

中文引用格式:虞勇,张雷林. CuCl-CeO<sub>2</sub> 复合型 CO 消除剂的制备及其性能[J]. 中国安全科学学报,2024,34(8):186-194.

英文引用格式:YU Yong, ZHANG Leilin. Preparation and properties of CuCl-CeO<sub>2</sub> composite CO scavenger[J]. China Safety Science Journal,2024,34(8):186-194.

# CuCl-CeO<sub>2</sub> 复合型 CO 消除剂的制备及其性能\*

虞勇<sup>1,2</sup>, 张雷林<sup>\*\*1,2</sup>教授

(1 安徽理工大学 煤炭高效开采省部共建教育部重点实验室,安徽 淮南 232001;

2 安徽理工大学安全科学与工程学院,安徽 淮南 232001)

中图分类号:X932;X936

文献标志码:A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2024.08.1592

基金项目:国家自然科学基金资助(51874008)。

**【摘要】** 为避免煤矿井下 CO 中毒事故的发生,根据吸附催化原理,以稀土氧化物二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)为催化剂载体,氯化亚铜(CuCl)为吸附剂,通过热分散法将氯化亚铜负载在二氧化铈表面,制备一种兼具吸附和催化性能的复合型 CO 消除剂 CuCl-CeO<sub>2</sub>。利用锥形量热仪分析 CuCl、CeO<sub>2</sub> 和 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的 CO 消除性能,并通过 20 L 爆炸球-气相色谱联用系统,研究 CuCl-CeO<sub>2</sub> 对瓦斯爆炸峰值压力及其产生的 CO 消除效果。结果表明:CuCl-CeO<sub>2</sub> 复合型消除剂能在整个升温过程中有效降低 CO 的释放率,其消除性能比单一 CuCl 或 CeO<sub>2</sub> 的消除性能更佳,且当 CuCl 的质量分数为 50% 时,CuCl-CeO<sub>2</sub> 的 CO 消除率最高,达 88.0%。随着 CuCl-CeO<sub>2</sub> 质量浓度的增加,瓦斯爆炸峰值压力逐渐降低,达到爆炸峰值压力的时刻显著延迟,CO 释放量也不断减少。当加入 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的质量浓度为 1.00 g/L 时,抑爆和 CO 消除效果最佳;瓦斯爆炸峰值压力由 0.508 MPa 降至 0.387 MPa,达到爆炸峰值压力时间由 237.6 ms 延迟至 483.2 ms,CO 体积分数由 0.879 7% 降至 0.108 9%,有效地降低了瓦斯爆炸峰值压力和 CO 释放量。

**【关键词】** 氯化亚铜(CuCl)-二氧化铈(CeO<sub>2</sub>); 复合型 CO 消除剂; 消除性能; 爆炸峰值压力; CO 释放量

## Preparation and properties of CuCl-CeO<sub>2</sub> composite CO scavenger

YU Yong<sup>1,2</sup>, ZHANG Leilin<sup>1,2</sup>

(1 Key Laboratory of Safe and Effective Coal Mining Anhui University of Science and Technology, Ministry of Education, Huainan Anhui 232001, China; 2 School of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui 232001, China)

**Abstract:** In order to avoid the accident of CO poisoning in coal mines, according to the principle of adsorption catalysis, CuCl-CeO<sub>2</sub>, a composite CO scavenger with both adsorption and catalytic properties, was prepared by thermal dispersion method using rare earth oxide CeO<sub>2</sub> as catalyst carrier and CuCl as adsorbent. The CO elimination performance of CuCl, CeO<sub>2</sub> and CuCl-CeO<sub>2</sub> was studied by cone calorimeter. At the same time, the peak pressure of gas explosion and the CO elimination effect of CuCl-CeO<sub>2</sub> were studied by a 20 L explosion ball-gas chromatography system. The results show that the CuCl-CeO<sub>2</sub> composite scavenger can effectively reduce the release rate of CO during the whole heating process,

\* 文章编号:1003-3033(2024)08-0186-09 收稿日期:2024-02-27; 修稿日期:2024-05-26

\*\* 通信作者:张雷林(1985—),男,江苏盐城人,博士,教授,主要从事矿井灾害防治方面的研究。E-mail:Leilinzhang@126.com。

and its elimination performance is better than that of CuCl or CeO<sub>2</sub> alone. When the mass fraction of CuCl is 50%, the CO elimination rate of CuCl-CeO<sub>2</sub> is the highest, reaching 88.0%. With the increase of CuCl-CeO<sub>2</sub> mass concentration, the peak pressure of gas explosion gradually decreases, the time to reach the peak pressure of explosion is significantly delayed, and the amount of CO released is also decreasing. When the mass concentration of CuCl-CeO<sub>2</sub> is 1.00 g/L, the effect of explosion suppression and CO elimination is the best. The peak pressure of gas explosion is reduced from 0.508 MPa to 0.387 MPa, the time to reach the peak pressure of explosion is delayed from 237.6 ms to 483.2 ms, and the volume fraction of CO is reduced from 0.879 7% to 0.108 9%, which effectively reduces the peak pressure of gas explosion and CO release.

**Keywords:** cuprous chloride(CuCl)-cerium dioxide(CeO<sub>2</sub>); composite CO scavenger; elimination performance; explosion peak pressure; CO release

## 0 引言

CO不仅是煤自燃预测预报的标志气体之一,还是典型的有毒化合物,过量吸入会导致窒息死亡,严重威胁煤矿工作人员的生命安全<sup>[1]</sup>。在煤矿井下,CO的来源主要有3方面,一是原生煤层因发生氧化反应生成的CO气体赋存其中,即煤层原生赋存的CO<sup>[2]</sup>。二是遗煤长期滞留在采空区内,与氧气发生反应生成的CO<sup>[3]</sup>。三是井下爆破、机轮车尾气以及瓦斯爆炸等产生的CO<sup>[4-5]</sup>。据统计,煤矿井下爆炸事故中,70%以上遇难者是由于CO中毒导致<sup>[6]</sup>。因此,有效消除CO,对于保护井下工作人员生命安全意义重大。

近年来,为解决CO超限问题,国内外学者对于CO的吸收与催化开展了大量研究,如PENG Linlin等<sup>[7]</sup>通过新型质子亚铜功能化离子液体与CO的络合反应,实现了在低温时对CO的高效吸收,并证实了Cu(CO)Cl物种的形成;翟小伟等<sup>[8]</sup>研究了不同氯盐阻化剂对CO的吸附性能,对于CO消除具有一定指导意义;DAVID等<sup>[9]</sup>将氯化亚铜与1-己基-3-甲基咪唑氯化铵直接混合,制备的离子液体1-己基-3-甲基咪唑氯化亚铜酸盐成功地通过铜(I)络合吸收了CO;ZHANG Rongbin等<sup>[10]</sup>以CO氧化为模型反应,采用共沉淀法制备了一系列活性较低的Au/NiO<sub>x</sub>催化剂;ZHANG Chengmin等<sup>[11]</sup>采用沉积法制备了活性和稳定性较高的Au/二氧化铈(Cerium Dioxide, CeO<sub>2</sub>)催化剂,用于烧结烟气CO的催化;金奇杰等<sup>[12]</sup>采用挤出成型法,制备了铜铈负载钛铝氧化物催化剂,表现出对CO良好的催化活性;DONG等<sup>[13]</sup>制备了高催化活性和耐水性的棒状纳米多孔PdO/CeO<sub>2</sub>复合材料,用于CO的催化氧化。上述研究对CO的消除起到了一定作用,但

在实际应用中存在一定局限性,如大多数吸附剂吸收CO的本质是利用Cu<sup>+</sup>或Ag<sup>+</sup>与CO形成金属羰基络合物,但在高温下,这些羰基络合物不稳定,会发生分解再次生成CO;催化氧化法大多使用贵金属单体物质或过渡金属氧化物,但贵金属在自然界中的含量较少且价格昂贵,过渡金属在低温时催化活性不佳且无法快速消除CO。因此,对于采空区遗煤自燃和瓦斯爆炸这些温度变化较大,CO释放速率较快的情形,上述吸附剂或催化剂无法达到理想的消除效果。

鉴于此,笔者拟开展试验,以CeO<sub>2</sub>为催化剂载体,氯化亚铜(Cuprous Chloride, CuCl)为吸附剂,采用热分散的方法,将氯化亚铜负载于二氧化铈表面,制备一种兼具低温吸附和高温催化的复合型CO消除剂;通过锥形量热仪研究CuCl-CeO<sub>2</sub>对CO的消除性能;通过20 L爆炸球-气相色谱研究CuCl-CeO<sub>2</sub>对瓦斯爆炸峰值压力及其产生的CO消除效果,以期为矿井安全生产和环境保护提供一定的指导。

## 1 CuCl-CeO<sub>2</sub>的制备及性能测试

### 1.1 CuCl-CeO<sub>2</sub>的制备原料

选取CuCl为吸附剂,CeO<sub>2</sub>为催化剂,基于二者的物理特性制备CuCl-CeO<sub>2</sub>,具体参数见表1。

表1 试验使用药品

试验材料	化学式	性状
亚硫酸钠	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	白色晶体性粉末
浓盐酸	HCl	无色溶液 (工业级,质量分数为37%)
氯化亚铜	CuCl	黄绿色粉末 (分析纯,纯度≥97.0%)
二氧化铈	CeO <sub>2</sub>	黄色球形粉末 (分析纯,纯度≥99.9%)

### 1.2 煤样和 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的制备

1) 煤样制备。所选煤样为安徽省朱集西煤矿 11-3 煤, 采样后迅速放入密封袋储存。试验前, 先剥去其表面的氧化层, 然后将煤样破碎、过筛, 选取粒径为 40~80 目的煤粉备用。

2) CuCl-CeO<sub>2</sub> 制备。由于 CuCl 在空气中易被氧化成黄绿色, 试验前将一定量 CuCl 粉末置于蒸馏水中, 以 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 作为还原剂, 边搅拌边缓慢加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的 HCl 溶液, 直至出现白色沉淀后, 过滤、干燥, 即得纯净的 CuCl。将提纯得到的 CuCl 和 CeO<sub>2</sub> 按所需比例充分搅拌后, 迅速放入真空干燥箱中干燥 10 h, 取出干燥后的样品, 立即在马弗炉中以 400 °C 的温度焙烧 3 h, 使 CuCl 均匀分布在 CeO<sub>2</sub> 表面, 制得 CuCl-CeO<sub>2</sub> 负载型 CO 消除剂。

### 1.3 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的 CO 消除性能测试方法

1) 锥形量热仪试验。分别称取 60 g 煤样与 CuCl、CeO<sub>2</sub> 和 CuCl-CeO<sub>2</sub> 粉末按质量比 4 : 1 充分混合, 随后在真空干燥箱中干燥 12 h 取出, 放入锥形加热器中进行试验。利用锥形量热仪研究不同样品加热过程中气体释放情况, 为消除锥形量热仪管道内留存气体的影响, 试验从 60 s 后开始采集数据。锥形量热仪设置热通量为 25 kW/m<sup>2</sup>, 加热温度为 650 °C。试验装置如图 1 所示。

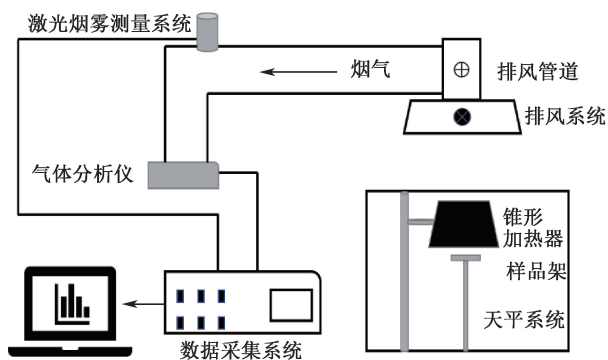


图 1 锥形量热仪结构

Fig. 1 Structure diagram of cone calorimeter

2) 20 L 爆炸球-气相色谱试验。试验前对爆炸球抽取真空, 向粉尘仓内放入所需 CO 消除剂粉末后, 通入甲烷和空气。启动试验, 电磁阀喷粉, 点火器在设定的点火延迟时间 60 ms 后点火, 点火能量为 10 J, 爆炸在常压下进行, 数据采集系统同步采集甲烷爆炸压力信号。将爆炸后的气体通入气相色谱仪中, 点击碳氧按钮开始检测气体浓度, 记录数据, 试验装置如图 2 所示。为突出表现 CO 消除性能, 试验所选甲烷体积分数为 9.5%。

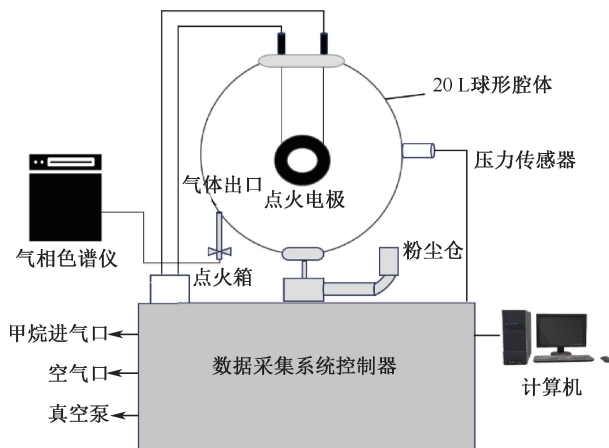


图 2 爆炸球-气相色谱联用系统

Fig. 2 Structure of explosion ball-gas chromatography system

## 2 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的吸附催化原理

在吸附方面, 按照吸附作用力的不同, 吸附可分为化学吸附、物理吸附和络合吸附。CO 与亚铜离子发生反应形成金属羰基络合物 Cu(CO)<sub>n</sub>Cl, 这属于  $\pi$  络合吸附<sup>[14]</sup>。 $\pi$  络合吸附 CO 的理论基础是 CO 的碳原子和氧原子二者原子轨道能量相近, 可以互相重叠形成 CO 分子的分子轨道, 既可给出电子, 也能接受电子<sup>[15]</sup>; 而过渡金属原子 Cu 具有不同的价态和配位数, 其价电子层有 (n-1)d 轨道, 在能量上与 ns, np 轨道相近, 可作为价层的一部分使用, 具有接受电子的能力。同时, 其占据的 d 轨道又可以提供电子。因此, 在金属羰基络合物的形成中, CO 一方面可提供孤电子对给 Cu<sup>+</sup>, 另一方面又有空轨道与 Cu<sup>+</sup> 的 d 轨道重叠形成  $\pi$  键, 两者相互促进, 协同作用, 如图 3 所示。

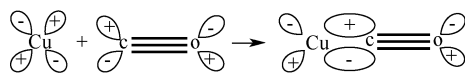


图 3  $\pi$  络合吸附

Fig. 3  $\pi$  complex adsorption diagram

在催化方面, 铈是一种重要的稀土元素, 由于其未充满的不同能级轨道有利于接纳孤电子(或孤电子对), 使之在催化领域具有较大潜力, 其稀土氧化物 CeO<sub>2</sub> 作为一种催化剂和多相催化剂载体时, 具有比表面积大、富含氧空位和价格低廉等特点, 被广泛应用在催化和载体领域。CeO<sub>2</sub> 通常以立方萤石结构存在, 在这一结构中, 每个铈离子与 8 个氧离子配位, 且 O<sup>2-</sup> 都处在以 Ce<sup>4+</sup> 为中心的立方体顶点上, 由于铈的特殊电子结构, 其更容易在 Ce<sup>4+</sup> 和 Ce<sup>3+</sup> 级之间进行可逆电荷转移, 在转移的过程中, 物种种会

从 CeO<sub>2</sub> 中逃逸,形成氧空位,如图 4 所示<sup>[16]</sup>。由于氧空位的缺陷和铈离子价态的变化可以改善氧气的吸附和活化,当氧扩散在非化学计量的 CeO<sub>2</sub> 晶格中时,能很大程度地促进其氧化还原过程和催化反应,提高 CeO<sub>2</sub> 的催化性能。

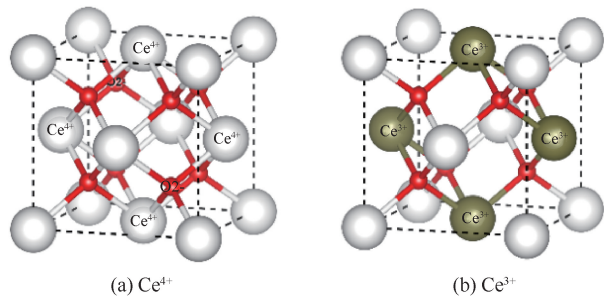


图 4 二氧化铈晶体结构

Fig. 4 Crystal structure of cerium oxide

负载型 CO 消除剂是吸附催化反应领域的一项重要操作技术<sup>[17]</sup>。以 CeO<sub>2</sub> 作为多相催化剂载体时,其良好的储释氧能力可以对环境气氛起到缓冲作用,在贫氧气氛下,CeO<sub>2</sub> 可以提供 CO 氧化所需的氧,有效避免煤矿井下氧气浓度波动带来的影响,并且 CeO<sub>2</sub> 独特的立方萤石结构会使其表面积和表面结合能迅速增大,为其负载物提供更多的活性位点。将 CuCl 作为负载物时,由于其熔点(426 °C 左右)不高,在高温焙烧的条件下可在 CeO<sub>2</sub> 载体表面自发单层分散<sup>[18]</sup>,从而使 CuCl 在载体内外表面达到原子水平的分散,实现低温吸附 CO 的效果。负载型 CO 消除剂中的 CuCl 和 CeO<sub>2</sub> 的相互作用主要通过几何结构来实现,一方面,CeO<sub>2</sub> 载体中的氧空位可以锚定 CuCl 中的单原子以达到吸附的作用,另一方面,CuCl 的掺杂造成 CeO<sub>2</sub> 晶胞的扭曲和压缩,促进氧空位的形成,提高其催化性能。因此,通过热分散的方法把能与 CO 形成  $\Pi$  络合物的 Cu<sup>+</sup> 高度分散于 CeO<sub>2</sub> 上,形成复合型 CO 消除剂<sup>[19]</sup>,兼具低温吸附和高温催化的效果,其吸附催化机制如图 5 所示。

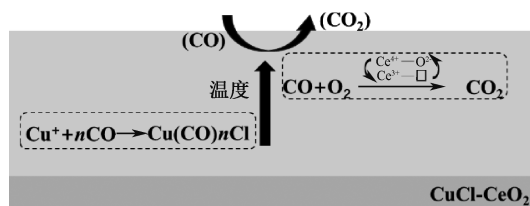


图 5 CO 吸附催化机制

Fig. 5 CO adsorption catalytic mechanism diagram

### 3 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的 CO 消除性能分析

#### 3.1 CuCl-CeO<sub>2</sub> 消除 CO 的性能分析

将经过等质量 CuCl、CeO<sub>2</sub> 和 CuCl-CeO<sub>2</sub> 复合型 CO 消除剂处理后的煤样分别放入锥形量热仪中加热,随着温度上升,不同煤样的 CO 释放率如图 6 所示。

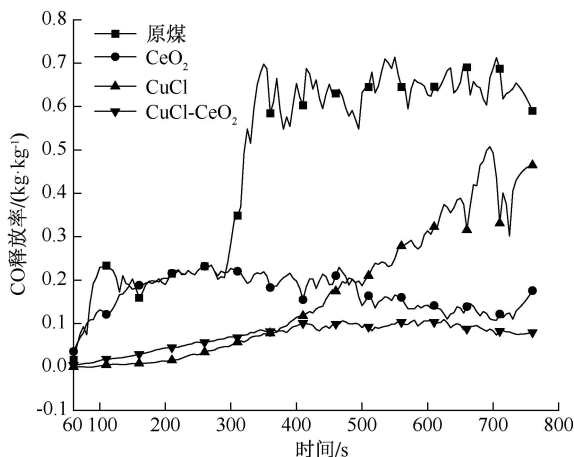


图 6 不同煤样的 CO 释放率

Fig. 6 CO release rate of different coal samples

由图 6 可知:经 CeO<sub>2</sub> 处理过的煤样,在 300 s 前 CO 释放率与原煤接近,后期发生大幅降低。这是因为锥形量热仪在加热过程中,经历了由低温到高温的过程。在 300 s 前,样品温度较低,氧物种不活跃,CeO<sub>2</sub> 的催化活性不明显,随着样品温度升高,提供了足以跨越催化反应能垒的能量,晶胞内的氧化物转变成具有强氧化能力的过氧化物,CeO<sub>2</sub> 的催化活性被提高,CO 逐渐被催化氧化为 CO<sub>2</sub>。相反,经 CuCl 混合处理后的煤样,在 350 s 前,其 CO 释放率最低,后期却逐渐升高。这是由于添加纯 CuCl 时,Cu<sup>+</sup> 含量较高,吸附性更强,在低温时,CO 会被 Cu<sup>+</sup> 吸附形成金属羰基络合物 Cu(CO)Cl,但该化学键不稳定,会随着温度的升高而断裂,因此后期 Cu(CO)Cl 会发生分解再次生成 CO。经 CuCl-CeO<sub>2</sub> 处理后的煤样在整个升温过程中均能有效降低 CO 的释放率,这是因为经过热分散的方法将 CuCl 负载在 CeO<sub>2</sub> 上实现了吸附和催化的有效结合,起到了低温吸附和高温催化的双重效果。

CO 在经过吸附催化后会转变为 CO<sub>2</sub>,经不同消除剂处理后的煤样,其 CO<sub>2</sub> 释放率各不相同,通过 CO<sub>2</sub> 释放率可进一步验证 CuCl-CeO<sub>2</sub> 复合型消除剂对 CO 的氧化性能。图 7 为不同煤样的 CO<sub>2</sub> 释放率。

由图 7 可知:经 CeO<sub>2</sub> 处理过的煤样,前期 CO<sub>2</sub>

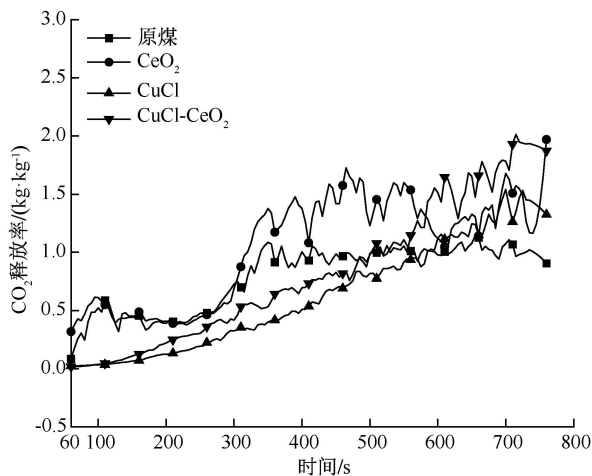


图7 不同煤样的 CO<sub>2</sub> 释放率

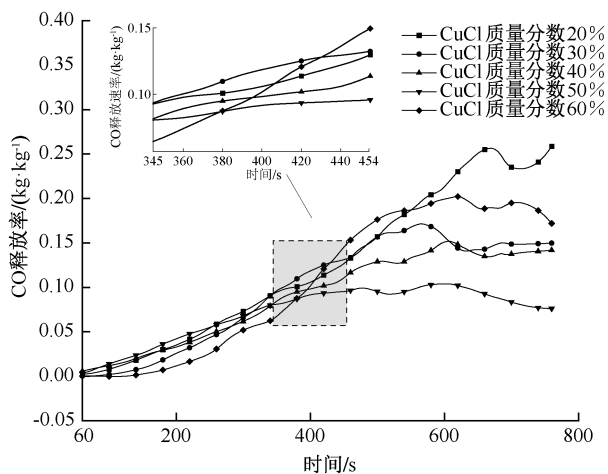
Fig. 7 CO<sub>2</sub> release rate of different coal samples

释放率与原煤接近,后期明显高于原煤;而经 CuCl 和 CuCl-CeO<sub>2</sub> 处理过的煤样,前期 CO<sub>2</sub> 释放率低于原煤,后期高于原煤。这主要因为 CeO<sub>2</sub> 在前期的催化活性不明显,经其处理的煤样在前期的 CO<sub>2</sub> 释放率与原煤接近,随着温度升高,CeO<sub>2</sub> 的催化活性被激活,煤样释放的 CO 被催化氧化,导致后期的 CO<sub>2</sub> 释放率明显高于原煤。相反,经 CuCl 和 CuCl-CeO<sub>2</sub> 处理过的煤样,由于 Cu<sup>+</sup> 的低温吸附作用,致使煤样释放的 CO 在前期被吸附,并未参与催化氧化,因此其 CO<sub>2</sub> 释放率在前后期低于原煤。而经过 CuCl-CeO<sub>2</sub> 处理过的煤样在后期的 CO<sub>2</sub> 释放率明显高于其他 3 种煤样,这是因为前期被吸附的 CO 经过高温分解后又催化氧化为 CO<sub>2</sub>,并且由于焙烧作用使存在氧空位的 CeO<sub>2</sub> 能够为负载物 CuCl 提供更多的活性位点,帮助形成具有超高反应活性的复合型 CO 消除剂,提高了 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的催化效果,使其催化性能强于单一催化剂。因此,经 CuCl-CeO<sub>2</sub> 处理后的煤样,其 CO 和 CO<sub>2</sub> 的释放率与预期结果一致,起到了低温吸附和高温催化的效果。

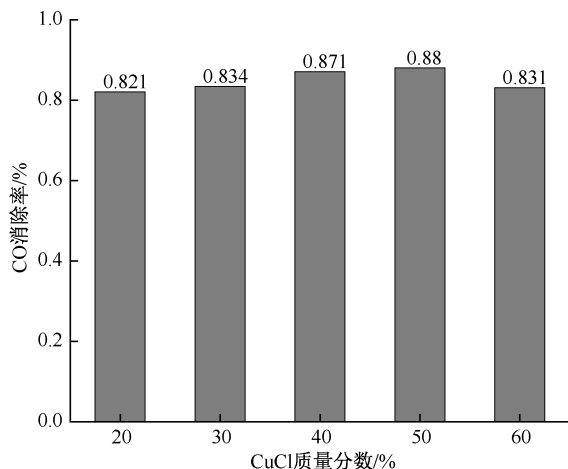
### 3.2 不同质量分数 CuCl 对 CO 的消除效果

为研究不同 CuCl 质量分数对 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的 CO 消除效果,固定煤样与 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的质量比为 4 : 1 不变,分别制备 CuCl 质量分数为 20%、30%、40%、50%和 60%的 5 种 CuCl-CeO<sub>2</sub> 样品,测试不同质量配比 CuCl-CeO<sub>2</sub> 处理后的煤样 CO 释放率,结果如图 8a 所示,消除率如图 8b 所示。

由图 8a 可知:在 400 s 前,经不同质量配比 CuCl-CeO<sub>2</sub> 处理后的煤样,其 CO 释放率基本相同,呈现缓慢上升趋势,但 400 s 后,CO 释放率随着



(a) 不同CuCl质量分数的CO释放率



(b) 不同CuCl质量分数的CO消除率

图8 不同质量分数 CuCl 的 CO 释放率及 CO 消除率

Fig. 8 CO release rate and elimination rate of different CuCl mass fractions

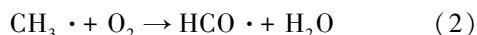
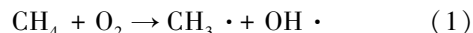
CuCl 质量分数的变化而改变。这是因为后期温度升高,CuCl 的吸附效果减弱,CO 的消除主要依靠 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的催化作用。根据 CO 总释放量求得的 CO 消除率如图 8b 所示,可以看出,随着 CuCl 质量分数的增加,CO 消除率先升高后降低,当 CuCl 的质量分数为 50%时,CO 消除率最高,为 88.0%,继续增加 CuCl 的质量分数时,CO 消除率开始降低,说明 CuCl 已经达到最佳分散量。这是因为 CuCl 的熔点为 426 °C,CeO<sub>2</sub> 的熔点为 2 397 °C,在经过 400 °C 焙烧后,CuCl 可在载体表面自发单层分散,从而附着在 CeO<sub>2</sub> 催化剂上,但 CuCl 的分散量存在一个阈值,当超过该阈值时,多余的 CuCl 会堆叠,进而不能有效地使所有一价铜离子活性中心与 CO 络合。同时,CuCl 的堆叠容易限制氧物种的活跃,掩盖 CeO<sub>2</sub> 的催化性能,从而达不到最佳的消除效果。

### 3.3 不同类型 CO 消除剂的抑制效果

瓦斯爆炸会产生高温、高压和冲击波,且在爆炸后易产生大量 CO 等有毒气体<sup>[20]</sup>。为研究消除剂对瓦斯爆炸过程中压力、CO 体积分数等影响,在 20 L 爆炸球-气相色谱试验系统中,以体积分数 9.5% 的甲烷爆炸为对照组(记为纯甲烷),然后分别加入等质量的 CuCl、CeO<sub>2</sub> 和 CuCl-CeO<sub>2</sub> 消除剂粉末,研究其对爆炸峰值压力与 CO 体积分数的抑制效果,结果如图 9 所示。

由图 9a—图 9c 可知:不同类型 CO 消除剂均能起到抑制瓦斯爆炸的效果,其爆炸峰值压力和到达爆炸峰值压力时间均发生明显的降低和延迟,且 CuCl-CeO<sub>2</sub> 复合型消除剂相较于单一 CuCl 或 CeO<sub>2</sub> 的抑爆效果更佳。同时,由图 9d 可知:不同类型 CO 消除剂均起到降低 CO 体积分数作用,但 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的消除效果最显著。这是因为瓦斯爆炸是甲烷与氧气发生的剧烈氧化还原反应,而消除剂粉末主要通过消耗反应的自由基进而起到抑制作用<sup>[21]</sup>。氧化

还原反应的关键步骤为:



其中,CuCl 的吸附能力较强,导致 CH<sub>4</sub> 在低温时被吸附未参与爆炸<sup>[22]</sup>,延缓了步骤(1)的进行,使其达到爆炸峰值压力时刻显著延迟,但由于吸附的可逆性,致使其爆炸峰值压力和 CO 体积分数降低幅度较小。相反,由于 CeO<sub>2</sub> 的低温催化效果并不理想,所以其达到爆炸峰值压力的时间并未得到较大延迟,随着爆炸产生的高温高压使 CeO<sub>2</sub> 的催化活性被激发,CO 被催化氧化为 CO<sub>2</sub>,催化过程消耗了大量氧气,阻碍反应步骤(1)、步骤(2)的进行,使其爆炸峰值压力和 CO 体积分数显著降低。而加入兼具低温吸附和高温催化性能的 CuCl-CeO<sub>2</sub> 较好地弥补了两者的劣势,使其爆炸峰值压力和 CO 体积分数均低于单一 CuCl 和 CeO<sub>2</sub>,并延缓了其达到爆炸峰值压力的时刻。

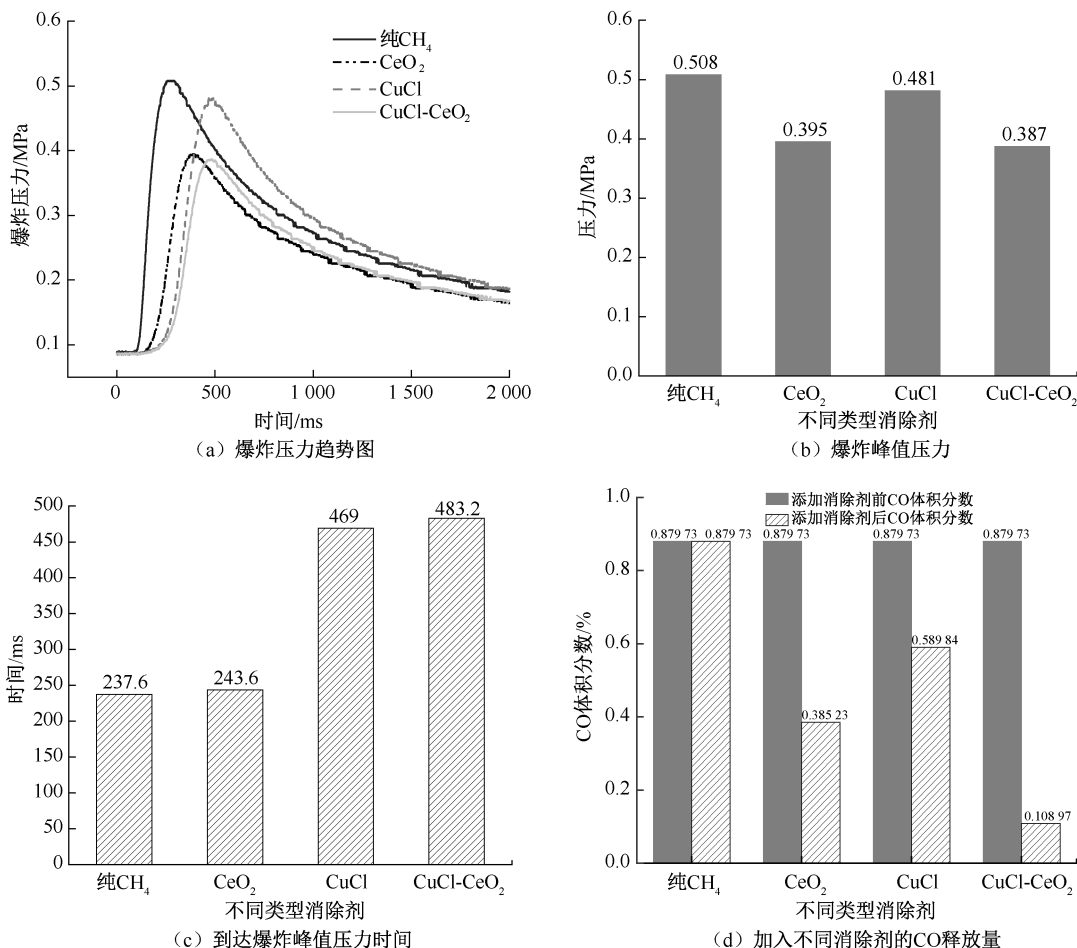


图 9 不同类型 CO 消除剂的抑制效果

Fig. 9 Inhibition effect of different types of CO scavenger

### 3.4 不同质量浓度 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的抑制效果

为研究不同质量浓度的 CuCl-CeO<sub>2</sub> 消除剂粉末对瓦斯爆炸的抑制效果,固定 CuCl 的质量分数为

50%,分别在 20 L 爆炸球中加入质量浓度为 0.5、0.75、1.00、1.25、1.50 g/L 的 CuCl-CeO<sub>2</sub> 粉末,测试其对瓦斯爆炸的影响,结果如图 10 所示。

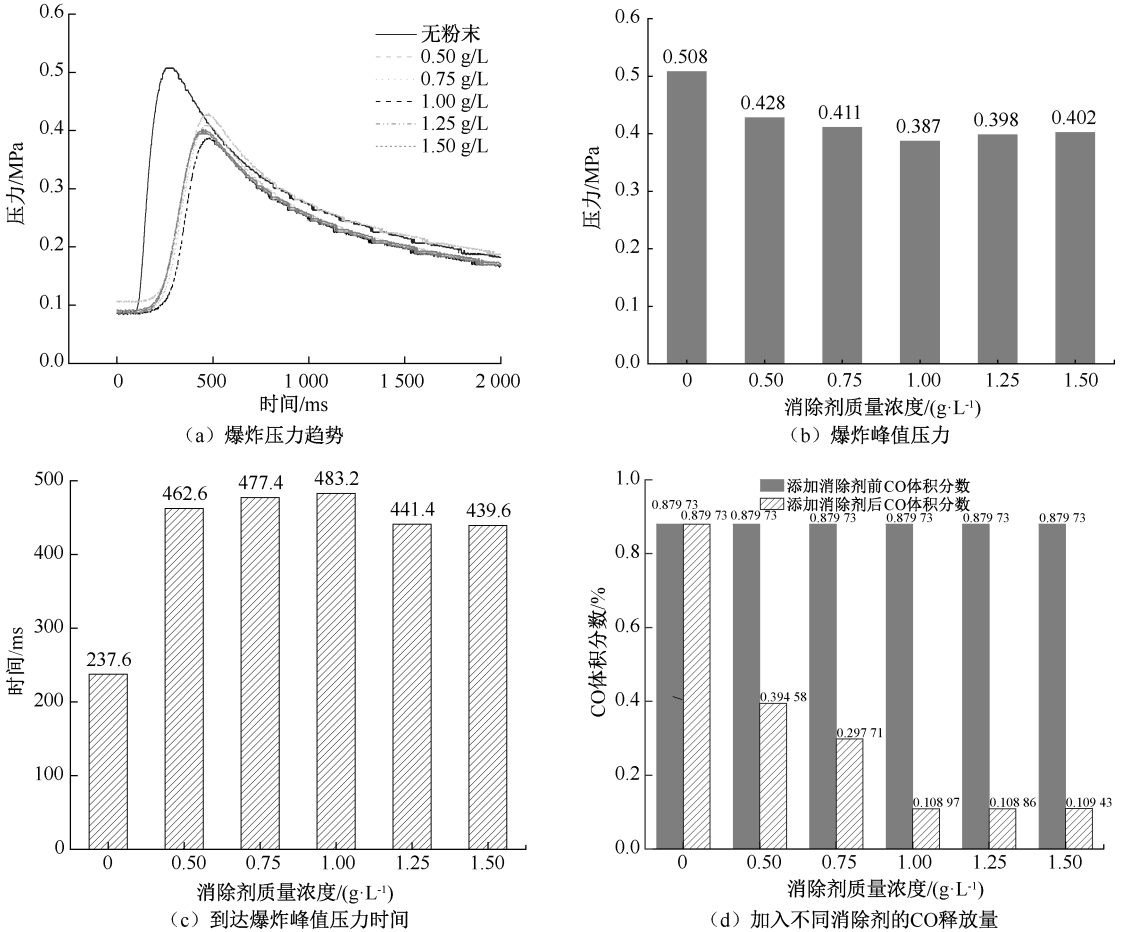


图 10 不同质量浓度 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的抑制效果

Fig. 10 Inhibition effect of different concentrations of CuCl-CeO<sub>2</sub>

由图 10a—图 10c 可知:加入不同质量浓度的 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的爆炸压力曲线均低于未加入 CO 消除剂的曲线,说明 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的抑爆效果稳定,且随着 CuCl-CeO<sub>2</sub> 质量浓度的增加,其爆炸峰值压力呈先减少后增加的趋势,达到爆炸峰值压力时刻呈先上升后降低的现象,当质量浓度为 1.00 g/L 时,抑爆效果最佳。这是因为消除剂粉末均匀分散在爆炸腔体内,形成多个微型屏障,减少了可燃气体与氧气的接触,进而达到抑爆效果,但消除剂粉末的质量浓度越高,团聚现象越严重,热分解效率降低<sup>[23]</sup>。由图 10d 可知:随着 CuCl-CeO<sub>2</sub> 质量浓度的增加,CO 释放量先降低后趋于平稳,这是因为在有限空间内,由于氧气不足以及温度的骤变,导致 CuCl-CeO<sub>2</sub> 对 CO 的吸附和催化逐渐达到饱和,继续增加 CuCl-CeO<sub>2</sub> 无法支撑吸附催化反应的进行。综上,当

CuCl-CeO<sub>2</sub> 质量浓度为 1.00 g/L 时,其抑爆和 CO 消除性能最佳,可将爆炸峰值压力由 0.508 MPa 降至 0.387 MPa、达到爆炸峰值压力时刻由 237.6 ms 延缓至 483.2 ms,CO 体积分数由 0.879 7% 降至 0.108 9%。

## 4 结 论

1) 利用热分散法制备兼具吸附和催化性能的 CuCl-CeO<sub>2</sub> 复合型 CO 消除剂,通过研究得出,随着温度的升高,CO 先被吸附后被催化,表现出比单一 CuCl 和 CeO<sub>2</sub> 更好的 CO 消除效果。

2) 通过研究不同 CuCl 负载量对 CuCl-CeO<sub>2</sub> 复合型 CO 消除剂的影响,得出当 CuCl 的质量分数为 50% 时,其 CO 的消除率最高,为 88.0%。

3) 通过 20 L 爆炸球-气相色谱试验得出,当在

瓦斯-空气混合气体中加入不同质量浓度的 CuCl-CeO<sub>2</sub> 时,瓦斯爆炸压力与 CO 释放量均大幅降低,且达到爆炸峰值压力时刻也发生明显延迟,当 CuCl-CeO<sub>2</sub> 的质量浓度为 1.00 g/L 时,可将爆炸峰值压力由 0.508 MPa 降至 0.387 MPa,达到爆炸峰值压力时刻由 237.6 ms 延迟至 483.2 ms,CO 体积分数由 0.879 7%降至 0.108 9%。

### 参 考 文 献

- [1] 胡宝翠,韦丽琴,戴纪强,等. 我国大气污染物一氧化碳短期暴露对人群死亡影响的 Meta 分析[J]. 现代预防医学,2019,46(12):2144-2148,2162.  
HU Baocui, WEI Liqin, DAI Jiqiang, et al. Meta-analysis on the influence of short-term exposure of carbon monoxide on mortality in China [J]. Modern Preventive Medicine, 2019, 46(12): 2144-2148, 2162.
- [2] 马砺,魏泽,邵立,等. 煤层开采过程中 CO 气体来源实验测试与分析[J]. 中国矿业大学学报,2021,50(2):214-219.  
MA Li, WEI Ze, ZOU Li, et al. Experimental test and analysis of CO gas source during coal seam mining [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2021, 50(2): 214-219.
- [3] 田臣,周海丰. 基于涌现性特点的采空区氧化升温带高浓度 CO 治理技术[J]. 煤炭科学技术,2022,50(7):163-170.  
TIAN Chen, ZHOU Haifeng. High-concentration CO treatment technology based on the characteristics of emergence in the goaf oxidation temperature rise zone [J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(7): 163-170.
- [4] 杨应柳,晋良海,邵波,等. 基于复杂网络的煤矿火灾爆炸致因研究[J]. 中国安全科学学报,2023,33(1):145-151.  
YANG Yingliu, JIN Lianghai, SHAO Bo, et al. Research on the causes of coal mine fire and explosion based on complex network [J]. China Safety Science Journal, 2023, 33(1): 145-151.
- [5] 霍小泉,寇义民,闫振国,等. CO 对瓦斯爆炸反应影响机理研究[J]. 工矿自动化,2022,48(2):77-82.  
HUO Xiaoquan, Kou Yimin, Yan Zhenguo, et al. Study on the effect mechanism of CO on gas explosion reaction [J]. Industry and Mine Automation, 2022, 48(2): 77-82.
- [6] LI Jia, SHEN Zhiyuan, WANG Tao, et al. A novel approach for active and synchronous removal of fire-generated CO based on Co-LaO. 1 catalyst: from lab-scale to full-scale tests[J]. Fuel, 2023, 350; DOI:10.1016/j.fuel.2023.128830.
- [7] PENG Linlin, SHI Mingzhen, PAN Yi, et al. Ultrahigh carbon monoxide capture by novel protic cuprous-functionalized dicationic ionic liquids through complexation interactions[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451(2): DOI:10.1016/j.cej.2022.138519.
- [8] 翟小伟,胡冕,马博昊,等. 氯盐阻化剂吸附 CO 性能的实验研究[J]. 西安科技大学学报,2021,41(5):772-778.  
ZHAI Xiaowei, HU Mian, MA Bohao, et al. Experimental study on the adsorption performance of chloride inhibitors for CO [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2021, 41(5): 772-778.
- [9] DAVID O C, ZARCA G, GORRI D, et al. On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 97(SI): DOI:10.1016/j.seppur.2012.02.015.
- [10] ZHANG Rongbin, LU Kun, ZONG Lijuan, et al. Gold supported on ceria nanotubes for CO oxidation[J]. Applied Surface Science, 2017, 416(15): 183-190.
- [11] ZHANG Chengmin, CUI Xinjiang, YANG Huimin, et al. A way to realize controllable preparation of active nickel oxide supported nano-Au catalyst for CO oxidation[J]. Applied Catalysis A-General, 2014, 473: 7-12.
- [12] 金奇杰,陶兴军,沈建宇,等. Ce-Cu/Ti-Al-OX 催化氧化 CO 的性能研究[J]. 化工新型材料,2019,47(9):182-186.  
JIN Qijie, TAO Xingjun, SHEN Jianyu, et al. Study on performance of Ce-Cu/Ti-Al-OX for catalytic oxidation of CO [J]. New Chemical Materials, 2019, 47(9): 182-186.
- [13] DONG Duan, HAO Chunxi, WANG Liqun, et al. Rod-like nanoporous CeO<sub>2</sub> modified by PdO nanoparticles for CO oxidation and methane combustion with high catalytic activity and water resistance[J]. Nanoscale Research Letters,

- 2019, 14: DOI:10.1186/s11671-019-3029-4.
- [14] MA Jinghong, LI Li, REN Jin, et al. CO adsorption on activated carbon-supported Cu-based adsorbent prepared by a facile route[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 76(1): 89-93.
- [15] 周玉梅, 刘晓勤, 姚虎卿.  $\pi$  络合吸附分离技术的研究进展[J]. 石油化工, 2005, 34(10): 1 004-1 009.  
ZHOU Yumei, LIU Xiaoqin, YAO Huqing. Review of adsorption separation via  $\pi$ -complexation [J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(10): 1 004-1 009.
- [16] 孙富丽, 张炜, 俞一帆, 等. 二氧化铈负载型催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(3): 87-98.  
SUN Fuli, ZHANG Wei, YU Yifan, et al. Research progress of cerium dioxide supported catalyst [J]. Materials Reports, 2023, 37(3): 87-98.
- [17] 郝敏彤, 孙维, 张超, 等. CO 催化氧化催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2022, 51(11): 1 335-1 341.  
HAO Mintong, SUN Wei, ZHANG Chao, et al. Research progress of catalysts for CO catalytic oxidation [J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(11): 1 335-1 341.
- [18] 王羽, 蒋骏骢, 朱月香, 等. 有机物单层分散在相关材料制备中的应用[J]. 物理化学学报, 2012, 28(10): 2 327-2 335.  
WANG Yu, JIANG Juncong, ZHU Yuexiang, et al. Application of monolayer dispersion of organic matter in the preparation of related materials [J]. Journal of Physical Chemistry, 2012, 28(10): 2 327-2 335.
- [19] 刘晓勤, 陈代传, 姚虎卿. 混合气组分对 CO 在稀土复合吸附剂上吸附的影响[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2003, 25(1): 1-4.  
LIU Xiaoqin, CHEN Daichuan, YAO Huqing. Effect of gas mixture adsorption on the rare earth complexed adsorbent for CO separation by pressure swing adsorption [J]. Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition, 2003, 25(1): 1-4.
- [20] 季芸卓, 季淮君, 苏贺涛. 瓦斯爆炸冲击波扰动后毒害气体云团运移特性[J]. 中国矿业大学学报, 2021, 50(4): 667-675.  
LI Yunzhuo, JI Huaijun, SU Hetao. Study of the migration characteristics of noxious gas cloud after shock wave disturbance of a gas explosion [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2021, 50(4): 667-675.
- [21] STELZNER B, WEIS C, HABISREUTHER P, et al. Super-adiabatic flame temperatures in premixed methane flames: a comparison between oxy-fuel and conventional air combustion[J]. Fuel, 2017, 201: 148-155.
- [22] SAHA D, COMROE M, KRISHNA R. Synthesis of Cu(I) doped mesoporous carbon for selective capture of ethylene from reaction products of oxidative coupling of methane (OCM)[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 328: DOI:10.1016/j.micromeso.2021.111488.
- [23] 黄子超, 司荣军. 粉体云幕对瓦斯煤尘爆炸隔爆效果的试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2020, 30(3): 74-81.  
HUANG Zichao, SI Rongjun. Experimental study on suppression of gas and coal dust explosion by powder clouds [J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(3): 74-81.



作者简介: 虞勇 (2000—),男,安徽安庆人,硕士研究生,主要研究方向为矿井灾害防治。E-mail:yy19966590191@163.com。