

硫化矿石堆自热的混沌特征

伍智伟, 潘伟, 吴超, 李孜军, 李明, 刘正洲, 冯宴熙

(中南大学 资源与安全工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 为揭示硫化矿石堆非稳态自热过程的混沌特征, 以某硫铁矿矿石样品为实验材料, 应用自主设计的实验装置, 室内模拟矿石堆非稳态自热过程。通过小波变换、三维相图分析、功率谱分析和最大 Lyapunov 指数计算, 对表征矿石堆自热过程的温度序列进行研究。研究表明: 硫化矿石堆自热是一个混沌演化过程; 随着深度增大, 矿石堆混沌程度呈先增大后减小的趋势; 最大 Lyapunov 指数与平均升温率呈正相关性, 可基于最大 Lyapunov 指数对矿石堆不同区域的自燃倾向性进行评价。

关键词: 硫化矿石堆; 自热过程; 混沌特征; 最大 Lyapunov 指数

中图分类号: TD75

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2019)02-0368-07

Chaotic characteristics of self-heating of sulfide ore heap

WU Zhiwei, PAN Wei, WU Chao, LI Zijun, LI Ming, LIU Zhengzhou, FENG Yanxi

(School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To reveal the chaotic characteristics of unsteady self-heating process of sulfide ore heap, ore samples from a pyrite mine in China were taken as experimental materials and the unsteady self-heating process of ore heap was simulated in laboratory with the experimental autonomous designed apparatus. Temperature series that characterized self-heating process of the ore heap were researched through the wavelet transform, 3D phase diagram analysis, power spectrum analysis and extraction of the maximum Lyapunov exponent. The results show that self-heating of sulfide ore heap is a chaotic evolution process. As the depth increases, the chaotic degree of ore heap increases at first and then decreases. The maximum Lyapunov exponent has a positive correlation with the increase of temperature. Therefore, it can be used to evaluate spontaneous combustion tendency of different regions in the ore heap.

Key words: sulfide ore heap; self-heating process; chaotic characteristics; the maximum Lyapunov exponent

硫化矿石自燃火灾是一种频繁发生于高硫矿山的灾害事故, 对矿山的安全生产造成极大威胁^[1-3]。据统计, 我国有 20%~30% 的硫铁矿山、5%~10% 的有色金属或多金属硫化矿山存在自燃火灾的危险^[4]。将已有

研究进行归类分析, 可知目前国内外对硫化矿石自燃的研究主要集中在自燃机理、自燃倾向性评价和自燃的防控技术等方面^[5-10], 如: PAYANT 等^[11]通过实验证实硫化矿物之间的电流交互作用可以增强自热效

收稿日期: 2018-03-05; 修回日期: 2018-05-22

基金项目(Foundation item): 国家重点研发计划项目(2018YFC0808404); 国家自然科学基金资助项目(51304238, 51534008, 51674289); 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室基金资助项目(ustbmslab201805); 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2018zzts074)(Project(2018YFC0808404) supported by the National Key R&D Program of China; Projects(51304238, 51534008, 51674289) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(ustbmslab201805) supported by the Foundation of Key Laboratory of Ministry of Education of China for Efficient Mining and Safety of Metal Mines; Project(2018zzts074) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University)

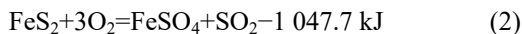
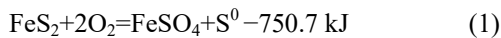
通信作者: 潘伟, 博士, 副教授, 从事矿山安全、环境保护等研究; E-mail: panwei2012@csu.edu.cn

果; YANG 等^[12]通过开展机械活化实验, 发现力学作用使硫化矿石的化学反应活性得到增强, 进而提出一种解释硫化矿石自燃的机械活化机理; DAI 等^[13]提出了一种评价硫化矿石自热速率的实验方法, 进而对抑制矿石自热的相关因素进行研究; WANG 等^[14]通过在实验室内开展细菌脱硫柱浸实验, 发现脱硫后矿石自燃倾向性显著减弱。硫化矿石是非常复杂的散体介质, 矿石在氧化自热过程中受多场(温度场、生物场、电场等)和多因素(矿物成分、含水率、散热条件等)的非线性耦合作用, 决定了硫化矿石堆自热可能产生混沌, 因此, 应用混沌动力学理论研究硫化矿石堆自热特征, 并将研究结果反馈给生产实践具有重要的理论意义和实际应用价值。目前, 人们关于硫化矿石堆自热混沌特征方面的研究很少。在硫化矿石堆氧化自热过程中, 矿石堆温度是表征自热状态的一个重要物理量。为此, 本文作者以从国内某硫铁矿采集的矿石样品作为实验材料, 应用自主设计的实验装置测定模拟矿石堆多个测点的温度变化序列。对于小波变换后的实测温度序列, 采用三维相图分析、功率谱分析和最大 Lyapunov 指数提取, 以揭示硫化矿石堆自热混沌特征。

1 硫化矿石堆自热模拟实验

1.1 实验原理

硫化矿石氧化是放热反应, 释放的化学反应热是矿石自燃的主要诱因。以黄铁矿为例, 部分氧化反应模式如下^[15]:



1.2 实验材料

实验矿样取自国内某硫铁矿。该矿山在开采过程中多次发生矿石自燃现象, 严重影响矿山生产及井下作业人员的生命健康安全。采用多点采样的方式, 共采集 9 种典型矿样, 根据化学成分分析结果, 可知矿样中含硫量平均为 35.57%。通过在实验室内开展矿石自热特性实验, 最终选取 1 种自热倾向性较强的矿样作为实验材料。图 1 所示为该矿样的光学显微组织, 主要金属矿物为黄铁矿, 含硫量为 40.70%, 颗粒粗大, 平均粒径约为 1 mm, 裂理发育, 呈块状产出。

将矿样破碎至粒径小于 10 mm, 并进行筛分。表

1 所示为堆筑的模拟矿石堆粒度组成, 测得其平均空隙率约为 28.76%。

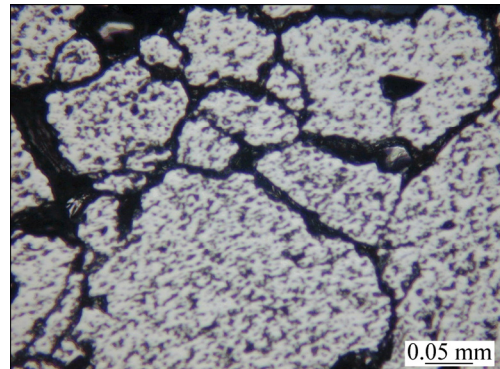


图 1 矿样光学显微组织

Fig. 1 Photomicrograph of ore sample

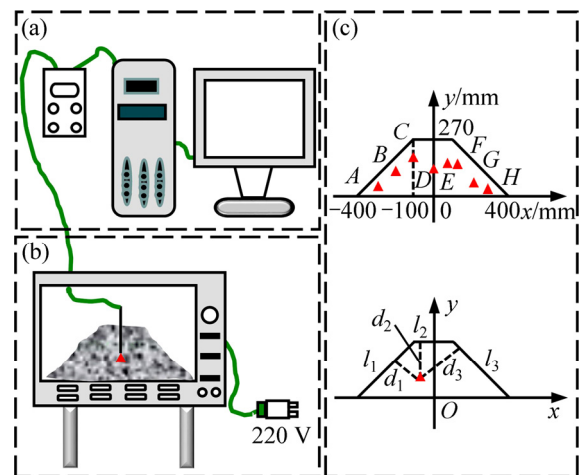
表 1 模拟矿石堆粒度组成

Table 1 Particle size distribution of simulated ore heap

粒径/mm	质量分数/%
<0.15	10.46
[0.15, 0.50)	28.17
[0.50, 1.00)	19.57
[1.00, 5.00)	26.48
[5.00, 10.00)	15.32

1.3 实验装置及方案

图 2 所示为实验装置示意图, 由温度数据采集、温度控制以及模拟矿石堆等部分组成。由于硫化矿石在自然环境中氧化升温缓慢, 本次实验采用可编程式高温试验箱加热来诱导矿石自热, 初始温度设为 40 °C,



(a) 温度数据采集; (b) 温度控制; (c) 测点布置

图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

平均加热速率为 0.7~0.8 °C/min。实验时将含水率为 5%的矿石颗粒堆置于 1 个长×宽×高为 880 mm×40 mm×360 mm 的槽体模型内,模型的长宽比为 22:1,高宽比也达 9:1,故该模型可视为二维模型。模拟矿石堆形状近似为等腰梯形,其上底、下底、高分别为 200, 800 和 270 mm。在模拟矿石堆内随机布设 8 个测点,编号依次为 A~H。测点温度采用多点接触式测温仪进行测定,测定时间间隔为 1 min。各个测点的坐标如表 2 所示。根据点到直线的距离公式求出各个测点到模拟矿石堆 3 个边界(l_1 、 l_2 和 l_3)的最小距离即为测点深度 d 。

表 2 测点坐标

Table 2 Coordinates of measuring points

测点	坐标/mm
A	(-300, 50)
B	(-200, 100)
C	(-100, 180)
D	(0, 110)
E	(80, 150)
F	(120, 140)
G	(220, 60)
H	(310, 20)

2 研究方法及流程

采用定性和定量相结合的研究方法对采集的模拟矿石堆温度序列进行分析,揭示由温度序列表征的矿石堆自热过程的混沌特征。首先应用三维相图和功率谱分析法对序列的混沌特性进行定性识别,进而提取最大 Lyapunov 指数 λ_{\max} 进行混沌定量辨识,最后基于计算得出的 λ_{\max} 对矿石堆自热混沌特征进行分析。采用的计算方法包括改进的自相关函数法^[16]、FFT 变换^[17]、G-P 算法^[18]和小数据量算法^[19]等,具体计算步骤见文献[16-19]。

在研究硫化矿石堆非稳态自热过程时,温度增量序列比实测温度序列更有意义,因为温度增量序列更能体现自热过程的非线性作用。引入小波分析技术对各个测点温度增量序列进行小波分解与重构,在一定程度上消除高温试验箱加热对矿石堆自热的影响^[20]。为了使各个测点的高频重构序列具有可比性,分别将其标准化,对标准化后的序列进行混沌分析。图 3 所示为研究流程示意图。

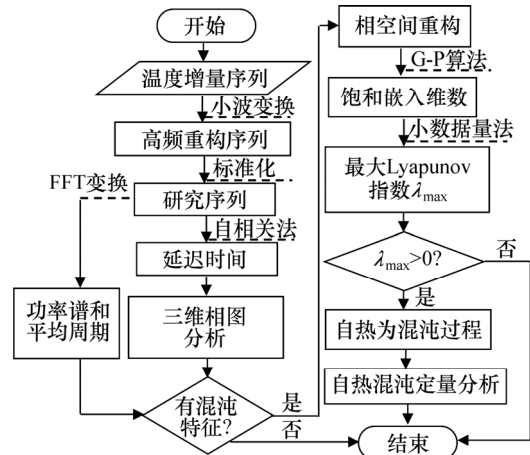


图 3 研究流程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of research flow

3 硫化矿石堆自热混沌识别

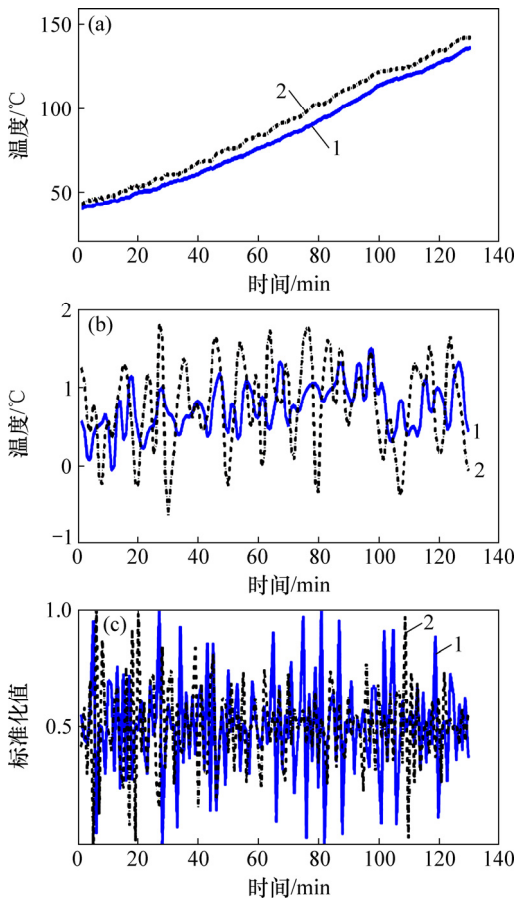
3.1 自热三维相图分析

根据小波选取准则^[21],选用 rbio1.3 函数对各个测点的温度增量序列进行小波分解。将第 1 层分解得到的高频系数进行小波重构,然后将高频重构序列标准化作为研究序列。测点 A 和 B 的小波变换结果见图 4。从图 4 可知:实测温度序列的变化趋势基本一致,差异不明显;低频重构序列反映的是高温试验箱升温对矿石堆不同测点温度变化的影响,波动特征大体一致,差异性体现在温度升降幅度有所不同;高频重构序列含有更丰富细节,可有效放大矿石堆不同测点自热过程的微弱差别。

基于改进的自相关函数法计算各个测点研究序列的延迟时间,在此基础上进行三维相空间重构得到三维相图。对三维相图进行分析发现:尽管各个测点的相轨迹形态有所差异,但具有共同特点,即相轨迹始终局限于有限区域,显示出整体稳定而局部不稳定的运动状态,与随机系统的完全无序及周期系统的稳定极限环有显著差别,具有典型的混沌特征。图 5 所示为测点 A 和 B 的三维相图,计算得到这 2 个测点研究序列的延迟时间均为 1 min。

3.2 自热功率谱分析

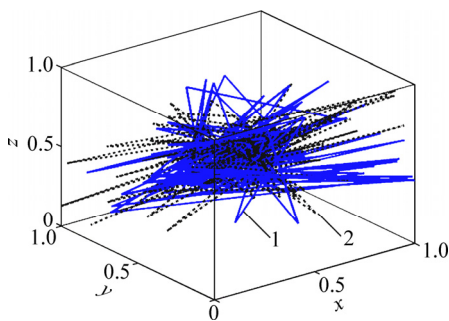
对各个测点的研究序列进行 FFT 变换求出功率谱,可以定性识别由温度序列表征的矿石堆自热混沌特性。对所有测点的功率谱曲线进行分析发现:各个测点的功率谱均具有连续性、噪声背景和宽峰特征,表明硫化矿石堆自热会产生混沌运动;此外,不同测点的功率谱也有显著差别;测点深度越小,功率谱波动越大,其原因可能是越接近矿石堆表层,矿石越容



(a) 实测序列; (b) 低频重构序列;
(c) 标准化后的高频重构序列
1—测点 A; 2—测点 B。

图4 测点 A 和 B 小波变换结果

Fig. 4 Wavelet transform results of measuring points A and B



1—测点 A; 2—测点 B。

图5 测点 A 和 B 的三维相图

Fig. 5 3D phase diagram of measuring points A and B

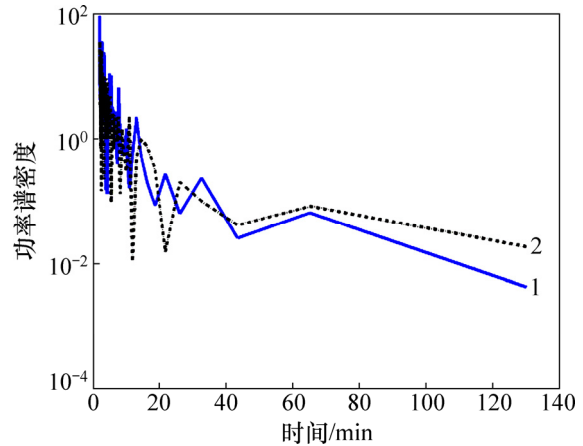
易得到加热并加速氧化自热反应, 使得系统释放的能量增大。图6所示为测点 A 和 B 的时间-功率谱曲线, 计算得到两测点研究序列的平均周期均为 2 min。

3.3 自热最大 Lyapunov 指数提取

最大 Lyapunov 指数 λ_{\max} 反映动力学系统由于初始条件微弱变化导致的相轨迹变化程度。 λ_{\max} 为正,

表明是混沌系统, 数值越大, 混沌程度越大。计算各个测点研究序列的 λ_{\max} 可以定量识别硫化矿石堆自热混沌特性。

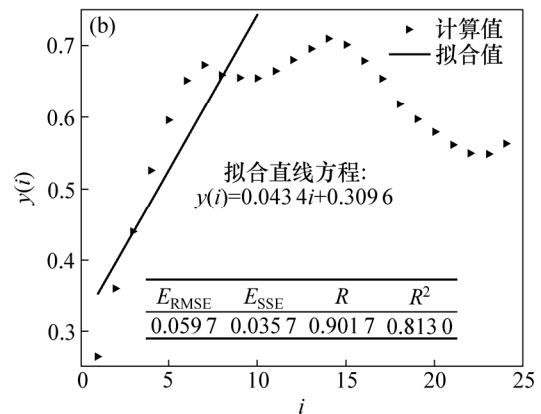
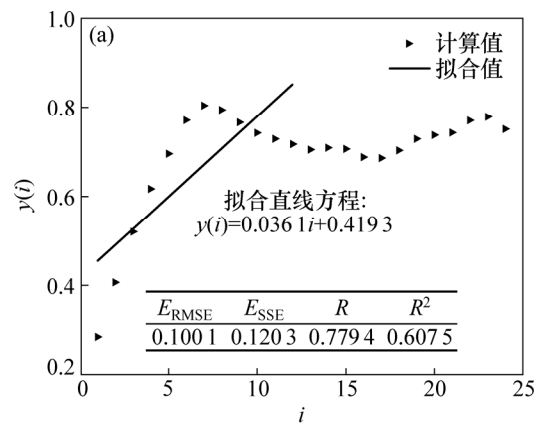
λ_{\max} 计算结果表明: 各测点的 λ_{\max} 介于 0.008 9~0.079 6, 据此可定量判定硫化矿石堆自热是一个混沌演化过程。图7所示为测点 A 和 B 的 λ_{\max} 计算结果,



1—测点 A; 2—测点 B。

图6 测点 A 和 B 的时间-功率谱曲线

Fig. 6 Time-power spectrum curves of measuring points A and B



(a) 测点 A; (b) 测点 B

图7 测点 A 和 B 的 λ_{\max} 计算结果

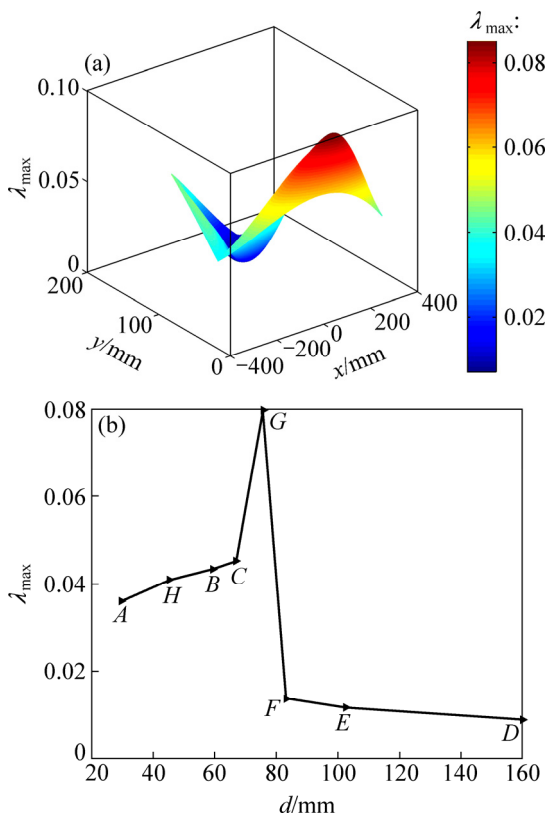
Fig. 7 Calculation results of λ_{\max} of measuring points A and B

图中拟合直线斜率即为所求 λ_{\max} , 分别为 0.036 1 和 0.043 4(图 7 中, $i, y(i), E_{\text{RMSE}}, E_{\text{SSE}}$ 和 R 分别表示离散时间步数、距离自然对数均值、均方差、残差平方和、相关系数。

4 硫化矿石堆自热混沌定量分析

4.1 硫化矿石堆混沌程度的空间差异

图 8 所示为硫化矿石堆混沌程度的空间差异。由图 8 可知随着深度增大, λ_{\max} 呈先增大后减小的趋势: 在 CG 段, λ_{\max} 指数增幅达 75.52%; 在 GF 段, λ_{\max} 大幅度减小, 减幅为 82.79%。由此可见: 随着深度增大, 矿石堆混沌程度呈先增大后减小的趋势。其主要原因在于: 随着深度增大, 矿石堆内由于散热条件变差, 矿石自热效果变得越明显, 因此, 混沌程度逐渐增大; 但当深度超过某临界值时, 由于深部矿石孔隙率越来越小, 通风阻力变大, 氧含量较低, 矿石很难产生明显自热, 因此, 混沌程度逐渐减小。



(a) λ_{\max} 空间分布; (b) $d-\lambda_{\max}$ 关系曲线

图 8 矿石堆混沌程度的空间差异

Fig. 8 Spatial difference of chaotic degree of ore heap

4.2 硫化矿石堆自热程度与混沌的关系

图 9 所示为各个测点的升温幅度 θ 与 λ_{\max} 的关系曲线。由图 9 可知: 随着 θ 增大, λ_{\max} 也随之增大, 即 λ_{\max} 与 θ 呈正相关性。该现象可基于传热学原理从微观层面进行解释: 硫化矿石堆作为一种典型的多孔介质, 矿石堆内部的空气流速不大, 因此, 矿石堆内传热过程主要是由矿石与气体的微观粒子运动而引起的热量传递来控制。 θ 越大, 表明微观粒子运动越剧烈, 所以, λ_{\max} 就越大, 证实了矿石堆混沌程度是氧化自热反应剧烈程度的一种度量。据此, 可采用 λ_{\max} 来评价矿石堆自热危险程度, 并认为 λ_{\max} 越大的区域, 矿石自燃倾向性就越大。

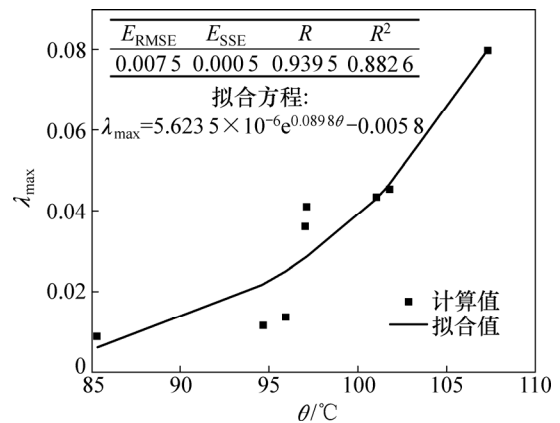


图 9 $\theta-\lambda_{\max}$ 关系曲线

Fig. 9 $\theta-\lambda_{\max}$ curves

目前, 矿山生产中常采用升温幅度或平均升温率作为评价矿石堆自热危险程度的指标, 与矿石堆内 SO_2 浓度相比, 升温幅度和平均升温率更为直观且更易于测定。但是, 本课题组通过现场试验发现, 矿石堆在氧化自热孕育期(温度小于 32°C 时)升温效果并不明显, 在该阶段内矿石堆的平均升温率小于 $0.5^\circ\text{C}/\text{d}$, 矿石堆内不同区域的温度差别不大。甚至在特定时段内, 自燃倾向性较小区域的升温幅度会大于自燃倾向性较大区域的升温幅度, 因此, 若以升温幅度或平均升温率作为评价指标不仅可能导致区分度不高, 甚至可能出现误判。此外, 基于升温幅度或平均升温率的评价方法需要人为地选择评价时段, 这样会增大评价过程中的主观性。与该方法相比, 基于 λ_{\max} 的评价方法更为客观。这是因为, 对于一个确定的混沌演化过程而言, 其典型的非线性特征参数 λ_{\max} 是唯一的, 只要表征该演化过程的时间序列满足一定长度, 即可通过相关算法近似计算得到。需要说明的是, 矿石组分、粒度分布等因素对硫化矿石自热过程有一定的影响, 因此, 研究结论的普适性有待进一步验证。

5 讨论

硫化矿石堆是复杂的开放系统,与外部环境不断进行着能量、物质交换。矿石氧化自热是一种不可逆的过程,该过程存在着多场多因素的非线性耦合作用。从宏观上看,硫化矿石自燃是由矿石本身的物理化学性质及外部因素共同决定,内因是矿石氧化放热,良好的聚热升温环境是必要的外部条件,矿石温度升高又加速了氧化反应进程。随着时间推移,氧化自热过程被矿石堆系统的这种非线性耦合作用不断反馈放大,最终导致矿石达到着火点,引发矿石自燃火灾。

硫化矿石堆氧化自燃的特点决定了矿石堆自热过程会产生混沌运动。在室内模拟实验过程中发现一系列混沌现象:测点温度对高温试验箱环境温度等初始条件的变化异常敏感,初始条件的微小变化会使测定结果呈现较大分离;当初始条件相近时,测点短时期内的升温幅度相差不大,但长时期内升温幅度有较大差别;模拟矿石堆具有确定的几何尺寸和矿物组成,高温试验箱平均升温速率一定,在实验条件相对可控的情况下,测点温度却呈现较大的分散性、随机性及对初始条件的敏感依赖性。在现场生产实践中同样发现:矿石自燃对矿石的破碎程度、矿石堆的体积、堆放时间、环境温度和通风效果等初始条件的变化非常敏感。

通过室内模拟实验证实硫化矿石堆自热是一个混沌演化过程,这对于高硫矿石堆防火具有一定借鉴意义,可以基于混沌动力学理论优化硫化矿石堆自热升温预测模型,有效预测矿石堆自热发展趋势。此外,因为自热过程中的矿石堆系统是一个混沌系统,故不能对矿石堆的温度变化进行长期预测,可以通过加强通风、改变矿石堆堆形、减少堆矿量及堆放时间等措施,改变矿石堆系统的初始条件,根据混沌系统对初始条件的敏感依赖性来有效抑制矿石自燃火灾的发生。

6 结论

1) 各个测点的相轨迹始终局限于有限区域,显示出整体稳定而局部不稳定的运动状态,功率谱均具有连续性、噪声背景和宽峰特征, λ_{\max} 介于 0.008 9~

0.079 6,表明硫化矿石堆自热是一个混沌演化过程。

2) 硫化矿石堆混沌程度存在显著的空间差异,随着深度增大,混沌程度呈现先增大后减小的趋势。

3) 最大 Lyapunov 指数 λ_{\max} 与升温幅度呈正相关性,可基于 λ_{\max} 对矿石堆不同区域的自燃倾向性进行评价。

参考文献:

- [1] WU Chao, LI Zijun, YANG Fuqiang, et al. Risk forecast of spontaneous combustion of sulfide ore dump in a stope and controlling approaches of the fire[J]. Archives of Mining Science, 2008, 53(4): 565-579.
- [2] BARNABE N, EDWIN J, JAMES A F. Estimating activation energy from a sulfide self-heating test[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(15): 1645-1650.
- [3] LIU Hui, WU Chao, SHI Ying. Locating method of fire source for spontaneous combustion of sulfide ores[J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18(4): 1034-1040.
- [4] 李路铭, 吴超, 王立磊, 等. 流变-突变论在预防硫化矿自燃中的应用研究[J]. 中国安全科学学报, 2008, 18(2): 81-86.
LI Luoming, WU Chao, WANG Lilei, et al. Research and application of rheology-mutation theory in the prevention of sulfide ore spontaneous combustion[J]. China Safety Science Journal, 2008, 18(2): 81-86.
- [5] YANG Fuqiang, WU Chao, LI Zijun. Spontaneous combustion tendency of fresh and pre-oxidized sulfide ores[J]. Journal of Central South University, 2014, 21(2): 715-719.
- [6] ROSENBLUM F, NESSET J, MOON S, et al. Reducing the self-heating of sulphides by chemical treatment with lignosulfonates[J]. Minerals Engineering, 2017, 107: 78-80.
- [7] 谢正文, 吴超, 李孜军, 等. 基于信息熵和集对分析理论的硫化矿石自燃倾向性判定[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(15): 1858-1863.
XIE Zhengwen, WU Chao, LI Zijun, et al. Evaluation on spontaneous combustion tendency of sulfide ores based on entropy and set pair analysis theory[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2012, 43(15): 1858-1863.
- [8] LI Zijun, SHI Dongping, WU Chao, et al. Infrared thermography for prediction of spontaneous combustion of sulfide ores[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 3095-3102.
- [9] NGABE B, FINCH J A. Self-heating activation energy and specific heat capacity of sulphide mixtures at low temperature[J]. Minerals Engineering, 2014, 55: 154-161.
- [10] WU Chao. Test of chemical suppressants for fire prevention in mines with sulphide ores[J]. Mineral Resources Engineering,

- 2000, 9(2): 255–264.
- [11] PAYANT R, ROSENBLUM F, NESSET J, et al. The self-heating of sulfides:galvanic effects[J]. Minerals Engineering, 2012, 26: 57–63.
- [12] YANG Fuqiang, WU Chao. Mechanism of mechanical activation for spontaneous combustion of sulfide minerals[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 276–282.
- [13] DAI Zongfu. Development of an experimental methodology for sulphide self-heating studies and the self-heating tendency of Vale's Voisey's bay concentrator products[J]. Minerals Engineering, 2016, 92: 125–133.
- [14] WANG Hongjiang, XU Chaoshui, WU Aixiang, et al. Inhibition of spontaneous combustion of sulfide ores by thermopile sulfide oxidation[J]. Minerals Engineering, 2013, 49: 61–67.
- [15] 李孜军. 硫化矿石自燃机理及其预防关键技术研究[D]. 长沙: 中南大学资源与安全工程学院, 2007: 33–34.
- LI Zijun. Investigation on the mechanism of spontaneous combustion of sulphide ores and the key technologies for preventing fire[D]. Changsha: Central South University. School of Resources and Safety Engineering 2007: 33–34.
- [16] 于大鹏, 赵德有, 汪玉. 螺旋桨鸣音的混沌动力特性研究[J]. 声学学报, 2010, 35(5): 530–538.
- YU Dapeng, ZHAO Deyou, WANG Yu. Chaotic dynamics of propeller singing[J]. Acta Acustica, 2010, 35(5): 530–538.
- [17] 蒋依坛, 施洲, 蒲黔辉. 轻轨桥梁高墩结构动载试验与振动特性分析[J]. 铁道标准设计, 2016, 60(10): 67–71.
- JIANG Yitan, SHI Zhou, PU Qianhui. Dynamic test and analysis of vibration performance of light rail bridge high piers[J]. Railway Standard Design, 2016, 60(10): 67–71.
- [18] GRASSBERGER P, PROCACCIA I. Dimension and entropy of strange attractors from a fluctuating dynamic approach[J]. Physica D: Nonlinear Phenomena, 1984, 13(1/2): 34–54.
- [19] MICHAEL T R, JAMES J C, CARLO J D L. A practical method for calculating largest Lyapunov exponents from small data sets[J]. Physica D: Nonlinear Phenomena, 1993, 65(1/2): 117–134.
- [20] 潘伟, 吴超, 李孜军, 等. 硫化矿石诱导自燃过程及分阶段混沌特征[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(5): 1689–1696.
- PAN Wei, WU Chao, LI Zijun, et al. Induced spontaneous combustion process and chaotic characteristics by stages of sulfide ores[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2016, 47(5): 1689–1696.
- [21] 潘伟, 吴超, 李孜军, 等. 硫化矿石自热过程的分维特性[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 492–499.
- PAN Wei, WU Chao, LI Zijun, et al. Fractal dimension characteristics of self-heating process of sulfide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 492–499.

(编辑 陈灿华)