

УДК 622.82:550.7:620.19



М. П. ЗБОРЩИК,
доктор техн. наук
(ДонНТУ)



В. В. ОСОКИН,
доктор техн. наук
(ДонНТУ)

Раскрыт биохимический механизм самовозгорания горных пород. Тионовые бактерии «запускают» биологические и интенсифицируют химические процессы окислительного выщелачивания пирита. При этом выделяется более 20 веществ новообразований, многие из которых вредны и опасны. Разработаны новые, эффективные и хорошо апробированные в практике работы шахт способы предотвращения самовозгораний горных пород и тушения горящих породных отвалов. Возобновление работ по использованию этих способов – неотложная задача угольных шахт.

В угольной отрасли проблема улучшения условий труда и повышения безопасности работ всегда остается одной из первостепенных не только для трудящихся на действующих и строящихся шахтах, но и в целом для жителей многих углепромышленных районов. Вредные и опасные природно-техногенные проявле-

Пиритсодержащие угли и породы – источники опасных природно-техногенных проявлений

ния часто трудно прогнозировать, многие из них недостаточно изучены. В частности: образование в углях и углисто-глинистых породах сернокислотных поровых растворов; подземные воды большинства шахт кислые; образование сернокислотных зон в породных отвалах угольных шахт; нередко угли и углисто-глинистые породы самонагреваются и самовозгораются; при горении пород выделяются вещества новообразований в жидком, твердом и газообразном состояниях; происходят выбросы сернокислотных паров и породы из отвалов.

На первый взгляд трудно предположить, что между указанными явлениями существует достаточно тесная природно-техногенная взаимосвязь. Установлено [1 – 5], что многие вредные и опасные проявления приурочены в основном к пиритсодержащим углям и вмещающим породам. В водно-воздушных условиях пирит подвергается окислительному выщелачиванию. При этом выделяются элементарная сера, серная кислота и соединения железа, которые обладают высокой химической активностью, особенно при повышении температуры. Вредные и опасные проявления представляют собой разные стадии и формы геохимических процессов, протекающих в пиритсодержа-

щих породах. Сущность таких процессов заключается в следующем.

Микробиологические исследования показали, что в шахтных водах Донбасса имеются палочковидные бактерии *Th. ferrooxidans*. Влага и бактерии проникают в горные породы вследствие конденсации паров и газов, при фильтрации воды из затопленных выработок, в период орошения раздробленной угольной или породной массы, при высоконапорном увлажнении угольных пластов, во время обогащения угля и т. д. Микротрещины и макропоры прослоев и линз пирита благоприятны для жизнедеятельности тионовых бактерий. Важнейшее условие обитания – наличие кислой среды, в которой есть два основных компонента для их жизнедеятельности: растворенный кислород и углекислота. Для развития бактерий необходим углерод, источником которого является углекислый газ, растворенный в кислой среде. Источниками энергии для бактерий служат процессы окисления двухвалентного железа и элементарной серы.

В самонагревающихся пиритсодержащих породах при экстремальных температурных условиях выявлены микроорганизмы различной морфологии: подвижные палочки средних размеров;

переходные (раздутые) формы и длинные палочки; нитчатые структуры и микроорганизмы сферической формы. При температуре около 60 °С палочковидные бактерии трансформируются в сферические формы (L-формы). Микроорганизмы различной морфологии подобны аэробным хемолитотрофным бактериям. Они способны окислять восстановленные соединения серы и железа при температурах от 30 до 99 – 100 °С и кислотности среды pH от 1 до 6,5 – 7.

Процесс бактериального окислительного выщелачивания пирита состоит из двух взаимосвязанных и параллельно протекающих стадий: непосредственного окисления пирита и деструкции его кристаллической решетки; окисления веществ, образующихся при окислении пирита. При этом бактериальному окислению подвергаются двухвалентное железо и сера. В результате образуются серная кислота H_2SO_4 и сернокислотные поровые растворы. Часть неокисленной серы образует с ионами Fe^{3+} и сульфатонами коллоидный раствор. Все реакции окислительного выщелачивания пирита протекают самопроизвольно и являются экзотермическими.

Роль микроорганизмов в процессах самонагрева горных пород заключается в расчленении пирита и увеличении его реакционно-способной поверхности. Микроорганизмы окисляют серу и двухвалентное железо в условиях, в которых невозможно их химическое окисление. Они также предотвращают отложения веществ новообразования на поверхности пирита. Бактерии непосредственно участвуют в экзотермических реакциях.

Протекающие биохимические процессы повышают температуру среды и интенсифицируют химические процессы окислительного выщелачивания пирита. По мере роста температуры увеличиваются выделения веществ новообразования: серы, серной кислоты и соединений железа. Следовательно, тионовые бактерии инициируют или «запускают» процессы окислительного выщелачивания пирита. Без их участия протекание таких процессов невозможно. Практически предотвратить или просто подавить самонагревание пиритсодержащих пород – это создать в них щелочную среду, т. е. заменить кислую среду обитания бактерий на щелочную, в которой бактерии не проявляют геохимической активности.

Во влажной пиритсодержащей породе установлена возможность образования химического реактора (при этом учтены термодинамические свойства воды и водяного пара). В реакторе при температуре 100 °С и более протекает автоклавный процесс окислительного выщелачивания пирита с выделением

серы, серной кислоты и соединений железа. Если температура достигает 248 – 261 °С и более, то на воздухе самовоспламеняются и горят пары серы. От горячей серы воспламеняется метан, десорбирующийся из угольной и породной массы.

По мере повышения температуры самонагревание пород переходит в их горение. При температуре 75 °С и более содержание элементной серы в самонагревающихся породах составляет не менее 4 %, т. е. примерно 40 кг серы в 1 т породы.

Серная кислота, образующаяся при окислительном выщелачивании пирита, диффундирует во влажной среде и оказывается в поверхностных слоях отвальных пород. В ней растворяются газы атмосферного воздуха, включающего кислород. Имея высокую температуру кипения, серная кислота обеспечивает диффузию кислорода к поверхностям фрагментов пиритсодержащей породы.

Горячая концентрированная серная кислота взаимодействует с пиритом и карбонатом кальция, окисляет углефицированное вещество и серу. В естественных условиях вследствие воздействия серной кислоты происходит беспламенное выгорание пород, при температуре 560 – 600 °С – полное выгорание углефицированного вещества. Если в действующем химическом реакторе породы не самовозгораются, то реализуется процесс сернокислотного выветривания. Наличие такого процесса обусловлено малой концентрацией серы в ее парообразном состоянии и малой степенью десорбции метана. На поверхности породных отвалов достаточно хорошо видны зоны (участки) высокой концентрации серной кислоты. Порода в таких зонах покрыта маслянистой асфальтоподобной коркой и представляет собой отбеленную бесструктурную массу, температура которой примерно равна температуре кипения на воздухе концентрированной серной кислоты (336,5 °С). Вскрытие сернокислотных зон сопровождается интенсивным дымлением пород, что обусловлено образованием вблизи их поверхности тумана серной кислоты: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

Природа выбросов породы из отвалов угольных шахт заключается в следующем. В сернокислотные зоны попадает вода, например во время ливневых дождей. При этом на отвалах конической формы возникают оползни пород. Если сползающие породы накрывают площадь сернокислотной зоны, то в пустотностях «закрытых» зон происходит динамическое образование пара. Избыточное давление водяного пара действует аналогично взрывчатому веществу, выбрасываемому из конического отвала

серноокислотные пары и породы. В целях обеспечения безопасности работ в любых случаях недопустимо инъектирование воды в серноокислотные зоны как конических, так и плоских отвалов. На плоских отвалах нет оползней пород, накрывающих серноокислотные зоны, в период ливневых дождей из серноокислотных зон происходят интенсивные выбросы серноокислотных паров и мелких фрагментов (в виде пыли) заскладированных пород.

На основе фундаментальных положений физической химии выявлена каскадность самоподдерживающегося процесса горения пиритсодержащей породы, начиная от самовоспламенения паров элементной серы до полного выгорания коксового остатка. Основные стадии экзотермического процесса: окисление свободной серы кислородом воздуха и начало ее холоднопламенного горения при температуре около 160 °С; полукоксование углефицированного вещества в диапазоне температур 300 – 600 °С с выделением и самовоспламенением летучих продуктов; коксование вещества органического происхождения при температуре 600 – 1000 °С с образованием кокса и сгораемых летучих продуктов; окисление ококовавшейся массы органического происхождения при температуре около 1000 °С. Сохраняется непрерывность разогревания породы – на каждой предыдущей стадии процесса достигается уровень тепловыделения, достаточный для начала протекания экзотермических реакций на каждой последующей стадии. Установлено, что проявления тепловой депрессии (она предопределяет уровень естественной тяги) вполне достаточно на всех стадиях для горения пород.

Температура и тепловая депрессия в очаге горения зависят от сопротивлений подводящего и отводящего каналов в межкусковом пространстве и от расстояния по вертикали между устьями этих каналов. Внутри отвала управлять процессом горения породы можно путем изменений этих параметров. Наиболее простой, безопасный и эффективный способ подавления очагов горения внутри отвалов – перекрытие двух каналов или изоляция их устьев.

При окислительном выщелачивании пирита доминирующими веществами новообразований являются сера и серная кислота. При протекании высокотемпературных процессов с участием серы и серной кислоты образуется (кроме углерод- и серосодержащих газов) и другие вредные и опасные газы. Так, в небольших концентрациях выделяются аммиак, нашатырь, оксиды азота, оксид мышьяка, циановодород, тиоцианаты и др.; из очагов горения – пары

воды и аэрозоли серной кислоты в виде белого дыма, оксид мышьяка (III), кристаллики нашатыря, мелкие частицы твердых веществ. Соединения железа высшей степени окисления придают породам характерную окраску. Порода, окрашенная полигидратом $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, имеет темно-желтый цвет, метагидроксидом – желто-бурый, сульфатом железа (III) – бурый, гематитом Fe_2O_3 (перегоревшая порода) – красно-коричневый.

Стадии горения серы, окисления пирита и полукоксования углефицированного вещества экологически наиболее опасны, поскольку при их протекании выделяются токсические газы. Если 1 кг породы содержит, например 0,64 кг зольной массы, 0,06 кг пирита, 0,03 кг элементной серы и 0,027 кг углефицированного вещества, то при полном сгорании породы нужно 6,7 – 8,7 млн м³ атмосферного воздуха, чтобы разбавить в нем токсичные газы до предельно допустимых концентраций.

Предотвратить самовозгорание горных пород и нейтрализовать выделяющиеся вредные и опасные вещества следует путем применения гидроксидов или карбонатов натрия, калия и кальция. В настоящее время и на предстоящие примерно полтора-два десятилетия есть надежные и эффективные способы и технологии предотвращения самовозгорания пиритсодержащих пород и тушения горящих породных отвалов угольных шахт и обогатительных фабрик. Типовые схемы способов и технологий приведены в монографии [2].

Новые способы профилактики самовозгорания горных пород и тушения горящих породных отвалов успешно прошли промышленные испытания. Они внедрены на ряде угольных шахт. На практике доказана их работоспособность и хорошая эффективность. На всех объектах в качестве щелочной жидкости применяли воду с добавками извести. В известковой суспензии содержание извести составляло не менее 4 – 5 %. Расход гашеной извести 40 – 50 кг на 1 м³ воды и 8 – 15 кг на 1 м³ горной массы.

Наиболее совершенная промышленная установка была сооружена для тушения конической части горящего террикона шахты № 12 «Наклонная» шахтоуправления «Красная Звезда» объединения «Донецкуголь». Аналогичные установки применялись для тушения горящих отвалов шахт «Гуковская» и «Южная» (города Гуково и Шахты, Россия). Продолжается тушение горящих отвалов в г. Новошахтинске (Россия).

Для применения разработанных способов и технологий тушения горящих породных отвалов не нужно создавать новое оборудование. Промышленная установка состоит из двух систем: нагнетательной, в которую входит смесительная емкость для приготовления, например, известковой суспензии, насос для подачи суспензии к месту тушения породы, нагнетательный трубопровод и инжекторы, а также отсасывающей, состоящей из вакуум-насоса, магистрального трубопровода и водоотделителя. Монтаж установки и тушение очагов горения могут выполнять подразделения шахты или подрядчик, например предприятие «Спецтампонажгеология» (г. Антрацит Луганской области). Один из наиболее доступных и дешевых ингибиторов – гидроксид кальция (гашеная известь). В металлургической промышленности накоплены большие запасы известковых отходов. Можно использовать отходы содового, карбидного и других производств.

Природные отвалы, особенно горящие, – объекты повышенных опасностей. В Донбассе они горят уже не менее столетия, нанося большой ущерб здоровью и жизни людей, загрязняя окружающую природную среду и т. д. Несмотря на кризисное состояние угольной отрасли, назрела острая необходимость возобновить сооружение эффективных установок, оживить работы по использованию отечественных способов и технологий предотвращения самовозгорания горных пород и тушения горящих отвалов. В Украине в настоящее время имеется не менее 1300 породных отвалов, из них 30 – 35 % явно и зримо горящие.

Выводы. При разработке угленосных месторождений первопричиной самонагрева и самовозгорания углей и пород является наличие в них включений природного пирита (сернистого железа). Механизм самонагрева и возгорания горных пород биогеохимический. Обитающие в кислой среде тионовые бактерии «запускают» биологические и интенсифицируют химические процессы окислительного выщелачивания пирита. При температуре при-

мерно 98 – 100 °С и более функционирует только химический реактор. При самонагревании и горении пиритсодержащих углей и пород в разных условиях выделяются более 20 веществ – новообразований, многие из которых вредны и опасны для здоровья и жизни людей, а, кроме того, они существенно загрязняют окружающую природную среду.

Существуют эффективные и хорошо апробированные новые способы и технологии предотвращения самовозгорания горных пород и тушения горящих отвалов. При их применении используются гидроксиды или карбонаты натрия, калия и кальция (щелочные растворы). Возобновление работ по использованию имеющихся способов предотвращения самовозгорания горных пород и тушения горящих отвалов – одна из неотложных задач угольной отрасли Украины.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Зборщик М. П.* Предотвращение самовозгорания горных пород / М. П. Зборщик, В. В. Осокин. – К.: Техника, 1990. – 176 с.
2. *Зборщик М. П.* Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений / М. П. Зборщик, В. В. Осокин. – Донецк: ДонГТУ, 1996. – 178 с.
3. *Научное открытие № 79.* Явление выделения из пиритсодержащей горной породы элементной серы под действием тионовых бактерий / М. П. Зборщик, В. В. Осокин. – № А-091; заявл. 12.03.1998; приоритет 01.02.1978. – М.: РАЕН, Междунар. ассоциация авторов науч. открытий, 1998.
4. *Зборщик М. П.* Горение пород угольных месторождений и их тушение / М. П. Зборщик, В. В. Осокин. – Донецк: ДонГТУ, 2000. – 180 с.
5. *Научное открытие № 393.* Свойство пиритсодержащих пород порождать выбросы водокислотных паров и породы в техногенных отвалах угольных месторождений / М. П. Зборщик, В. В. Осокин, В. И. Ландик, А. Н. Горин, А. А. Шубин. – № А-493; заявл. 26.12.2009; приоритет 18.04.1996. – М.: РАЕН, Междунар. академия авторов науч. открытий, 2010.