

# Fe(OH)<sub>3</sub> 的高温硫腐蚀产物 氧化自燃性影响因素研究

丁德武<sup>1</sup>, 赵杉林<sup>1</sup>, 张振华<sup>1,2</sup>, 李萍<sup>1</sup>, 李君华<sup>1</sup>

1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 抚顺 113001; 2. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110033

**摘要:**研究了 Fe(OH)<sub>3</sub> 在 240℃ ~ 360℃ 高温条件下与元素硫的反应和硫化产物在 95℃ 空气中的氧化反应, 研究了硫化温度、硫化时间、氧化温度及水分对产物氧化自燃性的影响; 同时采用 X-射线衍射仪鉴定硫化产物组成. 结果表明, Fe(OH)<sub>3</sub> 高温硫腐蚀产物主要是 FeS<sub>2</sub>, 该腐蚀产物在氧化温度 95℃ 以上时具有较高氧化自燃性; 硫化温度及氧化温度越高, 硫化时间越长, 有水存在时硫腐蚀产物的氧化自燃性越大, 越容易氧化放热, 引起油品自燃.

**关键词:** 高温硫腐蚀; 氧化; 自燃性

**中图分类号:** TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2007)02-0186-03

## PYROPHORIC OXIDATION OF SULPHIDES FORMED BY HIGH TEMPERATURE SULFIDATION OF Fe(OH)<sub>3</sub>

DING De-wu<sup>1</sup>, ZHAO Shan-lin<sup>1</sup>, ZHANG Zhen-hua<sup>1,2</sup>, LI Ping<sup>1</sup>, LI Jun-hua<sup>1</sup>

1. Petrochemical Engineering Faculty, Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001;

2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110033

**Abstract:** The reaction of Fe(OH)<sub>3</sub> with sulfur was studied at 240℃ ~ 360℃. The sulfidation products were analyzed by XRD. The results showed that the main component of the products is FeS<sub>2</sub> for high temperature sulfidation of Fe(OH)<sub>3</sub>. And the oxidation of sulfidation products was carried out in air at constant temperature. The influence of sulfidation temperature and time, oxidation temperature and existence of water on the pyrophoric tendency of the sulfides was investigated. The results revealed that the sulfidation products have great pyrophoric tendency at 95℃. With the increase of sulfidation temperature, oxidation temperature and sulfidation time the pyrophoric tendency increased. It is easier to induce ignition of oil due to the exothermic heat of the oxidation reaction. The existence of water has remarkable influence on the pyrophoric tendency of sulfides formed by high temperature sulfidation of Fe(OH)<sub>3</sub>.

**Keywords:** high temperature sulfur erosion; oxidation; pyrophoric tendency

原油中的活性硫对设备的腐蚀有多种方式, 主要包括低温湿硫化氢腐蚀、高温硫腐蚀、连多硫酸腐蚀和硫酸露点腐蚀. 高温硫腐蚀是指 240℃ 以上的重油部位硫、硫化氢和硫醇形成的腐蚀. 随温度的升高, 硫腐蚀逐渐加剧, 特别是硫化氢在 350℃ ~ 400℃ 时, 能分解出元素硫和 H<sub>2</sub>, 分解出来的元素硫比硫化氢的腐蚀更剧烈.

典型的高温含硫化物腐蚀环境存在于常减压塔蒸馏

装置、常减压塔的下部和塔底管道、常减压渣油换热器、硫化催化裂化装置、延迟焦化装置主分馏塔的下部等以及加氢裂化、加氢脱硫和加氢精制反应器中<sup>[1]</sup>. 硫腐蚀产物在一定条件下能发生氧化放热反应, 热量聚集将使局部油品温度升高, 引起油品自燃, 从而造成火灾和爆炸事故<sup>[2]</sup>. 文献[3 ~ 6]对低温湿硫化氢腐蚀产物氧化自燃性及引发油品储罐火灾爆炸事故的可能性进行了研究, 但目前为止, 国内外均未有关于高温条件下硫腐蚀产物氧化自燃性研究的报导.

本文模拟元素硫的高温腐蚀情况(在高温无氧条件下, 使元素硫和 Fe(OH)<sub>3</sub> 发生硫化反应), 然后研究硫化产物的氧化自燃性, 包括硫化温度、硫化时间、氧化温度及水分对其氧化自燃性的影响. 旨在为炼油厂安全生产提供理论依据.

收稿日期: 2006-06-27 初稿; 2006-09-08 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20371024)

作者简介: 丁德武(1979 -), 男, 硕士研究生, 研究方向为石油化工  
腐蚀与防护

Tel: 0413 - 6860700 E-mail: dewu0102@126.com

## 1 实验方法

### 1.1 原料与设备

Fe(OH)<sub>3</sub>、升华硫(试剂均为化学纯),D/max-RB型X-射线衍射仪(日本岛津),ZO-802型氧气分析仪(上海英盛),硫化 and 氧化实验装置(自制),硫化反应装置为自制密封反应罐,氧化反应装置由三部分组成:第一部分为供气部分,由气泵、流量调节阀和缓冲气袋组成;第二部分是气体的增湿及流量的计量部分;第三部分为试样反应与测量部分,主要由石英管、热电偶温度计和氧气分析仪等组成。

### 1.2 实验步骤

将粒度小于100目的Fe(OH)<sub>3</sub>与元素硫混合均匀,装入瓷坩埚中,置于自制反应罐内,硫化前先将反应罐内空气用高纯氮气排净,再把反应罐放入马弗炉中在不同温度下进行高温硫化反应。反应结束后,冷至室温,在氮气手套箱中打开硫化反应罐,将硫化产物取样做X-射线衍射分析,其他试样装入石英管中,试样的上部与下部都放密实的铜网和玻璃棉,起支撑作用并防止试样漏下。然后在反应室中通入流量为300 ml/min的空气进行氧化反应。记录试样温度及反应管出口处氧气含量(O<sub>2</sub>%)随时间的变化情况。根据升温状况考察硫化产物的氧化自燃性。另外,在氧化前向试样中加入1ml,考察有水存在时对硫化产物自燃性的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫腐蚀产物 X-射线衍射分析

分别在280℃、320℃和360℃下,使Fe(OH)<sub>3</sub>和元素硫进行6h的硫化反应,在240℃分别使Fe(OH)<sub>3</sub>和元素硫反应6h、12h、24h,然后对硫化产物进行X-射线衍射分析,结果见表1。由表1可以看出,Fe(OH)<sub>3</sub>和元素硫高温硫腐蚀产物主要是FeS<sub>2</sub>,另外还有FeS、FeSO<sub>4</sub>和Fe(OH)SO<sub>4</sub>等铁的硫化物,其组成与硫化温度和硫化时间有关。因此,硫化温度和硫化时间对腐蚀产物组成有一定影响。同时在硫化产物中还出现了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和FeO(OH),这主要是因为高温条件下部分Fe(OH)<sub>3</sub>发生脱水反应生成的。

### 2.2 硫化产物的氧化自燃性

硫腐蚀产物氧化反应时,试样的温度变化与氧化反应时

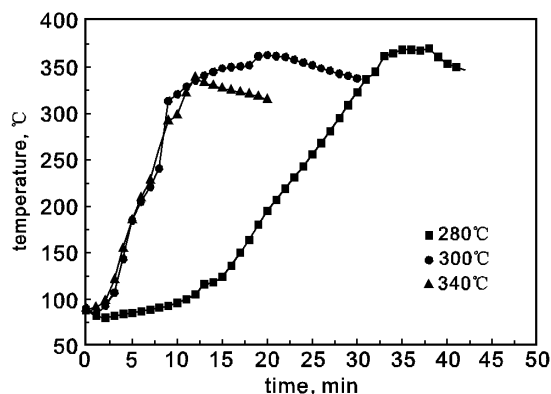
**Table 1 Results of XRD analyses for sulfidation products of Fe(OH)<sub>3</sub> at different temperature and time**

sulfidation temperature and time	ingredient of high temperature sulfidation products of Fe(OH) <sub>3</sub>
360℃/6 h	FeS <sub>2</sub> 、Fe(OH)SO <sub>4</sub> 、FeO(OH)、α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
320℃/6 h	FeS <sub>2</sub> 、FeSO <sub>4</sub> 、FeS、Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
280℃/6 h	FeS <sub>2</sub> 、FeS、FeSO <sub>4</sub> 、S、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
240℃/6 h	FeS <sub>2</sub> 、FeS、FeO、S <sub>8</sub>
240℃/12 h	FeS <sub>2</sub> 、Fe(OH)SO <sub>4</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、S <sub>8</sub>
240℃/24 h	FeS <sub>2</sub> 、FeS、S <sub>8</sub>

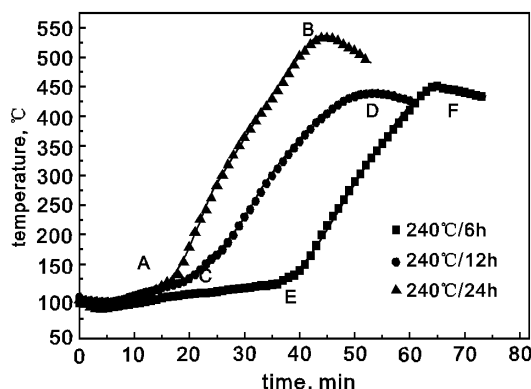
的放热量有关,而放热量又与氧化反应速率有关,氧化反应速率越大,热量越容易聚集,局部油品温度上升越快,引发油品自燃的可能性越大。因此,硫化产物的氧化自燃性可由硫腐蚀产物氧化反应时试样的温度变化来衡量。

**2.2.1 硫化温度的影响** 分别在280℃、300℃和340℃下,将Fe(OH)<sub>3</sub>与元素硫在无氧条件下反应6h,然后向硫化产物中加入1ml水,在95℃恒温水浴中,空气流量为300 ml/min条件下进行氧化。不同温度硫化产物氧化升温曲线如图1所示。结果表明,硫化腐蚀产物与空气很容易发生氧化反应,280℃、300℃和340℃硫化产物氧化反应时试样的最高温度都在340℃以上,其硫化产物氧化反应至最高温度前平均升温速率分别为9.7、13.7和20.8℃/min。可以看出,硫化温度越高,硫化产物氧化时试样达最高温度时的平均升温速率越大,反应释放的热量越多,油品局部温度上升的越快,引发油品自燃造成火灾的可能性越大。由表1可见,这是因为硫化反应温度不同,产物的组成有所不同,从而造成产物氧化自燃性不同。因此,硫化温度越高,硫化产物的氧化自燃性越大。

**2.2.2 硫化时间的影响** 在240℃条件下,Fe(OH)<sub>3</sub>分别与元素硫反应6h、12h和24h,氧化实验条件同2.2.1。其硫化产物氧化升温曲线如图2所示。从图中可见,硫化6h、12h和24h的试样达到最高温度前的平均升温速率分别是12.1℃/min、12.4℃/min和16.2℃/min(分别为曲线的直线部分EF、CD、和AB段的斜率)。实验结果表明,硫化时间越



**Fig. 1** Temperature versus time curves for oxidation of Fe(OH)<sub>3</sub> formed at different temperatures



**Fig. 2** Temperature versus time curves for oxidation of Fe(OH)<sub>3</sub> formed at 240℃ for different time

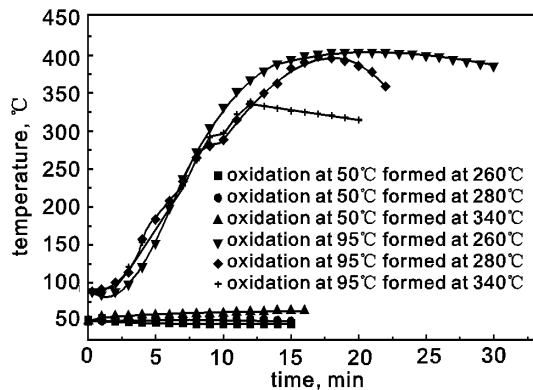


Fig. 3 Temperature curves for oxidation of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  at  $50^\circ\text{C}$  and  $95^\circ\text{C}$  respectively

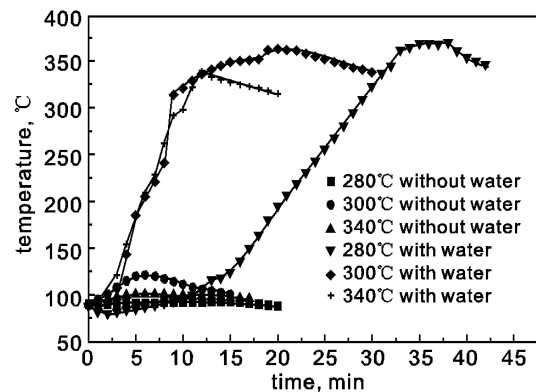


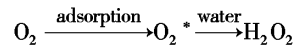
Fig. 4 Effect of water on oxidation of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

长,氧化反应进行的越快,硫化产物氧化自燃性越大.因为硫化时间越长,反应越充分,产物生成量越多,造成其氧化自燃性越大.由表 1 也可以看出,硫化时间不同,产物的组成也有所不同,这也会使得其氧化自燃性不同.硫化 24 h 的产物氧化时,最高温度达到  $533^\circ\text{C}$ ,如果散热条件不好,极易造成热量聚集,引起局部油品温度上升,引起自燃,造成火灾事故.

**2.2.3 氧化温度的影响** 将  $260^\circ\text{C}$ 、 $280^\circ\text{C}$  和  $340^\circ\text{C}$  条件下  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  硫化反应 6 h 的产物加水 1 ml 后,分别在室温、 $50^\circ\text{C}$  和  $95^\circ\text{C}$  恒温水浴中进行氧化反应.结果表明,不同温度下的硫化产物在室温条件下氧化时,试样温度和反应管出口处氧气含量 ( $\text{O}_2\%$ ) 几乎不变化,说明高温硫腐蚀产物室温条件下不易被氧化. $50^\circ\text{C}$  下略有变化, $95^\circ\text{C}$  下氧化反应非常明显. $50^\circ\text{C}$  和  $95^\circ\text{C}$  条件下氧化升温曲线如图 3 所示.由阿仑尼乌斯公式:  $k = A \exp(-E_a/RT)$  可知,温度对化学反应速率影响很大,温度每升高 10 K,反应速率大约增加 2 倍~4 倍.硫化产物氧化反应需要克服一定的活化能,只有反应温度足够高,提供的能量越过反应能垒,氧化反应才会发生.文献<sup>[7]</sup>

R. Walker 和 T. B. Morgan 初步研究了铁硫化物的氧化反应,并且得到该反应在 723 K ~ 763 K 时的反应活化能为 468 kJ/mol.因此,环境温度越高,高温硫腐蚀产物氧化自燃性越大.

**2.2.4 水分的影响** 不同温度下  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  与元素硫硫化反应 6 h,硫化产物分成两份,一份氧化前先向样品中加入 1 ml 水,再在  $95^\circ\text{C}$  水浴中进行氧化反应,另一份直接在  $95^\circ\text{C}$  水浴中进行氧化.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  不同温度硫化产物加水与不加水氧化反应升温曲线如图 4.结果表明,不同温度硫化产物加水与不加水氧化反应升温相差显著,其中不加水时试样上升的最高温度均未超过  $130^\circ\text{C}$ ,而有水存在时试样上升的最高温度都在  $330^\circ\text{C}$  以上,平均升温速率都超过了  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,特别是  $340^\circ\text{C}$  下硫化产物,有水存在时试样达最高温度前的平均升温速率高达  $20.8^\circ\text{C}/\text{min}$ .因此,水分的存在显著提高了硫腐蚀产物氧化自燃性.这可能是因为有水存在时,氧气分子在产物表面吸附活化扩散的过程中发生如下反应<sup>[8]</sup>:



当氧气和  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子扩散到样品内部,与样品充分接触时,反应进一步加剧,样品温度迅速升高.

### 3 结论

1. 高温无氧条件下元素硫和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的硫化反应产物主要是  $\text{FeS}_2$ ,此外还有少量其它铁的硫化物,其类型随硫化温度,硫化时间的不同而发生变化.
2. 硫化温度,硫化时间,硫化产物的氧化温度及水对  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  硫腐蚀产物的氧化自燃性有显著影响,硫化及氧化温度越高,硫化时间越长,硫腐蚀产物的氧化自燃性越大.水存在能显著提高硫腐蚀产物的氧化自燃性.

### 参考文献:

- [1] 梁朝林.高硫原油加工[M].北京:中国石化出版社,2000.25.
- [2] 刘同华.石脑油罐硫铁化合物自燃原因分析[J].中国安全科学学报,2002,12(4):31.
- [3] 李萍,翟玉春,赵杉林,等.含硫油品储罐自燃着火原因的研究[J].火灾科学,2004,13(3):145.
- [4] 张振华,李萍,赵杉林,等.硫化亚铁引发储油罐火灾危险性研究[J].中国安全科学学报,2004,14(11):96.
- [5] 李萍,翟玉春,李建东,等.含硫油品储罐腐蚀产物硫化亚铁自燃性的研究[J].腐蚀科学与防护技术,2004,16(6):401.
- [6] Ping Li, Jiandong Li, Shanlin Zhao, et al. Research on the danger of fires in oil tanks[J]. Fire Safety Journal, 2005, 40(5): 331.
- [7] R Walker, A D Steele, T D B Morgan. Pyrophoric oxidation of iron sulphide[J]. Surface and Coating Technology, 1988, 34(1): 163.
- [8] SUN Wei, HU Yuehua, QIU Guanzhou, et al. Oxygen adsorption on pyrite(100) surface by density functional theory[J]. J. Cent. South Univ. Technol., 2004, 11(4): 385.