

煤矿硫化氢 及其预防法

苏联·依·普·斯克里亚林科著

U181.15
S422

煤炭工业出版社

内 容 提 要

本書介紹了頓巴斯某些礦亦有硫化氫自開采煤層進出的研究材料。主要敘述了氣體測定、煤層吸收硫化氫的能力、不同采煤過程中硫化氫的含量、煤層中硫化氫的形成及其進出時的性質等。同時也闡述了煤層開采時硫化氫進出區的預防法。

本書可供煤炭工業及采礦工程技術人員參考。

И. П. Склярёвко

СЕРОВОДОРОД В УГОЛЬНЫХ ШАХТАХ И МЕРЫ ВОРЬБЫ С НИМ

Углетехиздат Москва 1958

根據蘇聯國立煤礦技術書籍出版社1958年翻譯

1390

煤礦硫化氫及其預防法

龔 球 致 譯

煤炭工業學院采煤教研組校訂

*

煤炭工業出版社出版(社址：北京東長安街煤炭工業部)

北京市書刊出版業營業許可證出字第084號

煤炭工業出版社印刷廠排印 新華書店發行

*

開本 787×1092 公厘¹ 印張 1 1/2 頁 19 000

1960年1月北京第2版 1960年1月北京第1次印刷

統一書號：15035·1043 印數：0,001—3,000冊 定價：0.15元

目 录

緒 言	2
硫化氢(H_2S)的毒性及其化学性質	3
某些硫化氢矿井的簡要特征	5
測定硫化氢的仪器	9
煤层中的硫化氢及煤吸收硫化氢的能力	12
煤层中硫化氢的来源	16
預防硫化氢的方法	22
預防硫化氢的其他方法	31

緒 言

硫化氫是一種氣體，散佈於自然界。當礦井中舊巷道內的積水噴出時常帶有此種氣體，有時也含於煤层中。

近年來頓巴斯的許多礦井記錄了直接由沿傾斜和沿走向的生產巷道的煤层內泄出硫化氫的情況，某些區段硫化氫的泄出是暫時的，個別礦井則長期泄出大量的硫化氫。

例如，克拉斯諾頓“北方”礦務局1—2號礦井中，自1951年起至1953年止從236米開采水平的井田西翼K₁和K₂煤层中猛烈泄出硫化氫。布琼諾夫“諾沃-姆什凱托沃”礦務局自1955年2月起到目前為止，從h₂煤层中大量泄出硫化氫，大部分由井田東翼泄出，部分由井田西翼泄出。

在開采奧爾忠尼啟則礦務局“南方共產主義”礦井西翼K₃煤层時，在11—21號井田東翼h₁煤层，布琼諾夫礦務局“真理報”12/18號礦井的h₁煤层，加里寧礦務局加里寧礦的l₁煤层（僅指井田東翼）以及其他許多礦井的礦井空氣中均含有顯著的硫化氫。

根據外國的實際經驗，開采煤层時也有硫化氫泄出。在岡查（德國）煤礦，台勒馬（英國）東南方的貝林格蘭礦掘進井筒時，均曾發現硫化氫，且已達危險濃度。

目前各種著作中關於硫化氫的產生和由煤层中泄出硫化氫的性質的資料很少，因此，作者認為出版馬凱耶夫煤礦安全工作科學研究所對此問題的觀察和研究的結果是有所幫助的。

硫化氢 (H_2S) 的毒性及其化学性质

硫化氢是一种有毒的气体，中毒后能引起严重的后果。当含量不大时，对眼睛的粘膜和神经系统有刺激作用。硫化氢是无色的气体，具有臭鸡蛋味，含量很少时也能闻其味。这种特性对预防中毒起很大作用，因为根据它的气味能知道空气中硫化氢的存在和采取预防的措施，但气味的强弱与硫化氢的含量并不是成正比的。相反地，当硫化氢含量多时，气味反而减弱，甚至完全消失，因为大量的硫化氢能使嗅神经末梢很快处于麻痹状态，因此仅根据气味来断定含量的多少是不可能的。

空气中硫化氢含量（根据列曼的意见）达1.2—2.4毫克/升就能立刻引致死亡，含量为0.6—0.8毫克/升则30分钟后就能死亡，如果含量为0.12—0.18毫克/升时，6小时内可以没有特殊的危害。硫化氢的毒性不仅能刺激眼睛的粘膜，更主要的是能引起身体的全面中毒。

中硫化氢毒后，瞳孔收缩，在亮光下眼睛萎靡无神，呕吐，神经过度兴奋，接着就昏迷不醒，这些现象在中毒后数小时内即能发现，特别是在阳光下。人的躯体对硫化氢的作用没有适应性，相反地，如以前曾轻微中毒，则在含有少量硫化氢时，就能引起反应，中毒也更快。

空气中同时存在数种有毒气体时，其毒性也会有所改变。例如，根据马以利-沙以，山立-罗哈和晓尔-苏等石腊矿内矿井空气的分析，其中除硫化氢外，还有汽油的蒸

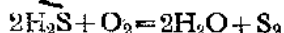
汽，重碳酸化合物和二氧化碳。此时，硫化氢的毒性就显著地增强。

某些国外的作者认为硫化氢含量为0.2毫克/升时是无害的，含量为0.15毫克/升是可以允许的最大限度，但苏维埃卫生法的规定要严格得多，最大限度的硫化氢含量为0.01毫克/升（国定全苏标准1324-47）。

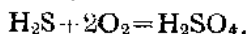
硫化氢的比重为1.19，较易溶于水，其水溶液呈弱酸性，每一升水内硫化氢的溶解度随着温度而变化，溶解度如下：

0°	4.6升
5°	3.9升
10°	3.3升
15°	2.9升
20°	2.5升
25°	2.2升
30°	2.0升

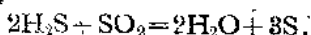
在一般条件下硫化氢的水溶液易与空气中的氧化合，是可逆反应。如氧不足时，硫化氢就被氧化成元素硫：



氧充足时，硫化氢就氧化成硫酸：



现有文献中有关从煤中同时泄出硫化氢及二氧化硫与用实验室方法能分别测定这两种气体同样是不正确的。井内硫化氢和二氧化硫不能同时存在，因为这两种气体能起化学反应：



近年来的研究说明了这种反应在一般情况下就能进行。

这两种气体接触愈久，其反应愈完全，因此有硫化氢存在时就一定没有二氧化硫。

某些硫化氢矿井的简要特征

根据硫化氢矿井的调查可以证明硫化氢的渗出与煤层或煤的性质无关。大部分矿井中硫化氢存在于矿巢内。开采时硫化氢的渗出是不经常的，通常只在矿井内少数地区，在一个或两个区段内产生，并且渗出范围不超过几十米。在某些矿井内硫化氢区域占很大的面积，并且渗出时间也很长（“北方”1—2号矿）。

有硫化氢区域（图中黑色部分）的矿井采矿工作如图1所示，图中所示为两相邻煤层 K_2^2 和 K_1^2 ，其在井田西翼之距离为6—7米。 K_2^2 煤层位于 K_1^2 上，其倾角为45—55°。

K_2^2 煤层底板为含有黄铁矿的疏松的泥质页岩，顶板为厚0.5米的石灰岩，其上下部分具有裂缝，中间部分很致密，含有沥青，富含微动物化石。 K_1^2 煤层直接顶里有粘土页岩，有时转变为炭质页岩或砂质页岩。

K_1^2 煤层的底板为沙质页岩，某些部分为沙岩夹有泥质页岩。

这些煤层的煤为高灰分煤，中硫分煤和高硫分煤。 K_2^2 煤层为中灰分煤，含灰量为9.8—13.5%，含硫量为1.3—3.0%。煤质脆，有裂缝，含有大量黄铁矿和丝煤，

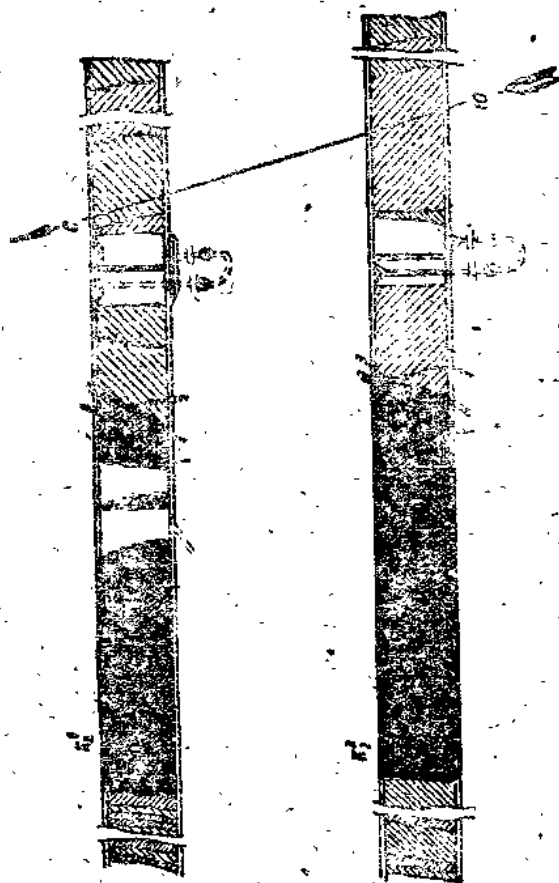


图1 克拉新諾頓“北方”矿务局1-2号矿井K₁和K₂层中的硫化氢溢出区

含灰量为18—30%，含硫量为3.5—6%。

“諾沃-姆什凱托沃”和布琼諾夫矿务局“真理报”12/18号矿井中，由 h_3 和 h_4 煤层泄出硫化氢是从1955年开始的，一直到目前为止。

在此煤层中有“五一”和“加里宁”两逆掩断层。

五一逆掩断层从井田东起，向东北方向伸展，向东南方的落差为200米。

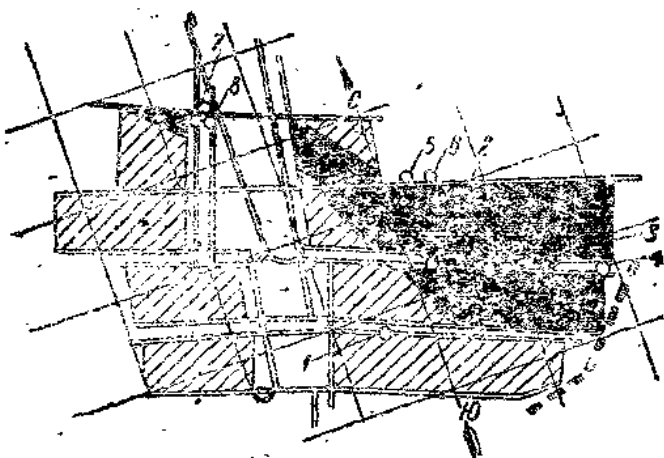


图2 布琼諾夫矿务局“諾沃-姆什凱托沃”矿的煤层硫化氢泄出区及硫化氢水源(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)

h_3 煤层中硫化氢的泄出主要发生在矿井东翼(自下山計算起的第一, 第二东采煤場)及部分在矿井西翼(第二西采煤場)。硫化氢泄出区域如采矿工作图所示(图2)。

h_3 煤层底板为坚固的沙質頁岩，其下为粘土，頂板为泥質頁岩。底板裂縫中有含大量鈣的金屬薄层，井田东翼尤其多。有时頂板为石灰岩。

h_3 煤层的煤为蒸发粘結煤，含灰量为10—15%，含硫量0.7—0.9%，硫化鉄中的硫为0.01—0.05%。

“真理报”12/18号矿井 h_4 煤层在掘进东运输巷道时及西采煤場内均有硫化氢（图3）。 h_4 煤层頂板为有裂縫的泥質頁岩，有的地方很松軟，不坚固。底板为泥質頁岩，夹有細砂岩。

其煤为蒸发粘結的貧煤，多灰分，含灰量为40—45%，含硫量为2—3%。

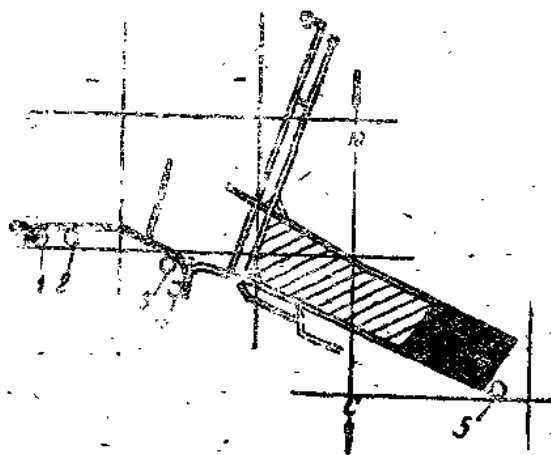


图3 布琼諾夫矿務局“真理报”12—18号矿井中自 h_4 煤层
混出硫化氢及硫化氮的水源（1, 2, 3, 4, 5）

煤层的裂隙中有石灰石，在顶板和煤层的接触处有薄层黄铁矿。煤层内含有扁平状硫铁矿。 b_2 煤层位于 b_1 之下，目前正在开采，尚未发现硫化氢。

在其他矿井开采煤层时也有硫化氢分布的类似情况。

测定硫化氢的仪器

在一些硫化氢区域的工作区测定硫化氢，可采用实验室方法——用碘溶液的滴定法和比色法（国定，全苏标准 5610--50）。这是以所研究空气中硫化氢能吸收亚砷酸钠溶液为基础的。亚砷酸钠是在碘酸钙溶液中制成的。此外，还可用携带式仪器直接在工作地点测定硫化氢。

经验证明，在矿井内采用滴定法比较笨重，甚至抽含有大量硫化氢的空气时，速度仍很慢，碘也能从装有亚硫酸盐（ M_2SO_3 ）的试管中漏出，因此分析结果常常偏高，所以碘量测定法不适用于矿井。

列宁格勒劳动保护研究所研究的携带式仪器^①能直接在工作地点测定硫化氢含量。

此种仪器的原理是：玻璃管内装瓷粉和醋酸铅溶液，当一定量的被测空气通过玻璃管时，管内液面上层就会变色。

仪器由两个主要部件：一组指示管和抽空气的装置。仪器使用时的外形和其纵断面如图 4, a, b 所示。

^① E. И. 费梁斯卡娅著：“用以测定空气中的硫化氢及氨的仪器”，列宁格勒，1961年版。

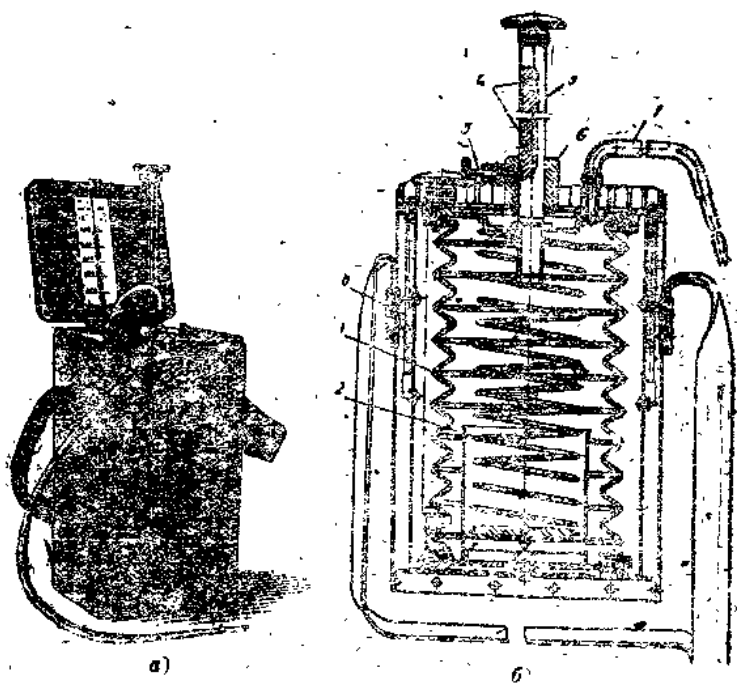


图4 硫化氢测定仪
a—外形；b—纵断面。

盖的内部（见图4，a）有两根标尺（ H_2S-250 和 H_2S-30 ），可以根据指示管内色柱的长度直接读出硫化氢的含量，单位为毫克/升。

橡皮弹簧囊1（见图4，b），其内部为弹簧2，用以抽吸空气。

弹簧囊的压缩借助于活塞杆3，活塞杆3的圆柱体表面上有一垂直小沟，沟内有两凹槽4，用以测定气体的容

量。两凹槽间的距离是一定的，当活塞杆上面的凹槽压到下面的凹槽处时，弹簧囊内的被测空气应由 250 毫升变为 30 毫升。

为了测定矿井中的硫化氢，必须打开仪器箱的盖和拉开定位器 5 上的手柄，定位器装于气門导管 6 内。金属活塞杆插入导管内，杆上的小沟必须与定位器支座相合，然后用手压活塞杆，一直压到上面的凹槽为止，再用定位器固定。此时弹簧囊处于压缩状态。

指示管 8 的安全帽撑开后，其一端接橡皮管，另一端放入被测气体内，橡皮管接于弹簧囊 7 的气体入口处。然后再松开定位器 5，由于弹簧 2 的作用弹簧囊就松开了，此时活塞管就渐渐地上升，被测空气就抽入管内。当定位器自动地卡住下面的凹槽时，就能听到卡嗒声，此时活塞杆就停止运动了。

管内的粉原来是白色的，当含有硫化氢的空气通过后就变成黑色，然后就可以根据盖上的相应标尺测定。

此种仪器能测定 0.002—0.4 毫克/升以内的硫化氢含量。

根据观察的结果，在一般条件下煤层中硫化氢的泄出较缓慢和稳定。

在采煤及煤体破碎时硫化氢的泄出较急骤，因此，用康拜因机、截煤机和风镐采煤时，放炮和装煤时，其巷道内有大量硫化氢积聚。

在矿井的总回风流里硫化氢含量较低，甚至完全没有，这说明了硫化氢能被空气冲淡，和在潮湿的巷道内掘

进时硫化氢大量损失。

块度为10毫米的煤块，特别是煤层能在較短的时间內（5—10分鐘）放出大量的硫化氢，因此，在开采硫化氢区域时，即使煤层中硫化氢的含量不多，工作面上有大量煤尘及其他尘土能使硫化氢含量达到危險浓度。但是硫化氢的化学性較活泼，游离状态的硫化氢不能大量积聚于空隙和裂縫內，它又不同于沼气和二氧化碳，不会噴出，也不会突然泄出。

当回采工作或准备工作接近硫化氢区域时，开始能聞到微弱的硫化氢所固有的气味，随着工作的推进，其气味也越强烈，这說明了硫化氢的含量在逐漸增加，并可能影响正常工作的进行。

煤层中的硫化氢及煤吸收硫化氢的能力

很多書籍中詳細闡述了測定煤层中气体的現代方法，大致可分为两类：直接測定法和間接測定法。

直接測定法主要用来直接測定煤样中气体的含量及其化学成分，煤样由煤层中采集。

間接測定法是先利用實驗室方法根据气体泄出程度測出含有大量气体后采用的。由于对煤层中的硫化氢沒有研究过，因此，必須大量采集試样用直接測定法來測定。試样取自硫化氢泄出地区煤层露出表面，厚0.2—0.3米，装入密封的瓶內或岩心箱內。試样送化驗室后加热至50—100°，用抽气机把气体从器皿中抽出。根据經驗，金屬瓶或岩心

箱是不适于装集含有硫化氢的试样，因为在把试样运往化验室期间，特别是在加热抽气体时，大部分硫化氢会起氧化作用和与铁化合。为此必须采用带有双管和活塞的玻璃瓶，容积为0.5—1升。

为了防止加热时硫化氢与空气中的氧起氧化作用，由瓶中抽吸硫化氢时必须使用二氧化碳或氮。

抽吸硫化氢的装置如图5所示。

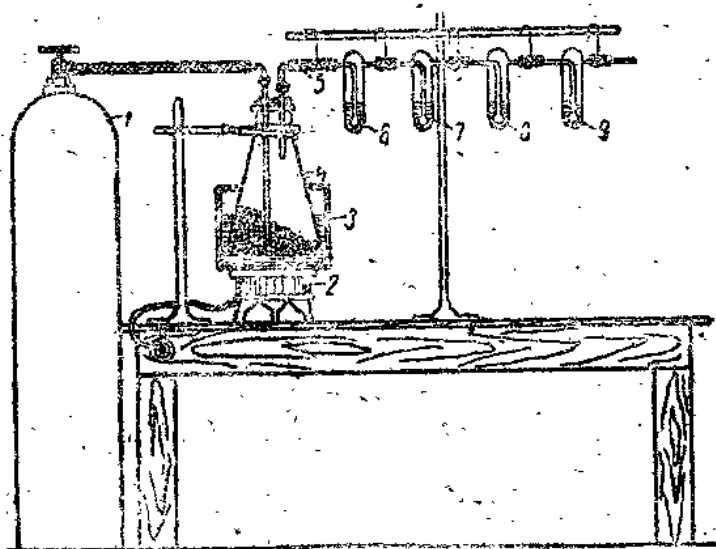


图5 抽吸硫化氢的装置图

在一般情况下使用电炉2加热盛水器皿3时，必须把氮气或二氧化碳由气筒1放入盛有煤的瓶4内，速度为4—5升/小时，直到硫化氢停止泄出时为止。测定硫化氢

是否由試样中全部滲完，可以用浸有 5% 醋酸鉛溶液的試紙放入吸收器的支管 5 中。

为惰性气体所吸收的硫化氢导入 6, 7, 8, 9 装置时被吸收液吸收，其量可以用重量法或比色法测定。

测定出来的硫化氢含量核算成每 100 克煤中硫化氢的含量。

在化驗室中去除試样中的硫化氢所需時間如下：不加热时通常需 6—8 小时，加热或碾碎煤块时为 4—5 小时。

如硫化氢含量很少，就說明硫化氢只有在开采时有，不开采地区就沒有硫化氢。

表 1

矿 名	煤层 地質 符号	压力为 1 绝对大气压， 温度为 20° 时的容量， 单位为毫升（温度为 0°， 压力为 760 毫米水銀柱高）			技术分析数据 (%)			备 註
		沼气	硫化氢		W	A	U ²	
		每一克 可燃物 質	每一克 可燃物 質	每一 克煤				
“諾沃-姆什凱托沃”矿第一东運輸巷	h ₈	3.5	20.8	17.9	1.2	12.9	21.6	有硫化氢 滲出
“諾沃-姆什凱托沃”矿第一西運輸巷	h ₈	3.5	19.7	18.7	1.7	3.4	21.9	沒有硫化 氢滲出
同 上	h ₁₀	3.5	16.7	15.9	0.9	3.8	26.1	同 上
“真理报”12/18 号矿	h ₄	3.2	25.9	17.9	1.2	29.7	26.2	有硫化氢 滲出

煤中硫化氢含量较少，把试样加热到 100° 时最大含量为每 100 克煤有 5—6 立方厘米。

不管煤中硫化氢形成性质如何，对煤中可能含的硫化氢量是有兴趣的。

“诺沃-姆什凯托沃”矿层 h_8 和 h_{10} 煤层的煤以及“真理报”12/18 号矿层 h_4^1 煤层的煤吸收硫化氢的能力如表 1 所示。

为了更完善地说明硫化氢在煤中的积聚形式，对其吸收和解吸的速度进行了研究，并研究了气体开始泄出时速度的大小。

表 2 所列为硫化氢和沼气开始泄出及开始吸收时速度的比较。

表 2

矿名	煤层 地质 符号	沼 气		硫 化 氢			
		气体开始 泄出时 的速度	气体开始 吸收时 的速度	第一次试验		第二次试验	
				气体开始 泄出时 的速度	气体开始 吸收时 的速度	气体开始 泄出时 的速度	气体开始 吸收时 的速度
“诺沃-姆什凯托沃” (硫化氢泄出区)	h_8	8.0	8.0	18.0	52.0	20.0	48.0
“诺沃-姆什凯托沃” (非硫化氢区)	h_5	5.0	5.0	16.0	39.0	16.0	35.0
同 上	h_{10}	4.0	4.0	15.0	35.0	16.0	33.0
“真理报”12/18 号矿 (硫化氢泄出区)	h_4^1	5.0	5.0	17.0	43.0	18.0	43.0