

DOI:10.13205/j.hjgc.202403021

吴跃东, 闫文, 岳昌盛, 等. 钢渣碳酸化及微生物矿化提升技术的理论研究与探索[J]. 环境工程, 2024, 42(3): 171-175.

钢渣碳酸化及微生物矿化提升技术的 理论研究与探索

吴跃东^{1,2} 闫文^{1,2} 岳昌盛^{1,2} 吴龙^{1,2} 彭犇^{1,2*}

(1. 中冶节能环保有限责任公司, 北京 100088; 2. 中冶建筑研究总院有限公司, 北京 100088)

摘 要: 我国是 CO₂ 排放大国, 水泥、钢铁、化工等高碳排放行业节能降碳势在必行。钢渣碳酸化是利用冶金固废转炉渣吸收捕集温室气体 CO₂ 的低碳技术, 既可实现 CO₂ 捕集消纳, 还可通过碳酸化反应实现钢渣的安定化处理, 提升钢渣建材制品性能。因此, 钢渣碳酸化技术应用前景较为广阔。基于此, 详细介绍了国内外钢渣碳酸化技术研究、发展及存在问题, 进一步分析了前沿的微生物碳酸化钢渣技术及其应用情况。提出应加强开发低投入、高成效的碳酸化效率提升技术, 如钢渣微生物碳酸化技术, 在保证碳酸化钢渣凝胶特性的同时, 同步提升钢渣碳酸化效率和速率, 以具有实现钢渣资源化利用和碳减排的重大意义。

关键词: 钢渣; 碳酸化; 微生物; 应用

THEORETICAL RESEARCH AND APPLICATION OF CARBONATION AND MICROBIAL MINERALIZATION OF STEEL SLAG

WU Yuedong^{1,2}, LÜ Wen^{1,2}, YUE Changsheng^{1,2}, WU Long^{1,2}, PENG Ben^{1,2*}

(1. Energy Conservation and Environment Protection Co., Ltd., MCC Group, Beijing 100088, China;

2. Central Research Institute of Building and Construction Co., Ltd., MCC Group, Beijing 100088, China)

Abstract: China is a major emitter of carbon dioxide, therefore, energy conservation and carbon reduction in high carbon emitting industries such as cement, steel, and chemicals are imperative. Steel slag carbonation is a low-carbon technology that utilizes metallurgical solid waste converter slag to absorb and capture greenhouse gas carbon dioxide. It can not only achieve carbon dioxide capture and consumption, but also stabilize steel slag through carbonation reaction, improving the performance of steel slag building materials. Therefore, the application prospects of steel slag carbonation technology are relatively broad. Based on this, a detailed introduction was given to the research, development, and existing problems of steel slag carbonation technology at home and abroad. Further analysis was conducted on the cutting-edge microbial carbonation technology for steel slag and its application. It is proposed to strengthen the development of low input and high effect carbonation efficiency improvement technology, such as steel slag microbial carbonation technology, to simultaneously improve the efficiency and rate of steel slag carbonation while ensuring the gel characteristics of carbonated steel slag, which will help to realize the resource utilization of steel slag and carbon reduction.

Keywords: steel slag; carbonation; microorganisms; application

收稿日期: 2023-02-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52178264, 52178265)

第一作者: 吴跃东 (1992-), 男, 博士, 主要从事冶金固废及工程结构材料研究。wuyuedong2015@163.com

* 通信作者: 彭犇 (1985-), 男, 正高级工程师, 主要从事冶炼渣处理与综合利用技术研究和工程化应用。pengben@cribc.com

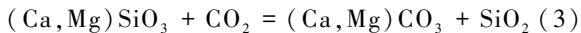
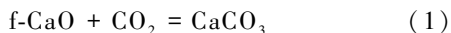
0 引言

2022 年我国碳排放总量居世界第一,一直以来面临着巨大的碳减排压力^[1]。2020 年我国发布“30·60”双碳目标:力争 2030 年前 CO₂ 排放达到峰值,力争 2060 年前实现碳中和目标^[2]。因此,我国亟须在煤炭、钢铁、化工、水泥等高耗能行业节能降碳技术进行科研攻关。

我国是钢铁大国,每年粗钢产量超 10 亿 t,钢渣作为钢铁冶炼的主要副产物,其年产生量也较为巨大,远超 1 亿 t。然而,我国钢渣的综合资源化利用率仅为 30% 左右,钢渣大规模堆积、生产环境保护压力大^[3,4]。钢渣中含有硅酸三钙、硅酸二钙等活性物质,凝胶性能与水泥熟料接近,具有可循环利用替代部分水泥熟料或制备混凝土等场景的潜力,可在实现钢渣资源化循环利用的同时,减少水泥等行业的能耗和温室气体排放^[5]。然而,目前钢渣在综合利用过程中出现了建筑墙面开裂、道路质量差等问题,严重影响相关工程建设质量和服役寿命,原因主要是钢渣体积稳定性差^[6]。

钢渣碳化技术是 1 项通过钢渣实现碳捕集的低碳技术。具体理论依据如下:钢渣中含有 f-CaO、f-MgO 等碱性矿物,同时含有 C₃S、β-C₃S 等具有水化活性的矿相,在发生碳化反应过程中可生成相应的钙镁碳酸盐,该矿相与水化产物 C—S—H 相皆可促进钢渣制品力学性能的提升。

钢渣碳化主要反应见式(1)~(3):



近些年,国内外研究者针对钢渣碳化技术的研究已比较深入,相关技术可分为直接碳化技术和间接碳化技术,内容聚焦于钢渣固碳工艺流程和拓展建材制品种类(钢渣砖、板、钢渣骨料及其制备的混凝土)等方面^[7,8],全面分析了钢渣碳化的基本原理,开辟了多条钢渣碳化工艺路线,探索了以钢渣为原料制备不同类别的钢渣建材制品及其应用的工艺技术。另外,由于钢渣的碳化反应速率低,钢渣碳化反应过程中会降低钢渣活性的问题,进一步提高钢渣碳化效率也是研究热点。然而,现有综述对钢渣碳化技术阐述不够全面,针对解决钢渣碳化反应速率和效率双低问题的研究不够深入,对于将微生物手段引入钢渣碳化体系的探讨更是鲜有提及。

因此,本文针对近些年国内外对于钢渣碳化技术以及效率提升技术进行了全面总结,并介绍了前沿的微生物碳化钢渣技术及其应用情况,为钢渣碳化技术推广应用中尚需解决的关键问题提出了建议,有利于攻克碳化技术的应用瓶颈,推动钢渣在水泥、道路等行业的规模化应用,助力钢铁、水泥等产业的碳减排工作推进,凸显“以废治废”的低碳绿色发展理论。

1 钢渣碳化技术研究现状

1.1 钢渣碳化过程反应机理研究

国外在钢渣碳化的研究较早,主要研究利用矿石、大宗碱性固废,如钢渣等中的碱金属氧化物以及硅酸盐矿物,与 CO₂ 发生碳化反应实现 CO₂ 的捕集与固定^[9]。最早可收集到的钢渣碳化技术研究,是 Seifritz^[10] 于 1990 年在 Nature 上提出的,模拟研究了蛇纹石、橄榄石等自然矿物固定 CO₂ 的过程。Huijgen 等^[11,12] 研究了钢渣在溶液条件下的碳化过程,发现碳化反应形成的方解石仅在钢渣颗粒的表面存在,内部未发现相应的碳化反应产物。Bacocchi 等^[13] 分析了 CO₂ 分压与液固比对转炉渣的碳化反应过程的影响,结果显示,当 CO₂ 分压为 0.1 时,转炉渣的最大固碳量为 8%,当分压进一步提升达到 1 时,固碳量可达到 40.3%。Stolaroff 等^[14] 以钢渣为主要原料,将 CO₂ 溶解于水中并通过喷雾枪将水喷到钢渣中,以研究钢渣的碳捕集能力,发现在反应持续一定时间后,钢渣表面发生矿化,生成了一定量的钙镁碳酸盐矿物,认为该方法的处理成本与海洋消纳 CO₂ 的成本相近。彭犇等^[15] 系统性研究了钢渣碳化的动力学过程,结果显示,在单一 CO₂ 气氛下,碳化温度越高,反应速率越快,且在 873~973 K 下碳化速率最高;另外,在水蒸气和 CO₂ 的复合气氛下,碳化反应速率也得到提升,说明水蒸气的加入有助于碳化反应的进行。

1.2 碳化对钢渣应用性能的影响机制研究

目前,钢渣在建材领域应用未能大规模应用,原因主要是钢渣体积稳定性不高,无法满足部分建材对胶材、粗细骨料性能的需求。钢渣碳化不仅实现了对 CO₂ 的固定,还同步提升了钢渣作为建材生产原材料的应用性能,有助于解决钢渣体积稳定性问题,推动钢渣在建材领域的推广应用。基于此,国内外学者围绕钢渣碳化对钢渣应用性能的影响进行了广泛研究,主要聚焦在钢渣的体积稳定性和水化特性等

性能的影响,其中体积稳定性通过 f-CaO、f-MgO 含量、浸水膨胀率等指标进行评价;此外,部分学者对碳酸化钢渣在建材中应用的工作性、耐久性等进行了研究。

房延凤^[16]研究了碳酸化处理对钢渣的体积稳定性和水化性能的影响,结果表明:碳酸化处理可大幅降低钢渣中 f-CaO 和 f-MgO 含量,从而提升体积稳定性,但是钢渣中 C_3S 、 C_2S 等矿相也会与 CO_2 发生碳酸化反应,导致钢渣水化性能降低。姚恒山等^[17]研究了加速碳酸化对钢渣体积稳定性性能的影响,发现钢渣生坯在碳酸化过程中会发生致密化,以致钢渣生坯块的孔隙率下降,碳酸化 7 d 后,坯体的孔隙率从 26.84% 降低至 16.67%,同时发现钢渣中 $Ca_2(Al, Fe)_2O_3$ 和 FeO 等物相无法被碳化。顾杨杨^[18]探索了碳酸化钢渣制品耐久性能变化,发现在 SO_4^{2-} 等侵蚀环境下,较低程度的侵蚀有助于钢渣制品致密度提升,优化钢渣制品的力学性能;与经过水养后的二次碳酸化相比,常规环境下碳酸化钢渣制品的抗碳化水平较高。同样,姚恒山^[19]进行了相似的研究工作,发现延长碳酸化时间和提升碳化压力可促进 C_3S 和 $\gamma-C_2S$ 矿物碳酸化,同时其制品性能能够得到进一步提升。

1.3 钢渣碳酸化效率提升研究

目前对于钢渣碳酸化技术的研究较为广泛,但目前仍未实现 CO_2 的规模化消纳,原因主要是钢渣的碳酸化反应速率低。Bacocchi 等^[20]研究发现,钢渣在碳酸化过程中会在表面生成薄薄的富硅钝化层,降低碳酸化反应度;同时,钢渣碳酸化反应过程中会降低钢渣活性,所以迫切需要进行相关研究以同步提升碳酸化钢渣活性和反应效率。

涂茂霞^[21]等研究了粒径对钢渣碳酸化速率的影响,结果表明:当钢渣粒径增长至 $17.1\ \mu m$,钢渣固碳率达到最高值 27.9%,但随着粒径继续增大,其固碳率逐渐下降。Mo 等^[22]在常压下利用 CO_2 碳酸化处理钢渣制品,结果显示,碳酸化处理后的钢渣制品性能远优于未处理钢渣制品,且通过提升碳酸化过程中 CO_2 压力,可以提升钢渣碳酸化反应速率。这可能是由于溶液中 CO_3^{3-} 或 HCO_3^{3-} 的形成速率得到了大幅提升。王日伟等^[23]研究发现,过多的 CO_2 溶解会引起钢渣的孔隙溶液 pH 值降低,不利于钢渣碳酸化程度提升。Chang^[24]等研究发现, CO_2 体积分数过高会抑制钢渣孔隙溶液中碳酸盐的形成,降低了碳酸化反应

效率。储健^[25]研究发现,常压下当 CO_2 浓度不足 20% 时,钢渣制品的碳酸化反应速率极低,当浓度提升至 25% 时,反应速率提升极为显著。侯贵华等^[26]研究了碳酸化反应温度和时间对钢渣碳酸化处理效果的影响,发现碳酸化过程中环境温度越高,钢渣制品的强度越高;碳酸化处理时间越长,钢渣制品的抗压强度越高。

为了解决该技术难题,虽然国内外研究者还提出了通过提高反应温度、钢渣粒度、 CO_2 分压、环境压力以及采取超临界 CO_2 、超声等方式提升钢渣的反应速率,但处理成本将大幅度提高,限制了其进一步推广应用。

1.4 钢渣微生物矿化技术研究

针对上述钢渣碳酸化方法碳酸化反应速率低的问题,近些年国内有部分学者提出利用微生物实现钢渣快速矿化的技术,这是一种基于间接碳酸化技术演变而来的新型碳酸化技术,较为前沿^[27-33]。

钢渣微生物矿化技术利用酸作为溶剂将钢渣中的矿物溶解,在 CO_2 环境下进行碳酸化反应,具体反应过程可分为以下 3 个步骤:1) CO_2 的溶解;2) 矿物 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子溶出;3) 碳酸盐形成沉淀并析出。微生物的加入可实现钢渣内部的化学条件调节(不同种类微生物以及多种微生物复合条件效果不同),将 f-CaO 和 f-MgO 的反应由界面化学反应控制转变为固态膜扩散控制,加速 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶出,显著提升钢渣中对安定性造成破坏的主要成分 f-CaO 和 f-MgO 的碳酸化反应速率^[33-35]。

王瑞兴等^[27]率先尝试提出基于碳酸酐酶微生物的碳酸化钢渣方法:在钢渣中添加可产碳酸酐酶的微生物,该微生物代谢分泌产生的碳酸酐酶可以加速通入钢渣中的 CO_2 水解速率。每个碳酸酐酶分子能在 1 s 内催化 1.4×10^6 个 CO_2 分子和水结合成 H_2CO_3 ,而常规条件下 CO_2 水合速率较为缓慢,一级反应速率常数仅为 $5 \times 10^{-2} s^{-1}$,然而经过碳酸酐酶的催化,一级反应常数可达到 $1.6 \times 10^6 s^{-1}$, CO_2 的吸收转化速率得到显著提升,大大加速了 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的结合,形成生物矿物碳酸盐并填充在钢渣空隙中,使得添加微生物后的钢渣碳酸化效率提高。他们通过试验对比研究了加入微生物前后的钢渣制品的碳化速率和强度,结果表明:添加微生物组的钢渣反应速率提升了 36%,强度提高了 11 倍左右,证实了微生物加速钢渣固碳速率和效果的可行性。由此可知,在该微

生物作用下不仅可提高钢渣的碳酸化反应速率和效率,而且还可提高钢渣制品的安定性和强度。钱春香等^[28]研究了不同微生物及其掺量对钢渣碳酸化反应和安定性能的影响,结果显示:与常规碳酸化相比,微生物掺入时钢渣中的 f-CaO 完全反应, f-MgO 反应程度提高了 15% 左右,钢渣体积稳定性极大提升的同时,钢渣的碳酸化效率明显提升,其认为这是由于微生物在掺入钢渣后起到促进碳酸盐矿物形成的作用。

1.5 微生物碳酸化钢渣应用探索

为进一步探索微生物碳酸化钢渣应用情况及规模化处理的可行性,刘雨^[27]研究了湿含量、微生物种类等参数对碳酸化钢渣建材制品的影响,发现随着水灰比降低,微生物的作用效果逐渐减弱,不利于钢渣碳酸化进程的加速;当水灰比为 0.2 时,微生物对钢渣碳酸化的反应速率提升影响较为明显。同时,其认为外掺 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可提升钢渣制品的强度以及碳化物的结晶程度和产量,醋酸的加入可有效提升微生物对钢渣碳酸化反应速率。在最优条件下,制备了微生物碳酸化钢渣砖,经处理 8 h 后,其 2 d 抗压和抗折强度分别达到 25.3, 7.86 MPa。钱春香等^[34,35]提出了复合微生物钢渣碳酸化技术路线并分析了其作用机理,发现复合微生物作用下 f-CaO、f-MgO 的反应表观活化能大幅下降,碳酸化反应速率显著提升,当酶活性为 0.41 U/mL 时,碳酸钙沉积速率常数为 $5.75 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。此外,他们以微生物碳酸化处理的钢渣粉为原料,制备微生物碳酸化钢渣道路制品,发现微生物矿化钢渣凝胶材料的强度提升明显,最高达到 55.7 MPa,体积稳定性极佳,生产的微生物碳酸化钢渣道路制品稳定、强度高、耐久性好,相关性能指标完全满足国家相关产品标准,并在国内多项市政工程中得到了应用。

2 结 论

综上,钢渣的碳酸化技术具有前景的碳减排技术,不仅可捕集 CO_2 ,还可改善钢渣的胶结性能和体积稳定性,且该技术将促进钢渣资源化利用率的大幅提升,减少钢渣堆积,缓解钢铁企业环境压力,推动水泥等应用行业碳减排。基于此,笔者归纳出以下几点结论和建议:

1) 钢渣碳酸化主要存在碳酸化效率低和速率低的问题,导致该技术至今无法实现规模化应用。应加强开发低投入、高成效的碳酸化效率提升技术,在保证碳酸化钢渣凝胶特性的同时,同步提升钢渣碳酸化

效率和速率。

2) 微生物碳酸化钢渣技术是一种升级版的碳酸化技术,通过添加微生物的催化作用,实现钢渣碳酸化效率的提升,技术优势较为明显,前景良好,同时在现有研究成果基础上扩大该技术的处理规模,解决规模化应用涉及的专用设备开发、规模化稳定化处理问题。

3) 应加强跨领域联合技术攻关,大力发展钢渣碳酸化高效处理技术,助力钢渣碳酸化技术的产业化发展。

参考文献

- [1] 姚雁彬. “碳中和”愿景下我国城市生活垃圾低碳管理研究:时空演化、驱动因素、减排路径[D]. 扬州:扬州大学,2022.
- [2] 郭晓玉. 基于绿色技术创新视角下的煤炭企业价值评估研究[D]. 呼和浩特:内蒙古财经大学,2022.
- [3] 吴跃东,彭霖,吴龙,等. 国内外钢渣处理与资源化利用技术发展现状综述[J]. 环境工程,2021,39(1):161-165.
- [4] 任旭,王会刚,吴跃东,等. “双碳”目标下钢渣处理及资源化利用探讨[J]. 环境工程,2022,40(8):220-224.
- [5] 裴建德. 利用冶金渣制备硅钙基多元体系陶瓷的机理及应用研究[D]. 北京:北京科技大学,2019.
- [6] 王丹. 钢渣碳酸化过程中碳酸钙生长与性能关系[D]. 大连:大连理工大学,2020.
- [7] MASLEHUDDIN M, SHARIF A M, SHAMEEM M. Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes[J]. Construction and Building Materials, 2003, 17(2): 105-112.
- [8] WANG Q, YAN P Y. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1134-1140.
- [9] 李刚林. 碳化钢渣制备墙体建材制品[D]. 济南:济南大学,2015.
- [10] SEIFRITZ W. CO_2 disposal by means of silicates[J]. 1990, 345: 486.
- [11] HUIJGEN W J J. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation[J]. Wur Wageningen Ur, 2007, 3(8):13.
- [12] HUIJGEN W, WITKAMP G J, COMANS R. Mineral CO_2 sequestration in alkaline solid residues [C]//International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2004.
- [13] BACIOCCHI R, COSTA G, POLETTINI A, et al. Accelerated carbonation of steel slags using CO_2 diluted sources: CO_2 uptakes and energy requirements[J]. Frontiers in Energy Research, 2016, 3: 56.
- [14] STOLAROFF J K, LOWRY G V, KEITH D W. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration[J]. Energy Conversion & Management, 2005, 46(5):687-699.
- [15] 彭霖,岳昌盛,李玉祥,等. 不同条件对钢渣碳酸化反应的影响

及动力学分析[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(11): 3562-3566.

[16] 房延凤. 钢渣中碱性矿物碳酸化及产物衍变规律研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.

[17] 姚恒山, 陈思佳, 陈德伟, 等. 加速碳酸化条件下钢渣块体体积安定性的研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(1): 187-193.

[18] 顾杨杨. 碳酸化钢渣制品的耐久性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.

[19] 姚恒山. 非水硬性硅酸钙碳酸化反应过程研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.

[20] BACIOCCHI R, COSTA G, DI GIANFILIPPO M, et al. Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO₂ uptake and effects on mineralogy[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 302-313.

[21] 涂茂霞, 雷泽, 吕晓芳, 等. 水淬钢渣碳酸化固定 CO₂[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4514-4518.

[22] MO L W, ZHANG F, DENG M. Mechanical performance and microstructure of the calcium carbonate binders produced by carbonating steel slag paste under CO₂ curing[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88: 217-226.

[23] 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): 338-342.

[24] LIANG X, YE Z, CHANG J. Early hydration activity of composite with carbonated steel slag[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 6: 18-26.

[25] 储健. 转炉钢渣碳化砖的试验研究初探[J]. 粉煤灰, 1998(2): 26-28.

[26] 侯贵华, 卢豹, 郜效娇, 等. 新型低钙水泥的制备及其碳化硬化过程[J]. 硅酸盐学报, 2015, 44(2): 112-117.

[27] 刘雨. 微生物固碳钢渣建材制品矿化胶凝机制与调控技术基础研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.

[28] 钱春香, 张霄, 伊海赫. 微生物提升钢渣胶凝材料安定性和强度的作用及机理[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(8): 2363-2371.

[29] 荣辉, 韩兆攀, 唐天佼, 等. 不同介质对微生物矿化钢渣安定性影响效果研究[J]. 新型建筑材料, 2023, 50(1): 113-118.

[30] 孙翠平. 铁盐、钢渣辅助深海微生物除磷效能与机理[D]. 济南: 山东大学, 2015.

[31] 闫萌萌, 黄永炳, 牛晨雨, 等. 微生物改性钢渣去除废水中砷(Ⅲ)的性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2017, 39(4): 69-74, 88.

[32] ZHANG J K, SU P D, LI Y D, et al. Environmental investigation of biomodification of steel slag through microbially induced carbonate precipitation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 101: 282-292.

[33] WANG K, QIAN C X, WANG R X. The properties and mechanism of microbial mineralized steel slag bricks[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113: 815-823.

[34] 伊海赫. 微生物提升钢渣胶凝材料安定性和利用率的作用及机理[D]. 南京: 东南大学, 2020.

[35] 张永胜, 苏依林, 詹其伟. 微生物矿化废渣制备建材制品[J]. 江西建材, 2019(4): 23-24.