

模拟放射性含硼废液的水泥固化研究

孙奇娜^{1, 2}, 李俊峰¹, 王建龙^{1, 3}

(1. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 中国环境管理干部学院, 河北 秦皇岛 066004;

3. 清华大学 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 为了比较硫铝酸盐水泥和普通硅酸盐水泥含硼废液的固化, 为配方优化提供依据, 研究采用两种配方对模拟放射性含硼废液进行水泥固化。测定了固化体 28 d 抗压强度、抗浸泡性、抗冻融性和耐 γ 辐照试验后的强度损失, 进行了模拟核素浸出试验, 并对固化体水化产物进行 XRD 分析。结果表明, 两种配方可有效固化模拟含硼废液, 固化体 28 d 抗压强度、各项试验强度损失和模拟核素浸出率均满足 GB 14569.1—93 的要求, 试验所用的硫铝酸盐水泥配方对 Cs^+ 的滞留能力优于普通硅酸盐水泥配方, 固化体中的硼以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式固溶在钙矾石中。

关键词: 水泥固化; 含硼废液; 抗压强度; 浸出试验; 钙矾石

中图分类号: TL75; X58 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0153-06

Study on Cementation of Simulated Radioactive Borated Liquid Wastes

SUN Qi-na^{1, 2}, LI Jun-feng¹, WANG Jian-long^{1, 3}

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Environmental Management College of China, Qinhuangdao 066004, China; 3. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To compare sulfoaluminate cement with ordinary Portland cement on their cementation of radioactive borated liquid waste and to provide more data for formula optimization, simulated radioactive borated liquid waste were solidified by the two cements. 28 d compressive strength and strength losses after water/freezing/irradiation resistance tests were investigated. Leaching test and X-ray diffraction analysis were also conducted. The results show that it is feasible to solidify borated liquid wastes with sulfoaluminate cement and ordinary Portland cement with formulas used in the study. The 28 d compressive strengths, strength losses after tests and simulated nuclides leaching rates of the solidified waste forms meet the demand of GB 14569.1—93. The sulfoaluminate cement formula show better retention of Cs^+ than ordinary Portland cement formula. Boron, in form of $\text{B}(\text{OH})_4^-$, incorporat in ettringite as solid solutions.

Key words: cementation; borated liquid wastes; compressive strength; leaching test; ettringit

在压水堆核电站运行的过程中, 需要向一回路添加硼酸来控制反应性, 当换料或检修时

也会向堆芯注入大量硼酸溶液保证安全性。含硼废液的主要成分是硼酸盐, 并含有少量硝酸

收稿日期: 2010-06-30; 修回日期: 2010-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20701024)

作者简介: 孙奇娜(1982—), 女(满族), 河北隆化人, 讲师, 博士研究生, 环境科学与工程专业

钠和磷酸钠等盐类^[1]。安全高效地固化这些放射性废液是核电站放射性废物处理处置的核心问题之一。

水泥固化因固化体性能稳定、设备简单、易于操作、成本较低的优势,被广泛应用于核电站中、低放废物的固化^[2-8]。普通硅酸盐水泥(OPC)在世界范围内长期用来固化中、低水平放射性废物^[9-11],但在直接固化含硼废物时,硼对 OPC 有强烈的缓凝作用^[1,12-13],因此,固化体废物包容量通常较低。硫铝酸盐水泥(SAC)是近年来研究较多的放射性废物固化基材之一^[14-18],其主要熟料矿物是无水硫铝酸钙($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$),硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, C_2S)和铁相^[14]。利用硫铝酸盐水泥固化放射性废树脂,废物包容量可以提高到42%左右^[15],固化体核素浸出率低、抗浸泡性良好。SAC用于固化含硼废物已有初步报道^[16],但对含硼废物固化体机械强度、核素浸出、硼在固化体中的微观结构等研究还存在不足。

本试验采用 SAC 和 OPC 分别作为模拟放射性含硼废液的固化基材,对比了两种配方水泥固化体的抗压强度、机械性能和模拟核素浸出情况,并通过 X 射线衍射(XRD)分析固化体的水泥水化产物,探讨废液中的硼在固化体中的存在形式。试验结果为放射性含硼废液水泥固化的配方优化提供依据。

1 试验部分

1.1 试验材料

1) 固化材料

试验所用的市售 SAC 和 OPC 分别由唐山北极熊特种水泥有限责任公司和河北燕新建材有限公司提供,其化学组成列于表 1, XRD 谱示于图 1。

SAC 熟料的主要矿物组成为 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 、 C_2S 和铁相, OPC 熟料的主要矿物相是 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 。XRD 谱中检测到的石膏或石灰石是为了调节水泥凝结时间或改善水泥性能在磨制时加入的。

沸石是一族含水铝硅酸盐矿物,在结晶骨架内含有碱及碱土金属离子,阳离子与骨架间的联系脆弱,对其它阳离子有很大的吸附容量和极强的离子交换能力;当填充在水泥水化物

颗粒间的空隙时,可以一定程度地增强水泥的粘结力和密实性^[19-20]。掺加了沸石的硫铝酸盐水泥固化体, Cs 和 Co 的浸出率大为降低^[21-22],不超过 10%的掺加量还有利于提高固化体强度和改善微观结构^[23]。根据以前的工作结果,在本试验中掺入水泥重量 5%的沸石。为了缓解硼对水泥的缓凝作用,配方中掺入了熟石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$),在 SAC 和 OPC 固化配方中还分别使用了市售 SAC 专用早强剂(有效成分为 Li_2CO_3)和 UNF-5 萘系减水剂。

2) 模拟含硼废液

压水堆产生的含硼废液的主要成分为硼酸钠,并含有少量硝酸钠和磷酸钠,一般情况下,废液含硼在 45 g/L(以 B 计)以下,总含盐量 < 300 g/L。为了研究硼对水泥固化的影响,根据实际工况,试验采用去离子水和分析纯的 H_3BO_3 、NaOH 配制模拟含硼废液,其硼含量为 38.8 g/L(以 B 计)。配制好的模拟废液保温在 50 °C 以上,以备固化之用。在模拟核素浸出试验中,在模拟废液中加入 $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CsNO_3 和 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替放射性核素,1 L 模拟废液中所含的 Sr^{2+} 、 Cs^+ 和 Co^{2+} 分别为 4.4、4.6 和 4.3 g。

1.2 试验仪器

水泥净浆搅拌机,河北路仪公路仪器有限公司。水泥稠度凝结测定仪,无锡建筑仪器材料机械厂。NLD-3 型水泥胶砂流动度测定仪,北京济威试验仪器有限公司。水泥试模,规格为 $\phi 50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 。YH-40B 型标准恒温恒湿养护箱,北京盛世通精密试验仪器厂。SY-200 压力试验机,济南试验机厂。D8 Discover 高分辨率 X 射线衍射仪。

1.3 固化体制备

固化模拟放射性含硼废液所用的 SAC 和 OPC 配方为:模拟含硼废液 0.5 L; SAC 配方, SAC 1 000 g, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 120 g, 沸石 55 g, 早强剂 10 g; OPC 配方, OPC 1 110 g, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 120 g, 沸石 55 g, 减水剂 3 g。

在搅拌锅中加入 0.5 L 的模拟废液,倒入熟石灰和沸石,低速搅拌均匀,加入水泥和早强剂(或减水剂),搅拌 3 min,将浆液倾入试模中成型,抹平表面,24 h 后脱模,试样在 (25 ± 5) °C、相对湿度大于 90%的标准恒温恒湿养护箱中养

护，以备抗压强度测量或模拟核素浸出试验。

1.4 固化体性能测试

固化体在养护 28 d 后按照 GB 14569.1—93^[24]的要求测试固化体的 28 d 抗压强度、抗浸泡性、抗冻融性和耐 γ 辐照性，抗压强度均以 1 组 6 个固化体平行样品测定的算术平均值为试验结果。抗浸泡性试验中，固化体在 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 去离子水中浸泡 90 d 后测定抗压强度。抗冻融性试验，固化体在 -20°C 和 20°C 的

冻、融温度下进行 5 次冻融循环，每次冻结和融解时间均为 6 h。用 ^{60}Co 辐射源完成固化体耐 γ 辐照性试验，固化体吸收剂量为 100 kGy。按照 GB 7023—86^[25]对固化体进行模拟核素浸出试验，浸出剂为 1.5 L 去离子水，电导率 $1.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，浸出温度为 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，用原子吸收法测量浸出液中的 Sr^{2+} 、 Cs^+ 和 Co^{2+} 浓度。养护 28 d 后的固化体破碎取样，无水乙醇终止水化，用于 XRD 分析。

表 1 SAC 和 OPC 的化学组成

Table 1 Chemical compositions of SAC and OPC

水泥	w(SiO ₂)	w(Al ₂ O ₃)	w(CaO)	w(Fe ₂ O ₃)	w(MgO)	w(SO ₃)	w(TiO ₂)	w(Na ₂ O+K ₂ O)
SAC	12.63	19.59	43.70	2.93	2.73	16.82	0.95	0.65
OPC	25.20	7.74	55.07	3.48	2.20	4.51	0.46	1.33

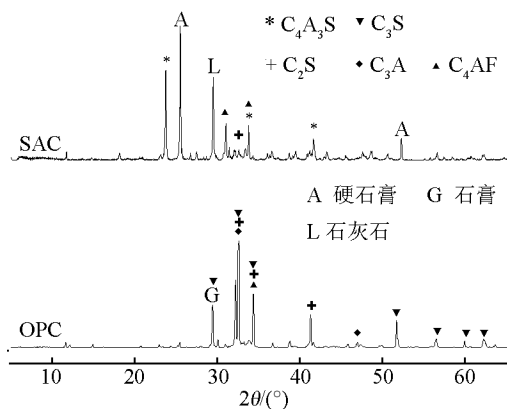


图 1 SAC 和 OPC 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of SAC and OPC

2 结果与讨论

2.1 固化体强度

放射性废物经适当处理后进行固化，集中置于处置场，利用填充物对核素进行阻滞，使其与生物圈长期隔离 300~500 a 直至放射性衰减到安全水平，这是放射性废物处置的一般原则。考虑到在运输过程、处置期间的环境因素和可能遇到的突发问题，GB 14569.1—93 在水泥固化体的机械强度和稳定性等方面作出规定。

图 2 示出模拟放射性含硼废液 SAC 和 OPC 固化体的 28 d 抗压强度以及经过抗浸泡性、抗冻融性和耐 γ 辐照性试验之后固化体抗压强度变化的情况。固化体的机械性能是核素能够长

期滞留在固化体内部的首要保障，28 d 抗压强度是评价水泥固化体机械性能的主要指标。一般而言，固化体 28 d 抗压强度越高，各项试验后保留的抗压强度也越高，机械稳定性越好。试验所用 SAC 和 OPC 配方制备的模拟废液固化体，28 d 抗压强度分别为 13.9 MPa 和 22.4 MPa，均满足国标 GB 14569.1—93 中不小于 7 MPa 的要求。OPC 配方固化体 28 d 抗压强度高于 SAC 固化体，其原因包括水泥种类不同及配方中水泥用量的不同。经过抗浸泡性、抗冻融性和耐 γ 辐照性试验之后的固化体外观保持完好。固化体强度损失均满足 GB 14569.1—93 要求：经过抗浸泡性试验后的两种固化体和抗冻融性试验后的 SAC 固化体，其抗压强度约有 2%~6% 提高；经过 5 次冻融循环和 100 kGy 的 γ 辐照后的 OPC 固化体，抗压强度损失均小于 5%；SAC 固化体在 γ 辐照后的抗压强度损失为 13.9%。试验中所用的 SAC 和 OPC 配方可以有效地对模拟含硼废液进行固化，固化体的机械强度和稳定性符合要求。

2.2 模拟核素浸出试验

在 GB 7023—86 规定的 42 d 时间内，模拟核素的浸出率和累积浸出分数的计算公式为：

$$R_n^i = \frac{a_n^i / A_0^i}{F/V} \cdot \frac{1}{t_n} \quad (1)$$

$$P_t^i = \frac{\sum a_n^i / A_0^i}{F/V} \quad (2)$$

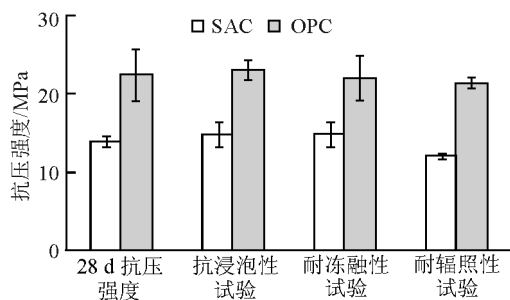


图2 固化体抗压强度

Fig. 2 Matrices compressive strengths after different tests

式中: R_n^i 为在第 n 浸出周期中第 i 组分的浸出率, cm/d ; P_i^i 为在时间 t 时第 i 组分的累积浸出分数, cm ; a_n^i 为第 n 浸出周期中浸出的第 i 组分的质量, g ; A_0^i 为在浸出试验样品中第 i 组分的初始质量, g ; F 为样品与浸出剂接触的几何表面积, cm^2 ; V 为样品的体积, cm^3 ; t_n 为第 n 浸出周期的持续天数, d ; t 为累积的浸出天数, d , $t = \sum t_n$ 。

两种固化体、3种模拟核素在42 d内的浸出率 R 随浸出时间的变化示于图3。由图3可

见, SAC和OPC固化体中模拟核素浸出率变化较为相似, 随时间呈下降趋势, 前7 d内 R 相对较高、下降趋势明显, 之后趋于平缓, 42 d浸出率均满足 GB 14569.1—93 的要求。对比两种固化体, 除 Sr^{2+} 较为相近外, SAC固化体的 Cs^+ 和 Co^{2+} 浸出率曲线在42 d内明显低于 OPC 固化体, SAC和OPC固化体的 Cs^+ 42 d浸出率分别为 $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm/d}$ 和 $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm/d}$, SAC配方比OPC表现出更好的 Cs^+ 滞留能力。

图4示出模拟核素累积浸出分数 P 随浸出时间平方根的变化。图4数据进一步验证了SAC配方对 Cs^+ 良好的滞留能力, 其42 d累积浸出分数为 $6.8 \times 10^{-3} \text{ cm}$, 而OPC固化体则为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 。在42 d的浸出时间内, Sr^{2+} 和SAC固化体的 Cs^+ 累积浸出分数曲线随浸出时间平方根的增加而增加, 满足线性关系; 而 Co^{2+} 和OPC固化体的 Cs^+ 累积浸出分数曲线斜率在约7 d时发生变化, 呈现明显的两段式, 每段分别满足一定线性关系, 且在后一段 P 的增加趋势变缓。累积浸出分数曲线的不同形式可以表示出固化体模拟核素的不同浸出机理, 其具体模型仍需根据进一步试验数据确定。

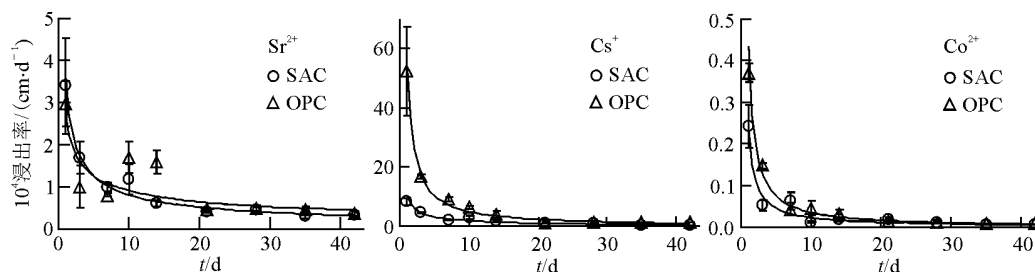


图3 模拟核素的浸出率

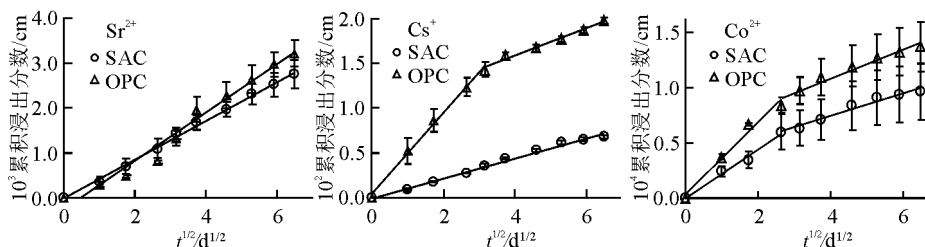
Fig. 3 Leaching rate of Sr^{2+} , Cs^+ and Co^{2+} 

图4 模拟核素累积浸出分数随浸出时间平方根的变化

Fig. 4 Cumulative fraction leached of Sr^{2+} , Cs^+ and Co^{2+} versus square root of time

2.3 固化体水化产物 XRD 分析

为了分析模拟废液水泥固化体主要水化

产物组分和硼的存在形式, 对28 d龄期的SAC和OPC固化体进行了XRD分析, 结果

如图 5 所示。

在图 5 中可以明显看到, 水化硫铝酸钙 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, 钙矾石) 是 SAC 固化体的主要水化产物, 是 OPC 固化体的水化产物之一。许多研究曾报道了钙矾石对硼的固定作用^[26-28], Poellmann 等^[26]和 Wenda 等^[27]分别报道过钙矾石晶体中的硫酸根被 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 代替, 形成不同硼含量的矿物结构。在图 5 中也检测到了含固溶了 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的钙矾石结构, XRD 图谱中, 钙矾石的衍射峰位置没有显著变化, 这说明在含硼废液固化体中, 钙矾石晶体结构没有破坏, 硼固溶在钙矾石晶体内, 但含硼钙矾石的具体成分有待进一步明确。在固化体中分别检测到了没有水化完全的水泥熟料组分, SAC 固化体试样的无水硫铝酸钙 ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$) 和硅酸二钙 ($2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$), OPC 试样的硅酸三钙 ($3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) 和硅酸二钙, 试验配方组分和配比还可优化以进一步提高水泥熟料的水化程度, 从而提高固化体的整体性能。

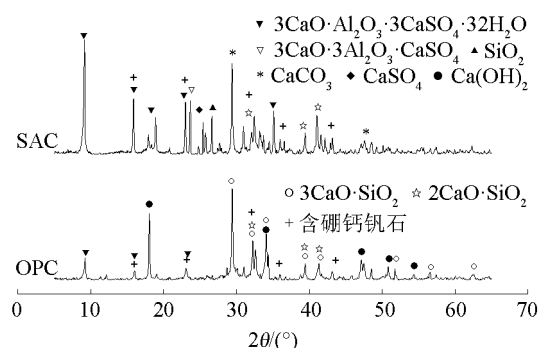


图 5 模拟废液固化体 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of solidified liquid waste forms

3 结论

1) 以 SAC 和 OPC 为固体基材, 两个试验配方对模拟放射性含硼废液均可有效固化, SAC 和 OPC 固化体的 28 d 抗压强度分别为 13.9 和 22.4 MPa, 高于 GB 14569.1—93 的要求; 浸泡试验、冻融试验和耐 γ 辐照试验后, SAC 和 OPC 固化体抗压强度损失最大值分别为 13.7% 和 4.9%, 满足国标中小于 25% 的要求。

2) 相对于 OPC 配方, SAC 配方在试验中表现出更优的抗模拟核素浸出性能, 尤其是抗 Cs^+

浸出性能, SAC 固化体 Cs^+ 的 42d 浸出率和累积浸出分数仅为 4.5×10^{-5} cm/d 和 6.8×10^{-3} cm, 比 OPC 固化体低 1 个数量级。

3) 在含硼废液的 SAC 和 OPC 固化体中, 钙矾石固溶了 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式的硼, 含硼钙矾石的具体成分有待进一步明确。

4) 以 SAC 和 OPC 为基材固化含硼废液是可行的, 但固化配方尚待优化以进一步提高废物包容量和固化体整体性能。

参考文献:

- [1] IAEA. Processing of nuclear power plant waste streams containing boric acid[R]. Vienna: IAEA, 1996.
- [2] 施仲齐, 方栋, 云桂春. 核电站的环境影响[M]. 北京: 水利电力出版社, 1984.
- [3] SHI C, SPENCE R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2004, 34(4): 391-417.
- [4] LIN S L, LAI J S, CHIAN E. Modifications of sulfur polymer cement (SPC) stabilization and solidification (S/S) process[J]. Waste Management, 1995, 15(5-6): 441-447.
- [5] SHI C, FERNANDEZ-JIMENEZ A. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1 656-1 663.
- [6] ATABEK R, BOUNIOL P, VITORGE P, et al. Cement use for radioactive-waste embedding and disposal purposes[J]. Cement and Concrete Research, 1992, 22(2-3): 419-429.
- [7] GLASSER F P. Progress in the immobilization of radioactive wastes in cement[J]. Journal of Hazardous Materials, 1992, 22(2-3): 201-216.
- [8] SINHA P K, SHANMUGAMANI A G, RENGANATHAN K, et al. Fixation of radioactive chemical sludge in a matrix containing cement and additives[J]. Annals of Nuclear Energy, 2009, 36: 620-625.
- [9] ATKINS M, GLASSER F P. Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization[J]. Waste Management, 1992, 12(2-3): 105-131.
- [10] GOUGAR M, SCHEETZ B E, ROY D M. Ettringite

- and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review[J]. *Waste Management*, 1996, 16(4): 295-303.
- [11] 罗上庚. 水泥固化处理放射性废物[J]. *硅酸盐通报*, 1985 (2): 56-59.
LUO Shangeng. Cementation of radioactive wastes[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1985(2): 56-59(in Chinese).
- [12] BENSTED J, CALLAGHAN I C, LEPRE A. Comparative-study of the efficiency of various borate compounds as set-retarders of class G oilwell cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 1991, 21(4): 663-668.
- [13] DEMIRBAS A, KARSLIOGLU S. The effect of boric acid sludges containing borogypsum on properties of cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(7): 1 381-1 384.
- [14] 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 sulphoaluminate cement and differences among varieties[J]. *China Cement*, 2007 (2): 32-36(in Chinese).
- [15] LI J, WANG J. Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 135(1-3): 443-448.
- [16] 周耀中, 叶裕才, 云桂春, 等. 特种水泥固化放射性废离子交换树脂的初步研究[J]. *辐射防护*, 2002, 22 (4): 225-230.
ZHOU Yaozhong, YE Yucui, YUN Guichun, et al. Study on solidification of spent ion exchange resin using ASC cement[J]. *Radiation Protection*, 2002, 22(4): 225- 230(in Chinese).
- [17] AMBROISE J, PERA J. Immobilization of calcium sulfate contained in demolition waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2-3): 840-846.
- [18] GLASSER F P, ZHANG L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(12): 1 881-1 886.
- [19] 沈晓冬, 严生, 吴学权, 等. 水泥固化体的铯的浸出行为[J]. *核科学与工程*, 1994, 14 (2): 134-140.
SHEN Xiaodong, YAN Sheng, WU Xuequan, et al. The Cs leach behaviour of cement waste form[J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 1994, 14(2): 134-140 (in Chinese).
- [20] 王韧, 杨景田. 压水堆核电站放射性废液的水泥固化研究[J]. *辐射防护*, 1982, 2 (5): 352-360.
WANG Ren, YANG Jingtian. Studies on cement solidification of radioactive waste solutions produced from PWR nuclear power plant[J]. *Radiation Protection*, 1982, 2(5): 352-360(in Chinese).
- [21] LI J, ZHAO G, WANG J. Solidification of low-level-radioactive resins in ASC-zeolite blends [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2005, 235(7): 817-820.
- [22] 李俊峰, 王建龙, 叶裕才. 模拟放射性废树脂的沸石和特种水泥混合物固化[J]. *原子能科学技术*, 2006, 40 (3): 288-291.
LI Junfeng, WANG Jianlong, YE Yucui. Solidification of radioactive resins by using ASC cement and zeolite blends[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2006, 40(3): 288-291(in Chinese).
- [23] 张云飞, 张德成, 张鸣, 等. 掺合料对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. *济南大学学报: 自然科学版*, 2006, 20 (4): 293-295.
ZHANG Yunfei, ZHANG Decheng, ZHANG Ming, et al. Hydration performance of sulphoaluminate cement mixed with blending material [J]. *Journal of Jinan University: Sci & Tech*, 2006, 20(4): 293-295(in Chinese).
- [24] 中华人民共和国国家技术监督局. GB 14569.1—93 低、中水平放射性废物固化体性能要求: 水泥固化体[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [25] 中华人民共和国国家环境保护总局. GB 7023—86 放射性废物固化体长期浸出试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 1986.
- [26] POELLMANN H, AUER S, KUZEL H J. Solid solution of ettringites. Part II: Incorporation of $B(OH)_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$ [J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(2): 422-430.
- [27] WENDA R, KUZEL H J. B^{3+} in calcium aluminate hydrates[C]//Proc. 8th International Congress on the Chemistry of Cement. [S. l.]: Rio de Janeiro, 1986.
- [28] CSETENYI L J, GLASSER F P. Borate retardation of cement set and phase relations in the system $Na_2O-CaO-B_2O_3-H_2O$ [J]. *Advances in Cement Research*, 1995, 7: 13-19.