

硫化矿石堆自燃早期指标优选及预测方法

刘辉, 吴超, 潘伟, 石英

中南大学资源与安全工程学院, 国家金属矿安全科学技术研究中心, 长沙 410083

摘要 为研究硫化矿石自燃早期的氧化自热发展状况与规律, 并寻求最优识别指标, 对具有自燃倾向性的硫化矿石进行堆矿试验。试验结果表明, 在矿石氧化自热的孕育期、发展期和邻近自燃期, 氧浓度会有所减少, 总体在 17%~18% 间波动, 不能识别氧化所处的阶段; 只有在临近自燃期才能测出 SO_2 , 同样不能作为自燃早期的征兆; 矿堆温度的变化, 明显反映了矿石堆氧化、自热至自燃这一过程, 适宜作为早期预测矿石自燃的指标。应用指数曲线法建立了预测硫化矿石堆温度的数学模型。计算结果表明, 预测模型准确、直观地反映了硫化矿石氧化自热的孕育期、发展期和邻近自燃期 3 个阶段, 对矿石堆自燃火灾的早期预防有重要的理论价值和实践意义。

关键词 硫化矿石堆; 自燃早期; 指数曲线法; 指标优选

中图分类号 TD75

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)03-0046-05

Index Optimization and Forecast Model of Spontaneous Combustion of Sulfide Ore Dump During Early Stage

LIU Hui, WU Chao, PAN Wei, SHI Ying

School of Resources and Safety Engineering, National Research Center of Science and Technology for Metal Mines, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract This paper presents the experimental studies on the tendency of the spontaneous combustion of sulfide ore dump during early stage. It is shown that the oxygen concentration keeps almost unchanged in incubation period, development period and period near self-ignition, varying in a range of 17%~18%. In addition, the SO_2 concentration can be identified only in the period near self-ignition. However, the temperature variation of sulfide ore dump, as an obvious indicator in the process from oxidization and self-heating to self-ignition, proves to be the best index for predicting the tendency of the spontaneous combustion of sulfide ore dump. Based on a few existing temperatures data, it is possible to predict the temperatures by means of the exponential curve method and the results of prediction show that the forecast model is very effective. As a result, this model can be used in the mining safety and

security practice.

Keywords sulfide ore dump; spontaneous combustion during early stage; exponential curve method; index optimization

矿石自燃是硫化矿床开采中经常遇到的重大灾害之一。中国有大约 30% 的有色金属矿山、10% 的铁矿山 (主要是硫铁矿)、10% 的非金属建材矿山存在矿石自燃的隐患^[1]。矿石自燃不仅会造成矿石损失, 而且有时造成的生产困难会迫使矿山舍弃某些已做工程或更改采矿方法与工艺, 从而造成大量工程报废和资源浪费, 引起巨大经济损失。矿石自燃所产生的高温有毒气体会污染井下和地表环境, 降低劳动生产率, 影响工人的健康和生命安全。矿石氧化不但会改变矿石的性质、影响其质量、增加选矿难度和成本, 而且自燃时产生的酸性气体和酸性水会腐蚀井下各种设备, 这些酸性气体在火区开采时还可能引起炸药自爆和早爆事故等^[1-3]。硫化矿石自燃会引发一系列的安全与环境问题。迄今, 对硫化矿石的自然机理、自然倾向性、预防以及控制方法等方面进行了一些研究^[1-10], 但对硫化矿石堆自燃早期的监测与预测的研究较少, 方法也不尽相同。本研究对硫化矿石堆自燃的早期阶段进行试验分析, 筛选最佳指标, 并探索硫化矿石自燃早期特征的预测方法和变化规律。

1 自燃机理

对于硫化矿石自燃的机理, 目前尚未形成公认的认识, 比较认同的有物理机理、化学热力学机理、电化学机理 3 种观点^[1-3]。

收稿日期: 2008-12-05

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAK04B03)

作者简介: 刘辉, 博士研究生, 研究方向为资源与安全, 电子信箱: liuhui2003@126.com; 吴超 (通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: E520001585M), 教授, 研究方向为安全与环境保护, 电子信箱: wuchao@mail.csu.edu.cn

1) 物理机理:硫化矿石氧化过程可分为矿石破碎、氧化、聚热、升温、着火 5 个阶段,矿石块度、孔隙率、水渗透率对矿石氧化过程和速度有影响。

2) 化学热力学机理:硫化矿石自燃的机理是其氧化放热,硫化矿石在开采过程中的氧化与其在地表的自然氧化具有相同的化学反应变化过程。影响硫化矿石氧化的因素主要有矿物成份、温度、湿度等。

3) 电化学机理:硫化矿石的氧化是一种电化学过程,硫化物晶格间的某些缺陷或不完整性,在湿空气环境中产生了微电池作用,发生了氧化还原反应,在某种程序上类似于金属的腐蚀过程。

在矿井环境中,硫化矿石的氧化介质主要是空气和水。例如,黄铁矿(FeS_2)与空气和水接触时,将发生如下反应:



从上述反应式可知,硫化矿石氧化是一个放热反应过程。含硫化物的矿床一旦被坑道工程揭露,尤其爆破成松散

体后,氧化作用就不可避免。即使采场的温度为常温状态,随着氧化的进行,矿石的温度也可逐渐增高,而温度的升高进一步加速了氧化产物(如 H_2SO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等)的氧化速度,当氧化作用不断聚集的热量远远大于逸散热量时,将导致矿石自燃。因此,其自燃的本质特征首先体现在矿堆的内部温度上,因而对矿堆内部温度变化的掌控尤为重要。

2 矿堆温度测定

2.1 矿样取材

进行测试的矿堆必须具有自燃倾向性^[7-8]。可以通过对矿石自燃倾向性的研究和现场发生过自燃火灾的矿石种类进行调查,采样分析矿样的矿物成分和结构构造。矿样的矿物成分和结构构造通过物相显微分析系统确定,有代表性的矿相如图 1 所示。从图 1 可看出,实际的硫化矿石含有多种矿物,其晶体颗粒大小与形状、矿物之间结构构造等都有很大差异。通过分析,确定自燃可能性较大的矿石类型(如胶状黄铁矿、细颗粒黄铁矿等),然后在生产允许堆放的地点进行堆矿测试。

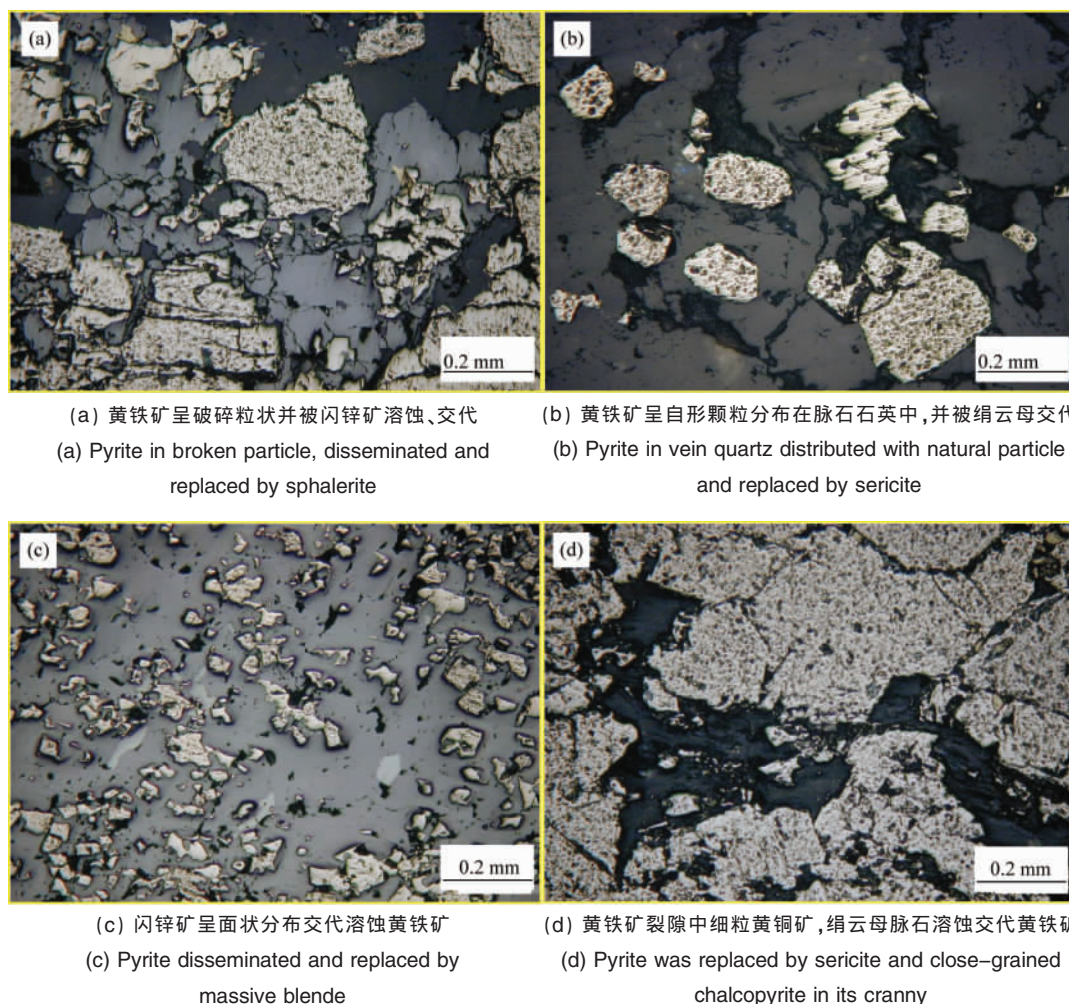
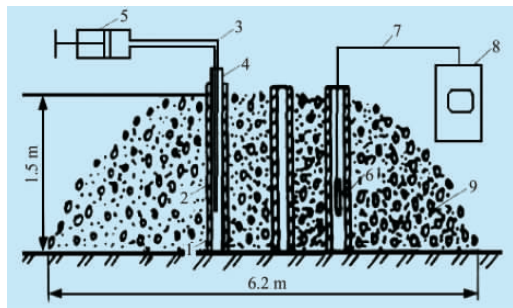


图 1 典型的矿相分析光片

Fig. 1 Typical photomicrographs of samples

2.2 矿堆描述

以本课题组在某矿 406 号采场进行的堆矿试验进行说明。试验用矿堆含胶状黄铁矿 60% (质量分数), 中细颗粒黄铁矿 40%; 矿石平均密度为 412 t/m^3 ; 矿石体积约 45 m^3 , 其堆放形状见图 2。该矿堆中块度直径大于 300 mm 的矿石占 30% (质量分数), 100~300 mm 的占 25%, 50~100 mm 的占 25%, 10~50 mm 的占 10%, 小于 10 mm 的占 10%。矿堆所在环境的风温为 $22\sim 23^\circ\text{C}$, 湿度大于 90%, 风速小于 0.1 m/s , 底板无积水, 但较潮湿。



1—钢管;2—钢管小孔;3—橡胶管;4—橡胶塞;5—气体样品采集器;6—温度传感器;7—电线;8—温度检测器;9—矿堆

图 2 矿堆测试装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of ore dump and measuring device

2.3 测定方法及仪器

矿堆温度的测定方法通常采用埋管取温法。在堆放矿堆的同时,在矿堆中插入数根管壁钻有多个小孔的钢管。采用半导体温度计测定矿堆中的温度,将半导体温度计的测温探头放于钢管中,并从上到下移动,即可在表头上读出矿石堆中从上到下的温度梯度。矿堆中的气体用比长式 O_2 和 SO_2 检知管测定。环境的相对湿度用普通干湿球温度计测定^[8]。

3 测定结果与分析

通过测定,获得矿堆中的温度、 SO_2 浓度变化规律曲线如图 3 所示。

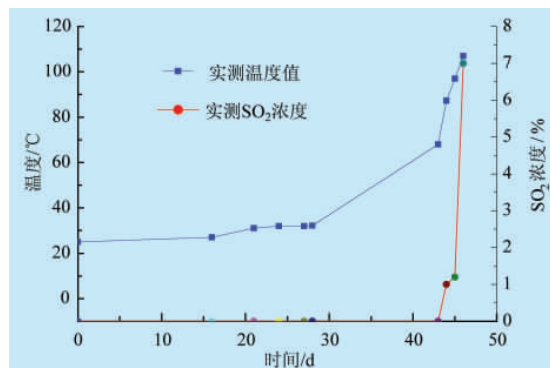


图 3 温度和 SO_2 浓度随时间变化曲线

Fig. 3 Concentration curves of temperature and SO_2

当矿堆温度低于 60°C , 测不出 SO_2 气体; 温度达到 $76\sim 80^\circ\text{C}$ 以后, 矿堆方释放出大量 SO_2 气体; 随着温度增加, SO_2 的

释放量剧增。试验结果表明,在矿堆氧化自热的孕育期和发展期均不能测出 SO_2 , 只有临近自燃期才可测出,并随着温度的增加而增加,说明 SO_2 气体是临近自燃期和发火期的产物,不能作为孕育期的征兆。

由于堆矿环境并非密闭空间,随着矿石堆温度的增加,热风压随之增加,空气向矿堆中的流速将随着温度的升高而增加,所以仍能保证矿石堆中氧的供给,使矿石堆中的氧浓度保持相对稳定。因此,矿石堆中氧气浓度基本上不随温度变化而发生较大波动,基本保持在 $17\%\sim 18\%$ 。上述情况说明,测定矿石堆中的氧浓度可知道矿石有氧化迹象,但并不能识别氧化处于什么阶段。

温度的变化,反映了硫化矿氧化的本质和程度,地质、采矿技术和气象因素等外界条件会影响温度变化。温度的变化在量的关系上与各阶段紧密相关,从图 3 的温度变化曲线可看到,矿堆温度的变化始终贯穿着矿石堆从氧化到自燃的整个过程,适宜作为早期预测矿石自燃的指标。因此,在硫化矿井中,只要系统测定矿岩中温度的变化,便可作为判定矿岩发火初期阶段的依据。

4 硫化矿石堆自燃的早期预测

采场硫化矿自燃不仅取决于矿石本身的氧化自燃性,而且与矿石的体积、块度、堆放形状、含湿量和传热散热等环境条件密切相关,但终归体现在矿堆温度的变化上。因此,测定矿堆的内部温度并对其发展趋势进行预测,对于把硫化矿石自燃火灾消灭于萌芽状态无疑具有重要意义。然而,由于观测的长期性以及矿山井下作业环境的特殊性,很难保持观测周期的一致性和良好的连续性。从图 3 实测温度值的散点图可观察到,温度值随时间变化呈指数增长,符合指数曲线增长特征。本研究拟建立指数曲线预测模型^[11],对矿堆的早期温度变化规律进行预测研究。

4.1 指数曲线预测模型

指数曲线预测法又称指数曲线外推法或简单外推法,是指对符合指数增长规律的一组观测数据,建立指数曲线方程,并据此作为预测的数学模型,来推测预测事件的未来发展趋势与状态的方法。

设有不等时距数列,时间序列 $T^{(0)}(i)=\{t_1, t_2, \dots, t_m\}$, 且有

$$x^{(0)}(t_i)=ae^{bt_i}+c \quad (1)$$

式中, $t_i=t_1, t_2, \dots, t_m$ (m 为原始数据序列个数)。因此,只要确定式(1)中 a, b, c 的值,即可建立相应的预测模型。

对于预测模型,要求估计值 $\hat{x}^{(0)}(t_i)$ 与原始值 $x^{(0)}(t_i)$ 越接近越好。因此,对于所有的原始数据,有近似方程组:

$$\begin{cases} x^{(0)}(t_1) \approx \hat{x}^{(0)}(t_1) = ae^{bt_1} + c \\ x^{(0)}(t_2) \approx \hat{x}^{(0)}(t_2) = ae^{bt_2} + c \\ \vdots \\ x^{(0)}(t_m) \approx \hat{x}^{(0)}(t_m) = ae^{bt_m} + c \end{cases} \quad (2)$$

式中, m 为已知的原始数列个数, 显然方程的个数 $m>3$, 方程的个数比待定的参数的个数 (a, b, c 3 个) 多。这样, 要解决的问题就变为找出一种适当的方法, 由这 m 个方程来确定出较为理想的 a, b, c 值, 进而得预测方程。

根据最小二乘法理论, 偏差平方和为

$$M=\sum_{i=1}^m[\hat{x}^{(0)}(t_i)-x^{(0)}(t_i)]^2=\sum_{i=1}^m[ae^{bt_i}+c-x^{(0)}(t_i)]^2$$

$$\begin{cases} \frac{\partial M}{\partial a}=\sum_{i=1}^m2|ae^{bt_i}+c-x^{(0)}(t_i)|e^{bt_i}=0 \\ \frac{\partial M}{\partial b}=\sum_{i=1}^m2|ae^{bt_i}+c-x^{(0)}(t_i)|t_ie^{bt_i}=0 \\ \frac{\partial M}{\partial c}=\sum_{i=1}^m2|ae^{bt_i}+c-x^{(0)}(t_i)|=0 \end{cases} \quad (3)$$

求解方程组(3), 分别获得 a, b, c 的估计值 $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$, 将所求出的 $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ 值代入等式(1), 得到指数曲线预测模型:

$$\hat{x}^{(0)}(t_i)=\hat{a}e^{\hat{b}t_i}+\hat{c} \quad (4)$$

4.2 硫化矿石堆的温度预测

利用所建预测模型, 对某矿 406 号采场测定获得的堆矿温度进行处理。依据指数曲线模型的求解过程, 分别求得 $\hat{a}=0.037, \hat{b}=1/6, \hat{c}=27.2$, 代入式(4), 得到该采场矿堆的预测模型为

$$\hat{x}^{(0)}(t_i)=0.037e^{t_i/6}+27.2$$

4.2.1 曲线模型检验

采用方差分析法, 对指数曲线模型进行检验, 具体结果见表 1。可以看出, 曲线模型显著有效, 预测模型成立。

表 1 指数曲线的方差分析					
Table 1 Variance analysis of exponential curve					
来源	平方和	自由度	均方	F 值	P>F
回归	38 424.7	3	12 808.2	1 058.9	2.05×10 ⁻⁹
残差	84.7	7	12.1		
总和	38 509.4	10			

4.2.2 曲线的拟合度

指数曲线拟合度采用可决系数 R^2 表示, R^2 越接近 1, 表示自变量对因变量的解释程度越高, 观察点在拟合曲线附近越密集, 曲线拟合得越好。通过计算可得

$$R^2=\frac{\sum_{i=1}^n[x^{(0)}(t_i)-\bar{x}][\hat{x}^{(0)}(t_i)-\bar{\hat{x}}]}{\sqrt{\sum_{i=1}^n(x^{(0)}(t_i)-\bar{x})^2}\sqrt{\sum_{i=1}^n(\hat{x}^{(0)}(t_i)-\bar{\hat{x}})^2}}=0.99$$

计算结果表明, 预测曲线与实测值的拟合效果很好, 所建立的预测模型科学、可靠。

4.3 预测结果分析

预测曲线和误差垂直线分别如图 4、图 5 所示, 具体的预

测结果及残差见表 2。计算结果表明, 平均预测误差为 5.5%, 符合模型预测精度。从图 4、表 2 可看出, 预测曲线与实测值的拟合效果较好, 可决系数达 0.99。预测曲线准确、直观反映了硫化矿石氧化自热的 3 个阶段, 即氧化自热孕育期(温度约 30℃ 以前)、氧化自热发展期(温度约 30~60℃ 以前)、临近自燃期(温度大于 60℃ 以后)。就该类矿石堆而言, 经过 40 d 后, 升温率急增, 达到 10~20℃/d, 并伴有大量的 SO₂ 气体放出。经预测模型计算, 到第 51 天, 矿堆温度已达 209.5℃。预测曲线表明, 对于该类硫化矿堆自燃的防治, 应从矿堆的第一阶段氧化自热阶段着手, 即堆矿后的第 1 个月内。当矿石堆中的温度接近急剧上升阶段时, 必须马上采取有效的措施(如快速出矿、铺开散热、灌水降温等)。对于本试验矿堆来说, 最好能在放矿后 30 d 内出矿。若让其温度升高到发展期和邻近自燃期才采取措施, 则增加了难度, 乃至到无法控制的局面。

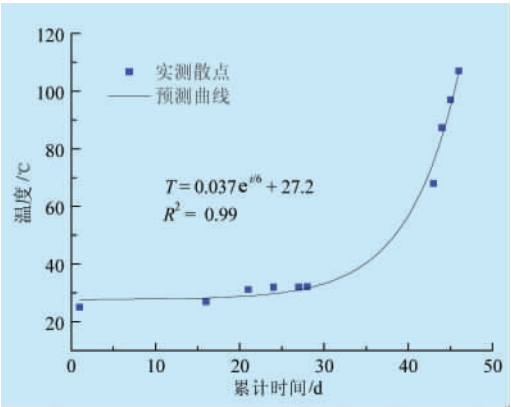


图 4 矿堆温度预测曲线

Fig. 4 Forecast curve of the temperature of sulfide ore dump

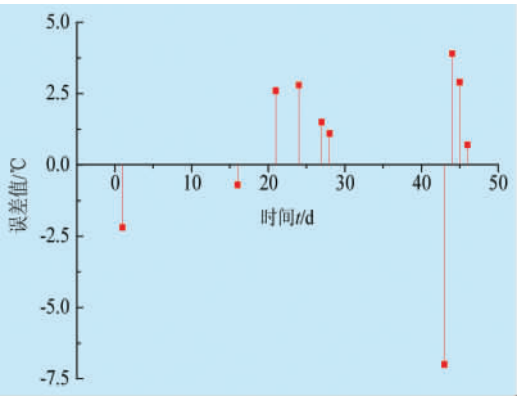


图 5 实测值与预测值的误差分布垂直线

Fig. 5 Vertical drop line of error distribution

与文献[10]所采用灰色预测模型比较, 指数曲线预测模型不用要求观测周期的一致性, 大大提高了预测模型的实用性及在矿山安全生产中的可操作性; 同时, 指数曲线预测模型能够准确、真切地反映硫化矿石氧化自热最后阶段的温度变化及发展趋势。

表 2 预测值与实测值的对比分析
Table 2 Comparison between measured
and forecast values

累计时间/d	实测值/℃	预测值/℃	残差/℃	相对误差/%
1	25	27.2	-2.2	8.8%
16	27	27.7	-0.7	2.6%
21	31.1	28.5	2.6	8.4%
24	32	29.2	2.8	8.8%
27	32	30.5	1.5	4.7%
28	32.2	31.1	1.1	3.4%
43	68	75.0	-7.0	10%
44	87.7	83.8	3.9	4.5%
45	97	94.1	2.9	2.9%
46	107	106.3	0.7	0.7%
51 ⁺		209.5		

注: +为预测未来值。
Note: + means prediction of the unknown value.

5 结论

1) 试验矿堆温度达到 76~80℃以后, 方释放出大量的 SO₂ 气体,表明 SO₂ 气体是临近自燃期和发火期的产物,不能作为孕育期的征兆;矿石堆中氧气浓度基本上不随温度变化而发生较大波动,保持在 17%~18%,不能识别氧化所处的阶段;矿石堆的温度变化贯穿矿石堆氧化、自热至自燃全过程,可选作判定矿堆发火初期阶段的依据,适宜作为早期预测矿石自燃的指标。

2) 指数曲线预测模型应用于硫化矿石堆温度预测,预测曲线拟合效果较好,能够准确、直观地反映硫化矿石氧化自热的 3 个阶段,且不用要求数据观测周期的一致性,大大提高了预测模型的实用性及在矿山安全生产中的可操作性。指数曲线预测模型的研究,对于提高硫化矿石自燃早期预测的理论与实践水平,乃至达到防治硫化矿自燃灾害,均具有重要意义。

参考文献 (References)

[1] 李明, 吴超, 李孜军. 多因素耦合条件下硫化矿自燃神经网络动态预测模型研究[J]. 中国安全科学学报, 2007, 17(8): 32-36.
Li Ming, Wu Chao, Li Zijun. *China Safety Science Journal*, 2007, 17(8): 32-36.

[2] Wu C, Li Z, Li M. Chemical thermodynamic mechanism of sulfide ores during oxidization and self-heating process[C]//Jing G, Gao J, Zhou A, et al. Proceedings of the 2007 International Symposium on Mining Safety Science and Technology. Beijing: Science Press, 2007: 2435-2439.

[3] Wu C, Li Z. A simple method for predicting the spontaneous combustion potential of sulfide ores at ambient [J]. *Transaction of Mining and Metallurgy Institute*, 2005,112(2): 125-128

[4] Rosenblum F, Spira P. Evaluation of hazard from self-heating of sulfide rock[J]. *CIM Bull*, 1995, 88(989): 44-49.

[5] Cranney D H. Assessing the hazards of blasting in reactive sulfide ores and the application of products to mitigate these hazards [C]//Proceedings

of the 28th Annual Institute on Mining Health, Safety and Research. Salt Lake City: American Institute of Mining and Metallurgy, 1997: 111-117.

[6] 阳富强, 吴超, 吴国珉, 等. 硫化矿石堆自燃预测预报技术 [J]. 中国安全科学学报, 2007, 17(5): 90-95.
Yang Fuqiang, Wu Chao, Wu Guoming, et al. *China Safety Science Journal*, 2007, 17(5): 90-95.

[7] 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, 2007.
Li Zijun. Investigation on the mechanism of spontaneous combustion of sulfide ores and the key technologies for preventing fire [D]. Changsha: Central South University, 2007.

[8] 吴超, 孟廷让. 高硫矿井内因火灾防治理论与技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
Wu Chao, Meng Tingrang. Theory and technology of the spontaneous combustion control of sulfide ores in mines [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.

[9] WU C, LI Z, Zhou B. Correlations among factors of sulfide ores in oxidation process at ambient temperature [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China: English Edition*, 2004, 14(1): 175-179.

[10] 许春明, 吴超, 陈沅江. 硫化矿石堆自燃的灰色预测研究 [J]. 安全与环境学报, 2008, 8(4): 125-127.
Xu Chunming, Wu Chao, Chen Yuanjiang. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(4): 125-127.

[11] 徐建华. 现代地理学中的数学方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
Xu Jianhua. Mathematical methods in contemporary geography [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.

(责任编辑 陈广仁)

·学术动态·

“第八届全国微型化学
实验研讨会暨第六届中学
微型实验研讨会”征文

中国微型实验(ML)研究与应用已蓬勃开展,取得了显著的教学效果和明显的经济与环保效益。为此,中国化学学会拟定于 2009 年 7 月下旬在内蒙古民族大学召开“第八届全国微型化学实验研讨会暨第六届中学微型实验研讨会”。

会议征文主要内容包括:具有推广价值的微型实验新方案、新仪器(含无机、有机、高分子、分析、物化和中小学自然科学的新 ML 的软硬件);微型实验在科学研究与工农业生产中的应用;在教学中采用 ML 经验总结与问题探讨;境外微型实验的新进展;深化 ML 的研究和加快 ML 推广应用步伐的有关问题的探讨。

征文截止日期为 2009 年 5 月。

联系方式: 内蒙古通辽市霍林河大街 22 号内蒙古民族大学学报编辑部(028043) 郑瑛,徐寿军;电子信箱:mindaxuebao@163.com, zirankexueban@126.com, cmlc28@gmail.com。