铜渣湿喷混凝土的力学性能及安全性研究*

马龙[1]，王瑛[2]，韩斌[3,4]，郑理想[3,4]

(1.青海金川矿业有限责任公司， 青海 格尔木市 816000；
2.金川集团股份有限公司 镍钴共伴生资源开发与综合利用全国重点实验室， 甘肃 金昌市 737100；
3.北京科技大学 土木与资源工程学院， 北京 100083；
4.北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室， 北京 100083)

摘要：为推动工业固废资源化利用及绿色湿喷混凝土可持续发展，以钢渣、矿渣、脱硫石膏为胶凝材料，以铜渣、废石等为骨料，制备无水泥熟料固废基湿喷混凝土，系统开展了原料性质分析、配比优化、力学性能测试、微观机理探究及现场工业试验。结果表明：最优配比(5号、9号样品)的固废基湿喷混凝土力学性能优于水泥基湿喷混凝土，9号试样7 d抗压强度达到16.31 MPa，56 d抗压强度超过28 MPa，工作性能与水泥基湿喷混凝土相当，坍落度及扩展度符合湿喷作业需求。固废基湿喷混凝土对重金属固化效果显著，可将铜渣中超标的重金属Pb、Cd浸出浓度降至地下水Ⅱ类水质标准以下，表现出优异的环境安全性。微观分析结果表明，固废基湿喷混凝土水化产物丰富、硅酸盐凝胶聚合度高。现场试验验证了铜渣湿喷混凝土的工程应用可行性，虽存在下料不完全等问题，但可通过工艺优化改善，为铜渣等固废无害化处置与资源化利用提供了有效路径，兼具环境、经济与社会价值。

关键词：铜渣；湿喷混凝土；固废资源化；重金属固化；力学性能

中图分类号：TD353 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-2763(2026)08-0169-10

Study on the Mechanical Properties and Safety of Copper Slag Wet-Mix Shotcrete

Ma Long[1], *Wang Ying*[2], *Han Bin*[3,4], *Zheng Lixiang*[3,4]

(1.Qinghai Jinchuan Mining Group Co., Ltd., Golmud, Qinghai 816000, China;
2.State Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Nickel-Cobalt Associated Resources, Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang, Gansu 737100, China;
3.School of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
4.Key Laboratory of Ministry of Education for Efficient Mining and Safety of Metal Mines, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To promote the resource utilization of industrial solid waste and the sustainable development of green wet-mix shotcrete, cement clinker-free solid-waste-based wet-mix shotcrete was prepared using steel slag, slag, and desulfurization gypsum as cementitious materials, and copper slag and waste rock as aggregates. Furthermore, raw material property analysis, mix proportion optimization, mechanical property testing, microscopic mechanism investigation, and on-site industrial tests were systematically conducted. The results indicate that the mechanical properties of the solid-waste-based wet-mix shotcrete with optimal mix proportions (specimens No.5 and No.9) are superior to those of the cement-based wet-mix shotcrete. The 7-day compressive strength of specimen No.9 reaches 16.31 MPa, and its 56-day compressive strength exceeds 28 MPa. Its workability is comparable to that of the cement-based wet-mix shotcrete, and the slump and slump flow meet the requirements of wet spraying operations. The solid-waste-based wet-mix shotcrete exhibits a remarkable solidification effect on heavy metals. It reduces the leaching concentrations of excessive heavy metals Pb and Cd in the copper slag to below the Class Ⅱ water quality standard for groundwater, demonstrating excellent environmental safety. Microscopic analysis results indicate that the solid-waste-based wet-mix shotcrete is rich in hydration products and exhibits a high degree of polymerization of the silicate gel.

* **收稿日期**：2026-02-01
基金项目：国家自然科学基金项目(52374115)；国家深地重大专项项目(2025ZD1007103)
作者简介：马龙(1978—)，男，甘肃武威人，高级工程师，主要从事充填采矿技术研究。E-mail：460199122@qq.com

On-site tests verify the feasibility of engineering application for the copper slag wet-mix shotcrete. Although issues such as incomplete material discharge exist, they can be improved through process optimization. This provides an effective path for the harmless disposal and resource utilization of solid wastes such as copper slag, possessing environmental, economic, and social values.

Key words: Copper slag, Wet-mix shotcrete, Resource utilization of solid waste, Heavy metal solidification, Mechanical property

0 引言

工业固体废弃物的综合利用是节能环保战略性新兴产业的核心组成部分,对推动产业结构升级、实现节能减排目标具有关键意义[1]。据统计,2020 年我国大宗工业固体废弃物产生量高达约 40 亿 t,其中冶金渣占比 17.85%,工业副产石膏占比 6.11%[2-3],仅此两项工业固体废弃物的产生量接近 10 亿 t。大量工业固体废弃物的露天堆存,不仅占用了宝贵的土地资源,还引发了一系列环境与安全问题,给相关企业带来了沉重的经济和环保压力。

铜冶炼渣作为典型的工业固体废弃物,其大量排放不仅占用土地,在雨淋风化等自然作用下,还会向周边土壤和水体释放重金属离子,造成严重的环境污染,最终危害生态系统和人类健康[4-5]。此外,铜冶炼渣的无害化处理成本高昂,进一步加剧了企业的环保压力。传统湿喷混凝土通常以水泥为胶凝材料,然而水泥生产过程不仅消耗大量矿石资源,还会排放大量二氧化碳,据测算,每生产 1 t 水泥熟料会产生 0.95 t 二氧化碳,且水泥原料成本较高,这些因素都限制了传统湿喷混凝土的可持续发展[6-8]。

固体废弃物具有产量大、成本低且部分具有潜在胶凝活性[9-12],为开发低成本绿色胶凝材料提供了新思路。利用固体废弃物部分或完全替代传统水泥作为胶凝材料,不仅能降低材料成本、减少碳排放,还能实现固体废弃物的资源化利用[13-15]。为进一步降低湿喷材料成本、提高固废利用率,拟在铜渣和废石破碎骨料的基础上,开发固废胶凝材料作为胶结剂,制备无水泥熟料固废基湿喷混凝土。

同时,固废基胶凝材料在重金属固化/稳定化方面已积累了大量研究数据[16-17],为本次研究提供了可靠的理论基础。本研究旨在通过对原料性质的系统研究、配合比优化、性能测试及微观机理分析,开展铜渣制备湿喷混凝土的全流程作业安全性评价,探索冶金渣-铜渣协同制备喷射混凝土用于矿山作业的可能性,以期为工业固体废弃物的资源化利用及绿色湿喷混凝土的可持续发展提供理论支撑与技术参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验原料

1.1.1 骨料

试验选用的骨料为铜渣、废石与粗骨料,固废胶凝原料分别为钢渣、矿渣、脱硫石膏。

(1) 铜渣。

铜渣的化学成分见表 1。由表 1 可知,铜渣中 Fe_2O_3 占 52.23%,铁含量较高,其次为 SiO_2,含量为 29.38%,Al_2O_3 与 CaO 含量次之,分别为 4.82% 与 2.95%。

表 1 铜渣的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of copper slag %

SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O
29.38	2.95	52.23	4.82	1.15	1.01	1.02
Cl	SO_3	P_2O_5	ZnO	PbO	SrO	MnO
0.05	0.35	0.11	3.55	1.21	0.02	0.08
Cr_2O_3	CuO	NiO	BaO	Rb_2O	As_2O_3	
0.06	0.32	0.03	0.06	0.01	0.67	

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)分析了原料中的重金属浸出浓度,铜渣的重金属污染特性见表 2。由表 2 可知,铜渣中的 Pb 与 Cd 水平浸出浓度均超过饮用水质标准,分别为 288.56 μg/L 与 12.92 μg/L,具有浸出风险。

表 2 铜渣的重金属污染特性

Table 2 Heavy metal pollution characteristics of copper slag

重金属	水平浸出浓度/(μg/L)	饮用水质标准/(μg/L)	地下Ⅲ类水质标准/(μg/L)	地下Ⅱ类水质标准/(μg/L)
Pb	288.56	10	10	5
Zn	519.62	1 000	1 000	500
Cu	197.75	1 000	1 000	50
Cd	12.92	5	5	1
Cr	10.95	50	50	10
Ni	17.93	20	20	2

(2) 其他骨料。

本研究除铜渣外,还涉及废石、河砂、棒磨砂等骨料。其他骨料的物理性质见表 3。由表 3 可知,3 种骨料的物理性质差别较小,此外,河砂与棒磨砂中含泥量相似,而废石中含泥量较高。

表 3 其他骨料的物理性质

Table 3 Physical properties of other aggregates

骨料	含泥量/%	容重/(N/m³)	比重	密度/(kg/m³)
河砂	2.47	2 380.92	2.657 8	2 492.51
棒磨砂	2.26	2 658.08	2.520 1	2 456.85
废石	3.48	2 380.92	2.481 2	2 380.92

其他骨料的粒径筛选结果见表 4。由表 4 可知,河砂与棒磨砂的粒径分布相似,尤其是 2.36～4.75 mm 粒径范围内的含量占比分别为 19.35%与 20.48%,但废石的粒径较粗,4.75～9.50 mm 与大于 9.50 mm 粒径范围内的含量占比分别为 57.62%与 13.25%,本试验所用其他骨料粒径在 0.30 mm 之上的占 90%左右,整体粒径较粗。

表 4 其他骨料的粒径筛选结果

Table 4 Particle size screening results of other aggregates

筛孔边长/mm	河砂含量/%	棒磨砂含量/%	废石含量/%
9.50	1.13	3.92	13.25
4.75	17.53	15.33	57.62
2.36	19.35	20.48	14.43
1.18	19.05	13.97	4.42
0.60	24.92	23.91	3.73
0.30	8.84	12.49	1.63
0.15	4.81	5.92	1.64
0.08	2.16	2.29	1.29
<0.08	2.21	1.69	1.99

其他骨料的主要化学成分见表 5。由表 5 可知,废石的主要成分为 SiO_2 与 MgO,含量分别为 48.14%与 19.33%,其次为 Fe_2O_3、CaO 与 Al_2O_3,含量分别为 11.58%、7.86%与 8.57%。河砂与棒磨砂的主要化学成分相似,主要含 SiO_2、CaO 与 Al_2O_3,其中 SiO_2 含量占比分别达 68.61%与 72.42%。

表 5 其他骨料的主要化学成分

Table 5 Main chemical composition of other aggregates %

骨料	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O	Cl	SO_3	P_2O_5	MnO
废石	48.14	7.86	11.58	8.57	0.87	19.33	1.28	0.26	0.34	0.17	0.19
河砂	68.61	11.23	2.77	8.33	1.47	3.36	3.24	0.04	0.10	0.24	0.12
棒磨砂	72.42	5.43	3.56	9.68	2.76	1.65	2.92	0.19	0.51	0.22	0.14

1.1.2 胶凝材料

矿渣、钢渣、脱硫石膏取自金川,在 40 ℃下烘干经实验室规模球磨机研磨后用作胶凝材料。水泥熟料购自当地。胶凝材料的主要化学成分见表 6。由表 6 可知,试验所用矿渣中 SiO_2、CaO 和 Al_2O_3 的总含量约为 82%,钢渣主要成分为 SiO_2、CaO、Fe_2O_3 和 MgO,总含量约为 86%,脱硫石膏的主要成分为 CaO 与 SO_3,总含量约为 88%。矿渣的活性系数 $K=\frac{W(CaO+MgO+Al_2O_3)}{W(SiO_2+MnO+TiO_2)}=\frac{61.46}{29.17}=1.559>1.2$,为高活性矿渣;钢渣的碱度系数 $M_0=\frac{W(CaO+MgO)}{W(SiO_2+Al_2O_3)}=\frac{48.38}{27.72}=1.745$,由于 $M_0>1$,该钢渣原料碱性较高;脱硫石膏为火电厂湿法脱硫石膏。

表 6 胶凝材料的主要化学成分

Table 6 Main chemical composition of cementitious materials %

胶凝材料	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O	SO_3	P_2O_5	MnO
矿渣	28.52	40.52	2.54	13.08	0.54	7.86	0.39	1.68	0.06	0.65
钢渣	21.00	37.98	18.93	6.72	0.22	8.38	0.21	0.72	1.63	3.01
脱硫石膏	4.87	47.84	0.80	1.27	—	2.19	0.35	40.22	0.03	0.05
水泥	25.49	53.37	4.68	8.84	0.58	2.32	1.01	2.67	0.10	0.08

1.2 试验方法

1.2.1 原料配比设计

为充分激发钢渣、矿渣和脱硫石膏的活性,同时兼顾能耗与成本,在前期研究的基础上,对钢渣、矿渣和脱硫石膏进行磨细处理,设计了 9 组固废基湿喷混凝土配比及 2 组水泥基湿喷混凝土配比作为对照,固废基湿喷混凝土与水泥基湿喷混凝土原料配比方案见表 7。

表 7 固废基湿喷混凝土与水泥基湿喷混凝土原料配比

Table 7 Raw material ratio of solid waste-based wet-mix shotcrete and cement-based wet-mix shotcrete

试样编号	固废基胶凝材料/(kg/m³)				水泥/(kg/m³)	骨料/(kg/m³)			水胶比	水/(kg/m³)	减水剂/%	试样体积/m³
	矿渣	钢渣	石膏	精炼渣		铜渣	粗破碎骨料	废石				
1	323	92	45	—	—	1 270.05	—	317.53	0.7	322	1.5	0.007 8
2	277	138	45	—	—	1 270.05	—	317.53	1.1	506	1.5	0.007 8
3	183	183	94	—	—	793.78	476.27	317.53	0.7	322	1.5	0.007 8
4	183	183	94	—	—	793.78	476.27	317.53	0.5	230	1.5	0.007 8
5	183	183	94	—	—	952.55	381.01	254.02	0.6	276	1.8	0.007 8
6	323	92	45	—	—	952.55	381.01	254.02	0.6	276	1.8	0.007 8
7	277	138	45	—	—	952.55	381.01	254.02	0.6	276	1.8	0.007 8
8	138	230	92	—	—	952.55	381.01	254.02	0.6	276	1.8	0.007 8
9	175	175	87	23	—	952.55	381.01	254.02	0.6	276	1.8	0.007 8
S1	—	—	—	—	460	1 270.00	317.58	—	0.7	322	1.0	0.007 8
S2	—	—	—	—	460	1 270.00	317.58	—	0.7	322	1.5	0.007 8

1.2.2 制备流程

湿喷混凝土的制备流程如下:将各原料按配比称量后混合均匀,加入掺有减水剂的水搅拌制成料浆,注入 70 mm×70 mm×70 mm 的模具中振动成型,每组配比成型 3 块试块。成型后试块覆膜养护,养护环境为 22 ℃,相对湿度为 98%,1 d 后脱模继续养护,养护龄期分别为 3 d、7 d、28 d、56 d,达到龄期后测定试块的力学性能和重金属浸出特性。

1.2.3 工作性能与重金属浸出安全性能测试

(1) 力学性能测试分析。

参照《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2016)进行抗压强度测试。测试前清理混凝土压机上下压板,确保无杂物,将达到龄期的试块放入压机中,保证受压力面为试块侧面,控制加载速度为 5 kN/s,每组测试 3 个试块,取平均值作为最终抗压强度。

(2) 坍落度与扩展度测试分析。

参照《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》(GB/T 50080—2002)进行坍落度与扩展度测定。坍落度测试时,将料浆分 3 次灌入上口直径 100 mm、下口直径 200 mm、高 300 mm 的喇叭状坍落度桶,每次填装后用捣锤沿桶壁均匀由外向内击 25 下,捣实后抹平,拔起桶后,用桶高(300 mm)减去坍落后混凝土最高点的高度即为坍落度。扩展度测试在坍落度测试完成后进行,用钢卷尺测量混凝土坍落后的最大直径及垂直方向的直径,取两次测量的平均值作为扩展度。

(3) 重金属浸出浓度测定。

按照国家标准《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ/T 557—2010)进行浸出试验,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定固废基湿喷混凝土与水泥基湿喷混凝土中 Pb、Zn、Cr、Cu、Cd、Ni 等重金属的浸出浓度,以饮用水质标准与地下Ⅲ类水质标准为依据,评价其浸出安全性。

1.2.4 微观机理分析方法

(1) X 射线衍射分析。

采用 X 射线衍射(XRD)仪对胶凝原料、骨料、湿喷混凝土样品进行 XRD 分析,扫描范围 5°～90°,用于测定样品的矿物成分和结晶程度。

(2) 傅里叶红外光谱分析。

使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪进行 FTIR 分析,波数范围为 350～4 000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1},用于分析样品的官能团变化及水化产物结构。

2 试验结果与分析

2.1 性能分析

2.1.1 抗压强度分析

固废基湿喷混凝土各龄期抗压强度测试结果如图 1 所示。由图 1 可知,3 d 早期强度较高的试样为 5 号和 9 号试样,9 号试样因在 5 号试样中掺加了精炼渣,促进了早期水化反应,从而提高了早期强度;1 号、2 号和 6 号试样基本无抗压强度,1 号试样减水剂掺加量不足,2 号试样水胶比(1.1)过高,二者还可能存在骨料级配不合理的问题,6 号试样则因钢渣掺量过少,无法形成足够强的碱性环境以激发水化反应。水化至 7 d 时,钢渣掺量较多的 8 号试样抗压强度显著提高,达到 15.89 MPa,超过 5 号试样(12.54 MPa),这归因于强碱性环境促进了体系的

快速水化;高铜渣掺量的 1 号试样 7 d 抗压强度也快速提升至 11.32 MPa。水化至 28 d,1 号、5 号、8 号与 9 号试样仍表现出较高的抗压强度;水化 56 d 时,掺入 5%精炼渣的 9 号试样抗压强度最高,达 34.43 MPa,高矿渣掺量的 8 号试样 56 d 抗压强度也较高,为 29.33 MPa;1 号试样虽然 56 d 抗压强度较高,但水化 3 d 时无强度;4 号试样因水胶比较低(0.5),各龄期的抗压强度均较低,这表明合适的水胶比对混凝土的强度至关重要。图 2 为固废基湿喷混凝土试样在养护 3 d 时的外观照片。

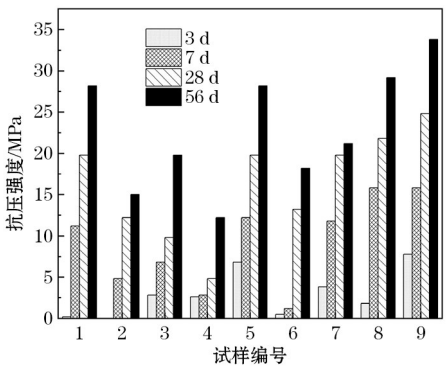


图 1 固废基湿喷混凝土抗压强度测试结果

Fig.1 Test results of compressive strength of solid waste-based wet-mix shotcrete



图 2 养护 3 d 时固废基湿喷混凝土试样照片

Fig.2 Photographs of solid waste-based wet-mix shotcrete samples cured for 3 d

水泥基湿喷混凝土各龄期抗压强度测试结果如图 3 所示。水泥基湿喷混凝土水化 7 d 时的抗压强度约为 13 MPa,而固废基 8 号与 9 号试样抗压强度分别为 15.89 MPa 与 16.31 MPa,均超过水泥基试块;水泥基 S1 与 S2 试样水化 28 d 的抗压强度分别为 21.80 MPa 与 24.50 MPa,而固废基 5 号、8 号、9 号试样水化 56 d 的抗压强度均达到 28 MPa 以上。综合对比可知,固废基湿喷混凝土的抗压强度整体高于水泥基湿喷混凝土。

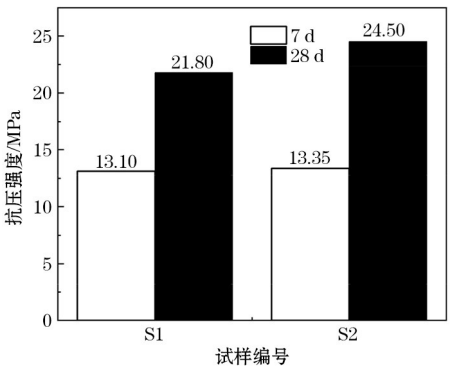


图 3 水泥基湿喷混凝土抗压强度测试结果

Fig.3 Test results of compressive strength of cement-based wet-mix shotcrete

2.1.2 扩展度与坍落度分析

不同配比湿喷混凝土的扩展度与坍落度测试结果见表 8。在试验体积均为 0.007 8 m^3 的情况下,1 号试样无坍落度与扩展度,料浆黏性较大,无法扩展,工作性能较差,这可能是由于铜渣粒度较小,具有较强的吸水性,导致料浆黏稠;2 号试样水胶比较大(1.1),3 号试样铜渣含量较少,二者料浆较稀,扩展度与坍落度过大,同样不具备良好的工作性能;5 号与 9 号试样的坍落度分别为 240 mm 与 230 mm,扩展度分别为 50 mm×50 mm 与 48 mm×43 mm,均表现出与水泥基 S1(坍落度 230 mm,扩展度 50 mm×55 mm)和 S2 试样(坍落度 230 mm,扩展度 50 mm×55 mm)相近的优异工作性能,能够满足湿喷作业的要求。

表 8 湿喷混凝土的扩展度与坍落度测试结果

Table 8 Test results of expansion and slump of wet-mix shotcrete

试样编号	水胶比	水/(kg/m^3)	减水剂/%	试样体积/m^3	坍落度/mm	扩展度/mm
1	0.7	322	1.5	0.007 8	—	—
2	1.1	506	1.5	0.007 8	≫30	≫80
3	0.7	322	1.5	0.007 8	≫30	≫80
4	0.5	230	1.5	0.007 8	290	＞80
5	0.6	276	1.8	0.007 8	240	50×50
6	0.6	276	1.8	0.007 8	250	50×55
7	0.6	276	1.8	0.007 8	290	80×80
8	0.6	276	1.8	0.007 8	290	80×80
9	0.6	276	1.8	0.007 8	230	48×43
S1	0.7	322	1.0	0.007 8	230	50×55
S2	0.7	322	1.5	0.007 8	230	50×55

2.2 重金属浸出安全性分析

不同配比湿喷混凝土的重金属浸出浓度测试结果如表 9 所示。根据《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017),铜渣原料中 Pb、Cd 的浸出浓度超标,而经过固废基湿喷混凝土固化后,其浸出浓度均显著降低,低于地下水Ⅲ类水质标准,甚至低于地下水Ⅱ类水质标准,Pb、Cd 浸出浓度均不超过 1 μg/L。水泥基湿喷混凝土中 Cd 浸出浓度虽达标,但范围在 2.460～3.604 μg/L,高于固废基湿喷混凝土;且水泥基湿喷混凝土中 Pb 的浸出浓度均超过地下Ⅲ类水质标准(10 μg/L),存在重金属 Pb 的浸出风险。这表明固废基湿喷混凝土对重金属的固化能力远优于水泥基湿喷混凝土,能够有效控制铜渣中重金属的释放,证明了铜渣用于湿喷混凝土的环境安全性。

表 9 湿喷混凝土的重金属浸出浓度测试结果

Table 9 Test results of heavy metal leaching concentrations of wet-mix shotcrete μg/L

种类	编号	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb
铜渣	—	10.96	197.80	519.69	12.95	288.64
水泥基湿喷混凝土	S1-7 d	12.453	38.132	<0.000	2.460	52.637
	S2-7 d	11.853	32.533	<0.000	3.604	55.359
	S1-28 d	8.148	70.644	<0.000	2.636	237.159
	S2-28 d	9.398	39.720	<0.000	3.164	183.362
固废基湿喷混凝土	5-3 d	2.064	<0.000	<0.000	0.175	0.248
	6-3 d	1.329	0.725	<0.000	0.078	0.863
	7-3 d	2.025	<0.000	<0.000	0.160	0.283
	8-3 d	7.280	22.909	<0.000	0.153	1.488
	9-3 d	9.319	2.248	<0.000	0.285	<0.000
	5-7 d	1.654	<0.000	<0.000	0.106	<0.000
	6-7 d	0.636	<0.000	<0.000	0.082	<0.000
	7-7 d	6.120	<0.000	<0.000	0.156	<0.000
	8-7 d	13.510	3.593	<0.000	0.324	0.700
	9-7 d	5.573	3.525	<0.000	0.247	0.213
	5-28 d	3.189	1.804	<0.000	0.518	1.429
	6-28 d	1.697	<0.000	<0.000	0.077	<0.000
	7-28 d	2.279	<0.000	<0.000	0.213	<0.000
	8-28 d	3.226	<0.000	<0.000	0.227	<0.000
	9-28 d	1.783	0.267	<0.000	0.548	<0.000
	5-56 d	5.870	8.661	<0.000	0.131	0.775
	6-56 d	0.130	<0.000	<0.000	0.051	0.045
	7-56 d	1.274	0.292	<0.000	0.201	<0.000
	8-56 d	6.948	5.101	<0.000	0.578	<0.000
	9-56 d	3.427	1.555	<0.000	0.408	<0.000
标准限值	饮用水质标准	50	1 000	1 000	5	10
	地下Ⅲ类水质标准	50	1 000	1 000	5	10
	地下Ⅱ类水质标准	10	50	500	1	5

2.3 水化微观机理分析

选择固废基湿喷混凝土试样中成体系的 5 号、6 号、7 号、8 号、9 号试样(胶凝原料为变量因素,骨料级配、水胶比与减水剂掺量均相同)进行一系列微观机理分析,而水泥基 S1 与 S2 作为对照组,研究水泥基与固废基湿喷混凝土的区别。不同养护龄期湿喷混凝土的 XRD 分析结果如图 4 所示。在水化 7 d 时,固废基湿喷混凝土中的水化产物物相峰数量与种类较水泥基湿喷混凝土多,固废基与水泥基湿喷混凝土均在 25°～55°范围内的相同位置发现了钙矾石、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$、C_2S 与 C_3S 物相峰,且 S1 试样在 17.5°附近发现了 $Ca(OH)_2$ 物相峰,表明水泥基湿喷混凝土具有高碱度特征,在 29°附近出现较大的碳酸钙物相峰。水化至 28 d,在水泥基湿喷混凝土中,S1 试样中仍然可见 $Ca(OH)_2$ 物相峰,并且碳酸钙物相峰变高,其他钙矾石、C_2S 与 C_3S 物相峰也较固废基湿喷混凝土低;5 号与 9 号试样在 12°附近的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的物相峰强度升高,这在一定程度上表明体系中待水化产物含量较高,可为水化反应的持续进行提供物质保障。

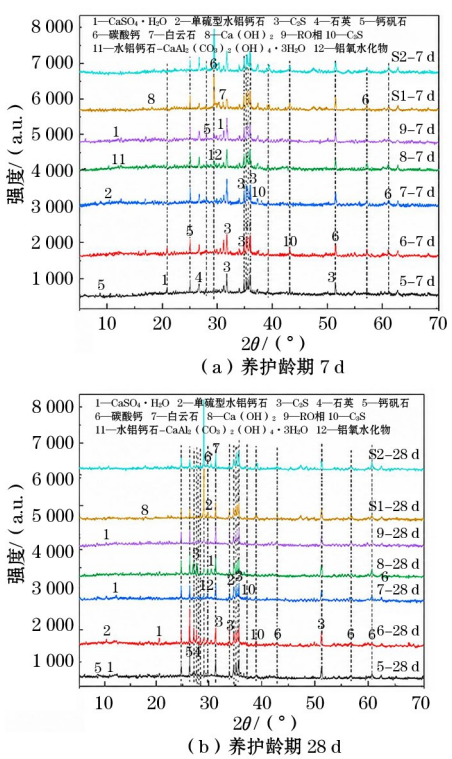
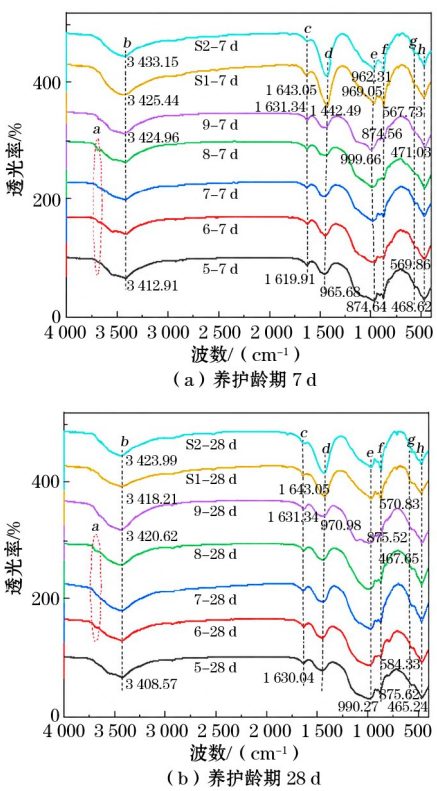


图 4 不同养护龄期湿喷混凝土试样的 XRD 分析结果

Fig.4 XRD analysis results of wet-mix shotcrete samples at different curing ages

不同养护龄期湿喷混凝土的 FTIR 分析结果如图 5 所示。固废基湿喷混凝土在 a 处存在水化产物

中层间水的吸收峰；水泥基湿喷混凝土在 b 处 3 425.44 cm^{-1}附近的 OH^- 吸收峰较大，推测水泥基湿喷混凝土碱性更强，这与 XRD 分析中 S1 试样发现 $Ca(OH)_2$ 物相的结果一致。5 号与 9 号试样在 c 处的吸收峰波数分别为 1 619.91 cm^{-1}与 1 631.34 cm^{-1}，表明 9 号试样中水化产物结晶水聚合度高于 5 号试样；水泥基试样在 d 处与 f 处的 CO_3^{2-} 吸收峰较固废基试样更大，与 XRD 分析中水泥基 S1 试样出现碳酸钙物相的结果一致。固废基 5 号与 9 号试样在 e 处的 Si—O 吸收峰波数分别为 965.68 cm^{-1}与 999.66 cm^{-1}，推测 9 号试样中硅酸盐凝胶的聚合度高于 5 号试样，而水泥基 S1、S2 试样的波数分别为 969.05 cm^{-1}与 962.31 cm^{-1}，低于 9 号试样；固废基 5 号与 9 号试样在 g 处的波数分别为 569.86 cm^{-1}与 567.73 cm^{-1}，9 号试样波数低于 5 号试样，当有次配位 Al 取代硅链中的 Si 时，Si—O 键波数会降低，表明 9 号试样中水化产物种类更多；9 号试样在 h 处的吸收峰波数高于 5 号试样，表明其硅酸盐类水化产物聚合度更高。水化至 28 d 时，FTIR 吸收光谱变化规律基本与水化 7 d 一致，进一步验证了上述结论。



（a）养护龄期 7 d

（b）养护龄期 28 d

图 5　不同养护龄期湿喷混凝土试样的 FTIR 分析结果

Fig.5　FTIR analysis results of wet-mix shotcrete samples at different curing ages

9 号试样在不同龄期的 FTIR 分析结果如图 6 所示。a 处水化产物中层间水的吸收峰波数随水化龄期增加而增大，表明水化产物种类与数量随龄期增加而增多；b 处的 OH^- 吸收峰先随水化龄期增加至 28 d 后降低，表明体系碱性先提高，随后因水化反应持续进行消耗碱性物质而降低；d 处与 f 处的 CO_3^{2-} 吸收峰波数随水化龄期增加而降低，表明非水化产物 $CaCO_3$ 含量减少，反向证明水化产物生成量增加；g 处 28 d 与 56 d 的吸收峰波数分别为 570.83 cm^{-1}与 562.63 cm^{-1}，表明随着水化龄期增加，存在次配位 Al 取代硅链中的 Si 的反应，水化产物种类不断增多。

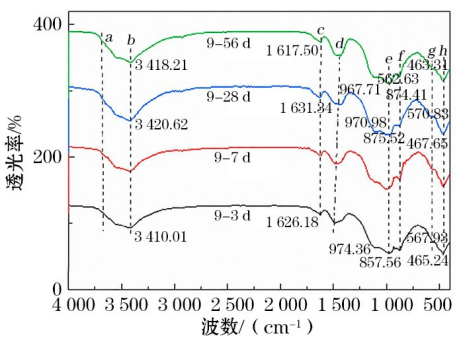


图 6　9 号试样在不同养护龄期的 FTIR 分析结果

Fig.6　FTIR analysis results of No.9 sample at different curing ages

3　现场工业试验

3.1　试验材料

为论证铜渣应用于龙首矿湿喷混凝土的工艺可行性，开展了采用铜渣＋水泥及铜渣＋豆石＋水泥制备湿喷混凝土的现场工业试验。试验所用材料主要有铜渣、豆石、水泥、水及减水剂。

选用普通硅酸盐水泥；骨料为龙首矿湿喷搅拌站制浆用河砂、绿豆石及金川集团铜业公司产的铜渣；拌和水取自龙首矿湿喷搅拌站的工业用水；减水剂选用 BASF 的美固 RDC 100 型塑化剂，掺量为水泥质量的 1.2%。

3.2　试验方案

根据室内试验推荐配比，在西二湿喷搅拌站开展现场工业试验，通过对不同强度等级的湿喷混凝土多次重复取样，测试其流动性及单轴抗压强度，校验并优化配比，试验方案见表 10。

表 10 铜渣湿喷混凝土现场工业试验方案

Table 10 Field industrial test schemes of copper slag wet-mix shotcrete

试验方案	强度等级	水泥掺量/(kg/m³)	水灰比	豆石∶铜渣	水/(kg/m³)	铜渣/(kg/m³)	豆石/(kg/m³)	塑化剂/(kg/m³)
铜渣+水泥	C15	410	1.00	0	410	1 636		4.9
	C20	450	0.84		375	1 716		5.4
	C25	480	0.67		325	1 843		5.9
铜渣+豆石+水泥	C15	410	1.00	1∶4	410	1 229	307	4.9
	C20	450	0.84		375	1 290	322	5.4
	C25	480	0.67		325	1 385	346	5.9

3.3 试验过程

试验过程及相关情况如下。

(1) 搅拌站根据提供的湿喷混凝土配比,通过控制系统自动称量物料,并搅拌制备混凝土。

(2) 试验过程中,需记录每次制备料浆时称量系统所显示的误差值,以确定每个配比方案的真实物料用量。按表 2 至表 8 中的配比进行工业试验时,湿喷混凝土过稀,无法满足井下湿喷混凝土质量要求。因此,结合现场实际情况,将配比中的水降至 120 kg/m³,此时实际水灰比为 0.25,铜渣湿喷混凝土现场实际工业试验方案与西二湿喷搅拌站 C25 强度湿喷配比见表 11。

表 11 铜渣湿喷混凝土现场实际工业试验方案

Table 11 Actual field industrial test schemes of copper slag wet-mix shotcrete

试验方案	强度等级	水泥/(kg/m³)	水灰比	水/(kg/m³)	铜渣/(kg/m³)	豆石/(kg/m³)	塑化剂/(kg/m³)
铜渣+豆石	C25	480	0.25	120	1 474	346	5.9
河砂+豆石	C25	370	0.56	210	1 065	560	5.0

(3) 待搅拌站拌料完成后,将湿喷混凝土料浆由下料口放入罐车中,制备完成后,取出一定量的混凝土料浆,按照《中华人民共和国建筑工业行业标准》(JG/T 248—2009)进行坍落度试验,将拌合充分的料浆注入 100 mm×200 mm×300 mm 坍落度筒中,装满、捣实、刮平后,向上移除坍落度筒,测量料浆向下坍落的尺寸即为坍落度,记录该坍落度。若坍落度<150 mm,则需对水灰比进行调整,重新称量搅拌,直至满足流动性指标。

(4) 将搅拌好的混凝土料浆从混凝土罐车中取下,并浇筑到尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 的标准三联试模模具中制备试样,湿喷混凝土试样如图 7 所示,每种不同配比湿喷混凝土制备 6 个试样,将浇筑完成的试样进行编号,铜渣+豆石湿喷混凝土编号为 X,河砂+豆石湿喷混凝土编号为 Y,并将已完成修模和贴标签的湿喷混凝土试样置于温度和湿度适宜的室内自然养护 1 d。湿喷混凝土配比见表 12。



图 7 湿喷混凝土试样照片

Fig.7 Photograph of wet-mix shotcrete samples

表 12 湿喷混凝土配比

Table 12 Wet-mix shotcrete ratio

编号	强度等级	水泥/(kg/m³)	水灰比	水/(kg/m³)	铜渣/(kg/m³)	豆石/(kg/m³)	河砂/(kg/m³)	塑化剂/(kg/m³)
X	C25	480	0.25	120	1 474	346	—	5.9
Y	C25	370	0.56	210	—	560	1 065	5.0

(5) 试样在搅拌站自然养护 1 d,养护成型后拆除试模,放入标准养护箱中进行养护,养护条件为:温度 20 ℃,湿度 95%,养护龄期为 7 d、28 d。对养护完成的试样开展单轴抗压强度测试,并记录试验数据。

(6) 对井下湿喷工艺进行全程跟踪,记录铜渣

及铜渣＋豆石湿喷作业情况。具体包括：混凝土在喷射作业过程中的混凝土黏结情况、混凝土凝结时间，以及铜渣湿喷混凝土作业时的粉尘浓度，所用粉尘仪为 FCS-30 型粉尘采样器。

(7) 将制备完成的铜渣＋豆石湿喷混凝土由混凝土罐车从西二湿喷搅拌站运送至西二五采区 1 454 m 水平，用于对 7 行 S62 进路和 5 行 E24 矿柱进行湿喷作业。湿喷台车对指定工作面进行湿喷混凝土支护，混凝土厚度为 100 mm。铜渣湿喷混凝土现场支护效果表明，混凝土在喷射作业过程中无堵塞及喷射不均匀现象，能够稳定地黏结于进路两帮及顶板上，但顶板回弹量略大。7 行 S62 进路和 5 行 E24 矿柱的现场湿喷混凝土支护效果分别如图 8 和图 9 所示。



图 8　7 行 S62 进路湿喷混凝土支护效果

Fig.8　Supporting effect of wet-mix for S62 drift in 7th Row



图 9　5 行 E24 矿柱湿喷混凝土支护效果

Fig.9　Supporting effect of wet-mix for E24 pillar in 5th Row

3.4　试验结果与分析

现场工业试验结果表明，铜渣＋豆石湿喷混凝土在喷射作业过程中无堵塞及喷射不均匀现象，能够稳定黏结于进路两帮及顶板上，但顶板回弹量略大。粉尘浓度监测结果显示，铜渣湿喷作业时的粉尘浓度符合相关安全标准，未对作业环境造成明显影响。

试验过程中存在的问题如下：(1) 铜渣粒径小且具有一定湿度(含水率 6%)，加之料斗无振动装置，导致铜渣在料斗放料时容易黏结，无法全部卸入搅拌主机，实际铜渣用量低于设定配比；(2) 搅拌主机中制备好的铜渣混凝土容易黏结在主机下部内壁，存在下料速度慢和下料不完全的问题，影响了施工效率与配比准确性。

4　结论

本文以钢渣、矿渣、脱硫石膏为胶凝原料，铜渣、废石为骨料，成功制备出无水泥熟料的固废基湿喷混凝土，为铜渣等大宗工业固废的无害化处置与资源化利用提供了有效路径，兼具环境、经济与社会价值。研究得出的主要结论如下。

(1) 试验确定 5 号、9 号试样的配比为最优配比，其力学性能优于水泥基湿喷混凝土，其中 9 号试样 7 d 抗压强度达 16.31 MPa，56 d 强度超过 28 MPa；工作性能与水泥基湿喷混凝土相当，坍落度、扩展度均满足湿喷作业要求。

(2) 固废基湿喷混凝土对铜渣中超标的重金属 Pb、Cd 固化效果显著，固化后其浸出浓度降至地下水Ⅱ类水质标准以下，固化能力远优于水泥基湿喷混凝土，环境安全性优异。

(3) 微观机理分析结果表明，固废基湿喷混凝土水化产物种类丰富，硅酸盐凝胶聚合度高，且体系内待水化产物充足，可保障水化反应持续进行。

(4) 现场工业试验验证了铜渣湿喷混凝土的工程应用可行性，其喷射作业无堵塞、与围岩黏结稳定，但存在顶板回弹量偏大、下料不完全等问题，可通过施工设备与工艺优化改善。

参考文献(References)：

[1] 韩斌，王贤来，文有道.不良岩体巷道的湿喷混凝土支护技术[J].中南大学学报(自然科学版)，2010，41(6)：2381-2385.
Han Bin，Wang Xianlai，Wen Youdao. Drift support technology with wet shotcrete method in weak rock mass [J]. Journal of Central South University (Science and Technology)，2010，41(6)：2381-2385.

[2] 姚华辉，蔡练兵，刘维，等.我国金属矿山废石资源化综合利用现状与发展[J].中国有色金属学报，2021，31(6)：1649-1660.
Yao Huahui，Cai Lianbing，Liu Wei，et al. Current status and development of comprehensive utilization of waste rock in metal mines in China [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2021，31(6)：1649-1660.

[3] 韩斌,武拴军,李宏业.高效机械化湿喷混凝土技术及其在地下矿山的应用[J].金属矿山,2009(5):23-26.
Han Bin, Wu Shuanjun, Li Hongye. High-efficiency wet shotcreting technology and its application in underground mines[J]. Metal Mine,2009(5):23-26.

[4] 王永卿,张均,王来峰.我国矿山固体废弃物资源化利用的重要问题及对策[J].中国矿业,2016,25(9):69-73+91.
Wang Yongqing, Zhang Jun, Wang Laifeng. Critical issues and countermeasures towards China's recycling utilization of mining solid waste in the new normal economy[J]. China Mining Magazine,2016,25(9):69-74+91.

[5] 刘淑鹏,张小伟,魏芳.金属矿山固体废弃物危害及资源再利用[J].现代矿业,2017,33(2):122-125.
Liu Shupeng, Zhang Xiaowei, Wei Fang. Hazards and resource reuse of solid waste from metal mines[J]. Modern Mining,2017,33(2):122-125.

[6] 巴蕾,韦寒波,温震江,等.废石-铜渣尾砂混合骨料配比优化试验[J].矿业研究与开发,2020,40(2):31-37.
Ba Lei, Wei Hanbo, Wen Zhenjiang, et al. Optimization proportioning test on mixed aggregate of waste rock-copper slag tailings[J]. Mining Research and Development,2020,40(2):31-37.

[7] 胡亚飞,李克庆,韩斌,等.复合胶凝体系对尾砂湿喷混凝土强度的影响及其配比优化[J].中南大学学报(自然科学版),2021,52(11):3999-4009.
Hu Yafei, Li Keqing, Han Bin, et al. Influence and mix proportion optimization of composite cementation system on strength of wet shotcrete with tailings[J]. Journal of Central South University (Science and Technology),2021,52(11):3999-4009.

[8] 石晓宇,王巍.轻骨料混杂纤维喷射混凝土静动态力学性能试验研究[J].混凝土,2021(8):24-29.
Shi Xiaoyu, Wang Wei. Experimental study on static and dynamic mechanical properties of lightweight aggregate hybrid fiber shotcrete[J]. Concrete,2021(8):24-29.

[9] 刘树龙,李公成,刘国磊,等.基于响应面法的矿渣基全固废胶凝材料配比优化[J].硅酸盐通报,2021,40(1):187-193.
Liu Shulong, Li Gongcheng, Liu Guolei, et al. Ratio optimization of slag-based solid waste cementitious material based on response surface method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2021,40(1):187-193.

[10] 郭冬艳,孙映祥,陈丽新.关于编制绿色矿业发展示范区建设方案的思考[J].中国矿业,2020,29(7):57-60.
Guo Dongyan, Sun Yingxiang, Chen Lixin. Thoughts on compiling the construction plan for green mining development demonstration zone[J]. China Mining Magazine,2020,29(7):57-60.

[11] 韩斌,王建栋,李少平,等.基于 BP-NSGA Ⅱ模型的湿喷混凝土参数多目标优化研究[J].矿业研究与开发,2022,42(5):173-178.
Han Bin, Wang Jiandong, Li Shaoping, et al. Multi-objective optimization of wet shotcrete parameters based on BP-NSGA Ⅱ model[J]. Mining Research and Development, 2022,42(5):173-178.

[12] 濮俊缘,李克庆,张思奇.多因素影响下湿喷混凝土的强度与配比优化[J].矿业研究与开发,2022,42(11):153-157.
Pu Junyuan, Li Keqing, Zhang Siqi. Strength and mix proportion optimization of wet shotcrete under multiple factors[J]. Mining Research and Development, 2022, 42(11):153-157.

[13] 王绍祥.浅析生态文明建设下安徽省绿色矿山建设与发展[J].安徽地质,2019,29(4):305-307.
Wang Shaoxiang. Brief analysis on the construction and development of green mines in Anhui Province under the guidline of construction of ecological civilization[J]. Geology of Anhui,2019,29(4):305-307.

[14] 高小艳,王玉怀,黄溶淇,等.粉煤灰膏体采空区充填材料性能影响因素[J].采矿技术,2024,24(4):295-300.
Gao Xiaoyan, Wang Yuhuai, Huang Rongqi, et al. Influencing factors of properties of fly ash paste goaf filling materials[J]. Mining Technology,2024,24(4):295-300.

[15] Malmgren L, Nordlund E. Behaviour of shotcrete supported rock wedges subjected to blast-induced vibrations[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences,2006,43(4):593-615.

[16] 黄勇.重庆丘陵山区水泥石灰岩绿色矿山建设探析[J].绿色科技,2022,24(4):272-276.
Huang Yong. Discussion on the construction of cement limestone green mine in hilly areas of Chongqing[J]. Journal of Green Science and Technology,2022,24(4):272-276.

[17] Jeon S, You K, Park B, et al. Evaluation of support characteristics of wet-mixed shotcrete with powder type cement mineral accelerator[J]. Tunnelling and underground space technology,2006,21(3-4):425-426.

[18] Goel R, Swarup A, Sheorey P. Bolt length requirement in underground openings[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences,2007,44(5):802-811.

[19] 曹斌,冯亮,武旭斌,等.固废基湿喷混凝土开发与工业应用[J].矿业研究与开发,2024,44(12):251-256.
Cao Bin, Feng Liang, Wu Xubin, et al. Development and industrial application of solid waste-based wet-sprayed concrete[J]. Mining Research and Development,2024,44(12):251-256.