

Б. НАУМОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА САМОВОЗГОРАНИЯ КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩИХ АРГИЛЛИТОВ В ОТВАЛАХ ФОСФОРИТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МААРДУ

Породные отвалы Маардуского фосфоритного карьера состоят в среднем на 28—36% из керогенсодержащих аргиллитов — диктионемовых сланцев. Образующиеся при экскавации пород скопления диктионемового сланца способны к самовозгоранию, что неизбежно ведет к загрязнению среды.

Все самовозгорающиеся вещества склонны к сорбции кислорода. Установлено, что сорбционная способность сухого диктионемового сланца (а также сульфидов) равна нулю и резко возрастает с увеличением степени заполнения пустот влагой (Пихлак, 1974). В массе диктионемового сланца с попаданием влаги обнаруживается электрохимическая разность потенциалов (ЭХРП) между разными по структуре, степени прогрева, минеральному и химическому составам участками, между ниже- и вышележащими слоями и более или менее продуваемыми ветром частями склонов отвалов. Электрохимический аспект процесса самовозгорания диктионемового сланца — тема описанных ниже исследований.

Электризацию сухих горных пород могут вызвать дефекты кристаллических решеток минералов и различия в электрохимических потенциалах разных минералов (Плаксин, Шафеев, 1959), трибоэлектрические явления, наблюдаемые при воздействии ветра, а также трение и соприкосновение частичек породы, неравномерный прогрев, деформированное состояние минералов. При наличии влаги происходит движение тонких пленок жидкости на поверхности частиц пород под воздействием капиллярных сил, гравитации и давления ветра, что вызывает потенциал протекания, пропорциональный давлению и фильтрационной активности горных пород (Пархоменко, 1968, с. 163).

Из наблюдений в карьере Маарду следует, что вода, попавшая в толщу отвала, меняет свой химический состав и становится электролитом. Так, содержание ионов железа в такой воде возрастает в 6—10 раз, хлора в 3—10 раз, SO_4^{-2} в 15—50 раз, pH среды растворов из зон горения достигает 2,5—1,8. По нашим данным, электропроводность воды при 20°C увеличивается в 4 раза после получасового пребывания в ней раздробленного диктионемового сланца, а после нагрева смеси до 92° — еще в 7,5 раза. Электропроводность сланца, подвергшегося горению, увеличивается в десятки раз в зависимости от степени влажности массы. Это указывает на наличие активных окислительных процессов в отвальной толще в присутствии кислорода и влаги (Возная, 1979, с. 94). Первоначальное повышение температуры в массе раздробленного диктионемового сланца объясняется аккумуляцией тепла при хемосорбции, т. е. при химическом поглощении кислорода. Так, экзотермический эффект реакции окисления сульфидов характе-

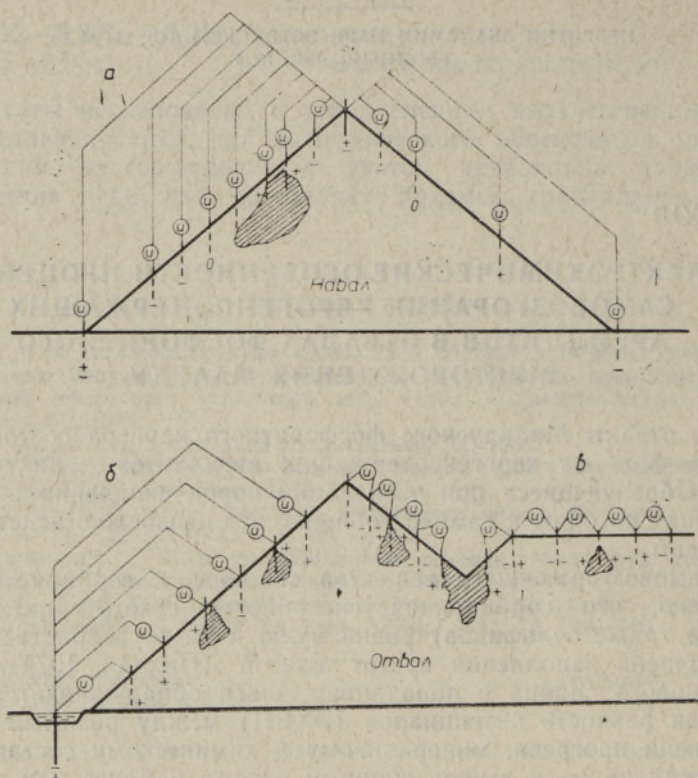


Рис. 1. Схемы замеров ЭХРП в натуре. *a* — схема с постоянным верхним и подвижным нижним электродами, способ потенциалов; *б* — схема с постоянным нижним и подвижным верхним электродами, способ потенциалов; *в* — схема со сближенными подвижными электродами, способ градиентов. Очаги прогрева заштрихованы.

ризуется выделением 3,4—3,7 кал тепла на 1 мл поглощенного кислорода (Пихлак, Ильчук, 1974, с. 225). Электрохимические процессы резко ускоряют реакцию окисления, вследствие чего повышается температура, что в свою очередь ведет к аккумуляции тепла и еще большему ускорению процесса электрохимического окисления, создавая, таким образом, цепную реакцию. Наблюдаемая корреляционная зависимость роста ЭХРП и температуры в диктионемовом сланце подтверждает это положение.

Явление роста ЭХРП в самонагревающихся сульфидах, торфах и углях установлено и описано также в ряде работ (Александров и др., 1979; Пихлак, Ильчук, 1974). Некоторые исследователи наблюдали разность потенциалов естественного электрического поля над рудными телами (до 170—750 мВ), а также на месторождениях углефицированных сланцев (Якубовский, Ляхов, 1956, с. 241).

Для превращения реакции окисления в цепную необходимы благоприятные условия. Эти условия следующие: положительный тепловой баланс в массе диктионемового сланца; достаточный приток кислорода в очаг самонагрева; наличие влаги.

Автором настоящей статьи обнаружена ЭХРП и исследована динамика этого явления в массе диктионемового сланца и других породах Маардуского месторождения. Объектом исследования служили все

виды пород месторождения в забое, отвалах и опытных навалах разных форм. Методом естественного электрического поля пытались выявить и идентифицировать ЭХРП пород в зависимости от их температуры, физического состояния, расположения в пределах горных выработок и давности отработки. Были опробованы медные, алюминиевые и графитовые электроды. Измерения тока и разности потенциалов производились стандартным миллиампервольтметром типа ТЛ-4М (схемы замеров приведены на рис. 1). Каждая пара электродов подбиралась из одного металла с целью уменьшения влияния поляризации и собственной разности потенциалов. Для введения поправки в показания шкалы прибора при замере заведомо малых величин ЭХРП (до 10 мВ) электроды менялись местами при каждом таком определении. Для контроля выборочно применялись графитовые электроды.

Наиболее удобными в работе оказались медные электроды — четыре из электротехнической рафинированной меди длиной 700 мм и диаметром 15 мм. Собственная разность потенциалов этих электродов не превышала 3—5 мВ и определялась взаимной перестановкой каждого из пары электродов в одни и те же точки на линии с нулевым или близким к нему значением разности потенциалов естественного поля. По всей длине забоев, специально отсыпанных навалов и на отвалах произведено более 200 замеров ЭХРП и температур (табл. 1).

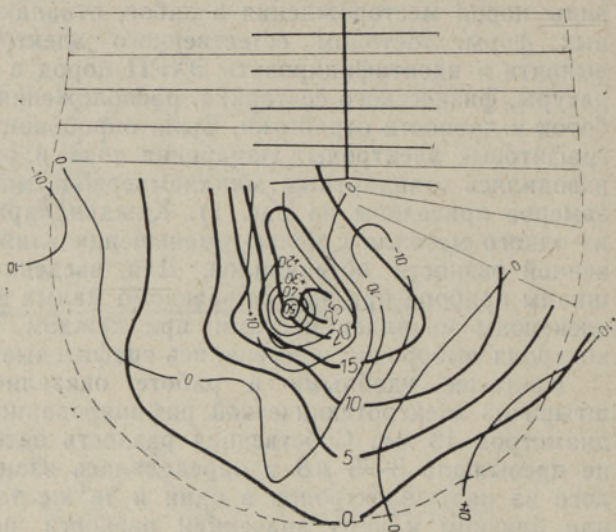
В результате проведенных экспериментальных наблюдений выявлены следующие закономерности процесса самонагрева диктионемового сланца.

Таблица 1

Электрохимические показатели температурного режима пород месторождения Маарду

Место замера, вид пород	Расстояние между электродами, м	Полярность		Температура, °С		Ток и разность потенциалов	
		Нижний электрод	Верхний электрод	Нижний электрод	Верхний электрод	мкА	мВ
1. Забой							
Глина—известняк	8	+	—	4,8	3,5	1,5	1,5
Сланец—кварцевый песчаник	5	+	—	6,4	6,2	11,3	11,3
То же	3	—	+	6,1	6,4	13,3	13,3
То же	2	—	+	12,3	11,1	12,0	12,0
2. Отвалы							
Смесь пород (негорящие участки)	4	+	—	2,8	2,6	4,3	4,3
То же	3	+	—	8,0	7,6	10,5	10,5
То же	3,5	—	+	11,2	12,4	6,3	6,3
Глина	3	+	—	4,8	3,5	1,5	1,5
3. Опытный навал							
Сланец (прогрева нет)	8	±	±	6,3	8,4	5,2	5,2
То же	8	+	—	6,3	11,5	3,3	3,3
Сланец (прогрев)	3	—	+	2,8	48,0	80	200
4. Внутренний отвал							
Смесь пород (прогрев)	15	—	+	2,0	55,0	280	360
То же	4	—	+	20,0	100,0	620	600
То же	15			15,0	120,0	0	0

Рис. 2. Схема очага самонагрева диктионемового сланца. Зависимость ЭХРП от температуры на поверхности опытного навала на 26-е сутки. Жирные линии — изолинии температуры и их значения, °С; нежирные — изолинии ЭХРП и их значения, мВ.



1. ЭХРП зафиксирована во всех породах месторождения как в забое, так и в навалах любой формы.
2. ЭХРП наблюдается только во влажных породах.
3. Величина ЭХРП в забое и в навалах не превышает 13—15 мВ, если в диктионемовом сланце не происходит процесса самонагрева. Эту величину можно считать фоновой (табл. 1, 1, 2).
4. Основным признаком появления самонагрева в массе диктионемового сланца следует считать рост значения ЭХРП по сравнению с фоном (первоначальным значением).
5. Величина ЭХРП и полярность электродов незначительно меняются при нагреве сланца от внешнего источника тепла (табл. 1, 1, 2), например солнца.
6. Как в целике, так и в рыхлой массе нижняя зона (основание отвала), как правило, имеет более низкую температуру и отрицательно заряжена (табл. 1, 1, 2, 3). Верхняя зона соответственно более прогрета и положительно заряжена. Зона самонагрева всегда и в любом месте навала заряжена положительно (табл. 1, 3, 4).
7. С ростом температуры в очаге самонагрева до 100—110° ЭХРП увеличивается и достигает 600 мВ. При дальнейшем росте температуры ЭХРП исчезает в связи с испарением влаги. Наглядно зависимость

Показатели темпов роста ЭХРП и температуры для диктионемового сланца, угля и торфа

Таблица 2

Материал	Приращение ЭХРП, мВ/град	Кратность увеличения силы тока	Приращение температуры, град/сут	Интервал температур, град	Время наблюдений, сут	Место наблюдений
Диктионемовый сланец						
(Маарду)	4,17	50	1,09	1—50	45	Склад
Уголь*	2,68	109	1,78	20—120	62	Отвалы
Торф**	10,17	39	1,0	34—70	36	Склад

* Каменева и др., 1978. ** Александров и др., 1979.

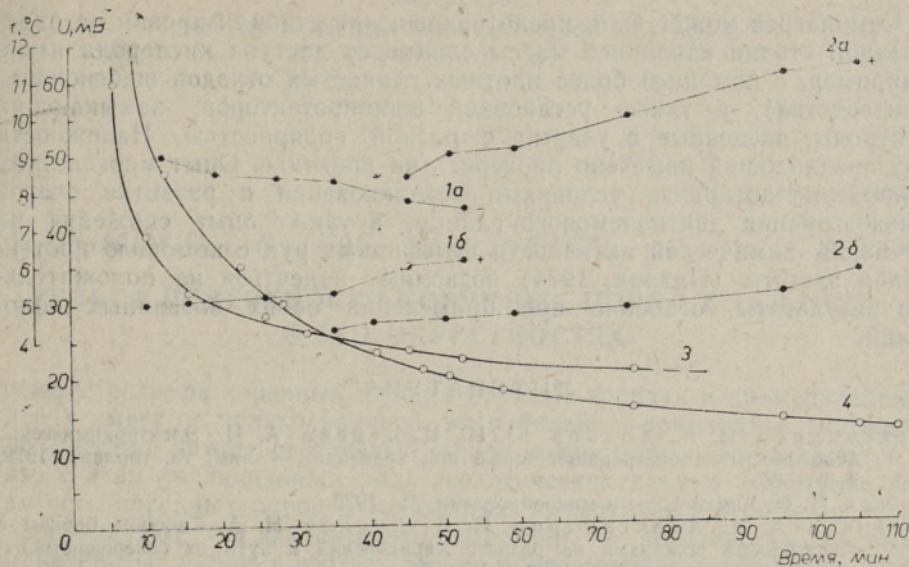


Рис. 3. Спад ЭХРП. Зависимость изменения ЭХРП от температуры и времени протекания тока в цепи порода — нижний электрод — проводник — верхний электрод — порода на откосе навала диктионемового сланца. 1 и 2 — температура верхних (а) и нижних (б) медных и графитовых электродов соответственно; 3 и 4 — ЭХРП для медных и графитовых электродов соответственно.

величины ЭХРП и полярности электродов от температуры на одном из этапов прогрета опытного навала диктионемового сланца представлена на рис. 2.

8. ЭХРП и температура очагов самонагрева для диктионемового сланца в благоприятных условиях увеличиваются скачкообразно с 21-х по 37-е сутки, для торфа — с 3-х по 8-е и с 62-х по 70-е сутки (Александров и др., 1979), для угля — с 60-х по 62-е и с 130-х по 200—250-е сутки (Саранчук, 1978). Средняя скорость роста ЭХРП и температуры для этих пород приведена в табл. 2.

9. На начальных стадиях температурного прогрета пород наблюдается спад ЭХРП в зависимости от времени протекания тока во внешней цепи, замыкающей два участка, при этом происходит их разрядка (рис. 3).

Выводы

1. В результате выщелачивания и растворения химических соединений из пород вскрыши и диктионемового сланца в массе отвала неизбежно возникновение электролита из-за наличия в ней естественной влаги.
2. Самонагрев возможен при наличии оптимального количества влаги и кислорода только в нарушенном массиве сланца (растрескивание, взрывное рыхление и т. д.).
3. Рост электрохимической разности потенциалов взаимосвязан с самонагревом диктионемового сланца и является характерным признаком этого процесса, легко определяемым с помощью стандартной электроизмерительной аппаратуры.
4. Наблюдая за изменением ЭХРП, можно определить начальные стадии локального самонагрева в массе диктионемового сланца.

5. Самонагрев может быть предотвращен или стабилизирован на определенной стадии изоляцией массы сланца от доступа кислорода извне (например, с помощью более плотных глинистых отходов щебеночного производства), а также установкой шинопроводов, замыкающих электроды, введенные в участки с разной полярностью. Надежность этих предложений намечено проверить на практике. Опыт многолетних наблюдений автора за условиями возникновения и развития очагов самовозгорания диктионемового сланца, а также опыт снижения на 53—63,6% химической активности сульфидных руд с помощью протекторной защиты (Пихлак, 1974) позволяют надеяться на положительные результаты, особенно при применении обоих названных положений.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров И. В., Хохлов Ю. И., Каменева А. И. Электрохимические особенности самонагрева торфа при хранении. — Хим. тв. топлива, 1979, 1, 61—65.
- Возная Н. Ф. Химия воды и микробиология. М., 1979.
- Каменева А. И., Александров И. В., Бурков Н. А. Способы борьбы с эндогенными пожарами на разрезе Харанорский и пути их совершенствования. — Хим. тв. топлива, 1978, 1, 72—74.
- Пихлак А. А. Исследование процессов окисления сульфидных медноникелевых руд. — Автореф. дис. канд. техн. н. (ИГД им. А. А. Скочинского). М., 1974.
- Пихлак А. А., Ильчук Н. Т. Научные основы профилактики эндогенных пожаров и ухудшения атмосферных условий при добыче и транспортировке сульфидных медноникелевых руд. Проблемы современной рудничной аэрологии, АН СССР. М., 1974, 225.
- Плаксин И. Н., Шафеев И. Ш. К вопросу о механизме возникновения электрохимической неоднородности поверхности сульфидных материалов. — Докл. АН СССР, 1959, 125, 3.
- Саранчук В. И. Борьба с горением породных отвалов. Киев, 1978.
- Якубовский Ю. В., Ляхов Л. Л. Электроразведка. М., 1956.

Государственный научно-исследовательский институт горнохимического сырья

Поступила в редакцию
11/XII 1980

B. NAUMOV

KEROGEENI SISALDAVATE ARGILLIITIDE ISESÜTTIMISE ELEKTROKEEMILISED ISEARASUSED MAARDU FOSFORIIDIMAARDLA PUISTANGUIS

Loodusliku elektrivälja meetodit kasutades osutub võimalikuks varakult avastada isekuumenemiskolded kerogeeni sisaldava argilliidi (diktüoneemakilda) ladudes ja puistanguis ning kavandada vastuabinõusid, aga samuti hinnata isekuumenemise dünaamikat ning prognoosida kildalasundi temperatuuri.

B. NAUMOV

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE SELF-IGNITION PROCESS OF KEROGEN-CONTAINING ARGILLITES IN DUMPS OF THE MAARDU PHOSPHORITE DEPOSIT

The results of research into the focuses of the self-igniting masses of dictyonema shale by the natural field method applied in geophysics, have enabled us to acquire knowledge of the dynamics of the self-ignition process, and to detect, in good time, self-ignition foci of kerogen-containing argillites—dictyonema shales in storages and dumps, determine the main trends of preventing self-ignition, and predict the temperature in dictyonema shale masses.