

劳动保护科学研究所 研究报告集刊

1

劳动部劳动保护科学研究所編

1965·北京

★ 毛主席语录 ★

人类的歷史，就是一个不断地从必然王國向自由王國發展的歷史。这个歷史永远不会完結。在有階級存在的社会內，階級斗争不会完結。在無階級存在的社会內，新与旧、正确与錯誤之間的斗争永远不会完結。在生產斗争和科学实验範圍內，人类总是不断發展的，自然界也总是不断發展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结經驗，有所發現，有所發明，有所創造，有所前進。停止的論点，悲觀的論点，無所作为和驕傲自滿的論点，都是錯誤的。其所以是錯誤，因为这些論点，不符合大約一百萬年以來人类社会發展的歷史事实，也不符合迄今为止我們所知道的自然界（例如天体史，地球史，生物史，其它各种自然科学史所反映的自然界）的歷史事实。

在实施增产节约的同时，必须注意职工的安全、健康和必不可少的福利事业；如果只注意前一方面，忘记或稍加忽视后一方面，那是错误的。

毛泽东

马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。

毛泽东《实践论》

我们决不可拒绝继承和借鉴古人和外国人，……，但是继承和借鉴决不可以变成替代自己的创造，这是决不能替代的。

毛泽东《在延安文艺座谈会上的讲话》

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后边一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。……

要采用先进技术，必须发挥我国人民的聪明才智，大搞科学试验。外国一切好的经验、好的技术，都要吸取过来，为我所有。学习外国必须同独创精神相结合。采用新技术必须同群众性的技术革新和技术革命运动相结合。必须实行科学研究、教学同生产相结合。

周总理《政府工作报告》

目 录

一、安全方面	1
1. 测量煤矿瓦斯的热效式载体催化元件的研究.....	1
2. 安全带国家标准的研究.....	12
3. 铝品磨光水风道防爆防尘技术措施的研究.....	18
二、防尘方面	30
1. 机械地质刻槽及喷雾降尘的研究.....	30
2. 干式凿岩捕尘设备.....	45
3. 干式凿岩孔口捕尘装置的试验.....	58
4. 凿岩机旁侧供水与中心供水的防尘效果和凿岩速度的比较.....	61
5. 水磨石英工艺及其防尘作用的技术鉴定.....	69
6. 湿砂拌料机械化的防尘经验.....	83
三、防毒方面	90
1. 汞蒸气比长度测定管的试制.....	90
2. 汞蒸气净化的研究.....	92
3. 流散汞等消除方法的研究.....	105
4. 防汞面具和防汞口罩滤毒罐的研究.....	111
5. 比长度 CO 快速测定管的试制.....	114
6. 过滤式防氨面具护防性能的研究.....	123
7. 防止多种气体和烟尘的防毒面具的研究.....	129
8. 劳护-62 DO 型防多种气体和烟尘滤毒罐的试制、鉴定和使用技术资料.....	139
9. 中、小型氮肥厂防爆防毒技术措施的调查报告.....	147
四、噪声控制	153
1. 矿井轴流式局部扇风机噪声及消声器.....	153
2. 透平鼓风机站噪声及噪声控制方法.....	159
3. 离心空气压缩机排气噪声与阻抗复合减压消声器的研究.....	170
4. 工业噪声调查.....	186
5. 国产吸声材料吸声系数表.....	197

测量煤矿瓦斯的热效式载体催化元件的研究

电气安全组

煤矿瓦斯(CH_4)的积聚是导致发生瓦斯事故的根本原因。在矿井下,及时检测瓦斯浓度,在瓦斯浓度超限时采取有效预防措施,是保护工人安全,促进生产的重要因素之一。

为了正确地测量煤矿瓦斯的浓度和在瓦斯偶而超过一定浓度时发出警报信号,以便及时采取有效措施,稀释瓦斯,预防事故于未然,因此我们研究了瓦斯测量仪和瓦斯报警器这两种仪器,而敏感元件则是仪器的基本研究内容。

测量煤矿瓦斯热效应的载体催化元件,具有对可燃气体(碳氢组成的)特有的低温催化燃烧作用,使元件中有温度敏感作用的白金丝的电阻和元件周围温度场的变化来确定可燃气体的浓度,因此它可以作为测定工矿企业中可燃可爆气体浓度的敏感元件。本文是直接以解决测定煤矿瓦斯(甲烷— CH_4)浓度而作的,文中所有测定试验的结果都是以煤矿瓦斯为试样的。

第一节 与本题有关的研究状况

正确及时的测量煤矿瓦斯(甲烷)的含量是预防煤矿瓦斯事故的重要环节。

目前,测量煤矿瓦斯热效应的仪器有这样两种型式:一种是汽油安全灯式的,其中有(1)观察汽油安全灯火焰的高度来评定所在地点瓦斯浓度的;(2)在安全灯火焰上部安装热敏元件(如感温双金属片)经过变换来指示瓦斯浓度的;(3)在特制的有精密调节火焰的并在火焰上部安装热电偶元件来测定或记录瓦斯浓度的(如英国的丁烷火焰灯煤矿瓦斯指示记录器)。另一种是利用白金丝催化燃烧的热效应为基础的,其中有(1)以纯白金丝作为催化燃烧元件,由于瓦斯在元件表面进行无焰燃烧,致使元件电阻变化,从而根据元件的电阻变化值来确定瓦斯浓度或通过特种水银温度计作为测温元件,相应以水银温度计来指示瓦斯浓度和发出信号来;(2)在白金丝上复涂载体并浸渍铂钯金属催化剂的元件,这种元件同样也是瓦斯在元件表面进行无焰燃烧,不过它的工作温度比上述纯白金丝催化燃烧元件为低,也是根据元件电阻变化情况来确定瓦斯浓度的。

从目前现场使用的情况来看,汽油安全灯式的仪器的主要缺点是存在着明火,安全性能不可靠,测量准确度不高,在安装有特制的燃料调节装置后,性能有所提高,但就失去其简单、价格便宜的优点,同时在煤矿放炮时造成的气浪,会使灯焰扑灭而不能正常工作等缺点。利用白金丝对瓦斯催化燃烧的热效应原理的仪器,其中以纯白金丝作为催化燃烧元件,因其元件工作温度很高,达 750°C 以上(我们选择了不同品种的白金丝(以其 $R_{100^\circ\text{C}}/R_{0^\circ\text{C}}$ 比值而论)最好的白金丝对于瓦斯能够点燃的温度为 $690\sim 720^\circ\text{C}$,因此元件正常工作温度要在 750°C 以上),根据试验,在这样高的温度下,白金丝有引起瓦斯燃烧爆炸的情形发生,同时,元件在长期高温下,瓦斯在元件(白金丝)表面催化燃烧的热腐蚀作用使白金丝丝径变细,影响测量准确度和工作寿命,元件在高温状态下,在受到震

动或冲击后,元件的几何形状容易改变,这些都比较严重地影响元件的正常工作。在这种情况下,寻找在较低温度下就能引起瓦斯催化反应的元件就自然会成为迫切需要研究的问题了。据资料表明,国外在五十年代末期才开始研究这种元件,在六十年代初期有些研究成果的报导,但此种元件的制造方法,元件复涂层的配方及加工工艺等都没有现成的资料。为此,根据我们国家煤矿安全的需要,在自力更生,奋发图强的方针下,经过了四年的反复研究试验,终于制成了这种能在较低工作温度就能使瓦斯在元件表面引起无焰燃烧的元件。

这种元件的制成,可以作为测量煤矿瓦斯和其它碳氢组成的单气样的以热效应为基础的一切仪器(如瓦斯报警器,瓦斯测量仪,记录或遥测各测量点瓦斯状况)的敏感元件。

第二节 载体催化元件的制造

热效应式载体催化元件是利用铂钯金属催化剂浸渍在特种配方的、具有多孔、耐高温、又有一定强度的活性氧化铝载体上,它有对煤矿瓦斯的低温催化燃烧特性,我们用测量加热丝电阻变化或元件周围温度场的变化来指示瓦斯浓度。

载体催化元件的制造是在螺旋卷白金丝上复涂由活性氧化铝和硝酸铝溶液配制的复涂浆,经过定型、烘干、活化处理而成空白元件,这时螺旋卷白金丝周围复涂的复涂浆就成为所要求的活性氧化铝载体。然后把铂钯盐溶液配成一定浓度,将空白元件浸入,使载体浸入此溶液后吸入载体的铂钯含量为予定值,最后元件经过烘干,进行氢处理而成。见图1。

由于催化剂对杂质、处理温度的敏感性,在制造载体催化元件时,除了对载体配方及材料有较高的选择性外,对于元件的制造条件,操作步骤等工艺流程,都要有严格的要求,现将载体催化元件的制造过程分述如下:

(一) 螺旋卷白金丝的成型:

根据仪器要求,如元件的工作电压,工作电流,从已制成的元件中推算出螺旋卷白金丝的几何参量,如白金丝的直径,螺旋卷内径(即芯线直径),卷距(每厘米卷数)等。目前制成的元件有二种规格,即元件工作电压为2V,白金丝 $\phi 0.07$,芯线 $\phi 0.79$,80卷/厘米,每个元件为20卷;工作电压为0.5V的元件,白金丝 $\phi 0.05$,芯线 $\phi 0.25$,143卷/厘米,每个元件6卷。螺旋卷白金丝由绕丝机绕成。绕丝机绕成的螺旋卷白金丝是连续绕在钢丝芯线上的。在制造单个元件时要将绕好的白金丝,根据要求切成一段段,每一段中的卷数要比要求的多一些,然后在立体显微镜下用镊子细心地将螺旋卷白金丝调成要求的卷数,将多出的若干卷白金丝调直,作为元件的引出线,然后再用化学腐蚀法除去芯线。

螺旋卷白金丝芯线的化学除去法:

1. 用温度为 80°C 以上,30%的氢氧化钠溶液,除去白金丝及芯线表面油污,经历5~10分钟;

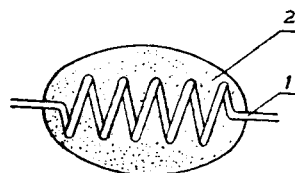


图1 载体元件结构图

1.螺旋卷白金丝; 2.活性氧化铝载体并浸渍铂钯金属催化剂

2. 在 6N 的盐酸溶液中, 温度为 80°C 以上, 除去芯线;

3. 在蒸馏水中煮沸, 经历 15 分钟, 并重复一次。最后将已除去芯线的螺旋卷白金丝置于瓶中烘干。

为了获得元件热特性的一致, 去完芯线后的白金丝要测定它的电阻。同一批元件, 其电阻值的相对误差应在 $\pm 1.5\%$ 的范围内。如不合格, 可以调整, 或作废品。

元件经电阻测定后要重复芯线除去法的 2、3 两项工作。

(二) 复涂浆的配制:

用武汉大学化工厂生产的供吸附和色层分离用的活性氧化铝在玻璃研钵中研磨 8 小时; 配制硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶液 $D_{20} = 1.367$, 称量好活性氧化铝以 3 克和 2 毫升的硝酸铝的比例在研钵中混合研磨, 此时研钵中有无数泡沫, 继续研磨, 泡沫逐渐减少, 研磨 15~20 分钟后, 可放在 50~60°C 的烘箱中, 使之逐渐成浆糊状, 加适量蒸馏水, 再在研钵中研磨, 并再次入烘箱, 这样再重复一次, 所成的浆糊称为复涂浆。

(三) 空白元件的制造:

将已去芯并清洗烘干后的白金丝放在硝酸铝溶液中浸一浸, 使螺旋卷白金丝上有一层溶液, 立即将白金丝浸入复涂浆中并慢慢取出, 此时在螺旋卷白金丝表面上包了一层复涂浆, 通过多次复涂, 使白金丝上复涂的浆状物为一预定形状(圆球形或椭圆形)然后在大瓦数灯泡下定型, 待复涂浆表面不流动时即可取出, 置于干燥器中历时 12 小时, 再进行活化处理。元件活化处理是在高温炉内进行, 温度的升高应按以下程序控制: 在室温至 100°C 间经历 90 分钟; 在 100~200°C 间经历 90 分钟; 在 200~300°C 间经历 60 分钟; 在 300~550°C 间经历 60 分钟; 在 550°C 温度下保温 4 小时, 温度波动控制在 $\pm 20^\circ\text{C}$ 范围内, 然后令炉温自由冷却(不许开炉门), 此时螺旋卷白金丝表面包的复涂浆已成活性氧化铝载体, 此种元件称为空白元件。

由上述复涂浆经活化处理而成的载体, 其吸水率为 50%。

(四) 铂钯盐溶液的配制:

铂钯盐溶液配制的依据是根据载体吸水率, 认为在载体吸入铂钯盐溶液的容积与载体的吸水率相当, 并认为吸入载体的铂钯盐溶液并无选择性的前提下进行的。铂钯盐溶液用吸入载体含铂钯量的百分比配出, 比较常用的载体含铂钯量是在 0.1~3.0% 范围内。

试验中所用的铂钯盐为 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。试验表明 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 HCl 中(试验中用 6N)而和水(H_2O)呈混浊液, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水(H_2O)。

试验过程中曾配制 ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) 混浊液; ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$) 溶液; ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$) 经过多次回馏处理的溶液; ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) 溶液, 以及铂钯混合液。

(五) 元件浸渍铂钯盐溶液及氢处理:

将空白元件予热至 100~120°C, 同时将铂钯盐溶液置于水浴中提温至 80°C 左右, 将予热的空白元件取出, 立即放入铂钯盐溶液, 元件在溶液中浸渍 4 小时取出、晾干、转入低温烘箱(50~60°C), 历时 2 小时, 然后入氢(H_2)处理炉, 炉温为 $550^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$, 历时 30 分钟, 令其自由冷却至室温即可取出, 放在干燥清洁的试样瓶中, 以备应用。

煤矿瓦斯热效应的载体催化反应元件的制造流程, 如图 2 所示。

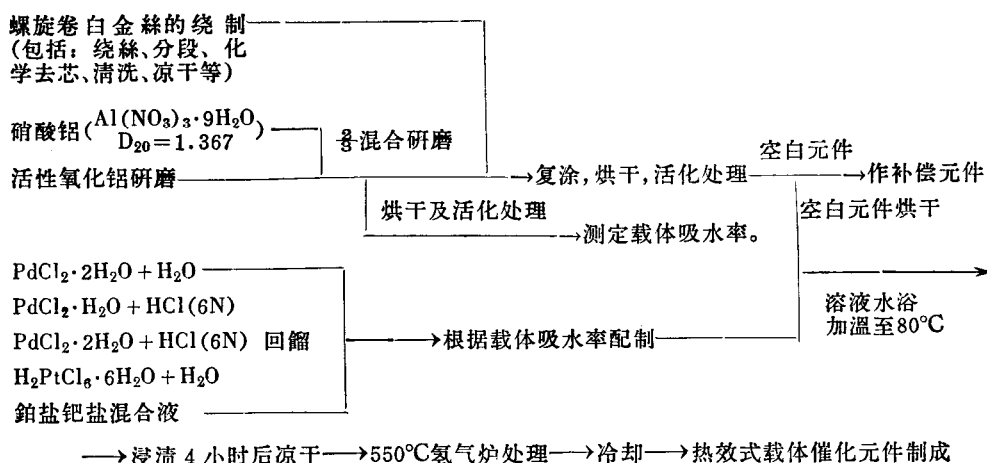


图2 煤矿瓦斯热效应的载体催化反应元件制作过程图

第三节 载体催化元件的特征值及其测量方法

由螺旋卷白金丝作为加热丝的载体催化元件,在通过电流后,元件表面即有一定温度,瓦斯(甲烷)就能在元件表面进行无焰燃烧。这种瓦斯受铂钯催化剂的催化作用而形成的无焰燃烧就使元件获得一个温度增量 Δt 。我们称这个温度增量为载体催化元件的特征值(又称活性)。以后的研究就从这个温度增量开始,通过温度的测量,来把握元件的催化活性。

载体催化元件的热容量是很小的,元件的加热功率在 0.25~1.0 瓦之间,直接测量元件的表面温度及由瓦斯无焰燃烧引起温度的变化量是非常困难的。解决的办法之一是利用元件加热用白金丝的电阻热敏特性对其温度按电阻温度计的原理用电测法测量。虽然元件加热丝的温度(由电阻值推算)与元件表面温度是不相同的,但其间有一定的关系,所以加热丝的温度增量也反应载体催化元件的催化活性值。

评价载体催化元件对瓦斯的催化活性时,要选择一定几何形状的元件,在一定的加热功率下,通入一定浓度的瓦斯,测定瓦斯在元件表面进行无焰燃烧时元件的温度增量 Δt 和与此相应的燃烧功率增量 ΔW ; 元件的相对温度增量 $\Delta t/t$ 和相对燃烧功率增量 $\Delta W/W$ 的大小来决定。反应元件加热丝电阻变化的温度增量在元件作为电桥一臂的测量仪上是有重要意义的参数。元件的功率增量(即瓦斯在元件表面进行无焰燃烧,使元件温度增高,相对于用电功率加热至此温度的电加热功率与原加热功率之差)对于利用瓦斯催化燃烧后的热量通过传导,幅射对流到感温元件致使以温度变化为转移的仪器是有意义的参数。元件的相对温度增量和相对功率增量值是可以和其他工作原理的元件作比较的参数。此外测量载体催化元件能促使瓦斯在其表面进行无焰燃烧的最低温度即所谓起燃温度是各种催化剂作比较的重要指标。对于以上这些参量,根据所要求的精度不同,采用不同的测量比较方法。测量元件的温度增量,燃烧功率增量用平衡电桥法,测定被测元件的电阻,经过换算而得;测定多个元件催化活性稳定性用电压差法;测定单个元件催化活性变化情况用不平衡电桥法;测定元件起燃温度,用电阻温度计法。现分述如下:

(一) **平衡电桥法**：如图 3 所示，通过调压器控制元件加热电流，调节电阻 R_1 ，使电桥平衡，由 R_1 值，计算出元件电阻及相应温度，并由电流表读出的电流值，计算出相应的加热电功率，作出元件热平衡温度和加热功率 W 的关系曲线，如图 4 所示，曲线 1 是在 0 % CH_4 中测定的，曲线 2 是在 2 % CH_4 中测定的。图中可以明显地看出 oe 为元件的起燃温度； ab 为工作温度； ac 为温度增量； cd 为功率增量； ac/ab 为相对温度增量； cd/ob 为相对功率增量。图 5 所示是元件在恒功率（即在 0 % CH_4 与 2 % CH_4 时加热电功率不变）的情况下，元件的温度增量与加热温度的关系。在测量大批元件的特性时，都绘制如图 4 中的曲线，一一计算出元件的加热功率和相应工作温度，势必工作量很大。所以在以后的测量中采用交流自动平衡电桥自动绘制出元件加热温度和加热电压的关系图，再作出元件在 0 % CH_4 和 2 % CH_4 时，其加热电压不变的情况下，元件温度增量和加热温度的关系图。图 10, 11, 12, 13, 中的曲线是用这种方法获得的。

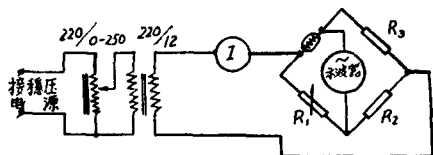


图 3 平衡电桥法测定元件特性原理图

I ：电流表 R_3 ：电阻值与元件接近，而远小于 R_1 , R_2 。

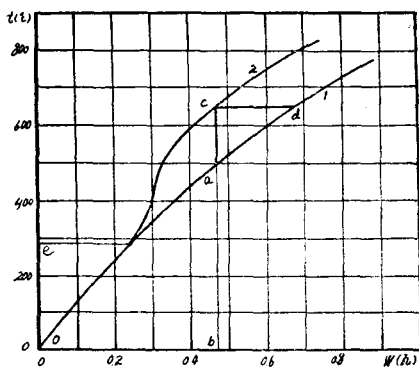


图 4 元件加热温度和加热功率关系图

(二) **电压差法**：在测定多个元件催化活性的稳定性时采用此法。如图 6 所示，元件接成串联形式，为保持元件电流不变，线路中串入稳流管，用电位差计测定各元件在 0 % CH_4 与 2 % CH_4 中元件端电压的变化（实际上是元件电阻在 0 % CH_4 与 2 % CH_4 的变化情况），记录不同时间元件电压的差值 Δu ，可以了解元件催化活性随时间变化的情况。

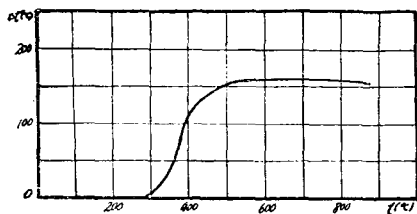


图 5 元件加热功率不变的情况下，温度增量和加热温度的关系图

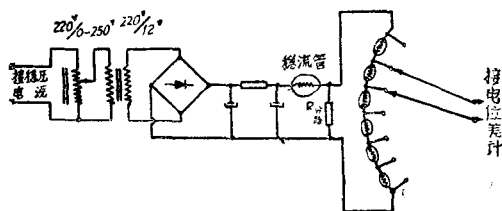


图 6 电压差法测定元件特性原理图

(三) **不平衡电桥法**：如图 7 所示，元件接入不平衡电桥中，在 0 % CH_4 时，使电表 ΔI 为零，以测定元件在 2 % CH_4 下，电表偏转与时间的关系，这种测量方法可以测定单个元件活性随时间变化的情况。

(四) **电阻温度计法**：如图 8 所示，元件置于石英管式电炉中，炉温可调，调节炉温至一定值，由电桥测定元件电阻值确定炉温，电桥电流为 5~7 MA，这样小的电流，不

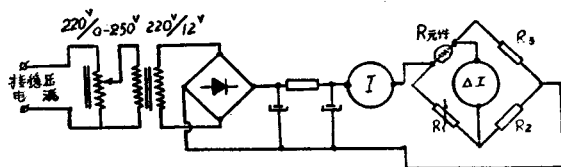


图7 不平衡电桥法测定元件活性随时间变化的情况

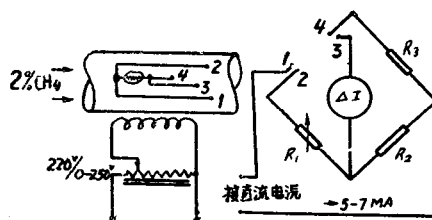


图8 电阻温度计法测定载体催化元件催化剂的起燃温度

会由于电流热效应使元件电阻发生变化。在加入2%CH₄时，如果此时电桥不平衡，表示此时炉内温度（也就是元件温度）已足可使甲烷在元件表面进行无焰燃烧。用这种方法能够测定出载体催化剂对煤矿瓦斯能引起催化燃烧的起燃温度。用第一种方法（如图3）并从曲线中查到的起燃温度只是加热丝的平均温度，这时元件表面温度比加热丝低。

第四节 载体催化元件催化活性的特性

研究载体催化元件的目的是在探索一种作为测量煤矿瓦斯热效应的瓦斯敏感元件，满足煤矿测定瓦斯仪器的要求。为此我们的任务是寻求制造这种元件的方法，如载体的配方，成型、烘干、活化处理等工艺，并要求元件有一定强度，对瓦斯有低温催化燃烧特性，并在此基础上了解浸渍不同量金属催化剂量和不同处理方法对元件催化活性的影响，了解矿井中常存在的气体对这种元件催化活性的影响，了解元件催化活性的稳定性，元件的工作寿命等，并与国外同类元件作比较。

下面是获得这些问题答案的研究试验结果。

图9为试验装置示意图。高浓瓦斯由矿井中抽出压入钢瓶，浓瓦斯由钢瓶通过减压器、安全瓶、至配气罐，被测元件置于配气罐中、为防止瓦斯浓度按高度分层带来的测量误差，在配气罐中除加搅拌装置外，测量瓦斯的吸气口和被测元件在同一水平，瓦斯浓度由光干涉式瓦斯检定器测定。

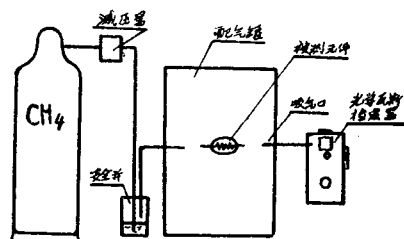


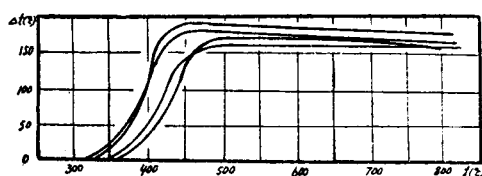
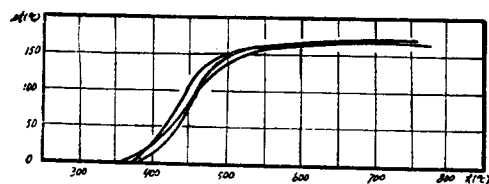
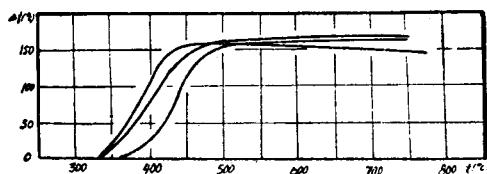
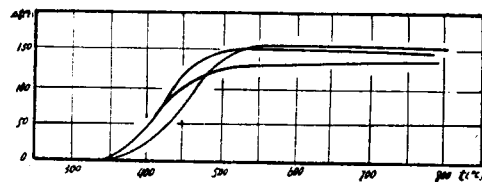
图9 试验装置示意图

一、载体催化元件浸渍不同量的铂钯金属催化剂和铂钯盐液不同处理方法对元件催化活性的影响

选择了24种以浸渍不同量的铂钯金属催化剂和铂钯盐不同处理方法的元件，每种试样3个，元件特性是用平衡电桥法测量。确定元件优选的条件是：(1)起燃温度低；(2)在一定工作温度下（如600℃）瓦斯浓度为2%CH₄时，元件温度增量高；(3)元件活性每小时下降率小；(4)元件正常使用温度低等。表1中所示为所测定的结果，图10，图11，图12，图13相应为元件的温度增量和加热温度的关系。

表 1

编 号	元 件 钯 铂 含 量 及 处 理 方 法	起 燃 温 度 $t(^{\circ}\text{C})$	在 600°C 时的 平均温度增量 $\Delta t(^{\circ}\text{C})$	在 600°C 时温 度增量的最大 值 $\Delta t(^{\circ}\text{C})$	每小时活性变 动 率 %
1	0.1%Pd(H ₂ O)	315	137	145	0.0
2	0.3%Pd(H ₂ O)	340	118	120	-2.0
3	1.0%Pd(H ₂ O)	345	132	140	-1.5
4	3.0%Pd(H ₂ O)	340	160	166	-2.5
5	0.1%Pd(HCl)	385	153	163	-2.1
6	0.3%Pd(HCl)	380	134	164	-3.4
7	1.0%Pd(HCl)	345	142	150	-3.7
8	2.0%Pd(HCl)	340	162	164	-2.2
9	0.3%Pd(HCl) 回	325	144	152	-2.5
10	1.0%Pd(HCl) 回	325	157	168	-0.3
11	1.0%Pd(H ₂ O) + 1.0%Pt	375	144	157	+1.5
12	1.0%Pd(H ₂ O) + 0.3%Pt	348	143	154	+0.4
13	0.3%Pd(H ₂ O) + 0.1%Pt	335	128	132	+2.2
14	1.0%Pd(HCl) + 1.0%Pt	420	107	127	+1.3
15	2.0%Pt	450	52	57	+1.6
16	1%Pd(H ₂ O) 已用过	352	122	142	
17	3%Pd(H ₂ O) 已用过	348	125	135	
18	1%Pd(H ₂ O)	335	148	152	
19	2.0%Pd(H ₂ O)	352	143	160	
20	5.0%Pd(H ₂ O)	375	146	156	
21	0.3%Pd(HCl) 已用过	330	144	148	
22	1%Pd(HCl) 回 已用过	350	156	182	
23	1%Pd(HCl) 回	350	143	163	
24	3%Pd(HCl) 回	325	153	159	

图 10 元件浸渍 Pd(HCl) 回优选件的
特性曲线图 11 元件浸渍 Pd(HCl) 优选件的
特性曲线图 12 元件浸渍 Pd(H₂O) 优选件的
特性曲线图 13 元件浸渍 Pd+Pt 优选件的
特性曲线

由试验结果可以看出:

1. 各类元件的起燃温度, 除 2 % Pt 的元件外, 大致一致, 其中元件中浸渍 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{HCl})$ 回比较突出地低一些、为 325°C 左右。

在试验过程中, 曾想了解元件所浸渍的钯钯液用同一处理方法(如 $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})$ —表示钯盐加水; $\text{Pd}(\text{HCl})$ —表示钯盐加盐酸)而钯含量不同, 对元件活性有否影响。由于受到测量仪器和元件制造过程中加工技术等各种因素的影响, 致使同一批元件活性也有些参差(与另一批元件有交叉现象)。虽然这样, 大致也能看到一些关系, 如将编号中 1, 2, 3, 4 和 5, 6, 7, 8 描绘成曲线如图 14, 可见到元件催化活性 (Δt 值表)和元件含钯量的关系大致呈 V 形。从节省贵金属的方面考虑, 建议尽量采用含钯量少的元件。

2. 含钯元件中 $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})$ 元件起燃温度较低, 工作时温度增量也较低; 而含 $\text{Pd}(\text{HCl})$ 的元件, 起燃温度较高, 工作时温度增量也较高; 唯有含 $\text{Pd}(\text{HCl})$ 回的元件, 起燃温度最低, 温度增量最高, 是较理想的元件。由图 10 可见, 元件在 2 % CH_4 下, 起燃后, 随温度增高, 元件的温度增量很快达到最大值, 并立即稳定下来, 温度增量平均达到 156°C , 最低可用温度为 443°C , 较其它元件低 60°C 左右。

3. 浸渍钯的元件起燃温度最高, 而温度增量又最低, 在 750°C 时仍不能正常工作, 这都很不理想, 但其活性稳定性很好。在浸钯元件中加入适量钯后, 元件活性的稳定性有很明显的提高, 如表 1 中编号 3, 7, 和 11, 12, 13, 14, 所示。因此可以认为元件中的钯, 是一种活性稳定剂, 在元件中加了适量钯后, 虽然其它特性稍有下降, 但元件活性的稳定性大有增加。如表 1 中第 12 号元件。

4. 钯盐溶液用过后, 第二次再使用, 元件活性不如第一次(编号 21 例外), 在配制时应该注意用多少, 配多少。

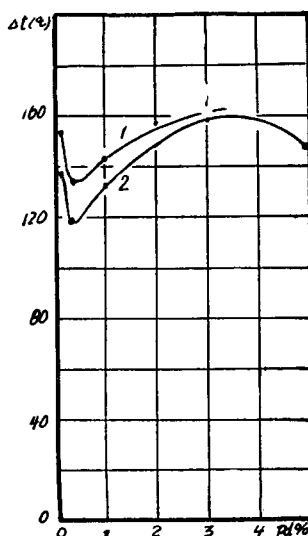


图 14 元件中不同钯催化剂量对催化活性的影响

曲线 1: $\text{Pd}(6\text{N HCl})$

曲线 2: $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})$

二、矿井中其它气体对元件活性的影响

矿井中主要气体成分为氧(O_2), 氮(N), 其它少量气体有甲烷(本文所述为瓦斯), 二氧化碳(CO_2), 一氧化碳(CO), 二氧化硫(SO_2), 硫化氢(H_2S)及氮的氧化物等。

通过试验, 载体催化元件在正常大气成分中, CO_2 增加到 5 %, 对元件催化活性无影响。

试验证明, 高温高湿度(在 35°C 相对湿度为 95 %)对元件活性无影响。

井下煤尘落在元件上能烧成灰, 在实验室中将煤粉用筛子均匀筛下, 煤尘遇到元件后, 冒一鼓烟, 而在元件上留一层煤灰, 但其后元件催化活性不变。

井下的硫化物(或亚硫化物)对元件催化活性有显著影响。试验是在 20 倍矿井允许硫化氢浓度的气氛中进行的, 连续测定元件温度与加热功率的关系, 历时 300 分钟, 然后排除硫化氢, 重新测定元件在 0 % CH_4 及 2 % CH_4 的特性, 后将元件置于新鲜空

气中加热 2 小时再测定它的特性，最后将元件置于大气中，同时用高浓瓦斯通过 2 分钟，再测定它的特性；元件第二次以浓瓦斯通过，并再次测定它的活性。上述试验再重复一次。通过试验表明：

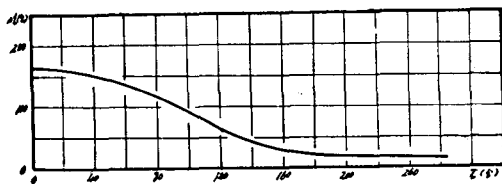


图 15 载体元件在硫化氢气体中的特性

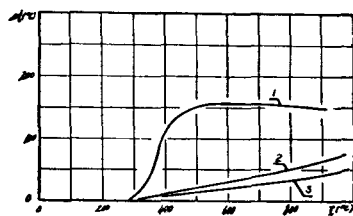


图 16 载体催化元件通过硫化氢前后，特性的变化情况

1. 未通过硫化氢时；2. 第一次通过硫化氢后；3. 第二次通过硫化氢后

1. 载体催化元件在硫化氢气体中能促使硫化氢气体燃烧，起燃温度为 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间，元件的温度增量与硫化氢气体的浓度成比例，但随着时间的增长，硫化氢在元件上的燃烧性能下降，至 180 分钟后，硫化氢气体在元件上的燃烧性能下降至一不变值，如图 15 所示。元件在 $0.0134\sim 0.0169\%\text{H}_2\text{S}$ 气体中元件温度增量为 164°C ，180 分钟后，降至 22°C ，直至第 300 分钟几乎不变。

2. 载体催化元件在硫化氢气体中 5 小时，元件对瓦斯的催化活性已降至一不变值如图 16 曲线 2 所示。

3. 载体催化元件被硫化氢气体作用后，在新鲜空气中加热至工作温度，经历 2 小时，催化活性未有所提高。

4. 载体催化元件被硫化氢气体作用后，将元件加热至工作温度，在高浓瓦斯通过 2 分钟后，其催化活性有显著提高，第 2 次作用 2 分钟，元件催化活性已达到原先的 98.5%。

5. 载体催化元件经第二次硫化氢气体作用后，其催化活性比第一次下降得更低，见图 16 中曲线 3。元件通过浓瓦斯处理后、活性不能达到第一次硫化氢作用后处理的水平，即使用浓瓦斯多次处理、也不能完全恢复。

由此看来，矿井中硫化氢气体对这种结构的载体催化元件的催化活性有中毒作用。载体催化元件经硫化氢中毒后，用新鲜空气处理并不能恢复元件的催化活性，而用浓瓦斯处理对元件催化活性有再生作用，且效果显著。

三、载体催化元件催化活性的疲劳效应

载体催化元件经常置于一定浓度的瓦斯气氛中，元件的催化活性会逐渐有所下降，在置于新鲜空气中，其活性又逐渐恢复。这种过程称为元件催化活性的疲劳效应。元件催化活性的疲劳效应用每小时元件活性变动率来表示，如表 1 中可以明显地看到，单纯含钯的元件在连续使用中活性有下降表现，（表中为负数），而含铂或铂钯的元件不存在疲劳效应，（表现为正值）。图 17 中所示为元件浸渍 $1\%\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})$ 元件活性疲劳效应的 S 型曲线。可见元件在开始工作时活性下降速率较大，随后比较平稳。元件的恢复过程

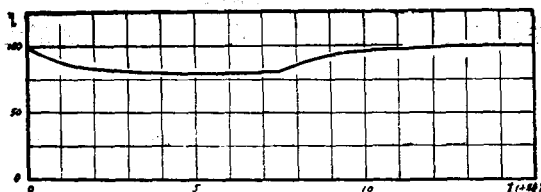


图 17 含钼元件催化活性疲劳效应的典型曲线

也是同样情况。

载体催化元件的疲劳效应在间断性工作中活性下降率比连续工作小得多，以每隔 1, 2, 5 分钟的时间间隔测定一次，元件活性平均下降率分别为 3.6%；3.2%；2%，但元件在瓦斯浓度高于 3.5%CH₄ 时，元件活性下降率十分大，为 8.2%，（以上结果是每小时的活性下降率）。

四、载体催化元件的长期工作试验

载体催化元件作为测量瓦斯的敏感元件，元件的有效工作时间是十分重要的指标。图 18 是元件长期工作、其活性变化（以 ΔU 表）的情况。试验时用 10 个元件串联，用电压差作为元件活性的指标。

对元件电压增量 ΔU 的测试分昼夜连续试验和每天一个白班的试验两部分进行统计，其统计方法是：分别取三班的初期 10 天，末期 10 天和白班初期 10 天，末期 10 天的测量值，作为统计单元。首先计算每元件的 10 天平均值，再对 10 个元件的 10 天平均值进行总平均，得 $\Sigma(\Delta U)/n$ ，以这个总平均值作为 10 个元件在不同试验阶段活性的代表，最终得图 18 的曲线。

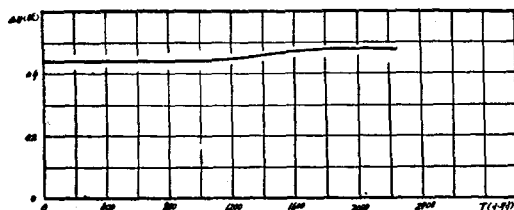


图 18 元件长期工作活性（以 ΔU 表）的变化情况

由图 18 可见：(1)三班连续试验（0~1100 小时） ΔU 的变化微小，当从三班换至一班制工作时（即从 1100 小时以后）在试验初期，元件电压增量较快地提高，估计是由于元件改为一班制工作后，晚间休息，元件的活性有所恢复。而后期， ΔU 则又保持平稳；(2)三班连续试验时，元件的活性比一班制工作时低 5.9%；(3)从试验的 2200 多小时来看可以说，这种载体催化元件的寿命和催化活性的稳定性是比较好的。

至统计日为止，元件的工作经历了 2267 小时，元件仍然完好。

五、载体催化元件的起燃温度

载体催化元件的起燃温度，是评定元件优劣的重要指标。元件的起燃温度低，则元

件工作温度也低，那末元件的耗电流也小，工作比较安全，元件工作寿命也可以提高，元件的抗冲击性能会增高。据资料报导，英国研制的催化剂起燃温度为 204°C ；苏联的为 360°C ，但上述报导的测量方法均未介绍。为作比较起见，我们也做了载体催化元件起燃温度的测量工作。测量结果是 250°C 左右，元件正常工作温度为 450°C 左右（用电阻温度计法测定）。从测量结果来看，我们的载体催化元件起燃温度比苏联的低，比英国的要高一些，从元件正常温度来看，英国的元件在 $450\sim 550^{\circ}\text{C}$ 之间。所以从使用的观点来看，本文所述的载体催化元件的特性与国外同类产品相近。

第五节 载体催化元件的应用

利用载体催化元件对瓦斯催化反应热效应所发出的热量为转移的煤矿瓦斯报警器已经在抚顺煤矿安全仪器厂试制成功，通过工业性试验，经鉴定合格，转入生产阶段。

煤矿瓦斯报警器的工作原理是利用瓦斯在载体催化元件上催化反应的热量传递给对温度有敏感作用的螺旋卷双金属片。在正常情况下，双金属片接点是闭合的，在瓦斯超过一定限度，瓦斯在载体表面催化反应的热量已足使双金属片产生的偏转，打开接点，而操纵继电器使报警器发出光声信号来。图 19 是瓦斯报警器的变送器。

利用瓦斯在载体催化元件上催化反应的热效应，使元件加热用白金丝电阻变化，从而来反应元件所处地点瓦斯浓度的携带式瓦斯测量仪已由劳动部劳动保护科学研究所和煤炭部抚顺煤矿安全仪器厂合作研究试制成功，通过试验样品的现场试验，得到用户的好评。

瓦斯测量仪是将载体元件接入不平衡电桥作为一个臂，它与另一个结构完全一样的补偿臂同时安装在反应室内，当瓦斯吸入反应室与工作元件相接触时，瓦斯在元件表面反应而产生的热量使元件电阻增大，电桥失去平衡，在电表上所指示的读数用瓦斯浓度的体积百分比表示。图 20 为瓦斯测量仪的电路图，图 21 为电桥输出和瓦斯浓度的关系图。

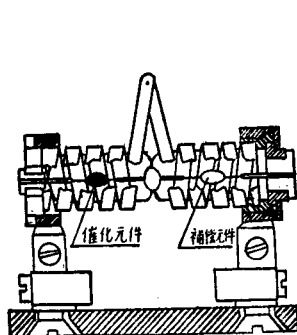


图 19 瓦斯报警器变送器结构图

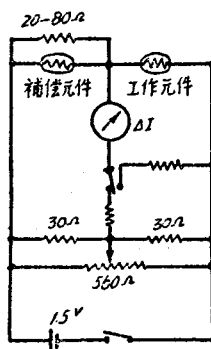


图 20 瓦斯测量仪电路原理图

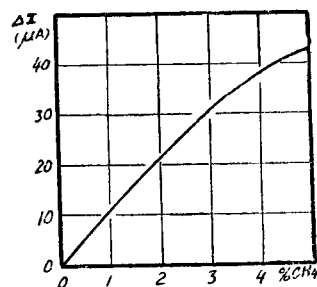


图 21 瓦斯测量仪电桥输出和瓦斯浓度的关系图

結 論

一、通过试验认为以活性氧化铝和硝酸铝配制成的载体和在载体上浸渍铂钯金属催化剂制成的测量煤矿瓦斯热效应的载体催化元件是一种将瓦斯浓度转变为电量的变送器。这种元件已经在瓦斯报警器和瓦斯测量仪上成功地应用着。

二、在载体上浸渍 1%Pd 并加 0.3%Pt, 可使元件的催化活性稳定, 是试验中较理想的元件。其特性是: 起燃温度为 348°C, 温度增量为 143°C; 元件每小时活性变动率为 +0.4%。

三、硫化氢气体会使载体催化元件对煤矿瓦斯的催化活性有中毒现象, 但通过浓瓦斯处理可以恢复其活性。目前认为这种元件作为测定煤矿瓦斯, 同时又存在硫化氢时, 应先用吸收剂将硫化氢气体过滤掉, 然后再进行测量。

四、文中所述以测定元件电阻的变化, 相应推算出元件温度变化的方法是测量这种小热容量元件温度的较方便的方法。

五、载体元件的工作寿命, 从目前试验来看, 正常工作时间大于 2000 小时。

六、载体催化元件催化活性的疲劳效应, 在实际使用中, 对仪器没有显著的影响。

七、载体催化元件同样可以作为测定由碳氢组成的单气样气体(如乙炔、乙烷等)浓度的敏感元件。

参 考 文 献

1. Pritchard F. W. Pholpss B. A. A Recondor of Atmospheric Methane Concentrition Based on a Butand Flame Lamp. Colliery Engineering. March 1961.
2. Е. Ф. Карпов, В. С. Кравченко. Исследование трмокаталитического принципа детектирования метана в рудничной атмосфере. Изретиа академии наука СССР отделение механических метамургия и течливие. 1959, 5, 174—184.
3. В. С. Кравченко и дру. Катализатор для определения метана в рудничной атмосфере. Заводская лаборатория 1959, 12, 1448.
4. Zellers D. H. Developments in Methane Monitoring. Coal Age 1961 66 12 91—94, 96.
5. Г. К. Боресков, В. С. Чесалова. Производство промышленных катализаторов. Химическая про-сть 1960, 6, 38(476).

安全带国家标准的研究

电气安全组 机械安全组

国务院颁布的“建筑安装工程安全技术规程”第 106 条中规定: 工人进行高空作业时, 必须佩戴安全带。近几年来, 随着工业建设的迅速发展, 安全带的使用范围也日益广泛。但是, 目前我国生产的安全带不能满足需要。有些企业不使用国内产品, 而从国外进口白棕绳, 自行加工制造。造成这种现象的主要原因, 一是目前我国生产的安全带的质量一般偏低, 二是没有安全带制造和使用的统一标准所致。因此, 我们根据 1963~1972 年科学技术发展规划中规定, 从 1963 年开始分别研究了电工、电信工、铁路调车员、建

筑业架子工，以及一般高空作业工种使用的安全带。在研究过程中，反复的作过拉力、冲击、霉烂、高温、低温和有关的化学性能试验，取得了安全可靠的数据。并根据新的标准制作了若干条新安全带，广泛征求意见。1964年组织过9次座谈会，邀请建工、水电、邮电、铁道四个部，以及这些部在京的管理局和北京皮件厂等34个单位参加讨论提供意见，会上还作了拉力和冲击试验。到会同志一致认为，新设计的安全带符合安全要求，而且还具有轻巧、美观的优点，希望早日投入生产满足工业建设需要。我们在研究过程中，始终遵循面向工人、面向生产、面向实际这一原则进行的。参照了五个安全带生产单位的工艺资料制订出安全带标准。

现对研究安全带标准中的几个主要问题分述如下：

一、安全带的分类

过去制造的安全带没有按用途区分，在试验指标和使用方法上也比较乱，这样不利于保证安全生产。因此，我们根据不同质的矛盾，用不同质的方法解决的原则，对不同工种的安全带的强度、安全系数、结构形式等作了一些研究，进行了多项试验，最后在标准中订出以下四个类别：

- (一) 电业、电信工用安全带；
- (二) 铁路调车员用安全带；
- (三) 建筑业架子工用安全带；
- (四) 高空作业工人用安全带；

上述分类中，由于考虑某些工种的具体作业方式不同，又将电工和电信工这类安全带分为电工和电信工两种型式。高空作业工人用安全带又分为悬挂作业和不悬挂作业两种型式。这样分类分型式的制订国家标准，既达到统一又满足了使用单位的具体需要。

二、安全带试验指标的研究

(一) 安全带出厂试验指标的研究

上述四个类别的安全带，只有电工安全带水电部曾有规定，其验收拉力指标为450公斤。我们在试验过程中，曾做了以85公斤体重的工人进行实际戴用的推力测试，结果为240公斤。证明水电部规定的指标，已有一倍的安全系数，仍可以作为电工、电信工安全带出厂时的拉力试验指标。

对建筑业架子工、铁路调车员、以及一般高空作业工人用的安全带，根据作业时有失误的特点，即有发生坠落事故可能性。因此，标准中规定，这类安全带出厂时必须进行冲击试验。

关于冲击物重量的研究。过去沈阳、鞍山等地是用200公斤。在国外，德意志民主共和国国家标准规定为100公斤，美国的一般安全带规定为90公斤，擦窗工安全带为157公斤。我们在研究中，对旅大、哈尔滨、呼和浩特、沈阳、北京和天津等六大城市进行了调查。从调查的768个工人的体重来看，75公斤以下占93.3%，76~80公斤占4.17%，81公斤以上占2.47%。（体重都包括衣服，防护用品和工具重量）由此，我们认为人体重量以80公斤比较合理，再考虑增加50%的安全系数，作为安全带出厂冲击指标，足以能够保证安全，同时经我们实际冲击试验也证明较为合适（见下表1）。因