



磷石膏充填技术研究进展

陈秋松 吴爱祥

Research progress of phosphogypsum-based backfill technology

CHEN Qiusong, WU Aixiang

引用本文:

陈秋松, 吴爱祥. 磷石膏充填技术研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(2): 195–214. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.08.06.002

CHEN Qiusong, WU Aixiang. Research progress of phosphogypsum-based backfill technology[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(2): 195–214. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.08.06.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.08.06.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于温度效应的半水磷石膏水化反应热动力学模型

Thermodynamic model of the hydration reaction of hemihydrate phosphogypsum based on the temperature effect
工程科学学报. 2022, 44(11): 1811 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.03.30.003>

堆存温度对半水磷石膏胶凝性能影响

Effect of storage temperature on the cementitious property of hemihydrate phosphogypsum
工程科学学报. 2022, 44(5): 840 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.13.001>

金属矿山固废充填研究现状与发展趋势

Research status and development trend of solid waste backfill in metal mines
工程科学学报. 2022, 44(1): 11 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.03.08.001>

分层胶结充填体力学特性及裂纹演化规律

Mechanical properties and crack evolution of interbedded cemented tailings backfill
工程科学学报. 2020, 42(10): 1286 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.12.29.003>

固废基充填胶凝材料配比分步优化及其水化胶结机理

Step optimization of a solid waste-based binder for backfill and a study on hydration and cementation mechanism
工程科学学报. 2023, 45(8): 1304 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.06.24.001>

短壁连采连充式胶结充填采煤技术应用研究

Application of short-wall continuous mining and continuous backfilling cemented-fill mining technology
工程科学学报. 2022, 44(6): 981 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.05.13.003>

磷石膏充填技术研究进展

陈秋松, 吴爱祥[✉]

北京科技大学资源与安全工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: wuaixiang@126.com

摘要 磷石膏充填是大宗固废处置和磷矿安全高效开采的重要途径, 响应国家生态文明建设发展战略、符合绿色矿山可持续发展要求, 应用前景广阔. 本文系统分析了磷石膏材料性能与充填制备工艺、充填性能、充填污染风险与控制的研究成果, 主要包括: (1) 概述了磷石膏充填研究现状, 介绍了相关研究成果产出及政策动态; (2) 整理了国内外不同地区磷石膏化学成分、物理性能, 分析了胶凝材料类型以及理论最佳化学计量组成范围, 汇总了磷石膏充填料浆流变性能、力学性能影响因素及演化机理; (3) 评价了磷石膏充填的潜在环境污染风险, 总结了现有磷石膏预处理技术与有毒元素固定机理; (4) 从预处理技术、靶向材料、原位监测三个方面对未来研究进行了展望.

关键词 磷石膏充填; 膏体充填; 胶结充填; 绿色矿山; 磷石膏

分类号 X754

Research progress of phosphogypsum-based backfill technology

CHEN Qiusong, WU Aixiang[✉]

School of Resources and Safety Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉Corresponding author, E-mail: wuaixiang@126.com

ABSTRACT China, a major producer of phosphogypsum, encounters significant environmental challenges owing to its accumulation. Employing phosphogypsum-based backfill is an effective solution for the safe and efficient mining of bulk solid waste from phosphate ores. It aligns with national ecological goals and promotes sustainable green mining practices. This method holds great potential for widespread application in China, where rapid advancements and significant scientific and technological achievements have been made. This paper systematically explores phosphogypsum-related progress, examining material characteristics, filling preparation processes, filling performance, filling pollution risks, and control strategies. (1) A quantitative analysis of relevant research results and policy trends has revealed a growing interest in phosphogypsum-based backfill, with an increasing number of technical papers and patents published annually. The rapid development of phosphogypsum-based backfill is closely linked to policy guidance. Since 2017, policies have explicitly encouraged the application of phosphogypsum in filling underground gob spaces. Phosphogypsum waste as a filling material for underground goaf is a general trend. (2) The study collated the chemical composition and physical properties of phosphogypsum from different regions, both domestically and internationally. It analyzed the types of cementitious materials, the theoretical optimal stoichiometric composition range, and summarized the factors and evolutionary mechanisms influencing the rheological and mechanical properties of phosphogypsum-based backfill. Typically, phosphogypsum appears gray-black or gray-white, with a pH value ranging from 1.2 to 6. Its main chemical components are CaO, SO₃, and SiO₂, and domestic phosphogypsum generally contains lower fluorine levels, ranging between 0.5% and 1.5%, compared to foreign samples. In addition to traditional factors such as slurry concentration, lime-sand ratio, and admixture, the composition and particle size of phosphogypsum, pretreatment methods, ambient temperature, and stirring time significantly affect its rheological properties. The development of hydration products plays a decisive role in the strength of

收稿日期: 2024-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52274151, 52074351)

phosphogypsum-based backfill. Common hydration products include calcium silicate hydrate (C-S-H) gel, calcium aluminate hydrate (C-A-H) gel, AFt, calcite, and calcium hydroxide (Ca(OH)₂). (3) The potential environmental pollution risk of phosphogypsum-based backfill was evaluated, and the existing phosphogypsum pretreatment technology and toxic element fixation mechanism were summarized. In the backfill system, hydration products interact with harmful impurities, thereby stabilizing and fixing toxic substances. This stabilization process occurs through mechanisms such as adsorption, physical encapsulation, chemical precipitation, and ion replacement. Pretreatment technologies for phosphogypsum are classified into physical, chemical, and thermal methods. (4) Future efforts in phosphogypsum-based backfill should prioritize long-term safety and environmental sustainability. This involves focusing on pretreatment, middle, and back-end treatments to overcome theoretical and technical challenges associated with eco-friendly applications. Research should be directed toward three key areas: advancing pretreatment technologies, optimizing target materials, and enhancing in situ monitoring techniques. The aim is to showcase the development achievements of phosphogypsum-based backfill and provide valuable references and insights for its large-scale application and future research efforts.

KEY WORDS phosphogypsum-based backfill; cemented paste backfill; cemented backfill; green mine; phosphogypsum

磷矿是战略性非金属矿产资源, 广泛应用于农业、化学工业、国防军工等领域, 对农业生产及国民经济发展具有重要的战略意义. 磷矿资源绿色开发目前面临安全和环保两大难题: 一方面, 资源开发向地球中深部资源进军成为矿业发展的战略方向, 由此引起的地压灾害隐患是磷矿生产的重大安全难题; 另一方面, 磷石膏作为磷矿生产磷酸的固废产物, 排放量大、污染严重, 随着国家环保政策不断收紧, 磷石膏利用问题成为制约磷化工行业发展的环保难题. 充填采矿理论与技术的高速发展为解决上述磷资源开发的安全和环保难题提供了出路. 尤其是磷石膏充填技术成功工业化应用, 实现了“以废治害”的目标, 在控制地压活动和减少磷石膏固废堆存方面优势突出, 成为提高磷矿资源开发保护水平, 发展绿色矿业的重要途径.

本文开展磷石膏充填技术研究进展分析, 旨在展示磷石膏充填技术的发展成果, 为磷石膏的规模化充填应用和未来研究提供参考和思路, 主要包括: 磷石膏充填发展现状、充填工艺及充填材料物化性质、磷石膏充填体力学及流变性能、磷石膏充填环境污染风险及控制手段、磷石膏充填研究展望.

1 磷石膏充填发展现状

1.1 磷石膏充填发展背景

磷石膏是湿法制备磷酸过程中的工业副产品^[1-5], 每制备 1 t 磷酸约产生 5 t 磷石膏, 化学方程式为 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$. 2022 年全球磷矿产量变化如图 1(a) 所示. 从 2007 年开始, 中国成为世界上最大的磷矿生产

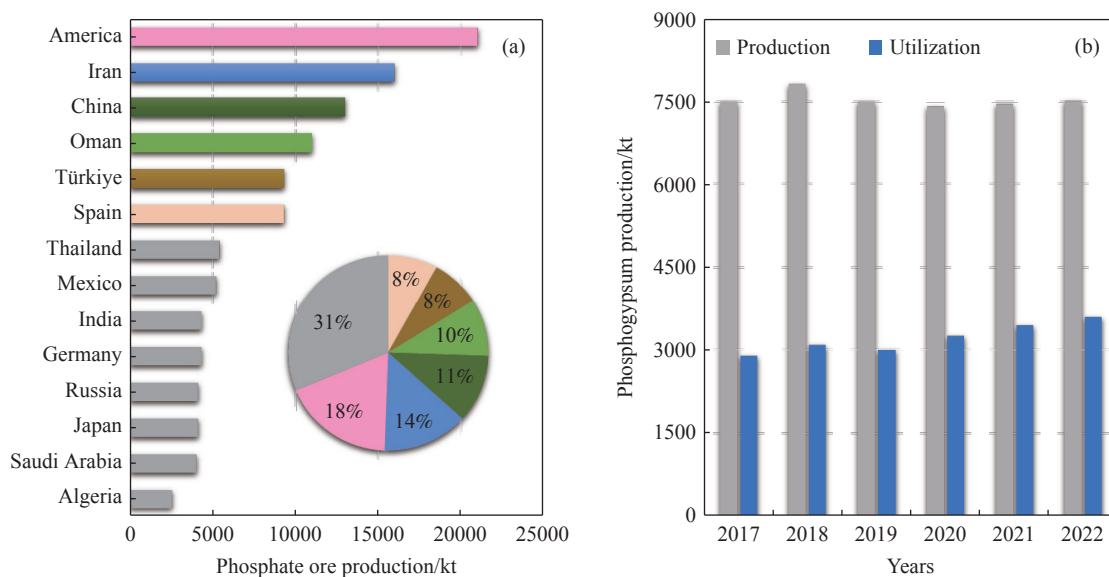


图 1 磷矿石及磷石膏产量变化. (a) 2022 年各国磷矿石产量; (b) 我国磷石膏产量及利用量

Fig.1 Yield changes of phosphate rock and phosphogypsum: (a) phosphate rock production by country in 2022; (b) phosphogypsum production and utilization in China

国, 到 2019 年, 中国磷矿产量占世界磷矿产量的近十分之一。全球磷石膏产量每年约为 1~2.8 亿吨, 中国每年生产约 7500 万吨磷石膏(图 1(b))。国内外学者针对磷石膏绿色环保的二次利用途径开展研究, 推动了磷石膏在建材^[6-9]、农业^[10-13]及路基^[14-16]等领域的理论研究及产业开发, 丰富了磷石膏在各个领域的综合利用途径, 但总体利用率仍低于 50%, 超一半磷石膏被堆存在地表^[4, 17-19]。磷石膏在自然堆放过程中, 内部磷、氟、重金属和放射性元素经过雨水的淋滤作用进入土壤, 对周边环境构成威胁^[20-23]。因此, 寻求磷石膏综合利用的新途径成为亟待解决的重大环境和社会问题。

磷石膏充填技术以磷石膏为主要原料, 通过添加胶凝材料或其他外加剂(如生石灰、钢渣等), 加水搅拌形成均质混合浆体后, 回填至地下矿山的采空区中^[24-28], 固结硬化后支撑地下采空区顶板, 防止地表沉降, 实现资源的安全高效回收, 其充填过程如图 2 所示。磷石膏充填是规模化处理磷石膏的重要途径^[29], 对于磷化工行业高质量发展、绿色矿山建设具有重要意义。早在 20 世纪 80 年代, 磷石膏充填技术被提出, 乌克兰某煤矿采用磷石膏作为充填材料进行巷道充填^[30]。肖等^[31]利用

磷石膏作为充填骨料, 通过充填配比实验发现磷石膏胶结充填体强度可超过 2.0 MPa, 指出磷石膏作为胶结充填骨料用于采空区嗣后充填具有可行性。2005 年, 开磷集团建成了我国第一套磷石膏胶结充填系统, 充填能力约 $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。随着磷石膏充填技术在全国范围内推广, 其关键技术以及理论逐渐趋于成熟, 并且朝着安全高效、环境友好型方向发展。

1.2 磷石膏充填成果产出变化趋势

通过出版物数量和专利申请情况, 可以直观反应某学科领域的研究热度变化和发展情况。本节以磷石膏(Phosphogypsum)和充填(Backfill)为关键词, 基于 Web of science(WOS)、中国知网数据库对 2010 年~2023 年期间成果进行检索, 分析磷石膏充填领域发展趋势。

(1) 出版物数量变化趋势。

图 3 所示为磷石膏充填领域出版物数量变化, 由图 3 可知, 国内外共发表相关论文 269 篇, 其中 WOS 检索 113 篇, 中国知网检索 173 篇。自 2010 年以来, 出版物数量总体上呈现逐年递增的变化趋势。中国知网出版物数量较稳定, 而 WOS 出版物数量自 2016 年起呈线性增长趋势, 说明磷石膏充

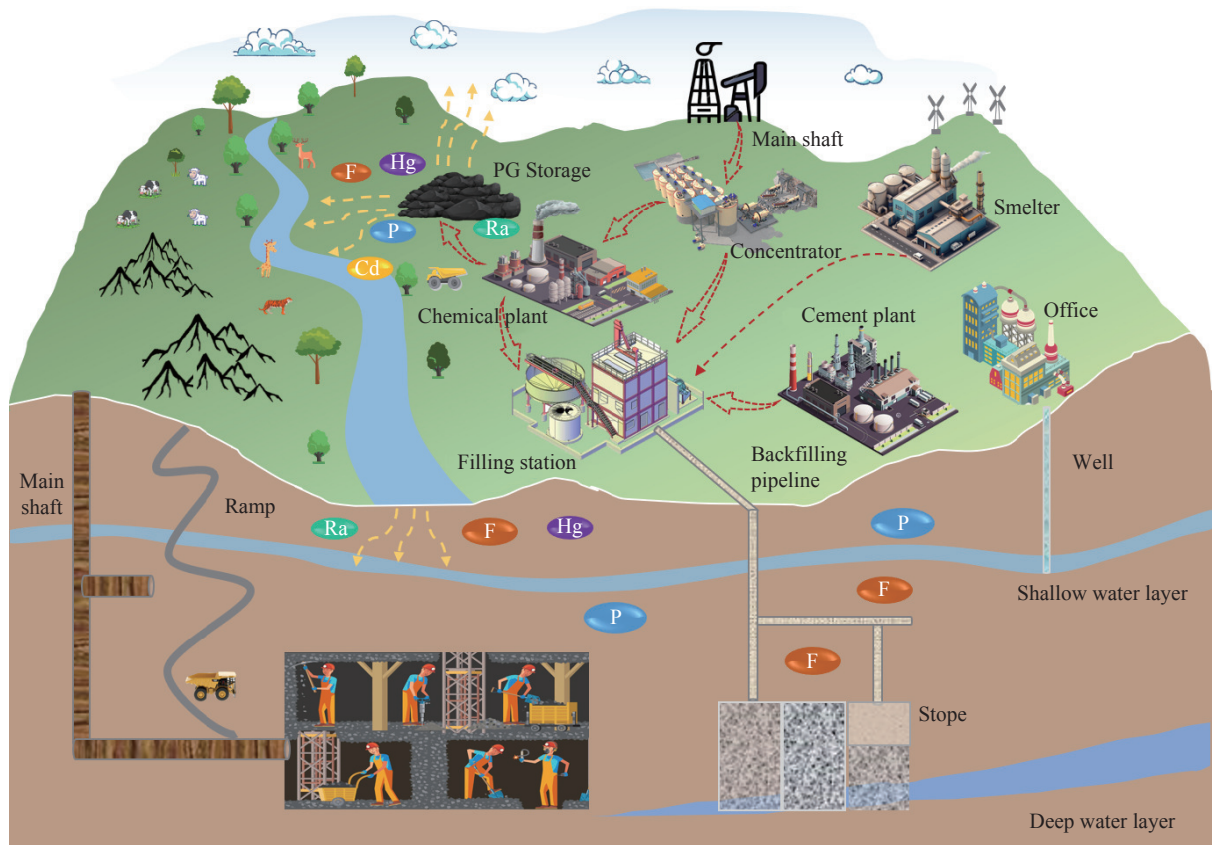


图 2 磷石膏充填过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of the phosphogypsum-based backfill process

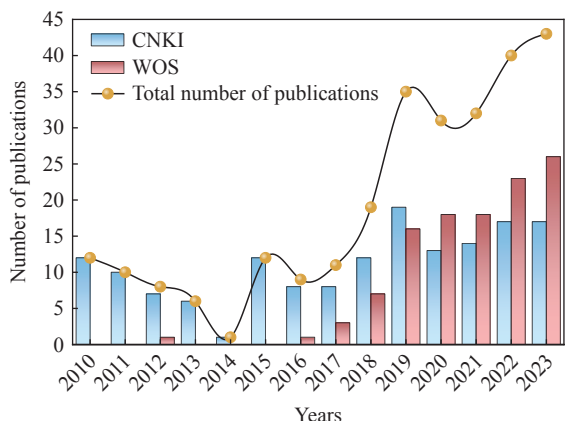


图3 磷石膏充填领域出版物数量变化

Fig.3 Changes in the number of publications in the field of phosphogypsum-based backfill

填越来越受到国际学者关注. 近五年发文量占总发文量的 67%, 可见磷石膏充填虽然起步较晚, 但发展势头强劲, 可以推断未来几年内磷石膏充填研究将持续保持热度, 逐渐成为矿业领域内研究热点之一.

(2) 专利数量变化趋势.

专利申请数量是领域内创新度的“晴雨表”. 图 4(a) 所示为磷石膏充填领域专利申请情况, 与出版物数量变化趋势相同, 专利申请数量呈逐年增长的态势. 共申请发明专利 161 项, 其中实用新型 13 项; 110 项公开、51 项授权. 由图 4(b) 所示, 专利申请数排名前五机构有 2 所高等院校、3 家企业, 前 5 所机构申请专利数占总专利数 40%. 发明专利数量远高于实用新型专利数量, 说明专利的创新性较强, 侧面反映了磷石膏充填领域迅猛的发展趋势.

1.3 政策动态

我国磷石膏充填的快速发展离不开政策的指

引. 我国磷石膏产量居高不下, 综合利用率较低导致地表堆存量逐年增加, 对空气、土壤、地下水等生态环境造成不可逆转的现实危机. 国家政府及相关部门对磷石膏固废综合利用和治理愈发重视, 近 10 年以来出台了大量政策对磷石膏处理做出了指示, 如图 5 所示. 值得注意的是, 2017 年前政策部署内容主要提法为: 重点推动磷石膏等固废综合利用. 2017 年后, 政策明确指出: 探索将磷石膏应用于地下采空区充填. 由此可见, 磷石膏废物作为充填材料充填地下采空区是大势所趋.

2 磷石膏充填制备工艺

2.1 磷石膏充填工艺流程

图 6 为磷石膏充填工艺流程图. 磷石膏充填工艺主要包括 4 个环节, 即供料、搅拌、输送、固化. 磷石膏充填工艺供料系统主要由 3 条给料线组成, 分别为胶凝材料(包括水泥或粉煤灰等替代品)、磷石膏和水. 其中, 胶凝材料通过螺旋微粉称或其他计量装置输送到搅拌机内. 其中, 磷石膏通常作为充填骨料, 由化工厂运输至充填站堆场后, 通过装载机放入磷石膏稳料漏斗中利用皮带称输送到搅拌桶内. 水来源于蓄水池或者工业循环水, 通过自流或泵送(流量计计量)到搅拌桶内. 充填材料在搅拌桶内充分混合搅拌, 将搅拌均匀的充填料浆通过泵送或自流输送到采空区, 固化形成稳定整体结构后支撑采空区顶板及周边围岩. 对于酸性过强的磷石膏, 在输送到搅拌机之前经过改性处理. 改性系统通常由改性剂缓冲池和搅拌池组成, 磷石膏与改性剂在搅拌池内混合, 输出改性后的磷石膏.

2.2 主要充填材料

磷石膏充填材料主要包括磷石膏、胶凝材料

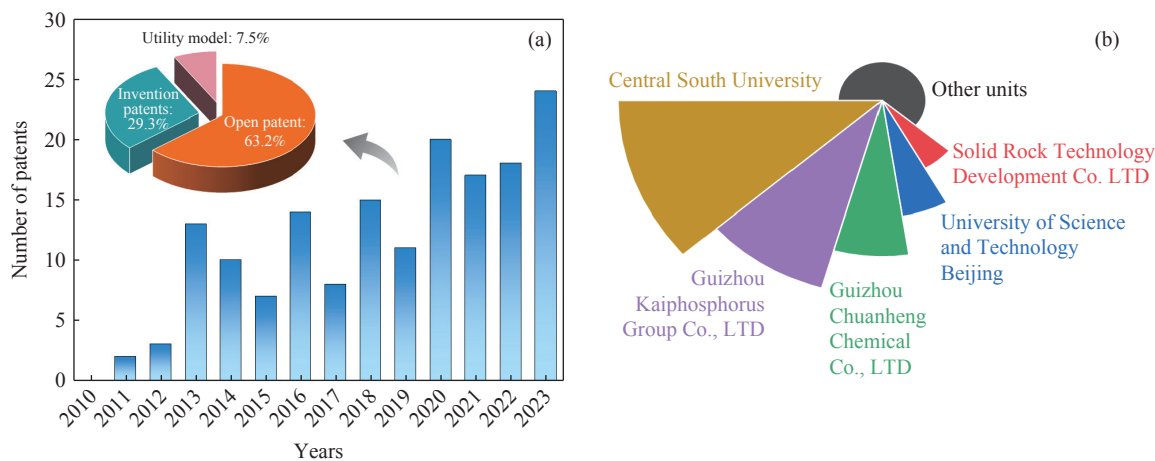


图4 磷石膏充填领域专利发布变化情况. (a) 逐年专利申请情况; (b) 专利申请单位排名

Fig.4 Changes in patent publication in the field of phosphogypsum-based backfill: (a) annual patent application trends; (b) patent applicant rankings

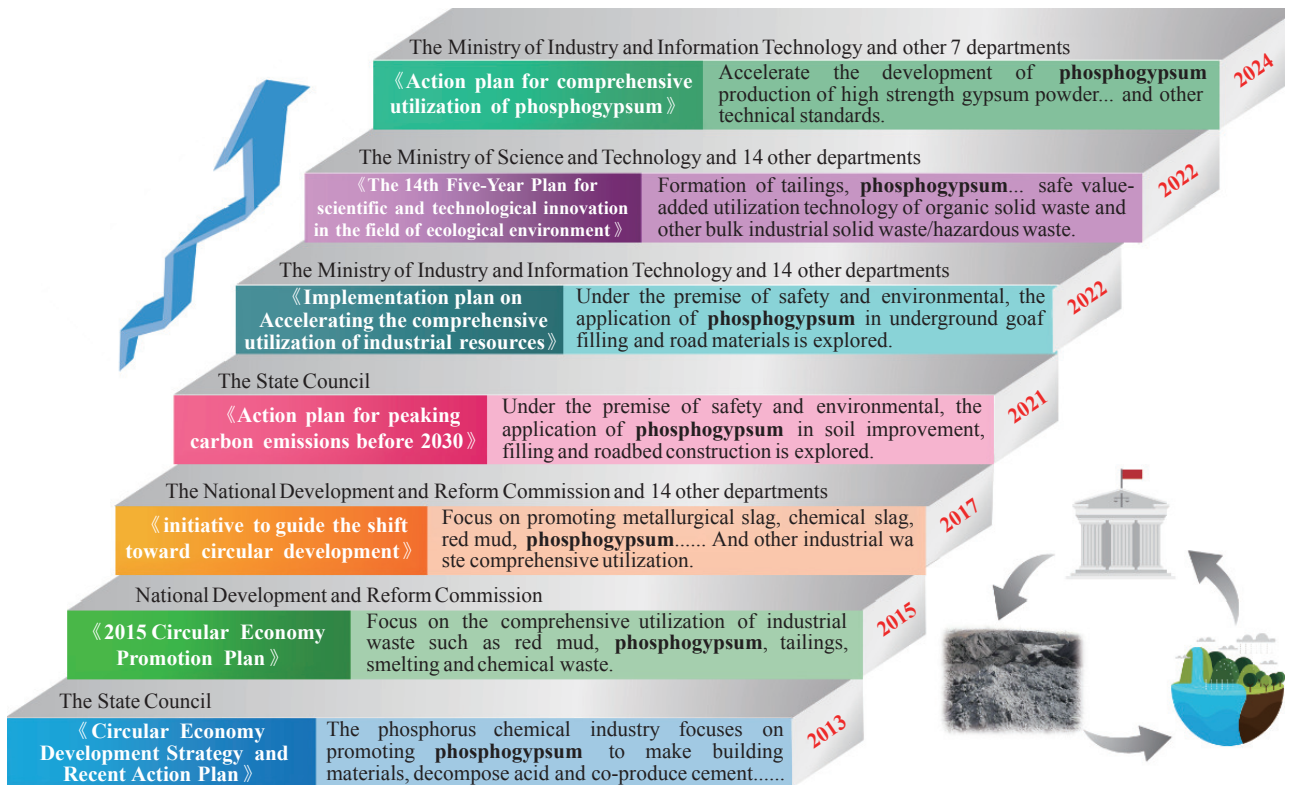


图5 磷石膏综合利用相关政策

Fig.5 Policies related to comprehensive phosphogypsum utilization

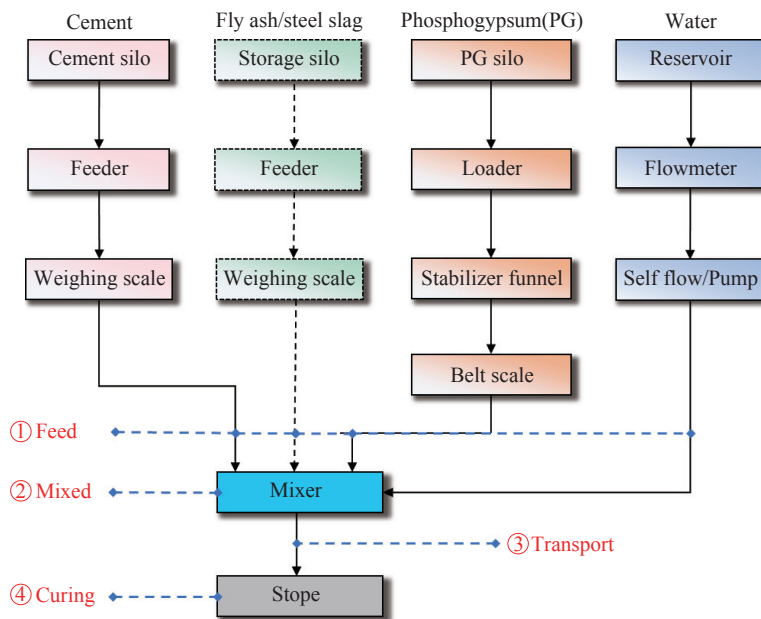


图6 磷石膏充填工艺流程图

Fig.6 Phosphogypsum-based backfill process flow diagram

和水. 水用于磷石膏和胶凝材料的混合搅拌, 可以采用井下涌水、处理后的工业用水等. 本文主要介绍磷石膏和胶凝材料的性质.

2.2.1 磷石膏

(1) 外貌形态.

磷石膏通常呈灰黑色或灰白色, 这种差异主

要取决于生产条件和磷矿的来源, 只有少数对生产条件严格的工厂所产生的磷石膏杂质少, 白度较高. 在微观上磷石膏晶体的晶型有针状、单板状、多晶核态和密实态四种形态, 其中以板状晶体为主^[1,3]. 图7为贵州某磷化工厂磷石膏堆场和微观图像.

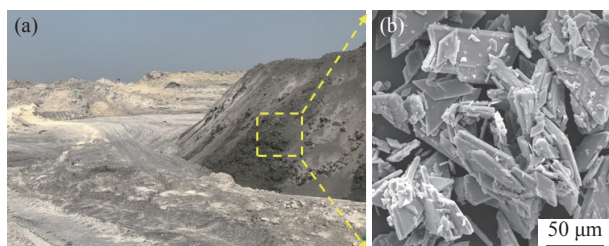


图 7 某化工厂磷石膏堆场 (a) 及 1000 倍微观图像 (b)

Fig.7 Phosphogypsum dump (a) and microscopic image (b)

(2) 物理性质.

磷石膏生产过程中以硫酸为主要药剂, 磷酸为核心产物, 因此, 磷石膏中含有游离的磷酸和硫酸等酸性物质, 为强酸具有腐蚀性的固体废弃物. 但其酸性会因脱水 and 风化而逐渐降低, pH 值一般为 1.2~6. 磷石膏基本物理性质如表 1 所示, 磷石膏的渗透系数在 $2.67 \times 10^{-7} \sim 2.94 \times 10^{-4}$ 之间, 表现出很大的波动性. 磷石膏的游离水分(湿度)含量在 8%~30% 之间, 自由水含量的差异取决于堆积后磷石膏堆场的排水时间以及当地的气候条件. 虽然磷石膏的粒径分布有所波动, 但多数属于细或超细骨料, 并且不均匀系数为 3.34~5.28, 曲率系数为 1.09~1.51, 从物理性质上适用于作为充填材料^[32].

(3) 化学组成.

磷石膏化学组成取决于磷矿石的性质、湿法工艺类型、处置方法、磷石膏堆埋年限、位置和深度^[33-37]. “二水法”磷石膏主要物相是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 比例高达 90% 以上, 剩余少部分磷酸盐、氟化物和有机物等, 主要化学成分随磷矿中的原始含量和所用磷酸工艺的类型而变化^[38-39]. 图 8 为分析 90 篇论文得到的磷石膏化学成分小提琴图, 国内外磷石膏主要化学成分均为 CaO、 SO_3 、 SiO_2 , 其中 CaO 占 20%~45%, SO_3 占 15%~60%(均指质量分数). Ca 和 S 是水化反应生成钙矾石(Aft)的主要成分, Aft 可以延缓铝酸三钙水化反应, 是天然的水泥缓凝剂. 但 Aft 是水泥水化前期的中间产物, 有利于磷石膏充填体的前期固结. 国内磷石膏中磷含量高于国外, 而氟含量低于国外, 主要集中

在 0.5%~1.5%. 引起国内外磷石膏成分差异的原因与磷矿石成岩类型有关^[40-43], 国外磷矿石以火成岩为主.

2.2.2 胶凝材料

普通硅酸盐水泥是磷石膏充填常用的胶凝材料, 但磷石膏的缓凝特性导致磷石膏充填体早期强度普遍偏低, 成为限制其应用于矿山充填的主要因素. 为进一步提高磷石膏的工程应用范围, 越来越多的学者致力于磷石膏复合充填材料的研究^[32, 44-50], 如 Li 等^[51]将黄磷渣、粉煤灰、水泥熟料和石灰混合作为磷石膏充填胶凝材料. Chen 等^[49]用水泥和矿渣 1:1 混合作为胶凝材料, 同等条件下相比于单一水泥, 磷石膏充填体强度提升 184%. 复合充填材料的开发有效解决了磷石膏充填体早期强度偏低的问题, 提高了磷石膏充填对不同采矿方法的适应性.

磷石膏充填中胶凝材料作为充填体强度的重要来源, 其成本占充填作业运营成本 60%~80%^[52], 寻求更低价高效的辅助胶凝材料代替硅酸盐水泥成为降低充填成本的重要途径. 辅助胶凝材料是否存在利用价值取决于其是否具备水化特性、火山灰特性和激发特性, 常用的辅助胶凝材料包括: 黄磷渣、粉煤灰、石灰、矿渣等^[44, 49, 53-55].

水泥或者其他辅助胶凝材料在参与水化/火山灰反应的过程中, 涉及的化学活性成分主要分为三类, 即: SiO_2 、 $[\text{CaO}+\text{MgO}]$ 、 $[\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3]$. 图 9 为各胶凝材料在水化/火山灰反应过程中所涉及化学成分三元相图. 由图 9 可见, 上述三种化学成分存在“理论最佳化学计量组成区域”^[56], 应用于磷石膏充填时, 需要考虑磷石膏的强酸特性, 故实际最佳化学计量组成区域应该向 $[\text{CaO}+\text{MgO}]$ 相方向偏移.

图 9 可以为磷石膏充填胶凝材料的选择/配制提供理论参考. 例如, 水泥熟料改性较生石灰改性的 28 d 强度提高幅度有限, 主要是由于水化产物中氢氧化钙生成量较少, 对酸性杂质的中和不彻底, 造成强度偏低, 因此, 生石灰中和被认为是一

表 1 磷石膏物理性质

Table 1 Physical properties of phosphogypsum

$G_s/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	$k/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	$W_g/\%$	pH	d_{60}	d_{50}	d_{30}	d_{10}	Cu	Cc
1.62~3.3	2.67×10^{-7} ~ 2.94×10^{-4}	8~30	1.2~6	20.5~102.41	13~58.33	5.5~54.78	1.5~19.4	3.34~5.28	1.09~1.51

Notes: G_s , volumetric weight; k , permeability coefficient; W_g , humidity; d_{60} , d_{50} , d_{30} and d_{10} , the particle sizes corresponding to the cumulative mass content of 60%, 50%, 30%, and 10% in the particle size composition curve, respectively; Cu, uniformity coefficient; Cc, curvature coefficient.

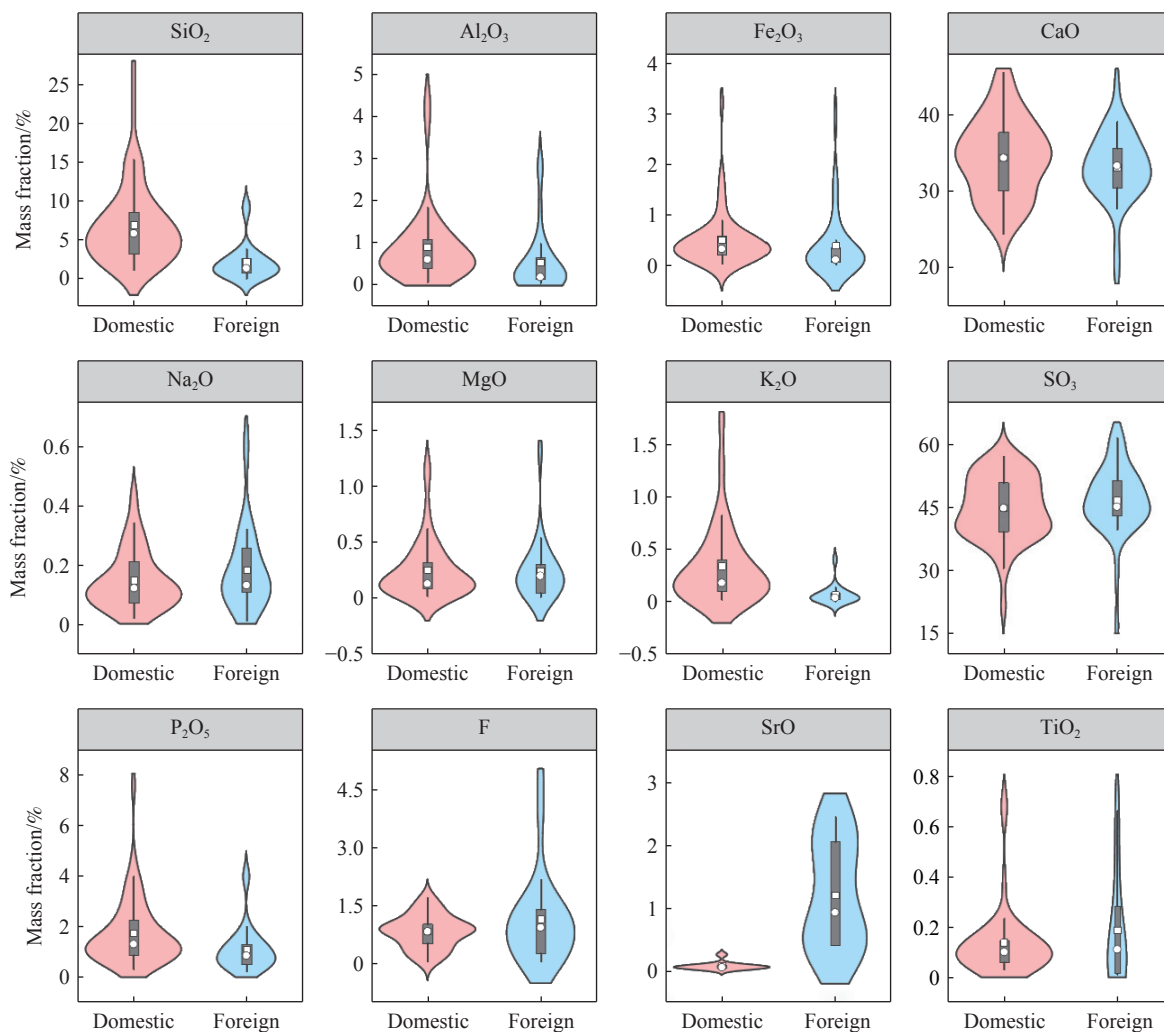


图8 磷石膏主要化学成分小提琴图

Fig.8 Phosphogypsum main chemical composition violin map

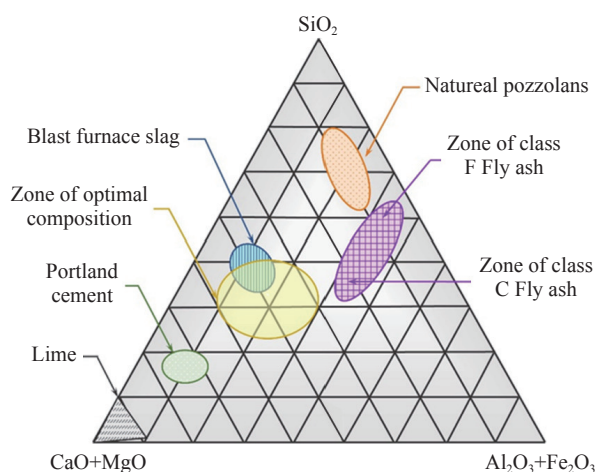


图9 胶凝材料化学成分三元相图(修改自文献 [57])

Fig.9 Ternary phase diagram of the chemical composition of cementing materials (Modified from Ref.[57])

种简单有效且低成本的磷石膏改性方式^[58]。另外, 由于火山灰材料(如矿渣和粉煤灰)在火山灰反应中需要过量 CaO 或 Ca(OH)₂ 作为激发剂来激发其

火山灰特性^[59-63], 在火山灰材料中加入 CaO 时, 可以将矿渣和粉煤灰推向最佳化学计量区域。因此, 生石灰作为磷石膏中和改性剂和火山灰反应激发剂在磷石膏充填得到广泛应用^[64-67]。

3 磷石膏充填体性能

3.1 磷石膏充填料浆流变性能

磷石膏充填料浆流变行为是磷石膏充填管道输送系统参数设计的重要依据, 是优化磷石膏充填料浆工作性能的理论前提^[68]。

3.1.1 流变本构模型

流变本构方程是料浆流变特性的数学表达式, 反映了料浆在特定剪切和流动作用下的流动或变形方式^[69-70]。合适的流动模型是准确估计流速、剪切应力和剪切速率以计算流动阻力的基础。磷石膏充填料浆被视为非牛顿流体, 与牛顿流体不同, 其剪切应力和剪切速率之间呈非线性关系。

传统充填料浆常用流变模型包括 Power-law 模型、Bingham 模型、Herschel-Bulkley 模型 [71-76]. 工业上 70% 左右的非牛顿流体模型均可采用 Power-law 模型 [77], 但对于材料成分复杂、浓度较高的磷石膏充填料浆, 该模型适用性差. 表 2 统计了磷石膏料浆流变模型应用情况, 由表 2 可见: 具有两参数的宾汉姆模型得到多数专家的认可. 如 Jiang 等 [78] 利用宾汉姆模型计算磷石膏充填料浆流变参数; Yue 等 [79] 采用宾汉姆模型拟合了充填料浆的流变参数; Liu 等 [80] 通过增加二次项系数 c 对宾汉姆模型进行改进, 改进后模型有效增加了拟合精度, R^2 可达 0.995.

3.1.2 料浆流变性能影响因素及机理

磷石膏充填料浆流变性能影响因素除了料浆浓度、灰砂比、外加剂等传统因素外 [86-87], 主要还包括磷石膏组成成分和粒径组成、预处理手段、环境温度、搅拌时间等.

(1) Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 影响: 磷石膏主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 水解会形成大量的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子. 大量的 Ca^{2+} 会与料浆中阴离子 (例如 AlO_4^{5-} / SiO_4^{4-} 离子) 发生反应, 产生初始絮凝体, 这些絮凝体被破坏需要提高剪切速率以及增加剪切应力, 导致流动

表 2 磷石膏料浆流变模型应用情况

Table 2 Rheological model application of phosphogypsum slurry

Reference	Rheological model			
	Bingham	Casson	Herschel-Bulkley	Cross
Jiang, et al. [78]	√			
Liu, et al. [80]	√	√	√	√
Wang, et al. [81]			√	
Abouloifa, et al. [82]	√	√	√	
Wu, et al. [83]	√	√		
Yue, et al. [79]	√			
Zeng, et al. [84]	√			
He, et al. [85]	√			

阻力增加. SO_4^{2-} 诱导颗粒表面发生化学变化. 在 SO_4^{2-} 充足条件下, 水泥颗粒和水化产物可能吸附 SO_4^{2-} , 从而改变表面化学性质, 影响颗粒之间的吸引力. 随着料浆 SO_4^{2-} 浓度增加, Zeta 电位值逐渐减小, 导致颗粒间排斥力减小, 进而内聚力增加 (图 10(a)) [88].

(2) 杂质影响: 磷石膏中可溶性磷和氟等杂质, 会形成应生成不溶性羟基磷灰石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)、磷酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 和 CaF_2 , 可以涂覆在胶凝材料

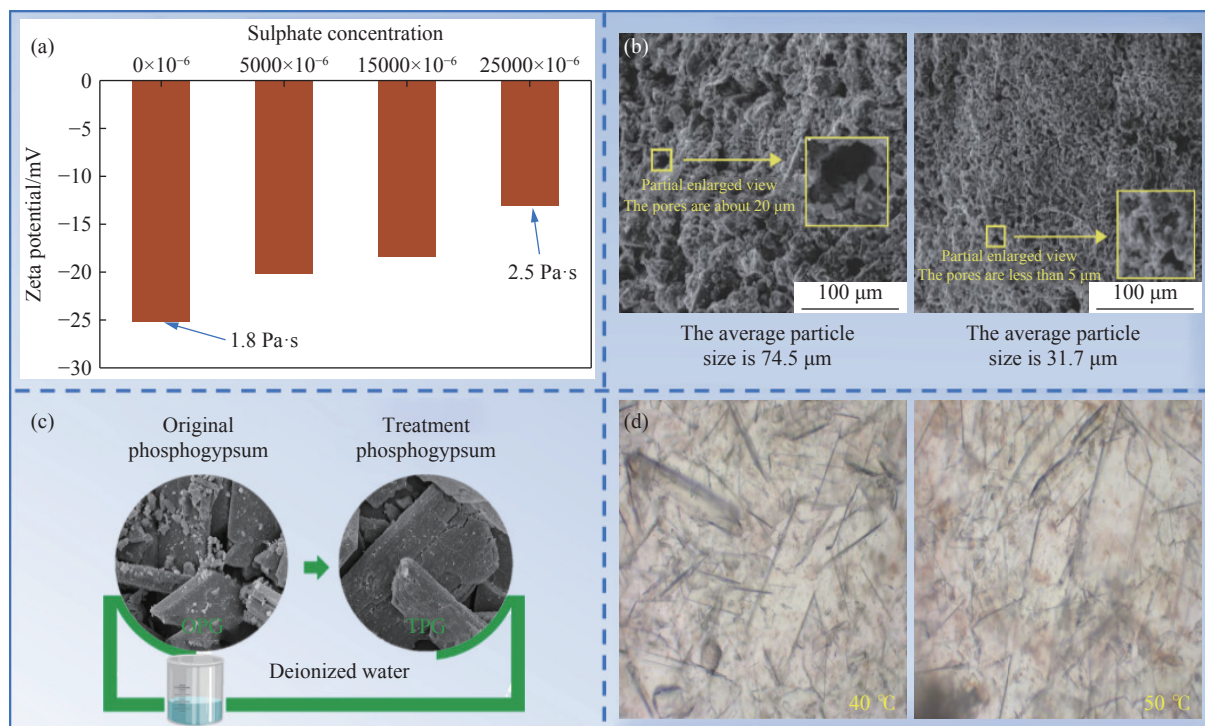


图 10 磷石膏料浆流变性能影响因素 (修改自文献 [80, 82, 88, 91]). (a) 不同硫酸盐浓度料浆 Zeta 电位; (b) 不同粒径尺寸料浆 SEM 图像; (c) 水洗预处理磷石膏 SEM 图像; (d) 不同温度下磷石膏料浆絮团

Fig.10 Factors affecting the rheological properties of phosphogypsum slurry (Modified from Ref. [80, 82, 88, 91]): (a) Zeta potential of slurry containing different sulfate concentrations; (b) SEM images of slurry containing different particle sizes; (c) SEM images of pretreated phosphogypsum by washing; (d) phosphogypsum slurry floc at different temperatures

颗粒的表面以抑制其水化,减小小聚集体之间的聚合力。

(3)pH影响: pH值是影响Zeta电位的因素之一,酸性溶液可为阳离子吸附提供合适的环境,碱性环境不利于阳离子的吸附,进而影响料浆的流变性能。

(4)粒径影响: 料浆的粒径越小,颗粒之间的絮凝网络结构越致密(图10(b)),静态屈服应力越高,破坏浆料内部结构所需的剪切应力越大^[89]。

(5)预处理影响: 预处理可以改变磷石膏的物化性质,从而影响磷石膏的流变性能。其中,预处理可以去除磷石膏内部杂质(图10(c)),并且减小磷石膏的粒径,提高充填材料的均质性,间接改变料浆的流变性能,研究表明,水洗预处理可以缓解剪切稀化特性^[80]。

(6)温度: 温度对流变性能具有重要影响,温度降低会改变磷石膏颗粒分布和形态,小颗粒形成大尺寸的聚合物,进而增加料浆的黏度,如图10(d)所示^[82]。

(7)搅拌时间: 料浆黏度随搅拌时间增加呈现出先降低后增加的变化趋势,黏度降低是由于在

混合过程中,充填浆液中的颗粒倾向于平行于剪切方向排列,并变得絮凝和分散。黏度增加是由于胶凝材料发生水化反应,生成的水化产物之间形成致密结构增加颗粒间相互作用^[90]。

3.2 磷石膏充填体强度性能

充填体强度直接影响矿区充填的后期效果,是影响安全性能的重要参数。

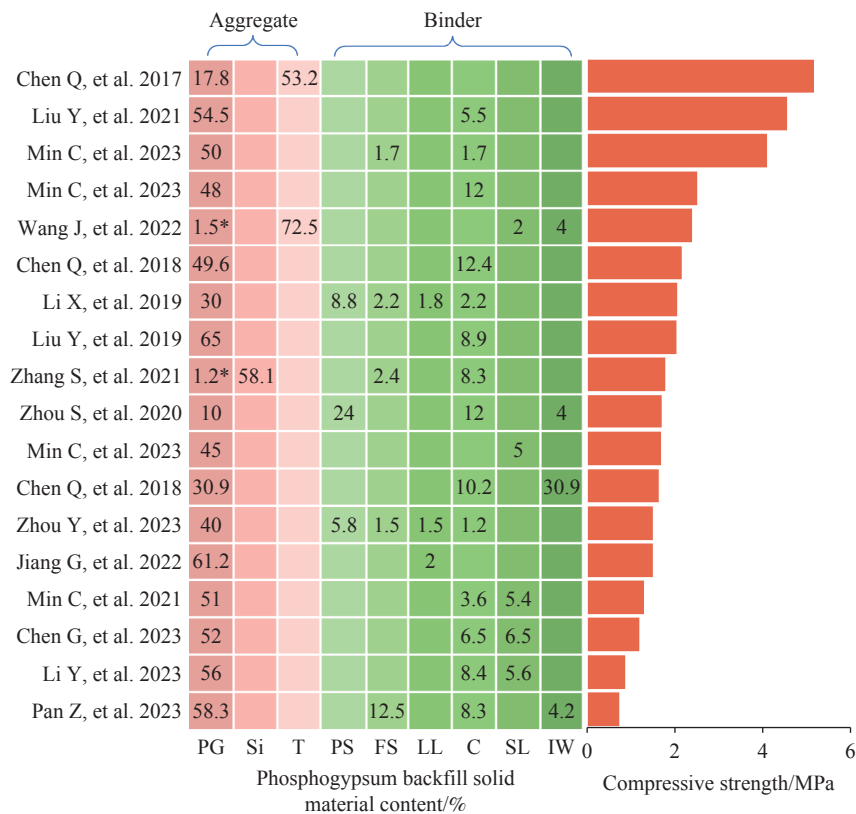
3.2.1 不同磷石膏掺量下充填体强度

图11为不同磷石膏充填配比参数下的充填体力学性能。磷石膏充填中磷石膏通常作为骨料,质量分数为30%~60%。水泥替代材料以黄磷渣、粉煤灰、石灰、矿渣为主。综合来看,绝大多数磷石膏充填体强度可达到1.5 MPa,满足矿山充填要求。

3.2.2 充填体强度影响因素

目前针对磷石膏充填体的强度性能影响研究尚未形成完整的研究体系,图12汇总了磷石膏充填体强度影响因素。

(1)原料准备阶段,磷石膏陈化时间、pH、磷、氟杂质对磷石膏充填体的强度产生不同程度的影响。研究表明: 陈化时间增加会提高内部结晶水含量,导致强度降低^[92]; pH是充填体强度重要影响



PG—phosphogypsum; Si—quartz; T—tailings; PS—phosphorus slag; FS—fly ash; LL—lime; C—cement; SL—slag; IW—other industrial waste

图11 不同磷石膏含量及掺合料磷石膏充填体强度

Fig.11 Backfill strength using different phosphogypsum concentrations and admixtures

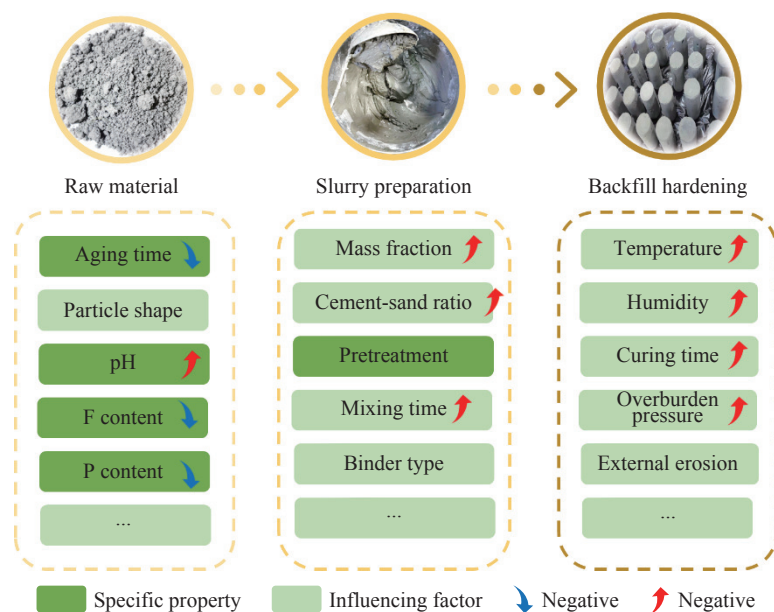


图 12 磷石膏充填体强度影响因素

Fig.12 Factors affecting the strength of phosphogypsum-based backfill

因素,相比于酸性,碱性环境有利于熟料点水解及水化,水化硅酸钙(C-S-H)凝胶、AFt形成最佳 pH 是 10.8 ~ 12.5^[93];磷石膏中磷酸盐类型对磷石膏充填体力学性能劣化程度不一,不利影响排序为 $H_3PO_4 > KH_2PO_4 > Ca_3(PO_4)_2$ 和 K_3PO_4 ^[94];除了磷酸盐外,氟化物的影响也不容忽视,可溶性氟化物可以取代 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 晶格中的 SO_4^{2-} 离子,形成共晶体.在磷石膏与水泥水化过程中,氟杂质与钙离子发生反应,析出氟化钙(CaF_2)沉淀附着在水泥颗粒表面,延缓了水泥的溶解和水化,对充填体早期强度具有一定影响^[95-96].

(2)料浆制备阶段,质量分数、灰砂比、搅拌时间、预处理手段、胶凝材料类型均会影响磷石膏充填体强度. Li 等^[51]通过正交实验发现对充填体强度的影响程度从大到小依次是灰砂比、质量分数、搅拌时间、搅拌速度,其中灰砂比、质量分数、搅拌时间与磷石膏充填体强度呈正相关,搅拌速率与强度无明显关系.预处理是提高充填体强度的有效手段, Chen 等^[47]利用 NaOH 对磷石膏进行预处理,处理后磷石膏充填体 3 d 强度是未处理的 2.5 倍.

(3)充填体水化/硬化阶段,磷石膏充填体的养护条件(温度和时间)通过影响原始熟料矿物的物相转化,从而影响充填体的力学性能. Chen 等^[85]研究证实磷石膏充填体早期强度随温度升高(10 ~ 40 °C 之间)表现出指数增长趋势,而充填体后期(28 d)强度与养护温度无显著关系.磷石膏充填体

的强度与养护时间呈正相关,主要是由于随着固化时间的增加水化产物生成量增加.

3.2.3 磷石膏充填体强度演化机理

磷石膏充填体是固-液-气三相多孔体,除了磷石膏材料原料外,主要由水化产物、残存的熟料以及存在于孔隙中的水和空气所组成,这些物相的类型、数量、尺寸、形貌及空间分布状态直接影响充填体强度性能^[97].

(1)水化产物.

水化产物的发展对磷石膏充填体强度起决定性作用,常见水化产物包括:C-S-H 凝胶、水化铝酸钙凝胶(C-A-H)、AFt、方解石、氢氧化钙($Ca(OH)_2$)等^[49, 98-100]. C-S(A)-H 凝胶是磷石膏充填体中最主要的水化产物,是一种具有三维网状结构的无定形胶体状物.主要来源于熟料中 SiO_2 、 Al_2O_3 与 $Ca(OH)_2$ 的反应.由于磷石膏水解产生大量的 SO_4^{2-} , C-A-H 与 SO_4^{2-} 进一步反应生产 AFt. 脉状、针棒状的 AFt 和絮状 C-S-H 凝胶的相互交错是强度的主要来源.

常用的水化产物微观尺度研究手段包括^[101-103]:扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射分析(XRD)、X 射线荧光分析(XRF)、热重分析(TG/DTG)、电子探针 X 射线微区分析(EPMA)、X 射线光电子能谱(XPS)、红外吸收光谱(FTIR)等. SEM、TEM 可以观察水化产物的形貌和数量,但水化产物的生成量仅限于定性分析,可结合 XRD 定量或者 TG/DTG 等对水化产物的含量进行定量分析.

(2) 孔隙结构.

磷石膏充填体是典型的多孔、多相材料, 其总孔隙率、孔径分布、孔的形态等结构特征对充填体力学性能影响显著^[97]. 如候姣姣等^[97]基于渗流理论中孔隙率与抗压强度之间的定量关系(Balshin 公式、Ryshkevitch 公式和 Schiller 公式), 建立了针对磷石膏充填体的抗压强度与孔隙率和形状因子的数学模型; 尹明干等^[104]发现减小水胶比、添加水泥、粉煤灰在不同程度影响改性充填体的孔隙率和最可几孔径, 从而影响充填体力学性能.

表征孔结构参数常用的方法有真空饱和度法(VS)、SEM、氮气吸附法(NAD)、压汞法(MIP)、核磁共振(NMR)、X射线计算机断层扫描(XCT)等, 这些方法可以分为直接方法和间接方法^[105-109]. 在间接方法中, 通过检测被测材料在外部刺激下的响应来获得孔隙参数, 例如 VS、NAD、MIP 和 NMR. MIP 是最常用的间接方法, 其测量孔径范围从几纳米到几十微米不等^[110]. 直接方法(SEM、XCT)通过形成多孔材料的物理图像, 揭示充填体中孔隙的大小、形状和空间分布.

4 磷石膏充填环境污染风险及控制

4.1 环境污染风险

目前针对磷石膏的污染问题的研究主要集中在以下两个方面: 磷石膏堆存污染以及磷石膏充填体的环境影响.

4.1.1 磷石膏堆存污染

磷石膏中毒害离子的可浸出性较磷矿石高, 具有更高的污染性^[111]. 磷石膏中污染物检测手段包括原子荧光法(AFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、分光光度法(SP)、离子色谱法(IC)、电感耦合等离子体质谱法等(ICP-MS). 由于磷矿来源、生产方式的不同, 磷石膏中毒害元素的含量存在一定差异, 如表 3 所示. 磷石膏的放射性污染也不容忽视. 例如, 约旦某地磷石膏和磷肥中监测到铀(²³⁸U)、镭(²²⁶Ra、²²⁸Ra)、铅(²¹⁰Pb)和钾(⁴⁰K)等放射性元素^[112]; 菲律宾莱特岛伊莎贝尔地区监测出磷石膏中²²⁶Ra 含量为 91.5 ~ 935 Bq·kg⁻¹^[113].

在磷石膏利用或堆存之前进行放射性监测或者处理是必要的. 检测磷石膏放射性手段包括 γ 射线能谱法、 α 粒子光谱法^[114-116].

4.1.2 充填体污染

磷石膏作为充填骨料充填采空区可实现磷石膏规模化利用, 但磷石膏中固有的毒害元素成为限制磷石膏充填推广应用的主要因素. 磷石膏充填的潜在污染主要源于两个方面: 短期污染效应——充填料浆到达采场后泌出水分, 与地下水接触污染; 长期污染效应——形成硬化充填体后, 充填体因地下水渗透侵蚀析出有害物质^[51].

为实现环境友好型磷石膏充填, 相关学者针对磷石膏充填体胶结过程中毒害元素的迁移转化过程开展了研究. Yin 等^[117]通过毒性浸出实验、槽浸实验证明了砷在磷石膏固结体中的长期稳定性. 其中, 氟和磷是磷石膏充填体中的主要污染物. 鉴于此, 笔者利用化学、矿物学和形态学分析方法, 针对磷石膏充填体中氟和磷的迁移行为进行了较为深入的研究, 发现氟化物和磷酸盐的固化对溶液基质 pH 具有较高依赖性^[118-120]. 其中, 氟在酸性条件下, 以 F⁻、HF 等可溶性氟化物形式存在, 碱性条件下则转化为 CaF₂、Ca₅(PO₄)₃F 沉淀. 磷在酸性条件下主要以 H₃PO₄、H₂PO₄⁻、CaH₂PO₄ 等可溶性形式存在, 在中性条件下可以转换成 Ca₅(PO₄)₃(OH) 和 Ca₅(PO₄)₃F. 此外, Chen 等^[121]对暴雨侵蚀下磷石膏充填胶凝体系中氟化物的浸出机制进行了探索. 发现暴雨侵蚀条件下会相应促使水化产物溶解进而导致部分可溶性氟化物溶出. 针对磷石膏胶结充填过程中有害元素随地下水系的迁移转化过程, 笔者利用 GMS 软件(Groundwater modeling system)建立了安徽某磷矿地下水流量和污染物迁移预测的三维模型, 发现总磷的迁移不仅受到地下水流场、排水沟、河流和水井的影响, 还受到输运过程中土壤的吸附作用衰减^[122].

4.1.3 磷石膏充填环境污染风险研究手段

探究磷石膏充填体有毒元素浸出行为手段包括毒性浸出实验以及数值模拟^[123-125]. 毒性浸出实验按照振荡方式可分为水平振荡法(GB 5086.2—

表 3 磷石膏中重金属和稀土元素含量

Table 3 Content of heavy metals and rare earth elements in phosphogypsum

Element	Ti	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se
Mass fraction/10 ⁻⁶	26-470	1.6-75	1.7-250	2-195	4-315	1.0-42	0.5-75
Element	Sr	Y	Zr	Cd	Ba	Hg	Ce
Mass fraction/10 ⁻⁶	10-1118	2-156	10-110	0.8-40	20-236	0.005-10	21-143

1997)、翻转法(GB 5086.1—1997),按照浸出剂类型可分为硫酸硝酸法(HJ/T 299—2007)、醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300—2007)、纯水法(HJ 557—2010).数值模拟可以采用 Gibbs Energy Minimization Selector (GEMS) 与 pH Redox EQUilibrium C++(PHREEQC) 软件来建立地球化学模型,模拟胶凝材料的水化反应^[126-127].

PHREEQC 软件建模过程如图 13 所示.笔者运

用 PHREEQC 和 PEST++ 软件,基于 CEMDATA18、PHREEQCDAT 数据库,结合 XRD 定量结果以及 SEM/EDS 观察结果,探究了水化产物对 Pb 离子的固化机理^[118].研究发现,在碱性条件下,AFt 和 C-S-H 对 Pb 有较好的固化效果.在酸性和中性条件下,赤铁矿是 Pb 的主要控制因素.该软件可以避免实验研究存在的精度不足和难以量化的问题,是磷石膏充填体污染风险研究的有效手段.

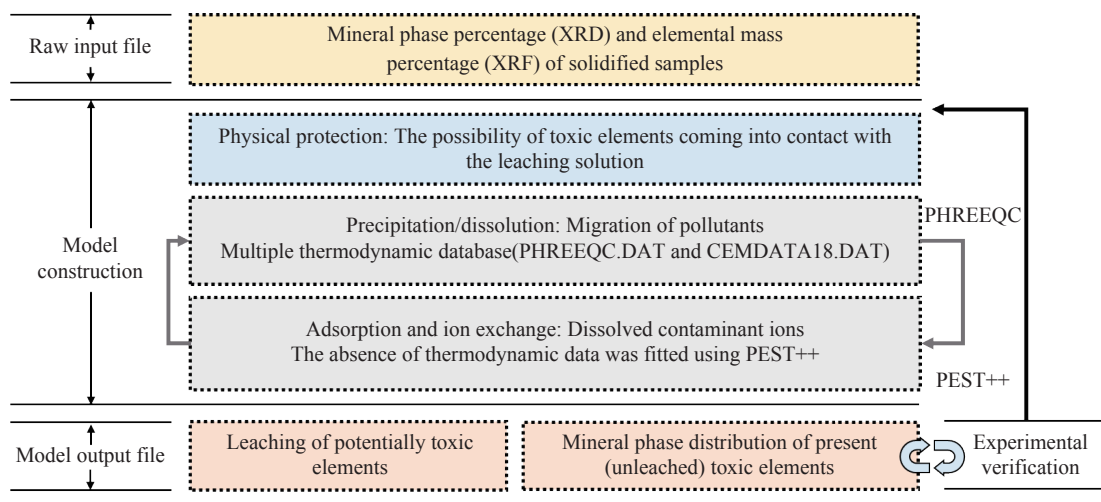


图 13 PHREEQC 软件建模过程

Fig.13 PHREEQC software modeling process

4.2 磷石膏预处理污染控制

控制磷石膏污染的手段包括预处理以及有毒元素靶向固定.磷石膏的无害化处理为资源化利用奠定了基础.将磷石膏转化为深度净化的、高品质原材料,有效拓宽综合利用途径,提升其利用率.下面将对其常见的几种预处理方法进行介绍.磷石膏预处理技术主要可分为:物理处理、化学处理和热处理^[1,128],不同预处理技术适用范畴如图 14 所示^[129-130].

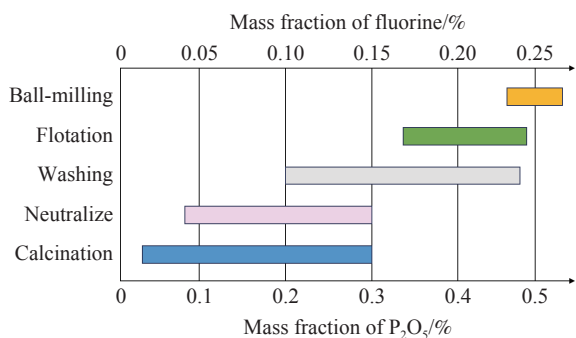


图 14 磷石膏预处理技术适用范畴

Fig.14 Application category of phosphogypsum pretreatment technology

4.2.1 物理处理

(1) 水洗.

水洗法作为一种简单有效的除杂方法,在工业应用中较为普遍,经温水漂洗、过滤淋洗、机械脱水可去除共晶磷以外的其他杂质^[131].水洗法能有效去除吸附在磷石膏表面的可溶性杂质,改善磷石膏的工作性能,但对于大部分晶格结合的产物无法去除.如:CaHPO₄·2H₂O 进入 CaSO₄·2H₂O 晶格所形成的共晶磷^[132-135].水洗法过程中产生大量废水,且废水需经过二次处理.由于其较低的运行成本(约 15 ~ 20 元·t⁻¹),在磷化工磷酸装置应用较普遍.

(2) 浮选.

浮选法是将水与磷石膏以合适的配比加入浮选设备,利用有机物的疏水性会漂浮在液面上的特性,从而通过重复筛选去除液体表面悬浮的杂质.浮选法又称为半水洗法,与水洗法的杂质去除原理相似,该方法所用水可以循环使用,需水量较少.浮选法可以去除磷石膏中的有机物杂质,但是对磷酸盐和氟化物的去除效果有限^[136].

(3) 筛分.

磷石膏不同粒径范围杂质含量不同,如,有机

杂质和可溶磷随颗粒增大而增多, 而共晶磷含量随粒度减小而增多. 筛分法除杂主要是通过控制粒度范围使某类杂质含量相对降低, 但此法只在小范围内杂质含量较高时才使用. 由于筛分法对杂质的去除效果有限, 因此筛分后还要针对不同粒度磷石膏的杂质含量, 对其分别采用相应的预处理方式.

(4) 球磨.

球磨预处理是改善磷石膏颗粒形貌与级配, 使磷石膏完成从单一的晶体结构到呈柱状、板状、糖粒状等多样化晶体结构转变的方法, 能够大大降低硬化体孔隙率, 使其硬化体结构致密, 但球磨法没有消除杂质对磷石膏的不利影响. 其作为一种辅助手段与其他除杂方法结合应用较多.

4.2.2 化学处理

酸碱中和是在磷石膏中加入一定量的碱性或者酸性材料, 使杂质转化为其他沉淀物质或化合物的方法. 磷石膏中的主要杂质磷酸盐和氟化物中可溶性的磷、氟对磷石膏性能的影响较大, 而通过掺入碱性物质(石灰、氨水), 改变磷石膏体系的酸碱度, 可以将可溶性磷、氟转化为惰性难溶性盐, 从而消除可溶性磷、氟的不利影响. 柠檬酸处理可以将磷酸盐、氟杂质转化为柠檬酸盐、铝酸盐以及铁酸盐等易溶性杂质后去除. 在使用酸碱中和法对磷石膏进行处理过程中, 处理试剂与磷石膏的反应式汇总于表4.

4.2.3 热处理

煅烧法是去除磷石膏共晶磷的有效方法, 在高温煅烧的过程中将共晶磷转变为惰性的焦磷酸盐, 有机物蒸发脱除, 因此相较于一般的磷石膏预

处理方法, 煅烧法在去除共晶磷方面更具有优势. 但热处理的煅烧温度高达 800 °C 以上, 热耗较大, 且生成物为无水石膏或者半水磷石膏, 活性较小, 在工程应用上受到很大的限制^[128, 141].

综上所述, 根据预处理的目的是和经济性进行方法选择, 必要时可根据实际情况可将各预处理方法加以组合, 如水洗+煅烧^[142], 碱洗+煅烧等. 但对于矿山充填生产而言, 复杂的预处理手段即使达到理想效果, 也会增加额外的工作量以及成本. 为此, 笔者寻求适用于充填生产的经济节约、技术可行、效果明显的磷石膏预处理手段, 发现水洗以及碱洗(碱洗剂为磨碎粒化高炉渣和氢氧化钠)对磷石膏充填体物化性能均有积极作用, 不仅可以增加抗压强度还可以有效固定氟和磷. 碱洗预处理的成效得益于可以中和磷石膏中残余的酸, 为充填水化体系提供碱性环境, 进而诱导更多的无定相 C-S-H、AFt 等水化产物的形成. 并且, 这种碱性激发作用的材料成本低廉、来源广泛, 具有广阔应用前景.

4.3 有毒元素固化机理

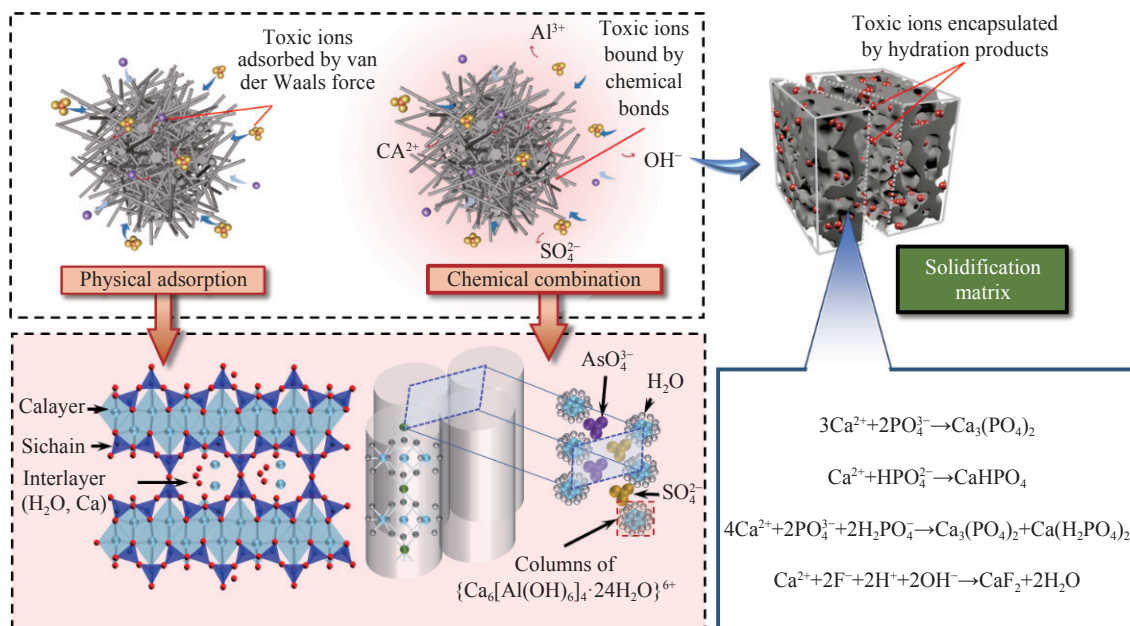
水洗、浮选、球磨等手段可以处理大部分有毒杂质, 对于少数可溶性杂质无法通过简单的物理手段去除. 在充填胶凝体系中, 水化产物可以和有害杂质相互作用, 进而实现对有毒物质的固化/稳化. 基于此, 笔者提出加入高铝聚合物^[98]、 γ - Al_2O_3 ^[120]增强充填胶凝体系中可溶性氟的固化/稳化. 其中, 磷石膏胶凝体系中有毒物质的固化/稳化途径主要体现在: 吸附作用、物理包封、化学沉淀、离子替换等^[143], 固化途径示意图如图15所示.

(1) 吸附作用^[144]: 主要依靠分子与重金属之间

表4 酸碱中和法预处理磷石膏化学反应式

Table 4 Chemical reaction formula for the pretreatment of phosphogypsum using the neutralization method

Method	Chemical reaction equation	Effect	Reference
CaO	$\text{CaO} + 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaF}_2 \downarrow + 2\text{OH}^-$ $3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	Soluble phosphorus and partially soluble fluorine can be removed, but eutectic phosphorus cannot be removed	[136–138]
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 3\text{NaF} \rightarrow \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 3\text{HF}$ $2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 3\text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 3\text{H}_3\text{SiF}_6$ $2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 3\text{CaF}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 6\text{HF}$ $2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	Soluble fluorine, insoluble fluorine, and precipitated phosphorus can be removed	[128, 139]
H_2SO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CaHPO}_4 + \text{CaSO}_4$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4$ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$	Soluble phosphorus, soluble fluorine, and eutectic phosphorus can be removed, while dihydrous phosphogypsum is dehydrated and transformed into semi-hydrous phosphogypsum	[140]

图 15 凝胶体系中有毒离子固化途径示意图^[148]Fig.15 Schematic representation of toxic ionic curing pathways in gelling systems^[148]

的相互作用力(列如范德华力)或者异电荷之间的吸引力,这种相互作用力较小.化学吸附相比于物理吸附具有更稳固的吸附效果.C-S-H呈层状结构且高度无序、比表面积大、含有大量的微孔,具有很强的吸附能力.双电层和三电层模型可以吸附不同电性离子.

(2)物理封装^[145]:单矿熟料在水化反应过程中生成针棒状Aft与团簇状C-S-H凝胶相互交错、形成致密的网状结构,将有重金属离子及污染元素进行包裹.

(3)化学沉淀^[117]:在水化反应过程中,体系内pH值可达到12,为有毒元素沉淀创造了碱性环境体系.例如, CaF_2 、 CaHPO_4 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 等.

(4)离子替换^[146-147]:有毒有害元素通过离子替代的方式进入水化产物中.对于C-S-H而言, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 以及 Zn^{2+} 可能替代C-S-H中的 Ca^{2+} ; Cr^{3+} 可能替代C-S-H中的 Si^{4+} ,并用其他离子平衡电位, F^- 也可以替代C-S-H中 OH^- 离子.

5 结语与展望

近年来,磷石膏充填技术在国内具有迅猛的发展趋势,取得了大量的科技成果和长足的进步,为绿色矿山建设注入了新动力.本文从材料-工艺-性能-机理对磷石膏充填进行全面梳理总结.环境污染风险一直是限制磷石膏充填发展的主要问题.笔者认为,磷石膏充填未来应围绕安全、绿色这一长久命题,聚焦磷石膏充填前-中-后端处理,突破

环境友好型磷石膏充填的理论和技術瓶颈.

(1)前端处理:兼容充填工艺的深度预处理技术.

无论作为充填骨料亦是胶凝材料,磷石膏内部有毒有害物质的有效去除是其大规模利用的前提.目前,热处理、化学处理等手段不仅成本较高,而且其繁杂的过程很难与矿山充填系统有机结合,导致许多矿山不对磷石膏进行预处理直接充填至采空区,充填体服役效果及地下水污染控制无法得到保障.为此,探究兼容充填工艺的低成本深度预处理技术,实现“有毒物质不入井”,从源头解决环境污染风险是未来研究趋势.

(2)中端控制:有害离子靶向固定胶凝材料.

传统充填胶凝材料仍以硅酸盐水泥为主,对于富含杂质、硫酸盐的磷石膏适用性差.并且,硅酸盐水泥的生产伴有大量二氧化碳的排放,减少硅酸盐水泥用量对减小碳足迹、实现双碳目标具有重要意义.已有研究表明,钢渣、矿渣、粉煤灰等冶金工业废物中含有大量硅铝元素是充填体强度发展以及有毒元素固定的重要成分.因此,充分利用大宗工业废物研发多元固废胶凝材料,实现有毒离子的靶向控制,是助力矿山绿色转型的有效途径.

(3)后端监测:有毒元素浸出精准原位监测系统.

充填体进入采空区后污染物长期缓慢释对地下水环境存在潜在污染风险.在地下空间关键点位布置精密传感器监测地下水污染物含量变化情况,及时调整充填方案、建立应对措施,为地

下水污染控制构筑最后一道防线, 是磷石膏实现环保性充填的后端监测保障。由于地下水的复杂性、采矿生产的扰动, 实时、精准、有效监测是技术难题及未来潜在研究方向。

参 考 文 献

- [1] Huang Z H, Luo K B, Li H P. Types of impurity in phosphogypsum and the method of removing impurity research review. *Bull Chin Ceram Soc*, 2016, 35(5): 1504
(黄照昊, 罗康碧, 李沪萍. 磷石膏中杂质种类及除杂方法研究综述. *硅酸盐通报*, 2016, 35(5): 1504)
- [2] Luo H, Huang J. Optimization and application of phosphogypsum filling ratio in a phosphate mine. *Mod Min*, 2024, 40(1): 185
(罗鸿, 黄杰. 某磷矿磷石膏充填配比优化与应用. *现代矿业*, 2024, 40(1): 185)
- [3] Xu A Y, Li H P, Luo K B. An overview of the study on the impurities and the method of eliminating the impurity in the phosphogypsum. *Sci Technol Chem Ind*, 2010, 18(6): 59
(徐爱叶, 李沪萍, 罗康碧. 磷石膏中杂质及除杂方法研究综述. *化工科技*, 2010, 18(6): 59)
- [4] Zhang S K, Yang H J, Fu K, et al. Research on the development and performance test of phosphogypsum filling materials for mines. *Min Saf Environ Prot*, 2024, 51(1): 133
(张淑坤, 杨浩杰, 付康, 等. 磷石膏矿山充填材料研发与性能试验研究. *矿业安全与环保*, 2024, 51(1): 133)
- [5] Liu Y K, Wang Y M, Chen Q S. Using cemented paste backfill to tackle the phosphogypsum stockpile in China: A down-to-earth technology with new vitalities in pollutant retention and CO₂ abatement. *Int J Miner Metall Mater*, 2024, 31(7): 1480
- [6] Mehta P K, Brady J R. Utilization of phosphogypsum in Portland cement industry. *Cem Concr Res*, 1977, 7(5): 537
- [7] Li T R, Liu X. New technology for producing sulfuric acid and cement through pre decomposition kiln decomposition of phosphogypsum. *Yunnan Chem Technol*, 2024, 51(3): 120
(李天荣, 刘骁. 预分解窑分解磷石膏制硫酸联产水泥新技术. *云南化工*, 2024, 51(3): 120)
- [8] Yang L R. Investigation of the effect of eutectic phosphorus in phosphogypsum on cement properties. *China Cem*, 2024(4): 51
(杨莉荣. 磷石膏中共晶磷对水泥性能影响探究. *中国水泥*, 2024(4): 51)
- [9] Zhang Z R, Shan J H, Wang R R, et al. Preparation and performance of phosphorus building gypsum-based sandless self-leveling mortar. *Bull Chin Ceram Soc*, 2024, 43(4): 1455
(张兆锐, 单俊鸿, 王荣荣, 等. 磷建筑石膏基无砂自流平砂浆的制备与性能研究. *硅酸盐通报*, 2024, 43(4): 1455)
- [10] Chen Q, Chen L X. Experimental study on the modification and ecological restoration application of phosphogypsum. *J Plateau Agric*, 2023, 7(6): 658
(陈谦, 陈利轩. 磷石膏的改性及生态修复应用实验研究. *高原农业*, 2023, 7(6): 658)
- [11] Lu W H, Wang Y F, Liu J, et al. Phosphogypsum (PG) harmless modification and its application in farmland soil improvement: A review. *Soils*, 2023, 55(4): 699
(卢维宏, 王要芳, 刘娟, 等. 磷石膏无害化改性及其在农田土壤改良中的应用研究进展. *土壤*, 2023, 55(4): 699)
- [12] Wu H S, Chen X Q, Ma W Z, et al. Effects of phosphogypsum on coastal saline-sodic soil and the growth of winter wheat. *Acta Pedol Sin*, 2024, 61(4): 1077
(吴洪生, 陈小青, 马文舟, 等. 磷石膏改良滨海盐土效果及对小麦生长的影响. *土壤学报*, 2024, 61(4): 1077)
- [13] Zhou J L. Study on production technology of medium element fertilizer from phosphogypsum. *Liaoning Chem Ind*, 2023, 52(5): 746
(周继亮. 利用磷石膏生产中量元素肥料的技术研究. *辽宁化工*, 2023, 52(5): 746)
- [14] Li D G, Cheng Y, Nian Z W, et al. Experimental research on performance of high dosage phosphogypsum used as subgrade filler. *China Build Mater Sci Technol*, 2024, 33(1): 39
(李德高, 程寅, 念志伟, 等. 大掺量磷石膏用于路基填料的性能试验研究. *中国建材科技*, 2024, 33(1): 39)
- [15] Li H Y, Hu B, Tong J. Research status of phosphogypsum used for engineering filler. *Technol Econ Changjiang*, 2024, 8(1): 83
(李浩洋, 胡波, 童军. 磷石膏在工程填料上的研究现状. *长江技术经济*, 2024, 8(1): 83)
- [16] Zhang J H, Li J, Wang Y X, et al. Research progress of phosphogypsum as a road material. *Chem Fertil Des*, 2023, 61(4): 1
(张家豪, 李继, 王应席, 等. 磷石膏作为路用材料的研究进展. *化肥设计*, 2023, 61(4): 1)
- [17] Miao J Y, Qi S L, Hou C H, et al. Research status and breakthrough ideas of green full utilization technology of phosphate ore resources. *Chem Bioeng*, 2024, 41(5): 1
(苗俊艳, 齐帅亮, 侯翠红, 等. 磷矿资源绿色全量利用技术研究现状及突破思路. *化学与生物工程*, 2024, 41(5): 1)
- [18] Yu Y, Ma M Y, Liu Y, et al. Effect of aging on physicochemical properties of phosphogypsum. *New Build Mater*, 2024, 51(4): 57
(余意, 马梦雨, 刘颖, 等. 堆存陈化对磷石膏理化性能的影响研究. *新型建筑材料*, 2024, 51(4): 57)
- [19] Zhao Z F, Qiu L C, Zou J W, et al. Incorporation of solid waste in fibers cement boards: Fabrication and environmental performance analysis. *World Build Mater*, 2024, 45(2): 26
(赵洲峰, 裴吕超, 邹君文, 等. 固废磷石膏基纤维增强水泥板制备及环保性能分析. *建材世界*, 2024, 45(2): 26)
- [20] Ao X, Xu G L, Li Z, et al. Stabilization of phosphorus in phosphogypsum by biochar. *Acta Petrol Mineral*, 2024, 43(1): 100
(敖翔, 徐冠立, 李琛, 等. 生物炭对磷石膏中磷的固化作用. *岩石矿物学杂志*, 2024, 43(1): 100)
- [21] Xu C Z, Yu J H, Li Y L. Research progress of pretreatment and comprehensive utilization of phosphogypsum. *Saf Environ Eng*, 2024, 31(1): 260
(徐长忠, 於金浩, 李义连. 磷石膏的预处理和综合利用研究进

- 展. 安全与环境工程, 2024, 31(1): 260
- [22] Zhang W C. Discussion on treatment method of phosphogypsum reservoir leachate. *Eco-indust Sci Phospho Fluor Eng*, 2024, 39(1): 40
(张文超. 磷石膏库渗滤液的处理方法探讨. *磷肥与复肥*, 2024, 39(1): 40)
- [23] Zheng H, Wu J H, Li S, et al. Strategy and technical approach for total treatment of phosphogypsum in China. *Phosphate Compd Fertil*, 2024, 39(1): 27
(郑河, 吴俊虎, 李珊, 等. 我国磷石膏全量治理策略与技术途径. *磷肥与复肥*, 2024, 39(1): 27)
- [24] Li X B, Liu Z X, Gu D S. Thought of the strategy of utilizing solid tailings in mined-out area. *Min Metall Eng*, 2005, 25(6): 1
(李夕兵, 刘志祥, 古德生. 矿业固体尾废与采空区互为资源战略的思考. *矿冶工程*, 2005, 25(6): 1)
- [25] Wang X M, Yao J, Tian D M, et al. Test research on performances of phosphorous gypsum as aggregate for cementation filling. *Met Mine*, 2005(12): 14
(王新民, 姚建, 田冬梅, 等. 磷石膏作为胶结充填骨料性能的试验研究. *金属矿山*, 2005(12): 14)
- [26] Liang W W, Leng L Y, Tian X, et al. Study on preparation and strength properties of phosphogypsum composite cement-based filling material. *Min Res Dev*, 2022, 42(10): 46
(梁文文, 冷玲娜, 田宵, 等. 磷石膏复合水泥基充填料的制备及其强度性能研究. *矿业研究与开发*, 2022, 42(10): 46)
- [27] Liu X, Zhang J F. Effect of phosphogypsum on cement-based composite filling slurry and its hydration mechanism. *Min Res Dev*, 2022, 42(10): 40
(刘星, 张建飞. 磷石膏对水泥基复合充填料浆的影响及水化机理研究. *矿业研究与开发*, 2022, 42(10): 40)
- [28] Liu Y F, Shi Y. Study on dynamic mechanical characteristics of phosphogypsum cemented filling body. *Gold Sci Technol*, 2022, 30(4): 574
(刘业繁, 石英. 磷石膏胶结充填体动态力学特性研究. *黄金科学技术*, 2022, 30(4): 574)
- [29] Cao Z W, Liu B, Li X B, et al. Experimental study on backfilling mine goafs with chemical waste phosphogypsum. *Geofluids*, 2019, 2019(1): 9218916
- [30] Pan H Z. New material filling behind and alongside roadway walls. *Coal Sci Technol*, 1986, 14(3): 54
(潘惠正. 巷道壁后与巷旁充填的新材料. *煤炭科学技术*, 1986, 14(3): 54)
- [31] Xiao Z Z, Wang X M, Zhang Q L. Experimental study on phosphogypsum bonding filling in Kaiyang phosphate mine. *Min Res Dev*, 2004, 24(S1): 98
(肖智政, 王新民, 张钦礼. 开阳磷矿磷石膏胶结充填试验研究. *矿业研究与开发*, 2004, 24(增刊 1): 98)
- [32] Min C D, Shi Y, Liu Z X. Properties of cemented phosphogypsum (PG) backfill in case of partially substitution of composite Portland cement by ground granulated blast furnace slag. *Constr Build Mater*, 2021, 305: 124786
- [33] Ren T Y, Zhu J, Liu W C, et al. Water resistance of composite binders containing phosphogypsum with different pretreatment processes. *Adv Cem Res*, 2012, 24(2): 111
- [34] Chernysh Y, Yakhnenko O, Chubur V, et al. Phosphogypsum recycling: A review of environmental issues, current trends, and prospects. *Appl Sci*, 2021, 11(4): 1575
- [35] Chen S, Chen J Z, He X Y, et al. Micromicelle-mechanical coupling method for high-efficiency phosphorus removal and whiteness improvement of phosphogypsum. *Constr Build Mater*, 2022, 354: 129220
- [36] Villalón Fornés I, Vaičiukynienė D, Nizevičienė D, et al. A method to prepare a high-strength building material from press-formed phosphogypsum purified with waste zeolite. *J Build Eng*, 2021, 34: 101919
- [37] Lv X F, Xiang L. Investigating the novel process for thorough removal of eutectic phosphate impurities from phosphogypsum. *J Mater Res Technol*, 2023, 24: 5980
- [38] Hentati O, Abrantes N, Caetano A L, et al. Phosphogypsum as a soil fertilizer: Ecotoxicity of amended soil and elutriates to bacteria, invertebrates, algae and plants. *J Hazard Mater*, 2015, 294: 80
- [39] Al-Hwaiti M S, Ranville J F, Ross P E. Bioavailability and mobility of trace metals in phosphogypsum from Aqaba and Eshidiya, Jordan. *Geochemistry*, 2010, 70(3): 283
- [40] Abdelouahhab M, Manar S, Benhida R. Prediction and study of the industrial performances of phosphate rock before valorization to phosphoric acid. *Chem Pap*, 2024, 78(4): 2247
- [41] Qu G F, Chen B J, Zhang D D, et al. Pollutants' migration and transformation behavior in phosphorus ore flotation tailings treated with different additives. *Appl Geochem*, 2022, 143: 105358
- [42] Fornés I V, Vaičiukynienė D, Nizevičienė D, et al. A comparative assessment of the suitability of phosphogypsum from different origins to be utilised as the binding material of construction products. *J Build Eng*, 2021, 44: 102995
- [43] El Zrelli R, Rabaoui L, Daghbouj N, et al. Characterization of phosphate rock and phosphogypsum from Gabes phosphate fertilizer factories (SE Tunisia): High mining potential and implications for environmental protection. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25(15): 14690
- [44] Pan Z D, Pan R X, Cao Y, et al. Study on application and environmental effect of phosphogypsum-fly ash-red mud composite cemented paste backfill. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(50): 108832
- [45] Zhou Y N, Li X B, Min C D, et al. Release of toxic gases in the process of cemented backfill with phosphorus waste. *J Cent South Univ*, 2023, 30(1): 202
- [46] Xu X Q, Wang W, Lv C Y, et al. Preparation of phosphogypsum-copper smelting slag-based consolidating body with high compressive strength. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(14): 42075

- [47] Chen Q S, Sun S Y, Wang Y M, et al. *In-situ* remediation of phosphogypsum in a cement-free pathway: Utilization of ground granulated blast furnace slag and NaOH pretreatment. *Chemosphere*, 2023, 313: 137412
- [48] Wang J T, Tan H B, He X Y, et al. Influence of wet grinded slag on the hydration of phosphogypsum-slag based cement and its application in backfill tailings. *Constr Build Mater*, 2022, 360: 129509
- [49] Chen G, Yao N, Ye Y C, et al. Influence of partial cement substitution by ground blast furnace slag on the mechanical properties of phosphogypsum cemented backfill. *Environ Sci Pollut Res*, 2023, 30(46): 102972
- [50] Mashifana T, Okonta F N, Ntuli F. Geotechnical properties and application of lime modified phosphogypsum waste. *Mater Sci*, 2018, 24(3): 312
- [51] Li X B, Zhou Y N, Zhu Q Q, et al. Slurry preparation effects on the cemented phosphogypsum backfill through an orthogonal experiment. *Minerals*, 2019, 9(1): 31
- [52] Zhou Y X, Huo M H, Hou L, et al. Current research and prospect of low strength flowable filling materials. *Mater Rep*, 2024, 38(15): 130
(周永祥, 霍孟浩, 侯莉, 等. 低强度流态填筑材料的研究现状及展望. *材料导报*, 2024, 38(15): 130)
- [53] Li Y F, Yao N, Ye Y C, et al. Leaching toxicity and deformation failure characteristics of phosphogypsum-based cemented paste backfill under chemical solution erosion. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(40): 92451
- [54] Min C D, Shi Y, Lu X Y, et al. Cemented backfill using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pretreated phosphogypsum as aggregate: Hydration characteristics, structural features and strength development. *Constr Build Mater*, 2023, 402: 133011
- [55] Min C D, Xiong S, Shi Y, et al. Early-age compressive strength prediction of cemented phosphogypsum backfill using lab experiments and ensemble learning models. *Case Stud Constr Mater*, 2023, 18: e02107
- [56] Peyronnard O, Benzaouza M. Estimation of the cementitious properties of various industrial by-products for applications requiring low mechanical strength. *Resour Conserv Recycl*, 2011, 56(1): 22
- [57] Tariq A, Yanful E K. A review of binders used in cemented paste tailings for underground and surface disposal practices. *J Environ Manage*, 2013, 131: 138
- [58] Jiang G Z, Wu A X, Wang Y M, et al. Effect of lime on properties of filling cementitious material prepared by hemihydrate phosphogypsum. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(1): 86
(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. *硅酸盐学报*, 2020, 48(1): 86)
- [59] Gruyaert E, Tittelboom K V, Rahier H, et al. Activation of pozzolanic and latent-hydraulic reactions by alkalis in order to repair concrete cracks. *J Mater Civ Eng*, 2015, 27(7): 04014208
- [60] Kwon Y H, Kang S H, Hong S G, et al. Enhancement of material properties of lime-activated slag mortar from intensified pozzolanic reaction and pore filling effect. *Sustainability*, 2018, 10(11): 4290
- [61] Núñez V, Lotero A, Bastos C A, et al. Mechanical and microstructure analysis of mass-stabilized organic clay thermally cured using a ternary binder. *Acta Geotech*, 2024, 19(2): 741
- [62] Wang Y, Suraneni P. Experimental methods to determine the feasibility of steel slags as supplementary cementitious materials. *Constr Build Mater*, 2019, 204: 458
- [63] Zhu M B, Xie G, Liu L, et al. Strengthening mechanism of granulated blast-furnace slag on the uniaxial compressive strength of modified magnesium slag-based cemented backfilling material. *Process Saf Environ Prot*, 2023, 174: 722
- [64] Xue X L, Ke Y X, Kang Q, et al. Cost-effective treatment of hemihydrate phosphogypsum and phosphorous slag as cemented paste backfill material for underground mine. *Adv Mater Sci Eng*, 2019, 2019(1): 9087538
- [65] Yang X, Jia Y X, Yang C, et al. Research on formulation optimization and hydration mechanism of phosphogypsum-based filling cementitious materials. *Front Environ Sci*, 2022, 10: 1012057
- [66] Zhang S Y, Zhao Y L, Ding H X, et al. Recycling flue gas desulfurisation gypsum and phosphogypsum for cemented paste backfill and its acid resistance. *Constr Build Mater*, 2021, 275: 122170
- [67] Zhou N, Zhang J X, Ouyang S Y, et al. Feasibility study and performance optimization of sand-based cemented paste backfill materials. *J Clean Prod*, 2020, 259: 120798
- [68] Wu A X, Li H, Cheng H Y, et al. Status and prospects of researches on rheology of paste backfill using unclassified-tailings(Part 1): Concepts, characteristics and models. *Chin J Eng*, 2020, 42(7): 803
(吴爱祥, 李红, 程海勇, 等. 全尾砂膏体流变学研究现状与展望(上): 概念、特性与模型. *工程科学学报*, 2020, 42(7): 803)
- [69] Dong H Z, Abdul Aziz N, Zulhaidi Mohd Shafri H, et al. Computational fluid dynamics study on cemented paste backfill slurry: Review. *Constr Build Mater*, 2023, 369: 130558
- [70] Gao F, Gan D Q, Shao J J, et al. Research status of delivery reliability for backfill slurry pipeline. *Nonferrous Met (Min Sect)*, 2014, 66(4): 87
(高峰, 甘德清, 邵静静, 等. 充填料浆管道输送可靠性研究现状. *有色金属(矿山部分)*, 2014, 66(4): 87)
- [71] Chen Q S, Zhang Q L, Wang X M, et al. A hydraulic gradient model of paste-like crude tailings backfill slurry transported by a pipeline system. *Environ Earth Sci*, 2016, 75(14): 1099
- [72] Dhers S, Guggenberger R, Freimut D, et al. Impact of admixtures on environmental footprint, rheological and mechanical properties of LC3 cemented paste backfill systems. *Minerals*, 2023, 13(12): 1552
- [73] Li C P, Huang Z H, Li X. Temperature effect analysis of paste backfill rheological properties based on inter-particle potential

- and water evolution. *Constr Build Mater*, 2023, 404: 132045
- [74] Niu Y H, Cheng H Y, Wu S C, et al. Rheological properties of cemented paste backfill and the construction of a prediction model. *Case Stud Constr Mater*, 2022, 16: e01140
- [75] Ren W C, Gao R G, Zhang Y Z, et al. Rheological properties of ultra-fine tailings cemented paste backfill under ultrasonic wave action. *Minerals*, 2021, 11(7): 718
- [76] Wu A X, Ruan Z E, Wang J D. Rheological behavior of paste in metal mines. *Int J Miner Metall Mater*, 2022, 29(4): 717
- [77] Gan D Q, Sun H K, Liu Z Y, et al. Research Progress and Prospects of Cemented Tailings Backfill Slurry Pipeline Transport Theory in Metal Mine for 20 years. *Metal Mine*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/34.1055.TD.20240207.1658.003.html> (甘德清, 孙海宽, 刘志义, 等. 金属矿山充填料浆管道输送理论研究 20 a 进展与展望. 金属矿山, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/34.1055.TD.20240207.1658.003.html>)
- [78] Jiang G Z, Wu A X, Wang Y M, et al. The rheological behavior of paste prepared from hemihydrate phosphogypsum and tailing. *Constr Build Mater*, 2019, 229: 116870
- [79] Yue C, Zhao Z Y, Zhao D F, et al. Co-treatment of steel slag and oil shale waste in cemented paste backfill: Evaluation of fresh properties, microstructure, and heavy metals immobilization. *J Environ Manag*, 2024, 349: 119406
- [80] Liu Y K, Chen Q S, Wang Y M, et al. *In situ* remediation of phosphogypsum with water-washing pre-treatment using cemented paste backfill: Rheology behavior and damage evolution. *Materials (Basel)*, 2021, 14(22): 6993
- [81] Wang Y B, Xu L, He X Y, et al. Hydration and rheology of activated ultra-fine ground granulated blast furnace slag with carbide slag and anhydrous phosphogypsum. *Cem Concr Compos*, 2022, 133: 104727
- [82] Abouloifa W, Belbsir H, Ettaki M, et al. Moroccan phosphogypsum: Complete physico-chemical characterization and rheological study of phosphogypsum-slurry. *Chem Afr*, 2023, 6(3): 1605
- [83] Wu F, Xiao B L, Yang F G. Rheological and strength properties of steel-slag cemented paste backfill: Link to gypsum type and dosage. *Minerals*, 2023, 13(3): 421
- [84] Zeng Y S, Wang Z, Pan Z X, et al. Novel thermodynamic mechanisms of co-conditioning with polymeric aluminum chloride and polyacrylamide for improved sludge dewatering: A paradigm shift in the field. *Environ Res*, 2023, 234: 116420
- [85] Chen Q S, Zhang Q, Qi C C, et al. Temperature-depending characteristics of strength and leaching toxicity of phosphogypsum-based cemented paste backfill. *Chin J Nonferr Met*, 2021, 31(4): 1084 (陈秋松, 张琦, 齐冲冲, 等. 磷石膏充填体强度和浸出毒性的温变规律. *中国有色金属学报*, 2021, 31(4): 1084)
- [86] Yang B G, Zheng Z J, Jin J Y, et al. Time-dependent rheological properties of cemented aeolian sand-fly ash backfill vary with particles size and plasticizer. *Materials (Basel)*, 2023, 16(15): 5295
- [87] Li J J, Yilmaz E, Cao S. Influence of solid content, cement/tailings ratio, and curing time on rheology and strength of cemented tailings backfill. *Minerals*, 2020, 10(10): 922
- [88] Peng X P, Fall M, Haruna S. Sulphate induced changes of rheological properties of cemented paste backfill. *Miner Eng*, 2019, 141: 105849
- [89] Zhang X, Wang H J, Wu A X. Study on correlations between tailings particle size distribution and rheological properties of filling slurries. *Minerals*, 2023, 13(9): 1134
- [90] Min C D, Li X B, He S Y, et al. Effect of mixing time on the properties of phosphogypsum-based cemented backfill. *Constr Build Mater*, 2019, 210: 564
- [91] Cheng H Y, Wu S C, Zhang X Q, et al. Effect of particle gradation characteristics on yield stress of cemented paste backfill. *Int J Miner Metall Mater*, 2020, 27(1): 10
- [92] Chen Q S, Zhang Q L, Fourie A, et al. Utilization of phosphogypsum and phosphate tailings for cemented paste backfill. *J Environ Manag*, 2017, 201: 19
- [93] Leisinger S M, Bhatnagar A, Lothenbach B, et al. Solubility of chromate in a hydrated OPC. *Appl Geochem*, 2014, 48: 132
- [94] Zhou S T, Li X B, Zhou Y N, et al. Effect of phosphorus on the properties of phosphogypsum-based cemented backfill. *J Hazard Mater*, 2020, 399: 122993
- [95] Costa R P, de Medeiros M H G, Rodriguez Martinez E D, et al. Effect of soluble phosphate, fluoride, and pH in Brazilian phosphogypsum used as setting retarder on Portland cement hydration. *Case Stud Constr Mater*, 2022, 17: e01413
- [96] Shen W G, Gan G J, Dong R, et al. Utilization of solidified phosphogypsum as Portland cement retarder. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2012, 14(3): 228
- [97] Hou J J, Mei F D. Research on relationship between macroscopic properties and pore structure of phosphogypsum-based material. *Chin J Mater Res*, 2013, 27(6): 631 (候姣姣, 梅甫定. 磷石膏基材料的宏观性能与孔结构的关系. *材料研究学报*, 2013, 27(6): 631)
- [98] Chen Q S, Zhang Q, Wang Y M, et al. Highly-efficient fluoride retention in on-site solidification/stabilization of phosphogypsum: Cemented paste backfill synergizes with poly-aluminum chloride activation. *Chemosphere*, 2022, 309: 136652
- [99] Wang D L, Na Q, Feng Y, et al. Hydration process and fluoride solidification mechanism of multi-source solid waste-based phosphogypsum cemented paste backfill under CaO modification. *Cem Concr Compos*, 2024, 154: 105804
- [100] Zhou Y N, Shi Y, Zhu Q Q. Control of fluoride pollution in cemented phosphogypsum backfill by citric acid pretreatment. *Materials (Basel)*, 2023, 16(19): 6493
- [101] Gan D Q, Li H B, Chen C, et al. An experimental study on strength characteristics and hydration mechanism of cemented ultra-fine tailings backfill. *Front Mater*, 2021, 8: 723878
- [102] Liu S L, Wang Y M, Wu A X, et al. Early mechanical strength,

- hydration mechanism and leaching behavior of alkali-activated slag/fly ash paste filling materials. *J Build Eng*, 2024, 84: 108481
- [103] Wu D, Cai S J. Coupled effect of cement hydration and temperature on hydraulic behavior of cemented tailings backfill. *J Cent South Univ*, 2015, 22(5): 1956
- [104] Yin M G, Wang H, Shi F T. Mechanical strength and pore structure analysis of modified phosphogypsum. *Mater Rep*, 2018, 32(Sup 2): 526
(尹明干, 汪晖, 石飞停. 改性磷石膏的强度与孔结构的研究. 材料导报, 2018, 32(增刊 2): 526)
- [105] Fang Z Y, Liu L, He W, et al. Strength characteristics and carbonation depth evolution of modified magnesium slag based solid waste storage backfill materials. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(2): 111975
- [106] Gao R G, Zhou K P, Liu W, et al. Correlation between the pore structure and water retention of cemented paste backfill using centrifugal and nuclear magnetic resonance methods. *Minerals*, 2020, 10(7): 610
- [107] Hu J H, Ren Q F, Ding X T, et al. Trans-scale relationship analysis between the pore structure and macro parameters of backfill and slurry. *R Soc Open Sci*, 2019, 6(6): 190389
- [108] Liu Y, Deng H W. Study on permeability performance of cemented tailings backfill based on fractal characteristics of pore structure. *Constr Build Mater*, 2023, 365: 130035
- [109] Tang J H, Li P, Chen X D, et al. Experimental study of strength, pore structure and phase evolution characteristics of iron tailings cemented paste backfill under high-temperature. *Cem Wapno Beton*, 2020, 25(2): 78
- [110] Jiang Z L, Pan Y J, Lu J F, et al. Pore structure characterization of cement paste by different experimental methods and its influence on permeability evaluation. *Cem Concr Res*, 2022, 159: 106892
- [111] Pérez-López R, Nieto J M, López-Coto I, et al. Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment. *Appl Geochem*, 2010, 25(5): 705
- [112] Al-Jundi J, Al-Ahmad N, Shehadeh H, et al. Investigations on the activity concentrations of ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²¹⁰Pb and ⁴⁰K in Jordan phosphogypsum and fertilizers. *Radiat Prot Dosimetry*, 2008, 131(4): 449
- [113] Cañete S J P, Palad L J H, Enriquez E B, et al. Leachable ²²⁶Ra in Philippine phosphogypsum and its implication in groundwater contamination in Isabel, Leyte, Philippines. *Environ Monit Assess*, 2008, 142(1-3): 337
- [114] Bolivar J P, Martín J E, García-Tenorio R, et al. Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. *Appl Radiat Isot*, 2009, 67(2): 345
- [115] Luca A, Margineanu R, Sahagia M, et al. Activity measurements of technically enhanced naturally occurring radionuclides (TENORM) in phosphogypsum. *Appl Radiat Isot*, 2009, 67(5): 961
- [116] Rentería-Villalobos M, Vioque I, Mantero J, et al. Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. *J Hazard Mater*, 2010, 181(1-3): 193
- [117] Yin T B, Yang R S, Du J, et al. Effects of acid and phosphate on arsenic solidification in a phosphogypsum-based cement backfill process. *RSC Adv*, 2019, 9(48): 28095
- [118] Chen Q S, Sun S Y, Liu Y K, et al. Immobilization and leaching characteristics of fluoride from phosphogypsum-based cemented paste backfill. *Int J Miner Metall Mater*, 2021, 28(9): 1440
- [119] Liu Y K, Chen Q S, Dalconi M C, et al. Retention of phosphorus and fluorine in phosphogypsum for cemented paste backfill: Experimental and numerical simulation studies. *Environ Res*, 2022, 214: 113775
- [120] Liu Y K, Chen Q S, Dalconi M C, et al. Enhancing the sustainable immobilization of phosphogypsum by cemented paste backfill with the activation of γ -Al₂O₃. *Constr Build Mater*, 2022, 347: 128624
- [121] Chen Q S, Wang P S, Wang Y M, et al. Fluorides immobilization through calcium aluminate cement-based backfill: Accessing the detailed leaching characterization under torrential rainfall. *Environ Res*, 2023, 238: 117229
- [122] Chen Q S, Zhou H B, Liu Y K, et al. The phosphorus transport in groundwater from phosphogypsum-based cemented paste backfill in a phosphate mine: A numerical study. *Int J Environ Res Public Health*, 2022, 19(22): 14957
- [123] Song Y M. *Experimental Study on Performance of Phosphogypsum and Phosphate Tailings Collaborative Backfill Materials* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2023
(宋艳梅. 磷石膏与磷尾渣协同充填材料性能实验研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2023)
- [124] Huang Z P, Wu L B, Yang X, et al. Experimental study on phosphate solid wastes used to backfill into mines. *Sulphur Phosphorus Bulk Mater Handl Relat Eng*, 2022(1): 1
(黄正平, 吴立波, 杨霞, 等. 磷化工固体废弃物作矿山充填材料的试验研究. 硫磷设计与粉体工程, 2022(1): 1)
- [125] Sun S Y. *Study on Mechanical Properties of Phosphogypsum Filling Based on Alkali-eluting and Fluorination and Environmental Risk of Groundwater* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2023
(孙世源. 基于碱洗脱氟的磷石膏充填体力学特性及地下水环境风险研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2023)
- [126] Bisone S, Gautier M, Chatain V, et al. Spatial distribution and leaching behavior of pollutants from phosphogypsum stocked in a gypstack: Geochemical characterization and modeling. *J Environ Manag*, 2017, 193: 567
- [127] Chen B J, Wu F H, Qu G F, et al. Waste control by waste: A comparative study on the application of carbide slag and quicklime in preparation of phosphogypsum-based ecological restoration materials. *Chem Eng Process Process Intensif*, 2022, 178: 109051

- [128] Yang M, Pang Y. Investigation of cement retarder made of chemically pretreated phosphogypsum. *J Lanzhou Univ Technol*, 2007, 33(6): 58
(杨敏, 庞英. 化学预处理磷石膏用于水泥缓凝剂的研究. *兰州理工大学学报*, 2007, 33(6): 58)
- [129] Wang Z H, Li Y B, Han H S, et al. Mineralogical analyses and purification of phosphogypsum in Hubei Province. *Non Met Mines*, 2023, 46(6): 57
(王忠红, 李育彪, 韩厚胜, 等. 湖北某磷石膏工艺矿物学分析及提纯试验研究. *非金属矿*, 2023, 46(6): 57)
- [130] Wu L, Zhao Y, Yang J. Discussion on purification treatment of phosphogypsum. *Guangzhou Chem Ind*, 2023, 51(8): 6
(吴磊, 赵勇, 杨俊. 磷石膏净化处理方法探讨. *广州化工*, 2023, 51(8): 6)
- [131] Zhu Z W, He D S, Chen F, et al. Research progress on pretreatment and comprehensive utilization of phosphogypsum. *Conserv Util Miner Resour*, 2019, 39(4): 19
(朱志伟, 何东升, 陈飞, 等. 磷石膏预处理与综合利用研究进展. *矿产保护与利用*, 2019, 39(4): 19)
- [132] Potgieter J H, Potgieter S S, McCrindle R I, et al. An investigation into the effect of various chemical and physical treatments of a South African phosphogypsum to render it suitable as a set retarder for cement. *Cem Concr Res*, 2003, 33(8): 1223
- [133] Gaidučis S, Mačiulaitis R, Kaminskas A. Eco-balance features and significance of hemihydrate phosphogypsum reprocessing into gypsum binding materials. *J Civ Eng Manag*, 2009, 15(2): 205
- [134] Ölmez H, Yilmaz V T. Infrared study on the refinement of phosphogypsum for cements. *Cem Concr Res*, 1988, 18(3): 449
- [135] Li M, Peng J H, Ning T J. Study on influence factors of co-crystallized P_2O_5 in phosphogypsum formation and its mechanism. *Adv Mater Res*, 2011, 287-290: 1102
- [136] Han S, Zhao Z M, Cheng Y H, et al. On study of pretreatment for preparation of gypsum building plaster with Yunnan phosphorus. *Sci Technol Eng*, 2014, 14(30): 250
(韩松, 赵志曼, 成耀华, 等. 关于利用云南磷石膏制备磷建筑石膏预处理实验研究. *科学技术与工程*, 2014, 14(30): 250)
- [137] Li Y J, Yue W Q, Pan C, et al. Study on influence of pretreatment process on phosphogypsum and slag cement. *Non Met Mines*, 2018, 41(1): 15
(李永靖, 岳玮琦, 潘铖, 等. 预处理工艺影响磷石膏水泥砂浆性能研究. *非金属矿*, 2018, 41(1): 15)
- [138] Ma L Z, Ning P, Yang Y H, et al. Review on the technology of phosphogypsum pretreatment. *Phosphate Compd Fertil*, 2007, 22(3): 62
(马林转, 宁平, 杨月红, 等. 磷石膏预处理工艺综述. *磷肥与复肥*, 2007, 22(3): 62)
- [139] Huang Z D, Zhang D M, Liu Y K, et al. Effect of citric acid immersing pre-treated on the performance of the phosphogypsum cemented paste backfill. *Gold Sci Technol*, 2020, 28(1): 97
(黄照东, 张德明, 刘一锴, 等. 柠檬酸浸法预处理对磷石膏充填体性能的影响. *黄金科学技术*, 2020, 28(1): 97)
- [140] Li Z, Chen J, Zhang Q, et al. A Study on the removal of phosphorus and fluorine impurities from phosphogypsum. *Acta Mineral Sin*, 2020, 40(5): 639
(李展, 陈江, 张覃, 等. 磷石膏中磷、氟杂质的脱除研究. *矿物学报*, 2020, 40(5): 639)
- [141] 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. *Constr Build Mater*, 2018, 167: 263
- [142] Tayibi H, Choura M, López F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum. *J Environ Manag*, 2009, 90(8): 2377
- [143] Luo Z T, Liu L, Kang S J, et al. Research progress on immobilization/stabilization of toxic heavy metals by geopolymers. *Mater Rev*, 2018, 32(11): 1834
(罗忠涛, 刘垒, 康少杰, 等. 地聚合物固化/稳定有毒重金属及作用机理研究进展. *材料导报*, 2018, 32(11): 1834)
- [144] Ren Z S, Wang L, Wang H, et al. Stabilization and solidification mechanism of Pb in phosphogypsum slag-based cementitious materials. *Constr Build Mater*, 2023, 368: 130427
- [145] Li J S, Wang L, Tsang D C W, et al. Dynamic leaching behavior of geogenic As in soils after cement-based stabilization/solidification. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2017, 24(36): 27822
- [146] Gougar M L D, Scheetz B E, Roy D M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Manag*, 1996, 16(4): 295
- [147] Wang F, Pan H, Xu J. Evaluation of red mud based binder for the immobilization of copper, lead and zinc. *Environ Pollut*, 2020, 263: 114416
- [148] Zhang Q. *Fluoride Solidification Efficiency of Modified Phosphogypsum Backfill and its Impact on Groundwater Environmen* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2022
(张琦. 改性磷石膏充填体氟离子固化效能及其对地下水环境影响[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2022)