

充填料浆中气泡作用机理及其流变特性演变规律

杨柳华^{1,2}, 李金仓^{1,2}, 尹升华³, 焦华喆^{1,2}, 陈新明^{1,2}, 寇云鹏⁴, 王增加⁴, 贾恒伟^{1,2}

(1. 河南理工大学土木工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 河南省地下工程与灾变防控重点实验室, 河南 焦作 454000; 3. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083; 4. 山东黄金集团有限公司充填工程实验室, 山东 莱州 261441)

摘要: 充填料浆是由固-液-气三相组成的悬浮体, 长期以来有关充填料浆研究重点多是固-液两相的流变特性, 而气相因素对于具有复杂流变特性的料浆影响却鲜有报道。气相成分可以显著降低充填浆体的屈服应力、黏度, 对于改善管道输送性能、降低管道磨损等方面具有显著优越性。首先, 通过控制引气剂(TTAB)掺量调节料浆含气量, 并测定充填料浆表面张力、空气体积分数、流变性能等参数, 探寻料浆中气泡对其流变性能的影响规律。其次, 引入毛细管力(F_{cay})、无量纲屈服应力(τ_{ref}/τ_y)气泡演变模型来分析料浆内气泡演变特征, 以期探明气泡对料浆流变特性的作用机理。结果表明, 当充填料浆含气量较低时(<12.5%), 气相因素对悬浮体料浆流变特性影响甚微, 而伴随含气量增加气泡对充填料浆流变特性的影响愈发显著。引气剂作用下气泡表面对料浆内细颗粒体产生斥力, 降低了水泥、固废(尾砂)等细颗粒的吸附力, 导致料浆屈服应力表现为递减趋势, 其流动性呈现增强趋势。基于毛细管力(F_{cay})与无量纲屈服应力(τ_{ref}/τ_y)理论分析了充填料浆不同含气量下流变特性演变机制, 当含气量增加(12.5%~27.7%), 料浆的表面张力、屈服应力降低, 气泡挤压变形; 高含气量下(接近28.6%), 料浆内气泡极易破裂。另外, 气泡滞留充填体内部导致强度劣化, 为此就气泡对充填体力学性能影响及其解决措施开展了探索, 并提出了3点有效措施。通过揭示气泡对于充填料浆流变特性影响与其演变特征规律, 为高泡充填减阻减磨技术发展提供理论支撑。

关键词: 流变特性; 料浆含气量; 毛细管力; 无量纲屈服应力; 气泡演变特征

中图分类号: TD853 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)04-1894-12

Mechanism of bubble action in backfill slurry and the evolution of its rheological properties

YANG Liuhua^{1,2}, LI Jincang^{1,2}, YIN Shenghua³, JIAO Huazhe^{1,2}, CHEN Xinming^{1,2}, KOU Yunpeng⁴, WANG Zengjia⁴, JIA Hengwei^{1,2}

(1. School of Civil and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Henan Provincial Key Laboratory of Underground Engineering and Catastrophe Prevention and Control, Jiaozuo 454000, China; 3. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 4. Filling Engineering Laboratory of Shandong Gold Group, Laizhou 261441, China)

Abstract: Cemented paste backfill is a suspension composed of solid-liquid-gas three-phase. For a long time, the focus has been mostly on the rheological behavior of solid-liquid two-phase, while the effect of gas phase on slurry with complex rheological behavior remains obscure. The gaseous phase components can significantly reduce the yield stress and viscosity of high-concentration backfilling slurry, which plays a significant role on improving pipeline transportation per-

收稿日期: 2023-03-13 修回日期: 2023-06-23 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0327

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52104129); 河南省重点研发与推广专项资助项目(212102310602); 山东省重大科技创新工程资助项目(2019SDZY05)

作者简介: 杨柳华(1987—), 男, 江西赣州人, 副教授, 博士。E-mail: yanglh2005@163.com

引用格式: 杨柳华, 李金仓, 尹升华, 等. 充填料浆中气泡作用机理及其流变特性演变规律[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 1894-1905.

YANG Liuhua, LI Jincang, YIN Shenghua, et al. Mechanism of bubble action in backfill slurry and the evolution of its rheological properties[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 1894-1905.



移动阅读

formance and reducing pipeline wear. In order to reveal the mechanism of bubbles to its rheological properties of slurry, the gas content of slurry was controlled by adjusting the content of air entrainment agent (TTAB), and tests such as surface tension, air content and rheological properties were carried out to find out the influence of bubbles on the rheological behavior of slurry, and capillary force (F_{cay}) and the bubble evolution model of dimensionless yield stress (τ_{ref}/τ_y) were introduced to analyze the bubble evolution characteristics in the slurry and reveal the mechanism of bubbles on the rheological properties of slurry. The results showed that under the low gas content ($< 12.5\%$), the gas phase had little effect on the rheological behavior of the suspended slurry. As the increase of gas content, the effect of bubbles on the rheological behavior of backfilling slurry was immense. Under the action of the air-entraining, the bubble surface had a repulsive force on the fine particles in the slurry, and could reduce the adsorption capacity of cement and solid waste, resulting in a decreasing trend of slurry yield stress and increasing fluidity. Based on capillary force (F_{cay}) and dimensionless yield stress theory (τ_{ref}/τ_y), evolutionary mechanism of rheological properties of slurry in different gas content was analyzed. It could be seen that as the gas content increased ($12.5\% - 27.7\%$), the surface tension and yield stress of slurry decreased, and the bubble would be deformed by extrusion. When the gas content (28.6%) was high, the bubbles in the slurry were easy to burst. In addition, bubbles, retained inside the backfilling body, leading to strength degradation, so the effect of bubbles on the mechanical properties of the backfilling body and its solution were explored and three effective measures were proposed. By revealing the effect of bubbles on the rheological properties of suspension slurry and its evolution characteristics, it provides theoretical support for the development of high bubble filling, which can achieve the goal of drag reduction and friction reduction.

Key words: rheological behavior; gas content of slurry; capillary force; dimensionless yield stress; Bubble evolution characteristics

目前,煤矸石、尾矿等矿山固废已是我国年产出量最大、存储量最多的工业固废,这既是矿产资源的巨大浪费,同时也对生态环境造成严重污染^[1-2]。面对资源开发的迫切需求和社会环保的压力,加之国家政策引导,充填采矿法因环保、经济等优点,已成为解决矿业发展与绿色环保之间矛盾的绝佳选择^[3],被广泛应用于煤矿及非煤矿山开采^[4]。其中,膏体充填采矿因其显著的生态保护效果和良好的技术优势,已经成为充填采矿技术的发展方向。

膏体固体质量分数高和颗粒粒径跨度大,导致其流变特性复杂,且不同于传统的黏塑性流体^[5],具体表现为固流转换^[6]、剪切条带^[7]、壁面滑移^[8]等类似于非牛顿悬浮液流变特性,且其流变特性受到固-液-气三相组成的影响^[9]。至今,流变学在充填技术中的基础理论地位已经得到广泛认可,有关流变学的研究逐渐深入到充填技术各工艺环节,如搅拌制备及管道输送等。

长期以来,探究充填料浆流变特性及其对管道输送的影响均是重要的研究课题,国内外学者以降低管道磨损及输送阻力为前提,开展了大量相关研究^[10-11]。总体而言,目前充填料浆流变学研究主要以影响“固-液”两相流参数为主体,例如,固体质量分数、粒级组成、温度等因素^[12]。充填料浆被认为是一种固液共存的悬浮体。此外,以外加剂、物料配比作为变量开展对料浆流变性质的实验亦是研究重点^[13-14],如尹升

华等^[15]在充填料浆中添加聚羧酸减水剂,构建尾砂料浆管道输送摩擦阻力模型;刘逸舒等^[16]改变充填料浆配比,得到管道沿程阻力损失模型等。以上方式均是在宏观角度下探讨影响膏体“固-液”两相流特性,而极少关注料浆中“气”相对其流变特性的影响。

目前,混凝土行业通过添加引气剂使得材料具备特殊性能已得到广泛应用,如寒冷地区制备泡沫混凝土以防混凝土冻融破坏^[17];泡沫混凝土用作隔热材料^[18]等。在矿山充填方面,“十三五”国家重点研发计划课题“深部金属矿绿色开采关键技术研发与示范”研究中,提出制备低密度发泡充填料浆,实现管道调压减磨,工业试验结果表明其效果显著^[19]。对于未来深部充填采矿领域而言,添加气相因素可降低膏体料浆的气液界面自由能,转化为轻质充填料浆,膏体内气泡更是天然减磨屏障^[20-21],用于未来千米深井管道输送将会极大程度上减少料浆输送时管道磨损。虽然添加气相因素可以显著改善充填料浆的流变性能,但是迄今为止,有关料浆“气”相对其流变特性的影响研究极少。

笔者基于前人研究成果探讨气相因素对膏体料浆流动、流变性能的影响。实验过程中通过控制引气剂(TTAB)添加量,开展膏体料浆含气量对流动性、流变性能的影响实验,引入毛细管力(F_{cay})、无量纲屈服应力(τ_{ref}/τ_y)定量描述气泡演变特征,并开展发泡

膏体力学性能试验,以期揭示料浆中气相因素对膏体料浆流动性能、流变性能的作用机理。

1 实 验

1.1 实验材料

选用山东某矿全尾砂,选矿尾砂经过激光粒度分析仪与人工湿筛测定其粒径分布曲线,如图 1 所示。全尾砂中小于 30 μm 的颗粒超过 60%。将少量全尾砂进行 XRF 测定,其结果见表 1。

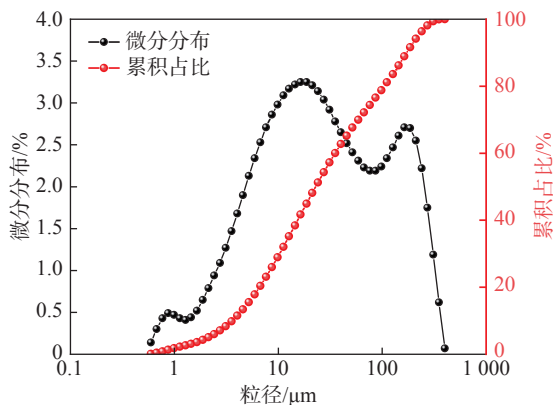


图 1 尾砂粒径分布

Fig.1 Particle size distribution of tailings

表 1 尾砂的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of tailings

成分	Pb	Zn	S	As	Cu	Ag	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
质量分数/%	0.70	0.03	0.39	0.057	0.05	1.59	9.26	1.40	6.19	64.68

引气剂采用十四烷基三甲基溴化铵 (TTAB),其外表呈白色粉末状,易溶于水,具有良好配位性能,震荡时易产生大量泡沫,具有优良柔化、乳化性能。为了解所用引气剂发泡性能,检测了 TTAB 引气剂发泡与稳泡性能。该试验在 250 mL 的量筒中添加含有引气剂的水溶液 100 mL,引气剂掺量分别为 1 g/L(0.1 g)、3 g/L(0.3 g)、5 g/L(0.5 g),上下摇晃 25 次,测量引气剂的气泡高度、稳泡时间,并观察气泡形态,其性能测试结果见表 2。由表 2 可知,TTAB 引气效果较佳,且性能稳定,1 h 内泡沫损失量不超过 20%。且伴随着引气剂掺量增加,起泡高度增高、引气效果变好,气泡损失减小。

实验水泥为 42.5R 普通硅酸盐水泥,对其进行 XRF 测定,其主要化学成分见表 3。由表 3 可知,该水泥的化学成分以 CaO、SiO₂ 为主,比表面积为 402 m²/kg,相对密度为 3.14。为消除水中杂质对于实验结果的干扰,采用去离子水制备实验样品。

1.2 发泡料浆的制备

前人的研究已经测定了 TTAB 引气剂临界胶束

表 2 TTAB 引气剂摇泡试验

Table 2 TTAB air-entraining agent shake bubble test

时间/min	起泡高度/cm		
	TTAB掺量(1 g/L)	TTAB掺量(3 g/L)	TTAB掺量(5 g/L)
0	3.6	11.0	15.5
20	3.2	10.4	14.7
40	3.2	10.0	14.2
60	3.0	9.6	13.7

表 3 水泥主要矿物组成

Table 3 Main mineral composition of cement

成分	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
质量分数/%	1.40	20.70	0.18	0.48	4.50	2.60	3.30	65.10

浓度 (CMC)^[22], CMC 为引气剂分子在溶剂中缔合形成胶束的最低浓度。水溶液中 CMC 为 1.5 g/kg,在水泥溶液中为 0.5 g/L。本实验以此为依据将实验组分为 10 组,10 个实验组 TTAB 引气剂掺量分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 g/L,以及无引气剂添加的对照组(表 4)。由于引气剂不与料浆中某些成分直接反应,为比较单位体积内气泡量对实验结果的影响,添加引气剂一般按照料浆的体积 (g/L) 进行添加。为方便观察引气剂加入后气泡的产生-发育-破裂过程,实验流程先制备充填料浆再加入引气剂(工业充填时引气剂与水泥等材料同时加入为佳),即水泥、尾砂与水先进行混合后,取 5 L 新鲜料浆然后再添加引气剂进行搅拌制备。

为减小气泡外因素对实验结果的影响,所有的实验样品搅拌制备流程、配比及环境温度均保持一致。采用固定灰砂比 (1 : 8) 制备出固体质量分数为

表 4 实验样品配比

Table 4 Experimental samples ratio

组别	质量/g			
	外加剂	水泥	水	尾砂
L-1(0 g/L)	0	500	1928	4000
T-1(1.0 g/L)	5.0	500	1928	4000
T-2(1.5 g/L)	7.5	500	1928	4000
T-3(2.0 g/L)	10.0	500	1928	4000
T-4(2.5 g/L)	12.5	500	1928	4000
T-5(3.0 g/L)	15.0	500	1928	4000
T-6(3.5 g/L)	17.5	500	1928	4000
T-7(4.0 g/L)	20.0	500	1928	4000
T-8(4.5 g/L)	22.5	500	1928	4000
T-9(5.0 g/L)	25.0	500	1928	4000

70%的新鲜料浆 10份各 5 L。按照配比, 10份料浆内引气剂掺量分别为 0、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、17.5、20.0、22.5、25.0 g。引气剂直接与新鲜料浆进行混合来制备发泡料浆, 发泡料浆制备混合持续时间为 180 s。

实验过程中每个实验组样品制备好后分成 4 份, 其中一份用于扩展度测试、一份开展流变性能测试, 一份测定其含气量、一份测试其表面张力(力学性能所需样品较多, 按照以上配比及流程单独制备), 所有测试在料浆制备好后立即同步开展。另外, 为提高测试结果的准确性, 料浆流变性、含气量及表面张力测

试每个实验组各开展 5 次, 取平均值作为最终结果; 扩展度测试每个实验组开展 2 次, 取平均值作为最终结果。

1.3 试验方法

1.3.1 料浆含气量的测量

发泡料浆的含气量测量采用水泥砂浆空气含量计(AVA-3000 空隙比分析仪(AVA))。试验流程依照中国施工标准 JGJ-T 70—2009。将试验料浆(20 mL)送入设备中, 通过搅拌释放气泡, 经仪器分析得出发泡料浆中含气量, 并使用空气体积分数(%)进行表示。实验步骤如图 2 所示。

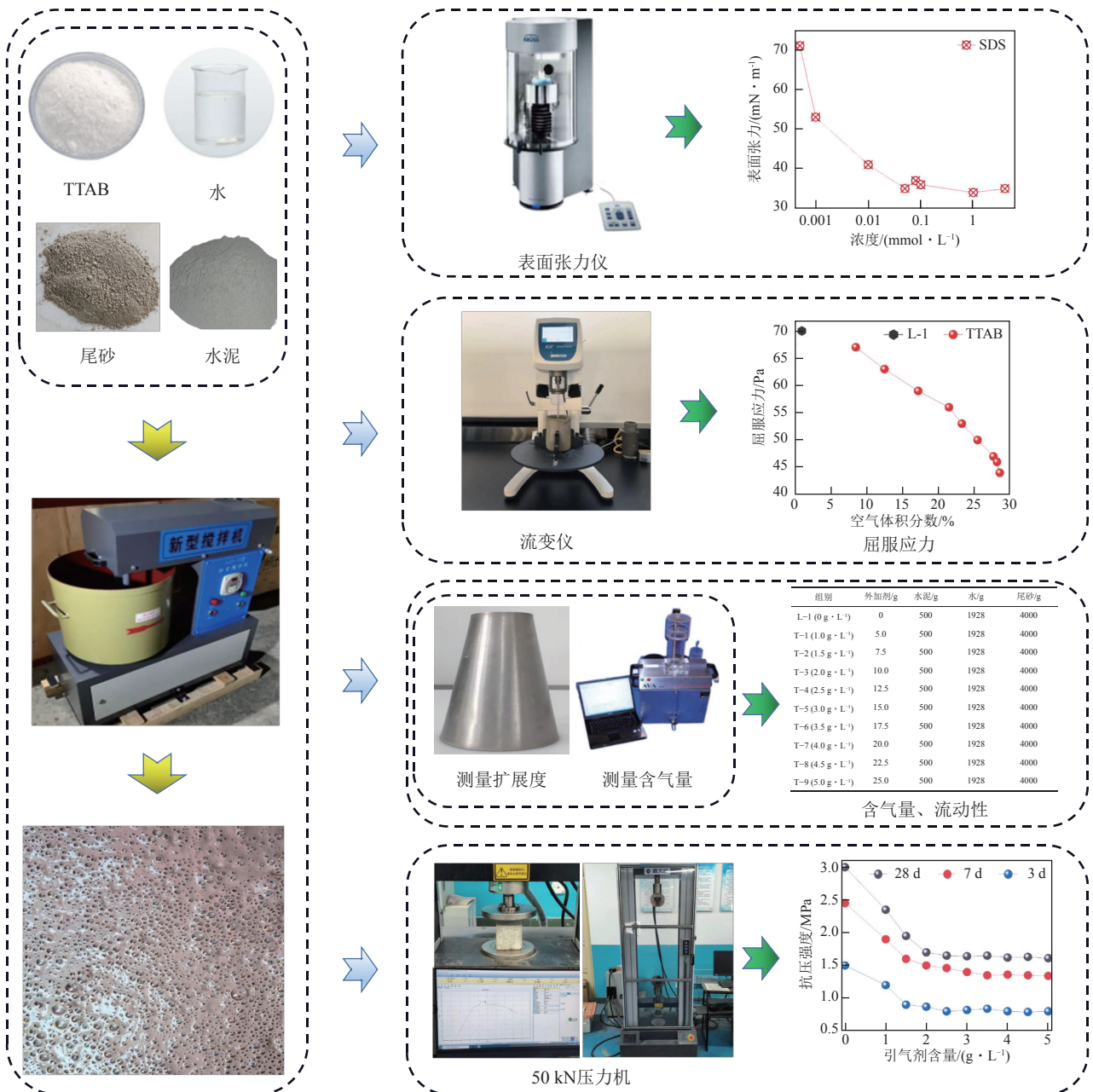


图 2 实验方案

Fig.2 Experimental scheme

1.3.2 料浆扩展度

流动实验参照《水泥砂浆流动性实验方法》将实验料浆倒入模具中,使其与上表面齐平。实验中模具需要被缓慢地提升,以此来消除任何可能发生的惯性效应,实验方法与坍落度类似,仪器采用坍落度锥(XN-50 mm×100 mm×150 mm)。

1.3.3 料浆屈服应力

测量料浆屈服应力的设备是美国 Brookfield 公司生产的 R/S 型旋转流变仪,为减小实验误差,将室内温度控制在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。参考 VU T S 等^[23]的水泥砂浆实验,利用浆叶法进行测量发泡料浆的剪切应力与剪切应变之间关系。利用烧杯盛放发泡料浆,转子叶片高 5.0 cm,宽 2.5 cm,将叶片工具缓慢插入料浆内,实验时以恒定剪切速率 (0.01 s^{-1}) 进行测量。测量前样品不进行预剪切,以避免材料流动和浮力诱导气泡迁移对于实验结果造成影响。

1.3.4 表面张力

表面张力是液体表面由于分子受力不均而产生的沿表面作用的张力。由于发泡料浆表面张力的收缩倾向,在气泡表面层的液体会有一种指向内部的“压力”,这种作用力在外界的扰动下可以使气泡不均匀受力部分逐渐平衡恢复均衡状态。

采用 KrussK100 表面张力计测量发泡料浆表面张力,首先将制备好的尾砂浆浆 (50 mL) 放入石英玻璃烧杯检测容器中进行检测,铂环置于液体中并缓慢升高 (提升速度为 3 mm/min),将铂环与液体分离以获得表面张力。

1.3.5 力学性能

发泡膏体料浆按照引气剂添加量配比制备,而后将样品装入标准试验模具进行养护 ($70.7\text{ mm}\times 70.7\text{ mm}\times 70.7\text{ mm}$)。所有试验步骤均按照 ASTM-C 1437 的标准进行^[24]。每个强度代表从 5 个以上试样的单轴抗压强度 (UCS) 试验中获得的平均值。浇筑模具后放置 48 h,去除模具并将膏体试样放入标准养护室进行养护。在预定的时间段内 (3、7、28 d) 固化后进行 UCS 试验。采用负荷容量为 50 kN 的压力机进行力学性能测试。在实验过程中,控制压力机的位移速度为 0.5 mm/min 。

2 结 果

2.1 引气剂对流动性能的影响

实验结果表明 (表 5),气泡会显著影响料浆流动性能。当 TTAB 引气剂掺量 $< 1.5\text{ g/L}$,料浆扩展度变化较小;伴随着引气剂掺量增大 ($> 1.5\text{ g/L}$),料浆扩展度及气体量迅速增加,流动性增强;而当 TTAB 掺量超过

4 g/L ,继续增大 TTAB 掺量对料浆扩展度及含气量影响较小。

表 5 含气量对料浆扩展度影响

Table 5 Effect of bubble content on slurry expansion degree

组别	流动直径/cm	含气量/%
L-1(0 g/L)	19.1	0.97
T-1(1.0 g/L)	22.3	8.10
T-2(1.5 g/L)	23.6	12.50
T-3(2.0 g/L)	25.2	17.20
T-4(2.5 g/L)	26.5	21.50
T-5(3.0 g/L)	28.4	23.30
T-6(3.5 g/L)	29.7	25.40
T-7(4.0 g/L)	30.5	27.70
T-8(4.5 g/L)	30.2	28.60
T-9(5.0 g/L)	18.4	28.20

通常认为水泥、尾砂等微小颗粒表面具有双电层结构,料浆中阳离子吸附在颗粒表面,且部分阳离子通过布朗运动扩散在颗粒周围,而 TTAB 引气剂属于阳离子类,所产生的气泡表面呈正电性,气泡表面与悬浮体料浆内的细微颗粒 (尾砂、水泥) 之间存在斥力,这造成悬浮体料浆内的颗粒团聚效应减弱。其次,由于水是极性分子,当悬浮体内水分子与气泡相遇时,气泡中阳离子强度大于充填料浆内阳离子强度,尾砂等颗粒会被气泡表面吸引,从而增强了颗粒间运动,提高料浆流动性^[25]。另外,添加气泡打破了料浆内颗粒间稳定状态,也可增加料浆流动性,其作用机理如图 3 所示。

料浆颗粒间互斥作用随着含气量增加而增强,从而提高料浆表面疏水性能,料浆流动性得到显著改善。其次,料浆内气泡具有较大的比表面积,可吸附料浆中的自由水形成水膜从而增大气泡膜的厚度,扰动时气泡表面水层破裂可进一步促进料浆中颗粒分散,对其流动性同样具有增强作用 (图 4)。

由图 4 可知,料浆流动性能与含气量间线性相关性较强。随着料浆内含气量增加,颗粒间摩擦力减小、细微颗粒黏结降低,有利于颗粒间相对运动,从而改善料浆流动性。实验过程也发现,当含气量较小 ($< 12.5\%$) 时,料浆表面出现少量微小气泡,料浆流动性未随气泡出现而发生显著变化,这表明少量气泡对料浆流动性影响较小。而随着含气量增加 ($> 12.5\%$),料浆中气泡数量增多,打破了料浆中细小颗粒的网状连接结构,促进了料浆流动性能。当含气量达到 28% 左右,料浆内大尺寸气泡大量破裂,微小气泡 (乳化泡

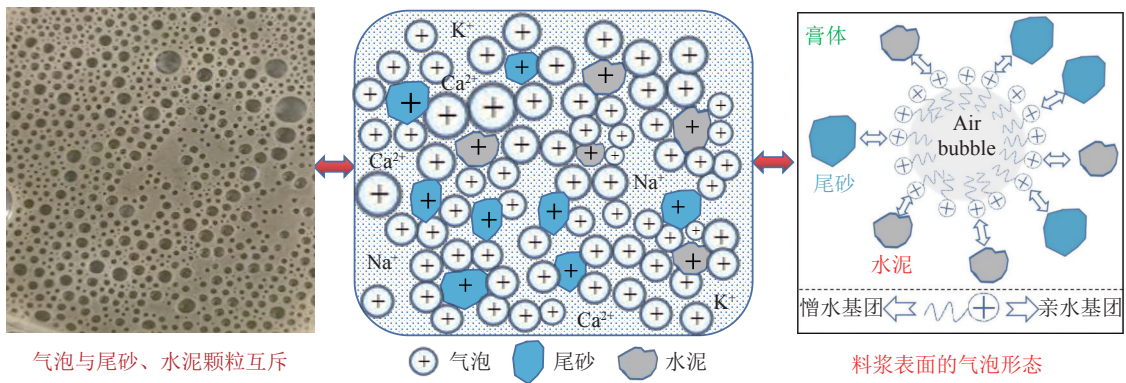


图 3 TTAB 引气剂离子性质作用

Fig.3 Effect of ionic properties of TTAB air-entraining agent

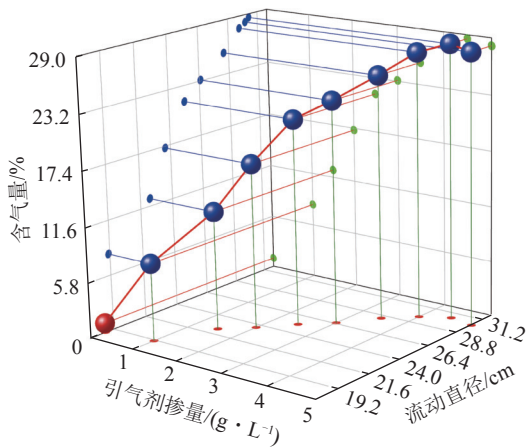


图 4 引气剂作用下含气量与流动性能关系

Fig.4 Relationship between bubble content and flow performance under the action of air entraining agent

沫状) 不断生成并发育成大气泡, 直至破裂, 而 TTAB 引气剂又具有长时间的稳泡性能使得含气量和流动性能保持动态平衡。

2.2 气相对料浆流变特性及表面张力的影响

流变测试结果如图 5 所示, 其中, 图 5(a) 为各组实验重复测试结果中具有代表性的一组曲线, 图 5(b) 为实验结果的平均值。从图 5(b) 可以看出, 引气剂掺量较少时 (T-1 组), 料浆屈服应力并未发生显著影响; 而当引气剂掺量超过 1.5 g/L 后, 料浆屈服应力随着引气剂掺量增加而降低, 并在 4.0 g/L 左右开始趋于稳定, 屈服应力不再发生显著变化。

结合表 5 可知, 引气剂对料浆流变及含气量的影响规律较为一致, 引气剂通过改变料浆含气量从而影响了屈服应力。为更好解释含气量对料浆流变的影响规律, 引入拉普拉斯方程: $\Delta P = 2\gamma/R$, 其中, ΔP 为气泡回缩压力; γ 为料浆表面张力; R 为气泡半径。当料浆含气量较小时其表面张力大 (图 6), 以微小气泡形式吸附在颗粒表面或赋存于微裂隙中, 气泡平均半径

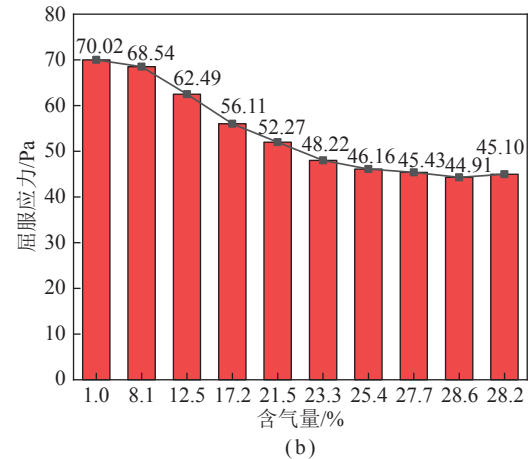
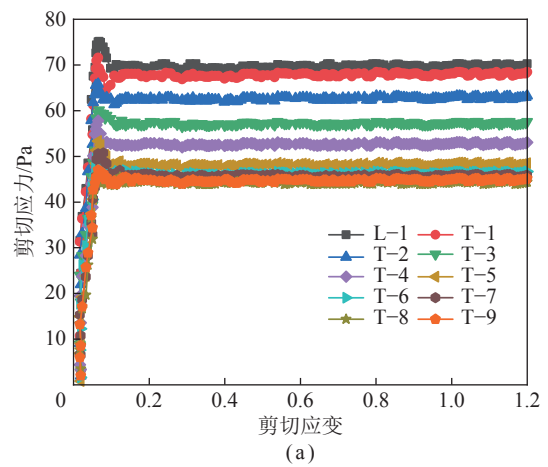


图 5 浆叶法测得应力-应变曲线及屈服应力

Fig.5 Stress-strain curves and yield stress measurement with the vane method

小、 ΔP 较大, 气泡形态圆润具有类似于固体颗粒特性, 气泡对料浆流动性及流变性能影响较小; 含气量继续增加, 部分气泡以游离态赋存于浆体中, 料浆表面张力下降, 导致 ΔP 变小, 气泡表现出软球态特征, 从而降低了体系中颗粒之间的摩擦, 宏观上降低了料浆的屈服应力。

然而, 当引气剂添加量超过 4 g/L (T-7、T-8、T-9),

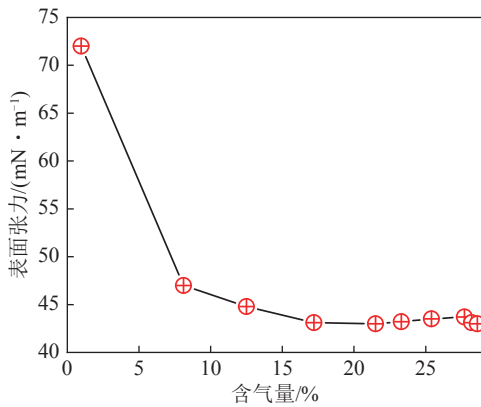


图 6 料浆表面张力曲线

Fig.6 Tension curve of the slurry surface

料浆中含气量未随引气剂增加而持续增大。实验过程中观察到,引气剂添加量超过 4 g/L 时,料浆中产生大量气泡,气泡在料浆中相互融合体积增大,表面张力持续减少,进一步减小 ΔP ,形成一种正反馈,直到气泡浮出液面发生变形破裂。此时,含气量达到了料浆所能承受的极限,料浆屈服应力也处于动态稳定阶段。其次,料浆表面呈现出大量乳液泡沫状。为量化含气量对料浆屈服应力影响,引入 KOGAN 等^[26]在气相作用下料浆屈服应力 τ_{ref} 公式:

$$\tau_{ref} = m_1 \frac{\phi_p (\phi_{max} - \phi_p)}{\phi_{max} (\phi_p - \phi_{perc})} + k\tau_y \quad (1)$$

式中, m_1 为料浆颗粒间的相互作用力,如料浆颗粒间的范德华力,为常数; ϕ_p 和 ϕ_{max} 分别为料浆内所测气体体积分数和本实验所测最大气体体积分数(28.6%); ϕ_{perc} 为尾砂料浆的渗流阈值,指悬浮料浆体系中其细微颗粒质量分数达到使其流变行为发生突变的数值; k 为衰减系数,与引气剂种类性质有关; τ_y 为无添加引气剂料浆屈服应力。

在无气泡的料浆内范德华力、氢键被认为是影响颗粒间的主要作用力,颗粒间的相互作用使尾砂等颗粒不断地聚集,颗粒间黏附后在剪切力作用下破坏分散,颗粒分散后又因碰撞重新黏附(图 7(a));而在含气量较低时料浆中出现少量气泡,但料浆微观结构状态仍以尾砂、水泥颗粒间不断地聚合、分散运动为主,气泡与颗粒间作用力影响较小(图 7(b));而在含气量超过 12.5% 后,气泡对料浆屈服应力的影响不容忽视,此时料浆流变性能已发生显著转变(图 7(c)),其微观结构的变化过程转变为气泡与气泡、气泡与尾砂颗粒间的碰撞、摩擦,从而改变了颗粒间相互作用力。

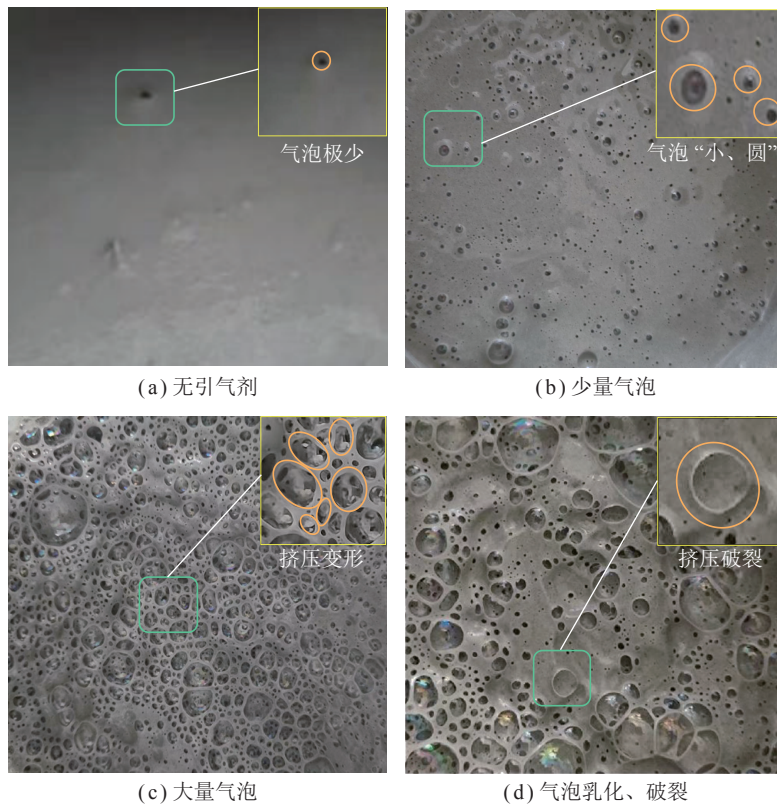


图 7 不同含气量下料浆微观结构及气泡形态

Fig.7 Microstructure and bubble morphology of slurry under different air content

根据含气量对膏体料浆流动性能影响测试结果,将 ϕ_{max} 确定为 28.6%,尾砂料浆的渗流阈值参考水泥

基材料,为 0.5%^[17],从而拟合得到 k 及 m_1 分别为 0.643 和 28。通过回归分析法对实验数据进行非线性

回归, 得到

$$\tau_{\text{ref}} = 28 \times \frac{\phi_p(28.6\% - \phi_p)}{28.6\%(\phi_p - 0.5\%)} + 45 \quad (2)$$

由图 8 可知, 料浆屈服应力伴随着含气量增加呈现出下降趋势, 当含气量接近 28.6%, 式 (2) 中 $\frac{\phi_p(28.6\% - \phi_p)}{28.6\%(\phi_p - 0.5\%)}$ 趋近于 0, 料浆屈服应力趋近于 45 Pa。式 (2) 变化趋势符合气泡作用下料浆屈服应力的变化规律。需要指出的是 ϕ_{max} 、 k 、 τ_y 、 ϕ_p 及 ϕ_{perc} 均与料浆自身特性相关 (固体质量分数、相对密度及化学特性), 式 (2) 仅针对本次实验所对应的尾砂及其配比。

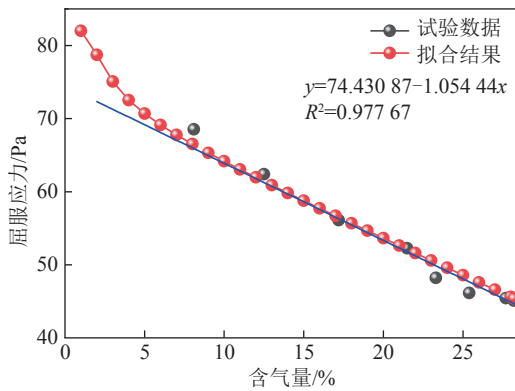


图 8 发泡料浆屈服应力拟合结果及试验结果对比

Fig.8 Comparison of yield stress fitting results and test results of bubble-containing slurry

2.3 气泡演变与屈服应力

气泡形态演变对料浆流变性能同样具有显著影响。伴随含气量增加, 气泡先是以表面光滑的形态裸露于料浆表面, 而后层层堆积、挤压变形、破裂。了解气相对于悬浮体料浆流变性能的影响, 气泡形态演变过程必须得到量化表征。水泥基材料研究中曾提出用料浆表面毛细管力 F_{cay} 来表达料浆表面气泡形态与屈服应力的联系^[27]。含气量增大, 会加剧气泡变形程度, F_{cay} 增加, 料浆屈服应力下降。发泡料浆与水泥基材料类似, 认为 F_{cay} 可利用气-流体界面相关参数 (表面张力 γ 、发泡料浆屈服应力 τ_{ref}), 阐述料浆表面气泡演变规律, 反映气泡在料浆表面的微观力学模型, 如式 (3) 所示:

$$F_{\text{cay}} = \frac{\tau_{\text{ref}}}{2\gamma/R} \quad (3)$$

其中, 由于膏体料浆中气泡尺寸范围过大 (试验所测气泡尺寸为 50~1 250 μm , 多数为 300~700 μm), 取众位数 500 μm 为气泡直径。

将式 (1)、(3) 联立可得

$$F_{\text{cay}} = \frac{m_1 \frac{\phi_p(\phi_{\text{max}} - \phi_p)}{\phi_{\text{max}}(\phi_p - \phi_{\text{perc}})} + k\tau_y}{2\gamma/R} \quad (4)$$

将数值代入式 (4), 进一步简化得 F_{cay} 与含气量、表面张力关系为

$$F_{\text{cay}} = \frac{1}{\gamma} \left[14 \times \frac{\phi_p(28.6\% - \phi_p)}{28.6\%(\phi_p - 0.5\%)} + 22.5 \right] R \quad (5)$$

根据测试结果, 料浆含气量较低时, 如 8.1%, 表面张力处于较高状态 (67.5 mN/m), 料浆屈服应力较高, 结合式 (5) 计算得到此时料浆毛细管力 F_{cay} 为 0.247, 毛细管力较小表明气泡具有良好稳定性。测试结果显示, 料浆表面张力 γ 、屈服应力伴随着含气量增加而快速降低, 毛细管力 (F_{cay}) 也随之增大。当含气量为 28.2% 时 (T-9 实验组), 计算其毛细管力为 0.65, 这表明此时料浆中的气泡挤压处于变形甚至破裂状态。

式 (5) 反映了料浆中气泡形态随含气量的演变关系, 但并未建立气泡形态与料浆屈服应力间的关系模型。为此, 引入 FENEUIL B 等^[28]提出的无量纲屈服应力 (τ_{ref}/τ_y) 作为空气体积分数 (ϕ) 的递减函数, 利用料浆细观力学方法中量化料浆屈服应力的变化, 关于无量纲屈服应力与空气体积分数的关系如式 (6) 所示。

$$\tau_{\text{ref}}/\tau_y = [(1 - \phi)K\phi_{\text{max}}]^{1/2}(1 + \phi/\phi_{\text{max}})^{-1/2} \quad (6)$$

式中, K 为调节系数, 与料浆自身性质有关, 通过软件模拟得到 K 为 3.67; ϕ_{max} 为 28.6% (T-8 实验组), $K\phi_{\text{max}} \approx 1.05$, 将数值代入, 最终得到

$$\tau_{\text{ref}}/\tau_y = [1.05 \times (1 - \phi)]^{1/2}(1 + \phi/28.6\%)^{-1/2} \quad (7)$$

由图 9 可知, 料浆的无量纲屈服应力不仅受含气量影响, 还与气泡的形态特征息息相关^[29]。气泡形态对流变的影响, 可通过基于宾汉毛细管准数的微观力

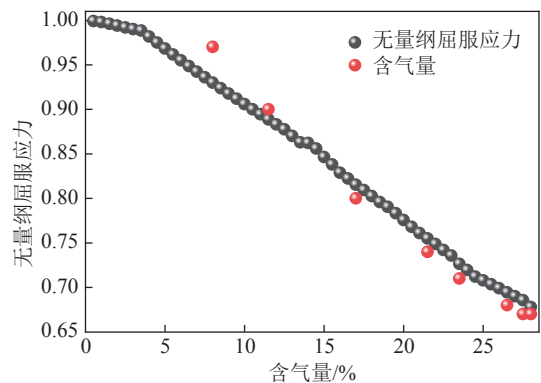


图 9 无量纲屈服应力公式模拟曲线

Fig.9 Formula simulation curve of dimensionless yield stress

学模型来解释^[30]。当气泡完全不变形时,即 $F_{cay} \rightarrow 0$, 无量纲屈服应力为

$$\tau_{ref}/\tau_y = \sqrt{(1-\phi) \frac{5+3\phi}{5-2\phi}} \quad (8)$$

当气泡处于完全变形时,即 $F_{cay} \rightarrow \infty$, 无量纲屈服应力(τ_{ref}/τ_y)为

$$\tau_{ref}/\tau_y = \sqrt{(1-\phi) \frac{3-3\phi}{3+\phi}} \quad (9)$$

将 2 种极端情况下气泡特征线绘制成直线,得到图 10 所示的无量纲屈服应力 (τ_{ref}/τ_y) 与含气量曲线。其中,实线和虚线分别代表气泡不变形和完全变形时无量纲屈服应力理论值。由图 10 可知,随着含气量增加,料浆无量纲屈服应力越接近完全变形时的理论线,而实验组测得的结果基本落在 2 条理论曲线之间,较为吻合真实情况。

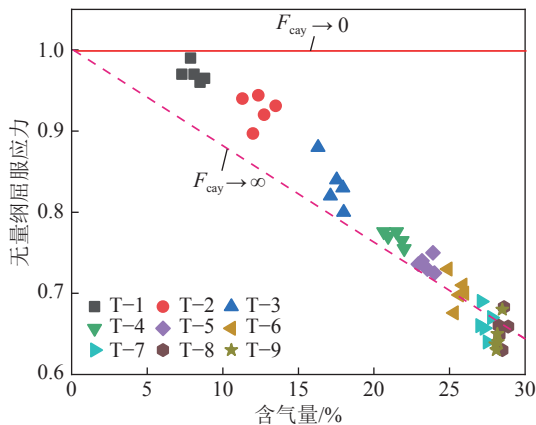


图 10 无量纲屈服应力与含气量关系曲线

Fig.10 Relationship of dimensionless yield stress and air content

基于研究结果,提出气泡形态随含气量的演变过程示意(图 11)。低含气量下,料浆具有较高的表面张

力和屈服应力,气泡直径较小,有助于维持气泡稳定(图 11(a));当料浆内含气量增高(12.5%~27.7%),料浆表面张力与屈服应力降低,气泡数量增多,直径增大并出现变形(图 11(b));而高含气量下(>27.7%),料浆表面张力较低,气泡挤压至完全变形甚至发生大量破裂(图 11(c)),这也是导致图 10 中 T-7、T-8、T-9 三组实验中部分数据点落在虚线下方的原因。

2.4 发泡料浆力学性能及其应用前景

为了解含气量对充填体力学性能的影响,开展发泡料浆力学性能探究,结果如图 12、13 所示。首先,伴随含气量增加,气泡会严重影响试块表面形态(图 12(a)),充填体试块表面气孔数量大幅度增加,孔径呈现递增趋势;其次,其表面存在大量分布不均气孔、塌陷严重,这现象证明在浇筑、养护过程出现气泡融合,而后气泡上升至料浆表面破裂。图 12(b) 为气泡作用下膏体固化后内部孔隙分布形态。可以看出,充填体内部孔隙数随添加量增加呈现先增多后保持稳定,且孔隙孔径均为中小尺度。这是由于中小尺度气泡被滞留在料浆内部,而大尺度气泡在浇筑、养护阶段因为自身浮力原因上升至料浆表面,发生逃逸。

由力学强度结果可知,伴随引气剂掺量增加(0~2.5 g/L),充填体各期龄(3、7、28 d)的抗压强度均呈下降趋势(图 13(a))。由于大量气泡滞留在充填体内部,降低了充填体密实度,从而对力学性能产生劣化作用;而当引气剂掺量超过 2.5 g/L 时,增加引气剂用量不再显著改变充填体力学性能,这与料浆流变影响规律较为一致。

力学强度是充填采矿技术中极为重要指标,因此必须消除这种劣化效应才有可能实现引气剂的工业应用。在前人研究基础上,提出了 3 种应对措施:① 控制引气剂用量;② 提高充填质量分数;③ 添加消泡剂,如图 14 所示。措施①主要可用于两步骤回采

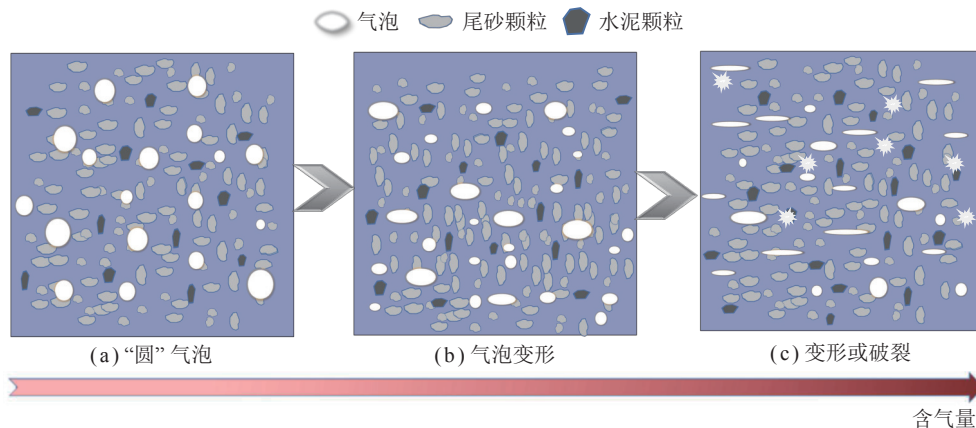


图 11 不同含气量下气泡的演变特征

Fig.11 Evolution characteristics of bubbles under different gas content

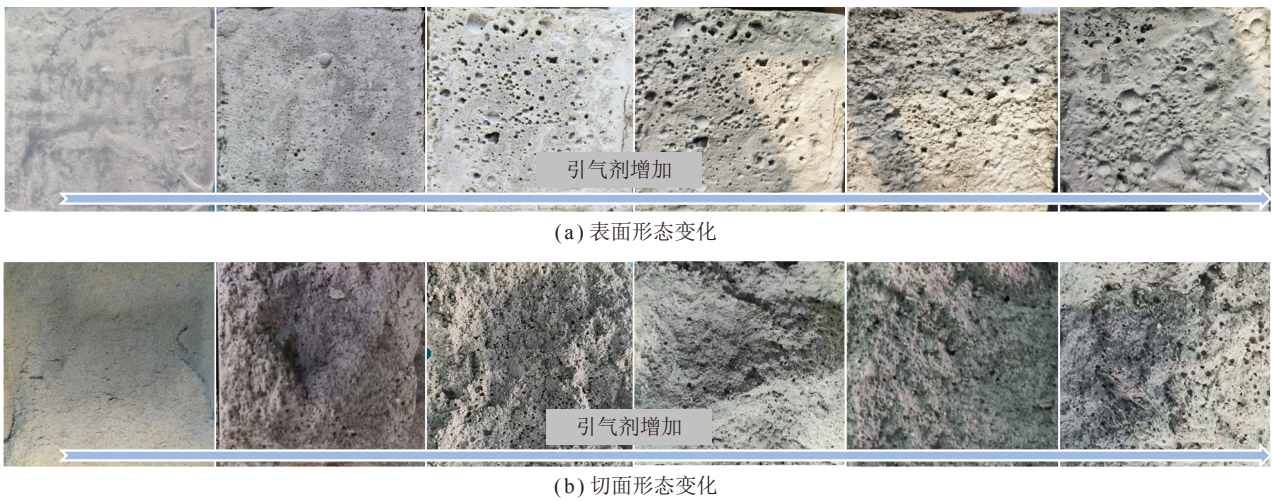


图 12 引气剂不同掺量作用下充填体表面及内部形态

Fig.12 Surface and internal morphology of backfill under different dosage of air-entraining agent

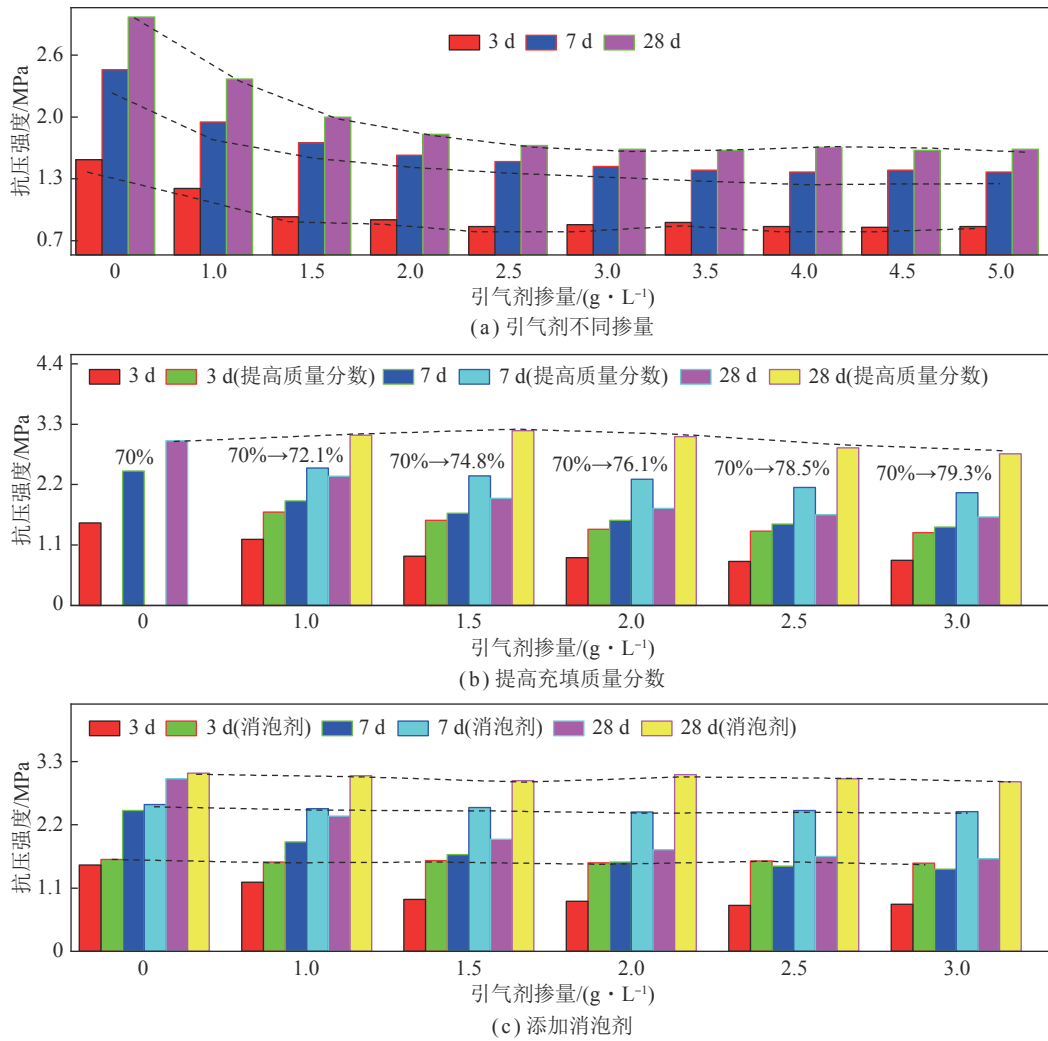


图 13 充填体力学强度

Fig.13 Mechanical strength of backfilling body

工艺中矿房的充填,一方面在满足需求前提下降低引气剂掺量,将引气剂对强度的劣化效应减弱到最低;同时两步骤回采矿房充填对充填体强度需求不高,大

幅降低了强度劣化的不利影响。

同时对后 2 种措施进行了简单验证(引气剂掺量在 0~3 g/L 内),相关机制及配比尚需深入探索。措

施②基本思路是把引气剂当作一种泵送剂,提高加入引气剂样品的料浆固体质量分数,并与无引气剂、料浆固体质量分数70%料浆流动性保持一致(各组引气剂添加量不同,故每组提升料浆固体质量分数幅度不一(图13(b));措施③是在样品制备好后,滞留在搅拌机内并采用5 r/min低速扰动20 min(模拟料浆从充填站输送到井下过程),再加入消泡剂(引气剂与消泡剂质量比5:1添加)搅拌30 s至基本均质,随后料浆装模、养护、测试强度,2种措施测得结果如图13(b)、(c)所示。从结果可知,与料浆固体质量分数70%(无引气剂)相比,在保持相同流动性前提下,加入消泡剂越多,充填料浆固体质量分数提升越大,各龄期力学强度均有提高,这表明加入消泡剂试验消除了气泡对强度的劣化作用。另外,相比空白组,单加入消泡剂的料浆力学强度也有所提升,这可能是由于消泡剂降低了料浆自身因制备存在的含气量,提高了充填体密实度,从而改善了其力学性能。因此,在实际充填中可以通过控制用量、提高质量分数、添加消泡剂等措施来减弱甚至消除引气剂对强度的劣化效应,提升充填体力学性能。

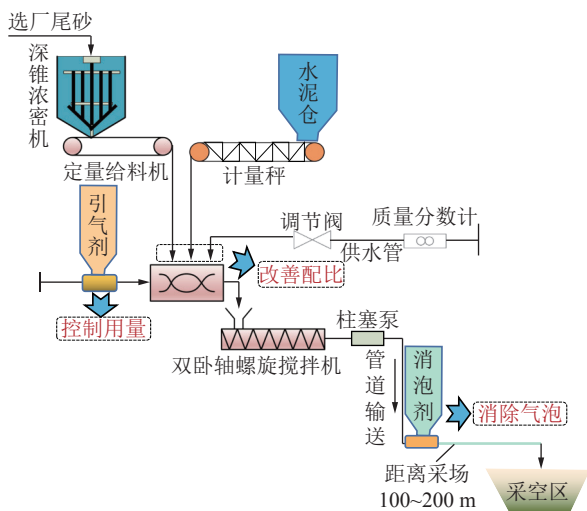


图14 引气剂添加工艺及力学改善措施

Fig.14 Air-entraining agent adding process and improvement measures of mechanical strength

近20 a随着膏体充填技术在中国推广,引气剂作为泵送剂在金川等部分矿山工业应用^[31],制备出的料浆具有流动性好、接顶率高等特点,解决了高固体质量分数料浆长距离输送难题,且添加工艺简单。在经济性方面,常规引气剂较为廉价,且用量少(1~2 g/L),相同配比下充填成本仅增加3.5~7.0元/m³。其次,添加引气剂改善了料浆输送性能,可以在保证安全输送前提下提高充填料浆固体质量分数,改善充填体力学性能,从而减少水泥用量降低充填成本。最后,发泡

料浆降低了对管道及钻孔的磨损,提高了管网系统的使用寿命,可间接降低充填成本。

3 结 论

(1) 通过引气剂调节料浆含气量,会影响料浆流动性、屈服应力及表面张力。含气量与料浆流动性总体成正相关,与屈服应力成负相关。引气剂添加量超过一定范围后,料浆中气泡大量破裂逃逸,不能持续增加料浆含气量,料浆的流动性及流变性不再发生显著变化。

(2) 料浆含气量较低时,气泡以微小圆润状态吸附于料浆,其流动性及屈服应力受气泡影响较小;而当含气量超过一定值后(本研究为12.5%),表面张力迅速降低,气泡对料浆流动性及屈服应力影响显著增强,此时大量气泡悬浮于料浆中并出现挤压变形现象;当料浆中含气量接近极限值时(本研究为28.6%),料浆中含气量将不再继续增加,料浆流动性、屈服应力及表面张力也趋于稳定。

(3) 气泡对料浆流变影响规律与其形态演化过程密不可分。当含气量低于12.5%时,料浆具有较高表面张力,气泡形态稳定;含气量介于12.5%~27.7%时,料浆表面张力减小,毛细管力 F_{cay} 增加,气泡相互合并体积增大,呈现出挤压、变形;而含气量在27.7%~28.6%时,气泡多层累积、相互挤压、大量破裂,此时料浆各项性能(表面张力、屈服应力等)处于动态稳定。

(4) 添加气泡不仅改善了膏体料浆流动性,降低了高井深输送钻孔破裂风险,减轻了管道磨损,延长了钻孔及管道使用寿命;且通过合理控制用量、优化充填配比、入采场前加入消泡剂等措施可消除其劣化效应,从而改善充填体力学性能,达到降本增效目的。

参考文献(References):

- [1] 刘建功,李新旺,何团.我国煤矿充填开采应用现状与发展[J].煤炭学报,2020,45(1):141-150.
LIU Jianguo, LI Xinwang, HE Tuan. Application status and prospect of backfill mining in Chinese coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 141-150.
- [2] 郑伯坤.全尾砂充填料浆改性调压输送数值模拟研究[J].矿业研究与开发,2022,42(3):116-119.
ZHENG Bokun. Numerical simulation on property modification and pressure-regulated transportation of filling slurry with full tailings[J]. Mining Research and Development, 2022, 42(3): 116-119.
- [3] 郭利杰,刘光生,马青海,等.金属矿山充填采矿技术应用研究进展[J].煤炭学报,2022,47(12):4182-4200.
GUO Lijie, LIU Guangsheng, MA Qinghai, et al. Research progress on mining with backfill technology of underground metalliferous mine[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4182-4200.
- [4] YANG Lihua, LI Jincang, JIAO Huazhe, et al. Research on the homogenization evaluation of cemented paste backfill in the prepara-

- tion process based on image texture features[J]. *Minerals*, 2022, 12(12): 1622–1635.
- [5] 牛永辉, 程海勇, 吴顺川, 等. 动态剪切环境超细全尾砂絮凝沉降特性[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(8): 139–148.
NIU Yonghui, CHENG Haiyong, WU Shunchuan, et al. Flocculation and sedimentation characteristics of ultra-fine full tailing sand in dynamic shear environment[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(8): 139–148.
- [6] 李翠平, 颜丙恒, 侯贺子, 等. 全尾砂充填膏体固-流转换阶段的流变特性[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(5): 1209–1220.
LI Cuiping, YAN Bingheng, HOU Hezi, 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.
- [7] CHATTÉ G, COMTET J, NIGUÈS A, et al. Shear thinning in non-Brownian suspensions[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(6): 879.
- [8] NESS C, SUN J. Flow regime transitions in dense non-Brownian suspensions: Rheology, microstructural characterization, and constitutive modeling[J]. *Phys Rev E*, 2015, 91: 012201.
- [9] 杨柳华, 高扬, 尹升华, 等. 基于PVM技术的充填膏体搅拌过程微观结构演化[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(S1): 325–333.
YANG Lihua, GAO Yang, YIN Shenghua, et al. Meso-structure evolution of cemented paste backfill during mixing process based on PVM[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(S1): 325–333.
- [10] 陈春瑞, 王鹏程, 杨凤玲, 等. 煤泥浓密膏体流变特性测试方法研究进展[J]. *中国煤炭*, 2022, 48(5): 60–67.
CHEN Chunrui, WANG Pengcheng, YANG Fengling, et al. Research progress on testing methods of rheological properties of coal slime dense paste[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 48(5): 60–67.
- [11] 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.
HU Caifu, LI Cuiping, YAN Bingheng, et al. Effect of water reducer on rheology of fine-grained tailings paste[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(8): 2458–2468.
- [12] CHENG Haiyong, WU Shunchuan, ZHANG Xiaoqiang, et al. Effect of particle gradation characteristics on yield stress of cemented paste backfill[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27(1): 10–17.
- [13] TRULSSON M, DEGIULI E, WYART M. Effect of friction on dense suspension flows of hard particles[J]. *Phys Rev E*, 2017, 95: 012605.
- [14] 薛振林, 张友志, 鲍亚豪, 等. 考虑温度影响的全尾砂料浆流变性能研究[J]. *金属矿山*, 2016(10): 35–39.
XUE Zhenlin, ZHANG Youzhi, BAO Yahao, et al. Study on rheological property of unclassified-tailing slurry considering the temperature effect[J]. *Metal Mine*, 2016(10): 35–39.
- [15] 尹升华, 郝硕, 张海胜, 等. 减水剂下废石全尾砂充填料浆管输阻力计算模型[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2022, 43(2): 212–220.
YIN Shenghua, HAO Shuo, ZHANG Haisheng, et al. The calculation model of conveying resistance of waste rock-unclassified pastes slurry mixed with water-reducing agent[J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2022, 43(2): 212–220.
- [16] 刘逸舒, 袁梅芳, 刘栋, 等. 基于半工业环管试验的某煤矿膏体充填管道输送性能研究[J]. *现代矿业*, 2022, 38(2): 174–176, 180.
LIU Yishu, YUAN Meifang, LIU Dong, et al. Research on transportation performance of a coal mine paste filling pipeline based on semi-industrial annular tube test[J]. *Modern Mining*, 2022, 38(2): 174–176, 180.
- [17] GUO Tengfei, QIAO Min, SHU Xin, et al. Characteristic analysis of air bubbles on the rheological properties of cement mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 316: 125812.
- [18] 王朕昀, 赵静, 苏薇. 泡沫混凝土无机保温材料制备及其导热性能研究[J]. *功能材料*, 2023, 54(5): 5101–5106.
WANG Yiyun, ZHAO Jing, SU Wei. Study on preparation and thermal conductivity of foam concrete inorganic thermal insulation materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2023, 54(5): 5101–5106.
- [19] 郑伯坤, 黄腾龙, 尹旭岩, 等. 降低充填料浆密度的外加剂试验研究[J]. *矿业研究与开发*, 2021, 41(1): 53–56.
ZHENG Bokun, HUANG Tenglong, YIN Xuyan, et al. Experimental study on additives for reducing filling slurry density[J]. *Mining Research and Development*, 2021, 41(1): 53–56.
- [20] KOGAN M, DUCLOUÉ L, GOYON J, et al. Mixtures of foam and paste: Suspensions of bubbles in yield stress fluids[J]. *Rheologica Acta: An International Journal of Rheology*, 2013, 52(3): 237–253.
- [21] 姚维, 郑伯坤, 邱景平, 等. 外加剂对膨胀充填材料性能的影响[J]. *材料导报*, 2022, 36(S1): 578–582.
YAO Wei, ZHENG Bokun, QIU Jingping, et al. The influence of additives on the properties of expansion filling materials[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(S1): 578–582.
- [22] DUCLOUÉ L, PITOIS O, GOYON J, et al. Rheological behaviour of suspensions of bubbles in yield stress fluids[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2015, 215: 31–39.
- [23] VU T S, OVARLEZ G, CHATEAU X. Macroscopic behavior of bidisperse suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids[J]. *Journal of Rheology*, 2010, 54(4): 815–833.
- [24] ASTM Standards. Standard test methods for deep foundations under static axial tensile load: D3689M–07[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.
- [25] 杨海昌, 郭涵, 邢耀文, 等. 固-液界面纳米气泡稳定性及其强化浮选黏附机制研究进展[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(6): 2455–2471.
YANG Haichang, GUO Han, XING Yaowen, et al. Advances in stability of nano-bubble on solid-liquid interface and mechanism for enhancing flotation adhesion[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(6): 2455–2471.
- [26] KOGAN M, DUCLOUÉ L, GOYON J, et al. Mixtures of foam and paste: Suspensions of bubbles in yield stress fluids[J]. *Rheologica Acta*, 2013, 52(3): 237–253.
- [27] BELTRAMO P J, MANISH G, ALEXANDRA A, et al. Arresting dissolution by interfacial rheology design[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(39): 10373–10378.
- [28] FENEUIL B, ROUSSEL N, PITOIS O. Yield stress of aerated cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 127: 105922.
- [29] CHATEAU X, OVARLEZ G, TRUNG K L. Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids[J]. *Journal of Rheology*, 2008, 52(2): 489–506.
- [30] GORLIER F, KHIDAS Y, PITOIS O. Yielding of complex liquid foams[J]. *Journal of Rheology*, 2017, 61(5): 919–930.
- [31] 郑娟荣, 赵振波, 栗海玉. 含气量对全尾砂膏体胶结充填料浆性能的影响[J]. *有色金属(矿山部分)*, 2014, 66(1): 20–23.
ZHENG Juanrong, ZHAO Zhenbo, LI Haiyu. Effect of air content on the properties of total tailings paste cemented backfill slurry[J]. *Metal Mine (Mining Section)*, 2014, 66(1): 20–23.