

# 磷石膏改性注浆材料性能及微观机理研究<sup>①</sup>

叶坤<sup>1</sup>, 张群利<sup>2</sup>

(1.中冶武勘工程技术有限公司, 湖北 武汉 430080; 2.东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 为了探究磷石膏在矿山注浆材料改性中的作用机制, 制备不同配比的注浆材料, 分析注浆材料流动性、渗透性、强度参数和重金属浸出量等性能指标, 利用扫描电镜、X射线衍射探究磷石膏改性注浆材料的微观机理。结果表明: 利用磷石膏作为注浆材料掺合物, 不仅可以实现资源的有效利用, 而且有利于改善注浆材料流动性; 磷石膏掺量 30% 时, 注浆材料的流动性和抗渗性较好, 抗压、抗折强度得到显著提升, 注浆材料中重金属浸出量有效降低; 磷石膏促进了二次水化反应, 生成了更多的水化硅酸钙凝胶, 提高了注浆材料的结构稳定性和工程性能。

**关键词:** 充填材料; 注浆材料; 磷石膏; 固化体; 胶凝材料; 资源利用

中图分类号: TD982; TD853

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.03.008

文章编号: 0253-6099(2025)03-0052-05

## Performance and Microscopic Mechanism of Phosphogypsum-Modified Grouting Material

YE Kun<sup>1</sup>, ZHANG Qunli<sup>2</sup>

(1. WSGRI Engineering and Surveying Incorporation Limited, Wuhan 430080, Hubei, China; 2. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

**Abstract:** To explore the mechanism of phosphogypsum in modification of grouting materials for mines, grouting materials were prepared with different proportion of ingredients. Performance indicators including fluidity, permeability, strength parameters and leaching rates of heavy metals were analyzed, and the microscopic mechanism of phosphogypsum-modified grouting material was also explored with scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Results show that an addition of phosphogypsum in grouting materials can not only actualize effective utilization of resource, but also improve fluidity of grouting material. It is shown that by adding 30% of phosphogypsum, the grouting material exhibits better fluidity and impermeability, significantly enhanced compressive and flexural strength, and reduced leaching rates of heavy metals. Furthermore, phosphogypsum can promote secondary hydration reaction, leading to more calcium-silicate-hydrate gel, which thereby can improve structural stability and engineering performance of grouting material.

**Key words:** backfill material; grouting material; phosphogypsum; solidified body; cementitious material; resource utilization

注浆材料是矿山采矿过程中使用的一种特殊材料, 主要用于加固地层、防水和提高矿石回采率<sup>[1]</sup>。注浆材料通过注浆泵注入岩层的裂缝或空洞中, 经固化后形成起到支撑和封堵作用的固化体<sup>[2]</sup>。近年来, 尾砂作为注浆骨料得到了广泛应用, 该法可显著减少天然砂消耗, 提高尾矿资源可持续循环利用效率<sup>[3]</sup>。

磷石膏是一种大宗工业固体废弃物, 其大面积堆存造成了严重的环境问题, 如何科学、合理消纳和处置

磷石膏关系到磷化工产业可持续健康发展<sup>[4]</sup>。实践证明, 磷石膏在注浆材料中具有巨大的应用潜力<sup>[5]</sup>, 可作为矿山注浆材料的重要掺合物, 进而提升材料的力学性能和耐久性<sup>[6]</sup>。

近年来, 磷石膏改性复合注浆材料的研究逐渐成为材料科学领域的热点<sup>[7]</sup>。磷石膏中的活性成分可以与水泥基材料发生化学反应, 生成坚硬的水化产物, 从而提高固化体的强度和耐久性<sup>[8]</sup>。尽管已有一些

① 收稿日期: 2024-12-26

基金项目: 江西省教育厅自然科学基金(LJKZ0282); 教育部哲学社会科学研究重大攻关项目(CX123456)

作者简介: 叶坤(1985—), 男, 湖北广水人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为岩土工程。E-mail: yeklook@163.com

文献探讨了磷石膏对水泥基注浆材料性能的影响<sup>[9-10]</sup>,但研究仍存在一些不足,如磷石膏改性注浆材料重金属固结程度、浸出量方面的研究较少。本文综合分析磷石膏改性注浆材料的流动性、强度、重金属浸出量以及环境效应,并深入探索磷石膏的改性机理,旨在为矿山注浆材料的改性提供技术支持。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

采用 P.O 42.5 硅酸盐水泥、II 级粉煤灰和磷石膏作为复合胶凝剂制备注浆材料。硅酸盐水泥、粉煤灰和磷石膏的化学成分见表 1。硅酸盐水泥主要含 CaO、SiO<sub>2</sub>, 高强耐久;粉煤灰主要含 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO, 可提升材料的抗渗能力;磷石膏富含 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 SiO<sub>2</sub>, 可以优化材料的吸水性和流动性。

表 1 试验材料化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of test material %

材料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	烧失量
硅酸盐水泥	20.9	5.2	3.1	61.2	2.9	1.1	1.7	3.9
粉煤灰	39.0	35.5	1.8	13.5	0	3.3	0	6.9
磷石膏	21.1	0	3.5	8.4	3.0	0.2	60.2	4.6

注浆材料所用骨料为天然砂与某金矿尾砂。2 种骨料的颗粒粒径分布曲线如图 1 所示。通过粒径分布计算得到尾砂和天然砂的曲率系数分别为 0.655 和 0.815。注浆材料的特殊外加剂选用泵送剂和早强剂。由于原料自身化学成分复杂,注浆材料富含污染性重金属离子,主要来源于磷石膏中的 Pb、Cd、Cr、Hg 和金尾砂中的 Pb、Cu、As 等。

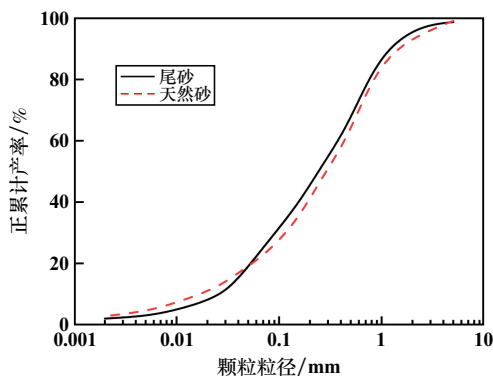


图 1 2 种骨料的颗粒粒径分布曲线

Fig. 1 Particle size distribution curves of two kinds of aggregates

### 1.2 样品制备

根据 GB/T 51450—2022《金属非金属矿山充填工

程技术标准》制备高浓度注浆材料,不同组别注浆材料的配比如表 2 所示。预实验确定注浆材料的水胶比为 0.4,磷石膏代替水泥质量的比例设置为 0,15% 和 30%,泵送剂和早强剂质量分别为胶凝材料(水泥、粉煤灰、磷石膏)质量的 0.1% 和 0.4%。按设计配比将尾砂、天然砂、硅酸盐水泥、粉煤灰和磷石膏进行混合,确保干料均匀性。加入适量水和外加剂,搅拌至均匀料浆。最后,将制备好的注浆材料倒入模具中振实并成形,在规定条件下进行养护和固化。

表 2 不同组别注浆材料的配比

Table 2 Groups of grouting material with different amounts of ingredients

组别	尾砂/ kg	天然砂/ kg	粉煤灰/ kg	水泥/ kg	磷石膏/ kg	泵送剂/ kg	早强剂/ kg
S1	0	1 278	66	360	0	0.426	1.704
S2	0	1 278	66	306	54	0.426	1.704
S3	0	1 278	66	252	108	0.426	1.704
D1	639	639	66	360	0	0.426	1.704
D2	639	639	66	306	54	0.426	1.704
D3	639	639	66	252	108	0.426	1.704
M1	1 278	0	66	360	0	0.426	1.704
M2	1 278	0	66	306	54	0.426	1.704
M3	1 278	0	66	252	108	0.426	1.704

### 1.3 实验方法

按照 JC/T 986—2018《水泥基灌浆材料》,采用坍落度筒测试注浆材料流动性,记录注浆材料坍落度,作为评价注浆材料流动性指标。

采用液压法测量注浆材料的渗透率。先将养护至一定龄期的注浆材料试件紧密安装在渗透仪中,再向渗透仪施加水压形成渗流,同时记录渗漏的水量,最后根据渗漏的水量和试件尺寸计算绝对渗透率。

根据 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》,采用压力试验机测试试件抗压和抗折强度,记录试件破坏时的最大压力值并计算强度值。

采用电感耦合等离子体质谱仪检测重金属浸出量,将采集的样品进行研磨、混合、干燥等预处理操作,对检测结果进行数据分析,计算不同重金属离子的浸出量。采用 X 射线衍射仪获得注浆材料试件 XRD 图谱。采用扫描电镜(SEM)对注浆材料试件进行扫描,得到样品微观结构图像。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 流动性和抗渗性评价

注浆材料流动性试验结果如图 2 所示。从图 2 可

见,注浆材料不含尾砂时,掺入30%的磷石膏(S3组)可显著提升坍落度至273.7 mm,相较于S1组,坍落度增加了86.7%。同时,使用尾砂替代天然砂作为注浆材料会导致注浆材料的流动性降低,在不添加磷石膏的情况下,M1组的坍落度仅为98.7 mm,约为S1组坍落度的67.3%。

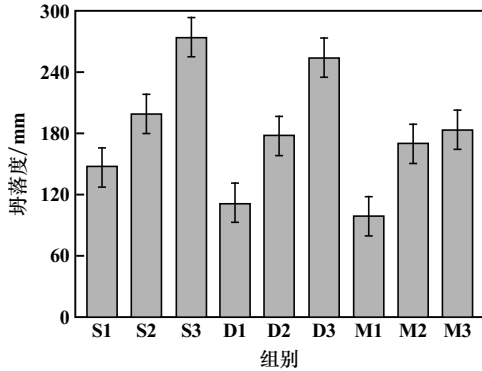


图2 注浆材料流动性试验结果

Fig. 2 Test results of grouting material fluidity

图3为注浆材料绝对渗透率测试结果。骨料一致时,磷石膏的掺入显著降低了注浆材料的绝对渗透率。养护28 d后,M3组绝对渗透率为 $14.6 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ ,与S1组相比,降低了48.9%;养护至56 d后,绝对渗透率下降幅度虽有所减小,但仍较S1组降低了29.2%。因此,合理调配磷石膏和尾砂配比可最大限度地保障注浆效果。

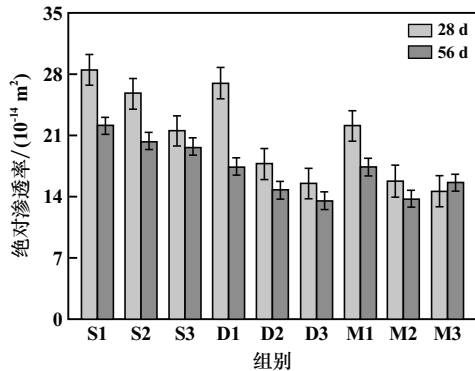


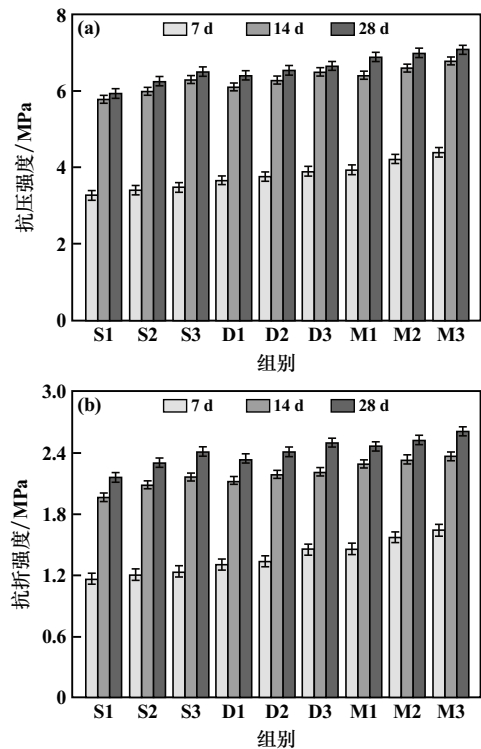
图3 注浆材料绝对渗透率测试结果

Fig. 3 Test results of absolute permeability of grouting materials

## 2.2 强度分析

图4为不同养护龄期下注浆材料抗压与抗折强度试验结果。由图4可知,磷石膏的掺入以及尾砂含量的提升对注浆材料的抗压与抗折强度均产生增益效果。养护7 d时,相较于S1组(即基准组),M3组抗压和抗折强度分别增长了34.8%与41.4%。养护时间延长至28 d时,抗压与抗折强度进一步提升,相较于S1组,

M3组抗压和抗折强度分别增长了19.8%与20.8%。



(a) 抗压强度; (b) 抗折强度

图4 不同养护龄期下注浆材料抗压与抗折强度试验结果

Fig. 4 Compressive and flexural strengths of grouting materials with different curing ages

强度测试结果表明,采用磷石膏和尾砂制备料浆,形成的固化体物理力学性能的增益效果良好。通过分析可知,磷石膏的颗粒形态、级配以及较高的吸湿性和保水性,有助于维持注浆材料中的水分平衡,减少干燥裂缝的出现,增强骨料的胶结特性,对注浆材料的输送特性以及固化体的渗透性和抗压、抗折强度均有积极影响<sup>[11]</sup>。

## 2.3 重金属浸出量分析

依据国家标准 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》,不同组别试件的重金属浸出量如图5所示。由图5可知,相较于尾砂试件,天然砂试件浸出液中重金属质量浓度较低。当尾砂替代天然砂作为骨料时,未经养护的M1组浸出液中,Cd、Pb、Cu、Zn、As及Hg等重金属的质量浓度分别达到了0.023、0.211、1.34、2.61、0.075、0.003 mg/L,均超出了国家地下水Ⅲ类标准的限定值。高质量浓度的重金属不仅会改变土壤物理化学特性,削减土壤肥力,还可能对地下水及地表水生态系统构成威胁。

值得注意的是,M1组在经历28 d养护后,各重金属浸出量均显著下降,且随着磷石膏含量提升,未添加

天然砂试件重金属离子的浸出量逐渐降低。这表明添加磷石膏、水泥等胶凝材料,可有效固结尾砂中的重金属,减少重金属浸出量。因此,磷石膏作为一种有效的胶凝剂,不仅能够提高材料物理化学强度,提升其抗腐蚀能力和耐久性,还能有效降低重金属的溶解度,遏制重金属污染。

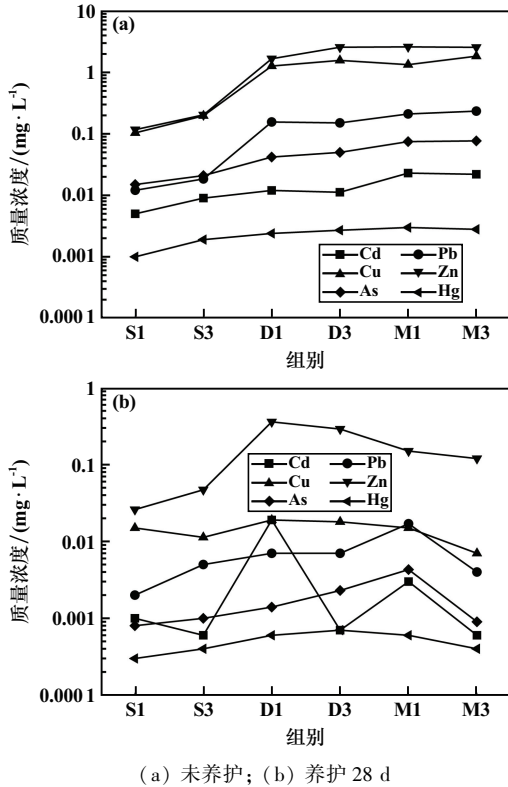


图5 不同组别试件的重金属浸出量

Fig.5 Concentrations of heavy metals leached from different groups of specimen

### 3 磷石膏的改性机理分析

图6为养护28d时不同磷石膏含量注浆材料的XRD图谱。结果表明,磷石膏作为一种绿色环保的固化剂,对注浆材料起到了显著的改性作用。当磷石膏与尾砂、水泥混合制备成注浆材料时,其化学活性被充分激发。在反应过程中,磷石膏促进了水化硅酸钙和钙矾石等胶凝产物的形成,使得注浆材料中的水化铝硅酸钙(C-A-S-H)凝胶增加,这些水化产物对含尾砂注浆材料的综合性能具有重要影响。

然而,磷石膏掺量与水泥水化程度之间并非完全正相关<sup>[12-14]</sup>。磷石膏掺量过高时,注浆材料的水化产物含量反而降低。这是因为过量的磷石膏细颗粒增强了吸附性,降低了砂浆中的自由水含量,进而抑制了水泥的水化反应,阻碍了C-A-S-H凝胶的形成。

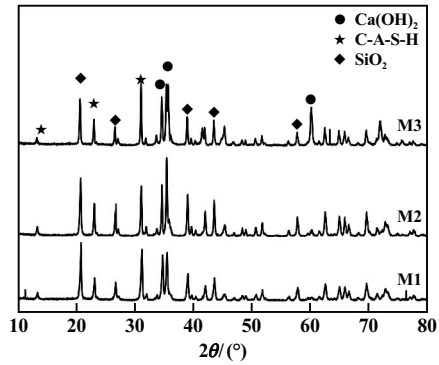
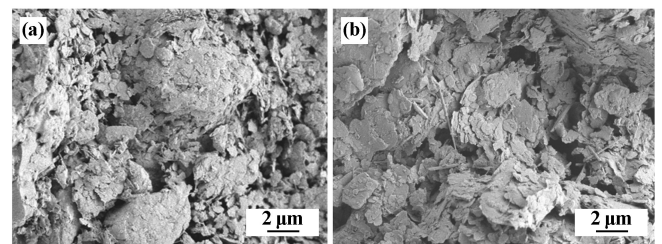


图6 养护28d时不同磷石膏含量注浆材料的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of grouting materials with different phosphogypsum contents at 28-day curing

从矿物成分分析来看,磷石膏作为一种固体废弃物,可作为注浆材料的外掺胶凝剂替代部分硅酸盐水泥,不仅能促进水泥的水化反应,还能降低注浆材料的重金属析出浓度,减少环境污染。

图7为养护28d时M1组和M3组试件内部的SEM图像。从图7可见,相较于M1组,M3组试件内部的孔隙和间隙有所减小,颗粒之间的连接更加紧密。磷石膏的加入使得注浆材料内部进一步生成了大量针状、絮状水化产物,如钙矾石等。这些水化产物填充了颗粒之间的孔隙,形成了更加致密的微观结构,从而提高了注浆材料的密实度和整体强度。致密的微观结构减少了注浆材料内部的孔隙和通道,使得水分难以通过,从而降低了渗透性。



(a) M1组; (b) M3组

图7 养护28d时M1组和M3组试件内部的SEM图像

Fig.7 SEM images of interior of specimens in group M1 and group M3 at 28-day curing

### 4 结论

1) 磷石膏作为一种工业废弃物,排放量大且易对环境造成一定影响,将其用作矿山注浆材料的改性材料,可以实现资源的有效利用和环境的改善。

2) 磷石膏的掺入能够调节注浆材料中的水分平衡,有利于改善注浆材料流动性。30%磷石膏掺量的

注浆材料的流动性较未掺入磷石膏的注浆材料均有所提升。采取合理的配比可以有效确保磷石膏改性注浆材料的泵送流动性与施工质量。

3) 磷石膏改性尾砂制备的注浆材料,其强度性能显著优于传统水泥基注浆材料。养护 28 d 后,30%磷石膏掺量的注浆材料最大抗压和抗折强度分别达到 7.08 和 2.61 MPa。

4) 微观测试结果表明,磷石膏的掺入使得注浆材料内部形成了更多针状、絮状水化产物,有助于填充颗粒之间的孔隙,降低注浆材料渗透性和重金属浸出率。

#### 参考文献(References):

- [1] 郗磊,史艳楠,刘建功. 研石固体充填散体材料注浆扩散试验研究[J]. 采矿与岩层控制工程学报, 2021,3(2):124-133.  
QIE Lei, SHI Yannan, LIU Jiangong. Experimental study on grouting diffusion of gangue solid filling bulk materials[J]. Journal of Mining and Strata Control Engineering, 2021,3(2):124-133.
- [2] 侯艳君,王庆辉,周甲伟,等. 基于 CFD-DEM 的气力输送变径管中颗粒流动特性分析[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):6-10.  
HOU Yanjun, WANG Qinghui, ZHOU Jiawei, et al. Flow characteristics analysis of particles in pneumatic conveying with tapered pipeline based on CFD-DEM[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(6):6-10.
- [3] LI S C, LIU R T, ZHANG Q S, et al. Protection against water or mud inrush in tunnels by grouting: A review[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2016,8(5):753-766.
- [4] 谷守玉,苗俊艳,侯翠红,等. 磷石膏综合利用途径及关键共性技术创新研究建议[J]. 矿产保护与利用, 2020,40(3):115-120.  
GU Shouyu, MIAO Junyan, HOU Cuihong, et al. Comprehensive utilization of phosphogypsum and research suggestions on key common technology innovation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020,40(3):115-120.
- [5] 周武,李杨,冯伟光,等. 磷石膏的综合利用及其在建筑材料领域的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2024,43(2):534-542.  
ZHOU Wu, LI Yang, FENG Weiguang, et al. Research progress on comprehensive utilization of phosphogypsum and its application in the field of building materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024,43(2):534-542.
- [6] 邢军,胡竞文,李翠,等. 石膏对氧化钙激发高炉矿渣胶凝性能的影响[J]. 中国矿业, 2019,28(3):166-171.  
XING Jun, HU Jingwen, LI Cui, et al. The effect of gypsum on the cementitious performance of blast furnace slag stimulated by calcium oxide[J]. China Mining Magazine, 2019,28(3):166-171.
- [7] 郭振亮,丁维波,李岚. 曹家滩煤矿煤矸石规模化注浆充填设计与应用[J]. 煤炭工程, 2024,56(9):7-13.  
GUO Zhenliang, DING Weibo, LI Lan. Design and application of large-scale grouting and filling of coal gangue at Caojiatan Coal Mine[J]. Coal Engineering, 2024,56(9):7-13.
- [8] 刘金枝,殷菲,高子明. 多因素下尾砂充填料浆流变参数试验研究及预测分析[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):15-19.  
LIU Jinzhi, YIN Fei, GAO Ziming. Experimental research and prediction analysis of rheological parameters of tailings backfill with multi-factors [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(6):15-19.
- [9] 李鹏程,叶义成,姚团,等. 膨胀型浆体膨胀性能及力学破坏特征试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(6):8-12.  
LI Pengcheng, YE Yicheng, YAO Nan, et al. Experimental research on expansion performance and mechanical failure characteristics of expansive slurry [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020,40(6):8-12.
- [10] 李标. 超细矿渣粉-硅灰水泥基注浆材料性能试验研究[D]. 淮南:安徽理工大学, 2024.  
LI Biao. Experimental research on performance of cement-based grouting material with ultra-fine ground granulated blast furnace slag and silica fume [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2024.
- [11] ZHOU Y, YAN Y, ZHAO K, et al. Study of the effect of loading modes on the acoustic emission fractal and damage characteristics of cemented paste backfill [J]. Construction and Building Materials, 2021,277:122311.
- [12] 何斌. 磷石膏-矿渣-粉煤灰地聚物注浆材料理化特征及工程力学行为[D]. 武汉:武汉轻工大学, 2024.  
HE Bin. Physicochemical characteristics and engineering mechanical behavior of phosphogypsum-slag-fly ash ground polymer grouting materials[D]. Wuhan: Wuhan University of Light Industry, 2024.
- [13] 黄绪泉,赵小蓉,唐次来,等. 磷石膏基胶结材固结磷尾矿性能及浸出特征[J]. 环境工程学报, 2016,10(10):5957-5963.  
HUANG Xuquan, ZHAO Xiaorong, TANG Cilai, et al. Properties and leaching characteristics of cemented phosphate tailings backfill with phosphogypsum-based cementation material [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016,10(10):5957-5963.
- [14] 侯运炳,张兴,韩冬,等. 全尾砂固结排放料浆流变特性试验研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(4):6-10.  
HOU Yunbing, ZHANG Xing, HAN Dong, et al. Rheological properties of discharged mortar after cementation of total tailings [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018,38(4):6-10.
- 引用本文:叶坤,张群利. 磷石膏改性注浆材料性能及微观机理研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(3):52-56.  
YE Kun, ZHANG Qunli. Performance and microscopic mechanism of phosphogypsum-modified grouting material [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(3):52-56.