

气体纯化

吴彦敏 编

国防工业出版社

A faint, light-colored technical diagram is visible in the lower-left quadrant of the cover. It depicts a gas purification system with several vertical cylindrical vessels connected by a network of horizontal and vertical lines representing pipes. The vessels have various internal structures, possibly representing adsorbent beds or catalysts. The diagram is rendered in a simple, schematic style.

81.25
291

气 体 纯 化

吴彦敏 编

中国工业出版社

内 容 简 介

本书共分十三章，包括电子工业对气体纯度的要求，常用气体(氢、氮、氧、氩)的纯化方法，气体纯化装置的设计，辅助设备，钯合金扩散氢气纯化装置，无热再生气体干燥装置，气体过滤器，高纯气体的输送、分析等。其中重点介绍催化反应法、金属吸气剂法、钯合金扩散法和变压吸附法等气体纯化方法。

本书可供电子、化工、冶金、仪表、国防等工业部门从事气体纯化和净化技术的生产、科研的工程技术人员、大专院校师生以及生产工人们参考。

气 体 纯 化

吴彦敏 编

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社青年厂印装

*

787×1092 1/16 印张13³/₄ 316千字

1983年6月第一版 1983年6月第一次印刷 印数：0,001—3,800册

统一书号：15034·2486 定价：1.45元

前 言

电子工业需要消耗大量的工业气体，例如，电子材料和元器件的生产都需要纯度较高的工业气体。

气体纯度一般以气体中主要组分的含量表示，其等级划分，国内尚没有统一的规定。粗略地说，气体的纯度有普通级（或称工业级）、纯级（或称化学级）、高纯级（或称电子级）数种●。

随着半导体器件和集成电路生产的发展，对各种气体的需要量日益增加，要求气体的纯度也不断提高。当前在制造大规模集成电路的过程中，各种工艺气体的纯度直接影响产品的合格率和可靠性。气体的纯化技术已成为发展电子工业不可忽视的一门技术，对现代化工、冶金、仪表、宇航和原子能工业等部门亦广泛需要。

本书在编写过程中得到许多单位及秦怀洪等许多同志的帮助，最后经陈霖新审阅，在此表示衷心的感谢。

由于高纯气体的提取方法正在不断地发展，再加本人水平有限，本书缺点很多，恳切希望广大读者批评指正。

● 国外分级也多种多样，如有的分为普通级、干燥级、高纯级、零级、科学级、电子级、研究级等。

目 录

第一章 概述	1
第一节 电子工业对气体纯度的要求	1
第二节 常用气体的来源和纯度	4
第三节 气体的物理化学性质	11
第二章 常用气体的纯化方法	17
第一节 化学反应法	17
第二节 选择吸附法	25
第三节 低温精馏法	36
第四节 薄膜扩散法	40
第三章 氢气纯化的方法	49
第一节 催化除氧吸附干燥纯化氢气	49
第二节 钯合金扩散纯化氢气	54
第三节 变压吸附纯化氢气	57
第四节 低温吸附纯化氢气	61
第四章 氮气的纯化	63
第一节 化学除氧和吸附干燥纯化氮气	63
第二节 低温精馏提取高纯氮气	71
第五章 氧气的纯化方法	75
第一节 化学除烃（或除氢）纯化氧气	75
第二节 低温精馏纯化氧气	78
第六章 氩气的纯化方法	81
第一节 用吸气剂纯化氩气	81
第二节 低温精馏（或低温吸附）纯化氩气	86
第七章 气体纯化干燥装置的设计	89
第一节 催化反应器的设计	89
第二节 冷凝干燥器的设计	97
第三节 吸附干燥器的设计	105
第八章 气体纯化装置的辅助设备	117
第一节 水冷却器	117
第二节 电阻加热器	121
第三节 管道、接头和阀	126
第九章 钯合金扩散氢气纯化装置	137
第一节 钯合金扩散室	137
第二节 钯合金扩散氢气纯化装置的工艺流程	147
第十章 无热再生气体干燥装置	151
第一节 无热再生变压吸附的基本原理	151

第二节	无热再生气体干燥工艺	155
第三节	无热再生气体干燥装置的工艺计算	161
第四节	无热再生气体干燥装置的部件	162
第十一章	气体过滤器	166
第一节	一般气体过滤器	167
第二节	气体高效过滤器	171
第三节	测定气体含尘量的方法	178
第十二章	高纯气体的输送	182
第一节	气体的供应方式	182
第二节	高纯气体的输送	188
第十三章	高纯气体的分析	191
第一节	高纯气体中微量水分含量的测定	192
第二节	高纯气体中微量氧含量的测定	199
第三节	气相色谱法测定气体的微量杂质含量	204
第四节	其它微量杂质气体含量的测定方法	210

第一章 概 述

第一节 电子工业对气体纯度的要求

电子工业部门常用的工业气体有氢气、氮气、氧气、氩气和氦气等。除此之外，还有氨、氯化氢、硅烷、磷烷、乙硼烷、砷烷和硒化氢等许多气体。这些气体主要用于反应气、保护气、携带气和稀释气等。

我们知道，一般工业气体的纯度不能满足电子工业的要求。以氢气为例，工业上将水电解制取氢气，其纯度约99.8%，含有氧气、水汽和尘埃等杂质。在电子工业生产过程中，这些杂质大都是有害物质，必须清除。电子工业要求氢气的纯度，一般在99.99%以上，有的甚至超过99.9999%。因此，市售各种工业气体，需进行专门的纯化处理后方能采用。

早在电真空材料和器件的生产过程中，就已十分重视气体的纯化技术。如钨、钼都是电真空器件的重要材料。它们由氧化物用氢气还原得到粉末，再加工制成各种线材和带材。氢气的干燥度越高，还原温度就越低，所得钨、钼粉末的粒度越细。此外，钨、钼都是体心立方结晶的高熔点金属，必须避免氧、氮、碳等杂质元素混入晶格，影响材料的性能。因此，氢气纯度要在99.99%以上。又如电子管的阳极、阴极和栅极等金属零件，都需要经过专门的烧氢处理，除去金属零件表面的有害杂质和氧化层，加速器件的排气过程。所用氢气的纯度要求较高，否则将导致零件表面灰暗，降低阴极发射能力，或者出现零件放气、断丝等情况，缩短电子管的使用寿命。对于各种充气电子管（如氢闸管、离子管和激光管等）的填充气体的纯度，要求则更高。

在半导体材料和器件的制造过程中，对工业气体纯度的要求更严格。由于半导体器件本身就是经“掺杂”制成的（它是在锗、硅或砷化镓等半导体晶片种，局部掺入微量的三价或五价元素形成），因此，要求半导体材料本身和各种气体及试剂的纯度要高，必须严格控制其它杂质元素的掺入。试验证明，在杂质浓度为 10^{16} /立方厘米的P型硅表面上，仅仅沾有 2×10^{11} /立方厘米的一价离子时，其表面就会转为n型。

制造半导体器件和集成电路所需的各种气体，列于表1-1。

氢气常用于硅外延生长和砷化镓外延生长等工艺过程。在硅外延时，由于在高温下氧与硅的亲合力较强，氢气中残留的微量氧和水汽都能与硅作用，生成二氧化硅，影响完整结晶的生长。

研究证明，氢气中含氧量为75ppm时，会生长出质地低劣的多坑外延层，其堆垛层错密度可达 10^5 个/平方厘米，氢气中含水汽量为100ppm（ppm即百万分之一）时，将使外延层变成多晶。气体中水汽含量对半导体材料氧化的影响，列于表1-2。

氢气中如含有微量一氧化碳和二氧化碳都会使衬底氧化，易气相淀积生成多晶硅；如含有微量甲烷，则会生成碳化硅或碳原子，进入外延层，引起星形缺陷；如含有微量氮时对外延无影响，含氮量超过1000ppm时则生成氮化硅针状结构。因此，硅外延时一般要求氢中含氧量小于1ppm，露点低于 -76°C ，即氢气的纯度为99.9999以上。

表1-1 制造半导体器件和集成电路所需的各种气体

气体名称	化学符号	纯度要求(%)	主要用途
氢	H ₂	99.9999	外延生长单晶
氮	N ₂	99.999	扩散掺杂、零件贮存和器件封装
氧	O ₂	99.99	高温氧化
氩	Ar	99.999	单晶炉内保护气和等离子溅射
氦	He	99.999	器件封装检漏
氨	NH ₃	99.999	生长氮化硅
氯化氢	HCl	99.99	硅片高温气相腐蚀
二氧化碳	CO ₂	99.99	生长二氧化硅
硅烷	SiH ₄	99.999	硅外延生长
乙硼烷	B ₂ H ₆	—	P型掺杂
磷烷	PH ₃	99.995	n型掺杂
砷烷	AsH ₃	99.995	n型掺杂
硒化氢	H ₂ Se	99.95	Ⅲ-V族化合物掺杂

表1-2 气体中含水汽对半导体材料氧化的影响

材 料	加工温度(°C)	开始氧化时气体中含水量露点 (°C)
锗 Ge	500	-20
	950	-30
硅 Si	750	-25
	1200	-(35~40)

在砷化镓外延时，要求氢气的纯度更高。据试验证明，在砷化镓液相外延制取激光器过程中，氧化是造成器件性能退化影响寿命的重要因素。当氢中含氧量降至0.03ppm、露点低于-90°C时，器件的寿命可达10⁴小时以上。氢气纯度对砷化镓液相外延的影响，列于表1-3。

表1-3 氢气纯度对砷化镓液相外延性能的影响

氢气来源	杂 质 含 量				载流子浓度 (个/立方厘米)	霍尔迁移率 (微米·平方厘米/伏·秒)
	O ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)	H ₂ O			
			(ppm)	(露点°C)		
钢瓶高纯氢	0.05	0.05	1.4	-74	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵	7×10 ⁴
钽合金扩散氢	0.01	0.06	0.7	-77.7	10 ¹³ ~10 ¹⁴	10×10 ⁴

氮气在制造半导体器件的扩散工艺过程中大量采用，作为液体扩散源的携带气（或气体扩散源的稀释气），并在高温扩散炉内用作器件的保护气。一般要求氮气中杂质氧的含量，应小于1~5ppm，露点低于-70°C，纯度为99.999%以上。高纯氮还在外延、光刻、清洗和蒸发等工序中，作为置换、干燥、贮存和输送用气体。

氧气用于硅片高温氧化生长二氧化硅膜。采用高纯氧气进行干法氧化，具有氧化速度慢、氧化层结构致密、正电荷少、耐压高等优点。对于制造 MOS 场效应器件来说，工作区只在半导体表面下 1 微米范围内，氧化层必须相当致密。一般要求氧气中含烃类杂质小于 1~5ppm。

氩气用于高温下保护单晶硅的生长。氩气中要严格控制氧和水汽等杂质，氮的含量应小于 5ppm，一般采用氩气的纯度为 99.999% 以上。等离子溅射时，要求氩气中含有的氧和二氧化碳都小于 1ppm，露点低于 -70°C 。

随着大规模和超大规模集成电路的发展，要求在面积仅有几平方毫米的芯片上，制作一千至几十万个元件，或一百至一万多个门电路，其芯片上相邻元件的间距和金属化线条的宽度，都达到微米级或亚微米级。因此在大规模集成电路的制造过程中，无论是环境、水质、试剂和各种气体中微小的尘埃颗粒的沾污，都会使其产生针孔、短路和金属离子污染等，使电路性能破坏。故电子工业不仅要求各种工业气体的纯度，而且要求严格的洁净度。一般认为各种工业气体的洁净度，应与环境空气的洁净度同样重要，而且不能低于环境空气的洁净度。为此，要求高纯气体中含尘量（尘埃粒径 ≥ 0.5 微米）应少于 3.5 个/升。

表 1-4~表 1-8 列举一些国外半导体器件和集成电路制造用的各种气体纯度指标，仅供参考。

表 1-4 日本半导体工业用气体纯度

气体名称	纯度(%)	总杂质(ppm)	含氧量(ppm)	含氮量(ppm)	露点($^{\circ}\text{C}$)	含尘量 粒径 ≥ 0.5 微米 (颗/立方英尺)
氢气	99.9999	< 1	< 1	< 1	< -70	< 100
氮气	99.9995	< 5	< 1	—	< -70	< 100
氧气	99.999	< 10	—	—	< -70	< 100
氩气	99.9995	< 5	< 1	< 1	< -70	< 100
干燥空气	—	—	—	—	< -70	< 100

表 1-5 美国电子等级纯度气体的规格^①

气体名称	纯度(%)	杂质 (ppm)							
		O ₂	N ₂	THC ^②	CO ₂	H ₂ O	Ar	H ₂	H ₂ S
氢 (H ₂)	99.9998	0.2	1	0.1	0.1	1	—	—	—
氮 (N ₂)	99.999	1	—	0.2	0.2	1	—	—	—
氧 (O ₂)	99.998	—	20	1	1	3	5	—	—
氩 (Ar)	99.999	1	—	0.2	0.2	1	—	—	—
氦 (He)	99.9995	1	1	0.2	0.2	1	—	—	—
硅烷 (SiH ₄)	99.999	0.5	5	0.2	—	1	—	5	—
磷烷 (PH ₃)	99.999	1	3	3	—	2	—	—	—
砷烷 (AsH ₃)	99.999	1	5	0.5	2	2	—	—	—
硒化氢 (H ₂ Se)	99.999	1	4	0.5	1	1	—	—	0.5
氨 (NH ₃)	99.9995	1	—	1	—	1	—	—	—

① 本表只列出各种气体的电子等级中的一种规格。

② THC表示碳氢化合物。

表1-6 英国氧气公司高纯气体的规格

气体名称	纯度(%)	杂质含量 (ppm)									
		Ar	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	N ₂ O	O ₂	H ₂ O	其它
氩	99.9995	—	< 0.5	< 1.0	< 2.0	< 0.5	< 3.0	< 0.1	< 1.0	< 0.5	< 0.5
氢	99.9995	< 5.0	< 0.5	< 1.0	—	< 0.5	< 5.0	< 0.1	< 1.0	< 1.0	< 1.0
氧	99.995	< 5.0	< 0.5	< 1.0	—	< 0.5	< 15	< 0.1	—	< 0.5	< 1.0
氮	99.9995	< 5.0	< 0.5	< 1.0	< 2.0	< 0.5	—	< 0.1	< 1.0	< 0.5	< 0.5

表1-7 西德林德公司各种气体的规格

气体名称	纯度(%)	杂质含量 (ppm)								
		Ar	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	C _n H _m	H ₂ O	其它	
氩	99.9995	—	—	2	1	—	—	1	—	
氧	99.998	10	—	5	—	0.2	0.2	5	—	
氮	99.9995	3	0.1	—	0.5	—	0.1	2	—	
氢	99.9995	—	—	2	1	—	—	1	1	

表1-8 苏联半导体器件和集成电路用工艺气体的规格

气体名称	杂质 (%)			露点(°C)	一升气体中含有大于0.7微米的尘粒(颗)
	O ₂	N ₂	H ₂ ⁺		
氩气	0.0005	—	0.001	-65	2~3
氩气	0.0005	—	0.001	-65	2~3
氧气	—	2.0	0.001	-65	2~3
氢气	0.0001	—	—	-75	2~3

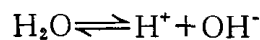
第二节 常用气体的来源和纯度

一、氢气

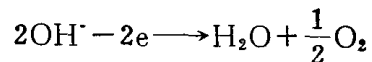
工业上制氢的方法很多,常用的有水电解法、食盐溶液电解法、氨或甲醇分解法和烃类蒸汽转化法等。此外,亦可从合成氨弛放气、石油炼厂尾气和焦炉煤气中提取氢气。近年来正在研究用水直接高温裂解和热化学循环法制取氢气。

1. 水电解法

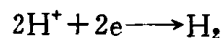
电解水可以同时获得氢气和氧气。其电化学反应式如下



阳极



阴极



电解液采用(30~40)%的氢氧化钾(KOH)或(20~26)%的氢氧化钠(NaOH)溶液。电解制取1立方米氢气和0.5立方米氧气,理论上需要纯水0.805公斤,耗电2.95千瓦小时,但实际上需要纯水约1公斤,耗电4.5~6千瓦小时。此法耗电量较大,所得氢气的纯度较高,一般含氢量可达(99.5~99.8)%。

水电解制氢的工艺流程,如图1-1所示,电解液由碱液拌和箱经碱液泵及碱液过滤器进

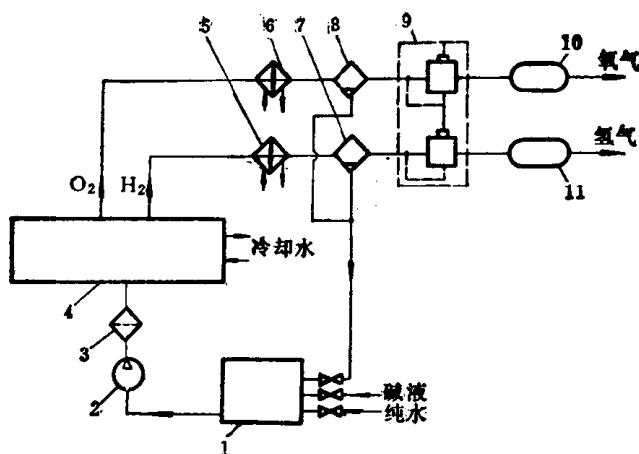


图1-1 常压水电解制氢工艺流程示意图

1—碱液拌和箱；2—碱液泵；3—碱液过滤器；4—电解槽；5、6—冷却器；
7、8—气液分离器；9—压力控制平衡器；10—氧气贮罐；11—氢气贮罐。

入电解槽（电解槽是水电解制氢的主体设备），在直流电的作用下，电解液中的水被分解为氢气和氧气（氢气从阴极逸出，氧气从阳极逸出）。氢和氧分别通过氢、氧冷却器和气液分离器（用水冷却，并使混在气体中的电解液分离，重新流入电解槽中），再进入氢、氧贮气罐。

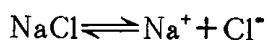
国产的水电解制氢设备的技术性能，列于表1-9。

表1-9 水电解制氢设备的技术性能

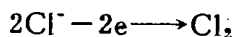
型号		DQ-4	DY-20A	DY-24	DY-30A	SDJ2500-50	DY-125
技术性能	产气量(标准立 方米/小时)						
	H ₂	4	20	25	30	50	125
	O ₂	2	10	12.5	15	25	62.5
纯度(%)	H ₂	99.7	99.7	99.7	99.7	99.8	99.8
	O ₂	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.6
极片数(单极+双极)		2+29	2+19	2+99	2+29	2+49	2+49
工作压力(毫米汞柱)		<10公斤/平方厘米	500~600	<12公斤/平方厘米	500~600	500~600	300~500
工作温度(°C)		60±5	75~85	75~85	75~85	80±5	70~75
极片间电压(伏)		2.3	2.2	2.3	2.2	<2.1	2.2
总电压(伏)		72	42~46	230	63~69	<105	103
直流电流(安)		300	2400	610	2100	2500	6000
电流密度(安/平方米)		1400	1200	1000	1200	2000	1500
电能消耗(千瓦·小时/立方米·氢)		5.5	5.4	5.5	5.4	5.0~5.2	4.8
纯水消耗(升/立方米·氢)		~1.0	~1.0	~1.0	~1.0	~1.0	~1.0

2. 食盐溶液电解法

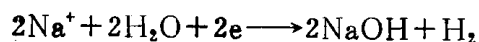
电解食盐溶液制取烧碱(NaOH)的同时，可得氯气和氢气，其电化学反应式如下



阳极



阴极



每生产1吨烧碱(以100%NaOH计算),同时可得氢气(以100%H₂计算)278立方米。用此法所得的氢气含杂质较多,除含有水汽、氧气和氮气外,尚有二氧化碳、一氧化碳和氯气等。表1-10为某厂食盐溶液电解氢中所含的杂质数据。

表1-10 食盐水电解氢中所含的杂质

杂质	H ₂ O	O ₂	CO ₂	CO	Cl ₂	B	P	As
含量(ppm)	饱和	>500	600~800	10~20	0.08	0.4	2.24	0.56

用水银法电解食盐溶液制得的氢气,除含有表1-10所列杂质外,还含有少量汞蒸汽。不同温度下气体中最大的汞含量,列于表1-11。

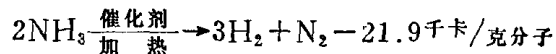
表1-11 不同温度下气体中最大的汞含量

温度(°C)	80	50	30	0	-30
汞含量(毫克/立方米)	1070	118	32	2.4	0.05

因此,市售化工厂食盐溶液电解副产品氢气,需要进行专门的纯化处理后,才能应用于电子工业部门。

3. 氨分解法

在常压下采用催化剂,将氨加热至300°C以上,即能分解生成氢气和氮气。随着温度的升高,分解也越完全。用氨分解法,可得含氢为75%和含氮为25%(体积比)的混合气体。其化学反应式如下



每公斤液氨可制得混合气体2.64标准立方米,其中氢气1.97标准立方米,氮气0.67标准立方米。采用氨分解法,所得的气体含杂质较少(杂质中含水汽约2克/立方米,残余氨约0.01%),如通过分子筛纯化器,气体的露点可降至-60°C以下,残余氨可降至几ppm。因此,它是一种良好的还原性保护气体。可用于有色金属、硅钢、铬钢和不锈钢等金属材料 and 零件的光亮退火、硅钢片的脱碳处理、铜基、铁基粉末冶金烧结、电真空器件的金属零件烧氢处理、半导体器件的保护烧结和封结、钎合金膜扩散纯化氢气的原料气等。

液氨分解制氢装置的工艺流程见图1-2。液氨来自钢瓶,经进氨阀通过氨过滤器除去机

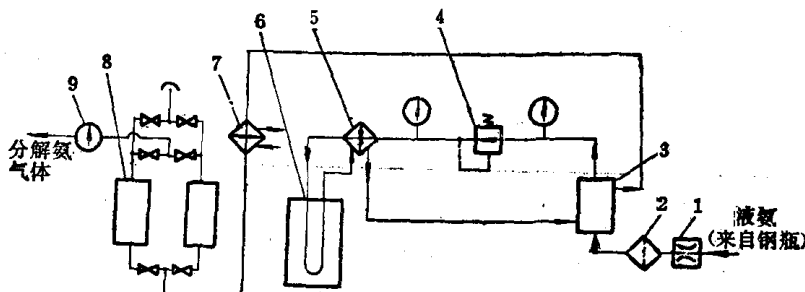


图1-2 氨分解气体发生装置工艺流程图

1—进氨阀; 2—氨过滤器; 3—气化器; 4—减压阀; 5—套管热交换器; 6—分解反应炉; 7—水冷却器; 8—分子筛纯化器; 9—转子流量计。

械杂质, 然后进入气化器被加热转化为气态氨, 再经减压阀使气态氨的压力降低, 并保持恒定。气态氨通过套管热交换器预热后进入分解反应炉, 在反应炉内, 气态氨在催化剂作用下加热分解, 成为氢气和氮气。氨分解气体经套管热交换器和气化器回收热量后, 送水冷却器和分子筛纯化器进行冷却和纯化。最后, 氢、氮混合气体经转子流量计送往使用点。

国内生产的氨分解气体发生装置的主要技术性能, 列于表1-12。

表1-12 氨分解气体发生装置的主要技术性能

型号	产气量 (标准立方 米/小时)	催化剂	工作温度 (°C)	杂质含量		氨耗量 (公斤/ 小时)	电耗量 (千瓦)	水耗量 (吨/ 小时)	重量 (公斤)	外形尺寸 长×宽×高 (毫米)
				残余氨 (%)	水分 露点(°C)					
AQ-5	5	铁催化剂	650	<0.1	<-10	1.90	5	0.1	200	460×700×1470
AQ-20	20	镍催化剂	850	<0.05	<-10	7.60	22.5	0.6	1500	1300×2050×2300
AQ-30	30	铁镍催化剂	780	<0.01	<-40	11.40	34.8	1	2000	2300×1200×2300

用氨分解气体发生装置与变压吸附提纯装置相结合, 可以制取纯度为99.999%的氢气。其流程图见图1-3。

用氨分解气体发生装置与钯合金膜扩散氢气纯化装置相结合, 可以制取纯度为99.9999%以上的氢气, 其流程图见图1-4。

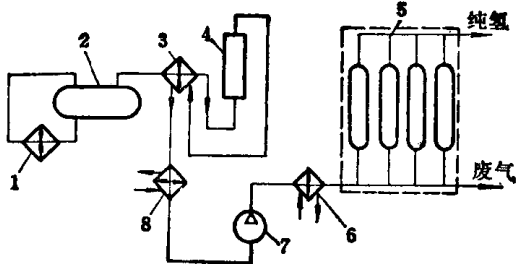


图1-3 氨分解气体经变压吸附提取纯氢
1—加热器; 2—液态氨罐; 3—热交换器; 4—分解
反应器; 5—变压吸附装置; 6、8—冷却器; 7—压
缩机。

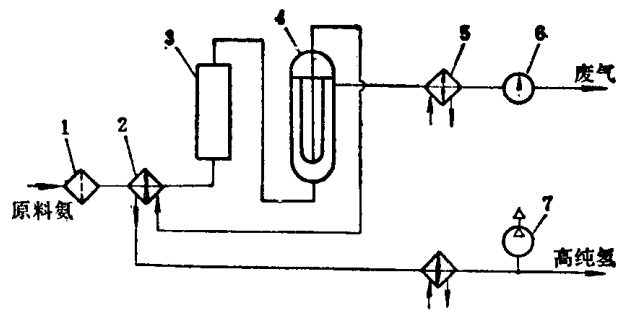
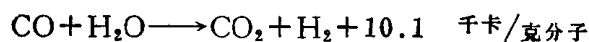
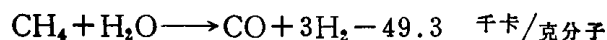


图1-4 氨分解气体经钯扩散提取高纯氢气
1—过滤器; 2—热交换器; 3—氨分解炉; 4—钯合金
扩散纯化器; 5—冷却器; 6—流量计; 7—真空泵。

4. 烃类蒸汽转化法

目前, 烃类蒸汽转化法是制取氢气的主要方法, 具有产量大、成本低的优点, 在氢气纯度要求不严的石油化工生产中大量采用。近年来烃蒸汽转化法与变压吸附法相结合, 可以制取含氢量达(99.9~99.999)%的高纯氢气。

烃类蒸汽转化变压吸附法制取高纯氢气的主要工艺步骤有原料气脱硫、蒸汽转化、高温变换和变压吸附提纯等。其主要过程是甲烷等烃类(如天然气和石油裂化气等)与水蒸汽在镍催化剂的作用下, 转化生成氢气。反应方程式如下



1立方米天然气可转化为4立方米左右干转化气。干转化气的典型组成列于表1-13。其转化条件为: $T = 700 \sim 800^\circ\text{C}$, $P = 5 \sim 30$ 公斤/平方厘米, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3 \sim 5$ 。

表1-13 干转化气的组成

气体名称	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	其它(N ₂ , Ar, He等)
组成(%体积)	74~76	12~16	8~10	1~10	0.2~0.5

如将转化气经高温一氧化碳变换, 可使氢气含量提高到(80~90)%。再经常温变压吸附, 氢气纯度可达到99.9%以上。

转化气通过变压吸附提纯氢气时, 所得弛放气含有氢、甲烷、一氧化碳和二氧化碳等, 可供燃气用。如果要使弛放气具有较高的热值和燃烧温度, 可改变转化工艺条件(如温度、压力和水碳比等), 使转化气含有较高的剩余甲烷和一氧化碳。还可以在工艺流程中除去高温变换过程, 用变压吸附一步净化。

烃类蒸汽转化和变压吸附提纯制氢的工艺流程, 见图1-5。

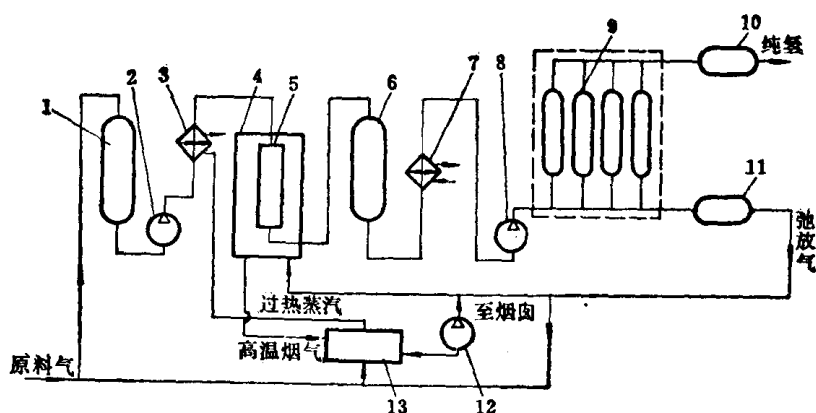


图1-5 烃类蒸汽转化和变压吸附提取纯氢的工艺流程图

1—脱硫塔; 2、8—压缩机; 3—预热器; 4—转化炉; 5—转化管; 6—高温变换塔; 7—冷却塔; 9—变压吸附装置; 10—氢气贮柜; 11—弛放气贮柜; 12—风机; 13—废热锅炉。

二、氮气、氧气和氩气

工业上制取氮气、氧气和氩气, 主要通过空气的深度冷冻分离的方法。此外, 在水电解制氢的同时可得到氧气, 在天然气、合成氨弛放气中可提取氩气等。干燥空气的组成列于表1-14。

表1-14 干燥空气的组成

气体名称	体积(%)	重量(%)	气体名称	体积(%)	重量(%)
氮(N ₂)	78.03	75.6	甲烷(CH ₄)	2.2×10^{-4}	1×10^{-4}
氧(O ₂)	20.93	23.1	氩(Kr)	1.08×10^{-4}	3×10^{-4}
氩(Ar)	0.932	1.286	一氧化二氮(N ₂ O)	1×10^{-4}	1.5×10^{-4}
二氧化碳(CO ₂)	0.03	0.046	氢(H ₂)	0.5×10^{-4}	3.6×10^{-6}
氖(Ne)	$(1.5 \sim 1.8) \times 10^{-3}$	1.2×10^{-3}	氙(Xe)	0.08×10^{-4}	4×10^{-5}
氦(He)	$(4.6 \sim 5.3) \times 10^{-4}$	7×10^{-5}	臭氧(O ₃)	$(1 \sim 2) \times 10^{-6}$	2×10^{-6}

用深冷法分离空气, 首先将空气液化, 再利用空气中各组分的沸点不同, 通过低温精馏塔分离得到氮、氧、氩等。具体生产过程包括压缩、净化、换热、制冷和精馏等步骤。

现以国产 KFS-860 型空气分离装置为例，介绍其工艺流程如下：

如图 1-6 所示，空气自大气吸入，通过空气过滤器除去尘埃等机械杂质后，进入空气压缩机，经三级压缩至 40~50 大气压，然后通过水冷却器和油水分离器，再进入分子筛吸附干燥器除去水分、二氧化碳和乙炔等。干燥净化后的压缩空气，进入热交换器（上）初步冷却后分成两路，一路（约占 70% 的空气）进入活塞式膨胀机，膨胀至 6 大气压，降温后进入精馏塔（下塔蒸发器），另一路（约占 30% 的空气）进入热交换器（下）继续冷

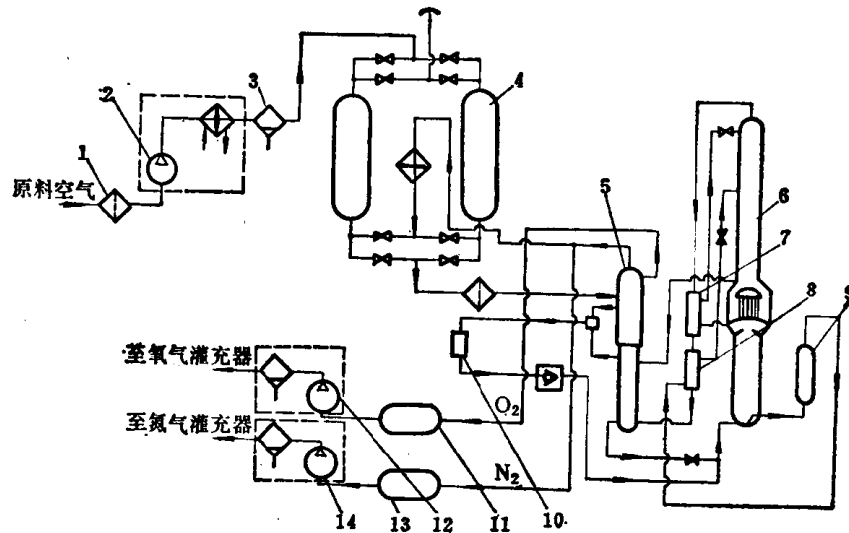


图 1-6 KFS-860 型空气分离装置工艺流程图

1—空气过滤器，2、12、14—压缩机；3—油水分离器；4—分子筛吸附器；5—热交换器；
6—精馏塔；7—液氮过冷器；8—液空过冷器；9—乙炔吸附器；10—膨胀机；11、13—贮气囊。

却，并由节流阀减至 6 大气压后，也进入精馏器（下塔蒸发器）。空气在下塔被预精馏为液氮和富氧液态空气。液氮经液氮过冷器后节流，送至上塔顶部作上塔回流液。液态空气经乙炔吸附器和液态空气过冷器后节流，送至上塔中部进行再次精馏。最后，在精馏塔上塔塔底和塔顶分别获得氧气和氮气。由精馏塔出来的氧气和氮气，分别通过热交换器回收冷量，复热后进贮气囊。再用氧气压缩机增压至 150 大气压，充灌气体钢瓶。

在空气分离装置上提取氩气的方法，一般由精馏塔的氩馏分通过粗氩塔分离，得到含氩 98% 左右的粗氩。再经催化剂除氧和精馏除氮，即可得到含氩 99.99% 以上的精氩。现以 YFS-2.5 型制氩装置的工艺流程为例，说明如下：

如图 1-7 所示，把双级精馏塔上塔的氩馏分（约含氩 10%）引入粗氩塔底部，取一部分液态空气通过节流阀，引入粗氩塔塔顶冷凝器作为冷源，使氩馏分在粗氩塔中提纯至含氩 98% 左右的粗氩（粗氩中约含氧 1~2%，氮 0~1%）。

自粗氩塔塔顶出来的粗氩，根据其含氧量加入适量的氢气，通过活性氧化铝镀钨催化剂脱除粗氩中的杂质氧。然后用氩压缩机增压，并通过分子筛吸附器除去水分，再经热交换器和节流阀降温后送精氩塔，以液氮为冷源，通过精馏除去粗氩中的氮和氢等。纯氩可从精氩塔下部得到，经热交换器回收冷量，复热后导入精氩柜。由膜式压缩机增压至 150 大气压，充灌气体钢瓶。

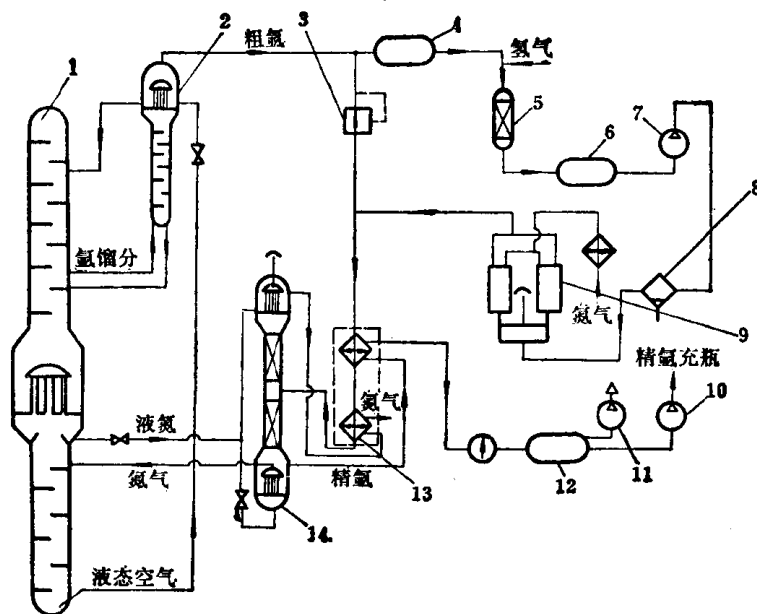


图1-7 YFS-2.5型制氮装置工艺流程图

1—双级精馏塔；2—粗氮塔；3—减压阀；4—平衡罐；5—催化除氧器；6—粗氮气柜；7—氮压缩机；8—气水分离器；9—吸附干燥器；10—膜式压缩机；11—真空泵；12—精氮气柜；13—热交换器；14—精氮塔。

国产中、小型空气分离设备的主要规格，列于表1-15。

表1-15 中、小型空气分离设备的技术性能

型号	名称	特点	产气量(标准立方米/小时)		纯度 (%)	
			O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
KFS-120	空气分离设备	高压，一次节流液化循环	18	75	99.0	99.9
KFZ-300	空气分离设备	中压，带活塞式膨胀机液化循环	50	200	99.2	99.95
KFS-860			150	600	99.2	99.95
KFZ-1800	空气分离设备	中压，透平膨胀机液化循环	300	300	99.5	99.99
YDS-4	液氮机	中压，带回热式制冷	液氮产量	4	液氮纯度	99.5
YDS-20	液氮机		(升/小时)	20	(%)	99.5
11-80	制氮设备	高压，带活塞式膨胀机液化循环	液氮产量	14	液氮纯度	99.0
11-800			(公斤/小时)	140	(%)	99.0
YFS-2.5	制氮设备	催化除氧，低温精馏除氮	氮气产量 (标准立方米/小时)	2.5	氮气纯度 (%)	99.99

目前，国内市售各种常用工业气体的规格，列于表1-16~表1-23。

表1-16 氢气(水电解法)质量指标

指标名称	含量
氢(体积%)	99.5~99.8
氧(体积%)	< 0.5
水分	饱和

表1-17 氧气(暂行)质量标准①

指标名称	一级	二级	三级
氧含量 (%)	≥99.5	≥99.2	≥98.5
水分含量(毫升/瓶)	≤10	≤10	≤10

① 本表指标主要按焊接、切割用氧制定。

表1-18 高纯氧气质量指标

项 目	O ₂ (%)	N ₂ (ppm)	Ar (ppm)	CH ₄ (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)	露 点 (°C)
指 标	99.99~99.998	≤20	<10	<5	<0.5	<1.0	-70

表1-19 氮气(暂行)质量标准

指 标 名 称	一 级	二 级
氮含量(按体积%)	≥99.5	≥98.5
氧含量(按体积%)	≤0.5	≤1.5
水分含量(毫升/瓶), 150大气压, 室温	≤200	≤200

表1-20 纯氮(暂行)质量标准

指 标 名 称	含 量
氮 (体积%)	≥99.99
氧 (体积%)	≤0.01

表1-21 高纯氮气质量指标

项 目	N ₂ (%)	O ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppm)	H ₂ O (ppm)
指 标	99.999	<2	<5	<1	<1	<3

表1-22 纯氩(暂行)质量标准

指 标 名 称	一 级	二 级
氩含量(体积%)	≥99.99	≥99.96
氮含量(体积%)	<0.01	<0.035
氧含量(体积%)	<0.0015	<0.003
氢含量(体积%)	<0.0005	<0.001
总碳含量(包括C _n H _m 、CO ₂ 、CO等)(体积%)	<0.001	0.0015
水分含量(毫克/立方米)	<30	<50

表1-23 高纯氩(暂行)质量标准

指 标 名 称	含 量
氩(体积%)	≥99.999
氮(体积%)	<0.0005
氧(体积%)	<0.0001
氢(体积%)	<0.0001
二氧化碳(体积%)	<0.0001
碳氢化合物(体积%)	<0.0001
水分(毫克/立方米)	<1

第三节 气体的物理化学性质

氢、氮、氧和氩在常温、常压下都是无色、无臭、无味的气体。

氢(H₂)是还原性气体。位于元素周期表第一位,是宇宙间最轻的元素,比空气轻14.38倍。在标准大气压下,氢的沸点为-252.5°C,熔点为-259.14°C。氢的导热性较好,导热系数比空气大7倍。氢在水中溶解度较小,0°C时1体积水内仅能溶解0.02体积的氢气。氢的渗透性较强,在常温下可以透过橡皮管和乳胶管。在高温下可以透过钨、铂、镍、铁和铜等金属薄膜。

氢具有较强的还原性,在高温下氢能从金属氧化物中夺取氧,使金属氧化物还原成金属。金属和合金在高温下经过氢气处理,可以除去磷、硫、氧、氮和碳等杂质。因此,工业上广泛采用氢气作为还原气和保护气。

氢与氧混合后易爆炸,其爆炸极限(体积)为:上限94.0%,下限4.0%。氢与空气的爆炸极限为(体积):上限74.5%,下限4.0%。

氮(N₂)是惰性气体。比空气略轻,在标准状态下,1立方米氮气重1.251公斤。在