

搅拌速度对全尾砂膏体流变性能的影响

陈峰宾¹, 苏 芮¹, 杨柳华¹, 焦华喆¹, 吴爱祥², 尹升华², 王洪江²,
高 烨¹, 寇云鹏³, 王增加³

(1. 河南理工大学 土木工程学院, 焦作 454000;
2. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;
3. 山东黄金集团有限公司充填工程实验室, 莱州 261441)

摘要: 为研究搅拌对膏体流变性能的影响, 通过控制搅拌速度制备膏体样品, 并测试其细观结构、流变、电位及离子浓度等参数, 从物理化学角度分析速度对膏体流变的影响。结果表明: 膏体搅拌存在速度阈值(本研究中该值为1000~1500 r/min), 当搅拌速度小于阈值时, 由于膏体中各类膜包裹的颗粒被搅拌分散, 细观结构尺寸随搅拌速度增加而变小, 膏体流变参数随搅拌速率增加而降低, 其流变曲线符合Bingham模型; 而当搅拌速度超过阈值时, 强搅拌剪切促进了早期水化物及无机盐离子溶解到溶液中, 其离子浓度升高, 颗粒表面电势由-0.7655 mV变为-0.4760 mV, 测得细观结构及流变参数均随搅拌速度增加而变大, 且流变曲线更符合H-B模型($n < 1$)。结合Hattori-Izumi理论和Debye-Hückel理论, 通过引入剪切速率因子, 建立颗粒表面电化学与吸附力、流变与颗粒聚集状态关系方程, 分析了搅拌剪切对膏体流变特征的影响机制, 为膏体搅拌技术发展提供理论支撑。

关键词: 全尾砂膏体; 搅拌速度; 细观结构; 双电层; 流变模型

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3541-12

中图分类号: TD853

文献标志码: A

引文格式: 陈峰宾, 苏 芮, 杨柳华, 等. 搅拌速度对全尾砂膏体流变性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3541-3552. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42727

CHEN Feng-bin, SU Rui, YANG Liu-hua, et al. Effect of mixing speed on rheological properties of cemented paste backfill[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3541 - 3552. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42727

矿产资源开发在我国国民经济中占据重要地位^[1-2], 随着经济的快速发展大量资源被消耗殆尽, 同时遗留大量采空区和巨量尾矿堆积于地表, 不仅带来严重的环境污染, 还对矿山安全生产带来重大威胁^[3-5]。近年来, 膏体充填技术凭借安全、高效、环保的优势得到快速发展及广泛应用, 实现了真正意义上的“一废治两害”^[6-7]。膏体充填是将全尾

砂进行浓密处理, 加入胶凝材料搅拌制备成牙膏状膏体, 并通过泵压或自流方式输送到井下采空区进行充填的尾矿处置技术。膏体充填技术可分为浓密、搅拌、输送三大工艺环节, 各工艺环节均存在料浆不同形式的流动与变形。因此, 流变学成为了膏体充填技术领域的研究热点。膏体流变学是研究膏体的流变行为、构建数学模型及指导工程实践的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52104129); 河南省科技攻关项目(212102310602, 212102310107); 山东省重大科技创新工程项目(2019SDZY05)

收稿日期: 2021-11-29; **修订日期:** 2022-03-14

通信作者: 杨柳华, 讲师, 博士; 电话: 18811770735; E-mail: yanglh2005@163.com

基础理论^[8-9]。

为此,人们在膏体流变学领域开展了大量的研究,其研究成果极大地促进了膏体充填技术的发展及应用^[10-11]。在全尾砂膏体流变领域,PULLUM等^[12]和DENG等^[13]系统地探讨了颗粒浓度、颗粒大小、颗粒形状、剪切速率和黏性矿物等多因素对全尾砂膏体屈服应力的影响规律。程海勇^[14]通过结合离散具有时间和温度因子的Navier-Stokes方程,得到了随时间和温度变化的膏体流变参数及管阻特性。李翠平等^[15]分析了测量速率与测量时间对不同浓度膏体流变参数的影响,发现屈服应力的大小与测量过程相关。SOFRA^[16]还通过赤泥尾矿的剪切流变试验,分析了不同剪切速率条件下料浆屈服应力随时间的变化特征,对于进一步完善触变性流体剪切时变效应基础理论具有重要意义。正是因为全尾砂膏体的剪切时变性影响,大大增加了全尾砂膏体流变特征的研究难度。因此,流变学的研究只有在结合细观结构变化的基础上开展,才更具有理论价值及实用意义。大量的研究结果表明,膏体的流变特征受到其细观絮网结构的影响,絮网结构演变导致了剪切增稠、剪切变稀及触变性等非牛顿流变行为的发生^[17-18]。根据絮网结构理论认为,在外界剪切力作用下,絮网结构的自身强度抵抗剪切力,伴随着絮网结构的破坏与恢复,其流变参数也随之改变^[19-20]。在该领域主要有Hattori-Izumi、Debye-Hückel等相关理论,主要从颗粒相互作用力的角度对流变学进行了研究^[21]。

综上所述,细观结构变化对膏体流变性能具有重要影响,搅拌过程又对细观结构起到决定作用^[22-23]。然而,在搅拌过程方面的研究极少,YANG等^[24-25]结合全尾砂膏体的高速活化搅拌等工艺过程,研究了高速搅拌对流变的影响,首次提出了全尾砂搅拌膏体剪切历史的概念,定义制备过程对膏体的剪切作用为搅拌剪切历史。但是,该研究尚未对观测到的现象进行更为深入的研究,难以解释膏体在搅拌剪切历史下所表现的非牛顿流变行为。在前人研究成果基础上,本文作者通过对全尾砂膏体的制备过程的搅拌速度进行深入研究,重点观测不同搅拌速度下制备膏体的细观结构尺寸、Zeta电位、孔隙溶液中离子浓度及流变参数的差异,分析膏体物理化学环境与流变特征之间的关联

机制,揭示搅拌速度对膏体流变的影响机制,特别是对膏体的剪切增稠及剪切变稀特征的认识,也有助于膏体搅拌工艺及设备研发,从而促进膏体充填技术的发展。

1 实验

1.1 实验材料

本研究所采用的尾砂为某铁矿全尾砂,根据实验测得该尾矿的相对密度为2.69。另外,通过X射线荧光光谱分析仪(XRF)得到该尾矿的化学成分如表1所示。从表1中可知,该尾矿所含主要化学成分为SiO₂、Fe₂O₃、CaO等。

表1 尾砂的化学成分

Table 1 Mineral composition of tailings (mass fraction, %)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	Other
50.63	25.54	9.39	5.39	2.72	1.92	4.40

尾矿粒径也是影响膏体流变特征的重要因素,为此采用了激光粒度分析仪(Topsizer 2000)对实验尾砂粒级分布进行了测定,其结果如图1所示。从图1中可以看出,该全尾砂中小于20 μm的颗粒占54%(质量比)、小于37 μm的占69%、而小于74 μm的颗粒占87%,根据文献[26]可将该尾砂归类为细尾砂。

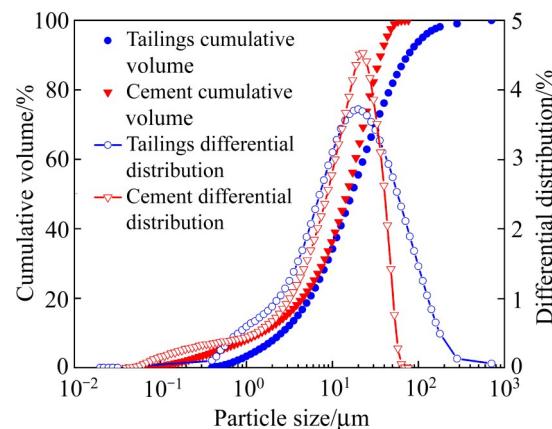


图1 尾砂及水泥粒径分布图

Fig. 1 Particle size distribution of tailings and cement

实验所用的胶凝材料为普通硅酸盐水泥,根据厂商提供的检测报告,其主要化学成分如表2所示。该水泥的比表面积为4.2 m²/kg,其相对密度为

表2 水泥的主要化学成分

Table 2 Main mineral composition of cement (mass fraction, %)

MgO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
1.40	20.70	0.18	0.48	4.50	2.60	3.30	65.10

3.14. 为了消除水中杂质对实验的干扰，制备膏体样品采用去离子水。

1.2 实验样品的制备

根据文献[17]对于剪切历史的定义，剪切历史是指样品在流变测试之前所经受的剪切作用。为此，实验样品的制备分为四步骤(详见图2)，其中第二步为初步混合(水、水泥、尾砂全部加入后开始计时)，是在低速下实现尾砂、水泥及水的初步均质。在此基础上，增加二次搅拌(搅拌机型号：IKA^R，EUROSTAR 60 control)，设定5种不同搅拌剪切速率，使制备的样品具有不同搅拌速度，从而为后续分析测试提供实验样品。消除温度对实验结果的影响，通过采用水浴控制设定温度为20℃，从而保证制备样品为恒温。样品的制备流程如图2所示，所有组的膏体浓度设定为72%的质量浓度、灰砂质量比为1:7。

在制备膏体的四个步骤中，每组样品制备流程的前三步完全一致，而在第四步中采用了5种不同的搅拌速度，为此将5组实验分别命名P-1、P-2、P-3、P-4、P-5。每组样品在制备完后分别平均分

成三份，在其中一份中取 100 g 用于孔隙溶液离子浓度测试(即 ICP 测试)，再取 100 g 稀释后用于 Zeta 电位测试，剩下的用于细观结构测试(FBRM 测试)，另外两份用于流变测试(两组结果求平均值作为最终实验结果)。

1.3 实验过程

根据图2的制备流程进行样品制备，将制备好的样品分为两部分，一部分是流变参数的测试，另一部分是样品ICP、FBRM以及Zeta电位测试。在同一组实验中ICP、FBRM以及Zeta电位测试同时进行，即样品制备后立即开展ICP、FBRM以及Zeta电位测试。流变实验需在样品制备后静置10 min后开始(原因：有研究表明^[24]，膏体的流变特征具有一定的时间效应，这可以理解为外界的剪切需要一定的响应时间才能导致流变参数的变化，流变实验设置得稍晚主要是考虑到搅拌剪切作用之后，需要给予膏体的细观结构一定的响应时间)。

1.3.1 流变实验

实验仪器为美国 Brookfield 博勒飞公司生产的桨式流变仪，流变仪配备了水浴温度控制系统，在实验过程中保持 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温。通过仪器自带的控制软件采集实验过程中剪切应力-剪切速率，设定剪切速率为 $0\sim120\text{ s}^{-1}$ 随时间变化，变化速率为 1 s^{-1} ，实验时长为 2 min，输出相关数据进一步处理。

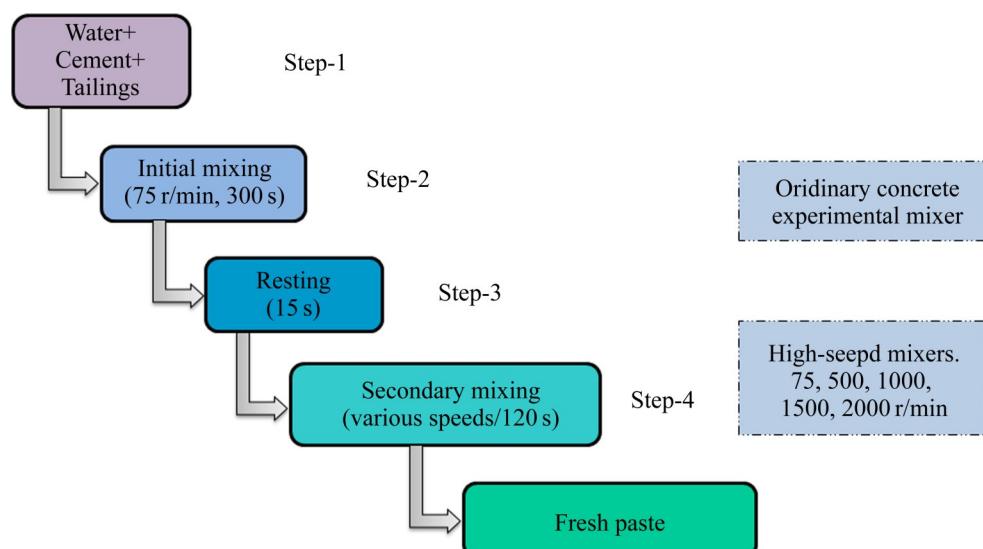


图2 膏体样品的制备流程

Fig. 2 Preparation process of paste samples

1.3.2 细观结构观测

为了观测膏体的絮团尺寸变化，在本研究中采用了聚焦光束反射测量技术(Focused beam reflectance measurement, FBRM)，FBRM实验装置如图3所示。实验装置包括观测探头、实验样品烧杯、控制电脑及试验台。根据该仪器的功能特征及使用说明，为了使采集的数据更具有代表性，在观测过程中需保持被测物体的流动，因此在本实验中通过固定探头而使烧杯内的样品随试验台一起转动(设定为10 r/min)，从而使探头与膏体样品产生相对运动。另外，实验过程中探头需与流体运动方向保持一定夹角，为此将观测探头按示意图中倾斜方式安装并固定。FBRM实验是从膏体制备完后立即开展的，并持续观测20 min，在本研究中选取了0 min、10 min、20 min三个时刻点测得的数据作为进一步分析的依据。

1.3.3 Zeta电位测试

采用德国Colloid Metrix公司生产的流动电位

法Zeta-Check型电位分析仪。按照图2所示的制备流程，制备好各组实验的膏体样品，取少许净浆用去离子水稀释500倍，在磁力搅拌器中搅拌5 min，然后测试Zeta电位。对不同实验样品进行两次测试，得到每组实验样品的平均电势值，以便做进一步分析。

1.3.4 离子浓度(质量分数)测试

本实验采用原子发射光谱仪(ICP)，取100 g制备好的膏体，加入垫有0.5 μm孔径滤纸的漏斗中；然后，再向漏斗中加入100 g去离子水，并轻轻混合，进行重力过滤；最后将样品及溶液转移到真空过滤器进行真空过滤，真空过滤后获得的溶液用1:4去离子水稀释，然后将过滤稀释后获得的孔隙溶液进行ICP测试。

实验所用漏斗重力过滤装置和稀释好的孔隙溶液如图4所示，每组样品进行两次溶液提取，最终获得的两组数据取平均值作为实验结果。

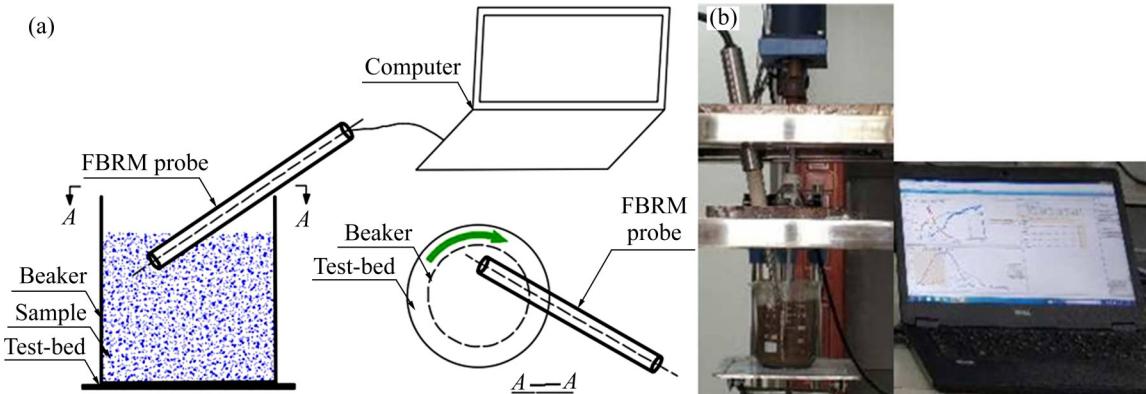


图3 FBRM实验设备示意图及实物照片

Fig. 3 Schematic diagram(a) of FBRM experimental equipment and photo(b) of physical objects

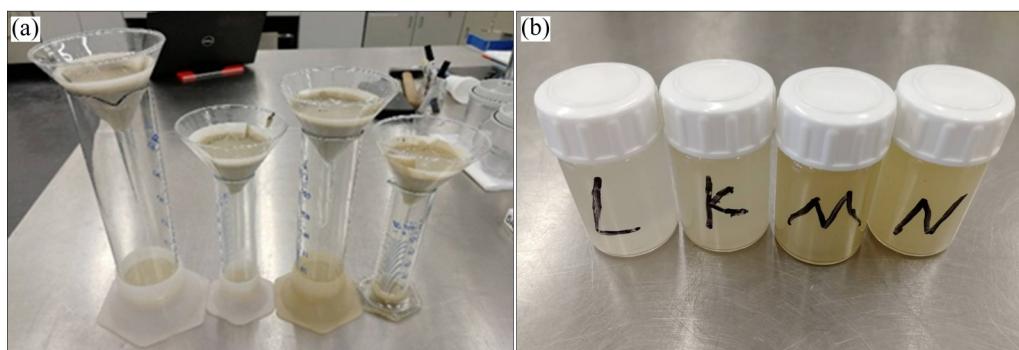


图4 漏斗重力过滤装置照片和过滤稀释后的孔隙溶液照片

Fig. 4 Photos of funnel gravity filtration device(a) and pore solution after filtration and dilution(b)

2 结果与讨论

根据本研究所测得的实验参数, 绘制相关曲线图, 并对研究中观测到的现象进行讨论, 特别是搅拌速度对于膏体流变特征的影响规律。

2.1 流变参数

在研究中对P-1、P-2、P-3、P-4、P-5五组实验样品分别进行了两次流变测试, 并得到了剪切速率-剪切应力曲线, 选取其中一组实验结果绘制流变关系曲线如图5(a)所示。通过分别采用Bingham及H-B模型拟合, 选取拟合效果更好的模型作为该样品的数据处理模型, 并将两组流变实验结果求平均值, 最终得到图5(b)所示结果。

从实验结果拟合过程中可以知道(见图5(a)), 在搅拌制备速度为75 r/min、500 r/min及1000 r/min时, 制备的膏体流变特征更符合Bingham模型, 即剪切速率与剪切应力符合线性关系; 然而,

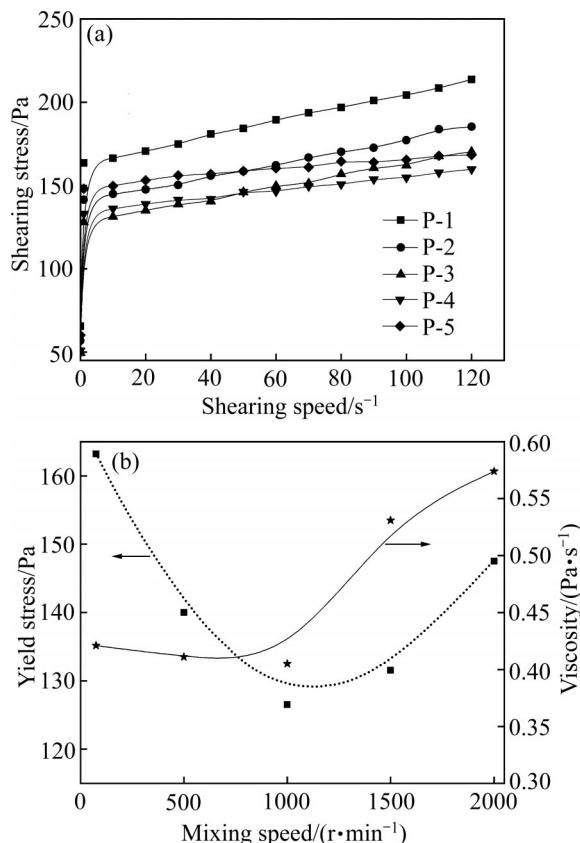


图5 流变关系曲线及流变参数与搅拌速度关系曲线

Fig. 5 Rheological curve(a) and relationship curve(b) between rheological parameters and mixing speed

在搅拌速度超过阈值时, 膏体的流变特征更符合H-B模型, 并表现出显著的剪切变稀特征(P-4和P-5曲线拟合n值分别为0.92、0.87)。

另外, 从图5(b)也可以清楚地看出, 膏体的流变参数先随搅拌速度增加而降低。这是因为搅拌剪切提高了膏体的均质性, 改善了膏体流动性, 其流变参数降低, 膏体活化搅拌技术正是应用了该原理。然而, 当剪切速率超过一定阈值后, 流变参数不再随搅拌速度提高而降低, 反而出现升高现象。这种现象在一些水泥浆流变实验中同样被观测到, 被认为与浆体的细观结构中颗粒的相互作用力增强有关^[22]。适当提高料浆流变参数, 有利于降低高井深输送时垂直管段的流动速度, 从而减小膏体对管道的冲击。

2.2 絮团尺寸

为了进一步揭示实验中观测到的流变特征变化规律, 在本研究中设计了FBRM实验用于监测制备膏体的细观结构演变过程。根据FBRM测得的絮团尺寸分布结果, 提取了0 min、10 min、20 min三个时刻的分布特征绘制实验结果如图6所示。

根据实验结果可以看出, 各组样品在观测过程中其细观结构一直处于动态变化, 同一样品在三个时间点测得的粒径曲线向右偏移, 这表明膏体的絮团在逐渐聚集生长; 而从不同组样品同一时间点的测试结果对比可以看出, 随着剪切速率的增高, 絮团粒径先减小后增大。为了进一步分析其变化规律, 提取了相应时刻(10 min)的平均粒径作为对比参数, 并与流变参数的黏度作对比, 绘制其关系曲线如图7所示。

从图7可以看出, 流变参数的变化与细观结构的变化趋势相吻合。在搅拌速度小于阈值(该值为1000~1500 r/min、本研究中称其为剪切阈值)时, 细观结构中絮团的尺寸随搅拌剪切速率的增高而减小, 合理的搅拌速度促进了颗粒分散, 其流变特征符合Bingham模型; 而当搅拌速度超过剪切阈值时, 观测到的絮团尺寸反而增加, 这说明高剪切速率增大了颗粒之间的相互作用力, 使得絮团在颗粒相互作用力影响下逐渐趋于聚集, 并表现出更高的屈服应力及黏度, 这种现象被称为剪切历史效应^[17]。

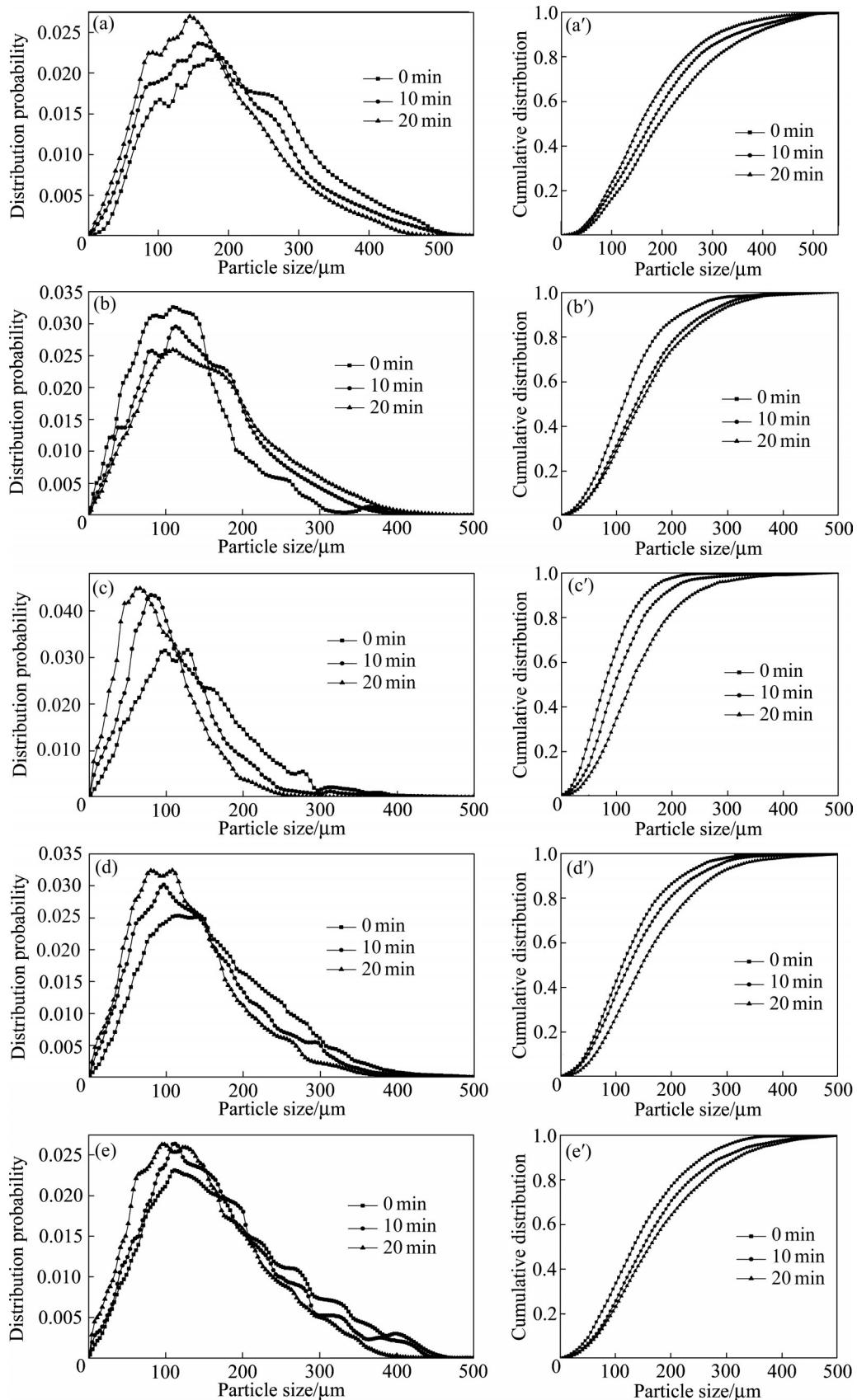


图6 不同搅拌速度下 FBRM 测得絮团变化曲线

Fig. 6 Floc change curves measured by FBRM at different mixing speeds: (a), (a') 75 r/min; (b), (b') 500 r/min; (c), (c') 1000 r/min; (d), (d') 1500 r/min; (e), (e') 2000 r/min

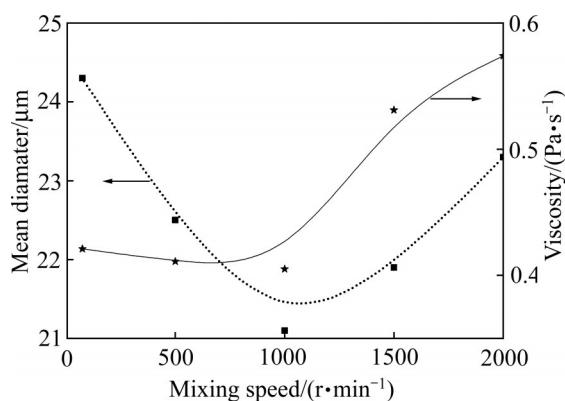


图7 不同搅拌速度下絮团尺寸与黏度关系曲线

Fig. 7 Relationship curves between floc size and viscosity at different mixing speeds

2.3 浆体电位变化

将稀释制备好的样品进行电位测试, 得到电位变化图如图8所示。由图8可以看出, 随着剪切速率的不断增大, Zeta电位呈先降低后增高的变化趋势。当搅拌速度为75 r/min时, 浆体电位为-0.7547 mV; 当搅拌速度增大到1000 r/min时, 浆体电位为-0.7655 mV, 电位降低了0.0108 mV; 当搅拌速度达到2000 r/min时, 浆体电位上升为-0.4760 mV, 电位升高了0.2895 mV。

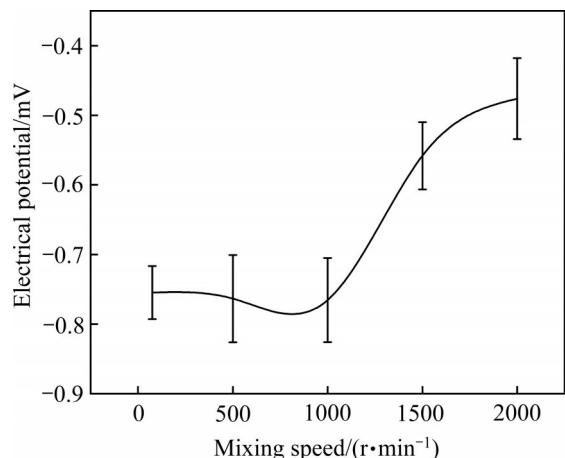


图8 不同搅拌速度下浆体电位变化曲线

Fig. 8 Variation curve of slurry potential at different mixing speeds

2.4 离子浓度(质量分数)

图9所示为不同搅拌速度下浆体中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的质量分数变化。通过图9可以看出, 随着搅拌速度(75~1000 r/min)的增加, K^+ 、 Na^+ 以及 Ca^{2+} 的质量分数变化不显著。然而, 当搅拌速度超过

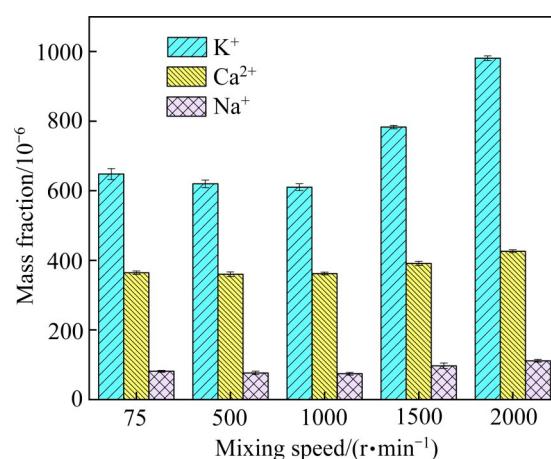
图9 不同搅拌速度下浆体中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的质量分数变化

Fig. 9 Mass fraction changes of K^+ , Ca^{2+} and Na^+ in slurry at different mixing speeds

1000 r/min时, 离子质量分数开始上升; 当搅拌速度达到2000 r/min时, K^+ 、 Na^+ 以及 Ca^{2+} 的质量分数分别达到 981×10^{-6} 、 111.3×10^{-6} 和 426.3×10^{-6} 。根据双电层理论^[27], 分散在悬浮体中的颗粒表面吸附有同种电荷, 而悬浮体的溶液中存在同等电量的相反电荷, 使得整体呈现电中性, 并在颗粒表面形成了一个双电层结构。双电层结构的厚度受到孔隙溶液浓度的影响, 同时双电层影响了颗粒之间的相互作用力, 从而导致颗粒的分离与聚集。

2.5 搅拌速度对膏体流变特性影响机制

从以上实验的结果可知, 膏体的微观结构、流变参数、浆体电位以及离子质量分数, 受到搅拌速度的影响, 并且各参数之间存在密切联系。在不同搅拌速度作用下膏体体系发生响应, 表现出不同的流变特性, 而膏体体系物理化学环境(微观结构、电位值、离子质量分数)的改变, 最终引起膏体宏观流动性能的变化。

首先, 随着搅拌(低于搅拌速度阈值)的进行, 微观结构尺寸的变化主要是由于剪切作用下, 由各类膜(水膜等)包裹的颗粒被分散为更小尺度, 从而改善了膏体宏观流动性。因此, 在搅拌速度低于阈值时, 提高搅拌速度促进了颗粒之间的均质性, 制备膏体的流变参数随搅拌速度提高而降低(见图10(a)和(b))。而在搅拌速度高于阈值时, 离子质量分数及电势差变化不大, 膏体体系化学环境变化不

大。因此, 可认为在搅拌速度低于阈值时, 搅拌对膏体的流变特征的影响主要与物理因素(颗粒被剪切分散)有关。制备的膏体体系中颗粒聚集成团, 主要受水化膜、水膜等结构影响。在流变测试时, 由于颗粒结合较为紧密, 流变仪的剪切作用无法进一步分散颗粒(流变测试过程中的剪切速率远低于搅拌制备过程中的剪切速率), 流变曲线上难以出现剪切稀化特征, 其流变曲线更符合 Bingham 模型。

为解释搅拌对于膏体流变的影响, 引入 Hattori-Lzumi 理论。该理论认为, 非牛顿流体中颗粒间的分散-聚集是引起屈服应力及黏度变化原因之一。为了研究颗粒聚集导致的膏体流变参数的变化, 基于 Hattori-Lzumi 理论, BURGOS 等^[28]提出黏塑性流体中描述流变及细观颗粒状态关系如式(1)所示, 并给出了描述悬浮体细颗粒絮凝状态(U_3)的微分方程, 详见式(2)。

$$\hat{\mu} = \xi_1 [U_3]^{1/2}, \hat{\tau} = \xi_2 [U_3]^{2/3} \quad (1)$$

$$\frac{dU_3}{dt} = H_3 (1 - U_3)^2 - \frac{f(I_3, n_3)}{n_3} \quad (2)$$

式中: $\hat{\mu}$ 为颗粒间作用力产生的黏度, Pa·S; $\hat{\tau}$ 为颗粒间作用力产生的屈服应力, Pa; ξ_1 , ξ_2 分别为材料参数, 取决于颗粒粗糙度、形状和固体浓度; U_3 为体系颗粒絮凝状态; n_3 为可发生絮凝的颗粒数; I_3 是絮团的破裂速率, s^{-1} ; H_3 为体系中颗粒的聚集速率, s^{-1} 。

从式(1)和(2)可以看出, 颗粒的絮凝与分解直接影响流变参数的增大与降低, 而膏体的絮凝状态随颗粒的聚集速率及分解速率发生动态变化。当聚集动力学占主导时, 细小颗粒聚集使絮团生长, 体系细观尺寸增大, 浆体的流变参数随之增大; 而当破裂动力学占主导时, 絮团分解、体系细观尺寸减小, 浆体的流变参数降低。因此, 搅拌速度低于搅拌速度阈值时, 在搅拌剪切下体系中破裂动力学占据主导, 有利于颗粒分散均质。因此, 合理提高搅拌速度可促进颗粒分散, 从而降低了膏体体系的屈服应力及黏度, 并保持均质稳定。

然而, 随着搅拌速度的继续增大(超过搅拌速度阈值), 膏体的细观结构、流变参数并没有出现继续降低现象, 反而出现了增大的趋势, 而且 Zeta 电位的绝对值降低、孔隙溶液离子浓度增加。结合式(1)、(2)可知, 细观结构尺寸的增大, 说明制备的膏体体系中絮凝动力学占主导, 促进了颗粒的聚集, 导致流变参数增大。众所周知, 聚集动力学主要和颗粒的相互作用力有关, 而颗粒的相互作用力包括静电排斥力(V_R)和范德华吸附力(V_T)。范德华吸附力主要与颗粒本身性质密切相关, 而静电排斥力(V_R)可通过式(3)计算:

$$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R_c \psi^2 \ln[1 + \exp(-KD_s)] \quad (3)$$

式中: ψ 为 Stern 电位, V; ϵ 为双电层相对电容率; ϵ_0 为真空电容率; K 为 Debye-Hückel 系数, $1/K$ 为颗粒表面双电层厚度; R_c 为颗粒半径, m; D_s 为两颗粒之间的间距, m。

当膏体搅拌制备好后, 可先将颗粒之间的间距看作一个定值, 在此基础上分析颗粒之间作用力的变化关系, 从而再确定剪切力作用下颗粒的距离变化。因此在式(3)中, 变化量只有 Stern 电位(ψ)和 Debye-Hückel 系数(K), 而两者均与双电层厚度($1/K$)有关。Stern 电位(ψ)随双电层厚度增加而增大(电位与电量呈正比), Debye-Hückel 系数(K)与双电层厚度互为倒数关系。因此, 如若能探明体系中颗粒表面双电层厚度的变化, 即可获得颗粒之间相互排斥力的变化趋势, 从而分析颗粒的聚集动力学。而根据 Debye-Hückel 理论可知, 双电层与离子浓度存在如式(4)所示关系:

$$\frac{1}{K} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2F^2\rho}} \quad (4)$$

式中: T 为热力学温度, K; R 为摩尔气体常数, 其值与阿伏伽德罗常数相关; ρ 为体系中离子质量分数, 10^{-6} ; F 为法拉第常数。

从式(4)中可知, 双电层厚度与体系中孔隙溶液的离子质量分数呈反比。而实验结果表明, 当搅拌速度较高(超过阈值)时, 原本吸附在颗粒表面的金属离子与早期水化产物更多地溶解到了孔隙溶液中, 测得的孔隙溶液的离子浓度大幅增加, 并由于颗粒表面吸附离子减少, 从而测得的 Zeta 电位绝对值降低。因此, 一方面由于颗粒间带相同电荷而相互排斥, 电位绝对值降低, 可判断出颗粒之间的排斥力降低; 另一方面, 根据式(4)可知, 体系中孔隙溶液的离子浓度的增加, 颗粒表面双电层厚度被

压缩($1/K$ 变小)^[29], 从而结合式(3)可认为颗粒之间的静电排斥力被削弱(V_R 变小)。因此, 当搅拌速率超过搅拌阈值时, 体系中孔隙溶液离子浓度增加与Zeta电位绝对值降低, 制备的膏体中颗粒间的相互排斥力被削弱, 而范德华吸附力(V_T)并没有发生显著改变^[30], 化学环境的变化导致体系中颗粒聚集动力学占主导, 促进了絮团生长, 导致膏体细观结构的尺寸增加(如图10(c)所示), 最终引起膏体流变参数增大, 其中黏度变化尤为显著。因此, 在搅拌速度超过阈值时, 膏体体系化学环境变化明显(电位及离子浓度), 其流变特征的影响主要与化学因素有关, 化学变化影响了细观结构尺寸从而引起流变特征的改变。

另外, 在3.1节的流变实验结果中观测到超过剪切阈值时, 制备的膏体具有类似剪切变稀特征(见图5(a)中P-4与P-5)。为了更好地解释膏体类似剪切变稀(流动指数小于1)现象, 必须研究在流变仪剪切作用下膏体细观结构的影响。膏体在受到外界扰动时, 例如流变仪剪切作用, 由相互作用力吸附在一起的颗粒之间力链极易发生断裂, 膏体体系中絮团的破裂主要受到剪切扰动的影响。因此, WALLEVIK^[32]在式(2)的基础上, 提出了计算絮团破裂速率的具体方法, 建立了剪切作用下颗粒絮凝状态(U_3)的微分方程:

$$\frac{dU_3}{dt} = H_3 - 2H_3U_3 + (H_3 - \lambda_1\dot{\gamma}^a)U_3^2 \quad (5)$$

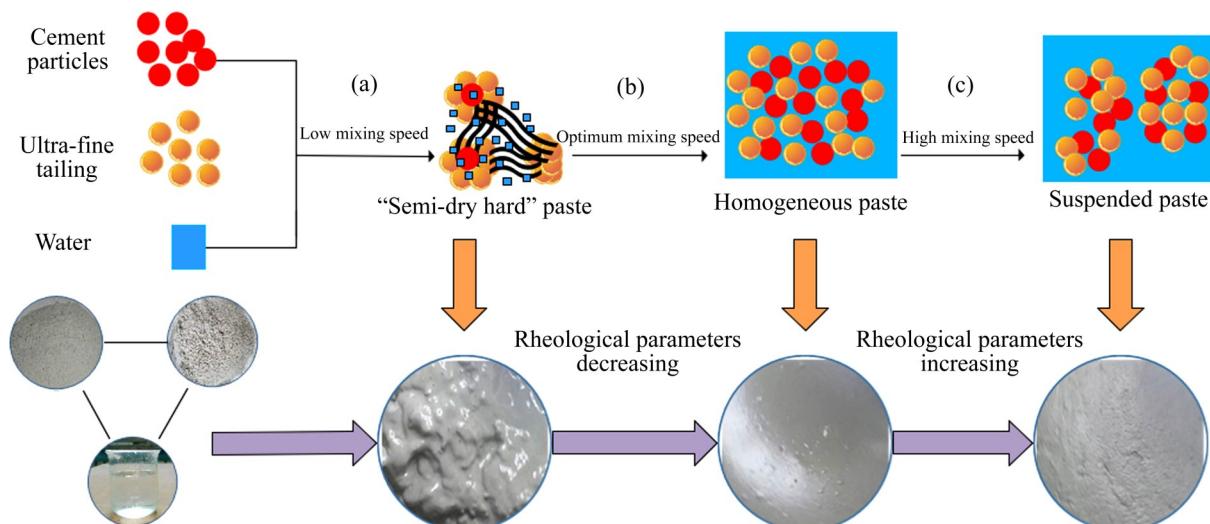


图10 细观变化与宏观变化关联图^[31]

Fig. 10 Correlation diagram of meso change and macro change: (a) Low mixing speed; (b) Optimum mixing speed; (c) High mixing speed

式中: λ_1 为颗粒的分散常量, 与搅拌剪切速率相关; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; a 为颗粒剪切响应指数, 与颗粒本身特性相关, 与剪切速率无关。由微分方程(5)可知, 膏体中颗粒聚集与破裂是相互动态变化的。但当膏体受到外界剪切作用时, 如流变仪的剪切, 其作用时间较短, 可忽略其自絮凝($H_3=0$), WALLEVIK^[32]简化了微分方程(5), 并且通过初始条件求解, 可以得到 U_3 的特解, 如式(6)所示:

$$U_3 = \frac{U_0}{\lambda_1\dot{\gamma}^a U_0 t + 1} \quad (6)$$

式中: U_0 为常数项, 为流变测试初始的颗粒絮凝状态。将(6)代入到方程(1)中, 可以得到流变仪剪切作用下颗粒间作用力产生流变参数变化方程, 如式(7)所示:

$$\begin{aligned} \hat{\mu} &= \xi_1 \left[\frac{U_0}{\lambda_1\dot{\gamma}^a U_0 t + 1} \right]^{1/2} \\ \hat{\tau} &= \xi_2 \left[\frac{U_0}{\lambda_1\dot{\gamma}^a U_0 t + 1} \right]^{2/3} \end{aligned} \quad (7)$$

由式(7)可以看出, 流变参数与 $\dot{\gamma}^a$ 、 t 呈反比。在流变测试过程中, 随着流变仪的剪切($\dot{\gamma}^a$ 与 t 增大), $\hat{\mu}$ 和 $\hat{\tau}$ 降低, 即膏体的黏度与屈服应力下降, 表现出类似剪切变稀现象。这是因为在膏体进行制备完成后, 并没有立即开展流变测试(静止了10 min), 部分被剪切分散的颗粒又重新聚集起来, 而在流变测试过程中由于流变仪的剪切作用, 由颗粒

之间吸附力形成的絮团发生破裂(絮团的结构强度小于流变仪提供的剪切应力),膏体细观结构被破坏,膏体表现出类似剪切变稀特征,测得的流变曲线更符合H-B模型(流动指数 $n < 1$)。

3 结论

1) 随着剪切速率的增加,全尾砂膏体的流变参数表现出先降低后增加的趋势。当搅拌速度小于剪切阈值时,其流变参数随搅拌速度的增大而降低,膏体的流变曲线吻合Bingham模型,即剪切速率与剪切应力呈线性关系;然而,当搅拌速度超过剪切阈值时,其流变参数随搅拌速度的增加而增大,其流变曲线更吻合H-B模型,并表现出类似剪切变稀特征($n < 1$)。

2) 全尾砂膏体的流变性能与膏体的细观结构变化密切相关。在搅拌速度小于阈值时,细观结构中絮团的尺寸随搅拌剪切速率升高而降低,而颗粒间作用力产生的流变参数与絮团尺寸呈正比,因此膏体流变参数也随之降低,合理的搅拌速度促进了颗粒分散。而在搅拌速度超过剪切阈值时,观测到的絮团尺寸反而增大,这说明高速搅拌剪切增强了颗粒之间的相互作用力,使得絮团在相互作用力影响下逐渐生长,从而使得膏体的屈服应力及黏度增大。

3) 在搅拌速度小于阈值时,不同样品间离子浓度及电势差变化不大,可认为物理因素(颗粒分散)是影响膏体流变参数变化的主要因素;而当搅拌速度超过阈值时,颗粒表面的电位绝对值降低至0.4760 mV,离子质量分数大幅提升,双电层结构被压缩导致颗粒之间排斥力降低,增强了颗粒聚集动力学促进细观结构尺寸增大,此时膏体流变参数的变化是物理因素与化学因素共同作用的结果。

REFERENCES

- [1] 阮竹恩,吴爱祥,焦华喆,等.我国全尾砂料浆浓密研究进展与发展趋势[J].中国有色金属学报,2022,32(1):286-301.
RUAN Zhu-en, WU Ai-xiang, JIAO Hua-zhe, et al. Advances and trends on thickening of full-tailings slurry in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 286-301.
- [2] 张钦礼,刘奇,赵建文,等.深井似膏体充填管道的输送特性[J].中国有色金属学报,2015,25(11):3190-3195.
ZHANG Qin-li, LIU Qi, ZHAO Jian-wen, et al. Pipeline transportation characteristics of filling paste-like slurry pipeline in deep mine[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(11): 3190-3195.
- [3] NGUYEN Q D, BOGER D V. Application of rheology to solving tailings disposal problems[J]. International Journal of Mineral Processing, 1998, 54(3/4): 217-233.
- [4] CIHANGIR F, ERCIKDI B, KESIMAL A, et al. Effect of sodium-silicate activated slag at different silicate modulus on the strength and microstructural properties of full and coarse sulphidic tailings paste backfill[J]. Construction and Building Materials, 2018, 185: 555-566.
- [5] WANG Y, FALL M, WU A X. Initial temperature-dependence of strength development and self-desiccation in cemented paste backfill that contains sodium silicate[J]. Cement & Concrete Composites, 2016, 67: 101-110.
- [6] 张钦礼,王石,王新民,等.不同质量浓度下阴离子型聚丙烯酰胺对似膏体流变参数的影响[J].中国有色金属学报,2016,26(8):1794-1801.
ZHANG Qin-li, WANG Shi, WANG Xin-min, et al. Influence of anionic polyacrylamide on rheological parameters of paste-like slurry under different mass concentrations[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(8): 1794-1801.
- [7] 吴爱祥,王洪江.金属矿膏体充填理论与技术[M].北京:科学出版社,2015.
WU Ai-xiang, WANG Hong-jiang. Theory and technology of paste filling in metal mine[M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [8] 烧运章,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.
- [9] 刘晓辉,吴爱祥,姚建,等.膏体尾矿管内滑移流动阻力特性及其近似计算方法[J].中国有色金属学报,2019,29(10):2403-2410.
LIU Xiao-hui, WU Ai-xiang, YAO Jian, et al. Resistance characteristic and approximate calculation of paste tailings slip flow inside pipe[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(10): 2403-2410.

- Metals, 2019, 29(10): 2403–2410.
- [10] 刘浪, 辛杰, 张波, 等. 矿山功能性充填基础理论与应用探索[J]. 煤炭学报, 2018, 43(7): 1811–1820.
LIU Lang, XIN Jie, ZHANG Bo, et al. Basic theories and applied exploration of functional backfill in mines[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(7): 1811–1820.
- [11] BELEM T, BENZAAZOUA M. Design and application of underground mine paste backfill technology[J]. Geotechnical and Geological Engineering, 2008, 26(2): 175
- [12] PULLUM L, GRAHAM L, RUDMAN M, et al. High concentration suspension pumping[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(5): 471–477.
- [13] DENG X J, KLEIN B, TONG L B, et al. Experimental study on the rheological behavior of ultra-fine cemented backfill[J]. Construction and Building Materials, 2018, 158(15): 985–994.
- [14] 程海勇. 时-温效应下膏体流变参数及管阻特性[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
CHENG Hai-yong. Charateristics of rheological parameters and pipe resistance under the time-temperature effect[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [15] 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.
- [16] SOFRA F. Minimisation of bauxite tailings using dry disposal techniques[D]. Melbourne, AU: The University of Melbourne, 2001.
- [17] 杨柳华. 膏体搅拌过程流变特性及剪切作用机制研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
YANG Liu-hua. Research on the rheological characteristics and the mechanism of shear action during paste mixing[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
- [18] JIAO H Z, WANG S F, YANG Y X, et al. Water recovery improvement by shearing of gravity-thickened tailings for cemented paste backfill[J]. Journal of Ceaner Production, 2020, 245: 11882.
- [19] 周建敏, 汪旭光, 龚敏, 等. 剪切强度对乳胶基质流变特性影响研究[J]. 矿业研究与开发, 2021, 41(9): 125–129.
ZHOU Jian-min, WANG Xu-guang, GONG Min, et al. Effect of shear strength on rheological properties of emulsion matrix[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(9): 125–129.
- [20] YANG Y X, ZHAO T Q, JIAO H Z, et al. Potential effect of porosity evolution of cemented paste backfill on selective solidification of heavy metal ions[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(3): 814.
- [21] HATTORI K, IZUMI K. A rheological expression of coagulation rate theory[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 1982, 3(2): 129–145.
- [22] YANG L H, WANG H J, WU A X, et al. Shear thinning and thickening of cemented paste backfill[J]. Applied Rheology, 2019, 29(1): 80–93.
- [23] JIANG L C, YANG C, JIAO H Z. Ultimately exposed roof area prediction of bauxite deposit goaf based on macro joint damage[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2020, 30(5): 699–704.
- [24] YANG L H, WANG H J, WU A X, et al. Effect of mixing time on hydration kinetics and mechanical property of cemented paste backfill[J]. Construction and Building Materials, 2020, 247: 118516.
- [25] YANG L H, WANG H J, LI H, et al. Effect of high mixing intensity on rheological properties of cemented paste backfill[J]. Minerals, 2019, 9(4): 240.
- [26] 尹光志, 敬小非, 魏作安, 等. 粗、细尾砂筑坝渗流特性模型试验及现场实测研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29(S2): 3710–3718.
YIN Guang-zhi, JING Xiao-fei, WEI Zuo-an, et al. Study of model test of seepage characteristics and field measurement of coarse and fine tailings dam[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2010, 29(S2): 3710–3718.
- [27] HAN D, FERRON R D. Influence of high mixing intensity on rheology, hydration, and microstructure of fresh state cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 84: 95–106.
- [28] BURGOS G R, ALEXANDROU A N, ENTOV V. On the determination of yield surfaces in Herschel-Bulkley fluids[J]. Journal of Rheology, 1999, 43(3): 463–483.
- [29] COSGROVE T. Colloid science: Principles, methods and applications[M]. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2005.
- [30] FERRON R D, SHAH S, FUENTE E, et al. Aggregation and breakage kinetics of fresh cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 50: 1–10.
- [31] MMORENO JUEZ J, ARTONI R, CAZACLIU B. Monitoring of concrete mixing evolution using image analysis[J]. Powder Technology, 2017, 305: 477–487.
- [32] WALLEVIK J E. Microstructure-rheology: Thixotropy and workability loss[J]. Nordic Concr Res, 2004, 31: 16–29.

Effect of mixing speed on rheological properties of cemented paste backfill

CHEN Feng-bin¹, SU Rui¹, YANG Liu-hua¹, JIAO Hua-zhe¹, WU Ai-xiang², YIN Sheng-hua²,
WANG Hong-jiang², GAO Yang¹, KOU Yun-peng³, WANG Zeng-jia³

(1. School of Civil and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China;

3. Filling Engineering Laboratory of Shandong Gold Group, Laizhou 261441, China)

Abstract: In order to study the effect of mixing on the rheological properties of cemented paste backfill(CPB), the CPB samples were prepared by controlling the mixing speed, and the parameters such as microstructure, rheology, potential and ion concentration were tested. The effect of mixing speed on the rheological properties of the paste was analyzed from the perspective of physics and chemistry. The results show that there is a speed threshold for CPB mixing (in this study, the value is in the range from 1000 r/min to 1500 r/min). When the mixing speed is less than the threshold, because all kinds of film wrapped particles in the CPB are mixed and dispersed, the mesostructure size decreases with the increase of mixing speed, and the rheological parameters of the CPB decrease with the increase of mixing speed. The rheological curve conforms to Bingham model. When the mixing speed exceeds the threshold, strong mixing shear promotes the dissolution of early hydrate and inorganic salt ions into the solution, the ion concentration increases, and the particle surface potential changes from -0.7655 mV to 0.476 mV. The measured microstructure and rheological parameters increase with the increase of mixing speed, and the rheological curve is more in line with the H-B model ($n < 1$). Combined with Hattori-Izumi theory and Debye-Hückel theory, by introducing shear rate factor, the relationship equations between particle surface electrochemistry and adsorption force, rheology and particle aggregation state are established, and the influence mechanism of mixing shear on the rheological characteristics of paste is analyzed, which provides theoretical support for the development of paste mixing technology.

Key words: cemented paste backfill; mixing speed; microstructure; electric double layer; rheological model

Foundation item: Project(52104129) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (212102310602, 212102310107) supported by the Scientific and Technological Project of Henan Province, China; Project(2019SDZY05) supported by the Major Science and Technology Innovation Program of Shandong Province, China

Received date: 2021-11-29; **Accepted date:** 2022-03-14

Corresponding author: YANG Liu-hua; Tel: +86-18811770735; E-mail: yanglh2005@163.com

(编辑 何学锋)