

磷矿渣改性水泥基充填料的渗透性能及其微观结构

付洋¹, 韩亮², 陈泰霖³

(1. 内江职业技术学院, 四川 内江 641100; 2. 中国矿业大学矿业工程学院, 江苏 徐州 221116; 3. 山东大学 土建与水利学院, 山东 济南 250100)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。采用碱激发混合法制备了4种不同磷矿渣掺量的水泥基充填料, 对养护过程中的改性充填料开展渗透率、核磁共振(NMR)与电子显微镜扫描(SEM)实验。结果表明: 随磷矿渣掺量增加, 水泥基充填料试件的抗压强度呈现先增后减的变化趋势, 渗透率呈现先减后增的非线性变化趋势, 且两者均在4%时达到极值; 经过养护1~28 d的充填料试件弛豫时间(T₂)分布曲线均为双峰分布, 代表小孔隙的峰占比超过80%, 代表大孔隙的峰占比随养护时间增加而逐渐降低; 根据SEM图像可以看出一定掺量的磷矿渣能够促进水化反应的发生, 使得材料的孔隙显著减少; 磷矿渣为4%时, 水泥基充填料的密实度较好, 抗渗性能和强度达到较佳, 据此可以确定磷矿渣改性水泥基充填料的较佳掺量是4%。

关键词: 陶瓷及复合材料; 充填料; 磷矿渣; 强度; 渗透系数; 微观结构

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.007

中图分类号: TD989;TU411 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)02-0041-05

引用格式: 付洋, 韩亮, 陈泰霖. 磷矿渣改性水泥基充填料的渗透性能及其微观结构[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 41-45.

FU Yang, HAN Liang, CHEN Tailin. Permeability and microstructure of phosphate slag modified cement-based filling material[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 41-45.

伴随深部采矿工程的发展, 当前对巷道衬砌防渗材料的性能要求也越来越高^[1]。深部地下环境的复杂性和不稳定性已成为采矿工程安全的重要威胁^[2]。当前, 世界范围内普遍采用的充填料对巷道围岩进行加护处理, 其在应用过程中也存在一定的问题, 例如在地下水和地应力的长期作用下容易出现巷道充填体衬里开裂的现象, 对围岩支护体系的稳定性十分不利^[3]。因此, 采用高抗渗性能和良好耐久性的充填体进行巷道支护是阻碍裂隙扩大和围岩失稳的重要环节。水泥基尾砂作为充填体材料之一^[4], 具有防渗效果不足、耐久性较差等诸多问题。采用掺合料一种较为有效的材料改性手段, 能够有效地防止充填料发生渗漏破坏, 同时尾砂废料的合理利用还具有防治矿山环境污染的生态修复功能^[5]。

磷矿渣是制磷化工产业中一种常见的副产

品, 一般地, 每生产1 t的高质量黄磷产品, 就会附带约7 t重的磷矿渣, 是一种产量巨大的工业废渣。磷矿渣是一种由磷硅石四面体组成的无机材料, 主要矿物成分为磷酸钙, 可用于改良水泥基浆料的活性, 磷矿渣掺合料能显著改善水泥基材料的抗碳化、抗冻和抗渗性能^[6]。对比其他类型的矿渣材料, 磷矿渣的突出优势在于具有较强的化学活性。磷矿渣的胶凝特性有利于提升水泥浆微观结构的致密程度, 并显著增强材料防渗透性^[7]。Marsh等^[8]研究了充填料渗透系数与磷矿渣掺量的关系, 发现经过3%磷矿渣改性后的渗透系数降低1.5倍左右; Mei等^[9]开展对充填料开展磷矿渣的碱激发改性实验, 指出磷矿渣土与水泥的掺和比为1:2左右时, 抗渗性能达到较佳。然而, 当前采用磷矿渣对水泥基充填体的渗透性进行改良的研究还不够丰富。

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 四川省科技厅资助项目(K20190056); 江苏省重点研发项目(212400410184)

作者简介: 付洋(1982-), 女, 讲师, 主要从事新型建筑材料方面的研究。

因此, 本研究用不同掺量的磷矿渣进行改性水泥基复合填充料的制备, 通过开展室内实验获得了渗透系数、孔隙分布量化结果与微观结构图像, 对材料抗渗性能和微观结构特征进行深入分析, 进而通过相关实验结果揭示磷矿渣对水泥基填充料抗渗性能与微观结构的影响规律。

1 样品制备与实验方法

1.1 原材料

(1) 尾砂材料

本研究采用填充料的骨料为全尾砂, 经过击实实验发现该土的较优含水率为 15.2%。结合筛分和密度计法测得的颗粒级配曲线, 全尾砂颗粒主要由粗砂和细砾组成, 其中粗砂(粒径处于 0.5~1.0 mm)的掺量为 41.8%, 细砾(粒径大于 1 mm)掺量为 45.4%。

(2) 胶凝剂

胶凝剂为复合硅酸盐水泥熟料, 标号 P.C42.5, 水泥的初凝和终凝时间分别为 60 min 和 16 h, 颗粒的比表面积是 325 m²/kg。

(3) 磷矿渣

表 1 给出了磷矿渣微粉颗粒的基本技术性能指标。X 射线衍射图谱见图 1, 从实验结果中对材料矿物组分进行划分。本研究采用的半定量法通过 XRD 衍射谱中各峰的强度值间接计算不同成分的质量分数, 磷矿渣矿物组成为: 磷矿石 75.2%, 钙长石 10.3%, 方解石 6.5%、斜长石 4.9%、伊利石 3.1%。

表 1 磷矿渣的基本技术性能指标

Table 1 Basic technical properties of bentonite

比表面积/ (m ² /g)	含水量/%	密度 (cm ³ /g)	液限/%	塑性 极限/%	活性 指数/%
525	8.5	1.75	91	48	85

1.2 样品制备

采用碱性激发混合法制备致密均质的胶结填充料样品。首先在水泥熟料与尾砂混合物中注入一定比例的磷矿渣, 连续搅拌 10 min 后静置 48 h。然后将 NaOH 和 Na₂SiO₃ (水玻璃) 溶液制成的碱性激发剂。最后, 按照 15% 质量含水量添加蒸馏水到料浆中, 并继续搅拌至均匀。实验中保持水泥+磷矿渣组成的胶凝剂为总物料质量的 20%, 采用 5 种磷矿渣掺量 (0、2%、4%、6% 和 8%) 等量替代水泥进行胶结填充料试样的制备。

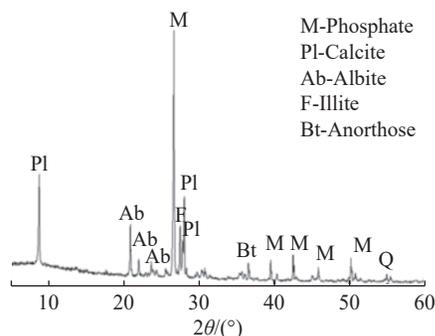


图 1 磷矿渣的 XRD

Fig.1 X-ray diffraction pattern of bentonite

1.3 实验方法

(1) 柔性壁渗透实验: 采用 TST-50B 型柔性壁渗透仪 (FWPT) 进行渗透系数的测定, FWPT 测试过程依据国家标准《土工合成材料-防渗性能》GBT-19979.2 (2006) 第 2 章的方法, 采用变水头的测试条件获取试样的渗透系数 K (cm/s)。

(2) 核磁共振实验: 本研究采用 NMR23-50H 型号核磁共振分析仪对不同掺量水泥基填充料的饱和试样开展 NMR 扫描, 塑对试样进行 48 h 的抽气饱和, 得到了弛豫时间 T_2 和信号强度的关系曲线。

(3) 电镜扫描实验: 通过扫描电子显微镜 (EM-30C 型) 对试样开展微观结构的观测。实验中先对水泥基填充料样品的表面进行切样, 得到的样品高度约为 5 mm; 再将样品进行真空冷冻干燥处理, 最后将处理后的样品开展 SEM 实验获取微观图像。

2 实验结果与讨论

2.1 渗透实验结果

在柔性壁渗透 (FWPT) 实验中, 测试了不同磷矿渣掺量和养护时间下复合泥浆样品的渗透系数 K , 结果见图 2。根据图 2a, 不同养护时间的改性填充料试样的 K 随着磷矿渣掺量增加总体下降, 变化趋势呈非线性特征, 在磷矿渣掺量为 4% 时达到极小值, 超过 4% 后渗透系数明显提高。根据图 2b, 不同磷矿渣掺量的复合水泥基填充料的 K 随养护时间增加而不断降低, 且 K 在养护 0~14 d 范围内变化幅度较显著, 之后的变化较平缓。实验结果表明掺加磷矿渣微粉可以有效地增加填充料试样的抗渗性能, 但当掺入的磷矿渣掺量过高时, 抗渗性能有所下降。究其原因, 主要是因为少量的磷矿渣与水泥之间存在表面相互作用而加速

水泥水化反应，通过结晶效应形成胶凝状的团聚体；而磷矿渣圆球度较高，渗透性较好，且不能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生化学反应，过量的磷矿渣会阻碍水泥水化凝胶的形成，导致填充料渗透性的提高^[10]。

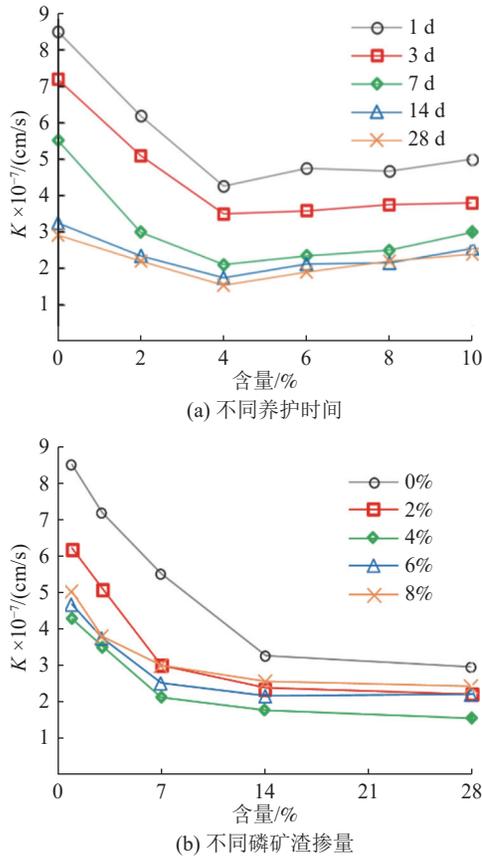


图 2 填充料试样的渗透实验结果
Fig.2 Penetration test results of filling material samples

2.2 核磁共振实验结果

核磁共振实验得到的 T2 曲线能够反映出试样内部孔隙结构分布，T2 值大小与孔隙体积成正比^[11]，通过 NMR 实验得到的 T2 曲线变化规律可反映材料内部孔隙结构的特性。不同养护时间和磷矿渣掺量条件下试样的 T2 分布曲线见图 3。需要注意的是，经过 1 d 和 7 d 养护的部分样品在浸水条件下出现崩解破坏，导致 NMR 实验无法开展。不同龄期和磷矿渣掺量的改性填充料的 T2 分布曲线出现了 P1 和 P2 两个峰值点，即曲线呈复合双峰分布形式，双峰峰值间具有较大差异，P1 峰纵坐标显然比 P2 峰高，说明改性填充料的孔隙以尺寸较小的孔隙为主，大孔隙占比较少。由实验获得了复合填充料在不同磷矿渣与养护龄期条件下的双峰分布指标，结果见表 2。P1 峰的比例在养护时间增加过程中总体上呈上升趋势，而 P2 峰的比例整体上

呈下降趋势。实验结果显示随着改性充填体水化反应持续发生，尾砂胶结体间的裂隙与孔隙逐渐缩小，微观结构的致密度有所提升。在养护龄期相同的条件下，磷矿渣掺量为 4% 的试样 T2 曲线覆盖面积较小，且 P2 的比例同样处于极低值，说明 4% 质量掺量的磷矿渣对微观结构的改性效果较佳。

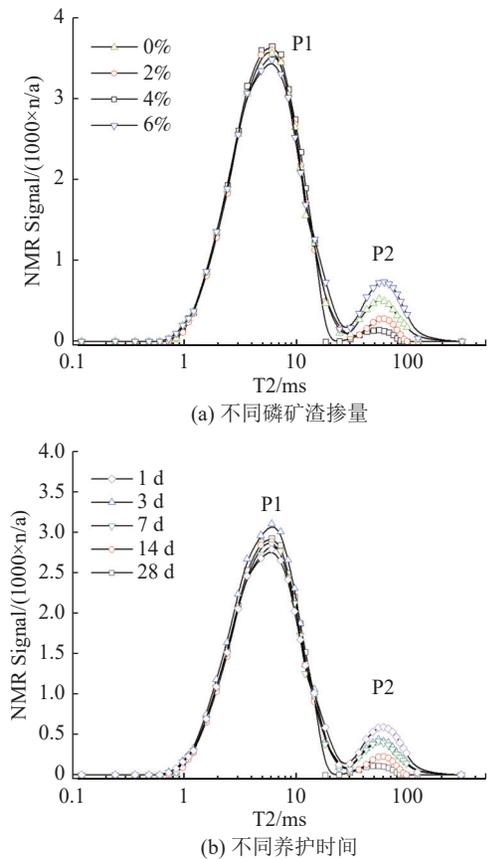


图 3 改性填充料试样的 NMR 实验结果
Fig.3 NMR results of filling material

2.3 SEM 实验结果

图 4 给出了填充料 SEM 图片，从中可以观察到磷矿渣的掺量和试样养护时间对微观形貌的影响较为显著。当磷矿渣掺量为 0 时，养护 7 d 的填充料试样内存在多个大孔隙，胶结物质的结构排列疏松（图 4a）；当磷矿渣掺量为 4% 时，填充料养护 7 d 的微观结构更加密实，孔隙的数量和尺寸大幅度下降（图 4b）；当磷矿渣掺量为 6% 时，由于没有形成丰富的水化胶凝产物以增加粘结度，尾砂胶结体之间出现大量的内部缺陷，裂纹连通程度较高（图 4c）。当养护时间为 28 d 时，在磷矿渣掺量为 4% 的填充料试样内出现了大量纤维状的硅酸钙水合物（C-S-H）与针棒状钙矾石。这些水化形成的凝胶产物在尾砂中能起到填

补充填料内部孔隙同时黏结砂粒的作用，使得充填料试样结构更加密实，强度更高（图 4d）。

表 2 改性充填料试样的核磁信号分布特征指标
Table 2 NMR signal distribution characteristic index of modified filling material

含量/%	峰值型号	1 d		3 d		7 d		14 d		28 d	
		T2 区域	比例/%	T2区域	比例/%						
0	P ₁	25856	87.49	23758	87.78	22040	87.97	21302	88.06	21050	88.12
	P ₂	3693	12.51	3305	12.22	3042	12.03	3014	11.94	2387	11.88
2	P ₁	23058	88.04	21025	88.09	20894	88.34	20514	88.95	20116	89.05
	P ₂	3140	11.96	2885	11.91	2737	11.66	2622	11.05	2286	10.95
4	P ₁	26532	89.59	20542	90.55	20410	90.65	20005	90.82	19885	90.95
	P ₂	3069	10.41	2142	9.45	2078	9.35	2024	9.18	1968	9.05
6	P ₁							28254	89.81	30422	90.06
	P ₂							3259	10.19	3344	9.94

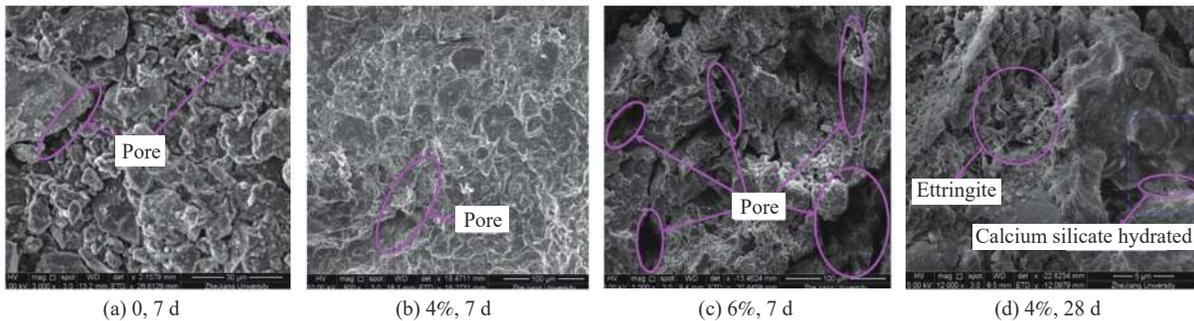


图 4 改性充填料的 SEM
Fig.4 SEM of modified filling material

综合微观实验结果，当一定掺量的磷矿渣与水泥混合掺入尾砂集料中，形成了尾砂与胶结料的混合物，混合物与水充分接触后发生快速水化反应，生产出大量的纤维状水化硅酸钙^[12]。由于水化硅酸钙比表面积远大于普通尾砂颗粒，且具有较大的表面能和强吸附作用，使得水化物中存在的钙离子与尾砂颗粒表面吸附的其他阳离子发生离子交换反应，进而引起颗粒的紧密结合与团聚。由水化反应形成的团聚结构在充填料体系中起到骨架作用，从而提高水泥基充填料的密实性与抗渗性能。然而，当磷矿渣的掺量过高时，能吸附自身体积 3~5 倍的水量，故水泥水化的需水量更高，导致内部干燥裂隙增多，密实程度明显下降。因此，当磷矿渣掺量为 4% 时，试样的抗渗特性较佳，孔隙含量较低，故确定 4% 的磷矿渣为充填料较佳改性掺量。

3 结 论

(1) 充填料的渗透系数随磷矿渣掺量的增加呈先减后增的变化趋势，掺量为 4% 时抗渗性能较好；渗透系数在养护龄期为 0~14 d 快速下降，

在 14~28 d 内基本不变。

(2) 随着水化反应进行，磷矿渣改性充填料中的大孔隙逐渐闭合，微观结构逐渐致密，磷矿渣掺量为 4% 的试样孔隙掺量较低。

(3) 不含磷矿渣和掺量过高的充填料孔隙较多，磷矿渣掺量为 4% 的充填料内部生成了大量水化硅酸钙，改善了充填料内部的孔隙结构，进而提升了材料的抗渗性能。

参考文献：

[1] 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.
[2] 杨志强, 王永前, 高谦, 等. 金川镍矿废弃物在充填采矿中利用现状与展望[J]. 矿产综合利用, 2017(3):22-28.
YANG Z Q, WANG Y Q, GAO Q, et al. Current status and prospect of Jinchuan nickel mine waste utilization in fill mining[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(3):22-28.
[3] 李文臣. 硫酸盐对胶结充填体早期性能的影响及其机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2016.

LI W C. Research on the effect of sulfate on the early performance of cemented filler and its mechanism[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2016.

[4] 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.

[5] 李欣, 郭利杰, 许文远. 某铁矿全尾砂胶结充填实验研究[J]. 中国矿业, 2018, 27(S1):211-215.

LI X, GUO L J, XU W Y. Experimental study on the colloid filling of the whole tailing sand in an iron ore mine[J]. China Mining Industry, 2018, 27(S1):211-215.

[6] 包明, 吴雄, 杨文, 等. 黄磷渣改性对水泥复合胶凝材料性能的影响[J]. 矿产综合利用, 2019(4):122-125.

BAO M, WU X, YANG W, et al. Influence of the modification phosphorus slag on the properties of cement composite cementitious materials[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):122-125.

[7] 兰文涛, 吴爱祥, 王黎明, 等. 半水磷石膏充填体离子固化与尺寸效应[J]. 中国环境科学, 2019, 39(1):210-218.

LAN W T, WU A X, WANG Y M, et al. Ionic curing and size effect of semi-aqueous phosphogypsum filler[J]. China Environmental Science, 2019, 39(1):210-218.

[8] Marsh A, Heath A, Patureau P, et al. Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals[J]. Applied Clay Science, 2018, 166(1):250-261.

[9] Mei X P, Zheng H W, Qiu G X, et al. Effects of alkali on one-part alkali-activated cement synthesized by calcining bentonite with dolomite and Na_2CO_3 [J]. Applied Clay Science, 2017, 139.

[10] 王亚洁. 新型膨胀性胶凝充填材料研制与工程特性研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2020.

WANG Y J. Research on the development and engineering characteristics of new expansive colloid filling material[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2020.

[11] 安然, 孔令伟, 黎澄生, 等. 炎热多雨气候下花岗岩残积土的强度衰减与微结构损伤规律[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(9):1902-1911.

AN R, KONG L W, LI C S, et al. Strength attenuation and microstructural damage pattern of granite residual soil under hot and rainy climate[J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(9):1902-1911.

[12] 彭饶, 陈伟, 李秋, 等. 硫酸钠激发尾矿充填材料的性能与微观结构[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3):685-691.

PENG R, CHEN W, LI Q, et al. Properties and microstructure of sodium sulfate-inspired tailings filling materials[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3):685-691.

Permeability and Microstructure of Phosphate Slag Modified Cement-Based Filling Material

FU Yang¹, HAN Liang², CHEN Tailin³

(1. Neijiang Vocational and Technical College, Neijiang 641100, Sichuan, China; 2. China School of Mining Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China; 3. School of Civil Engineering and Hydraulic Engineering, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. In order to improve the impermeability and microstructure of the impermeable wall materials, four kinds of calcium-based bentonite modified and filling material with different dosages were prepared under the action of alkali excitation reaction. The modified and filling material samples in the curing process were tested by flexible wall penetration (FWPT), nuclear magnetic resonance (NMR) scanning and electron microscope scanning (SEM). The results show that the permeability coefficient of filling material samples decreases first and then increases with the increase of bentonite content, and reaches a minimum value when the content of bentonite is 4%. The relaxation time (T₂) distribution curves of the filled material specimens after curing from 1 to 28 d were all bimodal, with more than 80% of the peaks representing small pores, and the percentage of the peaks representing large pores decreasing with the increase of curing time. According to SEM images, it can be seen that a certain amount of calcium bentonite can promote the occurrence of hydration reaction, and the porosity of the material is significantly reduced. At 4% phosphate slag, the cementitious filler has the best compactness and better impermeability and strength. Accordingly, it can be determined that the better dosage of phosphate slag modified cementitious filler is 4%.

Keywords: Ceramics and composites; Filling material; Phosphate slag; Strength; Permeability coefficient; Microstructure