

磷石膏基团粒调控固化淤泥的物理力学性能

谈云志^{1,2}, 吴仙桥^{1,2}, 吴 军^{1,2}, 明华军^{1,2,3}, 王 冲^{1,2}, 肖 宇^{1,2}

(1. 三峡大学 特殊土资源化利用宜昌市重点实验室, 湖北 宜昌 443002; 2. 三峡大学 防灾减灾湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002;
3. 三峡大学 水利与环境学院, 湖北 宜昌 443002)

摘 要: 淤泥颗粒细腻、含水率高, 固化强度主要由胶结强度提供, 摩擦强度不高。以磷石膏、矿渣和生石灰为原料, 制备磷石膏基团粒, 再协同水泥固化淤泥, 评价了固化淤泥的物理力学性能。结果表明, 磷石膏基团粒的吸水率为 13.4%, 可以局部分离淤泥中的自由水, 提升水泥的固化效果; 压实成团后, 磷石膏中的可溶磷(氟)浸出浓度均显著低于原状磷石膏的对应浸出浓度, 且均低于地表 III 类水的排放标准(P 浸出浓度 ≤ 0.2 mg/L, F 浸出浓度 ≤ 1.0 mg/L), 满足环保要求; 磷石膏基团粒(粒径 $d \leq 5$ mm)均匀分布于淤泥中, 发挥骨架效应, 明显提升固化淤泥强度, 提升率达到 22.3%, 强度超过 1 MPa。究其原因, 团粒中的磷石膏-矿渣粉-石灰反应生成水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和针状钙矾石, C-S-H 凝胶和针状钙矾石相互交织形成空间网状结构, 填补了磷石膏基团粒内部孔隙和团粒-淤泥交界过渡区的孔隙, 既固定了可溶磷和氟, 又提升了团粒-淤泥界面过渡区的搭接能力。研究结论既为磷石膏综合利用提供参考依据, 也为淤泥固化提供新方法。

关 键 词: 固化淤泥; 磷石膏基团粒; 骨架效应; 界面胶结

中图分类号: TU442

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2025) 06-1667-11

Physical and mechanical properties of solidified sludge regulation with phosphogypsum-based aggregate

TAN Yun-zhi^{1,2}, WU Xian-qiao^{1,2}, WU Jun^{1,2}, MING Hua-jun^{1,2,3}, WANG Chong^{1,2}, XIAO Yu^{1,2}

(1. Yichang Key Laboratory of the Resources Utilization for Problematic Soils, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China;
2. Hubei Key Laboratory of Disaster Prevention and Mitigation, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China;
3. College of Hydraulic and Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China)

Abstract: Sludge particles are fine and have a high water content. The strength of solidified sludge is predominantly provided by cementation strength, with insufficient frictional resistance. Phosphogypsum-based aggregates were synthesized using phosphogypsum, slag, and quicklime as raw materials. These aggregates were combined with cement for sludge solidification, and the physical and mechanical properties of the solidified sludge were assessed. Results show that the phosphogypsum-based aggregates have a water absorption rate of 13.4%, which locally separates free water in the sludge, enhancing cement solidification. After compaction, the leaching concentrations of soluble phosphorus (P) and fluorine (F) in the phosphogypsum are significantly reduced compared to the raw phosphogypsum. Both concentrations are below the discharge standards for class III surface water (the leaching concentration of P is ≤ 0.2 mg/L, the leaching concentration of F is ≤ 1.0 mg/L), meeting environmental protection requirements. When the phosphogypsum aggregates are ≤ 5 mm, their uniform distribution enhances the skeletal effect, significantly increasing the strength of solidified sludge by 22.3%, exceeding 1 MPa. This occurs because reactions among phosphogypsum, slag powder, and lime generate calcium silicate hydrate (C-S-H) gel and acicular ettringite. These products intertwine to form a spatial network structure, filling the pores inside the phosphogypsum-based aggregates and the transition zone. This immobilizes soluble phosphorus and fluorine and strengthens the bonding capacity of the aggregate-sludge interface transition zone. The research conclusions provide a reference for the comprehensive utilization of phosphogypsum and offer a novel approach to sludge solidification.

Keywords: solidified sludge; phosphogypsum-based aggregate; skeleton effect; interfacial cementation

收稿日期: 2024-09-02

录用日期: 2025-02-24

基金项目: 国家自然科学基金联合基金 (No.U24A20183); 国家大坝安全工程技术研究中心开放基金 (No.CX2023B07); 宜昌市自然科学基金项目 (No.A24-3-023)。

This work was supported by the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China (U24A20183), the Open Fund of National Dam Safety Research Center (CX2023B07) and the Natural Science Foundation of Yichang (A24-3-023).

第一作者简介: 谈云志, 男, 1979 年生, 博士, 教授, 主要从事特殊土土力学与特殊土资源化利用方面的研究。E-mail: yztan@ctgu.edu.cn

通讯作者: 明华军, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 主要从事特殊土土力学方面的研究。E-mail: hjming@ctgu.edu.cn

1 引言

淤泥是指在静水或缓慢流水环境中沉积,经生物化学作用形成的天然含水率大于液限、天然孔隙比大于或等于 1.5 的黏性土^[1],主要分布于河湖库中。为提高河湖库的通航防洪能力,保障水质安全,需要开展大规模的清淤行动^[2-4]。据统计,我国每年清淤产生的淤泥超过 1 亿 m^3 。淤泥具有含水率高、有机质多、呈流塑状的特点,有些还含重金属离子,存在污染周边环境的隐患。过去,陆地填埋和倾倒海洋是处置淤泥的常用方法,因不符合环保主流而被逐步淘汰^[5-8]。当前,提倡对淤泥“减量化、无害化、资源化”应用,减量化是前提,无害化和资源化才是目的。

淤泥用于工程填筑是资源化利用的主要出路,而固化则是必要的处置措施。目前,淤泥固化方法很多,其中原位真空预压、集中板框压滤是常用的物理方法^[9];而掺入胶凝材料(石灰、水泥等)固化则是常用的化学方法^[9-16]。将淤泥处置后用作工程填料,如路基填筑或洼地回填,需要将淤泥降低到最优含水率(约塑限附近)方能达到理想的压实效果。即使经过真空预压或板框压滤后,淤泥的含水率也只能降至液限附近;如继续靠自然晾晒的方法降水,其降水速率十分缓慢。以笔者开展的预试验为例,堆载泌水后的试样质量为 38.9 kg,初始含水率为 53.4%,将其放入塑料整理箱,箱底面积为 $30\text{ cm} \times 40\text{ cm}$,淤泥初始厚度为 15 cm。将试样置于室外晾晒(最高温为 $44.8\text{ }^\circ\text{C}$,最低温为 $26.8\text{ }^\circ\text{C}$) 27 d 才能降低到塑限值(23%),如图 1 所示。

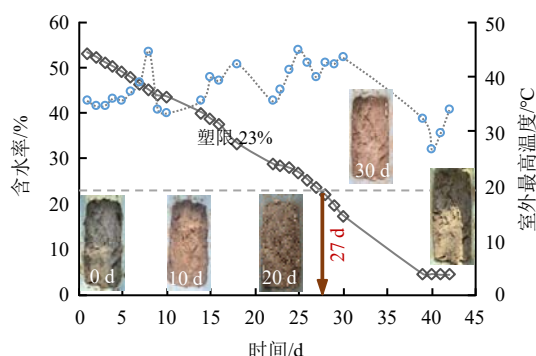


图1 自然晾晒下淤泥的水分蒸发
Fig.1 Moisture evaporation of sludge under natural condition

由此可见,在实际工程中,仅用降低含水率的方法处置淤泥,难以满足规模化连续施工需求,该技术方法缺乏市场竞争力。为提高施工效率,需要

配合使用化学固化方法(掺水泥、石灰等),但需要控制合理的淤泥初始含水率^[17-19]。过稀则消耗大量固化剂,过稠则难以将淤泥和固化剂拌和均匀。另外,淤泥的黏粒含量少,缺乏粗粒组,以粉粒组为主,掺入固化剂主要提升了胶结强度,而摩擦强度的提升幅度有限。那么,可否通过改善淤泥级配,提升固化效果呢?

磷石膏是磷化工产业中湿法生产磷酸的副产品,主要含二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),质量含量达 90%以上,还含有少许可溶磷(氟)等杂质^[20-26]。据估算,全国磷石膏库存量高达 8.2 亿 t,占据大量土地资源,严重制约了磷化工产业的健康发展^[27]。由此可见,加快磷石膏消纳,开展资源化利用研究,也是亟待破解的难题。淤泥要固化,磷石膏要消纳,用地面积要新增,三大需求形成牵引态势。

为此,本文拟以磷石膏激发矿渣形成胶凝材料理论为支撑^[16-19],以磷石膏为基本材料,掺入部分粒化高炉矿渣和生石灰,制备成磷石膏基团粒。将磷石膏基团粒和水泥掺入到淤泥中,通过磷石膏基团粒吸附淤泥中的部分自由水,提高水泥的固化效率。同时,借助磷石膏基团粒吸水凝硬后形成骨架效应,增强固化淤泥的承载能力,调控水泥固化淤泥力学性能。进而验证磷石膏基团粒和水泥粉-粒协同固化淤泥方法的可行性,揭示粉-粒协同固化淤泥的机制,为淤泥和磷石膏的资源循环利用提供科学依据和技术支持。

2 研究方案

2.1 试验材料

(1) 磷石膏

磷石膏(phosphogypsum, 简称 PG)取自宜昌中孚化工堆场,堆积密度为 0.85 g/cm^3 , 95%的颗粒小于 0.2 mm,自由含水率为 20%~30%,黏性较强,主要成分见表 1。

(2) 高炉粒化矿渣粉

试验用高炉粒化矿渣粉(ground granulated blast-furnace slag, 简称 GGBS),购自宜昌腾阔科技有限公司,是由高炉冶炼生铁时的副产物经淬冷成粒、球磨成粉的产品,主要成分见表 1。

(3) 生石灰

试验所用生石灰主要成分为氧化钙 CaO 。

(4) 硅酸盐水泥

试验用水泥是海螺牌 425 级普通硅酸盐水泥(ordinary Portland cement, 简称 OPC),主要成分见表 1。

表1 原材料的主要化学组成(单位: %)

Table 1 Main chemical components of testing materials (unit: %)

成分	SO ₃	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SrO	CuO	Al ₂ O ₃
PG	48.44	38.36	8.44	0.53	0.63	0.14	0.34	0.01	—
GGBS	6.63	40.47	30.85	0.39	0.73	1.12	0.49	0.01	14.69
OPC	4.31	62.80	21.26	1.43	3.24	0.35	1.09	0.02	5.48

(5) 淤泥

淤泥(sludge)取自湖北省宜昌市夷陵区鸦鹊岭某湖泊,呈黑灰色、流塑状,泥质细腻,含有机质及动植物残体,基本物理性质见表2。

磷石膏、高炉粒化矿渣粉、硅酸盐水泥、淤泥的粒径分布曲线如图2所示。

表2 淤泥基本物理性质

Table 2 Basic physical properties of sludge

含水率 /%	液限 /%	塑限 /%	塑性 指数	不同粒径(mm) 含量/%			有机质 含量/%	pH 值
				砂粒> 0.075	粉粒 0.005~ 0.075	黏粒< 0.005		
53.4	56	23	33	68.7	20.6	10.7	4.0	6.3

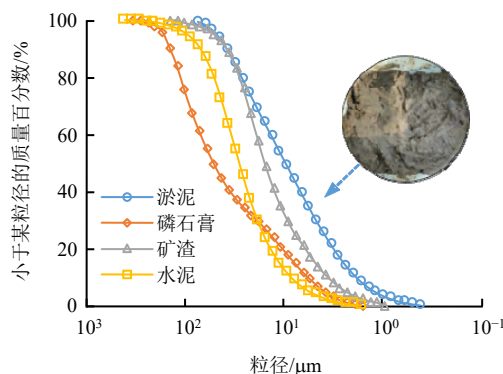


图2 试验材料的颗粒分布

Fig.2 Particle size distribution of testing materials

2.2 试样制备

2.2.1 磷石膏基团粒制备

磷石膏基团粒由磷石膏(PG)、矿渣粉(GGBS)和生石灰(CaO)按照质量比 PG: GGBS: CaO = 80: 15: 5 混合制备而成^[28]。制备方法如下: 首先, 将磷石膏、矿渣粉和生石灰干燥处理; 再使用搅拌机将磷石膏、矿渣和生石灰混合 10~12 min, 保证充分混合均匀, 批量准备 30 kg 存放于塑料整理箱中备用; 然后, 根据预期干密度(1.80 g/cm³)和压块尺寸(240 mm×115 mm×20 mm)反算所制压块混合物总质量(993.6 g), 将混合物料一次性倒入压砖机模具空腔中, 将试块压实到高度 20 mm; 最后, 将模具中的块体推出, 用破碎机将块状体破碎成粒, 利用

筛分设备分拣和打磨团粒, 得到 3 种粒径磷石膏基团粒, 分别定义为 S (1 mm< d ≤ 2 mm)、M (2 mm< d ≤ 5 mm) 和 L (5 mm< d ≤ 10 mm)。基本制备流程如图 3 所示。

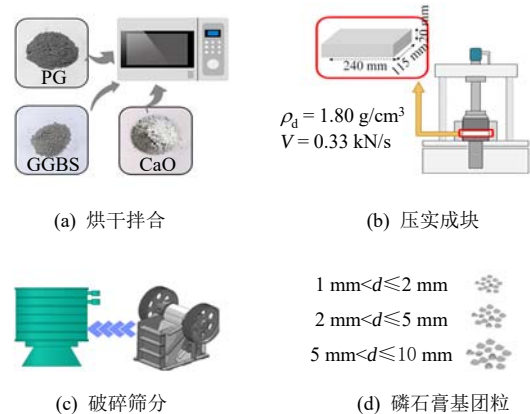


图3 磷石膏基团粒制备流程

Fig.3 Preparation process of phosphogypsum-based aggregate

2.2.2 固化淤泥试样制备

(1) 淤泥初始含水率

课题组前期以宜昌枝江市善溪冲水库疏浚淤泥为对象, 开展了机械压水速率试验^[29](见图4), 发现淤泥从含水率 262%脱水到 120%(约为 2 倍液限, 即 2w_L) 耗费 36 h, 脱水速率为 4%/h; 而从含水率 120%降到 48.5%耗时 71 h, 脱水速率为 1%/h。

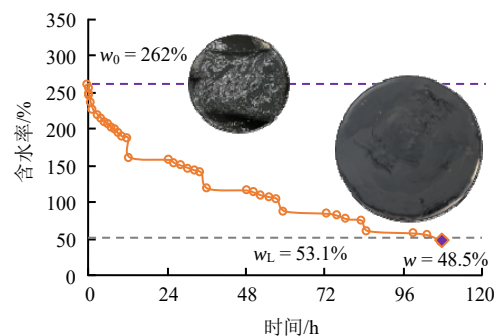


图4 机械挤压脱水

Fig.4 Dewatering under mechanical compression

淤泥脱水到 2 倍液限后, 其脱水速率明显降低, 意味着边界成本增大。考虑如下两个方面: ① 淤泥中的自由水靠重力泌出和自然蒸发后, 含水率略大于 2 倍液限, 省去了专门抽真空预压或板框压滤降水环节; ② 淤泥含水率为 1.5~2 倍液限时, 掺入粉状固化材料易于拌和均匀, 流动性较好, 通过振捣可顺畅充填洼地等不规则空间, 省去了机械碾压工艺。因此, 综合考虑技术可行和成本可控, 建议

用于工程填筑（非掩埋）的淤泥按照 1.5~2 倍液限的初始含水率制备试样相对合理。本文用淤泥液限是 56%，按照约 2 倍液限值，并考虑试验可操作性，确定将淤泥的初始含水率调整到 100%。

(2) 试样混合比例

为研究磷石膏基团粒的粒径效应，将磷石膏基团粒筛分为 $1\text{ mm}<d\leq 2\text{ mm}$ （小粒组，代号 S）、 $2\text{ mm}<d\leq 5\text{ mm}$ （中粒组，代号 M）和 $5\text{ mm}<d\leq 10\text{ mm}$ （大粒组，代号 L）3 种粒组。团粒的具体混合比例见表 3，其中，C 为对照组（control group），所有材料和比例相同，只是没有造粒。团粒的总质量比例保持不变，只是调整 S、M、L 的相对比例，比如：S-M 组、S-M-L 组是指团粒总量 15 g 不变，前者是 $7.5\text{ g}+7.5\text{ g}=15\text{ g}$ ，后者是 $5\text{ g}+5\text{ g}+5\text{ g}=15\text{ g}$ 。

表 3 试样质量混合比例（单位：g）
Table 3 Mass mixing ratios of specimens (unit: g)

粒组	干淤泥 质量	泥中 水的 质量	水泥 质量	团粒 质量	团粒组成		
					$1\text{ mm}<d\leq 2\text{ mm}$	$2\text{ mm}<d\leq 5\text{ mm}$	$5\text{ mm}<d\leq 10\text{ mm}$
S	100	100	20	15	15.0	0.0	0.0
M	100	100	20	15	0.0	15.0	0.0
L	100	100	20	15	0.0	0.0	15.0
S-M-L	100	100	20	15	5.0	5.0	5.0
S-M	100	100	20	15	7.5	7.5	0.0
S-L	100	100	20	15	7.5	0.0	7.5
L-M	100	100	20	15	0.0	7.5	7.5
C	100	100	20	15	全部是粉（不造粒）		

(3) 试样制作

按照淤泥:水泥:磷石膏基团粒=200:20:15 的湿质量比，将淤泥与水泥混合搅拌 8~10 min，再加入磷石膏基团粒搅拌 8~10 min，将搅拌均匀的试样分 3 层装入直径为 50 mm、高度为 100 mm 的圆柱形模具中，分层振动排出气泡，刮刀抹平表面后覆盖保鲜膜，密封放置于恒温恒湿箱内（温度 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $\text{RH}=95\%$ ）。养护 24 h 后脱去模具，脱模后试样再次用保鲜膜密封，继续养护至预定龄期后开展物理力学性能等相关测试，每组准备 3 个平行试样，取平均值为最终结果。

2.3 试验方法

(1) 磷石膏基团粒吸水率

取每组磷石膏基团粒 35 g 左右，共计 6 组，用湿毛巾将团粒包裹，每隔 24 h 称重 1 次，直至其称重稳定，计算吸水率 R_s 。

$$R_s = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中： m_s 为吸湿后的质量（g）； m_d 为吸湿前的质量（g）。

(2) 磷石膏基团粒的筒压强度

为防止磷石膏基团粒直接浸水养护分散，将团粒置于塑料整理箱，用空气雾化器持续通入雾化水 28 d，最终含水率约 13%。参照《轻集料及其试验方法 第 2 部分 轻集料试验方法》（GB/T 17431.2—2010）^[30]，将 3 种粒径磷石膏基团粒倒入承压筒中直至高出筒口，放置于振动台上振动 3 s，继续填料至筒口，然后再振动 5 s。装上冲压模，利用 MTS 压力机（最大量程 30 t）加载，加载速率为 300 N/s，当冲压模压入深度为 20 mm 时，记下此时的压力值。取 3 次平行试验的均值，计算方法见式（2），计算精确至 0.1 MPa。

$$f_n = \frac{p_1 + p_2}{A_c} \quad (2)$$

式中： f_n 为团粒的筒压强度（MPa）； p_1 为压入深度为 20 mm 时的压力（N）； p_2 为冲压模重量（N）； A_c 为冲压模面积， $A_c = 10\ 000\text{ mm}^2$ 。

(3) 磷石膏基团粒可溶磷（氟）浓度

将磷石膏基团粒破碎，过 3 mm 筛，筛下的团粒粉状物作干燥处理，干燥箱温度设置为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，烘干 12 h。按照固液比 1:10 配置浸出液，制备方法参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》（HJ 557—2010）^[31]。为减小试验误差，采取大样本浸出，取 100 g 粉料，添加 1 000 g 纯水，放入恒温振荡器中混合 24 h，温度设置为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，振动频率为 110 次/min，到达预定浸泡周期（1、7、14、28 d）时，使用 20 mL 注射器抽取团粒浸出液，并经滤膜（ $25\text{ }\mu\text{m}$ 孔）过滤，保存于离心试管中封存，供磷、氟浸出浓度测试使用。可溶磷和可溶氟质量浓度分别参考《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB 11893—89）^[32]和《固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法标准》（GB/T 15555.11—1995）^[33]进行测试。

(4) 无侧限抗压强度

将试样养护到预定龄期后，利用 GDS 压力试验机（最大量程为 5 t）进行无侧限抗压强度测试，加载速率为 1 mm/min。每组试样开展 3 个平行试验，取平均值作为该组试样的最终结果。

(5) 微观形貌测试方法

试样取自无侧限抗压强度试验后试样的中间破碎部分，用液氮冻干法进行前处理后，选取边长约为 1 cm 且断面平整的碎块，开展扫描电镜（scanning

electron microscope, 简称 SEM) 试验。采用日本 SU3500 扫描电镜观测其微观形貌, 加速电压为 15 keV, 试验开始前需进行表面镀金, 防止电荷积聚影响图像质量。

3 磷石膏基团粒基本性能

3.1 吸水率

磷石膏基团粒的吸水率见表 4。磷石膏基团粒吸水率在 12.3%~14.2% 之间, 平均吸水率为 13.4%, 吸水率标准差为 0.7%, 吸水特性较为稳定。充分供水条件下, 团粒第 1 天吸水量最多, 第 2 天和第 3 天吸水较少甚至不吸水。

表 4 磷石膏基团粒吸水率
Table 4 Water absorption ratio of PG aggregate

编号	初始质量/g	吸水量/g			吸水率/%	平均吸水率/%
		第 1 天	第 2 天	第 3 天		
No.1	30.5	33.6	34.2	34.3	12.3	13.4
No.2	31.6	34.7	35.7	35.9	13.5	
No.3	33.2	36.2	37.1	37.9	14.3	
No.4	36.7	40.9	41.4	41.5	12.8	
No.5	39.6	43.8	45.1	45.2	14.0	
No.6	36.3	40.6	41.3	41.3	13.5	

磷石膏基团粒吸水前呈深灰色, 放置于毛巾上吸湿后成为深黑色, 如图 5 所示, 吸湿过程没有出现掉粉现象。



图 5 磷石膏基团粒吸水前后的形态

Fig.5 Morphologies of phosphogypsum-based aggregates before and after water adsorption

3.2 筒压强度

磷石膏基团粒养护 28 d 前后的情况如图 6 所示。团粒在水雾环境中吸水水化, 雾化养护 28 d 后团粒表面水化硬化, 形成坚硬的外壳, 颜色从灰白色逐步向黑灰色转变。

磷石膏基团粒的筒压强度如图 7 所示。



图 6 磷石膏基团粒养护前后状态

Fig.6 Status of the phosphogypsum-based aggregates before and after curing

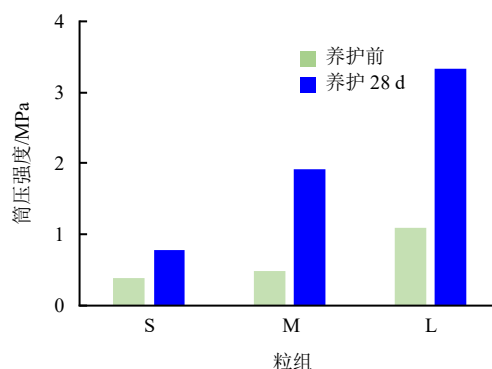


图 7 磷石膏基团粒养护前后筒压强度

Fig.7 Strength of phosphogypsum-based aggregates before and after curing

磷石膏基团粒养护 28 d 后, 强度得到了明显的提升, 粒组的尺寸越大, 强度越高; 较养护前, S、M、L 粒组养护后的筒压强度分别提升了 1.05、2.90、2.06 倍。

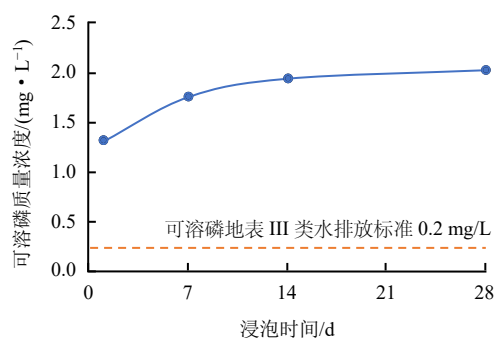
3.3 磷石膏可溶磷(氟)浓度

原状磷石膏可溶磷(氟)质量浓度随浸出时间的变化规律如图 8 所示。

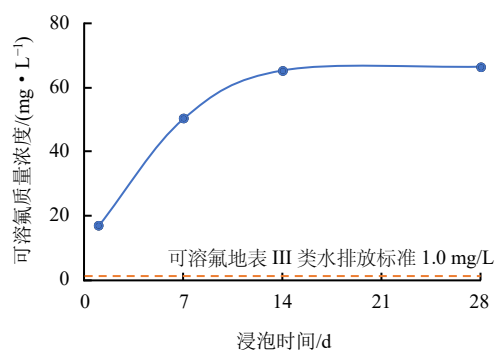
原状磷石膏可溶磷、可溶氟在浸泡前 7 d 快速溶出, 7 d 后可溶磷、可溶氟质量浓度增长率均逐步变缓; 浸泡 14~28 d 后, 可溶磷、氟的质量浓度逐渐趋于稳定, 分别为 2.0、66.5 mg/L, 远高于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) [34] 中的 III 类水排放标准。

磷石膏基团粒可溶磷、可溶氟质量浓度随时间的变化规律如图 9 所示。

磷石膏基团粒可溶磷、可溶氟污染物质量浓度随时间的延长逐渐增长, 14~28 d 时趋于稳定。浸出 28 d 后, 小粒组 (S) 磷石膏基团粒可溶磷、可溶氟质量浓度分别为 0.08、0.81 mg/L; 中粒组 (M) 磷石膏基团粒可溶磷、可溶氟质量浓度分别



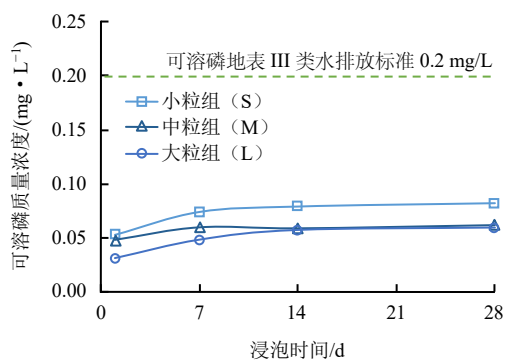
(a) 可溶磷



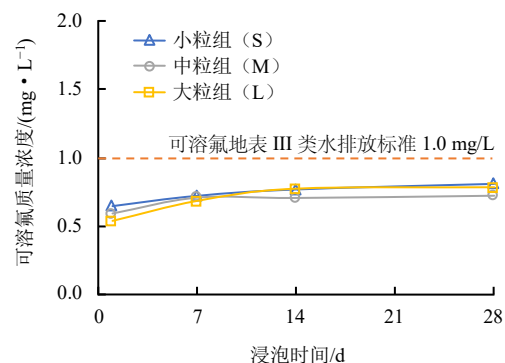
(b) 可溶氟

图 8 原状磷石膏可溶磷、可溶氟浓度

Fig.8 Soluble phosphorus and soluble fluorine concentrations of raw phosphogypsum



(a) 可溶磷



(b) 可溶氟

图 9 磷石膏基团粒可溶磷、可溶氟浓度变化

Fig.9 Soluble phosphorus and soluble fluorine concentrations of phosphogypsum-based aggregates

为 0.06、0.73 mg/L；大粒组 (L) 磷石膏基团粒可溶磷、可溶氟污染物质量浓度分别为 0.06、0.78 mg/L。所有粒径磷石膏基团粒可溶磷、可溶氟浸出质量浓度均符合地表Ⅲ类水排放标准。由此可见，将磷石膏制备成磷石膏基团粒可以有效固持磷石膏中的可溶磷和可溶氟污染物。

4 磷石膏基团粒调控固化淤泥的强度特征

4.1 团粒尺寸效应

磷石膏基团粒协同水泥固化淤泥土 28 d 的无侧限抗压强度如图 10 所示。由图可见，仅当磷石膏基团粒为 S 和 S-M 时，固化淤泥土强度高于对照组 C 试样强度，且团粒为 S-M 时固化淤泥土强度更高，表明适当粒径 ($d \leq 5$ mm) 团粒可以在淤泥土中发挥骨架效应，提升固化淤泥强度。但继续掺入大粒径团粒，形成 S-M-L 团粒组，固化淤泥土强度反而出现降低，表明保持相同团粒掺入比时，团粒尺寸超过 5 mm 强度得到削弱，这也与当团粒为 L 时强度最低的结果较为吻合。由于 S-M 团粒组合的固化淤泥土强度最大 1 054 kPa，超过了 1.0 MPa，参照《预拌流态固化土工程应用技术标准》(DBJ51/T 188—2022) [35]，可用于低层、多层建筑地基处理。

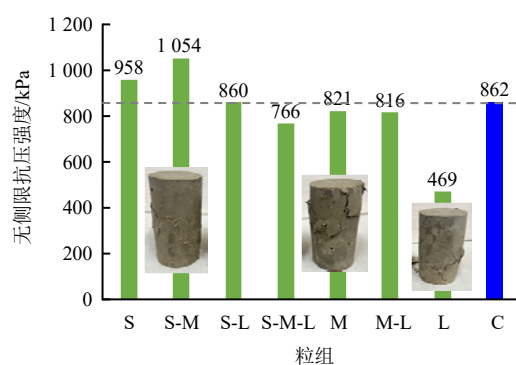


图 10 磷石膏基团粒协同水泥固化淤泥的强度

Fig.10 Strength of sludge solidified by cement and phosphogypsum-based aggregate

4.2 龄期影响和骨架效应

磷石膏基团粒协同水泥固化淤泥的强度随养护时间的变化规律如图 11 所示。

所有固化淤泥的强度都随养护时间的增加而增大。掺入 S-M 粒组的固化淤泥增加幅度最明显，提升了 111.4%。相对而言，仅掺入 L 粒组的固化淤泥强度增加幅度较小，只提升了 19.5%。

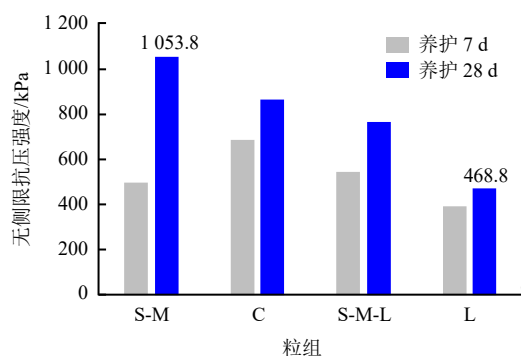


图 11 固化淤泥的强度随养护时间的变化

Fig.11 Variation of strength of solidified sludge with curing time

以对照组 C 为参照, 选择试样养护 28 d 的强度值计算团粒效应率 R_{ac} :

$$R_{ac} = \frac{UCS_a - UCS_C}{UCS_C} \quad (3)$$

式中: UCS_a 为掺入团粒的固化土强度 (MPa); UCS_C 为对照组固化土强度 (MPa)。

不同粒组配比时团粒效应率如图 12 所示。

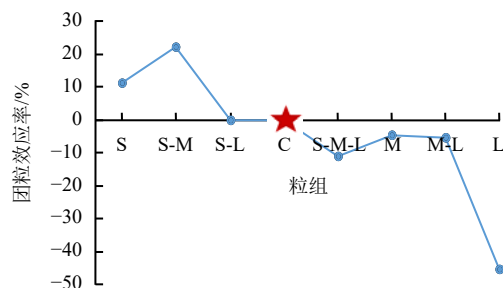


图 12 团粒效应率

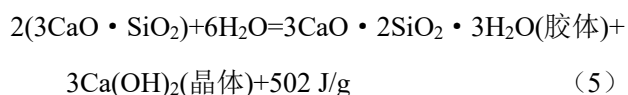
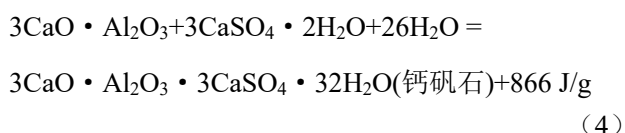
Fig.12 Aggregate effect ratio

只有掺入 S 粒组和 S-M 粒组时是正向提升, 分别提升了 11.2% 和 22.3%。其余粒组均有所下降, 特别是 L 组降低了 45.6%。

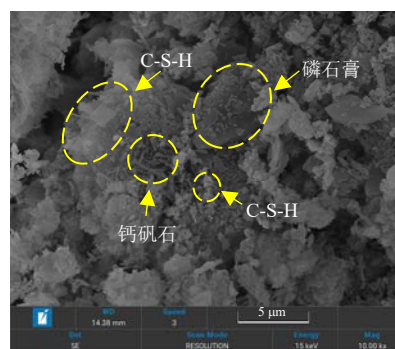
5 讨论

5.1 团粒的固持特性

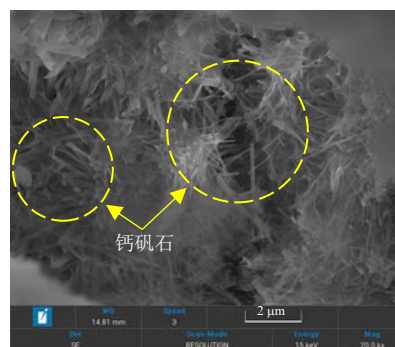
磷石膏基团粒具有吸附淤泥中的自由水, 降低其周边淤泥的含水率, 进而增强水泥固化淤泥的成效。磷石膏基团粒中矿渣粉、石灰和部分磷石膏发生反应, 生成具有膨胀充填作用的钙矾石 (见式 (4)) 和具有胶结作用的水化硅酸钙 (见式 (5))。



针状钙矾石具有微膨胀性, 既充填了孔隙, 又提高了团粒的密实度 (见图 13(b)), 进而提升了固化淤泥强度; 同时, 其封堵了孔隙, 阻滞可溶磷 (氟) 浸出。水化硅酸钙把未参与式 (4) 反应的磷石膏粉粒胶结成块或者包裹成团 (见图 13(a))。二者的联合作用, 既可以提高强度, 又可以固持可溶性磷和可溶氟等污染物。比较 S+M 粒组合与 C 组固化淤泥的可溶磷氟浓度, 前者 (可溶磷、可溶氟浓度为 0.054、0.216 mg/L) 低于后者 (可溶磷、可溶氟浓度为 0.144、0.280 mg/L), 说明磷石膏基团粒固持可溶磷和可溶氟更有优势。



(a) 团粒微观生成物



(b) 钙矾石填充孔隙

图 13 磷石膏基团粒的扫描电镜图像

Fig.13 SEM images of phosphogypsum-based aggregate

5.2 团粒的骨架效应

用磷石膏基团粒改善固化淤泥的强度, 本质是改善固化淤泥的颗粒级配, 团粒分布均匀有利于构成骨架效应。

相同掺入率下, 团粒尺寸越大, 团粒的数量就越小, 空间分布就呈现离散分布 (如图 14 中 L 组); 如果团粒尺寸过小, 则难以构建骨架, 体现不出摩擦强度的贡献量 (如图 14 中 S 组)。

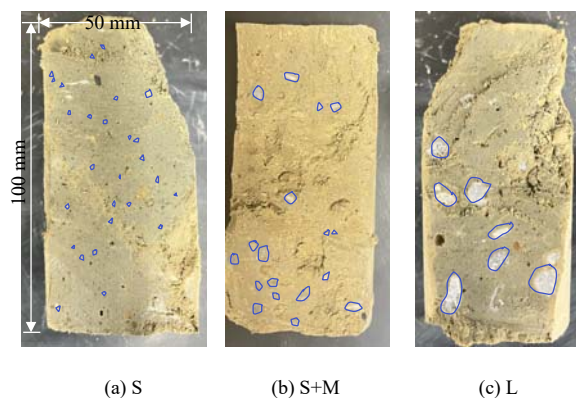


图 14 团粒骨架效应

Fig.14 Skeleton effect of aggregates

另外,团粒尺寸过大,可能会因钙矾石的膨胀效应,出现局部应力集中导致试样开裂破坏,如图 15 所示,降低了整体强度。

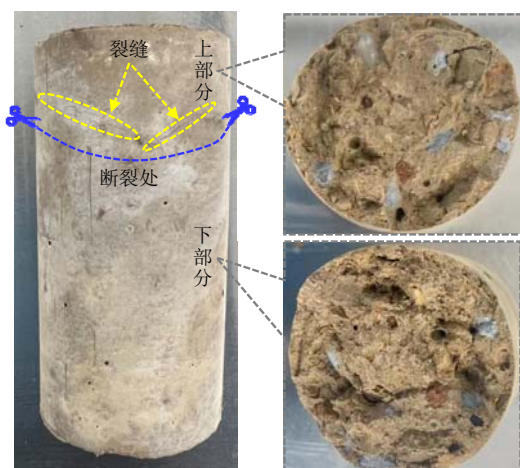


图 15 L 粒组试样横切面

Fig.15 Cross section of specimen (large size aggregate)

5.3 水泥-淤泥-团粒的界面胶结

水泥的胶结性能提升了固化淤泥胶结强度,通过磷石膏基团粒调整级配后可提高固化淤泥摩擦强度。此外,磷石膏基团粒与固化淤泥之间还存在界面胶结,其对应界面过渡区 SEM 图像如图 16 所示。由图可见,磷石膏基团粒与碎石集料在形成的界面过渡区处存在一定差异性,主要为:

(1) 相对碎石集料,磷石膏基团粒表面具有微孔,水泥与磷石膏基团粒表面二水硫酸钙和矿渣粉的活性氧化硅和氧化铝等反应,生成物一端嵌入团粒表面凹孔内,另一端胶结或包裹淤泥颗粒,架起了链接团粒和固化淤泥的桥梁,如图 17 所示,这种链接方式更有利于提升整体强度^[36]。

(2) 根据式(4)、(5)可知,磷石膏基团粒与水泥协同作用过程中可将淤泥中的自由水转变为结

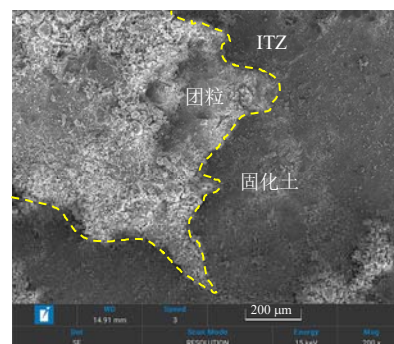


图 16 磷石膏基团粒界面过渡区 SEM 图像

Fig.16 SEM image of phosphogypsum-based aggregate interface transition zone

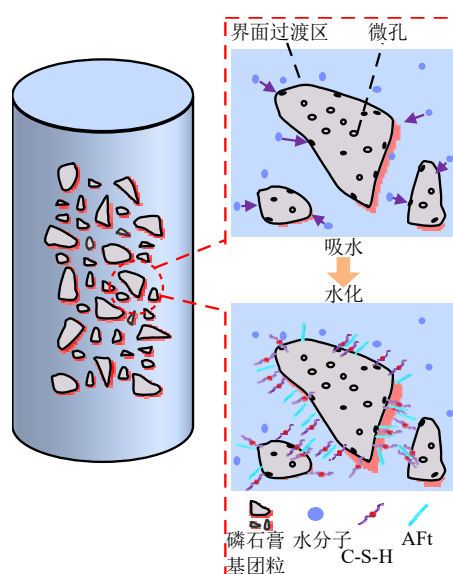


图 17 磷石膏基团粒吸水、水化机制

Fig.17 Mechanism of water absorption and hydration for phosphogypsum-based aggregate

晶水,显著降低了磷石膏基团粒周边淤泥的含水率,提升了环团粒周围的固化淤泥强度,扩大了磷石膏基团粒的影响范围。但混凝土中因碎石表面富集水膜,导致水泥-碎石交界面处浆体变稀,水化结束后界面也成为了薄弱面^[37]。

5.4 经济性比较

使用综合成本指数 P 评价经济效益是通常的做法,其评价模型表达式为

$$P = \frac{c}{f_{28}} \quad (6)$$

式中: P 为每兆帕强度成本 (元/MPa); c 为每个试样的成本 (元); f_{28} 为试样养护 28 d 的强度 (MPa)。

经计算,磷石膏基团粒 S-M 组合的综合成本指数是 0.013 3 元/MPa,而对照组 C 的综合成本数值是 0.015 3 元/MPa。需要指出的是,该成本指数还

没有考虑取消专门脱水和机械碾压施工流程的成本。由此可见，磷石膏基团粒协同水泥可以在显著提升固化淤泥效果同时提高经济效益。

表 5 材料成本
Table 5 Cost of materials

序号	材料类型	成本/(元·t ⁻¹)	补贴/(元·t ⁻¹)
1	水泥	350	—
2	生石灰	400	—
3	矿渣粉	200	—
4	磷石膏	—	50
5	磷石膏基团粒	40	—

6 结 论

(1) 磷石膏基团粒吸水性稳定，平均吸水率为 13.4%。磷石膏基团粒 M 粒组养护 28 d 后的筒压强度可达 1.91 MPa。磷石膏基团粒的可溶磷、可溶氟质量浓度远低于地表水 III 类水的排放标准，表明磷石膏基团粒能有效固持可溶磷和可溶氟。

(2) 磷石膏基团粒掺入到普通硅酸盐水泥固化淤泥中，可有效提升固化土抗压强度，特别是掺入 $d \leq 5$ mm 团粒时固化效果最好，其 28 d 的无侧限抗压强度超过 1 MPa，相对于参照组（相同掺比磷石膏-矿渣-水泥）提升了 22.3%，强度满足低层、多层建筑地基的处理要求。

(3) 磷石膏基团粒含有微孔，能吸附其周边淤泥中的自由水，提高水泥固化淤泥强度。同时，水泥能与团粒表面的二水硫酸钙和矿渣粉中活性氧化硅、氧化铝反应，生成物嵌入到团粒表面微孔，形成嵌锁胶结，增强水泥-淤泥-团粒的界面强度。

(4) 利用磷石膏基团粒协同水泥固化淤泥，既消纳了磷石膏，又科学处置了淤泥，属于“以废治废”的处置方法。同时，省去了专门脱水和机械压实的施工工艺，更加具有生态和经济效益。

参 考 文 献

- [1] 中国建筑科学研究院. GB 50007—2011 建筑地基基础设计规范[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
China Academy of Building Research. GB 50007—2011 Code for design of building foundation[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2011.
- [2] MESSINA F, FERONE C, MOLINO A, et al. Synergistic recycling of calcined clayey sediments and water potabilization sludge as geopolymer precursors: upscaling from binders to precast paving cement-free bricks[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 133: 14-26.
- [3] PENG X, ZHOU Y, JIA R, et al. Preparation of non-sintered lightweight aggregates from dredged sediments and modification of their properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 132: 9-20.
- [4] WANG T, XUE Y, ZHOU M, et al. Comparative study on the mobility and speciation of heavy metals in ashes from co-combustion of sewage sludge/dredged sludge and rice husk[J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 162-170.
- [5] 顾欢达, 陈甦. 河道淤泥的流动化处理及其工程性质的试验研究[J]. 岩土工程学报, 2002, 24(1): 108-111.
GU Huan-da, CHEN Su. Engineering properties of river sludge and its stabilization[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2002, 24(1): 108-111.
- [6] 虞志英, 张勇. 疏浚物倾抛对海洋环境影响的研究述评[J]. 海洋与湖沼, 1999, 30(4): 460-464.
YU Zhi-ying, ZHANG Yong. Overview of impact of dredged material disposal on marine environment[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1999, 30(4): 460-464.
- [7] XU Y, ZHANG C S, ZHAO M H, et al. Comparison of bioleaching and electrokinetic remediation processes for removal of heavy metals from wastewater treatment sludge[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1152-1157.
- [8] MYMRIN V, STELLA J C, SCREMIM C B, et al. Utilization of sediments dredged from marine ports as a principal component of composite material[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 142: 4041-4049.
- [9] 林小蔚, 侯豪, 刘环, 等. 清淤泥浆脱水-固化一体化工艺效果和机制研究[J]. 岩土力学, 2024, 45(2): 443-453.
LIN Xiao-wei, HOU Hao, LIU Huan, et al. Effect and mechanism of dredged mud by the integrated dewatering-curing process[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2024, 45(2): 443-453.
- [10] 章荣军, 董超强, 郑俊杰, 等. 絮凝剂和缓凝剂对水泥固化疏浚淤泥浆效率的影响研究[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(10): 1928-1935.
ZHANG Rong-jun, DONG Chao-qiang, ZHENG Jun-jie, et al. Influences of flocculant and retarder on solidification efficiency of cement in treatment of dredged mud slurry[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2019, 41(10): 1928-1935.
- [11] HUANG Y H, DONG C, ZHANG C L, et al. A dredged material solidification treatment for fill soils in East China:

- a case history[J]. **Marine Georesources & Geotechnology**, 2017, 35(6): 865-872.
- [12] 张春雷, 汪顺才, 朱伟, 等. 初始含水率对水泥固化淤泥效果的影响[J]. 岩土力学, 2008, 29(增刊 1): 567-570.
ZHANG Chun-lei, WANG Shun-cai, ZHU Wei, et al. Influence of initial water content on cement solidification effect of dredged material[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2008, 29(Suppl.1): 567-570.
- [13] 丁建文, 张帅, 洪振舜, 等. 水泥-磷石膏双掺固化处理高含水率疏浚淤泥试验研究[J]. 岩土力学, 2010, 31(9): 2817-2822.
DING Jian-wen, ZHANG Shuai, HONG Zhen-shun, et al. Experimental study of solidification of dredged clays with high water content by adding cement and phosphogypsum synchronously[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2010, 31(9): 2817-2822.
- [14] 吴俊, 征西遥, 杨爱武, 等. 矿渣-粉煤灰地质聚合物固化淤泥质黏土的抗压强度试验研究[J]. 岩土力学, 2021, 42(3): 647-655.
WU Jun, ZHENG Xi-yao, YANG Ai-wu, et al. Experimental study on the compressive strength of muddy clay solidified by the one-part slag-fly ash based geopolymer[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2021, 42(3): 647-655.
- [15] 朱剑锋, 饶春义, 庾秋水, 等. 硫氧镁水泥复合固化剂加固淤泥质土的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2019, 38(增刊 1): 3206-3214.
ZHU Jian-feng, RAO Chun-yi, TUO Qiu-shui, et al. Experimental study on the properties of the organic soil solidified by the composite magnesium oxysulfate cement-curing agent[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2019, 38(Suppl.1): 3206-3214.
- [16] 周恒宇, 王修山, 胡星星, 等. 地聚合物固化淤泥强度增长影响因素及机制分析[J]. 岩土力学, 2021, 42(8): 2089-2098.
ZHOU Heng-yu, WANG Xiu-shan, HU Xing-xing, et al. Influencing factors and mechanism analysis of strength development of geopolymer stabilized sludge[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2021, 42(8): 2089-2098.
- [17] 何俊, 王小琦, 石小康, 等. 碱渣-矿渣固化淤泥的无侧限抗压强度与微观特征[J]. 应用基础与工程科学学报, 2021, 29(2): 376-386.
HE Jun, WANG Xiao-qi, SHI Xiao-kang, et al. Unconfined compressive strength and microscopic characteristics of soft soil solidified with soda residue and ground granulated blast furnace slag[J]. **Journal of Basic Science and Engineering**, 2021, 29(2): 376-386.
- [18] 谈云志, 柯睿, 陈君廉, 等. 偏高岭土增强石灰-水泥固化淤泥的耐久性研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(4): 1146-1152.
TAN Yun-zhi, KE Rui, CHEN Jun-lian, et al. Enhancing durability of lime-cement solidified sludge with metakaolin[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2020, 41(4): 1146-1152.
- [19] FENG D, WANG J, WANG Y, et al. Experimental study on solidification/stabilisation of high-salt sludge by alkali-activated GGBS and MSWI bottom ash cementitious materials[J]. **Case Studies in Construction Materials**, 2023, 19: e02417.
- [20] EL ZRELLI R, RABAOUI L, ABDA H, et al. Characterization of the role of phosphogypsum foam in the transport of metals and radionuclides in the Southern Mediterranean Sea[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2019, 363: 258-267.
- [21] CHEN S, CHEN J, HE X, et al. Comparative analysis of colloid-mechanical microenvironments on the efficient purification of phosphogypsum[J]. **Construction and Building Materials**, 2023, 392: 132037.
- [22] YUAN J, LI Y, CHEN S, et al. Effects of phosphogypsum, superphosphate, and dicyandiamide on gaseous emission and compost quality during sewage sludge composting[J]. **Bioresource Technology**, 2018, 270: 368-376.
- [23] PÉREZ-MORENO S M, GÁZQUEZ M J, PÉREZ-LÓPEZ R, et al. Assessment of natural radionuclides mobility in a phosphogypsum disposal area[J]. **Chemosphere**, 2018, 211: 775-783.
- [24] 仲星颖, 杨建华, 董毓, 等. 某磷石膏堆场岩溶渗漏以及乌江污染影响分析[J]. 地下水, 2012, 34(1): 91-93.
ZHONG Xing-ying, YANG Jian-hua, DONG Yu, et al. Analysis of karst leakage and pollution impact of Wujiang River in a phosphogypsum storage yard[J]. **Ground Water**, 2012, 34(1): 91-93.
- [25] 黄绪泉, 赵小蓉, 唐次来, 等. 磷石膏基胶结材固结磷尾矿性能及浸出特征[J]. 环境工程学报, 2016, 10(10): 5957-5963.
HUANG Xu-quan, ZHAO Xiao-rong, TANG Ci-lai, et al. Properties and leaching characteristics of cemented phosphate tailings backfill with phosphogypsum-based cementation material[J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**,

- 2016, 10(10): 5957-5963.
- [26] 张科正, 陈舟, 陈长生, 等. 岩溶区磷石膏堆场地下水渗流与污染物运移数值模拟[J]. 中国煤炭地质, 2018, 30(5): 46-52.
- ZHANG Ke-zheng, CHEN Zhou, CHEN Chang-sheng, et al. Numerical simulation of groundwater seepage and pollutant migration in a karst area phosphogypsum dump[J]. **Coal Geology of China**, 2018, 30(5): 46-52.
- [27] 崔荣政, 白海丹, 高永峰, 等. 磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J]. 无机盐工业, 2022, 54(4): 1-4.
- CUI Rong-zheng, BAI Hai-dan, GAO Yong-feng, et al. Current situation of comprehensive utilization of phosphogypsum and its development trend of 14th five-year plan[J]. **Inorganic Chemicals Industry**, 2022, 54(4): 1-4.
- [28] 陈友伦. 磷石膏轻集料混凝土界面胶结性能研究[D]. 宜昌: 三峡大学, 2023.
- CHEN You-lun. Study on interface cementation performance of phosphogypsum lightweight aggregate concrete[D]. Yichang: China Three Gorges University, 2023.
- [29] 李文琦. 磷石膏固化底泥的力学性能与环境效应[D]. 宜昌: 三峡大学, 2023.
- LI Wen-qi. Mechanical properties and environmental effects of solidified sediment with phosphogypsum[D]. Yichang: China Three Gorges University, 2023.
- [30] 中国建筑科学研究院. GB/T 17431.2—2010 轻集料及其试验方法 第2部分: 轻集料试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- China Academy of Building Research. GB/T 17431.2—2010 Lightweight aggregates and its test methods—part 2: test methods for lightweight aggregates[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [31] 中国环境科学研究院. HJ 557—2010 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- Chinese Research Academy of Environmental Sciences. HJ557—2010 Solid waste—extraction procedure for leaching toxicity—horizontal vibration method[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2010.
- [32] 北京市环保监测中心. GB 11893—89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- Beijing Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center. GB 11893—89 Water quality—determination of total phosphorus—ammonium molybdate spectrophotometric method[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 1989.
- [33] 中国环境监测总站. GB/T 15555.11—1995 固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- China National Environmental Monitoring Centre. GB/T 15555.11—1995 Solid waste—Determination of fluoride—Ion selective electrode method[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995.
- [34] 中国环境科学研究院. GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- Chinese Research Academy of Environmental Sciences. GB 3838—2002 Environmental quality standards for surface water[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2002.
- [35] 中国建筑西南设计研究院有限公司. DBJ51/T 188—2022 预拌流态固化土工程应用技术标准[S]. 成都: 西南交通大学出版社, 2022.
- China Southwest Architecture. DBJ51/T 188—2022 Technical standard for engineering application by using premixed fluidized stabilized soil[S]. Chengdu: Southwest Jiaotong University Press, 2022.
- [36] 韩爽, 谈云志, 杨舒涵, 等. 膨胀珍珠岩调控固化淤泥物理-力学性能的方法[J]. 岩土力学, 2024, 45(11): 3324-3332.
- HAN Shuang, TAN Yun-zhi, YANG Shu-han, et al. Method of using expanded perlite to regulate physico-mechanical properties of solidified sludge[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2024, 45(11): 3324-3332.
- [37] 雷斌, 邹俊, 扶名福, 等. 混凝土 ITZ 性能及其对混凝土性能影响研究[J]. 混凝土, 2017(5): 24-28.
- LEI Bin, ZOU Jun, FU Ming-fu, et al. Research on the performance of concrete interfacial transition zone and its influence on concrete[J]. **Concrete**, 2017(5): 24-28.