

聚丙烯腈基碳纤维生产废气治理工程案例分析

莫建红, 张文斌

(广州市环境保护技术设备公司, 广东 广州 510030)

[摘 要] 针对聚丙烯腈基碳纤维生产废气温度较高的特点, 本文介绍了一种因地制宜的处理技术工程案例, 监测结果表明, 该技术运行稳定可靠, 废气中各污染指标均能达到排放要求, 且充分利用了废气本身的热量, 达到了节能的目的, 是一种值得借鉴和推广的处理技术。

[关键词] 聚丙烯腈基碳纤维; 废气治理

[中图分类号] TQ

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2014)14-0159-02

Analysis of PAN Based Carbon Fiber Production Waste Gas Treatment Project

Mo Jianhong, Zhang Wenbin

(Guangzhou Environmental Protection Technology & Equipment Company, Guangzhou 510030, China)

Abstract: According to the characteristics of the high temperature of the exhaust gas of PAN based carbon fiber production. The paper introduced a proper processing technology of engineering case. The monitoring results show that, the technology is stable and reliable, the exhaust gas pollution index can reach the discharge requirements, and we can make full use of the exhaust heat of the system, to achieve the purpose of energy conservation, so it is a technology that is worth learning and promotion.

Keywords: PAN based carbon fiber; waste gas treatment

某公司以高纯聚丙烯腈原丝为原料, 经氧化、碳化加工成 PAN 基碳纤维, 在生产过程中发生一系列氧化脱氢、氧化、环化、裂解、交联缩聚等复杂的化学反应^[1], 并产生大量废气, 如氰化氢 (HCN)、氨气 (NH₃)、一氧化碳 (CO)、焦油等有毒有害物质, 特别是 HCN, 属于无机剧毒物质, 长期吸入低体积浓度的 HCN 将导致神经衰弱、皮疹等症状。针对废气温度较高的特点, 在充分论证与借鉴经验的基础上, 该公司采用了直接焚烧→冷却(余热利用)→碱液吸收等技术和措施, 实现了节能、环保双达标的目标。

1 聚丙烯腈基碳纤维生产工艺及废气排放情况

碳纤维作为一种新型材料, 具有质轻、高强度、高模量、耐高温、耐腐蚀、抗蠕变、导电、传热、化学稳定性好、热膨胀系数低等优良性能, 因此它既可以作为结构材料的增强基承载负荷, 即作为高性能复合材料的增强材料, 又可作为功能材料广泛应用于航空航天、建筑、体育、汽车、医疗等领域。目前工业生产中主要采用聚丙烯腈(PAN)纤维、沥青纤维或粘胶纤维为原丝来生产碳纤维。由 PAN 原丝能制得高性能碳纤维, 且生产工艺较其他方法简单, 产品的力学性能良好, 因而得到迅速的发展。

其生产工艺如图 1。

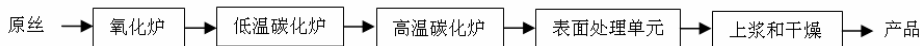


图 1 聚丙烯腈基碳纤维生产工艺流程

Fig.1 The process of PAN based carbon fiber production process

将 PAN 原丝放置在退丝架上, 然后送入氧化炉通入热空气进行不燃化处理, 制得预氧丝。再连续通过低温碳化炉和高温碳化炉进行碳化处理制得碳纤维。碳化处理过程是在氮气保护、绝氧状态下进行, 然后再进入表面处理系统。表面处理系统由表面处理槽、水清洗槽、干燥器组成, 表面处理采用阳极电解氧化法, 电解质采用含量为 5% 的碳酸氢铵溶液, 碳酸氢铵溶液易分解产生 NH₃ 和 CO₂。碳纤维表面通过氧化引入了含氧官能团, 使碳纤维表面官能团发生变化。经表面处理后的碳纤维用水进行清洗, 烘出水分送至上胶系统。先进行上胶、再通过干燥去除水分, 最后通过络筒机卷绕制成产品^[2]。

在氧化炉内发生脱氢、氧化、环化反应, 温度约为 220~280℃, 产生少量的 HCN、NH₃; 低温碳化炉内温度约为 500~600℃, 高温碳化炉内温度约为 800~900℃, 产生废气中含有大量的 C₆H₆、N₂ 和少量的 HCN、NH₃、CO 以及微量的焦油、H₂O, 表面处理单元产生废气温度为常温, 主要含有 NH₃、CO₂、H₂O。

2 废气处理方案及分析

由于氧化炉废气、低温碳化炉废气和高温碳化炉废气温度较高, 且含有剧毒物质 HCN, 故直接引入焚烧炉进行焚烧^[3], 焚烧后尾气经换热后, 再进入喷淋塔进行喷淋吸收, 而表面处理单元废气温度为常温, 且不含 HCN, 含有污染物 NH₃ 为易溶气体, 故直接引入喷淋塔进行喷淋吸收后达标排放。

2.1 设计风量、初始浓度及排放标准

该公司根据生产情况设计氧化炉废气为 7500Nm³, 低温碳化炉废气、高温碳化炉废气总风量为 500Nm³, 表面处理单位废气量为 4000Nm³。根据环评批复, 项目废气执行广东省地方标准《大气污染物排放限值》第二时段二级标准及《恶臭污染物排放标准》,

废气原始污染物含量及排放标准如表 1 所示。

表 1 废气原始污染物含量及排放标准

Tab.1 The exhaust gas pollutant emission standards and the

项目	original content	
	HCN	mg·m ⁻³ NH ₃
原始浓度	214.48	57.063
排放标准	0.875	1.170

2.2 处理工艺及说明

本项目废气处理采用如图 2 工艺。

系统主要包括焚烧炉、换热器 1、换热器 2、喷淋塔、烟囱及相关风机、管件、管道、喷淋设施及自控系统等。低温碳化炉和高温碳化炉废气汇合后由保温管道由炉体前端上部直接进入炉体内; 氧化炉废气在进入炉体前先通过换热器 1 加热后由炉体切线方向送入炉内, 以达到最大混合效果。柴油(辅助燃料)由炉体前端下部通过燃烧机送入炉体内, 燃烧机自带自动感应装置和自动点火装置。主体炉设温度和压力感应器, 其信号与在线监测信号反馈至中控 PLC 自动调节相关设备动作, 以保证主体炉内温度、压力和烟气最终处理效果满足设定的要求。

为降低能耗, 主炉体后为预热器 1 和预热器 2, 分别预热氧化炉废气和氧化炉所需的空气。预热器为气气换热器, 预热器 1 加热氧化炉的废气由 260℃ 加热到约 450℃ 作为主体炉助燃空气, 以提高系统的热效率, 减小了燃油的消耗, 降低了单位处理成本。预热器 2 加热空气由室温加热到约 65℃ 提供给氧化炉生产所需, 以便进一步降低烟气温度, 提高整个系统的热效率, 降

[收稿日期] 2014-06-23

[作者简介] 莫建红(1982-), 女, 湖南益阳人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事废气、废水污染治理方面的工程设计及技术研究。

低能耗。

烟气最后和表面处理单元废气一起进入喷淋塔进一步吸收净化达标后经烟囱排入大气。喷淋塔中废水进入废水处理设施循环

使用,并定期更换,更换下来的含氰废水委托有资质单位进行处理。

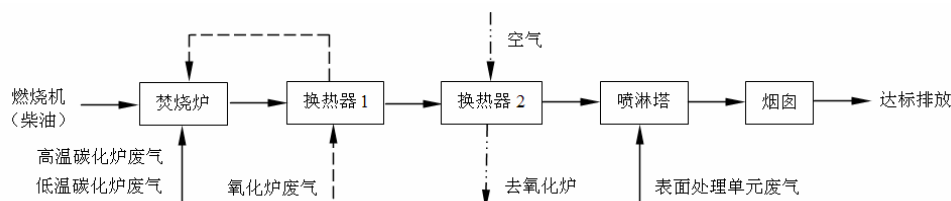


图 1 聚丙烯腈基碳纤维生产废气处理工艺流程

Fig.1 PAN based carbon fiber production process of waste gas treatment

2.3 主要设备型号规格

废气处理系统主要设备型号规格如表 2 所示。

表 2 主要设备型号规格

Tab.2 The main equipment specifications

序号	名称	型号、规格	材 料	数量	单位	备注
1	焚烧炉	炉膛直径 D=1.8 m, 长度 L=6.0 m	外墙用优质碳钢,炉墙包括保温层和耐火层	1	套	炉膛中心温度 850,停留时间约 2 s
2	换热器 1	换热面积 173 m ²	主体为碳钢,换热管为 304 不锈钢	1	套	
3	换热器 2	换热面积 116 m ²	主体为碳钢,换热管为 304 不锈钢	1	套	
4	离心风机 1	W4-68N11.2-55W		2	台	耐温: 450 1 用 1 备
5	离心风机 2	68-NT No. 6.3C		2	台	1 用 1 备
5	燃烧机	TBG85PN		2	台	1 用 1 备
6	喷淋塔	Φ1.6×4.5 m	碳钢	1	套	
7	喷淋水泵	Q=120 m ³ /h, H=12 m		2	台	1 用 1 备
8	烟囱	总高 35 m	不锈钢	1	套	
9	氰化氢在线监测系统			1	套	
10	氨气在线监测系统			1	套	
11	自动控制系统			1	套	

2.4 处理效果分析

该废气处理工程 2013 年 5 月完工并进行调试,分别对 HCN

在焚烧后管道和烟囱位置进行了采样监测,对 NH₃ 在烟囱位置进行了采样监测,具体情况如表 3 所示。

表 3 废气处理系统各项指标的监测结果

Tab.3 The indicators' monitoring results of exhaust gas treatment system

项目	第一时段	第二时段	第三时段	平均值
HCN (mg/m ³)				
焚烧后管道	6.434	7.507	6.825	6.892
烟囱	0.758	0.823	0.726	0.769
NH ₃ (mg/m ³)				
烟囱	0.982	1.054	0.995	1.010

由以上监测数据计算可知,焚烧对 HCN 的去除率约为 96.8%,喷淋系统对 HCN 的去除率约为 88.8%,NH₃ 的综合去除率约为 98.2%,均满足排放要求。

3 结论

聚丙烯腈基碳纤维生产废气适合采用直接焚烧→冷却(余热利用)→碱液吸收的工艺进行处理,一方面,通过两级换热器,充分利用了焚烧尾气余热,既使氧化炉生产用空气进行了预热,也使氧化炉产生废气温度进一步提高,从而减少了柴油的消耗,达到了节能的目的;另一方面,采用直接焚烧法能彻底烧除分解废气中的 HCN、NH₃ 及少量 CO、低分子碳氢化合物等,去除效率高,而后续喷淋法则利用了 HCN、NH₃ 易溶的特性,及表面处理单元废气温度较低且不含 HCN 的特点,进一步保障了废气稳定达标排放。

参考文献

- [1]王延相,王成国,马勇,等.聚丙烯腈基碳纤维的组织结构演变过程研究[J].功能高分子学报,2003,16(1):85-90.
- [2]屈岚.聚丙烯腈基碳纤维生产工艺的研究[J].轻纺工业与技术,2011,40(2):16-18.
- [3]刘礼华,季春晓.聚丙烯腈基碳纤维生产中氰化氢废气的脱除方法[J].石油化工技术与经济,2011,27(1):41-45.

(本文文献格式:莫建红,张文斌.聚丙烯腈基碳纤维生产废气治理工程案例分析[J].广东化工,2014,41(14):159-160)

(上接第 164 页)

- [5]火力发电厂化学设计技术规程. DL/T 5068-2006.
- [6]赵莹.全膜法水处理工艺在火力发电厂循环水排污水回用方面的应用[J].电力设备,2006,7(8).
- [7]尹连庆,关新玉.石灰软化法处理循环冷却水系统排污水,工业用水与废水,2005,36(4).
- [8]梁建瑞.超滤-反渗透膜组合工艺处理电厂循环排污水.水处理技术,2006,06.

2006, 06.

(本文文献格式:刘万兵.超滤、反渗透在循环冷却塔排污水处理中的应用[J].广东化工,2014,41(14):163-164)