УДК 622.235.2

**В.И.ЧЕРНОБАЙ**
*Горный факультет, аспирант кафедры разработки месторождений открытым способом и разрушения горных пород*

# СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСА СЕРНИСТОГО ГАЗА ПРИ ВЗРЫВНЫХ РАБОТАХ НА КОЛЧЕДАННЫХ РУДНИКАХ

Рассмотрена одна из актуальных проблем – выбросы сернистого газа при производстве взрывных работ на колчеданных месторождениях. Все исследования в этой области до настоящего времени сводились в основном к решению проблемы сопровождающего взрывные работы взрыва сульфидной пыли. Известно, что эффективным способом подавления взрывчатых свойств сульфидной пыли является использование специальной газодинамической забойки. Однако это приводит к увеличению концентрации сернистого газа. Доказано, что решение проблемы выброса сернистого газа достигается введением в состав взрывчатого вещества ингибирующей добавки. В связи с этим рассмотрена модель механизма ингибирования реакции горения сульфидной пыли. Представлены основные зависимости влияния физико-химических свойств и содержания ингибиторов на выброс сернистого газа. Предложены конструкция заряда и состав взрывчатого вещества, снижающие выброс сернистого газа при производстве взрывных работ на колчеданных месторождениях.

One of urgent problems – outbursts of sulphurous gas is reviewed by production of blastings on copper mines. All studies in this field till now were reduced basically to a solution of a problem of detonating of a sulfuric dust tracking blastings. It is known, that an effective way of suppression of explosive properties of a sulfuric dust is use of special profile stoppers. However it results in magnification of concentration of sulphurous gas. Is demonstrated, that the solution of a problem of an outburst of sulphurous gas is reached by the introducing in structure of explosive of the inert additive. In this connection the model of the engine of ingibition of reacting of combustion of a sulfuric dust is reviewed. The basic dependences of influencing of physicochemical propertiess and contents of inhibitors on an outburst of sulphurous gas are introduced. Are proposed a construction of a charge and structure of explosives lowering an outburst of sulphurous gas by production of blastings on copper mines.

Выбросы сернистого газа при взрывных работах (ВР), имеющие место на колчеданных, антимонитовых и полиметаллических рудниках, в значительной мере повышают опасность производства, затрудняют проветривание выработок, ухудшают санитарно-гигиенические условия в призабойном пространстве и снижают производительность труда, а загрязнение атмосферы соединениями серы приводит к отрицательным экологическим последствиям. Сернистый газ выделяется в результате реакции горения (РГ) сульфидной пыли (СП). При воспламенении СП весьма важным и актуальным является разработка метода борьбы с выбросами сернистого газа, по концентрации в сотни раз и более превышающими уровень ПДК (0,00035 %).

Исследования в этой области до недавнего времени носили ограниченный характер и сводились, в основном, к изучению аэровзвесей СП в условиях взрывного горения. Проблема выброса сернистого газа при ВР на сульфидсодержащих рудниках не считалась актуальной. Все существующие способы направлены в основном на борьбу со взрывами СП, и основаны как правило, на подавлении уже образованной пыли при взрывном дроблении серосодержащей породы, в то время как методам, снижающим (или предотвращающим) образование опасных концентраций сернистого газа, не уделялось должного внимания.

В основу решения данной проблемы положены теоретические исследования тер-

модинамическим методом определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем по принципу минимума свободной энергии [3]. В связи с этим рассматривается модель механизма ингибирования реакции горения СП в бризантной зоне действия взрыва, основанная на закономерностях образования сернистого газа в результате выгорания СП дисперсностью до 150 мкм.

Основная реакция окисления сульфидов в общем виде

$$2MeS + 3O_2 = 2MeO + 2SO_2. \qquad (1)$$

По В.И.Смирнову [6], эта реакция является экзотермической и гетерогенной.

Однако исследования кинетики воспламенения сульфидов как у нас, так и за рубежом малочисленны и связаны, в основном, с изучением металлургических процессов.

В работе [5] установлен адсорбционный механизм воспламенительного окисления сульфидов. Реакция окисления сульфидной пыли имеет цепно-тепловой характер и протекает по следующей схеме:

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow FeS + SO + O;$$

$$FeS + O_2 \rightarrow FeO + SO_2;$$

$$2FeO + O \rightarrow Fe_2O_3;$$

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O;$$

$$SO + SO \rightarrow SO_2 + S;$$

$$S + O_2 \rightarrow SO + O.$$

Активными центрами в этих реакциях являются SO и O.

Ингибировать окисление серы можно или связывая активные промежуточные продукты в менее активные, не способные продолжать цепи окисления, или способствуя более быстрому разложению активных промежуточных продуктов в конечные. Ответственным за ингибирующие действия, например, галогенидов щелочных металлов, является металл, на поверхности которого идет гетерогенная каталитическая реакция превращения активных промежуточных продуктов в конечные. Ингибирующее действие галогенидов щелочных металлов при их добавлении к заряду ВВ проявляется также в том, что они способствуют более полному превращению в конечные продукты веществ, входящих в состав ВВ, тем самым уменьшению содержания в продуктах взрыва активных радикалов.

Введение ингибирующих добавок в заряд ВВ следует считать наиболее существенным из факторов предотвращения воспламенения СП при ее перемешивании с продуктами детонации. В связи с этим ингибирование РГ СП в замкнутом объеме без теплообмена с окружающей средой рассматривается как процесс в изолированной системе. Согласно второму началу термодинамики,

$$\sum \nu_i S_i \rightarrow \max, \qquad (2)$$

где $\nu_i$ – число молей $i$-го компонента; $S_i$ – энтропия.

Рассмотрим взрывное горение заряда гранулита АС-8 массой 1 кг при плотности заряжания 0,86 г/см$^3$ в шпуре длиной 1 м и диаметром 40 мм, находящегося в медноколчеданной руде (плотность $\rho \approx 4{,}486$ кг/см$^3$) Гайского месторождения. Массу участвующей в окислении СП примем равной 150 г. Это допущение основано на исследованиях о гранулометрическом составе и массе пыли [4], образующейся в бризантной зоне на расстоянии до трех относительных радиусов заряда ВВ. Химико-минералогический состав сульфидной руды усредненно принимался в соответствии с геологическими данными по Гайскому месторождению, %: $FeS_2$ – 85, $CuFeS_2$ – 1, ZnS – 1, $SiO_2$ – 13.

Для упрощения расчетов пренебрегаем неполнотой сгорания частиц СП и неравномерностью смешивания. В заряд ВВ будем вводить исследуемые добавки (до 5 и до 10 % по массе заряда). Дальнейшее увеличение содержания наполнителей в ВВ не имеет смысла, так как эффективность взрыва уменьшается.

Исследованиями [1] было установлено ингибирующее действие солей щелочных и щелочно-земельных металлов по отношению к газовым и пылегазовым смесям, поэтому исследуем на проявление ингибирующих свойств следующие добавки: $CaCO_3$, $CaMgC_2O_6$, $K_2CO_3$, $Li_2CO_3$, $(NH_2)_2CO$, $Na_2CO_3$ (см. таблицу).

**Термохимический расчет ингибирования реакции горения сульфидной пыли**

| Параметры состояния смеси | Расчетный показатель | АС-8 + руда | 95 % АС-8 + + 5% $CaCO_3$ + + руда | 95 % АС-8 + + 5 % доломита + + руда | 95 % АС-8 + + 5% $K_2CO_3$ + + руда | 95 % АС-8 + + 5% $Li_2CO_3$ + + руда | 95 % АС-8 + + 5% мочевины + + руда | 95% АС-8 + + 5 % $Na_2CO_3$ + + руда |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Максимально развиваемые в фиксированном объеме заряжания | *T*, K | 3050 | 2883 | 2878 | 2937 | 2839 | 2899 | 2900 |
| | *P*, МПа | 826 | 767 | 767 | 777 | 743 | 793 | 761 |
| | $SO_2$, % | 6,9161 | 6,5837 | 6,5956 | 6,6493 | 6,5984 | 4,0630 | 6,6161 |
| | CO, % | 1,9961 | 2,1487 | 2,1745 | 2,1022 | 2,2372 | 3,0543 | 2,1510 |
| | NO, % | 0,0474 | 0,0242 | 0 | 0 | 0 | 0,0187 | 0 |
| | SO, % | 0,6502 | 0,4933 | 0,4895 | 0,5375 | 0,4667 | 0,4514 | 0,5089 |
| | $S_2$, % | 0,1979 | 0,2100 | 0,2094 | 0,2033 | 0,2225 | 0,3380 | 0,2101 |
| | Добавка, % | - | | | Разложилась | | | |
| После изоэнтропного расширения ПД, совершивших работу | *T*, K | 844 | 885 | 868 | 893 | 902 | 769 | 890 |
| | *P*, МПа | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | $SO_2$, % | 2,9602 | 0,3931 | 0,8565 | 0,2805 | 0,0089 | 0 | 0,0027 |
| | CO, % | 0,0014 | 0,0149 | 0,0042 | 0,0088 | 0,0330 | 0,0534 | 0,0397 |
| | NO, % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | SO, % | 0 | 0,0074 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $S_2$, % | 0,0990 | 0 | 0,0628 | 0,0360 | 0,0036 | 0; $H_2S$–0,991 | 0,0014 |
| | Добавка, % | - | | Разложилась | | 1,4532 | Разложилась | |
| Параметры состояния смеси | Расчетный показатель | АС-8 | 90 % АС-8 + + 10 % $CaCO_3$ + + руда | 90 % АС-8 + + 10 % доломита + +руда | 90 % АС-8 + + 10 % $K_2CO_3$ + + руда | 95 % АС-8 + + 10 % $Li_2CO_3$ + + руда | 95 % АС-8 + + 10 % мочевины + + руда | 95 % АС-8 + + 10 % $Na_2CO_3$ + +руда |
| Максимально развиваемые в фиксированном объеме заряжания | *T*, K | 3308 | 2777 | 2760 | 2815 | 2640 | 2732 | 2747 |
| | *P*, МПа | 900 | 726 | 723 | 724 | 658 | 754 | 693 |
| | $SO_2$, % | 0,0114 | 6,3966 | 6,3901 | 6,3980 | 6,2225 | 1,7380 | 6,2959 |
| | CO, % | 0,5899 | 2,3063 | 2,3403 | 2,1704 | 2,3569 | 4,2700 | 2,2480 |
| | NO, % | 0,8836 | 0,0149 | 0 | 0 | 0,0077 | 0,0063 | 0,0128 |
| | SO, % | 0 | 0,4086 | 0,3967 | 0,4409 | 0,3283 | 0,2222 | 0,3940 |
| | $S_2$, % | 0 | 0,2214 | 0,2235 | 0,2273 | 0,2702 | 0,3437 | 0,2445 |
| | Добавка, % | - | | | Разложилась | | | |
| После изоэнтропного расширения ПД, совершивших работу | *T*, K | 801 | 872 | 867 | 896 | 942 | 685 | 912 |
| | *P*, МПа | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | $SO_2$, % | 0,0029 | 0,0085 | 0,0198 | 0,0002 | 0,0140 | 0 | 0,0004 |
| | CO, % | 0 | 0,0157 | 0,0156 | 0,1048 | 0,0497 | 0,0970 | 0,0991 |
| | NO, % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | SO, % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $S_2$, % | 0 | 0,0157 | 0,0038 | 0,0002 | 0,0058 | 0; $H_2S$–3,029 | 0,0003 |
| | Добавка, % | - | | Разложилась | | 5,8162 | Разложилась | 3,5573 |

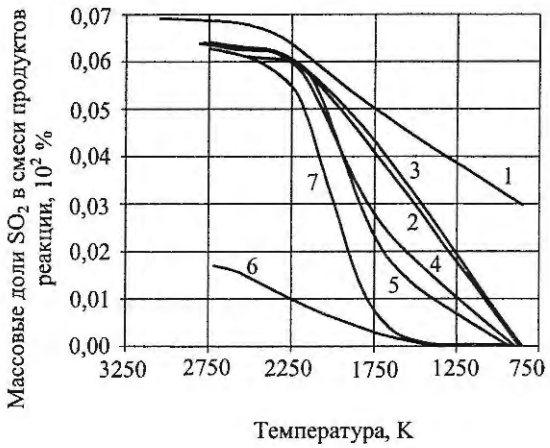



Рис.1. Выброс $SO_2$ при взрывном горении гранулита АС-8 с 10-процентным содержанием ингибиторов: 1 – без добавки; 2 – мел; 3 – доломит; 4 – $K_2CO_3$; 5 – $Li_2CO_3$; 6 – мочевина; 7 – $N_2CO_3$




Рис.2. Выброс $SO_2$ (1-6) и избыток добавок (7,8) при взрывном горении гранулита АС-8 с сульфидной пылью в зависимости от содержания добавок в заряде ВВ: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – $CaCO_3$, $K_2CO_3$, $Li_2CO_3$, $(NH_2)_2CO$, $Na_2CO_3$, $CaMgC_2O_6$; 7, 8 – $Li_2CO_3$ и $Na_2CO_3$

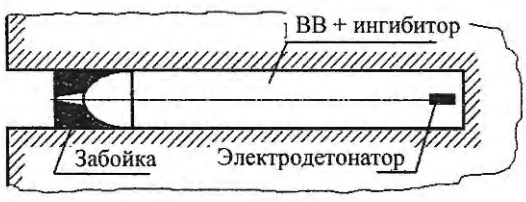



Рис.3. Конструкция заряда ВВ рекомендуемого состава для снижения $SO_2$ при выгорании СП

Полученные в результате расчетов данные по теплоте, выделяемой при горении чистого АС-8, (5357,1 кДж/кг) практически соответствуют значениям, лабораторных испытаний многих авторов (5230 кДж/кг) [2]. Данное соответствие указывает на корректность постановки условий моделирования, что дает право рассматривать данную модель по применяемой методике как ингибирование СП в условиях взрывного горения (близким к условиям ПД в бризантной зоне действия взрыва).

Анализ результатов расчетов показал, что самым эффективным ингибитором, снижающим выброс $SO_2$ уже на начальной стадии цепных реакций, оказалась мочевина (кривая 6 на рис.1). Однако ее применение все-таки нежелательно, так как наблюдается значительный выброс (почти в 3 раза!) еще более ядовитого газа $H_2S$. Другие же добавки на выброс сероводорода не влияют вообще. Это объясняется наличием в мочевине большого количества водорода, который является самым активным центром в цепных реакциях по связыванию серы.

Были исследованы выброс сернистого газа и избыток наполнителей от их содержания в заряде гранулита АС-8 в условиях изоэнтропного расширения ПД (рис.2). Из анализа полученных зависимостей установлено равноценное ингибирующее воздействие добавок на процесс горения СП в зависимости от их содержания по массе в заряде ВВ, %: $Li_2CO_3$ – 3, $Na_2CO_3$ – 4,5, $K_2CO_3$ – 6, $CaCO_3$ – 8, $CaMgC_2O_6$ – 10.

Применение доломитовой муки в качестве ингибитора, с одной стороны, оправдано ее дешевизной по сравнению с другими добавками, но такое количество наполнителя ВВ (10 %) заметнее ведет к снижению детонационных характеристик заряда ВВ, но в целом на мощность взрыва это практически не влияет.

Для снижения выброса сернистого газа предлагается конструкция заряда (рис.3) с новым составом ВВ, содержащим 10 % доломитовой муки. Наличие профилированной забойки в данной конструкции при

взрыве ВВ обеспечивает: подавление взрывчатости СП, увеличение ингибирующих свойств доломитовой муки, увеличение мощности взрыва.

Промышленные испытания на Гайском руднике подтвердили эффективность применения данной конструкции заряда ВВ. Показано, что выброс сернистого газа снизился на порядок (практически до уровня ПДК). Дальнейшее увеличение содержания добавки в составе ВВ не желательно, как и показал эксперимент, это ведет к снижению детонационных характеристик ВВ и в целом уменьшает эффективность взрыва.

**ЛИТЕРАТУРА**


1. *Глазкова А.П.* Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.

2. *Дубнов П.В.* Промышленные ВВ / П.В.Дубнов, Н.С.Бахаревич, А.И.Романов. М.: Недра. 1988.

3. *Китаин М.М., Катин Е.И.*, Горение, взрыв и ударные волны, № 2, 1984, с. 44.

4. *Менжулин М.Г.* Модель взрывного разрушения горной породы и формирование на ее основе пылевой фракции / М.Г.Менжулин, Г.П.Парамонов. Горный журнал. 1998. № 10.

5. *Рысс П.Г.* О воспламеняемости колчеданных и флотационных хвостов / П.Г.Рысс, Т.Т.Журавлева, Б.И.Суслов. Хим. пром. 1935. № 6.

6. *Смирнов В.И.* Обжиг медных руд и концентратов / В.И.Смирнов, А.И.Тихонов. М.: Металлургиздат, 1958.


Научный руководитель д.т.н. проф. *Г.П.Парамонов*