

MÔ HÌNH NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC VÀ ỨNG DỤNG TRONG NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG CÁC CHẤT KẾT DÍNH VÔ CƠ

Nguyễn Hữu Năm

Viện Thủy điện và Năng lượng tái tạo

Tóm tắt: Mô hình nhiệt động lực học là cần thiết cho việc nghiên cứu về các phản ứng hóa học. Với ba biến số ảnh hưởng chủ yếu nhất là nhiệt độ, áp suất và thành phần hóa học, chúng ta có thể dự đoán nếu phản ứng sẽ diễn ra và trạng thái cuối cùng sau khi phản ứng kết thúc. Các định luật tổng quát điều chỉnh nhiệt động lực học đã được biết đến từ lâu và lần đầu tiên được áp dụng cho hóa học xi măng vào cuối thế kỷ 19 của Le Chatelier để chứng minh rằng quá trình hydrat hóa xi măng thu được thông qua sự hòa tan của clinker ban đầu dẫn đến một pha nước luôn bão hòa đối với các phản ứng hydrat hóa từ đó dẫn đến sự kết tủa của các pha rắn. Mô hình nhiệt động học được phát triển và ứng dụng bởi các nhà địa hóa học nhằm tính toán hệ phương trình phản ứng phức tạp của hệ đa chất thường xảy ra trong tự nhiên có sử dụng vật liệu xi măng như hỗn hợp vật liệu gia cố đất, tương tác bê tông/đất, ăn mòn bê tông, thủy hóa xi măng, xử lý chất thải phóng xạ. Do đó các lý thuyết cơ bản của mô hình nhiệt động học và các ứng dụng của mô hình nhiệt động sẽ được trình bày trong bài báo này.

Từ khóa: Mô hình nhiệt động lực học, xi măng, độ bền bê tông, thủy hóa, xử lý chất thải phóng xạ, pouzolán tự nhiên

Summary: Thermodynamic modeling is essential for our understanding of chemical reactions. With the three most important variables influencing temperature, pressure and chemical composition, we can predict if the reaction will take place and the final state after the reaction is over. The general laws governing thermodynamics have been known for a long time and were first applied to cement chemistry in the late 19th century by Le Chatelier to prove that cement hydration was obtained. The clinker's initial solubility leads to an always saturated water phase for the hydration reaction thus leading to the precipitation of solid phases. Thermodynamic model was developed and applied by geochemists to calculate the system of complex reaction often occurring in nature using cementitious materials such as soil stabilization, concrete/soil interaction, concrete corrosion, cement hydration, radioactive waste disposal. Therefore the basic theories of thermodynamic modeling and its application are presented in this paper.

Keywords: Thermodynamic modeling, cementitious materials, durability of concrete, cement hydration, radioactive waste disposal, natural pouzolán.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Mô hình nhiệt động lực học là cần thiết cho việc nghiên cứu về các phản ứng hóa học. Với ba biến là nhiệt độ, áp suất và thành phần hóa học, chúng ta có thể dự đoán liệu một phản

ứng sẽ diễn ra và trạng thái cuối cùng sau khi phản ứng kết thúc. Các định luật chung của mô hình nhiệt động lực học đã được biết đến từ lâu và lần đầu tiên được áp dụng cho hóa học xi măng vào cuối thế kỷ 19 bởi Le Chatelier để chứng minh rằng quá trình hydrat hóa của xi măng diễn ra theo từng giai đoạn trong quá trình hòa tan clinker ban đầu dẫn đến quá trình bão hòa nước đối với các khoáng hydrat kết

Ngày nhận bài: 16/10/2019

Ngày thông qua phản biện: 26/12/2019

Ngày duyệt đăng: 12/02/2020

tủa. Cuối cùng chúng đạt đến trạng thái cân bằng với nước còn lại chứa trong các lỗ rỗng của vữa xi măng. Mô hình nhiệt động học được mở rộng ra để nghiên cứu các phản ứng giữa các hạt đất và xi măng cũng như các vật liệu có tính chất tương tự như vôi, tro bay, xỉ lò cao.

Ngoài ra, mô hình nhiệt động lực học cũng là một công cụ hữu ích để đánh giá độ bền của vữa xi măng trong một môi trường nhất định. Khi hệ số cân bằng của các phản ứng được kết hợp với phương trình chuyển chất, có thể dự đoán tốc độ xuống cấp của các vật liệu sử dụng xi măng và sự thay đổi khoáng vật học trong vùng bị suy thoái [1]. Mô hình nhiệt động học đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực: Dự đoán tuổi thọ độ bền của công trình ngầm chứa rác thải phóng xạ với các tương tác xi măng/sét/phóng xạ [2], [3]. Độ bền của kết cấu vật liệu dưới áp suất cao của việc dự trữ khí CO₂, khi mà dưới áp suất cao các vật liệu bị cacbonat hóa mạnh mẽ bởi CO₂ [4], [5]. Lan truyền chất ô nhiễm, dự đoán vùng ô nhiễm bởi các kim loại nặng trong đất [6], [7]. Khi thời gian phản ứng trở nên quá lâu để thực hiện các thí nghiệm dẫn tới chi phí thí nghiệm mô hình vật lý tăng cao, mô hình hóa trở thành phương tiện khả thi duy nhất để ước tính độ bền của vật liệu xi măng trong một số ứng dụng rất quan trọng như ổn định và hóa rắn chất thải phóng xạ, cũng như xử lý các chất thải phóng xạ.

Tuy nhiên hiện nay việc áp dụng mô hình này tại Việt Nam vào trong nghiên cứu các lĩnh vực vật liệu xây dựng còn hạn chế. Do vậy, trong phần đầu của bài báo giới thiệu về các phương trình cơ bản của mô hình nhiệt động lực học. Các phần tiếp theo trình bày ba ứng dụng lớn của mô hình nhiệt động lực hóa học một là nghiên cứu thủy hóa xi măng dưới sự ảnh hưởng của hàm lượng đá vôi, tro bay và nhiệt độ, hai là ứng dụng của mô hình nhiệt động lực học trong việc xử lý chất thải hạt nhân và cuối cùng là nghiên cứu thiết kế cấp

phối đất có sử dụng puzzolan tự nhiên, xỉ măng, vôi.

2. NGUYÊN LÝ CƠ BẢN CỦA MÔ HÌNH NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

2.1. Độ hoạt động và lực ion

Trong một dung dịch, {A} độ hoạt động của một chất hòa tan A được biểu diễn theo phương trình sau:

$$\{A\} = \frac{\gamma_A[A]}{[A_0]} \quad (1)$$

γ_A : hệ số độ hoạt động; $[A]$: nồng độ chất A (mol/kg nước); $[A_0]$: nồng độ tiêu chuẩn bằng 1 (mol/ kg nước)

Cần chú ý rằng nồng độ mol có thể được biểu diễn mol/kg nước, hoặc mol/l dung dịch. Trong lý thuyết nhiệt động học, đơn vị của nồng độ mol luôn được biểu diễn theo mol/kg nước.

Để có thể xác định hệ số độ hoạt động γ_A , cần xác định lực ion của dung dịch, ký hiệu I (mol/kg nước):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^N z_i^2 [A_i] \quad (2)$$

N : tổng số các chất có trong dung dịch bao gồm ion hay các phân tử hòa tan

$[A_i]$: nồng độ của chất A_i (mol/ kg nước)

z_i : độ âm điện của chất A_i

Có nhiều cách tiếp cận để tính hệ số độ hoạt động, nhưng tựu chung lại các cách tiếp cận này đều được phát triển từ phương trình Debye-Huckel [92], phương trình này chỉ áp dụng cho các dung dịch loãng có lực ion $I < 0.005$ (mol/kg nước):

$$\log(\gamma_i) = -\xi z_i^2 I^{0.5} \quad (3)$$

ξ : tham số phụ thuộc nhiệt độ và áp suất, trong điều kiện bình thường $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa và $T = 25^\circ\text{C}$, $\xi = 0.5091 \text{ kg}^{0.5}/\text{mol}^{0.5}$

Cách tiếp cận của Helgeson và nnk (1981) [92]

hay còn gọi là phương trình Debye-Huckel mở rộng, được ứng dụng để tính hệ số độ hoạt động $I < 3$ mol/kg nước cho trường hợp nước trong lỗ rỗng dưới đất, phương trình Debye-Huckel mở rộng được viết dưới dạng:

$$\log(\gamma_j) = \frac{-\xi z_j^2 I^{0.5}}{1 + \lambda_j \delta I^{0.5}} + \log(1 + 0.0180153 m^*) - [\omega_j b_{NaCl} + b_{Na^+, Cl^-} - 0.19(|z_j| - 1)]I \quad (4)$$

δ : tham số phụ thuộc nhiệt độ và áp suất, trong điều kiện thông thường, $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa và $T = 25^\circ\text{C}$, $\delta = 0.3283 \times 10^{-6} \text{ kg}^{0.5}/(\text{mol}^{0.5} \cdot \text{m})$

λ_j : tham số phụ thuộc tính chất của ion được mô tả bằng phương trình sau:

Đối với các anion mang điện tích âm:

$$\lambda_j = \frac{2(r_{e,j} + 1.91|z_j|)}{(|z_j| + 1)} \quad (5)$$

Đối với các cation mang điện tích dương:

$$\lambda_j = \frac{2(r_{e,j} + 1.81|z_j|)}{(|z_j| + 1)} \quad (6)$$

$r_{e,j}$: bán kính khả dụng của ion, được ghi lại trong cơ sở dữ liệu nhiệt động học (đơn vị Å)

$\bar{I}$: lực ion theo hệ số cân bằng được tính khi không tính đến các ion phức ví dụ CaOH^+ , NaCO_3^-

$$\bar{I} = \frac{1}{2} \sum_i^M z_i^2 [B_i] \quad (7)$$

$[B_i]$: nồng độ chất B_i

M : số lượng anion và cation trong dung dịch ($M < N$)

m^* : tổng số nồng độ mol của các chất có trong dung dịch (mol/kg nước)

ω_j : hệ số Born (J/mol)

$$\omega_j = \eta \frac{z_j^2}{r_{e,j}} \quad (8)$$

$$\eta = 6.951218 \text{ (Å} \cdot \text{J/mol)}$$

b_{NaCl} , b_{Na^+, Cl^-} : hai tham số phụ thuộc nhiệt độ và áp suất trong bảng tra của Halgelson et al [8]. Trong điều kiện thông thường $p_0 = 1.1013 \times 10^5$ Pa và $T = 25^\circ\text{C}$, $b_{NaCl} = 2.47 \times 10^{-3} \text{ (kg/J)}$ và $b_{Na^+, Cl^-} = -9.77 \times 10^{-3} \text{ (kg/mol)}$.

2.2. Cân bằng nhiệt động học

Sự tương tác của các ion với các khoáng dẫn đến sự hóa tan khoáng cũ và kết tủa các khoáng mới. Độ bão hòa Ω_m của khoáng m được biểu diễn bởi phương trình dưới đây:

$$\Omega_m = K_{s,m}^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j C_j)^{\nu_{mj}} \quad m = 1, \dots, N_p \quad (9)$$

$K_{s,m}$: hằng số cân bằng của khoáng m ; ν_{mj} : hệ số cân bằng; γ_j : hệ số độ hoạt động của chất cơ bản j ; C_j : nồng độ chất j trong dung dịch (mol/kg nước); N_c : số lượng chất cơ bản; N_p : số lượng khoáng dưới cân bằng nhiệt động học.

Trạng thái cân bằng hay không cân bằng của các khoáng trong dung dịch được mô tả thông qua chỉ số bão hòa IS (Index of Saturation):

$$IS_m = \log \Omega_m = 0 \quad (10)$$

Đối với một khoáng, nếu $IS=0$, dung dịch ở trạng thái bão hòa, khoáng cân bằng không kết tủa, không hòa tan. Nếu $IS < 0$, dung dịch ở trạng thái dưới bão hòa, khoáng tiếp tục bị hòa tan. Trong trường hợp cuối cùng, $IS > 0$, dung dịch trên bão hòa, hiện tượng kết tủa khoáng xảy ra.

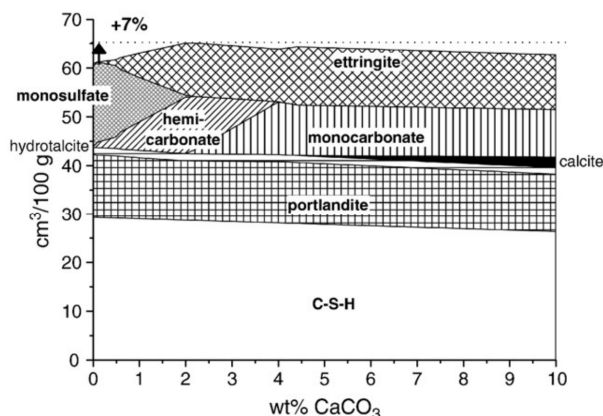
3. ỨNG DỤNG CỦA MÔ HÌNH NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

3.1. Nghiên cứu thủy hóa xi măng

3.1.1. Ảnh hưởng đá vôi đến thủy hóa xi măng

Việc bổ sung đá vôi vào clinker ngày càng phổ

biến vì nó làm giảm lượng khí thải carbon của các việc sản xuất xi măng truyền thống. Đá vôi, thay vì trở nên dễ trong điều kiện tự nhiên, sẽ tham gia phản ứng hydrat hóa. Việc bổ sung đá vôi vào clinker C_3A hoặc xi măng Portland giúp ổn định khoáng canxi monocarboaluminate, C_4ACH_{11} (monocarboaluminate) và ettringite, $C_6AS_3H_{32}$, ngược lại sẽ làm mất ổn định monosulphate, $C_4AS_3H_{12}$ [9], [10]. Ngoài ra, ettringite có thể kết hợp tới 9% carbonate tại $25^\circ C$ [16], sẽ tăng cường hơn nữa khả năng lấp đầy không gian của chất rắn. Mô hình nhiệt động lực học [9], [11], [12] đã giúp khẳng định những nhận định này, hình 1 đã cho thấy sự hiện diện của đá vôi tạo ra sự ổn định của khoáng ettringite; sự hiện diện của một lượng nhỏ đá vôi (lên đến xấp xỉ 5%) làm tăng tổng khối lượng chất rắn ngâm nước và do đó làm giảm độ rỗng của vữa xi măng, như trong hình 1.

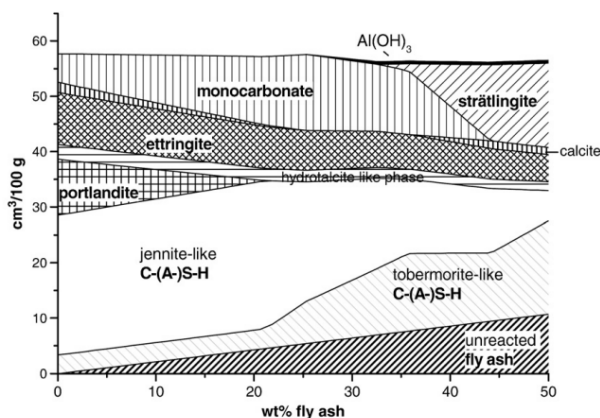


Hình 1: Hàm lượng khoáng thủy hóa của xi măng Portland thay đổi theo hàm của lượng đá vôi [12]

3.1.2. Ảnh hưởng tro bay đến thủy hóa xi măng Portland

Tro bay bao gồm chủ yếu là SiO_2 , nhưng cũng có thể chứa đáng kể lượng Al_2O_3 . Sự pha trộn xi măng Portland với tro bay dẫn đến việc giảm hình thành khoáng portlandite. Tro bay loại F theo tiêu chuẩn ASTM C618 chứa từ 15 đến 35% Al_2O_3 , do đó, việc trộn PC với tro bay như vậy dẫn đến một lượng lớn các

khoáng giàu Al. Vì tro bay chứa một lượng đáng kể Al_2O_3 nhưng ít SO_3 , do đó tăng lượng tro bay sử dụng dẫn đến giảm ettringite và tăng khoáng AFm (Hình 2). Sự thay đổi hàm lượng khoáng trong hình 2 phù hợp với kết quả thí nghiệm thực tế. Để thay thế trên 60% xi măng Portland bằng tro bay, việc không hình thành portlandite đã được quan sát thấy sau thời gian hydrat hóa 1 năm và lâu hơn [13], [14]. Sau 1 năm và lâu hơn, khi một lượng đáng kể tro bay đã phản ứng, lượng ettringite bị suy giảm (do hàm lượng Al_2O_3 cao và hàm lượng SO_3 thấp của tro bay) và sự gia tăng số lượng các khoáng AFm như monosulfate hoặc monocarbonate [11] đã được quan sát.

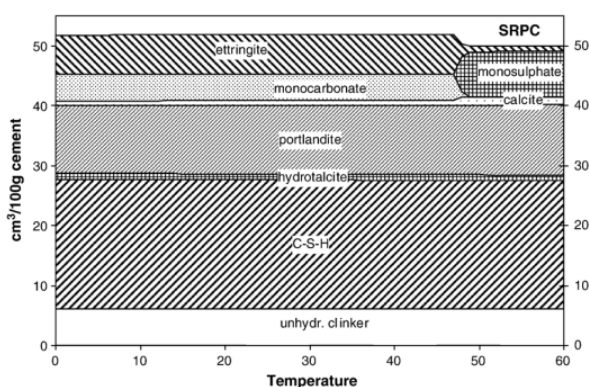


Hình 2: Sự thay đổi hàm lượng khoáng thủy hóa xi măng theo hàm lượng tro bay sử dụng. Kết quả được tính bằng mô hình nhiệt động lực học [15]

3.1.3. Ảnh hưởng nhiệt độ đến thủy hóa xi măng bền sunfate

Mô hình nhiệt động lực học cũng có thể được sử dụng để dự đoán thành phần khoáng của việc thủy hóa xi măng bền sunfate tại các nhiệt độ khác nhau. Các khoáng thủy hóa của xi măng bền sunfate được tính trong khoảng từ 0 đến $60^\circ C$ (Hình 3). Portlandite, C-S-H, hydrotalcite và calcite ổn định trong khoảng nhiệt độ này, điều này phù hợp với các quan sát thí nghiệm. Trên $48^\circ C$, có thể thấy monosulphate ổn định hơn so với monocarbonate và ettringite. Tỷ lệ mol

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3$ tương đối thấp của xi măng bền sunfate, 0.95 mol/mol, dẫn đến sự hình thành của monosulphate với lượng sunfate còn dư lại tạo ra sự hình thành khoáng ettringite. Những thay đổi trong thành phần của các khoáng thủy hóa ảnh hưởng đến tổng khối lượng của xi măng ngâm nước (Hình 3). Sự biến mất của ettringite, với trọng lượng thấp và thể tích lớn, dẫn đến thể tích bị nhỏ đi. Điều này dẫn đến tăng độ rỗng và giảm cường độ nén.



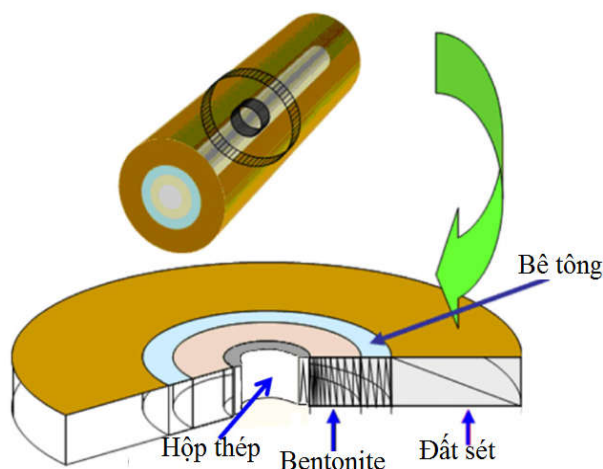
Hình 3: Hàm lượng các khoáng thủy hóa của xi măng bền sunfate theo hàm nhiệt độ [14]

Có thể dễ dàng nhận thấy rằng, dựa vào mô hình nhiệt động lực học có thể dự đoán được sự thay đổi thành phần khoáng thủy hóa của xi măng theo hàm lượng phụ gia cho vào như đá vôi, tro bay hay nhiệt độ môi trường thủy hóa. Với việc dự đoán hàm lượng khoáng thủy hóa thủy hóa giúp dự đoán khả năng cường độ của hỗn hợp, ví dụ trong trường hợp cho nhiều tro bay dẫn đến lượng tro bay không thể thủy hóa tăng, giảm lượng khoáng C-S-H mang cường độ chủ yếu của vữa xi măng, do đó việc sử dụng quá nhiều một lượng tro bay nhất định làm giảm cường độ của hỗn hợp vật liệu.

3.2. Nghiên cứu độ bền bê tông trong xử lý chất thải hạt nhân

Xử lý chất thải phóng xạ trong các kho chứa địa chất sâu được thiết kế thành nhiều lớp bảo vệ như hộp thép carbon, bentonite nén và lót bê tông (Hình 4). Sự ổn định và hiệu suất làm việc lâu dài của hàng rào bentonite có thể bị

ảnh hưởng bởi các sản phẩm ăn mòn kết tủa ở giao diện tiếp xúc giữa hộp thép carbon/bentonite và điều kiện kiềm cao tại giao diện bentonite-bê tông. Ngoài ra, sự lớp đất sét ngoài cùng cũng có thể bị ảnh hưởng bởi các độ kiềm cao ở giao diện đất sét và bê tông. Mô hình nhiệt động lực học kết hợp với phương trình truyền chất đã mô phỏng cơ chế vận chuyển phản ứng đa thành phần không đẳng nhiệt các tương tác dài hạn (1 triệu năm) giữa bentonite được nén cùng với các sản phẩm ăn mòn của ống thép carbon, lớp bê tông của hàng rào chất thải phóng xạ trong môi trường đất sét.

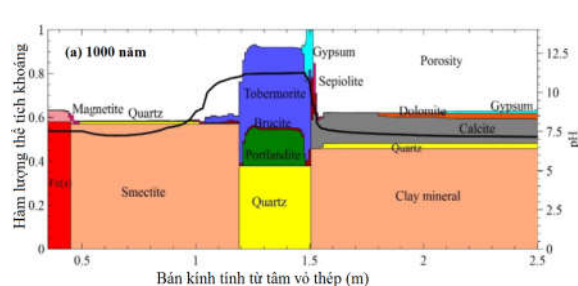
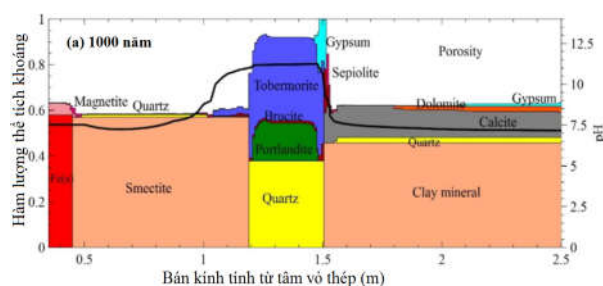


Hình 4: Sơ đồ hệ thống nhiều lớp bảo vệ của kho lưu trữ chất thải hạt nhân trong đất sét [16].

Dựa trên mô hình nhiệt động lực học Alba Mon và nnk [17] đã cho thấy các kịch bản thay đổi thành phần khoáng hóa của lớp hộp thép carbon, lớp bentonite, lớp bê tông và lớp đất sét ngoài cùng sau 1000 năm và 1 triệu năm (Hình 5). Độ bền của các lớp bảo vệ chất thải hạt nhân có ý nghĩa tuyệt đối quan trọng, vì điều này ảnh hưởng đến độ an toàn của công trình, việc suy giảm hiệu suất các lớp vật liệu bảo vệ có thể gây ra việc rò rỉ chất thải hạt nhân ra môi trường. Do đó việc nghiên cứu độ bền của các lớp bảo vệ này là hết sức quan trọng. Tuy nhiên có thể thấy rằng độ bền của các lớp bảo vệ này xét ở thời gian sau hàng trăm năm. Việc thực hiện các nghiên cứu thí

nghiệm bằng mô hình vật lý là gần như không thể. Bằng mô hình nhiệt động lực học kết hợp mô hình truyền chất cho kết quả là các khoáng có tính chất cơ học ban đầu bị hòa tan phong hóa sau 1 triệu năm, ví dụ C-S-H, làm giảm độ bền cơ học của lớp bê tông bảo vệ. Do vậy, việc dự đoán độ bền các lớp bảo vệ bằng công

cụ mô hình, mà mô hình nhiệt động lực học kết hợp mô hình truyền chất, là công cụ duy nhất để nghiên cứu vấn đề này. Ý nghĩa của mô hình nhiệt động lực học là rất lớn trong việc dự đoán độ bền các công trình xây dựng bằng xi măng hay các vật liệu khác như: sắt, bentonite và đất sét.



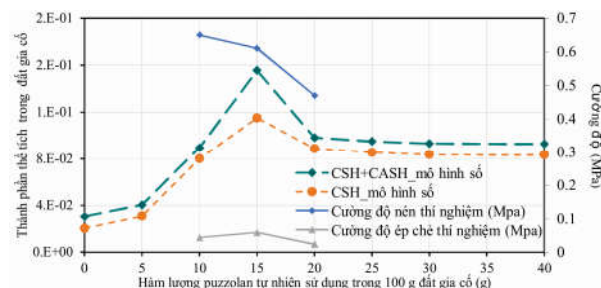
Hình 5: Sơ đồ hệ thống nhiều lớp bảo vệ của kho lưu trữ chất thải hạt nhân trong đất sét

4. NGHIÊN CỨU THIẾT KẾ CẤP PHỐI ĐẤT CÓ SỬ DỤNG PUZZOLAN TỰ NHIÊN, XI MĂNG VÀ VÔI

Nguyễn và nnk [18] đã thành công sử dụng mô hình nhiệt động lực học để thiết kế cấp phối gia cố đất basalt. Cấp phối này có sử dụng puzzolan tự nhiên khai thác tại Dak Nông, vôi và xi măng. Bằng vào mô hình nhiệt động lực học, hàm lượng khoáng C-S-H và C-A-S-H của từng cấp phối đã được dự đoán cho từng loại cấp phối. Biết rằng khoáng calcium silicate C-S-H là khoáng đóng góp lớn nhất cho khả năng cường độ của vật liệu xi măng (cường độ nén, cường độ ép chèn...) [19]. Do đó, cơ chế của phát triển tính chất cơ lý của đất gia cố phụ thuộc phần lớn vào hàm lượng C-S-H và C-A-S-H.

Kết quả của mô hình cho thấy mô hình nhiệt động học có thể dự đoán tương đối gần đúng việc phát triển cường độ của đất gia cố theo hàm lượng puzzolan sử dụng, từ đó mô hình nhiệt động học có thể sử dụng như một công cụ thiết kế cấp phối ban đầu nhằm tìm ra cấp phối tối ưu khi sử dụng puzzolan tự nhiên cho đất gia cố. Việc ứng dụng mô hình nhiệt động lực học vào nghiên cứu thành phần cấp phối gia cố

đất cũng gắn với nghiên cứu việc thủy hóa của các chất kết dính có tính chất như xi măng bao gồm: puzzolan tự nhiên, vôi và xi măng.



Hình 6: Hàm lượng C-S-H, C-S-H+C-A-S-H mô phỏng, Cường độ nén (thí nghiệm), Cường độ ép chèn (thí nghiệm) theo khối lượng puzzolan tự nhiên sử dụng [18]

5. KẾT LUẬN

Bài báo đã giới thiệu được các nguyên lý cơ bản của mô hình nhiệt động lực học như các phương trình cân bằng. Việc áp dụng mô hình nhiệt động lực học trong các nghiên cứu có liên quan đến việc sử dụng xi măng đã phổ biến trên thế giới. Đặc biệt là nghiên cứu ảnh hưởng của các phụ gia như tro bay, đá vôi khi thay thế một phần xi măng đến các sản phẩm khoáng thủy hóa được tạo ra. Điều này giúp dự đoán được ảnh hưởng đến cường độ của cấp

phối khi sử dụng từng hàm lượng các phụ gia này. Ngoài ra ảnh hưởng của nhiệt độ từ khoảng 0 đến 60°C đến thành phần thủy hóa của xi măng bền sunfate cũng đã được nghiên cứu bằng mô hình nhiệt động lực học. Tương tác giữa các lớp bảo vệ chất thải hạt nhân: thép/bentonite/bê tông/ đất sét cũng đã được nghiên cứu bằng việc sử dụng mô hình nhiệt

động lực học. Do vậy, mô hình nhiệt động lực học hoàn toàn có thể đáp ứng nghiên cứu quá trình thủy hóa của xi măng hay các vật liệu có tính chất xi măng như vôi, puzzolan tự nhiên trong đất. Trong giới hạn bài báo mới chỉ trình bày tổng quan nhất về nguyên lý của mô hình nhiệt động lực học do vậy cần có những trình bày chi tiết hơn trong các bài báo tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Lothenbach, D. Damidot, T. Matschei, and J. Marchand, "Thermodynamic modelling: State of knowledge and challenges," *Adv. Cem. Res.*, vol. 22, pp. 211–223, Jan. 2010.
- [2] L. Trotignon, V. Devallois, H. Peycelon, C. Tiffreau, and X. Bourbon, "Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste," *Phys. Chem. Earth*, vol. 32, pp. 259–274, 2007.
- [3] N. C. M. Marty, C. Tournassat, A. Burnol, E. Giffaut, and E. C. Gaucher, "Influence of reaction kinetics and mesh refinement on the numerical modelling of concrete/clay interactions," *J. Hydrol.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 58–72, 2009.
- [4] T. J. Tambach, M. Koenen, L. J. Wasch, and F. van Bergen, "Geochemical evaluation of CO₂ injection and containment in a depleted gas field," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 32, pp. 61–80, 2015.
- [5] S. Waldmann and H. Rütters, "Geochemical effects of SO₂ during CO₂ storage in deep saline reservoir sandstones of Permian age (Rotliegend) - A modeling approach," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 46, pp. 116–135, 2016.
- [6] G. Bourrié, F. Trolard, J. M. R. G. Jaffrezic, V. Maître, and M. Abdelmoula, "Iron control by equilibria between hydroxy-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 63, no. 19, pp. 3417–3427, 1999.
- [7] L. Liang, A. B. Sullivan, O. R. West, G. R. Moline, W. Kamolpornwijit, and C. Cf, "Reactive Barriers," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 20, no. 6, 2003.
- [8] H. C. Helgeson, D. H. Kirkham, and G. C. Flowers, "Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C," *Am. J. Sci.*, 1981.
- [9] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, and K. Scrivener, "Influence of limestone on the hydration of Portland cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 848–860, 2008.
- [10] H.-J. Kuzel and H. Pöllmann, "Hydration of C₃A in the presence of Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O and CaCO₃," *Cem. Concr. Res.*, vol. 21, no. 5, pp. 885–895, 1991.
- [11] T. Matschei, B. Lothenbach, and F. P. Glasser, "Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaSO₄–CaCO₃–H₂O," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 10, pp. 1379–1410, 2007.

- [12] K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K. Kjellsen, H. Justnes, and B. Lothenbach, “Hydration Mechanisms of Ternary Portland Cements Containing Limestone Powder and Fly Ash,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, pp. 279–291, Mar. 2011.
- [13] B. Lothenbach and F. Winnefeld, “Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, pp. 209–226, 2006.
- [14] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, and F. P. Glasser, “Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–18, 2008.
- [15] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, “Supplementary cementitious materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, 2011.
- [16] C. Yang, J. Samper, and L. Montenegro, “A coupled non-isothermal reactive transport model for long-term geochemical evolution of a HLW repository in clay,” *Environ. Geol.*, vol. 53, pp. 1627–1638, Feb. 2008.
- [17] A. Mon, J. Samper, L. Montenegro, A. Naves, and J. Fernández, “Long-term non-isothermal reactive transport model of compacted bentonite, concrete and corrosion products in a HLW repository in clay,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 197, pp. 1–16, 2017.
- [18] H. N. Nguyen, V. Q. Tran, A. Q. Ngo, and C. T. Ngo, “Application of thermodynamic model to mix design of stabilized soils,” *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 1295–1300, 2019.
- [19] A. A. Amer, T. M. El-Sokkary, and N. I. Abdullah, “Thermal durability of OPC pastes admixed with nano iron oxide,” *HBRC J.*, vol. 11, no. 2, pp. 299–305, 2015.