

含硫油品储罐自燃机理及预防技术研究*

赵雪娥** 蒋军成 王若茵

(南京工业大学)

赵雪娥 蒋军成等:含硫油品储罐自燃机理及预防技术研究,油气储运,2006,25(3) 51~54。

摘要 介绍了含硫油品储罐自燃机理的研究现状及进展,研究了活性硫对不同类型储罐的腐蚀机理以及硫化亚铁的形成过程。指出事故的原因是由罐的腐蚀产物硫化亚铁氧化放热所引起,提出采用消除石油炼制过程中的硫和将产生的硫化亚铁清洗或转变为其他形式方法,可以预防硫化亚铁的自燃。

关键词 含硫油品 储罐 自燃机理 预防 技术研究

一、前言

油罐内储存介质通常分为气相空间层、油层和含油污水层。浮顶罐罐顶板接触的油气空间很小(内浮顶)或内侧直接接触油面(外浮顶),腐蚀程度远低于固定顶罐,一般不会造成自燃事故。对于具有相对封闭气相空间的储罐,自燃事故从理论上是

因储罐内的腐蚀产物—硫化亚铁(FeS 、 FeS_2 、 Fe_2S_3 等几种化学物质的混合物)氧化放热所引起。

目前,随着我国含硫、特别是高含硫油品加工量的增加,各类油罐的腐蚀日趋普遍,由油罐腐蚀引发的各种自燃火灾事故发生的频率越来越高,灾害后果也越来越严重,不但损坏设备,浪费油品资源,而且自燃时会产生二氧化硫等有毒气体,污染环境^[1,2]。因此,开展含硫油品自燃机理研究,探索自

高,平均压降最低;环状流动的持液率值最低,平均压降值最大;段塞流动的持液率值位于两者之间。

(2)研究了不同流型下压降脉动信号的方差值与持液率、气相和液相流量之间的关系。分层流压降脉动信号的方差很小(0.6~0.65 kPa),随气、液量和持液率的变化都不大;段塞流压降脉动信号的方差最大(0.7~10 kPa),并且随气相流量和持液率的变化而有较大变化,在相同气量下方差随持液率的增大而增大,在相同持液率下方差随气量的增大而增大;环状流的方差较大(0.7~6.5 kPa),比分层流大,但是其最大值和范围都比段塞流小。气相流量的变化对压降脉动信号的方差影响不大,但液相流量的变化对其影响较大,随着液相流量和持液率的增大,压降脉动信号的方差增大。

参考文献

1. 林宗虎:气液两相流与沸腾传热,西安交通大学出版社(西安),1987。
2. Koskie J E et al: Parallel wire probes for measurements of thick liquid films, Int. J. Multiphase Flow, 1989.
3. Kang H C and Kim M H: The development of a flush wire probes and calibration method for measuring liquid film thickness, Int. J. Multiphase Flow, 1992.
4. 李广军:管内气液两相流界面波特性研究,西安交通大学出版社(西安),1996。
5. 吕宇玲 陈振瑜等:电导探针测量气液两相流持液率的研究,工业计量 2003 增刊,2003。
6. 劳力云 张宏建等:水平管道两相流中空隙率对动态压降信号的影响,化工学报,2000,51(4)。

(收稿日期:2005-04-07)

编辑:孟凡强

* 国家自然科学基金重点资助项目(29936110)。

** 210009,江苏省南京市;电话:(025)83587421。

燃事故发生的原因和早期特性,具有重要的理论价值和社会现实意义。

二、硫化亚铁自燃机理研究现状及进展

国外关于硫化亚铁自燃机理研究的资料很少,我国在此领域已经做了很多工作。辽宁石油化工大学研究人员利用自然发火绝热测试系统,对硫化亚铁氧化进行绝热跟踪试验,考察了硫化亚铁绝热氧化过程中温度动态变化特性,分析了试验试样中水分、空气流量及硫化亚铁的粒度对氧化升温特性的影响^[3]。

昆明理工大学^[4]研究了硫化亚铁在水蒸气下不同温度的失重曲线,并对燃烧产物进行了 X 衍射分析。郭先健对 FeS 与水蒸气的反应机理的研究结果表明,在不同温度下,硫具有不同的存在形态。

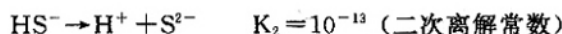
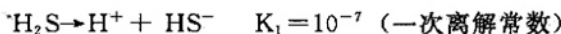
大庆石油学院^[5]根据电化学原理,系统地分析了石油储罐硫化物的形成和硫自燃的化学机理,探讨了石油储罐硫自燃控制技术。

南京工业大学对含硫油品储罐腐蚀自燃火灾进行了研究探索,已经取得阶段性研究成果,例如对含硫油品进行了腐蚀试验模拟研究,利用扫描电子显微镜对试样腐蚀表面进行了特征分析,并利用 X 衍射仪对腐蚀产物的组成和结构进行了分析^[6],进一步对含硫油品储罐腐蚀自燃机理和事故原因进行了研究和分析。采用炼油过程中由于硫腐蚀产生的腐蚀产物作为试验介质,直接与自然环境接触,试验条件模拟了炼油企业的油罐腐蚀引起自燃火灾的初始阶段,研究了气象条件对自燃过程的影响,试验结果符合实际情况^[7]。

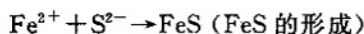
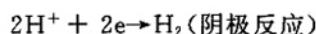
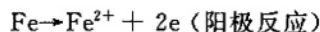
三、硫化亚铁的形成与自燃

1、硫化亚铁的形成

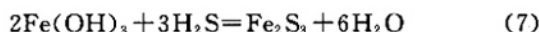
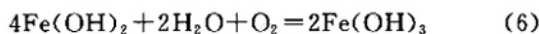
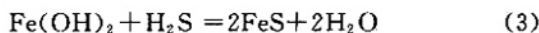
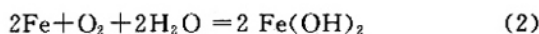
硫在油品中的存在形态依据其对金属腐蚀性的不同,可以分为活性硫和非活性硫,活性硫的存在是形成硫化亚铁的主要因素之一,活性硫对油罐的腐蚀属于低温 H₂S 腐蚀,在无水的情况下,油品中的 H₂S 对金属无腐蚀作用,当湿 H₂S 或其与酸性介质共同存在时,腐蚀速度会成倍增加^[8]。H₂S 在水中发生的电离式为:



在湿 H₂S 腐蚀环境中的 H⁺、HS⁻、S²⁻ 和 H₂S 对金属腐蚀为氢去极化作用,其反应式为:



硫化物腐蚀产物多以固态形式出现,在静态或流速不大的环境和适当的 pH 下,硫化物可在罐壁内表面上形成膜,具体反应为:



硫化铁膜由于组成及结构的不同,对金属腐蚀的影响也不同,其中以 FeS₂ 保护性能最好,Fe_(1+x)S 和 Fe₉S₈ 保护性能最差,Fe₉S₈ 的溶解速度是 FeS₂ 的 10 倍,氢在其上的过电位高,促进氢原子向钢中渗透,它非常不稳定,Fe_(1+x)S 的保护性能与 Fe₉S₈ 差不多。硫化物出现的顺序由金属表面向外依次为 Fe_(1+x)S → Fe_(1-x)S → FeS₂。硫化亚铁的组成和结构见表 1。

2、硫化亚铁自燃原因分析

(1) 自燃的条件 自燃是物质自发的着火燃烧现象,通常由缓慢的氧化作用而引起,即物质在无外界火源条件下,在常温中自行发热,由于散热受到阻碍,使热量积蓄,逐渐达到自燃点而引起的燃烧。由此可见,引起自燃着火必须符合以下条件。

(1) 有比较容易产生反应热的物质和氧气。

(2) 产生的热量不易向外散发而使大量热量积蓄起来,尤其是呈叠堆积起来的片状物质更容易积蓄热量。

(3) 热量的产生速度必须大于热量散发的速度。

因此,物质自燃倾向性是物质自燃的内部因素,而连续的供氧条件和热量易于集聚则是物质自燃的外部因素。

热分析技术可以测定物质在受热作用下的起始放热温度、放热速度及其放热量,这些参数是分析与鉴定物质自燃特性的重要依据。硫化铁的差热分析曲线图谱见图 1。

表 1 硫化亚铁的组成和结构

组成	结构	特性
$Fe_{(1-x)}S Fe_{(1-x)}S$	正方晶系	质地松散,最不稳定,易溶解
Fe_3S_4, FeS_2	六角晶系或单斜晶系	p 型半导体,较难溶解,不稳定
FeS_2	正交晶系	p 型或 n 型半导体,最难溶,最稳定
Fe_9S_8	立方晶系	不稳定,易溶解
FeS	立方晶系	不稳定,较易溶解

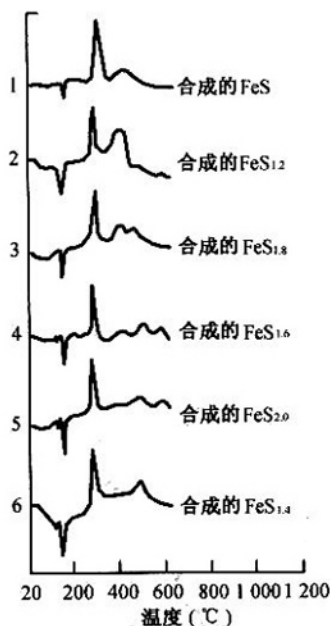


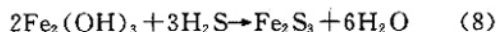
图 1 硫化亚铁的差热分析曲线图谱^[9]

从图 1 可以看出,不同组成和结构的硫化亚铁具有不同的 DTA 曲线,无论组成如何,各种铁的硫化物都在近于 300℃ 时分解放热,因此具有自燃的危险性。

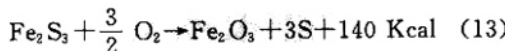
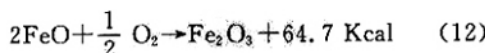
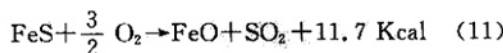
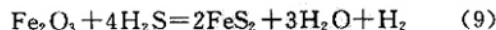
3、硫化亚铁的氧化及自燃过程

硫化亚铁的氧化过程实质是硫化亚铁颗粒与氧气发生物理吸附、化学吸附及化学反应,并放出热量,当氧气供给充足且聚热条件较好时,产生的热量便大量聚集起来导致自燃。

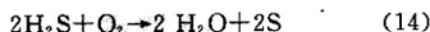
(1) 常温下硫化亚铁氧化过程的主要反应为:



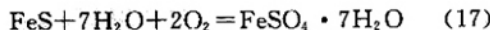
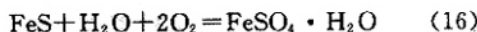
(2) 在温度为 65~70℃ 时硫化亚铁氧化过程的主要反应为:



(3) 高温下(310℃ 以上)硫化亚铁氧化过程的主要反应为:



(4) 当有水分存在时硫化亚铁氧化过程的主要反应为:



在一般情况下,油罐气相空间硫腐蚀严重,内防腐涂层易被硫化成一层较厚的、柔性很强的胶质膜,该内膜阻碍了热量的扩散,达到最大能量后,引燃罐内的可燃气体,最终导致油罐火灾甚至爆炸事故的发生。原油的危险性数据见表 2。

在油罐通风孔附近,FeS 与空气接触,迅速被氧化掉,很难聚集并引起自燃。

在油罐下部越靠近浮盘的气相空间,氧含量愈低,部分 FeS 被不完全氧化,生成单晶硫,掺杂在块状、松散结构的硫化亚铁中,为自燃提供了充分的燃

烧基础,由于反应放出的热量不能及时散失而使硫化亚铁温度升高,最终引发油品燃烧。

当油罐处于付油状态时,大量空气被吸入并充满油罐的气相空间,原先浸没在浮盘下和隐藏于内防腐膜内的 FeS 会逐渐暴露,并于胶质膜某一薄弱部位先氧化,迅速发热自燃,同时引起单晶硫、胶质及有机内膜着火,散落后的烤焦密封圈橡胶,会引起聚氨酯泡沫及密封不良处的油气着火,导致火灾事故。

表 2 原油的危险性参数

物质	爆炸极限 %	自燃点 (°C)	闪点 (°C)	火灾危 险级别
原油	1.1~8.7	350	-6.67	甲 B

4、硫化亚铁自燃的影响因素^[1]

影响硫化亚铁自燃的因素主要有油品种类、储罐材质、空气中的含氧量、FeS 与空气的接触机会,炼制工艺方法,环境温度,大气湿度等。

四、油罐自燃火灾的防范措施

(1)严格控制进罐各类油品的硫含量,从源头上控制硫含量。

(2)采用隔离法(采用氮气、水封等保护方法防止硫化亚铁与空气中的氧气接触)、钝化法(用钝化剂进行设备处理,将易自燃的硫化亚铁转变为较稳定的化合物)及清洗法(采用机械、化学清洗等方法除净设备上的硫化亚铁)防止硫化亚铁燃烧。

(3)采用适用的防腐技术,加强防腐监测,以防止硫腐蚀。

(4)罐底水层中 H₂S 的含量很高,加强含硫水的清除,可减少气相空间 H₂S 浓度和水蒸气浓度,避免形成电解质,降低对低碳钢的电化学腐蚀。

(5)储罐通气孔、通风窗、检尺采样孔处有薄雾、白烟现象产生或有刺鼻的焦糊状和硫磺样异味,或发现罐外壁某一部位温度过高和局部银灰漆变黑脱落等现象时,表明罐内 FeS 已有自燃的可能性,应立即采取措施,扼制事故发生。有条件的可以增设罐区工业电视自动监控系统。

(6)储油时间长易造成 FeS 的长期聚积形成隐

患,因此需做好清罐检修。在清罐时必须清除罐内壁的 FeS,并做好静电导线的更新及其它安全附件的检修工作。

(7)在高温天气下,采用一定量的水喷淋,可以有效降低油罐汽相温度 5~15°C,这不仅大大延缓 H₂S 对碳钢的腐蚀速率,减少 FeS 的堆积量,同时也有利于 FeS 氧化热的及时消散。当最高气温在 30°C 以上时,应及时开启水喷淋降温。

五、结论和建议

(1)活性硫腐蚀的产物—硫化亚铁是造成油罐自燃火灾事故的主要因素,控制油品中硫的含量,消除硫化亚铁是预防事故的有效措施。

(2)浮顶罐(尤其是外浮顶罐)相对于固定顶罐而言气相空间腐蚀轻微,发生自燃事故的概率更小,因此新建储罐应采用外浮顶罐。

(3)采用各种腐蚀监测设备和自燃预测预报方法,及时、准确地反映储罐腐蚀及自燃情况,保证装置安全运行。

参 考 文 献

1. WALKER R: Pyrophoric Oxidation of Iron Sulphide, Surface and Coating Technology, 1988, 34(1):163~175.
2. Philip A and Vella: Improved cleaning method safety removes pyrophoric iron sulfide, Oil & Gas Journal, 1997, 24(2) 65~68.
3. 李 萍 叶 威等:硫化亚铁自然氧化倾向性的研究,燃烧科学与技术,2004,10(2) 168~170.
4. 杨 勇:金属硫化物在水蒸气下的反应动力学,昆明理工大学,2002.
5. 王宝辉 陈 颖等:石油储罐硫自燃的化学机理和控制技术,中国安全科学学报,2003,13(1) 23~25.
6. 王志荣 蒋军成等:含硫油品储罐腐蚀自燃理论及实验研究,石油化工高等学校校报,2002,15(4) 65~69.
7. 陆鹏宇:炼油工业中 FeS 引起的火灾事故的预防与控制研究(学位论文),南京工业大学,2004.
8. 梁仕普:含硫原油加工中的设备防腐,炼油设计,1998,28(4) 40~42.
9. 辽宁省地质局中心实验室:矿物差热分析,地质出版社(北京),1975年.

(收稿日期:2005-04-18)

编辑:仇 斌