

水在金属硫化矿体自燃中的作用^①

仇勇海 陈白珍

(中南工业大学资源环境与建筑工程学院, 长沙 410083)

摘要 金属硫化矿物氧化起因于硫化矿石固液相界面的电化学反应。水是硫化矿石自热、自燃的关键。注水、石灰水及其他阻化剂的阻燃方法忽视了水溶液中游离氧在硫化矿物氧化过程中所起的巨大作用,因而收效甚微。注水对自燃的矿石有一定的物理降温作用,但对未燃矿石则起了电化学升温作用,对深部矿体则起了预热预氧化作用。水的电化学升温助燃作用大于水的物理降温阻燃作用。

关键词 硫化矿自燃 水中游离氧 电催化作用

国内外目前采用了注水或注石灰水、灌泥浆、注其他阻化剂及加强通风、局部封闭隔离等手段来控制硫化矿自燃,当辅以强采、强放、强出矿等措施时,一些矿山自燃问题得到了局部改善。

而有些矿山采用上述灭火方案后,反而加剧了硫化矿的自燃,扩大了火区范围。例如前苏联捷格茄尔矿田由于地质条件的复杂性,所灌的水可以通过裂隙渗进采矿坑道,而有的高温区却淋不到水,有部分水经过上部高温岩矿流到下部低温区,使低温矿体的温度从10~12℃迅速上升到40~50℃,由于单纯长期灌水,火灾反而蔓延,整个矿床沿走向的52%、按面积的83%都被烈火烧过,矿山年产量减少65%,最终被迫采用充填采矿法^[1]。

注水、注石灰水及注其他阻化剂对于自燃的金属硫化矿体而言,是起了阻燃作用还是起了助燃作用,是本文研究的重点。

1 硫化矿石自燃的矿区水文地质特征

金属硫化矿内因火灾多半发生在我国温暖潮湿多雨的南方各省,而北方各省区硫化矿自

燃为数极少。

西北干旱地区(年蒸发量远大于年降水量)的甘肃白银厂铜矿在露天矿开采期间曾发生过矿石自热现象(断层附近),且只要下雨,就可以看到坑底冒烟,显然矿石自热与雨水有关。

我国东北寒冷地区的黑龙江省西林铅锌矿因其独特的水文地质条件引起了硫化矿石自燃,该矿坑内涌水量为8000 m³/d,尤其雨季大量地表水从陷落区经采场流入坑内,坑内水的pH值为2~3^[2]。

江苏苏州潭山硫铁矿井下正常的涌水量为1200~1440 m³/d, pH=2~3,水溶液中的铁含量为926 mg/L,含SO₄²⁻离子3660 mg/L。

安徽向山硫铁矿1962年被洪水浸泡达三个月之久,原来的矿石高温和火源被消除了,但水疏干的同时矿石又迅速氧化,温度随之升高,1964~1965年发生火灾竟达17次之多^[1],创造了该矿内因火灾史上的最高记录。

安徽铜官山松树山铜矿,90%的内因火灾发生在次生硫化富集亚带,雨季地表水渗透极为严重,坑下平均涌水量为2295~2920 m³/d。

江西武山铜矿北矿带尽管在山坡上已开挖了排水沟,由于崩落法采矿,仍难以排除地表水渗流造成的严重影响。每年雨季稍后,该矿硫化矿自热、自燃达到了高潮。

① 收稿日期:1995-06-10; 修回日期:1996-05-16 仇勇海,男,51岁,副教授

矿区的构造破坏造成了水和空气侵入矿体深部的通道。老厂锡矿矿石的自热和自燃都发生在断层破碎带及其附近。

澳大利亚芒特艾萨 500 号铜矿体由于垂直的断层发育和地面水淋漓作用, 矿石自热严重, 使温度普遍上升, 局部地区超过 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 甚至有的接近 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[3]。

前苏联外高加索的舍马哈桑加兰山区所发生的一场地下火灾是由尚未被任何坑道所开拓的硫化物矿床的自燃而引起的。由于地震作用使矿床出现了许多断裂构造, 然后空气和水沿着断裂构造网渗入矿床, 由硫化矿物的急剧氧化引起自燃^[4]。

矿床水文地质条件与金属硫化矿体自燃的关系尚未引起人们充分的注意, 上述大量实例足以说明矿床水文地质条件与矿体自燃密切相关。文献[5]对此作了初步探讨。

2 注水、注石灰水的阻燃效果

广西大厂 3 号塌坑下的 101N 采区 1972~1975 年共采矿石约 20 万吨, 采场内残留的矿石约 10 万吨。1976 年 5 月份发现陷落区温度很高, 到 1978 年未灌水之前, 火势是逐步向上燃烧的。从 1978 年底到 1979 年初, 以 $20\text{m}^3/\text{h}$ 的水量对火区灌水, 总灌水约 1.5 万吨, 当时地表烟雾基本消失。但 1979 年底又冒烟了, 且下部的零分段、一分段的部分矿体成了高温区, 同时巷道与进路内有大量的硫酸盐出现; 火区附近的相邻采区 1980 年 7 月测得的炮孔温度为 $120\sim 196\text{ }^{\circ}\text{C}$, 超过 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的炮孔达 185 个。

1981 年 6 月~1982 年 11 月共灌注石灰水约 42 万吨。地表及浅部火区温度有所下降, 如一分段 22 个预测孔孔温由 $132.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降为 $65.4\text{ }^{\circ}\text{C}$; 一分段 1982 年 9 月、1983 年 1 月、1983 年 8 月测得高温区面积分别为 3688 m^2 、 3556 m^2 、 3520 m^2 , 与 1982 年 9 月份高温区面积比较, 灌石灰水后高温区面积分别缩小了 3.7% 和 4.6%, 似乎注水、注石灰水取得了一定的

阻燃效果。事实上, 注石灰水留下的隐患不久全面爆发, 火区范围由矿体上盘延伸到下盘, 由 10-8 线延伸到 8-6 线, 二分阶段下盘出矿时有火烧产物下落, 地表 46 号临时风井气温高达 $296\text{ }^{\circ}\text{C}$, 101N 陷落区地表温度达 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在回采二分阶段时, 地表 11 处崩落区面积已达 4 万多平方米。从塌坑和裂缝中冒出的 SO_2 气体很浓, 造成大气污染。又曾灌石灰水 10 万余吨, 仍未收到灭火消烟的效果。

文献[6]指出: “虽然采取了大量灌石灰水的作法, 却收效甚微, 烟雾得不到控制, SO_2 气体严重污染环境, 职工反映强烈”。由于灌石灰水收效甚微, 最后使用水轮枪冲刷表土层或利用深井装药爆破的方式覆盖塌坑。

安徽省铜官山松树山铜矿, 1964 年 5 米中段 6 号 18m 老洞内温度达 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 经过连续 8 天的暴雨冲刷, 温度降至 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, 暴雨过后洞内流水减少, 仅两天时间温度回升到 $41\text{ }^{\circ}\text{C}$; 12 号崩落区的西侧边缘部份温度在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 在暴雨期间尽管大量的地表水渗入区内, 流出的水温仍高达 $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1966 年该矿 5m 中段 6 号 4m 穿脉顶棚上落下几十公斤胶状黄铁矿, 每隔几天, 粉矿自燃, 采用自来水喷射矿堆, 明火很快被扑灭, 但约过数天, 火灾再起, 工人以同样的方法灭火, 前后此处火灾复燃数次。该矿职工认为: 用水灭火适得其反, 用水喷射矿堆将洗刷矿石表面盐类, 使矿石新鲜面大量暴露, 反而促使火灾发生。

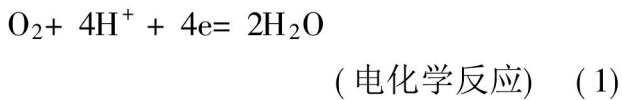
广东凡口铅锌矿狮岭区曾有几个留矿法采场温度高达 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。第一分段爆破后仅隔九天, 部分炮孔有大量的 SO_2 气体冒出(伴有水蒸气), 经测定 SO_2 的含量达 $14\sim 80\text{ mg}/\text{m}^3$, 而当给炮孔注水后这种现象更为严重, 随后即扩大至西部所有炮孔, 愈接近采场下盘 F_3 断层破碎带时, 温度愈高, 有害气体的释放量愈大。

上述注水、注石灰水、天雨、局部浇水等实例说明了传统灭火方案并没有达到预期效果。

3 阻燃还是助燃

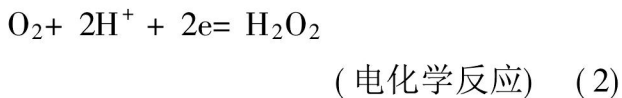
3.1 游离氧的电化学催化作用

金属硫化矿物是天然电子导体, 当金属硫化物与溶液接触后, 由于固相有多种金属硫化物组成, 液相的 pH 值及各种离子浓度存在差异, 因而形成了千百万对短路微电池。水溶液中的游离氧在微阴极上获得电子发生还原反应:

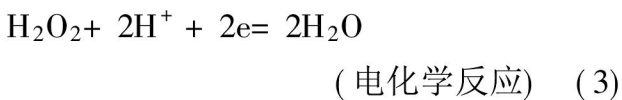


$$Eh = 1.229 - 0.059 \lg P_{\text{O}_2} + 0.0148 \lg P_{\text{O}_2} \quad (\text{V})$$

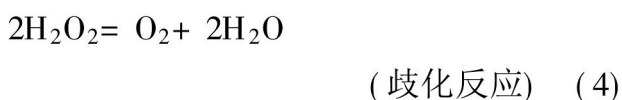
氧电化学反应过程是一个复杂的四电子反应, 氧分子首先得到两个电子还原为 H_2O_2 , 然后再进一步还原为水, 当存在金属离子时, 双氧水将发生歧化反应:



$$Eh = 0.682 - 0.059 \lg P_{\text{O}_2} + 0.0295 \lg P_{\text{O}_2} - 0.0295 \lg a_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad \text{V}$$



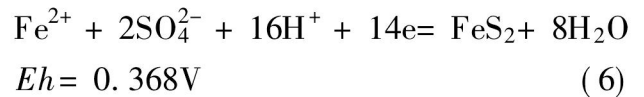
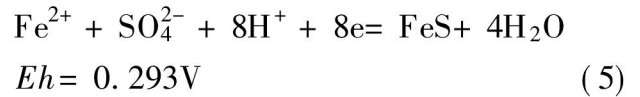
$$Eh = 1.776 - 0.059 \lg P_{\text{O}_2} + 0.0295 \lg a_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad \text{V}$$



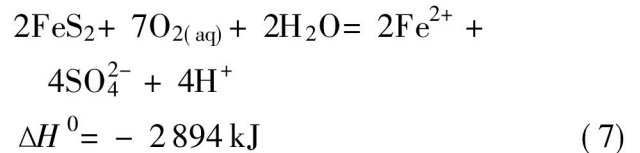
当双氧水活度大于 $10^{-18.88} \text{ M}$ 时, 式(3)中的双氧水是强氧化剂本身被还原成水, 当双氧水活度小于 $10^{-18.88} \text{ M}$ 时, 式(2)中的游离氧是强氧化剂本身被还原成双氧水^[7]。地下水含有铜、铁、铅、锌等多种金属离子, 它们是双氧水发生歧化反应的天然催化剂。在地质条件下双氧水仅是氧电极反应的中间价态粒子, 浓度足够小, 所以水溶液中的游离氧是天然强氧化剂。

微阳极的氧化反应为金属硫化物的自溶

解, 它们的标准还原电位较低, 例如:



根据金属硫化矿物的热焓数据, 式(1)放出 472 kJ 热量, 注意到游离氧还原时放出大量的热能, 式(6)氧化时吸收 205 kJ 热量, 总反应式(7)放热:



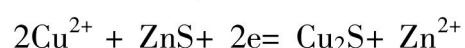
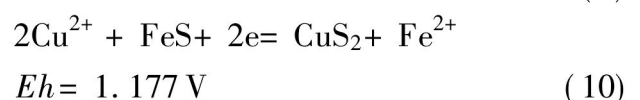
综上所述, 金属硫化矿体固液相界面发生的电化学氧化还原反应把水溶液中游离氧潜在的化学能转换成了电能、热能。液流是游离氧的载体, 硫化矿物固液相表面是游离氧参加电极反应的场所, 水直接参与了硫化矿物的氧化, 没有液流作媒介, 也就不可能发生电化学反应, 因而游离氧及水是硫化矿物氧化、自热的关键。

3.2 铁、铜重金属离子的催化作用

当金属硫化矿体开采时, 由于井下疏干, 含有氧化剂的地表水源源不断地向下渗流, 水溶液中的游离氧不但可发生式(1)的还原反应, 而且地下水中的游离氧与 Fe^{2+} 离子接触时将发生普通氧化还原反应(有电子交换而无电流产生), 使水溶液中高铁离子含量急剧增大:



从火区流出的水中铜、铁、硫酸含量可分别增至 5~10 g/L、8~15 g/L、30~50 g/L^[4]。硫酸盐大量增加的基本事实充分说明了游离氧及水参与了电化学氧化还原反应。由于地下水的 pH 值可达到 2~3 左右, 且水溶液中含有大量的铁盐和铜盐, 所以对硫化矿物的氧化起了催化作用, 如式(9)~(11)所示:



$$Eh = 0.846V \quad (11)$$

Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 离子在硫化矿石微阴极获得电子的同时发生了式(6)黄铁矿物的微阳极氧化反应。水溶液中的离子都是呈水化离子的形式出现的,因此水既充当了运送离子的载体,又是参加电化学反应的重要角色。

3.3 注石灰水

为了提高注水阻燃的效果,人们在水溶液中加入石灰,其目的:利用 $Ca(OH)_2$ 来中和地下水的酸度,形成 $CaSO_4$ 、 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 的水膜覆盖在硫化矿石的表面以减缓硫化矿物进一步氧化。注石灰水同注水一样,事与愿违,起到物理降温作用的同时加速了硫化矿石的氧化。

表示金属硫化矿物热力学稳定区的 $Eh-pH$ 图说明了在碱性条件下它不稳定,更容易形成硫酸盐及其氧化物,如图1所示。文献[8]的作者根据实验结果作出结论是:虽然石灰中和了酸,但在碱性条件下矿石氧化得更快。

3.4 流动空气的间接催化作用

空气中的氧所占比例为21%。据铜陵有色

金属公司松树山火区通风初步总结报告(1965),5 m 中段西沿运输主巷道氧含量达20%左右,靠近火区的高温采场切割道未通风区氧含量仅为13%左右,正9号密闭墙内(老洞)氧含量为9%左右,正9号放水孔(老洞)氧含量仅为3%左右,硫化矿物自燃区空气中氧含量明显下降。据前苏联经验,只要空气中含有5%的氧,硫化矿仍会自燃(张堪定,1982)。

由于地表水向深部流动和凿岩用水的作用,坑道中空气相对湿度很大,大多数情况下矿石处于潮湿状态。假如大量的矿石崩落在坑道中或堆积在地表,由于破碎的矿石比表面积特别大,因此,相对湿度在90%左右时,矿石表面形成了水的薄膜。通风送进了大量的新鲜空气,使薄膜水中的游离氧得到补充,因而又加速了矿石的氧化。如果确实系硫化矿与空气中的氧直接氧化,如式(12)所示,那么水膜起到了隔氧层的作用。然而,由于硫化矿石的氧化是一个电化学过程,水膜却恰恰为空气中的氧气转变为水溶液中的游离氧创造了条件。因此,通风虽带走了矿石表面及坑道中的部分热量,但为矿石的进一步氧化提供了充分的供氧条件。

铜官山松树山铜矿黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、铜蓝、辉铜矿混合矿样150 kg 堆在坑道内,外围不保温,坑道中空气相对湿度100%,温度43℃,自然扩散通风,经过4天之后,矿样温度达90℃^[9]。取新鲜胶状黄铁矿粉48 kg 堆成圆锥体置于电耙道内,其气温为28~31℃、相对湿度为89%~100%,矿堆不加任何人为保温,在风流微速流动的情况下,在2~3天内即实现自燃(张堪定,1982)。文献[8]通过实验已得出黄铁矿的氧化与黄铁矿表面水溶液中的氧浓度成正比的结论,该文指出,黄铁矿暴露在相对湿度为100%的空气中的氧化速率实际上与浸在氧饱和的水中的黄铁矿氧化速率是一样的,黄铁矿表面水溶液中的氧浓度是控制黄铁矿氧化的关键。

崩落在坑道中的矿石比表面积很大,在潮湿的空气中可以自热、自燃。未崩落的矿石同

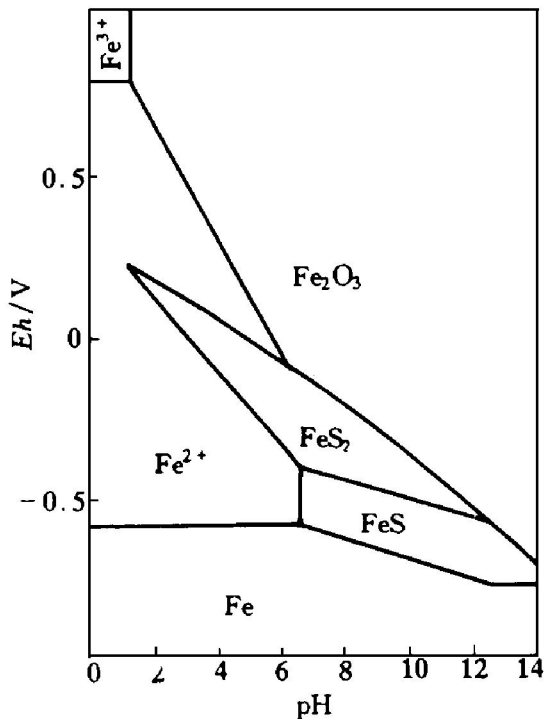


图1 铁-水系简明 $Eh-pH$ 图
(25℃, 10^{-6} mol/L)

样可以自热、自燃。例如,铜官山松树山铜矿-25 m中段3号采场-4.5 m切割水平,空气温度25.5℃,相对湿度85%,自然通风情况下,东侧壁上约有100kg的胶状黄铁矿已松动但尚未掉落,仅揭露7天后就发生了自燃。作者在武山铜矿考察时,坑道顶板硫化矿自燃,烧红的矿粉直往下落,而其附近出现胆矾且含有硫酸铜溶液的地下水不断渗漏。

3.5 注其他阻化剂

有些观点认为氯化物是吸湿性很强的物质,在湿度较大的坑道中,它们将吸附空气中的水份在硫化矿表面形成液膜以便阻止空气中的氧与硫化矿发生直接氧化反应,液膜相当于一个隔氧层,因而以往有些矿山采用NaCl、CaCl₂、MgCl₂等作为阻化剂。西林铅锌矿曾于矿石中加入NaCl、MgCl₂等溶剂进行实验,其效果和预计的相反,不但未起阻化作用,反而使水溶液中的铁离子有所增加^[2]。NaCl等阻化剂(主要成份仍然是水)虽起了物理降温作用,但水溶液中Fe³⁺离子增大却有助于式(9)的电化学反应的发生。不言而喻,氯化物的液膜同样为空气中的氧转化为游离氧创造了条件。

4 讨论

传统的注水、注石灰水、注其他阻化剂及加强通风等阻燃手段,其目的主要是形成液膜阻挡空气中氧与硫化矿物发生反应并带走部分热量。若用Me表示金属(铜、铁、锌、铅等),则其低温氧化可用下式表示:



据硫化矿物的热力学数据,该反应可自发进行,但是其反应速度是非常缓慢的。氧的浓差电池是潮湿的空气中铁极易生锈的原因,而在干燥空气中铁的氧化几乎不易被人们所觉察。传统地质学、地球化学中用式(12)描述硫化矿氧化是不对的。在常温常压地质条件下硫化矿表面是潮湿的,一旦有了水,必须充分考虑到水与硫化矿物间的电化作用。

在矿床开采过程中,地下水的渗流已加速了硫化矿物的氧化。在美国埃尔尼,一年中有15%的辉铜矿被氧化至15 m深处,其核心问题在于水溶液中的游离氧是一种天然的强氧化剂。而硫化矿石自热、自燃之后,采用大量的注水,显然更加促进了硫化矿物的氧化,因而至今世界上尚未从根本上解决硫化矿自燃问题。尽管水溶液中溶解的游离氧是非常有限的(10 mg/L左右),作粗略估算,50万吨水中游离氧仅能使5375 kg黄铁矿氧化,将有150多吨水升温100℃。但是有巷道就有空气,液膜中的游离氧减少后,空气中的氧就会自动溶解到液膜中去,可以说空气中的氧取之不尽,用之不竭,因此水在硫化矿石自热、热燃过程中起了关键作用。含水率7%的胶状黄铁矿氧化实验结果表明:黄铁矿减少了50%左右,而FeSO₄增量超过100%^[9]。大量矿山流出火区的水中硫酸盐急剧增加,证明水促进了硫化矿物的氧化。至于注水后溶液的pH上升为3~4,重金属离子有所下降,这仅表示注水后溶液被稀释而已。

美国矿业局桑城采矿研究中心Ninteman D J对硫化矿自燃作了全面研究^[10],该文指出:“水和氧的存在是氧化反应不可缺少的条件”,“由于电的效应,混合矿物氧化速度比单矿物快8~20倍”,“含水3%~8%是自燃的最理想条件”,“采用人工通风加速了未采矿石的氧化反应”,“石灰在中和酸性溶液时,又促进了发热反应”。

通常认为水对硫化矿石的自燃有催化与阻化两重作用。催化与阻化是一个矛盾的两个方面,不可能势均力敌,必然有一方起主导作用。持阻化观点的人们采用大量注水、注石灰水等达到阻燃目的,对于局部内因火灾能起一点作用,但大量注水仅起到了物理降温的作用,治标不治本。

通过上述讨论,作者认为水起了电化催化主导作用,就是说水的电化升温作用大于水的物理降温作用。因此,必须从硫化矿自燃的电化机理来考虑阻燃方案^[5]。

参考文献

- 1 杨培章. 化工矿山技术, 1982, (4): 57- 61.
- 2 王成功等. 有色金属(矿山), 1980, (3): 7- 12.
- 3 杨培章. 有色矿山, 1984, (1): 34- 38.
- 4 李鸿业等. 化工矿山技术, 1979, (4): 1- 7.
- 5 仇勇海等. 中国有色金属学报, 1995, 5(4): 1- 4.
- 6 长沙矿山研究院等. 大厂科技, 1986, (4): 64- 66.
- 7 仇勇海. 地质与勘探, 1984, (9): 48- 55.
- 8 Smith E E *et al.* In: Proceedings of Acid Mine Drainage Workshop, Athens. 1971: 11- 18.
- 9 李均淑等. 化工矿山技术, 1984, (5): 8- 12.
- 10 Nintman D J. US Bureau of Mine Information Circular 8775, 1978: 36.

ROLE OF WATER IN SPONTANEOUS COMBUSTION OF METALLIC ORE BODY

Qiu Yonghai, Chen Baizhen

*College of Resource, Environment and Civil Engineering,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT The following ideas have been gotten via many investigations and detail discussions on the spontaneous combustion and the extinguishment of metallic ore body: the spontaneous combustion of metallic sulphide results from the electrochemical reaction taking place at the interface between the solid and liquid facies of ore, and water is a key factor for spontaneous combustion and heating of ore. The combustion resisting methods of injecting water, lime water and other react-resisting agents failed to play a good role in extinguishing fire because the role of isolated oxygen in liquid was not considered. Although water can decrease temperature, it can also catalyse ore spontaneous combustion, and can preheat and pre-oxidize the deeply burried ore bodies, and the latter role of water surpasses the former.

Key words spontaneous combustion of sulphide ore isolated oxygen in water electro-catalysing

(编辑 何学锋)