

简易保护气体发生设备

苏州无线电专用设备厂 編

国防工业出版社

簡易保护气体发生設備

苏州无线电专用设备厂編



国防工业出版社

1970

内 容 简 介

本书着重介绍了苏州无线电专用设备厂工人阶级坚持“自力更生”、“艰苦奋斗”的伟大方针，自行设计、制造的《MH-68-1型液氮制氮炉》、《QD-69-1型氮氮两用发生器》及《JD1-1000G高纯氮设备》等三种简易保护气体发生设备的性能、结构和使用方法；还介绍了分解氮气体、氮质气体和高纯氮的制备基本原理、吸附干燥和检测方法等。

可供国防、电子、冶金和化学等工业战线上的有关人员参考。

简易保护气体发生设备

苏州无线电专用设备厂编

*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第 074 号

国防工业出版社印刷厂印装 内部发行

*

787×1092 $1/32$ 印张 $4^{3/16}$ 82 千字

1970 年 11 月第一版 1970 年 11 月第一次印刷

统一书号：N15034·1222 定价：0.36 元

毛主席语录

工人阶级必须领导一切。

无产阶级必须在上层建筑其中包括各个文化领域中对资产阶级实行全面的专政。

坚持政治挂帅，加强党的领导，大搞群众运动，实行两参一改三结合，大搞技术革新和技术革命。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

林副主席指示

大海航行靠舵手，干革命
靠毛泽东思想。

我們的一切成就，一切胜利，都是在毛主席的英明领导下取得的，都是毛泽东思想的胜利。

大力开展技术革命和技术
革新运动。

前 言

保护气体是为了造成保护性操作环境气氛而采用的气体。一般常用的保护气体有氢气、氮气和氩气以及氢、氮混合气体等。

保护气体工业是现代工业动力范畴中重要组成之一，它是发展国防、电子、冶金和化学等工业不可缺少的部分。因为现代工业经常遇到对材料在高温下进行特殊工艺处理的情况，例如半导体器件制造中的烧结、扩散、外延技术和冶金工业中高级合金钢的退火等。在这些情况下如果将材料直接暴露在大气中加热到几百度以至上千度，就会产生显著的氧化现象，从而造成生产中的次品或废品。因此，需要将处理的材料同大气隔绝，即人为地造成无氧化的保护性操作环境。

形成保护性操作环境的方法有两种：一是将操作空间抽成真空；二是连续向操作空间冲刷和弥散保护性气流。由于真空操作的生产效率低和设备费用高，并且难以实现大规模的连续生产等，所以目前大都是采用在保护气氛中操作的方法。

“灿烂的思想政治之花，必然结成丰满的经济之果”。在史无前例的无产阶级文化大革命中，我国保护气体工业战线的广大工人、革命干部和革命技术人员，高举毛泽东思想伟

大红旗，狠批叛徒、内奸、工贼刘少奇所推行的“洋奴哲学”、“爬行主义”和“专家治厂”等修正主义路线，坚持毛主席“自力更生”、“艰苦奋斗”的伟大方针，发扬了共产主义大协作精神，在不到一年的时间内，试制成功了“液氮制氮”、“液氮制氮”和“高纯氮”等三种简易保护气体发生设备，并成批投入生产，走出了我国自己发展保护气体工业的新路子。这是毛泽东思想的伟大胜利，是无产阶级文化大革命的丰硕成果。

遵照毛主席“要认真总结经验”和“互通情报”的伟大教导，我们编写了这本小册子，以便互相交流经验，更好地促进我国保护气体工业的发展。

毛主席教导我们：“人类认识的历史告诉我们，许多理论的真理性的不完全性，经过实践的检验而纠正了它们的不完全性。许多理论是错误的，经过实践的检验而纠正其错误。”由于我们活学活用毛泽东思想不够，业务水平有限，因此本书所总结的资料很肤浅和不完全，缺点错误一定不少，希望同志们在工作实践中提出宝贵意见。

苏州无线电专用设备厂

一九七〇年八月

目 录

第一章 分解氨气体的制备与应用	7
1.1 分解氨气体制备的基本原理	8
1. 氨的性质	8
2. 氨分解反应	11
3. 催化作用原理	14
4. 氨分解用 A ₆ 型催化剂	15
5. 温度和气流空速对氨分解的影响	22
6. 生产操作参数的选定	25
1.2 MH-68-1 型液氨制氢炉	25
1. 技术指标	26
2. 流程和装置	26
3. 操作方法	34
1.3 分解氨气体的应用	35
第二章 氮质气体的制备与应用	37
2.1 分解氨气体的燃烧	38
1. 物料衡算	39
2. 进料操作线	45
2.2 QD-69-1 型氢氮两用发生器	48
1. 技术指标	49
2. 工艺流程	50
3. 装置和结构	51
4. 操作方法	57
2.3 气态氨直接燃烧法生产的特点	60
2.4 氮质气体的应用	62
第三章 保护气体的吸附干燥及检测分析	64
3.1 保护气体的吸附干燥	64

1. 保护气体的露点要求	64
2. 吸附干燥的特点	66
3. 水分吸附过程概述	68
4. 吸附剂用量的估计	70
5. 吸附剂的再生	74
6. 气体露点的测定方法	76
3.2 保护气体中残余氮及氧、氢的检测分析	78
1. 保护气体中残余氮的测定	78
2. 保护气体中氧和氢的常量分析	85
3. 保护气体中微量氧的比色测定	88
4. 保护气体中微量一氧化氮的比色测定	93
第四章 高纯氢的制备与应用	97
4.1 吸附法提纯氢气	98
1. 分子筛	99
2. 105 催化剂	100
3. 冷源 (冷阱)	100
4.2 钯合金扩散法	102
1. 钯合金扩散法原理	102
2. 影响钯合金扩散氢能力的因素	104
4.3 JD1-1000G 型高纯氢设备	111
1. 流程	111
2. 纯化器	113
3. 操作方法	123
4. 高纯氢的测试方法	123
5. 钯合金扩散法的优缺点及发展方向	125

***** 毛主席语录 *****

一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。

第一章 分解氨气体的制备与应用

分解氨气体是一种使氨充分分解制得的含氧75%、含氮25%的混合气体。由于这种气体由还原性组分 H_2 和惰性组分 N_2 组成，因此它具有保护气体的特殊性能。

分解氨气体广泛地应用在国防、电子、冶金、化学等工业部门。例如半导体器件制造中的烧结、钨丝的烧氢处理、粉末冶金的烧结、金属材料的热处理以及钎焊等，都能较满意地利用分解氨气体作为保护气体。

生产分解氨气体的原料是液氨，其来源方便、丰富，一般合成氨厂均能供应，而且原料的消耗也十分经济，一瓶液氨分解所得的气体相当于17瓶氢气的气量。此外，分解氨气体生产的工艺和设备简单，操作和维护容易，而且气体的质量稳定，含杂质少，气氛的质量也易控制和调整。

有比较才能鉴别。有鉴别，有斗争，才能发展。一般工业用氢是采用电解水法，它与简易液氨制氢（分解氨气体）相比，虽有含氢量高和气量大等优点，但却存在着设备复杂、庞大，而且要消耗大量电能和原材料（如稀有金属镍、

石棉纖維布、电解铜等)，以及制造周期长等缺点。因此，为了适应当前大办电子工业群众运动的形势和山区、内地小厂的需要，以液氨制氢来代替电解水制氢具有重要的战略意义，实践证明这是一条切实可行的途径。

本章除介绍分解氨气体制备的原理和应用外，将着重介绍我国工人阶级自行设计、制造的簡易 MH-68-1 型液氨制氢炉的性能、结构和使用方法。

1.1 分解氨气体制备的基本原理

分解氨气体是由液氨蒸发出来的气态氨通过在高溫下催化剂的作用分解制得的。

毛主席教导我们：“任何过程如果有多数矛盾存在的話，其中必定有一种是主要的，起着领导的、决定的作用，其他则处于次要和服从的地位。”（《矛盾论》）影响氨分解的因素很多，例如：分解溫度、气流空速、分解炉结构以及催化剂的性质等等，但从实践中认识到主要的影响因素则是选择高效率的催化剂。

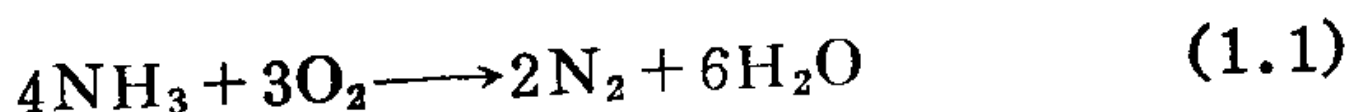
1. 氨的性质

在常溫及标准大气压下，氨是具有刺激性臭味的无色气体。在溫度为 0°C 及压力为 760 毫米水银柱下，1 立方米气态氨重 0.771 公斤；若以空气比重为 1，则氨的比重是 0.596。如果气态氨在大气压下冷至 -33.4°C ，则将变为无色的液态氨；而在溫度为 -77.3°C 时，就变成略带臭味的无色结晶物。若将气态氨加热到 132.4°C 以上时，则在任何压力下气态氨都不会变成液态氨，此溫度称为氨的临界溫度。

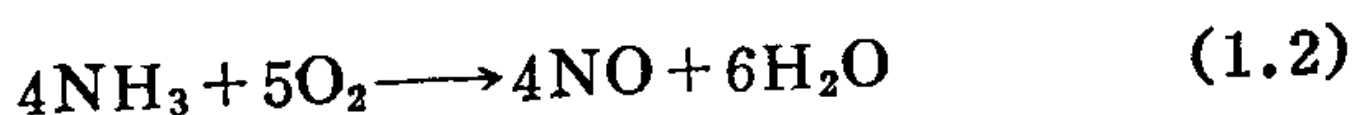
氨易溶于水，生成氨水。氨在水中的溶解度，若以每体

积水中溶解的气态氨体积（标准状态下）计，在 0°C、10°C、20°C 和 30°C 下则分别为 1300、910、710 和 595。氨溶解于水时放出大量的热。

氨在氧中燃烧呈黄绿色火焰，此时氨与氧的化合反应为：



有催化剂存在时，氨的燃烧反应十分复杂，包括一系列并列的反应。根据控制条件的不同，氧化过程可按不同的方式进行，例如：

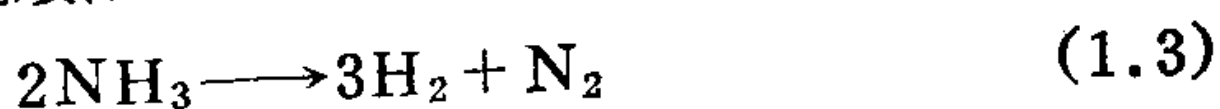


氨与空气能形成爆炸性混合物，其爆炸界限见表 1-1。

表 1-1 氨-空气混合物的爆炸界限

火焰的 方 向	混合物中氨爆炸浓度的下限与上限，以体积百分数计				
	18°C	140°C	250°C	350°C	450°C
向上	16.1~26.6	15~28.7	14~30.4	13~32.2	12.3~33.9
水平	18.2~25.5	17~27.5	15.9~29.6	14.7~31.1	13.5~33.1
向下	不爆炸	19.9~26.3	17.8~28.2	16~30	14.4~32.0

加热和有催化剂存在的条件下，或者加热至 800°C 同时在放电作用下，气态氨便分解成氢和氮：



氨与酸类相互作用生成铵盐。例如，氨与硫酸作用则生成硫酸铵，即



与盐酸相互作用，则生成氯化铵：



和硝酸反应，则生成硝酸铵：



氨可用以下方法鉴定：

- (1) 凭嗅觉察知氨具有特殊刺激性臭味；
- (2) 水溶液呈碱性反应；
- (3) 氨气遇氯化氢气体时生成白烟；
- (4) 燃烧硫磺时遇氨气生白烟；
- (5) 微量的氨或其它化合物，用纳氏试剂可生成黄色沉淀，试剂着色的深浅同氨量成正比。

氨气是一种具有刺激性臭味的有毒气体，对人的眼睛和呼吸器官有伤害作用。氨中毒的症状为：眼、鼻粘膜受刺激，不适，胸部抑郁，打喷嚏、流涎和胃痛。中毒严重时，可能引起肺部肿胀以至死亡。

伟大领袖毛主席教导我们：“当你对一事物还不了解时，往往是害怕的。……但是，一旦了解了它，掌握了它的特性和弱点，就不再害怕了，而且可以捉住它。”对于氨气也是一样，只要我们掌握了它的特性和规律，采取必要的措施，是完全可以防止中毒的。预防氨气中毒的方法大致有以下几方面：

- (1) 生产过程密闭化，凡是氨气管道连结处都需经常检查气密性，防止漏气；
- (2) 若需用嗅觉来鉴别氨气时，切勿用鼻子直接嗅，而应站在离气源有一定距离，然后用手将氨气轻轻扇近鼻子；
- (3) 在氨气工作室，需保证空气流通。

对于已发生的中毒事故，必须立即进行抢救。中了氨毒的人必须立即移至空气新鲜处。中毒严重时，应使其呼吸氧气，并采用热浴法施救。呼吸道受害时，可内服溶于糖水

中的醋酸或酒石酸的稀溶液，或呼吸此溶液的蒸汽；若液氨灼伤皮肤，应先用大量水洗涤，然后再用稀的醋酸或酒石酸溶液洗涤。

空气中的氨最大允许浓度是 0.02 毫克（氨）/升（空气）。

2. 氨分解反应

氨的分解反应按下列反应式进行：



上述反应是可逆的，根据平衡移动原理，升高温度将有利于反应向氨分解的方向进行；而增加压力将不利于氨的分解。

反应式（1.7）的平衡常数是：

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{NH}_3}} \quad (1.8)$$

式中 K_p ——平衡常数，仅与反应过程的温度有关；

P_{N_2} 、 P_{H_2} 、 P_{NH_3} ——平衡的混合气体中氮、氢、氨的分压（大气压）。

应用下列方程式可计算出 K_p 的数值，

$$\lg K'_p = \frac{2098.2}{T} - 2.509 \lg T - 1.006 \times 10^{-4} T + 1.859 \times 10^{-7} T^2 + 2.10 \quad (1.9)$$

这里， $K'_p = \frac{1}{K_p}$ ，即合成氨反应的平衡常数；

T ——反应温度（°K）。

若以 x 表示氨的平衡分解率，考虑到平衡的混合气体中氨、氮及氢的相对克分子数分别是 $1 - x$ ， $\frac{1}{2}x$ 和 $\frac{3}{2}x$ ，则得出混合气体中氨、氮、氢的组成（克分子分数）相应为：

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{1-x}{1+x};$$

$$y_{\text{N}_2} = \frac{2x}{1+x};$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{x}{2(1+x)}。$$

再从气体分压定律出发，有 $P_{\text{NH}_3} = P \cdot y_{\text{NH}_3}$ ； $P_{\text{N}_2} = P \cdot y_{\text{N}_2}$ ； $P_{\text{H}_2} = P \cdot y_{\text{H}_2}$ 。其中 P 是混合气体的总压。把这些式子代入式 (1.8)，在总压等于 1 个大气压的条件下，得到氨平衡分解率的计算式为：

$$x = \sqrt{\frac{4}{3^{1.5} K'_p + 4}} \quad (1.10)$$

同时，已知上述混合气体中氨的平衡含量与平衡分解率之间的关系是：

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{1-x}{1+x} \quad (1.11)$$

因此，使用式 (1.9)、(1.10)、(1.11) 就可计算得到各种反应温度下氨的平衡含量和平衡分解率 (表 1-2)。

表1-2 平衡混合物中残余氨的
含量和温度的关系 ($P=1$ 大气压)

反 应 温 度 °C	混合物中氨的平衡含量 %(容积)	氨 的 平 衡 分 解 率 %
400	0.42	99.17
500	0.41	99.72
600	0.06	99.88
700	0.025	99.95
800	0.015	99.97
900	0.01	99.98

同理，考虑了总压 P 的影响， x 的计算公式相应是：

$$x = \sqrt{\frac{4}{3^{1.5}K'_p + 4}} \quad (1.12)$$

表 1-3 举例说明了总压对氨平衡分解率的影响。很明显，随着压力 P 的增加 x 值有所减小。

表1-3 总压对氨的平衡分解率的影响

反应温度 °C	x %		
	$P = 1$ 大气压	$P = 2$ 大气压	$P = 5$ 大气压
600	99.88	99.82	99.51
800	99.97	99.95	99.86

上面已经说明了氨分解反映平衡数据的计算方法。平衡概念的建立，是判断一个工业反应进行完全程度的基础。所谓反应的平衡，即反应可进行的极限程度，实际进行的反应最多只能接近于这个程度，而决不能超越这个程度。因此，从工业生产的某个反应的特定要求出发，平衡数据首先为我们提供了选择合适的操作参数（温度、压力等）的理论依据；同时，也可以用来衡量实际工业反应过程的理想程度。对氨的分解反应，当然氨分解得越完全越好，这样一方面使分解氨气体的纯度越高，同时也提高了气体的生产率。但是，根据不同的使用要求，分解氨气体允许一定的残余氨含量，譬如用于半导体锗器件烧结工艺中的气氛只需要控制残余氨含量低于千分之一就可以了，所以也不必无限制地升高反应温度来增加氨的分解率，一般可根据表 1-2 选择在 600~700°C 温度下进行反应。随后就是设法使反应的实际进行尽可能接近它的平衡限度。

最后，从氨、氮及氢的焓和热容数据，可计算得到各种温度下氨分解反应的热效应。表 1-4 中的数据可供实际处理氨分解设备的热平衡问题时参考。

表 1-4 氨分解反应的热效应

反 应 温 度 °C	ΔH 卡/克分子量(NH_3)
500	12880
600	13103
700	13293
800	13450
900	13525

3. 催化作用原理

“世界上的事情是复杂的，是由各方面的因素决定的。看问题要从各方面去看，不能只从单方面看。”（《关于重庆谈判》）前面我们只从热力学平衡的角度讨论了氨分解的反应。但是，在实际反应过程中还必须考虑到动力学的反应速度问题。

我们从氨分解反应的平衡数据看到，在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 时氨的平衡分解率可达 $99.88\sim 99.95\%$ ，这意味着氨能够相当完全地分解。但是，从生产实际出发，还必须考虑时间的概念。如果是单纯的气相反应，即使在高温下，氨分解的速度仍很缓慢，只有当加热至 800°C 并在放电作用下，氨才激烈分解。这种现象是由于氨分解的气相反应活化能比较大的缘故。

毛主席在《矛盾论》一文中指出：“唯物辩证法认为外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”在液氨分解过程中，温度仅是影响分解速度的外部条件，而要提高氨分解的速度，根本问题是降低氨分解的活化能。