

高温滤料用纤维燃烧气体释放的测试研究

沈恒根¹ 许明珠^{1,2}

(1 东华大学环境学院; 2 上海特安纶纤维有限公司)

摘要 燃烧气体是评价耐高温纤维阻燃性能指标之一, 本文通过设计燃烧试验装置对几种常用袋式除尘器用高温滤料纤维进行高温燃烧, 利用烟气分析仪器测定其燃烧产生的 CO、NO_x、SO₂ 等有害气体成分及其含量。结果显示, 燃烧气体成分及与纤维的化学结构与燃烧温度有关。CO 气体含量随温度的变化曲线近似于正态分布, 其含量最大值从高到底分别为间位芳纶纤维、聚酰亚胺纤维、芳砜纶纤维、PPS 纤维; NO_x 气体含量随温度升高呈阶梯状变化; 芳砜纶和 PPS 纤维燃烧气体中含有 SO₂。

关键词 袋式除尘器 过滤材料 耐高温纤维 阻燃性能 燃烧气体

1 引言

近几年, 袋式除尘器在高温烟气除尘领域中的应用越来越广泛, 滤袋是袋式除尘器的关键技术之一, 2006 年袋式除尘器用过滤材料总生产量初步估算约达 5 000 万 m² 之多^[1]。制作滤料的纤维原料的性能决定其滤料的性能, 具有耐高温性及阻燃性的纤维是作为耐高温滤料原料的基本要求。

现在滤料的使用量逐年上升, 滤料在使用过程中, 如果使用不当, 过高的烟气中的未燃尽颗粒物在来不及降至滤料的最高使用温度之下, 直接间进行过滤, 造成“烧袋”现象; 另一方面, 滤料的使用寿命有限, 需要定期更换滤袋来保证袋式除尘器的正常工作。在正常使用下, 滤料的要求使用寿命一般为 2~3 年, 如果使用过程中出现异常, 滤料往往一年不到或几个月就需要进行更换。大量废弃的滤料的处理, 大部分作为工业废弃物直接进行焚烧处理。这些滤料实际使用过程中出现的情况, 都使得滤料燃烧而产生烟及燃烧气。这些有毒有害气体不仅对维护、检修的工作人员身体有害, 而且每年几万吨的滤料在使用及处理过程中产生的烟及气体进入大气中, 将会给大气环境带来一定的污染危害。

目前国内在评价耐高温纤维的阻燃性能时主要考虑纤维的持续使用温度、最高使用温度、碳化温度及氧极限指数等指标, 而纤维发烟量及燃烧气体的毒性也是评价阻燃纤维的另外两项重要指标。日本纺织品的燃烧性能评定项目就包含了发烟性和燃烧气两项^[2]。一些国外大型的滤料纤维生产厂家, 在评价纤维的阻燃特性时往往也引入烟排放浓度和燃烧有害气体这两项指标, 有关这方面的相关研究和测试值得我们重视。

2 几种常见高温纤维的耐温特性

除尘工程中把大于 130℃ 的烟气称为高温烟气^[3]。这类烟气的除尘对过滤材料的耐温性能及阻燃性能要求较高, 滤料性能的优劣主要取决于所采用的纤维的性能。目前常用的耐高温滤料用纤维多为化学合成纤维, 有聚苯硫醚纤维、聚酰亚胺纤维、芳砜纶纤维、芳香族聚酰胺纤维、PTFE 纤维等, 各有其优缺点, 根据不同的使用场合要求, 选用适合烟气特性的滤料用纤维原料。

2.1 高温纤维的耐温性能比较

目前国内在评价滤料用纤维阻燃性能指标时, 主要侧重于纤维的持续工作温度、最高使用温度、碳化温度、极限氧指数 LOI 等指标, 表 1 列出了目前常用的几种高温滤料用纤维的耐温特性指标的

比较^[4-6]。

2.2 高温纤维的化学分子结构及燃烧产物

目前广泛应用于高温烟气过滤领域的袋式除尘器滤料多为合成化学纤维制成，滤料燃烧性能与组成织物的纤维高分子化合物结构有关^[2]。这些合成化纤的主要化学元素是C、H、N、S等，这些元素与空气在高温燃烧状态下，经过一系列的热分解、氧化等反应后，生成相应的气态污染物。

氮氧化物是指燃料与空气在高温燃烧中产生的NO经过各种各样的气相反应所生成的。燃烧产生的NO_x几乎就是NO，在大气中会很快被O₃(10~100ppb)氧化为毒性很强的NO₂。合成化纤中的有机硫在高温燃烧下主要被氧化成SO₂，SO₂气体无论对环境还是人体健康的危害都是很大的。以上两种气体都列为大气污染治理的重点控制对象。有机合成纤维燃烧产生的另外一种主要的有害气体就是CO，生成的原因是碳氢化合物的不完全燃烧和热分解。CO是对人体有毒的有害物质^[7]。几种常用耐高温纤维的分子结构式及其燃烧产生的主要气态污染物如表2所示。

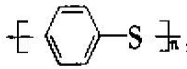
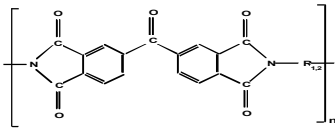
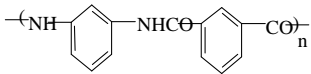
表1 几种常用耐高温纤维的耐高温性能指标比较

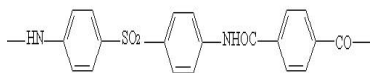
纤维名称	PPS	间位芳纶	芳砜纶	酰亚胺
耐温特性				
持续使用温度 /°C	190	204	230	240
最高使用温度 /°C	230	240	250	260
玻璃化温度/°C	—	270	367	—
碳化温度/°C (热分解温度)	280	400	422	550
极限氧指数 LOI (%)	35	29	33	38

注：聚苯硫醚纤维，英文简写PPS，注册商品名有普抗PROCON、特康Torcon等；间位芳纶，化学名为芳香族聚酰胺纤维，英文简写PMIA，注册商品名有Nomex、Conex、纽士达等；聚酰亚胺纤维，英文简写PI，注册商品名有p84、Kermel等；芳砜纶纤维，英文简写PSA，注册商品名有Tanlon。

由各种纤维的化学结构式可以看出，目前应用较广泛的耐高温化学合成纤维高分子化合物中，碳氢元素占大部分，另外因为带有不同的苯硫基、酰胺基、砜基等官能团而含有氮、硫等元素。所以燃烧产物以碳氧化物为主，其中CO为有害气体，对环境和人体健康危害较大，另外还有两种主要气态污染物就是氮氧化物和硫化物，主要以NO_x和SO₂的形式存在，都是造成大气污染的重要污染物。所以该实验把上述三种污染物作为主要的测定对象。

表2 几种常用耐高温滤料用纤维的化学分子式及主要燃烧产物

纤维学名	化学分子结构式	主要燃烧气体
聚苯硫醚		CO、NO _x 、SO ₂
聚酰亚胺		CO、NO _x
间位芳纶		CO、NO _x



3 试验装置及方法

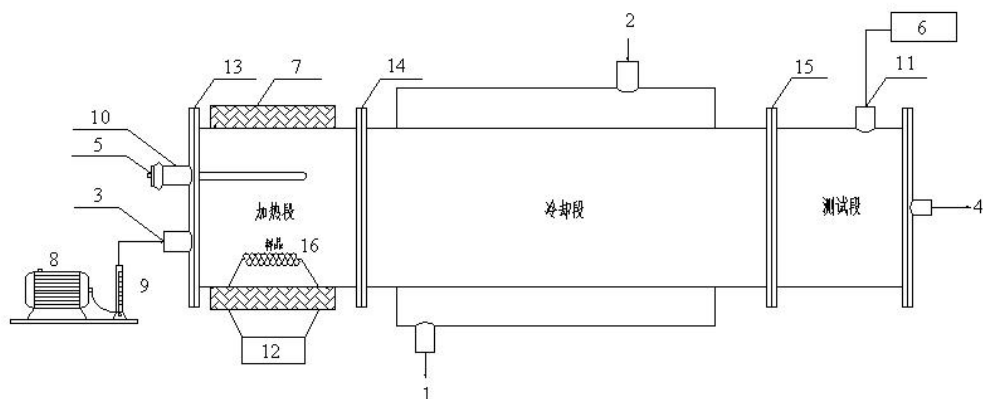
3.1 试验方法

本试验选取几种常见的不同种类的耐高温纤维进行高温燃烧，测试其燃烧气体的成分和含量，具体的试验操作步骤如下：

称取 200mg 的测试纤维样品，置于螺旋燃烧夹中，再放入燃烧装置加热段的加热炉腔中。将烟气分析仪的烟气探头插进测试口中，调节转子流量计为 1Nm³/min，打开电源，加热套管开始加热升温。在不同的加热温度下，测定并记录纤维燃烧产生的气体的成分及其含量。

3.2 试验装置

本实验用燃烧装置，整体采用直径 $\phi=65$ mm 钢管制作而成，按其功能主要分成加热段、冷却段、测试段三部分，如图 1 所示。



1-进水口 2-出水口 3-进气口 4-出气口 5-热电偶 6-烟气分析仪 7-加热套管 8-空气压缩机 9-流量计
10-测试口 11-测试口 12-数显调节仪 13,14,15-法兰 16-螺旋金属架

图1 纤维燃烧实验装置示意图

加热段：3 个功率为 900 瓦的加热套管，加热温度可达到 1000℃ 左右，纤维的碳化温度一般在 400℃~500℃ 之间，保证了试验所需温度的要求。

冷却段：由于加热段的炉腔温度较高，为了保证后续烟气分析仪器的温度要求，需要对高温烟气进行冷却。一般直接进行空气冷却，冷却后气体的温度基本在 50℃ 以下，能够满足测试要求。如果实验条件需要，还可以进行水冷却。该实验采用的是空气冷却。

测试段：该段上方安置一个测试口，可供放置烟气分析仪的测试探头。如果需要收集测试气体，也可以在该段的出口处进行收集。

3.3 主要试验仪器

本试验所采用的主要设备及仪器见表 3 所示。其中最主要的测试仪器是 testo 350 XL 烟气分析仪。该仪器置于燃烧装置的测试段测试口处，对燃烧产生的气体成分及含量进行测试。

表3 燃烧实验主要仪器

序号	仪器名称	型号	量程	用途
1	热电偶	WRN 130 K	0~1000℃	测量炉腔加热温度
2	温度控制调节仪	XMT-101	0~1300℃	显示温度数值
3	电子分析天平	BS 224 S	0~220g, $d = 0.1\text{mg}$	称取纤维样品
4	空气压缩机	ACO-009D	排气量: 100L/min; 压力: 0.04Mpa	提供燃烧所需空气量
5	玻璃转子流量计	LZB-10	0.25~2.5Nm ³ /h	控制进气量
6	烟气分析仪	testo 350 XL	可测参数: O ₂ 、CO、 NO _x 、SO ₂ 、H ₂ S、HC	测定纤维燃烧烟气中的 有害气体成分及浓度

4 实验数据及分析

耐高温有机合成纤维的碳化温度一般都在 400℃ 以上, 表 4 列出了几种耐高温纤维在加热到 500℃ 时, 产生的燃烧气体的成分和及其含量。

表4 几种高温纤维在 500℃ 时的燃烧气体成分及浓度比较

耐高温滤料用纤维	浓度(ppm)		
	CO	NO _x	SO ₂
间位芳纶—1# ¹⁾	2734	5	δ ²⁾
间位芳纶—2# ¹⁾	2391	1	δ
芳腈纶	1847	3	13
聚酰亚胺	2207	1	δ
PPS	10	0	1

注: 1) 测试样品选取 2 种不同产地的间位芳纶纤维, 为了避免涉及注册商品名称, 故采用编号;

2) “—” 表示无该气体生成。

耐高温纤维随燃烧温度的升高, 其产生的 CO 气体浓度的变化情况如图 2 所示。由图 2 可以很明显地看出, CO 的浓度随着温度变化曲线近似于正态分布。

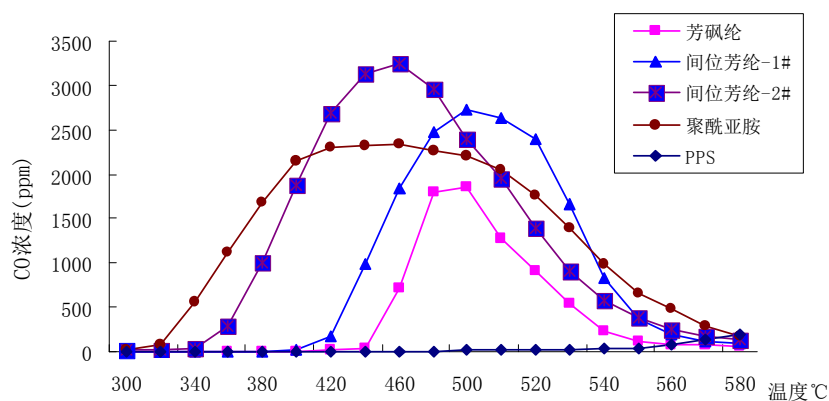


图2 各种耐高温纤维燃烧产生的CO气体含量变化情况

由CO的浓度变化曲线可以得出,燃烧产生的CO气体浓度方面,间位芳纶-2#纤维要高于其他纤维,其最大值约3200ppm,其他从高到低依次为间位芳纶-1#纤维、聚酰亚胺纤维、芳砜纶纤维、PPS纤维;

间位芳纶-2#和聚酰亚胺纤维的CO气体浓度最高值出现在460℃左右,而Nomex和芳砜纶纤维的CO气体浓度最高值则出现在500℃左右。不同的纤维出现的CO气体浓度最大也各不相同。由图2所示,浓度最大值从大到小依次是间位芳纶-2#纤维、间位芳纶-1#纤维、聚酰亚胺纤维、芳砜纶纤维、PPS纤维。

另外不同纤维CO分解的起始温度也不相同,最先分解的为聚酰亚胺和间位芳纶-2#纤维,约在330℃;间位芳纶-1#和芳砜纶纤维分解温度出现在440℃左右;PPS纤维则在550℃高温后才开始产生CO。

各种耐高温纤维燃烧产生的另一种主要有害气体NO_x,其浓度随温度的变化情况如图3所示。由图3所示,各种耐高温纤维燃烧产生的NO_x浓度变化曲线呈阶梯状变化。

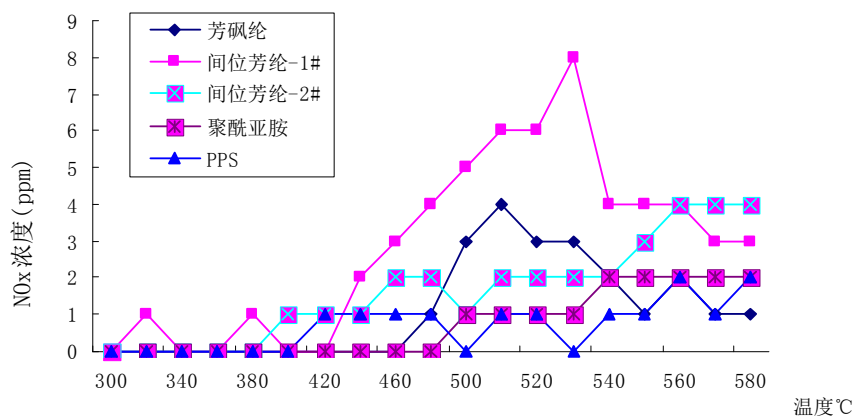


图3 各种耐高温纤维燃烧产生的NO_x浓度的变化情况

由该变化曲线可以得出,燃烧产生NO_x气体的浓度方面,间位芳纶-1#纤维要高于其他纤维,浓度最大值为8ppm,然后依次是芳砜纶纤维、间位芳纶-2#纤维、聚酰亚胺纤维、PPS纤维。

间位芳纶-1#纤维和芳砜纶纤维在510℃左右达到了浓度峰值,而间位芳纶-2#纤维、聚酰亚胺纤维和PPS纤维的NO_x浓度最大值有曲线变化趋势看,应该出现在580℃或更高的温度。

间位芳纶-2#纤维燃烧产生NO_x气体的起始分解温度较其他纤维低,约在400℃,其他依次是PPS纤维、间位芳纶-1#纤维、芳砜纶纤维和聚酰亚胺纤维;

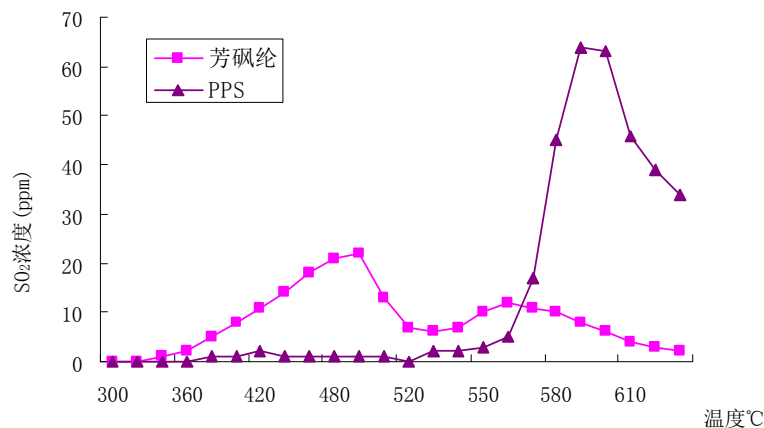


图4 芳砜纶与PPS纤维燃烧产生的SO₂浓度变化情况

试验的五种纤维样品中,如表2中所列的各种纤维的化学分子结构式,由于芳砜纶和PPS纤维的分子主链上分别还有砜基和苯硫基,因此这两种纤维燃烧气体中还有SO₂气体。图4为燃烧测试的芳砜纶与PPS纤维样品燃烧产生的SO₂浓度的变化情况。由曲线变化情况可明显得,芳砜纶纤维在500℃时,燃烧产生的SO₂气体浓度达到最大值,为22ppm;而PPS在接近550℃时,SO₂的含量才明显上升,在600℃高温时达到最大值,为64ppm。

5 结论与建议

5.1 结论

(1) 耐高温纤维在高温燃烧产生的主要气体为CO,其次是NO_x。CO含量从高到低依次为间位芳纶-2#纤维、间位芳纶-1#纤维、聚酰亚胺纤维、芳砜纶纤维、PPS纤维;NO_x的含量从高到低依次是间位芳纶-1#纤维、间位芳纶-2#纤维和芳砜纶纤维、聚酰亚胺纤维。芳砜纶及PPS纤维燃烧气体中出现SO₂气体,PPS纤维产生量高于芳砜纶纤维。

(2) 不同的纤维燃烧产生CO的起始温度也不同,温度从高到底依次是聚酰亚胺纤维、间位芳纶-2#纤维、间位芳纶-1#纤维、芳砜纶纤维、PPS纤维;不同纤维燃烧产生的NO_x气体的起始分解温度从低到高依次是间位芳纶-2#纤维、PPS纤维、间位芳纶-1#纤维、芳砜纶纤维和聚酰亚胺纤维。

(3) 本试验在相同供氧量及温度条件下进行,纤维燃烧产生的气体成分及含量与纤维的组成有很大关系。芳香族聚酰胺纤维及聚酰亚胺纤维的高温燃烧气体主要为CO和NO_x。芳砜纶纤维和PPS纤维因其化学分子结构式中含有砜键和苯硫基,其燃烧气体中含有SO₂成分。

5.2 建议

(1) 耐高温纤维的阻燃性能的另外两项重要指标除了燃烧气体外,还应包括烟排放浓度。本试验由于测试仪器有限,未能对纤维的发烟性能进行测试。若满足具有相关烟尘测试仪器的测试条件,可在在燃烧装置的测试段的出气口进行取样,可以测出燃烧烟尘的排放浓度。

(2) 本实验由于实验条件的限制,烟气组分的测定主要对象为CO、NO_x、SO₂等,其他的有害气体如HF、HCl、NH₃、H₂S、HCN等的测定均可以参照《空气和大气污染物监测》中相关污染物的测定或采用相关的监测仪器进行测用。

参考文献

- [1] 刘书平.我国用于袋式除尘器的过滤材料[J].产业用纺织品,2007,(1):1.
- [2] 杨彩云,杨俊霞.北京:产业用纺织品.北京:中国纺织出版社[M],1998.66.
- [3] 张殿印,王纯.除尘工程设计手册[M].北京:化学工业出版社,年.408.
- [4] 范晓玲,郭秉承.新型耐高温滤料用纤维[J].北京纺织,22(4):40.
- [5] 汪晓峰,张玉华.芳砜纶的性能及其应用[J].纺织导报,2005,(1):19.
- [6] 班燕,任加荣,张玉华.芳砜纶在耐高温滤料中的应用[J].产业用纺织品,2006,(12):33~34.
- [7] 新井纪男.,翻译:赵黛青,赵哲石等.北京:科学出版社,2001.33~37.