



中华人民共和国国家标准

GB/T 20104—2006

煤自燃倾向性色谱吸氧鉴定法

Method for identifying tendency of coal to spontaneous combustion by oxygen
absorption with chromatograph

2006-02-16 发布

2006-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的附录 A、附录 B 均是规范性附录。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由煤炭行业煤矿安全标准化技术委员会归口。

本标准由煤炭科学研究总院抚顺分院负责起草。

本标准主要起草人：罗海珠、杨宏民、钱国胤。

煤自燃倾向性色谱吸氧鉴定法

1 范围

本标准规定了煤自燃倾向性色谱吸氧鉴定方法、分类指标与分类等级。

本标准适用于煤的自燃倾向性鉴定。

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/T 212 煤的工业分析方法(GB/T 212—2001, ISO 11722:1999, Solid mineral fuels—Determination of moisture in the general analysis test sample by drying in nitrogen, eqv; ISO 1171:1997, Solid mineral fuels—Determination of ash content, eqv; ISO 562:1998, Hard coal and coke—Determination of volatile matter, eqv)

GB/T 214 煤中全硫的测定方法

GB/T 217 煤的真相对密度测定方法

GB 474 煤样的制备方法(GB 474—1996, eqv ISO 1988:1975)

GB 482 煤层煤样采取方法

MT/T 708—1997 煤自燃性测定仪技术条件

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

煤的自燃倾向性 coal spontaneous combustion tendency

煤在常温下氧化能力的内在属性。

3.2

流动色谱吸氧法 chromatographic method of fluid oxygen absorption

应用热导法双气路气相色谱分析检测技术，测定煤对流动态氧的吸附能力，以吸氧量表征煤的氧化自燃性能的方法。

3.3

仪器常数 instrumental constant

由于仪器本身因素(如气路死体积大小等)引起误差的校正系数。

3.4

标准样品 standard sample

用来进行吸氧量标定的标准物质。

3.5

校正因子 corrected factor

通过标准样品测定而得出的校正系数。

3.6

煤的吸氧量 quantity of oxygen absorption of coal

煤在常温、常压下,每克干煤吸附流态氧的量(是判断煤层自然倾向性的主要指标)。

4 仪器和辅助设备

4.1 仪器

煤自燃性测定仪,应符合 MT/T 708—1997 的规定。

4.2 辅助设备及其他材料

- a) 分析天平:精度 0.000 1 g;
- b) 煤样粉碎机;
- c) 标准分析筛,规格:0.147 mm;
- d) 专用样品管(以下简称样品管,结构见附录 A);
- e) 钢瓶氮气和氧气:纯度要求均为 99.99% 以上。

5 测定条件

- 5.1 柱箱温度:30℃;
- 5.2 热导温度:(80~100)℃;
- 5.3 载气(氮气)流量为:(30±0.5)cm³/min;
- 5.4 吸附气(氧气)流量为:(20±0.5)cm³/min;
- 5.5 煤样吸附时间:20 min;
- 5.6 空管吸附时间:5 min。

6 仪器的标定

6.1 样品管体积的标定

6.1.1 样品管体积应每年标定一次;

6.1.2 样品管体积的标定采用重量法,具体步骤如下:

- a) 样品管用酒精等有机溶剂清洗干净,再用蒸馏水冲洗 5 次。
- b) 放置在烘箱 105℃ 下烘干 20 min。
- c) 干燥器中放置至样品管温度降到室温。
- d) 分析天平称取样品管质量 G_0 ,精确到 0.000 1 g。
- e) 样品管内注满蒸馏水,擦干样品管外部液体,分析天平称取质量 G_1 ,精确到 0.000 1 g。
- f) 按式(1)计算样品管体积:

$$V_s = \frac{G_1 - G_0}{d_w^T} \times \frac{273P_0}{1.0133 \times 10^5 T} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_s ——样品管体积,单位为立方米(cm³);

G_0 ——空样品管质量,单位为克(g);

G_1 ——充满蒸馏水的样品管质量,单位为克(g);

d_w^T ——蒸馏水在温度为 T 时的密度,单位为克每立方米(g/cm³);

P_0 ——实验条件下的大气压,单位为帕斯卡(Pa);

T ——实验条件下的温度,单位为开尔文(K)。

- g) 样品管体积标定应在同样条件下进行 5 次测定,5 次测定的平均相对偏差 d_w 小于或等于 0.05 时,取其平均值作为样品管的标定体积。平均相对偏差 d_w 不满足要求时,应重新进行标定。

平均相对偏差 d_{vs} 按式(2)计算:

$$d_{vs} = \frac{\sum_{i=1}^5 |V_{si} - \bar{V}_s|}{5\bar{V}_s} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

d_{vs} ——样品管体积测定的平均相对偏差;

V_{si} ——第 i 次测定的样品管体积,单位为立方厘米(cm^3);

\bar{V}_s ——5次标定的样品管体积的平均值,单位为立方厘米(cm^3)。

6.2 仪器常数的测定

6.2.1 仪器在使用过程中,仪器常数的测定应至少每两个月进行一次;

6.2.2 仪器在变更使用地点或使用环境时,应重新测定仪器常数;

6.2.3 仪器常数的测定按旁侧气路扣除死体积法测定,具体步骤如下(以1路为例):

- a) 将四支空样品管分别装在4路气路上,确保其密封;
- b) 1路样品管吸附氧气5 min;
- c) 将1路换向阀打到“关”位置,让其他任何一路换向阀处于“开”位置,将六通阀位于脱附位置,保持2 min,冲洗排除样品管以外气路内的氧气;
- d) 其他气路换向阀处于“关”位置,打开1路换向阀脱附2 min,记录脱附峰面积 S_i ;
- e) 上述b)到d)步骤重复10次;
- f) 当10次测定的脱附峰面积平均相对偏差 d_s 小于或等于0.05时,计算其平均值作为该样品管的体积 S_0 。脱附峰面积平均相对偏差 d_s 大于0.05时,应重新测定。脱附峰面积平均相对偏差 d_s 按式(3)计算:

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^{10} |S_{oi} - \bar{S}_0|}{10\bar{S}_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

d_s ——脱附峰面积测定的平均相对偏差;

S_{oi} ——第 i 次测定的脱附峰面积,单位为毫伏秒($\text{mV} \cdot \text{s}$);

\bar{S}_0 ——10次测定的脱附峰面积的平均值,单位为毫伏秒($\text{mV} \cdot \text{s}$)。

g) 按照式(4)计算仪器常数。

$$K = \frac{\alpha V_s}{S_0 \cdot R_c} \times \frac{273P_0}{1.0133 \times 10^5 T} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

K ——仪器常数,单位为分每毫伏秒[$\text{min}/(\text{mV} \cdot \text{s})$];

α ——氧的分压与大气压之比;

V_s ——样品管的体积,单位为立方厘米(cm^3);

S_0 ——与样品管体积 V_s 相对应的平均峰面积,单位为毫伏秒($\text{mV} \cdot \text{s}$);

R_c ——载气流速,单位为立方厘米每分(cm^3/min);

P_0 ——实验条件下的大气压,单位为帕斯卡(Pa);

T ——实验条件下的柱箱温度,单位为开尔文(K)。

6.3 校正因子的测定

6.3.1 校正因子至少每10天测定一次;

6.3.2 标准样品吸氧量的测定应进行5次,且其平均相对误差 E_{rel} 应不大于5%,平均相对误差 E_{rel} 大

于 5% 时,重新测定。平均相对误差 E_{vd} 按式(5)计算:

$$E_{vd} = \frac{\sum_{i=1}^5 |V_{di} - V_{db}|}{5V_{db}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- E_{vd} ——标准样品管吸氧量测定值的平均相对误差;
- V_{di} ——标准样品第 i 次测定的吸氧量,单位为立方厘米每克(cm^3/g);
- V_{db} ——标准样品的吸氧量(干煤),单位为立方厘米每克(cm^3/g)。

6.3.3 校正因子按式(6)计算:

$$K_1 = \frac{5V_{db}}{\sum_{i=1}^5 V_{di}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- K_1 ——校正因子;
- V_{di} ——标准样品第 i 次测定的吸氧量,单位为立方厘米每克(cm^3/g);
- V_{db} ——标准样品的吸氧量值(干煤),单位为立方厘米每克(cm^3/g)。

7 测定前的准备工作

7.1 煤样的采取

按 GB 482 规定采取煤层煤样,同时应符合附录 B 的要求。

7.2 煤样的制备与管理

按 GB 474 有关规定,同时应符合下列要求。

- a) 煤样水分影响进一步粉碎时,自然干燥后将全部煤样破碎至 10 mm 以下,用堆锥四分法缩分至 (100~150)g,用于制备分析用煤样,其余煤样按原包装密封后封存,作为存查煤样;
- b) 煤样粉碎时,必须使 100 g~150 g 分析用煤样全部粉碎至 0.15 mm 以下,并要求 0.10 mm~0.15 mm 的粒度应占 70% 以上;
- c) 粉碎后的煤样在广口瓶内密封保存,并在 30 d 内完成各项测定;
- d) 送检煤样及分析煤样在分析报告发出后保存 6 个月。

7.3 相关煤质参数测定

- a) 煤的工业分析按 GB/T 212 进行。
- b) 煤中全硫测定按 GB/T 214 进行。
- c) 煤的真相对密度测定按 GB/T 217 进行。

7.4 煤样的预处理

将 1.000 0 g 制备好的煤样装入样品管中,调整氮气流量为 $(30 \pm 0.5) \text{cm}^3/\text{min}$,在柱箱温度为 105℃ 的条件下处理 1.5 h。

8 吸氧量的测定与计算

8.1 吸氧量的测定

- 8.1.1 用皂膜流量计测定载气和吸附气流量,使其满足 5.3 和 5.4 的规定,并记录实测值。
- 8.1.2 将处理好的煤样,在测定条件(见第 5 章)下吸附氧气 20 min 后,测定脱附峰面积 S_1 。
- 8.1.3 将测试完的煤样倒出,相同的测试条件下,同一样品管空管吸附氧气 5 min,测定脱附峰面积 S_2 。

8.2 吸氧量的计算

将 S_1 、 S_2 及其他实测参数代入式(7)计算吸氧量值:

$$V_d = K \cdot K_1 \cdot R_{c1} \left\{ S_1 - \left[\frac{\alpha_1 R_{c1}}{\alpha_2 R_{c2}} \times S_2 \left(1 - \frac{G}{d_{TRD} \cdot V_s} \right) \right] \right\} \times \frac{1}{(1 - W_d) \cdot G} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

V_d ——煤的吸氧量,单位为立方厘米每克(cm^3/g);

K ——仪器常数,单位为分每毫伏秒 $[\text{min}/(\text{mV} \cdot \text{s})]$;

K_1 ——仪器校正因子;

R_{c1} ——实管载气流量,单位为立方厘米每分(cm^3/min);

R_{c2} ——空管载气流量,单位为立方厘米每分(cm^3/min);

α_1 ——实管时氧的分压与大气压之比;

α_2 ——空管时氧的分压与大气压之比;

S_1 ——实管脱附峰面积,单位为毫伏秒($\text{mV} \cdot \text{s}$);

S_2 ——空管脱附峰面积,单位为毫伏秒($\text{mV} \cdot \text{s}$);

G ——煤样质量,单位为克(g);

d_{TRD} ——煤的相对密度;

V_s ——样品管体积(标准态),单位为立方厘米(cm^3);

W_d ——煤样的水分, %。

9 煤自燃倾向性等级分类及分类指标

9.1 煤自燃倾向性等级分类

煤自燃倾向性等级分为三类: I类容易自燃、II类自燃和III类不易自燃。

9.2 煤自燃倾向性分类指标

以每克干煤在常温(30℃)、常压(1.013 3×10⁵ Pa)下的吸氧量作为分类的主指标,煤的自燃倾向性指标如表1、表2。

表1 煤样干燥无灰基挥发分 $V_{daf} > 18\%$ 时自燃倾向性分类

自燃倾向性等级	自燃倾向性	煤的吸氧量 $V_d/(\text{cm}^3/\text{g})$
I类	容易自燃	$V_d > 0.70$
II类	自燃	$0.40 < V_d \leq 0.70$
III类	不易自燃	$V_d \leq 0.40$

表2 煤样干燥无灰基挥发分 $V_{daf} \leq 18\%$ 时自燃倾向性分类

自燃倾向性等级	自燃倾向性	煤的吸氧量 $V_d/(\text{cm}^3/\text{g})$	全硫 $S_Q/\%$
I类	容易自燃	$V_d \geq 1.00$	≥ 2.00
II类	自燃	$V_d < 1.00$	
III类	不易自燃		< 2.00

10 方法精密度

煤吸氧量测定结果的重复性和再现性临界差如表3的规定。

表3 煤吸氧量测定重复性和再现性临界差

重复性限 $V_d/(\text{cm}^3/\text{g})$	再现性临界差 $V_d/(\text{cm}^3/\text{g})$
0.05	0.10

附录 A
(规范性附录)
专用标准样品管

A.1 标准样品管材质

标准样品管的材质应为不锈钢、玻璃等吸附性能极小的材料制作。

A.2 标准样品管的形状

标准样品管应为“U”型管，其结构示意图如图 A.1 所示。

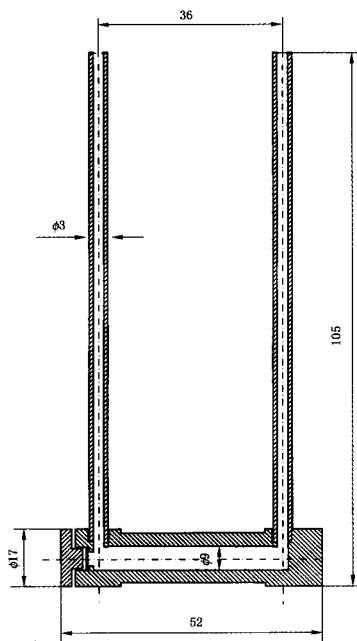


图 A.1 专用样品管结构示意图

附 录 B
(规范性附录)

煤层自然倾向性鉴定采样方法

B.1 总则

本采样方法适用于煤自然倾向性色谱吸氧鉴定法测试煤样的采取。

B.2 设计矿井前,或延深水平,或开采新区之前,即对所有开采煤层和分层的采煤工作面或掘进工作面采取有代表性的原始煤样。

B.3 同一采样区域(如矿井、水平、煤层、采区、工作面等)采取的煤层煤样不得少于2个。

B.4 采样地点符合下述情况之一时应分别加采煤样,并描述采样地点的具体情况;

B.4.1 地质构造复杂、破坏严重(如有褶曲、断层等造成破坏带及岩浆侵入等情况)的地带;

B.4.2 煤岩成分在煤层中分布状态明显,如镜煤和亮煤集中存在,并含有丝炭的地点;

B.4.3 煤层中富含黄铁矿的地点。

B.5 采取矸石堆样品或在露天矿采样时,应按有关规定布置采样点,采取有代表性的煤样,开采台阶较高时要在有代表性的区段上采样。

B.6 采样时,先把煤层表面氧化的部分剥去,再将采样点前面的底板清理干净,铺上帆布或塑料布,然后沿工作面垂直方向划两条线,两线之间宽度为(100~150)mm,在两线之间采下厚度为50mm的煤作为初采煤样。

B.7 把采下的初采煤样打碎到(20~30)mm大的粒度,混合均匀,依次按锥堆四分法,缩分到1kg左右,作为原煤样装入铁筒(或较厚的塑料袋)中,封严后送实验室或寄运。

B.8 新采煤层或分层首次采样进行自然倾向性鉴定时,必需在同一煤层或分层的不同地点采取(2~3)个煤样进行鉴定。

B.9 地质勘探钻孔取煤芯样

B.9.1 从钻孔中取出煤芯,立即将夹石、泥皮和煤芯研磨烧焦部分等清除,必要时将煤芯用水清洗,但不要泡在水中。

B.9.2 将清理好的煤芯立即装入铁筒(或厚塑料袋)中,封严送实验室或寄运。

B.9.3 所取煤芯同样应具有代表性,并注明煤层、厚度和倾角等条件。

B.10 每个煤样必需备有两张标签,分别放在装煤样的容器(务必用塑料袋包好,以防受潮)中和贴在容器外,标签按要求填写,字迹要清楚。

B.11 标签

- a) 委托煤样编号;
- b) 单位名称;
- c) 煤层名称;
- d) 煤种(按国家分类标准);
- e) 煤层厚度;
- f) 煤层倾角;
- g) 采煤方法;
- h) 自然发火期(经验发火期);
- i) 采样地点;
- j) 采样日期、采样人;
- k) 其他需要说明的情况。