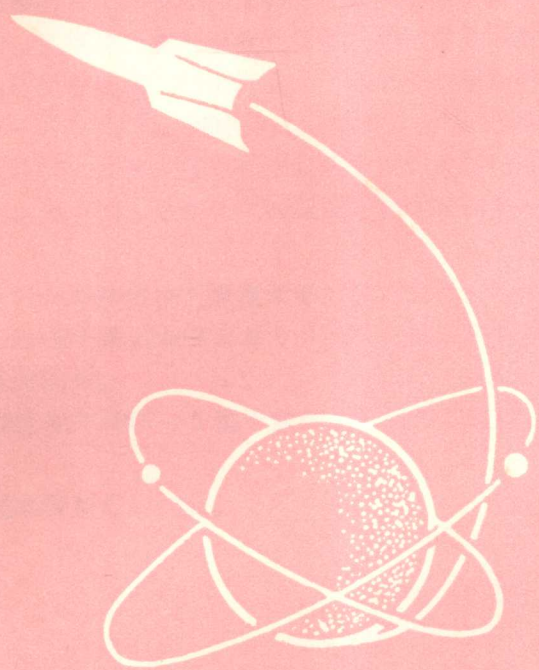


(00)9-01-024

缙云科技

9
P578.9
3392

JINYUNKEJI



双
木

(氯化氢气体深度干燥专辑)

(总第八期)

78.9
392

1
1983

浙江省缙云县科学技术委员会 科学技术协会 编

前 言

我委实验室和浙江大学表面化工研究室共同研制的JMT—1型高效耐酸干燥剂，对氯化氢、硫化氢、氯甲烷、氯气等酸性物质，不但具有高效的干燥性能，而且干燥剂吸水后可经加温活化反复使用。经上海电化厂等单位使用证明，干燥后的氯化氢气体含水量，可降至10—50PPM，耗电量比原来的冷冻法干燥降低70%，设备投资和操作费用不到冷冻法的50%，经省科委组织全国有关同行专家鉴定，一致认为该工艺在技术上是可行的、先进的，是酸性气体深度干燥的新的有效方法，并荣获浙江省优秀科技成果奖。

该室具有专门从事酸性物质深度干燥的技术力量，不但能提供不同规格的耐酸干燥剂产品（JMT—1型干燥剂每吨2000元），而且还可以根据用户的需要，负责提供技术服务和有关资料。

另外，该室还生产JMT—2型干燥剂，可用于非酸性物质的深度干燥，价格每吨1200元。

现将有关技术资料汇编如后。

目 录

JMT-1型干燥剂深度干燥氯化氢气体中试总结报告

JMT-1型干燥剂深度干燥氯化氢气体中试总结报告

一、前言	1
二、工艺要求及流程简述	2
三、主要仪器及设备	3
四、使用情况及效果	4
五、干燥剂的使用寿命	5
六、能耗及经济效益估算	6
七、结果与讨论	8
八、参考文献	14

自1979年起，我们在实验室开展了研制JMT-1型耐酸干燥剂的工作。1980年，在实验室进行了氯化氢气体深度干燥的试验工作。在此基础上，又在上海焦化厂进行了载量为1.5kg的现场放大试验，着重对干燥氯化氢气体的吸附、脱吸工艺条件进行了试验，收到了良好的效果，为中试工作提供了依据〔1〕。81年1月由省、地科委主持召开的鉴定会议上，来自全国30多个单位40多名代表，对小试和放大试验及试验总结报告进行了认真的讨论，认为采用JMT-1型干燥剂干燥后的氯化氢气体，含水量能降到50PPM以下，大大优于目前国内普遍采用的冷冻法指标。且他量消耗比冷冻法低，是一条深度干燥酸性气体的新途径。与会代表一致建议尽快进行生产性试验或中试试验，进一步对设备的材质、再生工艺、干燥剂寿命、能耗等有关问题进行探讨，为工业化应用提供依据。〔2〕

为使三项成果尽快地在工业生产中发挥作用，我们在浙江省科委的支持下，于81年上半年完成了干燥剂制备的中试工作和提供了试验用干燥剂成品，在数量和质量上满足了试验的要求，同时在反复调查的基础上，确定了吸附塔的材质和其它设备的防腐措施，制订了中试设计方案。到81年8月底完成了全部中试设备的设计、加工和安装调试任务，于九月一日开始试车运行。从今年一月十日本装置正式在三氯氢硅生产中试用以来，到目前为止已连续正常运转九个多月，超过了省科委要求正常运转100天的指标。采用本工艺干燥后的氯化氢气体含水量可降至50PPM以下，不但解决了历年高纯三氯氢硅由于冷冻法干燥效果差，氯化氢含水量太高而对三氯氢硅生产带来设备阻塞和付

JMT-1 型干燥剂深度干燥 氯化氢气体中试总结报告

浙江省缙云县科委实验室

上海电化厂

浙江大学表面化工研究室

一、前言

在用氯化氢与硅粉反应制造三氯氢硅的过程中，水份的存在会使三氯氢硅水解。这不仅使三氯氢硅的收率显著降低，而且水解生成的硅胶还会堵塞反应器的花板。经常停工清理使装置的运转周期缩短，还造成环境的严重污染。通常采用冷冻法来脱除氯化氢中的水份，氯化氢中的含水量可达 600—1000 PPM，夏季更高，不能满足生产的需要。

自 1979 年起，我们在实验室开展了研制 JMT-1 型耐酸干燥剂的工作。1980 年，在实验室进行了氯化氢气体深度干燥的试验工作。在此基础上，又在上海电化厂进行了装量为 1.5 kg 的现场放大试验，着重对干燥氯化氢气体的吸附、解吸工艺条件进行了试验，收到了良好的效果，为中试工作提供了依据〔1〕。81 年 1 月由省、地科委主持召开的鉴定会议上，来自全国 30 多个单位 40 多名代表，对小试和放大试验及试验总结报告进行了认真的讨论，认为采用 JMT-1 型干燥剂干燥后的氯化氢气体，含水量能降到 50 PPM 以下，大大优于目前国内普遍采用的冷冻法指标。且能量消耗比冷冻法低，是一条深度干燥酸性气体的新途径。与会代表一致建议尽快进行生产性试验或中间试验，进一步对设备的材质、再生工艺、干燥剂寿命、能耗等有关问题进行探讨，为工业化应用提供依据。〔2〕

为使该项成果尽快地在工业生产中发挥作用，我们在浙江省科委的支持下，于 81 年上半年完成了干燥剂制备的中试工作和提供了试验用干燥剂成品，在数量和质量上满足了试验的要求，同时在反复调查的基础上，确定了吸附塔的材质和其它设备的防腐措施，制订了中试设计方案。到 81 年 8 月底完成了全部中试设备的设计，加工和按装任务，于九月一日开始试车运行。从今年一月十日装置正式在三氯氢硅生产中试用以来，到目前为止已连续正常运转九个多月，超过了省科委要求正常运转 100 天的指标。采用本工艺干燥后的氯化氢气体含水量可降至 50 PPM 以下，不但解决了历年高温季节由于冷冻法干燥效果差，氯化氢含水量太高而对三氯氢硅生产带来设备阻塞和付

反应增加等问题，而且使三氯氢硅粗制品的含量从冷冻法的75.92%提高到82.43%，年产量可增加55吨，收到了良好效果，深受使用者的欢迎。

二、工艺要求及流程简述

1、干燥剂性能指标

JMT-1型干燥剂采用高硅铝比的丝光沸石经加工处理而成，主要性能指标见表3

表3 干燥剂主要性能指标

名称	单位	指标	备注
粒度	mm	5—8 >90%	球形
堆密度	g/cm ³	0.95 ± 10%	
饱和吸水量	mg/g	>140	25℃
压碎强度	kg	>10	

2、工艺要求

试验工作在上海电化厂三氯氢硅工段进行，其规模与生产装置配套，中试工艺要求详见表4

表4 中试工艺要求

名称	单位	指标	备注
氯化氢处理量	吨/天	3.3~3.5	
氯化氢进气温度	℃	20~25	
氯化氢进气含水量	%	0.05~0.15	重量
干燥后氯化氢含水量	PPM	<50	
干燥剂吸水量	kg/T	60	
压力降	mmHg	<40	
干燥剂装填量	吨/单塔	0.9	
再生周期	天	15~25	
解吸气温度	℃	350 ± 10	
解吸气含水量	PPM	<500	
解吸时间	小时/周期	20—24	

注：(1) 为避免试验过程影响车间生产，所设计的使用周期较长。

(2) 由于试验现场附近无压缩空气来源，试验中采用氮气解吸。根据小试结果，只要解吸气含水量在 500 PPM 以下，采用热空气解吸不会影响干燥效果。

3. 干燥剂装填情况及工艺流程简述(详见工艺流程图)

(1)、塔内装填情况

先在吸附塔下部的分布板上装 $\Phi 10 \times 15 \times 2$ mm 的瓷圈 6 公斤，然后装入 10—12 mm 大颗粒球形干燥剂 100 公斤，再装入 $\Phi 5-8$ mm 的球形干燥剂 800 公斤，塔内干燥剂的总装量为 900 公斤。

(2) 工艺流程简述〔附工艺流程图一〕

吸附：开启 1 #、3 # 阀门，关闭 2 # 阀，使二车间过来的氯化氢气体(含水量在 0.05—0.15 % 之间)自吸附塔底部进入，经干燥剂床层干燥后从顶部出来，再经缓冲器进入反应炉供合成三氯氢硅用。开启 6 # 阀门，从取样口取经干燥后的尾气进入水份测量仪测定含水量。从压力表 $P^1 P^2$ 上测出吸附塔进出口压力以计算系统阻力。

解吸：当尾气含水量到转效浓度后，即进行解吸再生。解吸前先开启 2 # 阀门并关闭 1 #、3 # 阀，使得原从吸附塔进出的氯化氢气体改道经冷冻后进入反应炉，开启 4 #、5 # 阀门经流量计控制空气(氮气)流量在 40—50 米³/时，先经蒸汽加热预热到 100—120 °C，再用电加热器加热到 350 ± 10 °C，从吸附塔顶部与原氯化氢气流成逆方向加热干燥剂床层，解吸尾气由夹套冷却管降温后进入解吸尾气处理塔吸收后放空，吸收的酸液由厂统一处理。当塔底温度升到 150 °C 时，即可关掉热源，把空气(氮气)流量改为 20 米³/时，使加热器中的余热及塔顶部的热量继续向塔底传递，以至塔底温度继续上升到 200~220 °C 并保持 2 小时左右。至此干燥剂吸附的水份已基本脱除，待塔底温度恒定或稍有下降时，即关掉 5 #、4 # 阀门，待塔内温度冷到 120 °C 以下时即可重新吸附。

三、主要仪器及设备

中试主要仪器及设备详见表 5

中试的主要设备吸附塔，由于在使用过程中介质是含水量较高的氯化氢气体，而在解吸时设备又要承受 300 °C 的高温，因此，吸附塔的防腐措施，是本工艺能否在工业生产中应用的关键，在上海市腐蚀学会和上海燎原化工厂的指导下，我们选用燎原化工厂研制的仿德型耐酸耐温陶瓷砖板作为衬里材料〔3〕，为了降低碳钢外壁的温度和提高抗渗透能力，我们采用复合衬里结构，共衬三层 40 mm 的耐酸耐温瓷砖，吸附塔钢板内层采用环氧树脂打底，底层采用耐酸性较好的酚醛树脂胶泥，第一、二层采用耐温较好的水玻璃胶泥，在塔内使用温度为 300 °C 的条件下，碳钢外壳的温度可降至 120 °C 左右，这样一方面可以防止酚醛胶泥和环氧涂层由于温度过高引起的破坏，又可以降低壁温而减少衬里层与外壳的张力，经过近一年时间的试用，表明采用该项防腐措施基本上是可行的。

表5 主要仪器及设备

设备名称	型号及规格	数量	备注
吸附塔	Φ外1000×2880	1只	自制, 内衬陶瓷
电加热器	24瓩	1台	自制,
蒸汽加热器		1台	自制,
耐酸阀门	4吋	3只	
尾气处理塔		1只	塑料自制
尾气冷却管	4吋	5根	内搪玻璃
微量水份测量仪	USI-1	1台	成都仪器厂产
可控硅温度自控仪		1台	自制
气体流量计	LZB-25	1只	

四、使用情况及效果

1、干燥情况

在工业生产中, 一般采用冷冻法脱除氯化氢中的水份, 但很难达到深度干燥的效果; 此外冷冻法受外界气温影响较大, 在夏季经冷冻干燥后氯化氢中的含水量仍可达1000PPM, 对生产带来严重的影响。我们的吸附干燥中试装置从今年一月初投入生产试用以来, 经受了夏季高温的考验, 收到了良好的效果。采用吸附法干燥后氯化氢的含水量, 即使在高温季节也可以控制在50PPM以下, 完全能够满足生产的要求。在不同季节经不同工艺干燥后, 氯化氢中的含水量比较情况见图(二)

2、干燥方法对三氯氢硅生产的影响

在三氯氢硅生产中水的存在会使产物三氯氢硅水解而降低收率。氯化氢气体的含水量对三氯氢硅收率的影响见图(三)〔4〕。

由图(三)可见, 氯化氢的含水量对三氯氢硅生产有很大的影响。本试验的数据也表明: 采用吸附法处理氯化氢, 所得粗制品中的三氯氢硅含量高于冷冻法, 见表6。

由上表可见, 经过吸附干燥后的氯化氢含水量低, 从而使粗制品三氯氢硅的含量由75.92%提高到82.43%, 提高幅度在6%左右。以年产700吨三氯氢硅精品计算, 需粗品900吨, 在同样生产条件下, 可增产三氯氢硅成品55吨, 增加产值16.5万元。

另外, 由于氯化氢中的水份使三氯氢硅水解而生成的硅胶易使反应塔花板堵塞。在采用冷冻法处理氯化氢时, 每月需检修3—5次, 检修时不但要浪费一部份原料, 同时不可避免将逸出大量的有毒气体, 既污染环境, 对工人的健康也有一定影响。采用吸附

表6

干燥方法对粗制品中三氯氢硅含量的影响

吸附法		冷冻法	
批号	三氯氢硅含量 (%)	批号	三氯氢硅含量 (%)
7-1	83.45	9-26	75.11
9-13	82.00	9-29	76.69
9-16	82.59	9-29	80.40
9-17	81.67	9-28	72.49
平均	82.43	平均	75.92

法工艺后,就很少发生这种现象,因而深受操作工人的欢迎。

因此,无论从提高三氯氢硅收率、降低单耗和成本,或是从减少维修和延长设备的运转周期来看,吸附法均较冷冻法优。

3、系统的阻力

由于从合成炉输送来的氯化氢气体压力较低(约 $0.3-0.4 \text{ kg/cm}^2$),而在合成三氯氢硅生产中硅粉是依靠氯化氢气体吹动而呈沸腾状态进行反应的,因此要求吸附系统的阻力不能太大,本系统在不同时期的阻力见表7:

表7 吸附法系统阻力情况

日期	进气压力 mmHg	出气压力 mmHg	阻力降 mmHg	备注
4月17日	245	232	13	开始吸附
5月11日	255	240	15	吸附结果
9月5日	210	202	8	开始吸附
9月24日	221	211	9	吸附结束

由表7可见,本系统的阻力很小,不会给生产带来影响。

五、干燥剂的使用寿命

(1) 热稳定性

本干燥剂是一种含高硅铝比的丝光沸石型分子筛,具有良好的热稳定性,经差热分析仪测得的差热分析图(四)表明,本干燥剂除在 300°C 前有一脱水而引起的明显吸热峰外,在 900°C 前无明显的分解峰,说明其晶格具有优良的热稳定性。

(2) 耐酸性

在68%的硝酸中煮沸24小时，并在常温上泡置三个月，其晶格仍未破坏〔5〕。为了测定在吸饱HCl—H₂O条件下的耐酸性，曾将样品吸HCl—H₂O饱和后，用塑料袋密封放置500多天，活化后再测定其吸水性能，详见表8：

表8 在吸饱HCl—H₂O条件下放置对吸水量的影响

样品编号	处 理 条 件	静态吸水量 (g/100g)	动态吸附量 (g/100g)		
			总 量	氯化氢	水
602 H ₅	HCl—H ₂ O吸饱和后在 室温下放置500多天	11.67	18.52	7.78	11.74
602 H ₅	原 样	11.58	18.27	7.07	11.20

由表8可见，在吸饱HCl—H₂O条件下放置500多天，其吸水量没有下降，证明其耐酸性能良好。

(3) 模拟工业条件寿命考核情况

由于中试受到生产条件的限制，使用周期很长，不可能在短期内完成很多次吸附—解吸循环，因此我们在实验室条件下，采用氯化氢气体模拟工业条件进行动态常温吸附、高温解吸的寿命考核试验。其结果见图(五)。

图(五)表明，本干燥剂在开始时吸水量较大，但在初期下降的趋势也较快，经过20多次的吸附—解吸循环后，下降趋势渐趋平稳，经过100次吸附—解吸循环后，本干燥剂的动态单塔吸水量仍在6%以上，仍具有良好的干燥性能。

六、能耗及经济效益估算

(1) 吸附法每周期耗水、电、汽量

表9 吸附法每周期耗水、电、汽量

项 目	编 号	4—14	5—27	9—26	平 均
水(吨)					约100
电(度)		168	182	149	166.3
蒸汽(kg)		320	340	330	330
压缩空气(米 ³)		800	880	810	830
每周期处理氯化氢(吨)		116.8	142.5	90	116

在中试过程中，我们对吸附法干燥的各项消耗指标进行了测定和计算，结果见表9

(2) 吸附法干燥费用估算

根据表9测定的每周期耗水、电、汽量，对每周期的处理费用进行了估算，

见表10:

项目名称	单位	单价 (元)	耗用量	费用 (元)	备注
解吸耗电	台度	0.10	190	19.00	台1 器热吸申
压缩空气耗电	台度	0.10	180	18.00	压缩空气含水量 < 300PPM
水	吨	0.02	100	2.00	台1 器热吸申
干燥剂耗量	Kg	2.00	10	20.00	袋1 有量器
蒸汽	吨	7.50	0.35	2.63	表以器以
合计				61.63	袋以器以

注: 按每周期处理含水量为 0.06~0.08% 的氯化氢 100 吨计算。

(3) 冷冻法干燥费用估算

为了同冷冻干燥费用进行对比，我们对冷冻法干燥的电耗进行了计算。

我们假设将进气温度为 20℃ 的氯化氢气体冷到 -27.3℃ 每处理 100 吨氯化氢气体的冷冻量为:

$$Q' = 100000 \times 47.3 \times 0.1978 = 93.56 \text{ 万大卡}$$

考虑冷冻的热损失，实际需冷冻量为:

$$Q = 1.3 \times Q' = 93.56 \text{ 万} \times 1.3 = 121.63 \text{ 万大卡}$$

根据上述冷冻量计算出冷冻机的耗电量见表11:

表11 冷冻法干燥经济估算 (元/100吨HCl)

项目名称	耗电量 (度)	单价	金额 (元)
冷冻机耗电	815	0.10	81.5
盐水泵耗电	260	0.10	26.5
冷却水耗电	70.15	0.10	7.00
合计	1145		114.50

事实上，采用冷冻法即使将氯化氢冷到 -27℃ 进行脱水干燥后，氯化氢的含水量仍大于 300 PPM，比吸附法高得多。

(4) 一次性投资比较

我们对吸附法与冷冻法一次性投资进行了估算和比较。见表12:

表12 吸附法与冷冻法一次性投资比较

吸 附 法				冷 冻 法			
设备名称	数量	单价(元)	总价(元)	设备名称	数量	单价(元)	总价(元)
吸 附 塔	2台	5520	11040	石 墨 冷 凝 器	2台	12000	24000
电 加 热 器	1台	650	650	盐 水 泵	2台	550	1100
蒸 气 加 热 器	1台	680	680	捕 沫 器	2台	1500	3000
尾 气 吸 收 塔	1台	1200	1200	冷 冻 机 组			4520
流 量 计	1架	212	212	电 器、仪 表		2000	2000
仪 器 仪 表			2000				
工 艺 管 道 及 按 装			800	管 道 按 装 保 温		1500	1500
合 计			16582	合 计			36120

从表9、10、11、12可见,吸附法比冷冻法干燥不但干燥效果好,而且耗电量只有冷冻法的32%,操作费用和一次性投资都比冷冻法低得多,证明具有较大的经济效益。

七、结果与讨论

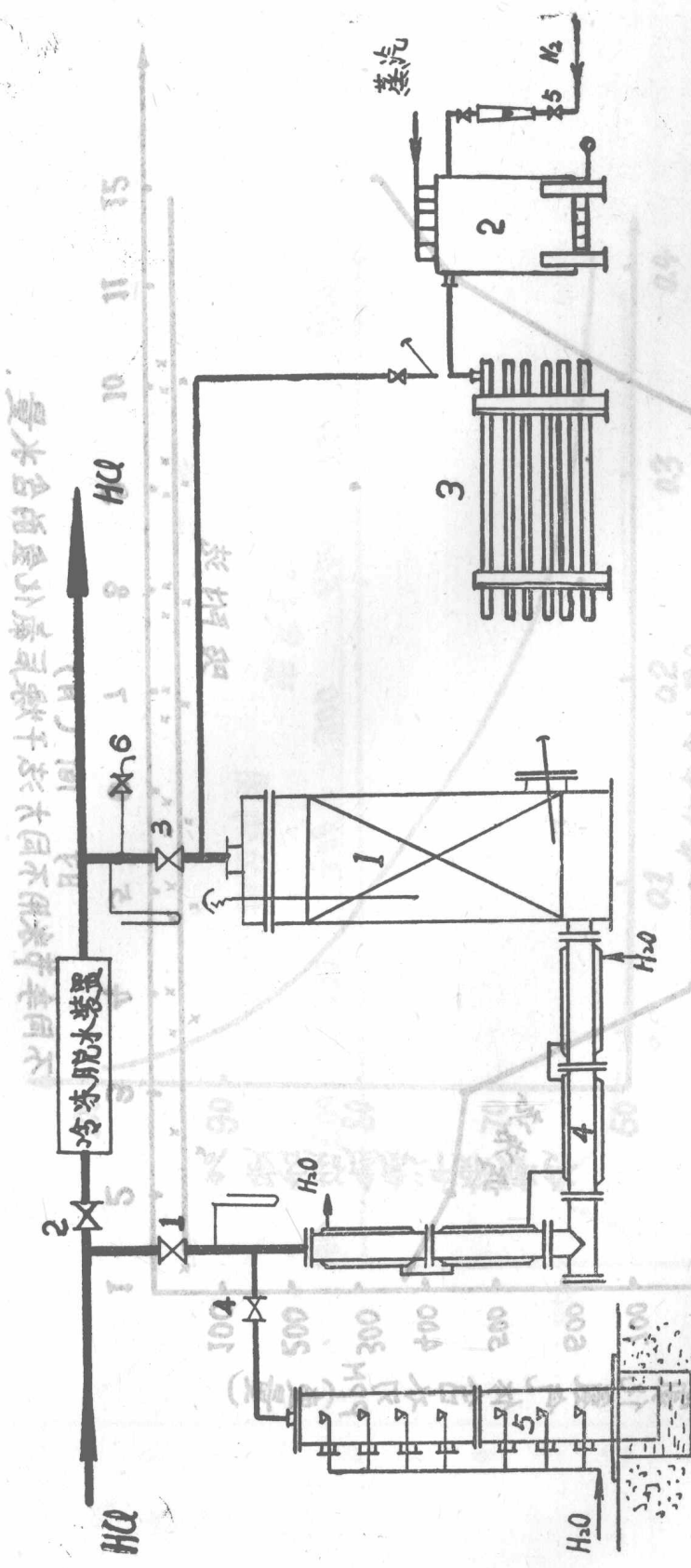
(1) 经本干燥剂处理后氯化氢气体含水量可降至50 PPM以下,能达到深度干燥的效果,这是目前工业生产中普遍采用的冷冻法干燥工艺所无法达到的。

(2) 采用吸附法干燥氯化氢气体工艺简单,操作方便,一次性投资、操作费用低,耗电量不到冷冻法的35%,节能和经济效益显著。

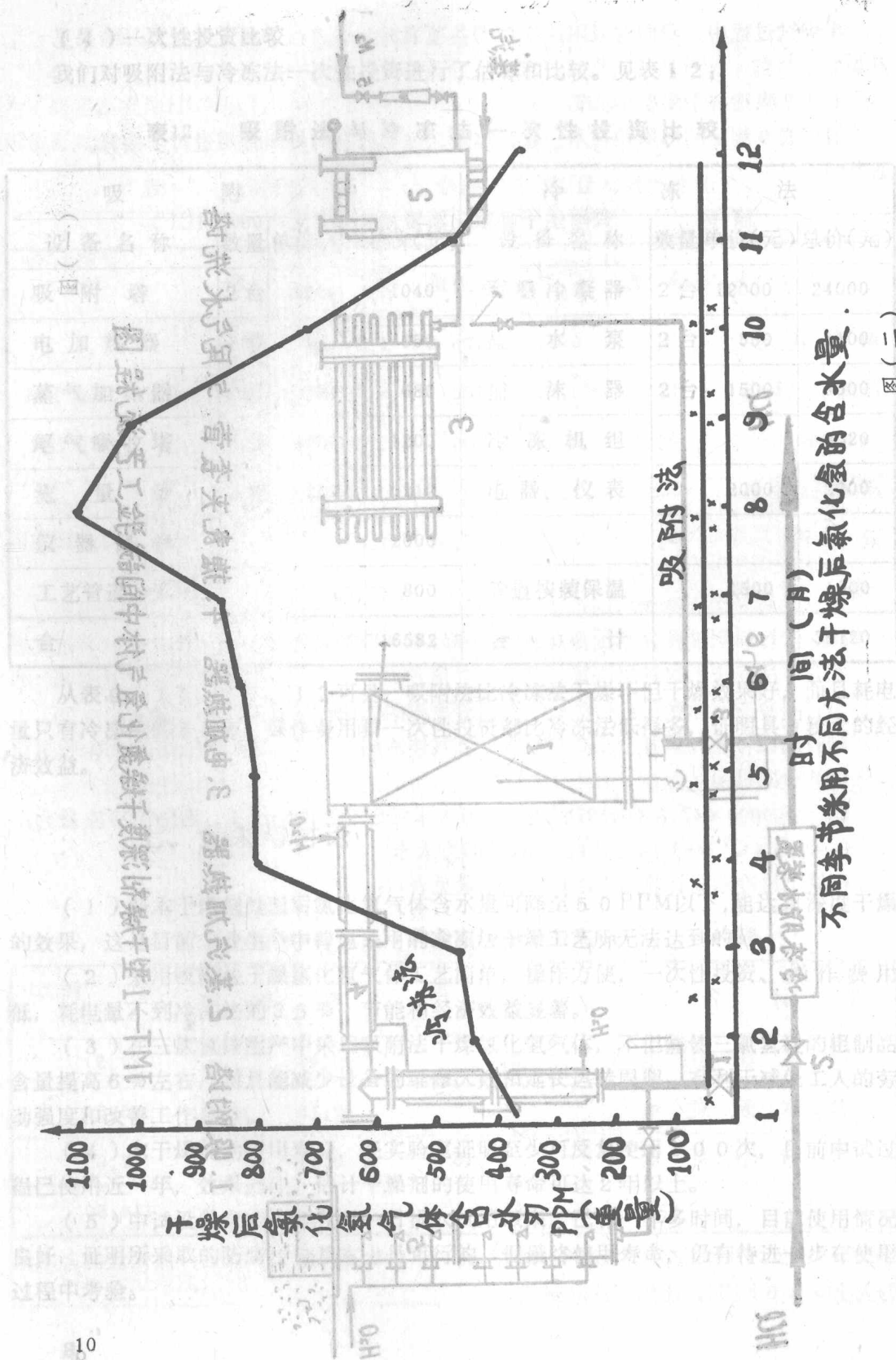
(3) 在三氯氢硅生产中采用吸附法干燥氯化氢气体,不但能使三氯氢硅的粗制品含量提高6%左右,而且能减少设备的维修次数和延长运转周期,有利于减低工人的劳动强度和改善工作条件。

(4) 本干燥剂的使用寿命,经实验室证明至少可反复使用100次,目前中试过程已使用近一年,效果仍佳,估计干燥剂的使用寿命可达2年以上。

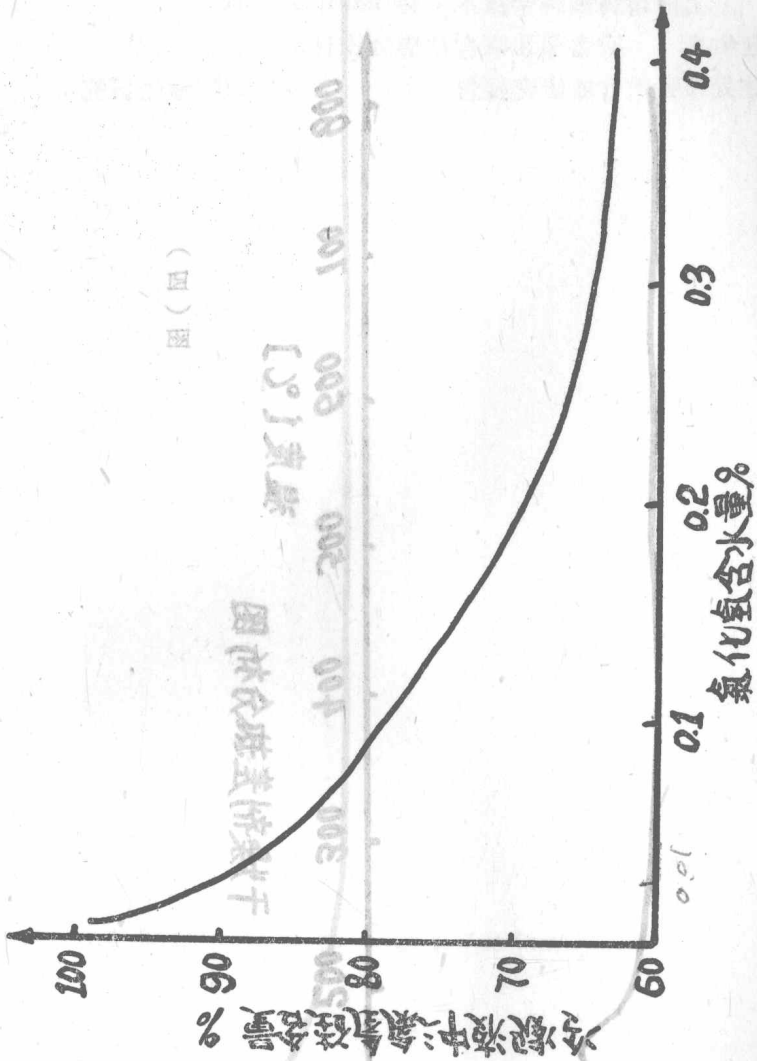
(5) 中试设备自八一年九月一日投入试用以来,已有一年多时间,目前使用情况良好,证明所采取的防腐措施基本上是可行的,但最终使用寿命,仍有待进一步在使用过程中考验。



1. 吸附塔 2. 蒸汽加热器 3. 电加热器 4. 搪瓷夹套管 5. 尾气水洗塔
JMT-1型干燥剂深度干燥氯化氢气体中间试验工艺流程图



图(二)

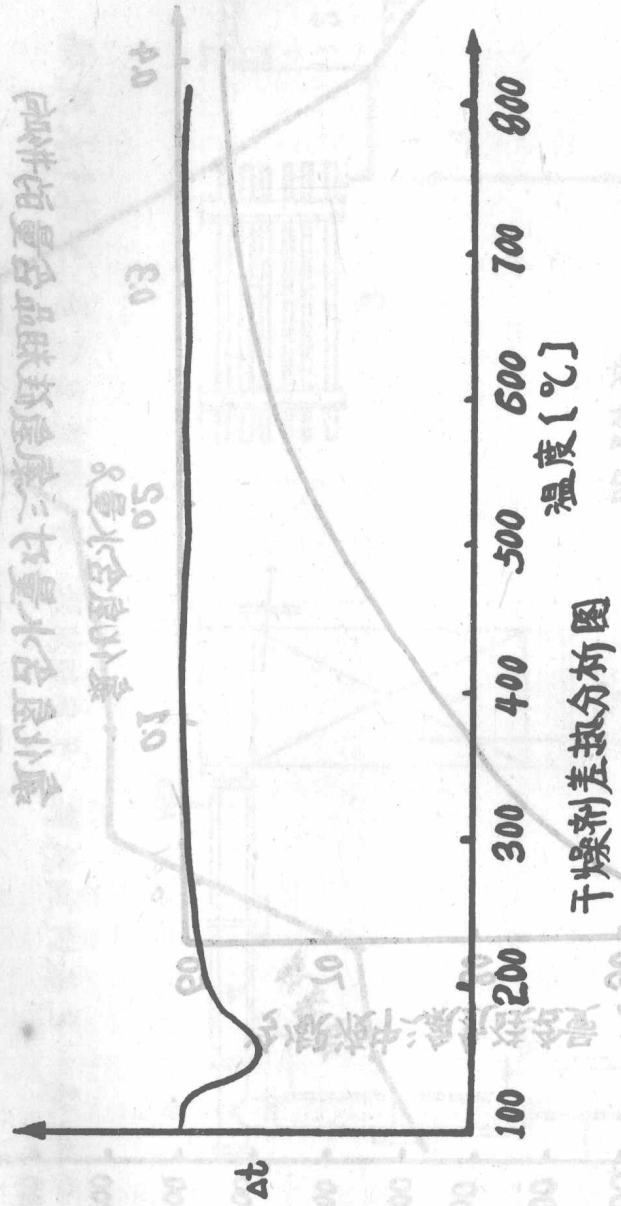


氯化氢含水量对三氯氢硅粗品含量的影响

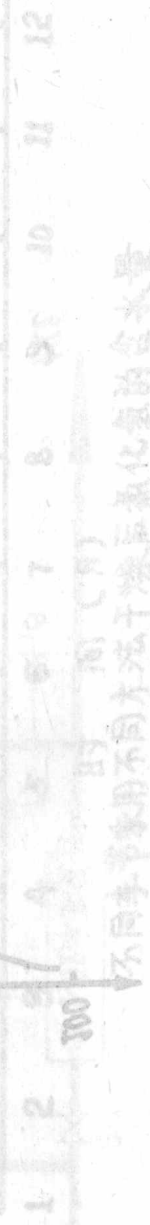
图(三)

含水量 %

图(三)



图(四)



不同含水量用不同方法干燥后氯化亚砷的含水量

图(二)

1. TMI 干燥剂总称
 2. TMI 干燥剂 (小) 称
 3. TMI 干燥剂 (大) 称
 4. TMI 干燥剂 (中) 称
 5. TMI 干燥剂 (特大) 称

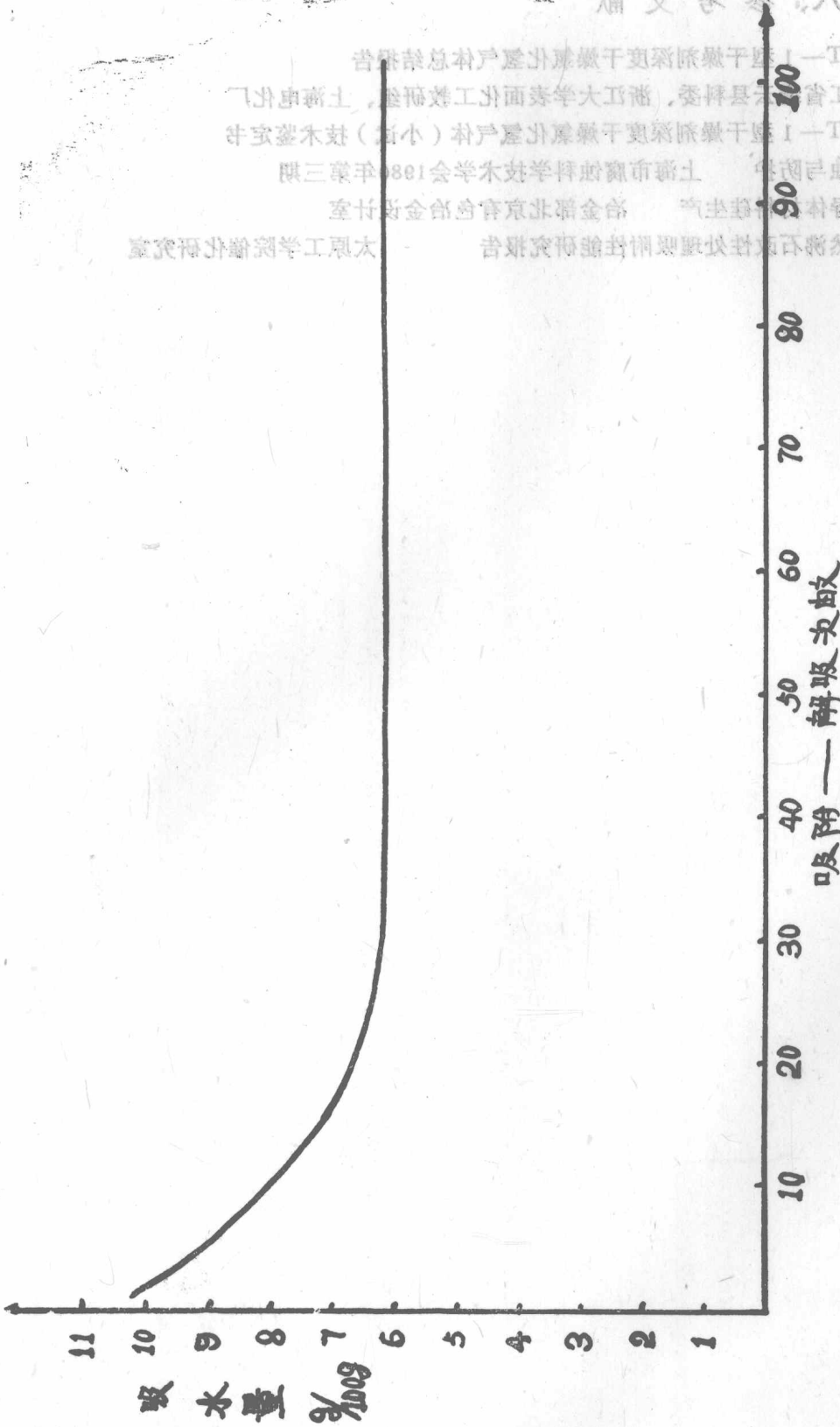


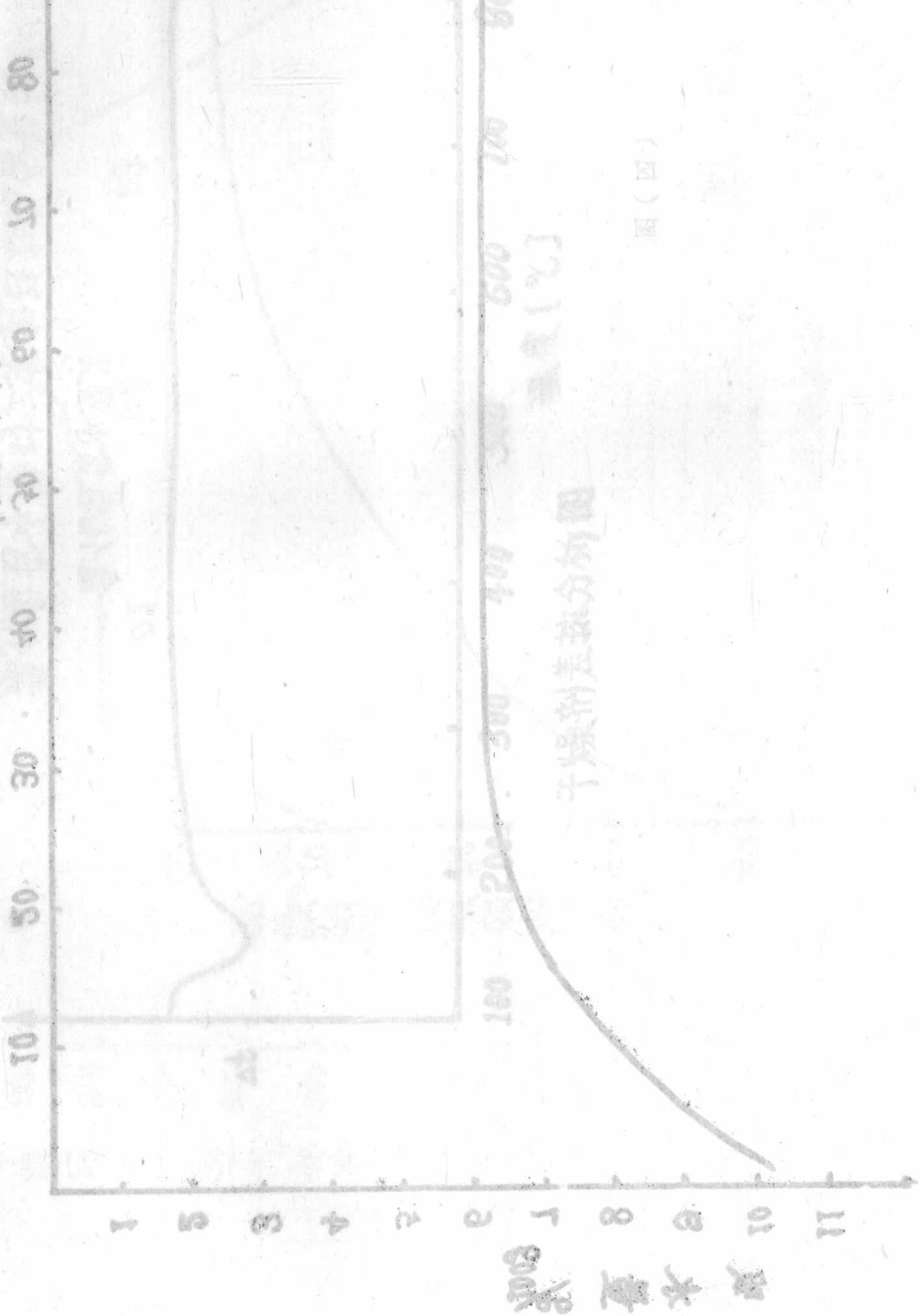
图 (五)

八、参 考 文 献

- 1、JMT-1型干燥剂深度干燥氯化氢气体总结报告
浙江省缙云县科委、浙江大学表面化工教研组、上海电化厂
- 2、JMT-1型干燥剂深度干燥氯化氢气体(小试)技术鉴定书
- 3、腐蚀与防护 上海市腐蚀科学技术学会1980年第三期
- 4、半导体材料硅生产 冶金部北京有色冶金设计室
- 5、天然沸石改性处理吸附性能研究报告 太原工学院催化研究室

图(五)

干燥剂差热分析图



图(四)