

钢渣与污泥协同资源化研究进展

韩世旺^{1,2} 王鲁元^{1,2*} 张兴宇^{1,2} 王志强³ 程星星³ 孙荣峰^{1,2}
耿文广^{1,2} 员冬玲^{1,2} 赵改菊^{1,2}

(¹山东省科学院能源研究所 济南 250014; ²齐鲁工业大学(山东科学院)能源与动力工程学院 济南 250014;
³山东大学能源与动力工程学院 济南 250061)

摘 要 钢渣和污泥作为传统大宗固体废弃物,始终面临处理成本高、回收利用率低等问题,但其内部含有大量可利用物质,具有较高的资源化利用价值,现已成为国内外的研究热点。为了提高钢渣与污泥绿色、高效、协同资源化利用,综述了近年来国内外钢渣在建筑、道路、水处理、农业等领域资源化利用的研究进展,立足固废无害化、减量化,从钢渣和污泥的资源化进行分析与总结,指出不同研究方法的特点和优劣,为固废资源化利用提供参考。并基于我国发展现状对钢渣与污泥资源化利用的未来发展方向进行了展望,以期固废处理行业的良性发展提供一定的理论支撑。

关键词 钢渣 污泥 资源化利用 吸附剂 固体废弃物

Synergetic Resource Utilization of Steel Slag and Sludge
and It's Research Progress

Han Shiwang^{1,2}, Wang Luyuan^{1,2*}, Zhang Xingyu^{1,2}, Wang Zhiqiang³, Cheng Xingxing³,
Sun Rongfeng^{1,2}, Geng Wenguang^{1,2}, Yuan Dongling^{1,2}, Zhao Gaiju^{1,2}

(¹ Energy Research Institute of Shandong Academy of Sciences, Qilu University of Technology(Shandong Academy of Sciences), Jinan, 250014; ² School of Energy and Power Engineering, Qilu University of Technology(Shandong Academy of Sciences), Jinan, 250014; ³ School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan, 250061)

Abstract Steel slag and sludge, as traditional bulk solid wastes, have always faced problems such as high treatment cost and low recycling rate, but they contain a large amount of usable substances and have high resource utilization value, and have become research hotspots at home and abroad. In order to improve the green, efficient and synergistic resource utilization of steel slag and sludge, this paper reviews the domestic and foreign research progress in steel slag resource utilization for construction, road, water treatment, agriculture and other fields in recent years, analyzes and summarizes the resource utilization of steel slag and sludge, points out the characteristics and advantages and disadvantages of different research methods, and provides a reference for the utilization of solid waste resources. And based on the development status of our country, the future development direction of steel slag and sludge resource utilization is prospected, in order to provide certain theoretical support for the sound development of the solid waste treatment industry.

Keywords Steel slag, Sludge, Resource utilization, Adsorbents, Solid waste

经济社会可持续发展,需要以资源可持续利用来支撑,而大宗固废综合利用已成为资源可持续利用的重要环节。钢渣是转炉、电炉、精炼炉在炼钢过程中排出的固体废弃物,中国作为世界首位的钢铁生产大国,随着钢铁企业产量增加导致大量钢渣堆积,我国钢渣产量自 2014 年的 1.23

* 联系人,王鲁元 男,博士,主要从事污染物控制与资源化技术研究,E-mail: luyuanwang1988@126.com
国家自然科学基金项目(51906130)、山东省自然科学基金项目(ZR2019BEE053)、山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(2020CXGC011401)和山东省科学院青年基金项目(2020QN009)资助
2022-05-31 收稿,2022-07-06 接受

亿吨增长至 2020 年的 1.60 亿吨,堆存量自 2014 年的 12.22 亿吨增长至 2020 年的 14.68 亿吨。钢渣中成分及含量因工艺不同而有较大差异,采用直接焚烧、填埋等方式处理,会对土壤、水质及大气造成严重污染^[1]。为此,在国家政策的支持下,各大钢铁企业革新钢渣处理方式,设立钢渣专用加工厂以期提高钢渣利用率。目前国内对钢渣的处理方式主要分为风淬、水淬、热泼、滚筒、盘泼和热焖等,滚筒、热焖、热泼法应用更为广泛。以上方法中针对固态渣的只有热泼和热焖两种方法,但存在占地面积大,对环境有所影响的缺点;滚筒法对环境造成的伤害较小但效率有所欠缺。除去常规处理方法外,由于钢渣富含钙、铁、硅、镁、铝、锰等物质^[2],在建筑、道路、水处理、农业等领域进行资源化利用可明显提高其社会价值和经济效益,但钢渣受到冶炼过程中冶炼工艺和矿石种类的不同,导致组成较为复杂,使得对其进一步研究迫在眉睫。

污泥作为污水处理的产物,包含微生物和重金属等,且污泥量随着社会经济不断发展提高,2020 年我国污泥产生量达 7288.3 万吨,其中,生活污水约 3578.3 万吨,工业污泥 3710.0 万吨,直接排放会对环境造成严重破坏。目前对污泥的处理方法有卫生填埋、土地利用及焚烧等^[3]。随着我国可利用的填埋场地减少,势必会被更加合理的方式取代;土地利用之前一定要对污泥进行稳定和无害化处理,否则无法达到安全处置的成效;污泥焚烧是较为彻底的处理方式,但是其处理成本较高,从长远角度来看,这些方法可以取得较好的效果但无法满足我国可持续发展和环境保护的发展理念,利用污泥中所蕴含的大量铁、钙、铝、硅等氧化物和氮、磷、钾等营养元素的特性,在建筑、农业、水处理等领域进行资源化利用,无害化处理污泥的同时又可实现其经济、环境效益。在资源化利用时要考虑污泥中重金属的析出。

钢渣自身具有孔隙结构发达、粒径小、表面活性强、硬度高等特点,且含有的大量金属氧化物具有较高的吸附和沉淀能力^[4]。污泥不仅含有丰富的灰分和无机氧化物,同样具有疏松多孔的性质^[5],鉴于钢渣和污泥中丰富的金属材料 and 优良的骨架材料,将二者协同处置一方面实现两种污染物的减量化处理,开展固废协同利用,缓解我国部分原材料紧缺的问题;另一方面可以借助二者的优良性能,协同作用增大其优势,制造更加优异

的工业产品,与冶炼、化工、煤电等行业形成多产业协同发展模式,促进固废产业经济效益的提高和可持续发展进程^[6]。

本文从钢渣和污泥资源化利用方面对国内外近些年的研究成果进行分析,并结合当前社会的发展,做出总结和展望,提出进一步提高钢渣、污泥资源化利用率的研究方向与钢渣协同污泥制备高质量吸附剂的研究重点。

1 钢渣资源化利用

我国钢铁企业发展迅速,但钢渣处理技术还不够成熟,使用常规方法处理起来困难,目前对钢渣利用率不足 30%^[7],导致钢渣大量堆积(见图 1),严重影响环境保护和企业发展。将其资源化利用,可有效解决钢渣大规模堆积带来的负面问题。

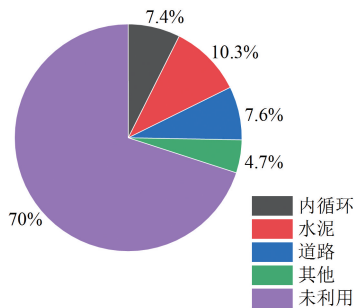


图 1 我国钢渣处理现状

Fig. 1 Current situation of steel slag treatment in China

1.1 用于建筑材料

钢渣中含有大量具有凝胶性质的钙,用于建筑材料具有较大的潜力,包括制作混凝土、砖、水泥等。Lai 等^[8]采用钢渣代替普通混凝土的粗、细骨料生产绿色混凝土,发现与普通混凝土相比,钢渣中的 CaO 可与空气中的 H_2O 和 CO_2 形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 ,从而提高了混凝土的体积稳定性,并且在水泥水化过程中提供了更多的核促使形成更为致密的结构,显著提高了混凝土的抗压强度并改善了其微观结构。Tang 等^[9]用钢渣粉代替石英粉制备新型高性能混凝土,发现增加钢渣/石英粉比例并没有降低混凝土抗压强度,与普通混凝土相比,含钢渣的混凝土具有更好的水密性。另外钢渣在导电混凝土方面也表现出良好的性能和应用价值,研究表明^[10],随着钢渣掺加量的增加,钢渣水泥砂浆电阻率降低,压敏性增强,利用其导电性能,不仅可用作建筑承载材料,还可

在电工、电子、建筑取暖等方面发挥重要作用。

钢渣也可作为制作砖的原材料。叶家元等^[11]利用钢渣为主要原料制备钢渣碳化砖,利用碱激发与碳化协同作用,使钢渣中的硅酸二钙等活性矿物通过碱激发生成 C-S-H 凝胶作为碳化源生成 CaCO_3 产物,增强了基体致密程度,提高抗压和抗折强度。马贵生等^[12]利用热泼处理的钢渣为原料进行模具压力成型制备钢渣透水砖,最终实现 28d 抗压强度 36MPa 的高强度透水砖。

钢渣主要含有 CaO 、 SiO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 等成分,与硅酸盐水泥熟料类似,使其在制备水泥方面有较大潜力。范宗民等^[13]利用钢渣取代粉煤灰和矿渣进行研究,结果表明,一定比例内取代粉煤灰或矿渣,制备的水泥抗压、抗折强度符合标准,可有效提高钢渣利用率,但由于粉煤灰含量减少导致水化产物相应减少,所以需要延长制备水泥的凝结时间。进一步地,为了改善凝结时间长的弊端,Dai 等^[14]采用湿磨钢渣在细化钢渣颗粒的同时尝试提高钢渣的水化活性,研究发现湿磨后的钢渣水化活性得到显著改善,缩短了水泥浆体的凝固和硬化时间,钢渣在约束作用下水化产生膨胀改善了水泥的密实度,从而使水泥的抗压强度和抗渗性得到显著提高。

1.2 用于道路建设

钢渣具有质地坚硬、密度大、多孔等特点,用于道路建设时优点较为突出。葛浩等^[15]发现钢渣表面粗糙并且具有凝胶特性,可与水泥更好的混合,而钢渣沥青的路面抗变形能力优越,低温抗裂性、高温稳定性等方面性能较普通沥青更佳。王坤等^[16]在测试钢渣沥青混合料和玄武岩沥青水稳定性时发现,钢渣沥青较玄武岩沥青在水稳定性方面性能更为优越,但钢渣中的 CaO 和 MgO 会与水反应,转化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,导致钢渣体积膨胀,因此选材要采用堆放时间较长或热焖处理后的钢渣。Zhao 等^[17]利用钢渣、花岗岩进行沥青混合料制备,发现钢渣中的微孔可以吸收一定量的游离沥青,提高结构沥青与游离沥青的比例,从而提高混合物的高温稳定性,而丰富边缘和粗糙表面的钢渣也可以极大地改善与沥青的粘结面积,提高沥青混合料的整体机械强度;但由于钢渣遇水膨胀特性,其抗水损伤性能更适合短期水损伤环境。

1.3 用于水处理

钢渣具有一定的比表面积和碱性,对于吸附

和中和水中的酸有较好的效果,因此也可应用在水处理领域。Chen 等^[18]将钢渣应用于多土壤分层系统中,发现导致生活污水变黑变臭的磷可与钢渣中的钙离子、铁离子发生沉淀反应,从而被有效去除。钢渣添加量和粒径对水中磷的吸附有很大影响,钢渣添加量越大,粒径越小,吸附性能也就越佳。闫英师等^[19]利用硫酸改性和高温改性处理后的钢渣作为吸附剂吸附矿山废水中的铅、锌离子时发现,改性之后的钢渣表面积增大,表面更加疏松多孔,粒径更细,使其吸附性能有所增强,用于去除模拟矿山废水中铅、锌离子具有良好效果。Zheng 等^[20]利用钢渣和铁渣作为吸附剂去除酸性矿山废水中的硫酸盐,因为钢渣有更多的孔隙和粗糙的表面,可以提供更多的吸附位点,其去除方式主要表现为吸附和化学沉淀,这也为去除水溶液中的硫酸盐提供了一种新方法。

1.4 农业方面

钢渣中 CaO 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 MgO 、 MnO 和 FeO_x 含量高,可为植物生长提供必要的微量元素,在减少环境污染的同时增加肥料供应和改良土壤。Scattolin 等^[21]发现钢渣提高了土壤中 Mn 、 Zn 、 P 的含量,使植物营养得到改善并实现高效生长,但受到土壤 pH 的掣肘,pH 过高会严重限制植物的生长。因而,Chi 等^[22]利用钢渣和粉煤灰对水稻土壤进行研究,发现施用钢渣和粉煤灰改善土壤酸度的同时可以有效将镉固定在土壤中,并且可增加土壤可提取硅量从而减少水稻中砷浓度。钢渣中的钙、镁、锰、锌等对提高土壤肥力有促进作用,但含有的有害微量元素铬和镍对土壤存在不利影响,解决方法还需进一步研究。Wang 等^[23]利用钢渣和生物炭对亚热带稻田进行土壤改良,发现钢渣和生物炭的施放改变了土壤化学性质,使土壤的细菌群落组成发生改变,减少了稻田中 CO_2 排放,并且钢渣中的氧化铁与碳紧密结合提高了土壤有机碳稳定的同时增加了土壤碳固存。

1.5 其他应用

1.5.1 制备吸附剂

钢渣的主要矿相为碱性氧化物,其中氧化钙含量丰富,可以用于制备酸性气体的吸附剂,应用于烟气脱硫脱硝领域。杨秀丽^[24]在利用钢渣进行脱硫和脱硝研究时发现,温度升高时钢渣中的 Ca^{2+} 等金属离子溶解度明显增加,使得脱硫和脱硝效率得到增强;而当脱硫和脱硝同时进行,

SO₂ 对钢渣脱除 NO₂ 具有明显的促进作用。孟子衡等^[24]也发现 SO₂ 浓度对 NO_x 脱除的有利影响,并且采用钢渣湿法脱硝使钢渣中浸出的 Mn²⁺ 与 NO₂ 氧化还原促进 NO₂ 的脱除,所制备的钢渣吸附剂脱硝效率高达 83.4%。

1.5.2 钢渣固碳

大气中 CO₂ 过多会对身体和环境造成重大影响,通过碳捕集与封存将 CO₂ 收集起来并以各种方法存储避免其排放到大气中,可缓解温室气体排放、减缓全球变暖趋势。利用钢渣中含有大量碱性氧化物这一特点,马卓慧等^[26]将钢渣和电石配合用于矿化 CO₂,发现二者具有协同作用,其矿化产物呈异位附着在钢渣颗粒表面,有助于提高钢渣矿化效率,并发现钢渣粒径越小固碳率越高。Tian 等^[27]利用钢渣直接气固碳化对 CO₂ 进行固存,使 CO₂ 与钢渣中的 Ca 或 Mg 发生反应,将其隔离为热力学稳定的碳酸盐,经研究发现(见图 2),反应温度和 SO₂ 的存在分别会对孔体积及促进钢渣表面 CO₂ 的扩散有重要影响,进而增强固碳效果。

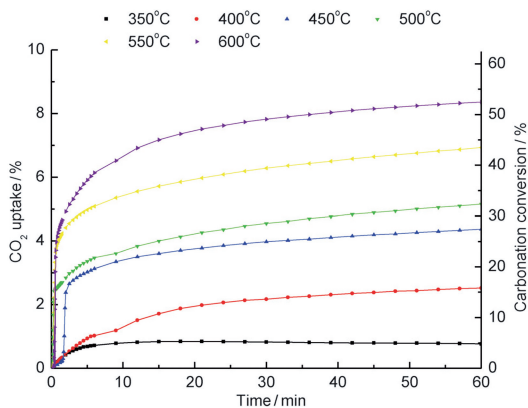


图 2 钢渣在不同等温温度下的 CO₂ 封存曲线^[27]

Fig. 2 CO₂ sequestration curves for steel slag at different isothermal temperatures^[27]

1.5.3 制备陶瓷

钢渣富含铝、硅、钙、镁等成分,在与其他原料相结合制备陶瓷具有良好的前景。刘雪婷等^[28]通过钢渣和粉煤灰制备了新型陶瓷,发现钢渣中的氧化镁、氧化钙及铁氧化物在高温下可以助熔剂的形式调节钢渣熔点,所制陶瓷样品外观良好,具有良好的抗折强度,综合性能满足相关质量标准。类似地,Wu 等^[29]在以钢渣和高岭土制备多孔陶瓷时发现,钢渣的粒径越小,越有利于晶间反应,而强烈的晶体作用使陶瓷表现出最佳的抗压

强度;减水剂的加入在减少坯体中孔隙堵塞的同时增加了坯体有效成分的含量,使坯体骨架变厚,密度性能和孔隙率得到提升,使得该技术可同时解决钢渣回收和多孔陶瓷新型原料问题。

2 污泥资源化利用

随着社会发展水平不断提高,我国污泥产量急剧增多,目前对其主要处理方式仍为填埋,但不可避免会对土壤造成严重污染(见图 3),若将其资源化利用会打破这一局面。按照应用领域不同,可将污泥资源化利用分为用于建筑材料、用于农业、用于水处理等方式。

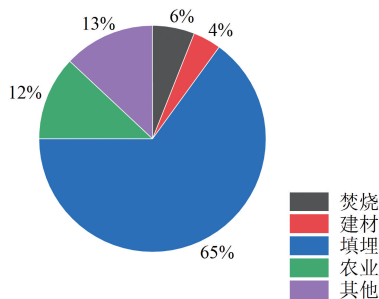


图 3 我国污泥处理现状

Fig. 3 Status quo of sludge treatment in China

2.1 用于建筑材料

我国建材市场需求量庞大,将污泥用于建筑领域,在实现污泥无害化的基础上,还可保证产品质量。目前污泥砖、水泥、陶粒轻骨料等应用方式较为多见。

污泥砖是污泥经过干化处理,与其他添加剂混合,通过加压、煅烧等工艺制备砖。影响污泥砖质量的因素是多方面的,章维维等^[30]添加脱水污泥制备的砖块,强度受低温段驻留时间的影响,驻留时间越长强度也更高。Goel 等^[31]发现污泥较宽的粒度分布有助于增强砖体体积密度和抗压强度,其疏松多孔的特性对增强砖体孔隙率和吸水性有显著作用,并且添加污泥后砖体较高的烧成温度有助于提高砖的耐久性。污泥在制备污泥砖方面应用广泛,但需要注意选用污泥的重金属含量和含水率是否符合标准。

水泥作为重要的建筑用料,需求量庞大。高琦等^[32]通过高温处理降低污泥中的重金属,随后与建筑渣土混合加入水泥中,污泥较慢的水化速度有效降低了早期水泥收缩变形,其中所含有的硅、铝成分随着龄期增加与水泥反应生成 C-S-H 凝胶及钙矾石,显著增强了水泥的抗压强度,但过

多的污泥掺加量会阻碍水化进程导致膨胀,所以生产中要根据水泥强度要求控制污泥添加量。韩长安等^[33]采用免焚烧消化技术,采用污泥取代部分煤矸石制备水泥混合料,发现添加适量污泥对水泥中粉煤灰产生激发作用,使水泥强度有所增强,同时水泥各项理化性能符合标准,但该研究中污泥掺加量较低,对于不影响水泥性能的同时,增大污泥掺加量的研究还应进一步深入。

陶粒具有优良的内部孔径、比表面积和强度,具有防水防火、保温等效果,在建材、园艺、水处理等方面应用广泛。王军等^[35]利用污泥和建筑弃土为原材料制备陶粒,发现随污泥添加量增加陶粒内部孔隙率增大,强度相应减小;而当添加量相同时,污泥所含 SiO_2 和 Al_2O_3 越多,烧结时 Al^{3+} 会替换 Si^{4+} ,形成蓝晶石和硅线石,支撑陶粒骨架,使陶粒强度增大。李军等^[34]发现在污泥陶粒生产过程中,污泥热解碳化后在烧结过程中与氧化铁反应释放气体有助于提高陶粒的膨胀性,其中蕴含的氧化钙显著降低了陶粒的烧结温度,进而使陶粒孔径减小、密度和筒压强度增大。用所制陶粒混凝土砌得的保温墙抗压强度、吸水率和干密度均符合标准,在制备保温墙方面有较好的发展前景。

2.2 农业方面

污泥处理后可用于土壤改良,提高土壤有机碳含量并为植物提供所需养分。曹秀芹等^[36]探究污泥和污泥生物炭修复铜、镉污染土壤效果,发现污泥用于土壤中可有效吸附土壤中铜、镉含量,而污泥生物炭热解时,有不同的物质生成和转化,导致在降低土壤中镉含量的同时,增加了铜含量,限制了对于土壤的可利用性。污泥也可用于植物栽培,彭艺等^[37]发现,污泥堆肥中丰富的氮、磷、钾等物质显著促进海滨木槿的生长的同时,有助于叶绿素的合成,其中少量的重金属可有效提高植株的抗逆性,但过量重金属则会毒害植株,适应性较窄。Qin 等^[38]发现,通过热解脱水污泥制备的新型除磷吸附剂具有良好的吸附性能,通过 Ca^{2+} 和 HPO_4^- 反应形成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀。吸附剂所浸出重金属符合中国农业土壤标准,吸附饱和后的磷肥用于改良土壤后可明显促进玉米早期生长,但不利因素是磷肥会使耐碱性低的农作物生长不良,对农作物品种要求较为严苛。

2.3 用于水处理

改性污泥在水处理领域有着较为广阔的发展

前景,利用污泥所制备吸附剂对水中污染物有很好的去除效果。Chen 等^[39]利用污泥、粉煤灰、生物质和污泥共烧灰为原料制备吸附剂,污泥中大量重金属通过陶瓷焚烧过程固化和稳定,所制得陶粒吸附剂密度及总比表面积符合标准要求。吸附过程中铅进入吸附剂的孔隙,被阴离子基团吸引沉积在陶粒表面或与 Si-O 、 Al-O-Si-O 反应,在最优条件下,即生物质和污泥共烧灰:污泥:气化粉煤灰 = 70:18:12,在 480°C 预热,并于 1060°C 煅烧各 15min,对铅离子的去除率高达 99.9%。陆瑶等^[40]利用好氧颗粒污泥吸附水中重金属,发现颗粒污泥中的微生物可有效分解印染废水中 COD(化学需氧量)、 NH_4^+-N ,印染废水中的浊度主要依赖吸附剂的吸附和微生物的同化作用来降低。印染废水采用颗粒污泥处理技术进行处理,具有高效、低污染的特点,受到越来越多的关注,是潜在的工业废水处理技术。

2.4 其他应用

2.4.1 污泥焚烧

焚烧处理污泥,具有处理量大、处理速度快的特点,一直受到广泛关注。利用干化后污泥与煤在循环流化床锅炉混合燃烧,由于干化污泥水分和灰分高,可燃物含量相较于煤较低,降低了理论燃烧温度,增加炉内总烟气量^[41],为烟气净化增加难度,同时对锅炉耐腐蚀性能提出更高要求^[42]。Zha 等^[43]利用流化床焚烧污泥期间使用石灰石炉内分解为 CaO 进行脱硫脱硝以达到烟气净化的目的,有利于实现环境可持续发展目标,但一些重金属也属于半挥发性元素,钙促进了它们的挥发,所以在工业应用中,应更多地关注重金属排放的潜在危险。

2.4.2 环境污染治理催化剂

催化剂的使用在环境治理方面起到重要作用。Bai 等^[44]研究含铬污泥高温熔融形成类钙钛矿相的可能性,并将其应用于挥发性有机化合物的催化氧化,结果表明,催化剂中的钙钛矿对 VOCs 的催化氧化表现出有效的活性和催化稳定性,对甲苯的去除率达到 50%,这项研究为高温熔融和危险废物回收利用提供了新思路。Chen 等^[45]利用酸处理后的污泥负载铈钨氧化物对 NO_x 进行催化还原,污泥催化剂本身具有比表面积大、多孔等特性,负载铈钨氧化物后在保证氧化还原性的基础上提高了催化剂表面的氧空位和酸性位点,进而显著提升了 NO_x 催化还原效果,在

污染物治理领域具有较大的发展潜力。

2.4.3 制取沼气

相比于焚烧填埋等处理方法,利用污泥制取沼气是更有发展前景的处理方式。张晓东等^[46]利用制革污泥厌氧发酵制取沼气,制革污泥中大量脂肪的存在促使发酵生产沼气产量相对较大,但该技术需要严格控制温度、污泥含水率、pH 等条件,这提高了大规模应用难度。更为适宜的反应条件可将污泥的大规模高产值利用快速推广,但这仍需进一步深入研究。Hassan 等^[47]通过添加核壳型纳米结构促进污泥厌氧消化产生沼气,纳米结构释放的铁离子作为辅酶的基本成分,有助于提高微生物的活性及种间电子的迁移,使沼气的产量提高 3 倍,并且可以通过表面和微孔吸附污泥中有害物质,在厌氧消化过程后的回收率超过 90%,可以利用更多的沼气生产周期,降低了生产成本。

3 钢渣、污泥协同资源化利用

钢渣、污泥协同资源化可进一步提高固废利用率,减少固废堆存对环境的破坏,目前两者协同资源化利用主要用于建筑材料、水处理、农业等领域。

3.1 用于建筑材料

钢渣、污泥协同资源化利用可有效利用两种废弃物,展现出更加优良的发展势头。姚驯等^[48]通过污泥堆肥化对重金属进行固定,以添加钢渣堆肥化污泥为原料,发现污泥砖中堆肥化污泥的掺入比例小于或者等于 20%,烧结砖烧失量符合国家标准(如图 4)。因钢渣中所含具有凝胶性能的钙,提高了钢渣污泥粘结性能起到固化的作用,使砖的性能愈加优良;但烧结砖重金属浸出浓度受钢渣添加量的影响(如图 5),限制了钢渣的利用量,在接下来的研究中可以进一步提高污泥与钢渣的利用量。

我国建筑材料中混凝土是不可缺少的存在,但混凝土表面容易被微生物生长导致混凝土生物劣化,降低其工作性能。Abdel-Gawwad 等^[49]使用钢渣和含铅污泥作为铝硅酸盐前体制备碱性活水泥,因铅本身具有很高的抗菌特性,使得所制备水泥抗菌抗真菌活性得到相应提高。测得铅浸出浓度和各项性能均符合国家相关标准,完全可以替代硅酸盐水泥制备高性能混凝土并且有效避免了硅酸盐生产过程中大量 CO_2 排放,适用于细

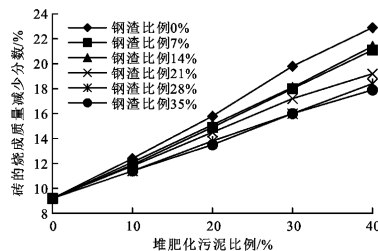


图 4 堆肥化污泥比例对烧成质量分数减少的影响^[48]

Fig. 4 The effect of composting sludge ratio on the reduction of sintered mass fraction^[48]

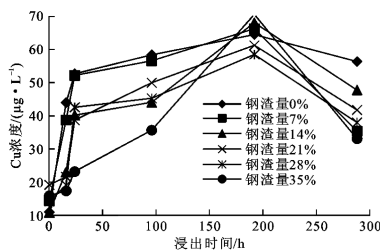


图 5 钢渣投加量对浸出 Cu 浓度的影响^[48]

Fig. 5 Influence of steel slag dosage on leaching Cu concentration^[48]

菌、真菌和藻类浓度高的场所,为城市发展提供性能更好、成本更低的建筑材料。

Mymrin 等^[50]利用钢渣、污泥和印刷电路板三种固废完全取代粘土、沙子制备新型陶瓷复合材料,烧结过程中,有些重金属会降低陶瓷的熔点,改善其机械性能,并从有害元素过渡到化学不溶性结合状态,浸出重金属浓度远低于巴西卫生标准,所得陶瓷各项指标均符合巴西相关标准。徐雪丽等^[51]使用动电技术去除重金属后的污泥和钢渣在 1100℃ 烧结制备轻骨料陶粒,因污泥含有大量有机物,烧失量大,单独烧制膨胀性差,因此与黏土所含成分类似的钢渣混合制备,所得陶粒堆积密度、吸水率、抗压强度均满足轻集料标准,制备过程中有效减少了黏土的消耗。在相同温度下,Khater 等^[52]使用钢渣和污泥烧结制备多孔、轻质的陶瓷材料,测得陶瓷孔隙率与密度等满足建筑材料要求。此外钢渣和污泥中所含的氧化钙、氧化铁等成分会增强其导电能力,使该类陶瓷还具有低介电常数和低介电损耗值等特点,有望在电气和电子工业领域得到应用。

3.2 用于水处理

将钢渣、污泥协同制备吸附剂应用于水处理领域可明显提高应用价值。陈美玲等^[53]采用固相混合法添加锰、铜活性组分制备钢渣污泥陶粒

吸附剂,原料在煅烧时部分气体逸出,使所得吸附剂具有较为发达的孔隙结构和比表面积,从而增大反应面积,促使臭氧产生大量羟基自由基与有机污染物进行氧化反应,有效去除了炼油生化尾水 COD,具有制备工艺简单、所得吸附剂活性稳定、对环境无害的特点,实现了固废高值化应用。刘晓丹等^[54]利用钢渣、污泥吸附剂对酸性矿山废水进行吸附实验,发现钢渣中碱性氧化物含量较高,可在水中与铜离子形成氢氧化物沉淀,并使溶液达到中性的排放标准;污泥所含的有机物挥发导致吸附剂的比表面积增大进一步增强了其吸附性能。从药品使用量、成本、能源消耗等方面综合考虑,污泥钢渣陶粒比其他水处理吸附剂成本更低,并且在 Cu^{2+} 去除方面优势更为明显,若继续进行科学研究,将有望在水处理领域发挥更大的作用。

3.3 农业方面

在农业方面,污泥可转化为堆肥有效消除对人体具有潜在威胁的生物体外,还有助于有机物的稳定;钢渣主要用作土壤酸度的矫正剂,同时也是钙、镁、磷、铁、锰和硅的来源,这些元素对植物生长有重要作用。Guerrini 等^[55]探究堆肥污泥与钢渣对城市土壤肥力和植物生长情况的影响,发现施用钢渣和污泥可有效提高土壤肥力,增加了植物高度,为植物的全面发育和维护提供了良好的条件,可将其作为一种长期土壤改良剂;为了实验的准确性,需要更长的时间来进行验证;此外可以将目前的固体废弃物转化为商品,获取一定的经济效益。

3.4 其他应用

3.4.1 资源回收

钢渣和污泥处理不当会对人体及环境造成严重伤害,将两者协同进行资源回收,极大降低了对环境产生的不良影响,并获得巨大经济效益。Song 等^[56]提出钢渣与污泥相结合的策略,采用连续热解工艺在不同温度下加入不同量钢渣对污泥进行热解,钢渣中的金属氧化物可以阻止碳氢化合物中形成稳定的化学结构,加速其降解,进而提高泥热解过程中的 H_2 含量;还原性气体和碳元素在较高温度下促进了钢渣的还原反应,可获得大量的磁铁矿矿物,最高回收率可达 55.03%,两者在资源回收过程中起到了相互促进的效果。Li 等^[57]提出钢渣辅助污泥热化学转化,将污泥的催化热化学转化与钢渣的高温还原相结合,钢渣中

的铁相在高温下固态还原为金属铁,表现出较强的催化效率,有效提高了污泥产气率,实现同时回收气能和铁资源。与热解技术相比,该工艺具有显著的经济可行性。

3.4.2 制备催化剂

催化剂广泛应用于化工和家用领域,是一个不可缺少的助力,所涉及领域中包括氢能方面。氢能成为近些年能源革命的主题,在家用领域上同步发展,在家用天然气中加入氢气变成富氢燃气,可减少天然气使用过程中产生的污染。陈阳等^[58]研究了 Ni 基负载钢渣催化体系下污泥气化产富氢燃气特性,通过浸渍和机械化学两种方式制备的催化剂均可有效提高污泥的产气率和气体低位热值,但浸渍法制备的催化剂能更多地促使污泥所含甲基、亚甲基的烃类化合物分解,提高 H_2 产率,此方法研究内容有限,后期可以尝试使用不同含水率污泥进行探索。Chen 等^[59]采用浸渍法将 Ni 基催化剂负载到钢渣上,可以有效地将 NiO 颗粒分散在载体表面,增加催化剂表面活性中心的比例,通过提高催化剂的活性来增强污泥气化生产高质量的富氢气体,为利用固体资源增强污泥气化生产富氢气体提供了新思路。钢渣污泥所制备催化剂具有比表面积大、表面活性位点丰富的特点,可以尝试用来进行有害气体的吸附,有很大的发展空间。

4 结论

钢渣和污泥处理是多年来环保行业所面临的一个重大难题,处理成本高、综合利用率低等问题始终未被解决,通过对其资源化利用实现有效减量化的同时将推动各产业协同发展是解决当前难题的一大重要方法。从近几年国内外钢渣、污泥的研究情况来看,钢渣、污泥所含物质比较丰富,所涉及资源化利用领域较广泛,在建材、道路建设、农业、水处理等领域均取得相应进展。然而钢渣协同污泥资源化利用所做的研究与涉及领域则相对较少,未来在进行钢渣、污泥单独资源化利用的同时,还可以进一步拓展钢渣协同污泥资源化利用新途径,实现双固废协同处理,进一步降低处理成本,减少处理工序。综上所述,未来钢渣协同污泥的处理方法和研究方向主要应在:

(1)我国对钢渣、污泥的资源化利用率虽大有提高,但其资源流失比例仍不小,相较于传统填埋和焚烧等处理方式,资源化利用降低了钢渣、污

泥中有害物质对环境造成二次污染,但钢渣协同污泥资源化利用相对于传统处理方式处理量较少,在未来资源化利用上应尽可能在符合相关标准的情况下增加所使用比例,使环境可持续发展与资源化利用并行。

(2)钢渣、污泥的资源化利用相较于钢渣协同污泥方面较成熟,可以使钢渣协同污泥资源化尝试在已有的钢渣或污泥研究成果上进一步研究,例如烧制陶瓷时,单独使用污泥进行烧制会使陶粒膨胀性差,通过添加钢渣,使其与所含氧化钙等物质进行反应,问题得到有效解决;在回收资源时,钢渣和污泥协同回收,有效提高反应速率和所得物质量等。

(3)钢渣协同污泥可在高质量吸附剂方面进行探索,钢渣和污泥的比表面积较大,疏松多孔,通过钢渣对污泥改性或对其进行活化处理可进一步增强其吸附性能,这项研究在当前环保政策和形势下具有较大的研究价值。

参 考 文 献

[1] Birat J P. Ironmak. Steelmak. , 2013, 39(4) : 270~277.

[2] Wang X, Li X, Yan X, et al. Pedosphere, 2021, 31(1) : 28~42.

[3] Wei L, Zhu F, Li Q, et al. Environ. Int. , 2020, 144: 106093.

[4] Zhao J, Yan P, Wang D. J. Clean. Product. , 2017, 156: 50~61.

[5] Chang Z, Long G, Zhou J L, et al. Resour. Conserv. Recycl. , 2020, 154: 104606.

[6] Tan Z, Ren Y, Han J, et al. Chin. J. Popul. Resour. , 2021, 19(4) : 358~368.

[7] Guo J, Bao Y, Wang M. Waste Manag. , 2018, 78: 318~330.

[8] Lai M H, Zou J, Yao B, et al. Constr. Build. Mater. , 2021, 277: 122269.

[9] Tang X, Guo B, Ma J, et al. Study on the compressive strength of Ultra-High performance concrete formulated with steel slag powder instead of quartz powder//2021 7th International Conference on Hydraulic and Civil Engineering & Smart Water Conservancy and Intelligent Disaster Reduction Forum (ICHCE & SWIDR). IEEE, 2021: 669~674.

[10] 张满园. 钢渣混凝土物理力学性能的试验研究. 沈阳建筑大学硕士学位论文, 2014.

[11] 史迪, 叶家元, 张文生, 等. 钢铁研究学报, 2021, 33(11) : 1127~1133.

[12] 马贵生, 康凌晨. 化学工程与装备, 2020(10) : 266~268.

[13] 范宗民. 中国水泥, 2022(01) : 92~94.

[14] Dai S, Zhu H, Zhang D, et al. Constr. Build. Mater. , 2022, 326: 126540.

[15] 葛浩. 现代交通技术, 2021, 18(05) : 6~12.

[16] 王坤. 现代交通技术, 2021, 18(06) : 12~16.

[17] Zhao X, Sheng Y, Lv H, et al. Constr. Build. Mater. , 2022, 315: 125655.

[18] Chen Y. J. Water Proc. Eng. , 2021, 44: 102385.

[19] 闫英师. 改性钢渣去除矿山废水中铅、锌离子的试验研究. 华北理工大学硕士学位论文, 2020.

[20] Zheng Q, Zhang Y, Zhang Z, et al. J. Environ. Manag. , 2020, 270: 110880.

[21] Scattolin M, Peuble S, Pereira F, et al. J. Hazard. Mater. , 2021, 405: 124225.

[22] Chi Y, Peng L, Tam N F, et al. Geoderma, 2022, 419: 115879.

[23] Wang M, Lan X, Xu X, et al. Sci. Total Environ. , 2020, 740: 140403.

[24] 杨秀丽, 吴冬梅, 曹月斌, 等. 江苏建材, 2020(03) : 5~9.

[25] 孟子衡. 低温烟气钢渣联合脱硫脱硝过程强化工艺与机理研究. 中国科学院大学博士学位论文, 2020.

[26] 马卓慧. 钢渣/电石渣矿化固定 CO₂ 及钢渣脱除 SO₂ 协同提硅研究. 山西大学博士学位论文, 2021.

[27] Tian S, Jiang J, Chen X, et al. ChemSusChem, 2013, 6(12) : 2348~2355.

[28] 刘雪婷, 郭大龙. 钢渣协同粉煤灰粉制备新型钢渣陶瓷的性能研究. 第十七届沈阳科学学术年会论文集, 2020.

[29] Wu Q, Huang Z. Ceram. Int. , 2021, 47(18) : 25169~25176.

[30] 章维维, 林敏, 郁志杰, 等. 资源节约与环保, 2021(03) : 118~119.

[31] Goel G, Vasić M V, Katiyar N K, et al. Constr. Build. Mater. , 2021, 278: 122384.

[32] 高琦, 张宇驰, 巴明芳, 等. 硅酸盐通报, 2022, 41(02) : 450~460.

[33] 韩长安, 马泉, 张东兰, 等. 水泥工程, 2019(06) : 73~75.

[34] 李军. 造纸污泥陶粒的制备及其在绿色自保温墙体材料上的应用研究. 齐鲁工业大学硕士学位论文, 2021.

[35] 王军, 李坤杰, 毕耀, 等. 混凝土, 2022(1) : 122~126.

[36] 曹秀芹, 刘丰, 柴莲莲, 等. 应用化工, 2022, 51(04) : 1036~1041.

[37] 彭艺, 姜睿, 肖祖飞, 等. 江西农业学报, 2021, 33(11) : 35~41.

[38] Qin J, Zhang C, Chen Z, et al. Chemosphere, 2022, 298: 134302.

[39] Chen Y, Shi J, Rong H, et al. Sci. Total Environ. , 2020, 702: 135017.

[40] 陆瑶, 杨洁, 邵智娟. 水处理技术, 2022, 48(02) : 134~137.

[41] 王波, 王卓, 俞志鹏, 等. 节能技术, 2021, 39(05) : 432~435.

[42] Paz M D, Phother-Simon J, Andersson S, et al. Waste Manag. , 2021, 130: 30~37.

[11]

Chen S T , Tan C K I , Tan S Y , et al. J. Am. Ceram. Soc. , 2018 , 101 (12) : 5524 ~ 5533 .

[12]

Zhao Z H , Lv Y K , Dai Y J , et al. Acta Mater. , 2020 , 200 : 35 ~ 41 .

[13]

Qlao L , Li G , Tao H , et al. Ceram. Int. , 2020 , 46 (5) : 5641 ~ 5644 .

[14]

Homes C C , Vogt T , Shapiro S M , et al. Science , 2001 , 293 (5530) : 673 ~ 676 .

[15]

Yao Z , Liu H , Chen L , et al. Mater. Lett. , 2009 , 63 (5) : 547 ~ 550 .

[16]

Sumang R , Chootin S , Bongkarn T. Integr. Ferroelectr. , 2019 , 195 (1) : 119 ~ 130 .

[17]

Pattipaka S , Bora S , Pamu D. Ferroelectrics , 2019 , 557 (1) : 28 ~ 42 .

[18]

Ji W W , Fang B J , Zhao X Y , et al. Curr. Appl. Phys. , 2019 , 19 (12) : 1367 ~ 1373 .

[19]

Liu Y C , Chang Y F , Sun E W , et al. ASC Appl. Mater. Interf. , 2018 , 37 (10) : 31488 ~ 31497 .

[20]

Chen C L , Wei Y L , Jiao X L , et al. Mater. Chem. Phys. , 2008 , 110 (1) : 186 ~ 191 .

[21]

Xiong Z W , Gao L H. J. Alloy Compd. , 2019 , 785 : 200 ~ 205 .

[22]

Wang Y , Gang X , Yang L , et al. Mater. Lett. , 2009 , 63 (2) : 239 ~ 241 .

[23]

Gole M W , Hubbard C , Ngo E , et al. J. Appl. Phys. , 2002 , 92 (1) : 475 ~ 483 .

[24]

Huang H C , Yang C L , Wang M S , et al. Spect. Acta A , 2019 , 208 (5) : 65 ~ 72 .

[25]

Wang P , Fan C , Wang Y , et al. Mater. Res. Bull. , 2013 , 48 (2) : 869 ~ 877 .

[26]

Antonieta G M , Aristeo G H , Felipe C R , et al. J. Aust. Ceram. Soc. , 2018 , 54 (2) : 345 ~ 355 .

[27]

Liu S J , Xie Q D , Zhang L X , et al. J. Eur. Ceram. Soc. , 2018 , 38 (14) : 4664 ~ 4669 .

[28]

Ravez J , Simon A. J. Solid. State. Chem. , 2001 , 162 (2) : 260 ~ 265 .

[29]

Pan W , Li Y , Lu Y. J. Euro. Ceram. Soc. , 2011 , 31 (11) : 2005 ~ 2012 .

[30]

Bao H X , Zhou C , Xue D Z , et al. J. Phys. D , 2010 , 43 (46) : 465401 .

[31]

Liu W , Ren X B. Phys. Rev. Lett. , 2009 , 103 (25) : 257602 .

[32]

Long P , Yi Z G , Int. J. Appl. Ceram. Tech. , 2017 , 14 (1) : 16 ~ 21 .

[33]

Wang P , Li Y X , Lu Y. J. Eur. Ceram. Soc. , 2011 , 31 (11) : 2005 ~ 2012 .

[34]

Coondoo I , Panwar N , Alikin D , et al. Acta Mater. , 2018 , 155 : 331 ~ 342 .

[35]

Liu X , Wu D , Chen Z , et al. Adv. Appl. Ceram. , 2015 , 114 (8) : 436 ~ 441 .

[36]

Kurchania R , Sahu R , Naavin K , et al. J. Supercond. Nov. Magn. , 2021 , 34 (10) : 2667 ~ 2672 .

[37]

Oaman N , Abdul S A , Che M , et al. Ceram. Int. , 2022 , 48 (2) : 2289 ~ 2297 .

[38]

Zandoan A , Helsch G , Martinez A , et al. J. Am. Ceram. Soc. , 2022 , 105 (1) : 207 ~ 216 .

[39]

Ji X , Wang C B , Zhang S , et al. J. Mater. Sci. , 2019 , 30 (13) : 12197 ~ 12203 .

[40]

Klara C , Karel M , Jaroslav C , et al. J. Am. Ceram. Soc. , 2015 , 98 (8) : 2373 ~ 2380 .

(上接第 90 页)

[43]

Zha J , Huang Y , Clough P T , et al. Fuel , 2020 , 273 : 117614 .

[44]

Bai H , Wang Z , Zhang J , et al. J. Environ. Manag. , 2021 , 294 : 113025 .

[45]

Chen Q , Wang D , Gao C , et al. Green Energy Environ. , 2021 . <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.03.008> .

[46]

张晓东 , 宗文波 , 郭丹丹 , 等. 中国皮革 , 2021 , 50 (08) : 127 ~ 133 .

[47]

Hassan G K , Abdel-Karim A , Al-Shemy M T , et al. Renew. Energy , 2022 , 188 : 1059 ~ 1071 .

[48]

姚驯 , 刘琦. 西部大开发 (土地开发工程研究) , 2017 , 2 (12) : 55 ~ 62 .

[49]

Abdel-Gawwad H A , Mohamed S A , Mohammed M S. J. Clean. Product. , 2019 , 220 : 568 ~ 580 .

[50]

Mymrin V , Guidolin M A , Klitzke W , et al. J. Clean. Product. , 2017 , 164 : 831 ~ 839 .

[51]

徐雪丽 , 宋伟. 新型建筑材料 , 2016 , 43 (09) : 105 ~ 110 .

[52]

Khater G A , Nabawy B S , El-Kheshen A A , et al. Mater. Chem. Phys. , 2022 , 280 : 125784 .

[53]

陈美玲 , 颜家保 , 胡杰 , 等. 环境工程学报 , 2019 , 13 (06) : 1299 ~ 1304 .

[54]

刘晓丹. 污泥-钢渣复合颗粒处理含 Cu^{2+} 废水的实验研究. 辽宁工程技术大学硕士学位论文 , 2020 .

[55]

Guerrini I A , Croce C G G , Bueno O D C , et al. Urban For. Urban Gree. , 2017 , 22 : 93 ~ 104 .

[56]

Song Q , Zhao H , Jia J , et al. Fuel , 2019 , 255 : 115711 .

[57]

Li P , Zhang X , Wang J , et al. J. Environ. Chem. Eng. , 2020 , 8 (4) : 103911 .

[58]

陈阳. Ni 基负载钢渣催化体系下污泥蒸汽气化制取富氢燃气研究. 长安大学硕士学位论文 , 2020 .

[59]

Chen A , Tian Z , Han R , et al. Sustain. Energy Technol. , 2021 , 47 : 101553 .