

引文格式:宋春草,管财,张瑞君.含 Ba^{2+} 废渣改善水泥熟料的机理及制品环境安全性研究[J].中国有色冶金,2025,54(3):169-177.
SONG Chuncao, GUAN Cai, ZHANG Ruijun. Research on the burning and environmental safety of cement clinker containing Ba^{2+} waste residue[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3): 169-177

含 Ba^{2+} 废渣改善水泥熟料的机理及制品环境安全性研究

宋春草¹, 管财², 张瑞君¹

(1. 郑州工商学院 工学院, 河南 郑州 451460; 2. 河南省计量测试科学研究院, 河南 郑州 451460)

[摘 要] 钡渣作为一种水泥熟料的矿化剂被广泛使用,诸多学者探讨了 BaSO_4 对水泥熟料结构与性能的影响规律,但钡渣作为一种危险废弃物,目前还未有文献研究其对熟料矿物组成及制品环境安全性的影响。本研究以某企业钡渣为添加剂,制备普通硅酸盐水泥熟料,并分析钡渣调控水泥熟料相组成、显微结构及其水化性能的机理,探索 Ba^{2+} 在水泥熟料中的分布形式及硅酸盐水泥熟料固化 Ba^{2+} 浸出的机理。钡渣的引入降低了液相的高温黏度,促进 C_3S 的生成,进而促进高水化活性 $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ (B_2S)生成,显著改善硅酸盐水泥熟料的水化性能; Ba^{2+} 取代 Ca^{2+} 固溶于 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 激发其水化活性,促进高水化活性 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 相的生成;钡渣的引入显著增强了水泥胶砂的抗压强度,掺入4.5%钡渣后,试样的3 d、28 d与90 d抗压强度分别升至37.55 MPa、58.47 MPa与73.55 MPa;引入钡渣的水泥胶砂结构致密,能抑制酸液沿孔隙渗入样品内部溶出 Ba^{2+} ,且 $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 被水化硅酸钙凝胶物理包裹,同时水化硅酸钙能化学结合 Ba^{2+} ,两者协同抑制 Ba^{2+} 浸出,使得胶砂试样的可溶性 Ba^{2+} 低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3—2007)标准的极限($100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。本研究为钡渣的清洁无害化利用提供了依据。

[关键词] 钡渣; 硅酸盐水泥熟料; 组成与结构; 水化性能; Ba^{2+} 固化; 清洁利用

[中图分类号] TF827; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0169-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.018

0 引言

以 BaSO_4 、 BaCO_3 与 BaCl_2 为代表的钡盐被广泛用于纺织、合金、核工业及医疗等领域。我国经济的快速发展刺激着钡盐的生产,相应地,钡渣的产量也与日俱增。通常每生产1 t钡盐就会产出0.5~0.9 t钡渣,截至到2021年,国内钡渣的存储量已高达8 000多万吨^[1]。在雨水的冲刷作用下,钡渣中的 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 等离子逐渐溶出,污染环境,严重危害周边居民与动植物的健康^[1]。

由于钡渣中分布着多种含 Ba^{2+} 物相,为实现钡

渣的综合利用,研究者以 HNO_3 与 H_2SO_4 为浸出剂,浸取渣中的有价组分,然而在浸出过程中通常伴随着NO或含酸废水的产生^[2]。钡渣也被广泛用于处理各种废水,其机理为 Ba^{2+} 在酸性条件下会与废水中的含Cr、P与N等基团发生沉淀反应^[3]。丁建础^[4]研究发现,当废水的 $\text{pH}<6$ 时, Ba^{2+} 能和 CrO_4^{2-} 反应生成 BaCrO_4 沉淀,进一步研究指出,钡渣还能净化煤矿的酸性废水^[5],这是由于 Ba^{2+} 与废水中的 SO_4^{2-} 发生了沉淀反应。然而,钡渣的成分复杂,在治理废水的同时,其他组分也会溶出并产生二次污染^[6]。

事实上,含少量水泥熟料矿物的钡渣磨细后会生成良好的凝胶性能,因此被广泛用于制备建筑材料,如钡渣、炉渣、石灰脚料混合后可得到硅酸盐复合水泥^[7]。引入 BaSO_4 提高水泥熟料水化性能的原因有两点:首先,该物相能与 SiO_2 与 Al_2O_3 反应,生成具有水化活性的 $3\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{BaO}\cdot$

[收稿日期] 2024-11-20 [修订日期] 2025-01-30

[录用日期] 2025-02-01 [出版日期] 2025-06-01

[第一作者] 宋春草(1991—),女,河南驻马店人,硕士,讲师,研究方向为结构力学及结构优化设计。

[基金项目] 中国博士后科学基金(2022M721018);河南省重点研发计划(23210222101)。

Al_2O_3 和 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等矿物^[8-9];其次,作为碱金属元素,Ba 能降低液相的生成温度,加速 C_3S 生成。此外 Ba^{2+} 能通过置换 Ca^{2+} 生成 C_2S 固溶体,提高物相的水化活性^[8]。因此钡渣作为一种水泥熟料的矿化剂被广泛使用。张卫伟等^[8]研究了 BaSO_4 对水泥熟料贝利特相的影响,结果表明, BaSO_4 的掺入提高了贝利特矿物的水化活化,当该添加剂的掺量(质量分数)为 20% 时,制得的贝利特水泥的 3 d 和 28 d 抗压强度分别达到 27.0 MPa 和 85.6 MPa。文献[9]记载, Ba^{2+} 能固溶于 C_2S 相,随着 BaSO_4 掺入量的增大,试样的主要矿物相开始由 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 向 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 及 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 转变,这显著提高了胶砂试样的早期强度。虽然这些研究详细探讨了 BaSO_4 对水泥熟料结构与性能的影响规律,但未评价制品的环境安全性。此外钡渣作为一种危险废弃物,关于其对熟料矿物

组成及环境安全性影响的文献还未有报道。基于此,本文以某钡渣为添加剂,探讨 Ba^{2+} 在熟料烧成过程中的迁移行为及浸出活性的钝化机理,研究结果为钡渣的清洁利用提供了依据。

1 实验原料和方法

1.1 原料

水泥生料取自贵州某水泥厂,钡渣取自贵州某钡盐厂。表 1 记录了钡渣的化学组成,图 1 是钡渣的 XRD 图谱。从表 1 和图 1 可知,钡渣含石英、碳酸钡、硫酸钡和偏硅酸钡,其中 SiO_2 和 BaO 为主要成分,质量占比近 55%。据报道,钡渣中的可溶性 Ba^{2+} 超过了《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB50583—2007)标准的要求,因此需对其进行无害化处理^[2]。

表 1 原料的化学组成(质量比)

Table 1 Chemical composition of the raw materials(mass percent)

原料	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	BaO	Na_2O	K_2O	SO_3	IL
生料	10.33	2.98	3.92	1.23	41.96	0.03	0.21	0.14	—	39.20
钡渣	35.16	5.11	7.75	1.13	10.23	20.36	3.89	2.50	11.36	13.87

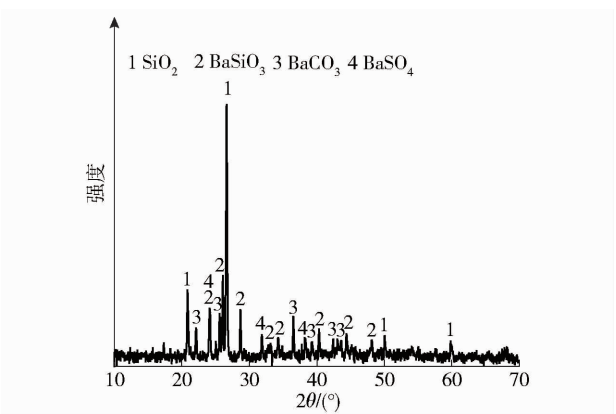


图 1 钡渣的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of barium slag

1.2 实验过程

将水泥生料与钡渣用快速球磨机混匀,引入 6% ~ 10% (相对于混合料) 水,搅拌均匀后密封陈腐 24 h。接着以 10 MPa 压强压制出尺寸 $\phi 15\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的坯体。坯体干燥充分后放置于高温电阻炉,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $950\text{ }^\circ\text{C}$,保温 30 min,再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至设定温度,保温 3 h 后取出,急速冷却得到熟料。最后将水泥熟料粉碎,过 200

目($74\text{ }\mu\text{m}$)筛,并与 5% (质量比) 石膏复配得到硅酸盐水泥。为评价水泥的水化特性,按 0.4 的水灰比将硅酸盐水泥浇筑出尺寸为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的试块,在恒温恒湿的环境下(温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$,湿度为 95%)养护不同时间后,用无水乙醇浸泡终止其水化,将真空干燥后的样品进行结构表征与性能测试。

1.3 表征分析

采用化学滴定的方法测试钡渣和水泥生料的化学组成;样品粉碎过 200 目筛,用德国布鲁克的 D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪(XRD)确定物相组成, 2θ 为 $10\sim 80^\circ$,电压与电流分别为 40 kV 与 30 mA;试样切片后,采用北京中科科仪科技发展有限公司生产的 KYKY-2800B 型扫描电镜(SEM)观察试样的微观结构并探测样品的微区成分,样品表面喷碳膜;根据乙醇甘油法测试熟料中残余的游离态氧化钙(f-CaO)含量;基于《固体废弃物浸出毒性方法-水平震荡法》(HJ557—2010)分析样品的 Ba^{2+} 浸出毒性,采用原子分光光度计测试试样中溶出的可溶性 Ba^{2+} 浓度;基于文献[7]所述的方法,计算水泥胶砂中的 Ba^{2+} 固化率;采用北京精微高博公司生产的

YG-97A 型压汞仪测试胶砂样品的孔结构。

2 结果与分析

2.1 钡渣对生料易烧性的影响

通过测试熟料 f-CaO 含量来评价水泥生料的烧成性能,图 2 是熟料中 f-CaO 含量随钡渣添加量(质量比)变化的关系曲线。

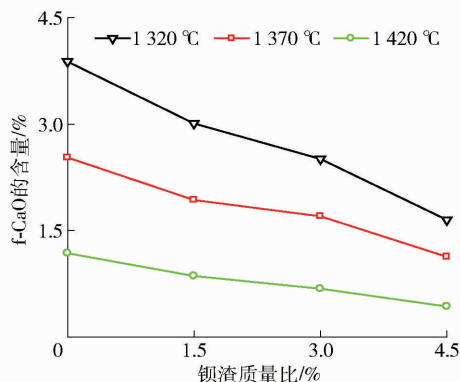


图 2 钡渣对水泥熟料中的 f-CaO 含量的影响曲线

Fig. 2 The relationship between barium slag addition and the f-CaO content in cement clinker

从图 2 可见,在 1 320 ~ 1 420 °C 范围内,随着钡渣掺入量的增加,熟料试样中 f-CaO 的含量逐渐下降。经 1 370 °C 烧成后,空白样品含 2.53% f-CaO,当钡渣添加量增至 4.5% 时,熟料中 f-CaO 的含量降至 1.13%,低于《硅酸盐水泥熟料》(GB/T 21372—2008)标准的要求。

促进生料烧成的机理与掺入钡渣的化学组成密切相关,从表 1 可知,钡渣中 BaO 、 Na_2O 与 K_2O 的含量分别为 20.36%, 3.89% 与 2.50%,其中 BaO 与 SiO_2 能在 1 100 ~ 1 250 °C 发生反应,生成低黏度的液相。 K_2O 与 Na_2O 的引入能使 $[\text{SiO}_4]$ 的网络结构断裂,有助于降低液相的高温黏度。液相黏度的降低加速了粒子迁移,促进 C_2S 与 CaO 反应生成 C_3S 。

2.2 钡渣对熟料相组成的影响

图 3 是经 1 370 °C 烧成熟料试样的 XRD 图谱。从图 3 可见,所有样品均含 C_3S 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_3A 和 C_4AF 晶相,此外,空白样品还含少量 f-CaO。掺入 1.5% 钡渣后,f-CaO 相衍射峰强度下降,而 C_3S 相的衍射峰强度增加,表明钡渣的掺入促进了 C_3S 生成。这是因为钡渣含 BaO 、 Na_2O 与 K_2O 助溶组分,这些氧化物能显著降低液相的黏度,加速 CaO 与 C_2S 反应

生成 C_3S (式(1))。随钡渣掺入量的增加,上述现象变化显著。

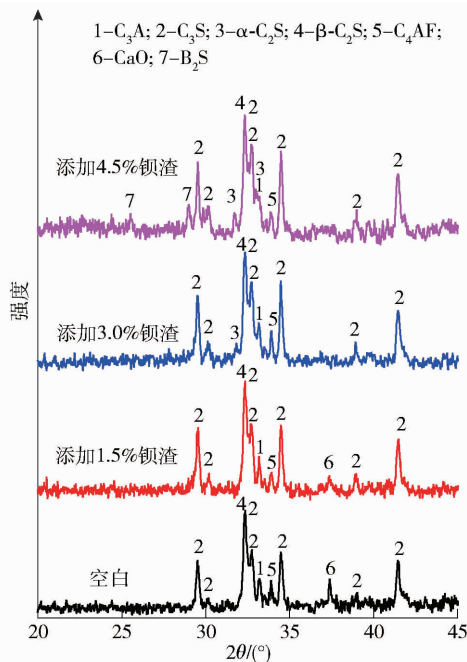
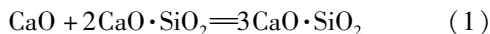
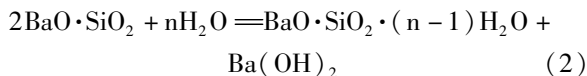


图 3 不同熟料样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of different clinkers

由图 3 观察到,掺入 4.5% 钡渣后,样品中出现了 Ba_2SiO_4 (B_2S) 衍射峰,表明 BaO 与 SiO_2 反应,生成了 B_2S 。 B_2S 较 C_2S 水化活性高,该矿物水化 3 d 后能使制品具有较高的强度,具体水化过程见式(2)。此外,图 3 还表明,引入 4.5% 钡渣后,样品中生成了少量 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 。据文献[10]报道, Ba^{2+} 能通过取代 Ca^{2+} 固溶于 C_2S ,导致物相晶格产生缺陷,抑制 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 在冷却过程中向 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 及 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 相转变。由于 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 的水化活性优于 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 及 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,因此钡渣的掺入能提高熟料水化后的强度。



为进一步研究钡渣对 C_2S 相结构的影响规律,将 C_2S 与钡渣按比例混匀,高温煅烧后进行 XRD 表征,图 4 是不同 C_2S 系列样品的 XRD 图谱。

从图 4 可见,钡渣的掺入不仅导致 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 相的结构发生变化,还诱使新相 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 生成。随着钡渣掺量的增加,在 $2\theta = 31 \sim 32^\circ$ 处, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 相衍射峰逐渐向小角度偏移。 Ba^{2+} 在 C_2S 中取代 Ca^{2+} 的机理见式(3)。相比 Ca^{2+} , Ba^{2+} 外层电子数多,半径大,

因此 Ba^{2+} 固溶于 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 晶体后,物相的晶胞体积膨胀,使晶面间距增大,因而 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 相衍射峰朝小角度偏移。故 Ba^{2+} 的固溶使物相结晶程度变差。此外, Ba^{2+} 的固溶还抑制了 C_2S 相在冷却过程中相变,因此掺入 4.5% 钡渣后,出现了 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 的衍射峰,这和图 3 结果相一致。

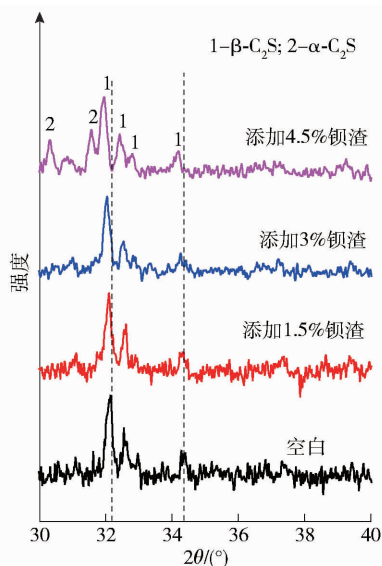
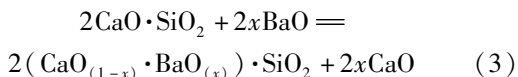


图 4 不同 C_2S 系列样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of different C_2S series samples

2.3 钡渣对熟料显微结构的影响

图 5 是经 1370°C 煅烧熟料试样的 SEM 形貌图及 EDS 谱图。由图 5 可知,在空白样品中, C_3S 颗粒(点 1)分布均匀,颗粒粒径分布在 $6 \sim 9 \mu\text{m}$ 。 BaO 、 Na_2O 与 K_2O 能在高温溶入富硅液相,破坏玻璃的网络结构,降低液相的黏度,促进 C_3S 晶粒生长。因此掺入 1.5% 钡渣后, C_3S 颗粒(点 2)粒径增加至 $8 \sim 15 \mu\text{m}$;图还显示,引入 1.5% 钡渣后, C_2S 颗粒(点 3)含少量 Ba 元素,这是由于 Ba 和 Ca 属同族元素, Ba^{2+} 能取代 Ca^{2+} 固溶于 C_2S 相^[11]。随钡渣掺入量增至 4.5%, C_3S 颗粒(点 4)粒径进一步增加至 $12 \sim 25 \mu\text{m}$,且 Ba^{2+} 的固溶现象变显著(点 5)。图 5 还表明,掺入 4.5% 钡渣后, B_2S 相(点 6)开始生成,表明在高温环境下, SiO_2 与 BaO 反应生成了 B_2S 。文献[12]报道的 B_2S 具有良好的水化活性,因此 B_2S 相的生成能提高水泥胶砂试样的强度。

2.4 钡渣对熟料水化性能的影响

将上述制备出的水泥熟料与 5% 石膏复配得到硅酸盐水泥,再将水泥浇筑养护不同时间后进行抗压强度测试,图 6 是样品养护 3 d、28 d 与 90 d 后,不同胶砂试样抗压强度的变化曲线。

由图 6 可知,钡渣的掺入显著改善了胶砂试样的抗压强度。养护 3 d、28 d 与 90 d 后,空白样品的抗压强度分别为 22.57 MPa、40.61 MPa 与 55.97 MPa。掺入 4.5% 钡渣,养护 3 d、28 d 与 90 d 后试样的抗压强度分别升至 37.55 MPa、58.47 MPa 与 73.55 MPa。据报道,水泥熟料中的 B_2S 组分水化速率高,能赋予制品较高的早期强度^[13],因此随钡渣的引入,胶砂样品的 3 d 抗压强度逐渐升高。由图 3 和图 5 可知,钡渣的引入丰富了试样中 BaO 、 Na_2O 与 K_2O 的含量,促进了 C_3S 生成,而 C_3S 水化 28 d 后能生成大量的水化硅酸钙凝胶,赋予制品致密的结构与较高的强度^[14-15],因此提高钡渣的掺量可有效改善试块 28 d 的抗压强度。胶砂试样 90 d 抗压强度的变化规律与 C_2S 相的结构密切相关^[16]。图 5 与图 4 表明,钡渣的掺入导致部分 Ba^{2+} 固溶于 C_2S 相。随钡渣添加量的增加, C_2S 的晶面间距逐渐增大,晶格缺陷逐渐增多,少量高水化活性的 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 开始出现,因此钡渣的引入有助于激发 C_2S 的水化活性,能显著提高胶砂样品的 90 d 抗压强度。

图 7 是养护 90 d 后,胶砂试样的气孔率和不同类型气孔的百分含量随钡渣添加量变化的关系曲线。

从图 7 可知,钡渣的掺入显著降低了胶砂试样的气孔率。未添加钡渣的空白试样具有最大的气孔率值(17.83%)。钡渣的引入不仅促进了高水化活性相 B_2S 的合成,还有助于生成 C_3S ,此外, Ba^{2+} 的固溶激发了 C_2S 的水化活性。因此随钡渣的掺入,熟料的质量得到改善,丰富了胶砂制品的水化产物,提高了样品的致密度。故当钡渣的掺入量增至 4.5% 时,样品的气孔率降至最低值 9.25%。根据孔径大小,水泥制品中孔隙可分为凝胶孔($< 20 \text{ nm}$)、少害孔($20 \sim 50 \text{ nm}$)、有害孔($50 \sim 200 \text{ nm}$)和多害孔($> 200 \text{ nm}$)^[16]。水化产物填充于制品的孔隙,是影响试样孔结构参数的重要因素^[17]。从图 7 (b)中可观察到,随钡渣掺入量的增加,胶砂样品中凝胶孔和少害孔的数量逐渐增加,而有害孔和多害孔的数量则随之下降。气孔率的下降和孔径的细化

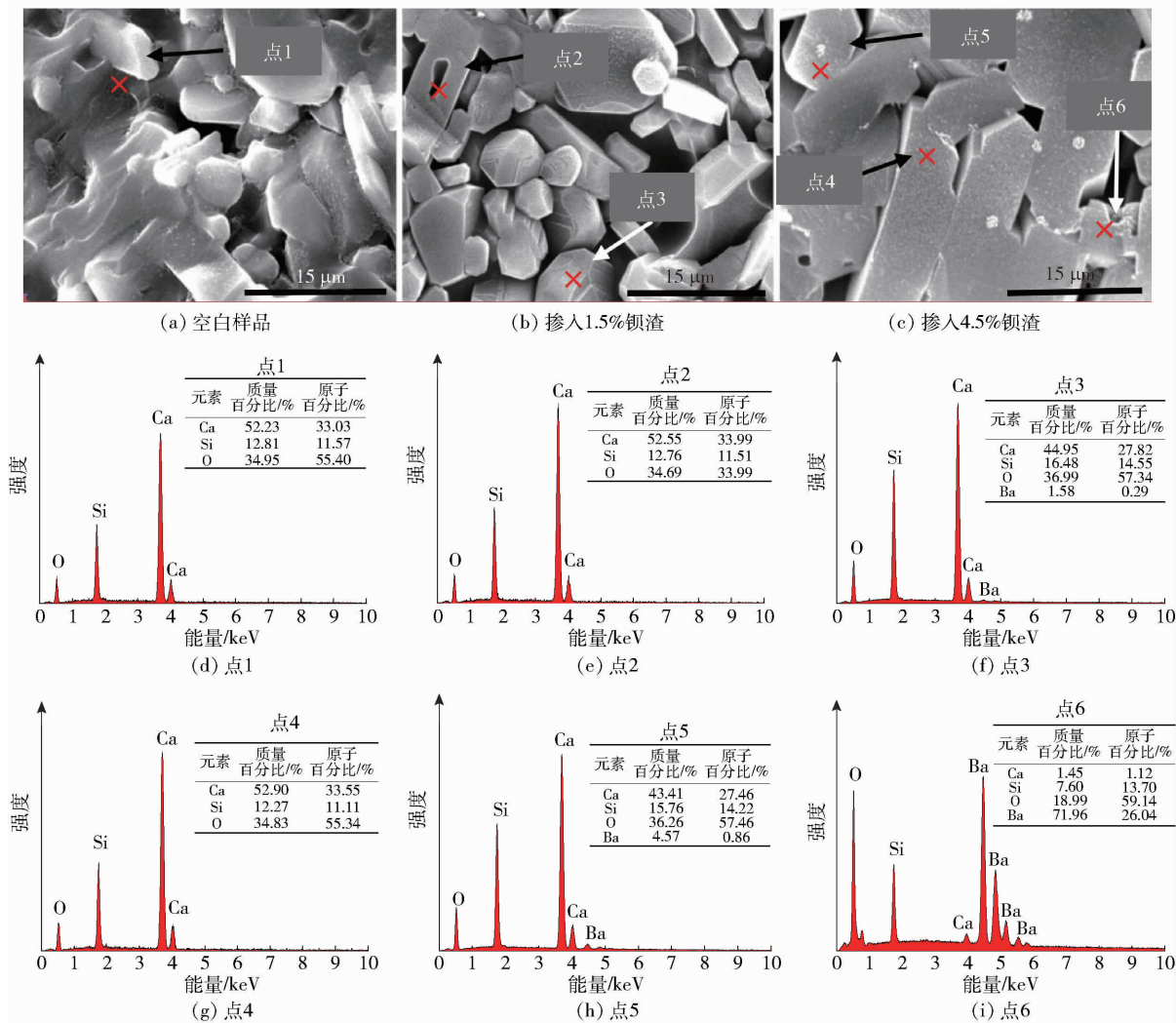


图 5 不同水泥熟料的 SEM 形貌图及 EDS 谱图

Fig. 5 SEM morphologies and EDS patterns of various cement clinkers

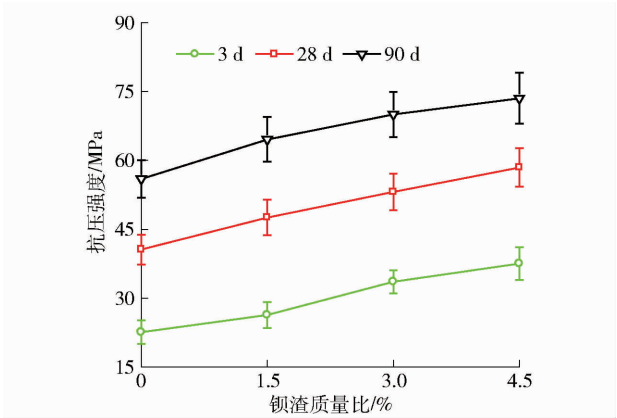


图 6 胶砂试样的抗压强度随钡渣添加量变化的曲线

Fig. 6 The curve of compressive strength of the adhesive sand sample as a function of barium slag addition

能有效抑制水溶液中的 SO_4^{2-} 与 Cl^- 渗入胶砂试样内部,有望提高制品的耐久性。

2.5 钡渣对熟料环境安全性的影响

为评价制品的环境安全性,对水化 90 d 后水泥胶砂中的可溶性 Ba^{2+} 进行检测,并计算试样的 Ba^{2+} 浸出浓度及固化率,结果见图 8。

由图 8 (a) 可见,空白样品几乎不含可溶性 Ba^{2+} 。掺入 1.5% 钡渣后, Ba^{2+} 的浸出浓度升至 2.22 mg/L,这是因为钡渣的掺入丰富了试样的 Ba^{2+} 含量,因而当钡渣的添加量进一步增至 4.5% 时, Ba^{2+} 的浸出浓度升至 $8.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,但该值仍远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3—2007) 标准的要求 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。相比之下,钡渣的 Ba^{2+} 浸出浓度高达 $1\,200.23 \text{ mg/L}$,说明以钡渣为掺合料制备硅酸盐水泥能显著钝化

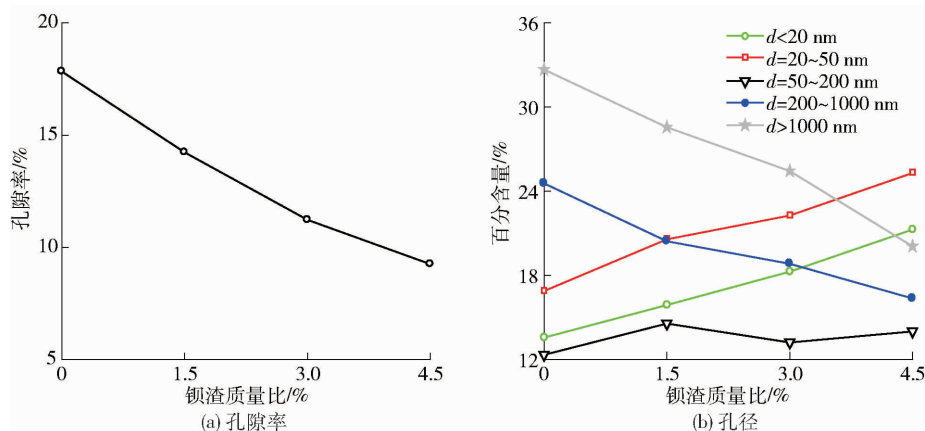


图7 胶砂试样的孔隙率和孔径随钡渣添加量变化的关系曲线

Fig.7 The curves of porosity and pore size of the adhesive sand sample as a function of the barium slag addition

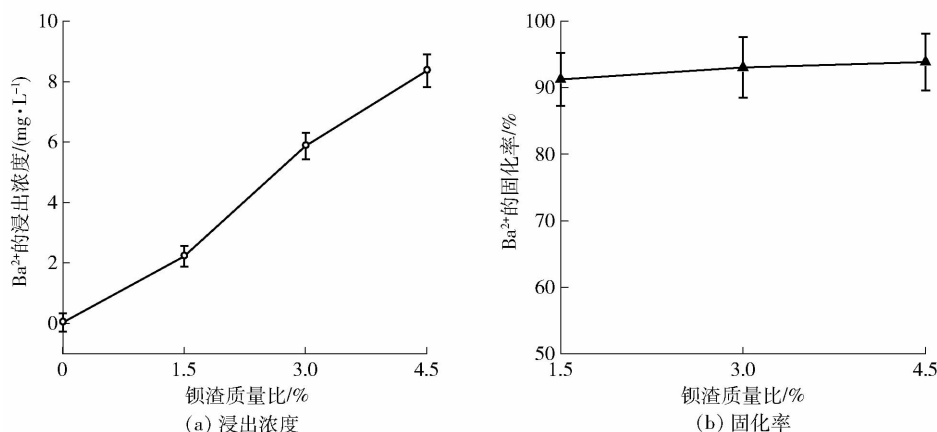


图8 不同胶砂试样 Ba^{2+} 浸出规律随钡渣添加量变化的曲线

Fig.8 The relationship between Ba^{2+} leaching behavior of different sand samples and barium slag content

Ba^{2+} 的浸出活性,超过 90% Ba^{2+} 固化在胶砂试样中(图 8(b))。

图 9 是引入 4.5% 钡渣的胶砂试样浸出前后的 SEM 形貌图及 EDS 谱图。从图 9(a)可知,胶砂试样结构致密,未观察到明显的孔隙。分析指出钡渣的掺入在促进 C_3S 和 B_2S 相生成的同时,还使 Ba^{2+} 固溶于 C_2S 相,提高了该物相的水化活性,因此水化后样品结构致密,孔隙率低,有效抑制了酸液沿孔隙进入试样内部溶出 Ba^{2+} 。图 9(c)和图 9(e)表明,水泥制品中的 $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (点 1 处)与 $Ba(OH)_2$ (点 3)被水化硅酸钙凝胶物理包裹,阻碍了与酸液的接触。此外,从图 9(d)可知, Ba^{2+} 固溶的 C_2S 水化后生成了含 Ba^{2+} 的水化硅酸钙(点 2)。文献报

道,在高碱性环境下, Ba^{2+} 会与水化硅酸钙化学结合,生成 $Ba-O$ 键^[11],因此 Ba^{2+} 与水化硅酸钙的化学结合抑制了 Ba^{2+} 的浸出。由于 $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ 与 $Ba(OH)_2$ 及化学结合的 Ba^{2+} 被水化硅酸钙物理包裹,因此样品酸浸后仍能探测到 $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (点 4)与 $Ba(OH)_2$ (点 6)及含 Ba^{2+} 的水化硅酸钙(点 5)。

3 结论

为实现钡渣的高效综合利用,以贵州某钡渣为添加剂制备了硅酸盐水泥熟料,研究了钡渣的掺入量对熟料结构与性能的影响规律,探讨了胶砂试样中 Ba^{2+} 的浸出行为,揭示水泥熟料钝化 Ba^{2+} 浸出的

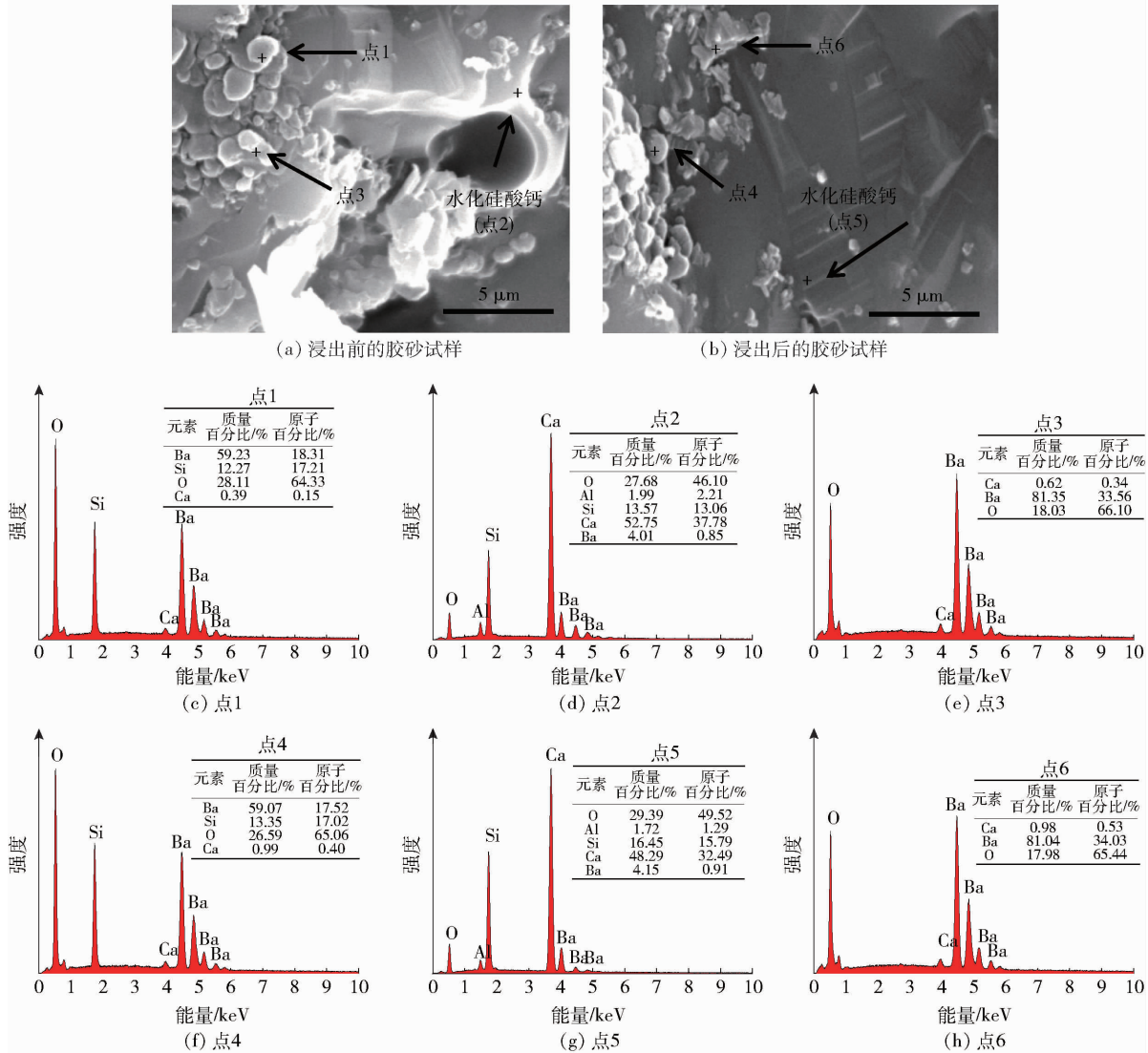


图9 浸出前后胶砂试样的 SEM 形貌图及 EDS 谱图

Fig. 9 SEM morphologies and EDS patterns of the adhesive sand sample before and after leaching

机理。

1) 钡渣含有 20.36% BaO、3.89% Na₂O 与 2.50% K₂O, 钡渣的引入降低了液相的高温黏度, 促进了 C₃S 晶相生成; 且钡渣中的部分 BaO 组分能与 SiO₂ 反应, 生成高水化活性的 B₂S。B₂S 和 C₃S 的生成赋予胶砂试样理想的 3 d 和 28 d 抗压强度。

2) 钡渣中的 Ba²⁺ 能取代 Ca²⁺ 固溶于 β-C₂S 相, 一方面使 β-C₂S 的晶面间距增大, 晶格畸变, 提高物相的水化活性; 另一方面, Ba²⁺ 的固溶还有助于高水化活性 α-C₂S 相的生成。两者协同作用, 提高了胶砂试样的 90 d 抗压强度。

3) 随着钡渣的引入, 胶砂试样的抗压强度得到

显著改善。未引入钡渣的空白样品养护 3 d、28 d 与 90 d 后, 胶砂试样的抗压强度分别为 22.57 MPa、40.61 MPa 与 55.97 MPa, 掺入 4.5% 钡渣后, 试样的 3 d、28 d 与 90 d 抗压强度分别升至 37.55 MPa、58.47 MPa 与 73.55 MPa。

4) 以钡渣为添加剂的熟料水化后具有较好的环境安全性。钡渣的掺杂有效改善了硅酸盐水泥熟料的水化特性, 故养护 90 d 后胶砂试样的结构致密, 抑制酸液沿孔隙渗入试样内部溶出 Ba²⁺; 另一方面, 由 B₂S 水化而来的 BaO·SiO₂·H₂O 与 Ba(OH)₂ 被水化硅酸钙凝胶物理包裹, 同时, 水化硅酸钙能化学结合 Ba²⁺, 最终导致胶砂试样的可溶性

Ba²⁺ 低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3—2007)标准的极限(100 mg·L⁻¹)。

[参考文献]

- [1] HE W, LI R, ZHANG Y, et al. Synergistic use of electrolytic manganese residue and barium slag to prepare belite-sulphoaluminate cement study [J]. Construction and Building Materials, 2022, 326: 126672–126673.
- [2] GU H, GUO T, DAI Y, et al. Non-hazardous treatment for barium slag using phosphogypsum [J]. Waste and biomass valorization, 2019, 10(10): 3157–3161.
- [3] 尚方毓, 苏雪桐, 尚苏滢. 氯化焙烧-水浸法回收钡渣中钡的研究[J]. 无机盐工业, 2021, 52(3): 65–66.
SHANG Fangyu, SU Xuetong, SHANG Suying. Research on the recovery of barium from barium slag by chlorination roasting water leaching method [J]. Inorganic Salt Industry, 2021, 52(3): 65–66.
- [4] 丁建础. 用钡渣处理含铬(VI)废水[J]. 化工环保, 2005, 25(3): 3–4.
DING Jianji. Treating chromium(VI) containing wastewater with barium residue [J]. Chemical Environmental Protection, 2005, 25(3): 3–4.
- [5] 丁建础, 姚珺. 利用钡渣处理煤矿酸性废水的实验研究[J]. 矿业安全与环保, 2005, 32(3): 3–4.
DING Jianji, YAO Jun. Experimental study on using barium slag to treat acidic wastewater from coal mines [J]. Mining Safety and Environmental Protection, 2005, 32(3): 3–4.
- [6] YU L, CAO H, ZHANG H, et al. Lead removal from tin chloride solution by barium sulfate and coprecipitation of (Ba_xPb_y)(SO₄)₂ for the processing of Pb–Sn smelter slag [J]. Hydrometallurgy, 2024, 22: 106298–106299.
- [7] GUO T, GU H, WANG N. Dissolution behavior of DTPA-promoted barium slag and synthesis of submicron BaSO₄ particles [J]. Journal of cleaner production, 2022, 35(11): 132482–132486.
- [8] 张卫伟, 芦令超, 崔英静, 等. 贝利特-硫铝酸钡钙水泥的微观结构和力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(4): 5–6.
ZHANG Weiwei, LU Lingchao, CUI Yingjing, et al. The microstructure and mechanical properties of belite barium calcium sulfate cement [J]. Acta Sinica Sinica, 2007, 35(4): 5–6.
- [9] BALTAKYS K, DAMBRAUSKAS T, EISINAS A. The synthesis of α-C₂S hydrate substituted with Al³⁺ ions in mixture with CaO/SiO₂ = 1.75 [J]. Solid State Phenomena, 2022, 244: 26–33.
- [10] 李娟, 周春英. 高贝利特硫铝酸盐熟料矿物的活化及其混凝土性能[J]. 水泥, 2013(3): 5–6.
LI Juan, ZHOU Chunying. Activation of high belite sulfoaluminate clinker minerals and their concrete properties [J]. Cement, 2013(3): 5–6.
- [11] KIM D, CHO S, PYO S, et al. New cold-bonded artificial aggregate using a Ba(OH)₂-activated cementless binder for cement-free concrete production [J]. Construction and Building Material, 2024, 12(428): 136333–136334.
- [12] 刘辉敏, 王青峰, 徐国辉, 等. 硫酸铝对硅酸二钡水泥凝结时间和强度的影响[J]. 耐火材料, 2019, 53(6): 5–8.
LIU Huimin, WANG Qingfeng, XU Guohui, et al. The effect of aluminum sulfate on the setting time and strength of barium silicate cement [J]. Refractory Materials, 2019, 53(6): 5–8.
- [13] KATYAL N K. Effect of barium on the formation of tricalcium silicate [J]. Cement & Concrete Research, 2019, 99: 172–176.
- [14] SOUZA M T, MATOS P R, SILVA ANDRADE NETO José, et al. Single-burn clinkering of endodontic calcium silicate-based cements: effects of ZnO in the C₃S phase formation and hydration rate [J]. Materials Letters, 2022, 311: 131556–131558.
- [15] WEI T, XIAO J, CHENG X, et al. Improving the mechanical properties of cement-based materials under high temperature: Reducing the C₃S/C₂S ratio [J]. Construction and Building Materials, 2024, 421: 135741–135742.
- [16] ZHANG L, XU H, ZHANG Q, et al. Rheological characteristics of cement-sodium silicate grout in its fluid-solid phase transition process [J]. Construction and Building Materials, 2023, 362: 129443–129444.
- [17] KIM J, CHOI S. Fractal-based microstructure reconstruction to predict the permeability of cement pastes [J]. Construction and Building Materials, 2023, 62: 130157–130165.

Research on the burning and environmental safety of cement clinker containing Ba²⁺ waste residue

SONG Chuncao¹, GUAN Cai², ZHANG Ruijun¹

(1. Engineering College, Zhengzhou University of Business and Economics, Zhengzhou 451460, China;

2. Henan Institute of Metrology and Testing Science, Zhengzhou 451460, China)

Abstract: Barium slag is widely used as a mineralizer for cement clinker. Numerous scholars have explored the influence of BaSO₄ on the structure and properties of cement clinker. However, as a hazardous waste, there is currently no literature investigating its impact on the mineral composition of clinker and the environmental safety of cement products. This study used barium slag as an additive to prepare ordinary Portland cement clinker, and

analyzed the mechanism by which barium slag regulates the phase composition, microstructure, and hydration performance of cement clinker. It also explored the distribution form of Ba²⁺ in cement clinker and the mechanism of Ba²⁺ leaching from silicate cement clinker. The introduction of barium slag reduced the high-temperature viscosity of the liquid phase, promoting the formation of C₃S, thereby promoting the formation of highly hydration-active 2BaO · SiO₂ (B₂S), significantly improving the hydration performance of silicate cement clinker; Ba²⁺ replaces Ca²⁺ and dissolves in β-C₂S, stimulating its hydration activity and promoting the formation of highly hydration-active α-C₂S phases; the introduction of barium slag significantly enhances the compressive strength of cement mortar. After adding 4.5% barium slag, the compressive strengths of the specimens at 3 days, 28 days, and 90 days increased to 37.55 MPa, 58.47 MPa, and 73.55 MPa, respectively; the cement mortar containing barium slag has a dense structure, which inhibits the penetration of acid solution into the sample interior through pores to leach out Ba²⁺, and BaO · SiO₂ · H₂O and Ba(OH)₂ are physically encapsulated by hydrated calcium silicate gel, while hydrated calcium silicate can chemically bind Ba²⁺. The synergistic effect of these two mechanisms inhibits Ba²⁺ leaching, resulting in soluble Ba²⁺ levels in the mortar samples below the limit specified in the “Criteria for the Identification of Hazardous Wastes by Leaching Toxicity” (GB 5085.3—2007) (100 mg · L⁻¹). This study provides a basis for the clean and harmless utilization of barium slag.

Key words: barium slag; portland cement clinker; composition and structure; hydration performance; Ba²⁺ solidification; clean utilization



2025 中国产业转移发展对接活动(内蒙古)新材料专题对接活动举行

6月10日,由工业和信息化部、内蒙古自治区政府共同主办的2025中国产业转移发展对接活动(内蒙古)开幕式在呼和浩特举行。活动期间,由内蒙古自治区工业和信息化厅、冶金工业信息标准研究院、北京安泰科信息科技股份有限公司联合承办的新材料专题对接活动成功举办。

工业和信息化部原材料工业司二级巡视员张文明表示,内蒙古能源、矿产资源丰富,在稀土、有色金属、稀有金属、碳基材料、高分子材料等新材料领域拥有良好的产业基础。面向新征程,内蒙古要以产业链、创新链、生态链融通发展为路径,构建区域间优势互补、上下游协同配套、横向共生耦合的产业格局,有序承接产业转移,不断发展壮大新材料产业,为推进新型工业化和制造强国建设作出更大贡献。

中国钢铁工业协会副秘书长、冶金工业信息标准研究院党委书记、院长张龙强以《钢铁行业“十五五”发展形势分析》为题,中国有色金属工业协会重金属部矿产资源办公室处长张楠以《破局与重构:新时期有色金属工业挑战与战略机遇》为题,中国钢研功能材料研究院首席专家、教授朱明刚以《稀土永磁科技发展与产业转移》为题,中国金属矿业经济研究院(五矿产业金融研究院)专家张炆以《发展金属新材料是促进制造业有序转移的战略支点》为题作了报告。

(资料来源:中国有色金属报)