

文章编号: 0253 - 9993 (2005) 05 - 0585 - 04

氧在散体煤中的分形反应动力学研究

王继仁, 邓存宝, 洪 林

(辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 定义了散体煤的概念, 分析了散体煤的结构, 应用分形几何理论, 分析了氧气在分形散煤体中的运移规律, 推导了散体煤粒度分布维数、孔隙分形维数和粒度与孔隙分维的关系表达式. 引入分形概率密度的概念, 建立了氧气在散体煤中的分形扩散方程和散体煤颗粒分形表面氧气吸附速率方程.

关键词: 散体煤; 自然发火; 分形维数; 概率密度; 分形扩散; 分形吸附

中图分类号: TD752

文献标识码: A

Dynamics study on fractal reaction of oxygen in granular coal

WANG Ji-ren, DENG Cun-bao, HONG Lin

(Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Defined the concept of granular coal, and analyzed its structure. Analyzed the migration rule of oxygen in granular coal by fractal geometrical theory. And deduced the fractal dimensions of coal granule and porosity, and the relation of them. The fractal diffusion equation of oxygen in granular coal and the adsorptive velocity equation of oxygen on coal granule fractal surface were obtained on the basis of the concept of fractal probability density.

Key words: granular coal; spontaneous combustion; fractal dimension; fractal probability density; fractal diffusion; fractal adsorption

煤是一种由多种官能团、多种化学键组成的复杂的有机大分子. 煤的自然是一个非常复杂的物理化学变化过程, 其孕育、发生和发展包含着湍流流动、相变、传热、传质和复杂化学反应等, 是一种涉及物质、动量、能量和煤的化学结构在复杂多变的环境条件下相互作用的三维、多相、非定常、非线性、非平衡态的动力学过程. 该动力学过程与外部环境及其它干预因素等相互耦合, 是具有复杂性本质的科学研究对象. 煤的自然自燃是煤氧复合作用的结果^[1]. 煤的氧化自燃大都发生在散体煤中, 当空气渗入到松散煤体后, 空气中的氧气与煤分子表面的一些活性结构发生接触, 并在常温常压下发生复杂的物理化学作用, 产生并放出热量^[2]. 在一定的蓄热条件下, 放出的热量使煤体温度持续上升, 最终导致自燃. 而且散体煤中的粒度、孔隙和散粒的表面积存在明显的分形行为, 它们之间的分维数与氧气在散体煤中的运移和煤氧复合具有直接的关系. 因此研究氧在散体煤中的分形反应动力学对完善煤炭自燃理论、预测煤的自然发火期以及对易自燃煤的综合防治具有现实意义.

1 氧在分形散煤体中的运移分析

散体煤是指地下煤层在受到开采等外力的作用下, 煤层原有的完整性被破坏后, 由粒度大小不同的颗

收稿日期: 2005 - 04 - 02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50474010)

作者简介: 王继仁 (1956 -), 男, 辽宁昌图人, 教授, 博士生导师. Tel: 0418 - 3351061, E-mail: wangjr@lntu.edu.cn

粒共同组成的彼此联系的集合体。由于散体煤的颗粒、孔隙和颗粒表面具有不规则性、自相似性、模糊性和非线性等特点, 很难用传统的欧氏几何准确地表示, 更适合采用分形几何来描述。分形几何由于具有描述不规则几何结构的能力, 自从 Mandelbrot B.B. 于 1975 年提出分形几何概念以来, 分形理论在各个领域得到了广泛应用。笔者将从理论上推导散体煤颗粒、孔隙和颗粒表面分形热力学吸附模型。

(1) 散体煤的结构分析 散体煤的结构是指散体颗粒和孔隙的空间相互排列, 以颗粒间的联结特征的综合^[3]。按颗粒的排列及联结散体煤的结构分为单粒结构。散体煤的一个重要特征, 就是颗粒之间有更多的孔隙, 散粒的大小形状不同, 孔洞大小和连通性也不同, 粒径越大, 散粒之间的孔洞越大, 连通性也越大; 粒径越小, 细小的颗粒充填在大孔洞中, 降低了孔洞率, 减少了孔洞的不规则性, 孔洞变小, 连通性降低。散体煤的孔洞还随压实度的变化而改变。易自燃的散体煤, 从宏观上来看, 能引起自燃最重要的两个条件, 是具有连续不断的供氧条件和蓄热环境。对于散体煤的氧化自燃来说, 必然存在这样一个孔洞、粒径和表面, 既有利于氧气的扩散, 又能够蓄热, 还能使颗粒表面对氧吸附最大。

(2) 分形几何维数 分形理论研究的对象具有无标度和自相似的事物, 具有无标度性和自相似性结构的物体在几何上有一个重要的性质, 它们都可以用一个有效的空间维数来表示, 这是一个连续变化的数, 称为分形维数。在经典几何学中, 点是零维的, 曲线是一维的, 平面是二维的, 立体是三维的, 这种维数为整数, 记为 D_i 。而在分形几何中的分形维数 D_f 可以是整数, 也可以是分数, 它能更准确地描述曲线或图形的非规则特征。在 d 维空间中考虑一个 d 维几何对象, 把每个方向的尺寸都放大 L 倍, 就会得到一个 d 维体积为原来的 L^d 倍的几何体。对 $N = L^d$ 取对数, 得分形维数^[3] $D_f = \ln N / \ln L$, 其中 D_f 为 d 维几何对象的分形维数; L 为 d 维几何对象的每个方向尺寸的放大倍数; $N = L^d$ 为放大 L^d 后的几何体。分形维数表征了几何形体的不规则性程度大小, 几何形体越不规则, 分形维数 D_f 越大。

2 散体煤粒度、孔隙和表面分形

2.1 散体煤粒度分布的分形维数

散体煤粒度与频度服从 Weibull 分布, 即

$$m(r)/m_0 = 1 - \exp[-(r/r_0)^n], \quad (1)$$

式中, $m(r)$ 为所有尺寸小于 r 的散体煤颗粒质量之和; m_0 为全体颗粒的质量之和; r 为散体煤尺寸; r_0 为所有散体煤的平均尺寸; n 为常数幂指数。

若 $(r/r_0)^n$ 较小时, 则幂函数可以按 Taylor 进行展开并省去高阶项得

$$\exp[-(r/r_0)^n] = 1 - (r/r_0)^n. \quad (2)$$

由式 (1), (2) 得

$$m(r)/m_0 = (r/r_0)^n. \quad (3)$$

大量散体的统计数据表明, 特征线度大于 r 的颗粒数目 N 与 r 之间满足下列关系, 即

$$N = C/r^{D_g}, \quad (4)$$

其中 C 为比例常数; D_g 为粒度分布维数。对式 (3), (4) 取微分得

$$dm \sim r^{n-1} dr, \quad dN \sim r^{-D_g-1} dr \quad (5)$$

N 的增量与 m 的增量有以下关系

$$dN \sim r^{-3} dm. \quad (6)$$

由式 (5), (6) 可得散煤体粒度分布维数 $D_g = 3 - n$ 。许多关于颗粒大小与频度分布的实验研究表明, 散体粒度的分布具有分形行为。根据 Hartmann 测得, 散煤分形维数为 2.50^[4]。

2.2 散煤体孔隙分形维数

散体煤颗粒联结成的孔隙具有分形特征。设孔隙的特征半径为 R , 半径 $> R$ 的孔隙数为 $N_f(R)$, 则

$$N_f(R) = \int_R^\infty (R_i) dR_i \sim R^{-D_f}, \quad (7)$$

其中 D_f 为孔隙分形维数; $P(R_i)$ 为孔隙半径为 R 的分布函数。如果 $V(R)$ 为半径大于 R 的孔隙体积, V 为孔隙总体积, b 为常数幂指数, 则有 $[V(R)/V] \sim R^b$ 。

对式 (7) 和 $[V(R)/V] \sim R^b$ 微分且根据 $dN_f \sim R^{-D_f-1} dR$ 可得孔隙分布维数 $D_f = 3 - b$ 。

根据文献得散体煤孔隙与粒度的分维关系 $D_f = 2D_g / (D_g^2 - D_g) = 2$, 此式表明, 散体煤粒度分维越大, 颗粒越细, 细小的颗粒充填在大颗粒孔隙中, 降低了孔隙率, 因此孔隙的分维就越小。

3 分形散体煤中氧气的运移

散体煤中氧气运移方式主要是在分形介质中的渗流与扩散。本文只研究氧在分形散体煤中的扩散。

3.1 氧在分形散体煤中的扩散概率密度

在研究散体煤氧气扩散问题中, 扩散概率密度是一个重要的物理量^[5]。扩散概率密度 $p(r, t)$ 定义为: 氧分子在 $t=0$ 时刻从 $r=0$ 原点出发, 随机行走 t 时间后, 在空间 r 位置发现氧的概率。在 d 维欧氏空间中, $p(r, t)$ 具有下面的分布形式

$$p(r, t) = \left[\frac{d}{2\pi a^2 t} \right]^{d/2} \exp \left[-\frac{dr^2}{2a^2 t} \right],$$

式中, a^2 为单位时间内随机行走的平均距离平方。

大量研究表明, 在分形介质中, $p(r, t)$ 具有非高斯分布形式。描述氧气在分形散体煤介质中的行走距离, 采用几何距离 r 和化学距离两种测度方法。几何距离是氧分子在散体煤中随机行走实际轨迹测量距离^[5]; 化学距离是最短距离。氧分子在散体煤中的扩散几何概率密度 $p(r, t)$ 表示为

$$p(r, t) = \frac{r^{d_f-d}}{t^{d/2}} \prod \left(\frac{r}{t^{1/d_m}} \right),$$

式中, r 为几何距离; t 为扩散时间; d_f 为以 r 为标度的分形维数; d_s, d_m 分别为面积和质量的分形维数。

3.2 氧气在散体煤中的分形扩散方程

散体煤的结构是以颗粒和孔隙相互排列以及颗粒和孔隙之间的相互联结为特征。散体煤的孔隙是由不同孔径组成彼此相互联系的立方体网络, 并具有分形特征。氧在散体煤中运移是在这个立方体孔隙网络中扩散。 $p(r, t)$ 在 d 维欧氏空间中可表示为

$$\frac{\partial p(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^{d-1} \frac{\partial p(r, t)}{\partial r} \right].$$

用 $M(r, t)$ 表示时刻 t 在区间 $[r, r+dr]$ 上的扩散概率, 用 $J(r, t)$ 表示通量概率密度, 则概率守恒连续性方程为

$$\frac{\partial M(r, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(r, t)}{\partial r}. \quad (8)$$

对于分形介质而言, 可把 $M(r, t)$ 写成如下的标度形式, 即

$$M(r, t) = r^{d_f-1} p(r, t). \quad (9)$$

根据 Fick 定律, 在 d 维欧氏空间中, $J(r, t)$ 与 $p(r, t)$ 之间满足如下关系式, 即

$$J(r, t) = -D_r^{d-1} \frac{\partial p(r, t)}{\partial r}. \quad (10)$$

将式 (10) 中的扩散系数 D_r 用分形介质中的扩散系数 $D(r)$ 替换, 空间维数 d 用分形维数 d_f 替换, 得分形介质中 $J(r, t)$ 与 $p(r, t)$ 之间的关系式为

$$J(r, t) = -D(r)^{d_f-1} \partial p(r, t) / \partial r, \quad (11)$$

将式 (9), (11) 代入式 (8), 得氧气在散体煤中的分形扩散方程为

$$\frac{\partial p(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^{d_f-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left[D(r)^{d_f-1} r^{d_f-1} \frac{\partial p}{\partial r} \right].$$

4 散体煤颗粒表面对氧气的吸附

根据煤氧复合原理,散体煤的自燃是煤吸附氧气的过程.煤是一种多孔性物质,原始实体煤中吸附着 CH_4 等气体和水分,由原始煤体变成散体煤的整个过程中,在浓度差的作用下, CH_4 等气体和水分解析.散体煤颗粒具有巨大的比表面积,且在表面上存在多种活性位置,对氧气有较强的吸附能力,当氧气扩散到散体煤颗粒表面时,散煤体表面不断吸附氧,在物理化学吸附过程中,放出热量.在不易散热的条件下,热量积聚导致散体煤自燃.散体煤颗粒孔隙吸附氧经过 3 个过程:扩散到散体煤中的氧通过颗粒周围的滞流膜层以分子扩散与对流扩散形式传到散体煤颗粒的外表面;氧从散体煤颗粒的外表面通过颗粒上的微孔扩散进入颗粒内部,到达颗粒的内表面;氧被散体煤颗粒孔隙内表面吸附.假定散体煤颗粒表面是平滑的,对氧气的总吸附速率方程^[6]为

$$\frac{dq}{d\tau} = K_a a_p (c - c^*), \quad \frac{dq}{d\tau} = K_i a_p (q^* - q), \quad (12)$$

式中, q 为单位质量煤颗粒吸附氧气的质量; τ 为时间, s ; a_p 为煤颗粒平滑比表面积, m^2/kg ; c 为氧扩散到散体煤中的平均质量浓度, kg/m^3 ; c^* 为煤吸附氧含量 q 成平衡流体中的氧质量浓度, kg/m^3 ; q^* 为氧浓度 c 成平衡时煤吸附氧的含量; K_a 为以 $\Delta c (c - c^*)$ 为总传质推动力的总传质系数, m/s ; K_i 为以 $\Delta q (q^* - q)$ 为总传质推动力的总传质系数, m/s .

散体煤颗粒表面的复杂程度对表面吸附氧的过程与吸附作用有重大影响.通过大量的研究,现在人们已经认识到必须把这类复杂的表面视为其维数介于 2~3 之间的分形几何形体^[7].

散体煤表面积分形可用 $S \sim \sigma^D$ 来描述,其中 S 为光滑表面积; σ 为该表面尺度; D_s 为表面分形维数.将式 (12) 中的 a_p 用分形维数 σ^{D_s} 替换,从而得出了散体煤颗粒分形表面吸附速率方程为 $dq/d\tau = K_a \sigma^{D_s} (c - c^*)$, $dq/d\tau = K_i \sigma^{D_s} (q^* - q)$. 吸附速率是判断散体煤自燃难易程度的重要参数之一,对研究煤的自燃机理、判断最短发火期具有重要意义.

5 结 论

煤的自燃主要发生在散体煤中,因此研究散体煤的结构以及氧气在其中的运移动力学对揭示煤的自然发火机理,判断煤的最短发火期具有重要意义;用分形维数描述散体煤粒径、孔隙以及煤颗粒表面,并建立氧气在散体煤中的扩散方程和散体煤吸附速率方程,更接近实际;散体煤的粒度对氧气的吸附速率不仅与表面分形维数有关,更与煤本身化学结构及官能团的性质有关;煤在常温氧化条件下,煤结构的变化与分形吸附速率参数有待于在今后的实验研究中获得.

参考文献:

- [1] 邓 军,徐精彩.煤自燃机理及预测理论研究进展 [J]. 辽宁工程技术大学学报, 2003, 22 (4): 455~459.
- [2] 顾惕人,朱步瑶,李外郎,等.表面化学 [M]. 北京:科学技术出版社, 2001.
- [3] 郭嗣琮,陈 刚.信息科学中的软计算方法 [M]. 沈阳:东北大学出版社, 2001.
- [4] 吴爱祥,孙业志,刘湘平.散体动力学理论及其应用 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2002.
- [5] Wang F, Li S. Determination of the surface fractal dimension for porous media by capillary condensation [J]. Ind Eng Chem. Res, 1997, 36: 1 598~1 602.
- [6] 李 洪,李 嘉,李克锋,等.泥沙的分形表面和分形吸附模型 [J]. 水利学报, 2003, 34 (3): 14~18.
- [7] 马兴华,王鲁英.颗粒孔结构的积分分形模型 [J]. 过程工程学报, 2002, 2 (5): 385~391.