

金属矿膏体流变行为的颗粒细观力学作用机理进展分析

李翠平¹⁾, 黄振华¹⁾, 阮竹恩^{1,2,3)}✉, 王少勇^{1,3)}

1) 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083 2) 北京科技大学顺德研究生院, 佛山 528399 3) 北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: ziyuan0902rze@163.com

摘 要 金属矿膏体料浆颗粒间以及颗粒与水间的相互作用是膏体表现出复杂流变行为的根本原因。流变学是指导膏体充填工艺的重要基础理论, 然而膏体作为一种多尺度、高浓度颗粒悬浮液, 其流变行为十分复杂, 现有流变模型难以描述膏体在剪切作用下的流变行为。通过分析传统膏体流变模型的局限性, 综述国内外文献, 以颗粒的表面特性以及颗粒与水的相互作用为出发点, 剖析尾砂颗粒表面氢键网络结构的形成原因及其影响因素, 阐述受氢键网络结构影响的剪切作用下颗粒间细观摩擦力的来源及其变化, 分析剪切过程中出现的剪切条带、剪切稀化以及剪切增稠等流变行为的内在机理, 归纳随剪切速率变化的膏体流变行为的摩擦耗散规律, 提出准确衡量膏体体系的宏观摩擦力是分析其流变行为的关键, 以便明晰膏体复杂流变行为发生的细观力学机理, 从而推动金属矿膏体流变学从宏观流变向细观致因的发展。

关键词 膏体充填; 流变行为; 细观力学; 氢键网络; 可变摩擦

分类号 TD853

Analysis of the research progress in the mechanism of particle mechanics action on the rheological behavior of paste in metal mines

LI Cui-ping¹⁾, HUANG Zhen-hua¹⁾, RUAN Zhu-en^{1,2,3)}✉, WANG Shao-yong^{1,3)}

1) School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Shunde Graduate School, University of Science and Technology Beijing, Foshan 528399, China

3) Key Laboratory of High Efficient Mining and Safety of Metal Mines (Ministry of Education), University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: ziyuan0902rze@163.com

ABSTRACT The cemented paste backfill (CPB), a current research hotspot, is a safe, green, and efficient technical means to reduce cost and meet the requirements of solid waste treatment. The paste slurry is prepared from a variety of filling materials and later transported to the underground mining area through a pipeline; thus, it must meet the flow and transportation requirements. Additionally, the rheological properties of CPB significantly affect the flowability and transportability of the filling slurry, a key index to evaluate the performance of the filling slurry. However, due to the multiscale and high concentration of CPB, its rheological behavior is highly complex, and the existing rheological model is insufficient in describing the rheological behavior of the paste under shearing. The paste slurry will show a solid-fluid transition phenomenon at an ultralow shear rate, shear thinning at a steady-state shear, and shear thickening at a considerably high shear rate; the common rheological model can only be applied to the range of action of steady-state shear. Thus,

收稿日期: 2022-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52130404); 中国博士后科学基金资助项目(2021M690011); 广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2021A1515110161); 北京科技大学顺德研究生院博士后科研经费资助项目(2021BH011)

the mechanism of the rheological behavior must be studied to identify the causes of the rheological model failure and discuss the fine mechanical mechanism between particles during shear. Conclusively, the interaction between the tailing particles and the tailing sand particles and water varying the overall friction coefficient of the paste with the application of shear rate is the root cause of the complex rheological behavior exhibited by CPB. By analyzing the limitations of the traditional paste rheological model, the domestic and international literature studies are reviewed based on the surface properties of particles and the interaction between the particles and water. First, the reasons for the formation of the hydrogen bond network structure on the surface of tailing particles and their influencing factors were analyzed. Next, the origin and variation of the microscopic friction force between particles under shearing influenced by the hydrogen bond network structure were described. The internal mechanisms of the rheological behaviors, including shear banding, shear thinning, and shear thickening, were analyzed, and the friction dissipation law of the paste rheological behavior with the changing shear rate was summarized. It is proposed that the accurate measurement of macroscopic friction is the key to analyzing its rheological behavior in the paste system, and clarification of the fine mechanical mechanism of complex rheological behavior promotes the development of metal ore paste rheology from macroscopic rheology to mesoscopic causation.

KEY WORDS paste backfill; rheological behavior; micromechanical; hydrogen bonding network; variable friction

膏体充填因其显著的生态和技术优势成为金属矿充填技术发展的主要方向^[1-2]。其高浓度料浆不分层不离析不脱水, 采场接顶率高, 可有效管控地压, 且以全尾矿为主要原料, 可从源头杜绝尾矿库的环境污染和安全隐患。但正因膏体充填可利用全粒级尾矿, 粒径分布宽, 且受磨矿工艺、尾矿物化性质、充填要求的影响, 颗粒级配复杂, 膏体料浆存在粒径和级配上的多尺度; 同时, 膏体浓度高于其他传统充填工艺, 进一步加剧了级配复杂性, 固多液少的膏体不同于传统的黏塑性流体, 表现出固流转换、剪切条带、壁面滑移等浓缩悬浮液非牛顿流变行为。对于以往采用宏观流变实验获得的宏观流变参数(屈服应力和黏滞系数)的流变研究, 已不足以分析全尾砂膏体这种多尺度、高固含的新的非牛顿悬浮液流变问题^[3-4], 为此需由宏观深入到细观, 探寻导致膏体宏观流变现象发生的细观致因, 分析膏体内部颗粒的运动规律、颗粒间作用力以及流固耦合作用等, 即探讨膏体中颗粒间细观力学作用是发展膏体流变学的关键。

国内外学者围绕颗粒悬浮液的流变行为开展了大量研究, 包括自然和工业中随处可见的水或油的饱和沉积物、泥浆、混凝土、二氧化硅悬浮液、玉米粉混合物和黏土等^[5], 均呈现出复杂的流动行为, 其黏度与体积分数、剪切速率、剪切历史以及颗粒特性等因素密切相关^[6], 通过开展包括对剪切过程中的黏性^[7]、摩擦^[8]、颗粒迁移^[9]、沉降^[10]以及聚合物结构^[11]等的研究, 对剪切诱导^[12]、剪切条带^[13]、剪切稀化^[5]、剪切增稠^[14]的流变机理进行了分析, 取得了丰富的研究成果。但仍没有一个合适的模型能够准确地描述高浓度、多尺度颗粒悬浮液的流变行为, 这是一个复杂且艰难的问题。

当前随着颗粒间非 DLVO 力(即范德华力、静电力)的引入^[15], 以及对颗粒与溶剂间相互作用的重视^[16], 高浓度、多尺度颗粒悬浮液的流变行为能够被合理的解释。研究者们通过调节颗粒表面的基团发现^[17-19], 颗粒表面的水化层以及颗粒与颗粒之间的氢键网络基本上被认为是造成悬浮液剪切作用下表现出特殊力学性质的根本原因。因此, 本文在分析当前膏体传统流变模型局限性的基础上, 通过综述国内外文献, 从颗粒表面特性、颗粒与水之间的相互作用以及颗粒与颗粒之间的相互作用入手, 以颗粒表面水化层的形成以及颗粒体系内的氢键网络为对象, 系统地阐述悬浮液体系出现剪切条带、剪切稀化以及剪切增稠等复杂流变行为的内在细观机理, 揭示了膏体复杂流变行为产生的细观力学致因。

1 传统膏体流变模型的局限性

膏体作为一种多尺度、高浓度的颗粒悬浮液, 其流变行为十分复杂, 膏体充填的浓密、搅拌、输送、充填四个工艺环节的流变行为响应又根据工艺需求存在明显差异。为此, 确定膏体的流变模型及其影响因素对于准确把握膏体制备中的流变行为十分重要。但膏体料浆颗粒粒径多尺度, 而且级配复杂, 同时膏体料浆固多液少, 在不同的剪切时间与剪切速率下, 膏体表现出不同的流变行为, 低速剪切下表现出剪切稀化的特征, 而高于一定剪切速率又出现剪切增稠^[3]。同时, 质量浓度、物料配比、粒级组成、温度、添加剂等因素也影响膏体的流变性能^[20]。

当前国内外关于膏体的流变模型基本采用 Bingham 模型^[21]、改良 Bingham 模型^[22]、H-B 模型^[23]

等。研究中发现, Bingham 模型作为常规的流变参数拟合手段, 并不能很好的描述高假塑性浆体的流变行为^[24]。相比之下, H-B 模型通过幂指数 n 的表达描述了流动曲线(即剪切应力-剪切速率曲线)的非线性关系, 当 $n < 1$ 时表现为剪切稀化(假塑性), 当 $n > 1$ 时表现为剪切增稠(膨胀性), 当 $n = 1$ 时简化为 Bingham 模型。通过模型的适用性对比^[22,25], 发现 H-B 模型的拟合误差相对较小, 如果仅从剪切应力与剪切速率的关系来分析, H-B 模型基本已经涵盖了流变测量中出现的剪切稀化、剪切增稠行为。但遗憾的是膏体的剪切稀化与剪切增稠表现为临界剪切速率下的突变, 即不是对于同一膏体仅出现剪切稀化或剪切增稠。因此, 传统流变模型均局限于其在低剪切速率下正确拟合非线性部分的能力来验证其模型的有效性^[26]。

然而, 膏体在低剪切速率下的流变行为存在一个临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$, 低于该剪切速率时会出现剪切条带, 呈现出固液共存的转化阶段^[4], 从而表现为异常的弹性^[27]。H-B 模型在低剪切速率下确实会出现屈服应力高估的现象^[28], 因此 H-B 模型的适用范围仅适于大于 $\dot{\gamma}_c$ 的低剪切速率区。同时膏体物料颗粒多尺度、壁面滑移均会进一步加剧剪切条带的发生^[29], 这意味着流变测量中获得的数据未必能够解释局部流变行为。

显然, 膏体的传统流变模型是唯象的, 即只通过对简单流动历史的拟合来指定, 几乎完全没有剪切以外的流变测量, 即没有考虑颗粒间的结构与相互作用, 仅考虑了剪切依赖性^[30]。同时, 一切经典流变模型的应用均默认流动后静置时不再发生结构的变化, 但对于膏体, 静置时产生的颗粒沉降影响是存在的^[31], 虽然重力沉降导致的颗粒向下通量可以通过剪切引起颗粒向上的升力来平衡^[7], 但大多数情况下的直接测量会导致屈服应力存在误差, 并且多颗粒体系中剪切引起的颗粒迁移是确定的^[9,32]。由此可见, 膏体的流变模型不能局限于现象学, 不能只通过流变测量实验数据进行宏观归纳, 而不考虑膏体颗粒间相互作用, 同时宏观流变实验获得的流变参数(屈服应力和黏滞系数)已不足以分析膏体不同于传统非牛顿流体(Bingham 体、H-B 体等)的复杂流变行为。为此, 深入到细观, 探究膏体颗粒间的相互作用则是分析膏体流变行为的根本。

2 剪切作用下颗粒与颗粒间的相互作用

剪切作用下悬浮液体系中颗粒间的相互作用

是复杂的, 为此需要探明颗粒间的相互作用力类型, 以判别膏体中占主导地位的颗粒间相互作用。

对于颗粒悬浮液体系, 研究中扩展的 DLVO(XDLVO)理论被广泛应用于颗粒间相互作用力的分析^[33-34], 范德华力、静电力、水合力(酸碱作用力)被认为是影响颗粒间相互作用的主要类型。然而静电力所占的比例很小, 对颗粒间合力的组成影响最小, 已有研究发现静电力在颗粒间作用合力中可以忽略不计^[35-36], 范德华力以及水合力的影响远大于静电力, 并且发现短程排斥力几乎不会改变短程碰撞轨迹^[37]。另外, 静电力基本仅在颗粒表面间距小于 3 nm 时才发挥主要作用^[38], 而常温下颗粒表面会形成 2~3 nm 的水化层^[39]。由此可见, 对于膏体, 其颗粒间的静电力几乎无法发挥。

膏体的物料粒径最小可到百纳米, 虽然存在小于 1 μm 的布朗颗粒, 但相对非布朗颗粒而言其含量占比很小, 颗粒间的相互作用主要取决于非布朗颗粒。因此在剪切作用下, 非布朗颗粒的运动是重力、浮力、颗粒间的摩擦以及剪切诱导(剪切诱导是颗粒两侧应力不平衡的结果, 是颗粒周围聚合物拉伸的不平衡造成的^[12])等力学作用的综合表现^[40], 其悬浮液体系几乎不受布朗运动的影响, 当 Pe 数 > 1 时(即对流作用大于扩散作用时), 热力学对于颗粒的作用无关紧要^[41]。 Pe 数表征对流速度与扩散速度之比, 其表达式如下:

$$Pe = \frac{6\pi a^3 \dot{\gamma} \eta_f}{k_B T} \quad (1)$$

式中: a 为颗粒直径, m; k_B 为玻尔兹曼常数, $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, $^{\circ}\text{C}$; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; η_f 为介质黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

研究认为剪切作用下颗粒间的相互作用使颗粒在聚合与分散两过程中动态变化, 聚合主要是颗粒间黏附的结果^[42], 聚合在剪切力下被破坏, 分散的颗粒因发生碰撞又形成新的黏附而聚合, 两个过程相互牵制^[43]。黏附的颗粒间相互作用源于范德华力和氢键^[44], 其中氢键的强度大约是范德华力的 17 倍^[45], 并且在湿润环境中范德华力的作用会被进一步大幅减弱^[46], 同时氢键的重要作用已被证明^[47-48]。颗粒间的氢键网络会引起高浓度悬浮液的剪切干扰^[19], 氢键在界面上导致的高表面张力使颗粒表面极易受到活性组分的吸附^[49], 因此颗粒间氢键形成的网络结构是造成颗粒黏附的主要原因, 其外在表现为水化层和水桥。对于具有亲水性的固体颗粒表面, 由氢键网络结构形成的水化层广泛存在^[50], 水化层会影响颗粒表面条

件, 从而改变颗粒间接触形式。

然而, 黏附会随着剪切强度的增加而减弱, 颗粒间聚合物的数量会随之体积减小而增加, 但颗粒不会达到完全分散^[51]。由于氢键网络结构的存在, 分散距离较小的颗粒间可能存在若有若无的联系^[45], 同时分散的颗粒在接近时由于表面水化层的结构强度而具有一定的抵抗能力^[52], 表现为黏性抵抗。因此, 颗粒间的聚合与分散的边界在细观尺度上不是分明的, 黏附实质上是弱于直接接触但强于黏性抵抗的一种接触形式, 其本质区别是颗粒间发生相对运动时的需要克服的摩擦力大小不同, 即所需的剪切力不同^[53]。可见, 虽然颗粒黏附形成的聚合物在宏观维度是明显的, 但其在颗粒间相互作用上更准确地描述应该是一种摩擦接触状态, 而不是一个整体聚合物^[14]。

颗粒间的相互作用在不同的剪切强度下有不同主导, 其作用强度与临界剪切速率有重要联系^[54], 剪切作用决定了颗粒体系的有序、破碎、致密和空间重组的程度^[55]。

在较弱的剪切作用下, 重力产生的颗粒向下通量以及颗粒间的黏附作用大于颗粒向上的剪切诱导力, 导致颗粒没有足够的向上升力^[7]。因此颗粒的沉降以及颗粒间的黏附会导致起始阶段的剪切阻碍, 颗粒间的碰撞摩擦及黏附结构破坏造成的黏性摩擦会阻碍颗粒的稳定流动, 重力的作用对于起始剪切应力的影响是显著的^[10], 重力和黏附之间的竞争被视为是料浆中颗粒间结构化和破坏化两者转换的原因^[56]。但当剪切应力达到一定限度后, 重力产生的沉降作用可忽略不计, 通常采用 Shields 参数 (Sh) 表征流体剪切力 (剪切应力) 与颗粒重量比率间的关系^[16], 如式 (2) 所示:

$$\text{Sh} = \frac{\tau}{a\Delta\rho g} \quad (2)$$

式中: τ 为剪切应力, Pa; $\Delta\rho$ 为颗粒流体密度差, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, g 为重力加速度, $9.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ 。当 $\text{Sh} \geq 1$ 时重力沉降作用可忽略不计, 由于膏体料浆中的粒径分布较宽, 可根据最大粒径的临界剪切应力来判断膏体中颗粒沉降是否发挥作用。

在较强的剪切作用下, 颗粒间的黏附变得无关紧要, 因为剪切能量的输入可以轻易地破坏黏附结构, 剪切过程中克服瞬时氢键网络结构的黏性摩擦变成了应力的主要传递方式^[57], 此时摩擦力的大小与颗粒表面的氢键网络结构相关^[18], 摩擦系数随着间隙的倒数而发散^[44]。而且研究表明, 颗粒间的氢键破坏后料浆的屈服应力显著降低^[44];

降低稳态屈服应力的最佳方法不是干扰颗粒间黏附, 而是减少或消除颗粒间摩擦^[58]。研究发现, 颗粒的悬浮特性很大程度上取决于颗粒的确切性质及其摩擦系数随载荷和速度而变化的方式^[47,59]。

随着剪切作用的进一步增强, 颗粒迁移导致颗粒的局部挤压聚集^[32], 料浆体系颗粒间作用逐渐由黏性摩擦转变为直接接触^[60-61], 重组的颗粒细观结构导致应力的耗散, 摩擦力增大使得局部料浆无法被完全剪切^[47,62], 由此膏体料浆表现为剪切增稠。发生剪切增稠的本质是随着剪切速率增加的剪切应力导致直接摩擦成为主导的流变学过渡。

综上所述, 剪切作用下颗粒间的相互作用主要是氢键网络结构导致的黏性抵抗、黏性摩擦以及颗粒间的接触摩擦。由于表面氢键网络结构的存在, 流动中颗粒间的黏性摩擦占据主导^[27], 而黏附的本质是增强局部摩擦系数。但颗粒间的氢键网络结构对于颗粒间接触的影响复杂, 为此了解颗粒与水之间的相互作用及其影响因素对于探明膏体的流变行为尤为重要。

3 颗粒与水的相互作用

3.1 颗粒表面水化层的形成

破裂的矿岩颗粒存在具有不饱和键与键能的表面基团, 因此尾砂颗粒表面呈现出一定程度的极性, 对水产生很强的吸引能力。当水与尾砂颗粒表面接触, 大量的水会在颗粒表面发生化学键合而吸附, 吸附作用的表面基团是羟基以及氧^[63]; 同时, 表面电荷的极化作用也可诱导更多水分子通过氢键进行有序排列^[64]。尾砂颗粒在与水蒸气接触时会形成羟基化表面, 在水溶液中也是如此^[65], 实验证明尾砂颗粒表面的氧化会提高表面的吸附活性^[66]; 而颗粒表面的电荷多由于分子电离、表面吸附、晶格取代而携带^[67], 进而通过离子的外部电场影响水化层的形成。

颗粒的水化层是浸入水中的颗粒亲水表面对附近的水分子具有很强的吸引力, 导致表面形成有序的边界层^[68], 一般将颗粒表面水化层的形成过程称为颗粒的水化, 形成的颗粒叫做水化颗粒。水化层在黏土、石英、长石、碳酸盐、火山灰等各类矿物中广泛存在^[69]。氢键是形成水化层的根本原因, 氢键相对于其他分子间作用力介于较强的共价键和较弱的范德华相互作用力之间^[70], 固体表面吸附水的黏性与分子间氢键距离具有很强的关系^[71]。

颗粒表面水化层的厚度取决于颗粒表面基团

的静电势与极化程度,这决定了水分子依靠氢键形成有序结构的有效范围^[64],当水分子离尾砂颗粒表面足够远时,颗粒表面基团以及电荷的场能不再吸引水分子,水分子表现为自由无序状态。由此可见,当尾砂颗粒与水作用时,水分子受尾砂颗粒表面的亲水基团以及电荷的作用以氢键的形式定向排列,宏观上就表现为水化层。

通常认为尾砂颗粒表面总是带负电,因此膏体料浆中的阳离子将会吸附在尾砂颗粒的表面,另一部分阳离子通过布朗运动和静电作用扩散在尾砂颗粒周围,形成双电层结构。由于水是极性分子,当水分子与阳离子相遇时,会被阳离子吸引^[72],因此双电层内的水由于阳离子的存在而失去一定的自由度,从而在尾砂颗粒周围的有限范围内形成一定厚度的束缚水。可见,双电层可以影响水化层的厚度,而且水化层厚度越小其影响越大^[73]。

但研究表明,阳离子的水合焓不能解释水化层形成的实验观察结果^[74],颗粒表面阳离子的吸附主要源于表面水合力而不是静电,因此才允许阳离子的过度吸附和在低 pH 值下的电荷反转^[75]。若仅靠离子来理解水化层的形成,则水蒸气在颗粒表面形成的水化层就难以解释^[76],因为水蒸气中基本不含有其他离子。若界面具有表面极性,则在零表面电荷下阳离子的存在也会产生长距离斥力^[77],即便表面电荷存在,它对于表面的氢键网络结构几乎没有影响^[78]。但颗粒表面电荷与亲水基团在氢键网络结构形成过程中的关系复杂,它们之间的相互作用难以检测^[79],阳离子吸附在氢键结构网络形成中起到的作用还有待进一步研究。总之,由于尾砂颗粒表面化学特性、离子吸附以及分子吸附的差异性,导致水在尾砂颗粒与水的界面处的化学性质十分复杂^[66]。

综上所述,在尾砂颗粒表面水化层形成过程中表面电荷的离子吸附和亲水基团的键合作用同时发生,而阳离子发挥的作用比较复杂,其作用的大小与颗粒表面电荷的密度、离子浓度以及离子类型等因素有关。因此,可以将水化层的形成过程看作两个阶段,第一阶段是水分子通过氢键附着在尾砂颗粒表面上,因此受到颗粒表面结构的强烈控制;第二阶段以尾砂颗粒表面的水与外围水相互作用为主,是同质水的一个独特的结构化过程。

3.2 颗粒表面水化层的力学作用

尾砂颗粒表面水化层的力学作用取决于它的氢键网络结构。相关研究中发现靠近颗粒表面的水分子层呈现出有序性^[80],这种特殊性质的结构

边界水膜形成的基础是伪形态现象,即通过氢键的连续转变,水的结构逐渐适应颗粒的结构。因此氢键网络的最终结构是由所吸附的晶胞大小和性质决定的,表面水化层中水的活动性取决于吸附表面的弹性性质^[81],颗粒表面的水化层由此表现出类似固体表面的物理性质。并且有研究发现氢键结构的弛豫时间基本与压力没有关系^[82],排除了氢键网络中随着压力增加而突然结构重排的可能性,表明在膏体料浆中颗粒周围的水压不会引起水化层厚度及其力学性质的变化。研究表明,料浆成分与水分子之间的氢键与材料的机械性能相关,它影响了料浆的黏附能力^[83];颗粒表面的水化膜影响颗粒接触条件,从而改变颗粒间摩擦^[50]。

氢键网络在颗粒间发挥重要作用,由于场能的作用,颗粒表面形成的氢键网络具有方向性^[84],导致两个颗粒表面在接触时,由于氢键网络结构的强度而表现出黏性抵抗。根据前文所述,颗粒表面的电荷发挥力学作用的主要是其静电作用诱导形成的有序氢键网络而非静电力。

但当颗粒在外力作用下破坏了颗粒表面的水化层的氢键网络,导致颗粒间氢键网络破坏而重构,并且颗粒碰撞的剩余动能不足以破坏重构的氢键网络,或者在最初就以足够小的距离被同时湿润,则颗粒间就会形成共同的氢键网络结构^[19],宏观表现为水桥黏附(简称为黏附),从而增加颗粒间的黏性接触。在连续剪切作用下对黏附结构的破坏就表现为黏性摩擦,此时颗粒间的摩擦力与氢键数、滑动速度和摩擦系数相关^[18],并且颗粒间的氢键网络产生的黏性摩擦是可变的,颗粒间摩擦力随着剪切速率的增加而减小^[85],摩擦系数随剪切速率的增大而减小^[5,59]。

因此,在膏体料浆中表现出的结构弛豫,除了受固结剂的水化产物影响外,还因于流体中氢键结构网络的破坏和恢复过程^[86]。并且氢键在动态激发的状态下会表现出抵抗力,黏度与颗粒之间的相对速度相关^[87],这使膏体在剪切过程中出现粘弹性特征。已有研究表明,液态水的剪切粘度归因于氢键结构的破坏与重构动力学^[88],瞬态氢键网络结构的波动定义了颗粒体系的宏观流变特性^[89],所有的流变变化都可归因于颗粒润湿性的差异以及颗粒间的毛细力诱发类固体的力学行为^[90]。可见,水化层由于其特殊的氢键网络结构表现出独特的排斥和黏附作用,使得颗粒体系的摩擦力在剪切过程中不断地发生变化,从而导致颗粒悬浮液体系在剪切作用下表现出复杂的流变行为。

3.3 颗粒表面水化层影响因素

由于颗粒表面水化层的氢键结构网络是颗粒与水相互作用的结果, 水化层的厚度及其力学性质受多方面因素影响, 包括颗粒表面物化特性、表面晶体结构、阳离子、温度等。

3.3.1 颗粒物理特性

对水化层形成有重要影响的颗粒物理特性包括粗糙度、孔隙率、比表面积和粒径等。其中: 颗粒表面的不平整凸起会导致氢键结构网络破坏或者更加薄弱, 实验表明表面凸起似乎能刺破水化层导致颗粒直接接触^[91], 从而增加颗粒体系的起始摩擦力, 其表现出显著的剪切稀化现象, 并且表面越粗糙剪切稀化的程度越大^[92], 对于粗糙度较大的颗粒非直接接触相互作用可以忽略不计^[93]; 而孔隙过大会间接地减小表面基团的有效作用范围, 导致表面水化层变薄或者氢键网络结构强度减弱; 在相同表面化学特性的情况下, 更大的比表面积意味着更多的氢键受体, 从而形成更厚更稳固的氢键网络结构。

粒径对颗粒表面水化层的影响与颗粒的表面粗糙度、孔隙率、比表面积直接相关。研究表明, 随着粒径的减少, 颗粒的比表面积逐渐增加、孔隙度逐渐减少, 且球形度增大、粗糙度减小^[94]。通过傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR FT-IR)得出, 颗粒粒径越小颗粒表面的吸附层越厚, 并且吸附层具有更高的黏性^[95]; 低场核磁共振实验表明, 在一定粒径下, 水化层厚度与浓度无关, 自由水和间隙水含量均随浓度的增加而增多^[96]。

可见, 对于同一种尾砂颗粒而言, 即表面化学状态基本一致的情况下, 粒径对于表面水化层的影响是综合性的, 并且粒径的作用不随浓度发生明显变化。因此, 对于某一矿山的尾砂而言, 评估不同粒径水化层的厚度及其结构强度具有重要意义。

3.3.2 表面晶体结构

颗粒表面晶体结构决定晶格携带电荷的能力以及表面能被羟基化的程度。表面电荷对离子有吸附作用, 诱导表面氢键结构的有序化^[97], 但电荷对离子的吸附作用是有限的, 离子的吸附可能是水合力造成的^[75]。水分子与羟基结合可以促进氢键网络的形成, 因此表面羟基密度对氢键网络结构影响非常大, 实验表明羟基频率和分子间氢键距离之间具有很强的关系^[71], 且研究认为表面含氧官能团的变化是导致表面电势变化的主要内在原因。

对于相同粒径而言, 水化层很大程度上取决

于表面化学性质^[98]。而对于不同矿山产出的尾砂颗粒在表面化学性质上是差异很大的, 因此需要分析每一矿山的尾砂成分, 以判别颗粒形成水化层的难易程度。但若考虑颗粒的大小, 粒径可能比颗粒表面化学作用更重要^[99]。

3.3.3 阳离子

阳离子对水化层的形成影响很复杂, 阳离子的半径、电价数、浓度以及溶液的 pH 均对阳离子发挥的作用有影响。一般而言, 离子吸附量会随着离子半径的增大而增加, 符合 Hofmeister 阳离子吸附系列($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$), 表面水化层的厚度则随着阳离子半径的增加而减少^[100], 这是由于离子水化能随着半径的增大而减弱^[85]。离子对水化层的影响还取决于离子的电价与浓度, 原子力显微镜测量表明, 随着离子的电价数的增加以及离子浓度的降低, 水合力会增加, 衰减长度会减小^[101], 其内在机制是吸附阳离子影响了水分子的横向迁移率^[85]。而溶液的 pH 酸碱度的大小会影响上述离子吸附的过程, pH > 10 时会发生 Hofmeister 阳离子吸附系列的反转($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$)^[102]。

然而, 有学者通过分子动力学得出, 离子的存在降低了氢键网络复杂性^[103]; 也有流变实验证明, 离子浓度不会改变剪切应力的大小^[19]; 在提高离子浓度的情况下, 二氧化硅表面氢键供给和受体的贡献都减少了^[104]。实际上, 阳离子在水化层中的作用不是简单的加减^[101], 离子对氢键网络结构重组的影响很大程度上取决于颗粒表面的性质和限制程度^[103]。虽然阳离子产生的表面电场可以诱导界面水分子的更多极性排序, 但不一定意味着界面氢键网络更有序^[66]。

总之, 阳离子与水化层氢键网络间的相互作用源于电荷效应、水合力、表面力以及阳离子的大小和极化性的复杂组合, 其内在机理有待进一步研究。

3.3.4 温度

膏体充填作业中的温度变化是不可忽视的, 因此考虑温度的影响十分必要。通过膏体的流变测量表明, 屈服应力随温度的升高而降低^[105]。石英水化层厚度随温度升高而减小, 60 ~ 70 °C 时水化层完全消失^[106], 这由于分子热运动作用下吸附水的破坏; 常温下(25 °C 左右), 二氧化硅表面处于最大羟基化, 存在不同的硅烷醇基团, 最易形成水化层^[107]。因此, 分析温度对膏体流变性的影响时, 除了考虑温度对水化反应的影响外, 还应该考虑温度对水的氢键网络结构影响。

综上, 颗粒表面水化层及颗粒间的氢键网络结构在膏体流变行为中发挥着重要的作用, 因此剖析其形成机理及影响因素对于膏体的流变研究具有重要的意义。尾砂颗粒表面水化层的形成受到化学性质和物理性质的双重制约, 各影响因素之间的相互作用十分复杂, 直至目前颗粒表面基团与电荷间的相互作用还有待进一步研究。但可以明确的是, 在相同尾砂颗粒表面化学性质及溶液离子水平下, 粒径对水化层的影响是决定性的, 这有利于在实际生产中针对同一矿山特定的尾砂情况进行分析。

4 可变摩擦下的流变行为

通过前述讨论剪切作用下的颗粒间相互作用、颗粒与水的相互作用, 分析颗粒表面水化层及氢键网络结构的形成机制、力学性质及其影响因素, 明晰了颗粒间非 DLVO 力的来源。剪切作用下膏体的流变行为的发生与变化是由颗粒与颗粒以及颗粒与水相互作用间的竞争引起的^[108], 其本质是颗粒间接触方式的改变, 即颗粒间的摩擦系数变化是一切流变行为的内在原因^[59,109]。

剪切测量过程中的应力耗散主要源于摩擦, 不论是颗粒之间的直接接触摩擦还是通过氢键网络结构的间接接触摩擦。因此剪切条带出现的根本原因就是摩擦阻碍, 表现为黏度的发散, 是沉降导致的颗粒接触摩擦^[10]与颗粒间氢键网络激发阻力^[87]的共同作用, 也是导致屈服与出现异常弹性平台的内在原因。

由此可以将起始剪切条带的形成, 理解为剪切应力与重力的竞争。因此, 剪切区与非剪切区的临界剪切速率可以根据公式(2) $Sh=1$ 得出:

$$\dot{\gamma}_c = \Delta\rho g a / \eta \quad (3)$$

式中: $\dot{\gamma}_c$ 为临界剪切速率, s^{-1} ; η 为表观黏度, $Pa \cdot s$ 。研究发现, 当 $\Delta\rho$ 为零时, 即重力不起作用情况下, 体积分数达到 $(62.7 \pm 0.3)\%$ 前都不会出现屈服^[56]。

当克服起始摩擦, 即剪切速率超过临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ 后, 在低剪切速率范围内颗粒间同时存在碰撞摩擦和黏性摩擦, 随着剪切速率的上升摩擦系数逐渐降低, 其外在表现就是黏度的降低即剪切稀化。其中摩擦系数的降低来自于两个方面, 一是由于颗粒的剪切诱导悬浮使得颗粒之间的接触摩擦减少^[7]; 二是颗粒表面氢键网络结构的黏性摩擦系数随着剪切速率的增大而减小^[85], 这被认为是表面水化层的弹性变形导致^[59]。实验表明, 对于相同的粒径表面粗糙度越大剪切稀化的程度也越大^[92],

这是由于粗糙表面薄弱的水化层拥有更高的起始接触摩擦导致的; 而在极性溶液中, 因为极厚的水化层剪切稀化将被抑制^[110]。因此可以认为剪切稀化出现的原因是颗粒体系发生了接触摩擦转向黏性摩擦的过程。

而当剪切速率增大到一定程度后, 颗粒出现自高剪切速率区域向低剪切速率区域迁移的现象, 即颗粒迁移^[111]。颗粒迁移效应随着颗粒尺寸而扩大, 粗颗粒的迁移更为明显^[9], 这被认为颗粒受到的法向应力与惯性作用有关^[112], 并且由于表面更加薄弱的氢键网络结构受到的黏性摩擦更小, 因此粗颗粒更易发生迁移。颗粒迁移引起的浓度变化可能非常大, 从接近零到最大体积浓度, 当剪切速率达到临界值 $\dot{\gamma}_a$ 时, 随着粗颗粒从高剪切带中迁移出来, 导致低剪切区域形成高于最大体积分数的颗粒聚集区^[62], 使得局部颗粒接触摩擦迅速增大造成剪切堵塞, 从而导致了黏度的突然发散, 即剪切增稠。若剪切速率继续增大, 此时剪切应力会克服接触摩擦而进行二次流动, 从而产生二次剪切稀化^[5]。

由此可见, 颗粒间的碰撞、接触摩擦以及氢键网络结构的黏性摩擦的竞争是导致流体表现出剪切条带以及剪切增稠的原因, 而剪切稀化的原因是黏性摩擦系数随剪切速率减小而减小, 即颗粒运动以及细观结构演化造成摩擦系数的变化是发生复杂流变行为的根本原因, 其过程如图 1 所示。

尽管已经明确了颗粒间摩擦在流变行为中的重要作用, 但直接测量颗粒体系的摩擦系数非常困难。颗粒的接触状态受体积分数的强烈影响^[113], 它决定了颗粒间摩擦接触的程度, 因此摩擦系数的相对大小可通过有效体积分数来衡量, 实验证明有效体积分数的变化强烈影响颗粒悬浮液的流变性^[114]。另外, 处于稳态流动的第 II 区域(如图 1 所示)由黏性摩擦占主导^[27], 达到似牛顿平台的悬浮液最小黏度值仅与剪切黏附结构的黏度相关^[115], 这表明流动状态下颗粒与水的充分作用。为此, 应该充分考虑颗粒与水的相互作用带来的体积分数的影响。

按质量换算颗粒的净体积分数为:

$$\varphi = \frac{m}{\rho V} \quad (4)$$

其中: φ 为固体体积分数, %; m 为颗粒总质量, kg ; ρ 为颗粒真密度, $kg \cdot m^{-3}$; V 为料浆总体积, m^3 。

考虑到孔隙的水填充也会影响颗粒体系的体积分数^[116], 可表达为:

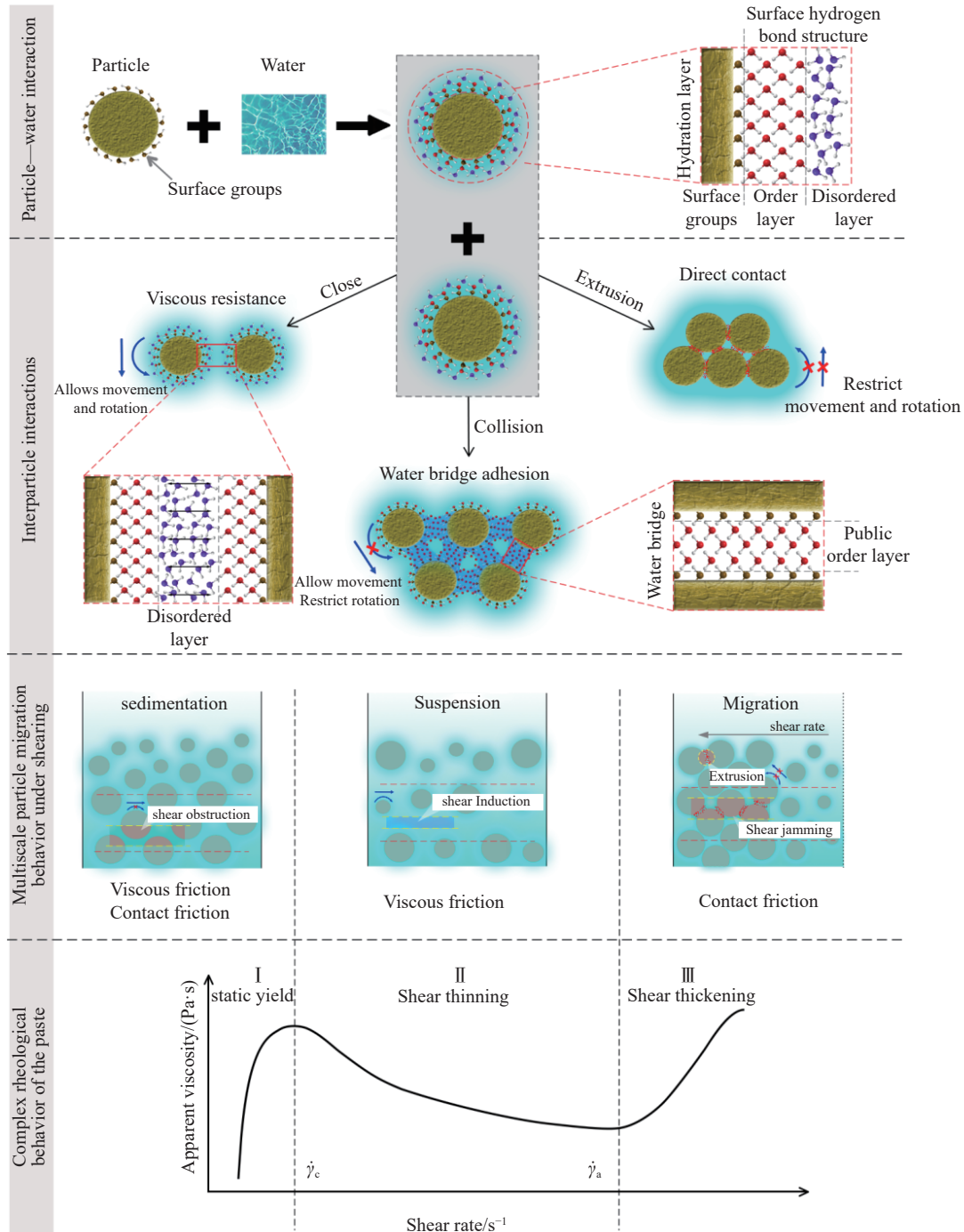


图 1 膏体复杂流变行为的细观力学致因

Fig.1 Micromechanical causes of complex rheological behavior of the paste

$$\varphi_p = \varphi \times (1 + \varepsilon) \quad (5)$$

其中: φ_p 为考虑孔隙充填的固体体积分,%; ε 为颗粒的孔隙率, %.

水化层由于其独特的结构特点, 具有固体的物理特性, 因此会产生类似颗粒膨胀的效果, 对体积分数的影响很大. 其体积影响系数表示为:

$$K = \frac{\sum \left(\frac{a_i + 2k\delta}{a_i} \right)^3}{l} \quad (6)$$

其中: K 为水化层的体积影响系数; a_i 为某级颗粒的直径, m; k 为孔隙率、表面粗糙度以及剪切速率对水化层的影响系数, 介于 0 到 1 之间; δ 为颗粒表面水化层厚度, m; l 为颗粒总数. 由此可以看出颗粒粒径越小其受水化层的体积效应越大.

因此有效体积分可表示为:

$$\varphi_{\text{eff}} = K \frac{m}{\rho V} (1 + \varepsilon) \quad (7)$$

其中, φ_{eff} 为有效体积分, %.

可见,有效体积分数与颗粒的密度、孔隙率、表面粗糙度、粒径以及表面化学性质均有关系,可用来评估颗粒悬浮液体系的摩擦系数。但是,其中水化层对颗粒体积分数的影响过于复杂,不同颗粒水化层的情况可能完全不同,难以直接计算。以期采用核磁共振、离心分离、红外光谱等仪器对表面水化层的含量进行评估;或者测量出该种颗粒悬浮液的极限体积分数,即在低剪切速率下能达到似牛顿平台的最大体积分数,进而反推颗粒水化层的体积影响系数。

5 结论

(1)传统的膏体流变模型仅包含了剪切依赖性,并且其适用范围较小,仅适用于克服沉降作用的临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ 与剪切增稠的临界剪切速率 $\dot{\gamma}_a$ 之间的低剪切速率范围,同时不考虑膏体颗粒间相互作用,宏观流变实验获得的流变参数(屈服应力和黏滞系数)已不足以分析膏体不同于传统非牛顿流体(Bingham体、H-B体等)的连续剪切过程中的复杂流变行为。

(2)对于膏体悬浮液体系,剪切作用下静电力发挥的作用很小,且几乎不受布朗运动的影响。颗粒间的摩擦作用是剪切作用下颗粒间作用的主要形式,由于氢键网络结构的存在以及膏体较高的体积浓度,所有颗粒均处于摩擦或摩擦趋势中,摩擦力大小关系表现为直接接触>黏附>分散,同时重力和剪切诱导对于颗粒的接触状态的改变起到重要的作用。

(3)对于微米级以上的颗粒,颗粒表面水化层的结构强度是颗粒间表现出排斥力的主要原因,电荷和离子的静电作用主要是诱导水分子的有序排列而不是直接表现为静电斥力;颗粒间的黏附是由于初始或者颗粒间氢键网络重构形成了具有一定强度的公共有序结构层。

(4)表面水化层的厚度及其力学性质受颗粒物化特性、环境温度以及溶液中离子水平等因素的影响,但粒径的影响远大于其他因素。

(5)摩擦系数的改变是导致膏体表现复杂流变行为的根本原因,剪切条带以及剪切增稠是颗粒间的接触摩擦以及氢键网络结构的黏性摩擦的竞争所致,而剪切稀化的原因是直接接触摩擦的减少以及黏性摩擦随剪切速率增大而减小导致。为此,膏体流变模型研究的关键是充分考虑剪切速率与颗粒体系摩擦系数的变化关系,以准确表达膏体的流变行为。

(6)膏体悬浮液体系的摩擦系数难以直接测量,而有效体积分数与颗粒的密度、孔隙率、表面粗糙度、粒径以及表面化学性质密切相关,期望通过仪器正确测量颗粒的有效体积分数以评估整体的摩擦系数。

参 考 文 献

- [1] Wu A X, Yang Y, Cheng H Y, et al. Status and prospects of paste technology in China. *Chin J Eng*, 2018, 40(5): 517
(吴爱祥, 杨莹, 程海勇, 等. 中国膏体技术发展现状与趋势. 工程科学学报, 2018, 40(5): 517)
- [2] Cheng H Y, Wu A X, Wu S C, et al. Research status and development trend of solid waste backfill in metal mines. *Chin J Eng*, 2022, 44(1): 11
(程海勇, 吴爱祥, 吴顺川, 等. 金属矿山固废充填研究现状与发展趋势. 工程科学学报, 2022, 44(1): 11)
- [3] Wu A X, Li H, Cheng H Y, et al. Status and prospects of researches on rheology of paste backfill using unclassified tailings(Part 1): Concepts, characteristics and models. *Chin J Eng*, 2020, 42(7): 803
(吴爱祥, 李红, 程海勇, 等. 全尾砂膏体流变学研究现状与展望(上): 概念、特性与模型. 工程科学学报, 2020, 42(7): 803)
- [4] Li C P, Yan B H, Hou H Z, et al. Rheological behavior of solid-liquid conversion stage of unclassified tailings backfill paste. *Chin J Nonferrous Met*, 2020, 30(5): 1209
(李翠平, 颜丙恒, 侯贺子, 等. 全尾砂充填膏体固-流转换阶段的流变行为. 中国有色金属学报, 2020, 30(5): 1209)
- [5] Chatté G, Comtet J, Niguès A, et al. Shear thinning in non-Brownian suspensions. *Soft Matter*, 2018, 14(6): 879
- [6] Ness C, Sun J. Flow regime transitions in dense non-Brownian suspensions: Rheology, microstructural characterization, and constitutive modeling. *Phys Rev E*, 2015, 91: 012201
- [7] Leighton D, Acrivos A. Viscous resuspension. *Chem Eng Sci*, 1986, 41(6): 1377
- [8] Trulsson M, DeGiuli E, Wyart M. Effect of friction on dense suspension flows of hard particles. *Phys Rev E*, 2017, 95: 012605
- [9] Lavrenteva O M, Nir A. Shear-induced particles migration in a Bingham fluid. *J Non Newton Fluid Mech*, 2016, 238: 80
- [10] Brown E, Jaeger H M. The role of dilation and confining stresses in shear thickening of dense suspensions. *J Rheol*, 2012, 56(4): 875
- [11] Neelakantan R, Vaezi G F, Sanders R S. Effect of shear on the yield stress and aggregate structure of flocculant-dosed, concentrated kaolinite suspensions. *Miner Eng*, 2018, 123: 95
- [12] Zhang A N, Murch W L, Einarsson J, et al. Lift and drag force on a spherical particle in a viscoelastic shear flow. *J Non Newton Fluid Mech*, 2020, 280: 104279
- [13] Ovarlez G, Rodts S, Chateau X, et al. Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids. *Rheol Acta*, 2009, 48: 831

- [14] Ness C, Sun J. Shear thickening regimes of dense non-Brownian suspensions. *Soft Matter*, 2016, 12(3): 914
- [15] More R V, Ardekani A M. Unifying disparate rate-dependent rheological regimes in non-Brownian suspensions. *Phys Rev E*, 2021, 103(6): 062610
- [16] Papadopoulou A, Gillissen J J, Wilson H J, et al. On the shear thinning of non-Brownian suspensions: Friction or adhesion? *J Non Newton Fluid Mech*, 2020, 281: 104298
- [17] Hsu C P, Mandal J, Ramakrishna S N, et al. Exploring the roles of roughness, friction and adhesion in discontinuous shear thickening by means of thermo-responsive particles. *Nat Commun*, 2021, 12: 1477
- [18] Erbaş A, Horinek D, Netz R R. Viscous friction of hydrogen-bonded matter. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(1): 623
- [19] James N M, Han E D, de la Cruz R A L, et al. Interparticle hydrogen bonding can elicit shear jamming in dense suspensions. *Nat Mater*, 2018, 17(11): 965
- [20] Xue Z L, Zhang Y Z, Bao Y H, et al. Study on rheological property of unclassified-tailing slurry considering the temperature effect. *Met Mine*, 2016(10): 35
(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. 金属矿山, 2016(10): 35)
- [21] Lv Y Y, Zhu W, Han T T. Mechanism underlying bonding water film effect on rheological parameters. *Adv Mater Sci Eng*, 2016, 2016: 8451391
- [22] Peng Y M, Ma K L, Yu L S, et al. Applicability of rheological parameters characterization of fresh cement paste under different rheological models. *J Railw Sci Eng*, 2021, 18(4): 934
(彭逸明, 马昆林, 于连山, 等. 新拌水泥浆体在不同流变模型下流变参数表征适用性研究. 铁道科学与工程学报, 2021, 18(4): 934)
- [23] Li S, Wang X M, Zhang Q L, et al. Time-varying characteristic of paste-like super-fine unclassified tailings in long self-flowing transportation. *J Northeast Univ (Nat Sci)*, 2016, 37(7): 1045
(李帅, 王新民, 张钦礼, 等. 超细全尾砂似膏体长距离自流输送的时变特性. 东北大学学报 (自然科学版), 2016, 37(7): 1045)
- [24] Yahia A, Khayat K H. Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout. *Cem Concr Res*, 2001, 31(5): 731
- [25] Lee J K, Ko J, Kim Y S. Rheology of fly ash mixed tailings slurries and applicability of prediction models. *Minerals*, 2017, 7(9): 165
- [26] Güllü H. Comparison of rheological models for jet grout cement mixtures with various stabilizers. *Constr Build Mater*, 2016, 127: 220
- [27] Lerner E, Düring G, Wyart M. A unified framework for non-Brownian suspension flows and soft amorphous solids. *Proc Natl Acad Sci* 2012, 109(13): 4798
- [28] Feys D, Verhoeven R, De Schutter G. Evaluation of time independent rheological models applicable to fresh self-compacting concrete. *Appl Rheol*, 2007, 17(5): 56244
- [29] Paredes J, Shahidzadeh-Bonn N, Bonn D. Shear banding in thixotropic and normal emulsions. *J Phys:Condens Matter*, 2011, 23(28): 284116
- [30] Larson R G, Wei Y F. A review of thixotropy and its rheological modeling. *J Rheol*, 2019, 63(3): 477
- [31] Ley-Hernández A M, Feys D. Effect of sedimentation on the rheological properties of cement pastes. *Mater Struct*, 2021, 54: 47
- [32] Abbott J R, Tetlow N, Graham A L, et al. Experimental observations of particle migration in concentrated suspensions: Couette flow. *J Rheol*, 1991, 35(5): 773
- [33] Han K D, Xiao J, Zhang Z D, et al. Effect of particle size distribution on flocculation and its growth in cement-ground limestone suspensions. *Constr Build Mater*, 2020, 262: 120047
- [34] Jin Z S, Song Y P, Zhang J F, et al. Research on the measurement of the interaction forces between colloidal particles based on atomic force microscopy. *J Chin Electron Microsc Soc*, 2016, 35(2): 132
(金子嵩, 宋云鹏, 张金凤, 等. 基于原子力显微镜的胶体颗粒相互作用力测量研究. 电子显微学报, 2016, 35(2): 132)
- [35] Syngouna V I, Chrysikopoulos C V. Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2013, 416: 56
- [36] Al Mahrouqi D, Vinogradov J, Jackson M D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 240: 60
- [37] Thøgersen K, Dabrowski M, Malthe-Sørenssen A. Transient cluster formation in sheared non-Brownian suspensions. *Phys Rev E*, 2016, 93(2): 022611
- [38] Xiao J, Han K D, Zuo S H, et al. Relationship between structural build-up and interparticle forces of cement-ground limestone pastes. *J Build Mater*, 2021, 24(3): 447
(肖佳, 韩凯东, 左胜浩, 等. 水泥-石灰石粉浆体结构建立与颗粒间作用力的关系. 建筑材料学报, 2021, 24(3): 447)
- [39] Gao J, Mwasame P M, Wagner N J. Thermal rheology and microstructure of shear thickening suspensions of silica nanoparticles dispersed in the ionic liquid [C₄mim][BF₄]. *J Rheol*, 2017, 61(3): 525
- [40] Lassaigne M, Blais B, Fradette L, et al. Experimental investigation of the mixing of viscous liquids and non-dilute concentrations of particles in a stirred tank. *Chem Eng Res Des*, 2016, 108: 55
- [41] Russel W B, Gast A P. Nonequilibrium statistical mechanics of concentrated colloidal dispersions: Hard spheres in weak flows. *J Chem Phys*, 1986, 84(3): 1815
- [42] Singh A, Pednekar S, Chun J, et al. From yielding to shear jamming in a cohesive frictional suspension. *Phys Rev Lett*, 2019, 122(9): 098004
- [43] Mujumdar A, Beris A N, Metzner A B. Transient phenomena in thixotropic systems. *J Non Newton Fluid Mech*, 2002, 102(2): 131

- 157
- [44] James N, Hsu C P, Spencer N D, et al. Tuning interparticle hydrogen bonding in shear-jamming suspensions: Kinetic effects and consequences for tribology and rheology. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10(8): 1663
- [45] Stillinger F H. Water revisited. *Science*, 1980, 209(4455): 451
- [46] Xiao C, Shi P F, Yan W M, et al. Thickness and structure of adsorbed water layer and effects on adhesion and friction at nanoasperity contact. *Colloids Interfaces*, 2019, 3(3): 55
- [47] Saint-Michel B, Manneville S, Meeker S, et al. X-ray radiography of viscous resuspension. *Phys Fluids*, 2019, 31(10): 103301
- [48] Liao X L, Min F F, Liu L Y. A Study on interaction mechanism between lignite particle interface and slime water. *Acta Mineral Sin*, 2018, 38(1): 85
(廖祥磊, 闵凡飞, 刘令云. 褐煤颗粒界面与煤泥水溶液相互作用机制. 矿物学报, 2018, 38(1): 85)
- [49] Li G, Wang K L, Lu C J. Effect of particle aggregates on the surface properties of amphiphilic SiO₂ particles in anhydrous foam. *Chem J Chin Univ*, 2020, 41(9): 2038
(李根, 王克亮, 逯春晶. 颗粒聚集体对两性SiO₂颗粒无水泡沫表面性质的影响. 高等学校化学学报, 2020, 41(9): 2038)
- [50] Duan X M. Mechanical effects of solid water on the particle skeleton of soil: Mechanism analysis. *Geofluids*, 2021, 2021: 9969023
- [51] Masuda H, Tsuda K, Matsui K, et al. Effect of shear rate distribution on particle aggregation in a stirred vessel. *Chem Eng Technol*, 2017, 40(3): 493
- [52] Israelachvili J N, Pashley R M. Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces. *Nature*, 1983, 306(5940): 249
- [53] Richards J A, O'Neill R E, Poon W C K. Turning a yield-stress calcite suspension into a shear-thickening one by tuning interparticle friction. *Rheol Acta*, 2021, 60(2-3): 97
- [54] Pfeifer J C, Bischoff T, Ehlers G, et al. Order-disorder transitions in a sheared many-body system. *Phys Rev E Stat Nonlinear Soft Matter Phys*, 2015, 92(6): 062208
- [55] Masschaele K, Franssaer J, Vermant J. Flow-induced structure in colloidal gels: Direct visualization of model 2D suspensions. *Soft Matter*, 2011, 7(17): 7717
- [56] Fall A, Bertrand F, Ovarlez G, et al. Yield stress and shear banding in granular suspensions. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(17): 178301
- [57] Madraki Y, Oakley A, Nguyen le A, et al. Shear thickening in dense non-Brownian suspensions: Viscous to inertial transition. *J Rheol*, 2020, 64(2): 227
- [58] Richards J A, Guy B M, Blanco E, et al. The role of friction in the yielding of adhesive non-Brownian suspensions. *J Rheol*, 2020, 64(2): 405
- [59] Lobry L, Lemaire E, Blanc F, et al. Shear thinning in non-Brownian suspensions explained by variable friction between particles. *J Fluid Mech*, 2019, 860: 682
- [60] Guazzelli É, Pouliquen O. Rheology of dense granular suspensions. *J Fluid Mech*, 2018, 852: P1
- [61] Guy B M, Hermes M, Poon W C K. Towards a unified description of the rheology of hard-particle suspensions. *Phys Rev Lett*, 2015, 115(8): 088304
- [62] Ovarlez G, Bertrand F, Rodts S. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging. *J Rheol*, 2006, 50(3): 259
- [63] Kerisit S. Water structure at hematite-water interfaces. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2011, 75(8): 2043
- [64] Murray J S, Politzer P. Hydrogen bonding: A Coulombic σ -hole interaction. *J Indian I Sci*, 2020, 100(1): 21
- [65] Fuerstenau D W, Pradip. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Adv Colloid Interface Sci*, 2005, 114-115: 9
- [66] Shen Y R, Ostroverkhov V. Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: Polar orientation of water molecules at interfaces. *Chem Rev*, 2006, 106(4): 1140
- [67] Xi Z Z. Electromotion phenomena of cement particle and study of foam concrete. *Concrete*, 2000(11): 48
(习志臻. 水泥颗粒的电动现象及泡沫混凝土的研究. 混凝土, 2000(11): 48)
- [68] Israelachvili J N. Forces between surfaces in liquids. *Adv Colloid Interface Sci*, 1982, 16(1): 31
- [69] Yeşilbaş M, Boily J F. Particle size controls on water adsorption and condensation regimes at mineral surfaces. *Sci Rep*, 2016, 6: 32136
- [70] Jabłoński M. Intramolecular hydrogen bonding 2021. *Molecules*, 2021, 26(20): 6319
- [71] Kebede G, Mitev P D, Broqvist P, et al. Hydrogen-bond relations for surface OH species. *J Phys Chem C*, 2018, 122(9): 4849
- [72] Yamakata A, Osawa M. Cation-dependent restructure of the electric double layer on CO-covered Pt electrodes: Difference between hydrophilic and hydrophobic cations. *J Electroanal Chem*, 2017, 800: 19
- [73] Wong P L, Huang P, Meng Y. The effect of the electric double layer on a very thin water lubricating film. *Tribol Lett*, 2003, 14(3): 197
- [74] Joshi N, Romanias M N, Riffault V, et al. Investigating water adsorption onto natural mineral dust particles: Linking DRIFTS experiments and BET theory. *Aeolian Res*, 2017, 27: 35
- [75] Morag J, Dishon M, Sivan U. The governing role of surface hydration in ion specific adsorption to silica: An AFM-based account of the hofmeister universality and its reversal. *Langmuir*, 2013, 29(21): 6317
- [76] Johansen R T. Water-vapor adsorption on clays. *Clays Clay Miner*, 1957, 6(1): 249
- [77] Ruckenstein E, Manciu M. The coupling between the hydration and double layer interactions. *Langmuir*, 2002, 18(20): 7584
- [78] Jiang E, Huo J, Luo Y, et al. Influence of electric field on nanoconfined proton behaviours: A molecular dynamics

- simulation. *J Mol Liq*, 2020, 319: 114113
- [79] Li H L, Xu W N, Jia F F, et al. Correlation between surface charge and hydration on mineral surfaces in aqueous solutions: A critical review. *Int J Miner Metall Mater*, 2020, 27(7): 857
- [80] Karaborni S, Smit B, Heidug W, et al. The swelling of clays: Molecular simulations of the hydration of montmorillonite. *Science*, 1996, 271(5252): 1102
- [81] Osipov V I. Nanofilms of adsorbed water in clay: Mechanism of formation and properties. *Water Resour*, 2012, 39(7): 709
- [82] Ranieri U, Giura P, Gorelli F A, et al. Dynamical crossover in hot dense water: The hydrogen bond role. *J Phys Chem B*, 2016, 120(34): 9051
- [83] Berenguer R A, Lima N B, Lima V M E, et al. The role of hydrogen bonds on the mechanical properties of cement-based mortars applied to concrete surfaces. *Cem Concr Compos*, 2021, 115: 103848
- [84] Sanders S E, Vanselow H, Petersen P B. Water at surfaces with tunable surface chemistries. *J Phys Condens Matter*, 2018, 30(11): 113001
- [85] Donose B C, Vakarelski I U, Higashitani K. Silica surfaces lubrication by hydrated cations adsorption from electrolyte solutions. *Langmuir*, 2005, 21(5): 1834
- [86] Gumulya M M, Horsley R R, Wilson K C, et al. A new fluid model for particles settling in a viscoplastic fluid. *Chem Eng Sci*, 2011, 66(4): 729
- [87] Chen Y S, Zhang W, Yu L. Hydrogen bonding slows down surface diffusion of molecular glasses. *J Phys Chem B*, 2016, 120(32): 8007
- [88] Yamaguchi T. Structural origin of shear viscosity of liquid water. *J Phys Chem B*, 2018, 122(3): 1255
- [89] Perticaroli S, Mostofian B, Ehlers G, et al. Structural relaxation, viscosity, and network connectivity in a hydrogen bonding liquid. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(38): 25859
- [90] Koos E, Willenbacher N. Capillary forces in suspension rheology. *Science*, 2011, 331(6019): 897
- [91] Papadopolou A, Gillissen J J J, Tiwari M K, et al. Effect of particle specific surface area on the rheology of non-Brownian silica suspensions. *Materials*, 2020, 13(20): 4628
- [92] Blanc F, D'Ambrosio E, Lobry L, et al. Universal scaling law in frictional non-Brownian suspensions. *Phys Rev Fluids*, 2018, 3(11): 114303
- [93] Katainen J, Paajanen M, Ahtola E, et al. Adhesion as an interplay between particle size and surface roughness. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 304(2): 524
- [94] Xing B D, Fan W Y, Lyu Y C, et al. Influence of particle mineralogy and size on the morphological characteristics of mineral fillers. *J Mater Res Technol*, 2021, 15: 3995
- [95] Udvardi B, Kovács I J, Fancsik T, et al. Effects of particle size on the attenuated total reflection spectrum of minerals. *Appl Spectrosc*, 2017, 71(6): 1157
- [96] Long H C, Xia J X, Cao B. Quantitative analysis on water status in coal-water slurry based on low field nuclear magnetic resonance technology. *J Sediment Res*, 2018, 43(3): 44
(龙海潮, 夏建新, 曹斌. 基于低场核磁共振技术的水煤浆水分状态与定量分析. 泥沙研究, 2018, 43(3): 44)
- [97] Quezada G R, Rozas R E, Toledo P G. Molecular dynamics simulations of quartz (101)-water and corundum (001)-water interfaces: Effect of surface charge and ions on cation adsorption, water orientation, and surface charge reversal. *J Phys Chem C*, 2017, 121(45): 25271
- [98] Min F F, Peng C L, Song S X. Hydration layers on clay mineral surfaces in aqueous solutions: A review/warstwy uwodnione Na powierzchni minerałów ilastych W roztworach wodnych: Przegląd. *Arch Min Sci*, 2014, 59(2): 489
- [99] Dusek U, Frank G P, Hildebrandt L, et al. Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science*, 2006, 312(5778): 1375
- [100] Franks G V. Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes: Isoelectric point shift and additional attraction. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 249(1): 44
- [101] Kilpatrick J I, Loh S H, Jarvis S P. Directly probing the effects of ions on hydration forces at interfaces. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(7): 2628
- [102] DeWalt-Kerian E L, Kim S, Azam M S, et al. pH-dependent inversion of hofmeister trends in the water structure of the electrical double layer. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(13): 2855
- [103] Oh M I, Gupta M, Oh C I, et al. Understanding the effect of nanoconfinement on the structure of water hydrogen bond networks. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(47): 26237
- [104] Rehl B, Gibbs J M. Role of ions on the surface-bound water structure at the silica/water interface: Identifying the spectral signature of stability. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(11): 2854
- [105] Cheng H Y, Wu S C, Li H, et al. Influence of time and temperature on rheology and flow performance of cemented paste backfill. *Constr Build Mater*, 2020, 231: 117117
- [106] Churayev N V, Sobolev V D, Zorin Z M. Measurement of viscosity of liquids in quartz capillaries. *Spec Discuss Faraday Soc*, 1970, 1: 213
- [107] Zhuravlev L T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2000, 173(1-3): 1
- [108] Raghavan S R, Walls H J, Khan S A. Rheology of silica dispersions in organic liquids: new evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding. *Langmuir*, 2000, 16(21): 7920
- [109] Arshad M, Maali A, Claudet C, et al. An experimental study on the role of inter-particle friction in the shear-thinning behavior of non-Brownian suspensions. *Soft Matter*, 2021, 17(25): 6088
- [110] Miller J D, Wang X M, Jin J Q, et al. Interfacial water structure and the wetting of mineral surfaces. *Int J Miner Process*, 2016, 156: 62
- [111] Leighton D, Acrivos A. The shear-induced migration of particles

- in concentrated suspensions. *J Fluid Mech*, 1987, 181: 415
- [112] Morris J F. A review of microstructure in concentrated suspensions and its implications for rheology and bulk flow. *Rheol Acta*, 2009, 48(8): 909
- [113] Tanner R I, Dai S C. Particle roughness and rheology in noncolloidal suspensions. *J Rheol*, 2016, 60(4): 809
- [114] Wilms P, Hinrichs J, Kohlus R. Macroscopic rheology of non-Brownian suspensions at high shear rates: The influence of solid volume fraction and non-Newtonian behaviour of the liquid phase. *Rheol Acta*, 2022, 61(2): 123
- [115] Blanc F, Peters F, Lemaire E. Local transient rheological behavior of concentrated suspensions. *J Rheol*, 2011, 55(4): 835
- [116] Olanrewaju K O, Bae T H, Nair S, et al. The rheology of suspensions of porous zeolite particles in polymer solutions. *Rheol Acta*, 2014, 53(2): 133