

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

<https://makston-engineering.ru/>

**MASTER**

Discipline: sodium rhodanide, sodium rhodanide regeneration, PAN, acrylonitrile copolymerization, carbon fiber

Name: [Alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:Alexander.gadetskiy@inbox.lv)

Sign.

Date: 05.05.2016

Date: 15.01.2023 ОБНОВЛЕНО



## ПАН для углеволокна, сополимеризация в водном растворе роданида натрия. Исходные данные, часть 1.



## Содержание

1. Введение. Собственные ПАН прекурсоры – основа технологической безопасности при выпуске углеволокна
2. Сополимеризация акрилонитрила в водном растворе роданида натрия
3. BFD и PFD схемы. Материальный баланс.
4. Качество сырья, растворителей и реагентов
5. Операционные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия (в границах установки)
6. Капитальные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия (в границах установки)

### Сокращения.

АН – акрилонитрил

ПАН – полиакрилонитрил

УВ – углеродное волокно (только на основе ПАН)

ИК – итаконовая кислота

МК – метакриловая кислота

АК – акриловая кислота

МА – метилакрилат

ММА – метилметакрилат

ДМФА – диметилформаид

ДМСО – диметилсульфоксид

АИБН – азо(бис) изобутиронитрил

ИПС – изопропиловый спирт

ДИПЭ – диизопропиловый эфир

ММР – молекулярно – массовое распределение

ОЗХ – общезаводское хозяйство

### Приложения.

Приложение 1. Техническое задание Заказчика.

Приложение 2. PFD схемы процесса сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия.

Приложение 3. Качественные характеристики: сырья, сополимеров, реагентов, химикатов, энергоресурсов.

## 1. Введение. Собственные ПАН прекурсоры – основа технологической безопасности при выпуске углеволокна

1.1 Представленный отчет является концептуальным анализом технологий сополимеризации акрилонитрила в различных растворителях используемых в практике мировых лидеров, выпускающих углеродное волокно.

Техническое задание Заказчика предполагало выпуск отчетов в четырех частях:

Часть 1. Сополимеризация в водном растворе роданида натрия <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-50>

Часть 2. Сополимеризация акрилонитрила в диметилформамиде <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-39>

Часть 3. Сополимеризация акрилонитрила в диметилсульфоксиде <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-65a>

Часть 4. Сводное описание процессов с дополнениями по производителям ПАН прекурсоров, используемыми растворителям, долям компании на рынке углеволокна <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-54>

1.2 Возможность использование полиакрилонитрила в качестве прекурсора для получения углеродного волокна было установлено в 1959 году. Исследования проводились во многих лабораториях, поэтому выяснить приоритетность какой-либо из них не представляется возможным, в том числе и по причинам не публичности этих исследований. Для получения УВ, помимо ПАН, используются: целлюлозные волокна, каменноугольный пек, акриловые полимеры, полифенолы, полиацетилен, но доля УВ на основе перечисленных прекурсоров менее значительна.

1.3 Растворители, используемые при полимеризации, делятся на две группы:

- неорганические (роданид натрия, хлорид цинка, слабый раствор азотной кислоты, гипохлорит натрия, бромид лития)

- органические (диметилформаид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилацетамид (ДМАА), этиленкарбонат).

Роданид натрия, хлорид цинка ДМФА, и ДМСО являются типовыми, а остальные редко используются.

1.4 Сомономеры, используемые при полимеризации, делятся на две группы:

- нейтральные (метилакрилат, винилацетат, метилметакрилат). Количество любого из них, как правило, не превышает 3% масс, но известны вариации до 6-9% масс.

- кислотные (метакриловая кислота, акриловая кислота, итаконовая кислота, п-стиролсульфонат натрия, метилсульфонат натрия, натрия п-сульфофенил ме-

тал-лиловый эфир). Количество любого из них, как правило, не превышает 1% масс, но известны вариации до 3% масс.

Приведены типовые сомономеры, количество редко используемых в несколько раз больше.

**1.5** Углеродные волокна, а соответственно и ПАН-прекурсоры, входят в перечень продукции двойного назначения, что зафиксировано в Резолюции Совета Безопасности ООН №1540, Регламенте Совета ЕС № 428/2009 и ряде других документов. Наличие собственного производства ПАН сополимеров, являющихся прекурсорами для производства УВ исключает эту зависимость.

**1.6** Производители ПАН прекурсоров, используемые растворители, доля компании на рынке углеволокна, **Таблица 2, Часть 4**. Сводное описание процессов сополимеризации в растворах: роданида натрия, ДМСО, ДМФА <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-54>

## **2. Сополимеризация акрилонитрила в водном растворе роданида натрия.**

Описание процесса является максимально сокращенной копией с действующего руководства по эксплуатации, мы сохранили оригинальный перевод, который иногда отстает от норм русского языка.

**2.1** Сополимеризация акрилонитрила в растворе роданида натрия имеет оформление, как для непрерывного, так и для периодического процесса.

Основными преимуществами непрерывного процесса являются:

- усреднение состава полимера от начала и до конца времени пребывания в реакторе полимеризации;
- молекулярный вес легко контролируется
- более высокая экономическая эффективность процесса
- меньше бракованного продукта.

Что совершенно не отменяет востребованности периодического процесса при малых мощностях или при производстве редких марок ПАН.

**2.2** Согласно ТЗ описание процесса представлено для непрерывного производства. Установка сополимеризации акрилонитрила включает следующие секции:

- Секция подготовки мономеров и растворителя
- Секция приготовления реакционной смеси
- Секция полимеризации (с получением прядильного раствора)
- Секция демономеризации прядильного раствора
- Секция демономеризации прядильного раствора

- Секция подготовки прядильного раствора к формованию (не рассматривается).
- Секция регенерации водного раствора роданида натрия.

**2.1 Секция подготовки мономеров и растворителя.** Буферные емкости жидких мономеров, а также контейнеры с порошковыми компонентами и добавками находятся на верхнем уровне производственного здания. Жидкие компоненты перекачиваются в буферные емкости со склада хранения, сухие компоненты поднимаются на верхний уровень производственного здания с помощью лифта.

В качестве инициатора полимеризации используется порошок азодикарбонамида или азобисизобутиронитрил. Для регулирования молекулярного веса используется диоксид тиомочевины, а также второй регулятор молекулярного веса – изопропиловый спирт. Соотношение двуокиси тиомочевины и изопропилового спирта 2:1. Применение изопропилового спирта позволяет уменьшать количество продуктов разложения двуокиси тиомочевины.

Регенерированный водный раствор роданида натрия (50-52%) после секции регенерации подается на секцию приготовления реакционной смеси. Температура подачи 20-25°C, охлаждение в кожухотрубчатом теплообменнике. В период пуска захоложенная вода заменяется паровым конденсатом для разогрева растворителя.

Свежий водный раствор роданида натрия, необходимый для компенсации потерь, готовится в отдельной емкости расположенной на площадке регенерации, перемешивание осуществляется насосом и этот же насос является подпиточным.

**Примечание:** При полимеризации в водном растворе роданида натрия не могут быть использованы окислительно-восстановительные системы на основе персульфата калия, гидросульфита или бисульфита натрия. При полимеризации в водных растворах других неорганических солей, эти системы успешно используются.

**2.2 Секция приготовления реакционной смеси.** Охлажденный раствор регенерированного роданида натрия, п. 2.1 подается в три смесителя для растворения итаконовой кислоты, азодикарбонамида и двуокиси тиомочевины. Балансовое количество регенерированного раствора роданида натрия подается в смеситель реакционной смеси, недостаток дополняется свежим водным раствором роданида натрия.

Дозирование итаконовой кислоты, инициатора полимеризации, регулятора молекулярного веса производится в смесители только при наличии регламентного уровня растворителя, для исключения колебаний концентраций. Из каждого смесителя

растворы порошковых компонентов подаются дозирующими насосами в смеситель реакционной смеси.

Жидкие мономеры дозируются в смеситель реакционной смеси насосом в соответствии выбранной рецептурой, изопропиловый спирт дозируется с коррекцией по двуокиси тиомочевины.

Смеситель, оборудован мешалкой, имеет два контура охлаждения:

- внешний контур через выносной теплообменник охлаждаемый рассолом минус 7°C, циркуляция реакционной смеси осуществляется насосом, этот же насос производит подачу реакционной смеси в реактор полимеризации

- внутренний контур через рубашку охлаждения, хладагентом является захоложенная вода, при пуске заменяется паровым конденсатом

### **2.3 Секция полимеризации (с получением прядильного раствора)**

На производстве предусмотрено несколько реакторов полимеризации, которые имеют разные объемы, что позволяет:

- снизить мощность при снижении спроса на конечный продукт

- снизить или увеличить время пребывания в реакторе, т.е. варьировать степень конверсии, что позволяет регулировать качество получаемого продукта

Увеличение степени конверсии приводит к получению разветвлённого полимера с широким распределением молекулярного веса, что отрицательно влияет на прочность получаемого волокна.

Реакционная смесь из смесителя, **п.2.2** подается насосом в нижнюю часть реактора с коррекцией по расходу и уровню в реакторе. Температура в реакторе полимеризации 70-80°C. Реактор работает под азотной подушкой, давление азота регулируется парой клапанов, один из них на подаче азота, а второй на сбросе в контур нейтрализации абгазов. Объем реактора рассчитывается для времени пребывания до 1.5-2.5 ч, время при котором конверсия достигает 50-70%.

Молекулярный вес полимера при радикальной полимеризации зависит от:

- концентрации инициатора и его активности

- концентрации регулятора полимерной цепи

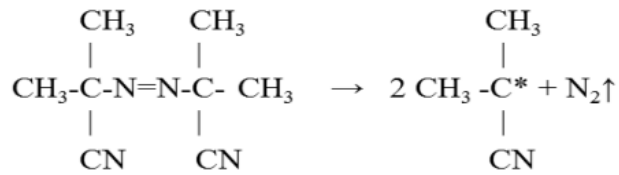
- температуры и градиента температуры

- типа перемешивания реакционной системы и образования застойных зон.

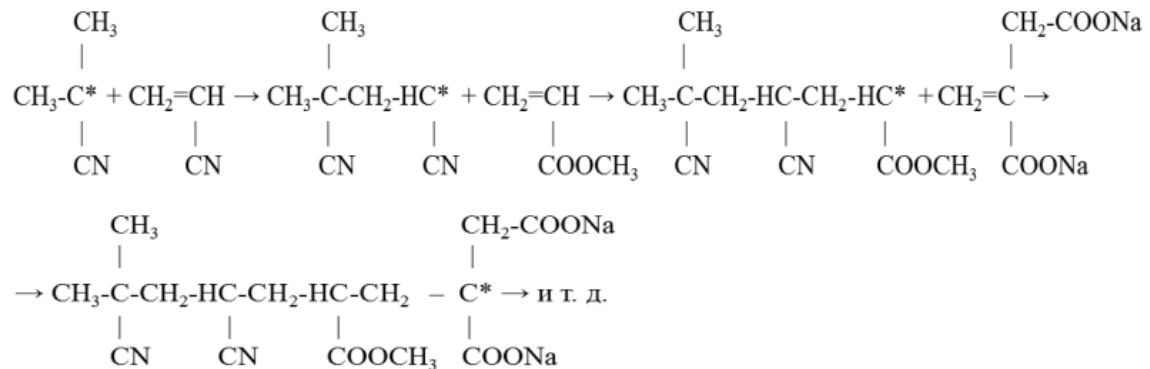
Сополимеризации мономеров протекает по механизму цепной радикальной полимеризации.

#### **Пример:**

## 1. Иницирование и образование активного радикала

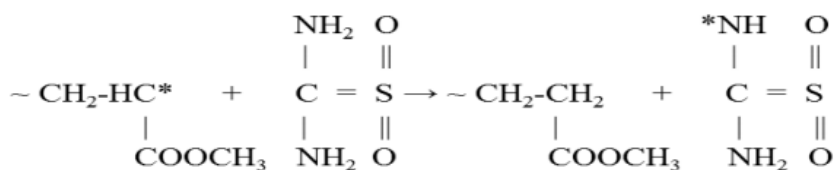


2. Рост полимерной цепи или макромолекулы за счет акрилонитрила, метилакрилата, итаконата натрия:

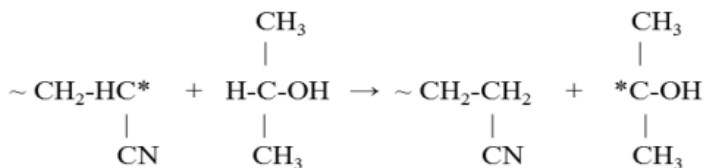


## 3. Обрыв полимерной цепи или макромолекулы:

Через молекулу диоксида тиомочевины



Через молекулу изопропилового спирта



Скорость полимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия в значительной степени зависит от содержания в растворе ионов металлов  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$ , которые действуют как ингибиторы полимеризации снижая молекулярную массу получаемого полимера. Присутствие этих ионов в количестве даже 1 ppm существенно влияет на реакцию полимеризации, именно поэтому уделяется огромное внимание водоподготовке – деминерализованной воде, которая используется для приготовления водного раствора роданида натрия.

Существенное влияние на скорость полимеризации оказывают органические и минеральные примеси образующихся в процессе полимеризации и при формовании волокна. Примеси и остаются в растворе роданида натрия. содержание этих примесей

не должно превышать 3% от массы роданида натрия. Очистка до требуемой концентрации производится на секции регенерации водного раствора роданида натрия.

Устройство реактора полимеризации идентично смесителю реакционной смеси, но перемешивающие устройства принципиально отличаются, элементы мешалок защищены «ноу-хау».

Раствор полимера откачивается с верхней части реактора, с коррекцией по уровню и отправляется через фильтр, для удаления механических примесей, на секции демономеризации прядильного раствора.

**2.4 Секция демономеризации прядильного раствора.** Прядильный раствор из реактора полимеризации, после фильтрации отправляется на роторный пленочный испаритель. Испаритель – вертикальный аппарат колонного типа с паровой рубашкой. Верхняя часть испарителя имеет большой диаметр для снижения скорости паров и лучшего разделения жидкости. По оси испарителя закреплен ротор, как вертикально вращающийся вал с закрепленными на нем скребками. Скребки, в стационарном положении, имеются на корпусе испарителя, назначение скребков – получение тонкой пленки раствора, что облегчает испарение легких мономеров и снижают количество жидкости в газовом потоке.



Испаритель работает при давлении чуть выше атмосферного, температура 80-90°C. Прядильный раствор подается тангенциально на верх испарителя через распределитель потока. Жидкость стекает вниз в коническую часть испарителя и выводится из аппарата, скребки ротора создают спиральное движение жидкости. Раствор из нижней части испарителя отправляется на секцию получения нити.

Пары азеотропов: акрилонитрила в воде (88% масс акрилонитрил), изопропилового спирта в воде, а также мономеров кроме акрилонитрила, через каплеотбойник



расположенный в верхней части испарителя, поступают на конденсатор, охлаждаемый обратной водой. Точка кипения азеотропной смеси акрилонитрила 71°C все остальные азеотропы, также кипят при температурах ниже 100°C, что позволяет рекуперировать большую часть непрореагировавшего сырья. Сконденсированный поток возвращается в смеситель реакционной смеси.

**2.5 Секция подготовки прядильного раствора к формованию (не входит в ТЗ).**

**2.6 Секция регенерации водного раствора роданида натрия включает:**

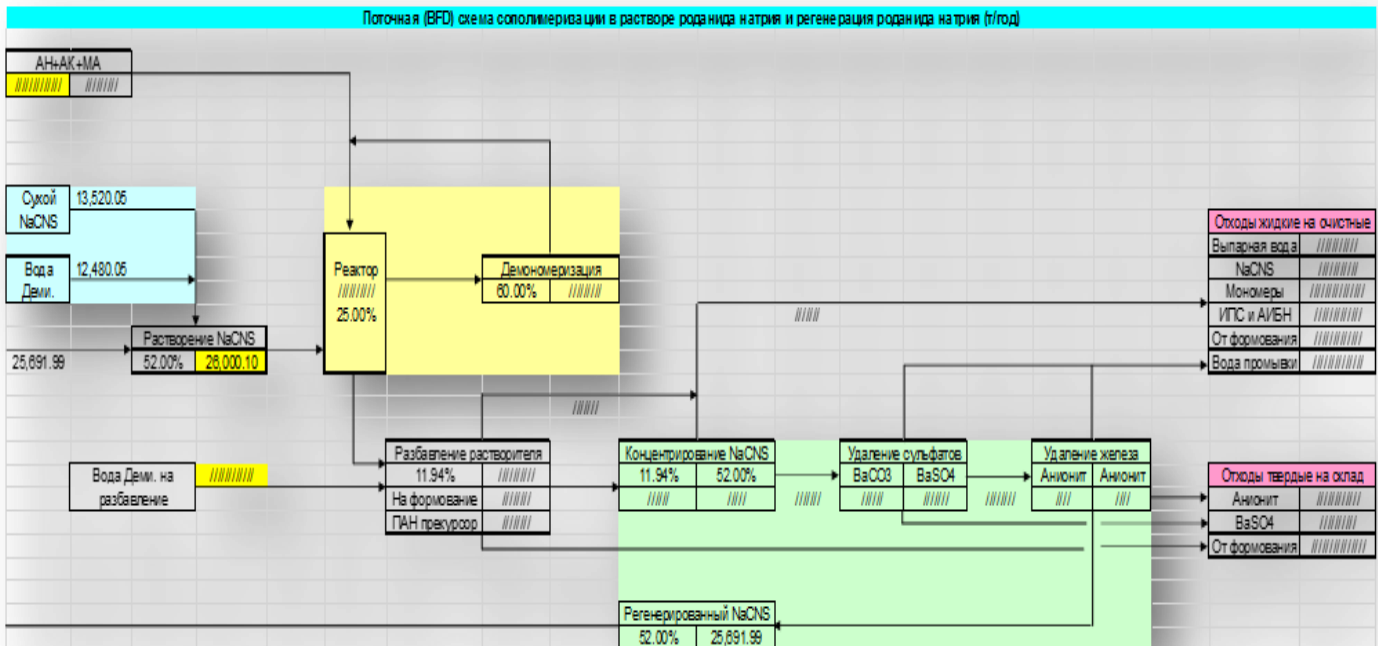
- концентрирование раствора роданида натрия в многоступенчатом испарителе
- удаление сульфатов с использованием карбоната бария
- удаление  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$  на ионообменных смолах

Мы не имеем возможности размещать в реферате детализацию данной секции, в виду лицензионных ограничений.

### 3. BFD и PFD схемы. Материальный баланс.

Материальный баланс процесса совмещен с BFD схемой, **Схема 1**. PFD схемы, **Приложение 2**.

**Схема 1.**



#### 4. Качество сырья, растворителей и реагентов.

Качественные характеристики сырья, компонентов сополимеризации, химикатов, используемых при регенерации, инициаторов, Приложение 3.

#### 5. Операционные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия (в границах установки).

##### 5.1 Расходы энергоресурсов, Таблица 2.

Таблица 2.

Энергоресурсы	Единицы измерения	Блок полимеризации	Блок регенерации растворителя	ВСЕГО в год
		Мощность установки полимеризации, т/год		
		Мощность установки регенерации растворителя, т/год		
		Число дней работы - 342 или часов в год		
Электроэнергия	кВтч	3,900,000.00	7,800,000.00	
Вода промышленная, свежая	м3	500.00	960.00	
Оборотная вода*	м3	0.00	0.00	
Природный газ**	м3	0.00	0.00	
Пар, потребление 35 бар	т	0.00	0.00	
Пар, потребление 14 бар***	т	6,250.00	54,000.00	
Пар, потребление 4 бар	т	0.00	0.00	
Азот 6 бар	Нм3	400.00	50.00	
Воздух КИП	Нм3	150.00	100.00	
Деминерализованная вода****	м3	87,000.00	0.00	
Обесоленная вода*****	м3	0.00	13,851.75	
Очистка сточных вод	м3	100.00	101,281.34	
<b>Итого за траты</b>				

\* затраты на оборотную воду учтены в потреблении электроэнергии

\*\* затраты на природный газ учтены в потреблении водяного пара

\*\*\* потребление пара для блока полимеризации показано с учетом работы роторного испарителя

\*\*\*\* потребление деминерализованной воды на приготовление растворителя и разбавление раствора роданида натрия на формование нитей

\*\*\*\*\* потребление обесоленной воды на промывку анионита и сульфатных фильтров

\*\*\*\*\* цены на энергоресурсы представлены заказчиком

##### 5.2 Расходы сырья, химикатов, реагентов, Таблица 3.

Таблица 3.

Сырье, растворители, катализаторы и химикаты	Единицы измерения	Блок полимеризации	Блок регенерации растворителя
		Мощность установки полимеризации, т/год	
		Мощность установки регенерации растворителя, т/год	
		Число дней работы - 342 или часов в год	
Акрилонитрил	т	4,997.20	0.00
Итаконовая кислота	т	0.00	0.00
Метакриловая кислота	т	0.00	0.00
Акриловая кислота	т	166.40	0.00
Метилметакрилат	т	0.00	0.00
Метилакрилат	т	36.40	0.00
Роданид натрия, 100%	т	10.00	160.00
Диметилформамид	т	0.00	0.00
Диметилсульфоксид	т	0.00	0.00
Изопропиловый спирт	т	40.50	0.00
Катализатор, АИБН	т	10.00	0.00
Диизопропиловый эфир	т	0.00	0.00
Анионит кислотный*	т	0.00	10.00
Барий углекислый	т	0.00	870.00
Натр едкий, 100%	т	0.00	489.62
Кислота серная, 100%	т	0.00	0.00
<b>Итого затраты</b>			

5.2 Численность персонала, затраты на ремонты, расчет стоимости процессинга, Таблица 4.

Таблица 4.

Статьи затрат	Единицы измерения	Блок полимеризации	Блок регенерации растворителя	ВСЕГО в год
		Мощность установки полимеризации, т/год		
		Мощность установки регенерации растворителя, т/год		
		Число дней работы - 342 или часов в год		
Численность технологического персонала, включая начальников смен	чел			32
Численность персонала лаборатории качества	чел			4
Численность персонала лаборатории исследовательской	чел			20
Численность персонала приема сырья	чел			2
Численность ремонтного и вспомогательного персонала	чел	В составе производства		
Численность линейного административного персонала	чел			3
Зарплата технологического персонала	евро			
Зарплата персонала лаборатории качества	евро			
Зарплата персонала лаборатории исследовательской	евро			
Зарплата технологического персонала према сырья	евро			
Зарплата линейного административного персонала	евро			
Ремонты, 3% от цены строительства в границах установки	евро			
Сополимеры, химикаты, катализаторы и растворители (без учета акрилонитроила)	евро			
Энергоресурсы	евро			
<b>Итого затраты</b>				
Стоимость процессинга на 1 тонну выпускаемого сополимера с учетом регенерации всего объема растворителя (//// тыс.т/год)				

## 6. Капитальные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия (в границах установки).

6.1 Основное оборудование, входящее в состав установки сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия и регенерации водного раствора роданида натрия, **Таблица 5.**

Таблица 5.

	NASCN	Regen NaSCN	DMF	DMSO
Емкости/Силос хранения				
Роторный Испаритель				
Реакторы				
Смесители				
Теплообменники/Конденсаторы				
Насосы/ Дозировочные/ Вакуумные насосы				
Система Многоступенчатого испарителя (Vendor Package)				
Вакуумные роторные фильтры				
Колонны				
Насосы полимера				
Фильтры полимера				
<b>Всего, евро</b>				

6.2 Затраты на строительство установки сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия, регенерация водного раствора роданида натрия. Инжиниринг, управление строительством включены учитываются, **Таблица 6.**

Таблица 6.

Оценка капитальных затрат в границах установок (Евро)				
Наименование статей затрат	Сополимеризация в растворителях			Регенерация роданида натрия
	Роданид Натрия	Диметилфталат	Диметилсульфоксид	
Основное оборудование в границах установки, без ОЗХ				
Монтаж основного оборудования				
Системы управления, инструменты и КиП (материалы и монтаж)				
Трубопроводы (материалы и монтаж)				
Электрические системы (материалы и монтаж)				
Здания и сооружения (включая надзор)				
Благоустройство, дороги, площ адки				
<b>Итого основные расходы</b>				
Инжиниринг (базовый, детальный, генеральный, без учета лицензирования)				
Строительные конструкции и эстакады				
Управление строительством и юридические услуги				
Не предвиденные расходы				
<b>Итого косвенные расходы</b>				
<b>Всего: основные и косвенные</b>				