

吴超 孟廷让 著

高硫矿井内因火灾 防治理论与技术

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书论述了高硫矿井内因火灾问题、硫化矿物的物化性质、硫化矿石自燃倾向性的测定方法、硫化矿石氧化自燃的机理、硫化矿石堆自燃的早期预测方法、硫化矿床开采中硝铵类炸药自爆危险性评价技术、硫化矿矿井通风方法与防灭火综合措施及火灾情况下矿井通风系统污染的实时模拟等。本书大部分内容是该领域的最新研究成果，对从事高硫矿床开采与设计和管理的技术人员具有重要的参考价值。

ABF-06/02

Synopsis

This book describes some late developments on the theory and technology for preventing and extinguishing the mine spontaneous combustion of sulphide ores. The chief contents include the introduction of mine spontaneous combustion of sulphide ores, the physical, chemical and thermal properties of sulphides, the mechanism of oxidation and combustion, the measuring technique of the self-heating potential and the heat releasing flux, the fire pre-estimation methods, the risk assessment on the self-blasting of explosive, the complex measures for preventing and extinguishing fire, and the real-time simulation of pollutants in mine ventilation system on fire occurrence, etc.

前 言

有关高硫矿井内因火灾防治理论与技术的研究已经很多,但迄今国际上尚无一部比较系统论述该问题的专著问世。其主要原因一是由于具有自燃倾向性的高硫矿床并不很多,撰写这种专著不可能有许多读者;二是由于高硫矿石自燃的问题非常复杂,过去许多有关高硫矿井内因火灾防治理论与技术的研究成果大都处于定性阶段,撰写这种专著有较大的难度。

中南工业大学通风环保教研室较早从事该领域的研究,特别是近几年来在现场的科研实践中取得了较为突出的进展,为撰写本书积累了良好的素材。同时,在现场科研实践中,我们也了解到许多从事高硫矿床开采设计与管理的工程技术人员很需要有一本论述该问题的专著。正是基于这一点,我们撰写了此书。在编写过程中我们力求将该领域的最新研究成果系统地归纳到本书中。这本书如果能对从事高硫矿床开采设计与管理的工程技术人员和研究者有所帮助,我们将感到十分高兴。

由于水平有限,不足之处敬请同行批评指正。

最后,作者还要衷心地感谢国家教育委员会为该课题的研究和本书的出版提供的支持。

作者

1994年10月于长沙

目 录

第一章 概论.....	(1)
第一节 硫化矿井内因火灾及其一般防治方法概述	(1)
第二节 硫化矿石自燃防治理论技术新进展.....	(7)
第二章 硫化矿物及其物化性质.....	(12)
第一节 常见硫化矿物的物理性质.....	(12)
第二节 常见硫化矿物的化学性质.....	(19)
第三节 硫化矿物的热力学性质.....	(25)
第三章 硫化矿石自燃的机理.....	(27)
第一节 硫化矿石自燃的化学热力学机理.....	(27)
第二节 硫化矿石氧化的电化学机理.....	(36)
第三节 硫化矿石自燃的事故树分析.....	(44)
第四章 硫化矿石自燃倾向性及自热率测定.....	(50)
第一节 硫化矿石自燃倾向性的测定方法.....	(50)
第二节 硫化矿石氧化自热速率的测定方法.....	(57)
第五章 硫化矿石自燃的早期预测方法.....	(64)
第一节 硫化矿石自燃初期阶段的划分及征兆.....	(64)
第二节 采场矿化矿石堆自燃的预测数模.....	(68)
第三节 硫化矿石堆自燃规律现场试验方法及实例	(74)
第六章 高硫矿床开采中炸药自爆安全评价.....	(79)
第一节 炸药自爆的机理.....	(79)

第二节	炸药自爆危险性的试验程序.....	(83)
第三节	炸药自爆试验的方法与装置.....	(85)
第四节	自爆试验研实实例.....	(89)
第七章 硫化矿石自燃的防治技术.....		(92)
第一节	水在预防硫化矿石自燃中的应用.....	(92)
第二节	阻化剂在预防硫化矿石自燃中的应用.....	(98)
第三节	采场排热风量计算及风温预测.....	(102)
第四节	硫化矿石自燃火灾防治技术要点.....	(108)
第八章 计算机在矿井火灾模拟与控制中的应用.....		(112)
第一节	矿井发生火灾时火风压计算及风流控制.....	(112)
第二节	火灾时矿井通风系统污染实时模拟.....	(117)
参考文献.....		(127)

第一章 概 论

第一节 硫化矿井内因火灾及其一般防治方法概述

一、硫化矿床与硫化矿石自燃

从广义上讲，硫化矿床系指含硫的金属或非金属矿物或由硫元素与其它元素以化合物形式存在的矿物集合体。由于硫有很强的化学活性，在不同环境中有多种可变化价，所以，当它与其它元素结合时所形成的化合物结晶形态及结构复杂多样，而且，硫在地壳中的含量很高，因此，目前所发现的硫化矿物种类繁多，数量巨大，有工业应用价值的硫化矿床也不少。常见的硫化矿床有硫铁型、硫铜型、硫铅锌型、硫砷型及混合型等。其中，硫铁矿的比例很大，而且就矿石自然特性来说大都为硫铁矿，迄今，发生过的金属矿内因火灾几乎都与硫铁矿分不开。由此，人们一般所指的硫化矿石自燃火灾就狭义地定义为硫铁矿石的自然火灾，本书的重点也主要研究硫铁矿石的自然问题。

由于硫铁矿中硫、铁元素各自的化学活性及相应的可变化价，使得硫与铁结合的形式多种多样，所形成的化合物氧化还原性质也不同，它们在不同氧化还原环境中有不同的反应方式，所有这些多变因素就决定了硫铁矿在开采过程中的氧化过程复杂多变，且随环境条件的改变而改变，这种复杂的动态多变性给人们研究硫铁矿石氧化自燃带来了客观的困难。在硫铁矿石氧化过程的许多反应模式中，其中大多数

为放热反应，这些放出的热量如果得不到及时散发，就会导致矿石堆温度不断升高，矿石升温又导致反应加剧，如果这一过程不断正反馈，最终就可能引发矿石自燃。

硫化矿石自燃发火会带来巨大的经济损失并引起一系列的安全及环境问题。例如，矿石自燃不仅会使小范围矿石损失掉，而且由于矿石自燃造成的生产困难有时迫使矿山舍弃某些已做的工程或更改采矿方法与工艺，从而使大量工程报废和矿石资源损失，造成巨大的经济损失；矿石自燃所产生的高温有毒气体会恶化井下和地表环境，降低工人的劳动生产率，影响工人的健康和生命安全；矿石氧化不仅会改变矿石的性质，影响矿石质量，增加选矿难度和成本，而且氧化自燃所产生的酸性气体和酸性水会腐蚀井下各种设备；火区开采时还可能引起炸药自爆、早爆事故。由此可见，硫化矿石氧化自燃所造成的危害是多方面和巨大的。

二、国内硫化矿井内因火灾案例及其特征

国内外有数十个矿山都曾报道过发生规模大小不一的硫化矿石自燃火灾，表1-1仅列出国内一些自燃发火矿山。

综合国内外有关硫化矿石自燃的情况，可以从中找出一些共同的特征。

(1) 发火矿山一般为高硫矿床和含黄铁矿的炭质页岩。发火矿石类型一般为胶状黄铁矿、中细粒黄铁矿、磁黄铁矿。

(2) 从发火矿山地质条件分析，自燃发火矿床层位多在含胶状黄铁矿带或经过漫长地质年代预氧化较严重的松散黄铁矿亚带中。

(3) 自燃放火的矿堆大多处于通风不良的大空间采场死角、巷道边角、粉矿较多的堆积区。

(4) 从采矿技术方面看，崩落采矿法以及其它大规模

落矿的开采方式比较容易发生矿石自燃火灾。由于未放出矿

表1-1 国内几个火灾矿山简况

矿名	发火矿石含硫(%)	矿石结构及名称	采矿方法	发火情况	防、灭火措施
武山铜矿	>28	黄铁矿、胶黄铁矿、白铁矿	分层崩落法	未放出矿石爆堆氧化自热，当进一步落矿，放矿时矿石自燃	改用充填采矿法
新桥硫铁矿	>30	胶黄铁矿、中细粒黄铁矿	分层充填、分段空场嗣后充填法	采场死角矿堆氧化自热，冒烟	强出、控制、崩矿量
大厂锡矿	8~10	碳质页岩、硫化矿物	无底柱分段崩落法	崩落区大范围自热、冒烟	灌石灰水，密闭火区，改用充填采矿法
向山硫铁矿	>30	粉状硫铁矿、蒜瓣子硫铁矿	无底柱分段崩落法	工作面放矿时有烧红矿石放出，高温	灌水，密闭，强采
松树山铜矿	13~30	磁黄铁矿、粉状块状胶黄铁矿，海绵状黄铁矿	有底柱分段崩落法	崩矿放矿时矿石自燃	强采，灌黄泥浆
西林铅锌矿	30~45	磁黄铁矿、黄铁矿	分段崩落法	大爆破后起火，漏斗放出高温矿石	改用充填采矿法

石在采场停留时间过长，在散热不良的条件下，矿石就会聚热升温至发生火灾。

(5) 硫化矿石自燃发火除了取决于矿石本身的氧化放热特性外，还与开采技术和矿石堆所处的环境条件等许多因素密切相关。

(6) 矿石自燃时的明显征兆是矿石堆中的温度快速升高，有大量的 SO_2 气体放出并在湿空气中生成硫酸雾。

三、硫化矿石自燃倾向性及机理概述

长期以来，人们在研究硫化矿石自燃原因时所关注的问

题有：哪几类矿石能氧化自热，其各自的氧化程度如何，这实质是通常所说的矿石自燃倾向性问题；二是矿石氧化自燃的微观和宏观机理是什么，具有自燃倾向性的矿石在何种条件下才会发生自燃火灾。下面就此分别作一扼要概述。

(一) 硫化矿石自然倾向性研究方法

由于硫铁矿的含硫量比较高，大多数矿石自燃均为硫铁矿，因此人们对硫化矿石的自燃倾向性研究也就主要集中在硫铁矿上。根据硫铁矿中硫铁元素组成的比例、硫与铁的结合方式、矿物结晶晶粒的大小与结构不同，将硫铁矿大体分为粉末状胶黄铁矿、块状胶黄铁矿、富硫磁黄铁矿、富铁磁黄铁矿、海绵状黄铁矿、致密块状黄铁矿、白铁矿等。这些矿石的氧化自燃性有很大的区别，即使同一类型的矿石，由于其结构构造和晶体颗粒大小不同，其氧化自燃性同样有很大差别。因此，必须有一套比较系统和规范的方法来具体测定某一硫铁矿样的自燃倾向性。

目前，国内外对硫化矿石自燃倾向性的判定主要是通过测定矿石的某些氧化性能表征指标，然后根据这些指标对其自燃性进行相对的评判。评判方法有单一指标法和综合指标法。所测定的指标或内容一般有：矿石中各种矿物的成分和含量、矿石的含硫量及其它有关成分的含量、矿石的吸氧速度、矿石中水溶性铁离子含量、矿石起始自热温度、自热幅度、矿石着火点等。

(二) 硫化矿石自然机理的研究方法

硫化矿石的自然机理着重从微观上研究硫化矿石自燃的微观特征和过程及从宏观上揭示矿石自燃的原因。硫化矿石自燃的机理大致有物理、化学热力学和电化学机理，三者之间又有密切的联系。

1. 物理机理

该解释是从宏观上描述了硫化矿石氧化过程的五个阶段，即矿石破碎、氧化、聚热、升温、着火。并定性探讨了矿石块度、孔隙率及水渗透率等矿石物理性质对矿石氧化过程和速度的影响。

2. 化学热力学机理

该解释描述了硫化矿石的氧化放热过程。认为硫化矿石在开采过程中的氧化与其在地表的自然氧化是具有相同性质的化学反应变化过程，其化学反应模式非常复杂，但在不同条件下有主次之分。影响硫化矿石氧化的因素有矿物成分和湿度、温度等外界条件。

3. 电化学机理

认为硫化矿石的氧化是一种电化学反应过程，由于硫化物晶格间的某些缺陷或不完整性，在湿空气环境中，产生了微电池作用，因而发生了电化学氧化还原反应，在某种程度上类似于金属的腐蚀过程。

虽然在硫化矿石自燃机理的问题上有多种解释，但从宏观上矿石存在着氧化放热和聚热而自燃的现象是的确无可非议的。自然是由矿石本身的物理化学性质及外部因素共同决定的，其内因条件是矿石氧化放热，而湿空气的存在和良好的聚热环境是必要的外部条件。因此，硫化矿石的氧化性、与湿空气充分接触和聚热条件是硫化矿石自燃的三要素。

四、硫化矿石自燃的控制方法概述

前面已经叙述过，硫化矿石的自然必须具备三个条件：矿石的氧化性、供氧条件、聚热环境，故防灭火工作的基本模式是破坏或消除这三要素中的一个或几个的作用，具体可概括为挖除热源（矿石）、排热降温和隔氧。下面分别将以

往的防火和灭火的有关方法作一扼要概述。

(一) 预防硫化矿石自燃的方法

在硫化矿石自燃的三要素中，有自燃倾向性的矿石的氧化性是客观存在的，因此，人们大都把注意力集中在其它两个因素上，即针对它们在矿石自燃火灾中的作用，采取一定的技术措施抑制或消除它们的作用。其实，矿石的氧化性这一客观因素并不是不能改变的。例如，通过在矿石表面喷洒适宜的阻化剂，使矿石表面钝化，从而达到控制其氧化性的目的。

在防火技术方面，过去采用的方法有灌注泥浆、喷洒阻化剂、加强通风、充填室区、密闭采空区等。

在综合防火措施方面，则要求在采矿设计、生产管理等加以注意，如选择合理的开拓系统，设计高效、安全的采矿方法和合理的回采工艺及参数，推行“三强”回采，减少矿石损失，加强监测，强化生产管理等。

(二) 硫化矿石自燃的灭火方法

概括起来，扑灭硫化矿石自燃火灾的方法可分为积极方法、消极方法和联合方法。

积极方法可用水、惰性物质等直接覆盖于或作用于发火矿石上；或直接挖除自燃的矿石等。这种方法是根治火灾的有效途径，但它一般适合于小范围火区且人员能接近的情况下采用。

消极方法是在有空气可能进入火区的通道上修筑隔墙，减少或完全截断空气进入火区参与矿石的氧化自燃，使矿石因缺氧而不能继续燃烧，最后自行冷却窒息。采用此方法要求火区易密闭，且密闭墙质量要很好。

联合方法是通过清除零碎发火矿石，并对高温矿石采用灌浆、浇水、喷洒含阻化剂溶液、充填空区、通风排热等综

合性技术措施以降低矿石温度和减小其氧化速度，最终达到消灭矿石自燃火灾的目的。由于此类方法的适用范围可大可小，实施起来比较灵活多变，因此，对于各种不同情况的火区都是适用的。

第二节 硫化矿石自燃防治理论技术新进展

从上述内容可以看出，硫化矿内因火灾的防治理论与技术是已研究多年的老课题，长期以来，许多研究者都曾在该领域做过大量的研究工作，并取得了显著的成果。但由于硫化矿石自燃火灾是一个涉及到矿石本身的物化性质、开采技术条件和所处特定环境条件等多种因素的动态问题，纵观过去数十年在该领域的研究成果，如文献〔1〕至〔4〕，人们可以看出，这些著作所论述的内容大多处于定性阶段；另一方面，在生产实践中，对于有内因火灾危险性的硫化矿矿井，许多现场技术人员也感觉到过去已有的防火理论与技术还不能满足实际的需要。因此，有必要继续对该领域进行深入、细致、全面、定量的研究。本节将介绍作者近年来在现场和实验室的科研实践及理论探索研究中所做的一些工作和取得的进展。

一、硫化矿石爆堆自燃的事故树分析

由于导致采场硫化矿石堆自燃的因素很多，如果能够科学地揭示这些因素之间的因果逻辑关系以及它们对矿石发火的影响程度的大小顺序，则可对硫化矿石自燃倾向性判定的指标和现场采用的防火措施的制订提供科学的依据。文献〔11〕、〔12〕通过利用事故树分析法，并结合有关硫化矿石自燃机理的研究成果和现场观测采场硫化矿石发火的实践经验，然后，以硫化矿石堆自燃为顶上事件，并逐层往下分

析其直接相关的事件，最后，把与硫化矿石自燃有关的因素连接成一棵直观的逻辑树图；利用建造的逻辑树图可以进行结构重要度分析，从而确定各种因素对矿石自燃的影响程度及顺序；利用最小割、径集分析可确定哪些因素的集合同时失控就可导致矿石自燃，哪些因素的集合同时得到控制就可防止矿石发火；如果可确定各因素的发生概率，还可以进一步预测矿石自燃的发生概率。该项研究对硫化矿石自燃倾向性的科学判别和现场防治矿石自燃均有指导作用。

二、硫化矿石自燃倾向性和自热率的测定

合理选择采矿方法是高硫矿床开采中防治内因火灾发生的治本方法，因此，在设计采矿方法之前对硫化矿石的自燃倾向性进行准确的判定，对指导采矿方法设计具有重要的意义。文献〔13〕建立了一套用于在实验室中判定硫化矿石自燃倾向性的流程、方法测定装置以及综合评判准则。该评价方法已经用于多个矿山的硫化矿石自燃倾向性判定，并为实践证明是准确可靠的。

准确测定硫化矿石氧化自热速度，对定量预测硫化矿石爆堆氧化自燃的升温速率和时间等规律都必不可少，但过去只有测定燃烧热的方法和装置，而不能测定矿石缓慢氧化过程的自热速率。文献〔14〕建立了测定硫化矿石氧化自热率的数学模型。据此，只要用通常在实验室测定硫化矿石氧化自热性试验装置测定其中的一些参数，就可求得硫化矿石氧化自热的热通量和自热量等指标。

三、硫化矿石氧化自燃的机理

（一）低温氧化的电化学机理

文献〔15〕阐述了采场硫化矿石在潮湿环境下氧化过程的电化学反应现象及机理，如供氧差异腐蚀、含氧酸性溶液腐

蚀、不同矿物的接触腐蚀、矿物的晶间腐蚀、矿石隙缝腐蚀等；提出了利用电化学测量法研究硫化矿石腐蚀过程的动力学判定其自燃倾向性的可行性，如测定硫化矿石-水系的电位-pH图，测定硫化矿石极化电流密度等；探讨了利用电化学腐蚀保护法控制硫化矿石低温氧化的设想。

（二）化学热力学机理

硫化矿石氧化自燃的化学热力学机理已为大多数人所承认，但过去不少研究者在论述该过程时引用有关化学方程式出现了一些错误，如化学反应热效应算错；化学反应热的表示不符合热力学习惯等。除了这些问题外，在多个反应模式中，在不同的环境条件下，到底哪一种反应模式为主，过去没有人去研究这方面的问题。文献〔16〕系统地综合了几种主要硫铁矿石氧化自燃过程中的有关反应方程式，应用化学热力学原理计算了有关反应过程的热效应；同时，应用试验方法确定了在不同环境条件下硫铁矿石氧化过程所涉及的关键化学反应模式和反应速度。该研究结果对硫化矿矿井内因火灾的防治具有重要指导作用。

（三）水对硫化矿石氧化自燃的影响

大多数人都认为水对硫化矿石的氧化有催化和阻化作用，而且从现场某些特定条件下均可举例加以定性说明。但是，过去对水的催化与阻化作用条件与程度及两者如何相互转化的定量作用研究却不多见。文献〔17〕采用试验研究方法，在不同温度不同含水率条件下定量研究了水对黄铁矿、胶状黄铁矿、磁黄铁矿以及几种硫铁矿的混合物氧化速度影响过程及其作用机理。该研究结果澄清了过去人们对水的作用的片面认识，对指导现场如何应用和控制水来防治硫化矿石自燃具有重要的意义。

四、硫化矿石爆堆自燃早期预测

如果能早期定量预测采场崩下的硫化矿石堆是否发生自燃，何时发生自燃，则无疑对指导回采工作具有重要意义。文献〔18〕应用传热学的研究方法建立了采场硫化矿石堆氧化自热和散热过程的热平衡方程，定量确定了硫化矿石堆从低温氧化自热到自燃所需时间与硫化矿石本身的氧化自热性、热物理参数、块度、体积和堆放的环境条件等数十个因素之间的关系，并通过调查现场硫化矿石堆多次自燃的案例验证了所建数模的可靠性。

过去，有关文献对硫化矿石氧化自燃初期阶段的认识欠统一，所列的征兆各异，有的征兆并非初期征兆，而是临近发火时的征兆。为了进一步了解硫化矿石堆从低温氧化到自燃期间矿石堆内外的征兆及有关参数的变化规律，观测矿石堆自崩落到自燃的时间，文献〔19〕介绍了作者在现场进行大规模堆矿试验的方法、测试仪器和测定结果。通过定期监测采场的风温、湿度和矿石堆中的温度、 SO_2 和 O_2 的浓度等参数，从而掌握了硫化矿石自燃的时间和规律。

五、高硫矿床开采中炸药自爆危险性评价

炸药自爆事故对高硫矿床开采的安全生产威胁很大，但过去的自爆评价方法大都有一些缺陷，对炸药自爆的机理认识也不十分清楚。文献〔20〕、〔21〕系统分析了引起炸药自爆的有关因素和化学热力学作用机理，从而设计出一套比较完整可靠的炸药自爆试验方法。根据该方法对几种炸药与硫化矿石的接触反应进行试验研究，提出了由孔温、孔内矿石中水溶性 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 含量和pH值三项指标确定安全装药时间的新的评价方法。该研究结果克服了其他评价准则的不足，对提高硫化矿床开采中爆破工作的安全性具有重要的意

义。

六、高温采场排热风量计算与风温预测

对于有矿石堆氧化放热的高温采场，采场的不稳定传热系数及风温风量计算尚没有现成的公式。文献〔22〕介绍了作者设计的有矿石堆放热的巷道型高温采场热力模型，通过大量的模拟试验，建立了有矿石堆放热的采场不稳定传热系数及风温风量预测公式。该结果补充了风量风温计算方法。

七、火灾情况下矿井通风系统污染的实时模拟

实现矿井通风系统污染实时模拟对全矿的污染监测、控制以及灾变安全计划的制定均有重要意义。文献〔23〕介绍了一套用于矿井通风系统污染物浓度分布实时模拟程序的设计过程。该软件可以模拟矿井火灾时燃烧气体或其它污染物随风流的流动过程，计算任意给定时间和地点的污染物浓度，并可处理在矿井通风网络中存在多种随时间变化的污染源和允许污风再循环问题。文献〔24〕介绍了一套用于巷道型采场工作面各种气体污染物模拟的软件。文献〔25〕介绍了一套用于硐室型工作面流场分析和气体污染模拟的软件。

上述各项研究结果被汇合成一个功能比较齐全的硫化矿矿井防灭火咨询系统〔26〕。