

УДК 622.693

Докт. техн. наук ЗБОРЩИК М.П. (ДонНТУ), докт. техн. наук ОСОКИН В.В. (Донецкий государственный университет экономики и торговли)

### ВЕЩЕСТВА НОВООБРАЗОВАНИЯ В УГЛЯХ И УГЛИСТОГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ, ПРЕДОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ОПАСНЫЕ И ВРЕДНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В НИХ

На современных глубинах разработки породы угольных месторождений находятся в восстановительных условиях. При производстве выемочных работ в углях и углисто-глинистых породах начинают протекать биохимические процессы окислительного выщелачивания содержащихся в них рудных минералов, в основном пирита, который представлен пылевидной вкрапленностью, прослоями и линзами. Причем, прослой и линзы его состоят преимущественно из глобулей (фрамбоидов) с размерами до 50 мкм, а они в свою очередь — из совокупности микрокристаллов с размерами 0,5...2,5 мкм. Фрамбоиды находятся на поверхности микротрещин и макропор и поэтому доступны для внешних агентов выветривания. В окислительных условиях происходит обновление поровых растворов углей и углисто-глинистых пород. Появление в растворах кислорода, углекислого газа и микроорганизмов тионовой группы определяет специфический характер и большую скорость окислительного выщелачивания пирита.

Авторами доказаны [1] наличие тионовых бактерий *Th. ferrooxidans* в поровых растворах находящихся в водно-воздушных условиях пород угольных месторождений и их решающая роль в процессах окисления и выщелачивания пирита. Биохимический процесс окислительного выщелачивания пирита является экзотермическим, сопровождается выделением элементарной серы, серной кислоты и соединений железа. В связи с повышением температуры поровых растворов изменяется морфология микроорганизмов: из палочковидной формы они переходят в сферическую форму, приспособившись к изменяющимся условиям среды обитания. На рисунке 1 видны при увеличении  $270\times$  тионовые бактерии палочковидные (а) и сферической формы (б).

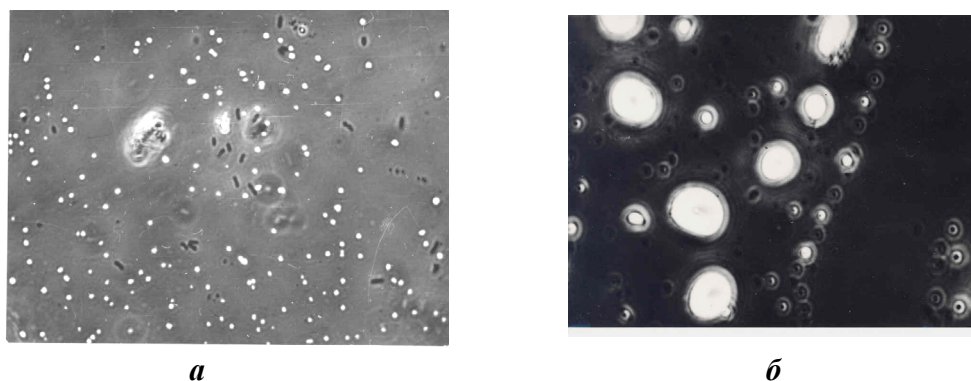


Рис. 1. Тионовые бактерии различной формы

Роль микроорганизмов в биохимическом процессе окислительного выщелачивания пирита заключается в расчленении его и увеличении вследствие этого реакционноспособной поверхности, окислении серы и двухвалентного железа в условиях, в которых невозможно их химическое окисление, в непосредственном участии в экзо-

термических реакциях. Увеличение реакционноспособной поверхности пирита и повышение температуры среды за счет биохимических процессов интенсифицирует чисто химические процессы окислительного выщелачивания этого минерала с дальнейшим повышением температуры и выделением указанных выше веществ новообразования.

Следствием повышения температуры поровых растворов является самонагревание горной породы. Выполнен нами анализ более 90 химических реакций, связанных с окислительным выщелачиванием пирита в углях и углисто-глинистых породах. По результатам этого анализа, основными веществами новообразования в самонагревающейся горной породе, определяющими характер дальнейшего протекания всех процессов, являются элементарная сера и серная кислота. Экспериментально установлено, что в самонагревающейся отвальной породе при температуре 75<sup>0</sup>С и выше содержание элементарной серы может быть более 4% (более 40 кг серы в 1 тт породы). С минералогической точки зрения представляет интерес анализ различных модификаций элементарной серы, выделенной нами из отвальной породы в большом температурном интервале.

На ранней стадии окислительного выщелачивания пирита в горной породе специалистам не удавалось наблюдать выделение элементарной серы в связи с тем, что в кислой среде она образует с ионами Fe<sup>3+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> мицеллы коллоидного раствора. Такой раствор ярко бурого цвета был получен нами в лабораторных условиях при окислительном выщелачивании пирита с участием микроорганизмов *Th ferrooxidans*. При исследованиях раствора в диализаторе на мембране оставался осадок-коагель, состоящий из атомов серы, ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Fe<sup>3+</sup>.

Исследования коагеля на дериватографе позволили получить термограмму с четко выдержанными эндотермическим и экзотермическим эффектами, экстремумы которых приходятся на значения температуры, соответственно, 120 и 280<sup>0</sup>С. Эндотермический эффект обусловлен выделением влаги, плавлением и испарением серы, экзотермический эффект — горением ее паров. Потеря массы исследуемого вещества составила в эксперименте 83,3%. Следует отметить, что вообще повышение температуры поровых растворов за счет теплоты протекающих в горной породе экзотермических реакций приводит к разрушению мицелл и выпадению в осадок элементарной серы.

Проведенные нами исследования с использованием электронного микроскопа JSM-T300 фирмы JEOL и рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора LINK 860–500 показали, что в пиритсодержащей породе действующих отвалов угольных шахт и обогатительных фабрик сера находится в чистом виде или образует агрегаты и соединения с возгонами других веществ. На рисунке 2 а, б, в, г приведены полученные нами фотографии, соответственно: α — серы (ромбическая модификация) — может находиться в природных условиях при температуре до 95,6<sup>0</sup>С; β — серы (моноклинная модификация) — образуется при большей температуре; пористой серы — получается при температуре около 108...110<sup>0</sup>С; γ — серы — выделяется из расплавов в виде игольчатых кристаллов (при оплавлении кристаллов образуются сросшиеся фрамбоиды).

Установленное нами различие модификаций и форм нахождения серы в отвальной породе дает основание утверждать, что выделение и накопление ее происходит при значениях температуре: меньше 95,6<sup>0</sup>С (α — сера), 95,6<sup>0</sup>С и выше (β — сера), 108...110<sup>0</sup>С (пористая сера) и при температуре протекания термической диссоциации пирита — более 400<sup>0</sup>С (сера в возгонах).

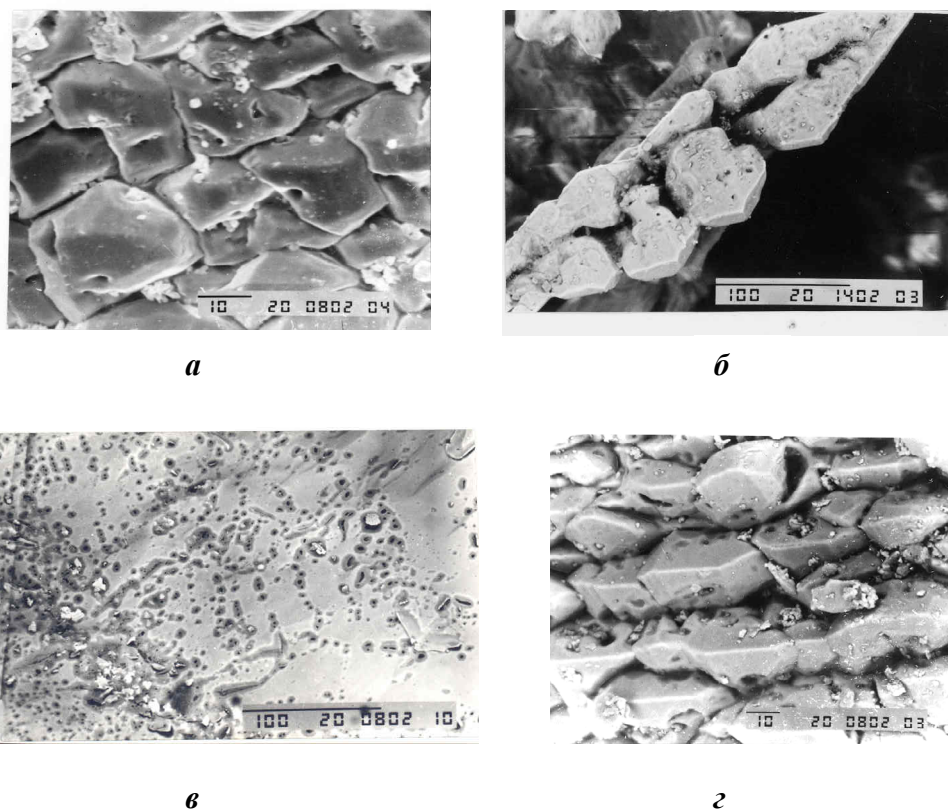


Рис. 2. Различные модификации элементной серы

Сера — единственное горючее вещество, образующееся в горной породе при обычных условиях и имеющее низкую температуру самовоспламенения на воздухе.

В самонагревающейся горной породе образуется своеобразный химический реактор, в котором происходит выделение, плавление и испарение серы. Проведенные нами исследования показали, что при прогревании поверхностного слоя горной породы до  $248...261^{\circ}\text{C}$  выделяющиеся из нее пары серы самовоспламеняются на воздухе. При этом самонагревание породы переходит в возгорание ее.

Если воспламенение серы не происходит (например, из-за недостаточной концентрации ее в воздухе), то в действующем химическом реакторе накапливается с течением времени серная кислота. При этом в породном отвале могут образовываться серокислотные зоны, в которых содержится отбеленная горная масса (температура ее около  $336,5^{\circ}\text{C}$ , то есть близка к температуре кипения на воздухе концентрированной серной кислоты), покрытая маслянистой асфальтоподобной коркой.

При вскрытии сернокислотной зоны наблюдается интенсивное «дымление» породы вследствие образования вблизи ее поверхности тумана серной кислоты:  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ . Горячая концентрированная серная кислота окисляет углефицированное вещество и серу, взаимодействует с пиритом и карбонатам кальция. В естественных условиях под действием серной кислоты происходит беспламенное горение пород.

По данным полученных нами термограмм, углефицированное вещество полностью выгорает с участием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $560...600^{\circ}\text{C}$ .

Выделение при протекании рассмотренных выше биогеохимических процессов в пиритсодержащих горных породах элементной серы и серной кислоты предопределяет целый ряд опасных и вредных проявлений в них.

Как уже отмечалось, самовозгорание горной породы обусловлено самовоспламенением на воздухе паров элементной серы, беспламенное выгорание ее — окислением углефицированного вещества концентрированной серной кислотой.

Высокая реакционная способность серы проявляется при температуре более 200<sup>0</sup>С в связи с наличием малоатомных молекул, поэтому углерод углефицированного вещества и продукты термической деструкции его эффективно взаимодействующей с ней.

По данным наших исследований, из очагов горения угля на аварийном складе и породы в отвале при температуре около 300<sup>0</sup>С выделяются одновременно SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, COS.

Взаимодействие концентрированной серной кислоты и серного ангидрида с водой сопровождается выделением большого количества теплоты, что может быть причиной интенсивного парообразования и создания в межкусковом пространстве отвала избыточного давления пара, энергии которого может быть достаточно для выброса породы.

Опасные и вредные проявления, обусловленные окислительным выщелачиванием пирита в горных породах, рассмотрены в монографии [2].

Таким образом, разработанная нами биогеохимическая модель протекания в пиритсодержащих горных породах экзотермических процессов позволяет объяснить причины их самонагрева и возгорания, прогнозировать опасные и вредные проявления в них.

### **Библиографический список**

1. **Зборщик М.П., Осокин В.В.** Предотвращение самовозгорания горных пород. — Киев: Техника, 1990. — 176 с.
2. **Зборщик М.П., Осокин В.В.** Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений. — Донецк, ДонГТУ, 1996. — 178 с.

*© Зборщик М.П., Осокин В.В., 2004*

УДК 549.07+669.054.79

Докт. геол.-мин. наук КОМОВ И.Л. (Институт Геохимии окружающей среды)

### **ТЕХНОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Техногенные месторождения минерального сырья — это скопления минеральных образований, горных масс, жидкостей и смесей, содержащих полезные компоненты, являющиеся отходами горнодобывающих и обогатительных производств, находящиеся в отвалах, терриконах [1]. Суммарное содержание полезных компонентов, которые накопились в техногенных месторождениях за 20–30 лет, сопоставимо, а иногда и превышает их количество в ежегодно добываемых рудах. Особенности техногенных месторождений: 1) расположение в промышленно развитых районах; 2) месторождения находятся на поверхности, и материал в них преимущественно раздроблен; 3) количество искусственных минеральных форм, которые образуются в техногенных месторождениях, превышает 30000. Среди задач фундаментальной геохимии техногенных месторождений, по нашему мнению, глав-