

赤泥磷石膏与水泥协同固化淤泥的力学特性与微观机理

丁建文¹, 万星^{*1,2}, 高洪梅², 王志华², 焦宁¹

(1. 东南大学 交通学院, 南京 211102; 2. 南京工业大学 交通运输工程学院, 南京 210000)

摘要: 在传统水泥固化淤泥的基础上掺入赤泥与磷石膏, 以期利用大宗工业固废在水泥-黏土胶凝体系中的潜在化学活性, 实现以废治废、减小水泥用量的目标。通过系列无侧限抗压强度试验、固结不排水三轴剪切试验、柔性壁渗透试验和微观测试, 明确了淤泥复合固化土的力学性状随赤泥磷石膏配比的演化规律, 揭示了复合固化土中的微观耦合效应。结果表明: 赤泥与磷石膏掺入后可明显改善淤泥固化土的力学性能, 且二者的协同作用效果显著, 最优配比 R7.5P2.5 条件下固化土的无侧限抗压强度可提升 0.8~1.0 倍。赤泥的碱源激发作用促进了黏土矿物的溶解与火山灰反应的进行, 使得土体的颗粒胶结作用增强, 黏聚力增大, 而磷石膏促进了钙矾石的生成, 提高了孔隙密实程度, 土体屈服后的内摩擦角显著增大。此外, 磷石膏掺入使得复合固化土的破坏应变大幅提升, 塑性变形能力增强。赤泥-磷石膏-水泥复合固化土中存在碱源激发、孔隙充填与胶结破损的耦合作用, 土体力学性能的演化规律与微观耦合作用的效应特征相吻合。

关键词: 淤泥固化; 赤泥与磷石膏; 力学特性; 微观耦合效应; 协同作用

中图分类号: TU473 **文献标识码:** A

作者简介: 丁建文 (1975—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事河湖疏浚淤泥综合处置利用、工业废渣资源化利用方面的研究。E-mail: jwding@seu.edu.cn。

Mechanical Behavior and Microscopic Mechanism of Soft Clay Stabilized by Red Mud, Phosphogypsum and Cement

Ding Jianwen¹, Wan Xing^{*1,2}, Gao Hongmei², Wang Zhihua², Jiao Ning¹

(1. School of Transportation, Southeast University, Nanjing 211102, China; 2. School of Transportation Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China)

Abstract: The red mud (RM) and phosphogypsum (PG) were used to stabilize mud with traditional cement in this study, aiming to utilize potential chemical activity of industrial by-products in cement-clay cementitious system. The unconfined compressive strength (UCS) tests, consolidated undrained triaxial compression tests, hydraulic conductivity tests and microscopic tests were conducted to examine the evolution of mechanical behavior of stabilized clay with RM/PG proportions. The microscopic coupled effects in stabilized clay were clarified. The results show that addition of RM and PG improves the mechanical behavior of stabilized clay significantly, and the synergistic effects between RM and PG are remarkable. An optimal proportion of R7.5P2.5 can increase the UCS of stabilized clay by 0.8~1 times. The alkali-activation effects of RM contributes to the dissolution of clay mineral and the promotes pozzolanic reactions, resulting in stronger cementation effects of soil particles and larger cohesion. The PG contributes to the generation of ettringite and fills pores, resulting in a larger frictional angle. In addition, the failure strain of stabilized clay increases significantly with addition of PG, indicating a stronger capacity in plastic deformation. The coupled alkali-activation effects, pore-filling effects and cementation damage effects exist in RM-PG-cement stabilized clay. The evolution of mechanical behavior is consistent with microscopic coupled effects.

Key words: Mud stabilization; Red mud and phosphogypsum; Mechanical property; Microscopic coupled effects; Synergistic effects

0 引言

我国东南沿海地区分布大量淤泥, 淤泥的含水率高、强度低、压缩性大, 工程性质极差。工程中通常采用搅拌桩或旋喷桩加固, 向软弱淤泥中注入水泥等

胶凝材料以改善淤泥土的物理力学性能^[1]。然而, 由于硅酸盐水泥高耗能、高排放的特点, 采用大掺量的

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52378330, 51978159)。

收稿日期: 2025-01-15

*通信作者 (E-mail: wanxing1994@seu.edu.cn)

水泥进行固化处理已不符合低碳发展需求。近年来国内外学者致力于探寻更加绿色环保的胶凝材料，特别是将具备潜在化学活性的工业废渣用于土体改良，不仅可以释放固废堆场，亦可大幅节省水泥用量，高度实现以废治废^[2]。目前相关研究以高活性的火山灰质固废（富含活性硅、铝）为主，包括矿渣、粉煤灰、煤矸石等。如 Jongpradist 等^[3]采用粉煤灰外掺水泥固化曼谷土，发现当水泥掺量大于 10%时，粉煤灰可以有效地替代部分水泥的作用。

目前，上述高活性工业固废的综合利用水平已较高^[4]，相比之下，我国两类工业固废赤泥与磷石膏的利用水平很低，据统计赤泥的年产量约为 1 亿吨，回收利用率不足 5%，磷石膏的年产量约为 0.7 亿吨，回收利用率不足 50%^[5]。赤泥与磷石膏基本均处于露天堆存状态，对土地资源与环境保护均造成了巨大的压力。2022 年 1 月工业和信息化部等八个部门联合发文提出“提高赤泥综合利用水平”和“推动磷石膏综合利用量效齐增”。可见，赤泥与磷石膏是我国固废资源化利用研究的重点与难点。

赤泥是工业炼铝的副产品，根据炼铝工艺不同可分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥与联合法赤泥。其中拜耳法是最常用的方法，世界上 90%以上的氧化铝采用拜耳法生产^[6]。拜耳法赤泥的矿物成分主要包括赤铁矿、三水铝矿等复杂的硅酸盐，晶体稳定性较好，火山灰活性很低。但由于预脱硅和高压溶出过程中添加了氢氧化钠，拜耳法赤泥中一般存留 2~3g/L 的 Na₂O，赤泥的 pH 一般为 10.0~11.8。研究表明赤泥可作为碱性激发材料，促进水泥的水化反应与火山灰反应^[7~9]。磷石膏是湿法生产磷酸的副产品，主要化学成分为水合硫酸钙，因此磷石膏在水泥胶凝体系下可以促进水化硫铝酸钙（钙矾石，AFt）的生成。由于 AFt 的生成伴随显著的体积膨胀，混凝土或路基土中生成的 AFt 通常被视为有害物质^[10]。但对于初始含水率较高的淤泥，膨胀性 AFt 则具有积极的孔隙充填密实作用。如丁建文等^[11]发现磷石膏对淤泥固化土的强度具有显著的提升作用，且存在一最佳掺量，该最佳掺量随淤泥初始含水率的增大而增大。然而，磷石膏中含有可溶性磷(P)、氟(F)等杂质，可能会延缓水泥的凝固，降低固化土的早期强度^[12]。

由此可见，碱性赤泥可能会降低磷石膏中酸性杂质的不利影响，且赤泥的碱性物质与磷石膏的化学成分在水泥-黏土矿物胶凝体系中可能存在协同促进作用。因此，本文探讨了赤泥与磷石膏协同水泥固化淤泥的可行性，通过一系列无侧限抗压强度试验、固结不排水三轴剪切试验、柔性壁渗透试验与微观测试，研究了不同赤泥磷石膏配比条件下淤泥复合固化土宏

微观特性的演化规律，揭示了赤泥磷石膏协同水泥固化淤泥的微观机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

淤泥取自江苏省连云港市某吹填场地，其基本物理性质如表 1 所示，淤泥的液限为 62.1%，塑性指数为 29.2，属于高液限黏土。固化材料包括水泥、拜耳法赤泥与磷石膏。水泥为普通硅酸盐水泥（OPC，42.5R/N），赤泥取自山东滨州市某赤泥堆场，磷石膏取自南京六合某磷肥厂。淤泥、赤泥与磷石膏的平均颗粒粒径分别为 1.42、49、102μm。赤泥呈深红色，pH 为 10.3；而磷石膏呈灰黑色，pH 为 3.2。

表 1 淤泥的基本物理性质

Table 1 Basic physical properties of clay

| 液限 / % | 塑限 / % | 塑性指数 | 比重 | 黏粒含量 (<0.002mm) / % | 粉粒含量 (0.002-0.06mm) / % |
|--------|--------|------|------|---------------------|-------------------------|
| 62.1 | 29.2 | 32.9 | 2.78 | 55.51 | 43.87 |

如图 1 与图 2 所示，赤泥的矿物组成主要包括方解石、赤铁矿与三水铝矿等。由于拜耳法赤泥未经过高温煅烧，因此富含的矿物晶相完整，无明显弥散峰，火山灰活性低。磷石膏的主要成分为水合硫酸钙，此外含有少量磷酸盐与氟化物杂质。如表 2 所示，赤泥中氧化铁的含量较高，因此呈红色，此外赤泥中 Na₂O 的含量高达 10%，是赤泥碱性的主要来源。磷石膏中 SO₃ 占化学成分的一半以上。

表 2 试验材料的化学成分（%）

Table 2 Chemical compositions of testing materials

| 材料 | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | SO ₃ | P ₂ O ₅ |
|-----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------------------|-----------------|-------------------------------|
| 淤泥 | 20.46 | 55.59 | 5.52 | 4.97 | 2.66 | 0.36 | 0.19 |
| 水泥 | 3.50 | 17.24 | 5.76 | 66.98 | — | 3.74 | — |
| 磷石膏 | 1.28 | 8.41 | 0.37 | 34.71 | 0.31 | 51.91 | 1.30 |
| 赤泥 | 21.92 | 18.65 | 22.73 | 11.72 | 10.18 | 0.80 | 0.26 |

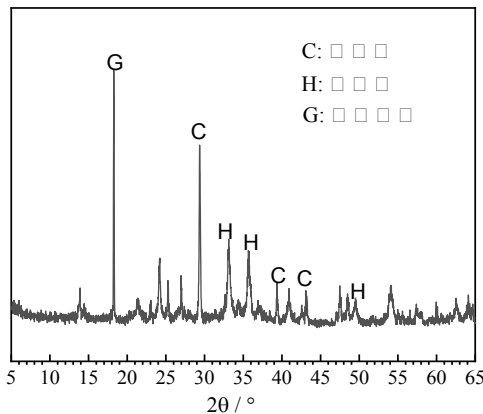


图 1 赤泥的矿物组成

Fig.1 Micromorphology and mineral composition of red mud

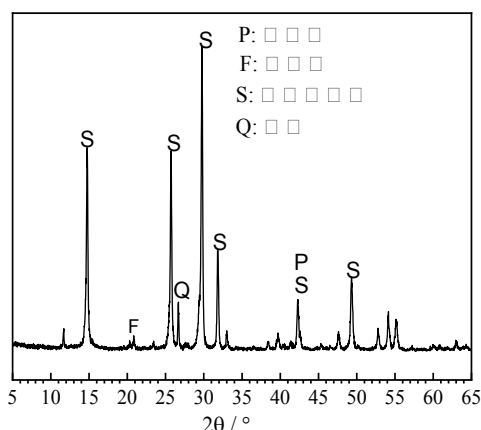


图 2 磷石膏的矿物组成

Fig.1 Micromorphology and mineral composition of phosphogypsum

1.2 试样制备与试验方法

取样淤泥的初始含水率为 80%（约为 1.3 倍液限），依据淤泥固化土的目标强度，水泥的掺量选定为干土质量的 8% [13]。考虑到赤泥（Red Mud, 简称 RM）与磷石膏（Phosphogypsum, 简称 PG）的作用与水泥胶凝体系密切相关，赤泥与磷石膏的总质量定为干土质量的 10%（水泥掺量的 1.25 倍，赤泥磷石膏的组合配比分别为 R10P0（即 10%RM+0%PG）、R7.5P2.5、R5P5、R2.5P7.5、R0P10。此外，亦开展了单掺水泥的配比试验（R0P0），作为对照基准。

制备试样时，将水泥、赤泥和磷石膏按设计比例与淤泥混合，采用自动搅拌机搅拌 5~10 分钟以保证试样均匀性。随后，将新拌的淤泥固化土装入圆柱形模具制备试样，无侧限抗压强度试样与三轴剪切试样模具的直径为 39.1mm，高为 80mm，而柔性壁渗透试样的直径为 50mm，高为 100mm。装样前模具侧壁应涂抹凡士林以便于脱模，新拌固化土分 3~4 次装入模具中，装样过程中不断振动以排除混合土内的气泡。随后，将试样放入标准养护室（20±2℃温度，95%湿度）进行初始养护，24h 后取出样品进行脱模，并用保鲜膜覆盖后再次放入标准养护室。试样达到设计养护龄期后取出开展试验。

无侧限抗压强度试验的龄期分为 3d，7d，28d，60d 与 90d，抗压仪加载速率为每分钟 1.1mm。固结不排水三轴剪切试验的龄期为 28d，采用 GDS 三轴仪，固结围压分别选取

100kPa、200kPa、400kPa、800kPa、1000kPa 与 1200kPa。采用真空泵抽气饱和与 GDS 三轴仪反压饱和相结合的方法对试验进行饱和处理，饱和过程完成后依次进行等向固结步骤与三轴压缩步骤。三轴加载的应变速率设定为 0.09% / min，当轴向应变达到约 18%时停止加载。当达到应力峰值点或轴向应变达到 15%时认为试样破坏[14]。渗透试验采用南京土壤厂研

制的 RST-1 型三轴柔性渗透仪。柔性壁渗透试验的龄期为 7d 与 28d，试验围压采用 100kPa，渗透压采用 70kPa[15]。根据《水泥土配合比设计规程》（JGJ/T 233—2011）计算固化土的渗透系数，计算式如下：

$$k = \frac{\gamma_w \cdot \Delta V \cdot H}{10 \cdot P_{st} \cdot S \cdot \Delta t} \quad (1)$$

式中 k 为固化土的渗透系数， ΔV 为 Δt 时间内的渗流量（ml）， H 为试样高度（cm）， P_{st} 为渗透（上游）压力（kPa）， S 为试样的横截面积（cm²）， γ_w 为水的重度（N/cm³）。

选取无侧限抗压强度试验完成后的破碎样品，进行冷冻干燥处理后开展化学试验与微观试验。土体的 pH 试验参照 ASTM D4972 标准，将碾碎后的土体过筛后与蒸馏水按 1:1 的比例进行混合搅拌，静置 2h 后用 pH 计进行测试。X 衍射试验（XRD）采用德国生产的布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪。连续扫描起始角为 5°，终止角为 75°，扫描速度为 0.30s/步，扫描步长为 0.02°。采用德国 Netzsch 公司生产的热重分析仪（STA 449 F5）对样品进行热重（TGA）测试分析。先将样品在恒温环境下进行 10 分钟的热平衡，采用输出压力为 0.04MPa 的氮气保护样品，测试温度范围为 20~950℃，升温速率为 5℃/min。用锤子击碎试样后选取破碎小块试样（边长约为 1cm 的小块）。经过冷冻干燥处理后，用小刀切削以暴露出样品的新鲜表面。随后，在新鲜表面进行喷金处理并进行 SEM 测试。SEM 试验采用 FEI-QUANTA-250 型号的电镜扫描仪。

2 复合固化土的力学特性

2.1 无侧限抗压强度

图 3 所示为无侧限抗压强度随赤泥磷石膏配比的变化规律（虚线 1~5 分别表示养护 3，7，28，60，90d 后单掺水泥固化土的强度）。可以看出，不同龄期条件下，掺入赤泥磷石膏后淤泥固化土的强度均有明显的提升，且赤泥与磷石膏的协同作用显著，淤泥固化土的无侧限抗压强度随着赤泥磷石膏配比呈现先增大后减小的趋势，最优配比为 R7.5P2.5（7.5%赤泥+2.5%磷石膏）。

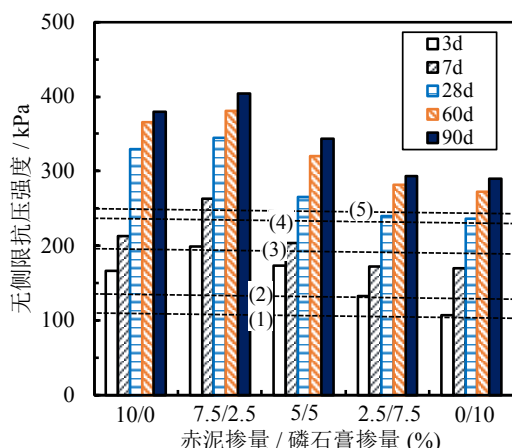


图3 淤泥复合固化土的无侧限抗压强度

Fig.3 Unconfined compressive strength of stabilized clay

为更好地表征赤泥磷石膏对淤泥固化土的强度增益, 定义了强度增长率指标 (Strength Increase Ratio, SIR), 如式 (2) 所示, 其中 $q_{u(RM+PG+OPC)}$ 为赤泥-磷石膏-水泥复合固化土的无侧限抗压强度, $q_{u(OPC)}$ 为单掺水泥固化土的无侧限抗压强度。

$$SIR = \frac{q_{u(RM+PG+OPC)} - q_{u(OPC)}}{q_{u(OPC)}} \quad (2)$$

如图4所示为不同赤泥磷石膏配比条件下的强度增长率 SIR , 曲线 (1) ~ (3) 分别表示养护 3, 7, 28 天后 SIR 的演化趋势。最优赤泥磷石膏配比条件下, SIR 的值介于 0.8~1.0 之间, 当磷石膏的掺量超过 5% 后, SIR 出现了急剧下降, 其中养护 3d 后 SIR 的下降趋势更为显著, 特别是配比为 R0P10 时 SIR 甚至出现了负值, 这表明仅添加 10% 的磷石膏对早期强度造成了负面作用。这可能是由于水泥掺量较低, 胶凝体系相对较弱, 磷石膏中富含的磷、氟等杂质对水化反应存在抑制作用。随着养护时间增加, 此负面作用减弱, SIR 变为正值。

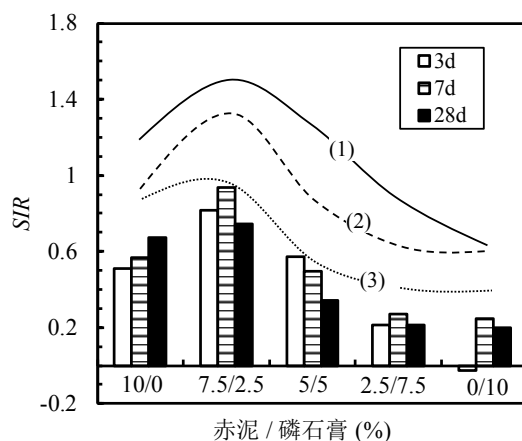
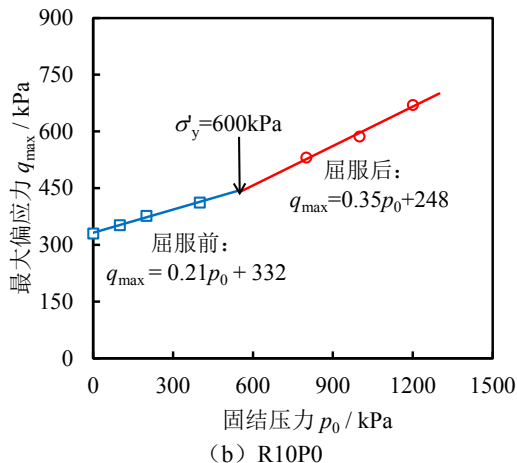
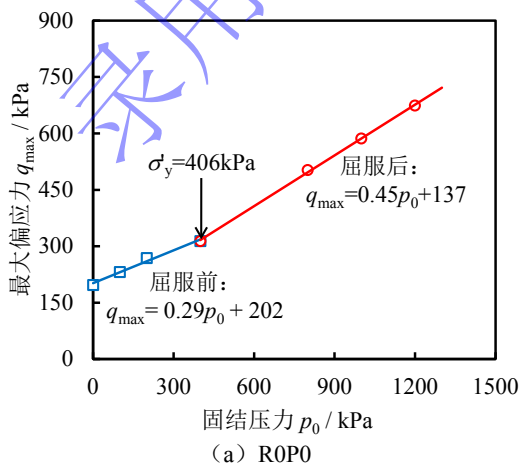


图4 不同赤泥磷石膏配比条件下强度增长率的演化

Fig.4 Evolution of strength increase ratio with RM/PG proportions

2.2 抗剪强度包线与强度指标

如图5所示, 结构性淤泥固化土抗剪强度包线具有明显的分段特征, 蓝色与红色实线分别表示土体屈服前后的强度包线, 箭头处为固化土的结构屈服点。土体屈服前拟合线截距 A_1 较大, 斜率 K_1 较小, 黏聚力发挥主要作用; 屈服后, 拟合线的截距 A_2 较小, 但斜率 K_2 较大, 表明颗粒胶结大幅破坏, 土体摩擦力发挥主要作用。可以注意到, 不同赤泥磷石膏配比试样的抗剪强度包线存在显著差异。当赤泥掺量较高时, 土体屈服前后的截距 A_1 均较大, 表明土体的颗粒胶结程度较高, 黏聚力较大, 特别是当掺入 10% 赤泥时, 试样屈服后拟合线截距 A_2 仍高于 200kPa, 表明该配比条件下抗剪强度的黏聚分量占比更高, 而摩擦分量占比则相对较低, 拟合线的 K_1 与 K_2 值相对较低。随着赤泥掺量降低与磷石膏的掺量增加, 截距 A_1 与 A_2 不断减小, 且固化土的屈服应力不断降低, 屈服点前移, 但屈服后的拟合线斜率 K_2 明显增加, 这表明磷石膏掺量较高时, 土体屈服后的摩擦作用更为显著。



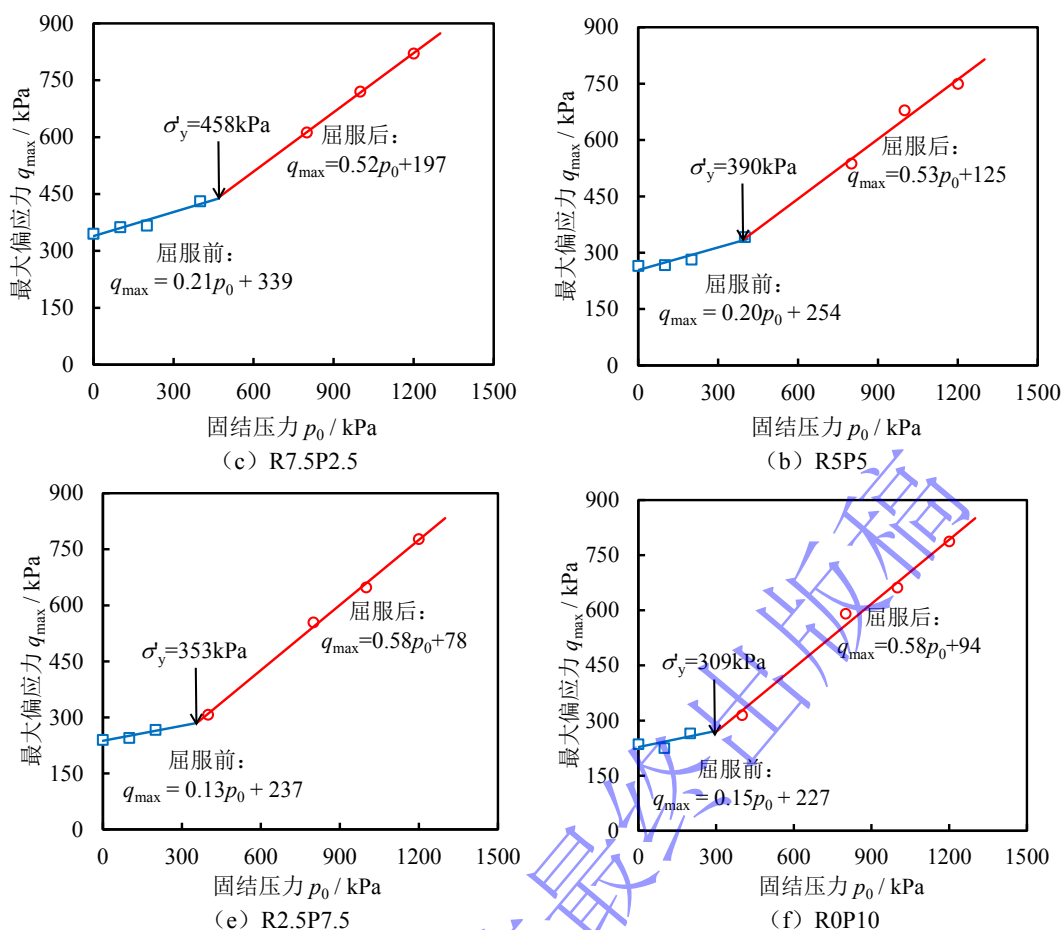


图 5 不同赤泥磷石膏配比条件下最大偏应力随固结压力的变化

Fig.5 Development of maximum deviatoric stress with consolidated pressure at different RM/PG proportions

图 6 为屈服前后黏聚力与内摩擦角随赤泥磷石膏配比的变化情况。可以看出，赤泥的掺入增加了屈服前后的黏聚力 c_1 与 c_2 ，随着赤泥掺量的减小与磷石膏掺量的增大， c_1 与 c_2 显著降低。随着 R10P0 配比变为 R0P10， c_1 由 160kPa 减小至 108kPa， c_2 也由 90kPa 减小至 38kPa。如图 6 (b) 所示，赤泥磷石膏

掺入对屈服前摩擦角的影响不显著，这是由于屈服前黏聚力发挥主要作用，颗粒团簇间摩擦力的贡献较小。而屈服后阶段，随着磷石膏掺量的增大，固化土的内摩擦角 φ_2 由 9.4° 增大至 13.5° ，增长幅度约为 44%。这表明磷石膏外掺使得土体颗粒团簇间的摩擦作用增大，土体的密实程度增加。

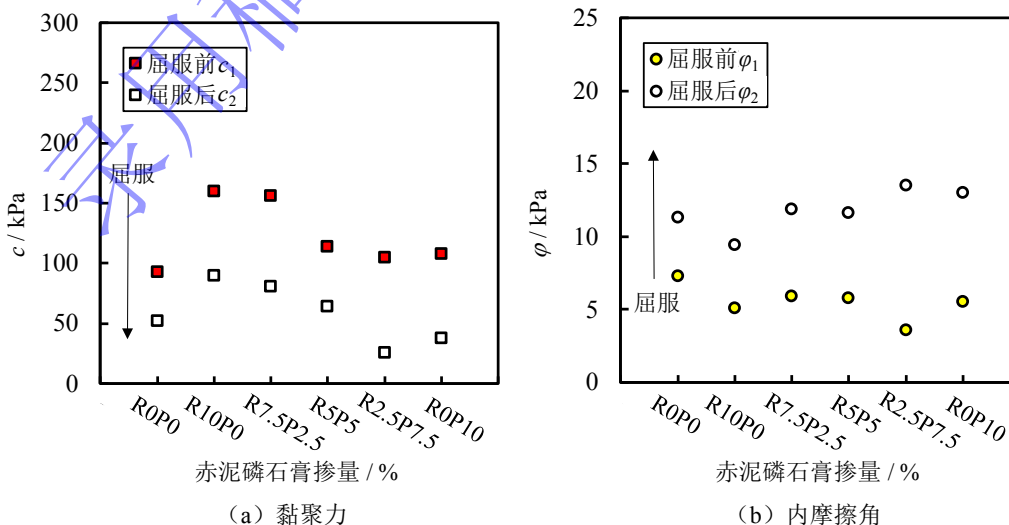


图 6 固化土抗剪强度指标随赤泥磷石膏配比的变化

Fig.6 Changes of shear strength index with RM/PG proportions

2.3 变形与破坏特征

固化土的强度越高，脆性越强，破坏应变越小。如图 7 所示，本文采用 Du 等^[16]提出的幂函数方法描述破坏应变与抗压强度间的关系。可以看出，对于单掺水泥或双掺水泥-赤泥的试样，幂函数的拟合效果良好， R^2 为 0.82。但当掺入磷石膏后， ε_f-q_u 曲线上移，特别掺入 10% 的磷石膏时， ε_f-q_u 曲线明显位于其他拟合曲线的上方。这表明掺入磷石膏后，可以在维持强度的情况下，大幅提升破坏应变，增强固化土的塑性变形能力。

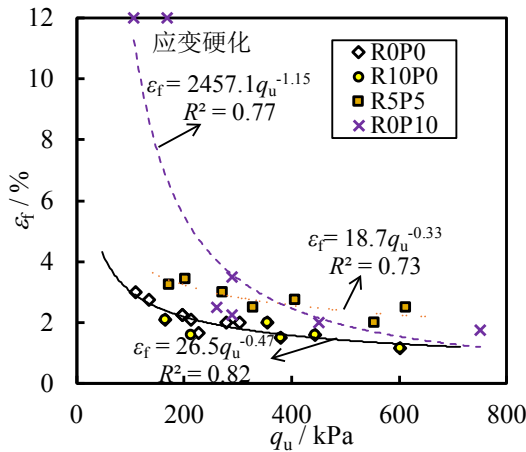


图 7 破坏应变与无侧限抗压强度的关系

Fig.7 Relationship between failure strain and UCS

图 8 为不同固结围压条件下固化土的破坏应变随赤泥磷石膏配比的变化情况，其中虚线 (1) ~ (3) 表示单掺水泥固化土的破坏应变。当掺入 10% 赤泥时，淤泥固化土的破坏应变降低，表明赤泥增强了土体脆性，但随着磷石膏掺量的增大，破坏应变持续增长，当磷石膏掺量达到 10% 时，破坏应变介于 4~6% 之间。这表明磷石膏掺量越高，土体的塑性变形能力越强，延展性较高。此外，随着围压的增大，对土体变形的抑制作用增强，土体的破坏应变也逐渐增大。

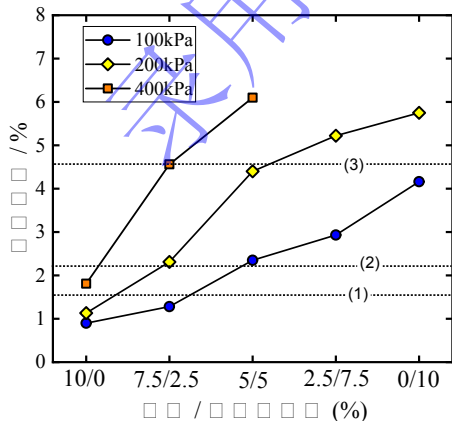


图 8 淤泥固化土破坏应变的演化规律

Fig.8 Evolution in failure strain of stabilized clay

如图 9 所示，100kPa 围压作用下，试件均呈现局部剪切破坏特征，磷石膏掺量较高时可观察到双剪

破坏面。200kPa 围压作用下的破坏模式基本相似，随着赤泥掺量的降低与磷石膏掺量的增大，局部剪切的破坏面减小，逐渐演变为单锥破坏。高围压 (1200kPa) 作用下，赤泥掺量较高的试样仍表现为典型的单剪切面破坏特征，但破坏模式更加局部化。磷石膏掺量较高的试样则为明显的剪胀破坏，尽管在部分试样中仍可以观察到剪切面的轮廓，但高围压限制了剪切过程中固化土的变形和剪切破坏面的发展，破坏面未贯通而整体表现为剪胀破坏。剪切破坏模式与破坏应变 (图 8) 的演化规律较为吻合。

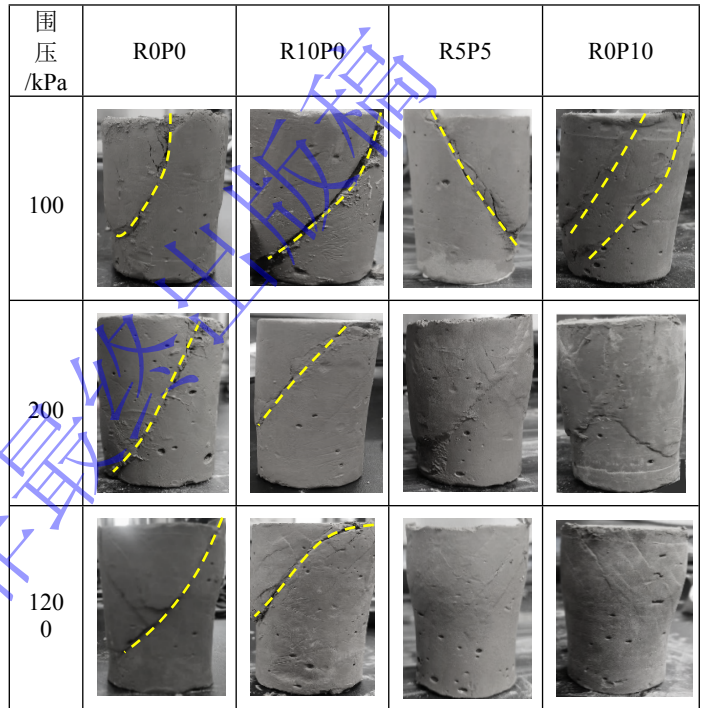


图 9 复合固化土的剪切破坏特征

Fig.9 Shear failure characteristics of stabilized clay

2.4 渗透系数

根据 Feng^[17]提出的方法预测未加固淤泥的渗透系数 k ，如式 (3)，其中 e 为淤泥的孔隙比， d 为黏粒含量 (粒径小于 0.002mm)， A_c 为土体活性指数。计算可知，淤泥的渗透系数为 7.1×10^{-7} cm/s。

$$k=6.54 \times 10^{-9} \left(\frac{e/d}{A_c+1} \right)^4 \quad (3)$$

如图 10 所示，单掺水泥时淤泥固化土的渗透系数为 4.9×10^{-7} cm/s (养护 7d) 与 2.9×10^{-7} cm/s (养护 28d)，相较未加固淤泥，渗透系数有所降低。掺入 R10P0、R7.5P2.5 与 R5P5 配比的赤泥磷石膏使得渗透系数减小，但当磷石膏掺量超过 5% 时，固化土的渗透系数反而增加。这可能是由于赤泥与磷石膏掺入促进了网状水化硅酸钙与充填膨胀性 AFt 的生成，阻碍了部分连通渗流路径，特别是簇状 AFt、土体颗粒团粒与网状 C-S-H 交错等易形成不连通的孔隙结构，使得渗透系数进一步减小。但随着磷石膏掺

量的进一步增加，AFt 的过量生长膨胀可能导致部分团粒产生微裂隙，使得部分团粒内部孔隙变为团粒间连通孔隙，从而使得渗透系数显著增大。随着养护龄期由 7d 增长至 28d，复合固化土的渗透系数下降了 1.2~1.9 倍，当磷石膏掺量为 10% 时，养护 28d 的渗透系数与养护 7d 时几乎相同。

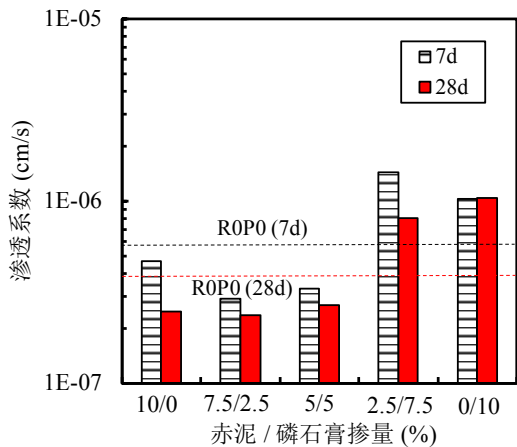


图 10 复合固化土的渗透系数
Fig.10 Permeability of stabilized clay

3 微观机理

3.1 pH 与 XRD 测试成果

表 3 为淤泥固化土养护 28d 后的 pH 值。可以注意到 pH 随碱性赤泥的掺入（R10P0）显著提高，并随着酸性磷石膏比例的增加而逐渐降低。由于水泥掺量相对较低（8%），单掺水泥固化土的 pH 值为 11，相对较低。10% 赤泥的掺入使得 pH 值增加了约 0.5，当 2.5% 磷石膏取代赤泥后，固化土的 pH 值显著降低，回落到与单掺水泥固化土相近。随着赤泥含量的进一步降低，pH 值的降低不明显。

表 3 养护 28d 淤泥固化土的 pH

Table 3 pH of stabilized clay after 28 days curing

| 配比 | R0P0 | R10P0 | R7.5P2.5 | R5P5 | R2.5P7.5 | R0P10 |
|----|-------|-------|----------|-------|----------|-------|
| pH | 10.94 | 11.35 | 10.97 | 10.89 | 10.78 | 10.74 |

图 11 为不同赤泥磷石膏配比条件下淤泥复合固化土的 XRD 谱图。固化土的水化产物主要包括衍射峰 $2\theta=29.5^\circ$ 以及 $2\theta=34.9^\circ$ 处的水化硅酸钙（C-S-H）与 $2\theta=8.9^\circ$ 处的钙矾石（AFt）。C-S-H 的峰值强度随着赤泥掺量的降低而降低，这是由于孔隙溶液 pH 值降低导致黏土矿物中活性成分的溶出速率降低，火山灰反应减弱^[18]。另一方面，随着磷石膏掺量增加，钙离子（ Ca^{2+} ）和硫酸盐离子（ SO_4^{2-} ）含量增大，AFt 的生成量显著增加。但当磷石膏掺量达到 7.5% 时，可观察到部分未反应的石膏峰，表明进一步生成 AFt 的化学条件不充分。如式（4）所示，水合铝酸钙

（C-A-H）在生成 AFt 的过程中必不可少。由于水泥掺量较低时，水泥矿物溶解出的铝离子较少，并且由于水泥掺量较低碱性环境弱，黏土矿物中的铝离子亦难以溶出，因此反应体系中的活性铝离子较少，部分磷石膏无法参与化学反应。这表明水泥胶凝体系是磷石膏参与化学反应并发挥作用的關鍵前提条件。

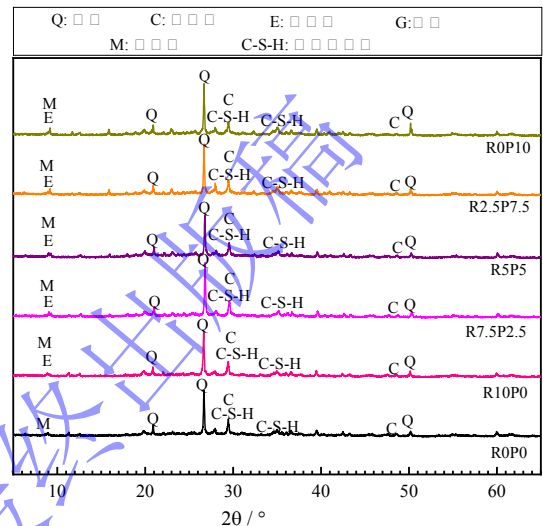
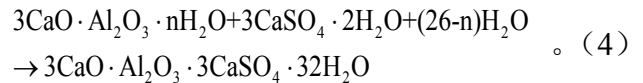


图 11 不同赤泥磷石膏配比条件下固化土的 XRD 图谱
Fig.11 XRD pattern of stabilized clay with different RM/PG proportions

3.2 TGA 测试成果

图 12 为淤泥复合固化土的热重试验结果，其中实线为样品质量随温度的变化曲线（TG），而虚线为 TG 曲线对温度的一阶导数（DTG）。在 DTG 曲线中可以观察到两个明显的失重峰 50~100℃ 与 650~700℃。低温失重峰 50~100℃ 主要包括自由水的蒸发，C-S-H 相的一次脱水和 AFt 相的一次脱水（生成单硫型水化硫铝酸钙 AFm）。250~300℃ 之间亦可以观察到不太显著的失重峰，主要与 AFm 脱水与 C-S-H 的二次脱水有关^[19]。赤泥与磷石膏掺入后，低温失重峰明显增强，表明 C-S-H 和 AFt 的生成量增加。特别是当磷石膏的掺量较高时（R2.5P7.5），由于生成了大量的 AFt，低温失重峰大幅增强。高温失重峰 650~700℃ 主要与碳酸盐的分解有关^[20]，碳酸盐的主要来源为淤泥中的黏土矿物。同时，由于淤泥的初始含水率较高，固化土的孔隙比较大，二氧化碳的侵蚀（与氢氧化钙的反应）亦可能生成了一定的碳酸盐。可以注意到随着磷石膏掺量的增加，高温失重峰减弱，这可能是由于过量酸性磷石膏掺入消耗了部分氢氧根离子，减少了体系中氢氧化钙的含量，从而阻碍了碳化反应。此外，图 12（a）中在 400~540℃ 区间可以检测到氢氧化钙（CH）的

失重峰，该峰随着磷石膏的掺量的增加逐渐消失，但在 150℃左右出现了新的石膏（水合硫酸钙）的失重

峰，这表明磷石膏掺量较高时，部分磷石膏未参与反应，这与 XRD 测试得出的结论相一致。

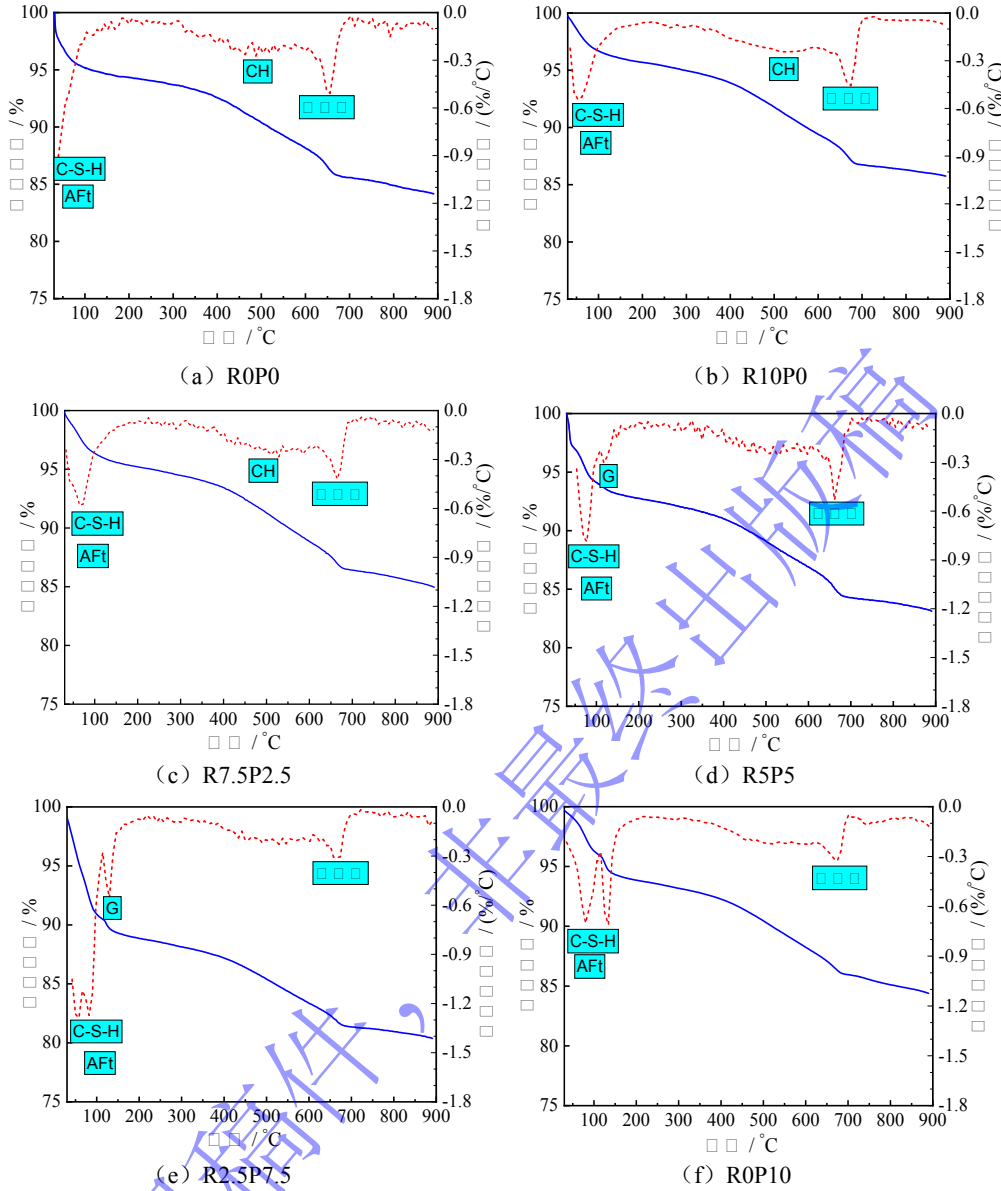


图 12 不同赤泥磷石膏配比条件下淤泥固化土的热重测试结果

Fig.12 Thermogravimetry testing results of stabilized clay with different RM/PG proportions

3.3 SEM 测试

不同赤泥磷石膏配比条件下淤泥复合固化土的 SEM 照片如图 13 所示。当单掺水泥时，土颗粒被少量水化 C-S-H 凝胶覆盖，但颗粒团粒之间存在许多细小的孔隙。掺入 10%的赤泥后的试样的微观形态整体不变，但水化产物数量明显增加，微观结构更为致密。赤泥中的碱性物质提高了体系的 pH，促进了黏土矿物中活性硅铝离子的溶解与火山灰反应的进行。但赤泥本身的火山灰活性很低，几乎不参与反应，在图中可以观察到部分未反应的赤泥颗粒。当赤泥与磷石膏的比值变为 7.5/2.5 时，固化土的微观形貌显著不同。土颗粒表面不仅覆盖致密的 C-S-H 网状凝胶，孔隙中还可观察到大量的针棒状 AFt，这也解释

了赤泥磷石膏配比从 10/0 变为 7.5/2.5 时固化土强度显著提升的原因。此外，在图中可以看到宽约 2μm 的大孔隙，这主要是由于 AFt 生成与生长过程中的体积膨胀造成了颗粒胶结的挤压损伤破坏。随着赤泥掺量进一步减小与磷石膏掺量进一步增加，C-S-H 凝胶的生成量减少，而 AFt 的生成量则继续增加，挤压孔隙变得更加贯通。可以推断挤压孔隙与 AFt 的膨胀力、颗粒的胶结强度等有关，随着赤泥/磷石膏比例的降低，由于 pH 降低火山灰反应减弱，颗粒胶结减弱，但 AFt 的体积膨胀更为显著。颗粒胶结抑制膨胀的能力更弱，挤压孔隙的面积变大。当磷石膏含量超过 5%时，大孔隙消失，但试样的总体微观结构变得更为松散。这可能是由于在磷石膏掺量较高的

情况下，养护早期即有大量 AFt 生成。生成的 AFt 覆盖了黏土颗粒，阻碍了其与水泥石的充分接触，减缓了水化反应的速度。此外，由于水泥掺量较低，早期胶结发展较慢，而 AFt 的过量膨胀产生了较多的挤压孔隙，使得颗粒的胶结团聚更为困难，整体微观结构较为松散。

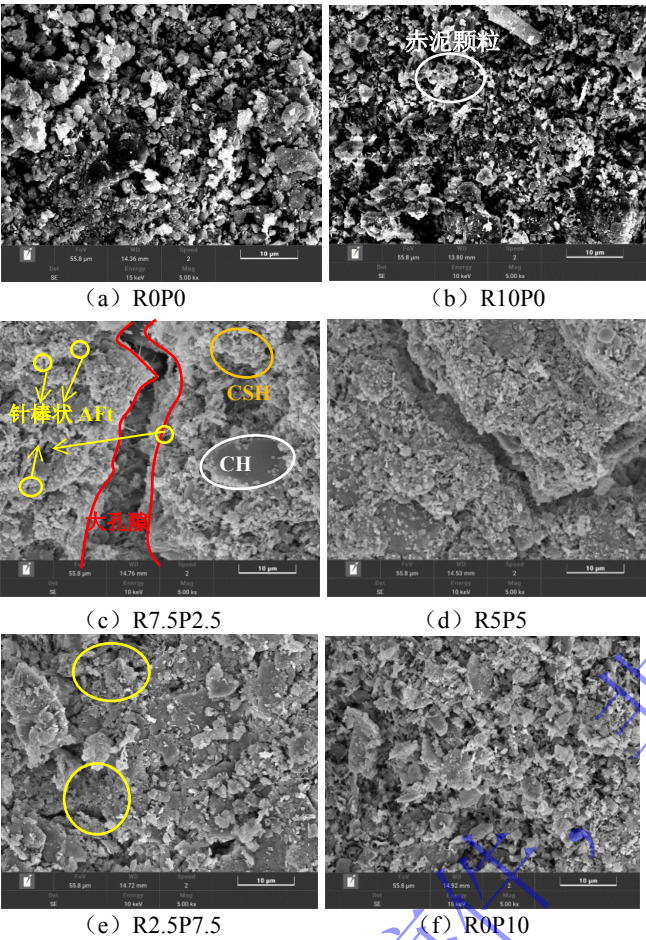


图 13 不同赤泥磷石膏配比固化土的 SEM 图像

Fig.13 SEM images of stabilized clay with different RM/PG proportions

3.4 微观耦合作用探讨

根据上文可推断，赤泥-磷石膏-水泥复合固化土中同时存在碱源激发、孔隙充填与胶结破损的耦合作用。首先，碱性赤泥的掺入提升了胶凝体系的 pH 值，促进了火山灰反应与土体颗粒的胶结作用，赤泥的作用类似于碱性激发剂（可类比硅酸钠等），通过提供碱性成分，提升了整体的火山灰反应水平。磷石膏的掺入提供了附加的硫酸根离子与钙离子，显著促进了 AFt 的生成，AFt 大多以团簇状形式分布于孔隙中，主要发挥了孔隙充填作用，提升了土体孔隙结构的密实度。但在胶结性土体中，簇状 AFt 的生长膨胀、以及延迟 AFt 生成可能会造成胶结的局部损伤，产生局部的微观开裂。

结合图 4，可以推测得出图 14 的微观耦合作用演化示意图。随着赤泥掺量的减小与磷石膏掺量的增

大，赤泥的碱源激发作用逐渐减弱（此处假定为线性关系），火山灰反应与胶结水平降低，而 AFt 的充填密实作用与胶结破损作用逐渐增强。微观耦合效应随赤泥磷石膏配比的演化规律与复合固化土抗压强度的演化趋势较为吻合。

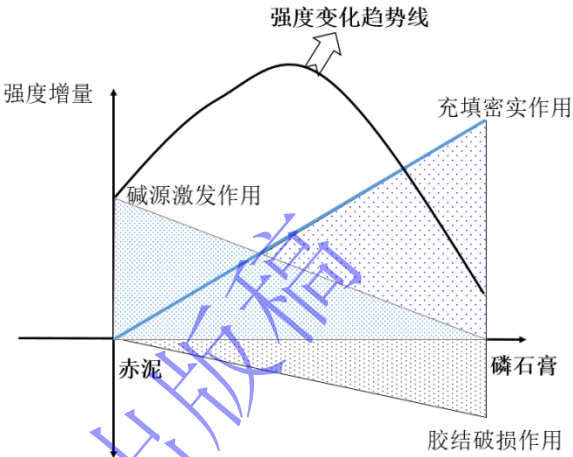


图 14 微观耦合效应演化趋势

Fig.14 Evolution of microscopic coupled effects

4 结论

为解决淤泥固化水泥用量高以及工业固废赤泥磷石膏利用率低的问题，研究了赤泥磷石膏协同水泥固化淤泥的可行性，以期降低水泥用量，实现以废治废。通过力学试验研究了淤泥复合固化土的强度-变形-渗透性状，通过微观试验揭示了赤泥磷石膏与水泥协同固化淤泥的微观耦合效应，探讨了复合固化土宏观力学特性演化的内在原因。主要研究结论如下：

- (1) 赤泥与磷石膏掺入后可明显改善淤泥固化土的力学性能，且二者的协同作用效果显著。赤泥与磷石膏在最优配比（R7.5P2.5）条件下，淤泥复合固化土的无侧限抗压强度可提升 0.8~1.0 倍。
- (2) 赤泥的掺入增加了淤泥固化土的黏聚力，随着磷石膏掺量的增加，土体的黏聚力逐渐减小，但土体屈服后的内摩擦角显著增大。
- (3) 赤泥的掺入增强了土体的颗粒胶结作用，同时脆性增加。而磷石膏掺入可在维持强度的前提下大幅提升破坏应变，显著增强土体的塑性变形能力。
- (4) 碱性赤泥的掺入提升了体系的 pH 值，促进了火山灰反应与胶结性水化产物 C-S-H 的生成，而磷石膏的掺入显著促进了充填性水化产物钙矾石的大量生成。
- (5) 赤泥-磷石膏-水泥复合固化土中存在碱源激发、孔隙充填与胶结破损作用的微观耦合效应，微观耦合效应随赤泥磷石膏配比的演化规律与强度性状较为吻合。

参考文献:

- [1] 朱伟, 张春雷, 高玉峰, 等. 海洋疏浚泥固化处理土基本力学性质研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2005, 39(10): 1561-1565. (ZHU Wei, ZHANG Chun-lei, GAO Yu-feng, et al. Fundamental mechanical properties of solidified dredged marine sediment[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2005, 39(10): 1561-1565.)
- [2] 金佳旭, 秦志发, 刘磊, 等. 工业固废-水泥固化腐殖土的力学响应和微观机制[J]. 岩土工程学报, 2024, 46(11): 2410-2419. (JIN Jia-xu, QIN Zhi-fa, LIU Lei, et al. Mechanical response and micro-mechanism of humus soil solidified by industrial solid waste-cement [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2024, 46(11): 2410-2419.)
- [3] JONGPRADIST P, JUMLONGRACH N, YOUWAI S, et al. Influence of fly ash on unconfined compressive strength of cement-admixed clay at high water content[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 22(1): 49-58.
- [4] 肖忠明, 王昕. 工业废渣在水泥生产中的应用[M]. 中国建材工业出版社, 2009.
- [5] WAN X, DING J W, MOU C, et al. Role of red mud and phosphogypsum in cement-stabilized dredged soil with different water and cement contents. Construction and Building Materials, 418, 135396.
- [6] 景英仁, 景英勤, 杨奇. 赤泥的基本性质及其工程特性[J]. 轻金属, 2001, 4: 20-23.
- [7] 周显, 胡波, 童军, 等. 赤泥基土壤聚合物固化重金属的机理研究[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(S1): 239-243. (ZHOU Xian, HU Bo, TONG Jun, et al. Mechanism of heavy metal stabilization by red mud-based geopolymer [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, 42(S1): 239-243.)
- [8] KIM Y S, TRAN T Q, KANG G O, et al. Stabilization of a residual granitic soil using various new green binders." Construction and Building Materials, 2019, 223: 724-735.
- [9] OU X D, ZENG Y C, JIANG J, et al. Experimental research on the properties of foamed mixture lightweight soil with red mud. Case Studies in Construction Materials, 2022, 17, e01673.
- [10] 何文正, 徐林生. 硫酸盐侵蚀作用下隧道衬砌时变力学行为研究[J]. 岩土工程学报, 2021, 43(6): 1010-1018. (HE Wen-zheng, XU Lin-sheng. Time-dependent mechanical behavior of tunnel linings under sulfate attack [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2021, 43(6): 1010-1018.)
- [11] 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 on solidification of dredged clays with high water content by adding cement and phosphogypsum synchronously[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, 31(9): 2817-2822.)
- [12] 杨沛浩. 磷石膏的综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(1): 13-15. (YANG Pei-hao. Comprehensive Utilization of Phosphogypsum[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2009, 27(1): 13-15.)
- [13] CHIAN S C, NGUYEN S T, PHOON K K. Extended strength development model of cement-stabilized clay[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2016, 142(2), 06015014.
- [14] ASTM, Designation: D4767. Standard test method for consolidated undrained triaxial compression test for cohesive soils[S]. ASTM, West Conshohocken, PA, USA, 2011.
- [15] 李凯, 章定文, 曹智国. 碳化作用对水泥固化/稳定化铅污染土渗透特性的影响[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(S2): 117-120. (LI Kai, ZHANG Ding-wen, CAO Zhi-guo. Effects of carbonation on permeability characteristics of cement-stabilized/ solidified lead-contaminated soil [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, 41(S2): 117-120.)
- [16] DU Y J, WEI M L, JIN F, et al. Stress-strain relation and strength characteristics of cement treated zinc-contaminated clay [J]. Engineering Geology, 2013, 167: 20-6.
- [17] FENG T W. Compressibility and permeability of natural soft clay sand surcharging to reduce settlements [D]. Urbana, Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign;1991.
- [18] 宁建国, 黄新, 许晟. 土样 pH 值对固化土抗压强度增长的影响研究[J]. 岩土工程学报, 2007, 29 (1): 98-102. (NING Jian-guo, HUANG Xin, XU Sheng. Effect of pH value of soil on strength increasing of the stabilized soil [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2007, 29 (1): 98-102.)
- [19] TABET W E, CERATO A B, MADDEN A S E, et al. Characterization of hydration products' formation and strength development in cement-stabilized kaolinite using TG and XRD. Journal of Materials in Civil Engineering, 2018, 30(10): 04018261.
- [20] 王东星, 王宏伟, 王瑞红. 活性 MgO-粉煤灰固化淤泥微观机制研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2019, 38(S2): 3717-3725. (WANG Dong-xing, WANG Hong-wei, WANG Rui-hong. Micro-mechanisms of dredged sludge solidified with reactive MgO-fly ash [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2019, 38(S2): 3717-3725.)