

# 煤化工企业硫化亚铁自燃事故分析和对策

成海瑞

(山西兰花科技创业股份有限公司阳化分公司)

**摘 要:**从煤化工企业两起硫化亚铁自燃事故典型案例,我们发现硫化亚铁自燃事故具有一定的隐蔽性,有时很难预料,因此需要引起思想上的高度重视和技术、管理环节上的有效防控。通过对硫化亚铁的产生及自燃的机理特性分析,结合实际提出防范硫化亚铁自燃的具体措施和应急处置办法。

**关键词:**硫化亚铁自燃;机理分析;控制及防范

## 1 前言

近年来,我国煤化工产业发展速度迅猛,但是由于技术落后、管理差距带来的问题,煤(炭)气化过程中硫含量因素造成的设备腐蚀,给日常稳定生产和检修过程带来安全隐患,特别是装置停、开车及检修过程中因硫化亚铁自燃引发的火灾和爆炸事故时有发生,令人防不胜防。如何避免和有效防范硫化亚铁自燃,对煤化工企业的安全生产是一件十分重要的课题。

## 2 煤化工企业硫化亚铁自燃事故典型案例

### 2.1 案例1:某煤制甲醇企业停车置换过程中硫化亚铁自燃事故

2013年8月,某煤化工企业停车检修,净化车间在利用罗茨风机吸入空气倒流程置换设备、管道和气柜的过程中,冷却塔错误停用冷却水,造成设备管道内气体温度升高,罗茨风机出口管道内壁表面的残留硫化亚铁与进入的空气迅速发生氧化反应引起自燃着火,将脱硫工段冷却塔底部塑料填料全部烧结。

### 2.2 案例2:某煤制合成氨企业造气工段停车期间废热锅炉内硫化亚铁自燃事故

2013年4月21日,某煤制合成氨企业停车检修期间,造气车间造气工段操作工在巡检时发现废热锅炉上方人孔处冒出浓烟,并伴有刺激性气味放出,

立即上报,车间组织人员接消防水管对废热锅炉内部进行喷水降温,制止了事态的发展,消除了事故隐患。事后分析原因,前一日系统经贫气及空气置换停车后,车间安排维修人员打开废热锅炉上、中、下人孔后,由于与废热锅炉连接的蒸汽阀关闭不严,高温蒸汽串入废锅换热部位,导致废锅内部温度升高,煤气系统塔壁上集结的硫化混合物(主要是硫化亚铁)达到自燃点后再与打开人孔后外部进入的大量空气接触发生自燃,再加上设备内残留的煤粉等易燃物助燃,加剧了燃烧。

### 3 硫化亚铁的产生原因及自燃机理

#### 3.1 硫化亚铁的产生原因

硫化亚铁是深棕色或黑色固体,难溶于水,密度 $4.74\text{g}/\text{cm}^3$ ,熔点 $1193^\circ\text{C}$ 。

(1)电化学腐蚀反应生成硫化亚铁。

在以煤、天然气或重油为原料制取的原料气中,都含有一定量的硫化物。主要包括两大类,即无机硫,如硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ );有机硫,如二硫化碳( $\text{CS}_2$ )、硫醇( $\text{RSH}$ )等。原料气中硫化物的成份和含量取决于气化所用燃料中硫的含量及其气化方法。以煤为原料制得的煤气中,一般含 $\text{H}_2\text{S}$ 为 $1\sim 6\text{g}/\text{m}^3$ ,有机硫为 $0.1\sim 0.8\text{g}/\text{m}^3$ 。若使用高硫煤作原料时,煤气中的 $\text{H}_2\text{S}$ 会高达 $20\sim 30\text{g}/\text{m}^3$ 。这些硫化物的存在对于煤化工的生产过程具有很大的危害,不仅能腐蚀设备和管道,而且能使煤化工生产所用的各种催化剂中毒。

当有水存在时,硫化氢和硫醇对铁质设备或管道具有明显的腐蚀作用,反应过程为:



这是一种电化学腐蚀过程:

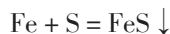


阴极反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ (渗透钢中)

$\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{S}^{2-}$ 及 $\text{HS}^-$ 反应: $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{FeS} \downarrow$

$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- = \text{FeS} \downarrow + \text{H}^+$

另外,硫与铁可直接作用生成硫化亚铁:



生成的硫化亚铁结构比较疏松,均匀地附着在设备及管道内壁。

(2)大气腐蚀反应生成硫化亚铁

煤化工装置由于停车检修或长期停工,设备或管道内构件长时间暴露在空气中,会造成大气腐蚀而生成铁锈。铁锈由于不易彻底清除,在生产过程中就会与硫化氢作用生成硫化亚铁。

反应式如下: $\text{Fe} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

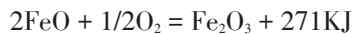


此反应较易进行,由于长期停工、防腐不善的装置更具有产生硫化亚铁的趋势。

#### 3.2 硫化亚铁自燃的机理及现象

(1)硫化亚铁自燃的机理

硫化亚铁及铁的其它硫化物在空气中受热或光照时,会发生如下反应:



(2)硫化亚铁自燃的现象

硫化亚铁自燃的过程中一般不出现火焰,呈炽热状态,但温度很高。当反应热积聚到一定程度后,温度的升高加速了反应的进行,从而产生火焰。如没有一定的可燃物支持,将产生白色的 $\text{SO}_2$ 气体,常被误认为水蒸汽,伴有刺激性气味,同时放出大量的热。如果设备管线内有未经置换合格的可燃气体或其它易燃物品(如油品、塑料等),就会引发火灾和爆炸。

## 4 影响硫化亚铁生成速度和自燃特性因素分析

### 4.1 影响硫化亚铁生成速度因素分析

从硫化亚铁的生成机理可知,在日常生产中,硫化亚铁的生成过程就是铁在活性硫化物作用下而进行的化学腐蚀反应过程。在工艺系统内,只要有硫存在,必然会产生硫化亚铁,它受介质的温度、流速、硫含量、硫的存在形式所影响,同时硫化亚铁的组成和性质也对硫化亚铁的不断产生有较大影响。如果生成的硫化亚铁结构疏松,对钢铁无保护性,则加速硫化亚铁的生成。参照相关资料和试验证明,煤化工企业生产用原料煤的含硫量、工艺过程控制及温度、水及Cl<sup>-</sup>的存在等因素是影响此化学腐蚀反应进行速度的重要因素。

(1)硫化亚铁在工艺设备中的分布一般情况下遵循这一规律:介质中硫含量越高,脱硫装置脱硫效率越差,其硫化亚铁腐蚀产物就越多。

(2)硫腐蚀反应为化学腐蚀反应,温度升高可加快反应速度。因此,对于物流温度较高的造气系统出口设备及管线、脱硫再生系统、压缩系统出口管线、变换系统设备管线等比较容易发生高温硫腐蚀。

(3)从硫化亚铁生成反应机理可知有水及Cl<sup>-</sup>存在可促进化学腐蚀的进行。

### 4.2 影响硫化亚铁自燃特性因素分析

从上述两起煤化工企业硫化亚铁自燃事故的典型案例来看,结合其自燃机理及相关的试验,硫化亚铁自燃特性的重要影响因素如下:

(1)不同空气流量及流速的影响:空气流量或流速增大,硫化亚铁的升温速度逐渐增大,说明空气流量的增加使供氧条件得到改善,增加了氧气分子与硫化亚铁分子的接触机会,从而导致反应速度明显增大。这加剧了硫化亚铁氧化反应热量的积累,极大地增加了硫化亚铁的自热性。实验证明氧气浓度

越大,铁的硫化物自燃性越强。

(2)水的影响:由实验数据可知,粒径不同的干燥的硫化亚铁样品中加入10%的水以后,硫化亚铁的起始自热温度从120~256℃降至30~40℃。说明适量的水能够极大地降低的起始自热温度。

(3)饱和蒸汽的影响:随着饱和蒸汽温度升高,进入的饱和蒸汽量增大,空气的相对湿度增大,硫化亚铁的升温速度逐渐增加。说明空气中的湿度增大时,硫化亚铁的自热性能得到加强。

(4)含煤粉、油垢等易燃混合物的影响:设备内的硫化亚铁不是纯净物,与煤粉、焦油等混在一起形成垢污,结构一般较为疏松。油污的自燃点低,即使在100℃以下,含有一定油污煤粉的硫化亚铁在空气流量增加条件下,氧化反应快速进行,放出的热量导致体系温度快速升高;当温度升高到120℃以后,氧化反应几乎失控,导致含油污的硫化亚铁发生自燃。

## 5 硫化亚铁自燃事故的防治对策

### 5.1 从根源上控制硫化亚铁生成

硫化亚铁的产生过程是设备或管线的腐蚀过程,控制化学腐蚀反应是限制硫化亚铁生成的关键手段,只要我们找出生产装置易发生硫腐蚀的部位,根据各部位特点从多个方面采取措施,就可减小硫化亚铁生成量,进而从根本上避免硫化亚铁自燃事故的发生。

(1)从工艺方面入手:选择低硫优质的原料煤;加强对煤化工从造气系统开始的整个净化过程(包括脱硫、除尘除焦、循环水质管理等方面)特别是脱硫过程的工艺控制,严格控制各工段进出口总硫(包括有机硫和无机硫)含量指标,防止因采用脱硫技术不合适、操作控制不当或管理缺陷等原因造成脱硫效率差及硫化亚铁的不断形成和积聚。

(2)从设备方面入手,采取措施阻止硫化亚铁产生。对容易发生硫腐蚀的部位,兼顾成本选择性价比较高的耐腐蚀钢材;加强设备防腐蚀保护,对于长期停工的装置,应采用加盲板密闭或注入氮气置换空气等措施,防止大气腐蚀;对于一些容易发生硫腐蚀的设备及管线,在使用一段时间后,可以采用内壁涂抹防腐材料或表面钝化处理工艺等办法,这样可以阻止硫化亚铁的生成。

(3)利用设备或管线停车检修机会,对残留在内部的硫化亚铁等混合物进行清理。吹扫清洗时,对于弯头、拐角、填料等盲区要特别处理,并注意低点排凝,确保吹扫和清理质量,尽力减少硫化亚铁及煤尘、焦油等混合物的存在,从而避免硫化亚铁自燃引发的火灾事故。清除的硫化亚铁混合物应装入袋中浇湿后运出设备外,并避免接近火源,尽快采取深埋处理。

## 5.2 强化停开车和停工检修过程中硫化亚铁自燃的风险防控

生产过程中的煤化工企业设备管线中的硫化亚铁,由于充满物料不能与空气中的氧接触,而不能氧化自燃。绝大多数硫化亚铁自燃事故发生在生产装置停车及检修过程中,因此做好生产装置停工和检修期间的防范工作非常重要。

(1)停工前做好预防硫化亚铁自燃事故预案。

无论是单台设备停运检修或者生产装置系统停车检修前,在制订停车和检修安全方案时,要根据装置自身特点,把硫化亚铁自燃作为一项危险源进行风险识别分析,做好硫化亚铁自燃的应急处置预案。

(2)停车进行空气置换过程中,严格控制空气流量、流速和温度,防止过量空气及过热(高温)空气进入设备管线内造成硫化亚铁自燃。空气置换时,未经采取有效防范措施严禁停用冷却设备。对于未进行计划检修的设备在物料又放出后,为防止硫化亚

铁在空气中暴露,最好进行有效隔绝并在设备内充满惰性气体。

(3)影响硫化亚铁自燃的主要因素是氧含量和温度。检修设备时要控制氧含量难度较大,关键是严格控制设备内的温度。硫化亚铁自燃点约40℃,因此在空气置换或蒸汽吹扫后,决不能立即打开人孔,而应在设备冷却降至常温后方可打开,但不能同时打开上、下人孔,否则空气对流会使设备内氧含量或空气流量迅速增大造成温度升高。检修前要对设备进行全面检查,必要时对设备管线可能存在的外来热源(蒸汽等)进行隔绝,防止高温物料进入检修设备内造成温度升高。

(4)在有水份存在时,空气中的氧可以使硫化亚铁转化为氢氧化铁,反复浇水可以消除硫化亚铁自燃的危险。因此打开设备后,要先向设备内壁浇水(常温清水),保证内部构件湿润,避免硫化亚铁与空气直接接触。特别是设备顶部温度高且较干燥,更要引起足够重视。

(5)装置停工检修期间,要在有硫化亚铁存在的区域或设备附近做好应急处置的各项准备工作,如消防水源、消防蒸汽及消防设施等。要设专人加强对检修状态下设备和管线的监护和巡检,及时消除事故隐患。一旦发生硫化亚铁自燃事故,立即采取措施,防止事故范围扩大,减小经济损失。如硫化亚铁自燃已产生高温时,应尽可能使用蒸汽扑救,防止因冷水灭火造成设备高温急冷产生退火或热应力不均而变形开裂。

## 参考文献:

[1]徐伟,张淑娟,王振刚.硫化亚铁自燃温度影响研究.工业安全与环保.2015,6,36-38.

[2]刘静云.硫化亚铁的产生及自燃预防.化工工程与装备.2009,8,73-75.