

石油化工技工学校统编教材

腈纶生产工艺学

杨爱云 编

中国石化出版社

前 言

腈纶是当今世界上合成纤维生产中得到重点发展的三大品种之一。我国在合成纤维工业的发展战略中,也将加速发展腈纶提到了重要的位置。为了培养一支适应腈纶发展需要的技术工人队伍,中国石油化工总公司人事部组织编写了《腈纶生产工艺学》教材,供技工学校专业课教学使用。

本书结合我国腈纶生产的实践,详细介绍了硫氰酸钠一步法聚合、湿法纺丝的基本原理、工艺流程和设备,并扼要阐明了我国最新引进的腈纶两步法聚合、干法纺丝工艺和腈纶膨体毛条的制备。

本书由杨爱云主编。在编写过程中得到了中国石油化工总公司人事部培训处、上海石油化工总厂技校、高桥石油化工公司化工二厂技校、辽阳石油化纤公司技校、兰州化学工业公司等单位的大力支持和帮助,李玲娣、王仁宝、傅强等同志在审定过程中提出了许多宝贵意见,在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中缺点错误在所难免,恳请读者予以指正。

编 者

目 录

第一章 概述	1
第一节 纤维的分类	1
第二节 合成纤维发展概况	3
第三节 合成纤维生产的一般原理和方法	10
第四节 化学纤维主要品质指标的意义及其表示 方法	17
第五节 腈纶纤维的性能、用途及生产方法概述	34
第二章 硫氰酸钠法生产腈纶的单体和几种主要化工 原料	44
第一节 主要单体的合成及性质	44
第二节 其它化工原料	51
第三章 丙烯腈聚合和原液处理	56
第一节 聚合原理	56
第二节 聚合工艺流程概述	65
第三节 聚合工艺和设备	69
第四节 脱单体	95
第五节 原液处理	101
第六节 聚合工段对防火、防爆、防毒的特殊 要求	107
第四章 纺丝工艺及设备	112
第一节 纺丝工艺及流程概述	112
第二节 纤维的成形	114

第三节	纤维的拉伸	121
第四节	纺丝机及其主要附件	130
第五章	纤维的后处理及设备	139
第一节	纤维的水洗和上油	139
第二节	纤维的干燥	147
第三节	纤维的热定型、卷曲和切断	157
第六章	溶剂的回收和净化	172
第一节	回收溶剂的蒸发	174
第二节	回收溶剂的净化	191
第三节	溶剂的萃取净化	205
第七章	腈纶二步法生产技术简介	223
第一节	腈纶干法纺丝技术	223
第二节	腈纶二步法聚合湿法纺丝工艺	242
第三节	腈纶几种主要工艺技术路线的特点	247
第八章	腈纶膨体毛条生产概述	253
第一节	腈纶膨体毛条的制备原理和用途	253
第二节	腈纶膨体毛条制备的工艺流程及设备	255
第九章	含氰(腈)废水的处理	267
第一节	生化处理法	268
第二节	其它处理方法	277
参考文献		279

第一章 概 述

第一节 纤维的分类

一、纤维和纺织纤维

从形状上说，所谓纤维乃是一种比较柔韧的细而长的物质。一般纤维的直径为10~100微米，而长度为直径的1000倍以上，供纺织用的纤维通称为纺织纤维。

二、纺织纤维的分类

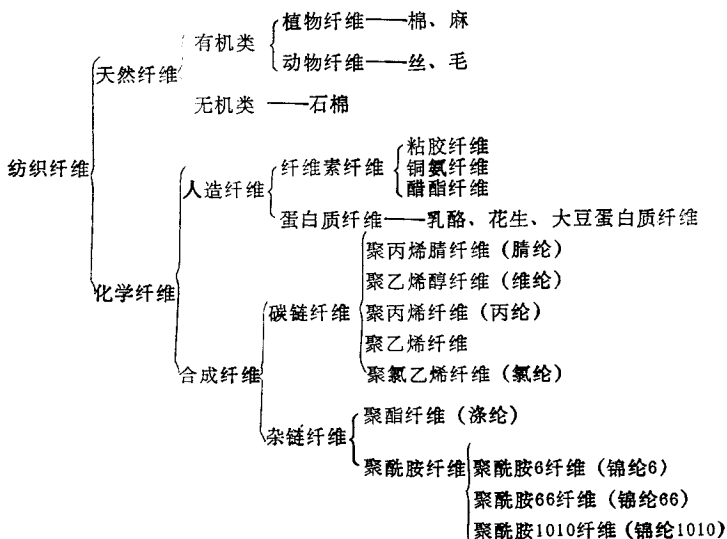
纺织纤维根据其来源不同，可分为天然纤维和化学纤维两大类。

天然纤维是在自然界生长成形的。如羊毛是从动物获得的纤维；棉花是从植物获得的纤维；石棉则是从矿物中获得的纤维。上述几种纤维均属天然纤维范围。

化学纤维是指经过人工化学加工制成的纤维。它又可按其所用的高分子物的来源不同，分为人造纤维和合成纤维两大类。人造纤维是由天然的高分子物经化学加工并纺制而成的纤维。例如：粘胶纤维，是用天然的高分子物——纤维素为原料，经过一系列加工之后制成的纤维。而合成纤维是先经人工将低分子物合成高分子物，然后再纺制成纤维。例如：涤纶纤维是利用石油或煤为基本原料，通过有机合成方法制成对苯二甲酸双羟乙酯（低分子物），再经缩聚得到聚对苯二甲酸乙二酯（高分子物），然后纺制成的纤维。

目前，随着科学的发展，纺织纤维的品种日益增多，现

将主要的纺织纤维分类介绍如下：



化学纤维由于不同的结构与加工方式，可按几何形状分为长丝、短纤维、变形丝、异形纤维和复合纤维等。

化学纤维加工后不经切断的纤维称长丝，亦可以切断成各种长度规格的短纤维。根据短纤维的粗细和长度的不同，短纤维可分为棉型、毛型和中长纤维。

经过变形加工的化学纤维丝或化学纤维纱称为变形丝或变形纱。最常见的有高弹锦纶丝、低弹涤纶丝和腈纶膨体纱等。

化学纤维又可按用途分成普通纤维和差别化纤维两种。普通纤维是指产量高的大品种纤维，如粘胶、涤纶、锦纶、腈纶等。差别化纤维是指满足特殊需要而生产的纤维，它通常在某一方面具有独特的性能，如抗静电纤维、阻燃纤维、

高吸湿纤维、高收缩纤维等。

第二节 合成纤维发展概况

一、世界合成纤维工业发展情况

1913年以氯乙烯为基本原料的聚氯乙烯纤维研制成功，这是第一种人工合成的纤维。但正式投入大规模工业生产的是锦纶66，它是在1935年由卡洛泽斯研究成功，于1939年正式生产的，由此开始形成了合成纤维工业。以后陆续研制并投入生产的品种为锦纶6纤维（1943年），腈纶纤维和维尼纶纤维（1950年），聚酯纤维（1953年），聚丙烯纤维（1957年）等。近年来，随着合成纤维工业的飞速发展，为了增加合成纤维品种及制备具有特种性能的纤维，世界各国都积极研制新品种和对老品种进行变性处理。其发展趋势大致表现为品种的差别化和纤维材料化、功能化、工艺的高效化和生产的弹性化四个方面。据估计，美国、日本、德国等，到2000年将有20~30%的合成纤维转为功能性纤维。

概括起来，从1939年迄今，合成纤维生产的五十余年的历史，其发展可分为四个阶段：

第一阶段：1939~1950年主要发展聚酰胺类纤维，同时集中探索新的成纤高聚物。

第二阶段：1950~1956年聚酰胺类纤维以外的主要合成纤维（涤纶和腈纶）问世，并实现了工业化。

第三阶段：1956年~迄今，发展第二代合成纤维——改性纤维。

第四阶段：1960年~迄今，发展差别化纤维。

与此同时，合成纤维产量及组成比例的变化详见表1-1、表1-2及表1-3。

表 1-1 近年世界合成纤维产量 (千吨)
(除聚烯烃纤维)

年 份 品 种	1960年	1965年	1970年	1975年	1980年	1985年	1989年
聚 酯	123	457	1645	3367	5127	6558	8431
聚酰胺	407	1023	1903	2488	3151	3397	3789
聚丙烯腈	109	401	999	1388	2057	2411	2352
其 它	64	91	149	108	138	149	145
合 计	703	1972	4695	7351	10473	12515	14717

表 1-2 世界合成纤维构成百分比 (%)

年 份 品 种	1970年	1975年	1980年	1985年	平 均
涤 纶	35	46	49	50	45
锦 纶	41	34	30	29	33.5
腈 纶	21	19	20	20	20
其 它	3	1	1	1	1.5
合 计	100	100	100	100	100

六十年代中, 合成纤维产量平均每年增长20%, 1970年达469.5万吨, 到1978年约 1000 万吨。1978年世界化学纤维

总产量已达1360万吨，超过世界上棉花总产量。而合成纤维产量又占化学纤维总产量的73%。由此可见，合成纤维在纺织纤维中所占的主要地位。

表 1-3 1988年世界三大合纤品种产量 (万吨)

国家或地区	涤 纶		锦 纶		腈 纶	
	产 量	±%	产 量	±%	产 量	±%
西 欧	97.6	+5	67.0	+2	90.5	-2
东 欧	76.6	+4	69.4	+2	27.4	+1
北 美	73.5	+4	127.8	-1	26.7	±0
拉丁美洲	13.2	+2	17.0	-3	17.9	-1
日 本	62.2	+3	28.2	+1	39.8	-2
中 国	70.5	+14	10.0	+25	8.5	+13
亚洲其它国家	250	+10	47.6	+9	35.1	+2
非洲和大洋洲	14.4	+3	6.4	+3	1.7	-15
总 计	788	+7	373.4	+2	247.6	+6

合成纤维虽然品种繁多，比较重要的有30~40种，但从性能、应用范围和技术成熟程度来看，在世界合成纤维工业中得到重点发展的还是聚酰胺纤维、聚酯纤维和聚丙烯腈纤维三大类。这三类纤维的产量约占合成纤维总产量的95%以上。从表1-1中可看出，聚酰胺纤维在七十年代以前产量占首位，但到1972年聚酯纤维的产量已遥遥领先。其主要品种的结构及商品名称详见表1-4。

合成纤维产量、品种能够迅速发展的主要原因是：

①原料来源丰富易得 合成纤维的原料和中间体可以因地制宜地采用各种有机合成的方法制备，基本原料为煤、石

表 1-4 合成纤维的主要品种

类别 (学名)	单 体	主要重复单元的化学式	商品名称
聚酰胺纤维 聚酰胺-6	己内酰胺	$-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$	锦纶、尼龙-6 卡普纶、贝纶等
聚酰胺-66	己二胺、己二酸	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	尼龙-66、阿尼特
聚对苯二甲酸 乙二酯纤维	对苯二甲酸或对 苯二甲酸二甲酯、 乙二醇或环氧乙 烷	$ \begin{array}{c} \text{—C—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{—C—O—} \\ \text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—} \end{array} $	涤纶、特丽纶、 达克纶、拉芙柔 等
聚丙烯腈纤维	除丙烯腈外，第 二、三单体主要 有丙烯酸甲酯、 甲基丙烯酸甲酯、 苯乙烯磺酸钠、 甲基丙烯磺酸钠、 亚甲基丁二酸	$ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CN} \end{array} $ (共聚结构未表明)	腈纶、奥纶、阿 克列纶、克列丝 纶、开司米纶等
聚乙烯醇缩甲 醛纤维	醋酸乙烯酯	$ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array} $ (缩醛化后结构未表明)	维纶、维尼纶、 库拉纶、维纳尔
聚丙烯纤维	丙 烯	$ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	丙纶、梅拉克纶、 帕纶

油和天然气。而且随着近代化学工业，特别是石油化工及高分子合成工业的发展，其资源正在不断地扩大，进一步促进了合成纤维工业的迅速发展。

②合成纤维具有优良的使用性能，用途广泛。在民用方

面，合成纤维具有强度高、质轻、弹性好、易洗快干、保暖性优良、不易霉蛀等特点，它可以纯纺也可以与其它纤维混纺、交织。此外，合成纤维还随着品种不同各自具备独特的优异性能。如锦纶耐磨性特别好，用锦纶制成的袜子使用寿命比棉纱袜子长3~4倍；涤纶织物的洗可穿性能特别好；腈纶的耐光性良好，宜做室外用品；维纶的性能与棉相似，而其牢度比棉织物大；丙纶的密度比水还小，可织成轻盈的织物等。

现在，合成纤维已突破单纯的服用范围，而是作为一种结构材料用纤维或功能纤维出现，因此目前除服用纤维外，还有结构材料用纤维、生物医药用纤维、产业用纤维及信息用纤维等。

③其它工业的发展，为合成纤维工业的发展创造了条件。随着机械制造工业、石油化工，电子工业的不断发展，为合成纤维工业朝着连续化、高速化、大容量化和自动化方向发展提供了条件，促使合成纤维工业在工艺路线和设备方面不断革新，大大提高了纤维质量，降低成本，提高了劳动生产率。

二、我国合成纤维工业发展情况

1. 我国合成纤维工业发展的回顾

我国合成纤维工业起步较晚，但发展迅速。1960年我国合成纤维生产还不足300吨，经过二十多年的发展，到1986年合成纤维产量超过80万吨，成为世界上第四位合成纤维生产大国。合成纤维的发展，不但解决了全国人民的穿衣问题，而且使我国纺织产品的结构发生了巨大的变化。我国合成纤维工业发展情况见表1-5。

2. 我国合成纤维工业的展望

表 1-5 我国主要合成纤维品种的产量

年 份	总产量, kt	各 品 种 产 量, kt					
		涤 纶	锦 纶	腈 纶	维 纶	丙 纶	其 它
1960	0.28	0.02	0.23	0.032			
1965	5.2	0.1	3.1	0.2	1.8		
1970	36.2	1.3	7.4	5.1	19		
1975	65.7	17.5	15.4	10.3	19.3	1.6	
1980	314.1	118.3	31.7	58.0	96.7	3.3	6.0
1985	770.5	516.0	70.9	72.9	80.3	22.7	7.7
1986	816.9	521.4	74.7	74.0	60.2	34.3	
1988	1076.6	805.5	105.5	74.5	60.8	30.3	

(1) 我国合成纤维工业现有水平及2000年的预测

经过近三十年的发展, 我国人民的穿着状况虽然有很大的改善, 但与工业发达国家相比, 水平还很低, 还达不到世界平均水平。为使全国人民在2000年生活达到小康水平, 使我国人均纺织和合成纤维占有量接近世界平均水平, 预测到2000年我国化学纤维产量将达250万吨 (其中合成纤维占220~230万吨)。据预测, 我国在2000年前发展量最大的还是涤纶, 但发展速度最快的可能是腈纶和丙纶 (见表1-6)。

今后合成纤维工业的发展, 还应以涤纶为主, 但必须逐步调整比例, 加速腈纶和锦纶的发展。

表 1-6 2000年前我国合成纤维发展状况 (千吨)

品 种	1985年		1990年		2000年	
	产 量	百分比	产 量	百分比	产 量	百分比
涤 纶	516	67	840	67	1350	60
腈 纶	73	9.5	140	11.5	400	18
锦 纶	71	9.5	90	7.5	220	9.3
维 纶	80	11	100	8	160	7
丙纶及其它	31	3	80	6	120	5.7
合 计	771	100	1250	100	2250	100

(2) 改善产品品种, 发展差别化纤维

随着社会的进步, 人们的需求趋向高级化、多样化、个性化。服装的更新换代和时装的发展, 将要求有更多的化学纤维品种。这些有多种性能的化学纤维, 主要依靠对大品种纤维的改性或差别化来完成。

差别化纤维国外发展很快, 尤其是工业发达国家。例如, 日本合成纤维的差别化率已达40~50%。近年来, 我国也开始重视差别化纤维的开发和研究, 目前产量已超过三万吨, 差别化率达4%以上。差别化纤维的主要发展方向有:

- ①仿天然纤维型;
- ②仿麂皮型;
- ③给予纤维有新的使用性能, 包括阻燃性、染色性、抗静电性、导电性、收缩性、吸湿性等;

④赋予纤维优良的物理机械性能，包括高强度、高模量、耐高温、耐磨、耐腐蚀等。

(3) 重视功能纤维的研究开发工作，为合成纤维向材料工业发展打下良好基础

随着我国四化建设的深入，国民经济各部门新技术的发展，对功能性纤维的要求会愈来愈迫切。功能性纤维的发展主要有以下几方面：

①做为结构材料，主要是高强度、高模量纤维。

②医用纤维，主要用作人造脏器材料，如人工心脏、人工肾、人造血管等。

③中空分离膜用的超滤纤维。

④有机光导纤维类。

根据我国情况，首先应该开发锦纶帘子线、芳纶、碳纤维等结构材料，同时研究开发超滤纤维。

第三节 合成纤维生产的一般原理和方法

合成纤维品种繁多，但一般地说，它们的制造原理和方法基本上可概括为四个过程：

高分子物的合成；

纺丝熔体或纺丝溶液的制备；

纤维的纺制；

纤维的后加工。

一、高分子物的合成

利用高分子化学反应，可以制成各种所需要的高分子物（高聚物），但是并非所有高分子物都能纺制纤维。这里概要介绍成纤高聚物必须具备的一些条件。

1. 线型高聚物

高聚物按其分子形状可分为线型、支链型和体型三种。体型高聚物既不溶解又不熔融，不能用来纺制纤维。用于纺制化学纤维的高聚物必须是线型的能伸直的分子，支链应尽可能少，没有庞大的侧基。高聚物具有一定溶解性能和熔融能力，能溶解成溶液或熔融成熔体，再经凝固或冷凝形成纤维。

用线型高聚物制得的纤维，其大分子能够在外力作用下沿着纤维轴向有序排列，使大分子间作用力增加，制得的纤维具有较好的强度及其它物理机械性能，这是纤维具有使用性能的基本条件。

2. 大分子间要有足够的吸引力

如分子间引力很小，则不能拉成连续丝条，因此成纤高聚物的大分子间要有足够的引力才能纺丝成形，且纤维的物理机械性能与大分子间的引力有密切的关系。

大分子间的作用力取决于大分子的分子量、极性结构、分子的对称性和定向性及大分子间的距离等因素。

3. 必须具有适当的分子量

合成纤维都是高聚物，其分子量必须达到一定数量时才有形成纤维的能力。纤维的成形条件取决于高聚物的分子量，所得纤维的物理机械性能在很大程度上也和分子量有关。

要得到品质优良的纤维，高聚物的分子量必须适当，但并非分子量愈高愈好。因为纤维的强度和高聚物的分子量不成正比关系，在一定范围内，分子量提高可以提高纤维的强力，但分子量达到某一极限时，继续提高时与纤维强力的关系不大。相反，由于分子量太高，会出现不利的情况。如制

备的纺丝熔体或纺丝溶液过于粘稠，给纺丝造成困难，在熔融或溶解过程中也会造成一些不利因素。因此，制备合成纤维用的高聚物要求适宜的分子量。

一般锦纶 6 纺制长丝时，分子量在 1.6~2.2 万时最为适宜；腈纶为 6~8 万（湿法）；涤纶为 1.9~2.2 万。

4. 高聚物应具有一定的规律性的化学结构和空间结构
为了制得具有最佳综合性能的纤维，成纤高聚物应有形成半结晶结构的能力。高聚物中无定形区的存在，决定了纤维的柔性（弹性）、染色性、对于各种物质（特别是对蒸汽和水）的吸收性，以及一系列其它的重要使用性能。

5. 应具有一定的热稳定性，以便能加工成纤维并有实用价值

二、纺丝熔体或纺丝溶液的制备

要将高聚物纺成纤维，必须将其熔融成熔体或溶解成粘稠溶液，用纺丝泵（或称计量泵）连续、定量而均匀地从喷丝头（或喷丝板）的毛细孔中挤出，再在空气、水或专门的凝固浴中固化而成为初生纤维。

如将高聚物熔融成熔体，其必要条件是它的熔点必须低于分解温度。如果高于分解温度则高聚物未熔融就已经分解了，则不能用熔融法纺制纤维。

高聚物溶解成溶液时，必须有适当的溶剂。用于制备纺丝液的溶剂，必须满足下列要求：

第一，在适宜的温度下有良好的溶解性能，并使所得高聚物溶液在尽可能高的浓度下具有较低的粘度。

第二，在溶解过程中不引起高聚物分解或发生其它化学变化。

第三，溶剂无毒性或毒性小，爆炸性和可燃性小，对设

备材料无腐蚀性或腐蚀性小。

第四，溶剂有足够的热稳定性和化学稳定性，回收方便且安全。

第五，溶剂的来源丰富，价格低廉。

三、合成纤维的纺制

合成纤维的纺制一般是将粘稠的纺丝溶液或熔体压过喷丝头上的细孔，经过凝固或冷凝的方法成纤后，将其绕在受丝机构上，这一过程称为纺丝。纺丝过程是合成纤维工艺过程中的重要环节，它对纤维品质的影响很大。

合成纤维的纺丝主要有熔体纺丝法和溶液纺丝法，溶液纺丝法又分为湿纺和干纺两种。

1. 熔体纺丝法

熔体纺丝法是将高聚物加热熔化成熔体，从喷丝板的细孔中压出而形成细流，这种熔体细流在纺丝甬道中冷却成形。初生纤维被卷成一定型式。在纤维成形过程中，只发生熔体细流与周围空气的热交换，而没有传质过程。

高聚物的熔点如低于分解温度，即在熔融时不分解，就可采用熔融法纺丝。聚酰胺和聚酯的熔点低于分解温度，目前工业生产上都采用熔体纺丝法。

(1) 熔体纺丝法的分类

熔体纺丝法有两种实施方法：

一是直接将聚合（或缩聚）所得到的高聚物熔体送去纺丝，这种方法称为直接纺丝；

另一种是将聚合（或缩聚）得到的高聚物熔体经铸带、切粒等工序制成“切片”，然后在纺丝机上重新熔融成熔体并进行纺丝，这种方法称为切片纺丝。

(2) 两种熔体纺丝法优缺点的比较