



基于正交试验的半水磷石膏充填配比优化

兰文涛^{1,2}, 吴爱祥^{1,2}, 王贻明^{1,2}, 李剑秋³

(1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;

2. 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083;

3. 贵州川恒化工股份有限公司, 福泉 550500)

摘 要: 针对二水磷石膏充填存在充填成本高、水泥耗量大、固结体强度低等问题, 以半水磷石膏替代胶凝材料, 通过正交试验法确定半水磷石膏充填的最佳配方, 并对其流动性和微观结构进行研究。结果表明: 通过配方优化, 半水磷石膏充填体 3 d、7 d、28 d 的强度可达到 5.4 MPa、5.5 MPa、6.1 MPa, 膏体坍落度为 26 cm, 扩展度为 71 cm。半水磷石膏充填配比中的 3 个影响因素为外加剂掺量、尾砂掺量和浆料浓度。对于 3 d 抗压强度影响最大的因素是外加剂掺量, 对于 7 d 强度影响最大的因素是浆料浓度, 对于 28 d 强度影响最大的因素是外加剂掺量, 对于料浆流动性影响最大的是浆料浓度。半水磷石膏固结体由半水相转化为二水相, 形成致密的晶体结构, 表明以半水磷石膏制备的膏体料浆具备矿山充填的可行性。充填材料固体中废弃物用量占 98% 以上, 成本较低, 具有良好的经济效益和社会效益, 推广应用前景良好。

关键词: 膏体充填; 半水磷石膏; 正交试验; 微观结构; 固体废弃物

文章编号: 1004-0609(2019)-05-1083-09

中图分类号: TD853

文献标志码: A

磷石膏是生产磷肥、磷酸时排放出的固体废弃物, 每生产 1 t 磷酸约产生 4.5~5 t 磷石膏。磷石膏分二水磷石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和半水磷石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), 以二水磷石膏居多^[1]。磷石膏主成分除硫酸钙外, 还含少量磷酸、硅、镁、铁、铝、有机杂质等。无论是国内还是国外, 磷石膏资源化利用情况都较低, 一般以直接排放(抛弃)为主。全世界磷石膏的有效利用率仅为 4.5%, 总量约 12.6×10^8 t。磷石膏及选矿尾矿堆存占用大量土地, 与此同时磷石膏和尾砂中磷、氟等杂质, 在雨水淋溶条件下严重污染周围环境; 磷石膏及选矿尾矿长期大量堆放, 会给尾矿坝下游居民带来巨大的溃坝安全风险, 尾矿库和采矿产生的采空区也带来了巨大的安全隐患^[2-5]。磷石膏和磷尾矿问题已给磷化工企业快速发展造成很大的经济和环保压力。

德国、意大利、苏联早在 20 世纪 70 年代就开始了采用磷石膏进行井下充填的试验和工业应用, 使用磷石膏在巷道壁后充填、构筑平巷保护带以及砌筑防爆隔墙, 并取得了良好的效果。苏联斯柯琴斯基矿业研究院, 利用废弃磷石膏, 研制成功一种胶结性磷石膏, 作为巷道壁后和巷旁充填材料, 先后在西乌克兰、

顿巴斯等矿区进行了试验, 取得成功, 并形成了一套材料制作、输送与机械化施工的装备与工艺, 于 1984 年开始推广应用^[6]。

我国对磷石膏充填的研究也较多, 有关研究成果已经在开磷集团得到应用, 主要研究单位集中在中南大学及开磷集团, 主要研究方向是在磷石膏充填中加入激发剂。利用磷石膏进行井下充填和空区治理, 是目前解决磷石膏利用难题最有效的途径, 但传统充填技术中一般以水泥作为胶凝材料、磷石膏作为惰性基料, 存在充填成本高、固结体强度低等难题^[7]。半水磷石膏具有胶凝活性^[8], 如能充分利用半水磷石膏的这一特性替代水泥作为胶凝材料, 并选用磷矿的浮选尾矿或其他固体废物为填料, 制备矿用新型低成本固结材料进行胶结充填, 则能同时解决磷石膏堆存难和矿山充填成本高两大世界性难题, 从而实现“一废治两害”的资源绿色开发模式^[9]。

某磷矿资源开发项目拟采用“矿化一体”建设模式, 拟建矿山采用大规模(500 万 t/a)的分层充填法开采, 要求采充循环时间尽可能缩短, 因此设计 3 d 充填强度为 3 MPa。为此, 本文作者以半水磷石膏直接

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674012)

收稿日期: 2018-04-25; 修订日期: 2018-07-30

通信作者: 王贻明, 副教授, 博士; 电话: 010-62332264; E-mail: 781511239@qq.com

作为胶凝材料进行矿山充填，通过充填材料配比优化获得满足其 3 d 达到 3 MPa 的充填体强度要求的充填材料配比方案。优化实验以半水磷石膏为主要原料、以多因素正交试验设计和回归分析及数据可视化方法进行配方优化。通过正交分析、回归分析得出磷石膏充填材料的最优配比，分析影响其胶凝性能的主要因素，并通过 XRD 和 SEM 分析各因素对磷石膏充填材料水化过程的影响，形成基于半水磷石膏的低成本矿山充填材料，从而为磷石膏资源化奠定基础。

1 实验

1.1 原材料

本试验半水磷石膏取样于贵州川恒磷石膏压滤车间、尾砂取自于渣场，表 1 所列半水磷石膏的 X 射线荧光光谱试验(XRF)分析结果，图 1 所示为尾砂和半水磷石膏的 XRD 谱，图 2 所示为尾砂的粒径分布分析结果。

分析表 1 和图 1~2 可知，半水磷石膏中主要成分为 CaO、SO₃，符合 CaSO₄ 的基本特征，其中含有部分 Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、MgO、Fe₂O₃、SO₃ 等成分。半水磷石膏主要物相为半水石膏，但含有约 6% 的二水石膏，其主要成因是半水磷石膏中含少量游离水，在储存过程中发生了水化反应。磷尾砂主要物相成分为白云岩(CaMg(CO₃)₂)。研究表明，白云岩主要化学成分为：CaO 30.4%，MgO 21.7%，烧失量 44.5%~47.0%；主要为粒径小于 150 μm 的颗粒，其中 50~100 μm 的占多数，有利于料浆制备和采场充填脱水^[10]。

半水磷石膏是磷化工副产品，还含有一定的可溶磷等杂质。通过实验测定，原材料半水磷石膏 pH 值为 5.16、尾砂 pH 值为 6.33，均呈酸性。根据相关规范^[11]，此原材料不宜直接进行井下充填，需采用碱性物质进行中和。基于充填成本因素，本研究采用生石灰和少量粉煤灰混合作为复合外加剂对半水磷石膏中的酸性物质进行中和。

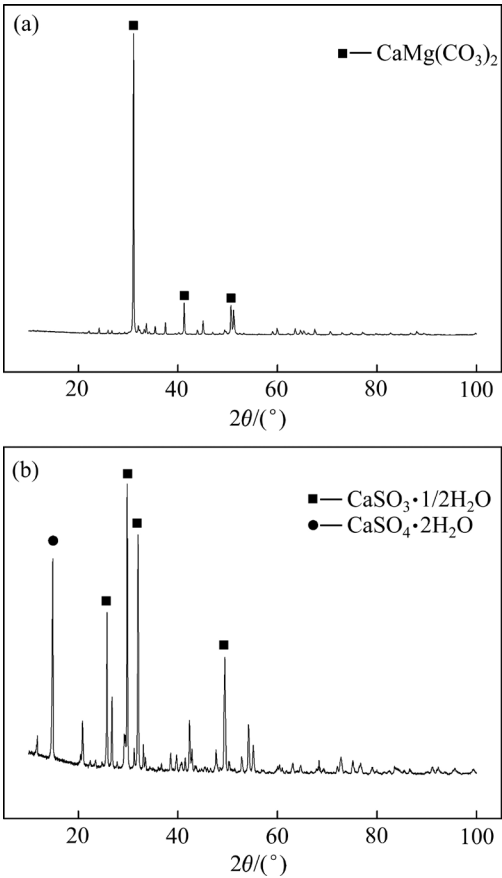


图 1 尾砂和半水磷石膏的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of tailings(a) and hemihydrate phosphogypsum(b)

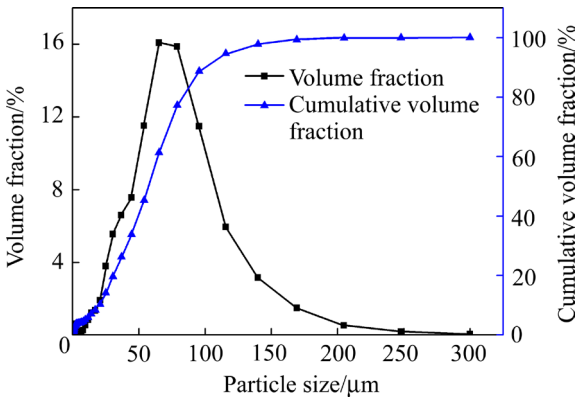


图 2 尾砂的粒径分布分析结果
Fig. 2 Particle size distribution analysis results of tailings

表 1 磷石膏、尾砂主要化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition analysis results of phosphogypsum and tailings

Material	Mass fraction/%							
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SrO
Phosphogypsum	37.86	0.46	4.20	1.37	0.28	0.45	44.82	0.36
Tailings	34.44	0.38	2.59	6.45	17.91	0.42	0.82	0.19

1.2 试验设计

本试验运用正交设计的方法, 采用四因素三水平正交表 $L_9(3^4)$ 进行复合外加剂配比设计, 正交表第四列留作空列以估算方差。三因素分别为复合外加剂掺量(A), 尾砂掺量(B), 料浆浓度(C)。各因素水平具体取值见表 2。表 2 中复合外加剂掺量 A 为复合外加剂质量/磷石膏质量, %; 尾砂掺量 B 为尾砂质量/磷石膏质量, %; 料浆浓度 C 为料浆中固体质量/料浆总质量, %。

表 2 正交设计因素与水平

Table 2 Factors and levels of orthogonal design

Level	Value of each level/%		
	A	B	C
1	0.5	0	65
2	1.0	20	67
3	1.5	40	69

根据试验计划, 将称量好的充填物料(半水磷石膏、外加剂、尾砂、水)倒入混合容器, 强力搅拌形成均匀充填料浆。按照每组试验试块数要求, 将搅拌好的料浆注入 $7.07\text{ cm} \times 7.07\text{ cm} \times 7.07\text{ cm}$ 标准三联试模。模具浇注满后, 让其自然沉降, 待初凝后, 将试块刮平, 试块初步自立后, 进行脱模处理。脱模后的试块放至养护箱养护, 养护温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 养护湿度为 90%。采用 AEC-201 万能试验机分别在规定龄期测试充填体单轴抗压强度、采用维卡仪法来测定充填浆体的初凝时间。单轴抗压强度按照《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T17671-1999)进行^[12], 初凝时间按照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346-2011)进行^[13]。

料浆坍落度与扩散度使用坍落度筒进行测试, 坍落筒筒高 300 mm, 上口直径 100 mm, 下口直径 200

mm, 上、下口要保持平整光滑, 以防止漏浆。试验时, 将坍落筒放置在平整平面上, 用力压紧, 将搅拌好的充填料浆倒入筒中, 灌满后将坍落度筒小心平稳地垂直向上提起, 提高过程在 5~10 s 内完成。将筒放在试体一旁, 量出塌落后试体最高点与筒的高度差即为该料浆的坍落度; 量出塌落后料浆扩展的半径即为该料浆的扩散度^[14]。

2 结果与分析

2.1 试验结果

磷石膏胶凝材料试样在恒温恒湿养护箱中分别养护 3 d、7 d、28 d 后(养护条件温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度 95%), 用抗压强度试验机测定其单轴抗压强度, 试验结果见表 3。对强度测试结果进行直观分析, 发现 7 号试样的 3 d 强度最大并满足业主矿山所提出的 3 d 抗压强度达 3 MPa 的要求, 可作为膏体料浆配比, 对应的复合外加剂组合为 $A_3B_1C_3$, 此时试样 7 d 和 28 d 的单轴抗压强度分别为 5.5 MPa 和 5.4 MPa, 可以满足一般采矿方法要求, 且其坍落度和扩散度分别达 26 cm 和 72 cm, 流动性较好。

2.1.1 极差分析

对磷石膏充填材料不同龄期(3 d、7 d、28 d)的抗压强度进行极差分析, 结果见表 4。由表 4 可知, 按照极差的大小, 3 d 抗压强度影响因素的主次顺序为外加剂掺量>浆料浓度>尾砂掺量, 说明在本试验中外加剂掺量是影响早期充填体强度最主要的因素; 7 d 抗压强度影响因素的主次顺序为浆料浓度>尾砂掺量>外加剂掺量, 28 d 抗压强度影响因素的主次顺序为外加剂掺量>尾砂掺量>浆料浓度, 扩展度即流动性影响因素的主次顺序为浆料浓度>外加剂掺量>尾砂

表 3 正交试验结果

Table 3 Results of orthogonal test

Test No.	A/%	B/%	C/%	$R_{3\text{ d}}/\text{MPa}$	$R_{7\text{ d}}/\text{MPa}$	$R_{28\text{ d}}/\text{MPa}$	Slump/cm	Divergence/cm
1	0.5	0	65	0.6	3.7	5.4	28.0	65
2	0.5	20	67	1.5	5.2	6.7	29.0	78
3	0.5	40	69	1.3	4.4	3.8	29.0	69
4	1.0	0	67	1.6	2.4	4.3	28.0	72
5	1.0	20	69	3.4	5.4	8.1	29.0	74
6	1.0	40	65	1.3	1.8	6.4	29.5	115
7	1.5	0	69	5.4	5.5	6.1	26.0	72
8	1.5	20	65	3.1	2.9	4.2	29.5	125
9	1.5	40	67	2.8	3.1	4.1	29.4	98

表 4 极差分析结果

Table 4 Results of range analysis

Types of range	Factor	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	Significance
<i>R</i> _{3 d} /MPa	<i>k</i> ₁	1.14	2.77	1.67	<i>A</i> > <i>C</i> > <i>B</i>
	<i>k</i> ₂	2.09	2.68	1.97	
	<i>k</i> ₃	3.99	1.77	3.58	
	Range	2.85	1.00	1.91	
	Optimal level	<i>A</i> ₃	<i>B</i> ₁	<i>C</i> ₃	
<i>R</i> _{7 d} /MPa	<i>k</i> ₁	4.43	3.91	2.81	<i>C</i> > <i>B</i> > <i>A</i>
	<i>k</i> ₂	3.21	4.50	3.59	
	<i>k</i> ₃	3.86	3.09	5.09	
	Range	1.22	1.41	2.28	
	Optimal level	<i>A</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>C</i> ₃	
<i>R</i> _{28 d} /MPa	<i>k</i> ₁	5.30	5.00	5.32	<i>A</i> > <i>B</i> > <i>C</i>
	<i>k</i> ₂	6.25	6.36	5.02	
	<i>k</i> ₃	4.56	4.75	5.77	
	Range	1.70	1.61	0.75	
	Optimal level	<i>A</i> ₂	<i>B</i> ₂	<i>C</i> ₃	
Divergence/cm	<i>k</i> ₁	70.67	69.67	101.67	<i>C</i> > <i>A</i> > <i>B</i>
	<i>k</i> ₂	87.00	92.33	82.67	
	<i>k</i> ₃	98.33	94.00	71.67	
	Range	27.67	24.33	30.00	
	Optimal level	<i>A</i> ₃	<i>B</i> ₃	<i>C</i> ₁	

掺量。由此可见，对于 3 d 抗压强度影响最大的因素是外加剂掺量、对于 7 d 强度影响最大的因素是浆料浓度、对于 28 d 强度影响最大的因素是外加剂掺量、对于料浆流动性影响最大的因素是浆料浓度。表 4 同时给出各龄期强度最优配比方案。

2.1.2 方差分析

与极差分析相比，方差分析能区别各因素水平所对应的试验结果间的差异究竟是由因素水平不同引起的还是由试验误差引起的。对试样的 28 d 强度进行方差分析，结果见表 5。表 5 中各指标的含义为：1) 差异源来自因子、交互作用或误差；2) DF 为 Degree freedom 简写，即自由度，各因素的自由度为因素的水平数减 1，由于本文正交试验中各因素水平数为 3，因此各因素的自由度为 2；3) SS 为 Stdev square 简写，即方差，为组间平方和(因子)以及组内平方和(误差)；4) MS 为 Mean square 简写，即均方差，为平方和除以自由度得出的均方；5) *F* 值是两个均方的比值(效应项/误差项)，*F* 值越大(与给定显著水平的标准 *F* 值相比较)说明处理之间效果(差异)越明显，误差项越小说明试验精度越高。*F* 值是通过将因子 MS 除以误差 MS 来计算，可

以将此比率与在表中找到的临界 *F* 进行比较来确定某个因子是否显著。表 5 中[*]表示在 *F*[0.1] 显著。

从方差分析结果来看，各因素显著性方差分析与极差分析所得结果一致。根据极差和方差分析结果可知，3 d 强度最优时的试验方案组合为 *A*₃*B*₁*C*₃，即配比为 1.5%、0%、69%；7 d 强度最优时的试验方案组合为 *A*₁*B*₂*C*₃，即配比为 0.5%、20%、67%；28 d 强度最优时的试验方案组合为 *A*₂*B*₂*C*₃，即配比为 1%、20%、69%。*F*[0.1] 临界值为 9，因此仅 3 d 强度外加剂掺量因素在 *F*[0.1] 显著，对于其余各龄期强度和流动性各因素影响均不显著。综合考虑在配方优化时优先选择外加剂掺量 1.5% 水平。

2.1.3 磷石膏充填材料强度性能回归模型与影响因素分析

从以上正交试验中可以得出，早期强度中外加剂对早期强度影响非常大，根据外加剂掺量、尾砂掺量、浆料浓度 3 个影响因素与抗压强度的关系，提出充填体抗压强度多元非线性回归模型如式(1)所示：

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1x_2 + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3 + b_7x_1^2 + b_8x_2^2 + b_9x_3^2$$

(1)

表 5 方差分析结果

Table 5 Results of variance analysis

Item	Factor	SS	DF	MS(effect)	MS(error)	F	Significance
3d	A	10.65	2	5.32	0.41	12.98	$A^*>C>B$
	B	1.31	2	0.65	0.41	1.59	
	C	4.94	2	2.47	0.41	6.02	
7d	A	2.28	2	1.14	4.35	0.26	$C>B>A$
	B	2.95	2	1.47	4.35	0.34	
	C	8.23	2	4.11	4.35	0.94	
28d	A	3.34	2	1.67	0.79	2.11	$B>A>C$
	B	3.84	2	1.92	0.79	2.43	
	C	1.47	2	0.73	0.79	0.92	
Divergence	A	1160.67	2	580.33	90.33	6.42	$C>A>B$
	B	1108.67	2	554.33	90.33	6.14	
	C	1382.00	2	691.00	90.33	7.65	

式中： y 为充填体抗压强度，MPa； x_1 为外加剂掺量，%； x_2 为尾砂掺量，%； x_3 为料浆浓度，%； b_k 为回归系数($k=0, 1, 2, \dots, 7$)。

对 3 d、7 d、28 d 强度正交试验数据，利用 MATLAB 中非线性分析命令 `nlinfit`，用 `nlinfit` 函数进行非线性最小二乘数据拟合，该函数使用高斯-牛顿算法^[15]，依据正交试验数据，求解出方程的回归系数，得到多元非线性回归方程式如式(2)~(5)所示：

充填材料 3 d 强度回归模型：

$$y = -1909 + 706.7x_1 + 194x_2 + 3788x_3 - 1633x_1x_2 - 241.7x_1x_3 - 33.3x_2x_3 - 2750x_3^2, R=0.94 \quad (2)$$

充填材料 7 d 强度回归模型：

$$y = 933.7 + 1.98x_2 - 29.2x_3 - 0.24x_1x_3 - 0.03x_2x_3 + 6.08x_2^2 + 0.22x_3^2, R=0.96 \quad (3)$$

充填材料 28 d 强度回归模型：

$$y = 1505.1 + 3.61x_2 - 4.63x_3 - 0.06x_1x_3 - 0.05x_2x_3 - 1.07x_1^2 + 0.35x_3^2, R=0.97 \quad (4)$$

扩展度回归模型：

$$y = 502.5 + 168.67x_1 + 4.57x_2 - 7.17x_3 - 0.80x_1x_2 - 1.67x_1x_3 - 0.03x_2x_3 - 7.33x_1^2 + 0.02x_2^2, R=0.99 \quad (5)$$

将正交试验各组试验取值所得出的回归数学模型以 Matlab 数值模拟软件中三维插值算法构建 3D 可视化模型^[15]，以复合外加剂掺量、尾砂添加量、料浆浓度为变量确定强度表征单元在三维空间中的位置，强度大小用颜色显示。3 d、7 d 和 28 d 强度可视化模型

分别如图 3(a)、(b)和(c)所示。从图 3 中可以看出，3 组强度预测模型方程的预测值与极差和方差分析结果基本一致，3 d 和 7 d 强度分别在复合外加剂掺量 1.5%、尾砂掺量 0%时、浆料浓度 69%时达到最大值；28 d 强度则在复合外加剂掺量 1%、尾砂掺量 20%时、浆料浓度 69%时达到最大，扩展度则在复合外加剂掺量 1.5%、尾砂掺量 20%时、浆料浓度 65%时达到最大值。

由上可知，复合外加剂掺量、尾砂掺量和料浆浓度对尾砂充填材料不同龄期强度和流动性的影响不同。三因素均对扩展度(流动性)有所影响，在较低浆料浓度和较高尾砂掺量水平时流动性更好，但此时强度有所下降，且 9 组试验坍落度数据变化不大，均大于 28 cm。因此，结合相关文献[16-20]可以认为，各实验组均能满足管道输送的要求，在配比优选时仅需考虑强度因素。

当采矿方法需要充填材料有较高的早期强度性能时，根据图 3(a)所示，其最佳强度配比为：复合外加剂掺量 1.5%、尾砂掺量 0%、料浆浓度 69%。此时调整复合外加剂添加量对充填体 3 d 强度影响最显著，充填体 3 d 强度可达 3 MPa 以上。当采矿方法需要充填材料有较高的中期强度性能时，其最佳强度配比为：复合外加剂掺量 0.5%、尾砂掺量 20%、料浆浓度 69%。各因素对强度影响显著性由大到小依次为浆料浓度、复合外加剂掺量、尾砂掺量，此时充填体 7 d 强度可达 5 MPa 以上。当采矿方法需要较高的长期强度性能时，其最佳强度配比为：复合外加剂掺量 1.0%、尾砂掺量 20%、料浆浓度 69%。各因素对强度影响显著性由大到小依次为复合外加剂掺量、尾砂掺量、浆料

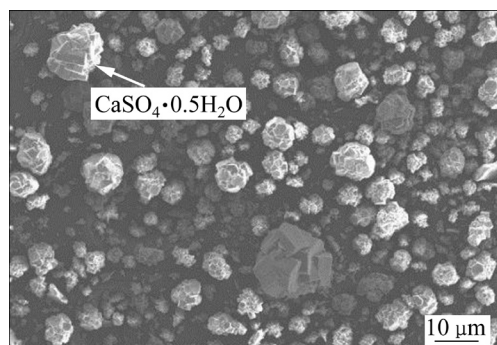


图5 半水磷石膏原材料的SEM像

Fig. 5 SEM image of hemihydrate phosphogypsum raw material

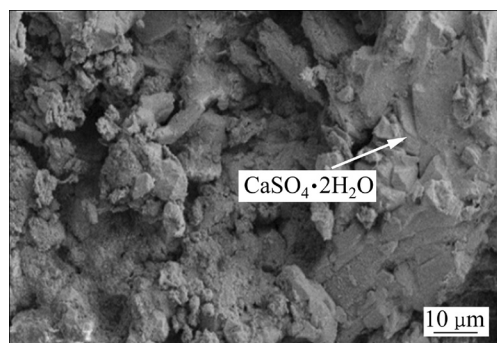
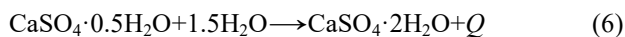


图6 充填体的SEM像

Fig. 6 SEM image of filling body

充填材料主要水化产物为二水石膏,这说明半水磷石膏水化过程符合半水石膏水化理论^[21-22]。其水化反应方程式为



式中: Q 为水化热。

3 结论

1) 半水磷石膏材料试验分析表明,半水磷石膏具有一定胶凝活性,可以替代胶凝材料。针对目标矿山所提出的充填体3 d达3 MPa的强度要求,以磷化工企业的副产品半水磷石膏为基础,初步制备了一种新型的半水磷石膏矿山充填材料,并确定了最优配比。以最优配比制备的充填体3 d单轴抗压强度大于3 MPa,长期强度大于5 MPa,可满足目标矿山分层充填采矿法对充填体强度的要求,早期强度高、流动性好。

2) 通过正交试验可以发现影响充填体早期和后

期强度的主要因素为外加剂掺量,影响充填体中期强度的主要因素为料浆浓度。对于3 d充填体强度,外加剂掺量影响最大,根据极差和方差分析、回归分析结果可知,在配比为 $A_3B_1C_3$ (复合外加剂掺量1.5%、尾砂掺量0%、料浆浓度69%)时,试样3 d强度达到最优。

3) 试验针对三因素正交试验所得的试验数据构建多元非线性回归数学模型,采用Matlab数值模拟软件三维插值算法以多元非线性回归数学模型构建3D可视化模型,能够直观观测三因素复合作用时充填性能的变化规律,为充填配比优化提供了一种新思路。

4) 半水磷石膏基矿山充填材料的主要原材料为磷石膏、尾砂等固体废弃物,占比98%以上,且外加剂成本较低。以半水磷石膏作为新型胶凝材料用于矿山充填不仅可以提高充填体强度、降低矿山充填成本,还可以解决磷化工企业固体废弃物堆存难题,具有显著的经济效益和社会效益。

REFERENCES

- [1] 杨成军, 杨敏, 曹建新. 半水/无水磷石膏复相胶凝材料水硬化特性研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(6): 22-25.
YANG Cheng-jun, YANG Ming, CAO Jian-xin. Study on hydration and hardening of duplex gypsum binder of hemihydrate phosphogypsum and anhydrite phosphogypsum[J]. Non-Metallic Mines, 2014, 37(6): 22-25.
- [2] 韩斌, 吴爱祥, 王贻明, 王洪江, 王少勇, 江怀春. 低强度粗骨料超细全尾砂自流胶结充填配合比优化及应用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(6): 2357-2362.
HAN Bin, WU Ai-xiang, WANG Yi-ming, WANG Hong-jiang, WANG Shao-yong, JIANG Huai-chun. Optimization and application of cemented hydraulic fill (CHF) with low strength aggregate and extra fine grain full tailings[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2012, 43(6): 2357-2362.
- [3] 邓代强, 姚中亮, 朱永建, 汪令辉. 胶结充填体强度预测及水泥消耗量反演计算[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(1): 39-44.
DENG Dai-qiang, YAO Zhong-liang, ZHU Yong-jian, WANG Ling-hui. Strength prediction of cemented filling body and back calculation of cement consumption[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2013, 42(1): 39-44.
- [4] 高术杰, 倪文, 祝丽萍, 王中杰, 王佳佳. 脱硫石膏对赤泥-矿渣胶结充填料强度性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(6): 2259-2266.

- GAO Shu-jie, NI Wen, ZHU Li-ping, WANG Zhong-jie, WANG Jia-jia. Effect of desulphurization gypsum on the strength of red mud and slag cemented filling[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2013, 44(6): 2259–2266.
- [5] 杨林, 曹建新, 刘亚明. 半水磷石膏的晶型、形貌及胶凝性能的影响因素研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(9): 2460–2467.
- YANG Lin, CAO Jian-xin, LIU Ya-ming. Study on the influence factor of the crystalline, morphology and cementitious properties of hemi-hydrate phosphogypsum[J]. Journal of Artificial Crystal, 2015, 44(9): 2460–2467.
- [6] 韩伟明, 李建锡, 段正洋, 郑书瑞, 耿庆钰. 缓凝剂对 α 半水磷石膏性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(6): 1958–1963, 1969.
- HAN Wei-ming, LI Jian-xi, DUAN Zheng-yang, ZHENG Shu-rui, GENG Qing-yu. Effect of retarder on properties of α -hemihydrate gypsum[J]. silicate bulletin, 2016, 35(6): 1958–1963, 1969.
- [7] 熊有为. 基于半水磷石膏自胶凝充填材料膏体特性实验研究[J]. 矿业研究与开发, 2018, 38(1): 15–19.
- XIONG You-wei. Experimental study on paste characteristics of selfgelling filling materials based on the semi-water phosphogypsum[J]. Mining Research and Development, 2018, 38(1): 15–19.
- [8] 陈嘉懿. 预处理工艺对磷石膏性能的影响及作用机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- CHEN Jia-yi. Effect of pretreatment process on phosphogypsum performance and its action mechanism[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [9] 冯光明, 丁玉, 朱红菊, 柏建彪. 矿用超高压水充填材料及其结构的实验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(6): 813–819.
- FENG Guang-ming, DING Yu, ZHU Hong-ju, BAI Jian-biao. Experimental study on mineral superhigh water filling material and its structure[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2010, 39(6): 813–819.
- [10] WU Ai-xiang, RUAN Zhu-en, WANG Yi-ming, YIN Sheng-hua, WANG Shao-yong, WANG Yong, WANG Jian-dong. Simulation of long-distance pipeline transportation properties of whole-tailings paste with high sliming[J]. Journal of Central South University, 2018, 25(1): 141–150.
- [11] GB 18599—2001. 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准[S].
- GB 18599—2001. Standard for pollution control on the storage and disposal site for general industrial solid wastes[S].
- [12] GB/T 17671—1999, 水泥胶砂强度检验方法(ISO法)[S].
- GB/T 17671—1999. Method of testing cements—Determination of strength[S].
- [13] GB/T 1346—2011, 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法[S].
- GB/T 1346—2011. Test methods for water requirement of normal consistency, setting time and soundness of the Portland cement[S].
- [14] 李克庆, 冯琳, 高术杰. 镍渣基矿井充填用胶凝材料的制备[J]. 工程科学学报, 2015, 37(1): 1–6.
- LI Ke-qing, FENG Lin, GAO Shu-jie. Preparation of cementitious materials for backfilling by using nickel slag[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(1): 1–6.
- [15] 苏金明, 阮沈勇, 王永利编. MATLAB工程数学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2005: 77–95.
- SU Jin-ming, RUAN Shen-yong, WANG Yong-li. MATLAB engineering mathematics[M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2005: 77–95.
- [16] 李公成, 王洪江, 吴爱祥, 于少峰, 陈辉, 王晓宁, 严庆文. 基于倾斜管实验的膏体自流畅送规律[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(12): 3162–3169.
- LI Gong-cheng, WANG Hong-jiang, WU Ai-xiang, YU Shao-feng, CHEN Hui, WANG Xiao-ning, YAN Qing-wen. The law of the self flow of the paste based on the inclined tube experiment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(12): 3162–3169.
- [17] 张修香, 乔登攀. 粗骨料高浓度充填料浆的管道输送模拟及试验[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 258–266.
- Zhang Xiu-xiang, Qiao Deng-pan. Simulation and experiment of pipeline transportation of high density filling slurry with coarse aggregates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 258–266.
- [18] 杨建, 王新民, 张钦礼, 柯愈贤. 含硫高黏性三相流态充填浆体管道输送性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 1049–1055.
- YANG Jian, WANG Xin-min, ZHANG Qin-li, KE Yu-xian. Pipeline transportation properties of high viscosity sulfur-content filling slurry in three-phase flow[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4): 1049–1055.
- [19] 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.

- [20] 吴爱祥, 程海勇, 王贻明, 王洪江, 刘晓辉, 李公成. 考虑管壁滑移效应膏体管道的输送阻力特性[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(1): 180–187.
WU Ai-xiang, CHENG Hai-yong, WANG Yi-ming, WANG Hong-jiang, LIU Xiao-hui, LI Gong-cheng. Transport resistance characteristic of paste pipeline considering effect of wall slip[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(1): 180–187.
- [21] 林宗寿. 胶凝材料学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2014: 20–37.
LIN Zong-shou. Cementitious materials science[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2014: 20–37.
- [22] 侯玉芬. 胶凝材料[M]. 北京: 中国电力出版社, 2012: 93–94.
HOU Yu-fen. Cementitious materials[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2012: 93–94.

Optimization of filling ratio of hemihydrate phosphogypsum based on orthogonal test

LAN Wen-tao^{1,2}, WU Ai-xiang^{1,2}, WANG Yi-ming^{1,2}, LI Jian-qiu³

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of High-efficient Mining and Safety of Metal Mines, Ministry of Education, Beijing 100083, China;

3. Guizhou Chanhen Chemical Corporation, Fuquan 550500, China)

Abstract: In view of a series of dehydrate phosphogypsum filling problems, such as high filling cost, large consumption amount of cement, low strength of consolidation and so on, hemihydrate phosphogypsum was used as paste filling material in the paste filling research. Through orthogonal experiment method, the best prescription of hemihydrate phosphogypsum was determined, and the liquidity and micro structure were also studied. The results show that the filling strength of hemihydrate phosphogypsum in 3rd day, 7th day and 28th day can reach to 5.4 MPa, 5.5 MPa and 6.1 MPa, respectively, and the paste collapsibility is 26 cm, and the extension is 71 cm. The three factors that affect the filling ratio of hemihydrate phosphogypsum are admixture amount, slurry concentration and tailing amount. The most influential factor that affects the compressive strength of sample for 3rd day is the admixture amount. The most influential factor that affects the compressive strength of sample for 7th day is the slurry concentration. The most influential factor that affects the compressive strength of sample for 28th day is the admixture amount. The most influential factor that affects the slurry fluidity is the slurry concentration. Meanwhile, the hemihydrate phosphogypsum consolidation transforms from hemihydrate into dehydrate, then forms dense crystal structure and effectively solidifies the soluble phosphorus. Therefore, the paste slurry made with hemihydrate phosphogypsum can completely meet the requirement of filling process and performance index. Furthermore, the solid waste in the filling material accounts for more than 98%, and the cost is low, which has good economic and social benefits, also the popularization and application prospects are good and worth expecting.

Key words: paste filling material; hemihydrate phosphogypsum; orthogonal test; micro structure; solid waste

Foundation item: Project(51674012) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-04-25; **Accepted date:** 2018-07-30

Corresponding author: WANG Yi-ming; Tel: +86-10-62332264; E-mail: 781511239@qq.com

(编辑 何学锋)