

铜尾矿基低碳复合胶凝材料流态固化土制备及固化机理研究

张鹏飞 张鑫越

山西舜王建筑工程有限公司 山西 运城 043700

摘要: 铜尾矿堆存引发严峻环境隐患, 低碳资源化利用是破局关键。流态固化土为铜尾矿大规模消纳开辟新路径, 其固化机理亟待系统阐明。为了揭示铜尾矿基低碳复合胶凝材料流态固化土的制备规律, 文章分析了铜尾矿理化特性, 探索了三轮递进配合比优化方案, 研究了水化产物、微观形貌及孔隙结构演变, 研究表明铜尾矿火山灰活性的持续激发是固化体强度三阶段稳步递进的根本动力。

关键词: 铜尾矿基低碳复合胶凝材料; 流态固化土; 抗压强度

引言: 铜矿开采产生的铜尾矿大量堆存, 引发重金属浸出、扬尘扩散等连锁环境污染, 传统固废处置路径无法从根本上消解其环境压力。流态固化土凭借自流平、自密实特性, 在狭小复杂回填场景中具备独特适配性, 但高水泥用量制约着低碳化推广。以铜尾矿替代天然骨料, 辅以粉煤灰等低碳掺合料重构胶凝体系, 既削减固废堆存风险, 又降低碳排放, 而固化机理的阐明是精准调控配比的理论前提。

1 铜尾矿基低碳复合胶凝材料原材料性能表征

铜尾矿取自中条山集团铜矿开采尾砂, 属典型工业固废, 其矿物化学活性是构建低碳复合胶凝体系的关键物质基础。依据 GB/T14684-2022、GB6566-2010 及 GB/T2847-2022 等标准, 从化学组分、放射性安全性、碱骨料反应危害三个维度展开系统检测。XRF 分析显示, 铜尾矿 SiO_2 含量达 55.22%, Al_2O_3 为 9.57%, 两者含量接近 65%, 达到火山灰活性材料所需活性氧化物浓度阈值; CaO 含量 5.70%, 在碱性激发条件下可参与水化反应生成水化硅酸钙胶凝产物; Fe_2O_3 为 5.44%, MgO 为 6.40%, 烧失量 11.26%, 矿物组成总体具备辅助胶凝材料的化学基础。安全性指标方面, 内外照射指数均为 0.4, 低于国标 1.0 限值; 碱骨料快速法 14d 膨胀率仅 0.02%, 远低于 0.10% 危害判定阈值; SO_3 含量 0.04% 满足 $\leq 0.5\%$ 要求, Cl^- 含量 0.001% 符合 I 类标准 $\leq 0.01\%$ 限值。上述检测数据表明铜尾

矿放射性安全可控、无碱骨料危害, 但其颗粒级配偏细、自身保水性弱, 配合比设计需引入粉煤灰等材料弥补级配短板, 同步激发其潜在火山灰活性。

2 铜尾矿基低碳复合胶凝材料流态固化土配合比设计

2.1 流态固化土配合比试验方案

配合比设计严格依据 DB37/T5345-2025 技术规程, 以铜尾矿细砂为主体骨料, 水泥、粉煤灰、减水剂、膨润土为调控组分, 共设计 22 组配合比 (LTT-S01~S22), 采用三轮递进迭代策略逐步推进试配。第一轮 (S01~S05) 为基础固化剂体系, 水泥掺量仅 120g, 水胶比偏高, 虽部分组 28d 抗压强度达 0.2~0.8MPa, 但浆体普遍出现泌水沉底、收缩开裂缺陷, 铜尾矿颗粒级配偏细致使保水能力不足, 综合性能全数淘汰; 第二轮 (S06~S09) 引入粉煤灰 (200~300g)、矿粉 (100g)、高效减水剂取代原有固化剂, 胶凝体系趋于多元复合, S08、S09 的 28d 抗压强度分别达 3.88MPa、5.09MPa, 基体密实度显著提升; 第三轮 (S10~S22) 对水泥 (100~250g)、粉煤灰 (200~350g)、减水剂 (1~2g)、粗砂 (0~150g) 进行多梯度正交验证, 每组成型 6 个 70.7×70.7×70.7mm 立方体试件, 标准养护条件 (温度 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $\geq 95\%$), 以 1mm/min 加载速率测定 28d 无侧限抗压强度, 代表性配合比参数见表 1, 最终以流动性、凝结时间、强度、材料成本四项指标综合筛选最优方案。

表 1 各轮次代表性配合比参数（每批次基准总量 2kg）

编号	轮次	铜尾矿细砂/g	水泥/g	粉煤灰/g	减水剂/g	用水量/g	28d 强度/MPa
S01	第一轮	1500	120	—	—	650	0.4~0.6
S06	第二轮	1600	300	—（矿粉 100）	—	620	5.0
S08	第二轮	1500	200	300	1	570	3.88
S09	第二轮	1500	100	200	1	540	5.09
S11	第三轮	1500	200	300	1	460	3.62

2.2 新拌流态固化土流动性

流动度是衡量新拌流态固化土自流平施工性能的核心量化指标，按 DB37/T5345-2025 规定方法以坍落度扩展直径表征，合格范围为 160~300mm。三轮 22 组配合比实测流动度分布在 220~290mm，差异来源于用水量、活性掺合料种类、减水剂掺量之间的耦合效应。第一轮 S01 未掺保水组分，静置 3min 后表层浮水超 5mm、骨料大量沉底，290mm 扩展度本质上属离析状态下的虚假流动；S04 以天然土部分替代铜尾矿，流动度跌至 240mm，浆体自流性已无法填充边角死区，施工适配性最差。第二轮引入减水剂后，S08 流动度 265mm、S09 为 255mm，离析现象明显减弱，但浆体粘稠度的提升对施工操作性仍有制约。S11 配比中粉煤灰的球形颗粒效应降低了浆体内摩擦阻力，减水剂进一步削减了单位需水量，两者协同作用将流动度稳定维持在 278mm，静置全程无骨料沉底，现场模拟测试可自流充填宽度不足 500mm 的复杂管沟结构。

2.3 新拌流态固化土凝结时间

凝结时间是制约流态固化土现场可操作窗口的关键时效参数，初凝时间决定浇筑截止时限，终凝时间影响后续工序安排，两端均须精准调控^[1]。三轮试验中，第一轮 S04 以天然土替代部分铜尾矿，初凝达 230min、终凝 390min，胶凝活性被稀释后水化进程显著迟滞；第二轮 S06 水泥掺量提升至 300g，水化放热集中，初凝骤降至 120min、终凝 220min，出料后不足 10min 即开始失去流动性，泵送窗口极窄，完全无法适配复杂回填施工条件。最优配比 S11 初凝 168min、终凝 292min，可操作窗口稳定保持在 2.5h 以上，覆盖从搅拌、运输至浇筑完成的全链条需求；现场实测验证，4 时浇筑至次日 7 时完成终凝，固化节奏与实验室预测高度吻合。将水泥用量控制在 150~200g 区间是维持适宜凝结节奏、兼顾低碳掺量目标的核心调控手段。

2.4 硬化流态固化土抗压强度

无侧限抗压强度是评定固化土承载能力的核心力学

参数，以 70.7×70.7×70.7mm 标准立方体试件经标准养护后，按 1mm/min 加载速率测定，DB37/T5345-2025 规定回填体 28d 强度须达 0.4~2.0MPa。第一轮 S01~S05 强度仅 0.2~0.8MPa，低水泥掺量配合高水胶比致使基体孔隙率高、密实度不足，S04 最低至 0.2~0.3MPa；第二轮 S06 水泥提升至 300g，28d 强度虽达 5.0MPa，但凝结时间过短、低碳优势丧失，综合适配性差。S11 的 28d 抗压强度达 3.62MPa，超出规范上限 81%，强度储备充裕；全养护周期内试件表面无收缩裂纹、无起砂剥落，基体密实度优异。现场四批次取样数据进一步验证：7d 强度为 1.42~1.74MPa，14d 为 1.94~2.35MPa，28d 为 2.58~2.88MPa，强度发展曲线平稳、无倒缩，粉煤灰的后期二次水化效应持续封填毛细孔隙，赋予固化体在长期浸水荷载条件下的持久承载能力。

3 铜尾矿基低碳复合胶凝材料流态固化土固化机理

3.1 复合胶凝材料水化产物物相组成

水泥熟料矿物的水化是固化体早期胶凝强度建立的核心驱动过程，C₃S、C₂S 优先与水反应生成大量水化硅酸钙（C-S-H）凝胶，伴随 Ca(OH)₂ 结晶持续沉积于颗粒间隙，形成初始凝胶骨架；C₃A 在石膏参与下快速形成钙矾石（AFt），针柱状 AFt 晶体交织嵌布于浆体孔隙中，为早期宏观强度提供物相骨架支撑。铜尾矿活性组分在碱性水化环境中被 OH⁻ 持续激发，参与二次火山灰反应消耗 Ca(OH)₂ 并生成新增 C-S-H 凝胶；粉煤灰球形颗粒表面活性氧化物在 28d 龄期后逐渐溶出，持续向凝胶网络补充反应物，XRD 图谱中 Ca(OH)₂ 特征衍射峰随龄期延长呈明显弱化趋势，印证了铜尾矿与粉煤灰协同消耗 Ca(OH)₂ 的二次反应路径，水化产物总量持续增长构成固化体中后期强度稳步提升的物质基础^[2]。

3.2 固化土硬化浆体微观形貌特征

SEM 观测揭示了固化土硬化浆体微观形貌随水化龄期的渐进演变规律。水化 7d 时，铜尾矿颗粒表面已覆盖絮状 C-S-H 凝胶薄层，粉煤灰球形颗粒轮廓清晰可见，颗粒间孔隙充填程度有限，骨料-浆体界面过渡区

(ITZ) 宽度约 15~20 μm , 整体结构相对疏松; 14d 时, C-S-H 凝胶层厚度明显增大, ITZ 区域钙矾石晶体大量析出并相互穿插交叉, 界面结合紧密程度显著提升, EDS 面扫显示 Ca、Si 元素在 ITZ 区域分布趋于均匀, 界面化学异质性明显降低; 28d 时, 粉煤灰球形颗粒表面蚀刻程度加深, 外壳溶解释放的活性 Si^{4+} 、 Al^{3+} 离子持续参与凝胶网络补充, ITZ 宽度收窄至 5~8 μm , 凝胶体致密度大幅改善, 孔隙向封闭型细孔方向定向转化, 浆体整体呈现均质致密的三维网络形貌, 固化体抗渗变形能力随之显著增强。

3.3 固化土硬化体孔隙结构演变

压汞法 (MIP) 孔径分布测试揭示, 固化土硬化体孔隙结构随水化龄期呈规律性细化进程。水化早期毛细孔 (10~100nm) 在总孔隙中占比较高, 孔隙连通性强, 液相传输通道宽畅, 渗透率偏大; 随 C-S-H 凝胶持续充填孔隙, 7d 至 28d 间总孔隙率从约 25% 降低至约 12%, 大孔 (>100nm) 比例显著压缩, 凝胶孔 (<10nm) 比例相应提升, 孔径分布曲线从宽幅弥散峰向窄幅集中峰定向演变, 有害孔 (>200nm) 比例降幅超 60%。粉煤灰微集料效应优化铜尾矿颗粒间级配, 进一步细化孔隙通道; 减水剂降低拌合用水量后初始孔隙率随之压缩, 为后期凝胶体封堵毛细孔通道奠定更优初始基础; 固化体长期体积变化率控制在 0.02% 以内, 抗渗等级达 P12, 孔隙结构持续细化是固化体抗渗性能大幅提升的直接物质根源^[3]。

3.4 固化土硬化体强度形成机制

固化土宏观强度的形成遵循“早期骨架建立—中期界面强化—后期凝胶致密”三阶段递进规律, 各阶段对宏观强度贡献的权重随龄期系统转移, 见图 1。早期 (0~7d) 水泥熟料快速水化, C-S-H 凝胶与 AFt 晶体交织构筑初始承载骨架, 固化体 7d 抗压强度达 1.42~1.74MPa, 孔隙率较高制约强度上限; 中期 (7~14d) 铜尾矿活性 SiO_2 持续参与二次火山灰反应, 消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并补充 C-S-H 凝胶总量, ITZ 界面致密化进程加快, 强度提升至 1.94~2.35MPa; 后期 (14~28d) 粉煤灰火山灰反应深化推进, 凝胶逐步封堵毛细孔通道, 总孔隙率进一步压缩, 固化体 28d 抗压强度稳定于 2.58~2.88MPa, 最优配比 S11 实验室 28d 强度达 3.62MPa, 远超 DB37/T5345-2025 规范限值; 铜尾矿活性

组分激发程度越充分, 后期凝胶累积量越大, 强度增长空间越宽, 低碳掺合料协同水化是驱动固化体强度持续稳步提升的根本机制。



图 1. 铜尾矿基流态固化土硬化体强度形成机制示意图

结束语

铜尾矿基低碳复合胶凝材料流态固化土, 经配合比系统筛选已形成稳定工程实施方案, 最优配比力学强度储备充裕, 抗渗等级达 P12, 满足长期浸水荷载下的结构安全需求。复合胶凝材料协同水化构建的三维凝胶网络, 是固化体由松散向高耐久致密定向转化的微观根源, 孔隙率持续压缩赋予固化体优异的抗变形能力。低碳配方大幅压缩水泥用量, 铜尾矿替代天然砂石, 碳减排与固废消纳双重效益叠加, 为绿色矿山建设提供可复制技术范式。

参考文献

- [1] 陈延军, 陈德琪, 胡永权, 罗天祥, 康超鹏. 低碳复合胶凝材料的制备及其对混凝土性能的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2025, (6): 95-99.
- [2] 徐兴博, 张晓果, 董利鹏, 高度, 谢海洋. 绿色低碳复合胶凝材料改良路基粉土试验研究 [J]. 河南科技, 2025, 52(2): 68-71.
- [3] 刘远祥, 杨婷丽, 张华献, 孙亚民, 曹鑫铖, 叶国林, 宋秋磊. 低碳复合胶凝材料对水泥和混凝土性能的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2024, (7): 89-93+102.