

文章编号:1007-9629(2024)09-0824-08

磷酸盐改性铝酸盐水泥的研究与应用进展

张尚枫¹, 宋茂林², 张朝阳¹, 于斌², 孔祥明^{1,*}

(1.清华大学 土木工程系,北京 100084; 2.中海油田服务股份有限公司,河北 三河 065201)

摘要:磷酸盐改性铝酸盐水泥(CAPC)是一类新型胶凝材料,其特征反应为铝酸盐水泥与可溶性磷酸盐发生化学反应生成具有胶结性的难溶性磷酸盐。本文系统性总结了自 CAPC 理念提出 30 年来关于 CAPC 原材料、凝结硬化机理、新拌浆体流动性、硬化浆体组成与孔结构、力学性能与耐久性的重要研究进展;介绍 CAPC 作为耐火材料、腐蚀防护层和放射性废物固化材料的应用前景;最后提出 CAPC 研究和应用过程中所面临的问题以及未来研发方向。

关键词:磷酸盐改性铝酸盐水泥;多聚磷酸钠;反应产物;性能;应用

中图分类号:TQ172.72⁺7

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.09.007

Progress of Research and Applications in Phosphate Modified Calcium Aluminate Cement

ZHANG Shangfeng¹, SONG Maolin², ZHANG Chaoyang¹, YU Bin², KONG Xiangming^{1,*}

(1. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. China Oilfield Services Limited, Sanhe 065201, China)

Abstract:Phosphate modified calcium aluminate cement(CAPC) is a new type of cementitious materials, the typical chemical reaction of which is that calcium aluminate cement reacts with water-soluble phosphate to generate insoluble phosphate with cementation properties. The major advances in CAPC since its proposal about three decades ago are summarized in this paper, including the raw materials, setting and hardening mechanism, fluidity of fresh pastes, composition and structure of reaction products, mechanical properties and durability of hardened pastes. Then the applications of CAPC as refractories, corrosion protective layers and binders for immobilization of radioactive wastes are introduced. Current problems and development directions in the research and applications of CAPC are finally discussed.

Key words : phosphate modified calcium aluminate cement; sodium polyphosphate; reaction product; performance; application

磷酸盐改性铝酸盐水泥(CAPC)是以铝酸盐水泥(calcium aluminum cement, CAC)与可溶性磷酸盐发生化学反应生成的难溶性磷酸盐为特征胶结相的一类新型胶凝材料,其主要元素为Ca、Al、P,故简称为CAP cement或CAPC。其制备方法是:将CAC粉料与磷酸盐溶液充分混合制得CAPC新拌浆体,浆体成型后反应固化得到CAPC硬化浆体。自20世纪90年代以来,CAPC因其良好的可塑性、力学性能

和耐久性而备受关注。

1991年,美国Brookhaven国家实验室研究人员Sugama与Carciello提出使用磷酸盐改性CAC的想法,并发现这种改性方法可以使磷元素进入到改性后CAC的主要水化产物中,而不是仅作为游离于体系外的填料^[1]。他们最初将这种新体系命名为“phosphate-bonded calcium aluminate cement”^[1],在后续的研究中也称其为“phosphate-derived calcium

收稿日期:2023-09-11;修订日期:2024-04-10

第一作者:张尚枫(1997—),男,湖北荆门人,清华大学博士生.E-mail:zhangshangfeng97@163.com

通讯作者:孔祥明(1974—),男,山西平遥人,清华大学教授,博士生导师,博士.E-mail:kxm@mail.tsinghua.edu.cn

aluminate cement”^[2],其他学者则称其为“calcium aluminate cement with phosphate modification”^[3]或“polyphosphate-modified calcium aluminate cement”^[4].

CAPC的研发初衷是找到一种适用于高温高腐蚀性环境的固井材料,以替代该环境下表现不佳的硅酸盐水泥(Portland cement, PC)^[5].CAPC体系通过向CAC体系中引入酸性磷酸盐,使得其新拌浆体的碱性弱于CAC.当磷酸盐用量足够大时,CAPC新拌浆体呈弱酸性,从而具备优越的耐CO₂等酸性介质腐蚀能力^[6].后续研究中发现,CAPC还具备早强、高强且强度不随时间倒缩^[7-8]、优异的耐高温性^[4]、较低的硬化浆体保水率等性能^[3],在耐火材料、腐蚀防护层和放射性废物固化材料等领域具有应用前景.

本文系统性总结了自CAPC理念提出30年来关于CAPC原材料、凝结硬化机理、新拌浆体流动性、硬化浆体组成与孔结构、力学性能与耐久性的重要研究进展;介绍CAPC在耐火材料、放射性废物固化和腐蚀防护等领域的应用前景;最后提出当前CAPC研究和应用过程中所面临的问题和未来研究方向.

1 CAPC原材料

1.1 铝酸盐水泥

铝酸盐水泥也称为高铝水泥,其熟料主要矿物相包括铝酸一钙(monocalciumaluminate, CA)、二铝酸一钙(grossite, CA₂)、七铝酸十二钙(mayenite, C₁₂A₇)和钙铝黄长石(gehlenite, C₂AS),还有微量的钙钛矿(perovskite, CaTiO₃)、铁相和尖晶石(以镁铝氧化物为主要成分的矿物)^[9-10].

CA是铝酸盐水泥的主要矿物,具有很高的水硬活性,水化、硬化迅速.CA₂水化、硬化较慢,早期强度较低但后期强度较高^[9].C₁₂A₇水化迅速,被认为是导致CAC快速凝结的主要物相^[10].C₂AS的水化速率很慢^[9].CAC中主要矿物相CA和CA₂的孔溶液呈碱性,CA孔溶液的pH值不大于11.5,CA₂孔溶液的pH值不大于9.0^[11],但碱性略弱于硅酸盐水泥(pH值为12.5~13.8)^[12]和普通硫铝酸盐水泥(pH值为11.0~12.0)^[13].

CAC具有早强、耐硫酸盐侵蚀、抗渗性好和耐高温等优点,同时也具有强度倒缩、水化放热量大且放热集中等缺陷^[9].目前CAC主要应用于工程抢修、海洋工程、低温施工和耐火材料等领域^[14].

1.2 磷酸盐

CAPC体系最初使用的磷酸盐为多聚磷酸铵((NH₄)_{n+2}P_nO_{3n+1}),后续发现使用多聚磷酸铵制备的CAPC硬化浆体在高温下会释放氨气,不利于环境保护和人员健康^[2].研究人员在CAPC体系试用了多种磷酸盐,涵盖单磷酸盐和聚磷酸盐,铵盐、钠盐与钙盐等,具体包括三聚磷酸钠(Na₅P₃O₁₀)、三偏磷酸钠((NaPO₃)₃)、六偏磷酸钠((NaPO₃)₆, P₆)、偏磷酸钠((NaPO₃)_n)、多聚磷酸钠(Na_{n+2}P_nO_{3n+1}, P_n)、磷酸二氢钠(NaH₂PO₄)、磷酸二氢铵((NH₄)H₂PO₄)、多聚磷酸铵和焦磷酸钙(Ca₂P₂O₇).基于新拌浆体凝结时间、硬化浆体强度与原材料反应程度等方面的优势,多聚磷酸钠(P_n)被认为是CAPC体系中磷酸盐的最佳选择^[2,4,8].

六偏磷酸钠是由磷酸二氢钠经加热脱水熔聚,再经骤冷而形成的透明玻璃状粉末或鳞片状固体,易溶于水,不溶于有机溶剂,主要在食品工业中作为品质改良剂、pH调节剂、金属离子螯合剂、黏合剂和膨胀剂.早期研究人员在试验中发现P₆中5/6的钠会被铵置换,因此错误地认为P₆是六元体磷酸盐,尽管此后有学者通过相对分子质量测定等方法否定了这一认识,但六偏磷酸钠的名称一直沿用至今^[15].六偏磷酸钠本质上是一种聚合度分布于一定范围内的多聚磷酸钠^[16],因此后文不再区分P₆和P_n.

1.3 化学外加剂

化学外加剂能有效调控PC新拌浆体的流动性、悬浮稳定性及凝结时间等性能,已经成为PC应用中不可或缺的组分^[17-20].与PC体系相比,CAPC体系外加剂的研发尚处于起步阶段,已公开发表的文献仅涉及缓凝剂(retarder)^[21-25]、降失水剂(fluid loss additive, FLA)^[23]和发泡剂(foaming agent)^[26]三大类.CAPC体系外加剂研发的欠缺是制约CAPC工程应用的主要原因之一^[23].

在高温、高压和腐蚀性环境中CAPC虽然具备优异性能,但是其浆体的凝结硬化非常迅速.例如,在80℃、常压下,水灰比¹⁾(水与CAC的质量比, m_w/m_c)为0.55、磷铝比(P_n与CAC的质量比, m_p/m_c)为0.20的CAPC浆体稠化时间仅有12 min,远不能满足固井施工需求^[23].为延长CAPC浆体的工作时间,增强其可泵性,多位学者针对CAPC体系的缓凝剂及其作用机理开展了研究^[22-25].

稠化时间是油气井固井领域表征浆体凝结性能的重要指标之一,研究人员基于稠化时间来评价在PC体

1)文中涉及的比值,掺量等除特别说明外均为质量比或质量分数.

系中常用的缓凝剂在 CAPC 体系中的缓凝效果,结果汇总于表 1,表中缓凝剂用量 w_R 指缓凝剂与 CAC 的质量比.由表 1 可见:小分子羧酸(盐)如柠檬酸、酒石酸和酒石酸钠,有机膦酸如次氨基三亚甲基三膦酸(ATMP)以及金属氧化物如氧化锌对于 CAPC 体系无缓凝作用;硼酸和硼砂具备缓凝作用,但不稳定^[24].

表 1 不同类别缓凝剂在 CAPC 体系中的缓凝效果
Table 1 Retardation effects of different sorts of retarders in CAPC^[24-25]

Category of retarder	Type of retarder	Mix proportion	Test condition	$w_R/\%$	Thickening time/min
Small molecule carboxylic acid(salt)	Citric acid	$m_p/m_c=0.10$ $m_w/m_c=0.44$	75 ℃, 0.1 MPa	3.0	16
				9.0	8
	Tartaric acid			5.0	10
				9.0	6
	Sodium tartrate			5.0	13
				9.0	7
Organic phosphonic acid	Nitrilotrimethylene triphosphonic acid(ATMP)			9.0	10
Metallic oxide	ZnO	$m(\text{fly ash})/$ $m_c=0.15$		9.0	16
Inorganic acid(salt)	Boric acid	$m_c=0.15$		2.0	300
	Borax			2.5	325
Polymer	AMPS/IA			9.0	310
	ASDA			3.0	360
Hybrid	AMPS/IA+Al ₂ (SO ₄) ₃ +Borax		85 ℃, 0.1 MPa	5.0%+1.7%+1.0%	280

Guo 等^[24]发现 PC 体系中缓凝效果较好的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和衣康酸(IA)的共聚物在 CAPC 体系中也表现出较好的缓凝效果,但是高掺量 AMPS/IA 共聚物会导致 CAPC 浆体稠化前出现明显的稠度波动,在实际工程中可能导致因浆体堵管造成的固井失败.研究认为此种稠度波动源于 AMPS/IA 共聚物螯合 CAC 溶出的 Al³⁺形成桥接聚合物网络,这种桥接聚合物网络可包络和约束大量水分子,从而导致浆体的流动性降低.随着 CAC 溶出更多的 Al³⁺以及持续不断的机械搅拌,聚合物的桥接形态从网状转变为链状,浆体流动性恢复.使用 Al₂(SO₄)₃溶液对 AMPS/IA 共聚物进行预处理,可使其在与 CAPC 混合前形成链状桥接结构,从而避免稠度波动现象的出现.经预处理的 AMPS/IA 共聚物与硼砂共用可延长稠化时间,且直角稠化现象更为显著^[25].

为进一步提升 CAPC 缓凝剂的作用效率,简化体系并降低掺量,Liu 等^[25]在 AMPS/IA 共聚物的基础上提出以 AMPS、对苯乙烯磺酸钠、二烯丙基二甲基氯化铵和 IA 为原料,通过溶液共聚合合成两性离子聚合物(ASDA),作为 CAPC 的缓凝剂.同掺量下 ASDA 的缓凝效果优于 AMPS/IA 共聚物.ASDA 对 CAPC 体系的长期强度无负面影响,并且能够改善浆体流动性、减少泌水、提升浆体的沉降稳定性,满足使用 CAPC 进行固井作业的工程需求.

多位学者研究讨论了 CAPC 体系各种缓凝剂的作用机理.Guo 等^[24]认为:PC 体系中缓凝剂络合 Ca²⁺进而抑制水泥水化产物生成的理论^[27-29]不能完全适用于 CAPC 体系,因为已有研究发现水溶液中的 P_n能与 Ca²⁺形成稳定的络合物,再考虑到 P_n作为主要反应物用量较大,所以小分子羧酸及膦酸与 P_n对 Ca²⁺的竞争络合将大幅削弱其缓凝效果;CAPC 的弱碱性液相环境使得 ZnO 无法在 CAC 颗粒表面形成难溶性沉淀物,从而使其失去缓凝效果;当 AMPS/IA 共聚物与硼酸联用时,硼酸率先参与反应,在 CAC 颗粒表层形成沉淀层,随后 AMPS/IA 共聚物吸附于该沉淀层表面,与沉淀层共同发挥作用,阻碍 CAC 颗粒与 P_n溶液的进一步接触;当 CAC 颗粒在被保护的状态下缓慢反应一段时间后,由硼酸形成的沉淀层被破坏,AMPS/IA 共聚物也从沉淀层表面脱落,此时 CAC 颗粒与 P_n溶液迅速反应,从而解释了 AMPS/IA 共聚物与硼酸联用时出现的直角稠化现象^[24].对于缓凝效果更加显著的两性离子聚合物 ASDA,Liu 等^[25]认为其缓凝机理为:ASDA 吸附于 CAC 颗粒的表面,阻碍 CAC 颗粒与液相接触,从而抑制反应的进行.

降失水剂也是水泥在油气井固井及类似应用场景下不可或缺的重要外加剂之一.公开文献资料中关于 CAPC 体系降失水剂研发的内容非常有限.符合美国石油协会(American Petroleum Institute,

API)规范的高温高压滤失试验结果表明:当 $m(\text{FLA})/m_c=0.10\%$ 时,仅有添加2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸与二甲基丙烯酰胺经水相自由基聚合得到的聚合物(CaATBS-co-NNDMA)的CAPC浆体失水量(35 mL)达到API对于失水量的工程要求(小于100 mL);添加聚乙烯亚胺可以降低CAPC浆体失水量(143 mL),但仍不满足API相关规范;添加纤维素醚的CAPC浆体失水量(265 mL)与空白组(310 mL)差别较小;而聚乙烯醇加入CAPC浆体后会导致浆体结块.Dugonjić-Bilić等^[23]认为通过成膜和堵孔的方法难以降低CAPC新拌浆体失水量,而CaATBS-co-NNDMA可以吸附于滤饼的内部孔隙,大幅度降低滤饼的总孔隙率和平均孔径,从而有效控制CAPC新拌浆体的失水量。

降低水泥浆体的密度对于固井工程而言意义重大.尽管使用轻质填料和向浆体中通入高压 N_2 的方法能够有效降低CAPC新拌浆体的密度,但是使用化学发泡剂降低新拌浆体密度的方法成本更低、操作更便捷.向CAPC中添加3%(以CAC质量计)椰油酰胺丙基二甲胺氧化物基发泡剂后,CAPC新拌浆体密度与空白浆体相比下降约25%,且硬化后具备良好的强度和抗渗性^[26].

2 CAPC新拌浆体性能与硬化浆体微结构

2.1 CAPC新拌浆体的流动性

作为以高温地热井固井为目标应用场景而研发的一种新型胶凝材料体系,CAPC新拌浆体应当具备较好的流动性以保证固井作业的顺利进行.由于 P_n 的存在,CAPC新拌浆体可在不添加分散剂的条件下达到高流动性。

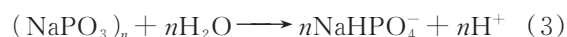
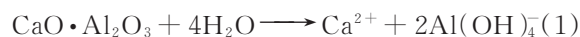
控制水固比 $m_w/(m_c+m_p)$ 不变,加入聚(偏)磷酸盐能提升CAC浆体的流动性,如三聚磷酸钠、三偏磷酸钠、多聚磷酸钠和偏磷酸钠,其中多聚磷酸钠和偏磷酸钠对浆体流动性的提升效果尤为显著,即磷酸根聚合度越高,相应CAPC浆体的流动性越好.Xu等^[4]认为液相中 P_n 部分水解生成带负电荷的多聚磷酸根离子,吸附于CAC颗粒表面,从而使CAC颗粒表面带负电荷,相互间存在静电斥力, P_n 在CAPC体系中起到类似分散剂的作用。

2.2 CAPC浆体的凝结硬化

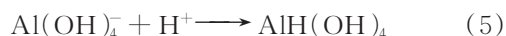
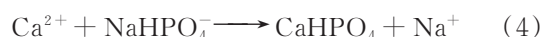
CAPC的凝结和硬化是一系列连续复杂的物理化学变化过程,其根本原因是CAC中矿物相CA和 CA_2 以水溶液为介质与 P_n 发生化学反应^[5]。

关于CAPC浆体的凝结硬化,现有研究主要通

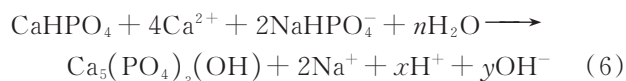
过测定凝结时间和反应热的手段加以表征,进而与CAC对比,或者在使用不同磷酸盐种类的CAPC之间相互对比.有关CAPC凝结硬化机理的探讨非常有限.Sugama^[5]曾提出“溶解/水解—酸碱中和—水热水化”的三步反应理论.该理论认为:固液混合后,首先发生矿物相CA、 CA_2 的溶解和聚磷酸盐的水解:



随后矿物相CA、 CA_2 中溶出的碱性产物与聚磷酸盐水解得到的酸性产物发生酸碱反应并生成具有胶结性质的不溶物,见式(4)、(5).这一步被认为是导致CAPC浆体凝结硬化的原因。



当CAPC硬化浆体处于100℃以上的水热环境中时,体系发生如下化学反应,硬化浆体的强度进一步提高^[5]。



尽管上述三步反应理论能在一定程度上解释对于CAPC硬化浆体组成、结构与性能的表征结果,但该理论的准确性尚未得到充分证实。

当水固比同为0.30, P_n 掺量 $m_p/(m_c+m_p)$ 为0.10的CAPC与CAC浆体在室温下的初凝、终凝时间近似^[4].CAC的矿物组成对CAPC的凝结时间也有影响,CAC中 CA_2 含量越高,CAPC凝结时间越长,这可能是 CA_2 与磷酸盐的反应活性低于CA所致^[30]。

CAPC体系的反应伴随着快速放热过程.Ma等^[31]与Xu等^[4]使用等温量热法表征了CAPC体系反应的放热过程并将其与CAC对比.以25℃下,水固比同为0.30的CAC和 P_n 掺量为0.10的CAPC为例^[4],由于两个体系中第2个放热峰的峰面积均显著大于第1个放热峰,因此第2个放热峰也被称作主放热峰,2个放热峰之间的时间差称为诱导期.对于CAC体系,第1个放热峰源于CAC被水润湿时发生的一系列复杂的化学反应,主放热峰源于CAC主要矿物相CA和 CA_2 的水化反应^[32].目前尚无文献讨论CAPC体系2个放热峰的具体含义.作者推测第1个放热峰同样源于CAC被水润湿时发生的一系列复杂的化学反应,主放热峰源于CAC主要矿物相CA、

CA₂与P_n的反应.CAPC体系主放热峰的峰值略高于CAC,峰值对应时间晚于CAC,放热峰持续时间短于CAC,CAPC体系的诱导期明显短于CAC.综上,反应早期(固液混合后4~6 h内)CAPC体系放热速率更快,放热量更大,但放热过程基本结束时CAC的总放热量更高,CAPC反应72 h的单位质量放热量约为CAC的50%^[4].

2.3 CAPC硬化浆体的组成与孔结构

CAPC体系反应产物受到磷酸盐种类和反应温度的影响.目前普遍认为CAPC在常温下的反应产物是无定形相^[1-2,7-8,30,33-34],在高温(200~300 ℃)下的水化产物为晶体^[6-7,30,33,35].

常温下,若磷酸盐选用多聚磷酸铵,Sugama等最初认为CAPC的反应产物为无定形焦磷酸钙铵(NH₄)Ca(P₂O₇)·xH₂O^[1,7],此后又改为无定形磷酸铵钙(NH₄CaPO₄·xH₂O)和铝胶(Al(OH)₃·xH₂O, AH_x)^[30].对于磷酸盐选用P_n,有关学者对于CAPC反应产物的化学实质提出了不同观点:Sugama等最初认为反应产物是无定形磷酸钠钙(NaCaPO₄·xH₂O)和AH_x^[7];后改为无定形磷酸氢钙(Ca(HPO₄)·xH₂O)和AH_x^[6];Swift等认为反应产物是一种含有Na,且钙磷比在一定范围内波动的无定形磷酸氢钙(Ca_xH_y(PO₄)_z·nH₂O)^[8];Ma等基于SEM/EDS测试结果判断反应产物是一种水合磷铝酸钙(C-A-P-H)凝胶^[31,33];Chavda等从²⁷Al和³¹P的耦合核磁共振谱图中发现Al、P元素联系密切,为C-A-P-H凝胶的存在提供了新的论据支持^[34].综上,尽管反应产物的化学实质尚存争议,但是研究人员普遍认为在充分反应的CAPC硬化浆体中,原料中的多聚磷酸盐完全水解,磷元素以正磷酸盐的形式存在^[2,34,36].

在200~300 ℃的高温下,无论磷酸盐选用P_n还是多聚磷酸铵,CAPC的主要水化产物都为结晶的羟基磷灰石(Ca₅(PO₄)₃(OH), HAP)和勃姆石(γ-AlOOH)^[2-4,6-7,30].高温下,CAPC硬化浆体中的Na元素可能以方沸石(analcime, NaAlSi₂O₆·H₂O, AN)的形式存在^[37].另有学者发现使用多聚磷酸铵制备的CAPC硬化浆体在加热过程中有NH₃逸出^[2].

当水灰比不变时,硬化浆体的总孔隙率和平均孔径在磷铝比不超过0.20的范围内随磷铝比增加而减小^[31].Garcia-Lodeiro等^[3]对比研究了在35~180 ℃空气中养护28 d的CAPC(水灰比0.35,磷铝比0.40)和CAC(水灰比0.35)硬化浆体孔结构,得出:35 ℃下CAPC硬化浆体的总孔隙率为20%,低于CAC(28%);CAPC硬化浆体的总孔隙率随温度升高而增大,在180 ℃时达到33%,略高于CAC(32%);

35~180 ℃区间内CAPC硬化浆体的平均孔径(3~20 nm)始终小于CAC(32~47 nm),并于95 ℃时达到最低值(3 nm).

3 CAPC硬化浆体力学和耐久性

3.1 CAPC硬化浆体的力学性能

现有研究对CAPC硬化浆体力学性能的探讨主要集中于CAPC硬化浆体的强度及其影响因素,如:龄期、养护温度、磷酸盐种类与掺量.尽管CAPC体系在常温下反应产物无定形相的化学实质尚存争议,但研究人员普遍认为该物相是常温下CAPC硬化浆体的主要强度来源^[1,4,7-8,33],具备良好的胶结性能.与水固比或水灰比相同的CAC相比,CAPC硬化浆体具有更高的强度^[4,33].

多位学者以硬化浆体抗压强度作为主要评价指标之一研究了不同种类的磷酸盐在CAPC体系中的适用性,得出结论:钠盐优于钙盐,聚(偏)磷酸盐优于单磷酸盐,聚合度较高的聚(偏)磷酸盐优于聚合度较低的聚(偏)磷酸盐,P_n是当前同等条件下最利于CAPC硬化浆体抗压强度的磷酸盐^[2,31,33].傅里叶红外光谱、X射线衍射、热重分析和水化热测试结果均表明:P_n是众多磷酸盐中与CAC反应程度最高的一类,进一步解释了使用P_n的CAPC硬化浆体抗压强度最高的原因^[2,8,31,33].

Swift等监测了25 ℃,相对湿度RH>95%条件下养护的CAPC硬化浆体的强度发展情况,发现:磷酸盐选用P_n时,水灰比0.37、磷铝比0.20的CAPC硬化浆体在28 d内强度持续增长,不再像CAC硬化浆体一样发生强度倒缩;28 d时CAPC硬化浆体抗压强度达到95 MPa,约为相同水灰比及养护条件下CAC硬化浆体的4倍.这说明引入适量P_n不仅能大幅度提高CAC硬化浆体强度,还能抑制其强度倒缩^[8].

常温下凝结硬化的CAPC经短时间(24 h左右)100~300 ℃的高温水热处理后抗压强度大幅提升^[1,7,30,35].CAPC常温下反应产物无定形相经高温水热处理后转化为HAP和γ-AlOOH晶体,使硬化浆体孔隙率增大;但晶体形成的互锁结构仍能带来CAPC硬化浆体强度的提升^[1-2,7].此外高温水热处理能加速原料CAC中CA和CA₂的反应,推进CAPC的整体反应程度,这也是水热处理后CAPC硬化浆体强度提升的原因之一^[2].

原料中P_n与CAC的配比是影响CAPC硬化浆体强度的主要因素之一.常温下CAPC硬化浆体的强度随P_n掺量提升而呈现出先增大后减小的趋势,

即 P_n 掺量超过某个临界值后,继续增大 P_n 掺量会降低CAPC硬化浆体的强度^[4,33].达到最高抗压强度的 P_n 掺量与CAC等级相关: P_n 掺量为0.10时使用CA50铝酸盐水泥的CAPC硬化浆体抗压强度最高^[4],磷铝比0.20(P_n 掺量为0.17)时使用CA70铝酸盐水泥的CAPC硬化浆体抗压强度最高^[33].其原因可能是CA70铝酸盐水泥中矿物相CA和 CA_2 的含量高于CA50铝酸盐水泥.

对于水固比为0.30, P_n 掺量为0.05、0.10、0.15、0.20的CAPC硬化浆体,经过最高1 000℃的高温处理2 h后, P_n 掺量为0.10的CAPC硬化浆体的抗压强度达到最高,在200、400、600、800、1 000℃下比CAC硬化浆体分别高出25%、22%、8%、10%和19%^[4].Xu等将CAPC硬化浆体优异的耐高温性归功于能在高温下保持良好胶结性的HAP晶体及其他CAPC的反应产物^[4].

3.2 CAPC硬化浆体的耐久性

CAPC硬化浆体具备优秀的耐碳化和耐酸性腐蚀的能力,现有文献关于CAPC硬化浆体耐久性的探讨主要集中于以上领域,其研究背景是高温地热井的固井.据文献报导:高温地热井约1 700 m深处的井底盐水温度可达320℃,CO₂含量在4%以上;而约1 000 m深处的盐水温度约200℃,因H₂SO₄的存在而呈强酸性(pH值小于1.5),CO₂含量约为0.5%.传统油井水泥(属于PC体系)难以抵抗如此恶劣的腐蚀性环境,因此提升胶凝材料的耐腐蚀性已成为高效利用地热能的关键一环^[5].

采用浓度为0.05~0.10 mol/L的Na₂CO₃溶液,在最高可达300℃的水热条件下模拟以高温地热井固井为工程背景的碳化腐蚀条件^[7,30],腐蚀过程中CAPC硬化浆体的抗压强度有所下降,但后期能稳定在30 MPa以上^[30].其主要碳化产物为CaCO₃,经高温Na₂CO₃溶液腐蚀120 d后CAPC硬化浆体中CaCO₃含量仅有1.2%,远低于同等腐蚀条件下的CAC和PC^[6-7].Sugama等将高温下CAPC硬化浆体优越的耐碳化能力归功于反应产物HAP和 γ -AlOOH,并认为生成的CaCO₃来源于未完全反应的CAC^[30].在高温Na₂CO₃溶液腐蚀过程中CAPC强度下降的主要原因被认为是HAP和 γ -AlOOH的结晶导致孔隙率增大而非CaCO₃的生成,因为后者生成量太少^[7,30].

添加粉煤灰的CAPC(FCAPC)硬化浆体也具备优异的耐高温碳化能力,但其受高温Na₂CO₃溶液腐蚀的情况与CAPC有所不同.FCAPC硬化浆体在300℃水热条件下的反应产物为HAP和AN晶体^[35].尽管AN在高温Na₂CO₃溶液环境中会被碳化,产物

为钙霞石(cancrinite, Na₈(Al, Si)₁₂O₂₄CO₃·3H₂O, CAN),但这种物相变化并未对FCAPC硬化浆体造成孔隙率升高、强度降低等不利影响^[35,37].FCAPC硬化浆体经高温Na₂CO₃溶液腐蚀28 d后的主要物相为HAP和CAN,以及残余的少量AN^[35].相比之下,添加粉煤灰的PC(FPC)硬化浆体经300℃水热反应得到的主要产物硬硅钙石(Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂)会被高温Na₂CO₃溶液腐蚀,产物包括CaCO₃、针钠钙石(NaCa₃HSiO₉)晶体和可溶于水的碳酸氢钙(Ca(HCO₃)₂),而碳酸氢钙的可溶性将导致FPC硬化浆体孔隙率升高,强度降低^[35,37].

在90℃、pH值为1.6的稀H₂SO₄溶液模拟的高温地热井酸性环境下,CAPC的主要腐蚀产物为CaSO₄·2H₂O,其中Ca元素源于CA和CA₂,腐蚀产物还包括AH_x.尽管长期处于热的稀H₂SO₄溶液环境下会导致CAPC硬化浆体中部分AH_x转化为 γ -AlOOH,但是CAPC的无定形反应产物几乎不与H₂SO₄反应,表明CAPC硬化浆体具备良好的耐酸性^[6].

4 CAPC的应用

CAPC的研发初衷是用作高温高腐蚀环境中的固井材料,3.2中关于CAPC硬化浆体耐久性的综述已展示CAPC在此类应用场景中所具备的优势.自1999年以来,CAPC体系已成功应用于高温地热井、注蒸汽井的固井,枯竭油气井封堵,CO₂驱油井的修复、尾管完井和酸性气体注入井等高温高腐蚀环境下的实际工程.有专家预测CAPC体系在CO₂富集的高温地热井中正常使用年限为20 a;而PC体系服役1 a后即受到严重损坏,需要进行二次钻井或二次固井修复.据估算,每口使用PC的高温地热井每年的修复费用高达15万美元(2006年),而使用CAPC的高温地热井则无需维护,在全服役周期层面具有经济优势^[5].除此之外,有学者在研究中发现CAPC还具备一系列特殊性能,在耐火材料和放射性废物固化领域具备应用潜力.

与PC相比,CAC硬化浆体具有更好的耐热性,常被用作耐火浇筑料的结合剂.研究结果表明:经高温处理2 h后,PC硬化浆体600℃下抗压强度仅有常温下的30%左右,800℃下则完全失去强度^[38];CAC硬化浆体在1 000℃下仍能保持较高的抗压强度;而水固比为0.30、 P_n 掺量0.10的CAPC硬化浆体在1 000℃下抗压强度比CAC高出约19%^[4].CAPC硬化浆体具有比CAC更加优越的耐热性,因此CAPC在耐火材料领域具有广阔的应用前景.

近年来,CAPC在放射性废物固化领域的应用潜力逐渐受到关注.一方面CAPC硬化浆体含水量低的特性可有效降低硬化浆体内部水辐解产生 H_2 继而造成火灾和爆炸的风险^[3],另一方面CAPC可有效固化放射性核素离子 $^{90}Sr^{2+}$ 以及受到放射性污染的熔融盐 $CsCl$ ^[39-40].

放射性废液的主要处置方法之一是用水泥将其固化^[3].PC硬化浆体中存在大量可能发生辐解的水,包括孔溶液与部分水化产物中的水,因此存在产生燃爆性气体 H_2 的风险^[3,41].Garcia-Lodeiro等研究发现:水灰比为0.35,磷铝比为0.40的CAPC硬化浆体保水率(灼烧至1 000℃的烧失量相对于拌和水的质量比)随温度升高而迅速下降;35℃下其保水率可达77%,高于水灰比同为0.35的CAC(72%);180℃下其保水率仅3%左右,明显低于相同条件下的CAC(41%);这是因为CAPC体系高温下水化产物HAP和 $\gamma-AlOOH$ 中H元素含量较低.高温下保水率低的特殊性质有效降低了水在放射性环境中发生辐解的风险,使得CAPC在放射性废液固化领域具备广阔的应用潜力^[3].

乏燃料中铀元素和钚元素的回收过程会产生受到放射性污染的 $LiCl-KCl$ 和 $NaCl-2CsCl$ 等低温共熔盐,合理处置此种低温共熔盐的难点在于固化其中的氯元素^[39,42].Takahatake等尝试引入CAPC来解决这一难题,研究表明: $CsCl$ 会抑制CAPC的反应;并且CAPC硬化浆体中Ca、Al的存在形态都会受到 $CsCl$ 的影响,形成新的化学键如 $Ca-Cl-Cs$ 和 $Al-Cl-Cs$;添加 $CsCl$ 的CAPC硬化浆体会生成新产物氯磷灰石($Ca_5(PO_4)_3Cl$),氯元素能稳定地存在于该矿物相中^[39]. ^{90}Sr 是一种释放高能 β 射线的放射性核素,是 ^{235}U 和 ^{239}Pu 的裂变产物,也是乏燃料中主要的放射性核素之一,半衰期为28.6 a^[43].Sr与Ca的生化性质相似,可蓄积于骨骼中,对人体危害较大^[44].Irisawa等使用 $SrCl_2$ 溶液作为拌和水,发现CAPC硬化浆体浸出 Sr^{2+} 的速率比CAC硬化浆体低约5个数量级,表明CAPC具备优异的Sr元素固化能力.研究人员推测其原因是Sr部分取代Ca,进入溶解度低的HAP晶体或无定形 $NaCaPO_4 \cdot xH_2O$ 中^[40].

5 结论与展望

尽管30年来CAPC体系的研究和应用取得了显著进展,但是与PC、CAC等传统胶凝材料体系相比仍显不足.

在机理层面,开展了有关CAPC体系反应物、反

应流程和反应产物等内容研究.目前存在对反应物认识不够全面,现有反应理论证据不够充分,以及对中低温下反应产物的认识存在争议等问题.未来需要针对CAPC体系中磷酸盐的适配性、铝酸盐水泥次要矿物相参与反应的情况,凝结硬化机理和反应产物的化学组成和微结构等方面开展深入研究.

在性能层面,开展了有关CAPC新拌浆体流动性、CAPC硬化浆体力学性能、耐久性以及保水率与离子固化等特殊性能的研究.目前存在研究不够全面系统,对于性能与组成、结构的关联性认识不够深刻等问题.未来需要更加全面且深入地研究CAPC作为一种新型胶凝材料体系的各种性能及其影响因素,并基于反应产物的组成和结构深刻理解其性能.

在应用层面,开展了适配CAPC体系的不同类型化学外加剂及其作用机理的研究,实现了CAPC体系在高温高腐蚀性地热井固井等场景下的工程应用,提出了CAPC体系具有潜在应用价值的方向.目前存在外加剂体系薄弱、适用场景有限、成本较高等问题.未来需要在外加剂研发,应用场景拓展和成本控制等方面开展深入研究.

参考文献:

- [1] SUGAMA T, CARCIELLO N R. Strength development in phosphate-bonded calcium aluminate cements[J]. Journal of American Ceramic Society, 1991, 74(5):1023-1030.
- [2] SUGAMA T, CARCIELLO N R. Sodium phosphate-derived calcium phosphate cements[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(1):91-101.
- [3] GARCIA-LODEIRO I, IRISAWA K, JIN F, et al. Reduction of water content in calcium aluminate cement with/out phosphate modification for alternative cementation technique[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 109:243-253.
- [4] XU W T, DAI J G, DING Z, et al. Polyphosphate-modified calcium aluminate cement under normal and elevated temperatures: Phase evolution, microstructure, and mechanical properties [J]. Ceramics International, 2017, 43 (17) : 15525-15536.
- [5] SUGAMA T. Advanced cements for geothermal wells: BNL-77901-2007-IR [R]. Upton: Brookhaven National Laboratory, 2006.
- [6] SUGAMA T, WEBER L, BROTHERS L E. Resistance of sodium polyphosphate-modified fly ash/calcium aluminate blend cements to hot H_2SO_4 solution [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(12):1969-1976.
- [7] SUGAMA T, CARCIELLO N R. Carbonation of hydrothermally treated phosphate-bonded calcium aluminate cements[J]. Cement and Concrete Research, 1992, 22(5):783-792.
- [8] SWIFT P, KINOSHITA H, COLLIER N C, et al. Phosphate

- modified calcium aluminate cement for radioactive waste encapsulation[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2013, 112(1):1-8.
- [9] 林宗寿. 胶凝材料学[M]. 2版. 武汉:武汉理工大学出版社, 2018. LIN Zongshou. *Cementitious material science* [M]. 2nd ed. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2018. (in Chinese)
- [10] POLLMANN H. Calcium aluminate cements - Raw materials, differences, hydration and properties[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2012, 74(1):1-82.
- [11] HUELLER F, NABER C, NEUBAUER J, et al. Impact of initial CA dissolution on the hydration mechanism of CAC[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 113:41-54.
- [12] 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]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 96:13-26.
- [13] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥的分类及其各品种间的区别[J]. *中国水泥*, 2007(2):32-36. WANG Yanmou, SU Muzhen, ZHANG Liang. Classification of sulfoaluminate cement and the differences between its varieties[J]. *China Cement*, 2007(2):32-36. (in Chinese)
- [14] 金惠玲, 孙振平, 庞敏, 等. 铝酸盐水泥后期强度倒缩的原因及解决措施[J]. *混凝土世界*, 2020, 136(10):46-52. JIN Huiling, SUN Zhenping, PANG Min, et al. Causes and solutions of back shrinkage of aluminate cement strength in later stage[J]. *China Concrete*, 2020, 136(10):46-52. (in Chinese)
- [15] 陈嘉甫, 苏国强, 王天明, 等. 磷酸盐的生产与应用[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1989. CHEH Jiafu, SU Guoqiang, WANG Tianming, et al. *Production and application of phosphate*[M]. Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Press, 1989. (in Chinese)
- [16] 中华人民共和国工业和信息化部. 工业六聚偏磷酸钠: HG/T 2519—2017[S]. 北京: 化学工业出版社, 2018. Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Sodium hexametaphosphate for industrial use: HG/T 2519—2017[S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018. (in Chinese)
- [17] KONG X M, LU Z B, ZHANG Y R, et al. Effect of organic grinding aids on cement properties and the analysis via organic cement chemistry[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(1):49-55.
- [18] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z B, et al. Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 87:64-76.
- [19] LU Z C, KONG X M, JANSEN D, et al. Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 132: 106041.
- [20] WANG J, KONG X M, YIN J H, et al. Impacts of two alkanolamines on crystallization and morphology of calcium hydroxide[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 138: 106250.
- [21] SUGAMA T, WEBER L, BROTHERS L E. Ceramic fibre-reinforced calcium aluminate fly ash polyphosphate cements at a hydrothermal temperature of 280 °C[J]. *Advances in Cement Research*, 2002, 14(1):25-34.
- [22] SUGAMA T. Citric acid as a set retarder for calcium aluminate phosphate cements[J]. *Advances in Cement Research*, 2006, 18(2):47-57.
- [23] DUGONJIĆ-BILIĆ F, TIEMEYER C, PLANK J. Study on admixtures for calcium aluminate phosphate cement useful to seal CCS wells[C]// *Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers - International Symposium on Oilfield Chemistry, 2011, 1: 417-428.
- [24] GUO S L, LIU H J, SHAN Y, et al. The application of a combination of treated AMPS/IA copolymer and borax as the retarder of calcium aluminate phosphate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 142:51-58.
- [25] LIU H J, BU Y H, MA R, et al. Improve the practicability of calcium aluminate phosphate cement as well cement: The application of amphoteric ion polymer as retarder[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 199:207-213.
- [26] SUGAMA T, BROTHERS L E, VAN DE PUTTE T R. Air-foamed calcium aluminate phosphate cement for geothermal wells[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2005, 27(7/8): 758-768.
- [27] 孔祥明, 路振宝, 石晶, 等. 磷酸及磷酸盐类化合物对水泥水化动力学的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(11):1553-1563. KONG Xiangming, LU Zhenbao, SHI Jing, et al. Impacts of phosphoric acid and phosphates on hydration kinetics of Portland cement[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(11):1553-1563. (in Chinese)
- [28] LU Z C, KONG X M, JANSEN D, et al. A comparative study of the effects of two alkanolamines on cement hydration [J]. *Advances in Cement Research*, 2022, 34(2):47-56.
- [29] LI W Y, WANG J, CHEN W Y, et al. Insight into the role of β -cyclodextrin on the hydration of white Portland cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 172:107238.
- [30] SUGAMA T, CARCIELLO N R. Carbonation of calcium phosphate cements after long-term exposure to Na_2CO_3 -laden water at 250 °C[J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(6): 1409-1417.
- [31] MA W P, BROWN P W. Hydration of sodium phosphate-modified high alumina cement[J]. *Journal of Materials Research*, 1994, 9(5):1291-1297.
- [32] MAAROUFI M-A, LECOMTE A, DILIBERTO C, et al. Thermo-hydrous behavior of hardened cement paste based on calcium aluminate cement[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(5):1637-1646.
- [33] MA W P, BROWN P W. Mechanical behavior and micro-structural development in phosphate modified high alumina cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 1992, 22(6): 1192-1200.