DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42712

含APAM的高浓度全尾砂料浆内部结构演化特征

王 石[1,2]，魏美亮[1,2]，陶铁军[3]，宋学朋[4]，刘 武[1,2]，喻海根[1,2]

(1. 江西理工大学 资源与环境工程学院，赣州 341000；
2. 江西理工大学 江西省矿业工程重点实验室，赣州 341000；
3. 贵州大学 土木工程学院，贵阳 550025；
4. 中国矿业大学（北京） 能源与矿业学院，北京 100083)

摘 要：矿山实际用于充填的全尾砂料浆往往低于设计浓度，且其中残留的絮凝剂对其内部结构影响甚大，全尾砂料浆的管道输送特征与之前大相径庭。为此，本文对添加和未添加阴离子聚丙烯酰胺(APAM)的全尾砂料浆开展了粒径测试、核磁共振(NMR)测试和扫描电镜(SEM)测试，综合采用计算机图像处理技术与分形理论，量化了全尾砂料浆在不同时间的结构演化特征。结果表明：1) APAM的添加增强了颗粒间的凝聚作用，更多游离的细颗粒在絮凝剂高分子长链的作用下参与形成絮团，料浆中颗粒的粒径增大；2) APAM促进了活跃的自由水逐渐转变为稳定形态的吸附水和絮团水，絮团水比自由水更加稳定而不易析出，有利于流体流动向层流发展，料浆稳定性增强；3) APAM高分子通过吸附架桥作用使颗粒排列更加紧密，随着静置时间的延长，料浆内部絮网结构不断发育，尤其未添加与添加APAM料浆的结构系数在0~20 min期间分别从0.947、0.960上升至0.984、0.998；4) APAM增大了料浆的屈服应力和塑性黏度，进而增大了沿程阻力，对于消耗部分多余的重力势能、减轻管道磨损破坏程度具有积极作用。因此，建议根据全尾砂料浆在管道内的输送时间，以添加絮凝剂后料浆屈服应力的稳定值计算沿程阻力损失。

关键词：全尾砂料浆；APAM；絮网结构；结构系数；管道输送

文章编号：1004-0609(2022)-11-3553-14 **中图分类号**：TD853 **文献标志码**：A

引文格式：王 石, 魏美亮, 陶铁军, 等. 含APAM的高浓度全尾砂料浆内部结构演化特征[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3553−3566. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42712

WANG Shi, WEI Mei-liang, TAO Tie-jun, et al. Internal structure evolution characteristics of high concentration unclassified tailings mortar containing APAM[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3553−3566. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42712

随着矿产资源的不断开发，在矿山开采和选矿的过程中，产生了大量的尾矿等固体废弃物。尾矿在地表堆积或存储于尾矿库中，对环境生态系统以及人民生命财产安全造成了严重的威胁[1−2]。近年来，我国对矿山企业绿色矿山的建设步伐逐渐加快，促进了矿业开发与自然生态环境的和谐发展[3]。作为绿色矿山建设的关键技术，全尾砂充填具有工艺简单、成本较低、环境友好等优势[4]，能

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51804134；51804135)；江西省自然科学基金资助项目(20181BAB216013)；江西理工大学清江青年英才支持计划资助项目(JXUSTQJYX2019007)

收稿日期：2021-11-25；**修订日期**：2022-03-02

通信作者：陶铁军，教授，博士；电话：15270631035；E-mail：tiejun8404@126.com

有效解决尾矿堆积和采空区稳定等生态安全问题。而料浆的管道输送是充填系统稳定运行的关键，全尾砂充填料浆是一种以充填骨料、胶凝剂、残留絮凝剂等材料复合形成的塑性流体，具有固相质量分数变化大、尾砂粒径范围广、带电离子复杂多样等特点[5]。在矿山井下充填中，料浆通过管道自流或泵送的方式输送至地下采空区，其内部结构与浆体流动性能紧密相关。

为此，许多学者在全尾砂充填料浆的管道输送性能方面进行了大量研究。温震江等[6]建立了骨料的粒径连续分布模型，采用平均粒径和粒径分散系数表征骨料级配情况并以此进行料浆离析试验，探明了金川矿山骨料级配对充填料浆离析的影响规律。WU 等[7]认为煤矸石、粉煤灰和水泥的固相含量及配比对煤矸石−粉煤灰胶结充填体(CGFB)在管道中的输送性能有显著影响，粉煤灰比例的增加可有效降低管道回路中 CGFB 料浆的压降。侯永强等[8]建立了不同浓度下的尾矿膏体流变特性和管输阻力计算模型，认为膏体的屈服应力和塑性黏度随着料浆浓度的增加分别遵循二次函数递增与指数函数递增规律。杨柳华等[9]发现入料体积分数及絮凝剂单耗对絮团结构影响较大，进而改变了料浆屈服应力；而絮凝剂种类决定了絮团表面特征，主要影响料浆黏度。ZHANG 等[10]通过热重分析和傅里叶变换红外光谱等方法研究温度和 pH 对全尾砂料浆流变性能的影响，认为较高温度易带来较高的剪切应力、屈服应力和表观黏度，而非中性条件下能够强化剪切应力和表观黏度。卞继伟等[11]通过 L 管试验得到了似膏体充填料浆流变参数与料浆质量分数、砂灰质量比、粉煤灰质量分数的回归方程；试验结果表明，似膏体管道输送水力坡度与料浆质量分数呈正相关，与砂灰质量比、粉煤灰质量分数呈负相关。LIU 等[12]采用试验和计算流体力学方法研究含冰胶结充填体(ICPB)的管道输送特性，认为 ICPB 为宾汉流体，其屈服应力、塑性黏度和触变性随冰水比和浓度的增加而增大。颜丙恒等[13]研究表明，剪切流动区域内粗颗粒的径向迁移量与屈服应力和宾汉姆数 B_i 呈反比、与塑性黏度呈正比，在一定的黏性效应下与塑性黏度雷诺数 Re_p 呈正比。REN 等[14]探究了超细尾矿胶结充填料浆在超声声场的作用下表现出的特殊的流变特性，认为超声波对降低料浆表观黏度和初始屈服应力有积极作用。上述成果深入研究了浓度、温度、pH 和外加剂等因素对充填料浆管道输送特性的影响规律与机理，取得了丰富的理论成果。然而，由于矿山实际用于充填的全尾砂料浆浓度往往低于设计浓度，该料浆坍落度较大，且其中残留的浓密过程添加的阴离子型聚丙烯酰胺(Anionic polyacrylamide，APAM)絮凝剂对其内部结构变化影响甚大，全尾砂料浆的管道输送特征与之前大相径庭，相关研究内容鲜见。

基于此，本文围绕 APAM 对高浓度全尾砂料浆内部结构的影响，通过粒径测试、NMR 测试、SEM 测试及分形理论得到料浆中颗粒的粒径、水的横向弛豫时间 T_2 谱和扫描电镜图像，研究未添加与添加 APAM 的料浆在不同静置时间的颗粒组成关系、水分迁移规律、细观形貌及分形特征，进而从微观结构的演化特性上揭示不同输送距离下含 APAM 的高浓度全尾砂料浆的宏观流动机制。该研究可为全尾砂充填料浆管道输送流动特性的判断和输送时间的选取提供一种新的参考方法。

1 试验研究

1.1 试验材料

1) 全尾砂：试验全尾砂取自江西某铜矿，采用 BT−2002 型激光粒度分析仪对全尾砂进行粒度分析，全尾砂粒径组成如图 1 所示，柱状图表示不同粒径尾砂的微分布，曲线图为累计含量。全尾砂粒度属于中等偏细(75 μm 以下颗粒所占比例达 55.03%)，d_{50} 为 58.53 μm，d_{90} 为 187.3 μm，曲率系数 C_c 为 2.53，颗粒级配的连续性较好。采用 X 射线荧光光谱(XRF)分析全尾砂主要化学成分，结果见图 2。

2) 水泥、水：选用矿山充填常用的复合硅酸盐水泥(P.C32.5)作为本次试验的胶凝剂，其物理性能如表 1 所示；选用自来水作为试验用水。

3) 絮凝剂：根据该铜矿实际絮凝剂应用情况，选择相对分子质量为 1000 万的 APAM(河南省郑州市盛源净水公司)作为本次试验絮凝剂，添加单耗为 20 g/t[15]；絮凝剂外观为白色粉粒，电荷密度为

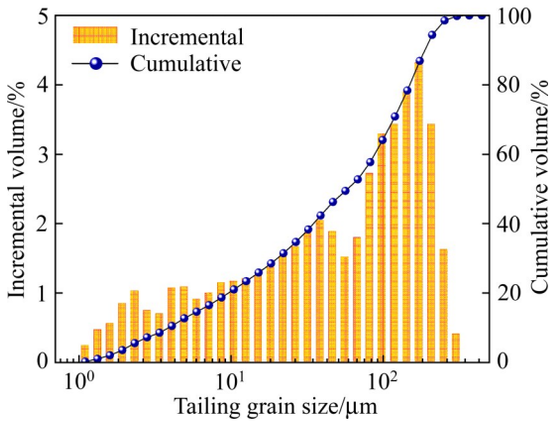

图1　全尾砂粒径组成图

Fig. 1　Chemical composition of tailings

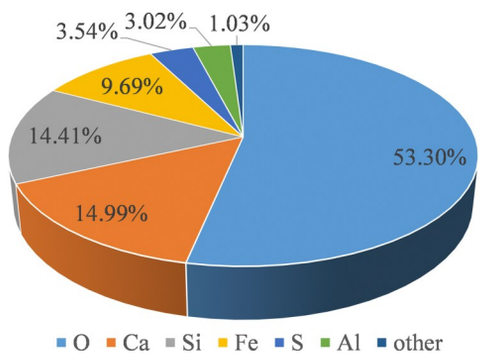

图2　全尾砂化学成分组成

Fig. 2　Grain size composition of tailings

表1　P.C32.5 复合硅酸盐水泥物理性能

Table 1　Physical properties of P. C32.5 composite portland cement

Items	Actual value	Reference value
Fineness(＜0.045 mm), *w*/%	11	≤30
Initial setting time/min	162	≥45
Final setting time/min	203	≤390
28 d flexural strength/MPa	6.6	6.5
28 d unconfined compressive strength/MPa	31.5	32.5

0.19 mmol/g，无毒性、无腐蚀性，能以任意比例溶解于水且不溶于有机溶剂，分子结构如图3所示。

1.2　试验方案

根据该矿山的实际充填情况配制灰砂质量比为1∶8，质量浓度为66%的高浓度全尾砂料浆(该矿设计膏体质量浓度为76%)，制备未添加与添加APAM的全尾砂料浆，并用搅拌机以40 s^{-1}的剪切速率搅拌5 min，将制备成的混合均匀的全尾砂料浆静置沉降；在静置时间为0、10、20、30、40 min时，各取少量试样分别进行粒径测试获取料浆中颗粒的组成；NMR测试得到料浆内部水的横向弛豫时间T_2谱，SEM测试获取料浆细观结构的扫描电镜图像，最后通过Matlab软件的图像处理功能与分形理论量化两组料浆在不同静置时间的结构演化特征，试验流程如图4所示。

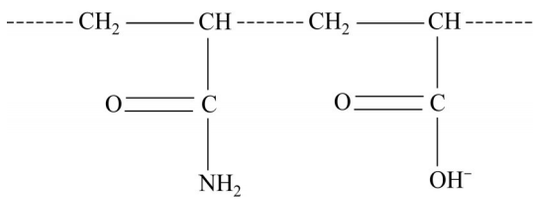

图3　APAM的分子结构

Fig. 3　Molecular structure of APAM

1.2.1　粒径测试

在搅拌结束后将制备好的添加与未添加APAM的料浆自然静置0~40 min，用一次性塑料杯装取不同静置时间的两组料浆，放入温度为50 ℃的干燥箱中烘干；干燥后混合均匀，借助BT−2002型激光粒度分析仪(湿法)测量颗粒的粒度分布，每组样品测量9次。为了便于分析，采用颗粒的中值粒径表征添加APAM前后料浆内部的颗粒组成关系，统计两组料浆在不同静置时间颗粒的中值粒径，并取9次数据的平均值，从颗粒尺寸的变化分析添加APAM对料浆内部结构的影响。

1.2.2　NMR测试

通过用NM−60型核磁共振仪检测未添加与添加APAM全尾砂料浆(分别记为A和B)在不同静置时间的水分迁移规律。取每个静置时间的A和B料浆装入直径50 mm、高60 mm的有盖圆柱体模具内，并用保鲜膜包装，记编号为A_1、A_2、A_3、A_4、A_5、B_1、B_2、B_3、B_4、B_5；将这些试样放入核磁共振仪中检测，通过CPMG脉冲序列实验采集T_2数据并进行反演[16−17]，获得两组料浆在不同静置时间水的横向弛豫时间T_2谱，从组成水分的变化分析添加APAM对料浆内部结构的影响。

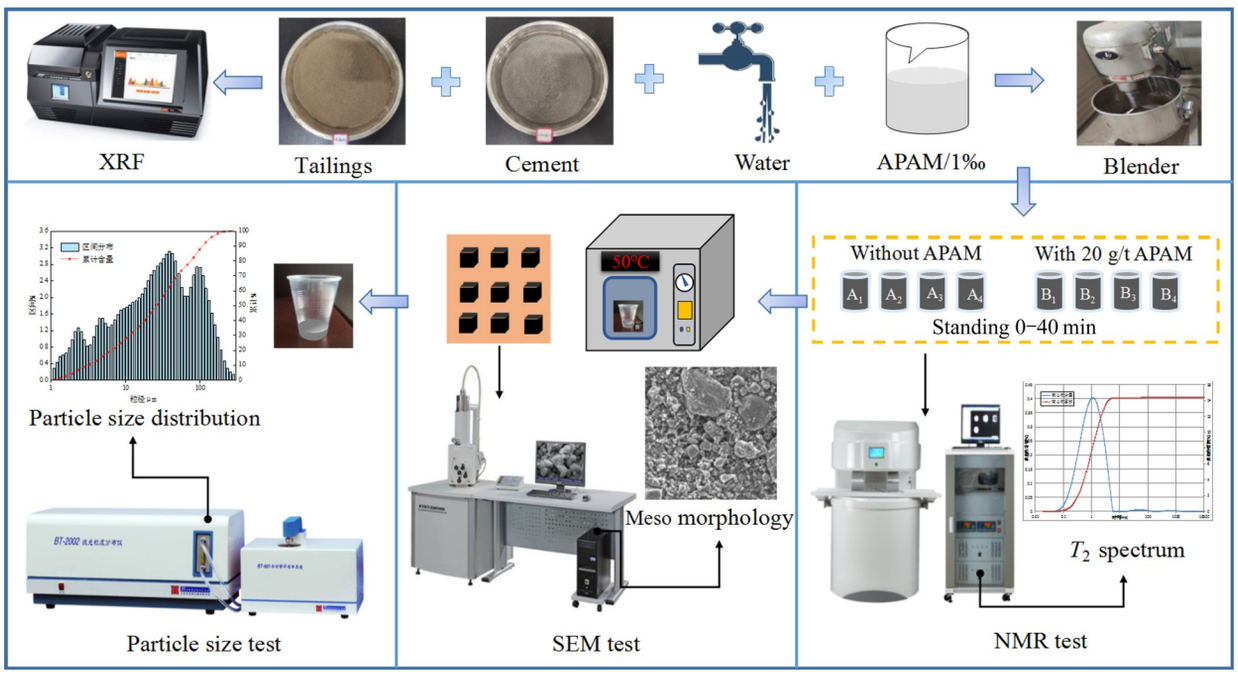

图4 试验流程图

Fig. 4 Experimental flowchart

1.2.3 SEM测试

采用硅酸钠(Na_2SiO_3)替代法对不同静置时间的全尾砂料浆结构进行固化[18]，在静置时间0~40 min期间，分别取少量两组料浆于自制边长为1 cm的正方体小盒子中。采用注射器吸取浓度为3 mol/L的Na_2SiO_3溶液对料浆结构进行固化，利用其流动性将样品包裹并渗透，放入温度为50 ℃的干燥箱中烘干；将烘干脱模后的试样用导电胶连接固定于铜板上，并进行喷金处理以提高导电性，置于SEM样品仓中抽取真空，通过XL30W/TMP型扫描电子显微镜获取试样放大400倍后的SEM图像，从细观形貌的变化分析添加APAM对全尾砂料浆内部结构的影响。最后通过Matlab软图像处理功能和分形理论对SEM图像进行二值化处理，量化料浆在不同静置时间的结构演化特征。

1.2.4 数字图像盒尺寸计算

通常，SEM测试获得的测试样品的细观形貌图片不能直接用于定量分析。分形(Fractal)由数学家MANDELBROT于1977年首次提出[19]，而分形维数是分形理论中最重要的基本参数之一，反映的是分形体对空间的占据程度，它是复杂形体不规则性的量度[20−21]。为了量化不同静置时间全尾砂料浆细观结构的演化特征，本文选取计盒维数的方法表征SEM图像的分形维数，计盒维数D_B表达式如式(1)[18, 22]：

$$D_B=-\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{\log N(k)}{\log(\varepsilon_k)} \tag{1}$$

式中：$N(k)$为覆盖k所需的盒子数；ε_k为盒子边长。利用Matlab软件，对SEM图像进行灰度处理、图像滤波、特征检测、边界识别等处理，选取合适的阈值获得二值化图像。根据式(1)，借助Matlab软件获得SEM图像的分形维数(计盒维数)。

2 结果与分析

2.1 不同静置时间未添加与添加APAM料浆的颗粒粒径变化规律

BT−2002型激光粒度分析仪(湿法)测得不同静置时间未添加与添加APAM全尾砂料浆颗粒的平均中值粒径d_{50}如图5所示。从静置时间与颗粒中值粒径的关系拟合曲线(见图5)可知，未添加与添加APAM料浆颗粒的中值粒径随静置时间的延长呈二次多项式增加，拟合系数均大于0.9，具有较高的相关性，能够较好地反映中值粒径与静置时间的关

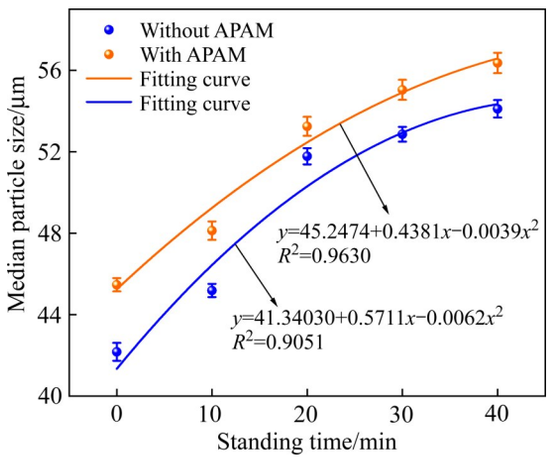

图 5　不同静置时间未添加与添加 APAM 料浆的中值粒径

Fig. 5　Median particle size of mortar without and with APAM at different standing time

系。这表明利用中值粒径表征料浆内部结构是合理的，颗粒的组成影响料浆的流动性能，且 APAM 的加入显著改变了料浆中颗粒粒径。

由图 5 可知，在 0~20 min 期间，未添加与添加 APAM 的中值粒径分别从 42.18 μm、45.47 μm 上升至 51.78 μm、53.25 μm，分别增加 9.6 μm 和 7.78 μm。此时，料浆内部形成由颗粒堆积而成的絮团或众多颗粒相互搭接而成的絮网结构，料浆的流变性能受颗粒粒径影响发生较大的波动。而在 20~40 min 期间，未添加与添加 APAM 的中值粒径分别增加 2.33 μm 和 3.11 μm，颗粒粒径增幅减小，表明料浆中絮团数量逐渐增加，絮网结构发育较为成熟，料浆性能相对稳定。在相同的静置时间下，添加 APAM 的料浆中颗粒的中值粒径比未添加 APAM 的大。例如，在静置时间为 0 min 和 10 min 时，添加 APAM 后颗粒粒径分别增加 3.29 μm、2.94 μm。这是因为搅拌结束后，未添加 APAM 的料浆中部分细颗粒通过吸附异性离子形成具有双电子层的带电颗粒，进而通过其表面较强的物理化学性质产生“自絮凝”作用，形成絮团增大了颗粒的尺寸。而添加 APAM 后高分子链上的活性基团吸附在颗粒表面，尾砂颗粒在表面电荷和絮凝剂的共同作用下桥连成大絮团，并经过相互交叉、搭接等变化形成结构性能加强的絮网结构；更多游离的细颗粒在絮凝剂高分子长链的作用下参与形成絮团，颗粒粒径进一步增大。在静置时间为 20 min、30 min 和 40 min 时，添加 APAM 后料浆的颗粒粒径分别增加 1.47 μm、2.18 μm、2.25 μm，增幅逐渐减小。随着时间的延长，料浆中大部分颗粒完成絮凝沉降，絮网结构逐渐发育成熟，料浆内部结构趋于稳定。在整个静置过程，添加 APAM 后颗粒的凝聚作用增强，絮团体积增大，加快了絮网结构的组成和发育，缩短了料浆内部结构达到平衡状态所需时间，有利于全尾砂料浆的稳定输送。

2.2　不同静置时间未添加与添加 APAM 料浆的水分迁移规律

NM－60 型核磁共振仪测得未添加与添加 APAM 料浆中水的 T_2 谱如图 6 所示。从图 6 中可以

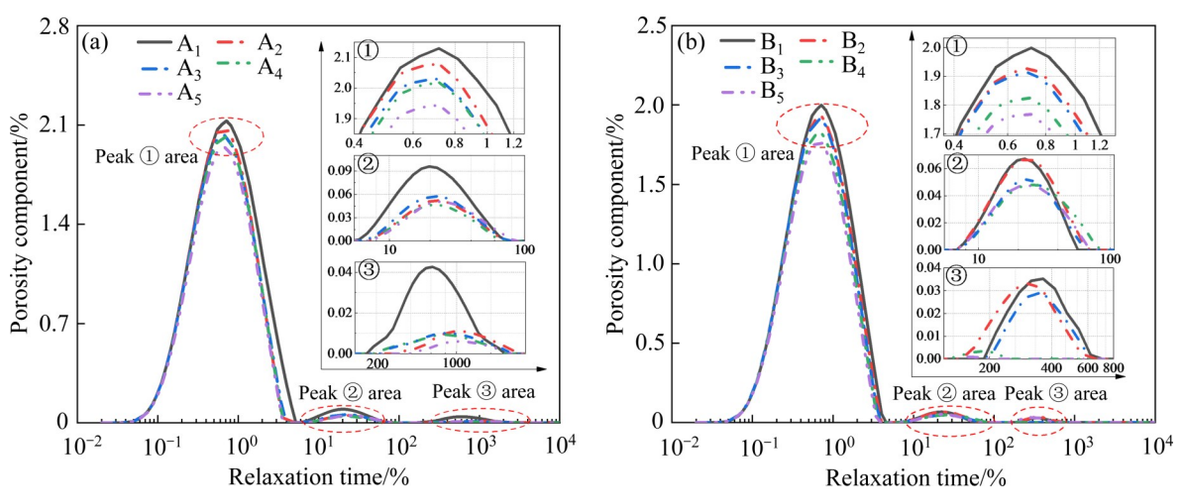

图 6　不同静置时间料浆的孔隙分量

Fig. 6　Porosity component of mortar at different standing time: (a) Without APAM; (b) With APAM

看出，未添加APAM的料浆(A_1~A_5)在不同静置时间均存在三个弛豫峰，从左至右依次定义为①号峰、②号峰和③号峰，每一个弛豫峰代表一种束缚状态的水；而添加APAM的料浆在静置30 min和40 min后(B_3、B_4)仅存在两个弛豫峰，其弛豫时间与峰面积有着明显的差异，表明APAM影响了料浆内部水分的组成含量。全尾砂料浆中存在化学结合水、吸附水、孔隙水(絮团水)和自由水，相关研究表明CPMG试验无法采集到试样中化学结合水的信号，T_2时间越长，孔隙越大，水的流动性越好[23]。因此，T_2谱从左到右的三个峰依次对应料浆中吸附水、絮团水和自由水中氢核的核磁共振信号。

从T_2分布图可以看出，③号峰峰面积(曲线积分值)所占比例最大，即全尾砂料浆中的水主要以吸附水的形式存在。未添加与添加APAM的料浆各个弛豫峰面积随着静置时间增加呈减小的趋势，即不同类型的水分含量均有减少，表明随着静置时间的延长，料浆中活跃水分向更加稳定的水分迁移。不同静置时间下未添加与添加APAM料浆中各弛豫峰的峰面积如表2所示。在0~40 min期间，未添加AMAP的料浆①号峰、②号峰和③号峰面积分别从36.85、1.01、0.45降低至31.51、0.53、0.06，分别减少14.49%、47.52%、86.67%。而添加AMAP的料浆①号峰、②号峰和③号峰面积分别从33.25、0.61、0.20下降到28.34、0.46、0，降幅分别为14.77%、24.59%、100%。在整个静置过程，两组料浆吸附水、絮团水和自由水均有减少，这是因为水泥、尾砂颗粒与水接触后发生了水化反应，水化反应的进行导致料浆中的非化学结合水转化为化学结合水(NMR测试不能检测)。

表2 不同静置时间的料浆T_2谱各弛豫峰面积

Table 2 Relaxation peak area of mortar T_2 spectrum at different standing time

Standing time/min	Peak ① area		Peak ② area		Peak ③ area	
	A	B	A	B	A	B
0	36.85	33.25	1.01	0.61	0.45	0.20
10	33.71	31.72	0.66	0.52	0.19	0.12
20	33.33	31.18	0.60	0.50	0.15	0.11
30	32.79	29.62	0.54	0.49	0.11	0.03
40	31.51	28.34	0.53	0.46	0.06	0.00

与未添加APAM的料浆相比较，添加APAM后①号峰面积差异不明显，②号峰面积增加，③号峰面积减少，尤其是在静置30 min和40 min后，③号峰面积分别降为0.03和0，表明絮凝剂的添加对料浆中以稳定形式存在的吸附水影响不大，而是改变了料浆内部絮团水和自由水的组分含量。添加APAM后，作为类固相水的吸附水的含量略微发生变化，这是因为吸附水是由双电层作用产生的，而双电层作用的强弱仅与固相颗粒表面的物理化学性能和液相固有的性质有关[24−25]。此外，比吸附水更活跃的水分(自由水、絮团水)不断向吸附水迁移，能够弥补吸附水部分迁移量。由此可知，静置时间的延长促进了料浆内部非化学结合水的迁移，而APAM的添加进一步提高了料浆中吸附水、自由水的迁移能力。未添加APAM时，尾砂颗粒通过“自絮凝”作用形成絮团，絮团之间相互连接形成絮网结构[26]，此时颗粒间的絮网结构锁水能力较弱；添加APAM后，桥连作用形成的强化絮网结构锁水能力增强，促进了活跃状态的自由水向稳定的絮团水发生迁移。

为了进一步验证未添加与添加APAM料浆内部水分的迁移规律，统计了两组料浆中吸附水、絮团水和自由水的横向弛豫时间分布，如图7所示。由图7可见，在相同的静置时间下，添加APAM的料浆中自由水弛豫时间比未添加APAM的料浆明显出现了左移现象，吸附水和絮团水弛豫时间变化较小。以静置10 min时的A_2、B_2为例，吸附水开始出现的时间均为0.039 ms，结束时间分别为4.584 ms、3.516 ms，絮团水弛豫时间均为7.789~74.145 ms；而添加APAM后自由水的弛豫时间从363.803~3463.197 ms提前至164.238~618.198 ms。根据NMR测试的原理，T_2值越小对应孔隙越小，驰豫时间左移表明APAM减小了料浆中自由水的孔隙度，即添加APAM后自由水含量减少，③号峰面积减小。随着静置时间增加到30 min，A_4、B_4吸附水弛豫时间相同，两者絮团水的开始时间都为7.789 ms，结束时间从74.145 ms延迟至84.654 ms，自由水的弛豫时间左移现象更加明显，分别为363.803~3463.197 ms、164.238~618.198 ms，即添

加APAM降低了水分的活跃性，料浆中部分游离的自由水逐渐转换为絮团水；直到40 min时NMR测试中检测不到自由水中氢核的核磁共振信号，全部自由水迁移转换成更加稳定的水分(吸附水、絮团水)，与上述研究结果一致。

2.3　不同静置时间下未添加与添加APAM的料浆细观形貌与分形特征

图8所示为未添加与添加APAM料浆在不同静置时间的部分SEM图像(以0 min、20 min、40 min为例)。从图8可以看出，两组料浆在不同静置时间的细观形貌有着明显的差异。未添加APAM时，尾砂及水泥颗粒在料浆中无序排列，部分游离的尾砂颗粒通过“自絮凝”作用堆积形成絮团[27−28]，此时，颗粒之间孔隙较大没有稳定的结构，随着静置时间从0 min增加到40 min，絮团数量逐渐增多并相互连接形成絮网结构，絮团之间的孔隙减小，料浆内部结构稳定性增强(见图8(b)和(c))。添加APAM后，APAM通过高分子长链与尾砂颗粒链接形成大絮团，在吸附架桥的作用下增强了颗粒的凝聚作用，相同的静置时间下颗粒之间排列更加紧密，料浆内部孔隙减小(见图8(a)和(d))。随着静置

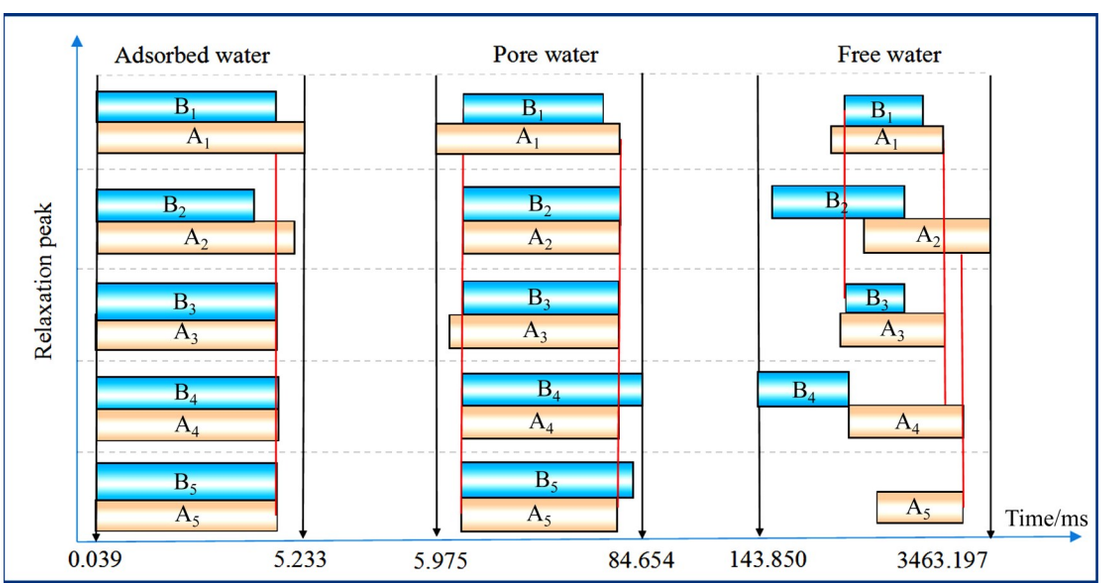

图7　不同静置时间料浆中水的弛豫时间

Fig. 7　Relaxation time of water in mortar at different standing time

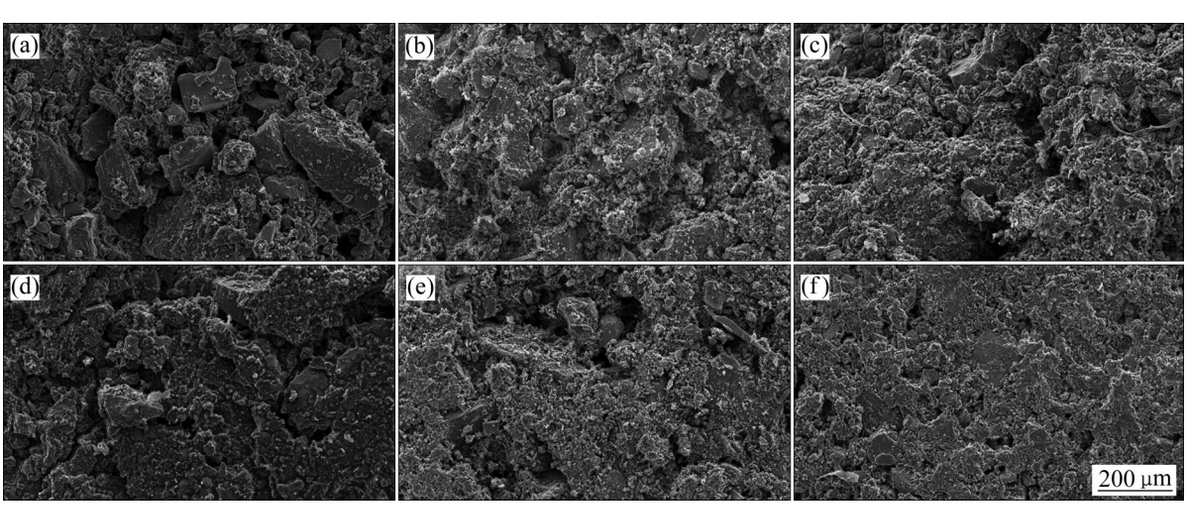

图8　未添加与添加APAM的料浆在不同静置时间的部分SEM像

Fig. 8　Partial SEM images of slurry without and with APAM at different standing time: (a) A-0; (b) A-20; (c) A-40; (d) B-0; (e) B-20; (f) B-40

时间的延长，更多的尾砂颗粒被APAM高分子吸附捕获参与形成絮团，絮网结构不断发育稳定性增强，料浆内部颗粒间的孔隙进一步减小(见图8(e)和(f))。

Matlab软件对扫描电镜图片处理后得到的二值化图像如图9所示，白色像素点表示絮网结构，黑色像素点为孔隙[29−30]。从图9可以看出，料浆内部形成由颗粒堆积而成的絮团或众多颗粒相互搭接而成的絮网结构，絮团之间存在大量的孔隙(自由水烘干后形成)。根据式(1)计盒维数的计算方法得到未添加与添加APAM的料浆在不同静置时间的分形维数，如图10(a)所示。显然，两组料浆的发育程度并不相同，具有明显的分形特征，说明利用分形理论计算不同条件下的料浆细观结构分形维数是合理的。添加APAM的料浆分形维数高于未添加APAM的料浆分形维数，并且可以直观地看出料浆内部孔隙减小(见图9(a)和(d))，表明添加APAM的料浆中自由水含量减少，活跃的自由水向更加稳定的水分转化，与2.2节水分迁移规律相同。随着静置时间的延长，料浆中絮网结构的分形维数增大，更多的自由水转化成絮团水，絮团数量增多逐渐封堵孔隙，料浆内部孔隙减小(见图9(b)、(c)、(e)和(f))。

为了获取不同静置时间未添加与添加APAM的料浆内部结构演化特征，基于料浆细观结构的分形维数，利用结构系数λ来表征不同条件下浆料细观

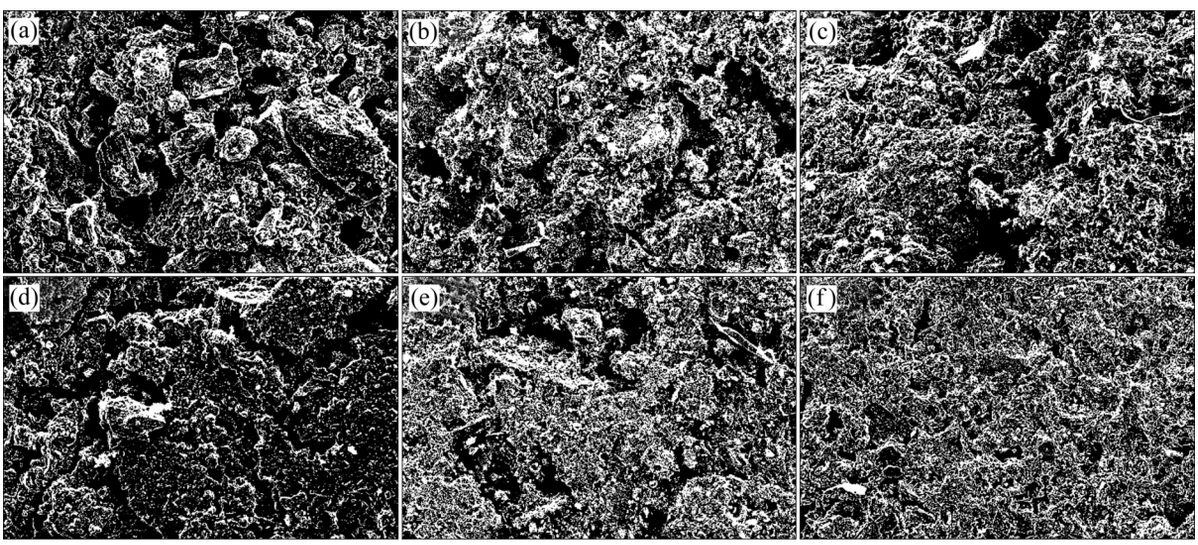

图9 未添加与添加APAM的料浆在不同静置时间的部分二值化图像

Fig. 9 Partial binarization images of mortar without and with APAM at different standing time: (a) A-0; (b) A-20; (c) A-40; (d) B-0; (e) B-20; (f) B-40

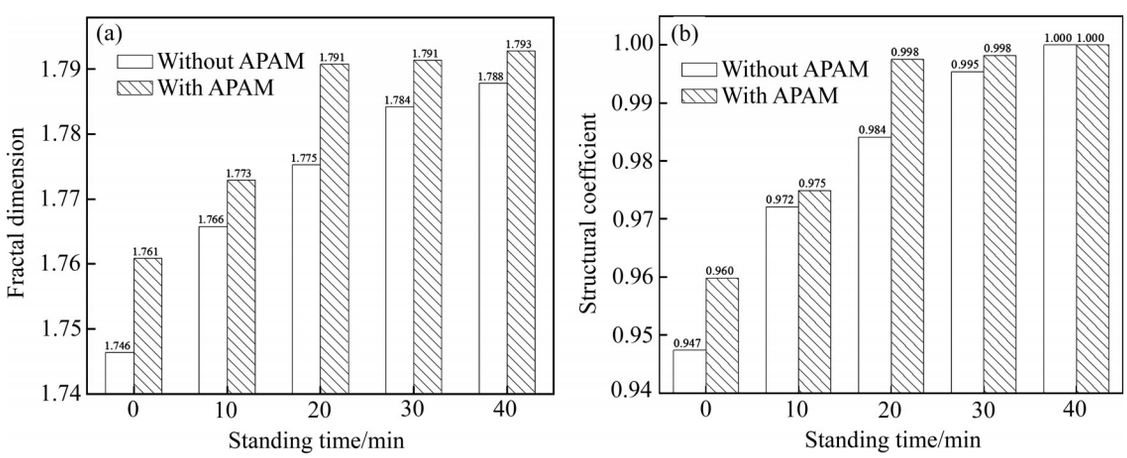

图10 未添加与添加APAM的料浆在不同静置时间的分形维数和结构系数

Fig. 10 Fractal dimension(a) and structural coefficient(b) of mortar without and without APAM at different standing time

结构的变化[18]。结构系数的计算公式如下所示：

$$\lambda=\frac{D_{\mathrm{B}}-D_{\mathrm{B,min}}}{D_{\mathrm{B,max}}-D_{\mathrm{B,min}}}=\frac{D_{\mathrm{B}}-1}{D_{\mathrm{B,max}}-1} \tag{2}$$

式中：D_{B}是料浆在不同静置时间的分形维数；$D_{\mathrm{B,min}}$为最小絮网结构分形维数，即搅拌刚结束料浆中的絮网结构完全破坏，此时$D_{\mathrm{B,min}}$=1；$D_{\mathrm{B,max}}$为料浆最大絮网结构分形维数，即料浆制备后自然静置40 min后絮网结构的分形维数，此时λ=1。由式(2)可知，结构系数λ在区间[0, 1]内变化，λ值越大表明料浆内部的絮网结构越发育。未添加与添加APAM的料浆细观结构的结构系数如图10(b)所示。由图10(b)可知，两组料浆的结构系数随静置时间的延长而增加，表明在静置的过程中絮网结构不断地发育，锁水能力增强，进而导致料浆中不同水分发生迁移，尤其是絮团水与自由水变化现象最明显(如2.1节NMR试验结果所述)。此外，添加APAM后料浆中絮网结构的结构系数相对更大(对应于SEM中更稳定的细观结构)，这是因为在APAM高分子长链的桥连作用下，水泥、尾砂颗粒之间排列更加紧密，料浆内部孔隙减小。尤其在0~20 min期间，未添加与添加APAM料浆的结构系数分别从0.947、0.960上升至0.984、0.998，APAM强化絮网结构比自絮凝作用形成的絮网结构更加稳定，而且可以看出两组料浆的结构系数有所增大，絮网结构随时间的演化特征较为明显。此外，在静置0 min和20 min时，未添加与添加APAM料浆的结构系数相差不大，这是因为在料浆搅拌结束时料浆中的絮网结构被破坏，内部结构稳定性差，而在静置20 min后，更多的细颗粒凝聚形成絮团，两组料浆中的絮网结构发育比较成熟。在20~40 min期间，两组料浆的结构系数分别增加0.016、0.002，增幅微乎其微，但自絮凝形成的絮网结构系数仍然低于APAM强化后的絮网结构系数，表明该过程絮网结构几乎不发生演化，料浆内部结构趋于稳定。该现象与NMR测试中添加APAM后料浆内部颗粒中值粒径和絮团水含量的变化规律相符合。

3　APAM的作用机理

未添加与添加APAM后料浆在初始态和稳定态的内部结构如图11所示。由图11可知，未添加APAM时，颗粒在料浆内部无序排列，絮团体积和分形维数较小。在初始态的料浆中，大量自由水游离分散在絮团和颗粒之间。此时，部分细颗粒尾砂通过表面较强的物理化学性质吸附异性离子，形成具有双电子层的带电颗粒，进而通过压缩双电层的作用堆积形成小絮团[31]，絮团所包裹的水即为絮团水。而颗粒表面的负电荷使附近水分子规律紧密排列成为黏结水与静电引力作用使黏结水外面围绕水分子形成的黏滞水组成了双电层的内外层，内外层包含的水分为吸附水[26, 32]。当料浆处于稳定态时，絮团数量增多、体积增大，自由水逐渐转化为絮团水。添加APAM后，在初始态的料浆中，高分子链上的活性基团吸附在颗粒表面，并经过相互交叉、搭接等变化形成结构稳定性较强的絮网结构，增强了颗粒间的凝聚作用，细颗粒通过絮凝剂高分子长链紧密相连，料浆中颗粒的粒径增大。此时，APAM高分子在内聚力与絮凝剂长链结构的共同作用下使尾砂颗粒吸附聚集形成大絮团[33]，絮团之间相互连接形成强化的絮网结构。而在稳定态的料浆中，絮网结构的发育趋于成熟，自由水进一步向絮团水和结合水迁移转化，料浆中絮团数量增多逐渐封堵孔隙，絮网结构的分形维数增大，料浆内部孔隙减小，结构稳定性增强。

在全尾砂料浆管道输送过程中，料浆中的一部分APAM吸附于颗粒表面形成高分子吸附层，而吸附层的存在极大地降低了颗粒间力的作用[34]，加上强化的絮网结构对粗颗粒具有干涉沉降作用，使得颗粒在管道内均匀分布；另一部分APAM存在于颗粒间的自由水中，APAM高分子中的亲水基会与料浆中的自由水结合形成絮团水，絮团水比自由水更加稳定而不易析出[9]，雷诺数减小，流体流动向层流发展，料浆稳定性增强。此外，与“自絮凝”作用形成的絮网结构相比，APAM强化形成的絮网结构强度变大，颗粒之间不易发生相对运动，料浆的屈服应力和塑性黏度增加进而增大了沿程阻力[35]，这对于减少深井充填中料浆的重力势能，降低充填管道磨损的风险具有积极的作用。综上所述，APAM从沉降过程中对颗粒的凝聚作用转变为输送过程中对颗粒的分散作用，促进了全尾砂料浆颗粒

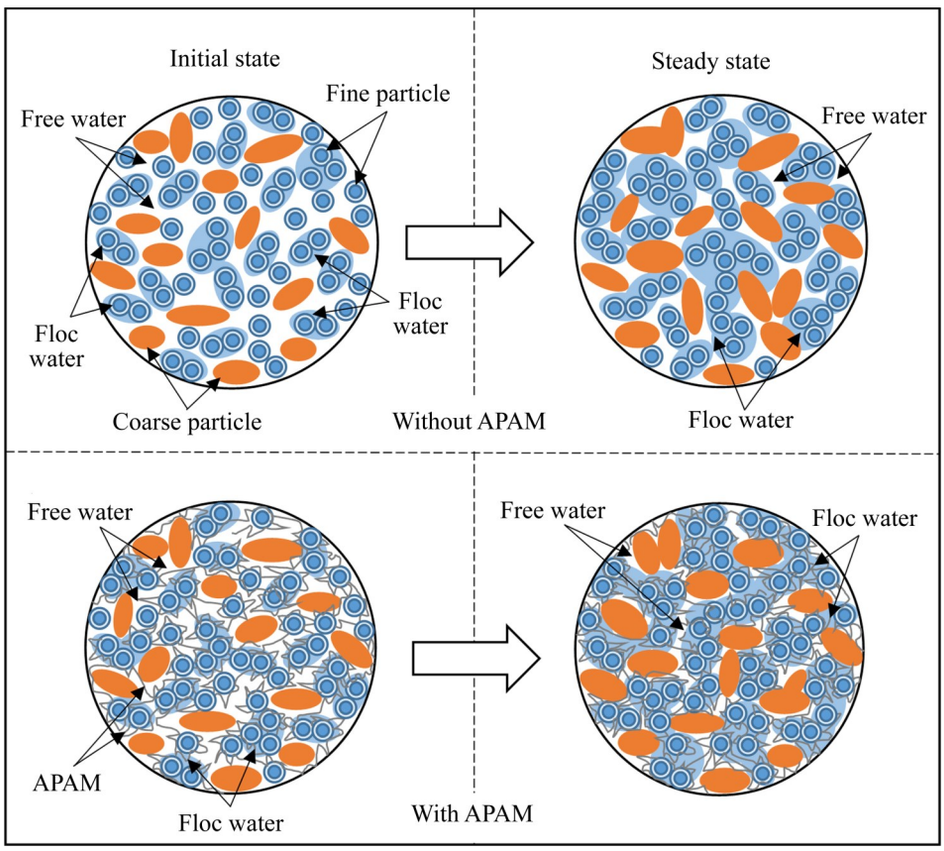

图 11 添加 APAM 前后料浆的内部结构示意图

Fig. 11 Schematic diagram of internal structure of slurry before and after adding APAM

分散体系的稳定，有利于料浆在管道内的稳定输送和充填系统的稳定运行。

4 结论

1) 未添加与添加 APAM 料浆中颗粒的中值粒径随静置时间的延长呈二次多项式增加，尤其是在 0~20 min 期间，未添加与添加 APAM 的中值粒径分别从 42.18 μm、45.47 μm 上升至 51.78 μm、53.25 μm，分别增加 9.6 μm 和 7.78 μm；在 20~40 min 期间，料浆中大部分颗粒完成絮凝沉降，絮网结构发育较为成熟，料浆内部结构趋于稳定。在相同条件下，添加 APAM 的料浆中颗粒的中值粒径大于未添加 APAM 的料浆中颗粒的中值粒径，APAM 加快了絮网结构的组成和发育，料浆内部颗粒的凝聚作用增强，絮团体积增大。

2) NMR 测试得到 T_2 谱从左到右的三个峰依次对应料浆中吸附水、絮团水和自由水中氢核的核磁共振信号。随着静置时间的延长，不同类型的水分含量均有减少，料浆中活跃水分向更加稳定的水分迁移。静置时间的延长促进了料浆内部非化学结合水的迁移，而 APAM 进一步提高了料浆中吸附水、自由水的迁移能力，促进了活跃状态的自由水转化成强化絮网结构中较为稳定的絮团水。

3) 未添加 APAM 时，尾砂及水泥颗粒在料浆中无序排列，部分游离的尾砂颗粒通过“自絮凝”作用堆积形成小絮团，颗粒之间孔隙较大，没有稳定的结构；添加 APAM 后，APAM 通过高分子长链与尾砂颗粒桥连形成大絮团，在吸附架桥的作用下颗粒间的凝聚作用增强了，颗粒之间排列更加紧密，孔隙减小。

4) 在相同静置时间下，添加 APAM 的料浆中絮网结构的分形维数比未添加 APAM 的要大。在 0~20 min 期间，未添加与添加 APAM 的料浆的结构系数分别从 0.947、0.960 上升至 0.984、0.998；在 20~40 min 期间，两组料浆的结构系数分别增加

0.016、0.002，增幅微乎其微，但“自絮凝”作用形成的絮网结构系数仍然低于APAM强化后的絮网结构系数。随着静置时间的延长，絮网结构不断发育成熟，料浆内部结构趋于稳定。

5) APAM吸附于颗粒表面形成高分子吸附层，极大地降低了颗粒间力的作用，有利于颗粒在管道内的均匀分布，而絮团水比自由水更加稳定，不易析出，料浆稳定性增强。此外，APAM强化形成的絮网结构强度变大，颗粒之间不易发生相对运动，料浆的屈服应力和塑性黏度增加，进而增大了沿程阻力，对于减少管道输送过程中料浆的重力势能，降低充填管道磨损的风险具有积极的作用。

REFERENCES

[1] 李仕杰, 黄　震, 廖永斌, 等. 深部巷道断层破碎带渗透性测试及动态监测研究[J]. 煤矿安全, 2019, 50(7): 50−55.
LI Shi-jie, HUANG Zhen, LIAO Yong-bin, et al. Study on permeability test and dynamic monitoring of fault in deep roadway[J]. Safety in Coal Mines, 2019, 50(7): 50−55.

[2] 吴　锐, 徐金海, 赵　奎, 等. 综放巷内预充填无煤柱掘巷围岩变形特征与控制[J]. 采矿与安全工程学报, 2017, 34(2): 221−227.
WU Rui, XU Jin-hai, ZHAO Kui, et al. Deformation characteristics and control of the surrounding rock in roadways with pre-backfill instead of the pillar in fully mechanized working faces[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2017, 34(2): 221−227.

[3] WANG S, SONG X P, WEI M L, et al. Strength characteristics and microstructure evolution of cemented tailings backfill with rice straw ash as an alternative binder[J]. Construction and Building Materials, 2021, 297(11): 123780.

[4] 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.

[5] 王　石, 张钦礼, 王新民, 等. APAM对全尾似膏体及其管道输送流变特性的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(12): 3271−3277.
WANG Shi, ZHANG Qin-li, WANG Xin-min, et al. Influence of APAM on rheological properties of unclassified tailings paste-like and its pipeline transportation[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017, 48(12): 3271−3277.

[6] 温震江, 高　谦, 陈得信, 等. 混合骨料级配对充填料浆离析的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(9): 2264−2272.
WEN Zhen-jiang, GAO Qian, CHEN Dexin, et al. Effect of mixed aggregate gradation on segregation of filling slurry[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(9): 2264−2272.

[7] WU D, YANG B G, LIU Y C. Transportability and pressure drop of fresh cemented coal gangue-fly ash backfill (CGFB) slurry in pipe loop[J]. Powder Technology, 2015, 284: 218−224.

[8] 侯永强, 尹升华, 戴超群, 等. 尾矿膏体流变特性和管输阻力计算模型[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 510−519.
HOU Yong-qiang, YIN Sheng-hua, DAI Chao-qun, et al. Rheological properties and pipeline resistance calculation model in tailings paste[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 510−519.

[9] 杨柳华, 王洪江, 吴爱祥, 等. 絮凝沉降对全尾砂料浆流变特性的影响[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] ZHANG Q L, LI Y T, CHEN Q S, et al. Effects of temperatures and pH values on rheological properties of cemented paste backfill[J]. Journal of Central South University, 2021, 28(6): 1707−1723.

[11] 卞继伟, 张钦礼, 王　浩. 基于L管试验的似膏体管流水力坡度模型[J]. 中国矿业大学学报, 2019, 48(1): 23−28.
BIAN Ji-wei, ZHANG Qin-li, WANG Hao. Pipeline hydraulic gradient model of paste-like based on L-pipe experiments[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2019, 48(1): 23−28.

[12] LIU L, FANG Z Y, WANG M, et al. Experimental and numerical study on rheological properties of ice-containing cement paste backfill slurry[J]. Powder Technology, 2020,

370: 206−214.

[13] 颜丙恒, 李翠平, 吴爱祥, 等. 膏体料浆管道输送中粗颗粒迁移的影响因素分析[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(10): 2143−2153.
YAN Bing-heng, LI Cui-ping, WU Ai-xiang, et al. Analysis on influencing factors of coarse particles migration in pipeline transportation of paste slurry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(10): 2143−2153.

[14] REN W C, GAO R G, ZHANG Y Z, et al. Rheological properties of ultra-fine tailings cemented paste backfill under ultrasonic wave action[J]. Minerals, 2021, 11(7): 718.

[15] 赵 奎, 杨泽元, 曾 鹏, 等. 单轴压缩下尾砂胶结充填材料次声波特性试验研究[J]. 煤炭学报, 2019, 44(S1): 92−100.
ZHAO Kui, YANG Ze-yuan, ZENG Peng, et al. Infrasound characteristics of cemented tailing filling material under uniaxial compression[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(S1): 92−100.

[16] 王士权, 魏明俐, 何星星, 等. 基于核磁共振技术的淤泥固化水分转化机制研究[J]. 岩土力学, 2019, 40(5): 1778−1786.
WANG Shi-quan, WEI Ming-li, HE Xing-xing, et al. Study of water transfer mechanism during sediment solidification process based on nuclear magnetic resonance technology[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, 40(5): 1778−1786.

[17] GUO J F, XIE R H, ZOU Y L, et al. Numerical simulation of multi-dimensional NMR response in tight sandstone[J]. Journal of Geophysics and Engineering, 2016, 13(3): 285−294.

[18] 吴爱祥, 刘晓辉, 王洪江, 等. 恒定剪切作用下全尾膏体微观结构演化特征[J]. 工程科学学报, 2015, 37(2): 145−149.
WU Ai-xiang, LIU Xiao-hui, WANG Hong-jiang, et al. Microstructural evolution characteristics of an unclassified tailing paste in constant shearing[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(2): 145−149.

[19] 张 娜, 王水兵, 严成钢, 等. 基于核磁共振技术的泥岩水化损伤孔隙结构演化试验[J]. 煤炭学报, 2019, 44(S1): 110−117.
ZHANG Na, WANG Shui-bing, YAN Cheng-gang, et al. Pore structure evolution of hydration damage of mudstone based on NMR technology[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(S1): 110−117.

[20] BIAN J W, WANG H, XIAO C C, et al. An experimental study on the flocculating settling of unclassified tailings[J]. PLoS One, 2018, 13(9): e0204230.

[21] 薛振林, 闫泽鹏, 焦华喆, 等. 全尾砂深锥浓密过程中絮团的动态沉降规律[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(9): 2206−2215.
XUE Zhen-lin, YAN Ze-peng, JIAO Hua-zhe, et al. Dynamic settlement law of flocs during unclassified tailings in deep cone thickening process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(9): 2206−2215.

[22] LI Z W, LIN B Q, GAO Y B, et al. Fractal analysis of pore characteristics and their impacts on methane adsorption of coals from Northern China[J]. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 2015, 10(3): 306−324.

[23] 邵龙义, 李佳旭, 王 帅, 等. 海拉尔盆地褐煤液氮吸附孔的孔隙结构及分形特征[J]. 天然气工业, 2020, 40(5): 15−25.
SHAO Long-yi, LI Jia-xu, WANG Shuai, et al. Pore structures and fractal characteristics of liquid nitrogen adsorption pores in lignite in the Hailar Basin[J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(5): 15−25.

[24] 巫尚蔚, 杨春和, 张 超, 等. 尾矿浆沉积室内模拟试验[J]. 工程科学学报, 2017, 39(10): 1485−1492.
WU Shang-wei, YANG Chun-he, ZHANG Chao, et al. Indoor scale-down test of tailings[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(10): 1485−1492.

[25] LI J M, HUANG Y L, QIAO M, et al. Effects of water soaked height on the deformation and crushing characteristics of loose gangue backfill material in solid backfill coal mining[J]. Processes, 2018, 6(6): 64.

[26] 侯贺子, 李翠平, 王少勇, 等. 尾矿浓密中泥层沉降速度变化及颗粒沉降特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(6): 1428−1436.
HOU He-zi, LI Cui-ping, WANG Shao-yong, et al. Settling velocity variation of mud layer and particle settling characteristics in thickening of tailings[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(6): 1428−1436.

[27] WANG S, SONG X P, WANG X J, et al. Influence of coarse tailings on flocculation settlement[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(8): 1065−1074.

[28] QIAO D P, CHENG W H, XIE J C, et al. Analysis of the influence of gradation on the strength of a cemented filling body and the cementation strength model[J]. Integrated Ferroelectrics, 2019, 199(1): 12−21.

[29] 程海勇, 吴爱祥, 王贻明, 等. 粉煤灰−水泥基膏体微观结构分形表征及动力学特征[J]. 岩石力学与工程学报, 2016, 35(S2): 4241−4248.

CHENG Hai-yong, WU Ai-xiang, WANG Yi-ming, et al. Fractal features and dynamical characters of the microstructure of paste backfill prepared from fly ash based binder[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2016, 35(S2): 4241−4248.

[30] 秦兴林. 西山煤田不同变质程度煤孔隙结构分形特征及影响因素研究[J]. 中国矿业, 2021, 30(4): 157−161.
QIN Xing-lin. Study on the fractal feature of coal pore structure with different ranks and its influencing factors in Xishan coal field[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(4): 157−161.

[31] 隋　璨, 王晓军, 王新民, 等. 全尾砂絮凝沉降中 APAM 单耗对不同粒级颗粒絮凝作用规律及机理研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(5): 67−74.
SUI Can, WANG Xiao-jun, WANG Xin-min, et al. Study on the flocculation law and mechanism of APAM unit consumption to different particle size in the flocculation and sedimentation of tailings[J]. Mining Research and Development, 2020, 40(5): 67−74.

[32] 王　石. APAM 絮凝剂对全尾砂浓密输送流变特性的影响规律研究[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2019.
WANG Shi. Study on the influence of APAM flocculant on rheological characteristics of dense transportation of full tailings[M]. Changsha: Central South University Press, 2019.

[33] 张美道, 饶运章, 徐文峰, 等. 某矿全尾砂浆静态絮凝沉降试验研究[J]. 金属矿山, 2020(12): 50−54.
ZHANG Mei-dao, RAO Yun-zhang, XU Wen-feng, et al. Experimental study on static flocculation and settlement of full tailing mortar in a mine[J]. Metal Mine, 2020(12): 50−54.

[34] XU W B, WEI C, TIAN M M, et al. Effect of temperature on time-dependent rheological and compressive strength of fresh cemented paste backfill containing flocculants[J]. Construction and Building Materials, 2021, 267: 121038.

[35] 温震江, 杨晓炳, 李立涛, 等. 基于 RSM-BBD 的全尾砂浆絮凝沉降参数选择及优化[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(6): 1437−1445.
WEN Zhen-jiang, YANG Xiao-bing, LI Li-tao, et al. Selection and optimization of flocculation sedimentation parameters of unclassified tailings slurry based on RSM-BBD[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(6): 1437−1445.

Internal structure evolution characteristics of high concentration unclassified tailings mortar containing APAM

WANG Shi[1, 2], WEI Mei-liang[1, 2], TAO Tie-jun[3], SONG Xue-peng[4], LIU Wu[1, 2], YU Hai-gen[1, 2]

(1. College of Resources and Environmental Engineering,
Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
2. Jiangxi Province Key Laboratory of Mining Engineering,
Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
3. College of Civil Engineering Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;
4. College of Energy and Mining, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The actual unclassified tailings mortar used for filling in mines is often lower than the design concentration, and the residual flocculant added in the thickening process has a great impact on the change of its internal structure. The pipeline transportation characteristics of unclassified tailings mortar are very different from those before. Therefore, the particle size test, nuclear magnetic resonance (NMR) test and scanning electron microscope (SEM) test were carried out for the unclassified tailings mortar with and without anionic polyacrylamide (APAM). The structural evolution characteristics of the unclassified tailings mortar at different time were quantified by using computer image processing technology and fractal theory. The results show that: 1) the addition of APAM enhances the coagulation between particles, more free fine particles participate in the formation of flocs with the action of flocculant polymer long chain, and the particle size in the mortar increases; 2) APAM promotes the gradual transformation of active free water into stable adsorbed water and floc water. Floc water is more stable than free water and is not easy to precipitate, which is conducive to the development of fluid flow to laminar flow and the enhancement of mortar stability; 3) APAM polymer makes the particles arranged more closely through adsorption and bridging. With the increase of standing time, the floc network structure in the mortar continues to develop, especially during the period of 0−20 min, the structure coefficients of unapplied and added APAM mortar rise from 0.947 and 0.960 to 0.984 and 0.998 respectively; 4) APAM increases the yield stress and plastic viscosity of the mortar, and then increases the resistance along the way, which plays a positive role in consuming some excess gravity potential energy and reducing the degree of pipeline wear and damage. Therefore, it is suggested to calculate the resistance loss along the way according to the transportation time of the unclassified tailings mortar in the pipeline and the stable value of the yield stress of the mortar after adding flocculant.

Key words: unclassified tailings mortar; APAM; floc net structure; structural coefficient; pipeline transportation

Foundation item: Project(51804134; 51804135) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(20181BAB216013) supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China; Project(JXUSTQJYX2019007) supported by the Qingjiang Youth Talent Support Program of Jiangxi University of Technology, China

Received date: 2021-11-25; **Accepted date:** 2022-03-02

Corresponding author: TAO Tie-jun; Tel: +86-15270631035; E-mail: tiejun8404@126.com

(编辑　何学锋)