电石渣和硅灰协同提升β半水磷石膏充填胶凝材料性能研究*

王利军[1],郭育霞[2,3]

(1.晋能控股集团忻州公司, 山西 忻州市 034000;
2.太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024;
3.山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030024)

摘要:为解决β半水磷石膏作为充填胶凝材料时的凝结时间短、耐水性差及强度不足等问题,引入了两种工业固废电石渣和硅灰,分析了其对β半水磷石膏工作性能、耐水性能及强度的影响,使用扫描电镜探究了改性后β半水磷石膏充填体的微观形貌及孔隙结构,并对改性后β半水磷石膏的环境行为、成本和碳排放进行了评估。结果表明:电石渣与硅灰共同作用能够显著延长β半水磷石膏料浆的凝结时间并提升其流动性;经过改性处理,β半水磷石膏充填体的抗压强度得到了大幅增强,28 d的强度值可达36.6 MPa,吸水率降低至2.7%,同时软化系数提高到0.885;掺硅灰和电石渣改善了β半水磷石膏充填体的微观形貌和孔隙结构,生成的水硬性水化产物水化硅酸钙提高了充填体的致密性;电石渣和硅灰有效中和了半水磷石膏中的残余酸并固化充填体内部的磷及重金属元素;当电石渣掺量为10%、硅灰掺量为15%~20%时,β半水磷石膏胶凝材料具有较好的经济效益和环境效益。

关键词:β半水磷石膏;充填胶凝材料;电石渣掺量;硅灰掺量

中图分类号:TD853.34 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2025)05-0049-08

Carbide Slag and Silica Fume Synergistically Improving the Performance of β-Hemihydrate Phosphogypsum Backfill Cementing Material

WANG Lijun[1], *GUO Yuxia*[2,3]

(1.Jinneng Holding Group Xinzhou Company, Xinzhou, Shanxi 034000, China;
2.College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;
3.Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: To address the issues of short setting time, poor water resistance and inadequate strength when β-hemihydrate phosphogypsum (β-HPG) is used as backfill cementing materials, two industrial solid wastes, carbide slag and silica fume were introduced. The effects of these wastes on the workability, water resistance, and strength of β-HPG were analyzed. The microstructure and pore structure of the modified β-HPG were investigated by SEM. Additionally, the environmental behavior, cost, and carbon emissions of the modified β-HPG were evaluated. The results indicate that the combined use of carbide slag and silica fume significantly extends the setting time of β-HPG slurry and enhances its fluidity. After modification, the compressive strength of β-HPG backfill is substantially increased, reaching a 28-day strength value of 36.6 MPa, with a reduced water absorption rate of 2.7% and an elevated softening coefficient of 0.885.The incorporation of silica fume and carbide slag can improve the micromorphology and pore structure of β-HPG backfill. The generated calcium silicate hydrate, a hydraulic hydration product, enhances the compactness of backfill. Carbide slag and silica fume effectively neutralize residual acids in the β-HPG and immobilize phosphorus and heavy metal elements within the hardened body. When the content of carbide slag is 10% and the content of silica fume is 15%-20%, the β-HPG cementing material exhibits favorable economic and environmental benefits.

Key words: β-hemihydrate phosphogypsum, Backfill cementing material, Content of carbide slag, Content of silica fume

0 引言

随着全球经济的快速发展,对矿产资源的需求也在持续增加。传统地表及浅部矿产资源已经无法满足日益增长的需求,因此,深部矿产资源开采成为必然趋势[1]。充填采矿技术作为一种高效、安全的

* **收稿日期**:2024-12-18
基金项目:国家自然科学基金联合基金重点项目(U23A20131)
作者简介:王利军(1980—),男,山西忻州人,高级工程师,主要从事煤矿绿色开采研究。E-mail:wangljcg@163.com
通信作者:郭育霞(1977—),女,山西阳城人,博士,教授,主要从事充填开采与固废资源化利用研究。E-mail:gyx771221@163.com

采矿方法,能够适应深部开采的特殊条件,被广泛应用于深部矿产资源的开采中[2]。随着开采深度增加,对充填体性能提出了更高要求,包括良好的工作性能及足够的抗压强度等。

当前,充填采矿主要依赖水泥作为黏结剂,其成本达到了充填总成本的70%以上,碳排放超过全球总排放的8%[3-4]。在高昂成本及环保的压力下,充填采矿的可持续发展受到限制。磷石膏作为磷酸生产的固体副产物,全球堆存量超过70亿t,但利用率不足14%[5-6]。因此,将磷石膏进行处理改性制备胶凝材料已经成为当下研究的热点。毕颖等[7]将磷石膏与水泥等混合制备复合充填材料,分析了料浆的流动性能、力学性能及渗透性能。赵静等[8]采用生石灰、矿渣协同磷石膏制备膏体充填材料,探究了充填胶凝材料工作性能及强度等的变化规律,并通过毒性浸出试验评估其环境相容性。

然而,磷石膏作为磷酸生产过程中的副产物,不可避免地含有硫酸、磷酸等杂质,这些杂质在溶解后会显著影响磷石膏作为胶凝材料的性能。将磷石膏在150~200 ℃的低温范围内煅烧为β半水磷石膏[9],可以有效去除磷石膏中的杂质,并具备较好的胶凝特性,已被学者们开发为充填胶凝材料[10-11]。然而,由于矿井环境的复杂性,尤其是矿井水的存在,对β半水磷石膏胶凝材料的凝结时间、强度和耐水性构成了挑战[12],以往关于这些方面尤其是耐水性的研究较为薄弱。因此,需要对β半水磷石膏进行改性以满足充填采矿的需求。

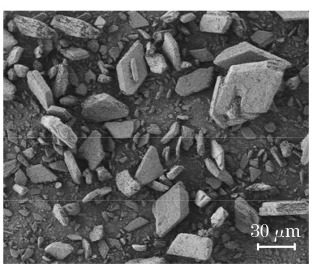
硅灰作为硅铁合金冶炼的副产品,具备火山灰活性,能够有效提升材料的强度、抗渗透性以及耐水性能[13]。然而,硅灰通常需要碱性激发剂的辅助才能充分发挥其水化反应潜力[14]。电石渣作为乙炔气体制造过程中产生的副产品,富含氢氧化钙,可以作为一种碱性激发剂,为硅灰的水化过程提供碱性环境[15]。

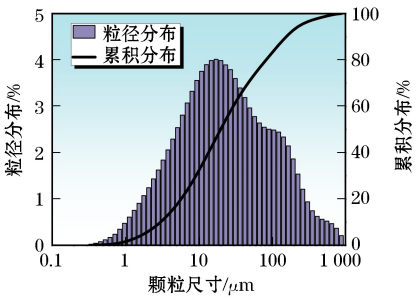
基于此,本文将工业固废电石渣和硅灰掺入β半水磷石膏充填胶凝材料中,系统研究了其对β半水磷石膏充填胶凝材料工作性能、强度及耐水性的改善效果。探究了电石渣和硅灰的最佳掺入比例,并采用扫描电镜对改性后β半水磷石膏充填体的微观结构进行了分析。此外,通过pH和电感耦合等离子体发射光谱仪评估了改性后β半水磷石膏充填胶凝材料的环境行为,并在此基础上分析了改性后β半水磷石膏充填胶凝材料的成本和碳排放,研究结果可以为β半水磷石膏在充填采矿中的应用提供参考。

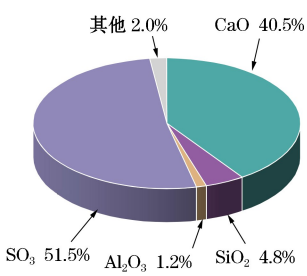
1 材料与方法

1.1 原材料及配合比

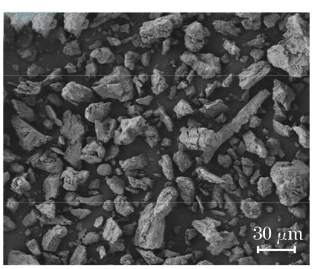
试验所采用的原材料有β半水磷石膏、电石渣和硅灰,对应的pH分别为5.24,12.65和8.17。原材料的微观形貌、粒径分布及化学组成如图1所示。由图1可以看出,β半水磷石膏以四方板状为主,电石渣呈现出不规则块状分布,硅灰表现出显著的团聚特征,众多微小的球形颗粒紧密堆叠。从原材料粒径分布可以看出,β半水磷石膏拥有三者之中最大的粒径尺寸,而硅灰的粒径尺寸最小。

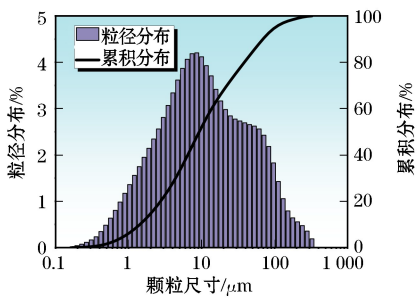


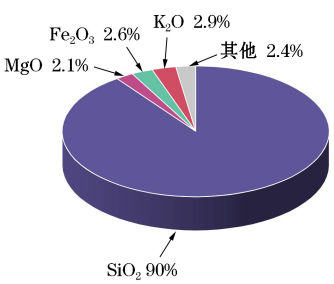




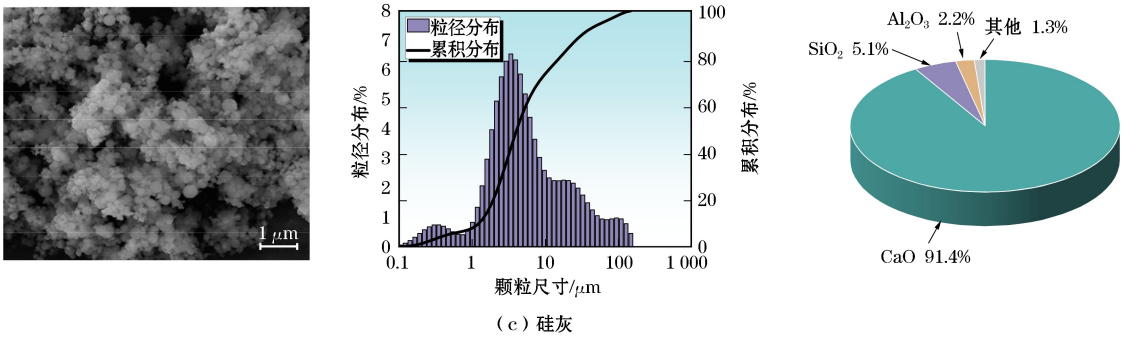
(a) β半水磷石膏







(b) 电石渣



（c）硅灰

图 1　原材料微观形貌、粒径分布及化学组成

Fig.1　Microstructure, particle size distribution, and chemical composition of raw materials

根据表 1 中的配合比，依次将β半水磷石膏、电石渣和硅灰倒入水泥胶砂搅拌机中搅拌 30 s，然后按 0.38 的水胶比向搅拌机中加入含有 1%聚羧酸减水剂的纯净水，继续搅拌 180 s。部分混合均匀的料浆用于测试凝结时间和流动性，其余料浆则倒入 40 mm×40 mm×40 mm 的标准三联模具中，1 d 后拆模置于标准室中养护。

表 1　试验配合比

Table 1　Mix proportions of the tests

试验编号	半水磷石膏/%	电石渣/%	硅灰/%	减水剂/%	水胶比
对照组	100	0	0		
D5G5	90	5	5	1	0.38
D5G10	85	5	10		
D5G15	80	5	15		
D5G20	75	5	20		
D10G5	85	10	5		
D10G10	80	10	10		
D10G15	75	10	15		
D10G20	70	10	20		
D15G5	80	15	5		
D15G10	75	15	10		
D15G15	70	15	15		
D15G20	65	15	20		

1.2　试验方法

1.2.1　流动性及凝结时间

依据《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2012)，进行了料浆流动性测试，测试板尺寸为 400 mm×400 mm，采用截锥圆模(高度 60 mm，上口直径 36 mm，下口直径 60 mm)，测定料浆在测试板上停止流动时的最大直径。根据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)，采用维卡仪来测定料浆的初凝和终凝时间。每个配合比的料浆均进行 3 次重复测试，并取其平均值作为最终的测试结果。

1.2.2　强度及耐水性测试

根据《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021)，对试件进行抗压强度及耐水性测试。抗压强度测试加载速率为 0.5 kN/s，每组配比取 3 个试件，对测试结果取平均值。在耐水性试验中，将养护 28 d 的样品经过干燥处理后，在 20 ℃的水中浸泡 24 h，以测定吸水后试件的质量变化并计算吸水率。同时，比较吸水后试件和在空气中养护相同天数试件的抗压强度，前者与后者的比值为软化系数。

1.2.3　微观结构及 pH 测试

采用 JCM-7000 型扫描电镜分析β半水磷石膏充填胶凝材料硬化体的微观结构，放大倍数为 10～100 000 倍，加速电压为 5～15 kV，分辨率为 5 nm。pH 测试时，将不同龄期的试样研磨成粉末，烘干后根据固液比为 1∶5 倒入去离子水，使用磁力搅拌器搅拌 60 min，然后静置 30 min 过滤出浸出液，测定浸出液的 pH。

1.2.4　浸出元素测试

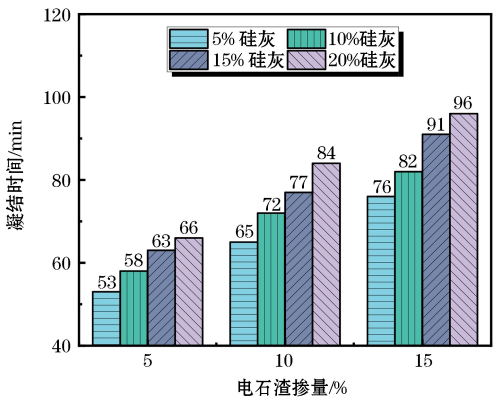
依据《固体废物　浸出毒性浸出方法　水平振荡法》(HJ 557—2010)，将养护至 28 d 的样品进行破碎处理，使其粒径降至 3 mm 以下。随后，将破碎的样品与去离子水混合后置于水平振荡器内进行振荡处理。8 h 后对混合液进行过滤，利用 Agilent 720 ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪对浸出液中的磷元素及重金属元素含量进行定量分析。

2　试验结果与分析

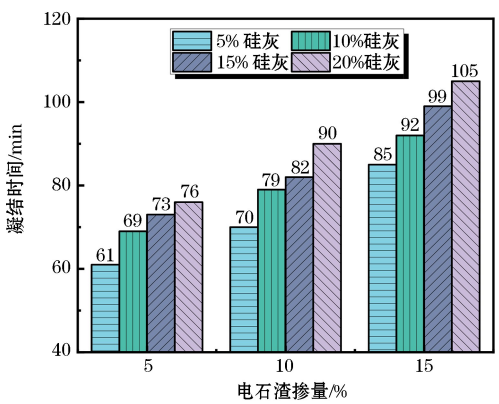
2.1　凝结时间及流动性

凝结时间是充填作业高效、安全和稳定进行的重要因素。凝结时间过短导致充填困难，而凝结时间过长则会延长充填周期。电石渣与硅灰掺量对β半水磷石膏料浆凝结时间的影响如图 2 所示。在对照组中，单一β半水磷石膏料浆的初凝和终凝时间

分别为 6 min 和 8 min,这对充填采矿作业极为不利。然而,随着电石渣和硅灰的加入,这种情况得到了显著改善,凝结时间随着这两种材料的掺量增加而明显延长,当电石渣掺量为 15%和硅灰掺量为 20%时,β 半水磷石膏料浆的初凝时间和终凝时间分别达到了 96 min 及 105 min,凝结时间延长了 10 倍以上。一方面,硅灰因其粒径细小,能够有效填充 β 半水磷石膏颗粒之间的空隙,增大颗粒间距,从而降低了水化反应的速度。另一方面,在电石渣提供的碱性环境中,硅灰逐渐水化,产生的水化产物紧密包裹在 β 半水磷石膏晶体周围,形成了一层阻碍水化反应的屏障,进一步增加了凝结时间。



(a) 初凝时间



(b) 终凝时间

图 2 电石渣和硅灰掺量对凝结时间的影响

Fig.2 Effect of the content of carbide slag and silica fume on setting time

充填料浆的流动性对充填采矿有重要影响,如果充填材料流动性不足,会降低充填开采的连续性及采矿效率。图 3 展示了电石渣和硅灰掺量对 β 半水磷石膏料浆流动性的影响。数据显示,随着电石渣掺量的增加,β 半水磷石膏料浆的流动性显著降低,以硅灰掺量 5%为例,当电石渣掺量从 5%增加至 15%时,半水磷石膏料浆的流动度从 237 mm 降至 208 mm。这主要是电石渣较强的吸水能力导致浆体中自由水的减少。另一方面,硅灰掺量的增加使得料浆的流动性先提升后下降,在 15%的掺量时达到流动度峰值。硅灰的微小球形颗粒和光滑表面在初期掺入时起到了润滑作用,从而提高了料浆的流动性。但随着硅灰掺量的持续增加,其火山灰活性开始发挥作用,吸引了更多的水分子附着在颗粒表面,减少了浆体内的自由水,导致流动性下降。值得注意的是,对照组中单一 β 半水磷石膏的流动度仅为 170 mm,表明硅灰和电石渣的加入显著改善了 β 半水磷石膏料浆的流动性。

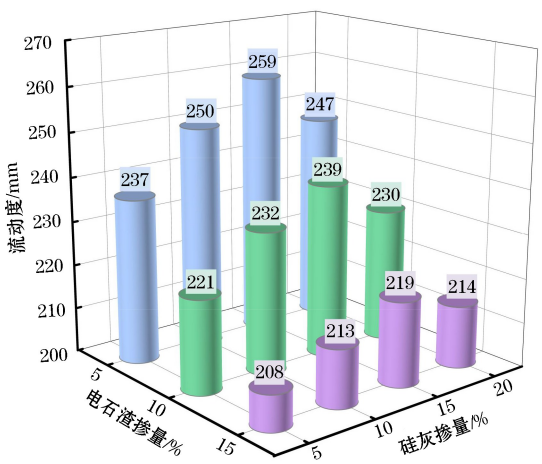


图 3 电石渣和硅灰掺量对流动度的影响

Fig.3 Effect of the content of carbide slag and silica fume on fluidity

2.2 抗压强度及耐水性

β 半水磷石膏不同龄期充填体的抗压强度随电石渣与硅灰掺量变化如图 4 所示。对照组单一 β 半水磷石膏充填体的 3 d 强度达到 9.7 MPa,28 d 强度仅提升至 10.3 MPa。从图 4 可以看出,电石渣对 β 半水磷石膏的早期强度有着显著影响。随着电石渣掺量的增加,β 半水磷石膏充填体的抗压强度也随之增加,且这一增强效果在硅灰掺量增加时更为显著。当 15%电石渣和 20%硅灰掺入时,β 半水磷石膏充填体 3 d 的抗压强度高达 21.5 MPa,并在 28 d 时进一步提升至 36.6 MPa,这表明电石渣和硅灰的加入能显著提高 β 半水磷石膏充填体的强度。然而,值得注意的是,在 28 d 养护期时,过量电石渣的掺入对抗压强度产生了负面影响。电石渣能够激发硅灰的水化反应,生成水化硅酸钙,从而促进充填体强度的增长。然而,当硅灰掺量较低时,充填体中水

化硅酸钙的生成量并不会随着电石渣掺量的增加而持续增加，过量电石渣反而会以氢氧化钙的形式存在于充填体中，导致抗压强度有所下降。

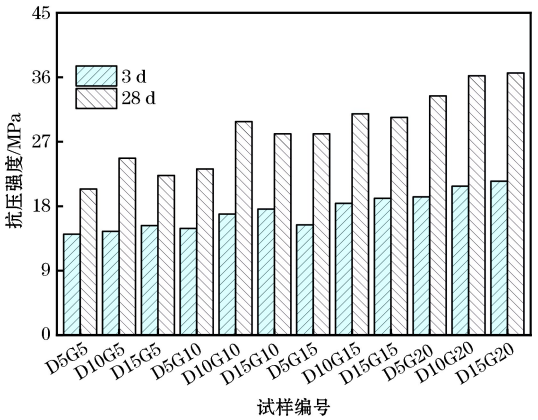
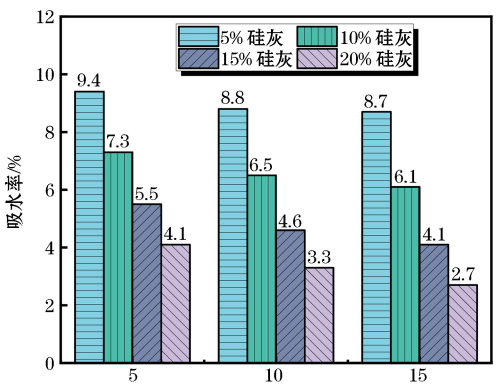


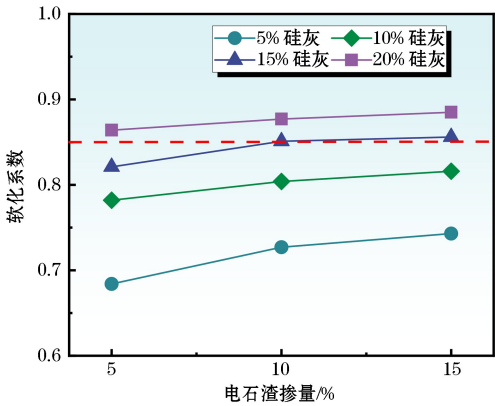
图 4　不同配合比下试样的抗压强度

Fig.4　Compressive strength of specimens under different mix proportions

由于矿山井下常含有矿井水，若胶凝材料的耐水性不足，充填体强度会逐渐降低，从而对矿井安全构成威胁。β半水磷石膏存在耐水性较差的固有属性，本次试验测得其吸水率高达14.7%，软化系数仅为0.59。然而，如图5所示，电石渣和硅灰的加入显著改善了β半水磷石膏的耐水性能。随着这两种材料掺量的增加，β半水磷石膏的吸水率逐渐降低，当掺入15%电石渣和20%硅灰时，吸水率降至2.7%，软化系数则提升至0.885。《墙体材料应用统一技术规范》(GB 50574—2010)指出，对于长期处于水中或潮湿环境的重要建筑物或构筑物时，选取的建筑材料软化系数不应小于0.85。从结果来看，当硅灰掺量为15%时，除了5%电石渣的组别外，其他组别的材料均达到了规范要求，当硅灰掺量为20%时，所有组别的材料均达到规范要求，显示出优异的耐水增强效果。



(a) 吸水率



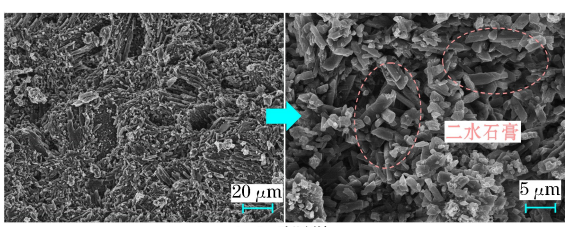
(b) 软化系数

图 5　电石渣和硅灰掺量对耐水性的影响

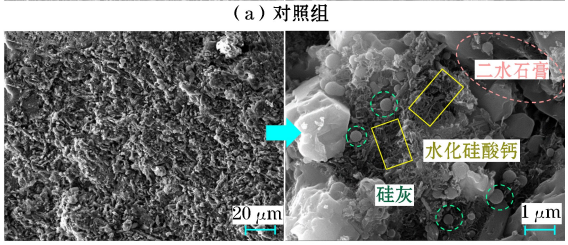
Fig.5　Effect of the content of carbide slag and silica fume on water resistance

2.3　微观形貌及孔隙结构

图6为单一β半水磷石膏及D10G20组充填体28 d龄期时的微观形貌。由图6可以看出，单一β半水磷石膏充填体已经基本水化为短柱状的二水石膏晶体，晶体间通过堆叠和错位咬合形成了具有一定强度的微观结构。然而，晶体之间存在较多孔隙，导致其强度和耐水性不佳。在加入电石渣和硅灰后，充填体内部形成了大量水硬性凝胶状的水化硅酸钙，这些凝胶填充了石膏晶体间的孔隙，使得充填体更加致密，从而提高了其强度和耐水性。此外，充填体中还存在着部分未反应的球状硅灰颗粒，这些细小的硅灰颗粒同样能够填充到充填体中，进一步增强其密实度和强度。



(a) 对照组



(b) D10G20

图 6　微观形貌对比

Fig.6　Comparison of micromorphology

孔隙结构是评估充填体密实度的重要参数，对

充填体的宏观性能具有显著影响。对充填体 SEM 图像进行分析,得到充填体孔隙结构如图 7 所示。由图 7 可以看出,单一 β 半水磷石膏充填体养护 28 d 孔隙率高达 23.7%,且孔径尺寸较大。在掺入电石渣和硅灰之后,孔隙率和孔隙数量均有所下降,单个孔隙面积也减少至 4 μm^2 以下。表明孔隙结构得到了有效改善,充填体的密实性得到增强。

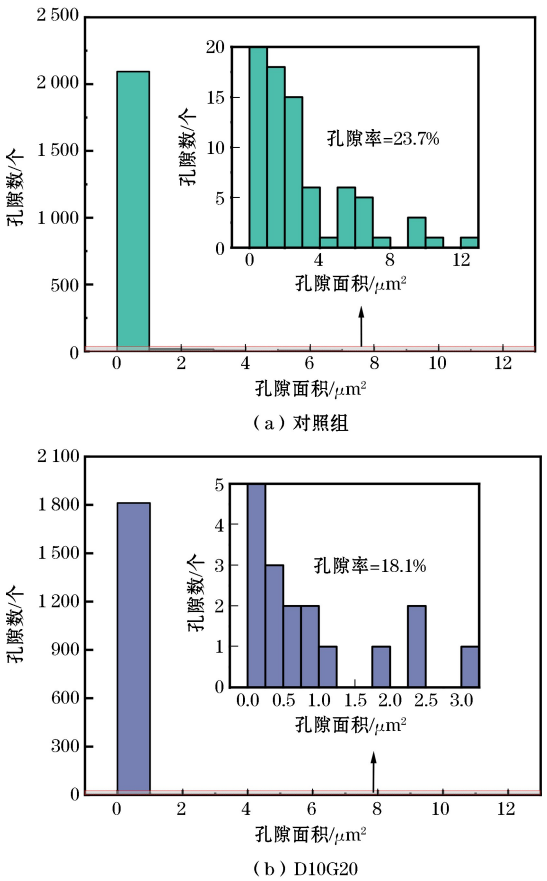


图 7 孔隙结构对比

Fig.7 Comparison of pore structure

2.4 环境和经济效益

2.4.1 pH 变化

由于 β 半水磷石膏是由磷石膏低温煅烧而来,残留的硫酸及磷酸等杂质会对环境产生一定影响。不同配合比的 β 半水磷石膏充填胶凝材料 pH 随龄期的变化如图 8 所示。从图 8 可以观察到,单一 β 半水磷石膏料浆在初期显示出弱酸性,其 pH 在前 3 d 内快速上升,表明水化反应较为迅速。当掺入电石渣和硅灰后,料浆的 pH 迅速升至 12 以上,这是因为电石渣中的 $Ca(OH)_2$ 有效中和了 β 半水磷石膏中的 H^+,随着电石渣掺量的增加,料浆的 pH 也随之升高。在相同电石渣掺量的情况下,随着硅灰掺量的增加,料浆 pH 在后期呈现下降趋势,这表明硅灰在后期仍然发生水化作用,表现出显著的“火山灰反应”特征。

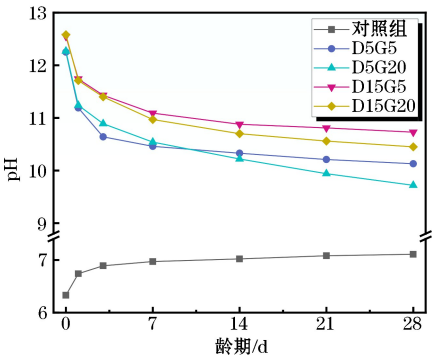


图 8 不同配合比时 pH 随龄期的变化情况

Fig.8 pH change with age at different mix proportions

2.4.2 磷和重金属元素浸出风险

在充填采矿中应用充填胶凝材料时,必须考虑浸出元素对周边环境的影响。表 2 为不同电石渣和硅灰掺量的 β 半水磷石膏充填体 28 d 龄期时磷元素和重金属元素的浸出浓度。由表 2 可以看出,经过低温煅烧的单一 β 半水磷石膏对照组具有较低的磷和重金属元素浸出浓度。加入电石渣和硅灰后,形成的水化硅酸钙能够有效地包裹 β 半水磷石膏,显著降低了磷元素的浸出,并对重金属元素实现了有效的固化,这一现象在硅灰掺量较高时更为显著。此外,所有试样的浸出液中重金属元素浓度均未超过《水泥窑协同处置固体废物技术规范》(GB/T 30760—2024)规定的毒性限值,具有较好的环境友好性。

表 2 磷和重金属元素浸出浓度

Table 2 Leaching concentration of phosphorus and heavy metal elements

样品	浸出浓度/(mg/L)					
	P	Pb	Cd	As	Cr	Ni
对照组	1.483 7	0.091 3	0.020 1	0.071 1	0.115 2	0.135 9
D5G5	0.826 6	0.074 6	0.015 9	0.062 5	0.107 9	0.116 2
D5G20	0.531 5	0.069 2	0.011 4	0.051 7	0.093 1	0.093 5
D15G20	0.488 3	0.063 0	0.010 2	0.048 4	0.081 6	0.091 1
GB/T 30760—2024 规定值	—	≤0.3	≤0.03	≤0.1	0.2	≤0.2

2.4.3 成本和碳排放

除性能外,成本和碳排放是评估 β 半水磷石膏作为充填胶凝材料能够广泛应用的两个重要因素。表 3 为本研究所使用的原材料与普通硅酸盐水泥的价格与碳排放分析[16-20]。由表 3 可以看出,β 半水

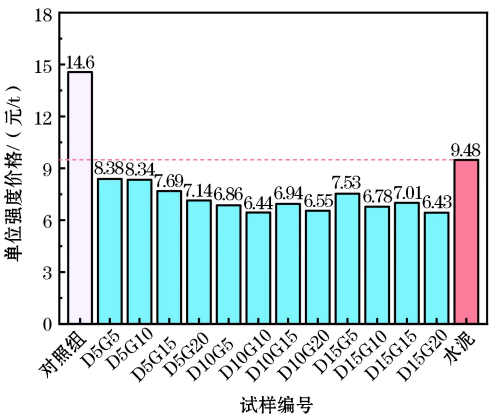
磷石膏和电石渣的价格和碳排放远低于水泥，尽管硅灰的价格略高于水泥，但在减少碳排放方面具有明显优势。

表 3　充填胶凝材料价格及碳排放对比

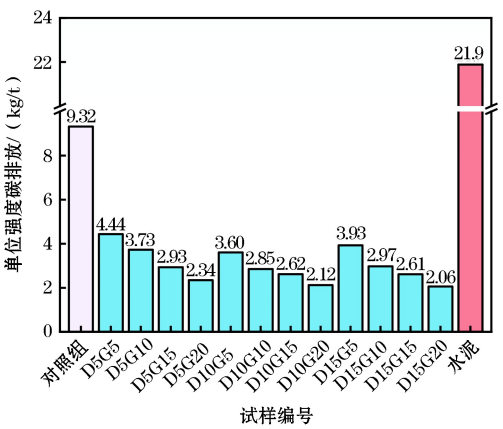
Table 3　Comparison of prices and carbon emissions of filling cementitious materials

材料	价格/(元/t)	碳排放/(kg/t)
P·O 42.5 水泥	403	930.0
β半水磷石膏	150	96.0
电石渣	120	67.0
硅灰	600	14.8

为了深入探究成本、碳排放量与制备的胶凝材料强度之间的关系，建立了单位抗压强度下胶凝材料的价格与碳排放模型，如图 9 所示。



(a) 单位强度价格



(b) 单位强度碳排放

图 9　单位强度的价格及碳排放

Fig.9　Price and carbon emissions per unit strength

由图 9 可以看出，单一β半水磷石膏胶凝材料单位强度的价格达到 14.6 元/t，高于水泥的 9.48 元/t。掺加电石渣和硅灰后，胶凝材料单位强度的价格显著降低，最低达到 6.43 元/t，相比于水泥降低了 32.2%。在碳排放方面，由于水泥生产过程中需要经历高温煅烧，导致碳排放量较高，单位强度的碳排放量达到 21.9 kg/t，而β半水磷石膏制备的胶凝材料单位强度碳排放量较低，尤其是硅灰掺量较多时，单位强度碳排放量最低可降至 2.06 kg/t，约为水泥的 1/10，展现了优异的经济效益和环境效益。综合考虑工作性能、力学性能和耐水性能，当电石渣掺量为 10%、硅灰掺量为 15%～20%时，β半水磷石膏胶凝材料表现出较好的性能和效益。

3　结论

本文研究了工业固废电石渣和硅灰对β半水磷石膏充填胶凝材料的工作性能、强度、耐水性能的影响，探究了改性后β半水磷石膏充填体的微观形貌及孔隙结构，评估了改性后β半水磷石膏的环境行为、碳排放和成本，确定了电石渣和硅灰的最佳掺入比例，得出以下主要结论。

(1) β半水磷石膏料浆的初凝时间和终凝时间分别为 6 min 及 8 min，同时掺入电石渣和硅灰后可分别延长至 96 min 及 105 min，且β半水磷石膏料浆的流动度可以提升至 200 mm 以上，流动性得到显著增强。

(2) 电石渣和硅灰显著提升了β半水磷石膏充填体的抗压强度，28 d 时可达到 36.6 MPa，是单一β半水磷石膏的 3.55 倍。β半水磷石膏吸水率高达 14.7%，软化系数仅为 0.59，在掺入电石渣和硅灰后，吸水率可降至 2.7%，软化系数达到 0.885。

(3) 单一β半水磷石膏水化后主要由短柱状二水石膏晶体组成，晶体间具有较多的孔隙，致密性较差。当掺入电石渣和硅灰后，充填体内部生成大量凝胶状水化硅酸钙，填充了石膏晶体间的孔隙，孔隙率、孔隙数量及孔径尺寸均显著降低。

(4) 电石渣和硅灰可以有效中和β半水磷石膏中的残留酸并固化内部的磷元素，对重金属元素的浸出也起到了抑制作用。当电石渣掺量为 10%、硅灰掺量为 15%～20%时，β半水磷石膏胶凝材料展现出优异的性能，并具有较好的经济效益和环境效益。

参考文献(References)：

[1]　程海勇，吴爱祥，吴顺川，等.金属矿山固废充填研究现状与发展趋势[J].工程科学学报，2022，44(1)：11-25.
CHENG Haiyong，WU Aixiang，WU Shunchuan，et al. Research status and development trend of solid waste backfill in metal mines[J]. Chinese Journal of Engineering，2022，44(1)：11-25.

[2] WANG Zhikai, WANG Yiming, DINO Giovanna Antonella, et al. Degradation of hemihydrate phosphogypsum-based backfill in underground mining: mechanical and microstructural insights on the effects of pH and temperature of mine water[J]. Process Safety and Environmental Protection,2025,193:272-285.

[3] YANG Faguang, WU Fan, YANG Baogui, et al. Preparation and performance of composite activated slag-based binder for cemented paste backfill[J]. Chemosphere, 2022,309:136649.

[4] CAO Shuai, XUE Gaili, YILMAZ Erol, et al. Assessment of rheological and sedimentation characteristics of fresh cemented tailings backfill slurryInternational[J]. Journal of Mining, Reclamation and Environment, 2021, 35(5): 319-335.

[5] WANG Yongrui, CHEN Bing, LIU Ning, et al. Utilization of waste phosphogypsum in high-strength geopolymer concrete: Performance optimization and mechanistic exploration[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 98,111253.

[6] CHEN Shun, CHEN Jizhan, HE Xingyang, et al. Comparative analysis of colloid-mechanical microenvironments on the efficient purification of phosphogypsum[J]. Construction and Building Materials,2023,392:132037.

[7] 毕颖,赵文斌.磷石膏-水泥基复合充填材料的综合性能和细观水化机理[J].矿业研究与开发,2024,44(6):89-94.
BI Ying, ZHAO Wenbin. Comprehensive performance and microscopie hydration mechanism of phosphogypsum-cement based composite filling material[J]. Mining Research and Development,2024,44(6):89-94.

[8] 赵静,段晓牧,刘佳佳,等.磷石膏复合胶凝材料配比优化及浸出机制[J].矿业研究与开发,2023,43(4):30-36.
ZHAO Jing, DUAN Xiaomu, LIU Jiajia, et al. Ratio optimization and leaching mechanism of phosphogypsum composite cementitious material[J]. Mining Research and Development,2023,43(4):30-36.

[9] 郭爽,邢冬娴,郭校,等. 磷石膏基建筑石膏的制备及改性研究[J].无机盐工业,2023,55(12):102-110.
GUO Shuang, XING Dongxian, GUO Xiao, et al. Study on preparation and modification of phosphogypsum-based architectural gypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023,55(12):102-110.

[10] 朱雪涛,杜兵,阿曼角,等.半水磷石膏地下充填材料的磷和氟浸出特性及地球化学模拟[J].中国环境科学,2022,42(2):680-687.
ZHU Xuetao, DU Bing, A Manjiao, et al. Leaching properties of phosphorus and fluorine in hemihydratephosphogypsum as underground filiing materials and geochemicalsimulation[J]. China Environmental Science,2022,42(2):680-687.

[11] 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 Guanzhao, WU Aixiang, WANG Yiming, et al. Effect of lime on properties of filling cementitious material prepared by hemihydrate phosphogypsum[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2020,48(1):86-93.

[12] 潘荣锟,汪志国,胡代民,等.矿井水酸碱度对遗煤氧化的影响及微观作用特性[J].煤矿安全,2024,55(11):19-27.
PAN Rongkun, WANG Zhiguo, HU Daimin, et al. The effect of mine water pH on residual coal oxidation and its microscopic action characteristics[J]. Safety in Coal Mines, 2024,55(11):19-27.

[13] 贺盛,覃宇,覃当麟,等.复掺偏高岭土和硅灰对混凝土耐盐酸影响[J].湖南大学学报(自然科学版),2024,51(11):138-146.
HE Sheng, QIN Yu, QIN Danglin, et al. Effect of concrete binary mixed with metakaolin and silica fume on hydrochloric acid resistance[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences),2024,51(11):138-146.

[14] 马维,何兆益.碱激发矿渣粉煤灰地质聚合物力学性能改性及其混凝土性能[J].矿产综合利用,2024,45(4):182-189.
MA Wei, HE Zhaoyi. Mechanical property modification of alkali-activated slag fly ash-basedgeopolymer and its concrete property[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2024,45(4):182-189.

[15] 方光俊,吴波,周隆海.电石渣基碱激发剂对粉煤灰同步注浆材料影响研究[J].中国矿业,2024,33(增刊1):290-296.
FANG Guangjun, WU Bo, ZHOU Longhai. Study on the effect of calcium carbide slag based alkali activator on theproperties of fly ash synchronous grouting materials[J]. China Mining Magazine,2024,33(Suppl.1):290-296.

[16] 陈柏林.2024年上半年中国水泥经济运行分析报告[J].中国水泥,2024(8):4-8.
CHEN Bailin. Analysis report of China's cement economy operation in the first half of 2024[J]. China Cement,2024 (8):4-8.

[17] MA Xiaodong, HE Tingshu, XU Yongdong, et al. Hydration reaction and compressive strength of small amount of silica fume on cement-fly ash matrix[J]. Case Studies in Construction Materials,2022,16:e00989.

[18] YANG Jin, ZENG Jingyi, HE Xingyang, et al. Sustainable clinker-free solid waste binder produced from wet-ground granulated blast-furnace slag, phosphogypsum and carbide slag[J]. Construction and Building Materials, 2022, 330:127218.

[19] FAN Jie, DEN Sijie, LI Gengying, et al. Eco-friendly, high-toughness gypsum prepared using hemihydrate phosphogypsum, fly ash, and glass fibers: characterization and environmental impacts[J]. Case Studies in Construction Materials,2024,20:e03257.

[20] ALTHOEY F, ZAID O, MARTÍNEZ-GARCÍA R, et al. Ultra-high-performance fiber-reinforced sustainable concrete modified with silica fume and wheat straw ash[J]. Journal of Materials Research and Technology,2023,24:6118-6139.