

上海市化学化工学会 年会论文摘要选编

1978

上海市化学化工学会 编



-53

科学技术文献出版社

上海市化学化工学会
1978 年年会论文摘要选编
上海市化学化工学会 编

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)
新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 10.5 字数: 260,000

1980 年 3 月第 1 版 1980 年 3 月第 1 次印刷

印数: 1—4,300

书号: 15192·74 定价: 1.30 元

《科技新书目》152—98

目 录

无 机 化 学

1. 氯碱工业新颖阴极的初步研究·····	(1)
2. 少用钎涂层金属阳离的研究·····	(3)
3. 金属阳极电解槽在氯碱工业中的应用·····	(4)
4. 溶剂元素硫法脱除气相硫化物·····	(6)
5. 二氧化硅乳胶源的制备·····	(8)
6. 尿素合成条件下 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CO-H}_2\text{O}$ 体系相平衡研究·····	(11)
7. 溶剂萃取净化湿法磷酸·····	(13)
8. 从稀土离子交换淋出液中综合回收 EDTA、Cu 及稀土元素·····	(16)
9. 硝酸磷肥生产中冻结结晶分离硝酸钙的研究·····	(17)
10. 离子交换膜电解制备试剂氢氧化钠·····	(19)
11. 碳碱法加工硼镁砂制取硼砂·····	(20)
12. 氮化硼的工业生产·····	(20)
13. 高纯氮化硼的制备·····	(20)
14. 合成尿素新工艺研究——中压法变换气提“联尿”·····	(20)
15. 硝酸磷肥生产过程中酸不溶物分离的研究·····	(21)

分 析 化 学

1. 填充毛细管柱在气相色谱中的应用—— $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 烃的快速分析·····	(22)
2. 新颖气相色谱固定液——液晶·····	(23)
3. 液晶作为气相色谱固定液的研究·····	(24)
4. 应用氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收光度法测定钽、钼、钇、钛·····	(25)
5. 感应耦合高频等离子体发射光谱分析的研究与应用·····	(26)
6. 钽舟无火焰原子吸收仪器电子线路的设计·····	(27)
7. SVA-1 型示差示波伏安仪的研制·····	(29)
8. 车间环境空气中硫化氢库仑测定法——KLS-409 型硫化氢测定仪·····	(29)
9. 液上气体——气相色谱法测定聚氯乙烯中残留单体·····	(31)
10. 气相色谱法测定“惰气(O_2+N_2)- $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ”的研试与生产中的应用·····	(32)
11. 菱锈灵极谱分析法的研究·····	(33)
12. 挥发性有机化合物的分离与鉴别的物化分析法·····	(34)
13. 氟硼酸根电极的研制·····	(36)
14. 电移法在金属分析中的应用	

I. 钢铁中合金元素的快速检出及半定量分析法	(37)
15. 痕量砷在金膜电极上阳极溶出伏安法的研究	(37)
16. 简易高灵敏度气相色谱氢焰检测系统	(39)
17. 铬对磷测定干扰的机理	(40)
18. MSP-751 型金属气体分析仪研制	(42)

有机化学

1. 冠醚在磷(膦)酸酯合成中的应用	(43)
2. 对位取代苯基及苯甲基磷酸单酯	(44)
3. 苯对磷酸三丁酯(TBP)的辐射保护效应	(45)
4. 应用离子对反应合成苯基膦酸单烷基酯	(46)
5. 双[(1-二苯膦基-2-二乙膦基)]双(分子氮)钼 [Mo(N ₂) ₂ (Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PEt ₂) ₂]的合成	(47)
6. 十硼十二氢双硫醚络合物的新的合成方法的研究	(49)
7. 应用离子交换法从兔组织中提取腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)的新工艺	(50)
8. 外消旋反式菊酸的合成——对马特尔路线的研究和改进	(50)
9. 氨烷基化的新催化系统——二、三正丙胺的制备	(52)
10. 石油酵母培养废水的化学及生化处理	(52)
11. 五氟一氯乙烷(F-115)的新合成方法	(53)
12. 全氟 2-正丙氧基丙酰氟的合成	(53)
13. 邻二氯苯两步水解合成儿茶酚	(54)
14. 中药延胡索有效成分延胡索丑素全合成	(55)
15. 阳离子艳蓝 X-GRRL 羊毛沾色问题研究	(56)
16. NaY 分子筛对芳烃选择性吸附及其在白油精制上的应用	(58)
17. 防脆硫化黑染料的研究	(69)
18. 用于稳定水质的氨基酸型杀菌抗污剂	(60)
19. 高真空扩散泵油——多苯醚的合成	(61)
20. 六氟丙酮水合物与苯酚及邻二甲苯的反应	(62)

高分子学

1. 反向色谱法研究聚碳酸酯、聚苯乙烯的相容性	(64)
2. 双酚 A 型环氧树脂新工艺的理论探讨	(66)
3. 三氟氯乙烯本体辐射聚合动力学试验	(68)
4. 差动热分析法(DSC)在高聚物测定中的应用	(69)
5. 凝胶渗透色谱法(GPC)测定涤纶的分子量分布	(71)
6. 四氟乙烯-全氟(正丙基乙烯基)醚共聚物分子量的调节	(73)
7. 光散射法测定聚四氟乙烯分散液初级粒子的大小及分布	(75)

8. 色谱-质谱联用分析在有机氟化合物的定性分析上的应用	(76)
9. 二甲苯聚酯	(78)
10. 晴纶第三单体——对苯乙烯磺酸盐(PSS 和 SSS)的试制及其成纤后的性能测试 ..	(79)
11. 全氟乙丙烯共聚物的结晶	(80)
12. 聚醚型聚氨酯涂层胶的合成	(81)
13. HF 复合薄膜的制造与性能	(82)
14. 聚酯薄膜涂层制品的发展和应用	(83)
15. 热塑性聚氨酯弹性体	(85)
16. 氟塑料-46 的联合法聚合	(86)
17. 新型氟硅嵌段高聚物	(87)
18. 邻苯二甲酸二烯丙酯的高温聚合和蒸馏分离	(88)
19. 预辐照辐射接枝制备离子交换膜	(89)
20. CO ₂ 激光裂解色谱对丁腈橡胶中单体组成的测定	(90)

催 化 学

1. A ₁₀ 型氨合成催化剂(氧化态)的穆斯鲍尔谱的分析	(91)
2. 红外光谱法定量测定合成丝光沸石表面酸分布和提温下骨架脱铝	(92)
3. 氨气隙电极法测定酸性固体催化剂残铵量	(94)
4. 高密度聚乙烯高效催化剂工业应用研究	(95)
5. 球形遇水抗裂硅胶的研制	(95)
6. 电解银催化剂及其在醇制醛反应中的应用	(96)
7. 高硅丝光沸石的合成	(96)
8. 乙苯脱氢制苯乙烯催化剂的改进	(98)
9. 合成氯醇橡胶的催化剂研究	(98)
10. 环己烷一步催化氧化合成己二酸的研究(I)	(99)
11. 共沉淀法制造催化剂过程, 影响催化剂性能的因素	(100)
12. 薄层金属钨催化剂的研究	(101)

理 论 化 学

1. 提高二苯并-18-王冠-6PVC 膜型钾电极选择性的研究	(103)
2. 离子极化与无机化合物性质的归纳	(105)
3. 键参数函数及其应用 III. 多维空间化学信息处理	(106)
4. 电子随步模型研究的新进展	(107)
5. 改进的 EHMO 理论 (一) H ₂ 、碱金属和第二周期元素双原子分子位能曲线 ..	(108)
6. 与氢键类似的一种键——锂键	(110)
7. 小型计算机用 HMO 简单分子轨道程序系统	(111)
8. 钙钛矿型铁电体的分布规律及其宏观铁电性能的预测	(114)

9. 利用高斯函数对苯分子作 LCAO-MO-HFR-SCF 的从头计算	(115)
--	-------

化 学 工 程

1. 固界膜技术的研究	(116)
2. 热扩散法浓集稳定性同位素氖-20、氖-22	(120)
3. 复喷传质	(123)
4. 评选环氧乙烷银催化剂的微型反应器——气相色谱联合装置	(124)
5. 化工流程的拓扑分析程序	(126)
6. 高效丝网波纹填料塔的特性研究	(127)
7. 悬浮液的浮上分离法	(130)
8. 高效板翅换热器——除沫器	(131)
9. 6000 米 ³ 低温常压液氨贮罐设计制造	(133)
10. 核电站的加筋双层管板结构计算分析	(134)
11. 压力容器的弹塑性和塑性大变形应力的有限元素法分析	(136)
12. 三维应力场有限元法分析	(137)
13. 耐高温中等浓度硫酸腐蚀新材料	(140)
14. 抗硫化氢腐蚀新材料——3Cr17Ni7Mo2N(318) 钢	(141)
15. 酚改性二甲苯树脂中碱布玻璃钢的耐腐蚀性能	(142)

化 工 自 动 化

1. 关于微量 CO、CO ₂ 自动电导分析 (I) 原理、特点及其在合成氨生产中的作用 ...	(143)
2. 具有纯滞后对象的采样调节和连续调节	(144)
3. 升降膜式蒸发器的自动调节	(146)
4. 油罐贮量检测和罐区集中控制的方法	(147)
5. 加热炉热效率的计算机控制	(148)
6. 氯乙烯聚合釜温度程序控制	(149)
一九七八年年会中发表的其余论文篇名索引	

无机化学

氯碱工业新颖阴极的初步研究

上海桃浦化工厂 倪怀祖 程丽丽 陈士通
上海师范大学 陈康宁

引言

自从尺寸稳定阳极(DSA)发明以来,使氯碱生产提高到新的水平。最近人们又注意到对阴极进行试验以适应膜电槽其它部分的重大改革。目前推广应用的金属阳极的氯超电位已减低到 0.03 伏,而阴极的氢超电位尚在 0.3 伏以上,说明大有潜力可挖,已引起了世界上各主要电化厂、研究单位的重视和研究。

从实际应用考虑,主张不用贵金属而采用活性强的雷尼(Raney)镍为活性材料,用等离子喷涂技术,对涂层配方进行了筛选,对电性能较好的涂层进一步进行了寿命考验。

实验部分

1. 基体处理。
2. 等离子喷涂。
3. 用 10% NaOH 溶液浸取涂层中的铝。
4. 进行放氢电位测定。

实验数据

1. 不同配方涂层对电性能的影响。

编 号	阴极涂层配方	测试电流密度 A/dm ²	阴极电位平均值 (伏)(S.C.E.)	氢超电位下降值 平均值(伏)	备 注
对 照	铁网基体,无涂层	5.6	1.370	—	
		11.2	1.409	—	
		16.8	1.429	—	
		22.4	1.443	—	
		28.0	1.452	—	
13#	67%Ni, 33%Al (采用 50%Ni-Al 粉	同 上	1.102	0.268	
14#	10 克加 100%Ni 粉		1.117	0.292	
15#	5 克均匀混合)		1.136	0.293	
			1.142	0.301	
			1.151	0.301	
1#	50%Ni, 50%Al (市售含 Ni50%,Ni-	同 上	1.121	0.249	电解后, 电解液 含有黑色沉淀, 说 明涂层与基体结合 力差
2#	Al 合金)		1.135	0.274	
3#			1.161	0.268	
			1.172	0.271	
			1.182	0.270	

(续)

编 号	阴极涂层配方	测试电流密度 A/dm ²	阴极电位平均值 (伏) (S.C.E.)	氢超电位下降值 平均值(伏)	备 注
16#	100%Ni 粉	同 上	1.231	0.139	
17#			1.262	0.147	
18#			1.275	0.154	
			1.284	0.159	
			1.289	0.163	
10#	80%Ni, 20%Al (含 Ni 心 80%, 外包 Al20%)	同 上	1.294	0.076	用10%NaOH处 理后稍等片刻, 涂 层有黄色锈斑出 现; 电解后, 电解液 有黑色沉淀
11#			1.335	0.074	
12#			1.362	0.057	
			1.381	0.062	
			1.396	0.056	
606#	45%Ni 45%TiO ₂ 10%Al	同 上	1.208	0.162	
607#			1.242	0.167	
608#			1.258	0.171	
			1.274	0.169	
			1.286	0.166	
19#	100%Co	同 上	1.225	0.145	电解后, 电解液 含有黑色沉淀
20#			1.253	0.156	
21#			1.267	0.162	
			1.276	0.173	
			1.282	0.170	
25#	50%Co 50%TiO ₂	同 上	1.220	0.150	电解时, 在电极 附近有蓝色溶解物
26#			1.255	0.154	
27#			1.279	0.150	
			1.295	0.148	
			1.308	0.144	
22#	50%Co 50%ZrO ₂ (内含 5%CaO)	同 上	1.226	0.144	电解时, 电解液 有黑色沉淀
23#			1.271	0.138	
24#			1.289	0.140	
			1.298	0.145	
			1.310	0.142	

除了雷尼镍 67%Ni, 33%Al; 100%Ni; 以及 45%Ni, 45%TiO₂, 10%Al 三种涂层外, 其余配方的涂层都不耐腐蚀, 有涂层剥落的沉淀物, 或涂层溶解使电解液变色。

根据初步筛选有两种不同组成的雷尼镍涂层, 其氢超电位下降值可达 0.25~0.30 伏, 说明大有可能取代贵金属的苗头。

2. 菱形铁网对涂层均匀性和寿命的影响。

阴极基体用铁丝编织网, 有许多编织交界处不易被等离子喷涂喷到, 造成死角, 因此, 在碱处理以后, 常有黄色铁锈点出现。后来改用菱形扩张铁网(1mm 厚铁板延伸率为 120%)使等离子喷涂无死角, 涂层也较均匀。同时由于菱形有方向性, 可使氢气释放沿着背阳极的方向进行, 这样可以减少气阻效应, 提高涂层的导电性, 及延长其使用寿命。进行寿命对比的试验电槽正在进行。

3. 1 dm² 寿命考验电槽运转情况。

在 1dm^2 对比试验电槽上进行了寿命考验, 阳极均为钉钛涂层, 阴极分别为

(1) 铁丝编织网作对照用。

(2) 用 50% Ni, 50% Al 的市售雷尼镍为涂层。

在 $18\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度下, 以雷尼镍为涂层的新颖阴极的电槽均比铁网阴极电槽的槽压要低, 槽压下降值一般为 $0.2\sim 0.23\text{V}$, 在一个月时间里槽压未见上升, 尚在继续运转中。

结论

采用廉价的雷尼镍为涂层的新颖阴极, 可降低氢超电位 $0.25\sim 0.30$ 伏。由于采用菱形铁网可使等离子喷涂均匀, 并无死角, 有利于提高涂层的导电性和延长其寿命。若以降低槽压 0.2 伏计算, 全国氯碱以现在的产量估算, 大约每年可节约电达二亿度以上。

本试验中的等离子喷涂工艺得到上海硅酸盐研究所的大力支持, 积极参加共同研究。

菱形铁网的轧制得到中国钢板网厂的热情支持, 在此表示衷心感谢。

新颖阴极的试验刚刚开始, 尚有很多工作有待进一步研究和完善。

少用钉涂层金属阳极的研究

上海桃浦化工厂 倪怀祖 程丽丽 陈士通

上海师范大学 陈康宁

在氯碱工业中推广应用的金属阳极及石墨阳极比较具有很多优点。目前阳极所采用的涂层配方大都是钉钛涂层, 其中以金属钉计算约为 $8\text{克}\sim 10\text{克}/\text{M}^2$, 这种涂层有较低的放氯电位, 但是它的放氧电位也比较低, 因此与石墨阳极电槽相比, 氯内含氧量有所增加^[2], 降低了氯气纯度, 直接影响了某些氯产品的生产; 同时金属钉属贵金属, 目前生产量供不应求, 尚需进口; 据文献^[3]介绍在钉钛涂层中尚有不稳定的锐钛型结构存在, 因此直接影响了涂层的耐蚀性。为了进一步发扬钉钛涂层的优点克服其不足之处, 有利于推广, 我们对少用钉涂层的金属阳极进行了研究, 本文主要介绍以钴代部分钉涂层的最佳工艺条件的试验, 以及涂层相组分的 X 衍射分析结果和工业化电槽寿命考验的情况。

一、钉钴钛涂层不同配比对涂层电性能的影响

涂液原料: $\text{RuCl}_3\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; TiCl_3 (约 15%) 盐酸溶液; 异丙醇、酒精为溶剂。

涂层放氯电位数据均以饱和甘汞电极为参比电极, 用鲁金毛细管法, 由 PHS-2 型 pH 计测得, 数据列表如下

编号	配 方 (克分子比) Ru:Co:Ti	钴取代钉 的百分数	热 氧 化		不同电流密度下的放氯电位 $\phi(\text{S.C.E.})$ (伏)					
			温度 $^{\circ}\text{C}$	时间, 分	10	20	30	40	50	$60\text{A}/\text{dm}^2$
1	1 0 2	0	450	7	1.093	1.099	1.103	1.107	1.110	1.113
2	0.8 0.2 2	20	450	7	1.112	1.120	1.129	1.139	1.146	1.156
3	0.6 0.4 2	40	450	7	1.123	1.139	1.150	1.162	1.176	1.189
4	0.5 0.5 2	50	450	7	1.126	1.141	1.155	1.168	1.186	1.198
5	0.4 0.6 2	60	450	7	1.132	1.157	1.180	1.214	1.234	1.256
6	0.2 0.8 2	80	450	7	1.426	1.650	1.758	1.858	1.940	2.060
7	0 1 2	100	450	7	电流开不上去, 槽压不断上升					

从以上数据可知,当钴部分取代钌时,涂层的放氯电位虽然有所升高,但上升幅度较小,当钴取代 80% 钌时,涂层的放氯电位迅速上升,严重影响电极寿命。

根据测定的数据少用钌涂层的放氧电位比钌钛涂层有明显的升高,而放氯电位增加不多;当涂层配方相同,热氧化温度不同时,放氧电位也不同。热氧化温度高,放氧电位也相应提高。

二、不同热氧化温度对钌钴钛涂层电性能的影响

我们选用以钴取代 50% 钌的钌钴钛涂层进行不同温度下热氧化处理的试验。

从测定数据可知,热氧化温度从 400°C, 450°C, 500°C, 550°C 的范围内,工作电流密度为 20A/dm² 左右时,对涂层放氯电性能影响不大,但最后一次热氧化温度达到 600°C 时对涂层放氯电性能影响较大,所以对热氧化温度必须严格控制,以免超过 600°C。

三、钌钴钛涂层的相组分分析

在北京有色金属研究院 X 光组同志的大力帮助下,对涂层进行了 X 光衍射分析,发现以钴代替 50% 钌或 60% 钌的少用钌涂层均有偏钛酸钴(CoTiO₃)晶体生成,在图谱上出现较明显的最强线(CuK α , 40kV, 28mA)在热氧化温度 500°C 的涂层中 CoTiO₃ 结晶比 450°C 的涂层要大些,好些,在这些涂层中均无明显的不稳定的锐钛型 TiO₂,国外有关杂志介绍有结晶 CoTiO₃ 生成,可以增加涂层的耐腐蚀性,由于涂层的相组分与耐蚀性有密切的关系,所以钌钴钛涂层比含有锐钛型 TiO₂ 的钌钛涂层更稳定,更耐腐蚀。

四、6000 安培生产线上寿命考验情况

根据小试的数据,选择以钴代替 50% 钌的钌钴钛涂层为阳极,于 1977 年 10 月初上槽,电流密度为 16~17A/dm²,至今已运转九个月多,槽电压稳定,情况正常,仍在继续进行寿命考验。

结论

1. 以钴代部分钌的钌钴钛涂层金属阳极的最佳工艺条件:以钴代 50% 钌,涂液中金属克分子比为 Ru:Co:Ti=0.5:0.5:2 钌以 5 克/m² 计算,考虑到提高放氧电位,减少氯内含氧量,有利于生成 CoTiO₃ 晶体,提高耐腐蚀性等方面问题,因此热氧化温度采用 500°C,每次 10 分钟,最后一次为 500°C 一小时。

2. 钌钴钛涂层可以降低贵金属钌一半用量,便于推广。

3. 钌钴钛涂层既具有与钌-钛涂层相近的放氯电位,同时还具有比钌钛涂层较高的放氧电位,有利于降低氯内含氧量,提高氯气纯度。

4. 在钌钴钛涂层中生成偏钛酸钴晶体而无明显的锐钛型二氧化钛,这就有利于提高阳极的工作寿命。

金属阳极电解槽在氯碱工业中的应用

上海燎原化工厂

金属阳极电解槽在六十年代成功地被应用在氯碱工业中,曾誉为世界氯碱工业技术的一个革命。1973 年在 0.12 米²和 0.16 米²试验槽的基础上,先后试验两台 20 米²金属阳极

电解槽, 其中一台阳极片形式为 2 毫米钛板, 导电棒为 $\phi 33$ 纯钛棒, 另一台阳极片为钛板扩张网, 加工成盒型导电棒为钛-铜复合棒。生产实践证明: 钛铜复合棒, 导电优于纯钛棒, 扩张网型结构优于板型结构, 因为它不仅节约钛材, 而气体可迅速从极片网孔背面逸出, 从而减少充气度影响。七四年初, 自行设计 30 米²金属阳极电解槽, 对阴极箱也进行了取消中间循环通道的改进, 并有四台投入生产试验, 为电解槽大批量投产提供可靠依据。同年有 42 台金属阳极电解槽投入生产。七六年又制作了 42 台, 露天生产。

一、30 米²金属阳极电解槽: 它由槽盖、阳极、阴极三个部件组成。

(一) 钉-钛金属阳极: 它具有电化性能好, 氯气析出电极电位低, 阳极尺寸稳定, 极距不变, 耐腐蚀, 使用寿命长等优点。在电解条件下, 阳极电化性能和稳定性是由 RuO_2 和 TiO_2 在涂层中的比例所决定, 即: 阳极放氯和放氧电位随 RuO_2 含量增加而降低, 当 RuO_2 克分子百分含量超过 30% 时, 放氯电极电位就不再有明显下降。我厂目前所制钉-钛阳极, RuO_2 克分子百分含量为 35.4%。由于钛在空气中, 极易氧化而生成一层致密的 TiO_2 氧化层, 为保证活性涂层和钛基体牢固结合, 需用草酸对钛表面上的氧化层进行处理, 经清洗后, 浸入酒精中保存, 待阳极片涂钉用。

阳极片每次涂敷 RuCl_3 溶液后, 经红外线干燥, 挥发其溶剂, 在 $420\sim 435^\circ\text{C}$ 下, 热氧化 10~15 分钟, 出炉冷却后, 再进行下一次涂敷, 共涂 14~15 次, 最后一次应于 450°C 热氧化一小时。

热处理实质是一热分解氧化过程, 是将 RuCl_3 氧化为 RuO_2 , $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 氧化为 TiO_2 , 并使二者在该温度下形成固溶体, 此过程控制严格与否, 直接影响金属阳极涂层寿命和电化性能, 因此热处理温度是关键, 有关实验证明, 在 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 之间, RuO_2 与 TiO_2 生成金红石型固溶体, 它有较好的稳定性, 结构牢固, 氯气析出电极电位也较低。

涂敷三氯化钌混合液用量和配比:

用量:	以金属钉计	8 克/米 ² 表观面积
配方:	RuCl_3	1 克
	36% HCl	0.5 毫升
	正丁醇	17 毫升
	四丁氧基钛	3 毫升
	异丙醇	为涂敷液的 (0.5~1) 倍

(二) 阴极: 阴极箱中网袋采用 12# 和 14# 镀锌铁丝编织而成, 网袋内有螺纹钢或竹节钢供导电和支撑用。石棉隔膜吸附量为 1.2~1.5 公斤/米²。

(三) 槽盖: 金属阳极电解槽自投产后, 槽盖曾先后采用厚 20 毫米硬质聚氯乙烯, 水泥衬陶板, 均未能满足工艺要求, 后选用水泥槽盖内衬双酚-A 不饱和聚酯, 使用寿命一年左右, 有待进一步考验和改进。

二、30 米² 金属阳极电解槽运转情况: 自投产以来, 运转正常, 初步显示了金属阳极电解槽优越性。

电流密度: 1. 电流密度的提高, 不仅可提高电解液浓度, 而且可提高产量, 30 米² 金属阳极电解槽在 60 千安时, 每日产碱 2 吨左右, 相当现有 29 型石墨阳极电解槽产量的 2 倍。
2. 随电流密度提高, 电解液浓度从 120 克/升增加到 130 克/升, 每吨碱可节汽 200 公斤。

槽电压：在同一电流密度下，钌-钛金属阳极电解槽较石墨阳极电解槽低 0.3~0.4 伏，当电流密度每增加 100 安/米² 时，金属阳极电解槽槽电压上升 ~0.065 伏而石墨阳极则上升 0.1 伏左右。

露天金属阳极电解槽运转情况

	金属阳极电解槽		石墨阳极电解槽
电流(安)	28,500	50,000	28,500
电流密度(安/分米 ²)	9.5	16.3	9.8
槽电压(伏)	3.09	3.38~3.45	3.39
电解液浓度(克/升)	130	135~145	120~130
氯内含氢(%)	0.2	0.6	0.17
槽温(°C)	79	92	94
氯纯度(%)	95.4	95	95.2

三、今后方向：

1. 为适应金属阳极寿命长的特点，阴极隔膜须进行改性。
2. 金属阳极需进一步研究改进涂层配方，降低氯中含氧以及研究涂层再生工艺条件。

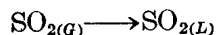
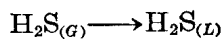
溶剂元素硫法脱除气相硫化物

上海化工学院无机系无机化工教研组 施亚钧等

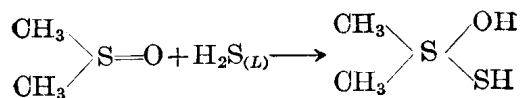
本文介绍了一种脱硫方法。其脱除硫化氢含量幅度较大，处理含高或低浓度 H₂S，净化度高。本脱硫方法在脱除硫化氢同时，也能部分地脱除 CO₂ 和 RSH、CS₂、COS 等有机硫化物。本脱硫方法能在脱除硫化氢同时直接回收硫磺，在一定条件下可获得晶态硫，晶态硫易于过滤、洗涤。回收所得硫磺在纯度、颜色和特性方面都与克劳斯硫回收装置所生产的硫磺相同，其纯度为 99.8%。

本脱硫方法推荐以一种有机亚砷作为溶剂，进行液相克劳斯反应，溶剂本身对 H₂S、SO₂ 具有良好的反应能力，过程中不需要特殊催化剂，溶剂可以不断反复使用，但需脱除反应过程中生成的水。

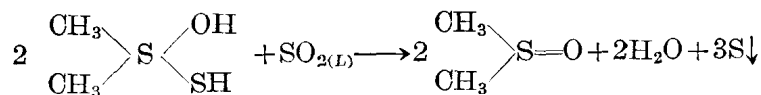
含有 H₂S 和 SO₂ 的气体可以混合后直接通入液相进行反应，也可以分别先制得含有一定浓度的 SO₂ 或 H₂S 溶液，而后吸收含 H₂S 或 SO₂ 的气体。若系前者，则气体中 H₂S 和 SO₂ 首先溶解于溶剂，转入液相



而后溶解的 H₂S 与二甲亚砷溶剂进行加成反应生成中间产物，



该中间产物与溶解的二氧化硫进行氧化还原反应而生成元素硫,二甲亚砷则再生。



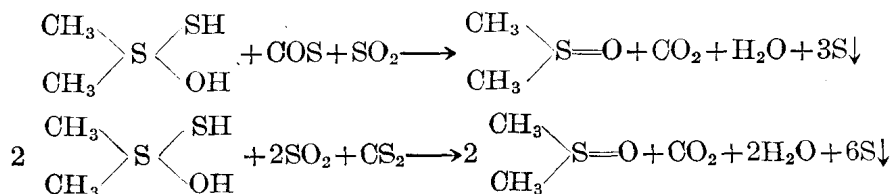
由于二甲亚砷对硫的溶解度较小,反应生成硫只有极少量溶解,而绝大部分以晶态硫析出。

综合上述反应,表现为克劳斯反应

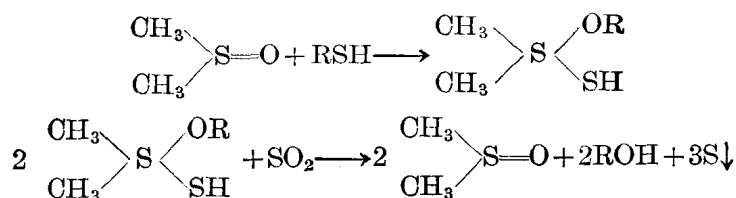


这反应是放热反应,会使溶液温度有所上升。反应生成的水使溶剂稀释,过程中必须处理。由于结晶态硫的不断析出,故反应可认为是不可逆的,因此能获得较高收率。

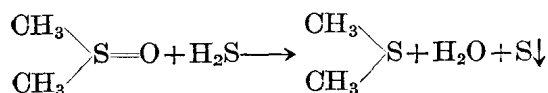
当气体中含有 COS, CS₂, 等有机硫化物时,则将进行下列反应而部分地脱除。



上列反应生成的 CO₂ 或气体中含有 CO₂ 时,则能部分地溶解于二甲亚砷溶剂中。当气体中存在 RSH 则



当溶液中 SO₂ 不足或暂时缺乏时,则进行如下反应



生成的二甲硫醚很难氧化为二甲亚砷,导致破坏溶剂,因此保持略过量的 SO₂,对吸收反应是有利的。

本试验曾对二甘醇二甲醚,二甲基甲酰胺、二甲亚砷、二甘醇、聚乙二醇 200、洗油等六种溶剂进行筛选评比,最后选定二甲亚砷作为溶剂。对二甲亚砷溶剂的操作条件进行了探索,认为 75% 以上浓度与稍高温度例如 40°C 对吸收速度与晶粒成长是有利的。

本试验对 H₂S 在预先吸有一定浓度 SO₂ 溶液中的吸收和 H₂S 与 SO₂ 同时在溶液中吸收进行了传质系数的测定,为工业实施提供依据。

预先吸有一定浓度 SO₂ 的二甲亚砷溶液吸收 H₂S 时,其气膜总系数 K_G 表示式是:

$$K_G = 0.837 \text{Re}^{0.247}$$

$$K_G = 6.77 r^{1.41}$$

H₂S、SO₂ 同时吸收,其气膜总系数表示式为:

$$K_G = 0.145 \text{Re}^{0.717} r^{0.0744}$$

以煤气为载气。

式中: Re——气体雷诺氏数

r——润湿率(米³/米-时)

含过量 SO_2 二甲亚砷溶液中吸收气相中 H_2S 时, 其液相 H_2S 浓度经分析为零, 因此在液相中反应可认为瞬间不可逆反应, 试验过程中维持液相 SO_2 浓度在临界浓度之下(即 5~7 克/升), 实测气膜总系数表明阻力主要在液膜, 即为液相 SO_2 扩散所控制。

用二甲亚砷溶液同时吸收混合气体中 H_2S 与 SO_2 ($\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{SO}_2} > 2.1 \sim 2.4$), 其液相 H_2S 浓度经分析为零, 而液相中 SO_2 浓度在 2 克/升左右。因此在液相中反应也可认为瞬间不可逆反应, 实测气膜总系数表明, 阻力主要在气膜。

本试验对有机硫化物 COS , CS_2 进行脱除试验, 证明是有效的。

试验中气相采用色谱法分析 H_2S , SO_2 、尾气采用微库伦法分析, 液相中 H_2S 、 SO_2 采用碘量法分析, 溶剂浓度变化由折光仪直接测定。

试验过程中传质系数测定采用降膜湿壁塔。

本脱硫方法所用有机亚砷溶剂, 当含有水后, 对普通钢材有腐蚀性, 整个设备需要用铝材制作。

本脱硫方法, 适用于克劳斯硫回收装置尾气的处理, 解决大气污染问题。也可考虑处理含高浓度 H_2S 的酸气, 使能达到较高的净化度。

本试验工作仅限于实验室流动系统, 许多工业化问题, 尚有待中试进一步证实与解决。

本反应所需 SO_2 可由气体中含有 H_2S 燃烧而得, 也可由生产硫磺的一部分燃烧而得。

二氧化硅乳胶源的制备

上海试剂一厂 周叙英 何敏甫 印庆敢等

一、前言

随着电子工业高速度发展, 二氧化硅乳胶源的出现, 开辟了氧化扩散工艺的新领域。由于二氧化硅乳胶源具备一般固态、液态源扩散所没有的一系列优点, 目前已成为一种有希望的扩散源参加集成电路的会战。

对于二氧化硅乳胶源的制备和研究, 国外已有不少的报道, 国内也有一些单位在研究制备和使用。由于制备方法的差异, 生产出来的掺杂乳胶源也可分为混合型和聚合型二种。目前我们生产出来的二氧化硅乳胶源性能稳定, 使用重复性良好, 保存期可达半年。掺砷乳胶源已用于 MOS、CMOS 双极型集成电路和 ECL 电路的生产线上。我们还试制了掺铝、硼、磷、砷-锗等二氧化硅乳胶, 目前这些品种也正在经用户单位使用, 以便定型生产。

本篇主要就纯二氧化硅乳胶源和掺砷二氧化硅乳胶的制备方法、原理和使用情况及一些存在的问题加以讨论, 以期待得到进一步的提高。

二、制备方法和原理

我们认为采用回流法生产, 制备操作麻烦, 且产品质量不易稳定。因此我们参照 C·A·液体半导体扩散资料, 经多次反复试验和用户单位的使用, 现产品生产方法基本定型。制备方法如下:

(一) 提纯原料:

由于二氧化硅乳胶源要求纯度高、杂质少,为此必须将原料提纯。采用蒸馏方法提纯乙醇、正硅酸乙酯、醋酸乙酯和甘油,使之达到5N。五氧化二砷是超纯级。水是电子纯级。

(二)配制:

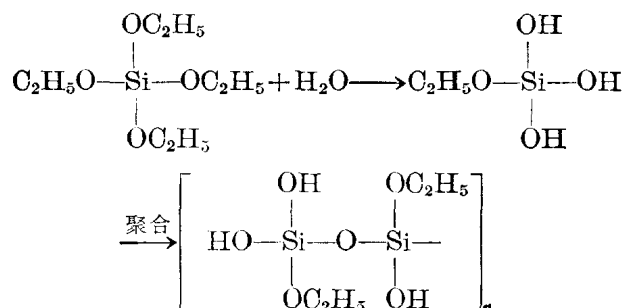
控制室温在10°C以下,纯二氧化硅乳胶的配制如下:

(1) 69克乙醇 + 9克水

(2) 36克正硅酸乙酯 + 117克乙醇 + 60克醋酸乙酯 + 9克甘油

将上述两溶液充分搅拌,混和均匀,然后用5号砂芯漏斗过滤要注意漏斗的清洁和干燥。所得溶液即成品。

正硅酸乙酯和水进行部分水解反应和聚合,反应式如下:



聚硅酯的分子量大小取决于局部水解时水的浓度和H⁺浓度,如果全部水解就成为二氧化硅了。其中乙醇是作溶剂,醋酸乙酯为稀释剂。醋酸乙酯的加入能降低乳胶的表面张力,使之在旋涂时较易在硅片上展开。甘油的加入,是为了适当增加粘度,使之在旋涂时乳胶在硅片上有一定的粘度。

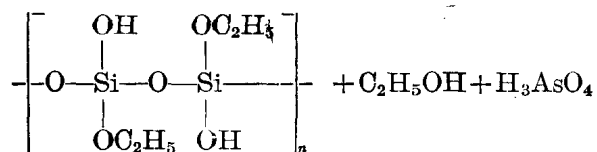
掺砷二氧化硅乳胶的配制如下:

(1) 20克乙醇 + 3克五氧化二砷 + 3克水

(2) 12克正硅酸乙酯 + 39克乙醇 + 3克甘油 + 20克醋酸乙酯

将上述两溶液充分搅拌,混和均匀,然后用5号砂芯漏斗过滤,要注意漏斗的清洁和干燥,所得溶液即成品。

由此法生产出来的掺砷二氧化硅乳胶源是混合型掺砷乳胶其结构式如下:



二氧化硅乳胶,经过分析,杂质含量如下:

分析项目	掺砷分析结果(以%计)	纯乳胶分析结果(以%计)
Na	$<1.5 \times 10^{-5}$	4×10^{-5}
K	$<5 \times 10^{-5}$	4×10^{-5}
Cr	1.2×10^{-4}	1.5×10^{-5}
Fe	1×10^{-4}	8×10^{-5}
Ni	3×10^{-5}	—
Ca	4.2×10^{-5}	1×10^{-4}
S	1×10^{-4}	2×10^{-4}

三、物理、化学性质

二氧化硅乳胶源是无色透明的液体,在 10°C 以下是稳定的,在室温 20°C 长时间放置,会发生聚合反应,甚至固化失效。潮湿、高温和溶剂挥发均能使它固化。较长时间的放置,乳胶源本身也会自动地析出固态的二氧化硅颗粒,影响旋涂使用。此时可用离心和过滤法除去颗粒,仍可使用。二氧化硅乳胶源加热到 200°C 保温20分钟,即形成二氧化硅膜。

四、使用结果

纯二氧化硅乳胶源经氧化致密可作为屏蔽层。掺砷二氧化硅乳胶源可作埋层扩散。经上无七厂和南京工学院半导体器件专业的使用结果表明:

使用二氧化硅乳胶源,操作简单、方便,改革了旧工艺,缩短了工艺流程,提高了产品的成品率。且操作安全,有害杂质元素析出量少。乳胶源砷扩散片的均匀性、重复性都很好。南京工学院使用掺砷二氧化硅乳胶源,当控制如下条件时: $\rho=8\sim 13$ 欧姆·厘米 $\langle 111 \rangle$ 晶向的P-Si上进行,当 $T=1200^{\circ}\text{C}$, $t=30$ 分钟,膜厚 $1700\text{\AA}$, $\text{N}_2:\text{O}_2=500:1200$ 厘米 3 /分。结果方块电阻可达 $11.2\Omega/\square$ 。扩散浓度为 5×10^{20} (个原子/厘米 3),P-N结特性:在P-Si衬底上进行的砷扩散P-N结,击穿电压可达 $80\sim 90$ 伏硬击穿,在P阱上做成的n沟道边管源——漏击穿电压可达 $25\sim 30$ 伏硬击穿。

上无七厂试用掺砷二氧化硅乳胶源,已用于超高速的ECL电路的埋层扩散,当他们控制如下条件时:滴二滴胶,甩14秒(转速为8000转/分), $\text{N}_2:\text{O}_2=500:500$ 厘米 3 /分,预烘20分钟,扩散一小时, $T=1170^{\circ}\text{C}$,结果方块电阻可达 $20\Omega/\square$,扩散浓度为 5×10^{20} 个原子/厘米 3 ,结深: 1.36μ 。

五、讨论

(一)二氧化硅乳胶源的稳定性是重要关键,因乳胶源较易出现冻胶现象,以致影响使用:

(1) 二氧化硅乳胶pH值的影响:一般以 $\text{pH}=2\sim 3$ 最为稳定, $\text{pH}<2$ 和 $\text{pH}=5\sim 6$ 时极易冻胶。目前我们生产的掺砷乳胶源 $\text{pH}=2\sim 4$ 左右,而纯乳胶 $\text{pH}=4\sim 5$ 。故掺砷乳胶较纯乳胶源稳定。

(2) 二氧化硅乳胶源内阴离子浓度:乳胶是一载负荷的胶体,如其中有阴离子存在,则能起稳定作用。掺砷乳胶内含有阴离子 AsO_4^{--} 能起到稳定作用。

(3) 溶剂影响:在乳胶源 $\text{pH}<4$ 情况下,乙醇与聚硅酯能产生氢键,所以能起到稳定作用。而 $\text{pH}>4$ 时,则乙醇能降低介电常数而加速冻胶。今后配制乳胶应尽量调节 $\text{pH}=2\sim 3$,以保持稳定性。

(二)二氧化硅乳胶源应保存在 10°C 以下干燥的环境,否则易于变质失效,为了保证乳胶源在有效期内使用完毕,我们采用了8克一瓶的小包装。

(三)二氧化硅乳胶源由于使用不当,也会造成不良的后果。如二氧化硅层太厚,会造成埋层窗孔内胶的“卷角”现象。如硅片没有清洗干净,也会引起涂胶后有颗粒点,扩散后则形成梅花状破坏点和合金点,外延后产生小亮点。

(四)由于二氧化硅乳胶源的应用,有一定的应用条件范围,因此在使用时应作一定试验,找出理想条件。

(五)本乳胶源的制备是在1975年开始的,当时参照国外的Motrola公司所介绍的资料,张毓铃工程师曾进行指导。

尿素合成条件下 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CO-H}_2\text{O}$ 体系相平衡研究

上海化工研究院 沈华民

对于尿素工厂的设计,首先要选择合适的尿素合成塔温度、压力和其他工艺参数,诸如 NH_3/CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 、 CO_2 转化率等。

本文通过实验,系统地测定了尿素合成条件下 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CO-H}_2\text{O}$ 体系达化学平衡时的平衡压、气液组成和 CO_2 平衡转化率。同时,为了避免填充度的影响,数据处理采用液相分析为依据。文章提供了 84 个实测数据,并以它为基础,用最小二乘法求得了下列四个“半经验式”:

(1) 平衡压关系式:

$$P_{\text{平}} = 54.75L - 10.10WL - 90.25W - 0.1502Lt + \\ 2.059 \times 10^4 \frac{W}{t} - 3.581t + 2.099 \times 10^{-2} \times t^2$$

式中: $P_{\text{平}}$ ——物系平衡压(表压);

L ——原始液相 $\text{NH}_3/\text{CO}_2(\text{mol})$;

W ——原始液相 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2(\text{mol})$;

t ——温度 $^{\circ}\text{C}$ 。

适用范围: $t = 175 \sim 195^{\circ}\text{C}$;

NH_3/CO_2 在最低平衡压靠 NH_3/CO_2 高的一侧;

$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0.2 \sim 1.0(\text{mol})$ 。

(2) 最低平衡压时 NH_3/CO_2 轨迹:

$$L_{\text{最低}} = 0.01519t + 0.005626Wt - 0.7287W - 1.780 \times 10^{-3}$$

式中: $L_{\text{最低}}$ 为物系最低平衡压时 NH_3/CO_2 值(mol); 其他符号同前。

适用范围: $t = 175 \sim 195^{\circ}\text{C}$;

$W = 0.2 \sim 1.0(\text{mol})$ 。

(3) 气液关系式:

$$L = 10^{(0.001100t + 0.1978) \cdot G^{(0.004768t + 0.5433W - 0.001667Wt - 0.8078)}}$$

式中: G ——物系气相 $\text{NH}_3/\text{CO}_2(\text{mol})$; 其他符号同前。

适用范围: $t = 175 \sim 195^{\circ}\text{C}$;

$\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 2.5 \sim 4.5(\text{mol})$;

$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0.2 \sim 1.0(\text{mol})$ 。

(4) CO_2 平衡转化率:

$$X_{\text{平}} = 14.87L - 1.322L^2 + 20.70WL - 1.830WL^2 + 167.6W \\ - 1.217Wt + 5.908t - 0.01375t^2 - 591.1$$