doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2020.04.014

减水剂对全尾砂胶结充填料浆流变性的影响

盛宇航[1],齐兆军[1,2],寇云鹏[1,2],李广波[1]
(1. 山东黄金矿业科技有限公司充填工程实验室分公司,山东 莱州 261441;
2. 山东黄金矿业股份有限公司,济南 250100)

摘 要:以全尾砂胶结充填料浆为研究对象,采用桨式旋转流变仪定量分析了聚羧酸(PC)、萘系(PNS)和三聚氰胺系(PMC)三种高效减水剂对料浆流变性能(屈服应力与塑性黏度)和触变性的影响。结果表明:掺入减水剂的料浆流变行为符合Bingham模型;三种类型减水剂掺入料浆后均能降低屈服应力、塑性黏度和触变环面积,且掺量越高降低幅度越大,料浆流变性改善效果越好。三种类型减水剂对料浆流变性改善程度存在差异,其中PC作用效果最好。随着养护龄期的增加,料浆的屈服应力、塑性黏度和触变环面积随之增大,减水剂对料浆流变性的作用效果减弱。

关键词:全尾砂胶结充填料浆;减水剂;屈服应力;塑性黏度;触变性
中图分类号:TD853.34 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1744(2020)04-0094-06

Influence of Superplasticizers on Rheology of Cemented Tailings Backfill

SHENG Yuhang[1], QI Zhaojun[1,2], KOU Yunpeng[1,2], LI Guangbo[1]
(1. Backfill Engineering Laboratory, Shandong Gold Mining Technology Co., Ltd., Laizhou 261441, China;
2. Shandong Gold Ming Co., Ltd., Jinan 250100, China)

Abstract: The influence of superplasticizers (SPs) including polycarboxylate (PC), polynaphthalenesulfonate (PNS) and polymelaminesulfonate (PMS) on the rheological properties (yield stress and plastic viscosity) and thixotropy of cemented tailings backfill (CTB) mixtures were quantitatively analyzed using Brookfield RST-SST rheometer. The results indicate that the rheological characteristics of CTB mixture with the incorporation of SPs are in accord with the Bingham model. Inspite of SP type, the addition of superplasticizer will reduce the yield stress, plastic viscosity and hysteresis loop area of CTBs, and these rheological properties and thixotopy improved (value decreased) with the increase of SP content. PC is found to be the most effective SP in improving the rheological properties of CTB. However, the yield stress, plastic viscosity and hysteresis loop area of CTB increase and the effects of SPs also decrease with hydration time.

Key words: cemented tailings backfill; superplasticizer; yield stress; plastic viscosity; thixotropy

全尾砂胶结(高浓度或膏体)充填技术因其具有提高采矿回收率、增加尾砂利用率以及改善采场作业环境等优势而受到越来越多的关注[1-2]。为更好地认识和利用该技术,常采用一系列参数对充填料浆进行评价。料浆流变性便是其中一个重要指标,被广泛用来评价料浆的工作性、泵送性等性能,同时还影响料浆硬化后的机械性能。因此,开展改善全尾砂胶结充填料浆流变性的相关研究是十分必要的。

收稿日期:2019-10-15
基金项目:"十三五"国家重点研发计划项目(2018YFC0604603)
Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China in the 13th Five-Year Plan (2018YFC0604603)
作者简介:盛宇航(1988—),男,硕士,主要从事充填技术研究工作。
引用格式:盛宇航,齐兆军,寇云鹏,等. 减水剂对全尾砂胶结充填料浆流变性的影响[J]. 有色金属工程,2020,10(4):94-99.
SHENG Yuhang, QI Zhaojun, KOU Yunpeng, et al. Influence of Superplasticizers on Rheology of Cemented Tailings Backfill[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(4): 94-99.

料浆的流变性一般包括流变性能（屈服应力和塑性黏度）和触变性两个方面[3-4]，其受料浆质量浓度、料浆成分等[5-7]诸多因素的影响。为改善料浆的流变性能，国内外学者做了大量的研究工作，其中最为有效的料浆流变性能改性剂为减水剂。李宏泉等[8]等认为减水剂可有效降低膏体屈服应力和塑性黏度，减少膏体的输送阻力。傅小龙等[9]通过研究指出萘系和聚羧酸系两种高效减水剂能够有效降低煤矿高浓度胶结充填料浆的屈服应力和塑性黏度。史采星等[10]研究发现新型减水剂可明显改善充填料浆的流动性。目前对于尾砂胶结充填料浆的研究多集中在减水剂对料浆固化后的机械性能的影响[11-12]，而对减水剂掺入时料浆的屈服应力、塑性黏度与触变性及时效性方面的变化情况却鲜有研究。

本文采用桨式旋转流变仪定量分析了不同减水剂类型和掺量在不同养护龄期下全尾砂胶结充填料浆流变性的变化情况，旨在为今后更好地利用减水剂、优化充填料浆配比提供一定参考。

1　试验

1.1　试验材料

1）全尾砂

试验用全尾砂取自山东黄金某金矿选矿厂，为保证试样均匀性，试验前将取得的尾砂进行脱水烘干。采用 Mastersizer 3000 激光粒度仪测定尾砂粒级组成，结果如图 1 所示。该尾砂中－20 μm 颗粒所占的体积比例为 42.9%，属于中等粒径尾砂。该尾砂比表面积为 403.8 m^2/kg，密度为 2.68 g/cm^3，不均匀系数为 28.06，曲率系数为 0.74，级配不良。

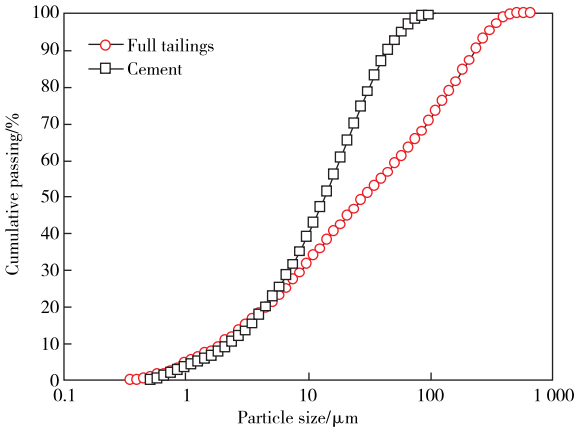

图 1　全尾砂与水泥粒级组成

Fig. 1　Particle size distribution of the full tailings, cement and fly ash

采用 X 射线荧光光谱（XRF）分析对尾砂主要化学成分进行测定，主要为：SiO_2（65.21%），Al_2O_3（16.24%），K_2O（8.11%）和 CaO（2.98%），同时还有一些微量成分（表 1）。

表 1　全尾砂与水泥化学成分分析

Table 1　Chemical composition of full tailings and cement　　/%

Composition	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	SO_3	TiO_2	P_2O_5	Na_2O	LOI
Full tailings	2.98	65.21	16.24	1.72	0.52	8.11	0.45	0.36	0.07	3.07	1.27
Cement	52.72	32.04	9.03	3.11	1.30	0.83	0.26	0.45	0.09	0.03	0.12

2）水泥

水泥选用 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥，其粒级组成和化学成分别如图 1 和表 1 所示。

3）减水剂与拌合水

试验选用三种不同类型的商用高效减水剂，分别为聚羧酸（PC，白色固体粉末）、萘系（PNS，褐色固体粉末）和三聚氰胺系（PMS，白色固体粉末）高效减水剂。试验所用拌合水为自来水。

1.2　料浆配比

试验中所有充填料浆的固体（全尾砂＋水泥）质量浓度和灰砂比均保持相同，分别为 76% 和 1∶4。考虑 PC、PNS 和 PMS 三种类型减水剂对充填料浆流变性的影响：PC 掺量为 0.15%、0.20%、0.25%、0.30% 和 0.35%；PNS 掺量为 0.20%、0.40%、0.60%、0.80% 和 1.00%；PMS 掺量为 0.20%、0.40%、0.60%、0.80% 和 1.00%，其中减水剂的掺量均为减水剂质量占水泥质量的百分数。设置一组对照组为不掺加减水剂。

1.3　流变性测试方法

试验采用 Brookfield RST-SST 型旋转流变仪对不同龄期（0、30、60、90 和 120 min）充填料浆的流变性进行测试。转子为四叶桨式，直径为 20 mm，高度为 40 mm。基于现场料浆输送工况，并结合前人测试方法，采用以下测试步骤：整个测试时间为 4 min，分为上升段和下降段，其中上升段为 0～2 min 内剪切速率由 0 线性递增至 120 s^{-1}，接着下降段在 2～4 min 内剪切速率由 120 s^{-1} 线性递减至 0。为消除管壁滑移的影响，转子上下边界、侧边界距离测试容器边界的距离大于 ASTM D4648/D4648M-16 标准中规定的尺寸要求。

2 结果与讨论

2.1 流变模型选择

图 2 为减水剂掺量为 0.20%、养护时间为 30 和 120 min 时料浆的流变特性曲线。由图 2 可知，30 与 120 min 的上升段流变曲线说明料浆具有剪切变稀行为，而 30 与 120 min 的下降段流变曲线近似为一条直线，具备 Bingham 流体特征。由于下降段测得的数据具有更好的重现性，因此对下降段的数据进行回归拟合分析，进而得到料浆流变性能参数。从拟合结果可以看出，料浆流变行为可用典型的 Bingham 模型进行描述：

$$\tau=\tau_0+\eta\dot{\gamma} \tag{1}$$

式中：τ 为剪切应力(Pa)；τ_0 为屈服应力(Pa)；η 为塑性黏度(Pa•s)；$\dot{\gamma}$ 为剪切速率(s^{-1})。其中料浆屈服应力由料浆内部颗粒间相互作用力而产生，是阻止料浆产生流动的最大应力；料浆塑性黏度是料浆内部结构阻碍流动的性能，与料浆内部絮凝网络结构数量有关。

对所有测得的料浆下降段流变曲线进行回归拟合分析，发现根据 Bingham 模型拟合的料浆流变曲线线性拟合相关系数均在 0.98 以上。可见，料浆中掺入减水剂并不能显著改变料浆的流变行为，Bingham 模型能够用来定量分析料浆的流变性。尽管料浆的流变模型相同，但减水剂类型和掺量的不同、养护龄期的不同都会造成料浆流变参数存在差异。

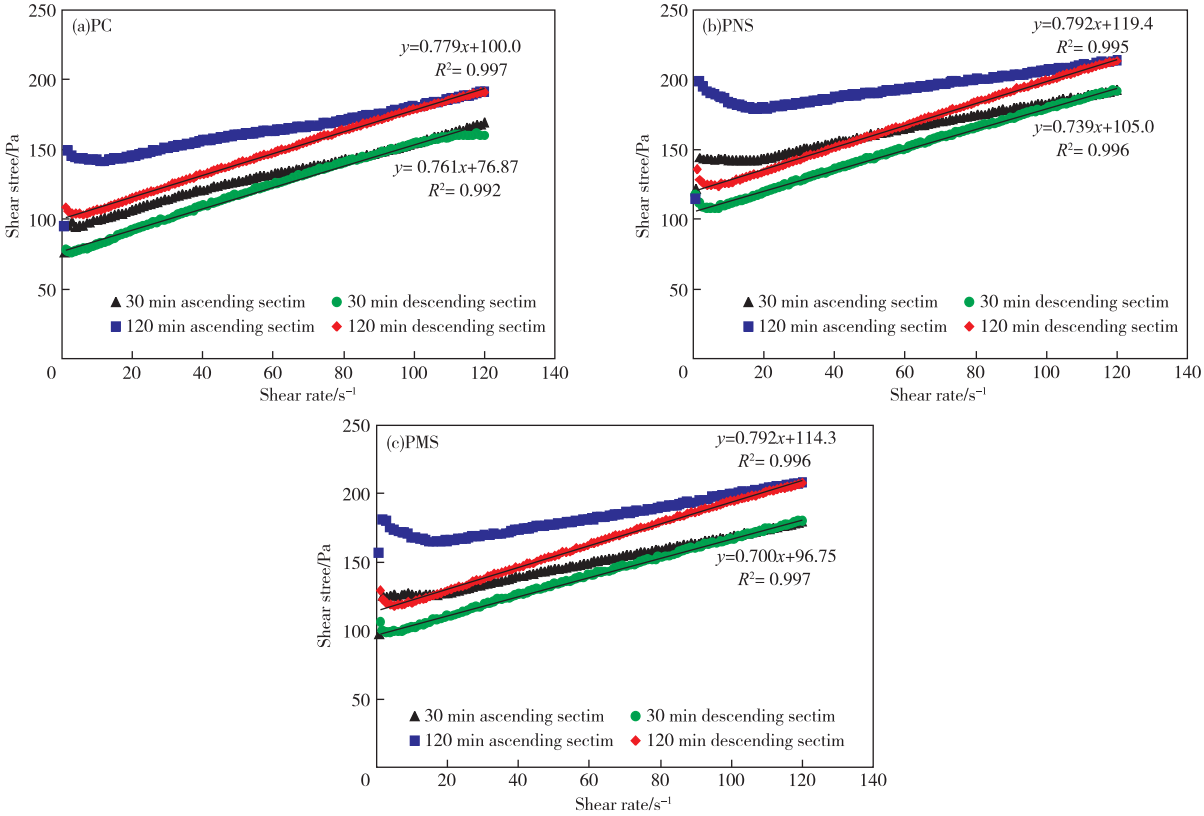

图 2 典型流变特性曲线

Fig. 2 A typical flow curve

2.2 减水剂对料浆流变性能的影响

不同减水剂类型和掺量下料浆流变性能随时间演化特征如图 3 所示。可以看出，所有料浆的屈服应力和塑性黏度均随时间的增加而增加。这主要是因为随着水泥的持续水化，料浆中起润滑作用的自由水逐渐减少、絮凝网络结构数量逐渐增多；同时絮凝结构会对尾砂产生“网捕”作用(尾砂填充进一步强化了料浆内部颗粒间的摩擦阻力)，最终表现为料浆屈服阻力和塑性黏度的增加。

三种类型的减水剂均能够降低料浆的屈服应力和塑性黏度，且均随着添加量的增加逐渐减小。然而，不同类型减水剂作用效果存在较大差异。这主要因为不同减水剂的减水机理存在差别：PNS 和 PMS 会定向吸附在水泥颗粒与尾砂颗粒表面，水泥颗粒表面与尾砂表面因而获得相同的电荷，从而产生静电斥力，使得水泥颗粒间、尾砂颗粒间以及水泥

与尾砂颗粒间形成的絮凝网络结构遭到破坏,减少了絮凝网络结构的数量,絮凝网络结构所包裹的水则被释放出来,形成自由水,从而增大了料浆的流动性;而 PC 添加料浆后不仅会产生静电斥力作用,由于 PC 分子所具有的特殊“梳型结构”还会产生空间位阻作用,空间位阻作用比静电斥力作用具有更强的分散力,使料浆中释放出更多包裹水而成为自由水,因此添加 PC 表现出最好的作用效果。

随着水化时间的增加,减水剂对料浆屈服应力和塑性黏度作用效果均出现小幅退化。究其原因可知,随着水泥水化反应的不断进行,形成的水化产物会将吸附在固体颗粒表面的减水剂覆盖,消耗掉部分减水剂,而新形成的水化产物表面又会产生新的吸附位置,料浆中残留的减水剂继续吸附到水化产物

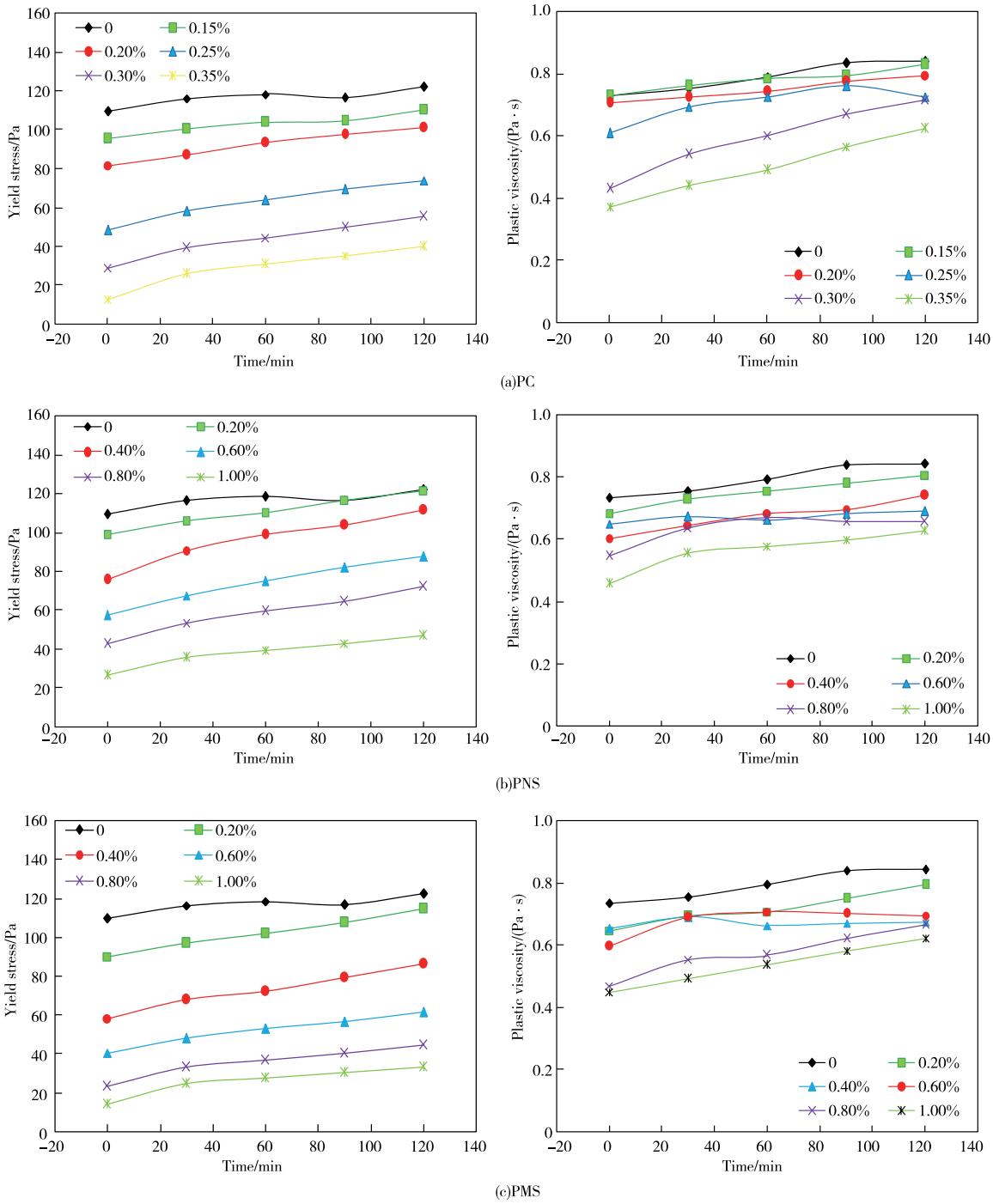

图 3　减水剂对料浆流变性能的影响

Fig. 3 Influence of SPs on rheological property of CTB

上，如此循环进行，直至消耗掉全部减水剂，使改善料浆流变性能的效果逐渐消失。需要指出的是，试验过程中发现，当 PC、PNS 和 PMS 添加量分别达到 0.40%、1.20%和 1.20%时，料浆的屈服应力和塑性黏度均较小，料浆中尾砂沉降严重，出现了明显离析现象，料浆的稳定性和均质性被破坏，这势必影响其安全高效输送。因此减水剂添加量存在“安全用量”，实际中应通过试验确定合理的减水剂添加量。

2.3 减水剂对料浆触变性的影响

由图 2 可知，料浆的上升段流变曲线和下降段流变曲线并不重合，而是形成一个触变环，触变环所围面积即可说明料浆具有触变性，其大小可用来度量料浆触变性的大小。料浆触变性大小主要取决于料浆内部阻碍料浆流动的絮凝网络结构的多少[13]。图 4 为不同类型减水剂及掺量下，料浆触变环面积随时间变化情况。可知，减水剂的掺入可显著降低料浆触变环面积，降低料浆触变性且减水剂掺量越多，料浆触变性越小。分析原因主要是：对照组料浆中由于存在大量絮凝网络结构，使得料浆触变环面积大，而减水剂的掺入能有效破坏料浆中絮凝网络结构，从而大幅度降低了料浆触变环面积，改善了料浆的流动性。

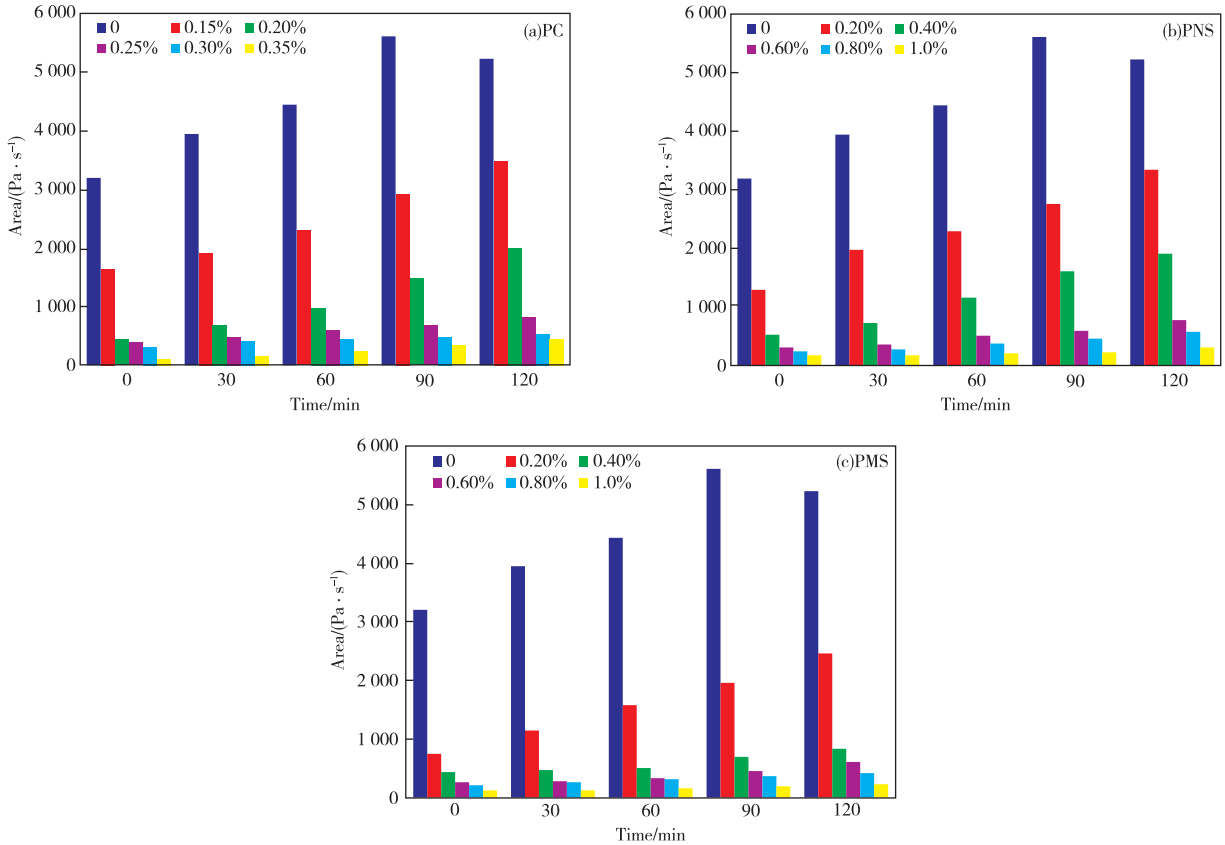

图 4 减水剂对料浆触变环面积的影响

Fig. 4 Influence of SPs on areas of thixotropic hysteresis of CTB

三种类型减水剂对料浆触变环面积的影响也不尽相同，PC 掺入料浆后，料浆触变性降低最为明显，究其原因是：PC 减水剂具有强分散作用，能够破坏结合力较强的絮凝网络结构，而 PNS 和 PMS 则相对破坏能力弱，在相同掺量的条件下，料浆中仍存在较多、较大的絮凝网络结构[14]。另外，随着养护时间的增加，料浆触变环面积呈现增大趋势，而减水剂降低料浆触变环面积的幅度逐渐降低。其原因在于水泥水化反应的持续进行，导致减水剂被消耗的同时料浆中絮凝网络结构数量在增多、结构在变大，使得料浆流动性降低、料浆产生流动和保持流动状态所需要的能量增加。

3 结论

1）掺入减水剂后料浆的流变行为符合 Bingham 模型。

2）减水剂的掺入能够降低料浆的屈服应力、塑性黏度和触变性，显著改善料浆的流动性。

3）不同类型减水剂和掺量对料浆流变性的作用效果和影响程度存在差异，作用效果 PC＞PMS＞

PNS。实际应用中减水剂掺量需根据料浆特点通过试验确定。

4)随着养护时间的增加,水泥水化反应持续进行,料浆的屈服应力、塑性黏度和触变性均增大,减水剂对料浆的作用效果减弱,使得料浆产生流动和保持流动的困难增大。在进行充填管网设计时应尽量缩短料浆输送时间,以弱化水化作用对料浆安全输送的影响。

参考文献:

[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 Aixiang, YANG Ying, CHENG Haiyong, et al. Status and prospects of paste technology in China[J]. Chinese Journal of Engineering,2018,40(5):517-525.

[2] SHESHARI M. A review of underground mine backfilling methods ith emphasis on cemented paste backfill[J]. Electronic Journal Geotechnical Engineering,2015,20(13):5183-5208.

[3] 刘宇,黎梦圆,阎培渝.矿物掺合料对胶凝材料浆体流变性能和触变性的影响[J].硅酸盐学报,2019,47(5):594-601.
LIU Yu, LI Mengyuan, YAN Peiyu. Effect of mineral admixtures on rheological properties and thixotropy of binder paste[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2019,47(5):594-601.

[4] 刘晓辉,吴爱祥,王洪江,等.全尾膏体触变特性实验研究[J].武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2014,39(3):539-543.
LIU Xiaohui, WU Aixiang, WANG Hongjiang, et al. Experimental studies on the thixotropic characteristics of unclassified-tailings paste slurry[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering),2014,39(3):539-543.

[5] YIN S H, WU A X, HU K J, et al. The effect of solid components on the rheological and mechanical properties of cemented paste backfill[J]. Minerals Engineering,2012,35:61-66.

[6] 张钦礼,王石,王新民,等.不同质量浓度下阴离子型聚丙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):1974-1981.
ZHANG Qinli, WANG Shi, WANG Xinmin, 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):1974-1981.

[7] 郭利杰,薛杉杉,许文远,等.甲玛铜多金属矿尾砂充填料浆流变性能影响因素分析[J].有色金属工程,2016,6(2):56-63.
GUO Lijie, XUE Shanshan, XU Wenyuan, et al. Analysis on rheological performance influencing factor of tailing backfilling slurry in jiama copperpolymetallic mine[J]. Nonferrous Metals Engineering,2016,6(2):56-63.

[8] 李宏泉,方理刚.空区膏体充填泵送特性及减阻试验研究[J].湘潭矿业学院学报(自然科学版),2004,19(1):31-34.
LI Hongquan, FANG Ligang. Investigation on the characteristics of paste pumping into the empty area and the reducing pumping resistance[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition),2004,19(1):31-34.

[9] 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 Xiaolong, PENG Yanghao, LI Duo, et al. Research on impact of water reducing agent for cemented tailing fill slurry conveying property[J]. Coal Science and Technology,2017,45(7):55-60.

[10] 史采星,郭利杰,许文远.新型减水剂改善充填料浆性能试验研究[J].中国矿业,2014,23(增刊 2):209-214.
SHI Caixing, GUO Lijie, XU Wenyuan. Experimental study on properties of the new-reducer improved the filling slurry[J]. China Mining Magazine,2014,23(S2):209-214.

[11] MANGANE M B C, ARGANE R, TRAUCHESSEC R, et al. Influence of superplasticizers on mechanical properties and workability of cemented paste backfill[J]. Minerals Engineering,2018,116:3-14.

[12] 郑娟荣,谷迪.减水剂对全尾砂胶结膏体充填材料性能的影响研究[J].有色金属(矿山部分),2014,66(6):60-65.
ZHENG Juanrong, GU Di. Study on influence of water-reducing agent on properties of total tailings cemented paste backfill[J]. Nonferrous Metals (Mining Section),2014,66(6):60-65.

[13] WILLIAMS D A, SAAK A W, JENNINGS H M. The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste[J]. Cement and Concrete Research,1999,29(9):1491-1496.

[14] 王栋民,张力冉,张伟利,等.超塑化剂对新拌水泥浆体多级絮凝结构的影响[J].建筑材料学报,2012,15(6):755-759.
WANG Dongmin, ZHANG Liran, ZHANG Weili, et al. Effects of superplasticizers on multi-level flocculation structure of fresh cement paste[J]. Journal of Building Materials,2012,15(6):755-759.