

## Биохимическа теория, методи за профилактика срещу самозапалването и гасенето на горящи въглищни находища

Михаил Зборщик<sup>1</sup>, Владимир Осокин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Донецки Национален технически университет

<sup>2</sup>Държавен университет по икономика и търговия

**РЕЗЮМЕ.** Показани са взаимосвързаните условия, особеностите и закономерностите за самозапалването и горенето на въглищни находища. Обосновани са ефективните пътища и новите методи за профилактика на тези опасни и екологични вредни природни явления.

### BIOCHEMICAL THEORY, METHODS FOR PROPHYLACTIC OF SPONTANEOUS COMBUSTION AGAINST SPONTANEOUS COMBUSTION AND EXTINGUISHING OF FIRED COAL

**ABSTRACT.** The interrelated conditions, specific characteristics and regularities concerning the spontaneous combustion and firing of coal are discussed. The effective approaches and methods for prophylactic of those dangerous and environmentally harmful natural phenomena are suggested.

Проблемът за ранното откриване на признания, показващи потенциалната опасност от повишаване на температурата самозапалването на въглищни находища и гасенето на възникнали пожари в тях се явява един от най-серииозните и актуални проблеми в минната промишленост за добив на въглища. Решаването на този проблем осигурява повишаване на безопасността на труда на подземните работници, съществено намалява броя на сложните и опасни аварии в подземните въглищни рудници, предотвратявя големи материални загуби и рязко намалява вредното замърсяване на техногенната (подземната) и околната природна среда. През последното десетилетие в подземните въглищни рудници в Украйна, ежегодно възникват от 15 до 40 ендогенни пожари в резултат на самозапалване на въглища и на нисокалорични въглищни отпадъци. Върху територията на Донецкия въглищен басейн в Украйна при строителството на подземни въглищни рудници са изградени около 1100 табана, в които е складирана над един милиард  $m^3$  скална маса. От табаните са заети и практически са загубени почти 6 хиляди хектара плодородна земя (чернозем). Около 360 табана са се самозапалили. От табаните вятърът разнася хиляди тонове прах. При пълното изгаряне на 1 кг въглища се получава замърсяване до опасни стойности от 6,7 до 8,7 мил.  $m^3$  атмосферен въздух. От горящите табани в атмосферата се отделят около двадесет вида вредни вещества: въглероден окис, сероводород, азотен окис, сярна киселина, циановодород, амоняк, цианиди, тиоцианити и др.

По настоящем няма единно мнение за природата на самозапалване на въглищни находища. Все още много специалисти смятат, че причина за самовъзпламеняване на въглищни масиви се явява тяхното взаимодействие с кислорода от атмосферния въздух. За да не се получи излишно разширяване на доклада, не е необходимо да се прави подробен анализ на особеностите, имащи за "доказателство" кислородната теория за само-

възпламеняване на въглищата и нисокалоричните въглищни отпадъци. За твърде недостатъчната обоснованост и достоверност на кислородната теория е достатъчно да се посочи само един решаващ довод. За цялата история и период на "развитие" на кислородната теория няма проведено нито едно експериментално доказателство в потвърждение на това, че при насищане на въглищата с кислород е възможно възникване и на тяхното самозапалване.

Практиката обаче показва, че към самозапалване са склонни обикновено влажни въглищни масиви при слаба аерация на тяхната повърхност. Потенциални пожароопасни огнища се откриват по отделяните железен сулфат и сярна киселина. Образуването на тези вещества, естествено е възможно само при окислителното извлечане на пирита, който се съдържа в състава на въглищния масив.

Авторите на доклада са изпълнили комплекс от теоретични и приложни изследвания за определяне на условията и закономерностите за протичане във въглищни масиви на опасни и вредни геохимически процеси, а също така и за определяне на съществените фактори от действителността, които се явяват причина за повишаване на температурата и за самозапалването на въглищни находища и на въглищни табани. С микробиологични изследвания е показано, че подземните води в голяма част от рудниците в Донбас съдържат така наречените пръковидни тионови бактерии (*Th.ferrooxidans*). Влагата и бактериите проникват във въглищния масив при кондензиране на парите, филтрация на водата от затопени минни изработки, високонапорно овлажняване на въглищни пластове, оросяването на въглищата в процеса на техния добив, при обогатяването и т.н. Микропукнатините и макропорите, в пластовете и лещообразни включения на пирита в скалния масив са благоприятни условия за жизнената дейност на тионовите бактерии. Средата, обитавана от тези бактерии, задължително трябва

съдържат следните два компонента: разтворен кислород и въглероден двуокис. Разтвореният газ на въглеродния двуокис се явява източник на въглерода за развитие на бактериите, а като източник на енергия за тях се явяват процесите на окисляване на желязото (II) и елементната сяра.

С лабораторни експерименти е установено, че при повишаване температурата на въглищния масив настъпват изменения в морфологията (формата на съществуване) на тионовите бактерии в разтвори в зависимост от изменението на неговите параметри (температура, киселинност, наличие на хранителни субстрати и източници на енергия). Същността на това неизвестно по-рано природно явление е в това, че едновременно с повишаване на температурата бактериите последователно приемат различни форми: подвижни пръчици със средни размери, преходни (раздути) форми и дълги пръчици, нишковидни структури, сферични форми. Тионовите бактерии с такива форми са подобни на аеробните хемалитотрофни бактерии, които при температура от 30 до 99 - 100° С и pH от 1 до 6,5 - 7,0 са способни да окисляват в хидротерми възстановени съединения на сярата и желязото. Експериментално е установено и второто, неизвестно по-рано явление – отделяне от пиритосъдържаща минна маса елементната сяра под действието на тионовите бактерии [4], което се състои в това, че в естествени водно – въздушни условия тионовите бактерии разлагат в пукнатините на скалните масиви, микрокристали на пирита по външната им повърхност на елементна сяра и съпътстващи компоненти (сярна киселина, сулфати, железен хидроокис и др.).

Процесът на бактериалното окислително извличане на пирита (сулфидни минерали) включва два тясно свързани и паралелно протичащи стадия: непосредствено окисляване на минерала и деструкция на кристалната решетка; окисление на образуващи се при това нови вещества (двувалентно желязо и сяра). При този процес вследствие на отделянето на сярна киселина се образуват сярнокисели разтвори. Част от неокислената сяра образува с ионите на тривалентното желязо и сулфат – ионите колоиден разтвор. Всички реакции, свързани с окислителното извличане на пирита, протичат самопроизволно и се явяват екзотермични. В процеса за повишаване температурата на въглищния масив ролята на бактериите се свежда до следното:

- разполагане повърхността на пирита и увеличаване на реакционнспособността на повърхността;
- окисляване на сярата и двувалентното желязо (при услови, че такова чисто химическо окисление е невъзможно);
- предотвратяване отлагането на новообразувани вещества върху повърхността на минерала;
- непосредствено участие в екзотермичните реакции.

Тионовите бактерии, образно казано “пушкат”, включват екзотермичните процеси за окислителното извличане на пирита. Без участието на бактериите такива процеси не протичат. Следва да се отбележи, че в кисела среда чисто химичното окисляване (без бактерии) на двувалентното желязо протича много бавно. При въздействието на бактериите, окисляването на двувалентното желязо до тривалентно протича със скорост, приблизително 500 хилади пъти по-голяма скорост в сравнение със скоростта при чисто химическо окисляване. Заедно с това биохи-

ничните процеси, увеличавайки реакционната способност на пирита и повишавайки температурата, интензифицират чисто химичните процеси за окислително извличане на този минерал. Това в определена степен способство за по-нататъшно нарастващо на температурата и отделянето на новообразувани вещества (сяра, сярна киселина и съединения на желязото).

В естествени условия повишаване температурата на масива представлява по същество биохимически реактор, който при температура над 100° С става чисто химически реактор.

В него протича автоклавен процес за окислително извличане на пирита и повишаване температурата на масива. При по-нататъшното нагряване на масива елементната сяра се изпарява. Когато температурата на масива се повиши до 248 - 261° С, парите на сярата се възпламеняват на въздуха. Десорбиращия се от скалния масив метан се възпламенява от пламъка на сярата, в резултат на което повишаването на температурата на масива преминава в неговото самозапалване. При температура на горене около 300° С и повече, от въглищата и от ниско-калоричните въглищни отпадъци се отделя все по-голямо количество твърде опасни и вредни новообразувани вещества, част от списък на които вече беше посочен.

Предотвратяване самозапалването на въглищни масиви и техните отпадъци (в самия начален стадий на възникването на пожар) е възможно да се осигури по два начина: да се изключи проникването на вода във въглищния масив, която съдържа тионови бактерии и разтворен газ, необходими за жизнената дейност на бактериите.

– целенасочено да се въздейства на средата, в която обитават бактериите; т.е. да се намали значително тяхната активност.

Практически по-прост и приемлив се явява вторият път – увеличаване показателят pH на водната среда (киселата среда да се превърне в алкална) или пък във водата рязко да се намали съдържанието на кислород и въглероден двуокис.

Сравнително просто може да се увеличи показателят pH на средата, ако към водата се добави хидрооксид или натриев карбонат, калиев, калциев, т.е. NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>.

При въздействието с такава вода на пиритосъдържащи скални масиви се декарбонизират тези разтвори и настъпва свързване на веществата в новообразувания. Ако се използват разтвори на NaOH или KOH, процесът на декарбонизацията на поровите разтвори се съпровожда с образуването върху повърхността на въглищния масив на защитен слой от калциев карбонат CaCO<sub>3</sub> и магнезиев хидрооксид Mg(OH)<sub>2</sub>. При декарбонизация на поровия разтвор на калциевия хидрооксид Ca(OH)<sub>2</sub>, т.е. варовата супензия образува също така защитен слой от CaCO<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>. Когато водата с посочените по-горе добавки попадне в пиритосъдържащите скали и в тях вече са започнали да протичат биохимичните процеси за окислително извличане на пирита, протичат реакции на взаимодействие на тези вещества с железен сулфат и се образува железен хидроокис (III), който се отделя като утайка. Неутрализацията на сярната киселина с варовита супензия се съпровожда с образуването на защитен гипсов слой CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O на повърхността на скалния

масив. Ефективността от използването на други вещества за предотвратяване самозапалването на въглищата и на нисококалорични въглищни отпадъци са достатъчно подробно разгледани в работата [5].

Разтворите и суспензиите на хидроксидите и карбонатите на N, K, Ca в еднаква степен е възможно да се използват и за гасене на пожарни огнища във въглищни масиви. При гасенето на пожари едновременно протичат процесите и на охлаждането на масива от течността и неутрализация на съдържащите се в нея новообразувани вещества. Следва да се акцентира вниманието към това, че през всичките стадии на повишаване на температурата и процеса на горене, пиритсъдържащите минни масиви, посочените по-горе разтвори и суспензии се явяват най-добри инхибитори по пълнота и ефективност на неутрализация на процесите, свързани с образуването на вредни и опасни вещества (газове, сярна киселина, сяра и т.н.).

Новите методи за профилактика срещу самозапалване на въглища и гасенето на възникнали пожари са достатъчно широко изпитани и използвани за условията на табаните към минните предприятия в Донбас. Във всички случаи в качеството на алкална течност се използва вода с добавки от варовик (варовита суспензия).

Негасената вар се явява сравнително евтина сировина. Много варови отпадъци се получават при металургичното производство. Обработвани са табани с 3 – 5 % варова суспензия. Разходът на гасена вар е както следва: 30 – 50 кг на 1 м<sup>3</sup> вода; 6 – 15 кг на 1 м<sup>3</sup> минна маса. По-пълни сведения за практическото използване на различните методи са дадени в [2].

Новите методи за профилактики срещу самозапалването на въглищни масиви и гасенето на горящи въглищни табани са достатъчно прости, надеждни и с ниска

стойност. За тяхното приложение не се изисква създаването на специални машини и обзавеждане. Понастоящем се намират в експлоатация цял комплекс от серийно произвеждани машини, изделия и прибори за техническо комплектоване на необходимите уредби и инсталации (електродвигатели, помпи, вакуумпомпи, тръби и т.н.). Като вещества – инхибитори е възможно да се използват отпадъчни материали от различни промишлени производства. Създаването на промишлени уредби е по силите на всяко действащо предприятие.

Използването на новите методи в значителна степен предопределят успехите, свързани с озеленяването на табаните и оздравяването на природната среда.

## Литература

- Зборщик М.П., Осокин В.В. *Предотвращение самовозгорания горных пород.* – Киев, Техника, 1990. – 176 с.
- 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. *Горение пород угольных месторождений и их тушение.* – Донецк, ДонНТУ, 2000. – 180 с.
- Зборщик М.П., Осокин В.В. *Явление выделения из пиритсодержащей горной породы элементной серы под действием тионовых бактерий.* – Москва: Международная ассоциация авторов научных открытий, 1998. – Диплом № 79 на открытие.
- Зборщик М.П., Осокин В.В. *О веществах, предотвращающих и подавляющих опасные и вредные проявления в пиритсодержащих горных породах.* Уголь Украины. – 1997. - № 2. – С. 40 – 41.