

低 pH 值水泥基材料的性能及应用

刘江峰^{1,3}, 张翔宇¹, 陈 亮^{2,3}, 王 驹^{2,3}, 刘 健^{2,3}, 任增增⁴

(1. 中国矿业大学, 深部岩土力学与地下工程国家重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029; 3. 国家原子能机构高放废物地质处置创新中心, 北京 100029; 4. 中国水利水电科学研究院, 北京 100038)

摘 要: 低 pH 值水泥基材料作为一种特殊水泥基材料主要应用于中低放射性废物和重金属污染物的固化以及高放废物处置库工程。本文对混合水泥、硅酸镁水泥和磷酸镁水泥 3 种不同类型的低 pH 值水泥基材料体系的孔溶液 pH 值的主要影响因素及变化规律进行了分析; 总结了低 pH 值水泥基材料流动性、抗压强度、耐久性和固化性能的研究现状; 并对低 pH 值水泥基材料在固化中低放射性废物和重金属污染物以及高放处置库工程中的应用进行了探讨。

关键词: 低 pH 值水泥基材料; 高放废物处置库; 有害废物固化; 材料性能; 工程应用

中图分类号: TQ172.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2992-13

网络出版时间: 2023-09-27



Properties and Applications of Low pH Value Cement-Based Material

LIU Jiangfeng^{1,3}, ZHANG Xiangyu¹, CHEN Liang^{2,3}, WANG Ju^{2,3}, LIU Jian^{2,3}, REN Zengzeng⁴

(1. The State Key Laboratory for GeoMechanics and Deep Underground Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China; 2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China; 3. CAEA Innovation Center for Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste, Beijing 100029, China; 4. China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: As a special cement-based material, low pH value cement-based materials are mainly used in the solidification engineering of medium and low radioactive waste, heavy metal pollutants and the engineering of high-level radioactive waste repositories. This review analyzed the main influencing factors and changes of pore solution pH value of blended Portland cement, magnesium silicate cement and magnesium phosphate cement. and summarized the current research work on the flowability, compressive strength, durability and solidification performance of low pH value cement-based materials. In addition, the application of low pH value cement-based materials in the solidification of low or medium radioactive waste and heavy metal contaminant and high-level radioactive repository engineering was also discussed.

Keywords: low-pH value cement-based materials; high level radioactive waste repository; hazardous waste solidification; materials properties; engineering application

水泥作为目前最常用的基础性原材料, 广泛应用于土建、水利、核电、国防等工程中。水泥基材料是指以水泥为基体与其它材料组合而得到的具有特殊性能的材料。随着材料科学的不断发展, 具有高强度、高耐久性、高环境适应性等一系列优良性能的水泥基材料得到了大量研究和应用^[1-3]。低 pH 值水泥基材料(LpCM)作为其中一种特殊的水泥基材料因具有低 pH 值的特点在重金属污染物和低放

核废料的固化以及高放废物处置库工程中得以广泛应用^[4-9]。

目前, LpCM 主要应用于 2 个方面: 一方面是在处理中低放核废料和含铀、铅和铯等的重金属污染物的固化工程中, 使用 LpCM 作为基质能够达到更好的固化封存效果^[7, 8, 10-13]; 另一方面是在高放废物处置库建造过程中, 大量裂隙存在于处置库周边的围岩中, 地下水透过裂隙会对膨润土造成溶蚀, 使

收稿日期: 2023-04-18。 修订日期: 2023-05-10。

基金项目: 国家自然科学基金(52174133); 核设施退役治理专项资助科研项目(科工二司[2020]194 号)。

第一作者: 刘江峰(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-18. Revised date: 2023-05-10.

First author: LIU Jiangfeng (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jeafliu@hotmail.com

用普通硅酸盐水泥(OPC)作为注浆材料时,高碱性孔溶液也会使得处置库中的膨润土溶解并发生相变,生成非膨胀性矿物,降低膨润土的密封性能,使用 LpCM 可以避免高碱性孔溶液对膨润土造成影响^[14-17]。

随着对 LpCM 研究的不断深入,目前发现向 OPC 中掺入矿物掺合料得到的水泥基材料和一些水化产物的孔溶液本身就较低的特殊水泥都能达到孔溶液 pH 值较低的要求。本文主要对 LpCM 的孔溶液 pH 值变化规律和性能研究进行分析总结,归纳了 LpCM 的相关性能研究,并对其在工程方面的应用进行探讨,为未来 LpCM 的进一步研究和工程应用提供参考和借鉴。

1 低 pH 值水泥基材料体系

1.1 低 pH 值水泥基材料及 pH 值测试方法

LpCM 的特点就在于 pH 值不同于 OPC 的高碱性,其 pH 值保持在一个较低的水平。但实际上,目前低 pH 值水泥基材料并没有一个统一的 pH 值标准。例如:在高放废物处置库工程中,pH 值低于 11 的水泥基材料即可被称为 LpCM^[5, 9, 18];在含铝放射性废物的固化工程中,pH 值低于 10 的水泥基材料才被称为 LpCM^[12],由此可见在不同的工程中对于 LpCM 的 pH 值标准有所不同,并不能以一个固定的 pH 值标准来衡量,因此 pH 值低于 OPC pH 值的同时达到对应工程 pH 值标准的水泥基材料即可被称为 LpCM。

水泥基材料的 pH 值实际上指的是其孔溶液的 pH 值,因此,如何测定其孔溶液的 pH 值并保证其测试结果的准确性对于研究低 pH 值水泥基材料至关重要。目前并没有统一规定测试孔溶液 pH 值的标准方法,已有的检测水泥基材料孔溶液 pH 值的方法主要有 3 种:孔溶液压取法^[19]、原位浸出法^[20-21]、磨碎溶出法^[22]。孔溶液压取法和原位浸出法能得到较准确的孔溶液 pH 值,但由于其实验条件较为复杂且耗时较长,并未被广泛使用。磨碎溶出法虽然不能代表真正的孔溶液,但因其实验条件比较容易满足,操作简单,并且其测试结果与孔溶液压取法的差距并不大,是目前众多研究学者所认可且经常使用的 pH 值测试方法^[23]。

目前工厂所生产的符合 GB175 (P.S、P.F、P.P 和 P.C)以及 ENV196 (III 型和 V 型)的混合水泥孔溶液 pH 值并不能满足低 pH 值水泥基材料的 pH 值要求,因此需要通过在现有产品中掺入硅灰(SF)、粉

煤灰(FA)、高炉矿渣(BFS)等其他矿物掺合料来进一步制备出低 pH 值的混合水泥(BPC)。另一种是水泥水化后本身就具有较低的孔溶液 pH 值,如磷酸镁水泥(MPC)、硅酸镁水泥(MSC),表 1 为不同的 LpCM 配方体系。

表 1 LpCM 配方体系^[4-5, 24-25]
Table 1 LpCM formulation systems^[4-5, 24-25]

Types of LpCM	Formulation
OPC (Ordinary potland cement)	OPC+SF (Silica fume)
	OPC+SF+FA (Fly ash)
	OPC+SF+BFS (Blast furnace slag)
MPC (Magnesium phosphate cement)	MgO+K ₂ HPO ₄ /Na ₂ HPO ₄
MSC (Magnesium silicate cement)	MgO+SF

LpCM is low pH value cement-based material.

1.2 混合水泥

OPC 水化产物主要包括水化硅酸钙(C-S-H)、氢氧化钙[Ca(OH)₂]和水化硫铝酸钙(Af_t 和 Af_m)等物质。图 1 为 OPC 和 OPC+SF 的水化示意图。由图 1 可以看出:OPC 在水化过程中迅速生成了大量 Ca(OH)₂ 导致在溶液中过饱和析出形成晶体,因此水化后的孔溶液中 Ca(OH)₂ 处于饱和状态,孔溶液 pH 值会维持在 13 以上^[26]。在 BPC 中,水化产物中的 Ca(OH)₂ 含量会有所降低,例如在 OPC 中掺入 25%以上的 SF 时,水化完全的产物中将不再含有 Ca(OH)₂。除此之外二者生成的 C-S-H 凝胶有所不同。OPC 水化会生成的为钙硅比(Ca/Si 比)大于 1.5 的 C-S-H 凝胶,而矿物掺合料的掺入会使生成的 C-S-H 凝胶 Ca/Si 比降低,BPC 水化生成的 C-S-H 凝胶为低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶,对碱金属离子的吸附能力增强,通过降低孔溶液中氢氧化物的浓度可以有效达到降低 pH 值的目的^[27-28]。因此向 OPC 中加入含活性二氧化硅(SiO₂)的矿物掺合料,可以从 3 个方面有效降低 OPC 孔溶液 pH 值:一是减少了 BPC 中的水泥熟料所占的比例,水化生成的 Ca(OH)₂ 减少;二是利用火山灰反应,反应掉生成的 Ca(OH)₂;三是降低了生成的 C-S-H 凝胶的 Ca/Si 比,Ca/Si 比越低,C-S-H 凝胶对碱金属离子的吸附能力越强,孔溶液的 pH 值越低^[24, 29-30]。

表 2 为二元 BPC 孔溶液 pH 值。由表 2 可以看出,OPC 和偏高岭土(MK)、BFS、FA 组成的二元 BPC 最终孔溶液 pH 值有所降低但在一定时间内并不能达到 11 以下,而和 SF 组成的二元 BPC 在短期时间就满足了孔溶液 pH 值小于 11 的要求。这是因为 SF 与三者相比有着更高的 SiO₂ 含量以及火山灰活性,并

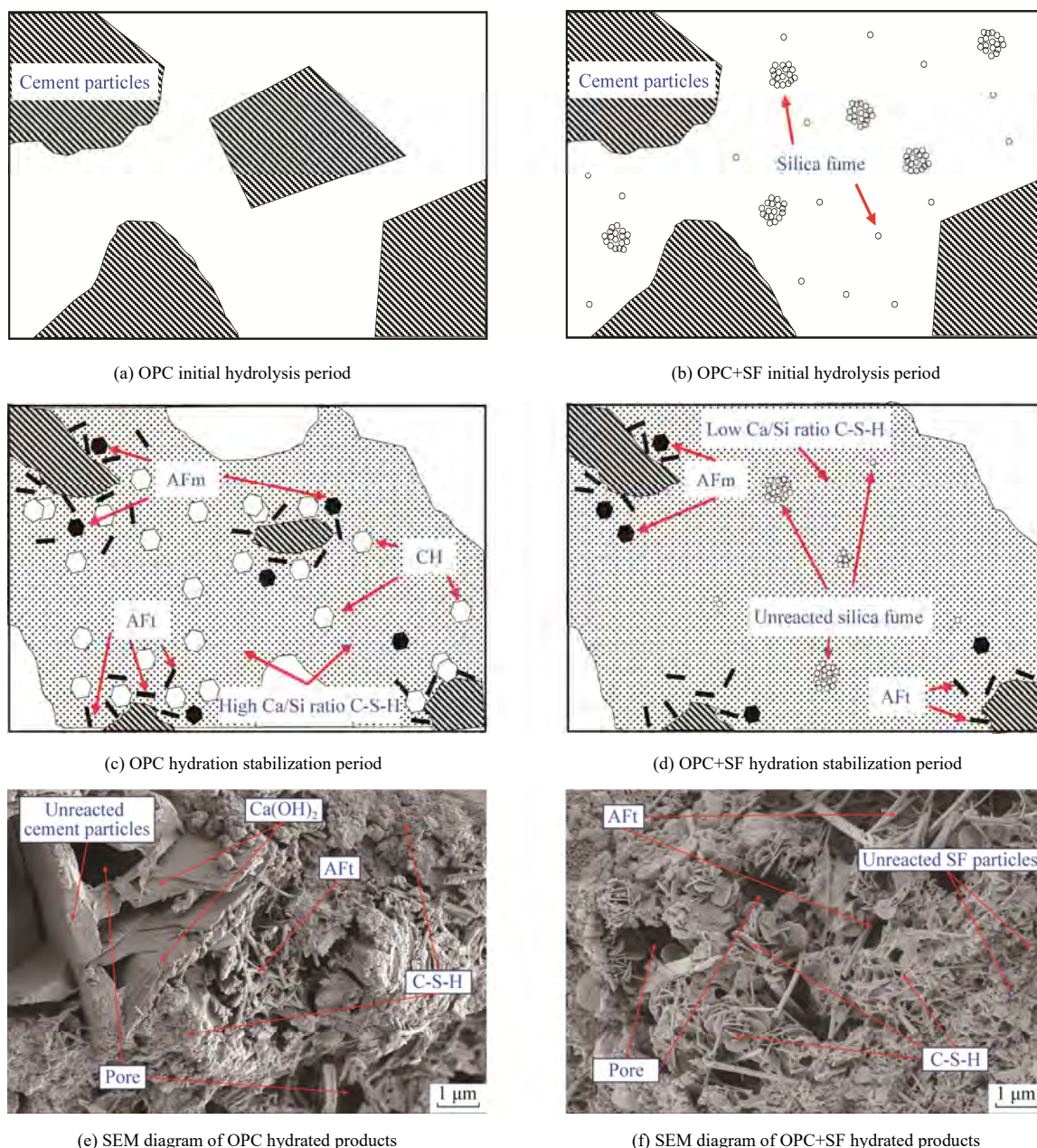


图 1 OPC 和 OPC+SF 水化示意图
Fig. 1 Schematic diagram of hydration of OPC and OPC+SF

且在掺入过程中相比于其他 3 种矿物掺合料引入的碱含量更少, 因此是降低水泥孔溶液的 pH 值最有效的硅源, 并且为了保证足够的 SiO_2 来消耗 Ca(OH)_2 并降低最终 C-S-H 凝胶的 Ca/Si 比, SF 占比至少要达 40% 才能得到孔溶液 pH 值低于 11 的 BPC^[5, 31]。

相对于二元 BPC 而言, 三元 BPC 在降低孔溶液 pH 值的同时性能上表现出更好的协同效应。SF 和 MK 可以降低水泥固结体孔隙率, 但增加了水泥的需水量。FA 和 BFS 可以减少水泥的需水量, 但由于其前期活性较低基本不参与水化反应, 导致材料的早期强度降低。

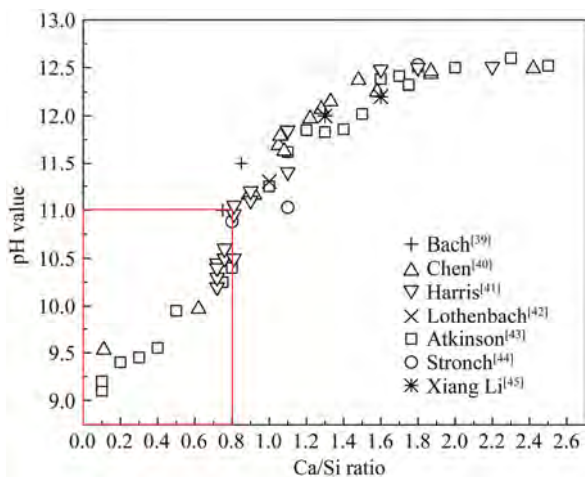
因此在混合掺入时, SF 和 MK 可以补偿 FA 和 BFS 前期的低反应性, 保证早期强度; FA 和 BFS 能减少 SF 和 MK 所导致的高需水量和收缩, 在保证浆体流动性的基础上减少水灰比, 增加浆体的强度^[24, 32–38]。FA 和 BFS 的加入对性能有所改善, 但 SF 的 SiO_2 含量更高并且具有更高的活性, 因此三元 BPC 的孔溶液 pH 值仍主要取决于 SF 含量^[5]。

图 2 为 Ca/Si 比与孔溶液 pH 值之间的关系, 由图 2 可以看出, 不同 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶控制水泥的孔溶液稳态 pH 值, 因此, 无论是二元 BPC 还是三元 BPC 想要达到 pH 值低于 11 的要求, 必

表 2 二元 BPC 孔溶液 pH 值

Table 2 pH value of pore solution in binary LpCM system

Mass fraction/%					Time/d	pH value	Source
OPC	MK	SF	FA	BFS			
70.0	30				57	12.50	Coumes ^[5]
60.0	40					12.20	
50.0	50					12.10	
40.0	60					12.10	
70.0		30.0				12.10	
60.0		40.0				10.90	
50.0		50.0				10.30	
40.0		60.0				10.30	
83.3		16.7			28	11.70	Gray ^[48]
50.0		50.0			90	10.60	Lagerblad ^[31]
100.0		0			200	12.43	Self-test result
70.0		30.0				11.33	
65.0		35.0				11.11	
60.0		40.0				10.85	
55.0		45.0				10.67	
50.0		50.0				10.52	
80.0			20		90	13.30	Xiang Li ^[49]
65.0			35			12.20	
50.0			50			12.10	
35.0			65			12.10	
50.0			50		200	11.60	Zhiliang Meng ^[50]
10.0				90	60	11.81	Yongjun Shi ^[51]
25.0				75	91	12.40	Tingting Zhang ^[11]

图 2 Ca/Si 比与孔溶液 pH 值之间的关系^[39-45]Fig. 2 Relationship between Ca/Si ratio and the pH value of the pore solution^[39-45]

须保证最终生成的 C-S-H 凝胶的 Ca/Si 比在 0.8 以下^[5, 31, 39-47]。芬兰 Posiva、瑞典 SKB 和日本 NUMO 联合开展了适用于处置库的低 pH 值注浆材料配比研究, 在排除了 OPC+FA、OPC+BFS 等体系后, 选

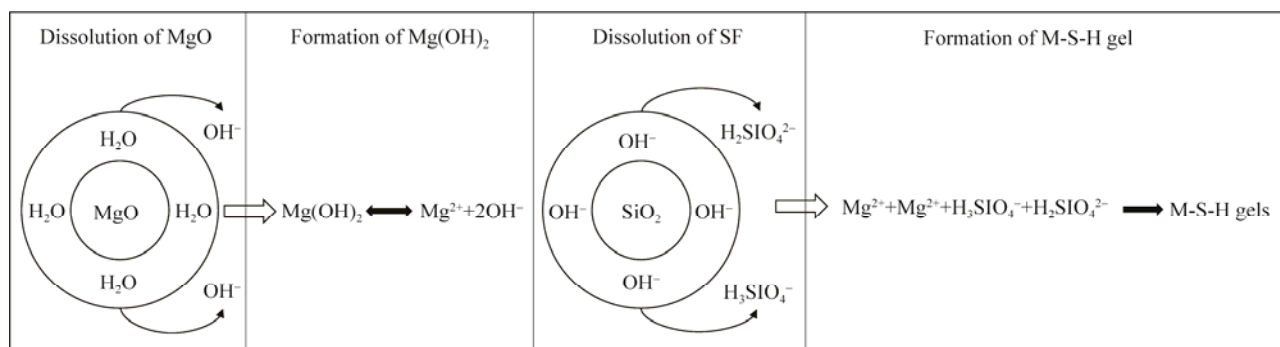
用材料配比为 60% OPC+40% SF, 加入了 1.6% 的萘系减水剂, 水胶比为 1.4 的二元配比作为处置库注浆材料的基础配比^[9]。Coumes 等^[5]通过研究得到了 37.5%OPC+32.5%SF+30%FA 的三元基础配比来制备低 pH 值水泥砂浆以及混凝土。针对中国北山高放废物地下处置库工程, 对低 pH 值注浆材料也进行了系统的配方研究, 提出了 60%超细水泥(D_{95} 约为 $16\ \mu\text{m}$)+40%SF, 2.8%萘系减水剂, 1.2 水胶比的满足北山高放废物地质处置库注浆材料要求的 LpCM 配方。

1.3 硅酸镁水泥

MSC 作为一种绿色低碳胶凝材料, 具有低 pH 值、低放热、良好的吸附性和力学性能等优点, 可用于工业废弃物和城市垃圾处理、放射性废物固化等领域^[7, 11-13]。MSC 是以轻烧镁石(主要成分为 MgO)为主要原料与富硅胶凝材料混合水化得到的一种水泥。图 3 是 MSC 水化反应过程示意图。由图 3 可看出, MSC 的水化过程主要包括 MgO 的水化和活性 SiO_2 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应 2 个过程, MgO 水化生成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 导致 pH 值升高, 富硅胶凝材料在高 pH 值的情况下($\text{pH}>9$)发生解离^[52], SiO_2 和 SiO_2 解离液与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的过饱和溶液反应生成水化硅酸镁(M-S-H)^[53-54]。最终生成的 M-S-H 凝胶对碱具有较强的吸附作用, 在 pH 值为 7.5~11.5 之间的溶液中稳定, 所以最终 MSC 孔溶液会呈现出较低的 pH 值^[55-56]。

反应原料是影响 MSC 孔溶液 pH 值的重要因素, 以不同活性的 MgO 作为原料制备的 MSC 孔溶液 pH 值存在明显差异: 相较于低活性 MgO, 高活性的 MgO 制备的 MSC 在各个期均呈现出较高的孔溶液 pH 值^[52, 57], 但在反应完全后会保持在某一 pH 值区域^[12, 54, 58]。此外, Si 源的种类也会对 MSC 孔溶液 pH 值产生影响, 不同 Si 源降低 MSC 孔溶液 pH 值的程度从高到低依次为: SF、MK、BFS^[11, 59], 所以通常采用 SF 作为 Si 源来制备低 pH 值的 MSC, FA^[59]、MK^[60]、BFS^[61]用于对 MSC 进行混合改性得到性能更为优良的材料。

SF 的比例同样会影响 MSC 孔溶液的 pH 值, MgO 的悬浮液 pH 值为 11.2, SF 的悬浮液 pH 值为 8.5, 二者的 pH 值几乎不随时间产生变化^[12]。M-S-H 的理论 Mg/Si 比处于 0.7~1.5 之间^[56, 62], 加入不同比例的 SF 会影响 MSC 的 Mg/Si 比。对于 Mg/Si 比为 0.8~1.6 的 MSC, 水化 3 个月时, 孔溶液 pH 值稳定处于 9.3~9.6 之间, 且不受 Mg/Si 的影响, 6 个

图3 MSC水化反应过程示意图^[53]Fig. 3 Schematic diagram of MSC hydration reaction process^[53]

月后, Mg/Si 比为 0.8~1.3 之间的水泥孔溶液 pH 值随着 Mg/Si 比的减小而降低; Mg/Si 比大于 1.3 后孔溶液 pH 值差距较小, 基本稳定在 10.3~10.5^[54, 56]。而 Mg/Si 比小于 1.2 的 MSC 孔溶液 pH 值在 24 个月之后保持在 10 以下, 此 pH 值有利于锌、铅、铝等重金属离子的沉淀^[8, 11–12, 25], 文献[25]表明 MgO (40%)+SF (60%)可作为适用于含铝废物封装的水泥胶砂的基础配方, 优化后的最优配方为 MgO (20%)+MgCO₃ (5%)+SF (25%)+粗砂(25%)+细砂(25%), 加入 1% Na-HMP 作为缓凝剂, 水胶比为 0.275, 可满足封装含铝废物所需的 pH 值、凝结时间、抗压强度、水化热和耐腐蚀性能等一系列要求。因此, MSC 较低的孔溶液 pH 值虽然使其在钢筋阻锈方面表现较差, 但在废物封存领域的运用表现出一定的优势^[11, 25]。

1.4 磷酸镁水泥

MPC 是由重烧氧化镁、可溶磷酸盐(如磷酸二氢钠、磷酸二氢钾等)、缓凝剂和一些矿物掺合料在酸性条件下与水混合后的酸碱中和反应生成的一种以六水合磷酸镁(又名鸟粪石)为胶结相的无机胶凝材料。水化过程中可溶性磷酸盐溶解电离出 H⁺、HPO₄²⁻、PO₄³⁻等离子使溶液呈弱酸性, 溶液在弱酸环境下促进了 MgO 溶解出 Mg²⁺, 随后发生酸碱中和反应, 生成水化凝胶六水合磷酸镁。随着反应的不进行, 水化产物不断增多, 最终会形成一个以多余 MgO 为骨架, 水化凝胶产物为填充胶结的一个网络结构体^[63–67]。与 OPC 相比, 磷酸镁水泥因具有水化时间快、早期强度高、与旧混凝土有良好的粘结性能以及孔溶液 pH 值低等优点在军事工程、修补工程^[68–70]和有害废物固化^[4, 66, 71–73]等技术领域得到了广泛运用。

MPC 水化发生的是一个酸碱中和反应, 水化早

期由于磷酸盐的溶解, pH 值下降, 随后 MgO 在酸性条件下溶解反应生成 Mg(OH)₂, Mg(OH)₂ 电离产生了 Mg²⁺和 OH⁻, pH 值逐渐上升, 约 10 h 后达到稳定值^[74], MPC 的稳态孔溶液 pH 值一般偏中性^[4, 75–76]。但是当原料中 MgO 的含量过高时, MPC 最终稳态的 pH 值会接近饱和 Mg(OH)₂ 溶液的 pH 值^[77], 因此可溶性磷酸盐和 MgO 的比例是影响磷酸镁水泥孔溶液稳态 pH 值的一个重要因素: MgO 含量越高, pH 值就越高, 即稳态 pH 随着 Mg/P 比的增加而增加^[4, 67, 78]。当 Mg/P 比处于 1:1 到 2:1 之间时 pH 值处于 5.5~8.5 的范围内, 随着 MgO 含量不断增加, 当 Mg/P 比大于 4 时, 过量的 MgO 最终溶解为 Mg(OH)₂ 使最终 pH 稳定在 10.5 左右^[4, 77–78]。Iyengar 等^[4]对 Mg/P 比在 1:1 到 1:5 的不同配比下进行实验得到了 pH 值在 5.5 到 8.5 之间的 MPC, 在经过对不同配方 pH 值、稳定性、抗压强度的研究之后, 选取了配方为 Mg/P 比=1.5:1.0, 硼砂掺量为 5%的 MPC 作为固化基质继续进行研究。MPC 较低的 pH 值使得其在重金属污染物固化方面有很大的应用潜力^[8, 79–81]。

2 低 pH 值水泥基材料的性能

为改善 LpCM 的性能, 使其在实际工程中更好的应用, 通常会加入外加剂和矿物掺和料来改善其流动性能和抗压强度, 其中原料配比、外加剂含量是影响 LpCM 性能的重要因素。本章主要通过对原料配比、外加剂对水泥基材料的流动性和抗压强度的影响并且对 LpCM 固化性能和耐久性进行总结, 为低 LpCM 的材料性能研究提供参考。

2.1 流动性

在 BPC 和 MSC 中, 都是通过加入了大量的 SF 发生火山灰反应来降低水泥孔溶液 pH 值。而 SF 与

OPC 相比颗粒更细, 比表面积更高, 导致浆体需水量增加, 这一效应对流动度的影响的显著程度大于 SF 的“滚珠效应”, 因此浆体的黏度增大, 流动性变差^[82-83]。使用较大的水灰比来增强流动性会导致材料的稳定性和力学性能变差^[84]。

FA 是一种球状颗粒的玻璃体, 表面光滑致密, 在水泥中单掺 FA 时, 产生的“滚珠效应”能有效降低水泥颗粒内摩擦力^[85]。FA 能够代替部分水泥并填充水泥颗粒之间的间隙, 置换出部分游离水, 减少絮凝现象, 提高浆体的流动性^[86-89]。在替代 SF 掺入时, 由于其与 SF 相比颗粒粒径比较粗, 能够降低浆体的需水量。因此无论是在 MPC 单掺 FA 还是在含有大量 SF 的 BPC 和 MSC 中替代 SF 掺入 FA, 都能够有效的改善浆体的流动性。值得注意的是 FA 的粒径大小同样是影响流动性的重要因素^[90], 因此在考虑浆体流动性时, FA 的粒径大小也是一个值得关注的指标。

减水剂(SP)是一种常用提高浆体流动性的外加剂, 目前主要分为 3 种类型: 聚羧酸减水剂(PCE)、脂肪族系减水剂(SAF)和萘系减水剂(BNS)。不同种类 SP 减水效果和最佳掺量有所不同, PCE 减水效果优于其余 2 种, 掺量在 0 到 0.6% 减水效果显著, SAF 和 BNS 掺量在 0 到 0.45% 效果显著。超过最适掺量后, 减水剂的分散作用和湿润作用达到饱和, 减水效果增加不再明显^[91]。因此, 在工程应用中选择合适的减水剂种类和掺量才能达到最好的减水效果, 更好的改善浆液流动性。

通过加入 FA 或者 SP 能够在保证 pH 值稳定的情况下很好的解决浆体流动性差的问题, 研究 FA 和 SP 掺量对水泥基材料浆液流动性的影响对低 pH 值水泥基材料在工程应用尤其是注浆工程中具有实际意义。

2.2 抗压强度

矿物掺合料和外加剂的加入虽然改善了浆液的流变性能, 但会对水泥基材料的力学性能产生影响。对于 BPC 和 MSC, 因为 FA 活性较弱, 在水化早期只起到稀释和微集料作用, 并不参与反应, FA 掺量增多时, 会导致控制水化的有效水胶比增大, Ca^{2+} 或者 Mg^{2+} 浓度降低, 体系水化速率下降, 早期水泥浆体的水化产物减少, 产物颗粒连接不紧密, 所以强度呈现下降趋势, 但在后期 FA 的火山灰反应进行会使浆体结构趋于致密^[93-95]。MSC 在掺入少量 FA 强度出现增加现象, 可能是由于 SF 的存在使初始的有效水胶比较小, 加入 FA 后得到了改善^[59]。

对于 MPC, 其水化产物附着于粉煤灰但是不发生反应, 阻断了水化产物的连续性, 使得 MPC 抗压强度降低^[96-97]。图 4 为 FA 掺量对浆体 28 d 抗压强度的影响。由图 4 可以看出, 掺入少量 FA 对浆体抗压强度影响很小, 甚至可能后期的抗压强度会有所提高, 但掺量过高, 会对浆体抗压强度产生不利影响^[98-99]。

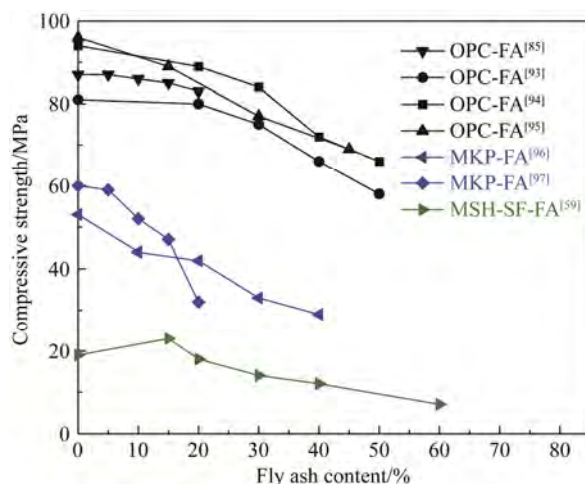


图 4 FA 掺量对浆体 28 d 抗压强度的影响^[59, 85, 93-97]

Fig. 4 Effect of FA content on 28 d compressive strength of slurry^[59, 85, 93-97]

SP 可以在保持一定流动性的情况下, 减少拌合用水的用量, 能够有效提高水泥净浆和混凝土的强度^[92]。目前减水剂能提高水泥净浆和混凝土抗压强度的作用机理主要有 2 种: 第 1 种是减水剂加强了胶凝材料颗粒分散, 使其与水充分接触, 能够增大其水化速率和水化程度, 水化产物的增加使结构更加紧密^[100]; 第 2 种是减水剂的大减水率可以在保证流动性的前提下降低水胶比, 减少浆体硬化后的孔隙率, 提高水泥净浆或混凝土的抗压强度^[101]。图 5 为减水剂对浆体 28 d 抗压强度的影响。由图 5 可以看出, 浆体 28 d 的抗压强度随减水剂掺量的增多而增强, 但达到一定饱和掺量后抗压强度的增强效果会减弱。适量的减水剂不仅能改善浆体的流动性, 对浆体的力学性能同样有增强作用。

2.3 固化性能

MSC 和 MPC 作为固化材料, 其固化能力是重点关注的性能, 在固化能力方面, 文献[103]中研究了合成的硅酸镁对 Cs^+ 、 Co^{2+} 、 Eu^{3+} 的吸附能力, 实验结果表明 MSC 对 3 种离子均具有较好的吸附效果, 文献[25]中针对英国含铝放射性废物研究了 MSC 作为固化材料, 试验结果表明相比于原本的 OPC+BFS 体系, MSC 在封存过程中没有产生氢气,

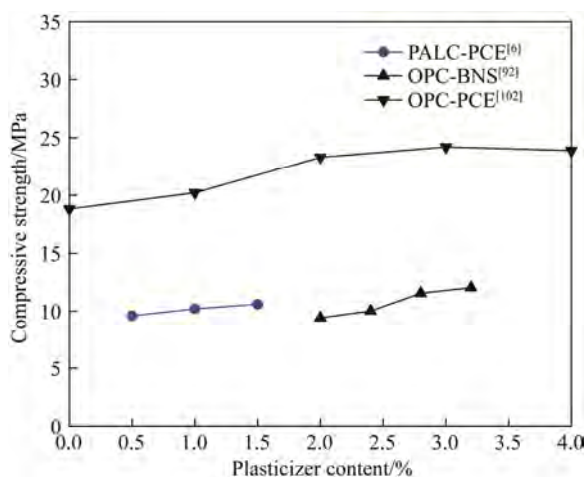


图5 减水剂对浆体 28 d 抗压强度的影响^[6, 91, 102]

Fig. 5 Effect of plasticizer on 28 d compressive strength of slurry^[6, 91, 102]

具备良好的固化封存效果。MPC 基体对 Pu、Np、Am、Cs、Sr 等核素的强固化效果已经在俄罗斯福尔纳得斯基研究所得到了实验验证, 文献[104–105]表明 MPC 对含 Pu 废物具有良好的固化性能, 在固化过程中将 Pu^{3+} 转换为了 Pu^{4+} , 形成了 PuO_2 , 降低了溶解度, 使浸出率更低。MPC 对以 Cr、Pb 和 Ag 为主要有害金属离子和一种以 Cd、Cr、Ag、Ni 和 Ba 为主要有害金属离子的 2 种废物的包容量可达到 39.8% 和 32%, 并且浸出实验表明, 2 种固化体中的有害离子以及放射性核素均满足浸出率的要求^[106]。文献[107]研究结果表明 MPC 固化后的各重金属元素固化体浸出浓度均低于国标的规定, 并且对与 Pb^{2+} 的固化效率要远高于 OPC 固化。

2.4 耐久性

水泥基材料的耐久性研究包括耐水性、耐盐性、干缩性能和抗渗性等, 对于不同材料和不同工程, 所需要关注的耐久性不同。

芬兰 Posiva、瑞典 SKB 和日本 NUMO 研究了低 pH 值 BPC 作为高放废物处置库注浆材料的耐久性^[9], 主要对影响注浆堵漏效果较大的收缩/膨胀以及渗透系数 2 个方面进行了研究, 由于低 pH 值 BPC 中加入了大量硅灰, 极易发生干燥收缩, 因此其干缩率远大于 OPC 固结体, 甚至会因为收缩产生裂缝, 但在水中浸泡时, 低 pH 值 BPC 固结体会发生膨胀并且膨胀率达到 0.1% 到 0.2%, 材料的微膨胀会使其与岩石之间产生一定压应力, 这有利于提高注浆材料与岩石之间的紧密性。并且 OPC 固结体的渗透系数达到 5×10^{-12} 。由于低 pH 值 BPC 掺入了大量硅灰, 随着不断水化, 内部结构与 OPC 固结体相

比更致密, 孔隙率更低, 因此低 pH 值 BPC 固结体的渗透系数仅在 1×10^{-12} 以下, 文献[108]表明掺入了 SF 的低 pH 值 BPC 固结体的渗透系数要比 OPC 固结体低 2 个数量级, 抗渗性明显优于 OPC 固结体。

关于 MSC 砂浆的抗冻性、抗渗性、干缩性能和抗硫酸盐侵蚀等耐久性, 文献[109]表明以凝胶孔为主的 MSC 砂浆比以毛细孔为主的 OPC 砂浆的结构更致密, 并且在硫酸盐溶液中浸泡后的 MSC 砂浆的抗压耐蚀系数约为 1, OPC 砂浆仅为 0.89, 因此 MSC 砂浆的抗冻性、抗氯离子渗透能力以及抗硫酸盐侵蚀性能优于 OPC 砂浆, 但在相同条件下的 MSC 砂浆 28 d 干缩率为 0.88%, OPC 砂浆 28 d 干缩率为 0.12%, MSC 的干缩性能劣于 OPC 砂浆。对于抗冻性, 目前普遍认为 MSC 的冻融破坏来源于其孔隙水冻结融化而导致的静水压力和渗透压力^[110], 可以通过降低水胶比来减少可冻结合水最终达到增强 MSC 抗冻性的目的。而抗渗性主要取决于水泥的孔结构, MSC 自身结构致密使得其拥有良好的抗渗性。

MPC 的耐水性是 MPC 耐久性研究的重要方面。由于在水中, MPC 的水化产物会发生溶蚀和水解, 未反应的磷酸盐会导致溶液 pH 值降低, 加速了鸟粪石的溶解, 导致强度下降。除此之外, 未反应完全的 MPC 在有水的情况下继续反应生成鸟粪石, 固结体内部产生应力, 导致 MPC 出现裂纹甚至膨胀开裂, 因此 MPC 在长期浸水条件下抗压强度会出现倒缩^[64, 111–113]。配合比和预养护龄期是 MPC 耐水性的重要影响因素, 通过掺入 SF 和 FA 来优化配比和提高预养护时间可从优化内部孔隙结构提高密实性和提高水化程度来增强 MPC 的耐水性, 经过配比优化以及掺入 SF 和 FA 的 MPC 能保持较稳定的抗压强度和体积稳定性^[98, 113–115]。在空气中预养护 28 d 的 MPC 在海水中经过 360 d 的浸泡仍能保持 93% 的强度, 在 5% 的 NaSO_4 溶液中浸泡 360 d 强度甚至出现了上升, 这表明 MPC 的水化产物鸟粪石在海水和硫酸盐溶液中的溶蚀程度较弱, MPC 具有较高的耐盐性^[98–99]。

3 低 pH 值水泥基材料的应用

低 pH 值水泥在过去几十年中一直被认为是有效的核废料和污染物固化基质^[7, 116], 在含有锌、铅和铀的重金属污染物或中低放核废料的固化以及废物处置库的建造工程中, OPC 过高的孔溶液 pH 值无法满足其工程要求。而孔溶液 pH 值较低

的 MPC、MSC 和 BPC 在此类工程中得到了广泛应用。

3.1 利用 LpCM 固化重金属污染物和中低放废物

固化指的是将废物和水泥基材料混合, 以物理和化学手段降低密封浸出性, 并且将废物转化为环境可接受的形式。水泥基材料的固化技术通常应用于处理危险废物、放射性废物以及污染土壤的修复^[8, 117-120]。文献[25]表明众多重金属离子在 OPC 固化过程中产生的高碱性溶液情况下溶解度较高, 不利于其固化封存。因此, 在对含有重金属离子的有害废物进行固化封存过程中, 相较于普通水泥, LpCM 在固化含重金属离子的有害废物和放射性废物时, 重金属离子浸出率更低^[121]。美国阿贡国家实验室^[72, 122]已经将 MPC 用于封装放射性废物, 并进行了真实废料固化测试和全尺寸实验, 俄罗斯福尔纳得斯基研究所^[123]通过 MPC 来封装核废液, 并且验证了 MPC 基体对 Pu、Np、Am、Cs、Sr 等核素的强固化效果, 英国、中国的学者研究认为 MSC

和 MPC 在固化封存含铝、镉、铀等金属离子放射性废物方面的应用潜力^[11, 119-120, 124]。在受污染的土壤中, 除含有重金属离子之外还会存在大量有机物, 而 MPC 作为 LpCM 不仅保证了重金属离子的有效固化, 还能为微生物提供了适宜的降解环境, 更有效地对污染物进行处理^[73, 125]。因此 LpCM 在固化重金属污染物和中低放射性废物方面仍具有光明的应用前景。

3.2 利用 LpCM 保障高放废物处置库安全性能

在高放废物处置库建造过程中, 对周边围岩的开挖和扰动使其产生大量裂缝, 地下水进入裂缝之后会对处于围岩和废物罐之间的膨润土造成冲蚀, 导致放射性核素的迁移^[126]。图 6 是膨润土在高碱性孔隙水下溶解示意图。若选用 OPC 作为注浆材料进行封堵, 水泥固结体在地下水的侵蚀下会产生 pH 值大于 11 的高碱性孔隙水, 同样会使膨润土的主要成分蒙脱石发生溶解, 影响其封闭性, 无法保证处置库的长期安全^[17, 127]。

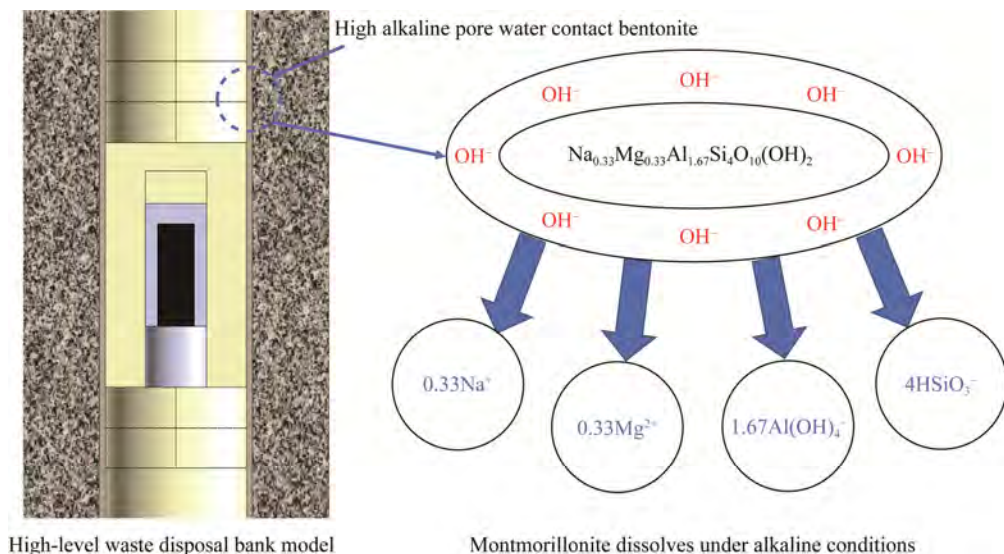


图 6 膨润土在高碱性孔隙水下溶解示意图

Fig. 6 Schematic diagram of bentonite dissolving under highly alkaline pore water

以 LpCM 作为处置库建造中的封堵材料可以有效地避免这一问题^[29]。文献[108]中 LpCM 与 OPC 注浆材料 pH 值随龄期变化图表明, 依靠向 OPC 中加入 SF、FA 等矿物掺合料, 通过火山灰反应生成低 Ca-Si 比的 C-S-H 凝胶能有效降低孔溶液 pH 值, 获得低 pH 值材料^[5, 9-10, 29, 108, 128-129], 保证膨润土的长期封闭性能不受影响。出于长期耐久性的考虑, 目前的研究主要以基于 OPC 的 BPC 为主, 并且此类型材料已经在芬兰 ONKALO 处置库的注浆工程

得到应用^[9]。

4 结论

在 LpCM 的配方研究中, BPC 体系通过加入含有活性 SiO_2 的矿物掺和料来降低 OPC 孔溶液 pH 值, SF 是降低 OPC 孔溶液 pH 值的最有效的矿物掺合料, 且必须保证生成的 C-S-H 的 Ca/Si 比小于 0.8, 稳定后的水泥孔溶液 pH 值才会小于 11。二元 BPC 的配方体系为 OPC (60%)+SF (40%), 三元 BPC 中

OPC (37.5%)+SF (32.5%)+FA (30%)为可行配方, 而 MSC 和 MPC 本身就具有较低的 pH 值, 并且随着 Mg/Si 比和 Mg/P 比的降低会呈现更低的孔溶液 pH 值。

在 LpCM 的基础性能研究方面, 由于一部分 LpCM 中含有大量硅灰, 浆体流动性较差, 加入 FA 和 SP 能使其浆体的流动性得到有效改善, 值得注意的是 SP 的过多掺入会使减水效果大大降低。SP 对抗压强度的影响并不明显。少量的 FA 会增强浆体的后期强度, 但大量掺入会使抗压强度有所降低。因此在不同工程应用中, 通过试验确定 FA 和 SP 的适当掺量对协调其流变性能和力学性能至关重要。除此之外, LpCM 在固化性能和耐久性能方面体现出较强的优势, 对于重金属离子和核素有着较强的固化效果, 各类耐久性同样经过实验研究验证。

一些重金属离子在低 pH 值的环境下溶解度较低, 在处理有害废物时, 使用 LpCM 进行固化处理, 可以减少有害重金属离子的浸出。为防止高放废物地质处置库膨润土受到地下水的冲蚀和 OPC 注浆封堵材料碱性孔溶液的影响, 选用 LpCM 对处置库周边的围岩裂缝进行封堵可以避免这一问题。所以 LpCM 在有害废物的稳定固化和高放废物地质处置库围岩裂缝的注浆封堵等对 pH 值有特殊要求的工程具有很好的应用前景, 除此之外, 或许这种水泥基材料的低 pH 值能够允许其加入其他金属纤维, 开发出新型纤维复合水泥基材料。

参考文献:

- [1] ZHANG W. Research progress of advanced cementitious composites[J]. IOP Conf Ser: Earth Environ Sci, 2021, 651(3): 032044.
- [2] 我国特种水泥生产应用现状与对策建议: 特种水泥混凝土工程材料分会2020年度行业发展报告[J]. 混凝土世界, 2021(12): 18–20. China Concr (in Chinese), 2021(12): 18–20.
- [3] LIU C J, HUANG X C, WU Y Y, et al. Review on the research progress of cement-based and geopolymer materials modified by graphene and graphene oxide[J]. Nanotechnol Rev, 2020, 9(1): 155–169.
- [4] IYENGAR S R, AL-TABBAA A. Developmental study of a low-pH magnesium phosphate cement for environmental applications[J]. Environ Technol, 2007, 28(12): 1387–1401.
- [5] CAU DIT COUMES C, COURTOIS S, NECTOUX D, et al. Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(12): 2152–2163.
- [6] 杨蓉. 低 PH 超细磷铝酸盐灌浆材料的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017. YANG Rong. Study on low PH ultrafine phosphoaluminate grouting material (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [7] MARSISKE M R, DEBUS C, DI LORENZO F, et al. Immobilization of (aqueous) cations in low pH M–S–H cement[J]. Appl Sci, 2021, 11(7): 2968.
- [8] SHI C J, SPENCE R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes[J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 2004, 34(4): 391–417.
- [9] Boden, Anders, Sievaenen, Ursula. Low-pH injection grout for deep repositories. Summary report from a co-operation project between NUMO (Japan), Posiva (Finland) and SKB (Sweden)[Z]. Sweden, 2005.
- [10] MATTUS C, DOLE L. Low pH Concrete for Use in a US High-Level Waste Repository: Part II-Formulation and Tests[J]. 2022.
- [11] ZHANG T T, VANDEPERRE L J, CHEESEMAN C R. Magnesium-silicate-hydrate cements for encapsulating problematic aluminium containing wastes[J]. J Sustain Cem Based Mater, 2012, 1(1–2): 34–45.
- [12] ZHANG T T, CHEESEMAN C R, VANDEPERRE L J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M–S–H)[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(4): 439–442.
- [13] QUINA M J, BORDADO J C M, QUINTA-FERREIRA R M. The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues[J]. Waste Manag, 2009, 29(9): 2483–2493.
- [14] ANH H N, AHN H, JO H Y, et al. Effect of alkaline solutions on bentonite properties[J]. Environ Earth Sci, 2017, 76(10): 374.
- [15] HEIKOLA T, KUMPULAINEN S, VUORINEN U, et al. Influence of alkaline (pH 8.3–12.0) and saline solutions on chemical, mineralogical and physical properties of two different bentonites[J]. Clay Miner, 2013, 48: 309–329.
- [16] 谢敬礼. 高庙子膨润土侵蚀试验研究与机理分析[D]. 北京: 核工业北京地质研究院, 2020. XIE Jingli. Experimental study and mechanism analysis of bentonite erosion in Gaomiaozi (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Institute of Geology, 2020.
- [17] 童艳梅. 强碱性溶液对高庙子膨润土的化学腐蚀研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2020. TONG Yanmei. Study on chemical corrosion of Gaomiaozi bentonite by strong alkaline solution (in Chinese, dissertation). Lanzhou: Lanzhou University, 2020.
- [18] 赵卫全, 任增增, 张金接, 等. 超细水泥–硅灰二元低 pH 注浆材料特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(4): 1156–1165. ZHAO Weiquan, REN Zengzeng, ZHANG Jinjie, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2023, 42(4): 1156–1165.
- [19] BARNEYBACK R S Jr, DIAMOND S. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars[J]. Cem Concr Res, 1981, 11(2): 279–285.
- [20] SAGÜÉS A A, MORENO E I, ANDRADE C. Evolution of pH during *in situ* leaching in small concrete cavities[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(11): 1747–1759.
- [21] MANSO S, AGUADO A. A review of sample preparation and its influence on pH determination in concrete samples[J]. Mater Constr, 2017, 67(325): 108.
- [22] PLUSQUELLEC G, GEIKER M R, LINDGÅRD J, et al.

- Determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 96: 13–26.
- [23] 任增增, 赵卫全, 陈亮, 等. 低 pH 胶凝材料 pH 测试方法研究[J]. *水利水电技术*, 2022(12): 125–133.
- REN Zengzeng, ZHAO Weiquan, CHEN Liang, et al. *Water Resour Hydropower Eng* (in Chinese), 2022(12): 125–133.
- [24] CODINA M, CAU-DIT-COUMES C, LE BESCOP P, et al. Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(4): 437–448.
- [25] ZHANG Tingting. Development of novel low pH Magnesium Silicate Hydrate (M-S-H) cement systems for encapsulation of problematic nuclear wastes[D]. London: Imperial College London, 2012.
- [26] BROUWERS H J H, VANEIJK R J. Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(2): 191–196.
- [27] HONG S Y, GLASSER F P. Alkali binding in cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(12): 1893–1903.
- [28] VOLLPRACHT A, LOTHENBACH B, SNELLINGS R, et al. The pore solution of blended cements: A review[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(8): 3341–3367.
- [29] GARCÍA CALVO J L, HIDALGO A, ALONSO C, et al. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(8): 1290–1297.
- [30] L'HÔPITAL E, LOTHENBACH B, SCRIVENER K, et al. Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 85: 122–136.
- [31] LAGERBLAD B. High Performing Concrete with Low pH as Bore Hole Plugging Material[Z]. Aspö, Sweden: 27.
- [32] LAM L, WONG Y L, POON C S. Effect of fly ash and silica fume on compressive and fracture behaviors of concrete[J]. *Cem Concr Res*, 1998, 28(2): 271–283.
- [33] MEHTA P K, GJØRV O E. Properties of Portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume[J]. *Cem Concr Res*, 1982, 12(5): 587–595.
- [34] SHEHATA M H, THOMAS M D A, BLESZYNSKI R F. The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(12): 1915–1920.
- [35] THOMAS M D A, SHEHATA M H, SHASHIPRAKASH S G, et al. Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(8): 1207–1214.
- [36] 金烽. 基于超细熟料配制的掺混合材硅酸盐水泥性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- JIN Feng. Study on properties of Portland cement mixed with admixture based on superfine clinker preparation (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [37] Vogt, Carsten, Lagerblad, Bjoern, Wallin, Kjell, et al. Low pH self compacting concrete for deposition tunnel plugs[Z]. Sweden, 2009.
- [38] WANG W, XUE J, HUANG W. Study of engineering properties of low-pH self-compacting concrete for concrete plug[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 16: e1060.
- [39] BACH T T H, COUMES C C D, POCHARD I, et al. Influence of temperature on the hydration products of low pH cements[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(6): 805–817.
- [40] CHEN J J, THOMAS J J, TAYLOR H F W, et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1499–1519.
- [41] HARRIS A W, MANNING M C, TEARLE W M, et al. Testing of models of the dissolution of cements—leaching of synthetic CSH gels[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(5): 731–746.
- [42] LOTHENBACH B, RENTSCH D, WIELAND E. Hydration of a silica fume blended low-alkali shotcrete cement[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2014, 70–71: 3–16.
- [43] ATKINSON A, EVERITT N M, GUPPY R. Evolution of pH in a radwaste repository: experimental simulation of cement leaching[Z]. United Kingdom, 1987.
- [44] STRONACH S A, WALKER N L, MACPHEE D E, et al. Reactions between cement and As(III) oxide: the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-As}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C[J]. *Waste Manag*, 1997, 17(1): 9–13.
- [45] 李响. 复合水泥基材料水化性能与浆体微观结构稳定性[D]. 北京: 清华大学, 2010.
- LI Xiang. Hydration performance of composite cement-based materials and microstructure stability of slurry (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2010.
- [46] MIHARA M, IRIYA K, NEYAMA A, et al. Experimental and modelling studies on the interaction between cement paste with silica fume and distilled water[J]. *Hoshasei Haikibutsu Kenkyu*, 1997, 3(2): 71–79.
- [47] Cau Dit Coumes C. Low pH cements for waste repositories: a review[C]. 2008.
- [48] M. N. Gray B S S. For better concrete, take out some of the cement, Proc.[C]. Bangkok, Thailand: 1998.
- [49] 李响, 阎培渝. 粉煤灰掺量对水泥孔溶液碱度与微观结构的影响[J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(6): 787–791.
- LI Xiang, YAN Peiyu. *J Build Mater* (in Chinese), 2010, 13(6): 787–791.
- [50] 孟志良, 任继生, 刘志刚. 高掺量粉煤灰混凝土的孔隙液相碱度与护筋性[J]. *河北农业大学学报*, 2000, 23(3): 95–97.
- MENG Zhiliang, REN Jisheng, LIU Zhigang. *J Agric Univ Hebei* (in Chinese), 2000, 23(3): 95–97.
- [51] 石拥军. 低碱度碱矿渣水泥固化放射性废物性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- SHI Yongjun. Study on solidification performance of radioactive waste with low alkalinity alkali slag cement (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [52] JIN F, AL-TABBAA A. Strength and hydration products of reactive MgO-silica pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 52: 27–33.
- [53] LI Z H, ZHANG T S, HU J, et al. Characterization of reaction products and reaction process of $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at room temperature[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 61: 252–259.
- [54] 宋强, 胡亚茹, 王倩, 等. 水化硅酸镁胶凝材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1642–1651.
- SONG Qiang, HU Yaru, WANG Qian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1642–1651.
- [55] BREW D M R, GLASSER F P. The magnesia-silica gel phase in slag cements: alkali (K, Cs) sorption potential of synthetic gels[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(1): 77–83.
- [56] BERNARD E, LOTHENBACH B, RENTSCH D, et al. Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H)[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2017, 99: 142–157.

- [57] 宋强, 胡亚茹, 王倩, 等. MgO 活性和养护温度对 MgO-SiO₂-H₂O 胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2): 220–227.
SONG Qiang, HU Yaru, WANG Qian, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(2): 220–227.
- [58] 王梓涵. 高活性氧化镁制备水化硅酸镁水泥应用基础研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2021.
WANG Zihan. Basic research on preparation of hydrated magnesium silicate cement with high activity magnesium oxide (in Chinese, dissertation). Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2021.
- [59] 杜延男. 利用粉煤灰替代硅灰制备水化硅酸镁水泥[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
DU Yannan. Preparation of hydrated magnesium silicate cement with fly ash instead of silica fume (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [60] 王梓涵, 毕万利, 房卉, 等. 偏高岭土对水化硅酸镁水泥结构与性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(2): 117–123.
WANG Zihan, BI Wanli, FANG Hui, et al. J Build Mater (in Chinese), 2022, 25(2): 117–123.
- [61] 黄庭惠. 硅灰与 Na-HMP 对氧化镁-石膏矿渣胶凝体系的调控[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
HUANG Tinghui. Regulation of silica fume and Na-HMP on the cementitious system of magnesia-gypsum slag (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [62] NIED D, ENEMARK-RASMUSSEN K, L'HOPITAL E, et al. Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H)[J]. Cem Concr Res, 2016, 79: 323–332.
- [63] 朱金才, 郭伯禹, 孟晓凯, 等. 磷酸镁水泥研究进展[C]. 中国北京, 2022.
ZHU Jincai, GUO Boyu, MENG Xiaokai, et al. Research progress of magnesium phosphate cement[C]. Beijing, China, 2022.
- [64] 秦继辉, 钱觉时, 宋庆, 等. 磷酸镁水泥的研究进展与应用[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1592–1606.
QIN Jihui, QIAN Jueshi, SONG Qing, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1592–1606.
- [65] 常远, 史才军, 杨楠, 等. 不同细度 MgO 对磷酸钾镁水泥性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(4): 492–499.
CHANG Yuan, SHI Caijun, YANG Nan, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(4): 492–499.
- [66] 傅明娇. 磷酸镁水泥固化模拟高放核废液[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
FU Mingjiao. Solidification of simulated high-level radioactive waste liquid with magnesium phosphate cement (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [67] YANG N, SHI C, YANG J, et al. Research Progresses in Magnesium Phosphate Cement-Based Materials[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26: 4014071.
- [68] EL-JAZAIRI B. The properties of hardened mpc mortar and concrete relevant to the requirements of rapid repair of concrete pavements[J]. CONCRETE, 1987, 21(9): 25–31.
- [69] POPOVICS S, RAJENDRAN N, PENKO M. Rapid hardening cements for repair of concrete[J]. Mater J, 1987, 84(1): 64–73.
- [70] XU B W, LOTHENBACH B, LEEMANN A, et al. Reaction mechanism of magnesium potassium phosphate cement with high magnesium-to-phosphate ratio[J]. Cem Concr Res, 2018, 108: 140–151.
- [71] WAGH A S. Recent progress in chemically bonded phosphate ceramics[J]. ISRN Ceram, 2013, 2013: 1–20.
- [72] WAGH A. Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first century materials with diverse applications[M]. Elsevier, 2004.
- [73] KOGBARA R B, AL-TABBAA A, IYENGAR S R. Utilisation of magnesium phosphate cements to facilitate biodegradation within a stabilised/solidified contaminated soil[J]. Water Air Soil Pollut, 2011, 216(1): 411–427.
- [74] WAGH A S. Phosphate chemistry[M]//Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Amsterdam: Elsevier, 2004: 43–50.
- [75] HALL D A, STEVENS R, EL JAZAIRI B. Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 81(6): 1550–1556.
- [76] JEAN P, JEAN A. Fiber-reinforced magnesia-phosphate cement composites for rapid repair[J]. Cem Concr Compos, 1998, 20(1): 31–39.
- [77] CHAU C K, QIAO F, LI Z J. Potentiometric study of the formation of magnesium potassium phosphate hexahydrate[J]. J Mater Civ Eng, 2012, 24(5): 586–591.
- [78] LE ROUZIC M, CHAUSSADENT T, PLATRET G, et al. Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements[J]. Cem Concr Res, 2017, 91: 117–122.
- [79] DENG Q B, LAI Z Y, YAN T, et al. Effect of Cr(III) on hydration, microstructure of magnesium phosphate cement, and leaching toxicity evaluation[J]. Environ Sci Pollut Res, 2021, 28(12): 15290–15304.
- [80] WU J, LAI Z Y, HE X, et al. Porous materials prepared by magnesium phosphate cement for the effective immobilization of lead ions[J]. Int J Environ Res, 2021, 15(4): 681–694.
- [81] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: Leaching, strength and microstructure characterization[J]. J Environ Manag, 2014, 146: 179–188.
- [82] TRAN H M, SCOTT A. Strength and workability of magnesium silicate hydrate binder systems[J]. Constr Build Mater, 2017, 131: 526–535.
- [83] 汪玺玥. 超高性能水泥基材料流变行为及机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
WANG Xiyue. Study on rheological behavior and mechanism of ultra-high performance cement-based materials (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2020.
- [84] 何涛. 不同水灰比水泥灌浆材料的制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
HE Tao. Preparation and properties of cement grouting materials with different water-cement ratios (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.
- [85] WANG Q, CUI X Y, WANG J, et al. Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste[J]. Constr Build Mater, 2017, 138: 35–44.
- [86] ELMRABET R, EL HARFI A, EL YOUBI M S. Study of properties of fly ash cements[J]. Mater Today Proc, 2019, 13: 850–856.
- [87] NAYAK D K, ABHILASH P P, SINGH R, et al. Fly ash for sustainable construction: a review of fly ash concrete and its beneficial use case studies[J]. Clean Mater, 2022, 6: 100143.
- [88] 黄义雄. 磷酸镁水泥的粉煤灰改性与修补性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.

- HUANG Yixiong. Study on fly ash modification and repair performance of magnesium phosphate cement (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2011.
- [89] MA J T, WANG D G, ZHAO S B, et al. Influence of particle morphology of ground fly ash on the fluidity and strength of cement paste[J]. *Materials*, 2021, 14(2): 283.
- [90] PERIS MORA E, PAYÁ J, MONZÓ J. Influence of different sized fractions of a fly ash on workability of mortars[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23(4): 917–924.
- [91] 褚睿智, 严耀其, 杨威, 等. 聚羧酸减水剂对粉煤灰基浆料水化进程调控机制[J]. *洁净煤技术*, 2023, 2(29): 1–10.
- CHU Ruizhi, YAN Yaoqi, YANG Wei, et al. *Clean Coal Technology*, 2023, 2(29): 1–10.
- [92] 王国建, 魏敬亮. 混凝土高效减水剂及其作用机理研究进展[J]. *建筑材料学报*, 2004, 7(2): 188–193.
- WANG Guojian, WEI Jingliang. *J Build Mater (in Chinese)*, 2004, 7(2): 188–193.
- [93] 韩冀豫, 黄修林, 丁庆军, 等. 大掺量粉煤灰对硅酸盐水泥早期水化历程的影响[C]. *中国河南焦作*, 2009.
- HAN Jiyu, HUANG Xiulin, DING Qingjun, et al. Effect of large amount of fly ash on early hydration process of Portland cement[C]. *Jiaozuo, Henan, China*, 2009.
- [94] 施惠生, 方泽锋. 粉煤灰对水泥浆体早期水化和孔结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(1): 95–98.
- SHI Huisheng, FANG Zefeng. *J Chin Ceram Soc*, 2004, 32(1): 95–98.
- [95] 郝成伟, 邓敏, 莫立武, 等. 粉煤灰对水泥浆体自收缩和抗压强度的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(6): 746–751.
- HAO Chengwei, DENG Min, MO Liwu, et al. *J Build Mater (in Chinese)*, 2011, 14(6): 746–751.
- [96] 田海涛, 吴佳育, 关博文. 粉煤灰对磷酸镁水泥早期性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(6): 1812–1817.
- TIAN Haitao, WU Jiayu, GUAN Bowen. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2019, 38(6): 1812–1817.
- [97] 温金保, 张友才, 张立霞, 等. 磷酸镁水泥抗压强度及影响因素研究[J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(3): 12–15.
- WEN Jinbao, ZHANG Youcai, ZHANG Lixia, et al. *New Build Mater (in Chinese)*, 2018, 45(3): 12–15.
- [98] YANG J M, WANG L M, JIN C, et al. Effect of fly ash on the corrosion resistance of magnesium potassium phosphate cement paste in sulfate solution[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 237: 117639.
- [99] YANG J M, ZHANG J, ZHENG S C. Experimental research on seawater erosion resistance of magnesium potassium phosphate cement pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 183: 534–543.
- [100] 覃维祖. 高效减水剂的作用与发展[J]. *混凝土*, 1994(5): 5–11.
- QIN Weizu. *Concrete*, 1994(5): 5–11.
- [101] JOLICOEUR C, SIMARD M A. Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts[J]. *Cem Concr Compos*, 1998, 20(2–3): 87–101.
- [102] 明添. 硅溶胶改性超细水泥灌浆材料的性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- MING Tian. Study on properties of superfine cement grouting material modified by silica Sol (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [103] ABOU-MESALAM M M, EL-NAGGAR I M. Selectivity modification by ion memory of magnesio-silicate and magnesium alumino-silicate as inorganic sorbents[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 154(1–3): 168–174.
- [104] WAGH A S, STRAIN R, JEONG S Y, et al. Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics[J]. *J Nucl Mater*, 1999, 265(3): 295–307.
- [105] WAGH A. Demonstration of packaging of Fernald Silo I waste in chemically bonded phosphate ceramic[C]. *WM'99 CONFERENCE, FEBRUARY 28–MARCH 4*, 1999.
- [106] WAGH A, ANTINK A, MALONEY M, et al. Investigations in ceramicrete stabilization of Hanford tank wastes[C]. *Waste Management 2003 Symposium*, 2003.
- [107] 杜采颐, 严云, 胡志华. 化学结合磷酸盐胶凝材料对 Pb(II)滞留性的研究[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8(4): 45–48.
- DU Caiyi, YAN Yun, HU Zhihua. *J Saf Environ (in Chinese)*, 2008, 8(4): 45–48.
- [108] KIM J S, KWON S, CHOI J W, et al. Properties of low-pH cement grout as a sealing material for the geological disposal of radioactive waste[J]. *Nucl Eng Technol*, 2011, 43(5): 459–468.
- [109] 何子明. 水化硅酸镁水泥基砂浆的耐久性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- HE Ziming. Study on durability of hydrated magnesium silicate cement-based mortar (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [110] 慕儒. 冻融循环与外部弯曲应力、盐溶液复合作用下混凝土的耐久性与寿命预测[D]. 南京: 东南大学, 2000.
- MU Ru. Durability and life prediction of concrete under the combined action of freeze-thaw cycle, external bending stress and salt solution (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2000.
- [111] 尤超. 磷酸镁水泥水化硬化及水化产物稳定性[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- YOU Chao. Hydration hardening of magnesium phosphate cement and stability of hydration products (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [112] LE ROUZIC M, CHAUSSADENT T, STEFAN L, et al. On the influence of Mg/P ratio on the properties and durability of magnesium potassium phosphate cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 96: 27–41.
- [113] QIN J H, QIAN J S, DAI X B, et al. Effect of water content on microstructure and properties of magnesium potassium phosphate cement pastes with different magnesia-to-phosphate ratios[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(6): 2799–2819.
- [114] SHAND M A, AL-TABBAA A, QIAN J S, et al. Magnesia cements: From formulation to application[M]. Saint Louis: Elsevier, 2020.
- [115] GAO M, CHEN B, LANG L, et al. Influence of silica fume on mechanical properties and water resistance of magnesium–ammonium phosphate cement[J]. *J Mater Civ Eng*, 2020, 32(3): 4019368.
- [116] GLASSER F P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation[J]. *J Hazard Mater*, 1997, 52(2–3): 151–170.
- [117] LI J F, CHEN L, WANG J L. Solidification of radioactive wastes by cement-based materials[J]. *Prog Nucl Energy*, 2021, 141: 103957.
- [118] JANTZEN C M. Radioactive waste-Portland cement systems: II, leaching characteristics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1984, 67(10): 674–676.
- [119] ZHANG T T, ZOU J, LI Y M, et al. Stabilization/solidification of strontium using magnesium silicate hydrate cement[J]. *Processes*, 2020, 8(2): 163.

- [120] 赖振宇. 磷酸镁水泥固化中低放射性废物研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- LAI Zhenyu. Study on low-level radioactive waste solidified by magnesium phosphate cement (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [121] SHI C J, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 137(3): 1656–1663.
- [122] SHARP J H, HILL J, MILESTONE N B, et al. Cementitious systems for encapsulation of intermediate level waste[C]//9th ASME International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation: Volumes 1, 2, and 3. Oxford, England. ASMEDC, 2003.
- [123] VINOKUROV S E, KULYAKO Y M, SLYUNTCHIEV O M, et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices[J]. *J Nucl Mater*, 2009, 385(1): 189–192.
- [124] COVILL A, HYATT N C, HILL J, et al. Development of magnesium phosphate cements for encapsulation of radioactive waste[J]. *Adv Appl Ceram*, 2011, 110(3): 151–156.
- [125] IYENGAR S, AL-TABBAA A. Application of two novel magnesia-based cements in the stabilization/solidification of contaminated soils[C]//GeoCongress 2008. New Orleans, Louisiana, USA. Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 2008: 716–723.
- [126] 黄依艺, 陈宝. 高压实膨润土在处置库围岩裂缝中的侵入行为研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2019, 38(12): 2561–2569.
- HUANG Yiyi, CHEN Bao. *Chin J Rock Mech Eng* (in Chinese), 2019, 38(12): 2561–2569.
- [127] SAVAGE D, WALKER C, ARTHUR R, et al. Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals[J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2007, 32(1–7): 287–297.
- [128] DOLE L, MATTUS C. Low pH concrete and grout for use in the US high-level waste repository: Part I[C]. Paris: R&D on Low-pH Cement for a Geological Repository, 3rd Workshop, 2008.
- [129] HOLT E, LEIVO M, VEHMAS T. Low-pH Concrete Developed for Tunnel End Plugs Used in Nuclear Waste Containment[C]. Oslo: Concrete Innovation Conference, 2014.