

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ СУЛЬФИДНЫХ РУД В УСЛОВИЯХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

С.В. Мальцев, И.И. Чайковский
Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Окисление сульфидных минералов происходит как на поверхности, так и в условиях подземных горных выработок рудников и шахт. При этом основной опасностью окислительных процессов является снижение содержания кислорода в составе рудничной атмосферы. В октябре 2019 года произошел групповой несчастный случай со смертельным исходом у троих работников одного из полиметаллических рудников Российской Федерации. По результатам экспертизы установлено, что причиной гибели горнорабочих является низкое содержание кислорода в горной выработке (~ 3%). Для оценки количества поглощаемого кислорода проведены комплексные исследования состава рудничной атмосферы в схожих по горно-геологическим и горнотехническим условиям горных выработках, исследования свойств сульфидных минералов в лабораторных условиях. По результатам проведенных научных работ установлено количество кислорода, участвующего в окислительных процессах.

Ключевые слова: сульфидная руда, окислительные процессы, предельно-допустимая концентрация, камера увлажнения и обогрева, барботажные камеры.

Введение

Добыча сульфидных руд полиметаллических месторождений сопровождается окислительными процессами, опасность которых заключается в возможном уменьшении концентрации кислорода в составе рудничного воздуха до величины, нарушающей требование п. 151 Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности при ведении горных работ и переработке твердых полезных ископаемых» (содержание кислорода не менее 20% [1]). Кроме того, в результате химических реакций происходит образование диоксида серы, серной (сернистой) кислоты и других химических веществ [2, 3].

В работах [4, 5, 6, 7] описаны наиболее распространенные механизмы окисления. При этом реализация того или иного механизма зависит от условий протекания реакций (температурных, геологических, гидрогеологических, pH среды и состава вмещающих пород).

В условиях подземного рудника сульфидная руда активно взаимодействуют с водной средой и рудничным воздухом. В процессе протекания химических реакций образуется диоксид серы, серная кислота и, самое главное, происходит снижение содержания кислорода в рудничной атмосфере.

В 2019 году на одном из полиметаллических рудников России произошло удушье горнорабочих в тупиковой горной выработке [8]. Расследование показало, что в составе рудничной атмосферы исследуемой горной выработки произошло снижение концентрации кислорода до значения ~ 3%. В связи с этим в 2020 году выполнена научно-исследовательская работа по изучению процессов окисления сульфидных руд. При выполнении работы отобраны образцы сульфидных руд, исследован состав рудничного воздуха в выработках, разработаны лабораторные установки для окисления руд, выполнен комплекс геохимических исследований.

Отбор образцов в горных выработках и исследование аэрогазового состава и термодинамических параметров рудничного воздуха

В условиях подземных горных выработок окисление протекает по двум сценариям:

- 1) происходит обдув сульфидных руд теплым влажным воздухом;
- 2) сульфидные минералы находятся в водной среде и взаимодействуют с кислородом.

Поэтому для исследования окислительных процессов в апреле 2020 года выполнен отбор образцов руд различного минералогического состава в условиях 14 тупиковых горных выработок, а также в этих выработках проведены натурные измерения состава рудничного воздуха. Измерены концентрации кислорода, диоксида углерода, диоксида серы, оксида углерода, диоксида азота и метана в рудничной атмосфере тупиковых выработок. Проведены замеры микроклиматических параметров воздуха и температуры массива в горных выработках.

Натурные исследования проведены на глубине от 300 до 1500 метров. Анализ результатов натурных измерений в выработках показал, что концентрация кислорода находится в пределах $20,4 \div 20,9\%$ по объему (ПДК не менее 20%), диоксида углерода $0,06 \div 0,24\%$ (ПДК 0,5%), оксида углерода $0,0001 \div 0,0011\%$. В трех выработках обнаружено наличие диоксида серы в количестве 0,0001%. Данный факт характеризует наличие протекающих окислительных процессов. В момент проведения измерений окислы азота и метан обнаружены не были.

По результатам измерений, температуры массива пород в зависимости от глубины ведения горных работ находились в широком диапазоне от $+6,2$ до $+35,5^\circ\text{C}$. Температура воздуха в выработках изменялась от $+13$ до $+32,2^\circ\text{C}$, а относительная влажность от 35 до 80%.

Таким образом, по результатам натурных исследований концентрации замеренных газов в 14 принудительно проветриваемых тупиковых горных выработках не противоречат существующим нормам ФНиП. При этом в условиях рудников существуют тупиковые горные выработки, проветривание которых осуществляется за счет диффузии. В этих выработках качество состава рудничного воздуха может быть хуже. Измеренные концентрации газов, температуры воздуха и массива пород использованы для верификации разрабатываемого лабораторного оборудования.

Разработка камеры увлажнения и обогрева для исследования окислительных процессов

Для проведения лабораторных испытаний выбраны условия по результатам проведенных натурных исследований на глубине 1500 метров (температура воздуха $+32,2^\circ\text{C}$; массива $+35,5^\circ\text{C}$), как наихудшие по тепловому фактору. Поэтому в разработанном стенде в течение всего времени проведения эксперимента поддерживалась температура воздуха $+32,2^\circ\text{C}$ и влажность $65 \div 80\%$ (шахтные условия).

На рисунке 1 представлен опытный образец разработанной в отделе аэрологии и теплофизики Горного института УрО РАН лабораторной установки окисления образцов сульфидной руды. В состав лабораторной установки входят: камера (размером $750\text{мм} \times 560\text{мм} \times 180\text{мм}$) для размещения штучных образцов над отдельной емкостью сбора конденсатной воды; генератор увлажнения воздушного потока; нагревательный элемент; датчик температуры и влажности; терморегулятор для управления нагревом (поддержание постоянной температуры).

Окисление 14 образцов в лабораторной установке протекало непрерывно в течение 21 дня по сценарию взаимодействия теплого влажного воздуха с штучными образцами. Во время проведения испытаний ежедневно проводились измерения концентрации газов на выходе из лабораторной установки (концентрация кислорода – 20,8%; диоксида серы – 0,00004%; диоксид углерода, оксид углерода, диоксид азота и метан при проведении замеров обнаружены не были). Для улучшения интенсивности окисления каждый образец устанавливался на пьедестал в отдельной емкости. Далее проводилось исследование химического состава образцов.



Рис. 1. Опытный образец лабораторной установки для окисления сульфидной руды



Рис. 2. Процесс окисления образцов в лабораторной установке

Анализ результатов исследований

Исследование геохимических свойств образцов проводилось два раза: 1 – до окисления, 2 – после окисления. Первичное изучение поверхности свежих сколов образцов на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMH с системой рентгеноспектрального микрозондового анализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20 показало, что содержание сульфидов варьируется в диапазоне от 5 до 95%. В качестве самого распространенного для всех типов руд выступают халькопирит (5-70 об. %), пирротин (5-55 об. %) и пентландит (2-30 об. %). Далее окисленные штучные образцы повторно исследованы на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMH. После окисления на образцах обнаружен кислородосодержащий слой. В таблице 1 представлен состав минеральных новообразований, сформировавшихся в камере увлажнения.

Таблица 1

Состав минеральных новообразований, сформировавшихся в камере обжига и увлажнения

| № образца | Камера обжига и увлажнения | |
|-----------|---|--|
| | Кислород в поверхностном слое, мас.% | Минеральные пленки |
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | На пирротине, халькопирите, пентландите около 40 | На пирротине – гидроксиды Fe и Ni-Fe |
| 2 | На пирротине, халькопирите, пентландите около 40 | На пирротине – гидроксиды Fe и Ni-Fe и гипс; халькопирите – гидросульфат Fe-Ni |
| 3 | На пирротине, халькопирите, пентландите около 40 | — |
| 4 | На халькопирите и пентландите около 40 | — |
| 5 | На пирротине, халькопирите, пентландите около 40 | На пирротине – гидроксид Fe |
| 6 | На пирротине, халькопирите, пентландите около 40 | — |
| 7 | На пирротине, халькопирите, пентландите около 40 | На пирротине – гидроксиды Ni-Fe |
| 8 | На пирротине, халькопирите, пентландите около 40 | — |
| 9 | На пирите и никелине около 45 | Кальцит на магнезите |
| 10 | На пирротине, халькопирите, пентландите около 40 | — |
| 11 | На пирротине, халькопирите, пентландите около 40 | На пирротине – гидроксиды Fe и Ni-Fe, гипс; халькопирите – гидросульфат Fe-Ni |
| 12 | На пирротине, пентландите и халькопирите около 40 | На пирротине – гидроксиды Fe и Ni-Fe |
| 13 | На пентландите и халькопирите около 40 | Вдоль границ зерен халькопирита – гидроксиды Ni-Fe, на поверхности – гидросульфат Ni-Fe и гипс |
| 14 | На борните, халькопирите, кубаните 35-40 | На борните – гидроксид Fe и гидроксохлорид Cu-Ni |

Таким образом, в камере обогрева и увлажнения происходит активное насыщение поверхностного слоя сульфидных минералов кислородом до 40 масс. %. В работе [9] определена глубина проникновения кислорода в сульфидные минералы, она составила за 21 день ~ 50 мк (0.05 мм). Для окисления такого слоя на площади 1 м² необходимо 0.212-0.298 м³ атмосферного воздуха.

Заключение

По результатам экспериментальных исследований, проведенных в условиях полиметаллических месторождений, разработана лабораторная установка для окисления образцов сульфидных минералов. До и после окисления выполнен комплекс геохимических исследований сульфидных минералов. Рассчитана глубина проникновения кислорода в сульфидные минералы, она составила за 21 день ~ 50 мк (0.05 мм). Для окисления такого слоя на площади 1 м² необходимо 0.212-0.298 м³ атмосферного воздуха.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования подтвердили предположение о поглощении кислорода сульфидными минералами в шахтных условиях.

Авторы выражают признательность ведущему инженеру Р.Р. Газизуллину за помощь при разработке лабораторных установок и аналитику Е.П. Чирковой за определение химического состава руд.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках соглашения по государственному заданию № 075-03-2021-374 от 29 декабря 2020 г. (рег. номер 122012000396-6).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности при ведении горных работ и переработке твердых полезных ископаемых»: утв. 08.12.2020, № 505, действуют с 01.01.2021 г. – М.: ЗАО «НТЦ исследований проблем пром. безопасности, 2021. – 520 с. – (Документы межотраслевого применения по вопросам промышленной безопасности и охраны недр: сер. 03, вып. 78).
2. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. – 3-е изд. – М.; Л. Изд-во АН СССР. – 1955. – 332 с.: ил.
3. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. – Апатиты: КНЦ РАН, 2005. – 217 с.: ил.
4. Маслобоев В.А., Селезнев С.Г., Макаров Д.В., Светлов А.В. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – № 3. – С. 138-153.
5. Бочаров В.А. О сорбции кислорода на поверхности сульфидов и термодинамической оценки окисляемости их в водных растворах // Цветные металлы. – 1970. – №3. – С. 76-78.
6. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов: теория и практика флотации. – М.: Руда и металлы, 2008. – 272 с.
7. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. – М.: Наука, 1972. – 248 с.: ил.
8. Левин Л.Ю., Кормщиков Д.С., Гришин Е.Л. Исследование процессов изменения рудничной атмосферы для определения причин произошедшего группового несчастного случая на одном из рудников РФ // Горное эхо. – 2020. – № 3 (80). – С. 115-119. – DOI: 10.7242/echo.2020.3.22.
9. Мальцев С.В., Чайковский И.И., Гришин Е.Л., Исаевич А.Г. Исследование процессов окисления сульфидных минералов медно-никелевых месторождений // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2022. – № 2. – С. 128-139. – DOI: 10.15372/FTPRPI20220212.