

УДК 622.279.2: 622.411.34 (001)

С.М. Федосеев, В.Р. Ларионов

**АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ СПОСОБОВ БОРЬБЫ
С СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВОДОПРИТОКАМИ
В ГОРНЫЕ ВЫРАБОТКИ АЛМАЗОДОБЫВАЮЩИХ
ПРЕДПРИЯТИЙ ЗАПАДНОЙ ЯКУТИИ**

Дано описание способов борьбы с вредным сероводородным газом, поступающим в горные выработки алмазоносной провинции Западной Якутии. Отмечено, что способы нейтрализация сероводорода в пласте не приносит желаемых результатов в виду малой эффективности, дороговизны и токсичности применяемых химреактивов. В данной ситуации для борьбы с загазованностью горных выработок может служить только эффективная гидроизоляция.

Ключевые слова: пластовая вода, горная выработка, газы, сероводород, методы очистки, тампонаж, химическое упрочнение, клатраты.

Разработка кимберлитовых месторождений Западной Якутии ниже зоны мерзлых пород осложнена наличием высоконапорного метегеро-ичерского водоносного комплекса с большим содержанием растворенного в пластовой воде ядовитого сероводорода (до 120 и более мг/л) и солей (70 ч 400 г/л). Из газов метано-азотно-сероводородного типа, выделяющихся в рудничную атмосферу из рассолов данного водоносного комплекса по санитарно-гигиеническим нормам, наибольшую опасность представляет сероводород. Его ПДК в воздухе составляет 3,0 мг/м³, концентрационный предел взрываемости (КПВ) в воздухе 4,5 ÷ 45,5 % объема. В составе углеводородных (УВ) газов, выделяющихся из рассолов, преобладает метан (97 % объема). Метан и его гомологи обладают слабым наркотическим действием, их ПДК равен 300 мг/м. КПВ метана в воздухе равен 5 ÷ 15 %; этана, пропана, бутана соответственно – 2,9 ÷ 15; 2,1 ÷ 9,5; 1,5 ÷ 8,5 % объема [1, 2].

При открытой разработке месторождений метан легко удаляется из рудничной атмосферы, он значительно легче воздуха (его относительная плотность по воздуху равна 0,55). Сероводород – тяжелый газ, его относительная плотность по воздуху равна 1,19 и из открытых горных выработок естественным путем не удаляется.

Методы очистки сероводородсодержащих вод по принципам удаления растворенного сероводорода из воды подразделяются на физические, химические, биохимические и комбинированные [3–5].

Физический метод, суть которого заключается в удалении растворенного в воде сероводорода при определенных физических условиях, способствующих появлению сил, разделяющих молекулы воды и сероводорода, отличается простотой и доступностью.

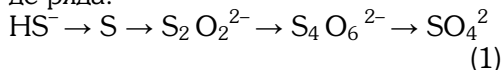
На практике широко применяется способ аэрации. При этом выделение растворенного газа из воды осущест-

вляется вследствие более низкого парциального давления в воздухе. При аэрации, как считает Кастальский А.А. [6], удаляется только молекулярно растворенный сероводород, поэтому она эффективна при низких рН. По данным некоторых авторов, степень удаления сероводорода при различных рН составляет:

при рН = 6,5 степень удаления 60%;
при рН = 7,0 степень удаления 35%;
при рН = 7,5 степень удаления 15% [7, 8].

Установлено, что аэрацию целесообразно применять при рН < 6,5 ч 7,0 и при концентрациях до 2 ч 3 мг/л [9]. В условиях поступления сероводородсодержащих пластовых вод в горные выработки, применение аэрации предполагает дополнительные энергетические затраты, связанные с проветриванием. Положение усугубляется тем, что сероводород – тяжелый газ (плотность по воздуху равна 1,19) и будет концентрироваться на дне горных выработок. В этих условиях проветривание рудничной атмосферы, особенно в глубоких горизонтах с помощью вентиляторов, становится трудновыполнимой задачей.

Биохимический метод основан на применении серных бактерий для уменьшения концентрации сероводорода в воде в специальных бассейнах. По Плешакову В. Д. [5] продукты биохимического окисления серными бактериями можно представить в виде ряда:



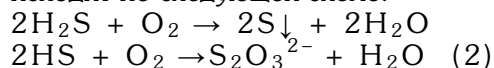
Для интенсивной работы серобактерий необходимо наличие биогенных веществ: азота; фосфора; калия. Скорость очистки сероводородсодержащих вод биохимическим методом при низких температурах невелика и неприменима при высоких кон-

центрациях сероводорода. Биохимический способ невозможно применять в глубоких горизонтах, а также недостаточная их эффективность не позволяет использовать при низких температурах и высоких концентрациях сероводорода в пластовой воде (низкие температуры и высокая минерализация пластовой воды, не совсем комфортные условия для жизни и деятельности бактерий).

Химические методы очистки сероводорода считаются наиболее эффективными, суть которых заключается в связывании или разложении сероводорода различными реагентами в легкоудаляемые химические соединения. Для этой цели в промышленной практике применяется газообразный хлор или его двуокись [3, 9]. Недостатком метода является обязательная дополнительная обработка воды после хлорирования в соответствии санитарно-гигиеническим и экологическим нормам. Однако, сам хлор и его диоксид токсичнее сероводорода, их ПДК в воздухе 0,1 мг/м³, КПВ более 10 % и требуют при работе с ними специальные меры предосторожности.

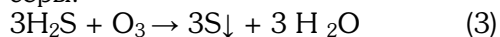
Для нейтрализации сероводорода в воде также применяют перманганат калия и гидрат окиси железа [9, 10]. Эти способы несколько эффективны при высоких (до 200 мг/л) концентрациях сероводорода, но требуют больших затрат реагентов. Например, на 1 мг сероводорода требуется 3,3 г гидроокиси железа.

Несколько перспективным является применение кислорода воздуха [3] и озона [11] для химического окисления сероводорода. Реакция окисления сероводорода в кислороде происходит по следующей схеме:



По стехиометрическому соотношению на 1 мг сероводорода требуется $2,25 \div 2,50$ мг кислорода, что согласуется с данными непосредственных измерений [11]. Недостатком метода является малая скорость реакции. При исходном содержании сероводорода 1-3 мг/л за сутки связывается только $10 \div 15$ % H_2S [3].

При озонировании 0,5 мг озона реагирует с 1 мг сероводорода и процесс окисления заканчивается с образованием коллоидного раствора серы:



А при расходе озона, равном 1,87 мг на 1 мг сероводорода, процесс окисления заканчивается с образованием сульфатов:



Для озонирования воды, содержащей 15-20 мг/л сероводорода, требуется 20 мин., расчетный расход озона 30 мг/л [11]. Основным недостатком способа является метастабильность озона в чистом виде и большой расход электроэнергии на его получение. Однако в смеси с воздухом озон проявляет определенную стабильность и способ озонирования, предложенный Ларионовым В.Р., может оказаться несколько эффективным и представляет практический интерес [12].

К сожалению, все описанные методы нейтрализации и удаления сероводорода при проведении горных работ не предусматривают изоляцию горных выработок от высокоминерализованных водопритоков, с нефтебитумопроявлениями. Здесь следует отметить, что основная масса ядовитого сероводорода попадает в рудничную атмосферу в результате естественной дегазации пластовой воды, поступающей в горные выработки.

В последние годы учеными ИГДС им. Н.В.Черского СО РАН предложен принципиально новый подход к

изоляции горных выработок от притока пластовых вод посредством синтеза твердых молекулярных соединений включения (клатраты) прямо в пласте с использованием природных условий и материалов.

По всеобщей классификации веществ клатраты относятся сразу к двум классам соединений (не химическим): – молекулярным кристаллам и нестехиометрическим соединениям включения. Клатраты характеризуются общей формулой $M_1 \cdot nM_2$, где n – число молекул хозяина (M_2), образующего решетчатый каркас, приходящихся на одну молекулу гостя (M_1), внедренного в полости каркаса и характеризует состав клатрата.

Так, для изоляции горных выработок от притока подземных вод, содержащих нефть, предложен оригинальный способ, включающий синтез клатратов тиомочевины в пластовых условиях [13]. Способ включает связывание нормальных алканов (н-алканы), содержащихся в нефти с тиомочевинной, нагнетаемой с дневной поверхности с образованием твердых клатратных соединений тиомочевины. В данном случае тиомочевина образует клатратный каркас каналного типа, куда внедряются молекулы н-алканов и удерживаются в них посредством молекулярных сил.

На основе анализа результатов лабораторных исследований и особенностей эксплуатации противофильтрационной завесы (ПФЗ) карьера трубки «Мир» обоснована возможность устранения остаточного водопритока залечиванием микротрещин и пор. Способ осуществляется в комбинации с традиционной цементацией. Для достижения проектного коэффициента фильтрации $0,0014$ м/сутки ($K_{прон.} \approx 9 \cdot 10^{-4}$ мкм²) через тело ПФЗ необходимо залечить микротрещины

и поры с просветом $10^{-4} \div 10^{-8}$ м., куда не проникает цементационный раствор, гидратами газов (водные клатраты), синтезируемых непосред-

ственно в массиве многолетнемерзлых пород, с использованием естественных пластовых условий и природных материалов [14]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химический энциклопедический словарь*. – М.: Сов. Энциклопедия, 1983. – 790 с.
2. *Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде*, Справочное пособие для выбора и гигиенической оценки методов обезвреживания промышленных отходов. – М.: Химия, 1975 – 456 с.
3. *Золотова Е.Ф., Аес Г.Ю.* Очистки воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 176.
4. *Кульский Л.А.* Основы физико-химических методов обработки воды. М.: Изд-во МКХ РСФСР, 1962. – 220 с.
5. *Плешаков В.Д.* Удаление сероводорода из артезианских вод. М.: Изд-во МКХ РСФСР. – 1975. – 250 с.
6. *Кастальский А.А.* Проектирование устройств для удаления из воды растворимых газов в процессе водоподготовки. – Госстройиздат, 1957. – 230 с.
7. *Gruchler J., Figer K.*, Wege de Beseitigung von Schevetelwasser staff. // Wasserwirtschaft-Wassertechnik. – 1967. – №11.
8. *Knop E.* Versuchemit verschiedenen feluftungssystemen in technischen. – Berlin ; Masstab, 1966.
9. *Клячко В.А., Апельшин И.Э.* Очистка природных вод. – М.: Стройиздат, 1975. – 160 с.
10. *Willey V.F.*, a.o., Removal of hydrogen sulfide with potassium permanganate //JAWWA. – 1964. – №4.
11. *Линевич С.И.* Использование природных сероводородных вод в народном хозяйстве. Ростов-на-Дону: Изд – во Ростовского ун-та, 1972. – 120 с.
12. А.с. 1784588 СССР. Способ очистки высокоминерализованных вод от сероводорода /Парионов В.Р. /Институт горного дела Севера СО РАН, Заявл. 05.08.91; Опубл. 12.05.92. // Изобретения. – 1992. – №48.
13. *Патент РФ №2012775 МКИ Е21 В33/138.* Способ изоляции горных выработок от притока подземных вод, содержащих нефть.. / Парионов В.Р., Апросимова С.А., Федосеев С.М.; опубл. 15.05.1994, Бюлл. №9.
14. *Федосеев С.М., Парионов В.Р.* Способ уменьшения остаточного водопритока в горные выработки через глиноцементную противofильтрационную завесу (ПФЗ). // ГИАБ, Выпуск 11, 2005. **П/АБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Федосеев Семен Михайлович – научный сотрудник,
Парионов Владимир Романович – кандидат химических наук, ст. научный сотрудник.
Учреждение Российской Академии наук Институт горного дела Севера им. Н.В.Черского СО РАНг. Якутск, vaviro @ mail. ru.

