{ cm}^2/\text{g}$, 平均孔径 $0.005\,3 \mu\text{m}$, 过滤性能较好。由于转炉钢渣为多种金属氧化物的熔融混合物,因此其具有优良的耐酸、耐碱及热稳定性^[2]。

因此,解决好转炉钢渣的再利用问题,对于钢铁企业的可持续发展具有重要意义。目前,人们已开发出了近 40 种有关钢渣再利用的方法,主要应用途

径包括冶金流程回用、用作筑路材料、用作水泥原料、生产土壤改良剂和农肥、水处理材料等。该文主要介绍国内外转炉钢渣在污染物治理及生态修复方面的应用情况及发展前景。

1 转炉钢渣在污染物治理方面的应用

1.1 转炉钢渣在水污染治理方面的应用

转炉钢渣因 CaO 含量较高而具有较强的碱性,孔隙率高、比表面积大、吸附能力强且密度大,在水中沉降速度快,固液分离处理周期短,可加工成渣粉,作为优良的吸附剂、絮凝剂使用^[2-3],也可制成滤层填料。30 年前日本就开始研究钢渣用于废水处理,后来韩国、德国、法国、中国等国家也开始进行该类研究,证实了转炉钢渣对含镍、铬、铅、锌、铜等重金属离子,磷、砷等无机物,氨氮、苯类等有机污染物具有较好的去除能力,是一种易于获取、价格低廉的水处理材料。目前,国内外对钢渣用于水处理的研究主要集中在重金属废水处理,氨氮和磷的去除,

* 基金项目:山东钢铁集团有限公司“十三五”重点课题。

苯酚、苯胺等有机废水的处理,有机染料废水、无机非金属废水、酸性矿山废水的处理,污水处理药剂制备等领域,并取得了较好的研究和应用效果^[2-6]。钢渣滤料生产技术已比较成熟,产品已经得到广泛应用。未来,钢渣在湖泊、渗透塘、人工湿地、“海绵城市”等水体治理、生态修复中也将发挥其作用。

1.2 转炉钢渣在大气污染方面的应用

转炉钢渣含有大量的 $f-CaO$ 、 $f-MgO$ 组分,可以作为脱硫吸收剂使用。新日铁公司最先开展转炉钢渣石膏法用于烧结烟气脱硫的研究,并在日本若松烧结厂建成投产处理烟气能力为 $106\text{ m}^3/\text{h}$ 的中试装置,利用转炉钢渣制成钢渣乳液作为吸收剂,副产品为石膏。谢赛等^[7]也对转炉钢渣作为湿法脱硫吸附剂进行了试验研究,结果表明,钢渣乳液与石灰石具有相同的脱硫效果和反应趋势,其反应机理与普通钙基吸收剂脱硫反应基本相同,总的反应为 $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,转炉钢渣可以替代石灰石或石灰作为湿法脱硫的吸附剂。太极环保研制了新型钢渣法脱硫专用成套设备,利用该设备可将转炉钢渣尾渣经过水化、活化、酸解预处理制成脱硫剂,脱硫效果明显,同时还可将钢渣脱硫副产物作为盐碱地土壤改良剂 and 水泥缓凝剂。包钢利用该技术实施的“钢渣法脱硫及副产物综合利用”示范项目^[8]2015年投入运营,每年减排 SO_2 约 7 000 t,减排 CO_2 约 7 000 t,消耗钢渣粉约 2 万 t,节省石灰石用量 1.6 万 t,产生脱硫副产物 2.6 万 t 左右,并利用钢渣脱硫副产物治理盐碱沙荒地、修复生态。目前该技术在唐山德龙钢铁、首钢京唐钢铁、湘潭钢铁、唐山冀东水泥等多家单位运行,经济效益和环境效益显著。转炉钢渣在烧结烟气脱硫、大气污染治理中可发挥以废治污作用,实现钢渣资源化利用,前景可期。

1.3 转炉钢渣在土壤污染治理改良方面的应用

土壤酸化和重金属污染越来越严重,并已成为影响农业安全生产和社会发展人类生存环境的突出问题。转炉钢渣中除含有较高的 CaO 外,还含有一定的 MgO 和 P_2O_5 ,碱度较高,代替石灰作为酸性土壤治理改良剂转炉钢渣。把转炉钢渣细磨加工、处理后,制成粒度小于 4 mm ,并含有一定数量小于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的钢渣粉,钢渣粉中的 CaO 能在较长时期内缓慢释放,与土壤中的酸性物质进行中和,可以取得比石灰改良酸性土壤更好的效果;也可与土壤中的重金属离子发生反应,是治理土壤重金属污染合适的改良剂。朱李俊等^[9]通过钢渣对土壤 pH 值、重金属活性和土壤养分的作用分析,认为具有一定

碱性且含有多种有益植物生长元素的转炉钢渣,在治理土壤酸性重金属污染中有重要的潜在价值。邓腾瀾博等^[10]通过盆栽实验和大田实验,研究了钢渣施用对多金属复合污染土壤 pH、有效态重金属含量 (Cd , Pb , Cu , Zn) 以及水稻吸收重金属的影响。大田实验结果显示,利用钢渣对土壤改良处理,施用钢渣可有效改良多金属复合污染土壤的性质,抑制水稻对重金属的吸收和转运,降低水稻特别是其地上部的重金属浓度,不仅提高了水稻产量,稻米中的重金属含量也大幅降低,达到了国家食品安全标准。杨刚等^[11]对钢渣基固化药剂对重金属土壤修复机理的研究结果表明,适量磷酸处理有利于钢渣基固化药剂中多孔结构的形成;钢渣基固化药剂通过离子交换和包裹固化达到对重金属污染土壤固化修复的目的;当钢渣微粉用量为 80 g 、磷酸用量为 3.2 mL 时,钢渣基固化药剂具有较好的孔结构,对重金属污染土壤固化修复有较好的效果。钢渣作为在酸性土壤改良剂在欧美等国家应用较多,但国内目前实际应用还比较少。

2 转炉钢渣在盐碱沙荒地治理及生态修复方面的应用

2.1 转炉钢渣及其脱硫副产物在盐碱地治理的应用

荒漠和土地盐碱化是世界性生态难题。包钢利用转炉钢渣脱硫副产物在巴彦淖尔市红旗村治理盐碱沙荒地,转炉钢渣脱硫副产物中的硫酸盐、硅钙溶胶与盐碱地土壤发生了一系列离子交换、中和反应,生成呈酸性且水溶性好的硫酸盐,进而通过灌水、排水成功将土地中的盐分排出,治理后的盐碱地种出了苜蓿、玉米等作物^[8],发展农牧业和植被绿化,修复了生态,取得了良好效果。唐山德龙钢铁、首钢京唐钢铁、唐山冀东水泥等多家单位也利用该技术取得显著经济效益和环境效益。宝钢发展 2014 年针对宝钢股份烧结区域土壤碱化、有机质含量低以及土壤板结现象等,利用转炉钢渣、粉煤灰及脱硫石膏等冶金固废和生物质材料,成功研制 4 种土壤修复药剂,以降低试点改善区域土壤 pH、优化调节土壤结构,指标达到了国家绿化种植土壤的标准,土壤板结问题也大幅改善。

2.2 转炉钢渣在增强土壤肥力方面的应用

钢渣磷肥又叫托马斯磷肥,其主要有效成分是磷酸四钙和硅酸钙的固溶体。在 20 世纪 50 年代以前,钢渣磷肥曾是德国、法国等西欧国家磷肥的主要来源之一。20 世纪 60 年代,中科院曾对钢渣磷肥开展过系统的研究,在用法、用量、粒度、土种、肥度

及作物品种、性状、抗性和肥料品种对比等方面取得了可喜进展。研究开发出钢渣硅钙肥、钢渣硅肥、钢渣磷肥,可以显著地促进作物生长,提高植物对生物和非生物胁迫的抵抗能力,提高作物产量^[12]。国内曾用南京钢铁厂、马钢等产的钢渣磷肥分别对水稻和大豆进行试验,结果表明,肥效显著优于过磷酸钙,有明显的增产效果。据中国8个省(自治区)40多点试验,含有效磷(P_2O_5)15.4%~17.6%的钢渣磷肥施在缺磷土壤上,对稻、麦、棉、油、豆类等作物均有增产效果。日本NKK公司、宝钢在铁水脱硅工序中往熔融的铁渣中加入碳酸钾,制成缓释性的硅钾肥。目前,我国主要生产钢渣磷肥和钢渣钙镁磷肥,已形成较大的产业规模。

2.3 转炉钢渣在海洋生态环境修复方面的应用

转炉钢渣含有海洋大型藻类生长所需的营养盐以及微量元素,能够促进大型藻类的生长繁殖,并为大型藻类、浮游生物、甲壳类、多毛类幼虫等提供栖息地;钢渣对重金属以及磷酸盐有很强的去除能力,同时钢渣具有很好的强度和硬度,因此,利用转炉钢渣修复海洋环境受到越来越多的关注。日本开发了利用钢渣修复海洋环境的新技术,日本JFE公司开发了一种用于人工造渔礁的钢渣产品,在钢渣破碎回收部分废钢后的尾渣上,喷吹 CO_2 ,与尾渣中CaO反应形成多孔的 $CaCO_3$ 块状物,作为人工渔礁沉入海底,海藻在渔礁上生长,以改善海洋生态环境。2008年将12块单重7t的钢渣人工鱼礁投放到和歌山附近海域进行试验,2年后观察发现,钢渣鱼礁上生长的海藻及诱集的海生动物的种类和数量要比普通石块鱼礁多。钢渣中含有大量的海藻生长所需的 Fe^{2+} (FeO)和 SiO_2 ,可将钢渣作为在营养贫化海域制造海藻场的基质材料和肥料。同时,钢渣中的CaO与封闭性海域营养富化的磷元素生成磷灰石进行固化;钢渣有一定的碱度并含铁元素,能够抑制海底的硫化物还原为硫化氢。因此,钢渣可用来抑制海水富营养化,改善海底质量。日本已在近海推广此方法,住友金属、新日铁等钢厂也运用该方法修复改善日本近海生态。

中国也在钢渣用于海洋生态修复方面开展了大量的试验研究工作。许刚^[13]开展了治理钢渣对海洋微藻生长影响的研究,包括转炉钢渣对海水水质及海洋生物影响的研究,探讨了钢渣作为“铁肥”材料的可行性。北京科技大学和鞍钢开展了利用钢渣、矿渣制备混凝土人工鱼礁的研究,主要是利用钢渣、矿渣粉代替一部分水泥,钢渣代替天然砂、石所制备的冶金渣人工鱼礁混凝土,在海水环境中的抗

压强度高于普通水泥人工鱼礁混凝土强度,对植物的附着生长也更有利。海洋生物的生长,同时又能够吸收大量的 CO_2 ,所以钢渣在改善海洋生态环境的同时也提升了海洋的吸碳固碳能力,降低温室效应^[13]。工业和信息化部发布的《大宗工业固体废物综合利用“十二五”规划》,已将钢渣生产高强人工鱼礁混凝土技术作为重点推广的冶炼渣综合利用技术。

2.4 转炉钢渣在减少温室气体排放方面的应用

为减少 CO_2 的排放, CO_2 的捕获和存储技术(CCS)已成为国内外研究热点。其中, CO_2 的矿物碳化技术被认为是最有潜力的CCS技术之一,可以实现环境友好,永久固定,不会产生 CO_2 泄漏等优点。矿物碳化捕获和存储 CO_2 的技术原理是利用钙矿物或镁矿物溶出的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 与 CO_2 反应成 $CaCO_3$ 或 $MgCO_3$ 而被捕获和固定。钢渣中的钙在常温的水相中就可溶出,捕获 CO_2 并与之发生碳酸化反应,生成 $CaCO_3$,经除杂处理可制成轻质碳酸钙。一般轻质碳酸钙都是对石灰石进行煅烧而产生的,在煅烧过程中会产生较多的 CO_2 ,并且消耗大量能源。用钢渣碳化法固定 CO_2 生产轻质碳酸钙,既不需开采石灰石,也不用煅烧,且原料来源广、价格低。但钢渣用于吸收 CO_2 联产轻质 $CaCO_3$ 仍存在着工艺流程较长、成本高、质量不稳定等问题。随着技术发展和我国碳排放权交易启动、碳排放成本的增加,钢渣碳化技术会逐步得到重视。吴昊泽^[14]利用钢渣和造纸污泥吸收工业废气制备建材制品的研究结果表明,通过碳化反应将工业尾气中的 CO_2 以碳酸盐(如 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$)的固体形式永久储存,再加入一定比例的 $Ca(OH)_2$ 乳液,在一定压力条件下制备建材产品,不仅可以解决钢渣和造纸污泥的污染问题,也可以缓解 CO_2 所引起的温室效应。

3 结语

转炉钢渣特有的理化性能,价格便宜和资源充足方便可得的先天条件,用于污染物治理和生态修复使用工艺简单、无需复杂处理,且价值和利用率高,发挥其独具的优势和作用,不但可以达到“以废治废、变废为宝”的目的,而且也能够实现较好的经济效益、环境效益和社会效益。因此,转炉钢渣在污染物治理和生态修复方面应用前景广阔。

参考文献

- [1] 山钢集团,武汉循环经济研究院.山钢集团循环经济发展规划暨循环经济产业基地建设初步方案设计[R].济南:山东钢铁集团有限公司,2017.

(下转第98页)

- 态转化的影响[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(6): 771-776.
- [13] AN J T, SHANG K F, LU N, et al. Performance evaluation of non-thermal plasma injection for elemental mercury oxidation in a simulated flue gas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268: 237-245.
- [14] RUTTER A P, SHAKY K M, LEHR R, et al. Oxidation of gaseous elemental mercury in the presence of secondary organic aerosols[J]. Atmospheric Environment, 2012, 59: 86-92.
- [15] 高洪亮, 周劲松, 骆仲泱, 等. NO 对燃煤烟气中汞形态分布影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(6): 1057-1060.
- [16] 赵新亮. 煤热解气化过程中汞元素形态转化的实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [17] 王萌. O₂/CO₂ 气氛中煤粉燃烧 NO 与 Hg 排放特性研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2013.
- [18] YANG J P, ZHAO Y C, ZHANG J Y, et al. Removal of elemental mercury from flue gas by recyclable CuCl₂ modified magnetospheres catalyst from fly ash[J]. Fuel, 2016, 167: 366-374.
- [19] ZHANG M Z, WANG P, DONG Y, et al. Study of elemental mercury oxidation over an SCR catalyst with calcium chloride addition[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253(1): 243-250.
- [20] MA Y P, XU H M, QU Z, et al. Absorption characteristics of elemental mercury in mercury chloride solutions[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(11): 2257-2265.
- [21] TAO S S, LI C T, FAN X P, et al. Activated coke impregnated with cerium chloride used for elemental mercury removal from simulated flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210(1): 547-556.
- [22] ZHUANG Y, THOMPSON J S, ZYGARLICHE C J, et al. Impact of calcium chloride addition on mercury transformations and control in coal flue gas[J]. Fuel, 2007, 86(15): 2351-2359.
- 作者简介** 刘然, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事炼铁原料及工艺优化、冶金资料综合利用等方向研究。主要参加并完成一项国家 863 计划资助项目、5 项国家自然科学基金的研究等。
- 王龙浩, 男, 1993 年生, 硕士, 主要从事炼铁理论与工艺研究。
- (收稿日期: 2017-07-12)

(上接第 94 页)

- [2] 董晓丹, 王涛. 钢渣在污水处理及生态治理中的应用[J]. 炼钢, 2006(2): 57-60.
- [3] 范世锁, 汤锋, 喻谨, 等. 钢渣在废水处理方面应用的研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(32): 18282-18283.
- [4] 王莉红, 兰尧中. 钢渣处理含磷废水的初步试验研究[J]. 湿法冶金, 2007(1): 52-54.
- [5] 张勇, 吕瑞喜. 钢渣在污水治理中的应用[J]. 干旱环境监测, 2004(4): 220-222.
- [6] 李桂菊, 王子曦, 王昶. 利用废渣制备无机高分子絮凝剂及其应用研究[J]. 中国造纸, 2007(8): 28-31.
- [7] 谢赛, 贵永亮, 胡宾生. 钢渣用于烧结烟气脱硫的现状和展望[J]. 环境工程, 2014, 32(S): 523-525.
- [8] 新华社. 内蒙古: 钢渣脱硫变废料为宝 盐碱地获“养渣”长青苗[EB/OL]. (2016-01-13)[2018-03-18]. http://www.xinhuanet.com/2016-01/13/c_1117764420.htm.
- [9] 朱李俊, 吴永津, 金强. 钢渣应用于酸性轻中度重金属污染土壤治理研究进展[J]. 矿产综合利用, 2014(5): 5-10.
- [10] 邓腾瀛博, 谷海红, 仇永亮. 钢渣施用对多金属复合污染土壤的改良效果及水稻吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3): 455-460.
- [11] 杨刚, 李辉, 龙涛, 等. 钢渣基固化药剂对重金属土壤修复机理的研究[J]. 非金属矿, 2016(3): 26-29.
- [12] 吴志宏, 邹宗树, 王承智. 转炉钢渣在农业生产中的再利用[J]. 矿产综合利用, 2005(12): 25-28.
- [13] 许刚. 转炉钢渣对海洋生态环境影响及碳的生物利用探索研究[D]. 山东青岛: 中国科学院海洋研究所, 2007.
- [14] 吴昊泽. 利用钢渣和造纸污泥吸收工业废气制备建材制品[D]. 济南: 济南大学, 2011.
- 作者简介** 赵玉潮, 男, 1979 年生, 高级工程师, 硕士, 全国产品回收利用基础与管理标准化委员会冶金资源综合利用标准化工作组委员, 山东金属学会能源学术委员会秘书, 主要从事节能减排、环境保护、循环经济等方面的技术和管理工作。
- (收稿日期: 2018-03-28)