

石油对煤氧化自燃性能的影响

《煤、油共生安全问题研究课题》材料之三

一、崔家沟煤矿杏树坪斜井概况和煤质情况

崔家沟矿杏树坪斜井为30万吨/年的矿井。煤层顶板有两个含油层，即安定统和直

罗统含油层，两个含油层总厚度为4~12米，煤层和油层间夹石厚度分别为2~8米和30~60米，放顶即冒落，伴随大量油气泄入老塘和采场。西二片盘煤质化学成分情况如表1。

表1

煤样名称	工业分析 %				元素分析 %			
	W ^f	A ^f	V ^f	V ^r	C ^f	H ^f	N ^f	S ₀ ^f
西二片盘工作面	7.87	12.12	28.85	30.06	63.89	3.77	0.47	2.22
西2—3横川	9.27	11.93	29.35	37.25	62.36	3.66	0.53	1.69
西3—4横川	6.28	15.02	28.8	36.42	62.26	3.92	0.48	1.96
西4—5横川	8.16	12.00	28.58	35.80	64.17	3.72	0.43	1.71

二、煤的氧化、阻化实验装置

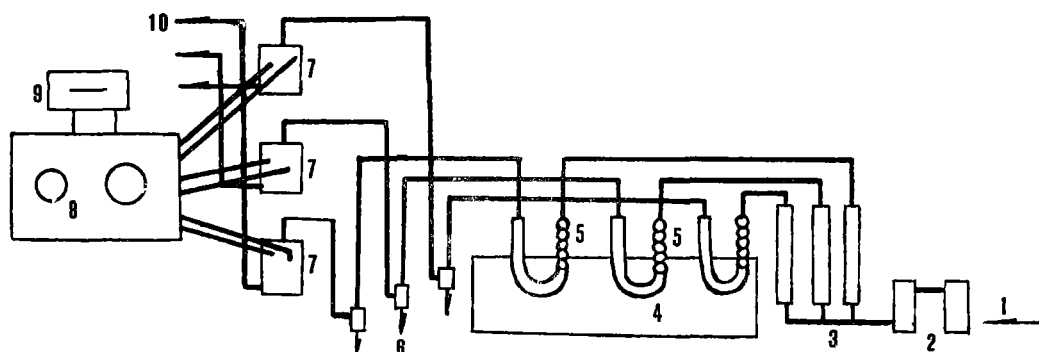


图1 煤的氧化、阻化试验装置

1—进气口；2—气体浮化装置；3—转子流量计；4—恒温油浴；5—试样反应管；6—冷凝脱水；7—热电堆；8—电位差计；9—检流计；10—出气口

将粒度为0.35~0.56mm，70克煤样装在反应管5中，恒温油浴以1℃/分升温到100℃，並以160mL/分净化，干燥空气通入反应管。出口气体经过装霍家勒特药剂的热电堆，由检流计、电位差计测定其电动势以表示反应管出口的CO含量。以CO量的大小

来检查煤的氧化、阻化情况。

三、煤的自然倾向性鉴定装置

1. 鉴定装置 (图2)

2. 鉴定操作过程

测定的仪器是由电炉5和直径为55厘米

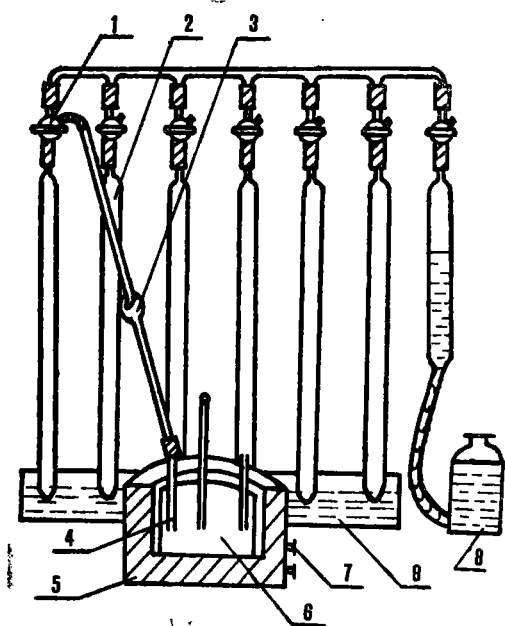


图2 煤自燃倾向性鉴定装置

1—三通活塞；2—气体量管；3—导气管；4—煤样试管；5—电炉；6—温度计；7—接变压器电源；8—水准并；9—水槽

的铜加热器所构成。铜加热器中心有一孔，内插一支500℃温度计或高温计的热电偶，用以记录煤样爆炸的着火温度，在它的四周有六个孔，孔内插入装有煤样的小玻璃管，用水准并将水排入量管，铜加热器放在电炉内，以4~5℃/分速度加热。鉴定的煤样粒度为0.15厘米以下，重0.1克，放入小试管中，再加0.075克NaNO₂与煤样均匀混合，加热升温最后得到的着火温度叫原样T。在另一小试管中加入0.1克已被30%浓度双氧水氧化的煤样，此氧化后煤样着火温度叫T₀，在另一试管中装入被2.5%联苯胺还原的0.1克煤样着火温度叫T₀，以 $\Delta T_0 = T_0 - T_0$ 为鉴定煤样自燃倾向性等级指标。以 $T_0 - T$ 比 $T_0 - T_0$ 的比值百分数作为鉴定煤样的“氧化程度”。

四、无油浸煤与油浸煤的氧化试验

1. 崔家沟煤矿无油浸煤与油浸煤氧

化曲线

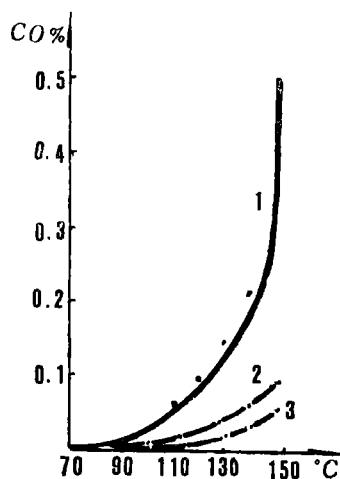


图3

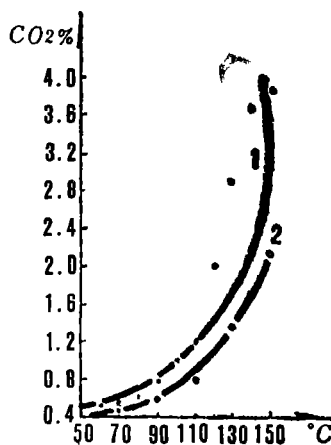


图4

图3是崔家沟无油浸煤与油浸煤在不同程度下空气氧化CO曲线。曲线1是无油浸煤，曲线2是油浸煤(煤：油=1：0.0625)，曲线3为煤：油=1：0.25。从图3明显地看出无油浸煤在150°时CO已达0.5%以上，但其他两个含油煤在150℃CO量分别为0.1%和0.059%。这说明了油浸入煤后被空气氧化能力下降。图4是崔家沟煤不同温度——CO₂曲线。曲线1为无油浸煤CO₂曲线，在150℃时CO₂浓度为3.8%。曲线2是煤：油=1：0.0625，在150℃时CO₂浓度为2.16%。

图5为崔家沟煤不同温度——O₂耗曲线。曲线1为无油浸煤在150℃时O₂浓度已降到16.2%，曲线2为煤：油=1：0.0625在150℃时O₂浓度为17.9%，曲线3为煤：油=1：0.25在150℃时O₂浓度为19.5%。无油浸煤耗氧量要大于油浸煤。且油浸入煤的量愈大，氧耗量愈少。从图3、图4的曲线看到，石油浸入煤体后，改变了煤的氧化性能。在同一温度下无油煤氧化要比油浸煤容易。无油浸煤氧化产物CO、CO₂比油浸煤要多。图5是崔矿无油煤和油浸煤在不同温度下空气氧化氧含量曲线。从图5中也可以看出无油煤由于氧化激烈在同一温度下氧的耗量总比油浸煤要大。这更进一步说明无油煤氧化易，而油浸煤氧化难。且氧化难易程度

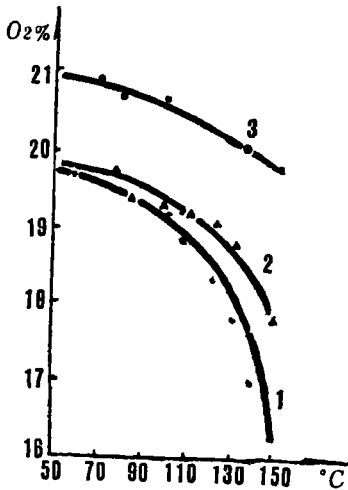


图5
是随浸入量的增加而增加。

2.无油浸煤与油浸煤在不同温度下空气氧化与CO产生量的关系

从试验和图3得知，崔家沟矿杏树坪斜井无油煤浸与油浸煤，不同温度与CO产生量之间存在着下列函数关系：

$$Y = ae^{bx} \dots\dots (1)$$

式中 Y ——一氧化碳(CO)产生量PPm；
X——不同温度℃；

a、b——有关系数。

通过试验和计算，不同浸油比的煤，其a、b系数如表2

表2

煤：油（浸油比）	1：0	0.0625	1：0.25
系数 a	1.216	0.111	0.316
系数 b	0.0505	0.064	0.056

从（1）式看来，a、b系数是和试验条件（如煤样粒度、空气流量、煤中含油量、煤的品种等有关）。此式对于易于发火的煤矿，自燃发火予测预报是可能具有一定的意义。

五、崔家沟矿煤的自燃倾向测定试验

1.崔家沟煤矿不含油的煤自燃倾向性的测定

从表3中可以看到崔家沟煤矿西一、二片盘八个没有被石油浸过的煤样，均属于自然发火煤。西二片盘自然发火危险性小于西一片盘。

2.崔家沟煤矿杏树坪斜井油浸煤自燃倾向性测定试验

表4中煤样9~18是表2中煤样油浸后的自燃倾向的试验结果，从表3、表4中自燃倾向的分类结果可以看出油浸后煤样自燃倾向性要比没浸油的煤样自燃倾向性高1~2类。例如表3中1号煤样（无油煤）西一片盘工作面煤自燃倾向为一类，而表4中9号煤样（西一片盘工作面油浸煤）自燃倾向则为三类，升高到二类。表3中5号煤样（无油煤）自燃倾向性为三类，而表4中18号煤样（油浸煤）则为四类即由可能自然发火（三类）升高为不自然发火煤（四类）。

六、崔家沟矿煤阻化效果考察试验

1.从前面图3、4和5已明显地看出石油对崔家沟矿煤的阻化作用。下面表5是崔家沟

表3

煤样号	煤 样 名 称	着火温度 $^{\circ}\text{C}$			还原—氧化	还原—原样	氧化程度%	自燃倾向分类 \bullet
		还原样	原样	氧化样				
1	西一片盘工作面	332	311	291	41	21	51.2	一类,
2	西一片盘2—3横川	336	317	290	36	9	25.0	二类,
3	西一片盘3—4横川	339	330	304	35	9	25.7	二类,
4	西一片盘4—1横川	333	311	286	47	22	45.8	一类,
5	西二片盘工作面	332	325.5	317.5	14.5	6.5		三类,
6	西二片盘2—3横川	327	315	315	12	12	11.4	三类,
7	西二片盘3—4横川	331	326	317	14	5	10.7	三类,
8	西二片盘4—5横川	341.5	338	325	16.5	3.5	8.18	三类,

• 根据抚顺煤自燃倾向分类:一类为很容易自燃发火,二类为自然发火的,三类为有可能自燃发火的,四类为不自燃发火的。

表 4

煤样号	煤 样 名 称	着火温度 $^{\circ}\text{C}$			还原—氧化	还原—原样	氧化程度%	自燃倾向分类
		还原样	原 样	氧化样				
9	西一片盘 工作面油浸煤	332	330	317	15	2	13.3	三类,
10	西一片盘 3—4 横川浸油比 1:0.5	326	325	325	1	1		四类,
11	西一片盘 3—4 横川浸油比 1:0.25	322	325	316	6			四类,
12	西二工作面浸油比 1:0.25	335.3	330	325.8	9.5	5.3	55.7	四类,
13	西二工作面浸油比 1:0.125	336	336.5	332.0	4			四类,
14	西二工作面浸油比 1:0.0625	338	335.5	333.8	4.2	2.5	59.5	四类,
15	西二 3—3 横川 1:0.125	335	333.0	331.5	3.5	2.0	57.2	四类,
16	西二 4—5 横川 1:0.125	331	330	329.0	2	1	50	四类,
17	西二 4—5 横川 1:0.125	332.5	332	330.5	2.0	0.5	25.0	四类,
18	西二工作面油浸煤	348	346.3	335	13.0	1.7	13.1	四类,

矿煤在不同温度、不同浸油量的阻化效果的变化情况。

从表5可以看出石油浸入煤后,煤的氧化受到限制,CO浓度比起无油浸的煤来说浓度大大降低,温度从70~150 $^{\circ}\text{C}$ 均是如此。计算其阻化率均在70%以上。并且随着油浸量增加而阻化率上升。这充分说明石油好似煤的阻化剂,阻止了煤的氧化。

2.两种常用阻化剂 CaCl_2 和 MgCl_2 (卤片)对崔家沟矿煤的阻化效果见表6。

3.崔家沟矿油浸煤 CaCl_2 、 MgCl_2 阻化效果考察见表7。

七、结 语

1.通过崔家沟矿无油浸煤和油浸煤的自

燃倾向试验,凡煤被油浸入后,油浸煤的自燃倾向总要比无油浸煤的自燃倾向高一类。例如西一工作面油浸煤(自然倾向性属二类),要比无油浸煤(自燃倾向性属一类)高一级,即煤浸石油后由“很容易自然发火”改变为“自燃发火的煤”(属二类)。西二工作面无油浸煤属三类(即“有可能自然发火”),浸油后变为四类(即不自然发火的煤)。石油起到了阻止自然发火的作用。

2.通过崔家沟无油浸煤、油浸煤的氧化、阻化试验,很明显的看出,无油浸煤在不同的温度下(70~150 $^{\circ}\text{C}$)被空气氧化而产生的CO、CO₂气体量要大于油浸煤CO、CO₂产生量,且随浸油量的增加,CO、CO₂产

表5

温 度		70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°
煤样	CO% 阻化率%									
原煤样(无油)		0.0078	0.0132	0.0190	0.0305		0.0995	0.1450	0.2180	0.5080
煤油 1:0.0625	CO%	0.0008	0.0020	0.0036	0.0074	0.0164	0.0278	0.0442	0.0600	0.0970
	阻化率%	89.74	84.84	81.05	75.73	73.11	72.06	69.51	73.41	80.9
煤油 1:0.25	CO%	0.0001	0.0020	0.0033	0.0061	0.0096	0.0197	0.0300	0.0456	0.0595
	阻化率%	98.71	84.85	82.63	80.0	84.26	80.2	79.31	79.08	88.28

• 阻化率的计算是:例如70℃时煤:油=1:0.0625

$$\frac{0.0078-0.0008}{0.0078} \times 100\% = 89.74\%$$

生量要减少。这就说明油浸入煤后阻止了煤进一步地被氧化,起到了阻化作用。

3. 崔家沟矿煤通过两种阻化剂(CaCl₂、MgCl₂)阻化率测定,无油浸煤和油浸煤其阻化率均达到30~40%(两种阻化剂浓度为20~15%)(见表6、表7)。表明此两种药剂是可以做为该矿防火用阻化剂。

4. 从油浸煤的自燃倾向试验和氧化、阻化试验,石油对煤而言,确实起到了一种阻化作用,降低了自燃倾向等级,阻止了煤的氧化产物CO、CO₂的产生。因而油浸煤在氧化时耗氧量就要减少,这在苏联亦有利用煤油或石油产品喷洒堆积煤的表面、以阻止煤堆氧化自然发火的措施。尽管如此,但我们对浸煤的自然发火决不能掉以轻心,在开采过程中必须制定防火措施,否则一旦发火,则火上加油,后果将是不堪设想的。

表 6

煤 样 名 称	阻 化 剂	CO PP _m	阻化率 %
崔家沟西二工作面 (无油浸煤)	卤片 20%	原煤样 168 阻化率 98	41.67
	卤片 15%	原煤样 143 阻化率 98	35.07
崔家沟西二工作面 (无油浸煤)	化学CaCl ₂ 20%	原煤样 158 阻化率 87	44.94
	化学CaCl ₂ 20%	原煤样 192 阻化率 112	41.67

表 7

煤 样 名 称	阻 化 剂	CO PP _m	阻化率 %
崔家沟西二工作面 油浸煤	卤片 20%	原煤样 40 阻化样 24	40
崔家沟西二工作面 油浸煤	化学CaCl ₂ 20%	原煤样 38 阻化样 24	36.9

参考文献

1、石油对煤炭自燃性的影响 初步探讨 《煤矿安全》 1978年第3期
2、煤的阻化剂的选择及其性能考察 辽宁省煤炭研究所1975年
3、应用苏联И.Г.Д.方法对我国煤炭自燃倾向的鉴定 抚顺煤炭科学研究院研究报告选集第二集 1957. 12

(上接59页) 机械厂1982年已试制了190台在试试用中深受用户欢迎月月销售一空。已于1982年10月16日经陕西省标准局及煤炭工业局组织陕西省劳动局、环保局、计量测试研究所、环保研究所以及有关用户计

34个单位,进行技术鉴定。确认该产品热效率不低于72%,节煤效果显著,烟尘排放浓度低,能连续供应开水。并能同时供应洗澡用水,对燃煤品种无特殊要求,可以批量生产,投放市场销售。