第 48 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 1
2020 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190314

生石灰对半水磷石膏充填胶凝材料性能影响

姜关照[1]，吴爱祥[1]，王贻明[1]，李剑秋[2]

(1. 北京科技大学土木与资源工程学院，北京 100083；2. 贵州大学化学与化工学院，贵阳 550025)

摘　要：由于可溶性 P_2O_5、F^-等杂质的影响，半水磷石膏(HPG)胶凝活性较差，凝结速率慢。与水泥熟料相比，生石灰改性后的 HPG 强度性能显著提高，可以作为半水磷石膏充填胶凝材料(HCM)应用于采空区充填。室内试验表明，随着生石灰添加量的增加，HCM 凝结时间和泌水率呈先快速下降后缓慢上升规律，抗压强度变化则相反，同时浸出液中总磷和氟化物浓度逐渐降至Ⅰ类固体废弃物标准允许值以下。综合考虑充填性能和环保性，HCM 最佳生石灰添加量为 2.0%(质量分数)。生石灰使可溶性 P_2O_5、F^-转化为 $Ca_3(PO_4)_2$ 和 CaF_2 等难溶性沉淀，加速 HPG 水化，增加二水石膏晶体接触点数目，提高 HCM 充填性能。HCM 浸出液 pH 实验值均低于理论值，说明 HPG 水化过程中共晶 P_2O_5 会溶为可溶性 P_2O_5，降低充填体碱度。

关键词：生石灰；半水磷石膏；材料性能；改性机制；矿山充填
中图分类号：TD853　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)01–0086–08
网络出版时间：2019–08–29



Effect of Lime on Properties of Filling Cementitious Material Prepared by Hemihydrate Phosphogypsum

JIANG Guanzhao[1], *WU Aixiang*[1], *WANG Yiming*[1], *LI Jianqiu*[2]
(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The gelling activity of hemihydrate phosphogypsum (HPG) is poor and its setting process is slow due to the effect of soluble impurities such as P_2O_5 and F^-. Compared to cement clinker, the strength of HPG modified with lime as a hemihydrate phosphogypsum filling cementitious material (HCM) for goaf filling can be improved. The setting time and bleeding rate of HCM decrease rapidly and then increase slowly, and the compressive strength reverses with the increase of lime. Also, the concentration of total phosphorus and fluoride in the HCM leaching solution gradually decreases to below the standard values from the National Standard of Class I Solid Wastes. For the filling performance and environmental protection, the optimum mass fraction of lime in HCM is 2.0%. Lime can transform soluble P_2O_5 and F^- into insoluble precipitates such as $Ca_3(PO_4)_2$ and CaF_2 to accelerate HPG hydration, increase the number of dihydrate gypsum crystal contact points, and further improve the HCM filling performance. The experimental pH value of HCM leaching solution is lower than the theoretical value, indicating that P_2O_5 in crystal can dissolve into soluble P_2O_5 in the process of HPG hydration, thus leading to a decreased alkalinity of backfill.

Keywords: lime; hemihydrate phosphogypsum; material properties; modification mechanism; mining backfill

半水磷石膏是指半水湿法磷酸生产中用硫酸处理磷矿时产生的固体废渣，其主要物相为半水石膏[1–2]。与建筑石膏和高强石膏等商品化石膏不同，半水磷石膏是一种酸性条件下的化学合成物，除了大量半水石膏外，还含有少量的磷、氟、有机物、碱金属、酸不溶物等杂质[3–4]。杂质的存在极大的抑制了半水磷石膏胶凝性，降低了其利用价值[4]。

半水磷石膏杂质主要有可溶 P_2O_5、可溶 F^-和有机物等。可溶 P_2O_5 会使半水磷石膏的凝结时间延长，强度降低[5–6]。可溶 F^-则会缩短半水石膏凝

收稿日期：2019–05–13。　修订日期：2019–07–03。
基金项目：国家重点研发计划项目(2017YFC0602903)；国家自然科学基金项目(51674012)。
第一作者：姜关照(1993—)，男，博士研究生。
通信作者：吴爱祥(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–05–13.　**Revised date:** 2019–07–03.
First author: JIANG Guanzhao (1993–), male, Ph.D. candidate.
E-mail: jgz_ustb@163.com
Correspondent author: WU Aixiang (1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wuaixiang@126.com

结时间，减小石膏硬化体的密度和强度[7−8]。有机物会增加半水石膏胶结材的需水量，进一步降低硬化体强度[7]。水洗法、碱性剂中和法、湿法筛分等[9−11]可以消除杂质不利影响，改善半水磷石膏胶凝性，其中，碱性剂中和法工艺简单、杂质去除率高、成本低廉，是半水磷石膏改性的合理方法。

Jiang、兰文涛和李剑秋等[4, 6, 12]发现生石灰改性后的半水磷石膏胶凝性明显提高，可以被用作充填胶凝材料治理矿山采空区。粉煤灰和火山浮石等作为碱性剂，使改性后的磷石膏砌块抗压强度达到 18 MPa 以上[13]。可溶性杂质使半水磷石膏呈酸性，碱性剂通过酸碱中和反应使它们转化为难溶性沉淀，消除杂质离子对半水石膏水化过程不利影响[4]。但是，目前的研究主要关注改性剂对半水磷石膏强度性能影响，忽略了其他性能变化，同时对半水磷石膏材料环保性也缺乏足够的认识。

相比于建筑材料，矿山充填材料性能具有特殊性，要求充填体强度较低，且凝结时间较长。为了避免污染地下水，充填材料环保性也必须引起重视。本工作以改性半水磷石膏(HPG)作为半水磷石膏充填胶凝材料(HCM)，首先对生石灰和水泥熟料的改性作用进行对比分析，随后研究了生石灰对 HCM 凝结性、泌水性、抗压强度和环保性的影响，最后揭示生石灰作用下材料性能响应机制。基于室内试验结果，评价 HCM 充填适用性，结合理论分析阐明了 HCM 环境友好性，对 HPG 充填工业应用具有重要指导意义。

1　实验

1.1　材料和测试

HPG 不经过球磨处理，在 60 ℃干燥环境中烘干直接使用。实验采用生石灰和硅酸盐水泥熟料 2 种碱性剂，均为市售。生石灰中有效 CaO 质量分数为 70.14%；水泥熟料以石灰石、黏土和铁质原料经煅烧冷却而成，可以通俗的理解为未加入石膏的硅酸盐水泥，主要由 58.37%C_3S、12.88%C_2S、13.16%C_4AF 和 9.81%C_3A 组成(均为质量分数)。

采用日本 Ourstex 生产的 100FA 型便携式 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析 HPG 化学成分，Pd 靶，工作电压 40 kV，工作电流 1 mA，气压为 400~600 Pa，测试结果如表 1。采用日本理学生产的 Dmax-rB 12 kW 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 HPG 物相，Cu 靶，波长为 15.406 nm，工作电流为 150 mA，工作电压为 40 kV，扫描角度 2θ 范围为 10°~80°，分析结果如图 1。采用德国 Zeiss 生产的 EVO-18 型扫描电子显微镜(SEM)观察颗粒微观形貌，加速电压 20 kV，工作距离 7~10 mm，分析结果如图 2。

表 1　半水磷石膏化学成分

Table 1　Chemical compositions of hemihydrate phosphogypsum (HPG)　　*w*/%

Constant chemical compositions								Trace chemical compositions					
CaO	SO_3	Al_2O_3	SiO_2	Insoluble P_2O_5	Soluble P_2O_5	Insoluble F^-	Soluble F^-	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	SrO	Cr_2O_3
45.13	46.01	0.57	5.22	1.12	0.59	1.47	0.39	0.19	0.30	0.18	0.02	0.12	0.01

w is mass fraction.

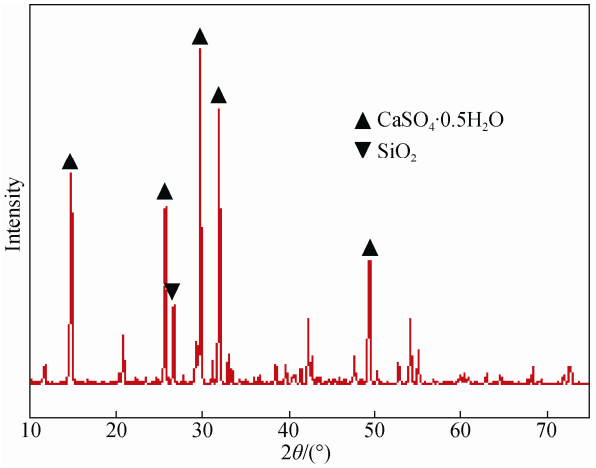


图 1　HPG 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of HPG

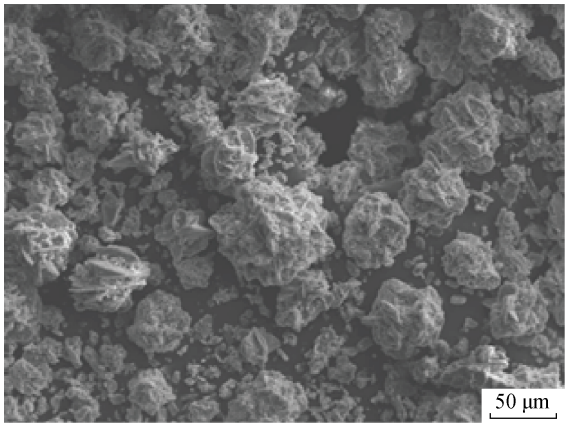


图 2　HPG 颗粒 SEM 照片

Fig. 2　SEM image of HPG particles

由表 1 可见，HPG 中可溶性 P_2O_5、F^-含量分别为 0.59%(质量分数，下同)、0.39%，酸不溶物主要指 SiO_2，碱金属主要以 Na、K 存在。由图 1 可见，HPG 主要物相为半水石膏，含量在 90%以上。由图

2 可见，HPG 颗粒呈现由板状、片状半水石膏晶体组成的“球状”聚晶形态，这是半水法生产磷酸浓度过高 Ca^{2+}富集所致[14]。

1.2 实验方法

实验内容如表 2 所示。首先进行室内试验 A，对比生石灰和水泥熟料对 HPG 改性作用；然后进行试验 B，研究不同生石灰添加量对 HCM 基本性能影响；最后通过毒性浸出试验 C，分析不同生石灰添加量对 HCM 环保性的影响。

按照表 2 称取碱性剂与 HPG，加入卧式砂浆搅拌机中预搅拌 30 s。然后，按照干物料和水的质量比为 1.5:1.0，加入自来水，继续搅拌 270 s。取少量搅拌均匀的 HCM 浆体用于凝结时间、泌水率测定，剩余浆体用于浇筑充填体试块，同时采用广泛 pH 试纸测定新拌合浆体 pH 值。试块脱模后放入养护箱中进行标准养护(温度 20±1 ℃、湿度≥90%)，养护至 3、7、28、60、120 d 时测定单轴抗压强度。凝结时间和抗压强度实验参照 JGJ/T 70—2009《建筑砂浆基本性能实验方法标准》，泌水率实验参照 GB/T 50080—2016《普通混凝土拌合物性能实验方法标准》。

表 2 实验编号与实验内容

Table 2 Number and content of tests

Test	No.	Independent variables		Dependent variable
		Modifiers type	Mass fraction of modifier/%	
A	1–5	Lime/clinker	0, 2.0, 3.0, 2.0*, 3.0*	Strength
B	2, 6–9	Lime	2.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5	Bleeding rate, setting time, strength
C	2, 6–9	Lime	2.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5	Total phosphorus, fluoride, pH value

* denotes clinker as modifier.

测定 28 d 强度后，将 HCM 充填体试块破碎、烘干用于毒性浸出试验。实验方法参照 HJ 557-2010《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》进行，同时参照 GB 18599—2001《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(以下简称为“标准”)对 HCM 材料固废等级进行分类。

2 结果与讨论

2.1 碱性剂改性

由图 3 可见，未改性 HPG 强度低于 0.3 MPa，不适用于矿山井下充填。生石灰和水泥熟料改性后，HCM 强度明显提高，达到充填体强度设计要求。与未改性 HPG 相比，两者分别可以使 HCM 最大强度提高 16 倍和 8 倍。2.0%和 3.0%的生石灰对 HPG 改性差异较小，合理添加量应在 2.0%左右。生石灰改性的 HCM 充填体 3 d 强度可达到 4.0 MPa 以上，满足不同充填方法强度要求，同时强度增加速率快，尤其适合边采边充的分层或进路式充填。

水泥熟料改性的 HCM 充填体 3 和 7 d 强度仅为生石灰改性的 1/2 左右，虽然 28 d 强度略有增加，但是提高幅度有限。这是由于水泥熟料水化产物中氢氧化钙生成量较少[15]，对酸性杂质的中和不彻底，造成 HCM 强度偏低。在 3.0%添加量范围内，增加水泥熟料未能有效提高 HCM 强度，继续添加较生石灰改性不具备经济优势。因此，生石灰中和是简单、有效，且低成本的 HPG 改性方式。

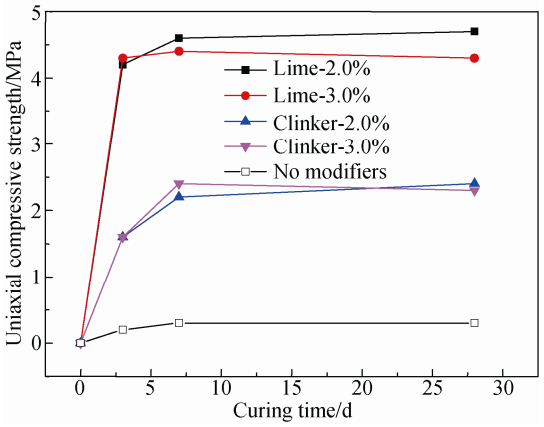


图 3 生石灰和水泥熟料对 HCM 强度影响

Fig. 3 Effect of lime and cement clinker on hemihydrate phosphogypsum filling cementitious material (HCM) strength

2.2 生石灰对 HCM 基本性能影响

2.2.1 凝结时间 由图 4 可见，未经过生石灰改性的 HCM 凝结时间较长，初凝时间 480 min，终凝时间超过 10 h。加入 0.5%和 1.0%的生石灰后，HCM 初凝时间分别缩短 28.13%和 67.29%，在 2.5%的添加量范围内继续添加生石灰，HCM 初凝时间缩短至 120 min 以内。值得注意的是，生石灰添加量为 1.5%时，HCM 初、终凝时间最短，而继续添加生石灰会使凝结时间略微增加，具体原因需要进一步研究。

2.2.2 泌水率 泌水时间为 HCM 浆体拌合开始至中止泌水的时间。由图 5 可见，随着生石灰添加量的增加，HCM 浆体泌水率先下降后上升，泌水时

间与泌水率变化规律一致。未加入生石灰时，HCM 泌水率和泌水时间分别为 20.34%和 84 min，1.5%的生石灰使泌水率迅速下降为 4.34%，泌水时间缩短至 18 min。与水泥尾砂充填材料相比，相同浓度下 HCM 泌水率低，泌水时间短，有利于减少井下充填排水，避免充填污水对周围水环境造成不利影响。

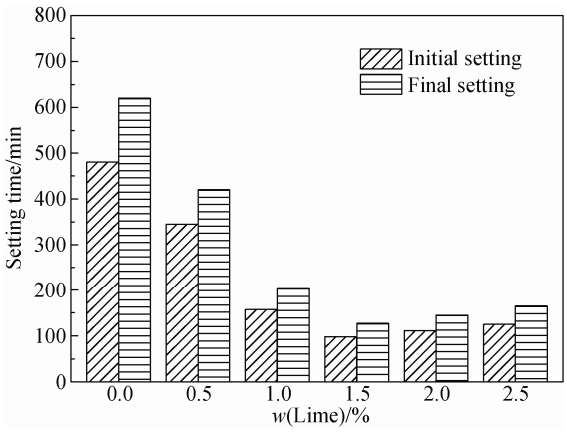


图 4　生石灰对 HCM 凝结时间影响

Fig. 4　Effect of lime on HCM setting time

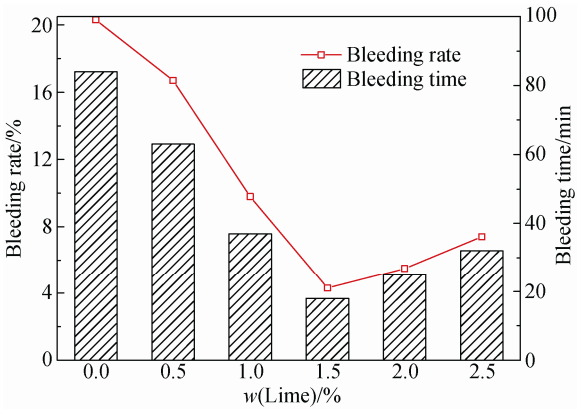
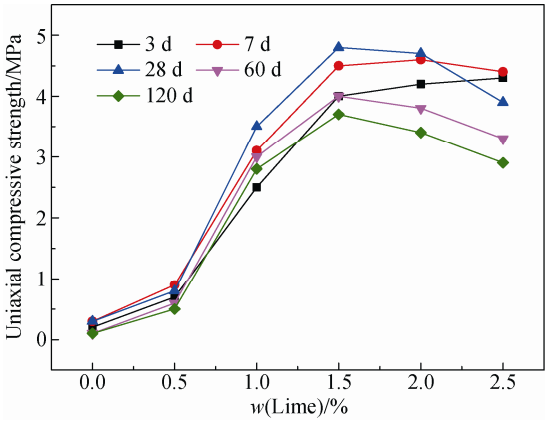


图 5　生石灰对 HCM 泌水率和泌水时间

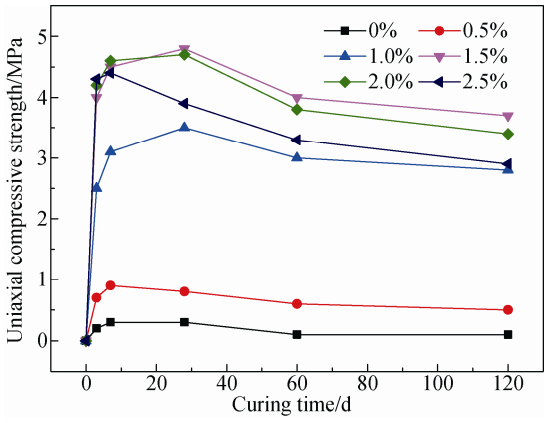
Fig. 5　Effect of lime on HCM bleeding rate and bleeding time

2.2.3　抗压强度　　如图 6a 所示，当生石灰添加量为 0.5%时，HCM 最大强度低于 1.0 MPa，对 HPG 改性作用不明显。继续添加生石灰，HCM 强度迅速增加，并在添加量为 1.5%~2.0%时，达到最大强度，对 HPG 改性效果最佳。生石灰添加量为 2.5%时，HCM 各龄期强度出现不同程度的下降，推测与导致凝结时间延长的原因相同，需要开展实验进一步研究。

如图 6b 所示，在不同含量生石灰改性作用下，HCM 强度随养护时间均呈现快速上升、缓慢下降的规律，但达到最大强度的养护龄期不同。生石灰添加量为 1.0%~2.0%时，HCM 养护至 28 d 达到峰值强度，超出或者低于该范围，最大强度则在 7 d 出现。添加量在 2.0%以内时，生石灰会显著提高 HCM 的 3 d 强度，加快 HPG 水化速率，这与图 5 结果较为一致。HCM 强度达到最大后逐渐下降，并在养护 60 d 后逐渐趋于稳定。这是因为 HCM 属于石膏基材料，耐水性较水泥基材料差，在湿度大于 90%的条件下，充填体内部结构受到 H_2O 分子破坏。虽然 HCM 长期强度出现下降，但是仍可以维持在 2.5 MPa 以上，满足嗣后充填强度设计要求[12]。



(a) Mass fraction of lime



(b) Curing time

图 6　生石灰添加量和养护龄期对 HCM 强度影响

Fig. 6　Effect of lime content and curing time on HCM strength

2.3　生石灰对 HCM 充填体环保性影响

研究表明，HPG 放射性和重金属离子等均满足环保要求，而其含有的磷、氟杂质是潜在的环境污染物[14]。根据标准，固废材料浸出液中磷、氟污染物分别以总磷和氟化物表示。当浸出液中总磷和氟化物分别不超过 0.5 mg/L 和 10.0 mg/L 时，可以判定为Ⅰ类固体废弃物。此时，固废材料优先选用废弃的采矿坑、塌陷区贮存。

如图 7 所示，未采用生石灰改性前，HCM 浸出液中总磷和氟化物含量分别为 46.8 mg/L 和 44.3 mg/L，加入 0.5%的生石灰后，2 种污染物指标迅速下降。随着生石灰的增加，总磷和氟化物浓度持续下降，当添加量超过 1.5%时，2 个指标均低于

标准限定值，HCM 属于 I 类固体废弃物。合理的生石灰含量保证了 HPG 的环保性，相较于氟化物，生石灰对总磷浓度的降低作用更为明显，主要是因为 F^-非金属性强，易与 Na^+、K^+等金属阳离子结合形成溶于水的 NaF、KF 等[16]。

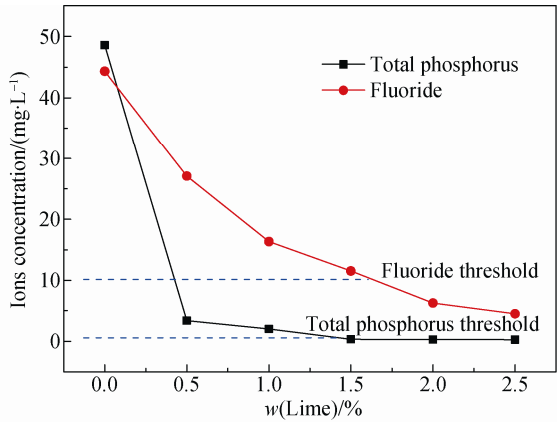


图 7　生石灰对 HCM 充填体浸出液总磷和氟化物影响

Fig. 7　Effect of lime on total phosphorus and fluorides in the leaching solution of HCM backfill

3　生石灰作用下 HCM 性能变化机制

3.1　HCM 水化机制

生石灰对 HPG 的改性作用取决于其与可溶性 P_2O_5、可溶性 F^-等酸性杂质的中和过程，可通过化学反应式(1)~式(4)描述[4]。

$$P_2O_5+3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 \quad (1)$$

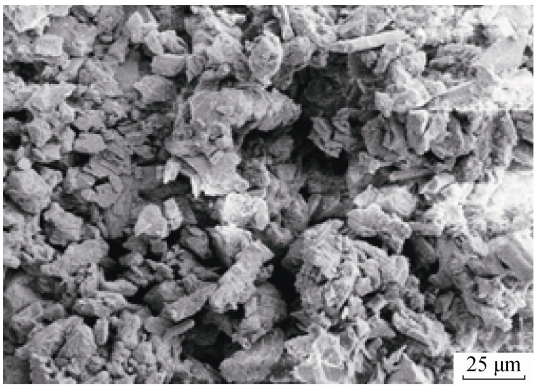
$$2H_3PO_4+3CaO+3H_2O \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow+6H_2O \quad (2)$$

$$2F^-+CaO+H_2O \rightarrow CaF_2\downarrow+2OH^- \quad (3)$$

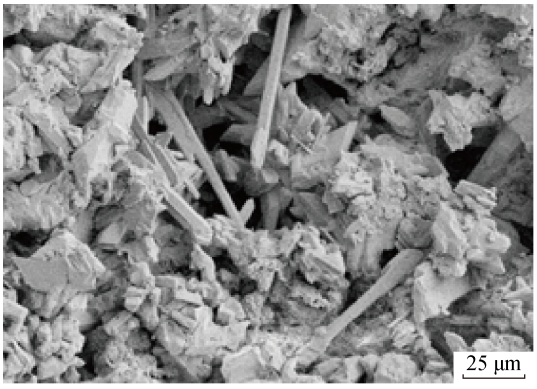
$$CaSO_4\cdot 0.5H_2O+1.5H_2O \rightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O \quad (4)$$

由式(1)可知，可溶性 P_2O_5 在水中以 H_3PO_4 形式存在。当生石灰加入后，CaO 与 H_3PO_4 发生中和反应生成 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉淀[式(2)]，阻止 PO_4^{3-}在半水石膏表面的吸附，消除 HPG 水化阻碍，同时释放其胶凝活性，实现 HPG 改性。可溶性 F^-会与 CaO 反应生成 CaF_2 沉淀，消除 F^-对 HPG 性能的不利影响，同时会释放出 OH^-，增加溶液的碱度[式(3)]。随着可溶性 P_2O_5 和 F^-逐渐被生石灰中和，半水石膏水化作用逐渐加强，二水石膏晶体大量生成并逐渐生长[式(4)]。同时，水化过程放出热量，进一步加快半水石膏水化速率。

水化过程中，受到水解和二水石膏生长膨胀作用[17]，聚晶状的 HPG 颗粒解聚，半水石膏逐渐水化为二水石膏。如图 8a 所示，受到可溶性 P_2O_5 等杂质影响，未改性二水石膏晶体定向生长受到抑制，呈细小的不规则块状，晶体间相互交错较少，晶体接触点强度也大大降低[18]。生石灰消除了杂质的抑制作用，柱状二水石膏晶体开始出现，穿插在块状晶体间，增加固结体结构强度，宏观上表现为充填体强度显著增加(图 8b)。图 9 为 HCM 水化产物 XRD 分析结果，对比改性前后衍射峰强度可知，生石灰使二水石膏结晶度明显提高，这与 SEM 分析结果一致。另外，根据半定量分析结果，未改性 HCM 水化产物中仍含有 25%左右的半水石膏，表明可溶性杂质抑制了 HPG 水化。



(a) No modification



(b) Lime modification

图 8　HCM 固化 7 d 水化产物 SEM 照片

Fig. 8　SEM images of HCM hydration products at the curing time of 7 d

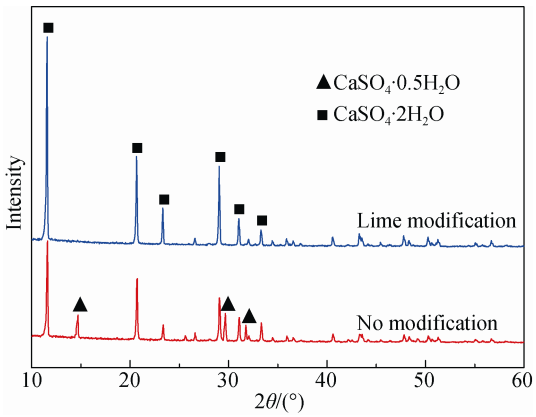


图 9　HCM 固化 7 d 水化产物 XRD 谱

Fig. 9　XRD patterns of HCM hydration products at the curing time of 7 d

3.2　泌水性和凝结性变化机制

生石灰主要对酸性杂质起到中和作用，随着生石灰含量增加，HCM 浆体 pH 值上升。通过研究 HCM 新拌浆体 pH 值变化，分析泌水性和凝结性变化机制。如图 10 所示，以凝结时间为横坐标，泌水率为纵坐标绘制散点图，两者呈显著的线性正相关关系。新拌浆体 pH 值与凝结时间、泌水率无线性关系，相反呈明显的分区特征。当 pH 值大于 7.0，新拌浆体呈碱性，HCM 初凝时间在 157 min 以内，泌水率小于 10.00%。若新拌浆体呈酸性，HCM 凝结时间明显延长，初凝时间在 345~480 min 之间，泌水率增加至 15.72%~20.34%，此时生石灰添加量低于 1.0%。

随着生石灰添加量增加，新拌浆体 pH 值上升，酸性杂质逐渐被中和，半水石膏水化速率加快，HCM 凝结时间也相应缩短。二水石膏晶体的快速形成和生长，导致浆体自由水向结合水转化的速率加快，可泌水量也相应减少，即泌水率降低。实际上，HPG 酸性杂质含量是波动的，此时生石灰合理添加量也需做出相应调整。通过测定新拌浆体 pH 值，可以快速判定 HCM 凝结时间和泌水率是否达到设计要求。

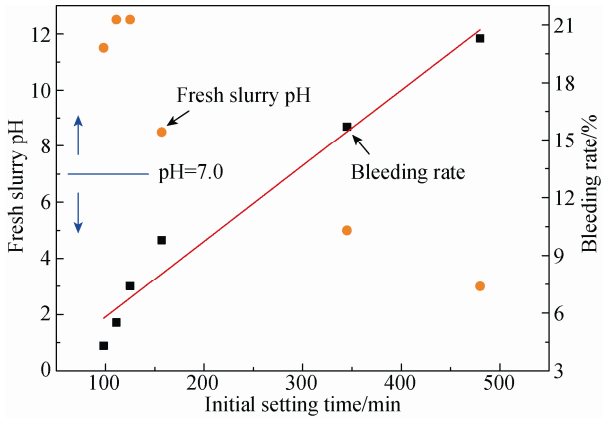


图 10　新拌浆体 pH 值和泌水率与初凝时间关系

Fig. 10　Relation of fresh slurry pH value and bleeding rate or initial setting time

3.3　抗压强度变化机制

生石灰添加量越高，被中和的酸性杂质越多，杂质对半水石膏水化速率和二水石膏生长的抑制作用也更小。因此，增加生石灰会显著提高 HCM 充填体 3 和 7 d 强度。当生石灰超过 2.0%时，新拌浆体 pH 值超过 12.0，在碱度过高的情况下，$Ca_3(PO_4)_2$ 易在二水石膏晶体表面吸附，阻止其进一步生长，减小晶体间接触强度，造成 HCM 强度性能下降[19]。

二水石膏微溶于水，造成 HCM 固结体晶体接触点溶解，进一步降低晶体接触强度，使 HCM 强度出现下降[15]。采用强度损失系数表征 HCM 强度劣化程度，计算方法如式(5)所示。

$$S_i = 1 - R_i / R_{\max} \tag{5}$$

式中：S_i 为 HCM 在 i 天时强度损失系数；R_i 为养护至第 i 天抗压强度，MPa；$R_{\max}$ 为最大强度，MPa。

随着生石灰添加量增加，HCM 强度逐渐增加，充填体内部结构紧密，减小了 H_2O 分子对二水石膏晶体接触点的溶解，S_{120} 呈下降规律(表 3)。当生石灰添加量超过 1.5%时，形成过量的 $Ca(OH)_2$ 沉淀，削弱了二水石膏晶体接触强度，降低充填体密实程度，S_{120} 略有上升。

表 3　不同生石灰含量时 HCM 强度损失系数

Table 3　Strength loss coefficient of HCM with different lime content

w (Lime)/%	S_{120}
0	0.67
0.5	0.67
1.0	0.38
1.5	0.20
2.0	0.23
2.5	0.28

w is mass fraction; S_{120} is strength loss coefficient at 120 d.

3.4　充填体环保性变化机制

随着越来越多的可溶性 P_2O_5 和 F^-被生石灰转化为难溶性沉淀，残留在 HCM 充填体中的总磷和氟化物含量逐渐减少(图 7)，充填体浸出液 pH 值较新拌浆体下降，反映了生石灰对酸性杂质的中和效果。通过分析不同生石灰添加量时充填体浸出液 pH 值变化，研究 HCM 环保性变化机制。

根据式(2)和(3)，进一步利用式(6)和(7)，可计算出消除可溶性 P_2O_5 和 F^-的理论生石灰量 $w'_{P_2O_5}$ 和 w'_{F^-} 分别为 0.99%和 0.81%。

$$w'_{P_2O_5} = 168 w_{P_2O_5} / 142 w_a \tag{6}$$

$$w'_{F^-} = 56 w_{F^-} / 38 w_a \tag{7}$$

式中：$w_{P_2O_5}$、w_{F^-}、w_a 分别为 HPG 中可溶性 P_2O_5、F^-含量，以及生石灰有效钙含量。

文献[20]表明 HPG 的酸性主要归因于可溶性 P_2O_5，F^-对酸度影响较小。因此，浸出液 pH 值主要取决于充填体中 $Ca(OH)_2$ 和 P_2O_5 残留量，进一步可推导出浸出液 pH 值理论计算公式。当 $w - w'_{P_2O_5} < 0$ 时，采用式(8)计算；当 $w - w'_{P_2O_5} > 0$，则采用式(9)。

$$\begin{cases} c_{P_2O_5} = w_{P_2O_5} / 142\,000 - w w_a / 16\,000 \\ V_{pH} = -\lg\left[0.5 \times (-k_{a1} + \sqrt{k_{a1}^2 + 8 k_{a1} c_{P_2O_5}})\right] \end{cases} \tag{8}$$

$$\begin{cases} c_{Ca(OH)_2} = (w - w'_{P_2O_5}) \times w_a / 56\,000 \\ V_{pH} = 14 + \lg(2 c_{Ca(OH)_2}) \end{cases} \tag{9}$$

式中：V_{pH} 为浸出液理论 pH 值；w 为生石灰含量；$c_{P_2O_5}$ 和 $c_{Ca(OH)_2}$ 分别为完全中和反应后可溶性 P_2O_5 和 $Ca(OH)_2$ 在充填体中残留物质的量浓度；k_{a1} 为 H_3PO_4 一级电离常数，为 7.11×10^{-3}，k_{a1} 远远大于 k_{a2} 和 k_{a3}，式中仅考虑 H_3PO_4 一级电离。通过式(8)和式(9)可以计算得到充填体浸出液理论 pH 值。

如图 11 所示，随生石灰添加量增加，充填体浸出液 pH 理论值和实验值变化规律相似。添加量为 1.0%~1.5%时，浸出液 pH 实验值为 6.5~7.8，说明该含量范围内生石灰可以消除水溶性 P_2O_5 的影响。充填体 pH 理论值均高于实验值，这证实了随着 HPG 水化，共晶 P_2O_5 会从半水石膏晶格中溶出，转化为可溶性 P_2O_5，从而降低充填体浸出液碱度[21]。根据标准规定，Ⅰ类固体废弃物浸出液 pH 值应为 6.0~9.0，此时生石灰添加量应大于 1.0%。综合考虑充填性能和环保性，HCM 最佳生石灰添加量为 2.0%。

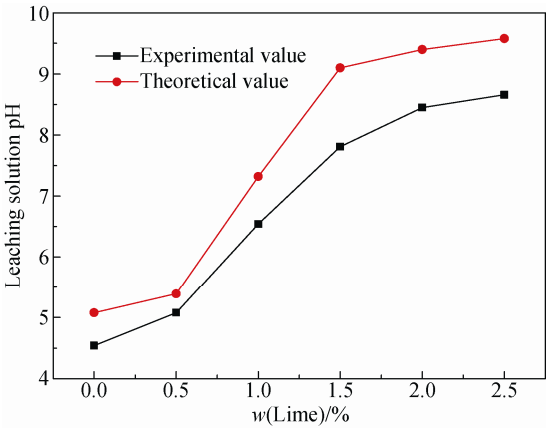


图 11 HCM 充填体浸出液 pH 实验值和理论值

Fig. 11 Experimental and theoretical pH values of leaching solution of HCM backfill

4 结论

1) 采用生石灰改性后，HCM 具有速凝、早强、泌水率低的优点，同时环保性可满足Ⅰ类固体废弃物标准要求。生石灰最佳添加量为 2.0%，过量会对 HCM 充填性能产生不利影响，同时增加充填材料成本。

2) 生石灰可以使可溶性 P_2O_5、F^- 转化为难溶性 $Ca_3(PO_4)_2$ 和 CaF_2 沉淀，消除其对半水石膏水化的不利影响。由于无法去除有机物和其他杂质，HCM 水化产物多为细小的不规则块状二水石膏，导致材料性能差于商品化石膏，但可以满足矿山充填要求。

3) HCM 新拌浆体呈碱性时，凝结速率快，可泌出自由水量减少，进一步导致浆体泌水率下降。由于二水石膏微溶于水，充填体长期强度出现下降，但最终稳定在 2.5 MPa 以上，满足嗣后充填强度设计要求。

4) 随着 HPG 水化，共晶 P_2O_5 会溶出转化为可溶性 P_2O_5，降低 HCM 充填体浸出液碱度。生石灰改性作用下 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 的结合形式，以及过量生石灰下 HCM 性能响应机制，仍需进一步研究。

参考文献:

[1] 王佳才, 李进, 李子军. 川恒化工半水湿法磷酸装置生产技术概要[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2015(2): 38–42.
WANG Jiacai, LI Jin, LI Zijun. Sulphur Phosphorus Bulk Mater Handl Relat Eng (in Chinese), 2015(2): 38–42.

[2] GOBBITT J M. Yara hemihydrate (HH) and hemidihydrate (HDH) processes for phosphoric acid production[J]. Procedia Eng, 2012, 46: 143–153.

[3] 李凤玲, 钱觉时, 倪小琴, 等. 快烧对磷石膏脱水相组成及胶凝性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(5): 579–584.
LI Fengling, QIAN Jueshi, NI Xiaoqin, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(5): 579–584.

[4] JIANG G Z, WU A X, WANG Y M, et al. Low cost and high efficiency utilization of hemihydrate phosphogypsum: Used as binder to prepare filling material[J]. Constr Build Mater, 2018, 167: 263–270.

[5] 彭家惠, 彭志辉, 张建新, 等. 磷石膏中可溶磷形态、分布及其对性能影响机制的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(4): 309–313.
PENG Jiahui, PENG Zhihui, ZHANG Jianxin, et al. J Chin Ceram Soc, 2000, 28(4): 309–313.

[6] 兰文涛, 吴爱祥, 王贻明, 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 Wentao, WU Aixiang, WANG Yiming, et al. China Environ Sci (in Chinese), 2019, 39(1): 210–218.

[7] 彭志辉. 磷石膏中杂质影响机理及其建材资源化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2000.
PENG Zhihui. Study on the effect mechanism of impurities in phosphogypsum and the resource utilization of building materials (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2000.

[8] SINGH M. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster[J]. Constr Build Mater, 2005, 19(6): 480–486.

[9] 刘路珍, 陈德玉, 刘宇浩, 等. 磷石膏预处理及制备建筑石膏的研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(3): 30–32.
LIU Luzhen, CHEN Deyu, LIU Yuhao, et al. Non-Met Mines (in Chinese), 2014, 37(3): 30–32.

[10] 巴太斌, 徐亚中, 卢文运, 等. 石灰中和预处理磷石膏试验研究[J]. 新型建筑材料, 2018, (2): 96–99.
BA Taibin, XU Yazhong, LU Wenyun, et al. New Build Mater (in Chinese), 2018, (2): 96–99.

[11] SINGH M, GARG M, VERMA C L, et al. An improved process for the purification of phosphogypsum[J]. Constr Build Mater, 1996, 10(8): 597–600.

[12] 李剑秋, 李子军, 王佳才, 等. 磷石膏充填材料与技术发展现状及展望[J]. 现代矿业, 2018, 34(10): 1–4.
LI Jianqiu, LI Zijun, WANG Jiacai, et al. Mod Mine (in Chinese), 2018, 34(10): 1–4.

[13] 刘梦雪. 利用粉煤灰和火山浮石改性磷石膏性能研究[D]. 昆明:

昆明理工大学, 2011.
LIU Mengxue. Fly ash and voleanic pumice modifying phosphogypsum performance study (in Chinese, dissertation). Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.

[14] 杨林, 曹建新, 刘亚明. 半水磷石膏的矿物学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(6): 827–834.
YANG Lin, CAO Jianxin, LIU Yaming. Acta Petrol Et Mineral (in Chinese), 2015, 34(6): 827–834.

[15] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1996: 12–22, 78–107.

[16] 杨永宏, 李柳琼, 顾大钧, 等. 磷石膏属性调查及控制研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2006, 31(6): 76–78.
YANG Yonghong, LI Liuqiong, GU Dajun, et al. J Kunming Univ: Sci Tech (in Chinese), 2006, 31(6): 76–78.

[17] 姜关照, 吴爱祥, 李红, 等. 含硫尾砂充填体长期强度性能及其影响因素[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(6): 204–210.
JIANG Guanzhao, WU Aixiang, LI Hong, et al. J Cent South Univ: Sci Technol (in Chinese), 2018, 49(6): 204–210.

[18] RASHAD M M, MAHMOUD M H H, IBRAHIM I A, et al. Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions[J]. J Cryst Growth, 2004, 267: 372–379.

[19] CHEN X M, GAO J M, LIU C B, et al. Effect of neutralization on the setting and hardening characters of hemihydrate phosphogypsum plaster[J]. Constr Build Mater, 2018, 190: 53–64.

[20] 杨淑珍, 宋汉唐, 杨新亚, 等. 磷石膏改性及其作水泥缓凝剂研究[J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25(1): 23–25.
YANG Shuzhen, SONG Hantang, YANG Xinya, et al. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2003, 25(1): 23–25.

[21] 李美, 彭家惠, 张欢, 等. 共晶磷对石膏性能的影响及其作用机理[J]. 工程科学与技术, 2012, 44(3): 200–204.
LI Mei, PENG Jiahui, ZHANG Huan, et al. Adv Eng Sci (in Chinese), 2012, 44(3): 200–204.