◆研究开发与生态设计◆

高炉矿渣基固化剂固化磷石膏制备路基填料

王尹涛[1]，陈汉昭[1,2]，聂云祥[1]，李德高[2]

（1. 昆明理工大学 化学工程学院 云南省磷化工节能与新材料重点实验室/云南省磷资源技术创新中心，云南 昆明 650500；
2. 云南云天化股份有限公司 研发中心，云南 昆明 650228）

［摘 要］针对湿法磷酸副产磷石膏大量堆存带来的环境问题，探索其资源化利用新途径，提出以工业固废高炉矿渣为主，协同生石灰和水泥组成复合固化剂，用于固化磷石膏制备路基填料。通过系统实验，优化固化剂配比，评估其力学性能与环境安全性，并结合微观表征揭示固化机制。主要结论如下：固化剂由1.2%生石灰、1%水泥和4%高炉矿渣组成，所制备的磷石膏路基填料7 d无侧限抗压强度达0.86 MPa，满足工程要求，且吸水率低、压实度高；浸出液pH稳定在9以下，可溶磷、氟浓度分别符合GB 3838—2002Ⅱ类和Ⅳ类限值，重金属离子未检出或为微量，符合GB/T 14848—2017标准要求；XPS、FT-IR、XRD和SEM分析表明，固化体系中生成钙矾石、硅酸三钙和C-S-H凝胶，有效包裹磷石膏颗粒，氟元素以难溶CaF_2形式固化，从而提升力学性能并降低环境风险；在高速公路应用试验路段各项力学与环保指标均达标，证实该固化剂具备规模化应用前景，可实现磷石膏与高炉矿渣的双重资源化利用。

［关键词］磷石膏；高炉矿渣；固化剂；路基填料
［中图分类号］X705；U414 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2026）01-0017-09

Application of blast furnace slag based curing agent for solidifying phosphogypsum to prepare subgrade filler

WANG Yintao[1], CHEN Hanzhao[1,2], NIE Yunxiang[1], LI Degao[2]

(1. *Yunnan Key Laboratory of Energy Conservation and New Materials in Phosphorus Chemical Engineering, Yunnan Technological Innovation Center of Phosphorus Resources, Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming* 650500, *China*; 2. *R & D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*)

Abstract: Based on the environmental issues caused by the large-scale stockpiling of phosphogypsum as a byproduct of wet-process phosphoric acid production, the new approaches for its resource utilization is studied. A composite curing agent primarily composed of industrial waste—blast furnace slag, supplemented with quicklime and cement, is developed for solidifying phosphogypsum into subgrade filler. Through systematic experiments, the optimal agent ratio is determined, its mechanical properties and environmental safety are evaluated, and the solidification mechanism is elucidated via microscopic characterization. Key findings include: The agent consists of 1.2% quicklime, 1% cement, and 4% blast furnace slag. The resulting phosphogypsum subgrade filler achieves a 7 day unconfined compressive strength of 0.86 MPa with low water absorption and high compaction, meeting engineering requirements. The leachate pH remains stable below 9, with soluble phosphorus and fluoride concentrations complying with GB 3838—2002 class II and IV limits respectively, while heavy metal ions are undetected or present at trace levels, meeting GB/T 14848—2017 standards. XPS, FT-IR, XRD, and SEM analyses reveal the formation of ettringite, tricalcium silicate, and C-S-H gel in the solidification system, effectively encapsulating phosphogypsum particles. Fluorine is immobilized in the form of insoluble CaF_2, enhancing mechanical performance and reducing environmental risks. Highway application trials demonstrate that all mechanical and environmental indicators meet requirements, confirming the agent's potential for large-scale utilization and enabling dual resource utilization of phosphogypsum and blast furnace slag.

Key words: phosphogypsum; blast furnace slag; curing agent; subgrade filler

收稿日期:2025-10-29

作者简介:王尹涛(1997—),男,山东青岛人,在读硕士研究生,研究方向为磷化工节能减排。
通信作者:李德高(1981—),男,云南昭通人,正高级工程师,研究方向为精细磷化工及道路工程;
聂云祥(1993—),男,云南曲靖人,副教授,研究方向为磷化工节能减排。

基金项目:云南省基础研究计划项目(202301BE070001-051;202401AT070379)

磷石膏是湿法磷酸生产过程中的副产物，其堆放处置不仅占用土地，也会污染周围环境[1-2]。2024年3月25日工业和信息化部等七部门印发的《磷石膏综合利用行动方案》指出：到2026年，磷石膏综合利用率达到65%，在满足使用功能和安全环保要求的前提下，推动以磷石膏为原料生产水稳基层材料、路基材料、路基加固材料等。

磷石膏是一种气硬性材料，强度低，耐水性差，不能直接作为路基填料，但在其他活性混合材料固化下，其力学性能及环保性可以得到大幅度提升[3]。因此，寻找到一种性能优良的固化材料对磷石膏固化改性是将其用作路基填料的关键。赵明星等[4]采用硅酸盐水泥、聚丙烯酸钠和减水剂作为固化剂固化磷石膏作路基填料，添加适量聚丙烯酸钠可提高路基填料的抗压强度，当聚丙烯酸钠掺量为0.2%时，试样的7 d无侧限抗压强度为5.37 MPa，达到JTG/T F20—2015中水泥稳定材料的要求；随着聚丙烯酸钠掺量增加，试样浸出液中的F^-浓度明显降低，而Cr^{3+}与可溶磷的浓度呈现缓慢下降趋势，各组固化路基填料试样浸出液中的Cr^{3+}、可溶磷浓度均未超过GB 8978—1996规定的最高限值。纪小平等[5]采用甲基硅酸钠、硅酸钠和乳化剂制备固化剂固化磷石膏作路基填料，研究了不同质量比固化剂对固化磷石膏试样力学性能和环境风险的影响，试样的抗压强度随固化剂掺量的增加而提升，固化剂掺量为2%时，养护7 d试样的抗压强度是磷石膏的9.8倍；掺0.5%固化剂的试样浸出液可溶磷、氟含量满足GB 5085.3—2007规定限值。赵梦等[6]将由煅烧磷石膏、水泥、石灰和磷石膏组成的无机结合料用作路面基层材料，确定结合料中煅烧磷石膏、水泥、石灰和磷石膏最优质量配比为10∶7∶2∶82，该配比可有效消耗磷石膏，且强度满足JTG/T F20—2015交通荷载的路面基层和底基层对材料7 d无侧限抗压强度要求。张太玥等[7]采用水泥、矿渣粉、粉煤灰和减水剂对磷石膏进行改性，改性后的磷石膏胶凝材料抗压强度是原状磷石膏的2倍，软化系数提高0.3，其水化产物（C-S-H）凝胶是体系强度提高的关键。敖翔等[8]利用生物炭固化磷石膏中的磷，综合考察了生物炭用量、初始pH、反应时间和温度对固化效果的影响，并揭示了生物炭对磷的固化机制。生物炭磷固化量最大值13.20 mg/g，提高反应温度和初始pH有利于生物炭固化磷石膏浸出液中的磷。水中游离的Ca^{2+}与表面带负电的生物炭结合，对水体中的磷酸根进行化学吸附，生成絮状的羟基磷灰石沉淀是控制磷石膏浸出液中磷浓度的主要机制。大量研究多聚焦于传统力学性能上的提升，且受限于材料成本难以规模化利用。磷石膏作路基填料不仅需要合格的抗压强度，也需要综合评估路基填料的吸水率及其浸出液pH和污染物等环境风险指标，且在控制和评估试样浸出液中可溶磷、氟浓度的同时也要兼顾Cr、Pb、As等重金属离子的相关环保要求。

鉴于此，本研究创新地提出基于高炉矿渣、生石灰和水泥配制的固化剂固化磷石膏作路基填料。综合考察路基填料的力学性能及浸出液各项环境风险指标，确定固化剂最优配方；揭示了高炉矿渣基固化剂对于磷石膏的固化机制；并通过工业实践验证，实现固体废弃物高炉矿渣和磷石膏利用的双重目的。

1 实验部分

1.1 实验原料

一级生石灰，主要成分为CaO。325级矿渣硅酸盐水泥，通过XRF（X射线荧光光谱仪）分析，主要化学成分为w(CaO) 59.03%、w(SiO_2) 18.79%、w(Al_2O_3) 6.81%和w(MgO) 3.53%。高炉炉渣（S95级）来自曲靖市耀呈物资综合利用有限公司，主要化学成分为w(CaO) 38.11%、w(SiO_2) 26.79%和w(Al_2O_3) 15.24%。磷石膏来自云南天安化工有限公司，主要成分为$CaSO_4\cdot 2H_2O$，伴随少量$CaHPO_4\cdot 2H_2O$和SiO_2，磷石膏浸出液的pH为3.36，可溶磷、氟质量浓度分别为11.27、7.30 mg/L。

1.2 固化磷石膏路基填料试样的制备方法

1） 准备混合料 将磷石膏与固化剂（高炉矿渣、生石灰、水泥）倒入砂浆搅拌机中混合均匀，加水搅拌均匀得到混合料。

2） 混合料击实成型及试样脱模 采用多层击实法成型制备路基填料试样，一层击实后，将试样层面“拉毛”后再继续装入混合料，重复操作完成各层击实；击实后试样应不高出筒顶面5 mm，削平试样表面，并使用电动脱模仪将试样脱出。

3） 养护 将脱出的试样用保鲜膜密封裹紧，放入恒温恒湿养护箱（温度（20 ± 2）℃、相对湿度≥95%），分别养护7、14、28 d取出，进行检测。

1.3 实验分析和表征方法

1） 实验分析 磷石膏原料于45 ℃烘干至恒质量，调节不同水含量的试样与其拌匀，根据JTG 3430—2020《公路土工试验规程》[9]击实实验确定磷石膏的最佳水含量和最大干密度。根据JTG

E51—2009《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》[10]方法，对路基填料试样进行无侧限抗压强度测试。试样的浸出液毒性根据HJ 557—2010《固体废物浸出毒性浸出方法　水平振荡法》[11]进行检测，并测定滤液的pH；使用ICP-OES检测滤液中重金属离子浓度，采用离子色谱仪测得可溶磷、氟质量浓度。根据环保固化材料的强度要求GB 18599—2020《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》[12]，稳定化处理后的固体废物用作填埋场覆盖材料时，要求7 d无侧限抗压强度≥0.35 MPa，实际工程常提高至≥0.5 MPa以确保稳定性；试样压实度≥95%，满足路基工程要求；平均吸水率＜15%，满足一般路基抗水损害要求。根据GB 3838—2002《地表水环境质量标准》、GB/T 14848—2017《地下水质量标准》，所有行业排放污水的pH应控制在6～9，对液体中污染物均有不同类别限值要求[13-14]。

2）表征分析　X射线衍射（XRD，BRUKER-D2 Phaser型）用于试样成分物相分析；X射线荧光光谱分析（XRF，Rigaku ZSX Primus型）进行元素含量分析；扫描电镜（SEM，ZEISS Sigma-300型）观察磷石膏固化反应前后的微观形貌变化；傅里叶红外光谱（FT-IR，Thermo Fisher Scientific iS20型）分析材料表面的官能团及化学键变化；X射线光电子能谱（XPS，Thermo Scientific K-Alpha型）分析材料表面元素的化学态及配位环境。

2　结果与讨论

2.1　最佳水含量

通过击实实验确定磷石膏作路基填料的最大干密度和最佳水含量，结果如图1所示。由图1可知，曲线峰值对应的最大干密度为1.53 g/cm³，最佳$w(H_2O)$为17%。在大型施工过程中，$w(H_2O)$应控制在17%～18%，因此本实验选择$w(H_2O)$17%用于配制固化磷石膏路基填料试样。

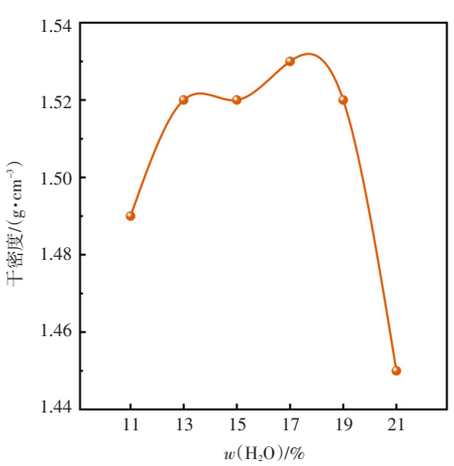


图1　磷石膏干密度–水含量曲线

Fig. 1　Dry density-moisture content curve of phosphogypsum

2.2　生石灰掺量的影响

固定固化剂中高炉矿渣掺量（与磷石膏干基质量比，下同）8%、水泥掺量5%，调整固化剂生石灰掺量固化磷石膏。试样养护不同龄期抗压强度如表1所示。由表1可知，试样抗压强度均超过0.5 MPa，且随养护龄期的增加逐渐上升。在试样水化过程中，磷石膏中残余的磷、氟杂质沉淀为磷酸盐和其他化合物；会在试样颗粒表面形成保护层，阻碍试样进一步水化，导致试样早期抗压强度较低[15]。随着生石灰掺量增加，试样抗压强度均呈先增加后降低的趋势。加入生石灰可以中和试样中阻碍水化反应的磷、氟等杂质，促进水化反应，随着水化产生的胶凝结构逐渐密实，试样抗压强度增强，但生石灰掺量过多，冗余的水化产物产生膨胀效应，使试样内部结构出现微裂缝，从而降低抗压强度[16]。在生石灰掺量为1.2%时，试样28 d抗压强度最高，达到6.47 MPa。

表1　生石灰掺量对试样抗压强度的影响

Table 1　Effect of quicklime content on the compressive strength of the sample

生石灰掺量/%	7 d抗压强度/MPa	14 d抗压强度/MPa	28 d抗压强度/MPa
0.4	1.03	2.16	2.67
0.8	1.30	2.00	3.66
1.2	1.99	5.16	6.47
1.6	3.24	5.65	5.98
2.0	2.85	5.54	5.63

不同生石灰掺量固化剂固化磷石膏试样的压实度、平均吸水率、浸出液pH、28 d浸出液的离子浓度见图2。由图2a.可知，固化磷石膏试样的干密度处于1.53～1.55 g/cm³，变化波动较小，压实度均达到100%以上。压实度超过纯磷石膏，是因为矿渣填充原料颗粒间的空隙，同时体系反应的水化产物可以胶结颗粒，进一步减少空隙，促进试样形成更紧密的结构。由图2b.可知，试样的平均吸水率随着生石灰掺量增加呈现先下降后小幅度上升的趋势。生石灰的添加促进试样水化反应的进程，水化产物填充在试样内部孔隙中，降低试样的吸水率。当生石灰掺量为1.2%时，试样平均吸水率最低，为10.15%。由图2c.可知，试样浸出液pH均呈现出先下降后小幅度上升并持续稳定波动的趋势。不同

生石灰掺量的试样浸出液 0 d 的 pH 处于 12.45 ~ 12.69，彼此差距较小。生石灰呈强碱性，遇水反应生成 $Ca(OH)_2$，导致试样浸出液初始 pH 较高。早期试样中的硫酸盐、磷酸盐等酸性物质的反应更剧烈，导致浸出液 pH 在 0 ~ 14 d 快速下降，随着固化体系内反应持续进行，生成凝胶物质包裹酸性离子，同时碱性物质释放使得 pH 逐步回升并趋于稳定。>14 d 后，不同生石灰掺量配制的固化剂固化磷石膏试样浸出液 pH 均高于 9。由图 2d.可知，生石灰掺量为 0.4%、0.8%、1.2%、1.6%、2.0%时 28 d 浸出液中 P 质量浓度分别为 0.018 8 mg/L、0.715 6 mg/L、未检出、0.097 6 mg/L、0.251 0 mg/L，除 0.8%生石灰掺量外，其余均达到Ⅳ类用水标准（≤0.3 mg/L）；可溶 F 质量浓度分别为 3.4、2.6、1.7、3.0、2.8 mg/L，生石灰的主要成分 CaO 会与磷石膏中可溶磷、氟反应生成 $Ca_3(PO_4)_2$、CaF_2 等难溶沉淀 [17]。As 均未检出；Cd 质量浓度在生石灰掺量 2.0%时为 0.000 1 mg/L，其余未检出。只有生石灰掺量 1.2%时，固化试样浸出液氟质量浓度低于Ⅳ类用水标准限值（≤2.0 mg/L）。碱性环境促使重金属形成氢氧化物沉淀，重金属离子大部分未检出或为微量，均符合相关标准。

生石灰掺量为 1.2%的固化剂固化试样的抗压强度和压实度均达标，平均吸水率最低。此外，生石灰掺量为 1.2%的固化试样的浸出液 pH 同比较低，且可溶 F 质量浓度只有生石灰掺量为 1.2%时达标。因此选择生石灰掺量 1.2%配制固化剂，兼顾抗压强度、pH 稳定性和环保性。

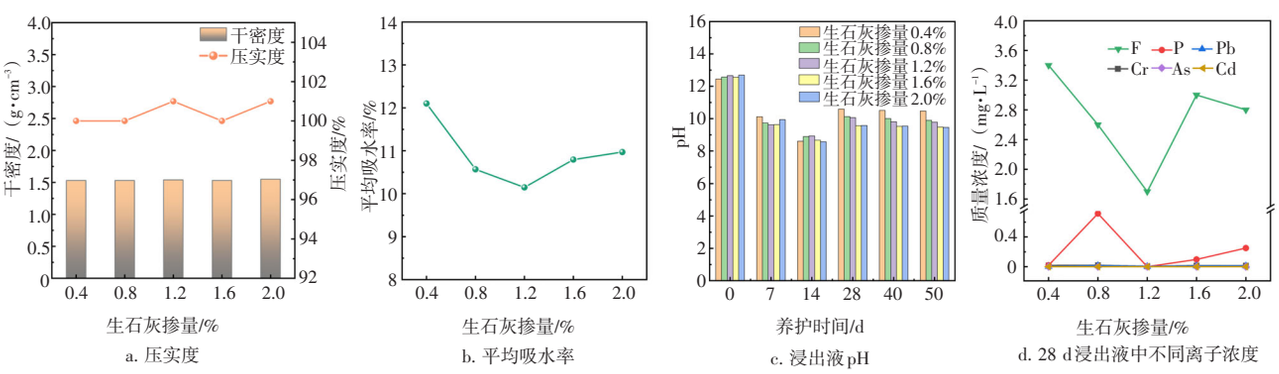


图 2　不同生石灰掺量固化剂固化磷石膏试样的压实度、平均吸水率、浸出液 pH、28 d 浸出液中不同离子浓度

Fig. 2　Compaction degree，average water absorption rate，pH and different ion concentrations of the 28 d extracted solution of phosphogypsum samples cured with different quicklime content curing agent

2.3　水泥掺量的影响

固定高炉矿渣掺量 8%、生石灰掺量 1.2%，调整水泥掺量固化磷石膏。所得试样抗压强度如表 2 所示。由表 2 可知，试样抗压强度均达到 0.5 MPa 以上，且随养护龄期的延长而增长。当水泥掺量 > 2%时，试样的抗压强度随水泥掺量的增加呈上升趋势，水泥的水化产物充填在骨架内部，与试样交叉共存，形成更致密的整体结构，从而提升体系的抗压强度。

表 2　水泥掺量对试样抗压强度的影响

Table 2　Effect of cement content on the compressive strength of the sample

水泥掺量/%	7 d 抗压强度/MPa	14 d 抗压强度/MPa	28 d 抗压强度/MPa
1	1.69	1.92	2.32
2	0.88	0.96	1.10
3	1.14	2.70	3.27
4	1.46	2.85	4.59
5	1.99	5.16	6.47

不同水泥掺量固化剂固化磷石膏试样的压实度、平均吸水率、浸出液 pH、28 d 浸出液中不同离子浓度见图 3。如图 3a.所示，试样的干密度处于 1.52 ~ 1.54 g/cm³，其压实度均满足路基材料要求（≥95%），水化产物填充试样内部孔隙，提高试样的密实度。如图 3b.所示，试样的平均吸水率随固化剂水泥掺量的增加呈现先下降后小幅度上升的趋势。低水泥掺量下，未完全水化的水泥水化过程会吸附试样中的游离水，且水泥水化产物少，无法有效填充试样内部孔隙，因此试样具有较大吸水率；随着水泥掺量提高，试样内部产生水化硅酸钙凝胶等水化产物填充在试样内部孔隙中，降低试样的吸水率 [18]。当水泥掺量 1%时平均吸水率最高，达到 11.85%，但仍未超过 15%，表明材料具备优异的抗水损害能力，适用于多雨地区路基。由图 3c.可知，试样浸出液 0 d 的 pH 随着水泥掺量的增加而上升。浸出液在 14 d 内 pH 下降幅度各有不同，当

水泥掺量为2.0%时，试样浸出液的pH下降幅度最大，由12.08下降至7.86；当水泥掺量为3%时，试样浸出液的pH下降幅度最小，由12.37下降至8.91。不同水泥掺量的固化剂固化试样浸出液pH值均稳定在略高于9。由图3d.可知，在固化剂中水泥掺量为1%、2%、3%、4%、5%时，试样浸出液中可溶F质量浓度分别为1.8、1.9、1.8、1.8、1.7 mg/L，未超过Ⅳ类用水限值；P质量浓度均未超过Ⅱ类用水限值（≤0.1 mg/L）；重金属方面，浸出液中Cr、As、Cd、Pb大部分未检出或为微量，均符合相关标准限值。

当固化剂中水泥掺量为1%时，试样的力学性能、吸水率和环境风险均已达标，浸出液pH同比最低，稳定在9.16。此外，使用低掺量水泥可以降低资源消耗，减少CO_2排放。因此配制固化剂时选择水泥掺量为1%。

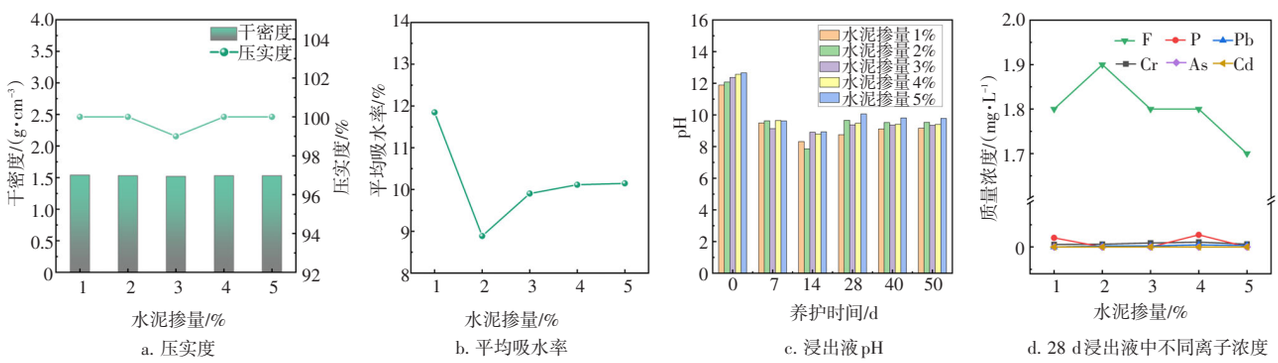


图3　不同水泥掺量固化剂固化磷石膏试样的压实度、平均吸水率、浸出液pH、28 d浸出液中不同离子浓度

Fig. 3　Compaction degree，average water absorption rate，pH and different ionconcentrations of the 28 d extracted solution of phosphogypsum samples cured with different cement content curing agents

2.4　高炉矿渣掺量的影响

固定固化剂中水泥掺量1%、生石灰掺量1.2%，调整高炉矿渣掺量，所得试样的抗压强度如表3所示。由表3可知，试样的抗压强度均达到0.5 MPa以上，随着高炉矿渣掺量提高，试样的抗压强度均呈上升趋势。高炉矿渣为试样体系引入更多的硅铝化合物活性成分，促进体系生成C-S-H凝胶和钙矾石，这些产物填充试样内部孔隙，使其更密实，提升力学性能[19-20]。

表3　高炉矿渣掺量对试样抗压强度的影响

Table 3　Effect of blast furnace slag content on the compressive strength of the sample

高炉矿渣掺量/%	7 d抗压强度/MPa	14 d抗压强度/MPa	28 d抗压强度/MPa
2	0.50	0.76	0.51
4	0.86	0.89	1.02
6	0.93	1.07	1.31
8	1.69	1.92	2.32

不同高炉矿渣掺量固化剂固化磷石膏试样的压实度、平均吸水率、浸出液pH、28 d浸出液中不同离子浓度见图4。如图4a.所示，试样的干密度随固化剂中高炉矿渣掺量增加呈现上升趋势，试样的压实度均≥95%。如图4b.所示，试样的平均吸水率随高炉矿渣掺量的增加而下降，高炉矿渣促进体系水化反应进程，水化产物紧密包裹石膏晶体，填充试样内部孔隙，增加试样密实度的同时减少石

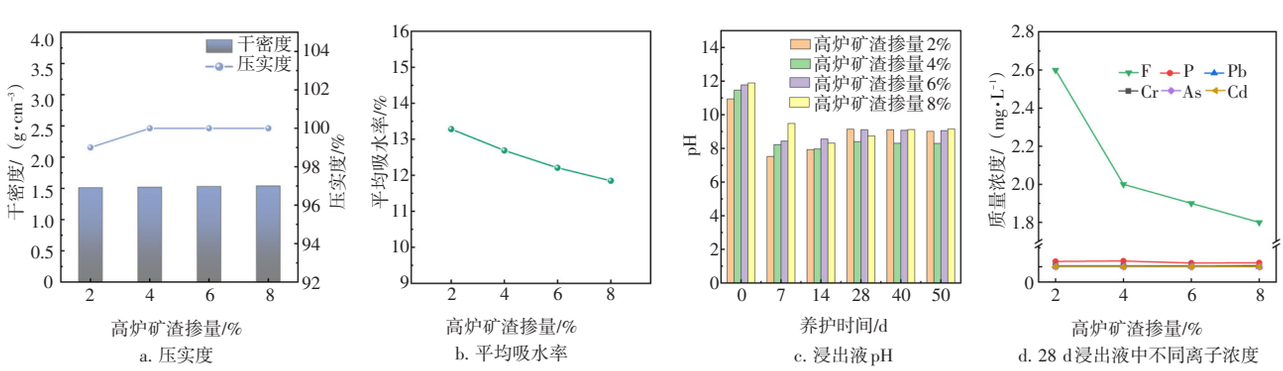


图4　不同高炉矿渣含量固化剂固化磷石膏试样的压实度、平均吸水率、浸出液pH、28 d浸出液中不同离子浓度

Fig. 4　Compaction degree，average water absorption rate，pH and different ion concentrations of the 28 d extracted solution of phosphogypsum samples cured with different blast furnace slag content curing agents

膏晶体与水的接触点。如图4c.所示，浸出液0 d的pH随着高炉矿渣掺量的增加而上升。当高炉矿渣掺量为8%时，试样浸出液的pH下降幅度最大，由11.89下降至8.32；当高炉矿渣掺量为6%时，试样浸出液的pH下降幅度最小，由11.33下降至8.44。高炉矿渣掺量为2%、4%、6%、8%的固化剂固化磷石膏试样的浸出液pH最终分别稳定在9.02、8.30、9.06、9.16，高炉矿渣掺量为4%时试样浸出液pH已稳定低于9。如图4d.所示，在高炉矿渣掺量为4%、6%、8%时试样浸出液可溶F含量均未超过Ⅳ类用水限值；P含量均低于地表水Ⅱ类限值；重金属含量大部分未检出或为微量，均符合相关标准限值。

综上可得，1.2%生石灰、1%水泥和4%高炉矿渣配制的固化剂固化磷石膏试样的力学性能、平均吸水率和浸出液环境风险均达标，且试样浸出液pH低于9，成为综合考虑的优化配比。

2.5 高炉矿渣基固化剂固化磷石膏试样分析

对由1.2%生石灰、1%水泥和4%高炉矿渣组成的固化剂固化磷石膏试样进行XPS、FT-IR分析，分别见图5、图6。

图5展示了磷石膏和固化后试样的XPS分析，Al 2p的结合能由磷石膏原料的74.6 eV（Al_2O_3）偏移至74.4 eV和75.6 eV处，74.4 eV处为硅铝酸盐特征结合能，75.6 eV为六配位羟基铝（$Al(OH)_3$）的特征结合能[21-22]。羟基铝可能是在试样水化反应早期高炉矿渣中的铝硅酸盐相解聚产生，$Al(OH)_3$会与试样体系中的SO_4^{2-}和OH^-反应生成钙矾石[23]。Si 2p结合能由磷石膏原料的103.5 eV（SiO_2）降低至102.7 eV处，硅的化学环境发生了变化，这与Al 2p的变化互相对应，证明反应后体系中生成了Si—O—Al结构[24-25]。由图5e.和5f.可知，磷石膏中氟元素以难溶沉淀氟化钙（CaF_2）、可溶氟化合物氟硅酸盐（Na_2SiF_6）、游离氟离子(F^-)为主，经固化剂固化后，试样中的氟元素以难溶沉淀氟化钙为主要存在形式，固化效果得到提升[26]。

由图6 FT-IR表征可知，3 550.6 cm^{-1}和3 406.8 cm^{-1}处峰归属于羟基的伸缩振动，进一步说明固化试样中存在羟基铝[27-28]。2 352.4 cm^{-1}处为CO_2的吸附峰[29]。468.7、600.9、672.8 cm^{-1}附近特征峰由SO_4^{2-}振动引起，这是由磷石膏中$CaSO_4\cdot 2H_2O$引起[30-31]。1 609.6 cm^{-1}和1 625.5 cm^{-1}处峰对应于水分子振动[32]。1 130.1 cm^{-1}附近的峰由Si—O—Si

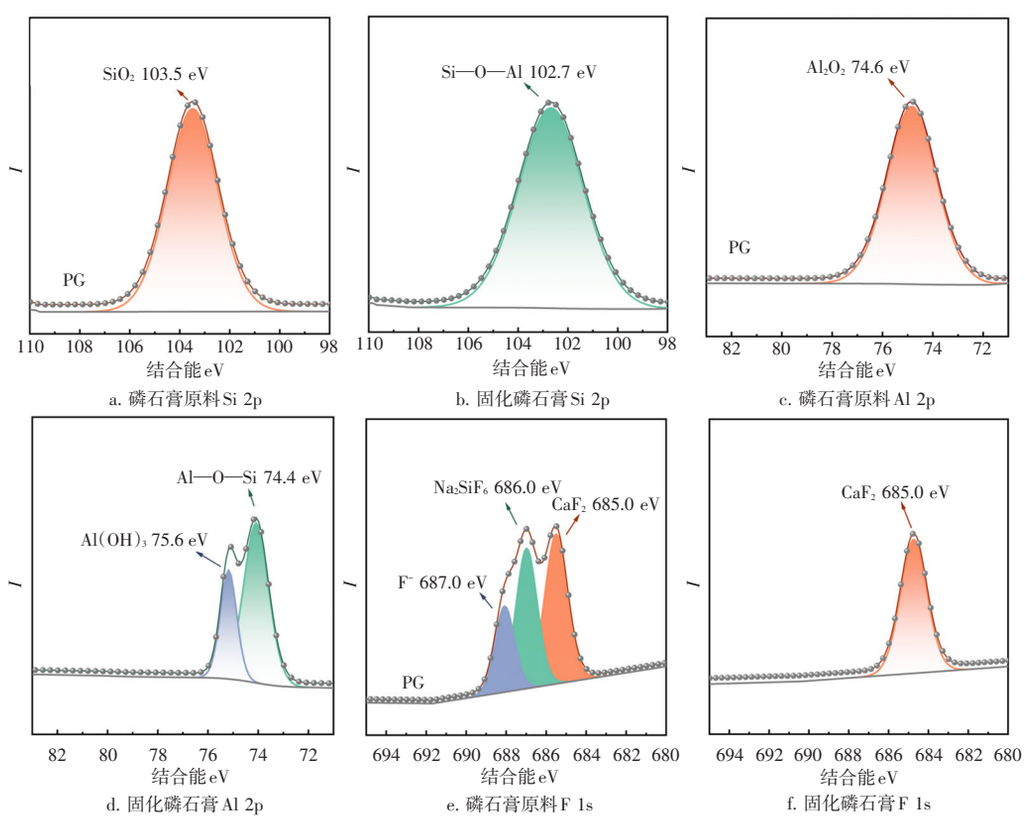


图5 磷石膏原料和高炉矿渣基固化剂固化磷石膏试样的Si、Al、F元素XPS表征

Fig. 5 XPS characterization of Si, Al, and F elements in phosphogypsum raw materials and solidified phosphogypsum samples using blast furnace slag based curing agent

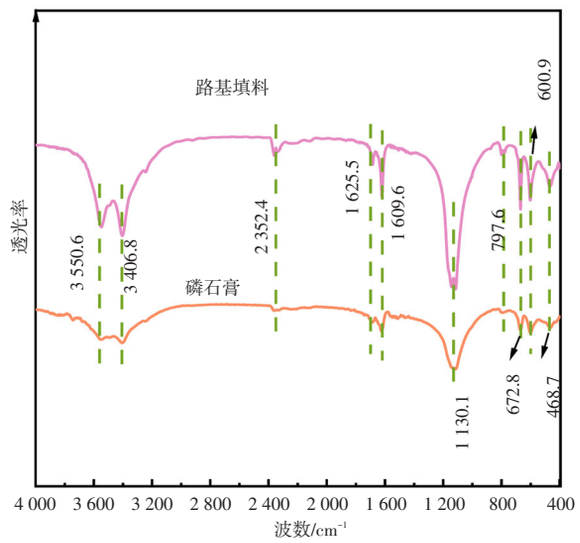
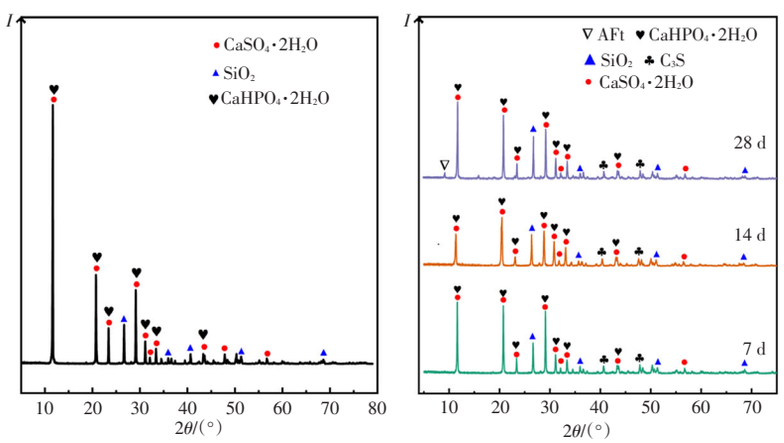


图 6　磷石膏原料和高炉矿渣基固化剂固化磷石膏试样的 FT-IR 图

Fig. 6　FT-IR spectra of phosphogypsum raw materials and solidified phosphogypsum samples using blast furnace slag based curing agents

或 Si—O—Al 的反对称伸缩振动引起，797.6 cm^{-1}处峰对应于 Si—O—Si 的对称伸缩和弯曲振动，磷石膏经过高炉矿渣基固化剂固化后，其峰强度明显提高，FT-IR 分析结果进一步说明了路基填料试样形成了硅酸盐网络结构[33]。

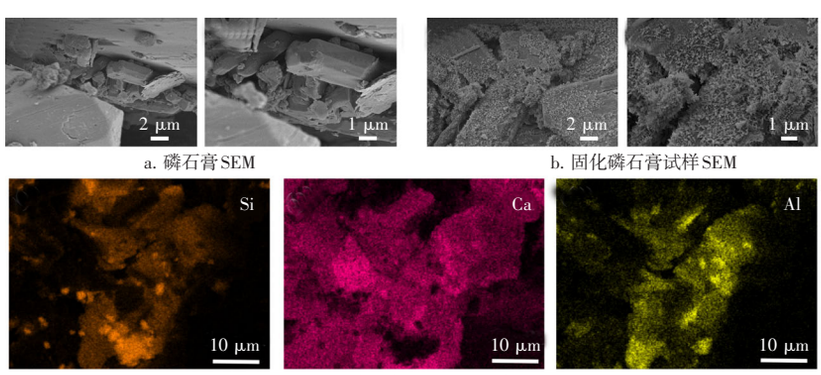
磷石膏及固化后试样养护不同天数的 XRD 分析和试样养护 28 d 的 SEM 分析分别如图 7 和 8 所示。磷石膏的主要成分为 $CaSO_4·2H_2O$，伴随少量 $CaHPO_4·2H_2O$ 和 SiO_2，固化后的试样在 28 d 时生成了钙矾石（AFt）和硅酸三钙（C_3S），这些水化产物增强了体系的抗压强度，而水化产物 C–S–H 凝胶作为无定形化合物难以检测[34–35]。由图 8 SEM 分析可知，与磷石膏相比，固化后试样表面形成致密的蜂窝状凝胶结构，并包裹在磷石膏颗粒的表面，这使其抗压强度得以增强。由图 8c. 可以观察到 Ca、Si、Al 元素均匀分布，表明 C-S-H 凝胶有效包裹了磷石膏颗粒，因而提升了力学性能并降低了环境风险[36]。



a. 磷石膏　　b. 固化磷石膏试样

图 7　磷石膏及高炉矿渣基固化剂固化磷石膏试样的 XRD 图

Fig. 7　XRD images of phosphogypsum and phosphogypsum samples using blast furnace slag based curing agent



a. 磷石膏 SEM　　b. 固化磷石膏试样 SEM

c. 固化磷石膏试样不同元素 EDS 图

图 8　磷石膏及养护 28 d 固化磷石膏试样的 SEM 图和不同元素的 EDS 图

Fig. 8　SEM images and EDS images of phosphogypsum and solidified phosphogypsum samples using blast furnace slag based curing agent for 28 days

2.6 工业化应用前景

以优化条件下的高炉矿渣基固化剂配方固化磷石膏做路基填料，在云南会巧高速公路开展应用试验。试验路段的力学性能检测和浸出液pH以及污染物检测分别如表4和表5所示。

由表4、表5可知，固化磷石膏的力学性能及其浸出液的pH和水溶磷、氟等环保指标均达到环保要求。因此，高炉矿渣基固化剂固化磷石膏试样可以用于公路工程路基填料，在规模化消纳磷石膏的同时，降低公路工程材料成本，具有较好的应用前景。

表4 固化磷石膏路基填料力学性能检测结果

Table 4 Test results of mechanical properties of solidified phosphogypsum subgrade filler

项目	最大干密度/($g\cdot cm^{-3}$)	加州承载比(CBR)/%	膨胀量/%	7 d无侧限抗压强度/MPa
实测值	1.56	70	0.1	1.16
规范要求		≥5		≥0.5

表5 固化磷石膏路基填料浸出液检测结果

Table 5 Test results of leaching solution of solidified phosphogypsum subgrade filler

浸出液pH	$\rho(F^-)$/($mg\cdot L^{-1}$)	ρ(总磷)/($mg\cdot L^{-1}$)	ρ(总砷)/($mg\cdot L^{-1}$)	ρ(总镉)/($mg\cdot L^{-1}$)	ρ(总铬)/($mg\cdot L^{-1}$)	ρ(总铜)/($mg\cdot L^{-1}$)	ρ(总镍)/($mg\cdot L^{-1}$)	ρ(总铅)/($mg\cdot L^{-1}$)	ρ(总锌)/($mg\cdot L^{-1}$)	$\rho(Cr^{6+})$/($mg\cdot L^{-1}$)
7.8	2.0	0.15	<0.000 3	<0.005	<0.03	0.061	<0.02	<0.07	0.068	<0.004

3 结论

笔者以高炉矿渣基固化剂固化磷石膏制备路基材料，研究主要结论如下。

（1）由1.2%生石灰、1%水泥和4%高炉矿渣组成的固化剂的综合性能较优，固化磷石膏试样的力学性能和浸出液环境风险指标均达标。此外，试样的浸出液pH稳定在8.30附近，符合相关标准要求。

（2）固化磷石膏试样中生成了硅铝酸盐网络结构和钙矾石、硅酸三钙等水化产物，水化产物通过填充试样内部孔隙提升固化效果，F元素以CaF_2沉淀的形式存在。试样表面形成致密的蜂窝状凝胶结构，且Ca、Si、Al元素均匀分布，表明生成的C-S-H凝胶有效包裹了磷石膏，从而提升试样的力学性能并降低其环境风险。

（3）工业试验过程中路基填料的力学性能和浸出液环境风险指标均达标，该配方可以用于公路工程路基填料，成功实现大规模利用磷石膏与降低工程材料成本。

[参考文献]

[1] WU Q, LONG Q J, TAO J, et al. Effect of different water reducing agents on mechanical properties and micro-mechanism of modified hemihydrate phosphogypsum cementitious materials[J]. Construction and Building Materials, 2024, 457: 139390.

[2] 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 R Z, BAI H D, GAO Y F, 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.

[3] 徐方，李恒，孙涛，等.过硫磷石膏矿渣水泥路面基层材料微观结构及力学性能[J].建筑材料学报，2022，25(3)：228-234，277.
XU F, LI H, SUN T, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Excess-Sulfate Phosphogypsum Slag Cementitious Road Base Material[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(3): 228-234, 277.

[4] 赵明星，吴建辉，龙宝林，等.有机无机复合固化剂稳定磷石膏路基填料的性能研究[J].新型建筑材料，2024，51(12)：101-107.
ZHAO M X, WU J H, LONG B L, et al. Study on the performance of phosphogypsum subgrade material stabilized with organic-inorganic composite curing agents[J]. New Building Materials, 2024, 51(12): 101-107.

[5] 纪小平，代聪，崔志飞，等.固化剂稳定磷石膏路基填料的工程特性研究[J].中国公路学报，2021，34(10)：225-233.
JI X P, DAI C, CUI Z F, et al. Research on engineering characteristics of curing agent stabilized phosphogypsum roadbed filler[J]. China Journal of Highway and Transport, 2021, 34(10): 225-233.

[6] 赵梦，石贤增，谢燕梅.改良磷石膏结合料用于路面基层试验研究[J].广西科技大学学报，2024，35(4)：35-43，50.
ZHAO M, SHI X Z, XIE Y M. Experimental study on improved phosphogypsum binder for pavement base[J]. Journal of Guangxi University of Science and Technology, 2024, 35(4): 35-43, 50.

[7] 张太玥，谢凡，郭君渊.磷石膏基复合胶凝材料的性能优化及机理研究[J].无机盐工业，2022，54(9)：136-142.
ZHANG T Y, XIE F, GUO J Y. Study on performance optimization and mechanism of phosphogypsum based composite cementitious materials[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(9): 136-142.

[8] 敖翔，徐冠立，李珎，等.生物炭对磷石膏中磷的固化作用[J].岩石矿物学杂志，2024，43(1)：100-108.
AO X, XU G L, LI Z, et al. Stabilization of phosphorus in phosphogypsum by biochar[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2024, 43(1): 100-108.

[9] 中华人民共和国交通运输部.公路土工试验规程：JTG 3430—2020[S].北京：人民交通出版社，2020.

[10] 中华人民共和国交通运输部.公路工程无机结合料稳定材料

试验规程:JTG E51—2009[S].北京:人民交通出版社,2009.
[11] 中华人民共和国生态环境部.固体废物浸出毒性浸出方法　水平振荡法:HJ 557—2010[S].北京:中国环境出版社,2010.
[12] 中华人民共和国生态环境部.一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准:GB 18599—2020[S].北京:中国环境出版社,2020.
[13] 中华人民共和国生态环境部.地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S].北京:中国环境出版社,2002.
[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 地下水质量标准:GB/T 14848—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
[15] MIN C D, SHI Y, LU X Y, et al. Cemented backfill using $Ca(OH)_2$-pretreated phosphogypsum as aggregate: Hydration characteristics, structural features and strength development[J]. Construction and Building Materials, 2023, 402: 133011.
[16] 玄祖普,孟庆葛.磷石膏基充填胶凝材料试验研究[J].现代矿业,2020,36(8):178-180.
XUAN Z P, MENG Q G. Experimental study on phosphogypsum-based filling cementitious material[J]. Modern Mining, 2020, 36(8): 178-180.
[17] JIANG G Z, WU A X, WANG Y M, et al. Low cost and high efficiency utilization of hemihydrate phosphogypsum: Used as binder to prepare filling material[J]. Construction and Building Materials, 2018, 167: 263-270.
[18] 张付奇,李刚,李洁,等.复合硅酸盐水泥改善石膏材料耐水性能研究[J].非金属矿,2016,39(2):17-19.
ZHANG F Q, LI G, LI J, et al. The study on composite portland cement improve water resistance of gypsum material [J]. Non-Metallic Mines, 2016, 39(2): 17-19.
[19] 杨玉翰,邬忠虎,冯政,等.磷石膏协同多元固废制备矿山充填材料[J].金属矿山,2024(6):235-241.
YANG Y H, WU Z H, FENG Z, et al. Preparation of mine backfill material from phosphogypsum synergistic multifunctional solid waste[J]. Metal Mine, 2024(6): 235-241.
[20] 包志涛,郑召,高勇,等.碱与矿物掺和料对磷石膏霉变与性能影响研究[J].非金属矿,2024,47(1):93-98.
BAO Z T, ZHENG Z, GAO Y, et al. Effect of alkali and mineral admixtures on mildew and properties of phosphogypsum [J]. Non-Metallic Mines, 2024, 47(1): 93-98.
[21] WU X P, PAN W, ZHENG C M, et al. Effect of ball milling on the surface chemical state of Al_2O_3 powders[J]. Advanced Powder Technology, 2025, 36(8): 104978.
[22] 陈晨,王磊,程婷,等.纳米硅铝酸盐沸石晶体的合成及其对重金属的吸附机制[J].食品工业科技,2021,42(9):10-18.
CHEN C, WANG L, CHENG T, et al. Synthesis of nano-aluminosilicate zeolite crystals and its adsorption mechanism for heavy metals [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(9): 10-18.
[23] HAN Y J, QI W Y, PANG H T, et al. A novel coal gasification coarse slag-based geopolymer: Influences of physico-chemical coupling activation on its properties, microstructure, and hazardous material immobilization[J]. Construction and Building Materials, 2024, 420: 135591.
[24] ERIC T A, SELINA O, STEFAN R, et al. A Bis-Thiosemicarbazone Pd (II) SiO_2 Nanoparticle Conjugate for C-C Coupling Catalysis[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2025, 28(23): e202500245.
[25] 唐明珠,王志英,王云山,等.EBSD-XPS法分析磷石膏中杂质物相[J].光谱学与光谱分析,2022,42(1):136-140.
TANG M Z, WANG Z Y, WANG Y S, et al. Characterization of the impurity phases in phosphogypsum by the EBSD-XPS method [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(1): 136-140.
[26] 赵红涛,李会泉,包炜军,等.磷石膏中微量含氟物相的光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2015,35(8):2333-2338.
ZHAO H T, LI H Q, BAO W J, et al. Spectral analysis of trace fluorine phase in phosphogypsum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(8): 2333-2338.
[27] TAN H, DONG F. Morphological regulation of calcium sulfate hemihydrate from phosphogypsum[J]. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 2017, 48(11): 1191-1196.
[28] SAMIKANNU P, WANG H W. Improved hydrogen generation from Al/water reaction using different synthesized $Al(OH)_3$ catalyst crystalline phases [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(6): 9518-9529.
[29] 邹汉波,陈胜洲,王琪莹,等.掺杂碱金属与碱土金属的$CuO-CeO_2$催化剂的漫反射红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2010,30(3):672-676.
ZOU H B, CHEN S Z, WANG Q Y, et al. Study on $CuO-CeO_2$ catalysts doped with alkali and alkaline earth metal oxides by in-situ DRIFTS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(3): 672-676.
[30] WU F H, CHEN B J, QU G F, et al. Harmless treatment technology of phosphogypsum: Directional stabilization of toxic and harmful substances[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 311(11): 114827.
[31] LUO Y, MA B, LIANG F Y, et al. Use of untreated phosphogypsum as a raw material for autoclaved aerated concrete preparation[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 64: 105607.
[32] ALVAREZ-AYUSO E, NUGTEREN H W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry[J]. Water Research, 2005, 39(1): 65-72.
[33] QIAN G R, SHI J, CAO Y L, et al. Properties of MSW fly ash-calcium sulfoaluminate cement matrix and stabilization/solidification on heavy metals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 196-203.
[34] LI B X, LI L, CHEN X, et al. Modification of phosphogypsum using circulating fluidized bed fly ash and carbide slag for use as cement retarder[J]. Construction and Building Materials, 2022, 338: 127630.
[35] ZHOU M K, CHEN P, CHEN X, et al. Study on hydration characteristics of circulating fluidized bed combustion fly ash (CFBCA)[J]. Construction and Building Materials, 2020, 251: 118993.
[36] 张雪峰,张向东,刘家顺,等.基于声发射-数字图像技术的锂渣复合材料破坏特征及微观结构表征[J/OL].材料导报,1-21[2025-10-29].https://link.cnki.net/urlid/50.1078.tb.2025/020./429.028
ZHANG X F, ZHANG X D, LIU J S, et al. Characterization of failure characteristics and microscopic results oflithium slag composites based on acoustic emission-Digital imagetechnology [J/OL]. Materials Reports, 1-21 [2025-10-29]. https://link.cnki.net/urlid/50.1078.tb.20251020.1429.028.