

中华人民共和国安全生产行业标准

AQ/T 1019—2006

煤层自然发火标志气体色谱分析及 指标优选方法

The method of gas chromatography analysis and index optimization for mark gases
of spontaneous combustion of coal stratum

2006-02-27 发布

2006-05-01 实施

前 言

为规范煤层标志气体的优选、使用和分析,预防煤层自然发火事故,加强安全生产工作,根据有关法律法规和标准,特制定本标准。

本标准由国家安全生产监督管理总局提出。

本标准由国家安全生产监督管理总局归口。

本标准起草单位:煤炭科学研究总院抚顺分院。

本标准主要起草人:杨宏民、罗海珠、梁运涛、牛广珂。

煤层自然发火标志气体色谱分析及 指标优选方法

1 范围

本标准规定了煤层自然发火标志气体种类、气相色谱分析技术条件和分析方法。规定了煤层自然发火标志气体及指标优选方法。

本标准适用于煤层自然发火标志气体的气相色谱分析及预测预报指标的优选。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 482 煤层煤样的采集方法

GB/T 5274 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法

MT 142 煤矿井下气体采样方法

MT/T 757 煤矿自然发火束管监测系统通用技术条件

3 术语和定义

本标准采用以下定义。

3.1

自然发火 spontaneous combustion

由于煤或其包含的矿物质自身氧化积热，发生的燃烧现象。

3.2

自然发火气体产物 spontaneous combustion gases

在煤炭自然发火过程中产生并释放出来的气体产物。

3.3

火灾气体 fire gas

煤炭自然发火过程中所产生的气体与空气的混合物的总称。

3.4

自然发火标志气体 mark gas of spontaneous combustion

由于自然发火而产生或因自然发火而变化的，能够在一定程度上表征自然发火状态和发展趋势的火灾气体，以下简称标志气体。

3.5

自然发火标志气体指标 mark gas index of spontaneous combustion

指火灾气体中各标志气体浓度及其比值等指标，能在一定程度上反映自然发火态势和程度。

3.6

标志气体临界温度 critical temperature of mark gas

煤氧化升温过程中，利用气相色谱分析方法，最早检测出该标志气体的煤温。

3.7

链烷比 chain alkyl ratio

指火灾气体中,位于 $C_1 \sim C_4$ 范围内的烷烃气体,某一长链烷烃单一组分的浓度与甲烷或乙烷浓度之比。

3.8

烯烃比 ratio of alkene and alkyl

指火灾气体中,烯烃气体浓度与某一碳链大于或等于该烯烃的烷烃浓度之比。常用的是 C_2H_4/C_2H_6 。

3.9

峰值温度 peak temperature

指链烷比或烯烃比的峰值温度。

4 方法提要

煤自然发火模拟实验气体产物分析方法:一定量的煤样在实验条件下(见 7.1.1)进行程序升温,循环分析各温度段气体产物种类、浓度及煤样温度变化特性,据此优选适用的自然发火标志气体及其指标。

煤矿井下火灾气体分析方法:用球胆或聚乙烯袋采集气样(按 MT 142 进行),或通过束管监测系统采取气样(按 MT/T 757 进行),用气相色谱仪(符合 6.1 要求)进行火灾气体分析(符合 7.2 要求)。

5 试剂与材料

5.1 载气

氮气、氢气、氦气及氩气作载气时,其体积分数均不低于 99.99%。

5.2 标准气

分析需要的标准气应采用国家二级标准物质,或按 GB/T 5274 制备。

当分析气样中 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_2H_2 、 $N-C_1$ 和 $I-C_1$ 浓度(摩尔分数)均不大于 $5\ 000 \times 10^{-6}$ 时,标准气体中的 CO_2 、 CH_4 浓度(摩尔分数)应在 $300 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ 之间, O_2 浓度(摩尔分数)应在 16%~19% 之间,其余 CO 、 CO_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_2H_2 、 $N-C_1$ 和 $I-C_1$ 浓度(摩尔分数)应在 $20 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 之间。

当分析气样中 CO 、 CO_2 、 CH_4 浓度(摩尔分数)大于 $5\ 000 \times 10^{-6}$ 时,标准气体中的相应组分的浓度(摩尔分数)不大于样品中相应组分浓度的 2 倍,同时应不小于相应组分浓度的一半。

6 仪器与设备

煤自然发火气体产物的实验与分析在煤自然发火气体产物模拟实验装置上进行。

煤自然发火气体产物模拟实验装置应由气相色谱仪、数据处理与记录、煤样氧化室及其温度控制与记录、供气系统和自动取样等单元构成。

6.1 气相色谱仪

气相色谱仪应具有热导检测器和氢焰离子化检测器,能够进行常量和微量分析。

6.1.1 热导检测器

热导检测器用于常量分析,要求对于正丁烷($N-C_4$)摩尔分数为 1% 的气样,进样量 0.25 mL,产生的信号应不小于 0.5 mV。

6.1.2 氢焰离子化检测器

氢焰离子化检测器用于微量分析,其灵敏度可以检测浓度等于或小于 2×10^{-6} 的混合物组分,在不降低分辨率的情况下(即衰减=1),峰高不低于 2 mm。

6.1.3 甲烷转化炉

当使用氢焰离子化检测器时,必须使用甲烷转化炉。甲烷转化炉的温度应在 $260^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 。

6.1.4 柱温控制

恒温操作时,柱温应保持恒定,其变化范围应在 0.3°C 以内;程序升温时,柱温不应超过色谱柱中填充物推荐的温度限额。

6.1.5 检测器温度

在分析过程中,检测器温度应保持恒定,其变化范围应在 0.3°C 以内,并应等于或大于柱温。

6.1.6 载气控制

在恒温分析操作的全过程中,载气流量应保持恒定,其变化应在 1% 以内。

6.1.7 色谱柱

色谱柱材料对气样中的组分必须呈惰性和无吸附性,应优先选用不锈钢和石英玻璃管。柱内填充物或涂敷物应能完全分离 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_2H_2 等组分,并且应达到规定的要求。

6.1.8 干燥器

除已知水分对分析不干扰外,在进样阀前必须配备干燥器。干燥器必须只脱除气样中的水分,而不脱除待测组分。

6.1.9 阀系统

色谱仪应配有稳定可靠的样品分流和样品分离时空控制的阀切换系统,能实现样品分流、样品分离控制、反吹、放空等操作。

6.2 数据处理及记录系统

6.2.1 记录仪

记录仪只作为色谱谱图记录用,一般不用于人工定量色谱峰。记录仪满量程为 $1\text{ mV}\sim 5\text{ mV}$,记录纸有效宽度不少于 150 mm ,记录笔响应时间不大于 2 s 。最小走纸速度 10 mm/min ,最大走纸速度 100 mm/min 。

6.2.2 电子积分仪和微处理机

电子积分仪和微处理机可用于色谱峰测量定量,应具有实时响应值记录、谱图绘制以及色谱峰的鉴别和定量等功能。

6.2.3 计算机色谱工作站

计算机色谱工作站可用于色谱峰实时绘制、鉴别、定量及二次处理。

色谱工作站软件应具有以下功能:

- a) 实时记录色谱仪检测器的响应值;
- b) 实时绘制色谱峰;
- c) 数据接收和处理通道数应满足被服务色谱仪多检测器分析的需求;
- d) 自由设置组分表,可进行多点标定;
- e) 自由设定时间表,可进行进样、阀切换、升温、打印、存储、循环等操作控制;
- f) 具有数据存储功能,可实现谱图、数据二次处理;
- g) 组分相关计算、换算功能;
- h) 应具备多任务管理功能。

6.3 煤样氧化室、加热炉及其温度控制单元

6.3.1 煤样氧化室

- a) 煤样氧化室由透气托盘、热电偶、气路管等组成;
- b) 热电偶应选用外径不大于 1 mm 的铠装热电偶,数量不少于 2 个。分别位于煤样内部和供气流中;

- c) 气路管应以缠绕的方式使供气气流经过充分预热后再通入煤样氧化室,到达煤样氧化室内时,供气气流应与煤样氧化室温度相同。

6.3.2 加热炉

- a) 加热炉应有绝热层和加热器;
- b) 绝热层应具有良好的绝热效果,当炉内温度为 500℃时,加热炉表面温度不高于 60℃。

6.3.3 温度控制单元

- a) 温度控制范围为:室温~500℃;
- b) 升温速率应满足:0.5℃/min~2.0℃/min;
- c) 控温精度为:±1.0℃。

6.4 供气单元

供气单元由配气装置或钢瓶、稳压阀和流量计等构成。配气单元提供不同浓度的混合气源,稳压阀和流量计应使气源流量变化不大于使用流量的 5%。

6.5 自动取样单元

自动取样单元应满足以下要求:

- a) 应能满足时序控制,定量分配进样的要求;
- b) 所提供的样品分流数量和进样量应满足被服务的色谱仪的分析要求;
- c) 管路必须选用对气样中的组分呈惰性和无吸附性的材料制成,应优先选用不锈钢;
- d) 应配备带定量管的进样阀,定量管体积为 0.25 mL~2.0 mL;
- e) 阀系统应位于恒温控制环境中,温度变化不超过控温值的 1%。

7 实验方法

7.1 煤自然发火气体产物实验室模拟分析方法

煤样在 7.1.1 的实验条件下程序升温,自动取样装置循环采取煤样室内的气样,进入气谱仪进行分析,并记录和存储数据,打印分析报表。

7.1.1 煤样采取

煤自然发火气体产物实验室模拟分析煤样的采取按 GB 482 进行,并满足下列要求:

- a) 不同矿井、不同煤层应针对煤层煤质特征,采取煤层煤样,进行煤自然发火气体产物产生实验室模拟分析,并优选适合本煤层的自然发火标志气体及其指标;
- b) 采取煤层煤样时,同一煤层的煤样数不少于 2 个;
- c) 本矿井田范围内,煤层赋存和煤质变化较大时,应划定有代表性的区域,每个区域内所采的煤样数不得少于 2 个;
- d) 对于煤质变化大、煤层厚度和煤层倾角变化较大的煤层应按煤样采样标准采分层煤样,同一分层的分层煤样不得少于 2 个。

7.1.2 实验条件

- a) 煤样粒度:小于 0.15 mm;
- b) 煤样质量:1.0 g;
- c) 供气流量:100 mL/min;
- d) 供气氧浓度:推荐常用供气氧气体积百分比浓度 20.95%(空气)、12%、10%、7%、5%、3%;
- e) 升温速率:室温~100℃:0.5℃/min;100℃~200℃:1.0℃/min;200℃~350℃:2.0℃/min;
- f) 取样分析周期:依据所需分析组分(见 7.1.3)全部在色谱仪上出峰完毕的时间而定,但取样分析周期不得超过 20 min。

7.1.3 必须分析的气体组分

色谱仪必须能够分析:O₂、N₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₆、C₃H₈、C₂H₄、C₃H₆、C₂H₂。

7.1.4 煤样氧化升温特性曲线

实验过程中详细记录煤样温度变化,温度信号自动采集,且采样频率不低于6次/min。

7.2 煤自然发火气体产物现场分析测试方法

7.2.1 气样采集方法

井下气样采集方法按MT 142中3.1、3.3.4和5的规定进行,并符合下列规定:

- 采样方式:采样袋(瓶)采样或束管系统采样;
- 采样袋(瓶):乳胶球胆、聚乙烯气样袋或玻璃采样瓶;
- 采样吸气球:使用具有单向阀、进气管和排气管的软质采样吸气球;
- 采集气样时应考虑火灾气体受大气压力的影响,并不受爆破炮烟的干扰;
- 气样保存:所采集的气样应在12h内分析完毕,超过12h后应重新采样。

7.2.2 气样分析

按7.2.1规定采取的气样,应采用气相色谱仪分析,并满足5.1、5.2和6.1、6.2的要求。

气样所分析的项目应符合7.1.3的规定。分析结果应符合8.1和8.2的规定。

8 分析的精密度

8.1 重现性

由同一操作人员采用同一仪器,对同一气样重复分析获得的结果,如果连续两个测定结果的差值超过了表1规定的数值,应重新分析。

8.2 再现性

对同一气样由两个实验室提供的分析结果,如果差值超过了表1规定的数值,则每个实验室的分析结果都应重新分析。

表1 精密度

使用的检测器	组分浓度范围(摩尔分数)	重复性	再现性
FID(氢焰离子检测器)	$0 \sim 50 \times 10^{-6}$	3×10^{-6}	7×10^{-6}
	$50 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$	10×10^{-6}	15×10^{-6}
	$500 \times 10^{-6} \sim 10\,000 \times 10^{-6}$	40×10^{-6}	70×10^{-6}
TCD(热导检测器)	0.5~1.0	0.04	0.07
	1.0~5.0	0.07	0.10
	5.0~10.0	0.08	0.12
	>10.0	0.20	0.30

9 自然发火标志气体指标优选

自然发火标志气体指标优选内容包括:确定适用的标志气体种类、指标及其使用的温度范围,提出预测、预警的指导性意见等。

9.1 标志气体考察内容

标志气体考察主要包括:CO、烷烃、烯烃和炔烃等。

9.2 标志气体指标考察内容

标志气体指标考察内容包括:

- 标志气体组分浓度;
- 标志气体浓度增长率;
- 标志气体产生的临界温度;

- d) 链烷比及其峰值温度；
- e) 烯烷比及其峰值温度；
- f) 各氧化阶段的特征温度范围及标志气体。

标志气体浓度增率按式(1)计算增率。

$$I_r = \frac{C_2 - C_1}{\Delta t} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

I_r ——某种标志气体浓度增加速率，1/d 或 1/h；

C_1, C_2 ——两次测定的某种标志气体浓度；

Δt ——两次测定间隔时间。

两次测定间隔时间，实验室模拟分析时不超过 20 min；现场测试分析时不超过 1 d。

9.3 标志气体优选原则

- a) CO、C₂H₄ 和 C₂H₂ 在一定程度上反映了自然发火的缓慢氧化、加速氧化和激烈氧化的三个阶段，因此进行标志气体优选时，应优先考察这三种标志气体及其指标的适用性；
- b) 当煤层赋存瓦斯中含有较高量的重烃组分时，应用链烷比和烯烷比时应考虑重烃释放时间的影响，并考察其适用性；
- c) 低变质程度的褐煤、长焰煤、气煤和肥煤，应优先考虑烯烷及烯烷比标志气体及其指标；
- d) 中变质程度的焦煤、瘦煤及贫煤，应优先考虑 CO 和烯烷及烯烷比标志气体及其指标；
- e) 高变质程度的无烟煤，应优先考虑 CO 及其派生指标。