



减水剂对细粒级尾砂膏体流变性的影响

胡才富^{1,2}, 李翠平^{1,2}, 颜丙恒^{1,2}, 陈格仲^{1,2}

(1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;
2. 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: 为提高非胶结细粒级尾砂膏体的流动性能, 探究不同减水剂对细粒级尾砂膏体料浆流动性的影
响, 以及絮凝剂对减水剂作用的影响, 采用流变仪进行了不同类型、不同用量下减水剂对料浆静态屈服应
力的影响实验, 通过对比实验和理论分析, 解释减水剂的影响机理。结果表明: 絮凝剂在常规用量下对尾
砂料浆的流动性和减水剂作用效果均具有抑制作用; 无机盐类和木质素类减水剂均可显著减小料浆静态屈
服应力, 同等用量下三聚磷酸钠改善流动性的效果最好; 聚羧酸系减水剂在一定用量范围内将增大料浆静
态屈服应力, 随着用量进一步增加, 减水剂将减小料浆静态屈服应力从而改善流动性。最后从聚羧酸分子
特性出发, 分析不同用量下其改善与降低细粒级尾砂膏体流动性的作用机理。

关键词: 膏体充填; 减水剂; 静态屈服应力; 聚丙烯酰胺; 絯凝

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2458-11

中图分类号: TD853

文献标志码: A

引文格式: 胡才富, 李翠平, 颜丙恒, 等. 减水剂对细粒级尾砂膏体流变性的影响[J]. 中国有色金属学报,
2022, 32(8): 2458-2468. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41084

HU Cai-fu, LI Cui-ping, YAN Bing-heng, et al. Effect of water reducing agent on rheological property of fine-
grained tailings paste[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2458-2468. DOI: 10.11817/j.
ysxb.1004.0609.2021-41084

膏体充填技术是将地表固体废弃物(主要为尾砂)制备成无泌水、牙膏状的膏体, 充填至井下采空区的矿山绿色开采技术, 具有环保、安全、经济和高效四大优势, 是当前和未来主推的充填开采技术^[1]。膏体料浆具有复杂的流变行为, 表现为触变屈服应力流体, 其流变特性对充填工艺中浓密耙架扭矩设计、搅拌强度、管道输送以及采场流平均起到决定性作用^[2]。

级配分布是膏体流变特性的重要决定因素^[3], 随着选矿工艺发展, 尾矿粒径越磨越细, 导致尾砂级配不均、细颗粒含量过大等问题, 因此细粒级尾

砂是目前膏体充填研究热点之一。

矿山实际生产中, 为满足充填工艺需求, 常在膏体充填流程中加入各种化学药剂, 主要包括减水剂和絮凝剂。现有研究表明, 减水剂对膏体料浆的流动性有明显改善作用, 主要表现为降低膏体料浆的屈服应力和黏度, 提高膏体塌落度和流动度^[4-5]。但国内对减水剂的研究集中于其对膏体料浆宏观性能的影响上, 而国外的研究则从微观角度探究减水剂对料浆的作用机理。HARUNA 等^[6]研究了不同养护时间和温度条件下聚羧酸减水剂对含水泥尾砂膏体料浆流动性的影响, 发现其能提高新拌料浆的流动性, 但水泥水化会持续影响料浆的流动性。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774039); 国家重点研发计划资助项目(2018YFC0603705)

收稿日期: 2021-06-09; **修订日期:** 2021-09-05

通信作者: 李翠平, 教授, 博士; 电话: 010-62334756; E-mail: cpli@ustb.edu.cn

能。HUYNH等^[7]研究了三聚磷酸钠和萘磺酸钠甲醛缩合物对细粒级尾砂料浆流动性的影响, 探究了水泥和尾砂的矿物成分区别对其作用效果的影响, 发现不同减水剂对水泥和尾砂的吸附程度不同, 同时水化等化学反应的发生均影响减水剂的作用效果。可见水泥等胶结材料对膏体料浆流动性有持续性影响, 且可能改变减水剂作用效果。因此, 对添加水泥等胶结材料的膏体研究成果不能等同于未添加胶结材料的膏体的结论。

在尾砂浓密时, 向悬浮液中加入絮凝剂可使悬浮液中尾砂颗粒与絮凝剂发生物理化学反应, 脱稳后形成絮团结构, 由此提高颗粒介质沉降速率^[8]。絮凝剂改变了尾砂颗粒之间的相互作用和分布方式, 继而对制备的膏体料浆流动性产生影响。絮凝剂能够提高膏体料浆的屈服应力和黏度^[9-10], 但是关于絮凝剂对含减水剂的膏体料浆的作用效果仍缺乏足够的研究。

目前学术界主要采用屈服应力、黏度、塌落度和流动度来评价膏体料浆流动性。采用屈服应力和黏度的方法多将膏体料浆视为理想屈服应力流体, 结合 Bingham 流体、H-B 流体和 Casson 流体等拟合出屈服应力和黏度^[11], 但这种间接测量法无法对膏体类触变屈服应力流体的流变性进行准确的描述。为此, 相继有学者综合考虑膏体料浆的固液转化特性^[12]和时变性的特点, 采用直接测量得到的静态屈服应力来表征流动性^[13-14], 相较于间接获取的理想流变指标更为准确。本文选择直接测量料浆静态屈服应力的流变测量方法, 开展多种减水剂、不同用量下不含胶结材料的细粒级尾砂膏体减水剂作用效果研究, 同时探究絮凝剂对减水剂作用效果的影响。根据减水剂的作用效果分析其作用机理, 为细粒级尾砂膏体减水剂选型提供理论依据。

1 实验

1.1 尾砂

采用某铁矿选矿厂排出尾砂作为实验材料, 粒级分布如图1所示, 其中-20 μm 细粒级尾砂颗粒质量分数为38.2%, 属于细粒级尾矿。尾砂粒级组成如表1所示, d_{10} 为5.38 μm, d_{60} 为34.29 μm, d_{95} 为91.99 μm, 粗颗粒较少, 不均匀系数 C_u 为6.373, 分布曲线较集中, 说明尾砂粒级分布较窄, 不同粒级级配不均匀。

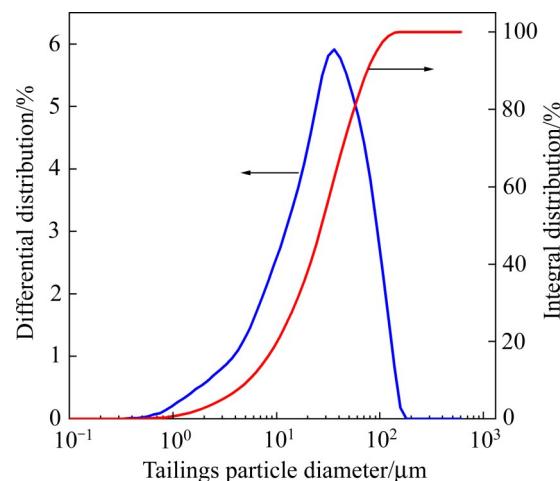


图1 尾砂粒径分布

Fig. 1 Tailings particle size distribution

表1 尾砂粒级组成

Table 1 Tailings grade composition

d_{10} /μm	d_{50} /μm	d_{60} /μm	d_{95} /μm	Nonuniformity coefficient
5.38	27.20	34.29	91.99	6.373

1.2 减水剂及絮凝剂

实验选用三类共六种减水剂, 无机盐类减水剂包括 FABUTIT 734 三聚磷酸钠(简称 FAB734)和 FABUTIT 313 磷酸二氢钙(简称 FAB313), 木质素类减水剂包括木质素磺酸钙(简称 MCa)和木质素磺酸钠(简称 MNa), 聚羧酸减水剂包括 RHEOPLUS 416 聚羧酸(简称 RHE416)和 RHEOPLUS 410 高性能保坍型聚羧酸(简称 RHE410)。絮凝剂为 WPA781 聚丙烯酰胺(简称 WPA781)。

1.3 流变测量实验

实验采用 BROOKFIELD RST-SST 旋转流变仪, 选择十字形桨式转子。

流变测量实验采用恒定小剪切速率法测量静态屈服应力。施加恒定小剪切速率并记录所得的剪切应力。材料在小剪切速率下由固态向液态转变时会显示出黏弹性, 随着时间的推移, 剪切应力逐渐增加到峰值, 随后逐渐减少并趋于稳定^[15-16]。应力增加与材料在黏弹区缓慢变形有关^[17], 峰值应力标志着体系的静态屈服应力, 必须克服该临界应力才能发生连续流动。该测量方法依赖于所采用的剪切速率^[18]。恒定剪切速率不应低于能稳定剪切的临界剪

切速率, 同时剪切速率过高会导致剪切应力-时间曲线中剪切应力递增的黏弹区消失。

流变测量实验参数如表2所示, 经过对比试验后搅拌转速采用0.1 r/min。在此条件下, 质量浓度为70%的尾砂料浆的剪切应力-时间曲线如图2所示。由图2可见, 剪切应力-时间曲线黏弹区明显, 在达到峰值应力后逐渐下降显示出应力松弛。

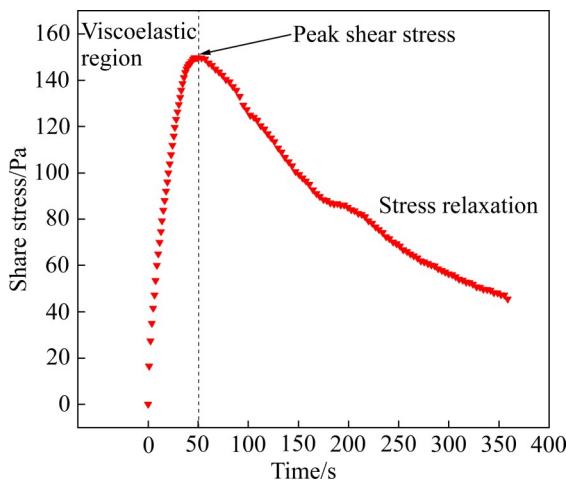


图2 质量浓度为70%的尾砂料浆在0.1 r/min下的剪切应力-时间曲线

Fig. 2 Shear stress - time curve of tailings slurry with mass concentration of 70% under 0.1 r/min

流变测量实验方案如表3所示。流变测量实验在探究不同类型减水剂对尾砂料浆静态屈服应力作用的同时, 也考察絮凝剂对其作用效果影响。为使静态屈服应力变化明显且可见范围大, 本研究设计了两组对比实验, 即在同等添加量实验中采用较低的68%料浆质量浓度, 在添加量梯度实验中采用较高的70%料浆质量浓度, 并且根据不同减水剂特性调整其添加量范围。

2 结果与分析

2.1 不同类型减水剂作用效果及絮凝剂影响分析

实验测得添加各减水剂和絮凝剂的尾砂料浆静态屈服应力如图3所示, 以此分析减水剂和絮凝剂对尾砂料浆流动性的影响。

由图3可知, 以多数矿山常规絮凝剂掺量40 g/t添加絮凝剂, 尾砂料浆的静态屈服应力有小幅上升, 幅度在10%~20%之间, 表明对于新拌细粒级尾砂料浆, 絮凝剂对其流动性有一定程度的抑制作用。

表3 流变测量实验方案

Table 3 Experimental procedure of rheological measurement experiment

Slurry mass concentration/%	Water reducing agent	Water reducing agent dosage/(g·t ⁻¹)	Flocculant dosage/(g·t ⁻¹)
68	FAB734	2000	40
	FAB313	2000	40
	RHE416	2000	40
	RHE410	2000	40
	MCa	2000	40
	MNa	2000	40
70	RHE416	0~7000	Non
	FAB734	0~3000	Non
	MCa	0~7000	Non

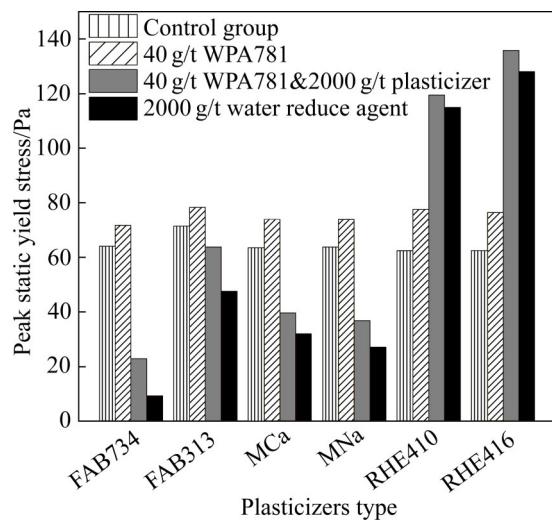


图3 尾砂料浆不同添加条件下的静态屈服应力

Fig. 3 Static yield stress under different addition conditions

作用。

三聚磷酸钠减水剂添加量为2000 g/t时, 其作用效果十分明显, 含絮凝剂的试样静态屈服应力降低了68.2%, 表明三聚磷酸钠对尾砂料浆的流动性有很好的促进作用。未添加絮凝剂的试样静态屈服应力降低了85.5%, 降低幅度相较含絮凝剂的试样增大了17.3%, 说明絮凝剂对于三聚磷酸钠的作用效果有抑制作用。

磷酸二氢钙减水剂添加量为2000 g/t时, 含絮凝剂的试样静态屈服应力降低了18.6%, 不含絮凝剂的试样静态屈服应力降低了33.4%, 说明絮凝剂的添加对于磷酸二氢钙的作用效果也有抑制作用。

并且三聚磷酸钠的作用效果远好于磷酸二氢钙。

三聚磷酸钠、磷酸二氢钙和絮凝剂的主要官能团同为阴离子, 因此, 絮凝剂抑制减水剂作用效果的机理是: 由于絮凝剂占据尾砂颗粒表面的吸附位, 减小了三聚磷酸根和磷酸二氢根的吸附量, 降低其静电斥力, 同时絮凝剂的吸附搭桥作用促进料浆内絮团结构的形成, 提高了静态屈服应力。

木质素磺酸钙与木质素磺酸钠的作用效果较为接近, 在相同添加量情况下, 与仅含絮凝剂的试样相比, 含木质素磺酸钙及絮凝剂的试样和含木质素磺酸钠及絮凝剂的试样的静态屈服应力分别降低了46.3%和51.9%, 表明钠离子和钙离子不是木质素类减水剂能够提高尾砂料浆流动性的主要因素, 起到减阻效果的是木质素磺酸根。仅含木质素磺酸钙的试样和仅含木质素磺酸钠的试样的静态屈服应力分别降低了49.6%和57.7%, 说明絮凝剂对木质素类减水剂的作用效果同样有抑制作用。

聚羧酸系减水剂包括RHE410及RHE416, 都对料浆的静态屈服应力有明显增大作用; 添加絮凝剂的试样比控制组试样的静态屈服应力分别增大了91.1%和117.3%, 未添加絮凝剂的试样静态屈服应力比控制组试样的静态屈服应力分别增大了83.9%和104.9%, 说明在该添加量下絮凝剂和聚羧酸系减水剂的作用效果都是使料浆的流动性降低。

2.2 不同用量减水剂作用效果分析

减水剂包括三聚磷酸钠(FAB734)、木质素磺酸钙(MCa)以及聚羧酸(RHE416)等三种, 分别测量不同减水剂用量下料浆的静态屈服应力, 结果如图4所示。

从图4(a)中可知, 随三聚磷酸钠添加量增大, 料浆的静态屈服应力迅速减小, 数量关系接近线性, 在用量达到3000 g/t时屈服应力已经接近流变仪的测量极限5 Pa。在低用量下(100、500 g/t), 含三聚磷酸钠的料浆的静态屈服应力明显降低。

从图4(b)中可知, 添加量在4000 g/t时, 木质素磺酸钙的作用效果较好; 之后随添加量增加, 料浆的静态屈服应力保持在25 Pa左右, 趋于稳定。在同等添加量下, 木质素磺酸钙的作用效果不如三聚磷酸钠。在低添加量下(100、500 g/t), 含木质素磺酸钙的料浆的静态屈服应力也明显降低。

从图4(c)中可知, 聚羧酸减水剂在一定用量范

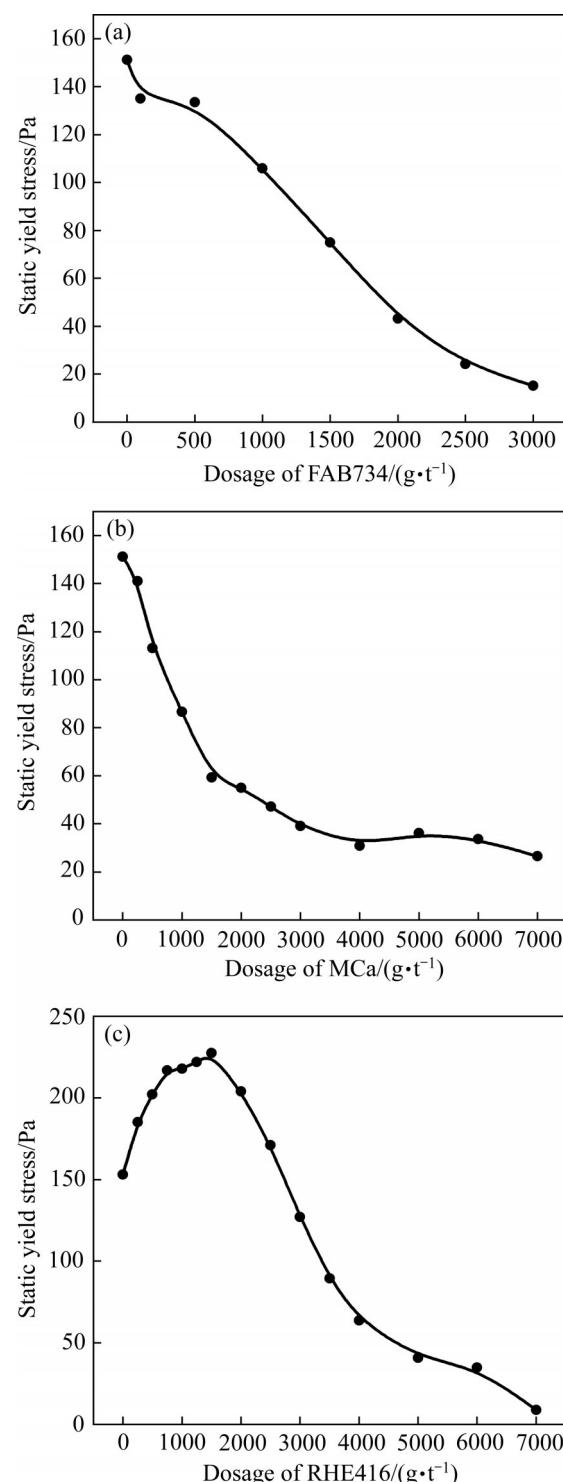


图4 不同减水剂用量下料浆的添加量-静态屈服应力曲线

Fig. 4 Additive amount - static yield stress curves under different dosages of plasticizers: (a) FAB734; (b) MCa ; (c) RHE416

围内可使料浆的静态屈服应力增大, 在添加量为1500 g/t时, 料浆的静态屈服应力达到峰值, 增大比例峰值为74.5%; 继续增大添加量, 静态屈服应

力逐渐减小；当添加量达到2500 g/t时，含聚羧酸减水剂的料浆的静态屈服应力接近空白组水平；随添加量继续增大，料浆的静态屈服应力持续降低，在添加量达到7000 g/t时，接近仪器测量极限5 Pa。在低添加量下(250、500、750 g/t)，含聚羧酸减水剂的料浆的静态屈服应力明显增大。由此可见，随着添加量的增加，含聚羧酸减水剂的料浆的静态屈服应力呈现先增高后降低的趋势。

对比三种减水剂的作用效果可知，为获得同样减阻能力，三种减水剂的添加量由大到小的顺序为：聚羧酸>木质素磺酸钙>三聚磷酸钠。为了该矿细粒级尾砂膏体料浆在管道输送时实现高效减阻，结合生产成本考虑，优先选用三聚磷酸钠或者木质素磺酸类减水剂。

3 聚羧酸减水剂的抑制作用

3.1 聚羧酸减水剂的作用机理

基于以上实验结果，分析聚羧酸减水剂对细粒级尾砂料浆的流动性呈抑制作用的影响机理。

含聚羧酸的细粒级尾砂料浆的静态屈服应力明显增大，聚羧酸对料浆的流动性产生了抑制作用。研究表明，减水剂包括聚羧酸减水剂的减水机理主要包括静电斥力和空间位阻，高分子絮凝剂的作用机理包括电位中和以及吸附搭桥，两者都通过改变体系内的电位来分别达成分散、絮凝作用。根据DLVO理论(Derjaguin landau verwey overbeek theory)^[19]，体系内的电位越高，则体系内组分相互之间的静电斥力越大，越分散稳定；体系内的电位越低，则体系内组分越倾向于聚集；如果添加剂的电位与体系电位相反，使用一定用量的添加剂会降低体系内的电位，体系内电位中和导致颗粒的分散性变差。试验中使用的三种减水剂主要作用离子同样为阴离子，三聚磷酸钠和木质素磺酸钙在非常低的用量下仍具有减阻作用，说明即使存在电位中和效应也不足以使料浆的静态屈服应力明显增大；且聚羧酸在高用量下(2000 g/t)仍具有增阻作用，表明电位中和不是导致料浆的静态屈服应力增加的原因。

添加高分子絮凝剂导致细粒级尾砂料浆的静态屈服应力增加。这是因为高分子絮凝剂将单独分散的尾砂颗粒粘连在一起形成了尾砂絮团结构。聚羧

酸减水剂与絮凝剂同为高分子聚合物，并且两者分子主链上同样带有短支极性基团，在颗粒表面的吸附方式相同，因此，聚羧酸减水剂也存在将单独分散的尾砂颗粒吸附粘连在一起，形成团聚结构的可能性。

为探究聚羧酸减水剂是否具有絮凝作用，开展尾砂沉降实验。根据不同聚羧酸减水剂用量下尾砂的沉降速度变化趋势，分析其作用效果。

3.2 聚羧酸对尾砂沉降速度的影响

使用相同的尾砂和减水剂，料浆质量浓度为20%，考察聚羧酸(RHE416)和三聚磷酸钠(FAB734)分别对沉降速度的影响。

在100 mL量筒中制备质量浓度为20%的尾砂料浆，添加配制好的减水剂溶液，搅拌10 s使其充分混合，静置尾砂料浆，记录不同时刻泥层高度，计算沉降速度。通过尾砂沉降实验，得到不同沉降时刻的泥层沉降高度。利用所得数据通过式(1)计算每一时刻的泥层沉降速度。

$$v_i = \frac{1}{2} \left(\frac{h_{i+1} - h_i}{t_{i+1} - t_i} + \frac{h_i - h_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \right) \quad (1)$$

式中： v_i 为第*i*时刻的泥层沉降速度； h_{i+1} 、 h_i 、 h_{i-1} 分别为第*i*+1、*i*、*i*-1时刻的沉降高度； t_{i+1} 、 t_i 、 t_{i-1} 分别为第*i*+1、*i*、*i*-1时刻的沉降时间。

通过沉降实验得到不同沉降时间泥层沉降高度，如表4所示。运用式(1)及表4中所列数据计算每一时刻的泥层沉降速度，得到沉降速度-时间曲线如图5所示。

从图5中可知，两种减水剂的添加使泥层沉降速度明显加快。与未添加减水剂的料浆相比，聚羧酸减水剂添加量小于5000 g/t时，料浆前10 min的沉降速度更快，最高增大近一倍。聚羧酸减水剂添加量为500 g/t时出现最低沉降高度(见表4)。

与未添加减水剂的料浆相比，当聚羧酸减水剂的添加量达到6000 g/t时，料浆在10 min内未出现明显的固液分层，即起到分散作用；添加了1000 g/t三聚磷酸钠减水剂的料浆在前10 min的沉降速度明显降低；添加了2000 g/t三聚磷酸钠的料浆与添加了6000 g/t聚羧酸的料浆的效果类似，在30 min内未出现明显的固液分层，到35 min时才能观察到泥层界面如图6(b)所示。与添加聚羧酸的料浆相比，添加了三聚磷酸钠的料浆泥层界面上方液体

表4 不同沉降时刻的泥层沉降高度

Table 4 Sedimentation height of mud layer at different settling time

Time/min	Sedimentation height/mm									FAB734/(g·t ⁻¹)
	RHE416 dosage/(g·t ⁻¹)									
0	250	500	1000	1500	2000	3000	4000	5000	1000	
0	187	188	190	192	192	188.5	187.5	187	185	188
1	179.5	174	175	178.5	182.5	177.5	178	180	180	182
2	174	163	164	167	173	169	170	173	173	177
3	168.5	153	152	156	163	160	162	167	166.5	172
4	163	141	140	143	153	150	154	161	160	167
5	157.5	130	129	132	142	141	146	155	154	162.5
6	152	121	119	121	132.5	132.5	138	148.5	148	157.5
7	146.5	110.5	110	111	123	124	131	143	141.5	153
8	141	103	101	103	114.5	116.5	123	136.5	136.5	148
9	135	95.5	93	95	106	108	115.5	130.5	130	143
10	129.5	88.5	86	88	99	101	108.5	125	124.5	138.5
11	124	82.5	79	82	92.5	94	102.5	120	119	133
12	119	77	73	76.5	86.5	88	96.5	115	113	128
13	113	72	68	71.5	81.5	83	91	109.5	108	123
14	108	67	63	67	76.5	78.5	86	105	103.5	118.5
15	103	63	61	63	72	74	81.5	100	99	113.5
20	83	57	57	55.5	56.5	58	64	81	80	90
25	70	54.5	54	53	53.5	53	54	66	66	73
30	60	52.5	52	51.5	51.5	51	52	58.5	57	64

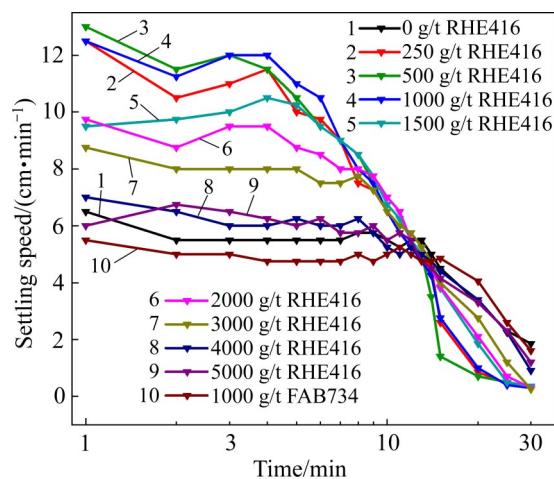


图5 沉降速度-时间曲线

Fig. 5 Settling speed-time curves

更浑浊, 可见三聚磷酸钠使料浆的沉降速度变慢, 对尾砂颗粒有显著分散作用。尾砂的沉降与其颗粒是否絮凝密切相关, 三聚磷酸钠的分散作用使得颗粒彼此分散, 减少了凝聚成团, 从而降低了沉降速度, 增加了上清液浑浊度。

与三聚磷酸钠相比, 聚羧酸减水剂在一定用量

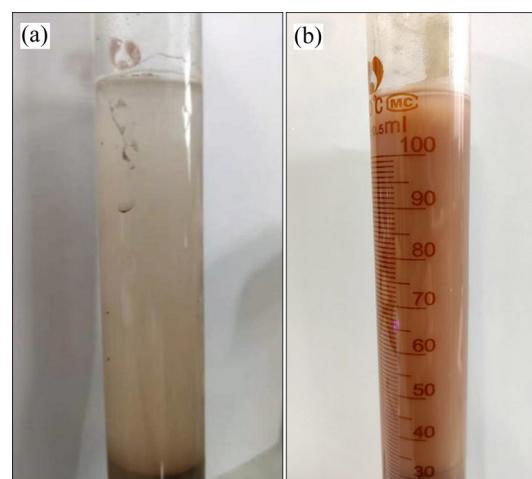


图6 35 min时尾砂沉降实验量筒

Fig. 6 Experimental measuring cylinder for tailings settlement at 35 min: (a) 2000 g/t RHE416; (b) 2000 g/t FAB734

范围内显然未起到分散作用, 且引起颗粒絮凝, 加快沉降速度。聚羧酸对沉降速度的影响受其用量控制, 随着其用量增加, 沉降速度逐渐加快; 当到达某一用量时沉降速度出现峰值, 继续增加聚羧酸用

量则沉降速度相对减小,直至如沉降初期观察不到泥层界面。这与聚羧酸减水剂对静态屈服应力的影响趋势相同,说明聚羧酸减水剂是通过使尾砂颗粒絮凝成团来加快尾砂沉降速度,继而提高料浆的静态屈服应力。

3.3 聚羧酸的絮凝机理

3.3.1 聚羧酸的化学结构

以上实验证明,聚羧酸减水剂对细粒级尾砂颗粒产生了类似絮凝剂的絮凝作用,通过分析絮凝剂可探究聚羧酸的絮凝机理。聚羧酸和絮凝剂都是高分子聚合物,两者化学结构在一定程度上类似。尾砂浓密一般使用聚丙烯酰胺絮凝剂(简称PAM),本文采用的WAP781是阴离子型聚丙烯酰胺。絮凝剂的作用机理普遍认为是静电中和及吸附搭桥作用,且已知静电中和不是导致抑制作用的主要原因。

阴离子型聚丙烯酰胺是一种线性高分子,其分子主链上具有化学活性的酰胺基团和带负电荷的极性官能团,如羧酸负离子($-COO^-$);其通过羧酸负基团吸附在带正电的尾砂颗粒表面,长链上的其他羧酸基团吸附在其他颗粒表面,形成絮团结构,起到吸附搭桥作用,如图7所示。决定絮凝剂作用效果的主要包括其官能团离子类型、聚合度和离子度^[20-21]。

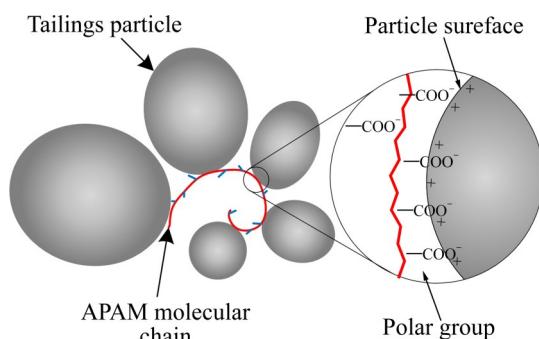


图7 絮凝剂吸的附搭桥作用

Fig. 7 Action mechanism of flocculation

聚羧酸减水剂的分子结构一般包括三个层次:1)线性主链层;2)聚醚类长支链;3)带极性基团的短支链。聚羧酸分子通过带极性基团的短支链吸附在颗粒表面,通过主链上的长支链形成梳妆结构提供空间位阻。研究表明,聚羧酸减水剂的作用效果与其结构有密切的联系,主要包括其化学组成、相对分子质量、主链和支链的聚合度、极性基团含

量等。含有羧酸根负离子的两种聚丙烯酰胺和聚羧酸分子式如图8所示。

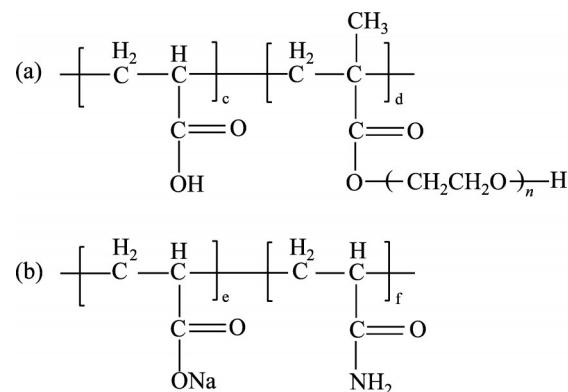


图8 两种典型聚合物的分子结构式

Fig. 8 Molecular structure of typical polymer additives:
(a) Polycarboxylic acid; (b) Polyacrylamide

聚羧酸和聚丙烯酰胺主链皆为碳链聚合,都有带阴离子极性基团起吸附作用的支链。两者的主要不同点主要包括:1)主链聚合度差异巨大;2)聚丙烯酰胺是线形高分子,没有长支链;3)聚羧酸为梳妆结构高分子,有长侧链。这些结构上的异同决定了聚羧酸与聚丙烯酰胺的作用效果是否相同。

3.3.2 聚羧酸和聚丙烯酰胺的作用机理分析

聚羧酸和聚丙烯酰胺都能对细粒级尾砂颗粒起到絮凝作用,随聚羧酸用量增大,其絮凝效果逐渐减小直至起分散作用,絮凝剂则一直起到絮凝作用。

采用形态参数均方末端距和伸直长度对两种聚合物进行比较。均方末端距为高分子链的一端至另一端直线距离的平方的平均值,即首尾向量的均方值;伸直长度为锯齿形长链在主链方向上的投影。聚丙烯酰胺是一种线性高分子,不考虑空间位阻作用,对于由n个键组成的自由旋转链,其均方末端距为

$$\overline{h_{fr}^2} = \overline{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n l_i \cdot l_j} = \overline{(l_1 + l_2 + l_3 + \dots + l_n)(l_1 + l_2 + l_3 + \dots + l_n)} \quad (2)$$

式中:下标 f,r 指自由旋转链; $\overline{h_{fr}^2}$ 为均方末端距, nm; l_i 和 l_j 均为键长, nm。假定其单键自由旋转,键长固定,键角固定,则有

$$\overline{h_{fr}^2} = l^2 \left\{ n \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} + 2 \cos \theta \frac{1 - \cos^n \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \right\} \approx nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (3)$$

式中: θ 为键角, rad; 对于含羧酸根的 PAM, 主链只存在单键, 键长为 0.154 nm, 键角为 109.5°。将碳链完全展平成平面锯齿形, 有

$$\overline{L}_{\max}^2 = n^2 l^2 \frac{1 - \cos \theta}{2} \quad (4)$$

式中: \overline{L}_{\max} 为锯齿形长链在主链方向上的投影, 本文使用的 WAP781 相对分子质量为 13.00×10^6 , 假设絮凝剂的分子结构如图 8(b) 所示, 两种小单体聚合度相同, 则有

$$\begin{cases} \overline{L}_{\max} = 36823.74 \text{ nm} \\ \overline{h}_{fr}^2 = 13725.73 \text{ nm}^2 \\ \left(\overline{h}_{fr}^2 \right)^{1/2} = 117.16 \text{ nm} \end{cases} \quad (5)$$

采用 Agilent1260 凝胶渗透色谱仪测定 RHE416 的相对分子质量(M_p)、数均相对分子质量(M_n)、重均相对分子质量(M_w)及多分散性指数(P_D)获得相对分子质量分布情况如图 9 和表 5 所示。

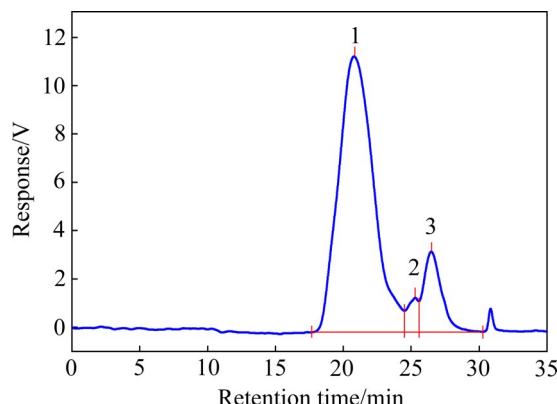


图9 渗透凝胶色谱图

Fig. 9 Permeation gel chromatogram

表5 色谱图峰值点值

Table 5 Peak point of chromatogram

Peak No.	M_p	M_n	M_w	P_D
1	26040	14490	29335	2.0245
2	1620	1791	1883	1.02345
3	925	804	872	1.08458

用同样的方法计算聚羧酸的均方末端距以及伸直长度, 取 $M_w=29335$, 假设聚羧酸的分子结构如

图 8(a) 所示, 主链两种小单体与侧链单体聚合度相同, 对于主链有

$$\begin{cases} L_{\max} = 81.79 \text{ nm} \\ \overline{h}_{fr}^2 = 30.49 \text{ nm}^2 \\ \left(\overline{h}_{fr}^2 \right)^{1/2} = 5.52 \text{ nm} \end{cases} \quad (6)$$

在此假设下, 高分子絮凝剂的伸直长度为 36.8 μm , 均方末端距可达 13725.73 nm^2 , 由此可知絮凝剂的附搭桥作用依赖于其高相对分子质量的特性; 千万级别相对分子质量的高分子的理论伸直链长可达几十微米, 对于粒径同样为微米级的细粒级尾砂颗粒有强烈的絮凝作用。高分子絮凝剂在低用量下就能进行吸附搭桥作用, 当用量提高到接近完全吸附时, 继续添加絮凝剂也无法增加更多的吸附搭桥连接, 反而由于搅拌等扰动作用而被解开, 更多的颗粒表面被单个分子覆盖, 降低了絮凝效果。这符合研究中报道的絮凝剂用量超过最佳用量后效果反而下降的趋势^[22-23]。

高分子聚羧酸的理想伸直长度为 81.79 nm, 均方末端距可达 30.49 nm^2 ; 对于微米级别的细粒级尾砂颗粒来说, 其无法在长距离上对多个颗粒进行吸附搭桥作用, 但可对两个颗粒同时吸附, 将两个颗粒粘连在一起, 如图 10(a) 所示。在两个尾砂颗粒的接触面上可能存在大量这样的聚羧酸分子, 此时聚羧酸浓度较低, 单个颗粒表面的吸附位没有完全占据, 为两个颗粒的吸附粘连提供了条件, 且静电斥力和支链的空间位阻无法发挥作用, 静态屈服应力增大。当逐渐提高聚羧酸的用量时, 如图 10(b) 所示, 颗粒表面的吸附位被越来越多的聚羧酸分子占据, 在颗粒的接触面上同一位置存在单个分子的情况越来越少, 同时当同一位置两个颗粒表面都存在聚羧酸分子时, 则提供静电斥力以及空间位阻作用, 降低分散阻力, 静态屈服应力相对减小。当聚羧酸用量足够大时, 如图 10(c) 所示, 扰动作用使得单个高分子只会吸附在单个颗粒表面, 颗粒表面吸附位被完全占据, 并且完全提供静电斥力和支链的空间位阻, 其作用效果从絮凝转为分散, 屈服应力急剧降低。因此, 对于细粒级尾砂料浆采用高聚合度的聚羧酸作减水剂时, 要发挥静电斥力和空间位阻作用, 就需要聚羧酸的添加量足够高。

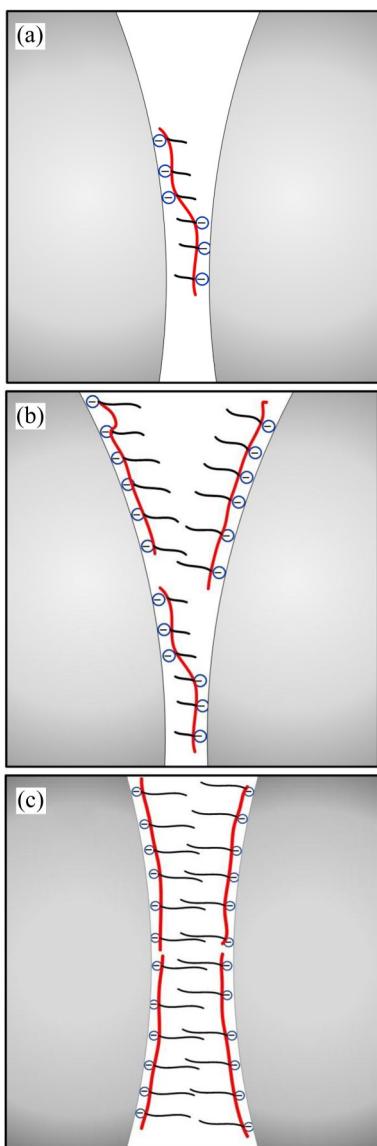


图10 不同吸附量示意图

Fig. 10 Different adsorption capacities: (a) Single adsorption; (b) Incomplete adsorption; (c) Complete adsorption

4 结论

1) 对于细粒级尾砂膏体料浆, 为降低其静态屈服应力, 提高流动性, 可添加无机盐类减水剂、木质素类减水剂以及聚羧酸减水剂。在同等添加量下, 无机盐类减水剂如三聚磷酸钠和磷酸二氢钙中, 三聚磷酸钠作用效果更好; 木质素类减水剂中, 木质素磺酸钙与木质素磺酸钠的作用效果基本一致; 聚羧酸减水剂较为特殊, 在一定用量内会呈现增阻作用。此外, 絮凝剂会抑制减水剂的作用效

果, 对尾砂料浆流动性有一定的降低作用。

2) 当减水剂添加量小于2000 g/t时, 三聚磷酸钠和木质素磺酸钙作用效果接近; 随着用量增加, 添加三聚磷酸钠时, 料浆的静态屈服应力呈近线性降低至测量极限5 Pa; 添加木质素磺酸钙时, 料浆的静态屈服应力缓慢降低, 屈服应力极限在25 Pa左右。

3) 聚羧酸减水剂在一定用量范围内对细粒级尾砂料浆流动性存在抑制作用, 会增大料浆的静态屈服应力; 当聚羧酸减水剂添加量超过2500 g/t后才会起到减阻效果, 随着用量继续增大, 其减阻效果迅速增大至测量极限。

4) 聚羧酸减水剂由于其高聚合度, 对细粒级尾砂颗粒料浆的作用效果取决于其吸附量, 在一定浓度范围内会引起颗粒絮凝成团, 其机理类似絮凝剂, 聚羧酸分子长链在多个细颗粒尾砂表面吸附, 起到吸附搭桥作用, 形成絮团, 增大了分散阻力。随着浓度增大, 其吸附量增大, 吸附搭桥作用被解除并引起静电斥力和空间位阻, 分散颗粒。因此为获得较好的减阻效果需要较大添加量, 对于细粒级尾砂膏体采用三聚磷酸钠等非高分子减水剂进行减阻更经济高效。

REFERENCES

- [1] 吴爱祥, 杨莹, 程海勇, 等. 中国膏体技术发展现状与趋势[J]. 工程科学学报, 2018, 40(5): 517-525.
WU Ai-xiang, YANG Ying, CHENG Hai-yong, et al. Status and prospects of paste technology in China[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(5): 517-525.
- [2] 李翠平, 颜丙恒, 王少勇, 等. 时间-速率双因素下全尾砂膏体的屈服应力易变行为[J]. 工程科学学报, 2020, 42(10): 1308-1317.
LI Cui-ping, YAN Bing-heng, WANG Shao-yong, et al. Variability behavior of yield stress for unclassified tailings pasted under measurement time-velocity double factors[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(10): 1308-1317.
- [3] 刘晓辉, 吴爱祥, 王洪江, 等. 膏体流变参数影响机制及计算模型[J]. 工程科学学报, 2017, 39(2): 190-195.
LIU Xiao-hui, WU Ai-xiang, WANG Hong-jiang, et al. Influence mechanism and calculation model of CPB rheological parameters[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(2): 190-195.
- [4] 吴再海, 李成江, 齐兆军, 等. 减水剂在膏体充填管道输送

- 的研究分析[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(3): 145–149.
- WU Zai-hai, LI Cheng-jiang, QI Zhao-jun, et al. Research and analysis of water reducing agent in pipeline transportation of paste filling[J]. Mining Research and Development, 2020, 40(3): 145–149.
- [5] 傅小龙, 彭杨皓, 李多, 等. 减水剂对煤矿胶结充填料浆输送性能影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2017, 45(7): 55–60.
- FU Xiao-long, PENG Yang-hao, LI Duo. Research on impact of water reducing agent for cemented tailing fill slurry conveying property[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(7): 55–60.
- [6] HARUNA S, FALL M. Time- and temperature-dependent rheological properties of cemented paste backfill that contains superplasticizer[J]. Powder Technology, 2020, 360: 731–740.
- [7] HUYNH L, BEATTIE D A, FORNASIERO D, et al. Effect of polyphosphate and naphthalene sulfonate formaldehyde condensate on the rheological properties of dewatered tailings and cemented paste backfill[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(1): 28–36.
- [8] 李翠平, 陈格仲, 侯贺子, 等. 面向膏体充填尾砂浓密的絮团结构研究进展综述[J]. 金属矿山, 2021(1): 14–23.
- LI Cui-ping, CHEN Ge-zhong, HOU He-zi, et al. Summary of research progress on floc structure of tailings thickening for paste backfill[J]. Metal Mine, 2021(1): 14–23.
- [9] 杨柳华, 王洪江, 吴爱祥, 等. 絮凝沉降对全尾砂料浆流变性的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(10): 3523–3529.
- YANG Liu-hua, WANG Hong-jiang, WU Ai-xiang, et al. Effect of flocculation settling on rheological characteristics of full tailing slurry[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(10): 3523–3529.
- [10] 阮竹恩, 吴爱祥, 王贻明, 等. 絮凝沉降对浓缩超细尾砂料浆屈服应力的影响[J]. 工程科学学报 2021, 43(10): 1276–1282.
- RUAN Zhu-en, WU Ai-xiang, WANG Yi-ming, et al. Effect of flocculation sedimentation on the yield stress of thickened ultrafine tailings slurry[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(10): 1276–1282.
- [11] 饶运章, 邵亚建, 肖广哲, 等. 聚羧酸减水剂对超细全尾砂膏体性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(12): 2647–2655.
- RAO Yun-zhang, SHAO Ya-jian, XIAO Guang-zhe, et al. Effect of polycarboxylate-based superplasticizer on performances of super fine tailings paste backfill[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(12): 2647–2655.
- [12] 李翠平, 颜丙恒, 侯贺子, 等. 全尾砂充填膏体固–流转换阶段的流变行为[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(5): 1209–1220.
- LI Cui-ping, YAN Bing-heng, HOU He-zi, et al. Rheological behavior of solid-liquid conversion stage of unclassified tailings backfill paste[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(5): 1209–1220.
- [13] COUSSOT P, NGUYEN Q D, HUYNH H T. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids[J]. Journal of Rheology, 2002, 46(3): 573–589.
- [14] COUSSOT P, NGUYEN Q D, HUYNH H T, et al. Avalanche behavior in yield stress fluids[J]. Physical Review Letters, 2002, 88(17): 175501.
- [15] MAHAUT F, MOKÉDDEM S, CHATEAU X, et al. Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(11): 1276–1285.
- [16] OVARLEZ G, CHATEAU X. Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions[J]. Physical Review E, 2008, 77(6 Pt 1): 061403.
- [17] QIAN Y, KAWASHIMA S. Use of creep recovery protocol to measure static yield stress and structural rebuilding of fresh cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 90: 73–79.
- [18] SAAK A W, JENNINGS H M, SHAH S P. The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(2): 205–212.
- [19] ERNSBERGER F M, FRANCE W G. Portland cement dispersion by adsorption of calcium lignosulfonate[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1945, 37(6): 598–600.
- [20] NASSER M S, JAMES A E. The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 52(2): 241–252.
- [21] DWARI R K, ANGADI S I, TRIPATHY S K. Studies on flocculation characteristics of chromite's ore process tailing: Effect of flocculants ionicity and molecular mass[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 537: 467–477.
- [22] 高志勇, 吴爱祥, 焦华喆, 等. 全尾砂动态浓密沉降规律研究[J]. 有色金属(矿山部分), 2017, 69(2): 1–6.
- GAO Zhi-yong, WU Ai-xiang, JIAO Hua-zhe, et al. Dynamic thickening sedimentation of unclassified tailings[J]. Nonferrous Metals(Mining Section), 2017, 69(2):

- 1-6.
- [23] 卞继伟, 王新民, 肖崇春. 全尾砂动态絮凝沉降试验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(12): 3278-3283.
- BIAN Ji-wei, WANG Xin-min, XIAO Chong-chun. Experimental study on dynamic flocculating sedimentation of unclassified tailings[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017, 48(12): 3278-3283.

Effect of water reducing agent on rheological property of fine-grained tailings paste

HU Cai-fu^{1,2}, LI Cui-ping^{1,2}, YAN Bing-heng^{1,2}, CHEN Ge-zhong^{1,2}

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To improve the fluidity of fine-grained tailings paste without cementing agent, the effects of different plasticizers on the fluidity of fine-grained tailings paste were explored, the effect of flocculant on the performance of plasticizer was investigated. Experiments for the effects of different types and amounts of plasticizers on the static yield stress of the slurry were carried out, and the effect mechanism was explained through the results of comparative experiments and theoretical analysis. The results show that the flocculant has a negative effect on the fluidity of the tailings slurry and the performance of plasticizer under the conventional dosage. Both inorganic salt plasticizers and lignin plasticizers can significantly reduce the static yield stress of the slurry. Sodium tripolyphosphate has the best effect on improving fluidity under the same dosage. The polycarboxylic acid plasticizer will increase the static yield stress of the slurry within a certain range of dosage, and will reduce the static yield stress and improve fluidity of the slurry with further increase in the dosage. Finally, starting from the molecular characteristics of polycarboxylic acid, the mechanism of improving and reducing the fluidity of fine-grained tailings paste under different dosages of polycarboxylic acid was analyzed.

Key words: paste backfill; plasticizer; static yield stress; polyacrylamide; flocculation

Foundation item: Project(51774039) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2018YFC0603705) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2021-06-09; **Accepted date:** 2021-09-05

Corresponding author: LI Cui-ping; Tel: +86-10-62334756; E-mail: cpli@ustb.edu.cn

(编辑 何学锋)