

炼化设备硫化亚铁自燃事故防控技术

1 背景及意义

炼油装置和油气储罐硫化亚铁自燃现象普遍存在，由此引发的火灾、爆炸事故时有发生，原因是储罐和生产设施内铁锈与硫化氢、硫化醇等反应很容易生成硫化亚铁，在装置进行检修过程中，设备里面的硫化亚铁污垢与空气接触后很快被氧化并放出热量，当热量无法释放而不断积累时，会使含有易燃物质的锈蚀产物因温度升高、氧化反应加剧而燃烧，进而在油气储罐和生产设施内部引发火灾、爆炸等事故，往往造成人员伤亡、经济损失、环境污染和能源浪费。

基于硫化亚铁自燃带来巨大危害的事实，目前抑制石油储罐和炼油设施内硫化亚铁自燃事故发生有多种方法，主要包括：隔离法、清洗法、钝化法。隔离法不但存在氮气或者水无法接触的死角，而且也不可能将混杂在抽泥、泥浆、渣油以及焦质等重质油中的硫化亚铁隔离，所以这种方法既会影响检修难度与进度，同时也是一个很大的安全隐患。清洗法包括人工清洗法和机械清洗法。人工清洗法可以清除附着在设备里面的死角，但是效率低下，而且人工操作仍然存在安全隐患；机械清洗法则通常会产生硫化氢等二次污染物，而且清洗剂成本高、腐蚀设备等问题也同样存在。目前常用的钝化法会产生重金属离子污染环境，同时氧化剂会腐蚀设备，而且操作复杂，危险性高。

本技术针对现有技术的不足，开发了具有自主知识产权的自燃活性硫化亚铁气相钝化方法，具有安全性高、成本低、钝化无死角、效率高的特点。利用该技术可实现对燕山石化公司具有硫化亚铁自燃风险的装置和设备进行钝化处理，降低炼化设备的硫化亚铁自燃风险，预防炼化设备硫化亚铁自燃事故的发生，提高设备的安全运行技术水平。

2 技术路线

主要以自主研发的活性硫化亚铁钝化装置及方法为基础，对燕山石化公司具有硫化亚铁自燃隐患的装置进行硫化亚铁自燃事故预防治理。具体为：

- ✓ 炼化装置及工艺现场考察：（现场资料调研，对燕山石化公司具有硫化亚铁自燃风险的设备进行分析评估）
- ✓ 对具有重大硫化亚铁自燃风险的装置参数及工艺进行收集：（分析装置的结构工艺参数，便于钝化装置的针对性改造及现场应用）
- ✓ 分析具有重大硫化亚铁自燃风险装置的工艺：（根据装置的工艺，合成与现场相同的硫化亚铁，便于后期硫化亚铁自燃机理分析研究）
- ✓ 硫化亚铁自燃机理研究：（对合成的硫化亚铁进行自燃机理研究，研究环境温度、通气速率、气体成分等对硫化亚铁自燃的影响）
- ✓ 硫化亚铁活性评估模型：（根据室内硫化亚铁钝化实验，建立硫化亚铁活性评价指标体系，形成硫化亚铁钝化程度评估模型，用于评估现场炼化设备内活性硫化亚铁的钝化是否完成）

- ✓ 根据装置结构，确定现场使用的钝化工艺参数；（根据室内硫化亚铁钝化实验，确定对炼化装置进行钝化的最优化的工艺参数，例如氮气、氧气浓度比；通气速率等，保证钝化作业的安全、高效、稳定进行）
- ✓ 确定炼化设备硫化亚铁自燃防控技术方案；（设计加工适合现场使用的钝化装置及相应的钝化作业实施方案）
- ✓ 现场应用。

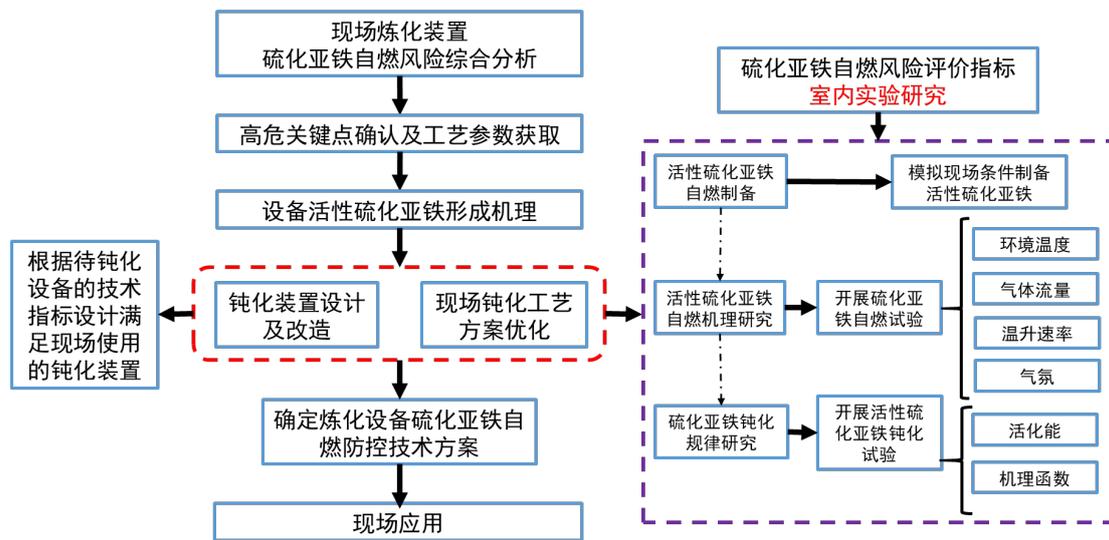


图 1 技术路线图

3 推广应用

(1) 研究成果

硫化亚铁自燃防控技术研究的基础和关键就是活性硫化亚铁的制备，相关技术本课题组已经申报国家发明专利并获授权。

- ✓ 专利名称“硫化亚铁的制备方法”，专利号 201410270619.4。相关成果亦发表在国际高水平期刊上。
- ✓ Gao J, Man X, Shen J, et al. Synthesis of pyrophoric active ferrous sulfide with oxidation behavior under hypoxic conditions[J]. Vacuum, 2017, 143:386-394.

活性硫化亚铁自燃的机理是硫化亚铁自燃防控技术的基础，对硫化亚铁自燃机理有正确深刻的认识方可提出对应的防控措施。本课题组深耕硫化亚铁自燃机理研究数年，已取得了大量的实验数据，积累了丰富的经验，部分成果发表了学术论文。

- ✓ 高建村，满孝玫，朱佳华，等. 活性 FeS 自燃发火反应及表观动力学研究[J]. 中国安全科学学报, 2016, 26(10):30-35.

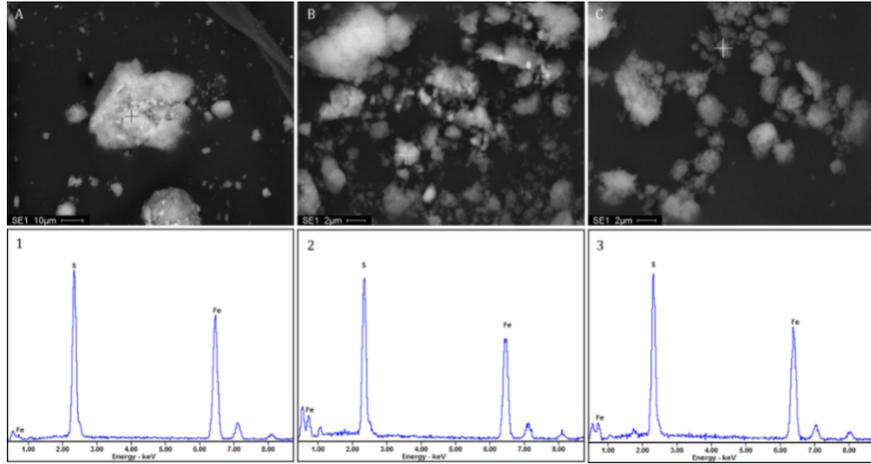


图 2 FeS 粉末扫描电子显微镜和能谱分析图

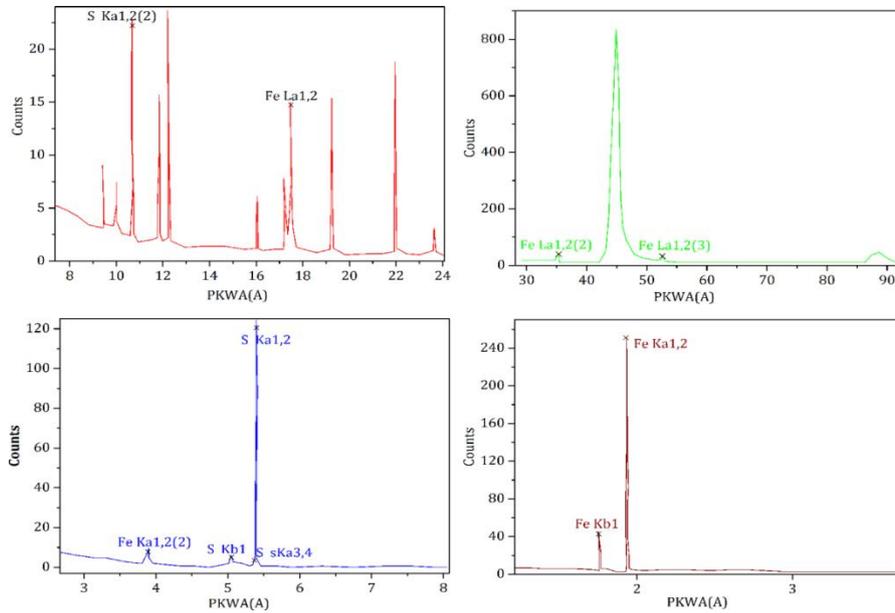


图 3 FeS 粉末产物电子探针 (EPMA) 分析图

✓ 高建村, 周尚勇, 朱佳华, 等. 活性硫化亚铁制备及其自燃性能研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2016, 24(1): 1-5.

炼化设备硫化亚铁自燃事故防控技术的关键即活性硫化亚铁的钝化技术已申请对应的发明专利。并且已制成活性硫化亚铁钝化装置样机, 使用样机及对应的钝化方法对活性硫化亚铁的钝化效果良好。钝化后的反应温度为 210℃, 反应热为 425KJ/mol, 而未经钝化的硫化亚铁的反应温度为 20℃, 反应热 599KJ/mol。

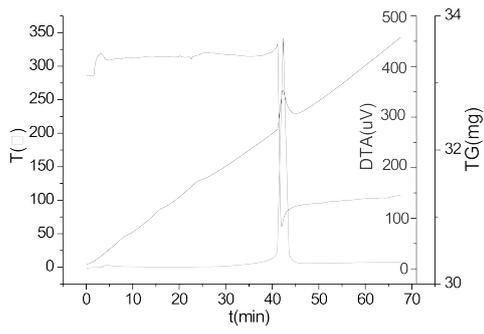


图 4 钝化后的 DTA-TG 图

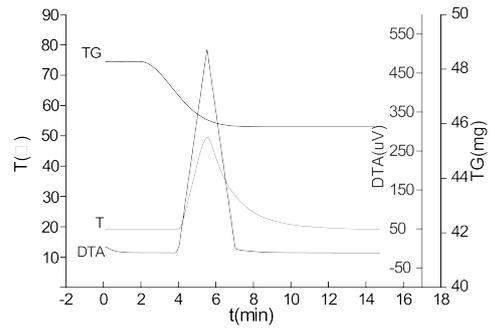


图 5 未经钝化的硫化亚铁样品 DTA-TG 图

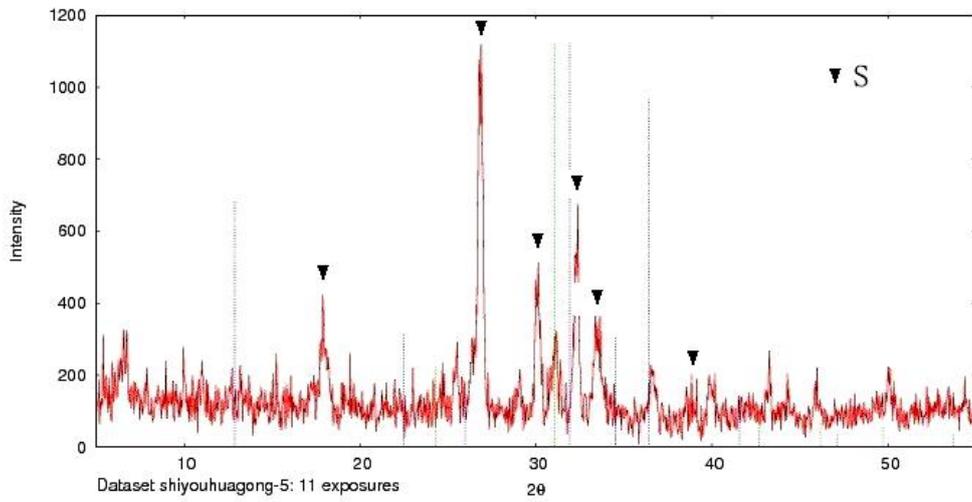


图 6 FeS 氧化产物单质硫 XRD 分析图

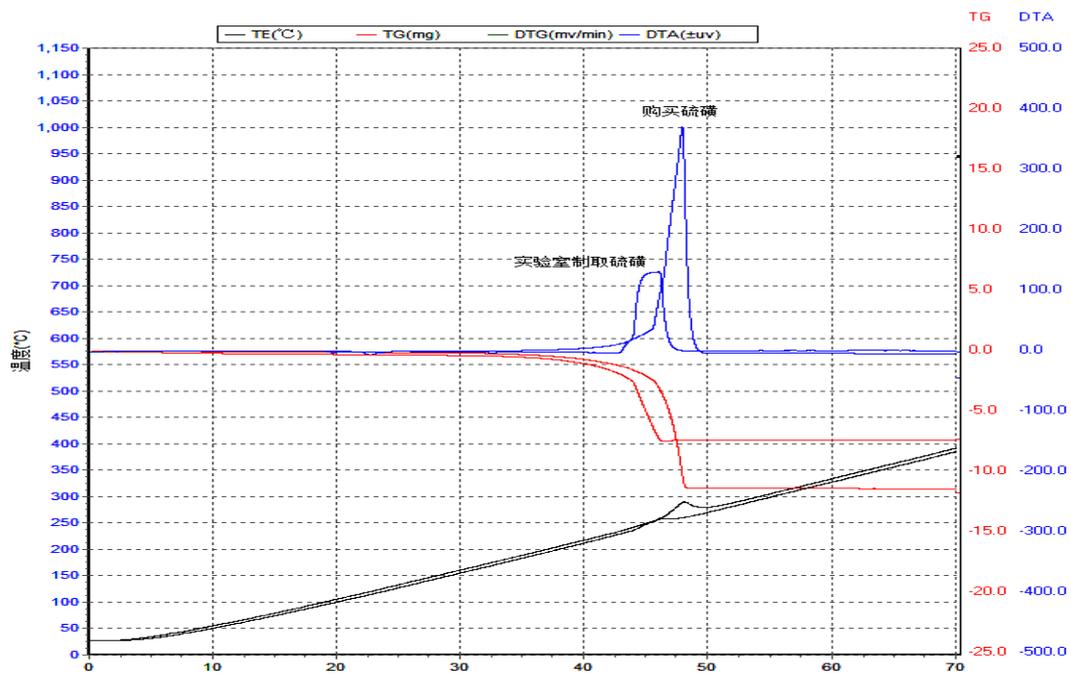


图 7 FeS 氧化产物单质硫和市售升华硫热重实验曲线

(2) 研究基础设施

编号	仪器设备(型号)	主要功能
1	同步热分析仪 (SDT-Q600)	采用卧式称重系统, 动态载气, 能精确测定样品的热焓、比热等, 如图 10, 本项目中主要进行程序升温获取 TG-DSC 实验数据
2	微量热仪 (C80)	集等温与扫描功能于一身, 配备多种样品池, 具有混合、搅拌、定量加样等功能, 特别适用于过程安全的评价及含能材料的研究, 如图 11
3	气相色谱质谱联用仪 (GC6890/MS597)	兼备了色谱的高分离能力和质谱的强定性能力, 可实时采集全扫描与选择离子扫描的数据, 获得准确的定性、定量结果数据, 如图 12
4	绝热加速量热仪 (Phi-TECI)	可使用标准的加热-等待-扫描、快速扫描以及等温扫描对样品进行检测, 可以得到放热反应起始点、宏观反应动力学参数、到达最大反应速率的时间等数据, 如图 13
5	X 射线衍射仪 (XRD-7000)	利用衍射原理, 精确测定物质的晶体结构, 织构及应力, 精确的进行物相分析, 定性分析, 定量分析, 如图 14
6	场发射扫描电镜 (Quante400F(FEI))	具有超高分辨率, 能做各种固态样品表面形貌的二次电子像、反射电子象观察及图像处理, 能同时进行样品表层的微区点线面元素的定性、半定量及定量分析, 具有形貌、化学组分综合分析能力, 如图 15
7	便携式气相色谱仪 (490 GC)	能进行 FeS 氧化自燃量热实验过程中释放出的特征气体的测定, 如图 16
8	手套箱 (南京九门)	手套箱内充满高纯氮气后存放 FeS 样品, 使样品与空气隔绝, 如图 17
9	冷冻高速离心机 (TGL-16D)	对混合液体在低温状态下进行快速分离
10	干燥箱 (RSD-050B)	用于对 FeS 样品的干燥

4 对接联系

联系人: 高建村 (安全工程学院院长、教授)

邮 箱: gaojiancun@bipt.edu.cn