



全磷废料绿色充填理论与实践

李夕兵^{1,2}, 刘冰^{1,2}, 姚金蕊³, 石英^{1,2}, 李地元^{1,2}, 杜绍伦³, 何忠国³,
高栗^{1,2}, 王新民^{1,2}, 赵国彦^{1,2}, 刘志祥^{1,2}, 李启月^{1,2}

- (1. 中南大学 资源与安全工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 深部金属矿产开发与灾害控制湖南省重点实验室, 长沙 410083;
3. 贵州开磷控股(集团)有限责任公司, 贵阳 550302)

摘要: 随着我国矿山绿色开采、资源循环经济战略的提出,“就近取材”成为矿山充填材料来源的首选。本文系统总结了国际首例全磷废料即磷石膏作为充填骨料,黄磷渣为胶凝剂的绿色充填理论与工艺。从材料的物化特性、流动性、强度时效性以及安全和环保的角度,探讨了全磷废料作为充填材料进行磷化工矿山充填的可行性,并在磷石膏环管试验结果的基础上,对原有的磷石膏充填工艺进行改造,提出了适应磷石膏物料特性的似膏体充填新模式,为我国磷化工企业矿山的绿色、安全和高效开采提供了示范。

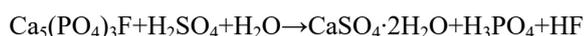
关键词: 磷石膏; 黄磷渣; 似膏体充填; 流动性; 沿程阻力; 环管实验

文章编号: 1004-0609(2018)-09-1845-21

中图分类号: TU45

文献标志码: A

磷化工企业生产中, 有大量的工业废料产生, 排放量较大的两种磷化工废料是磷石膏和黄磷渣。磷石膏是化工厂用磷矿石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)与硫酸湿法生产磷酸时的副产品, 生产 1 t 磷酸通常要产出 4~6 t 磷石膏^[1-2]。磷石膏主要由 $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 组成, 反应式简单表示如下^[3]:



世界磷石膏年增长量为 2~2.8 亿 t, 仅在中国年增长率就超过了 0.55 亿 t^[4-5], 世界磷石膏综合利用率为 15%。近年来, 由于我国政府的重视, 磷石膏在建材、筑路材料和化工原料等方面有所应用, 我国磷石膏综合利用率增长较快^[6-7], 由表 1 可知, 2016 年我国磷石膏综合利用率已达到 36.5%。但由于受磷石膏中有害杂质多、活性差的影响, 以及应用技术和成本的限制, 其利用前景依然渺茫, 大部分堆置在地表未做任何处理^[8-10], 国内外目前产生了不少磷石膏堆场, 如图 1 所示。磷石膏的堆存不仅占用土地, 而且其所含诸多有害物质特别是氟化物、铅和汞对地表环境构成潜在威胁^[11-12]。因此, 如何处理日益增长的磷石膏是急需解决的问题。

黄磷渣是使用磷矿石经电炉法生产黄磷时产生的

炉渣。我国黄磷工业生产始于 1942 年, 在 1980 年后得到迅速发展, 黄磷的产量逐年增高^[13]。2012 年, 全国黄磷产能达到 237 万 t, 产量为 92 万 t; 2014 年全国黄磷产能超过 240 万 t, 产量达到 102.5 万 t^[14]。生产 1 t 黄磷就会产生 8~10 t 的磷化废料黄磷渣, 堆置放置的黄磷渣经过雨水淋洗, 同样会造成氟、磷元素的溶出, 污染地表^[15-16]。因此, 如何解决黄磷渣的堆存及利用也是我国当前面临的重要课题。

表 1 2010~2016 年中国磷石膏产量和利用率^[6-7]

Table 1 Output and utilization of phosphogypsum in China since 2010 to 2016^[6-7]

Year	Output /Mt	Utilization amount/Mt	Year-on-year growth/%	Utilization /%
2010	62	12.6		20.30
2011	68	16.0	26.98	23.50
2012	70	17.0	6.25	24.30
2013	70	19.0	17.76	27.10
2014	76	23.0	21.05	30.30
2015	80	26.5	15.21	33.13
2016	76	27.7	4.5	36.5

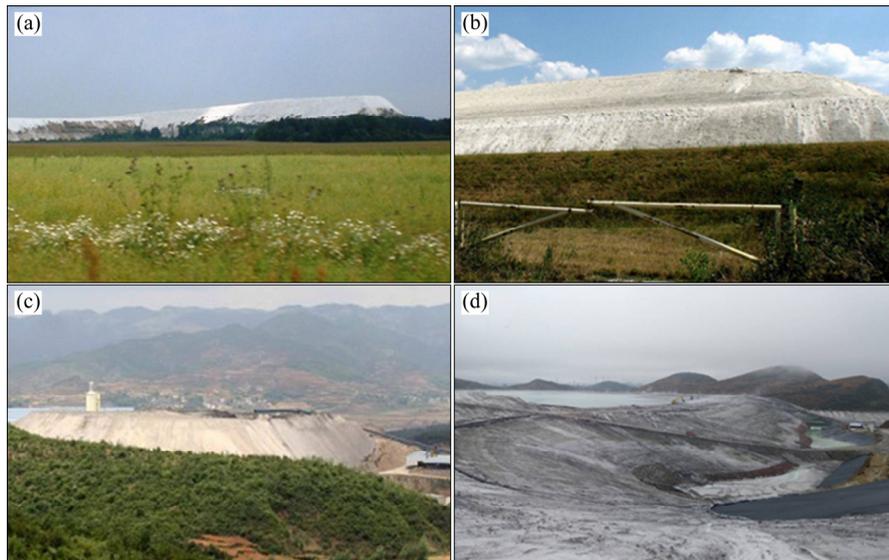


图1 国内外的磷石膏堆场

Fig. 1 Phosphogypsum stack: (a) Lithuania; (b) Florida, USA; (c) Yunnan, China; (d) Guizhou, China

随着浅部资源的枯竭,我国未来矿山将走向深部开采,高应力带来的岩爆与矿震、采空区失稳等灾害问题使矿山对充填工艺的要求更高^[17-19]。如果能把磷石膏和黄磷渣利用起来实现磷化工矿山井下充填,不仅可以实现全磷废料的大规模利用,而且解决了堆置占地、环境污染、资源损失、地压灾害和地表塌陷等五大矿山环境问题^[20]。因此,全磷废料矿山充填是实现矿山“绿色开采”及“资源循环利用”的有效手段之一。

1 全磷废料进行井下充填的可行性

磷化工废料磷石膏的利用通常为制作建筑材料或土壤改性^[21-22]。在2004年开磷公司进行磷石膏充填之前,国内外尚未有磷石膏作为胶结充填骨料充填地下采空区的先例^[23]。遇水成浆、随风飘扬的极细粒灰状磷石膏作为充填骨料进行矿山井下充填必须要攻克如下技术难题:

- 1) 磷石膏呈粉末状,其粒径级配是否符合充填骨料的要求,需要进行粒径分析与改性研究;
- 2) 黄磷渣是否有胶凝作用,其与磷石膏混合加水制浆能否形成具有一定强度的充填体,需要进行物化特征分析和强度试验;
- 3) 极细与酸性的磷石膏充填料浆能否以管道输送的形式运输到采场进行充填,需要进行特有充填系统设计与流动性测试;
- 4) 磷石膏和胶结剂搅拌成料浆过程中是否发生

化学反应生成有毒有害物质,需要实验分析测试,并且要考虑生产中如何预警有毒有害物质;

5) 磷石膏充填体强度在井下环境是否产生劣化、有害物质能否固化以及对地下水有何影响等,都需通过实验与现场测试来了解和确定。

1.1 磷石膏作为充填骨料的可能性

磷石膏为灰白色粉末状物质,局部呈黄色和灰黄色,有较强的酸性,其pH值在2~4之间,如图2所示。其基本物化性质和粒径特征如表2、3和4所列^[24]。磷石膏粒级较细,粒径主要分布在0.005~0.25 mm之间。磷石膏粒级较细的特性不利于充填体脱水和快速硬化,且影响充填体强度。但另一方面,磷石膏的不均匀系数较低为3.71,胶凝材料易于混合,制浆后能有效减少胶凝材料的离析。因此,磷石膏作为充



图2 磷石膏堆料照片

Fig. 2 Photo of phosphogypsum aggregate

表 2 磷石膏的基本物理性质^[24]

Table 2 Basic physical properties of phosphogypsum^[24]

Unit weight/ (g·cm ⁻³)	Void ratio	Osmotic coefficient/ (cm·s ⁻¹)	Density/ (t·m ⁻³)	Median diameter, d ₅₀ /mm	Effective grain size, d ₁₀ /mm	Nonuniform coefficient	Curvature coefficient	Water repose angle/(°)	Submarine rest angle/(°)
0.85	1.064	2.94×10 ⁻⁴	2.87	0.043	0.014	3.71	1.00	47.0	23.5

表 3 磷石膏的主要化学成分和含量^[24]

Table 3 Main chemical composition and content of phosphogypsum^[24] (mass fraction, %)

SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	F ⁻
3.52	31.32	0.17	2.43	0.63
Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	Others	
0.29	41.3	19.95	0.39	

表 4 磷石膏与黄磷渣的不同粒径组成^[24]

Table 4 Particle sizes of phosphogypsum and yellow phosphorus slag^[24]

Range of size/mm	Proportion/%	
	Phosphogypsum	Yellow phosphorus slag
2.00–0.50	0.5	–
0.50–0.25	0.5	0.2
0.25–0.075	22	6.9
0.075–0.05	32	6.9
0.05–0.005	34.5	84.3
<0.005	10.5	1.7

填骨料能否可行关键取决于磷石膏加入胶凝剂后是否能在给定时间固结并获得一定强度。

1.2 黄磷渣作为充填胶凝材料的可行性

1.2.1 黄磷渣的水化反应机理

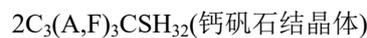
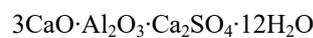
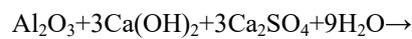
黄磷渣呈灰白色, 玻璃光泽, 具有多孔结构, 以非晶质、粒状渣为主^[25]。从表 5 可以看出, 其化学成分主要为 CaO 和 SiO₂, 总量接近 70%, 属于碱性渣。其主要矿物组成为假硅灰石(α -CaO-SiO₂、 β -CaO-SiO₂、

表 5 黄磷渣的主要化学成分及含量^[25]

Table 5 Main chemical composition and content of yellow phosphorus slag^[25] (mass fraction, %)

SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅
39.90	28.42	4.48	2.99
CaF ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃
4.61	0.11	1.04	2.99

5CaO-Al₂O₃), 硅钙石(3CaO-SiO₂)和枪晶石(3CaO-SiO₂-CaF₂)等。从化学成分上看, 黄磷渣属于 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统。由于矿物种类较多, 其化学反应相对复杂, 主要是活性 SiO₂、Al₂O₃ 与 Ca(OH)₂ 之间的反应, 其水化反应式如下^[26]:



黄磷渣的活性主要由活性 Al₂O₃、活性 SiO₂ 的含量决定, 但根据图 3 可以看出 CaO 对黄磷渣的活性激发较为有利。

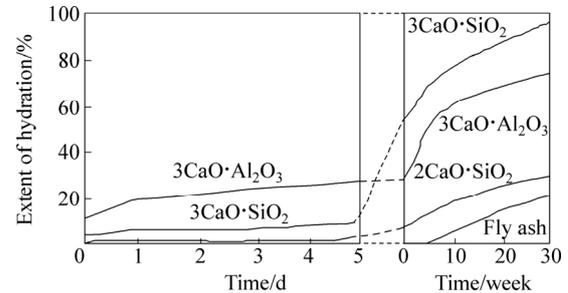


图 3 黄磷渣中活性矿物成份的水化反应速度^[26]

Fig. 3 Hydration rate of active mineral in yellow phosphorus slag^[26]

1.2.2 探索以黄磷渣为基础的新型胶凝材料

黄磷渣的化学成分、矿物组成等与天然硅灰石有许多共同点, 在化学成分和矿物组成上也与普通硅酸盐水泥有很大的相似性, 说明其有潜在的胶凝活性。如果能研制出新的激活剂、胶凝剂, 和黄磷渣组成满足强度要求的合理配方, 实现黄磷渣全部或部分代替水泥, 将大幅度降低充填成本, 同时进一步扩大磷废料的应用范围, 实现磷矿无废开采。

因此, 使用黄磷渣、粉煤灰、水泥、石灰和磷石膏等材料进行配比试验, 获得适用于井下充填强度的磷石膏充填料配比, 并使用扫描电镜(SEM)观察胶结体的微观形貌^[27]。图 4(a)所示为磷石膏单晶图像, 可

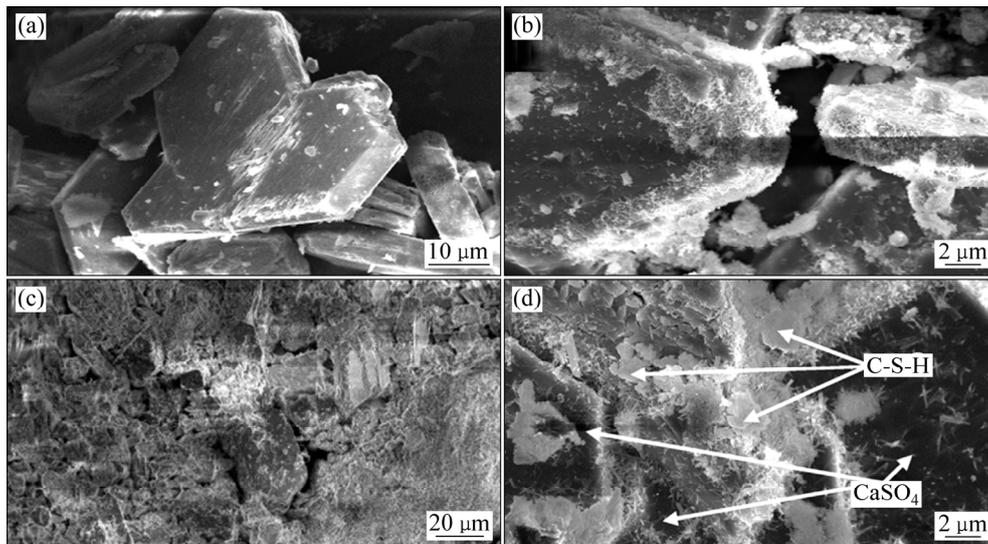


图4 磷石膏和充填体微观结构的SEM像^[27]

Fig. 4 SEM images of microstructures of phosphogypsum and backfill^[27]: (a) Single crystalline; (b) Backfill sample for 7 days; (c), (d) Backfill sample for 120 days

以看到磷石膏晶体的光滑表面；图4(b)所示为养护龄期在7天左右时的胶结充填体镜下图片，可以看到不规则的絮状物质开始沉降在磷石膏晶体表面；图4(c)和(d)所示为养护龄期在120天左右时胶结充填体的微观形貌，可以看出水化硅酸钙(C-S-H)和硫酸钙与磷石膏单晶紧密结合。

试验表明^[27-28]，在碱性激发剂的作用下，以黄磷渣为基础，配上少量的石灰、粉煤灰和水泥配成新型胶结材料—新型砂浆，和磷石膏骨料组成新型的充填材料，能实现磷化工矿山全磷废料充填，全磷废料充填原理如图5所示。

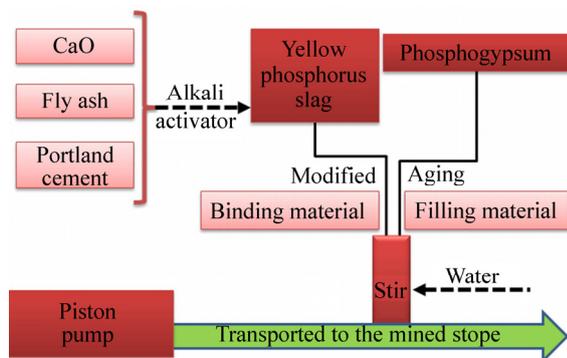


图5 全磷废料充填原理

Fig. 5 Principle of whole phosphorus waste backfill

1.3 磷石膏充填体的强度时效性

强度是检验新型充填材料能否成功应用的关键之

一。磷石膏充填料浆固结后是否具备一定的抗压强度，需要进行充填料配比强度试验。在试验室内制作不同配比、不同浓度的磷石膏充填料浆，测定其7、14和28天充填体的单轴抗压强度，同时对早前采用磷石膏充填的矿山进行井下充填体采样，测试其后期强度。质量浓度为68%、70%和72%的不同配比充填体短期抗压强度如表6、7和8所列^[24]。

研究表明：新型砂浆与磷石膏充填体试件的早期强度(7天)较低，中期强度(28天)提高较快，是早期强度的5~10倍左右，表明以黄磷渣为主的胶凝材料—新型砂浆具有缓凝作用。新型砂浆作为一种复合型胶凝材料，其含量越高，充填体强度指标越好，考虑到经济效益成本方面的因素，建议新型砂浆与磷石膏质量比为1:4为宜。新型砂浆和磷石膏组成的充填体应力应变特性表现为弹塑性，在达到峰值强度后仍可维持较高的残余强度(见图6)，这一特性对嗣后充填非常有利^[24]。

磷石膏作为充填骨料的充填系统与开采方法于2004年首次在贵州开磷集团完成工程设计，并且于2006年在用沙坝矿投入使用。由于这是世界上首例采用磷石膏作为充填骨料的充填开采矿山，其强度时效性并没有历史参考数据^[28]。鉴于高水材料充填体失去水分后容易发生碳化，致使强度降低从而失去承载能力，如2011~2013年，淮北刘东煤矿和山西大庄煤矿尝试使用高水充填法，但高水材料中易风化的结晶水导致了充填体的不稳定^[29-30]。因此，必须考察这一充

表 6 质量浓度 68% 的充填试块抗压强度^[24]

Table 6 Compressive strength of backfill sample with mass concentration of 68%^[24]

New cement agent: Phosphogypsum	Compressive strength/MPa			Note
	7 d	14 d	28 d	
1:2	0.306	1.619	3.422	Due to the failure of the maintenance box, the data are relatively low.
1:4	0.204	0.766	2.354	
1:6	0.109	0.143	0.211	

表 7 质量浓度 70% 的充填试块抗压强度^[24]

Table 7 Compressive strength of backfill sample with mass concentration of 70%^[24]

New cement agent: Phosphogypsum	Compressive strength /MPa		
	7 d	14 d	28 d
1:2	0.966	2.857	6.817
1:4	0.408	1.388	3.32
1:6	0.157	0.333	0.830

表 8 质量浓度 72% 的充填试块抗压强度^[24]

Table 8 Compressive strength of backfill sample with mass concentration of 72%^[24]

New cement agent: Phosphogypsum	Compressive strength /MPa		
	7 d	14 d	28 d
1:2	0.524	2.687	5.959
1:4	0.476	1.435	4.503
1:6	0.136	0.340	0.898

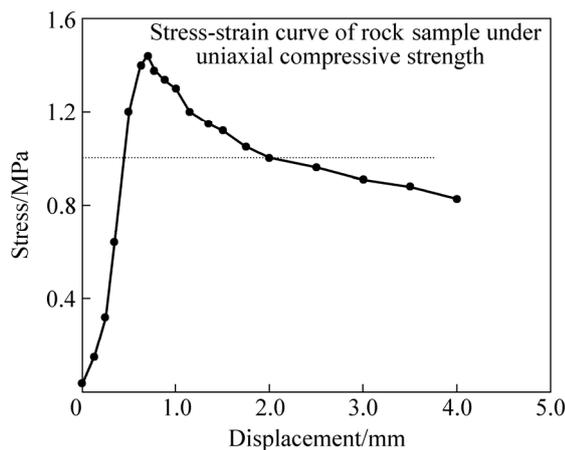


图 6 某试块 28 天单轴抗压强度应力-应变曲线^[24]

Fig. 6 Stress-strain curve of rock sample under uniaxial compressive strength in 28 days curing period^[24]

填体强度的稳定性和长久性。

为了测试磷石膏充填体的长期强度, 2013 年中南大学和贵州开磷集团合作展开 2007~2011 年磷石膏充

填体强度试验研究^[31]。取样地址为开磷矿业用沙坝矿, 2007~2011 年的充填体材料配比(质量比)为水泥:粉煤灰:磷石膏=1:1:4。取样之后, 在中南大学力学测试中心进行磷石膏胶结充填体力学特性实验研究, 对其单轴抗压强度试验、抗拉实验、渗透性能试验均进行了测试。磷石膏充填体试样的平均单轴抗压强度的变化情况如图 7 所示, 其中充填体固结时间为 2 年(2011 年充填)的充填体抗压强度为 1.98 MPa, 充填时间为 6 年(2007 年充填)的充填体抗压强度为 7.36 MPa; 说明充填体抗压强度随着充填时间的变化增长较快。磷石膏充填体试样劈裂条件下抗拉强度的变化情况如图 8 所示, 其中充填体固结时间为 2 年(2011 年充填)的充填体抗拉强度为 0.164 MPa, 充填时间为 6 年(2007 年充填)的充填体的抗拉强度为 0.778 MPa; 说明充填体的抗拉强度也在逐年增长。充填体强度的抗压抗拉试验表明, 逐年增长的磷石膏充填体强度满足矿山安全开采要求。

图 9 所示为充填体渗透性随时间的变化关系, 从图 9 中可以看出: 固结时间为 3 年(2010 年充填)的充填体渗透率最高, 为 9.65×10^{-13} MPa, 固结时间为 6 年(2007 年充填)的充填体渗透率最低, 为 2.01×10^{-13} MPa; 这表明充填体的渗透率逐年降低。最近磷石膏

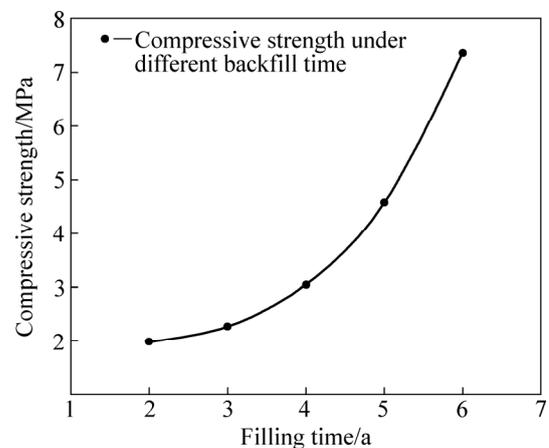


图 7 2007~2011 年份充填体的抗压强度^[31]

Fig. 7 Uniaxial compressive strength of backfill sample in 2007-2011^[31]

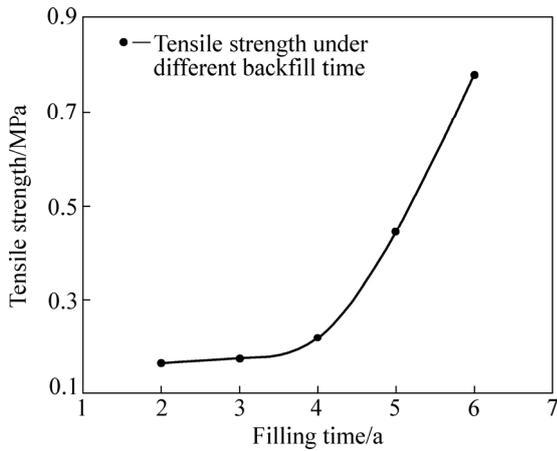


图 8 2007~2011 年份充填体的抗拉强度^[31]
 Fig. 8 Tensile strength of backfill sample in 2007~2011^[31]

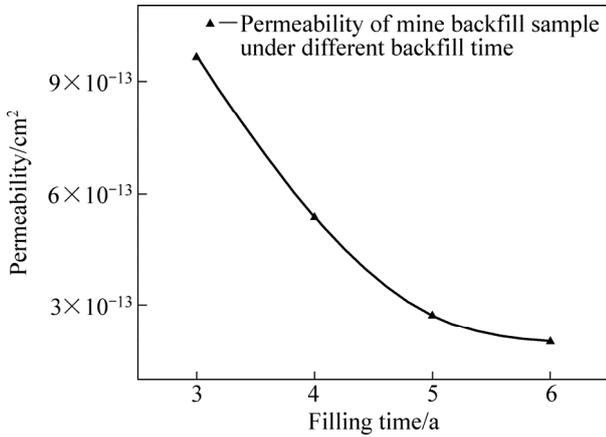


图 9 2007~2011 年份充填体的的渗透率^[31]
 Fig. 9 Permeability of backfill sample in 2007~2011^[31]

充填体浸出试验也发现充填体中水溶性有毒有害元素明显少于磷石膏中的有害物质，说明大部分被固结在充填体中的有害元素并不容易被溶解^[27, 32]。

1.4 新型磷石膏充填料浆管道输送系统

由于以磷石膏作为充填骨料用于矿山充填在国内外尚无先例，极细与酸性的磷石膏充填料浆能否以管道输送的形式运输到采场进行充填，需要进行特有的充填系统设计。经过各个关键环节的反复分析、计算与试验，于 2004 年在开磷集团用沙坝矿建成了国际上第一套超细全磷废渣充填系统，实现了我国化工矿山的无废害充填开采，并于 2009 年获得了国家科技进步二等奖^[33]。

开磷集团前期的全磷渣充填系统总体技术流程如图 10 所示，其原理是把胶凝剂(新型砂浆)和骨料(磷石膏)按照一定配比与水混合搅拌，制成一定浓度的充填

料浆；然后通过管道输送到井下采空区直接进行充填，也可以和井下采空区废石结合进行块石胶结充填。磷石膏充填法的成功实施，不仅实现了金阳公路下 2600 多万 t 优质矿石的回收，同时，还大幅度提高了矿山系统回收率，并使多中段回采成为可能，大幅提高了生产能力。使得开磷集团磷矿石年开采能力从 200 万 t 跃升到 1000 万 t^[33]。

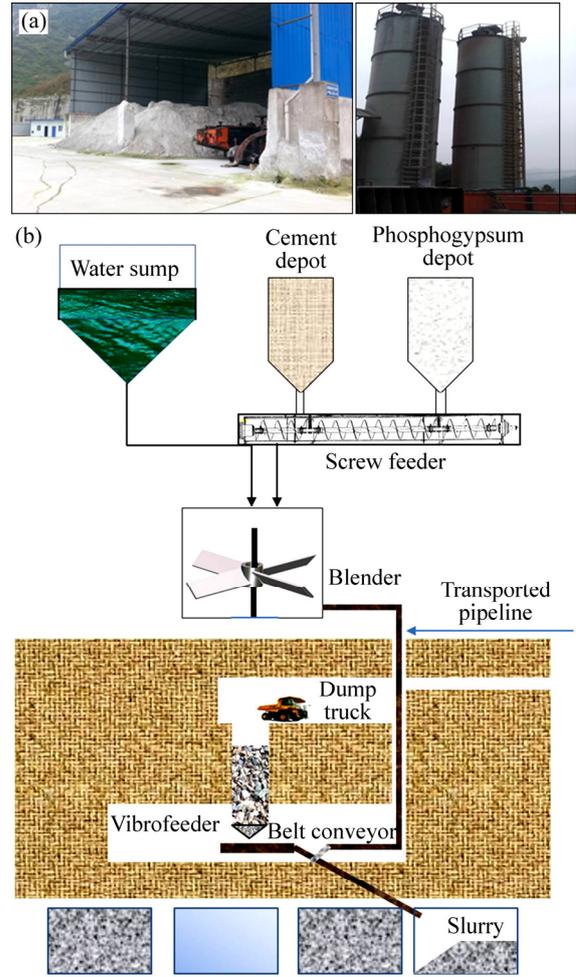


图 10 磷石膏改性系统与制备系统及充填系统示意图
 Fig. 10 Phosphogypsum modified system(a), schematic diagram(b) of preparation system and phosphogypsum backfill system

1.5 磷石膏充填搅拌中有害气体的产出

由于磷石膏和黄磷渣都主要来自于工业废料，其中含有各种杂质。磷石膏呈酸性，胶结剂呈碱性，在加水搅拌形成充填料浆过程中会发生诸多化学反应，在化学反应中可能形成各种有毒有害气体(见图 11)，给充填工作环境带来潜在危害。因此，必须就全磷渣胶结充填过程中有毒有害气体的产出作为一个重要的课题进行研究。

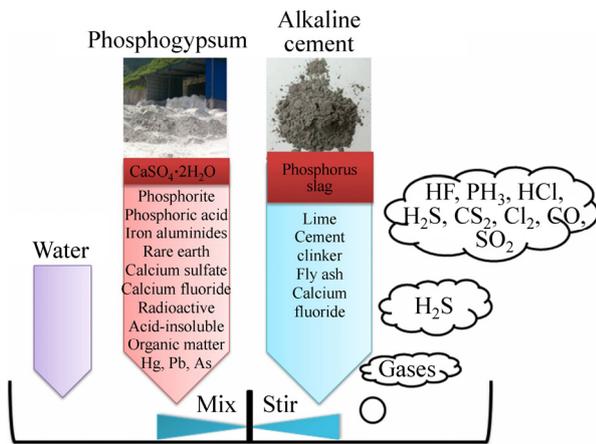


图 11 有毒有害气体产生图解

Fig. 11 Process description of poisonous and harmful gas during mixed phosphogypsum and agent

1.5.1 混合搅拌中气体的检测

为检测全磷废料(即磷石膏和黄磷渣)在充填搅拌中产生的有害物质,设计并建立了有害气体检测平台,定性实验装置示意图和气体检测试验装置平台分别如图 12 和 13 所示。采样管可以检测的气体多达 11 种,包括 HF、PH₃、HCl、H₂S、CS₂、Cl₂、CO、SO₂、C₆H₆、C₇H₈、二甲苯。在磷石膏和新型砂浆配比为 5:1 的情况下,定量磷石膏 128.2 g,新型砂浆 16.7 g,纯净水 MQ water 155.1 mL,检测出的有毒有害气体如表 9 所列。从表 9 可以看出,其中有害气体 PH₃、C₈H₁₀、C₆H₆、H₂S、HF、SO₂ 和 CO 与国标 GBZ 2.1—2007 的要求相比严重超标。

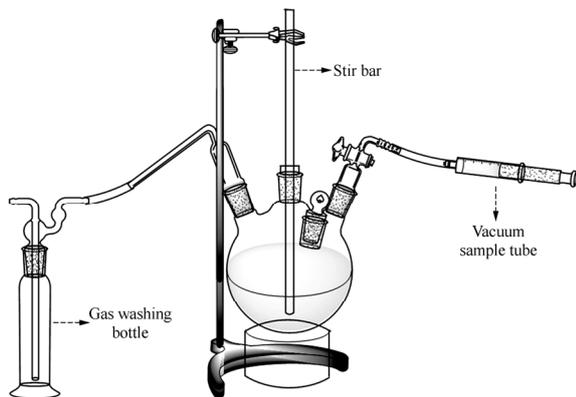


图 12 气体定性装置示意图

Fig. 12 Qualitative schematic diagram of aerometry

1.5.2 混合搅拌中有害气体的抑制方法

磷石膏混合料浆搅拌过程中产生的气体多为还原性气体,在抑制气体产生方面,可以考虑加入氧化剂

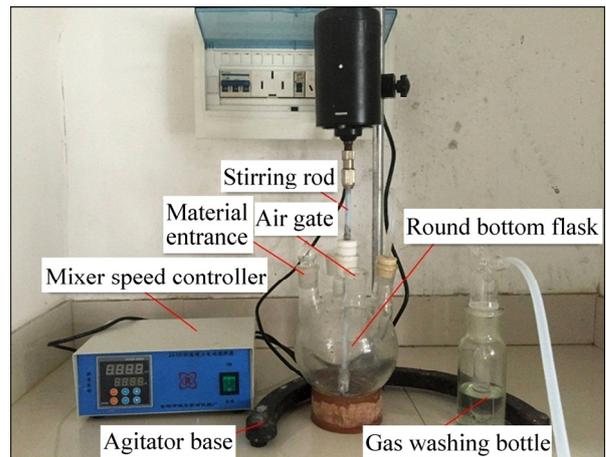


图 13 气体检测试验装置

Fig. 13 Testing apparatus of gas detection

表 9 磷石膏和新型砂浆混合气体测试结果

Table 9 Test results of mixed gas produced by phosphogypsum and new type mortar

Test No.	Gas name	Content/(mg·m ⁻³)	
		Measured value	Standard value*
1	PH ₃	20	0.3
2	C ₇ H ₈	25	50
3	C ₈ H ₁₀	250	100
4	Cl ₂	<3	0.8
5	HCl	<3	2
6	C ₆ H ₆	10	6
7	H ₂ S	25	0.3
8	SO ₂	<30	5
9	HF	<3	2
10	CO	10	0
11	CS ₂	<10	—

* GBZ 2.1—2007

氧化还原物质,比如氧化钙、次氯酸钠和次氯酸钙等。在气体检测实验室里设计了不同的试验方案,分别加入氧化剂氧化钙、次氯酸钠和次氯酸钙。图 14、15 和 16 所示分别为各个气体产量随氧化钙、次氯酸钠和次氯酸钙添加量的变化情况。

氧化剂氧化钙加入试验表明:氧化钙对气体的生成量有较大的抑制作用。实际生产中氧化钙添加量可参照新型砂浆质量的 8%~12%,并根据新型砂浆溶液的 pH 值对实际添加量进行调整,使加入氧化钙后的 pH 值达到 10 以上。

氧化剂次氯酸钠加入试验结果显示:加入 0.05 mL 次氯酸钠(NaClO)氧化 5 min,观察 PCl₃、CO、NO、HCN、

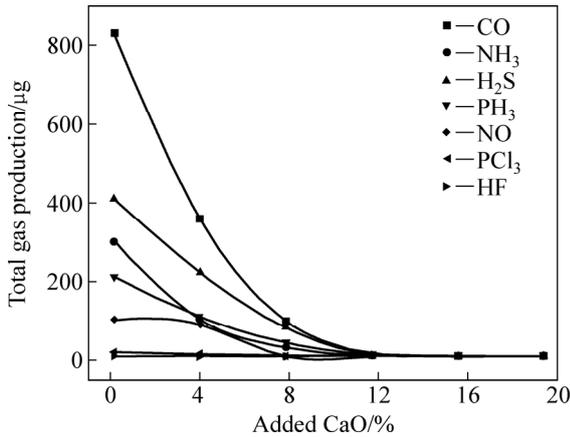


图 14 各种气体产量随氧化钙添加量的变化

Fig. 14 Gas output changed with CaO amount

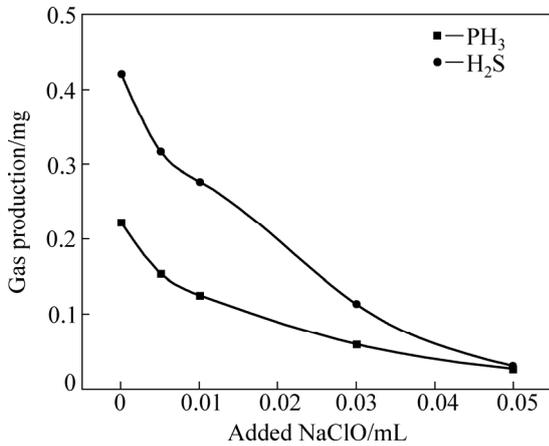


图 15 各种气体产量随次氯酸钠添加量的变化

Fig. 15 Gas output changed with NaClO amount

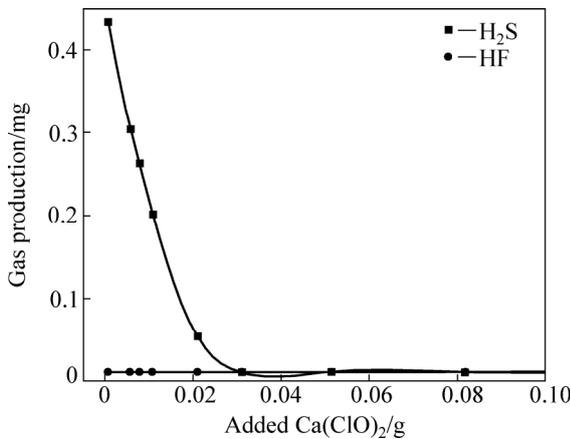


图 16 各种气体产量随次氯酸钙添加量的变化

Fig. 16 Gas output changed with Ca(ClO)₂ amount

NH₃、HF 产生情况，均未监测到其产出，表明该方法用于生产中抑制有毒有害气体产生有明显的效果。

氧化剂次氯酸钙加入试验结果显示：3%新型砂浆质量的次氯酸钙就可以较好地抑制原配比状况下气体的产生，且未造成 HF 大量产出。研究表明，次氯酸钙对气体的生成量有较大的抑制作用。

2 磷石膏充填料浆流动性能研究

磷石膏充填采用管道输送到井下采空区，为了优化磷石膏充填料浆的管道输送性能，有必要研究充填料浆的流动性能，包括泌水率、稠度、坍落度、坍落扩散度等参数，其流动性能研究路线如图 17 所示。

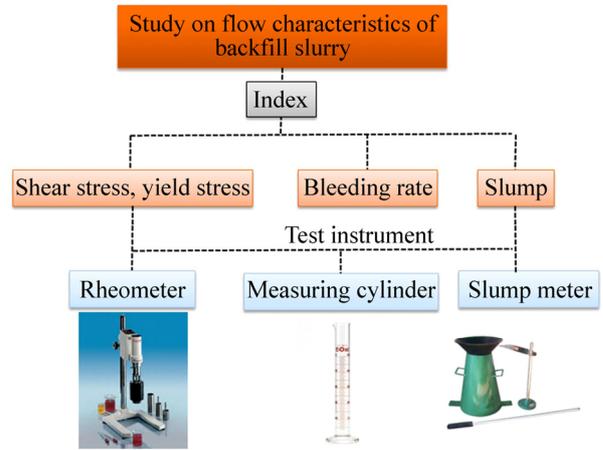


图 17 磷石膏充填料浆流动性能研究路线图

Fig. 17 Fluidity study route of phosphogypsum backfill slurry

2.1 磷石膏充填料浆屈服应力研究

屈服应力是考察磷石膏充填料浆流动性能的关键要素之一。国内外都把屈服应力作为评判料浆流动性的重要指标。JEWELL 等^[34]和 FALL 等^[35]均认为料浆的屈服应力大于(200±25) Pa 时，充填料浆形态可以视为“膏体”。国内也认为坍落度为 18~25 cm，屈服应力为 200 Pa 的结构流浆体为膏体^[36-37]。虽然“膏体”的定义国内外尚未有统一标准，但是屈服应力仍不失为其中一个重要指标。屈服应力的大小用流变仪进行测试。流变仪可测出料浆流体剪切应力随剪切速率变化特征。根据流变实验得出的剪切应力随剪切速率变化的关系曲线，可以计算出其屈服应力，从而判断磷石膏充填料浆的流体类型^[38-39]。

试验所用测试仪器为 VT550 流变仪，配比试验中磷石膏与新型砂浆质量之比为 4:1。对不同浓度的磷石膏充填料浆进行剪切试验，其浆体形态如图 18 所示。

图 19 所示为使用流变仪测出的不同浓度充填料浆剪切应力随剪切速率的关系曲线。从图 19 中可以看

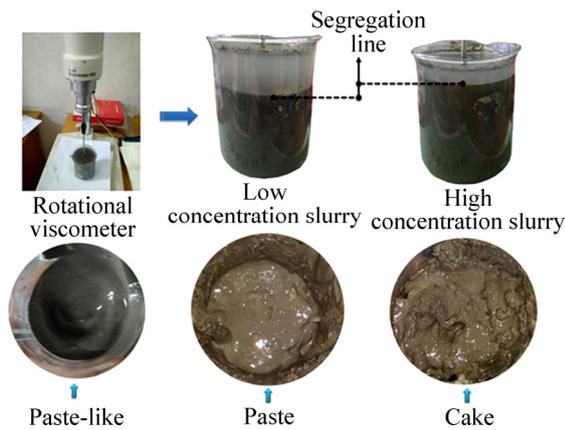


图 18 不同浓度磷石膏充填料浆体的形态

Fig. 18 Slurry shape of phosphogypsum backfill slurry with different concentrations

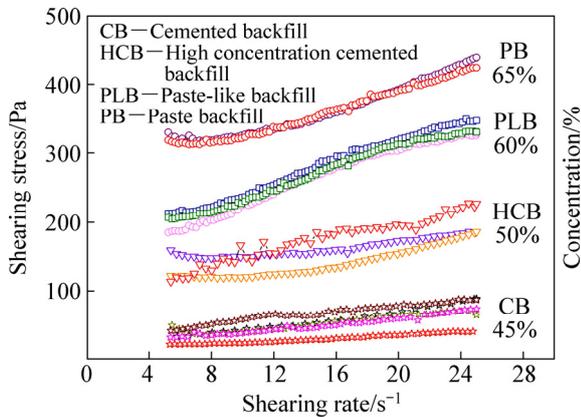


图 19 不同浓度磷石膏充填料浆剪切应力与剪切速率的关系曲线

Fig. 19 Relationship curves between shearing rate and shearing stress of phosphogypsum backfill slurry with different concentrations

出, HCB(高浓度充填料浆)、PLB(似膏体充填料浆)和PB(膏体充填料浆)曲线在剪切初期均发生了剪切稀化现象, 这说明高浓度磷石膏充填料浆有较强的触变性。根据剪切应力和剪切速率的变化曲线拟合出不同浓度充填料浆的屈服应力值, 如图 20 所示。

2.2 磷石膏充填料浆泌水率测试

泌水率也是定义充填料浆浓度的一个重要指标。对于“似膏体”或“膏体充填”, 较低水平的泌水率是其必要条件。泌水率试验测试方法如图 21 所示。在空瓶内加入 500 mL 左右的磷石膏料浆, 静置 24 h 后, 把泌出水倒入量筒中, 记录料浆自然沉降后的泌水量, 利用所泌出的水量除以所添加料浆的体积, 从而得到磷石膏充填料浆的体积泌水率。磷石膏充填料浆泌水

率随浓度变化曲线如图 22 所示。根据“膏体”泌水率的浓度范围 1.5%~5%^[40], 对应的磷石膏“膏体”浓度范围是 60.88%~70.05%。

2.3 磷石膏充填料浆塌落度测试

塌落度是测定充填料浆稠度大小、评价充填料浆的变形能力或抵抗流动变形性能的重要指标。在矿山充填中, 塌落度也是简易测试料浆流动性的方法: 使用一个高为 30 cm, 上口和下口分别为 10 cm 和 20 cm 的喇叭状塌落度桶, 灌入磷石膏料浆捣实, 然后拔起桶, 充填料浆因自重产生塌落现象, 用桶高(30 cm)减去塌落后充填料浆最高点的高度就是塌落度, 其测试方法如图 23 所示。国内外也经常用塌落度来衡量膏体。膏体的塌落度被定义在 15~25 cm、18~23 cm 或 20~25 cm 的区间^[36-37, 40]。考虑到充填料浆的触变性(剪切变稀), 磷石膏膏体的塌落度值比较合适的范围是在 18~25 cm 之间。实验测得料浆浓度为 65%、68%、

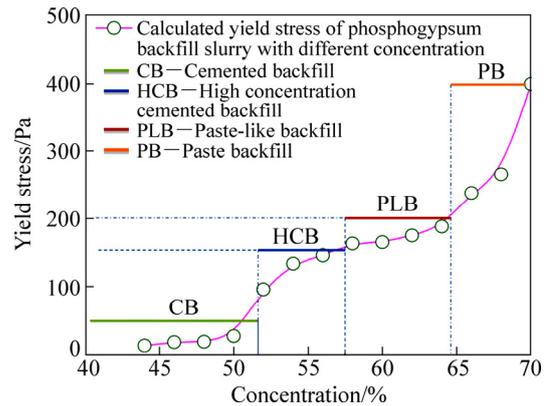


图 20 不同浓度磷石膏料浆的屈服应力值

Fig. 20 Calculated yield stress of phosphogypsum backfill slurry with different concentrations

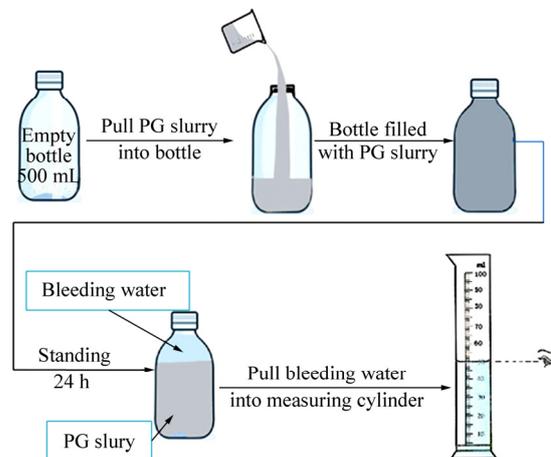


图 21 泌水率测试方法

Fig. 21 Testing method of bleeding rate

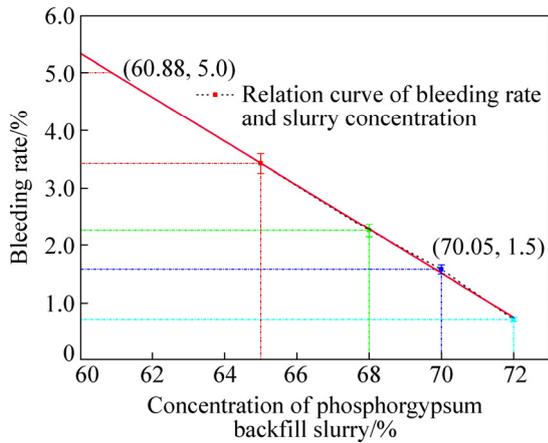


图 22 磷石膏充填料浆泌水率与浓度的关系曲线

Fig. 22 Relationship curve between bleeding rate and slurry concentration of phosphogypsum backfill slurry

70%和72%的塌落度分别为24.2、16.5、10.1和5.0 cm, 如图24所示。对料浆浓度和塌落度进行回归分析可得二者的回归关系曲线, 如图25所示。根据膏体的塌落度范围在18~25 cm可求得磷石膏膏体充填浓度范围为64.77%~67.29%。

根据磷石膏充填料浆流动性能试验, 泌水率试验和塌落度试验, 得出以下结论: 在普通胶结充填阶段, 磷石膏充填料浆的屈服应力很低, 几乎可以忽略不计, 可以近似为理想流体。但随着充填料浆浓度的升高,

屈服应力出现“陡增”现象。此时, 料浆的塌落度高达屈服应力平缓增长。当料浆浓度达到64%左右时, 屈服25 cm, 根据膏体塌落度的定义, 此浓度属于料浆达到膏体状态的临界浓度。综合室内流动性能试验, 塌落度试验和泌水率试验, 可以对磷石膏充填料浆浓度与流动性指标进行归类, 如表10所列。

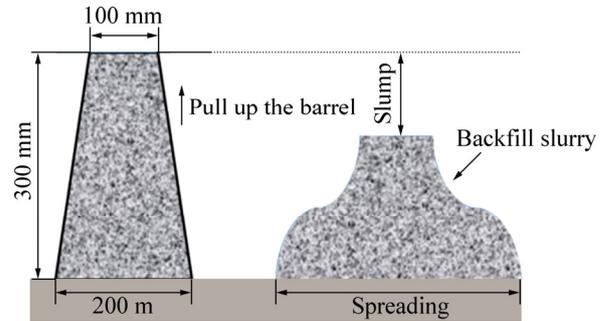


图 23 塌落度的测试方法

Fig. 23 Measuring method of slump

3 磷石膏似膏体充填实践

贵州开磷集团矿山先后选用了留矿法、崩落法、空场法等采矿方法进行采矿^[23]。随着矿山逐步转入深部开采, 地压增大、回收率下降等问题开始出现; 同时开磷集团磷矿石深加工产生了大量磷石膏废料, 堆



图 24 不同浓度磷石膏充填料浆的塌落度测试

Fig. 24 Slump tests of phosphogypsum backfill slurry with different concentrations: (a) 65%; (b) 68%; (c) 70%; (d) 72%

表 10 磷石膏充填料浆浓度与流动性指标归类

Table 10 Classified fluidity indicators of phosphogypsum backfill slurry

Backfill method	Slurry concentration, C_s /%	Flow pattern	Yield stress/Pa	Bleeding rate/%	Slump/cm
Cemented backfill	$40\% < C_s \leq 51\%$	Pseudoplastic	$0 < Y \leq 50$	—	—
High-concentration backfill	$52\% < C_s \leq 57\%$	Dilatant	$50 \leq Y < 150$	10%–20%	27–29
Paste-like backfill	$58\% < C_s \leq 64\%$	Bingham	$150 \leq Y < 200$	5%–10%	25–27
Paste backfill	$C_s > 64\%$	Bingham	$Y \geq 200$	1.5%–5%	15–25

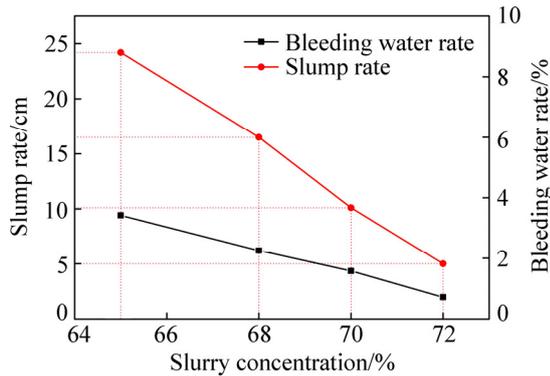


图 25 磷石膏充填料浆塌落度与浓度的关系曲线

Fig. 25 Relationship curves between slump rate and concentration of phosphogypsum backfill slurry

积于地表造成安全隐患^[25]。因此, 2002 年开始开磷集团和中南大学合作展开应用磷石膏作为充填骨料的井下充填工艺与技术方面的研究。

3.1 磷石膏原有充填工艺

磷石膏原有胶结充填系统工艺流程如图 26 所示。先将磷化工废料—磷石膏通过汽车运输到磷石膏堆场(充填站), 然后通过装载机把磷石膏倒入料仓, 经过筛分称量后由皮带机输送至搅拌桶, 和黄磷渣胶结剂混合搅拌后通过管道输送到井下矿房进行充填^[41]。后来为了方便对磷石膏料浆进行管道输送, 对其输送线路进行改进, 全程采用管路输送节省运输成本。充填线路是: 息烽一级泵站到二级泵站(管道长 17.5 km), 二级泵站送至青菜冲矿充填站的两个搅拌灌(管道长 3.5 km), 充填矿房管距 3 km, 管道输送流程如图 27 所示。但经过十多年的运行, 这一磷石膏胶结充填工艺随着采矿深度的增大出现不少新的问题: 料浆浓度低导致泌水量大、易于沉降、凝固时间长等; 充填管道过细导致输送阻力过大, 易堵管等, 如图 28 所示。

3.2 磷石膏原有充填工艺改进

原有磷石膏充填中出现的诸如井下涌水量大、充填体初凝时间长、浆体易于沉降等问题均与料浆浓度

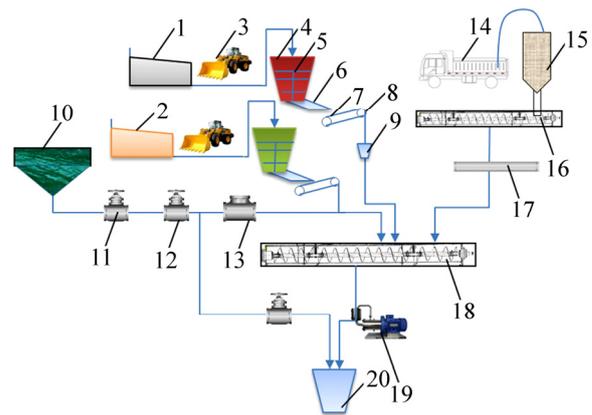


图 26 磷石膏胶结充填系统工艺流程图^[41]

Fig. 26 Technology flowchart of phosphogypsum backfill system: 1—Phosphogypsum depot; 2—Fly ash depot; 3—Loader; 4—Bunker; 5—Broken arch; 6—Vibrating feeder; 7—Belt conveyor; 8—Belt electronic name; 9—Conveyor head funnel; 10—Reservoir; 11—Manual valve; 12—Electric valve; 13—Electromagnetic flowmeter; 14—Cement car; 15—Cement warehouse; 16—Spiral feeding machine; 17—Spirometer; 18—Double shaft mixer; 19—Agitator; 20—Slurry hopper

低有关, 因此有必要尝试增大磷石膏充填的浓度, 但高浓度充填料浆的低流动性又会增大管道输送阻力, 容易造成堵管爆管现象, 对充填系统的正常运营造成潜在风险。为确保系统的稳定性和安全性, 需要获得不同条件下的阻力损失数据, 确定合适的管道输送浓度, 为国内外首创的磷石膏充填系统设计和运营提供理论与试验依据^[42-43]。

目前, 国内外对管道输送浆体的流动性研究试验普遍采用环管试验方法, 国外称为“Loop Test”^[44]。环管实验是一个安装有测试仪器的环形闭合管路, 主要用来测试充填料浆的管道输送性能, 如不同流速、浓度和管径下的阻力损失。环管试验作为研究磷石膏料浆管道输送沿程阻力的有效手段, 以其成本低、占用面积小和试验准确性高等优点而被广泛使用。世界上最早的全尺寸环管实验是由德国埃森(Essen)矿业公司于 1985 年提出^[36], 我国首套充填环管试验系统是

由金川公司 1989 年建立^[45]。国内外采用环管试验研究管道输送性能的典型企业如表 11 所列。表 11 中环管试验材料大多以尾砂作为充填骨料，其得出的数据和经验公式对以尾砂作为充填骨料的矿山有一定

的参考意义，但对于以磷石膏等磷化工废料作为充填材料的磷化企业矿山，由于充填骨料磷石膏与尾砂性质的显著差异，其参考意义不大。因此，需要结合磷化企业矿山实际，自主研发环管试验系统。

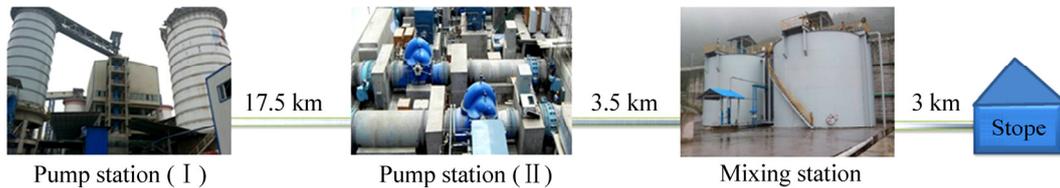


图 27 磷石膏料浆管道输送流程图

Fig. 27 Pipeline transportation flowchart of phosphogypsum backfill system



图 28 磷石膏充填过程中出现的问题

Fig. 28 Problems in process of phosphogypsum backfill

表 11 国内外环管试验系统介绍^[36, 44-45]

Table 11 Introduction of loop test system over world^[36, 44-45]

Design institute	Test loop type	Loop pipeline	Objective	Material	Built year
Essen, Germany	Double loop test system	Double loop: $d25\text{ mm}-d40\text{ mm}$ $d80\text{ mm}-d200\text{ mm}$	Loop test, industrial test	Tailings, cement	1985
Witwaterstand, South Africa	Pump circulation test system	Duplex piston pump; $d120\text{ mm}$ loop	Frictional drag test	Classified tailings	1993
United States Bureau of Mines	Full-size pump circulation test system	$d114\text{ mm}$, $d127\text{ mm}$ and $d152\text{ mm}$ loop, total length 149.4 m	Frictional drag test	Full tailings	1995
Mount Isa, Australia	The loop test platform	$d150\text{ mm}$, $d200\text{ mm}$ and $d250\text{ mm}$ loop, total length 180 m	Accurately measure resistance	Full tailings, fly ash, cement	1997
Jinchuan Group Co.,Ltd.	Closed circuit and opened loop	Closed loop 60 m; opened loop 250 m, 150 mm	Frictional drag test	Tailings, cement	1989
Chihong Zinc and Germanium	Closed loop	$d178\text{ mm}$, $d150\text{ mm}$ and $d125\text{ mm}$ loop	Frictional drag test	Tailings, water quenching slag	2005
FENY Group Co., Ltd.	Closed circuit	$d125\text{ mm}$ loop, total length 148 m	Loop test	Tailings, cement	1998
Mine research institute. Changsha	Closed circuit	$d125\text{ mm}$, $d150\text{ mm}$ and $d180\text{ mm}$ loop, total length 70 m	Frictional drag test	Tailings, cement	2010

3.3 开磷环管实验系统的建立

本文作者在吸收国内外环管试验经验的基础上, 自主创新设计了国内第一套磷石膏充填料浆环管试验系统。环管试验系统作为测试磷石膏料浆管路充填阻力、沿程阻力的重要试验平台, 应充分考虑到井下各种布管形式, 因此, 本环管试验平台的设计考虑了水平管道、垂直管道和弯管、连续弯管的阻力损失测试, 真实地模拟了井下各种可能的情况。

该系统具有如下显著特点:

1) 全尺寸管道与连续弯管模拟真实井下充填环境;

- 2) 使用无级调速喂料泵, 保证试验测试连续性;
- 3) 全程采用数字信号自动采集。

环管试验系统由搅拌系统, 泵送系统, 管道输送系统和排水排浆系统等组成, 并且安装有压力传感器、压差传感器、温度传感器、流量计和数据采集记录仪等。环管试验系统示意图如图 29 所示。

试验关键是沿程阻力的测试, 其原理如下: 测点 P_1 和测点 P_2 的压力差值除以两点之间的距离 L 的值为沿程阻力 j_m , 如图 30 所示。设定不同浓度、不同流速的充填料浆, 在环管中分批次运行, 最后得到不同浓度充填料浆的沿程阻力值。

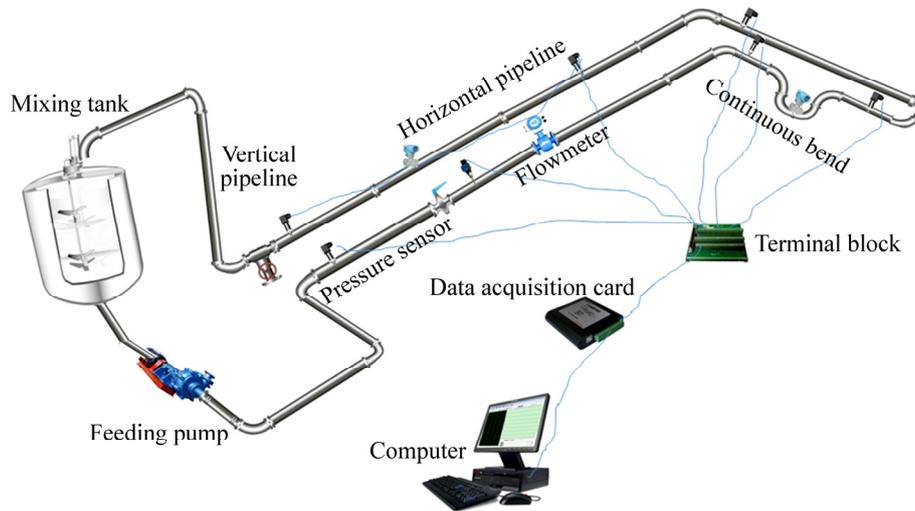


图 29 开阳磷矿现场环管示意图

Fig. 29 Sketch map of loop test on Kaiyang Phosphate Mine

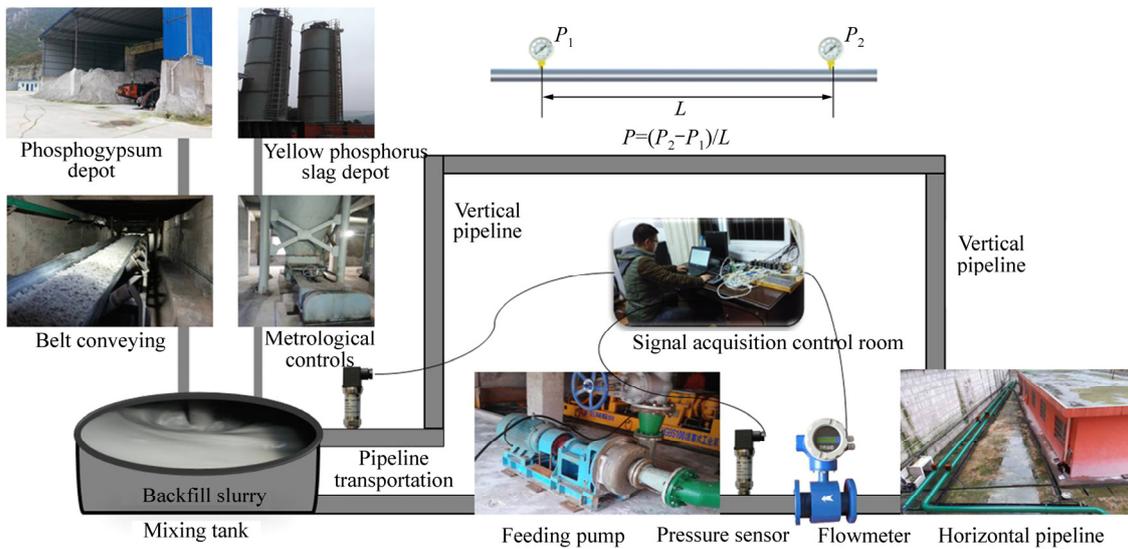


图 30 全尺寸环管试验运行流程图

Fig. 30 Operational process of full size loop test

3.4 流变参数的计算和开磷公式的推导

环管试验完成之后,对全尺寸环管实验测试得到的数据,进行甄别、计算和分析。对数据采集卡采集并保存的电信号,通过 USB2816 转换程序,将保存的电信号转化为 TXT 文档,利用 EXCEL 软件,将环管实验的数据进行计算和分析。根据记录的测点压力与压差数据,计算管道沿程阻力。

3.4.1 直管阻力的计算

直管沿程阻力的计算是根据水平直管上安装的高精度压差传感器测量。由于 P_1 压差传感器安装在较长的水平直管道上面,并且离两端弯管较远,可有效避免流体紊流产生的误差,提高测量精度,故取压差传感器 P_1 的读数 ΔP 作为沿程阻力 j_m 的计算数据,如图 31 所示。压差计 P_1 两端测点的距离为 15 m,则水平直管沿程阻力 j_m 的计算公式为

$$j_m = \frac{\Delta P}{15} \quad (1)$$

3.4.2 弯管阻力和垂直管道阻力的计算

弯管沿程阻力损失采用“差值法”计算。弯管组的阻力损失数据是压差传感器 2 的数据和压差传感器 1 的数据差值,如图 31 所示。含有“连续弯管”的水平直管段压差为 ΔP_2 ,不含弯管的水平直管压差为 ΔP ,弯管组沿程阻力为

$$j_m = \frac{\Delta P_2 - \Delta P}{15} \quad (2)$$

垂直管段产生的阻力($j_{m,ver}$)分为两部分:水平直管

段的沿程阻力 j_m 和重力产生的压应力 $\rho_{slu}g$ 。

$$j_{m,ver} = j_m + \rho_{slu}g \quad (3)$$

3.4.3 磷石膏充填阻力计算公式的推导

根据图 20 所示的磷石膏充填料浆室内流变实验获得的剪切应力和剪切速率关系,并对照图 32 的几种典型流变模型,可以看出磷石膏似膏体和膏体充填料浆近似于宾汉塑性体,属柱塞状的结构流 [37, 46-47]。

宾汉体适用于管流的流变方程可由 Buckingham 方程(4)描述 [34, 37, 48]。

$$\frac{8v}{D} = \frac{\tau_w}{\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\tau_0}{\tau_w} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^4 \right] \quad (4)$$

方程(4)变形得

$$v = \frac{\tau_w D}{8\eta} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\tau_0}{\tau_w} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^4 \right] \quad (5)$$

最终整理得

$$\tau_w = \frac{4}{3} \tau_0 + \eta \times \left(\frac{8v}{D} \right) \quad (6)$$

式中: τ_w 为管壁切应力, Pa; τ_0 为初始切应力, Pa; η 为塑性黏度系数; v 为膏体充填料输送的平均流速, m/s; D 为管道内径, m。

同时,根据管流静力学平衡理论,层流状态下的管流沿程阻力和管壁单位面积上的流体摩擦力相等 [49-51]。

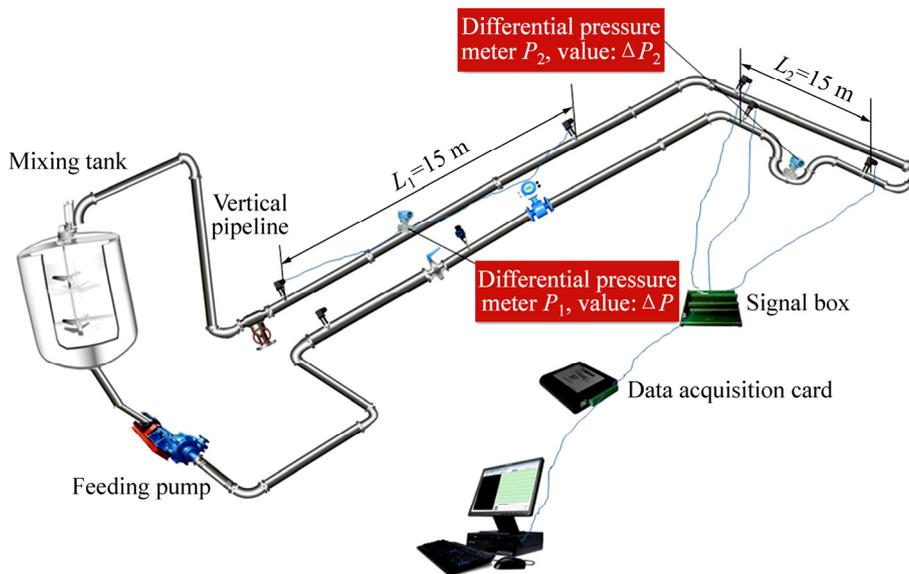


图 31 高精度压差传感器测量水平直管和弯管沿程阻力计算方法 [37]

Fig. 31 Calculation method of frictional resistance in horizontal and bent pipe measured by high accuracy pressure difference transducer [37]

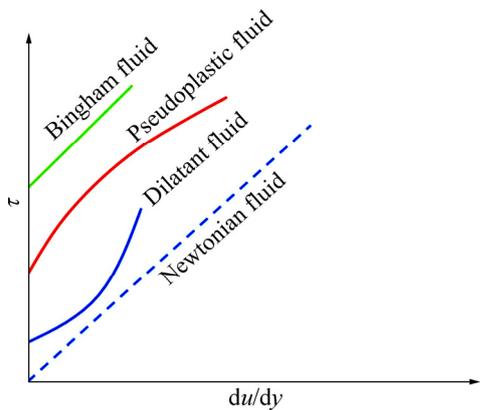


图 32 典型流变模型切应力与切变率的关系曲线^[37]

Fig. 32 Relationship curves between shear stress and shear rate in typical rheological model

$$\frac{\pi D^2}{4} \times \Delta P = \pi D \times \tau_w \times l \quad (7)$$

整理得

$$\tau_w = \frac{D}{4} \times \frac{\Delta P}{l} \quad (8)$$

如果管流沿程阻力 $\Delta P/l$ 用 j_m 表示, 则式 (8) 可以写成

$$j_m = \frac{4}{D} \times \tau_w \quad (9)$$

联立式(6)和式(9)可得

$$j_m = \frac{16}{3D} \times \tau_0 + \eta \times \frac{32v}{D^2} \quad (10)$$

式中: j_m 为管道沿程阻力, Pa/m。

经过上述理论推导, 式(10)为似膏体或膏体充填时管道输送沿程阻力的理论计算模型。管流沿程阻力与膏体的流变参数初始切应力 τ_0 和黏度系数 η 有关。当管径一定时, 管流沿程阻力与充填料浆在管道中的平均流速成正比; 当流速一定时, 沿程阻力与管径成反比。因此, 在管道输送充填料浆的过程中, 管径宜大, 速度宜小。

在推导磷石膏似膏体充填管流沿程阻力公式时, 初始切应力 τ_0 和黏度系数 η 的计算是关键。根据式(6)可知, 在初始切应力 τ_0 和黏度系数 η 一定时, 管壁切应力 τ_w 和管流平均速度呈线性关系。由于环管试验测出了料浆流速 v 与沿程阻力 j_m , 根据沿程阻力 j_m 可以计算出管壁切应力 τ_w , 如式(11)所示:

$$\tau_w = \frac{D}{4} \times j_m \quad (11)$$

根据流速 v 和管壁切应力 τ_w 的关系数据可以拟合

出含有初始切应力 τ_0 和黏度系数 η 的线性回归方程:

$$\tau_w = Kv + B$$

结合式(6)可得

$$\eta = \frac{DK}{8} \quad (12)$$

$$\tau_0 = \frac{3B}{4} \quad (13)$$

根据环管试验测出的流速 v 和沿程阻力 j_m 数据, 可以得到不同浓度下管壁切应力与流速的关系曲线。在磷石膏与新型砂浆配比为 5:1 的条件下, 不同浓度的充填料浆流速与管壁切应力的关系如图 33 所示。

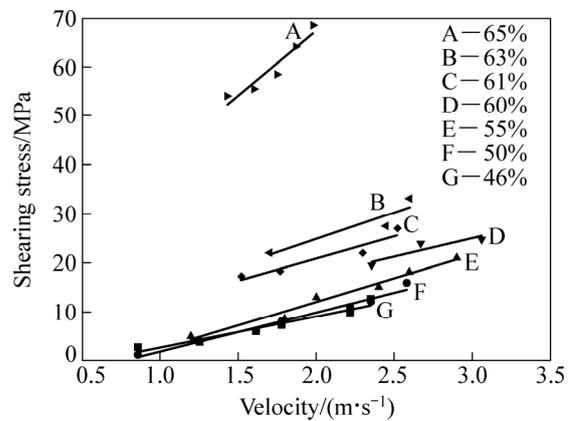


图 33 46%~65%浓度料浆流变参数曲线

Fig. 33 Rheological parameter curves of PG backfill slurry with concentrations of 46%–65%

根据不同浓度下的管壁切应力 τ_w 和料浆流速 v 的关系曲线拟合出的线性方程, 计算不同浓度料浆的初始切应力 τ_0 和黏度系数 η 。已知 k 值、 b 值和管径 D (200 m), 管径料浆浓度 46%、50%、55%、60%、61%、63% 和 65% 的初始切应力和黏度系数的计算值如表 12 所示。

从表 12 可以看出, 46%、50%和 55%磷石膏料浆浓度的初始切应力均为负值, 说明 46%、50%和 55%浓度的磷石膏充填料浆流体不属于宾汉流体(宾汉流体的切应力达到某个确定值以后, 流体才开始流动, 因此符合宾汉流体的初始切应力是正值)。60%~65%浓度的充填料浆初始切应力计算值均为正值, 分别为 1.97、2.03、2.20 和 9.97 Pa, 表明其符合宾汉流体模型对初始切应力的要求。

根据表 13 中料浆浓度和初始切应力、黏度系数的对应数值, 可以拟合出料浆浓度与初始切应力、黏度系数的关系曲线, 进而得到料浆浓度与初始切应力、黏度系数的回归方程, 分别如式(14)和(15)

所示。

$$\tau_0 = 1.7 \times 10^{-8} e^{30.519c_w} \quad (14)$$

$$\eta = 7.2 \times 10^{-8} e^{24.481c_w} \quad (15)$$

根据似膏体或膏体充填时管道输送沿程阻力的理论计算模型公式(10):

$$j_m = \frac{16}{3D} \times \tau_0 + \eta \times \frac{32v}{D^2}$$

将式(14)和(15)代入式(10)可得到开磷磷石膏浆体管道输送阻力公式(磷石膏:新型砂浆=5:1):

$$j_m = \frac{16}{3D} \times 1.7 \times 10^{-8} e^{30.519c_w} + \frac{32v}{D^2} \times 7.2 \times 10^{-8} e^{24.481c_w}$$

根据同样的计算方法可以推导出磷石膏充填料浆管道沿程阻力-开磷公式(磷石膏:新型砂浆=4:1):

$$j_m = \frac{16}{3D} \times 4.7 \times 10^{-17} e^{60.781c_w} + \frac{32v}{D^2} \times 7.2 \times 10^{-14} e^{44.366c_w}$$

为了验证推导出的开磷公式的准确性,在环管水平管直管段采用压差传感器实测其沿程阻力,并且将实测值与开磷公式计算值进行对比(磷石膏:新型砂浆=5:1),对比结果如表 13 所列。

计算结果表明,公式的计算值和试验测量值的误差均在 20%以内,由此可以说明该公式具有较强的适用性和准确性。

表 12 环管实验流变参数初始切应力 τ_0 和黏度系数 η 的计算值

Table 12 Calculation values of initial shear stress and viscosity coefficient of rheological parameters in loop test

Slurry concentration/%	Fitted equation $y=kx+b$	k	b	$\tau_0 = \frac{3b}{4}$	$\eta = \frac{Dk}{8}$
46%	$y=7.6917x-6.2697$	7.6917	-6.2697	-4.70	0.1922
50%	$y=8.3388x-6.8266$	8.3388	-6.8266	-5.12	0.2085
55%	$y=10.236x-8.3472$	10.236	-8.3472	-6.26	0.2559
60%	$y=7.4230x-2.6306$	7.423	2.6306	1.97	0.1840
61%	$y=9.1479x+2.7083$	9.1479	2.7083	2.03	0.2287
63%	$y=10.828x+2.9363$	10.828	2.9363	2.20	0.2737
65%	$y=27.102x+13.295$	27.102	13.295	9.97	0.6776

Ratio of phosphogypsum and new type slurry is 5:1.

表 13 沿程阻力公式计算值与实测值对比

Table 13 Comparison between calculated drag formula and measured values of frictional resistance

Slurry concentration/%	Velocity/($m \cdot s^{-1}$)	Calculation value/($kPa \cdot m^{-1}$)	Measured value/($kPa \cdot m^{-1}$)	Error rate/%
60	1.81	0.2515	0.2373	5.99
60	1.99	0.2759	0.2478	11.36
60	2.37	0.3284	0.3898	-15.75
60	3.06	0.4236	0.4956	-14.53
61	1.78	0.3152	0.3641	-13.44
61	2.03	0.3588	0.3227	11.21
61	2.22	0.3931	0.3591	9.47
61	2.53	0.4477	0.5394	-17.01
61	2.65	0.4695	0.5697	-17.59
63	1.34	0.3875	0.4570	-15.19
63	1.70	0.4918	0.4340	13.33
63	2.60	0.7512	0.6590	13.99

4 磷石膏似膏体充填现场工业试验

磷石膏高浓度料浆现场环管试验完成之后, 除了沿程阻力理论值和实测值对比之外, 还需要对其测试结果进行现场工业试验验证。现场工业试验是按照真实的矿山磷石膏料浆输送管道充填到井下采空区, 其目的主要有两个:

- 1) 验证环管实验得到的磷石膏似膏体或膏体充填沿程阻力计算公式的可靠性;
- 2) 探讨磷石膏似膏体或膏体工业生产的可行性, 以提高井下磷石膏充填的料浆浓度, 减少井下排水量, 缩短料浆的初凝时间, 提高充填体的强度, 优化矿房布置方式, 提高生产效率。

试验场地选择在开阳磷矿青菜冲矿充填站进行, 从充填站到采场的输送管道中安装 4 个压力表, 分别测试管道初始压力损失, 主管末端压力损失, 支管初始压力损失, 支管末端压力损失。输送主管长 1.5 km, 支管长 1.2 km; 主管直径为 125 mm, 支管直径为 100 mm, 充填空区位于 840 分层的 109 号矿房。工业试验的示意图如图 34 所示, 井下充填管道布置如图 35 所示, 试验现场如图 36 所示。

根据现场工业试验得出的充填阻力数据, 绘制出料浆充填阻力与充填浓度的关系曲线, 如图 37 所示。根据料浆浓度范围, 可以把曲线分为 3 个阶段。A 阶段的曲线浓度低于 61%, B 阶段的曲线浓度位于 61%~64%之间, C 阶段的曲线浓度高于 64%。A 阶段缓慢上升, B 阶段平缓, C 阶段陡增。因此, B 阶段是合适的充填浓度, 这个浓度范围位于 61%~64%之

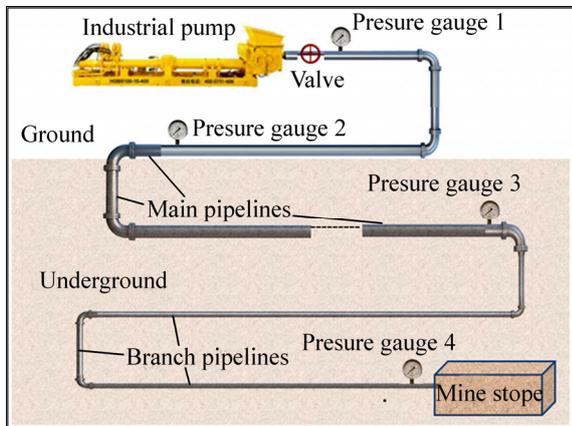


图 34 磷石膏充填工业试验示意图
Fig. 34 Industrial test schematic diagram of underground phosphogypsum backfill

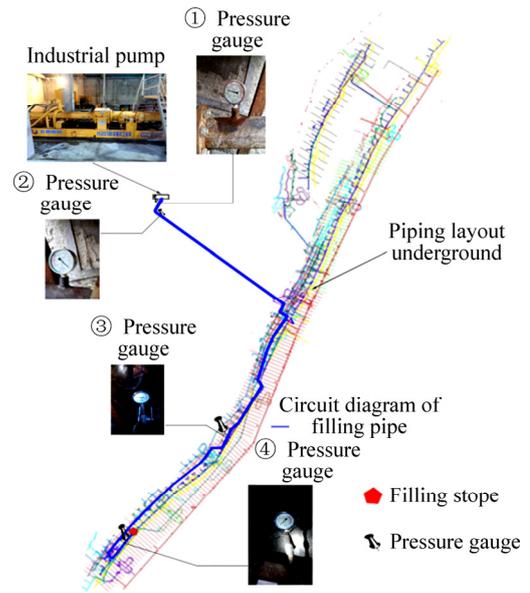


图 35 工业试验井下充填管道布置图
Fig. 35 Pipeline arrangement diagram of underground phosphogypsum backfill



图 36 磷石膏充填工业试验的现场图
Fig. 36 On site pictures of industrial test in phosphogypsum backfill

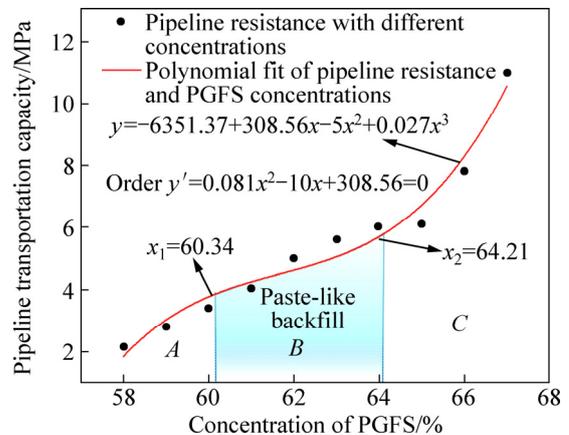


图 37 充填阻力与充填浓度的关系曲线
Fig. 37 Relationship curve between filling resistance and phosphogypsum slurry concentration

间。在试验过程中,当充填浓度提高到65%时发生爆管现象,正位于膏体充填浓度区间(处于C阶段),现场爆管图如图38所示。

磷石膏充填料浆在质量浓度为64.21%时出现拐点,高于这个浓度时,充填阻力急剧增大且在浆体浓度为65%时出现爆管现象。爆管堵管现象表明,管道输送料浆浓度并非越高越好。提高料浆浓度,有泌水少、料浆离析少、固结时间短和强度高的优点,但管输阻力会随之增长,到充填极限时,阻力就会很大,环管实验中沿程阻力的陡增也说明了这一点(见图39)。因此,结合图37和39可知,当料浆浓度位于膏体浓度范围时,井下充填风险较大;但在似膏体浓度范围时,压力增长平缓,因此,似膏体充填浓度61%~64%是较为适宜的充填浓度。



图38 65%浓度充填料浆出现的现场爆管图

Fig. 38 On site pipeline burst during industrial test of phosphogypsum backfill slurry with concentration of 65%:

(a) Elastic-joint damaged; (b) Pipeline break

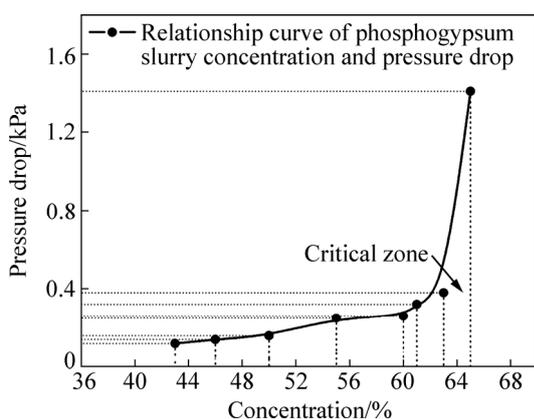


图39 沿程阻力与浓度的关系曲线

Fig. 39 Relationship curve between frictional resistance and phosphogypsum slurry concentration

5 结语

1) 通过对磷化工废料磷石膏和黄磷渣的物理化

学特性进行分析发现,经过改性的磷石膏和黄磷渣可以作为充填材料用于井下采空区充填,其短期强度和后期强度均能满足矿山对充填体强度的要求,且其充填时间越久,强度增长越快,渗透率越低。

2) 通过剪切流变试验、泌水率试验和塌落度试验对磷石膏高浓度充填料浆的流动性进行研究。根据试验结果对磷石膏充填料浆流动性指标进行归类,发现屈服应力存在“陡增”拐点。当料浆浓度超过64%时,其屈服应力出现“陡增”现象。即高于此值,料浆流动性非常低。

3) 磷石膏料浆充填搅拌过程中产生的有毒有害气体主要为磷化氢(PH_3)、硫化氢(H_2S)、苯(C_6H_6)、二氧化硫(SO_2)、氟化氢(HF)和一氧化碳(CO)。这些气体主要为还原性气体,可以考虑加入氧化剂等氧化还原物质抑制气体产生。通过实验发现,氧化钙、次氯酸钠和次氯酸钙均能明显抑制气体产生。考虑到经济效益和抑制气体的效果,推荐使用氧化钙或者次氯酸钙作为充填过程中的添加剂。

4) 根据环管试验数据,结合流体力学理论推导出了磷石膏高浓度充填的沿程阻力计算公式,得出了沿程阻力突增的拐点浓度为64%。

5) 基于磷石膏似膏体充填工艺的工业试验,验证了之前流动性试验和环管试验得出结论的正确性。结合低浓度充填和膏体充填的优点,建议采用流动性好,沿程阻力相对不大,且泌水少的似膏体充填工艺。对于磷石膏充填,似膏体充填浓度推荐为61%~64%。

REFERENCES

- [1] RASHAD A M. Phosphogypsum as a construction material[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 166: 732-743.
- [2] SMADI M M, HADDAD R H, AKOUR A M. Potential use of phosphogypsum in concrete[J]. Cement & Concrete Research, 1999, 29(9): 1419-1425.
- [3] TAYIBI H, CHOURA M, LOPEZ F A, ALGUACIL F J, LOPEZ D A. Environmental impact and management of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2377-2386.
- [4] LOPEZ F A, GAZQUEZ M, AIGUACIL F J, BOLIVAR J P, GARCIA D I, LOPEZ, C I. Microencapsulation of phosphogypsum into a sulfur polymer matrix: Physico-chemical and radiological characterization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 234-245.
- [5] TIAN T, YAN Y, HU Z, XU Y, CHEN Y, SHI J. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete[J]. Construction & Building Materials, 2016, 115: 143-152.
- [6] 叶学东. “十二五”期间磷石膏利用现状及当前工作重点[J]. 硫酸工业, 2017(1): 40-43.

- YE Xue-dong. Phosphogypsum utilization situation during the Twelfth Five Year plan period and current work focus[J]. Sulphuric Acid Industry, 2017(1): 40-43.
- [7] 叶学东. 2016年我国磷石膏利用现状、存在问题及建议[J]. 磷肥与复肥, 2017, 32(7): 1-3.
- YE Xue-dong. Present status, existing problems and suggestions of phosphogypsum utilization in China in 2016[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2017, 32(7): 1-3.
- [8] PAPASTEFANO C, STOULOS S, IOANNIDOU A, MANOLOPOULOU M. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2006, 89(2): 188-198.
- [9] ABRIL J M, GARCIA T R, PERIANEZ R, ENAMORADO S M, ANDREU L, DELGADO A. Occupational dosimetric assessment (inhalation pathway) from the application of phosphogypsum in agriculture in South West Spain[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2009, 100(1): 29-34.
- [10] 工业和信息化部. 工业和信息化部关于工业副产石膏综合利用的指导意见[EB/OL]. [2017-10-10]. http://www.gov.cn/gongbao/content/2011/content_1933711.htm
- MIIT. Guidance notes on the comprehensive utilization of industrial byproduct by the Ministry of Industry and Information Technology, China[EB/OL]. [2017-10-10]. http://www.gov.cn/gongbao/content/2011/content_1933711.htm
- [11] PEREZ-LOPEZ R, MACIAS F, CANOVAS C R, SARMIENTO A M, PEREZ-MORENO S M. Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures[J]. Science of the Total Environment, 2016, 553: 42-51.
- [12] MACIAS F, CANOVAS C R, CRUZ-HERNANDEZ P, CARRERO S, ASTA M P, NIETO J M, PEREZ-LOPEZ R. An anomalous metal-rich phosphogypsum: Characterization and classification according to international regulations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 331: 99-108.
- [13] WANG Z, JIANG M, NING P, XIE G. Thermodynamic modeling and gaseous pollution prediction of the yellow phosphorus production[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(21): 12194-12202.
- [14] 孙志立. 我国黄磷工业回顾及“十三五”发展思路[J]. 磷肥与复肥, 2016, 31(10): 1-8.
- SUN Zhi-li. Retrospect of yellow phosphorus industry in China and development thinking in the 13th Five-year Plan[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2016, 31(10): 1-8.
- [15] WANG X M, ZHAO B, ZHANG Q L, XU D S. Cemented backfilling technology with unclassified tailings based on vertical sand silo[J]. Journal of Central South University, 2008, 15(6): 801-807.
- [16] YI S, GUO B L, JU P X. Kinetic study of Fe removal from precipitated silica prepared from yellow phosphorus slag[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2009, 87(4): 610-613.
- [17] 李夕兵, 周健, 王少锋, 刘冰. 深部固体资源开采评述与探索[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(6): 1236-1262.
- LI Xi-bing, ZHOU Jian, WANG Shao-feng, LIU Bing. Review and practice of deep mining for solid mineral resources[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(6): 1236-1262.
- [18] 李夕兵, 姚金蕊, 宫凤强. 硬岩金属矿山深部开采中的动力学问题[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2551-2563.
- LI Xi-bing, YAO Jin-rui, GONG Feng-qiang. Dynamic problems in deep exploitation of hard rock metal mines[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2551-2563.
- [19] 古德生, 李夕兵. 现代金属矿床开采科学技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 25-38.
- GU De-sheng, LI Xi-bing. Modern mining science and technology for metal mineral resources[M]. Beijing: China Metallurgical Industry Press, 2006: 25-38.
- [20] 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[J]. 矿冶工程, 2005, 25(6): 1-5.
- LI Xi-bing, LIU Zhi-xiang, GU De-sheng. Thought of the strategy of utilizing solid tailings in mined-out area[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, 25(6): 1-5.
- [21] REZENDE L R D, CURADO T D S, SILVA M V, MASCARENHA M M D A, METOGO D A N, NETO M P C, BERNUCCI L L B. Laboratory study of phosphogypsum, stabilizers, and tropical soil mixtures[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, 1(1): 16-21.
- [22] CAMPOS M P, COSTA L J, NISTI M B, MAZZILLI B P. Phosphogypsum recycling in the building materials industry: assessment of the radon exhalation rate[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2017, 172: 232-236.
- [23] 姚华, 何忠国, 龙再显, 黎正强. 磷石膏充填采矿法在马路坪矿段的应用[J]. 采矿技术, 2010, 10(4): 20-21.
- YAO Hua, HE Zhong-guo, LONG Zai-xian, LI Zheng-qiang. Application of phosphogypsum filling mining method in Maluping Mine[J]. Mining Technology, 2010, 10(4): 20-21.
- [24] 李夕兵, 姚金蕊, 赵国彦, 李地元, 张小瑞, 孙智慧. 磷石膏膏体充填材料及工艺综合技术研究技术分报告一: 磷石膏膏体强度与浓度相关性物理力学特性试验研究[R]. 长沙: 中南大学, 2014.
- LI Xi-bing, YAO Jin-rui, ZHAO Guo-yan, LI Di-yuan, ZHANG Xiao-rui, SUN Zhi-hui. Study on comprehensive technology of phosphogypsum paste backfill material and process: Part 1: physical and mechanical characteristics of phosphogypsum paste strength and concentration[R]. Changsha: Central South University, 2014.
- [25] 李地元, 李夕兵, 赵国彦, 孙智慧, 张小瑞. 一种低泌水率可泵送磷石膏与黄磷渣充填膏体及制备方法: 中国, CN103964804A[P]. 2014-05-12.
- LI Di-yuan, LI Xi-bing, ZHAO Guo-yan, SUN Zhi-hui, ZHANG Xiao-rui. Preparation method of pumpable backfill slurry with

- low bleeding rate composed by phosphogypsum and phosphorus slag: China, CN103964804A[P]. 2014-05-12.
- [26] 李夕兵, 姚金蕊, 杜绍伦, 赵国彦, 刘志祥. 黄磷渣胶结充填关键技术研究[R]. 长沙: 中南大学, 2008.
LI Xi-bing, YAO Jin-rui, DU Shao-lun, ZHAO Guo-yan, LIU Zhi-xiang. Study on key technology of cemented backfill of yellow phosphorus slag[R]. Changsha: Central South University, 2008.
- [27] LI X, DU J, GAO L, HE S, GAN L, SUN C, SHI Y. Immobilization of phosphogypsum for cemented paste backfill and its environmental effect[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 156: 137-146.
- [28] LI X, ZHOU Z, ZHAO G, LIU Z. Utilization of phosphogypsum for backfilling, way to relieve its environmental impact[J]. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2008, 24(4): 225-232.
- [29] ZHOU P L, ZHANG Y H, HUANG Z A, GAO Y K, WANG H, LUO Q. Coal and gas outburst prevention using new high water content cement slurry for injection into the coal seam[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2017, 27(4): 669-673.
- [30] WANG A L, MA L Q, WANG Z W, YI X J. Soil and water conservation in mining area based on ground surface subsidence control: development of a high-water swelling material and its application in backfilling mining[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(9): 779.
- [31] 李夕兵, 赵国彦, 姚金蕊, 尹土兵. 磷石膏充填体物性分析及后期强度研究报告[R]. 长沙: 中南大学, 2013.
LI Xi-bing, ZHAO Guo-yan, YAO Jin-rui, YIN Tu-bing. Studies on the physical properties and later strength of phosphogypsum backfill[R]. Changsha: Central South University, 2013.
- [32] CHEN Q, ZHANG Q, FOURIE A, XIN C. Utilization of phosphogypsum and phosphate tailings for cemented paste backfill[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 201: 19-27.
- [33] 李夕兵, 屈庆麟, 赵国彦, 姚金蕊, 王新民, 杜绍伦, 刘志祥, 李文成, 周子龙, 蹇明星. 磷化工全废料自胶凝充填采矿技术[Z]. 贵州开磷(集团)有限责任公司, 中南大学, 2010.
LI Xi-bing, QU Qing-lin, ZHAO Guo-yan, YAO Jin-rui, WANG Xin-min, DU Shao-lun, LIU Zhi-xiang, LI Wen-cheng, ZHOU Zi-long, JIAN Ming-xing. Self-adhesive mine backfill technology of total phosphorus chemical waste[Z]. Guizhou Kaiyang Phosphate Mine Group Co., Ltd., Central South University, 2010.
- [34] JEWELL R J, FOURIE A B. Paste and thickened tailings — A guide[M]. Perth: Australian Centre for Geomechanics, 2002: 15-35
- [35] FALL M, CELESTIN J, SEN H F. Potential use of densified polymer-pastefill mixture as waste containment barrier materials[J]. *Waste Management*, 2010, 30(12): 2570-2578.
- [36] 刘同有. 充填采矿技术与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 305-325.
LIU Tong-you. Filling Technology and its application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 305-325.
- [37] 王新民, 古德生, 张钦礼. 深井矿山充填理论与管道输送技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 211-248.
WANG Xin-min, GU De-sheng, ZHANG Qin-li. Theory of backfilling activity and pipeline transportation technology of backfill in deep mines[M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 211-248.
- [38] WU D, FALL M, CAI S J. Coupling temperature, cement hydration and rheological behaviour of fresh cemented paste backfill[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 42(2): 76-87.
- [39] GHARIB N, BHARATHAN B, AMIRI L, MCGUINNESS M, HASSANI F P, SASMITO A P. Flow characteristic and wear prediction of Herschel-Bulkley non-Newtonian paste backfill in pipe elbows[J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2016, 95(6): 1181-1191.
- [40] BRACKEBUSCH F W. Basics of paste backfill systems[J]. *Mining Engineering*, 1994, 46(1): 1175-1178.
- [41] 江梅. 磷石膏胶结充填技术开发及应用[J]. *非金属矿*, 2006, 29(2): 32-34.
JANG Mei. Development and Application of Phosphor-gypsum Cementation and Filling Technology[J]. *Non-Metallic Mines*, 2006, 29(2): 32-34.
- [42] WU D, YANG B, LIU Y. Transportability and pressure drop of fresh cemented coal gangue-fly ash backfill (CGFB) slurry in pipe loop[J]. *Powder Technology*, 2015, 284: 218-224.
- [43] FALL M, BENZAAZOUA M, OUELLET S. Experimental characterization of the influence of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(1): 41-44.
- [44] CLARK C C, VICKERY J D, BACKER R R. Transport of total tailings paste backfill: results of full-scale pipe test loop pumping tests[R]. Washington DC: Department of the Interior Bureau of Mines, 1995.
- [45] 杨志强, 陈得信, 高谦, 邹龙. 金川矿山混合充填料浆环管试验系统与管输特性研究[J]. *有色金属工程*, 2017, 7(1): 64-70.
YANG Zhi-qiang, CHEN De-xin, GAO Qian, ZOU Long. Loop test system for the mixing filling slurry and research on pipelining characteristic in Jinchuan mine[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, 7(1): 64-70.
- [46] 吴迪, 蔡嗣经, 杨威, 王文涛, 王章. 基于CFD的充填管道固-液两相流输送模拟及试验[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(7): 2133-2140.
WU Di, CAI Si-jing, YANG Wei, WANG Wen-tao, WANG Zhang. Simulation and experiment of backfilling pipeline transportation of solid-liquid two-phase flow based on CFD[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(7): 2133-2140.
- [47] WANG X M, ZHAO J W, XUE J H, YU G F. Features of pipe transportation of paste-like backfilling in deep mine[J]. *Journal of Central South University*, 2011, 18(5): 1413-1417.

- [48] 周爱民. 矿山废料胶结充填[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 151-180.
ZHOU Ai-min. Cemented backfill of mine waste[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 151-180.
- [49] 孙恒虎. 当代胶结充填技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 188-225.
SUN Heng-hu. Contemporary cemented backfill technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 188-225.
- [50] 王新民, 赵建文, 张德明. 全尾砂絮凝沉降速度优化预测模型[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(3): 793-798.
WANG Xin-min, ZHAO Jian-wen, ZHANG De-ming. Optimal prediction model of flocculating sedimentation velocity of unclassified tailings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(3): 793-798.
- [51] 张钦礼, 刘奇, 赵建文, 刘贱刚. 深井似膏体充填管道的输送特性[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(11): 3190-3195.
ZHANG Qin-li, LIU Qi, ZHAO Jian-wen, LIU Jian-gang. Pipeline transportation characteristics of filling paste-like slurry pipeline in deep mine[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(11): 3190-3195.

Theory and practice of green mine backfill with whole phosphate waste

LI Xi-bing^{1,2}, LIU Bing^{1,2}, YAO Jin-rui³, SHI Ying^{1,2}, LI Di-yuan^{1,2}, DU Shao-lun³, HE Zhong-guo³,
GAO Li^{1,2}, WANG Xin-min^{1,2}, ZHAO Guo-yan^{1,2}, LIU Zhi-xiang^{1,2}, LI Qi-yue^{1,2}

- (1. School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Hunan Provincial Key Laboratory of Resources Exploitation and Hazard Control for Deep Metal Mines, Changsha 410083, China;
3. Guizhou Kaiyilin Holdings(Group) Co., Ltd., Guiyang 550302, China)

Abstract: With the popularization of the concept of green mining and resource recycling economy strategy in China, "local material" has become the preference for backfill in mines. This paper systematically summarizes the green backfill theory and technology of the whole phosphorous waste (Phosphogypsum as aggregate and yellow phosphorus slag as binder) which was first proposed in the world. From the perspectives of physicochemical properties, flow characteristic, strength development, safety and environmental benefit, the feasibility of backfill with whole phosphorus wastes is discussed. On the basis of loop test, the original phosphogypsum backfill technology was replaced by a new cemented paste backfill technology, setting an example for green, safe and efficient mining for phosphorus chemical enterprises and mines in China.

Key words: phosphogypsum; yellow phosphorus slag; paste-like backfill; fluidity; frictional resistance; loop test

Foundation item: Project(2016YFC0600706) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(41630642) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-01-02; **Accepted date:** 2018-05-03

Corresponding author: Li Xi-bing; Tel: +86-13974870961; E-mail: xbli@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)