

金属硫化矿体自燃的电化学机理^①

仇勇海 陈白珍

(中南工业大学地质系, 长沙 410083)

摘 要 从金属硫化体表面的电化学氧化还原反应, 讨论金属硫化矿体自燃机理。认为: 矿体开采阶段, 含氧化剂的地表水大量流过金属硫化矿体的阴极区, 加速了电极反应, 把反应物潜在的化学能转换成了电能、热能; 当矿床散热条件不佳时, 便发生金属硫化矿的自热、自燃。若采用以电克电的新思路, 可望解决金属硫化矿体自燃问题。

关键词 金属硫化矿 自燃 电化学反应

硫化矿自燃问题, 国内外已进行了大量的研究工作, 但迄今没有根本解决问题。我国黑龙江西林铅锌矿电耙道矿石温度 $76\sim 78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 电耙道漏斗放出了烧红的矿石, 并有 SO_2 严重污染。湖南东坡金狮岭矿几个留矿法采场温度高达 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 矿石严重结块, 并有 SO_2 气体排出。广西大厂铜坑锡矿靠近火区的炮孔温度高达 $196\text{ }^{\circ}\text{C}$, 无法进行爆破和出矿作业, 生产被迫一度停止, 1982年6月24日发生了炸药自爆事故。

由于硫化矿自燃, 一些矿山被迫改变采矿方法, 如我国的西林铅锌矿, 前苏联的普良文斯基铜矿等。加拿大诺兰达霍尔内铜金银矿和不伦瑞克矿冶公司铅锌矿等, 改用充填法后, 由于已充填的采空区留下了损失的矿石和木材, 仍然发生多次火灾, 影响回采作业, 有的被迫再度短期停产。

为克服硫化矿自燃而改变采矿方法, 则耗资巨大; 不改变采矿方法, 有部分矿产资源颇难利用, 经自燃形成的氧化矿物, 影响金属的回收率和增加浮选药剂; 若扑灭不了硫化矿自燃, 则必定要封闭局部自燃矿体, 从而导致高品位的矿石大量损失; 硫化矿自燃产生了大量的热及有毒气体, 对工人的生命、安全生产造成了潜在危险; 有 SO_2 气体时, 如果坑道湿度

大, 则可形成酸雾及稀酸, 严重腐蚀坑道中的设备; 高温导致炸药自爆。

综上所述, 如果硫化矿自燃问题能得到控制, 则对于保护矿山资源, 改善工人工作条件及解决矿山高温爆破作业等问题具有重大意义。

1 自然电流场

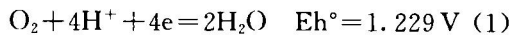
自然电场法是勘探地球物理学中应用最早的一种电法勘探方法。各种金属硫化矿物具有半导体性质, 因而它们是天然电子导体。而各种造岩矿物属于离子导体, 其导电实质是孔隙、裂隙、溶隙中的地下水中的离子起到了传导电流的作用。具有电子导电性的矿体与具有离子导电性的围岩接触时, 固液相界面形成了电极电位。由于固相或液相不均匀都可以形成自然电流场^[1-3], 所以自电在勘探地球物理中得到了广泛的应用。矿体的头部系天然短路原电池的阴极, 矿体的尾部系天然短路原电池的阳极, 金属硫化矿体本身相当于短路原电池的外电路, 而围岩(造岩矿物)相当于短路原电池的内电路。短路原电池对外不作电功, 因而金属硫化矿体的电化学反应, 把化学能转换成了电能, 这种电能又以热能形式耗散在大地之

^① 收稿日期: 1995-06-06; 修回日期: 1995-09-10

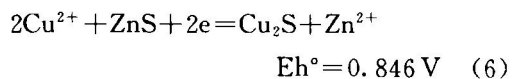
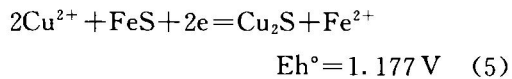
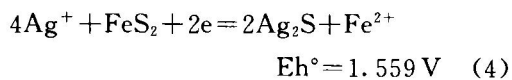
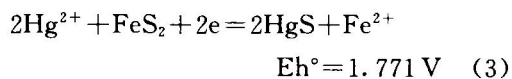
中。由于天然条件下金属硫化矿体的氧化是非常缓慢的,所以不可能形成自燃。

2 次生硫化富集亚带

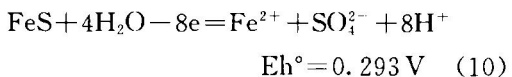
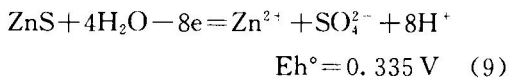
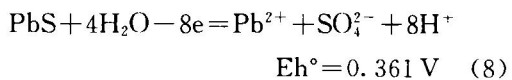
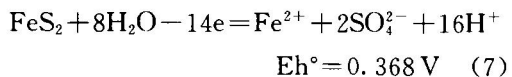
在硫化矿体的阴极区,由于矿物的共生组合及水化学性质差异,因而还将形成一系列的微电池。水溶液中的游离氧及 Fe^{3+} 离子是强氧化剂,它们具有较正的还原电位,在微阴极获得自由电子



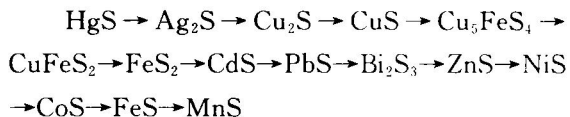
当水溶液中有 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 离子时,还将发生一系列还原电位更正的交代反应,例如:



在硫化矿体阴极区不存在 H_2S 等强还原剂,所以硫化矿物的微阳极氧化反应式为:



根据硫化矿物热力学平衡交代反应标准还原电位的高低,可以得到金属硫化物交代反应的电位序^[4]:



金属硫化矿物交代反应的电位序与金属置换反应的电位序比较接近。由于铜可形成一系列铜的金属硫化矿物,而铁有黄铁矿与磁黄铁矿之分,它们的电化学活动性存在显著差异,因而金属硫化矿物交代反应的电位序比较复杂。该序列已被实验结果证实。在无氧的硫酸铜溶液中辉铜矿是最稳定的,实验序列为:辉铜矿→铜蓝→黄铁矿→斑铜矿→黄铜矿→闪锌矿→磁黄铁矿→方铅矿(齐斯-艾林麦尔文);在硫酸及硫酸铁体系中,磁黄铁矿是最不稳定的^[5]。

综上所述,作为整个矿体而言,接近地表的矿体头部将发生(1)~(6)式的还原反应,阴极区液相将积累负电荷,人们在地表可以观测到金属硫化矿体在地表形成的自然电流场异常。由于阴极区固液相表面微观上仍然是不均匀的,可形成千百万对微电池,微阴极发生(1)~(6)式的还原反应,微阳极发生(7)~(10)式的氧化反应;在矿体宏观短路原电池电场作用下,液相中的 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 等金属离子向阴极迁移并在微阴极发生交代反应,形成了次生硫化富集亚带。

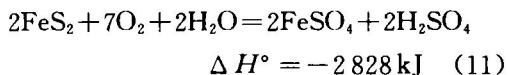
大地是最理想的天然实验室,勘探地球物理学中金属硫化矿体短路原电池的理论 with 勘探地球化学中次生硫化富集亚带的形成机理均可用硫化矿体表面所发生的电化学氧化还原反应得到圆满解释。

3 硫化矿自燃的电化学机理

众所周知:①干燥的金属硫化矿石尽管与空气中的氧充分接触,但其氧化反应不易发生;②金属硫化矿石全部浸没在水溶液中时,由于空隙中充满水,因而发生在硫化矿物表面的氧化也是非常缓慢的。而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不断地向下渗流,水溶液中的游离氧不但可发生(1)式的还原反应,而且地下水中的游离氧与 Fe^{2+} 离子接触时将发生氧化还原反应,使水溶液中高铁离子含量急剧增大。从火区流出

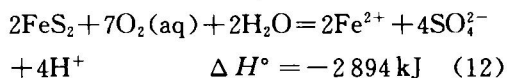
的水中铜含量可增至5~10 g/L、铁含量增至8~15 g/L、硫酸含量增至30~50 g/L^[5]。由于地下水的pH值可达到2~3左右,且水溶液中含有大量的铁盐和铜盐,所以对硫化矿物的氧化起了催化作用,如(2)、(5)、(6)式所示。断裂破碎带不仅为地表水向深部渗漏提供了良好通道,而且矿石破碎有利于矿物与氧化剂进行充分的物质交换与能量交换,所以硫化矿物以硫酸盐的形式进入溶液,见(7)~(10)式。在硫化矿体阴极区,水溶液中的氧化剂在千百万对微电池的阴极发生还原反应和金属硫化矿物阳极发生自溶解氧化反应,把反应物潜在的化学能转换成了电能、热能。正是矿体开采促进了硫化矿物的氧化,及地表水源源不断地向下渗漏提供了大量的去极化剂,所以,金属硫化矿体的自热、自燃起因于金属硫化矿物的电化学氧化还原反应。

文献[5]对硫化矿自燃作了地质调查,指出了黄铁矿的氧化是放热反应:



文献[6]对硫化矿石自燃的化学热力学机理进行了全面研究,但该文据上式计算的 ΔH° 仅为-2558 kJ,计算结果的差异系引用的热力学数据来源不同所致。(11)式仅给出了反应物与生成物之间的能量关系,并没有揭示出反应的实质。黄铁矿中的 $(\text{S}_2)^{2-}$ 离子如何变成 SO_4^{2-} 离子中正六价的硫,零价的氧如何变成 SO_4^{2-} 离子中负二价的氧,这涉及电子的转移过程。所以,电化学平衡方程式能够揭示硫化矿氧化、自热的本质,也可进一步说明硫化矿的氧化是按电化学机理进行的。

根据金属硫化矿物的热焓数据,(1)式放出472 kJ热量,(7)式吸收205 kJ热量,当达到电化学动态平衡时:



铜离子交代方铅矿、闪锌矿的(5)、(6)式分别放出157 kJ、146 kJ热量,表示方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿氧化反应的(8)~(10)式分别吸

收了332 kJ、286 kJ、244 kJ热量。由于短路原电池、短路微电池对外不作电功,因而在无有效功的半开放体系中,体系焓的减少近似等于环境吸收的热量。据(12)式的热效应,35 kg黄铁矿完全氧化所释放的能量足以使1 t 0℃的水烧开。

综上所述,处于热力学不稳定状态下的金属硫化矿物,在氧化剂作用下,发生在金属硫化矿体表面的宏电池、微电池电化学氧化还原反应,把反应物潜在化学能转化成了电能、热能。在人工采矿过程中,地下巷道疏干,含氧化剂的地下水大量流过矿体表面,因而这种电化学作用特别强烈,在散热不佳时,使得矿体发生自热。达到了硫化矿的燃点后,就发生了自燃,硫化矿物氧化自热的本质与天然条件下硫化矿物的氧化作用本质是一致的。

4 阻燃新思路

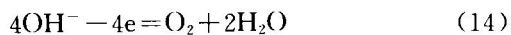
通过硫化矿自燃的电化学机理、能量关系等方面的初步研究,可得出还原反应-放热,氧化反应-吸热,氧化还原反应总效应仍然是放热的结论。因此,要控制硫化矿发生自燃,关键问题是控制其氧化还原反应。据此,人们可对矿体充电,使它成为阳极,使矿体表面只发生氧化反应,而还原反应发生在地表的辅助电极上。这样,通过低电压大电流人工电场作用,矿体表面的微阴极还原反应也将被抑制,而且氧化反应是吸热,因此有可能控制硫化矿自热。

在以往的文献中忽视了水溶液中的游离氧对矿石的氧化作用,现把矿体作为阳极,不可能发生(1)式的还原反应。此外:①在人工电场作用下,辅以注水进行物理降温,在该情况下,水溶液中的水化 H^+ 、水化 Fe^{3+} 、水化 Cu^{2+} 离子在电场作用下向地表阴极迁移,它们同样不可能在阳极发生还原反应;②由于硫化矿物与造岩矿物均具有负胶体性质,因而呈现水化正离子导电机理,大量水化正离子向地表阴极迁移过程中,热的水分子带走了部分热

量,减弱下部未开采的新矿体预热预氧化作用;③着火产生的 SO_2 气体,也因水溶液中溶解的 SO_2 发生氧化反应而减少:



而 OH^- 离子氧化则放出氧气:



SO_2 减少, O_2 增大,因而对已发生内因火灾的矿山有可能改善井下作业条件。

电化学氧化还原反应使金属硫化矿体自燃,人们可以采用人工电场作用下控制矿体表面的电极反应而达到阻燃灭火的目的。硫化矿自燃,首先是自热,没有自热也就谈不上自燃。因此,以电克电的方案,是有效控制其自热的方案。电化学保护在钢铁、码头和轮船的防腐中已获得了成功的应用。因而以电克电的控制硫化矿自热、自燃的方案也将是可行的。

5 结束语

我国目前铜矿资源紧张,而硫化矿自燃,

多半发生在次生硫化富集亚带。由于硫化矿物自燃,地下的矿产资源不能全部开发利用,损失是巨大的。该问题如能解决,其经济效益是可观的。我们曾到江西武山铜矿、东乡铜矿等8个矿山多次现场考察。硫化矿自热、自燃问题尚未根本解决,而一些正待开发的矿山,如安徽新桥硫铁矿,江西武山铜矿南矿带等其矿体自燃的倾向性是存在的,特别适宜开展以电克电的阻燃灭火试验工作。

参考文献

- 1 仇勇海. 地质与勘探, 1981, 17(8): 47—52.
- 2 仇勇海. 见: 傅良魁(主编), 电法勘探文集(高等学校教学参考书). 北京: 地质出版社, 1986: 154—164.
- 3 仇勇海. 地质与勘探, 1985, 21(8): 43—48.
- 4 仇勇海等. 地质与勘探, 1988, 24(4): 48—55.
- 5 李鸿业等. 化工矿山技术, 1979, (4): 1—7.
- 6 吴超等. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(2): 156—161.

(编辑 吴家泉)