

基于磷石膏改性的水泥基充填料浆综合性能

左亚静¹, 赵惠惠^{1,2}, 王晓鹏³

(1. 山西工程科技职业大学, 山西 太原 030031; 2. 郑州大学土木工程学院, 河南 郑州 450000; 3. 山西运城建工集团有限公司, 山西 运城 044000)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。为了提高矿物资源综合利用率与充填采矿工艺, 以磷石膏、水泥与尾矿砂等矿物固体废料为集料制备矿山充填体材料, 开展料浆综合找作性能、矿物成分与微观形态的分析研究, 结合分子动力学模拟对水化物分子结构进行讨论。结果发现: 磷石膏的掺入使得水泥基充填料的坍落度显著提高, 泌水率下降, 抗压强度表现出上升趋势, 随养护时间增加, 材料强度值显著提高; 养护 28 d 的磷石膏改性充填体的强度值约为水泥基充填的 1.2 倍; 磷石膏改性充填料中的水化硅酸钙与钙矾石为主要水化产物; 扫描电子显微镜图像显示磷石膏改性充填料的微观结构较为致密, 微裂隙较少; 数值模拟结果表明水化硅酸钙的弹性模量明显高于钙矾石, 提高充填料强度性能的关键在于促进水化硅酸钙的形成。

关键词: 陶瓷及复合材料; 充填采矿; 磷石膏; 力学性能; 微观特性; 数值模拟

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.026

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 05-0184-06

引用格式: 左亚静, 赵惠惠, 王晓鹏. 基于磷石膏改性的水泥基充填料浆综合性能[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 184-189.

ZUO Yajing, ZHAO Huihui, WANG Xiaopeng. Study on comprehensive properties of cement-based backfill based on phosphogypsum modification[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 184-189.

矿山充填采矿法作为地下矿山开采过程中广泛应用的一种绿色采矿方法, 具有重要的环境保护意义和经济价值。该方法利用尾矿、废矿和其他固体废物充填矿井和空洞, 不仅可以有效保护矿山生态环境、节约土地资源、提高采矿效率和资源综合利用效率, 同时有效维护矿山结构的稳定性^[1-2]。近年来, 尾矿砂和粉煤灰的混合充填料已经在我国矿山充填采矿领域开始大规模工业应用^[3]。然而, 在矿山充填采矿的工程实践中, 未加处理的尾矿砂表现出低强度、易破碎等不良力学特性, 存在较高的灾害易发性, 阻碍了矿山充填采矿的长期稳定性和可持续性发展。因此, 尾矿砂工程特性的综合改良研究成为了充填采矿领域的学术前沿问题。

目前的研究普遍表明利用硅酸盐水泥、生石灰和石膏等凝胶剂对尾矿砂进行综合改良是提高其工程特性的一种可行方法^[4-5]。磷石膏作为一种绿色环保的新型胶凝材料, 具有不脱水、早强、成本低廉的突出优点, 可以替代水泥等传统无机凝胶材料对尾矿砂进行有效改良, 将其应用于矿山充填采矿中可以实现磷石膏的低成本和高效利用, 具有广阔的应用前景^[6]。然而, 关于磷石膏对充填料物理和力学性能的影响规律和作用机理的研究有限, 特别是考虑到综合改良过程中充填料微观结构的演化规律。因此, 需要进一步的研究来准确表征磷石膏复合改良充填料的力学性能, 并阐明其微观结构与力学行为之间的关系。

本文采用磷石膏掺入粉煤灰与尾矿砂集料中

收稿日期: 2022-11-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51964122)

作者简介: 左亚静 (1981-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为新型建筑材料。

制备的新型充填料试样，开展流动性、泌水率和强度实验，对混合充填料的物理及力学特性进行定量表征与评价。借助X射线衍射和扫描电子显微镜对凝胶充填料的矿物成分和微细观结构特征进行调查分析，最后通过分子动力学模拟手段对材料的力学性能进行了机理探究。

1 材料与方法

1.1 材料

实验采用的尾矿砂取自我国内蒙古赤峰市某矿区，外观呈灰色。通过室内破碎和筛分，测定了尾矿砂的颗粒级配曲线见图1。尾矿砂颗粒粒径小于10 mm，平均粒径 d_{50} 为1.35 mm。所用水泥为C30硅酸盐水泥熟料，容重为3 100 kg/m³，初、终凝时间在2和6 h。所采用市售磷石膏外观呈灰白色，粒径大小比例集中，一般为5~50 μm，遇水易结块，呈弱酸性。对三类材料采用X射线衍射（XRD）测试进行矿物分析（表1）。结果表明，磷石膏主要由CaO和SO₃组成，含量分别为

37.1%和42.5%，含有少量的SiO₂、Al₃O₂、MgO和P₂O₃。C30硅酸盐水泥含有大量的CaO，含量为63.8%，尾矿砂主要由CaO（17.1%）、SiO₂（38.6%）、Al₃O₂（18.4%）和Fe₃O₂（23.2%）。磷石膏的微观形貌照片见图2，呈细长柱状的磷石膏颗粒棱角度高，表面光滑，颗粒断面处的微观结构表明其内部呈多孔结构，部分颗粒的表面附着细小晶体杂质。

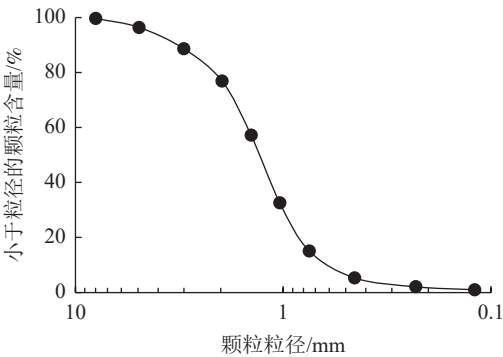


图1 尾砂颗粒级配曲线
Fig.1 Grain gradation curve of tailings

表1 不同物料的化学组成/%
Table 1 Chemical composition of different materials

物料	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₃ O ₂	MgO	Fe ₃ O ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₃	其他
磷石膏	37.1	5.3	42.5	5.7	3.3	0	0	2.2	2.9
水泥	63.8	16.5	0	8.5	4.5	4.1	0	0	2.6
尾矿砂	17.1	38.6	0	18.4	0	23.2	0	0	2.7

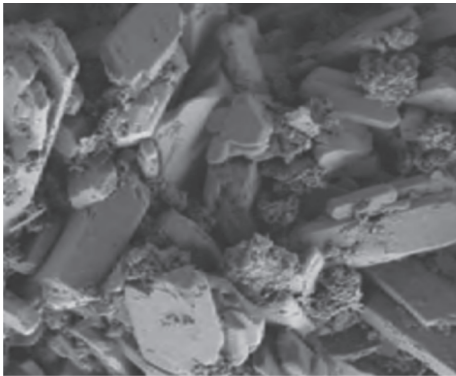


图2 磷石膏的微观形态特征
Fig.2 Microscopic morphological characteristics of phosphogypsum

1.2 样品制备

本研究开展了多组正交实验，确定了尾矿砂、水泥和磷石膏的基本质量配合比为4:1:2，用水量为固体混合物料的15%~20%，减水剂浓度调整为0.5%~1%，以满足矿山充填采矿法的基本要

求。此外，混合集料中加入聚羧酸减水剂以调节充填料的流动性能。混合充填料的详细制备程序如下：①对尾矿砂进行粉碎，并在烘箱中烘干24 h，得到干燥颗粒并进行称重；②将水泥、磷石膏粉末、聚羧酸减水剂与物料干拌混合；③在混合料中加入适量水搅拌至均匀后倒入模具中进行养护，达到规定养护时间后除去模具，得到混合充填料样品。

1.3 测试方法

浆料的材料流动性用混合充填料的坍落度进行表征。实验时将上述混合制备好的浆料装入流度锥漏斗，用漏斗顶部刮平，确保填充均匀，随后缓慢且垂直地提起漏斗，使浆料自由流出；当浆料停止坍落并且圆锥塔的最高点达到最低点时停止测量。记录流出浆料的坍落高度，用以评估浆料的流动性。

泌水率是评估混合浆料中水分释放速率的指

标,是充填料的泌水体积和膏体体积的比值。实验过程中将样品及模具放置在恒温室内,确保样品的周围环境保持一致,不会对水分释放产生影响。在 24 h 的间隔内对样品泌水体积和膏体体积进行测量,当样品的泌水率达到稳定状态或趋于恒定时认为实验完成。

无侧限抗压强度 (UCS) 测试采用应变控制式无侧限压缩应变仪,标准的立方体试样尺寸为 $150\text{ mm}\times 150\text{ mm}\times 150\text{ mm}$,对于具有不同养护龄期的混合物样品,在实验过程中均保持 0.02 MPa/s 的加载速率记载,以保证强度测试结果的准确性,最终应变达到 20% 后实验停止,采集样品的应力应变关系。

此外,为了调查混合充填料的矿物成分和微观结构特征,对不同养护龄期下的充填料进行了 XRD 测试和 SEM 测试。对于达到目标养护龄期下的充填料,将其浸泡在乙醇溶液中以阻止水化,然后将样品取出后进行冷冻干燥处理,取新鲜断面制备成 SEM 样品用于微观结果的观察。同时,取养护好的块状混合充填料碾碎至粉末,开展 XRD 测试。

2 实验结果

2.1 流动性与泌水率指标

充填料的坍落度和泌水率随不同含量的磷石膏的变化见图 3 和图 4。本研究采用的减水剂浓度分别为 1% 和 2%,高减水剂浓度对应更大的坍落度和较小的泌水率。总体来说,随着磷石膏质量比例的增加,充填料的坍落度近似呈线性下降。根据图 3 的结果,采用磷石膏综合改性充填料时,当膏体比例应为 72%~75% 时,坍落度处于 18~25 cm 之间,符合矿山充填采矿过程对于管道输送的相关规定^[7]。此外,充填料的泌水率随膏体比例的增加而下降,表明磷石膏对于浆料中的水分释放具有抑制作用。减水剂浓度同样影响了充填料的泌水率,当减水剂浓度为 1% 且膏体比例应为 72%~75% 时能够确保充填体的强度和稳定性,防止因水分释放而引起的松散或流失问题^[8]。

2.2 无侧限抗压强度实验结果

图 5 为不同养护龄期条件下的充填料试样的 UCS 实验结果。随着养护龄期的增加,磷石膏改性的充填料试样的抗压强度 σ_m 具有先迅速增加后

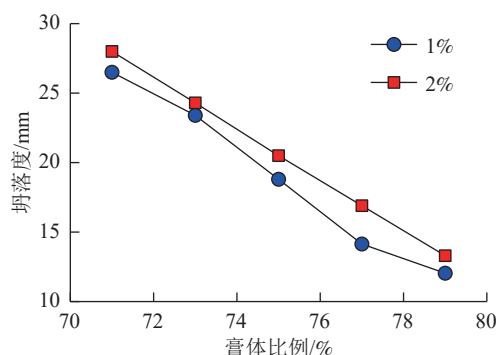


图 3 不同减水剂条件下坍落度-膏体比例曲线

Fig.3 Slump - paste ratio curve at different water reducing agent

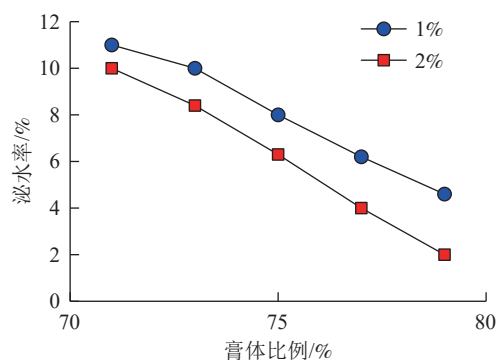


图 4 不同减水剂条件下泌水率-膏体比例曲线

Fig.4 Curves of bleeding rate and paste ratio at different water reducing agents

逐步稳定的变化趋势。养护 3、7、14 和 28 d 后材料的抗压强度分别为 2.22、3.36、5.32 和 5.61 MPa,表明养护龄期是混合充填料强度形成的重要因素。此外,本研究采用等质量比例的水泥熟料 (P.O 42.5) 取代磷石膏作为凝胶材料制备对比充填料试样,并进行相同的抗压强度的对比实验。从图中可以看出,采用磷石膏作为凝胶材料制备的充填料实验,其抗压强度明显高于水泥熟料改良充填料,养护 28 d 后的抗压强度是水泥基充填料的 1.3 倍,且在养护过程中充填料的抗压强度增速更快。

之前的研究指出,充填料强度受多种因素影响,如凝胶材料掺含量、水固比、集料配比、骨料级配及养护条件等。水泥基充填体所需水泥量为 180 kg/m^3 ,而磷石膏充填体只需 145 kg/m^3 。实际工程和市场调查显示,磷石膏改性充填料在满足 3 MPa 抗压强度目标时,经济成本为 75.5 元/ m^3 ,低于水泥基充填料的 98.0 元/ m^3 。因此,磷石膏是充填采矿中一种综合改良效果好且经济性高的凝胶材料。

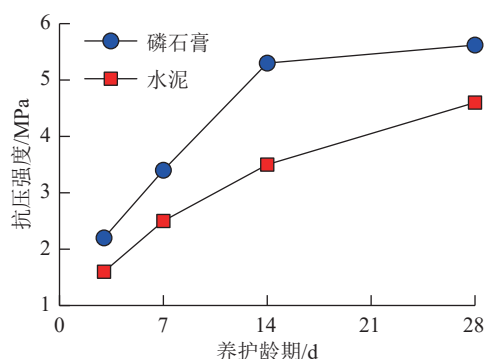


图5 不同胶凝剂条件下抗压强度-养护龄期关系曲线
Fig.5 Relationship between compressive strength and curing age at different gelling agent conditions

2.3 矿物成分与微观结构调查

对养护 3 d 和 28 d 的复合充填料进行测试了 XRD 测试, 结果见图 6。衍射图谱中衍射峰的高度代表矿物成分含量, 峰值越高表明该矿物成分占比越大。从图中可以看出, 养护 3 d 的充填料含有大量的水化硅酸钙 (C-S-H) 和少量的 CaO, 这表明养护 3 d 的充填料内部的水化反应不完全, 可能归因于磷石膏水解速率较慢。在养护 28 d 后, 充填料的中产生大量的钙矾石 AFt 和氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 充填料的强度和稳定性显著提高。此

外, 矿物成分测试结果显示充填料内无有毒物质, 符合生态环保要求^[9]。

养护 3 d 和 28 d 的磷石膏改性充填料的 SEM 图像见图 7。结果表明, 在养护 3 d 时, 充填料内部出现明显的针状钙矾石, 其包裹在水泥胶结物表面, 促使颗粒凝聚化, 增强了颗粒的粗糙程度。同时, 水化反应的不充分导致充填料内部存在较多的微观缺陷, 如大体积孔隙和微裂隙等, 这对填料整体的结构稳定性造成不利影响。当养护 28 d 后, 大量的水化硅酸钙之间形成紧密的机械咬合, 颗粒间接触增强, 钙矾石与其他水化物相互胶结, 大体积孔隙和微裂隙转化为小体积孔隙, 样品的致密程度增加。微观结构特征表明经过一定时间的养护后, 磷石膏充填料内部形成了稳定、致密的整体骨架结构, 有效提升了充填料的结构稳定性和力学性能。

3 数值模拟结果

采用分子动力学模型对磷石膏改性水泥基充填体的压缩过程进行数值模拟分析。在水化反应充分的充填料结构中, 水化硅酸钙凝胶和针状钙

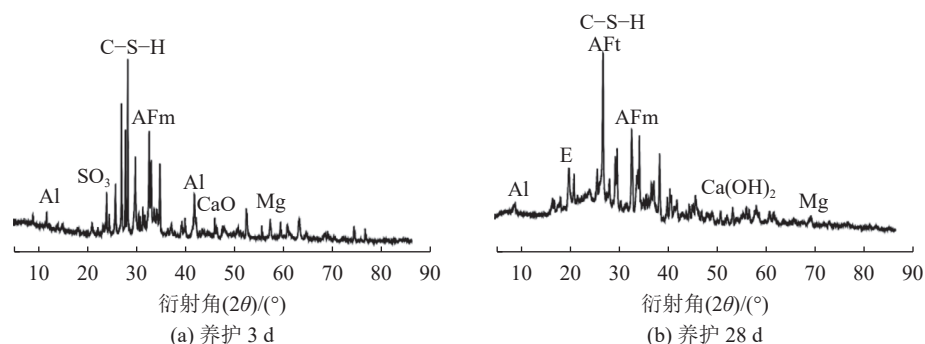


图6 充填料矿物成分的 XRD
Fig.6 XRD of mineral composition of filling materials

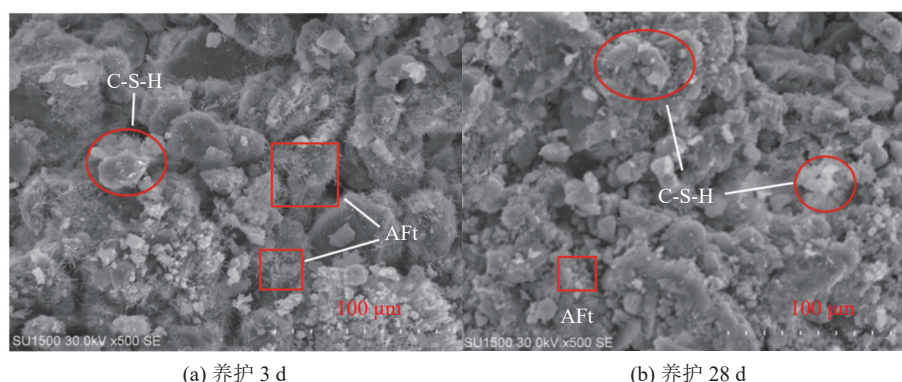


图7 充填料的微观形貌
Fig.7 Micromorphology of filling materials

矾石的体积占比可达 50% ~ 60%，是决定充填料强度和耐久性能的主要物质。水化硅酸钙的形貌为纤维状晶体到网状非晶态的过渡状态，钙矾石主要为针状晶态。本研究基于 Lammmps 数值分析软件建立了复合材料的分子动力模型，考虑到充填料内部的颗粒黏结强度，选用的复合材料模型为平行黏结接触关系模型，该模型可以模拟胶

结颗粒间的相互作用，使得模型内部可以传递力和力矩^[10]。数值模拟采用的力场为 Compass，粒子运动采用 Verlet 算法计算，根据正则系综得到结构优化和能力最小化后计算其力学性能，构建的模型见图 8。充填料分子动力学优化前后力学性能指标计算结果见表 2，其中 AC-1 组的 $m(\text{AFt}):m(\text{C-S-H})=2$ ，AC-2 组的 $m(\text{AFt}):m(\text{C-S-H})=0.5$ 。

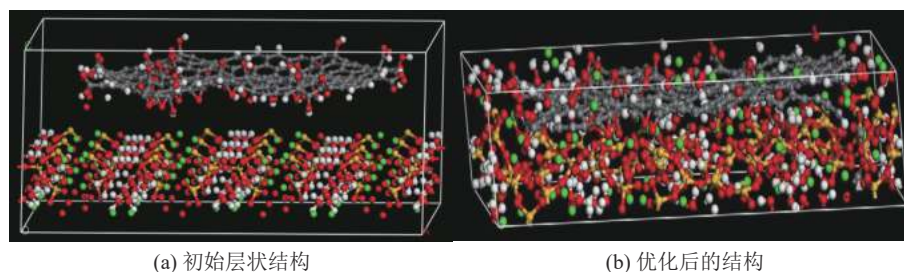


图 8 磷石膏改性充填料的分子动力模型

Fig.8 Molecular dynamic model of phosphogypsum modified filling materials

表 2 充填料分子动力学优化前后的力学参数
Table 2 Mechanical parameters before and after molecular dynamics optimization

力学指标	Aft	C-S-H	AC-1	AC-2
弹性模量/GPa	2.3	37.6	27.5	31.7
体积模量/GPa	6.5	13.8	11.9	15.2
泊松比	0.39	0.28	0.21	0.24

C-S-H 与 AFt 复合材料经过分子动力学优化后，两种不同材料界面受引力作用存在一定结合力。由表 2 可知，C-S-H 的弹性模量高于 AFt。此外，不同钙矾石与水化硅酸钙质量比的复合材料性能存在较大差异，弹性模量随着 C-S-H 比例提高而增大。出现该现象的原因是 AFt 弹性模量相对较低，容易被压缩，而 C-S-H 凝胶比例提高时，复合材料的压缩变形程度下降，承载能力提升。因此，在胶结充填体材料的配比设计时，应采用水化反应生产较多水化硅酸钙的凝胶材料。

4 结 论

(1) 随着磷石膏含量的增加，改性水泥基充填料的坍落度和泌水率呈线性下降趋势。采用磷石膏综合改性充填料时，膏体比例为 72% ~ 75% 且减水剂浓度为 1.0%，能够满足管道输送和经济性要求。

(2) 随着养护时间的增加，UCS 值显著提高，在养护 28 d 时间后，磷石膏改性充填料的抗

压强度达到了 5.61 MPa。经过 7 d 养护的磷石膏改性水泥基充填料强度超过 3 MPa，即可达到支撑顶板围岩的要求，而水泥基充填料则需要养护至少 14 d，并且采用磷石膏作为凝胶材料的经济性更好。

(3) 当水化反应生成的针状钙矾石包裹在水泥胶结物表面，促使颗粒凝聚化；水化硅酸钙之间紧密的机械咬合特征，降低了充填料孔隙度，从而形成稳定、致密的骨架结构，提升了磷石膏复合改良充填料的结构稳定性和力学性能。

(4) 分子动力学数值模拟和表明水化产物中的钙矾石强度弱于水化硅酸凝胶，充填料的力学性能随水化硅酸钙所占比例的增多而提高。在水泥基充填料的配比设计时，应采用水化反应生产较多水化硅酸钙的凝胶材料。

参考文献：

- [1] 卢君勇, 吴浪, 阳开, 等. 龙四川省马边老河坝磷矿重金属污染分析[J]. 矿产综合利用, 2022(2):187-193.
- LU J Y, WU L, YANG K, et al. Analysis of heavy metal pollution in the environment of Laoheba phosphate mine in Mabian Rregion, Sichuan province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):187-193.
- [2] 李夕兵, 刘冰, 姚金蕊, 等. 全磷废料绿色充填理论与实践[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9):1845-1865.
- LI X B, LIU B, YAO J R, et al. Theory and practice of green filling of all-phosphorus waste[J]. China Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(9):1845-1865.

- [3] 卓庆奉, 巴蕾, 王奇峰. 掺粉煤灰的混合充填骨料配比优化实验[J]. 矿产综合利用, 2021(3):187-192.
- ZHUO Q F, BA L, WANG Q F. Optimum experiment of aggregate proportion for mixed filling with fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):187-192.
- [4] 张友锋, 付玉华. 基于正交实验充填体力学性能及配比优化研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(10):114-122.
- ZHANG Y F, FU Y H. Optimization study of mechanical properties and proportioning of filling body based on orthogonal experiment[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2021, 11(10):114-122.
- [5] 王圳, 张均, 陈芳, 等. 贵州省磷矿固体废弃物治理现状与建议[J]. 矿产综合利用, 2019(1): 11-15.
- WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Present situation and suggestion of management of phosphate rock solid waste[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1): 11-15.
- [6] 冯国瑞, 贾学强, 郭育霞, 等. 废弃混凝土粗骨料对充填膏体性能的影响[J]. 煤炭学报, 2015, 40(6):1320-1325.
- FENG G R, JIA X Q, GUO Y X, et al. Influence of waste concrete coarse aggregate on the performance of filling paste[J]. Journal of Coal, 2015, 40(6):1320-1325.
- [7] 兰文涛, 吴爱祥, 王贻明. 凝水膨胀充填复合材料的配比

- 优化与形成机制[J]. 复合材料学报, 2019, 36(6):1536-1545.
- LAN W T, WU A X, WANG Y M. Ratio optimization and formation mechanism of condensate swelling filled composites[J]. Journal of Composite Materials, 2019, 36(6):1536-1545.
- [8] 杨晓炳, 王永定, 高谦, 等. 利用脱硫灰渣和粉煤灰开发充填胶凝材料[J]. 矿产综合利用, 2019(4):130-134.
- YANG X B, WANG Y D, GAO Q, et al. Research on a new cementitious materials with desulphurization ash and fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):130-134.
- [9] 姜关照, 吴爱祥, 王贻明, 等. 生石灰对半水磷石膏充填胶凝材料性能影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1):86-93.
- JIANG G Z, WU A X, WANG Y M, et al. Effect of quicklime on the properties of semi-anhydrous phosphogypsum-filled cementitious materials[J]. Journal of Silicate, 2020, 48(1):86-93.
- [10] 单志伟, 李凤久, 刘立伟, 等. 超细粉磨活化河北某磷矿粉实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2):55-59.
- SHAN Z W, LI F J, LIU L W, et al. Experimental study on activation of a phosphate rock powder in Hebei by ultrafine grinding[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):55-59.

Study on Comprehensive Properties of Cement-based Backfill based on Phosphogypsum Modification

ZUO Yajing¹, ZHAO Huihui^{1,2}, WANG Xiaopeng³

(1. Shanxi University of Engineering Science and Technology, Taiyuan 030031, Shanxi, China; 2. School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China; 3. Shanxi Yuncheng Construction Engineering Group Co., Ltd., Yuncheng 044000, Shanxi, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. In order to improve the comprehensive utilization of mineral resources and mining technology, mine filling materials are prepared from mineral solid wastes such as phosphogypsum, cement and tailing sands as aggregates, analytical studies of the slurry's comprehensive search performance, mineral composition and microscopic morphology are carried out, and the molecular structure of hydrides is discussed in conjunction with molecular dynamics simulations. The results showed that the addition of phosphogypsum significantly increased the slump of the modified filler, decreased the bleeding rate, and the compressive strength showed a rising trend. The strength value of the modified filler increased significantly with the curing time. The strength of phosphogypsum modified backfill after curing for 28 d is about 1.2 times that of cement backfill. Calcium silicate hydrate and ettringite in phosphogypsum modified filling materials are the main hydration products. SEM image shows that the microstructure of phosphogypsum modified filling materials is relatively compact and there are few micro-cracks. The numerical simulation results show that the elastic modulus of calcium silicate hydrate is higher than that of ettringite. The key to improving the strength of filling material is to promote the formation of calcium silicate hydrate.

Keywords: Ceramics and composites; Filling mining; Phosphogypsum; Mechanical Properties; Microscopic characteristics; Numerical simulation