

# 水泥在污水处理中的应用

吴晓霞<sup>1,2</sup>, 海 巨<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>国环危险废物处置工程技术(天津)有限公司, 天津

<sup>2</sup>国家环境保护危险废物处置工程技术(天津)中心, 天津

收稿日期: 2023年5月19日; 录用日期: 2023年6月19日; 发布日期: 2023年6月28日

## 摘 要

为将水泥应用于重金属污水处理和垃圾渗滤液COD、氨氮和总氮脱除的研究推向新的高度。本文从水泥应用于污水处理的机理及现状两个方面剖析了水泥应用于污水处理的研究进展, 并在此基础上, 对水泥应用于污水处理的前景进行分析, 并提出以水泥替代同效果且价高的化学药剂, 降低污水处理成本的建议。

## 关键词

水泥, 污水处理, 危险废物, 物化处理

# Application of Cement in Sewage Treatment

Xiaoxia Wu<sup>1,2</sup>, Ju Hai<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Guohuan Hazardous Waste Disposal Engineering Technology (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin

<sup>2</sup>State Environmental Protection Engineering Center (Tianjin) for Hazardous Waste Disposal, Tianjin

Received: May 19<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jun. 19<sup>th</sup>, 2023; published: Jun. 28<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

In order to push the research on cement treatment of heavy metal wastewater and the removal of landfill leachate COD, ammonia nitrogen and total nitrogen to a new height. This paper analyzes the research progress of cement application in sewage treatment, based on the mechanism and current situation of cement application in sewage treatment. Further, the prospect analysis of cement application in sewage treatment was completed, and a proposal was put forward to reduce the cost of sewage treatment, which is to replace the same effect and high price chemical agent with cement.

文章引用: 吴晓霞, 海巨. 水泥在污水处理中的应用[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(3): 688-692.

DOI: 10.12677/aep.2023.133085

## Keywords

Cement, Sewage Treatment, Hazardous Waste, Physical and Chemical Treatment

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

水泥是一种建筑类凝胶材料, 由 75%~80%的石灰石和 20%~25%的粘土烧制而成, 具有很强的水化作用和较好的表面吸附能力[1]。近年来, 随着对水泥研究的不断深入, 使水泥的应用不再局限于建筑行业, 开始向多领域发展, 其中, 水泥应用于重金属污水处理和垃圾渗滤液 COD、氨氮和总氮脱除的研究已逐渐增多。因此, 为将水泥应用的研究水平推向新的高度, 本文在深入剖析水泥应用于污水处理原理的基础上, 对水泥在污水处理中的应用及前景进行分析研究。

## 2. 水泥应用于污水处理的反应机理

水泥为一种多组分固溶体, 主要含有硅酸三钙  $3\text{Ca}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_3\text{S})$ 、硅酸二钙  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$ 、铝酸三钙  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$ 和铁铝酸四钙  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_4\text{AF})$ 等四种水化反应活性物质。水泥与水混合后, 会快速发生物理化学反应, 并产生水化硅酸钙 (C-S-H)、三硫型水化硫铝酸钙 (又称钙矾石)  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}(\text{Aft})$ 、氢氧化钙  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CH})$ 等多种水化产物[2]。有研究表明[3] [4] [5] [6], 水泥中的水化反应活性物质, 不仅可以与重金属离子形成碳酸盐、硅酸盐等沉淀化合物, 而且在发生水化反应后, 可以进一步通过水化反应产物吸附、交换和封装固化重金属, 其中, 起到主要作用的是 C-S-H 和 Aft。C-S-H 是由硅酸三钙  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$  水化反应生成, 凝胶体, 结构主要以  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体聚合态为主, 粒子尺寸在纳米级, 高度无序、微孔量大、比表面积大、负电位较高, 对重金属有吸附、交换、沉淀和封装固化等作用。已有研究发现[7] [8], 水泥去除污水中的 Cd 和 Zn, 是通过 C-S-H 的 Ca 与 Cd、Zn 发生交换作用实现, 而 C-S-H 对污水中 K 和 Na 的去除是通过表面吸附和化学键; 而 Aft 是由  $\text{C}_3\text{A}$  水化后与石膏  $\text{CaSO}_4$  反应生成, 其结构含有大量的连通孔道并具有开放性, 容易失水或被其他离子取代, 因此, Aft 的这种灵活结构可以通过吸附、离子置换等作用固化重金属[9]。目前, 已有试验证明[10] [11] [12], Aft 对镉、锌、铅、铜、铬、钼等重金属具有良好的固化效果。

此外, 水泥对木质素磺酸盐、羟基羧酸盐、多元醇、腐殖酸类、糖类及部分烷基醚类等多种有机物有很好的吸附功能, 并可与多种氯化物类、硫酸盐类、硝酸盐类以及亚硝酸盐类物质发生水化反应[13] [14]。因此, 被引用为吸附剂或添加剂用于脱除渗滤液尾水中部分难被氧化的有机物和无机物, 以降低渗滤液尾水的 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$  和 TN 等值。

## 3. 水泥在污水处理中的应用

### 3.1. 去除重金属

水泥处理重金属的研究开始的比较早, 且研究水泥应用大部分是从水泥水化后形成的 C-S-H、Aft 等水化产物方面进行。蓝俊康等[7]学者通过观察 C-S-H 俘获 Cd(II)或 Zn(II)后的 XRD 图谱, 发现 Cd(II)或 Zn(II)均可部分替代 C-S-H 中的  $\text{Ca}^{2+}$ 进入 C-S-H 晶格之内, 换言之, C-S-H 可以通过化学俘获的方

式去除污水中的 Cd(II)和 Zn(II), 且在  $\text{Ca}^{2+}$  含量不足时, C-S-H 对  $\text{Cd}^{2+}$  的俘获能力更强, 这是因为  $\text{Cd}^{2+}$  无论在离子半径还是在离子质量上均与  $\text{Ca}^{2+}$  相差过大所致。封孝信等[8]学者通过能谱、红外光谱、X 光电子能谱等技术研究  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  在 C-S-H 凝胶中的存在形式, 研究结果显示, C-S-H 可以通过表面吸附和化学键结合的方式去除  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ , 且结合的  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  量随 C-S-H 凝胶中  $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$  的降低而增加; 水泥水化产物 Aft 应用方面, 无论是对重金属元素进行固化, 还是清除污水中的重金属元素, 研究均比较深入。有资料显示[15] [16], Aft 中的  $\text{Al}^{3+}$  能被  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等离子取代,  $\text{Ca}^{2+}$  能够被  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等离子取代, 而在一定的水相条件下, Aft 晶格会被  $\text{Cr}^{6+}$  会挤入。所以, Aft 对上述重金属离子有一定的固化和清除作用。此外, 蓝俊康等[11] [17]学者研究发现, 当  $\text{SO}_4^{2-}$  存在时, Aft 俘获  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  容易程度可排序为:  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ , 而当 Aft 中  $\text{Ca}^{2+}$  不足时, 不能俘获  $\text{Pb}^{2+}$ , 只有当液体中含有  $\text{Ca}^{2+}$  的情况下, Aft 才能俘获  $\text{Pb}^{2+}$ 。Min Zhang 等[10]学者还发现 Aft 可以固化液相中的过渡重金属 Mo; 实验研究方面, 樊志金等[4]以模拟污水为研究对象, 以水泥作为沉淀剂, 通过设计水泥投加量、反应时间、pH、絮凝剂投加量等四方面的实验条件, 对水泥对单一重金属的去除效果进行了研究。研究结果显示, 水泥对铜、铅、锌、镉等重金属离子有很好的去除效果, 在水泥投加量为 14 g/L、搅拌反应时间为 15 min 时, 各重金属离子的去除效果良好, 且随着水泥投加量、搅拌时间、pH 的增加或变大, 离子去除率不断增大; 实践应用方面, 杨阳等[18]利用水泥对含铜污水应急快速处理进行了研究, 结果显示水泥投加量、反应时间、含铜污水 pH 值对去除率有一定影响。在铜浓度为 100 mg/L 时, 水泥最佳投加量为 0.8 g/L, 反应进行 3~5 min 即可快速去除铜离子, 且 pH 值在 4~5 时水泥对铜具有较好的去除效果且去除效果无明显, 去除率高达 99.41%, 残余铜浓度可达标(GB 8978-1996)排放。此外, 该研究发现经水泥处理后含铜污水, 铜的重金属形态主要以碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态存在, 比经氢氧化钠处理含铜污水的体系抗酸冲击性能要强。

### 3.2. 去除 COD、氨氮、总氮

文献显示[19]-[24], 当前有关水泥去除 COD、氨氮、总氮的应用研究多集中于垃圾渗滤液及垃圾渗滤液尾水处理。垃圾渗滤液, 即垃圾填埋过程产生的污水, 性质多变, 水质成分复杂, 污染程度高; 垃圾渗滤液尾水, 即垃圾渗滤液经处理装置处理后的出水。目前, 垃圾渗滤液处理工艺大部分为各种生物处理单元的组合, 处理后渗滤液中 COD、 $\text{BOD}_5$ 、氨氮和总氮等值均可大幅降低, 但都很难达到国家排放标准, 仍需采用 RO、活性炭吸附等技术对垃圾渗滤液出水进行进一步处理。以上处理方法虽可以使渗滤液达标排放, 但投入高、能耗大, 且存在膜组件堵塞、反渗透浓液处理等问题。因此, 水泥作为一种廉价易得的、具有较强混凝特性的表面吸附剂, 被引入垃圾渗滤液及垃圾渗滤液尾水处理中。

朱启红[20]利用水泥的混凝特性, 对水泥处理垃圾渗滤液的可行性进行探讨与试验, 结果表明, 水泥混凝剂对垃圾渗滤液中浊度和 COD 的去除率最好可达 97.5% 和 81.6%。熊昌贵等[21]利用硅酸盐水泥中氧化镁、氧化钙可与氨氮生成不溶性  $\text{MgNH}_3\text{PO}_4$  沉淀的特性, 对去除渗滤液中氨氮进行研究, 并证明在水泥投加量 10 g/L, 反应时间 3.5 h 时, 氨氮去除率可以达到 35% 以上。

渗滤液尾水处理方面, 宋玉等[22]基于水泥表面吸附和水化反应原理, 运用水泥对渗滤液尾水进行处理, 并对其机理进行研究。研究显示, 水泥对 TOC 的去除主要是表面吸附作用, 而水化反应过程则对非总有机碳(TOC)贡献的 COD 有很好的去除效果; 此外, 还证实了低水灰比和较长反应时间对尾水的 COD 去除更为有利, 且通过添加一定比例的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaO}_2$  可显著改善高水灰比时的尾水处理效果, COD 去除率最高可达 69.5% 左右; 而卓桂华等[23]对水泥去除滤液尾水中总氮进行试验, 证明在低水灰比(500:5)时, 水泥脱氮率最高可达 55%。此外, 还通过在水泥中添加一定量的氧化铁、氧化镁改性剂, 明显改善了水泥脱氮效果; 王亚琛等[24]则利用硅酸盐水泥和高铝水泥组成的复合水泥的协同作用, 对经 MBR 处

理的渗滤液出水进行深度处理, 并重点考虑了复合水泥配比、pH、反应条件等 3 个因素对水化过程的影响, 试验结果显示, 硅酸盐水泥与高铝水泥比例为 1:10、初始 pH 为 8.3、振荡速率为 300 r/min、反应时间为 15 h 时, 渗滤液尾水处理效果最好, COD、TOC 的平均去除率分别达到 50.7%、58.7%。

#### 4. 结语

通过以上应用分析, 不难看出, 水泥能够通过吸附、交换、沉淀和封裹固化等物理化学作用, 有效地去除或降解污水中的重金属、COD、氨氮和总氮等污染物, 具备在污水处理领域进行深度应用的潜力。其中, 在污水重金属去除方面, 无论是水泥应用反应机理研究还是应用研究, 均取得了较为系统的、全面的应用效果, 为水泥在污水处理领域的深度推广, 提供了有力支撑; 在污水 COD、氨氮和总氮等污染物去除方面, 水泥应用的反应机理研究略有不足、应用领域较窄, 未来应深化水泥去除 COD、氨氮和总氮等污染物的微观机理研究, 并拓宽其应用领域。

#### 5. 展望

水泥作为一种廉价易得的材料, 在污水处理中, 已展现出了使用量少、反应速度快、效果好等处理特点。因此, 应该将水泥在污水处理领域内进一步推广, 并重点考虑以水泥替代同效果且价高的化学药剂, 降低污水处理成本。

#### 参考文献

- [1] 李陶然. 水泥主要组成的结构及力学性能的分子动力学模拟研究[D]: [硕士学位论文]. 深圳: 深圳大学, 2019.
- [2] 李素昉. 水泥微观形貌的图像分析[D]: [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2004.
- [3] 杨南如. C-S-H 凝胶及其研究方法[J]. 硅酸盐通报, 2003(2): 46-52.
- [4] 樊志金. 水泥处理重金属污水研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西华大学, 2016.
- [5] 谢华明, 曾光明, 罗文连, 王川, 黄兢, 徐海音, 杨朝晖. 水泥、粉煤灰及 DTCR 固化/稳定化重金属污染底泥[J]. 环境工程学报, 2013, 7(3): 1121-1127.
- [6] 周鑫. 氧化石墨烯对固废基硫铝酸盐水泥水化调控及重金属吸附性能影响[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2020.
- [7] 蓝俊康, 丁凯, 吴孟. 水化硅酸钙形成过程中对 Cd(II)、Zn(II)的俘获作用[J]. 广西科学院学报, 2009, 25(3): 195-197+200.
- [8] 封孝信, 冯乃谦. 碱在 C-S-H 凝胶中的存在形式[J]. 建筑材料学报, 2004, 7(1): 1-7.
- [9] 钱觉时, 余金城, 孙化强, 马英. 钙矾石的形成与作用[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1569-1581. <https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.2017.11.04>
- [10] Zhang, M. and Reardon, E.J. (2003) Removal of B, Cr, Mo, and Se from Wastewater by Incorporation into Hydrocalumite and Ettringite. *Environmental Science & Technology*, **37**, 2947-2952. <https://doi.org/10.1021/es020969i>
- [11] 蓝俊康, 丁凯, 王焰新. 钙矾石对 Pb, Zn, Cd 的化学俘获[J]. 桂林工学院学报, 2005, 25(3): 330-334.
- [12] 王昕, 崔素萍, 汪澜, 刘晶. 钙矾石对不同价态 Cr 离子的固化稳定性[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(11): 3308-3314.
- [13] 熊大玉, 王小虹. 混凝土外加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [14] 宋玉, 赵由才, 楼紫阳. 利用水泥处理垃圾渗滤液生物处理出水的研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(5): 342-344.
- [15] 符式锦, 何书海, 吴岳俊, 王海妹. 多孔水泥废弃物对农业灌溉水中 Cd<sup>2+</sup>的吸附研究[J]. 热带农业工程, 2020, 44(6): 58-65.
- [16] 刘道洁, 吴新, 李军辉, 等. 养护条件对二次铝灰 - 垃圾飞灰基地聚物中重金属稳固化的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(8): 2363-2371.
- [17] 蓝俊康, 丁凯, 吴孟, 刘宝剑. 钙矾石对 Pb(II)的化学俘获[J]. 桂林工学院学报, 2009, 29(4): 113-116.
- [18] 杨阳, 谢翼飞, 李红, 毛志成, 李旭东. 水泥在铜污染事故应急处理中的应用[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(1):

125-130.

- [19] 楼紫阳, 赵由才, 柴晓利, 牛冬杰. 垃圾填埋场渗滤液性质研究进展[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(5): 358-362.
- [20] 朱启红. 水泥混凝处理垃圾渗滤液研究[J]. 矿业研究与开发, 2008, 28(4): 72-73.
- [21] 熊昌贵, 尹玲焕. 硅酸盐水泥去除垃圾渗滤液氨氮的技术研究[J]. 工业安全与环保, 2010, 36(10): 24-25.
- [22] 宋玉, 王峰, 赵由才. 利用水泥及添加剂处理垃圾渗滤液生物处理尾水研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(11): 25-28.
- [23] 卓桂华, 许宝地, 赵由才. 水泥对渗滤液尾水总氮的去除研究[J]. 有色冶金设计与研究, 2009, 30(6): 88-90+94.
- [24] 王亚琛, 陈小亮, 朱南文, 楼紫阳, 袁海平. 复合水泥对 MBR 工艺渗滤液尾水深度处理的协同效应[J]. 净水技术, 2013, 32(2): 30-35.