

钢渣在海洋中无机固碳行为及其应用

柯盛^{1,3}, 连靖², 梁可安², 黄家添², 肖永贤², 张际标^{1,2}, 陈春亮^{1,3}

(1. 广东海洋大学 海洋资源与环境监测中心, 广东 湛江 524088; 2. 广东海洋大学 化学与环境学院, 广东 湛江 524088; 3. 广东海洋大学 分析测试中心, 广东 湛江 524088)

摘要: 钢渣是钢铁生产过程中的副产物, 是一种放错的资源。钢渣投放在水体中可显著提升水体 pH 值, 并能吸收大量的 CO₂。为了解钢渣投放在海洋中可能引起的 pH 变化及其无机固碳能力, 本研究考察了不同粒径、钢渣含量、初始 pH 及是否扰动等条件下钢渣/海水的 pH 变化特征和固碳能力。结果表明, 不同条件下的钢渣/海水体系, 随着浸泡时间的延长, 浸出液 pH 初期都快速升高, 后期趋于平缓, 且钢渣粒径越小、投入钢渣含量越多及外加振荡作用, 都可使浸出液 pH 提升; 同时, 浸出液能维持的 pH 水平对钢渣/海水体系固碳效率影响较大, 而钢渣粒径的大小是钢渣固碳能力的最直接影响因素。本工作结果还表明, 在实海环境中投放一定量的钢渣有助于预防局部水体酸化, 并起到固碳减排的目的。

关键词: 钢渣; 海水; 浸出特征; 固碳能力

中图分类号: P76 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2022)08-0101-10

DOI: 10.11759/hyxx20210624001

钢渣是炼钢过程中排出来的废渣, 每产生 1t 粗钢, 约有 0.1~0.2 t 钢渣被排放^[1]。钢渣中含有丰富的铁、钙、镁、硅等对海洋环境有益的元素, 其中的矿物相主要有硅酸三钙(3CaO·SiO₂)、硅酸二钙(2CaO·SiO₂)、钙镁橄榄石(CaO·MgO·SiO₂)、钙镁蔷薇辉石(3CaO·MgO·2SiO₂)、铁铝酸四钙(4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃)、金属铁、RO 相(CaO、FeO、MgO 等构成的固溶体)、游离氧化钙(F-CaO)等组成。为了将大量的炼钢废渣再次利用, 实现变废为宝, 国内外学者对钢渣的利用展开了研究。目前, 钢渣在陆域工程的使用最为广泛, 如作道路材料、回填材料、烧结矿原料、钢渣水泥、用于混凝土中的钢渣粉、地面砖和建筑用墙体材料等^[2-3]。为了寻求钢渣更广阔的利用途径, 国内外学者逐渐将目光转移到钢渣在海洋中的应用, 如研究钢渣作为掺合物建造水泥基海洋生态材料, 用于建造人工鱼礁、海洋牧场和生态护岸工程等; 作为吸附剂清除海洋中的重金属、石油类及磷酸盐等污染物^[4]; 利用高含量的活性铁, 促进浮游植物的成长, 提高海洋初级生产力, 实现生物固碳效果^[5-6]。因为钢渣中大量的氧化钙、氧化镁等碱性氧化物能够有效的固定 CO₂^[7], 钢渣固定 CO₂ 研究越来越受到国内外专家学者的关注。研究表明, Ca、Mg 可通过矿物碳化的方法来减少 CO₂ 等废物排放^[8], 为此利用钢渣富含的 Ca、Mg 可以大量捕获和储存 CO₂, 有效固定大气中 CO₂^[9], 钢

渣固定 CO₂ 的能力受碱渣比、搅拌速度、反应温度和液固比的影响^[10]。目前, 对钢渣无机固碳的研究主要集中在探究不同条件下钢渣固碳能力的研究, 对钢渣在海洋中固碳的研究较少。针对这一现状, 本研究以海水为介质, 研究考察不同环境条件下的钢渣在海水中的固碳行为和规律, 评估其固碳能力及固碳效应, 为钢渣应用到海洋中固碳提供一定的科学根据, 有利于钢铁行业拓宽降低单位 GDP 二氧化碳排放途径, 为我国早日实现碳达峰和碳中和目标作出贡献。

1 材料与方法

1.1 材料

本研究所用的钢渣由宝钢湛江钢铁有限公司提供, 采用的是滚筒钢渣处理工艺获得的黑色固态颗粒钢渣。该滚筒钢渣的主要化学成分为 CaO、SiO₂、MgO、铁氧化物等, 各成分具体含量如表 1 所示。

收稿日期: 2021-06-24; 修回日期: 2021-12-15

基金项目: 广东省科技计划项目(2016A020225004); 广东海洋大学大学生创新创业训练计划项目(CXXL2019306)

[Foundation: Science and Technology Plan Project of Guangdong Province, No. 2016A020225004; College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program of Guangdong Ocean University, No. CXXL2019306]

作者简介: 柯盛(1984—), 男, 广东湛江人, 硕士, 实验师, 主要从事海洋资源与环境研究, E-mail: 163kesheng@163.com; 张际标(1971—), 男, 通信作者, 江西赣州人, 博士, 教授, 主要从事海洋资源与环境研究, E-mail: gdouzhjb@qq.com

表 1 湛江滚筒钢渣的化学成分(%)

Tab. 1 Chemical composition of Zhanjiang Steel roller steel slag(%)

样品	SiO ₂	CaO	MgO	Mn ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	MFe	FeO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	F-CaO	Cl ⁻
平均含量	11.89	38.02	8.02	1.34	1.79	1.58	1.03	11.78	20.54	0.08	3.91	<0.02

注: MFe: 磁性铁; F-CaO: 游离氧化钙。

根据筛分结果, 湛江滚筒钢渣中绝大多数是粒径<10 mm 不规则固体颗粒, 占总钢渣量的

90.36%。湛江滚筒钢渣中各粒径钢渣占比情况如表 2 所示。

表 2 湛江滚筒钢渣的粒径分布及含水率

Tab. 2 Particle size distribution and moisture content of Zhanjiang Steel roller steel slag

粒径范围/mm	<2.5	2.5~5	5~10	10~16	16~20	20~25	>25
质量分数/%	35.66	27.61	27.09	7.55	1.06	0.98	0.06
含水率/%	1.95	2.18	1.57	1.61	0.45	0.54	0.36

1.2 实验和测试方法

1.2.1 不同条件下钢渣浸出实验

为了尽量与实际海洋环境条件相接近, 本实验是在敞开条件下利用空气中本身存在的 CO₂ 进行实验, 无需人为充入高纯度的 CO₂。浸出实验开始前, 选用粒径为原始钢渣、粒径小于 2.5 mm 的钢渣、粒径在 2.5~5 mm 的钢渣以及粒径在 5~10 mm 的钢渣

(使用前经 106℃ 烘干 2 h); 为尽量扩展 pH 变化的区间, 试验用海水为湛江湾陈化一周后的海水(以获得更低的初始 pH 值), 陈化后的海水盐度为 30.4, pH 为 7.30。

浸出实验组别设置如表 3 所示, 各组别考察周期为 60 min, 并分别在第 0、5、10、20、30、60 min 等 6 个时刻点开展水温、pH 监测, 并进行固碳量测试。

表 3 钢渣/海水体系浸出实验组别

Tab. 3 Steel slag/seawater system leaching experimental groups

实验组别	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	
不同粒径组	粒径/mm	原始钢渣组		<2.5 mm 钢渣组		2.5~5 mm 钢渣组		5~10 mm 钢渣组	
	是否振荡	否	是	否	是	否	是	否	
	浸泡条件	每组添加钢渣 250 g, 分振荡实验样本和非振荡实验样本。							
不同含量组	含量/(g·L ⁻¹)	50	50	125	125	250	250	500	500
	浸泡条件	每组添加粒径<2.5 mm 的钢渣, 每组设置平行样本。							
不同初始 pH 组	初始 pH	7.30	7.30	8.60	8.60	9.00	9.00	9.40	9.40
	浸泡条件	每组添加粒径<2.5 mm 的钢渣 250 g, 用 NaOH 溶液调整初始浸出液 pH, 每组设置平行样本。							

不同初始 pH 条件下的海水是通过滴加浓度为 0、2%、4%、8% 的 NaOH 溶液配制而成, 初始海水的 pH 分别为 7.30、8.60、9.00、9.40。

搅动的动力条件是由振荡器提供, 转速为 125 r/min。

考虑到粒径小于 2.5 mm 的钢渣占比最大, 不同初始 pH、搅动条件及不同含量钢渣等实验用钢渣均采用粒径小于 2.5 mm 的钢渣。除不同含量钢渣组分外, 其余实验组分的钢渣含量都为 250 g/L。

1.2.2 长期钢渣浸出实验

按照低、中水平放射性废物固化体标准浸出试

验方法(GB/T7023-2011), 考察在敞开环境中不同粒径钢渣和不同含量钢渣在海水的固碳情况。本固碳实验设置 5 组 30 L 的浸泡缸组别(表 4), 浸出实验开始前, 选用粒径为原始钢渣、粒径小于 2.5 mm 的钢渣、粒径在 2.5~5 mm 的钢渣以及粒径在 5~10 mm 的钢渣经高温烘干(106℃、2 h)备用。浸出介质为湛江湾口沙滤天然海水(未做陈化处理), 其盐度平均为 31.4, pH 平均为 8.10。不同粒径钢渣实验组系列中, 除空白组外, 其他各组的钢渣含量都为 100 g/L。

表 4 钢渣长期浸出实验组系列

Tab. 4 Experimental groups of long-term leaching of steel slag

组别	空白海水	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2
不同粒径/mm	0	原始钢渣	原始钢渣	<2.5	<2.5	2.5~5	2.5~5	5~10	5~10
不同浓度/(g·L ⁻¹)	0	5	5	10	10	20	20	50	50

长期钢渣浸出实验设置如表 4 所示的实验组别, 各组别考察时长为 90 d, 并分别在第 0、1、2、4、7、10、14、21、28、35、42、60、90 d 等 13 个时间节点开展监测^[11]。在每个浸泡时刻结束后, 现场测试浸出液的水温、pH、盐度, 并采集 100 mL 的海水进行固碳量测定。考虑到长期浸泡实验所加海水量较大, 且浸泡期只采集很少量的海水用于测定固碳量, 因此在浸泡期末额外补水。同时, 为尽量减轻因钢渣堆积使底层的钢渣与 CO₂ 的反应不完全, 在各计划监测时间节点的前一天, 重新搅拌钢渣一次, 尽量减轻这种减缓作用对 pH 和固碳量等测定结果的影响。

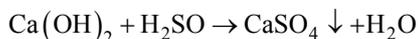
1.2.3 pH、温度、盐度的测试

海水 pH、温度、盐度的测定依照《海洋监测规范》(GB17378.4-2007)进行。

1.2.4 钢渣固碳量的测定

钢渣中 CaO 含量很大程度上高于 MgO, 而 CaO 更容易吸水与 CO₂ 反应, 其中 CaO 约占 43.08%^[12], 所以钢渣固碳主要以碳酸钙为主, 即可将 CaO 的碳化量粗略地看成为钢渣的碳化量。钢渣中其他化合物(SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、MnO) 均难以与 CO₂ 发生自发反应, 可以忽略不计。钢渣原不含碳, 螯合反应后, 钢渣中碳量增加。钢渣的碳化量是衡量钢渣吸附 CO₂ 潜能的重要指标。

用稀硫酸进行滴定, 酚酞溶液(10 mL 酚酞+90 mL 乙醇)作为指示剂。根据反应方程式:



反应过程中有白色沉淀产生, 且随着稀硫酸的加入沉淀逐渐增多。当酚酞刚好褪色且 0.5 min 内不变色时, 停止滴定, 此时溶液的 pH 约等于 8, 与实际海水 pH 值相接近^[13], 因此认为通过本实验的方法测得的固碳量结果具有一定准确性。用马弗炉灼烧过(800℃)的玻璃纤维滤纸过滤溶液。将滤渣(包括玻璃纤维滤纸)置于坩埚中, 在烘箱中 106℃ 烘干 2 h 后, 冷却后置于干燥器中, 然后称重, 记为 m_1 , 再将其放入 800℃ 的马弗炉中高温烘烤 1 h^[14], 冷却后置于干燥器中, 然后取出称重, 记为 m_2 。因为硫酸钙分解温度为 1 300℃, 所以反应生成的硫酸钙不会分解。

高温反应方程式如下:



由此可以计算出钢渣固定 CO₂ 的质量 m , 即 $m = (m_1 - m_2) \times 1000$, 单位为 mg。

1.3 数据统计和分析方法

实验获得的各环境要素监测数据用 Excel 软件汇总和统计, 用 Origin 软件作图分析海水中水质要素随着浸泡周期的变化情况以及钢渣/海水体系固碳量的变化, 用 SPSS 软件进行数据相关性分析。

2 短期实验结果与分析

2.1 不同环境条件下钢渣/海水体系浸出液的 pH 变化

通过考察不同环境条件下钢渣/海水体系浸出液的 pH 变化, 探究 pH 对固碳效果的影响, 结果如图 1 所示。

对于不同粒径的钢渣, 随着浸泡时间的延长, 浸出液 pH 也随之升高, 然后趋于平缓, 并且钢渣粒径越小, 浸出液 pH 增幅最大(图 1a)。

对于钢渣含量不同时, 其浸出液的 pH 在浸泡初期快速升高, 5 min 左右就可达到一个最大值, 而后有所下降, 后期 pH 上下波动并趋于平缓(图 1b); 同时, 钢渣含量越高, pH 增幅越大。

为了解不同初始 pH 下钢渣/海水体系浸出液的 pH 变化及固碳效率, 本工作还考察了初始 pH 为 7.30、8.60、9.00、9.40 的浸出体系添加钢渣后的 pH 变化, 结果如图 1c 所示。结果显示, 尽管初始 pH 有差异, 但钢渣/海水体系浸出液 pH 总体趋于一个相对较高的稳定值, pH 都接近 9.50。说明在 250 g/L 钢渣含量的体系中, 钙镁等的溶出可使浸出液酸碱度最高维持在 pH ≈ 9.50 的水平。

此外, 不管是否有外动力扰动, 钢渣/海水体系浸出液的 pH 都能在短时间内可骤升至最大值, 然后在最大值附近上下波动; 当有外动力扰动时, 振荡扰动组别的 pH 明显高于不振荡组别的 pH, 说明外动力扰动作用可加速钢渣钙镁的溶出过程, 可促进体系 pH 的提升(图 1d)。

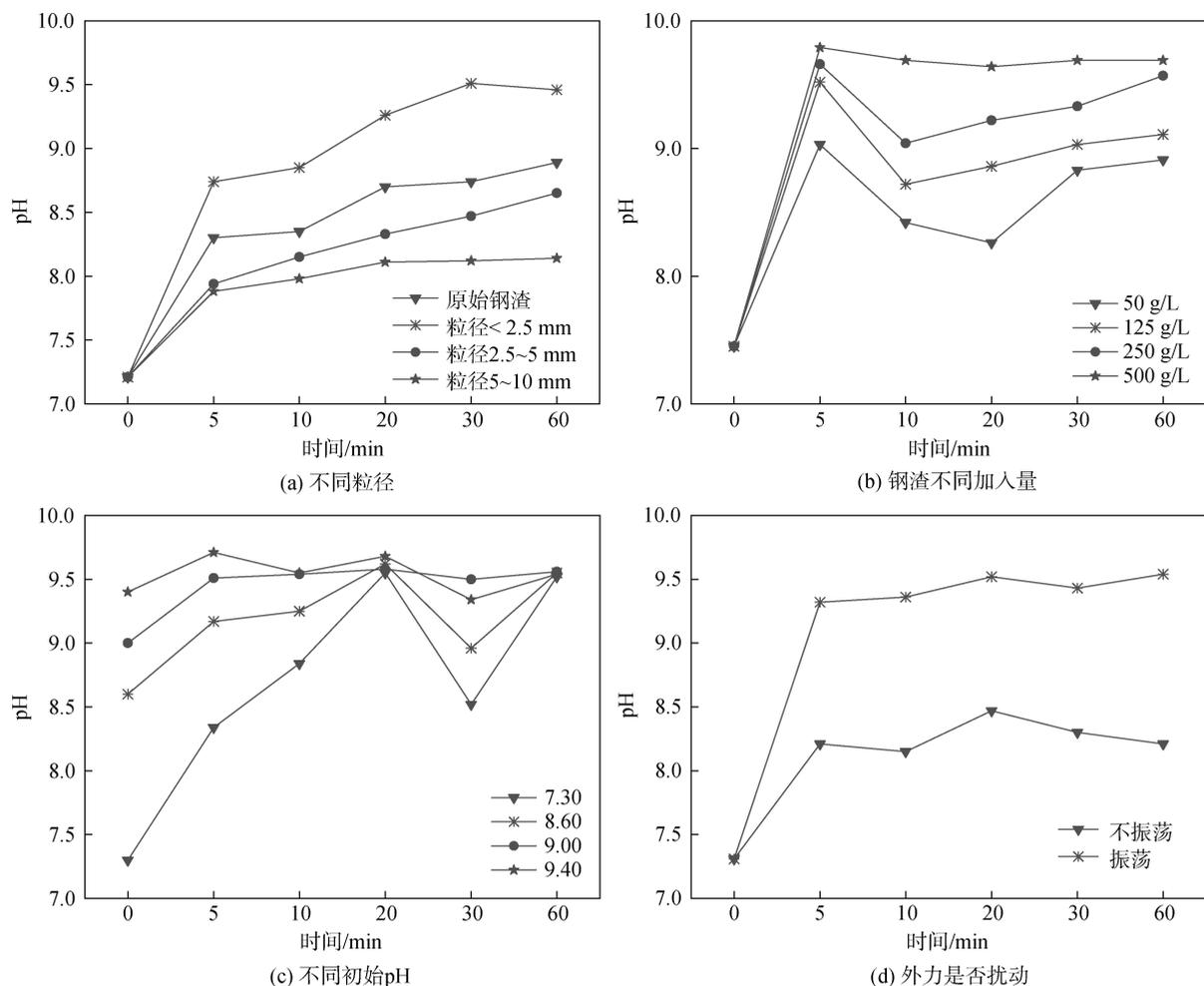


图 1 不同环境条件下钢渣/海水体系浸出液的 pH 变化

Fig. 1 pH change of the steel slag/seawater systems under different environmental conditions

2.2 不同环境条件下钢渣/海水体系各实验组固碳量变化

在考察不同环境条件下钢渣/海水体系浸出液 pH 变化的同时,用稀硫酸滴定浸出液。抽滤获得的钢渣和析出物经过高温煅烧后,可确定不同环境条件下钢渣/海水体系的固碳量^[15],结果如图 2 所示。

对于不同粒径的钢渣(图 2a),钢渣越细即粒径越小时越容易反应,因此粒径小于 2.5 mm 的钢渣/海水体系固定的 CO₂ 最多,主要是因为钢渣粒径越小,比表面积越大,CO₂ 反应的量也越大,所以固碳量也越多。如图 3 所示,钢渣固定 CO₂ 的量随着反应时间的延长变化不大,表明钢渣固定 CO₂ 的反应在初期快速完成,后期固碳反应变缓,其原因是钢渣在固碳过程中,不断形成的 CaCO₃ 会沉积在钢渣及其内部孔道的表面,从而影响钢渣的表面活性,进

一步降低钢渣固定 CO₂ 的速率^[16]。

对于不同含量的钢渣/海水体系(图 2b),随着钢渣与海水的固液比增大即钢渣含量占比增大,在相同的条件作用下,钢渣越多吸收 CO₂ 自然越多,即钢渣固定 CO₂ 的量也随之增加^[17];在室温条件下,钢渣含量为 500 g/L 时,生成碳酸钙远比其他实验组的多,说明即使在每升海水中钢渣含量高达 500 g 时,钢渣/海水体系仍有剩余的固碳能力。

对于不同初始 pH 下钢渣/海水体系,结果显示,海水 pH 为 9.4 时的钢渣固定 CO₂ 能力较其他三个实验组都高,表明借助外加的低浓度碱,可以有效地强化钢渣对 CO₂ 的固定。其原因是在 NaOH 作用下更容易使钢渣中的钙浸出生成 Ca(OH)₂,同时体系中的 NaOH 会吸收 CO₂ 生成 Na₂CO₃, Na₂CO₃ 又会快速与 Ca(OH)₂ 反应生成碳酸钙^[18],因此体系固碳能力得到提升(图 2c)。

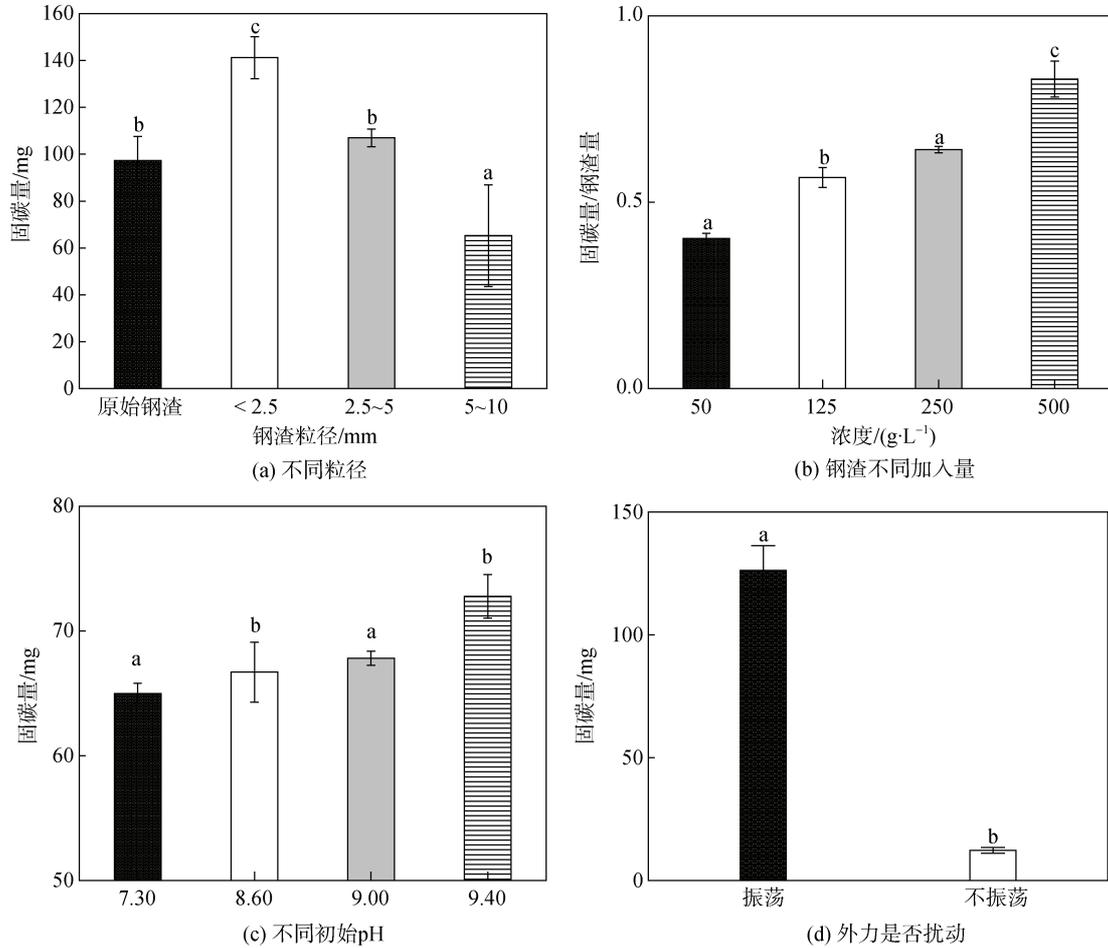


图 2 不同环境条件下钢渣/海水体系固碳量的变化

Fig. 2 Changes of carbon fixation in steel slag/seawater system under different environmental conditions

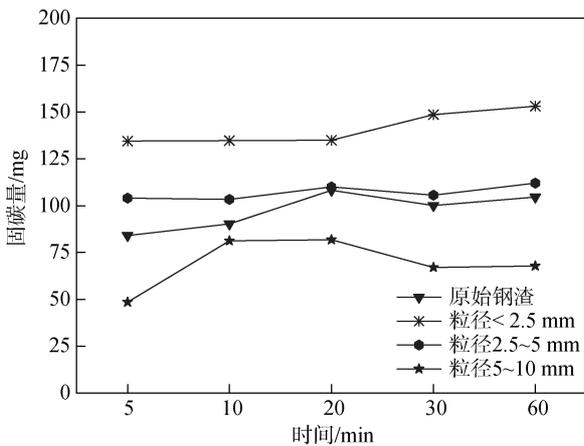


图 3 不同粒径钢渣/海水体系固碳量随时间的变化

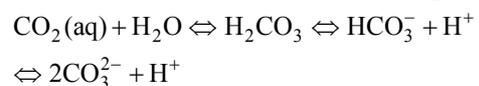
Fig. 3 Change of carbon fixation mass of different grain size with time in the steel slag/seawater systems

在外动力扰动下，振荡能够大幅度地降低扩散传质阻力^[19]，有利于 CO₂ 与 NaOH 反应生成 Na₂CO₃、NaOH 扩散至 CaO 表面反应生成 Ca(OH)₂，生成的

Na₂CO₃ 与 Ca(OH)₂ 有效接触快速生成 CaCO₃，反应速率得到快速提升，固碳量则几乎增加 4 倍(图 2d)。该结果也表明，外力扰动下可以显著降低传质阻力从而提高反应能力，所以在开阔海洋环境下，潮流动力的作用大大提升钢渣固定海水中 CO₂ 的量 and 效率。

2.3 影响钢渣/海水体系固碳效率的因素分析

钢渣在水体中的溶出行为表明^[20]，大部分出厂钢渣在水体中可以有效溶出钙镁元素，促使浸出液 pH 上升，同时通过以下反应吸收部分 CO₂。



从上述反应式可知，一般凡是能促进反应向右进行的作用或因素，都能提升钢渣/水体体系的固碳量。从表 5 中固碳量与各环境要素依赖关系可以看出，固碳量与海水 pH 之间线性方程斜率绝对值最大，说明海水 pH 是影响钢渣在海洋中固碳量的直接因素，钢渣/海水体系维持的 pH 越高，固碳效果越好；

固碳量与钢渣粒径之间的斜率绝对值其次, 钢渣粒径与固碳量呈负相关, 由于钢渣的粒径可直接影响海水的 pH, 从而间接影响钢渣在海水中的固碳能力, 即钢渣粒径越小, 海水的 pH 就越高, 在相同条件下固碳量越多, 固碳效果越好; 固碳量与钢渣含量建立的方程斜率最小, 说明钢渣含量越高, 在相同条件下固定的二氧化碳量越多, 固碳效果越好。

表 5 固碳量与各环境要素的线性相关关系
Tab. 5 Linear correlation ship between carbon fixation mass and different environmental factors

因子	线性方程
固碳量-海水 pH	$y = 42.522x - 205.77$
固碳量-钢渣粒径	$y = -15.179x + 180.36$
固碳量-钢渣含量	$y = 0.0006x + 0.0029$

此外, 钢渣在海水中短期浸泡结果表明, 钢渣粒径的大小、钢渣投入量、外动力的作用及体系能维持的 pH 水平等对钢渣/海水体系固碳效率影响较大, 表现为各环境要素与固碳量呈高度相关特征(表 6)。表 6 中结果显示, 固碳量和海水 pH、固碳量与钢渣含量呈正相关, 固碳量与钢渣粒径呈负相关, 其中固碳量与钢渣粒径的相关性最强($r = -0.998$), 说明钢渣粒径是影响固碳效率高低的根本因子。海水 pH 与钢渣含量之间也存在显著的相关性($r = 0.910$), 因为刚加入钢渣时, 海水的 pH 骤增, 空气中的二氧化碳会与钢渣溶出的钙、镁离子结合生成碳酸钙、碳

酸镁等难溶物质, 反而会抑制钙、镁的进一步溶出, 从而促进钢渣/海水体系中 pH 增加^[21], 且随着钢渣粒径越小、钢渣含量越高抑制作用越强烈; 不过, 随着时间的延长, pH 逐渐下降, 并趋于平缓, 但总体上都高于原来海水的 pH 值。但过高的 pH 反而会使固碳效果下降, 其原因是 pH 过高反应加快导致生成的碳酸钙附着于钢渣表面^[22], 从而阻碍了反应的继续发生, 继而影响固碳效率。

表 6 各环境因素之间相关结果
Tab. 6 Correlation results between carbon fixation mass and environmental factors

因子	固碳量	海水 pH	钢渣粒径	钢渣含量
固碳量	1.000			
海水 pH	0.996**	1.000		
钢渣粒径	-0.998**	-0.991*	1.000	
钢渣含量	0.991**	0.910*	0.102	1.000

注: *表示相关性在 $P < 0.05$ (双侧检验)时显著, **表示相关性在 $P < 0.01$ (双侧检验)时显著。

3 钢渣在海洋环境中的固碳能力评估和应用分析

3.1 钢渣在海水中 90 d 浸泡固碳量变化

为充分了解目标钢渣在实海环境中的固碳水平, 本工作还考察了不同粒径钢渣在海水中浸泡 90d 后较长时间固碳含量变化, 结果如图 4 所示。

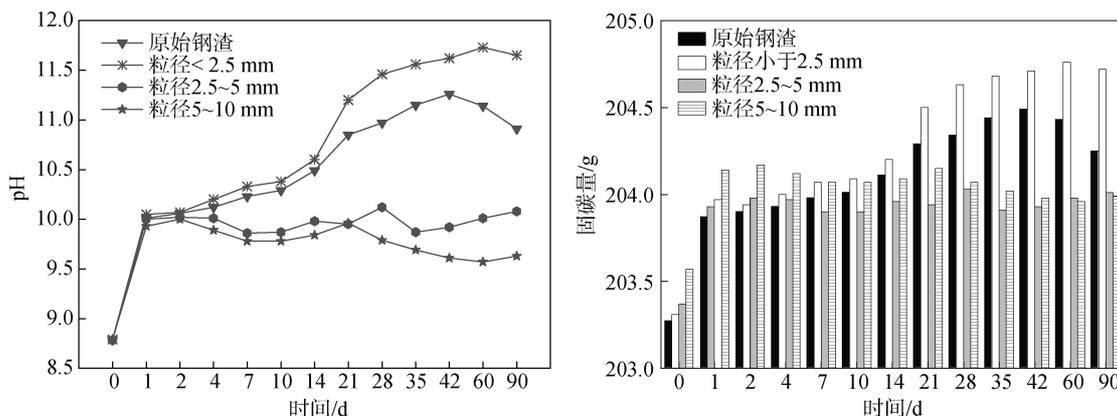


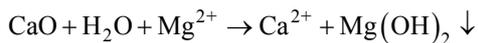
图 4 不同粒径钢渣在海水中 90 d 浸泡期间的 pH 和固碳量变化

Fig. 4 Changes in pH and carbon fixation mass with different grain sizes during 90 d immersion in the steel slag/seawater systems

图 4 表明, 在海水体积一定的情况下, 不同粒径的钢渣在浸泡初期, pH 升高迅速, 一天内 pH 可从 8.70 升高到 10.00; 在中后期, 原始钢渣和较小粒径的钢渣浸泡体系的 pH 仍能缓慢增加, 其中原始钢渣

的 pH 最高升至 11.10, 粒径 < 2.5 mm 钢渣体系 pH 最高可升至 11.60; 而较大粒径的浸泡体系, 2 d 后 pH 开始略有降低, 后期整体稳定。该结果再一次表明, 钢渣粒径越小浸出液 pH 越高, 原因也是由于钢渣中

含有大量的氧化钙、氧化镁等,投加到海水中,会迅速发生水解,使得溶液 pH 值上升;同时钢渣粒径越小,氧化钙、氧化镁水解的量越多,因此 pH 提升越高^[23];对于粒径较大的钢渣,可参与水解反应的有效面积更少,可在更短的时间达到反应平衡,因此浸泡体系后期 pH 变化不大。在浸泡后期 pH 值略有下降的原因可能是由于大气中的 CO₂ 会溶入海水中,致使溶出的钙镁离子等部分离子产生沉淀,从而引起海水 pH 值的缓慢下降;同时,当 CaO 的溶出使海水的 pH 升高到一定值后,会生成 Mg(OH)₂ 沉淀,因此海水中的 Mg²⁺ 起到缓冲作用,避免了海水 pH 值继续升高^[24],如下式:



由图 4 还可看出,不同粒径的钢渣在海水中 90 d 的固碳量变化整体随粒径减小而增大,即随着浸泡时间的增加,钢渣粒径越小固定的二氧化碳越多,粒径较大的钢渣则随固碳时间的增加固碳能力逐渐降低。与浸泡体系 pH 的变化类似,在刚开始的时候,钢渣中的钙镁溶出较快,水解反应最剧烈, pH 升高最快,因此固碳效率最高;随着时间的延长,吸收的 CO₂ 不断增加, pH 逐渐下降,固碳能力也随之降低。该结果也表明,钢渣投放在海水中,尽管初期水体 pH 有显著的提升,但后期由于 CO₂ 的不断吸收, pH 会逐渐降低^[25],因此,对开阔的海洋中,适量投放钢渣,不会对海洋的酸碱环境产生长远的影响。

3.2 钢渣在海洋固碳减排中的应用分析

目前,钢渣通过热闷法、陈化法、热泼法、滚筒法、风淬法、水淬法进行预处理,再通过化学、物理、热力活化等方式激发钢渣活性,进而提取有价值组分、冶炼溶剂、做充填材料、做建材以及应用于农业等方式^[26]进行综合利用,其中做路基材料、沥青路面、制水泥、透水砖等是最为常用的资源化利用方式^[27]。

我国力争 2030 年前实现碳达峰,2060 年前实现碳中和,这对我国能源转型提出了紧迫和更高的要求^[28]。我国钢铁工业未来发展将呈现质量提升、技术提升、绿色发展、降耗减碳、布局优化、产业延伸、流程演变、兼并重组等特点^[29]。2019 年,我国能源消费二氧化碳排放占全球的比重为 29%。当前,全国能源消费产生的二氧化碳排放占二氧化碳排放总量的 85%,占全部温室气体排放的约 70%^[30]。在此大背景下,能源行业低碳发展的关键着力点,是

做好碳排放的加减乘除^[31]。

本工作结果表明,钢渣至于海水中,钙镁均呈正溶出。当钢渣投入海水后,溶出的 Ca、Mg 氧化物促进海水的 pH 升高,同时与海水中的碳酸根离子反应生产难溶的碳酸钙、碳酸镁,促进海水吸收更多大气中的二氧化碳^[32],达到无机固碳的效果。不过,生成的难溶碳酸钙、碳酸镁驻留在钢渣表面又会抑制钢渣中 Ca、Mg 的进一步溶出,且随着投入的钢渣粒径越小、量越多抑制效应越大。总体而言,海水固碳量变化随钢渣粒径减小、钢渣含量的增加而增大,即随着浸泡时间的增加,钢渣粒径越小、钢渣投入量越多固定的二氧化碳越多。而较大粒径的钢渣/体系则随固碳时间的增加固碳能力逐渐降低。因此,钢渣置于海水中,可有效促进海水中 CO₂ 的固定,并通过海水中碳酸盐平衡体系,吸收大气中的 CO₂,所以,钢渣在海洋固碳减排中具有一定的贡献。

本工作的结果还表明,钢渣入海后,新增产物是 CaO、MgO、Si₂O₃、Fe₂O₃、Si、Fe 和少量 P 等^[33]。其中,钢渣中含有的 Si、Fe 和 P 等浮游植物生长生活必需的微量元素,在一定程度上还可促进浮游植物的生长,且浮游植物通过吸收 N、P 等营养盐元素还能缓解海水富营养化^[34]。所以认为钢渣可作为固碳材料投放于近海海域中,在一定程度上可以促进浮游植物的生长达到聚鱼的目的,但又不会加重海域的富营养化程度^[35],还能在一定程度上吸附大气中的二氧化碳,且不会显著改变海水的理化性质^[36]。此外,加入钢渣后,海水的 pH 短期内骤增,但随着时间的延长, pH 逐渐下降,并趋于平缓,但总体上都高于原来海水的 pH 值,从而具有潜在抵抗海水酸化的可能性^[37],总体对海水的生态环境无影响。

综上所述,从海洋生态环境安全的角度看,钢渣应用于海洋环境中,不存在对海洋生态环境方面的负面影响。即使将钢渣实际投放于海洋中可能使局部水体 pH 升高,由于海洋是一个巨大的、开放的缓冲体系,也可缓冲海水中的 pH 值,不会对海水的 pH 值产生太大的影响^[38]。因此,投放一定量的钢渣在实际海洋中,不仅不会污染海水环境,还能在一定范围提高海水 pH 值,从而达到降低海水酸化的可能性,是钢渣循环再利用的有效途径之一。

4 结论

本工作通过考察湛江钢铁滚筒钢渣在不同粒径及不同含量的钢渣/海水体系中的溶出行为,获得了

钢渣在不同浸泡时间下海水中 pH 的变化规律, 评估了钢渣/海水体系的无机固碳能力, 进一步探讨钢渣在海洋中应用可能性, 获得了以下结果:

(1) 对于投放不同粒径、不同含量的钢渣/海水体系, 随着浸泡时间的延长, 浸出液 pH 都随之升高, 然后趋于平缓, 并且钢渣粒径越小、投入钢渣含量越多, 浸出液 pH 增幅越大。其原因是钢渣中含有大量的氧化钙、氧化镁等, 投加到海水中, 会迅速发生水解, 使得溶液 pH 值上升, 但后期由于 CO₂ 的不断吸收, pH 会逐渐降低。

(2) 钢渣粒径的大小、钢渣投入量、外动力的作用及体系能维持的 pH 水平等对钢渣/海水体系固碳效率影响较大, 且钢渣粒径的大小是钢渣固碳能力的最直接影响因素。

(3) 分析结果证明, 通过海水中碳酸盐平衡体系, 将钢渣投入到海洋中不仅可以有效吸收大气中的 CO₂, 促进海水中 CO₂ 的固定, 且在一定程度上还可促进浮游植物的生长达到聚鱼的目的, 又能缓解海水富营养化, 而不显著影响海水的理化性质。所以认为, 投放一定量的钢渣在海洋中进行无机固碳具有一定的生态环境安全性。

参考文献:

- [1] 乔军志, 胡春林, 陈中学. 钢渣作为路用材料的研究及应用[J]. 建材世界, 2005, 26(5): 6-8.
QIAO Junzhi, HU Chunlin, CHEN Zhongxue. Research and Application of Steel Slag as Road Material[J]. Building materials world, 2005, 26(5): 6-8.
- [2] 桑玫, 李元干. 热焖粉化钢渣作沟槽回填材料的应用研究[J]. 中国市政工程, 2002, 12(1): 3-5.
SANG Mei, LI Yuangan. Study of Thermal Powdered Slag Used for Trench Backfill[J]. China Municipal Engineering, 2002, 12(1): 3-5.
- [3] 刘新, 刁晓东, 宿利平, 等. 钢渣沥青混合料在路面表层的应用技术研究[J]. 市政技术, 2019, 37(4): 47-49, 53.
LIU Xin, DIAO Xiaodong, SU Liping, et al. Applied Technology Research of Large Proportion Steel Slag Asphalt Mixture for Pavement Surface Layer[J]. Municipal Technology, 2019, 37(4): 47-49, 53.
- [4] 郝文杰. 钢渣混凝土固化体—藻类系统对富营养化海水中磷酸盐和硝酸盐去除的实验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
HAO Wenjie. Studies on removal efficiency of nitrogen and phosphorus from eutrophic seawater with “solidified slag concrete - macroalgae” system[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [5] 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]. 青岛: 中国科学院大学(海洋研究所), 2007.
XU Gang. The impact of steelmaking slag on the marine ecology environment and exploration research of carbon by biology[D]. Qingdao: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Oceanography), 2007.
- [6] 高扬, 何念鹏, 汪亚峰. 生态系统固碳特征及其研究进展[J]. 自然资源学报, 2013, 28(7): 1264-1274.
GAO Yang, HE Nianpeng, WANG Yafeng. Characteristics of Carbon sequestration by ecosystem and progress in its research[J]. Journal of Natural Resources, 2013, 28(7): 1264-1274.
- [7] 吴昊泽, 赵华磊, 谭文杰, 等. CO₂ 预养护钢渣粗粉制备大掺量钢渣水泥的研究[C]//2009 年. 焦作: 中国硅酸盐学会水泥分会首届学术年会, 2009.
WU Haoze, ZHAO Hualei, TAN Wenjie, et al. Study on the preparation of large-amount steel slag cement from CO₂ pre-cured steel slag coarse powder[C]// 2009. Jiaozuo: The First Annual Conference of cement branch of China Portland Society, 2009.
- [8] 邱潇涵, 程传东, 刘强, 等. 海洋碳汇与温室效应[J]. 管理观察, 2017, 35: 77-81, 84.
QIU Xiaohan, CHENG Chuandong, LIU Qiang, et al. Marine carbon sinks and greenhouse effect[J]. Management Watch, 2017, 35: 77-81, 84.
- [9] ZHAO Qing, LI Jingyu, YOU Kaiwen, et al. Recovery of calcium and magnesium bearing phases from iron- and steelmaking slag for CO₂ sequestration[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 135(12): 81-90.
- [10] 王日伟, 周宏仓, 何都良, 等. 低浓度碱强化钢渣固定 CO₂[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(27): 333-337.
WANG Riwei, ZHOU Hongcang, HE Dulian, et al. Dilute alkali enhance steelmaking slag direct CO₂ sequestration[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(27): 333-337.
- [11] 容宇媚, 张际标, 梁可安, 等. 湛江钢铁钢渣混凝土在海水中的溶出行为与特征[J]. 广东化工, 2020, 47(19): 51-57.
RONG Yumei, ZHANG Jibiao, LIANG Kean, et al. Leaching behavior and characteristics of Zhanjiang steel slag concrete in seawater[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(19): 51-57.
- [12] 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 study on steel slag for its reconstruction, composition and performance[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [13] 赵文甫. CO₂ 对 HCl-NaOH 滴定体系的影响[J]. 南阳师范学院学报(自然科学版), 2003, 13(12): 44-47.

- ZHAO Wenfu. Effect of CO₂ on HCl-NaOH titration system[J]. Journal of Nanyang Normal University (Natural Science Edition), 2003, 13(12): 44-47.
- [14] 魏欣蕾, 倪文, 王雪, 等. 钢渣碳化技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(221): 102-107.
WEI Xinlei, NI Wen, WANG Xue, et al. Current Research of the Carbonization Technology of Steel Slag[J]. Conservation and Utilization of Minerals, 2019, 39(221): 102-107.
- [15] 涂茂霞, 雷泽, 吕晓芳, 等. 水淬钢渣碳化固定 CO₂[J]. 环境工程学报, 2015, 68(9): 4514-4518.
TU Maoxia, LEI Ze, LV Xiaofang, et al. Carbon dioxide sequestration using water quenched steel slag[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 68(9): 4514-4518.
- [16] 张明明. 钙基高温二氧化碳吸附材料的制备及其吸附性能[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
ZHANG Mingming. Preparation of calcium Based High-temperature CO₂ Adsorbent and Adsorption Performance[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [17] BACIOCCHI R, COSTA G, POLETTINI A, et al. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 4859-4866.
- [18] 胡明强. 基于难溶碳酸盐沉淀形成的海水封存二氧化碳研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.
HU Mingqiang. Study on CO₂ sequestration through carbonate precipitate formation in sea water[D]. Jinan: Shandong University, 2011.
- [19] 马安杰. 流化床钢渣碳化固定二氧化碳研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018.
MA Anjie. Research on Steel Slag for CO₂ Sequestration in Fluidized Bed[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2018.
- [20] 资春芳, 李宏杰, 刘莲云, 等. 钢渣在海水中的溶出行为研究[C]// 2008 年全国冶金物理化学学术会议专辑(下册). 贵阳, 2008.
ZI Chunfang, LI Hongjie, LIU Lianyun, et al. Dissolution behavior of steelmaking slag into seawater[C]// National Conference on Metallurgical Physical Chemistry in 2008 (Volume 2). Guiyang, 2008.
- [21] 曾维国, 张建昌, 王立涛, 等. 碳钢在高矿化度条件 CO₂ 环境中的腐蚀行为研究[J]. 中国特种设备安全, 2020, 36(9): 49-53, 56.
ZENG Weiguo, ZHANG Jianchang, WANG Litao, et al. Corrosion behavior of carbon steel in high salinity CO₂ environment[J]. China Special Equipment Safety, 2020, 36(9): 49-53, 56.
- [22] 邓岳. 钢渣在天津港东突堤矿建泊位建设中的应用[J]. 交通环保, 2003, 24(S1): 69-71.
DENG Yue. Application of steel slag in the construction of berths in the construction of The East Tudi Mine in Tianjin Port[J]. Journal of Transportation and Environmental Protection, 2003, 24(S1): 69-71.
- [23] ZHANG Xiaorui, MATSUURA Hiroyuki, TSUKIHASHI Fumitaka. Dissolution mechanism of various elements into seawater for recycling of steelmaking slag[J]. ISIJ International, 2012, 52(5): 928-933.
- [24] 张正斌, 刘莲生, 郑士淮, 等. 海洋物理化学进展[J]. 青岛海洋大学学报, 1989, 4(2): 16-17.
ZHANG Zhengbin, LIU Liansheng, ZHENG Shi-huai, et al. Progress in Marine Physical Chemistry[J]. Journal of Ocean University of Qingdao, 1989, 4(2): 16-17.
- [25] LANG Y, MATSUURA H, TSUKIHASHI F. Long-term dissolution behavior of steelmaking slag and its composite materials in seawater[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2017, 3(4): 729-736.
- [26] 伍秀群, 王阳. 浅谈钢渣的综合利用现状[J]. 低碳世界, 2021, 11(3): 10-11.
WU Xiuqun, WANG Yang. Discussion on the comprehensive utilization status of steel slag[J]. Low Carbon World, 2021, 11(3): 10-11.
- [27] 朱桂林, 杨景玲, 郝以党, 等. 我国钢铁渣综合利用“十一五”现状和“十二五”展望[J]. 中国钢铁业, 2011, 31(7): 12-17.
ZHU Guilin, YANG Jingling, HAO Yidang, et al. The status quo of the “Eleventh Five-Year Plan” and the “Twelfth Five-Year Plan” outlook for the comprehensive utilization of steel slag in China[J]. China Iron & Steel Industry, 2011, 31(7): 12-17.
- [28] 朱民. 碳达峰碳中和必将重构中国经济[N]. 联合时报, 2021-05-11.006.
ZHU Min. Carbon peak carbon neutrality will inevitably reconstruct China's economy[N]. United Times, 2021-05-11.006.
- [29] 郝阳, 彭锋, 晋岩, 等. 我国炼钢固废利用现状与发展趋势[J]. 中国钢铁业, 2020, 17(3): 34-38.
HAO Yang, PENG Feng, JIN Yan, et al. Status and development trend of utilization of solid waste in steelmaking in China[J]. China Iron & Steel Industry, 2020, 17(3): 34-38.
- [30] 苏言. 实现碳达峰碳中和是一场深刻变革[N]. 新华日报, 2021-05-13.001.
SU Yan. Achieving carbon peak carbon neutrality is a profound change[N]. Xinhua Daily, 2021-05-13.001.
- [31] 瞿剑. 能源低碳发展要做好碳排放的加减乘除[N]. 科技日报, 2020-12-10.004.
QU Jian. Low-carbon energy development should do a good job in adding, subtracting, multiplying and dividing carbon emissions[N]. Science & Technology Daily, 2020-12-10.004.

- [32] FUTATSUKA T, SHITOGIDEN K, MIKI T, et al. Dissolution behavior of nutrition elements from steelmaking slag into seawater[J]. *ISIJ International*, 2004, 44(4): 753-761.
- [33] HARAGUCHI K, SUZUKI K, TANIGUCHI A. Effects of steelmaking slag addition on growth of marine phytoplankton[J]. *ISIJ International*, 2003, 43(9): 1461-1468.
- [34] MATSUURA H, ZHANG X, ZANG L, et al. Dissolution mechanisms of steelmaking slags in sea water[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2017, 126(1-2): 11-21.
- [35] XIE H P, WANG Y F, JU Y, et al. Simultaneous mineralization of CO₂ and recovery of soluble potassium using earth-abundant potassium feldspar[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(1): 128-132.
- [36] 魏欣蕾, 倪文, 王雪, 等. 钢渣碳化技术研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(3): 99-104.
- WEI Xinlei, NI Wen, WANG Xue, et al. Current research of the carbonization technology of steel slag[J]. *Conservation and Utilization of Minerals*, 2019, 39(3): 99-104.
- [37] DOUCET F J. Effective CO₂ specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 23(3): 262-269.
- [38] 史云娣. 钢渣处理海水中重金属和磷酸盐的实验研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2010.
- SHI Yundi. Experimental Studies of Heavy Metals and Phosphate in Seawater with Steel Slag[D]. Qingdao: Qingdao Technological University, 2010.

Inorganic carbon fixation behavior of steel slag in seawater and its application in coastal environments

KE Sheng^{1, 3}, LIAN Jing², LIANG Ke-an², HUANG Jia-tian², XIAO Yong-xian², ZHANG Ji-biao^{1, 2}, CHEN Chun-liang^{1, 3}

(1. Monitoring Center of Marine Resources and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 2. College of Chemistry and Environmental Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 3. Analytical and Testing Center, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Received: Jun. 24, 2021

Key words: steel slag; seawater; leaching characteristics; carbon fixation capacity

Abstract: Steel slag is an underutilized resource that is produced as a by-product of the steelmaking process. When steel slag is added to water, it significantly increases the pH level and absorbs a substantial amount of CO₂. The pH change characteristics and carbon fixation capacity in the steel slag/seawater system were investigated under different conditions such as particle size, steel slag content, initial pH, and external force disturbance to understand the environmental feasibility of steel slag application in coastal environments. The results show that under different conditions, the pH of the slag/seawater system increases rapidly in the initial stage and tends to stabilize as immersion time increases. The pH increase of the leaching solution was mainly due to particle size, steel slag content, initial pH, and external force disturbance. Furthermore, the carbon fixation efficiency in the steel slag/seawater system is influenced by the pH level that can be maintained by the leaching solution, and the particle size of steel slag is the most direct factor affecting its carbon fixation ability. The results of this work also show that dumping a specific amount of steel slag into the real sea environment can help prevent the local acidification of seawater while achieving the goals of carbon fixing and emission reduction. Therefore, the application of steel slag in the coastal environment is feasible from an environmental protection perspective.

(本文编辑: 康亦兼)