

文章编号: 1673- 9620 (2007) 02- 0011- 04

## 用 DSC/TGA 筛选硫化亚铁阻燃油剂<sup>\*</sup>

杨 扬<sup>1</sup>, 尹芳华<sup>1</sup>, 宗封琦<sup>1</sup>, 徐 炎<sup>1</sup>, 姚 晟<sup>2</sup>

(1. 江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164; 2. 江苏天鹏石化特种工程有限公司, 江苏 南京 210011)

**摘要:** 由重油和化学试剂组成的硫化亚铁阻燃油剂的阻燃效果, 采用 DSC/TGA 热分析仪进行考察。该方法具有样品用量少、分析速度快和数据准确的优点。通过室外实际环境下用卸载催化剂对比试验, 阻燃油剂的阻燃效果与 DSC/TGA 的评价结果一致。经该方法筛选出的 3 组分阻燃油剂处理催化剂, 在室外环境温度最高为 39 ℃ 时, 催化剂的最高温度低于未作任何处理催化剂 9 ℃、低于由进口 TP006 阻燃油剂处理催化剂 3 ℃, 有较好的阻燃效果。

**关键词:** 阻燃剂; 硫化亚铁; 热分析仪

中图分类号: TQ 314; TE 986

文献标识码: A

## Study of Flame Retardant to Ferrous Sulfide by DSC/TGA

YANG Yang<sup>1</sup>, YIN Fang-hua<sup>1</sup>, ZONG Feng-qi<sup>1</sup>, XU Yan<sup>1</sup>, YAO Sheng<sup>2</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Tianpeng Special Petrochemical Engineering Co. Ltd., Nanjing 210011, China)

**Abstract:** The effect of flame retardant on resisting the combustion of ferrous sulfide was determined by the DSC/TGA thermo analyzer. This method only needs a small amount of sample and is convenient, rapid and accurate. Compared with the control test which used actual catalyst outside, the effect of flame retardant was identical with the DSC/TGA test. The flame retardant which contained three components had better effect on flame retarding. The temperature of the catalyst was 9 ℃ below the untreated and was 3 ℃ below the imported TP006 when exotheric temperature was 39 ℃. The flame retardant had better effect on preventing ferrous sulfide from self-igniting.

**Key words:** flame retardant; ferrous sulfide; DSC/TGA

石油化工生产中, 由于使用的原油中含有硫, 它与设备长期接触后会与器壁表面发生反应, 生成硫化亚铁, 并附着于设备、管道与催化剂等介质上。硫化亚铁不稳定, 遇到空气会迅速被氧化、甚至灼热燃烧。在设备停工检修阶段, 若不能采取有效预防措施, 将会造成重大事故<sup>[1~8]</sup>。因此, 在检修前处理器壁和介质上的硫化亚铁是必要的。

目前石化工业中防止硫化亚铁燃烧的方法原理主要有 3 种<sup>[7,8]</sup>: 一是隔离法, 用惰性介质将硫化亚铁与空气隔离, 如用氮气、油膜和水封保护等; 二是清洗法, 将硫化亚铁从设备上清除, 如对设备进行机械清洗、化学清洗等; 三是钝化法, 用钝化剂对设备进行处理, 将易自燃的硫化亚铁转变为稳定或较稳定的化合物, 从而防止硫化亚铁的自燃。

\* 收稿日期: 2006- 12- 20

作者简介: 杨扬 (1955- ), 男, 江苏常州人, 教授, 主要从事仪器分析教学与研究工作。

目前国内重油加氢和催化重整等装置卸载催化剂和临时储存这种催化剂所需的阻燃油剂全靠进口。在所查资料和文献中,国内外还没有这方面的研究报道。本工作根据硫化亚铁燃烧的机理,采用隔离法和钝化法,对硫化亚铁阻燃油剂的配方用 DSC/TGA 热分析仪进行筛选,对阻燃效果进行了分析和研究。并用辽阳炼油厂加氢裂化装置卸载催化剂为样本,用进口和自制的阻燃油剂进行了日晒对比试验,取得了满意的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

JB90-D 型磁力搅拌器; ZK-82A 型真空干燥箱; SDT Q600 型 DSC/TGA 热分析仪(美国 TA 公司)。

硫酸亚铁、硫化铵、编号为 SJ01-06 的阻燃试剂和 SJ07-08 的助剂。所有试剂均为国产化学纯或分析纯。减二蜡油和催化裂化油浆取自南京炼油厂。TP006 阻燃油剂为日本进口。

### 1.2 硫化亚铁的合成

硫化亚铁是非常容易氧化的物质,储存困难。所以自行合成硫化亚铁样品,制备方法如下:量取 50 mL 硫化铵溶液倒入 100 mL 三口烧瓶中;再称取一定量的七水合硫酸亚铁(硫化铵过量),于研钵中研磨至粉末状,然后倒入三口烧瓶中,搅拌反应 2 h。在氮气保护下对反应液进行抽滤、用去离子水清洗数次,然后置于真空干燥箱中烘干。烘干后冷却至室温,在氮气保护下取出硫化亚铁样品,在氮气下密封于试剂瓶中贮存待用。

### 1.3 阻燃处理

在 50 mL 小烧杯中,加入体积比为 6:4 的减二蜡油和催化裂化油浆 5 mL,选择加入 1%~5% SJ01-08 的不同试剂,再加入 0.3 g 硫化亚铁样品,在 150 °C 左右油浴下加热,搅拌反应 3 h。然后,趁热抽滤,滤出固体用滤纸吸干多余油后,再进行热重分析。

### 1.4 热重分析条件

取 10 mg 左右阻燃处理后的硫化亚铁样品,放入 DSC/TGA 的样品盘上,热分析的升温速度为 20 °C/min,空气流速为 50 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化亚铁样品的 DSC/TGA 谱图

图 1 为硫化亚铁样品的 DSC/TGA 谱图。从 TGA 曲线可以看出,在分析条件下,样品在 54 °C 左右时约有 12% 的质量损失,在 214 °C 附近时又有约 16% 的质量损失。从 DSC 曲线上看,第一个失重过程中仅有一个相对微小的氧化放热的过程,放热量仅占总放热量的 4.9%,说明这阶段有些易挥发组分挥发和有少量的硫化亚铁已经开始氧化;从 170 °C 附近开始,放热量逐渐增加,到 214 °C 附近时热流量达到最大,是强氧化反应,放热量占总放热量的 87.4%。说明余下的大部分硫化亚铁在此氧化。结合 TGA 曲线,在 225 °C 附近时,硫化亚铁已基本氧化反应完毕。

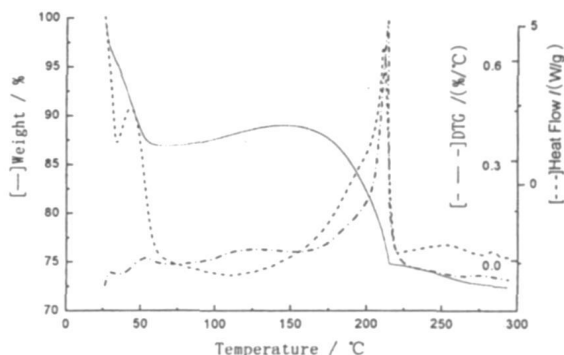


图 1 合成硫化亚铁样品的 DSC/TGA 谱图

Fig 1 Thermogram of DSC/TGA on the synthesized ferrous sulfide

### 2.2 TP006 阻燃油剂处理硫化亚铁

取减二蜡油 5 mL,配成含 2% TP006 的阻燃油剂(供应商提供配方),以 1.3 的方法对硫化亚铁样品进行处理,其 DSC/TGA 谱见图 2。从图 2 中可以看出:样品的第一阶段质量损失开始于 200 °C 附近,伴随着一个较小的热流峰,峰值点在 285 °C 左右,此处放热量为总放热量的 9.5%。说明处理后的硫化亚铁样品此时已开始发生氧化反应,但由于放热量较小,还不至于引起燃烧;第二阶段质量损失开始于 350 °C 附近,此段伴随着两个较强的放热反应,热流峰值点分别出现在 396 °C 及 489 °C 附近,相应放热量分别为总放热量的 61.5% 和 25.4%。对比图 1 结果,说明在实验条件下,TP006 将硫化亚铁的强氧化反应峰值点升高了 180 °C 左右,起到了阻燃效果。这种进口阻燃油剂的处理效果可以用来作为研制新阻燃油剂的参比。

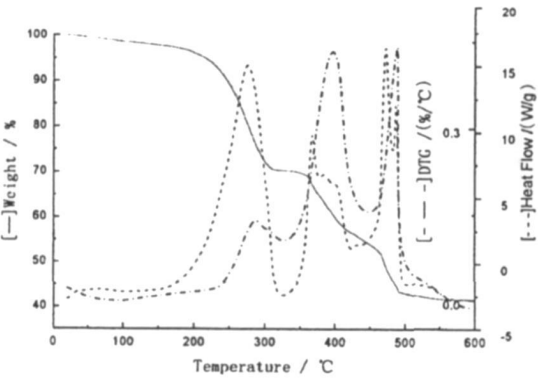


图2 TP006 阻燃油剂处理硫化亚铁的 DSC/TGA 谱图

Fig. 2 Thermogram of DSC/TGA on the ferrous sulfide processed with TP006

2.3 单组分阻燃油剂处理硫化亚铁

通过将含单一组分 1%~5% 的药剂加入油中组成阻燃油剂试验, 得到阻燃效果较好的 DSC/TGA 谱见图 3。图 3 是加入 4.4% SJ01 阻燃药剂处理硫化亚铁的结果。从图中可以看到硫化亚铁的热流峰值点也有 3 个, 第 1 个是处于 330 °C 左右, 放热量为总放热量的 39.6%; 第 2 个是处于 440 °C 附近, 它的放热量为总放热量的 52.6%; 第 3 个在 512 °C 附近, 放热量仅为总放热量的 7.8%。对比图 1, 显示在分析条件下已将强氧化点升高了 116 °C, 该组成已经起到了阻燃效果。

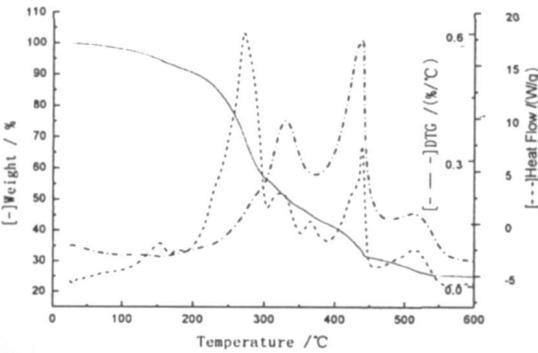


图3 单组分阻燃油剂处理硫化亚铁的 DSC/TGA 谱图

Fig. 3 Thermogram of DSC/TGA on the ferrous sulfide processed with single component

2.4 双组分阻燃油剂处理硫化亚铁

在单组分的阻燃油剂中加入 1% 的助剂组成阻燃油剂试验, 得到阻燃效果较好的 DSC/TGA 谱见图 4。图 4 是加入 4.4% SJ01 和 1% SJ08 药剂处理硫化亚铁的结果。从图中可以看到硫化亚铁的第 1 个热流峰值点在 288 °C 左右, 虽然比单组分的图 3 有所提前, 但对比之下, 其放热量仅为总放热量的 16.7%, 不至于引起燃烧。第 2 个热流峰值点升高到 455 °C 左右, 是强氧化反应, 硫化亚铁氧化主要

在这段区间。由于在油剂中采用了助剂, 因此, 阻燃效果要比单组分好, 同时也比进口的 TP006 阻燃效果好。

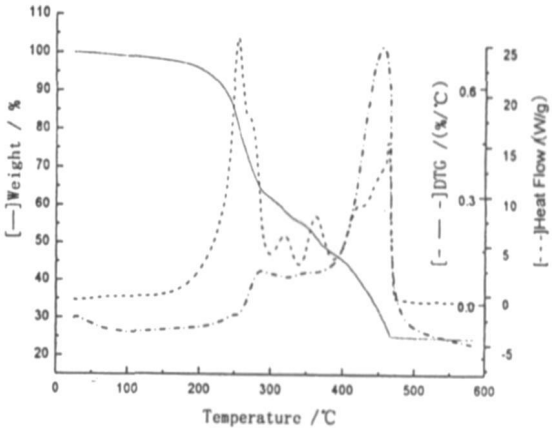


图4 双组分阻燃油剂处理硫化亚铁的 DSC/TGA 谱图

Fig. 4 Thermogram of DSC/TGA on the ferrous sulfide processed with two components

2.5 3 组分阻燃油剂处理硫化亚铁

将两种阻燃试剂复配、再加入助剂进行调配, 然后处理硫化亚铁。图 5 是其中阻燃效果较好的 DSC/TGA 谱图 (其组成为 1.5% SJ01、1.5% SJ02 和 0.7% SJ08)。从 DSC 曲线上可以看出, 第 1 个热流峰值点在 306 °C 左右, 此处的放热量仅占总放热量的 3.5%; 而第 2 个热流峰值点也升高到 499 °C 左右, 余下的硫化亚铁氧化反应全在这区间反应完。由此可以看出, 通过合理地调配, 各组分相互之间起到了协效作用<sup>[9]</sup>, 不仅强氧化点提高, 而且试剂的用量也减少了。3 组分阻燃油剂处理硫化亚铁的效果已明显好于前面的单组分、双组分和进口的 TP006。4 种阻燃油剂处理硫化亚铁的效果对比见表 1。

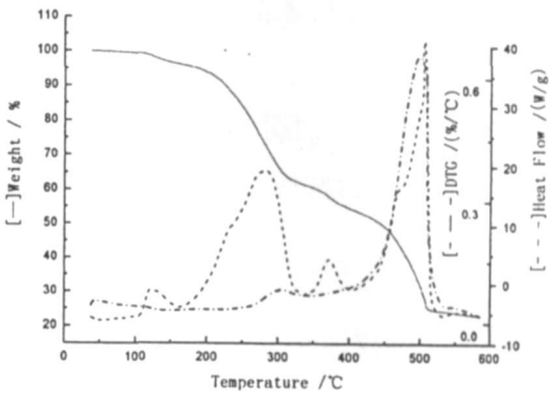


图5 3 组分阻燃油剂处理硫化亚铁的 DSC/TGA 谱图

Fig. 5 Thermogram of DSC/TGA on the ferrous sulfide processed with three components

表 1 4 种阻燃油剂处理硫化亚铁的 DSC/TGA 结果对比  
Table 1 Comparison of the results of the ferrous sulfide processed with four types of flame retardant by DSC/TGA

项目	热流峰值点/℃ (放热量/%)		
	第 1 点	第 2 点	第 3 点
TP006	285.4 (9.5)	396.5 (65.1)	488.9 (25.4)
单组分	330.4 (39.6)	440.3 (52.6)	512.3 (7.8)
双组分	287.5 (16.7)	454.9 (83.3)	无
3 组分	305.9 (3.5)	499.0 (96.5)	无

2.6 室外实际环境对比试验

分别取辽阳炼油厂加氢裂化装置卸载的催化剂 400 mL3 份, 一份不作任何处理用作参比, 其余分别用 2.2 和 2.5 的配方配制制成 400 mL 阻燃油剂处理, 然后分别放入 500 mL 烧杯中, 将温度计插入至催化剂的 1/2 高度处, 放在阳光下并暴露于空气中 (下午、晴天、少云、微风), 测量其温度变化, 作实际环境中的对比试验, 结果如图 6 所示。

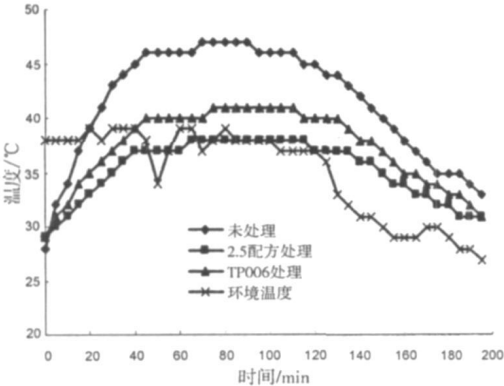


图 6 室外实际环境对比试验结果  
Fig. 6 Results of the outside test using actual catalyst

由图 6 可看出: 在环境温度最高为 39℃ 时 (太阳直射), 进口和自配的阻燃油剂处理催化剂后, 其温升分别低于未作任何处理的催化剂 6~9℃, 达到了阻燃要求。而自配的阻燃油剂温升更低, 其最高温度低于环境最高温度, 阻燃效果要优于进口的 TP006。

2.7 3 组分阻燃油剂腐蚀试验

将 3 组分阻燃油剂按 GB/T 5096 做腐蚀试验

(试验温度为 100℃、时间为 3 h), 腐蚀率为 0.27 g/(m<sup>2</sup>h), 与腐蚀标准比色板对照为 1 a, 无点蚀产生, 远小于工业腐蚀标准。

3 结 论

<sup>1</sup> 用 DSC/TGA 热分析仪, 考察卸载催化剂时所需硫化亚铁阻燃油剂的方法具有样品用量少、速度快和数据准确的优点。<sup>④</sup>通过室外实际环境对比试验, 阻燃油剂的阻燃效果与 DSC/TGA 小试结果一致。自配的 3 组分阻燃油剂温升更低, 其阻燃效果要优于进口的 TP006。<sup>④</sup>采用多组分试剂合理配伍, 能起到协效作用, 能提高阻燃效果。

参考文献:

[1] 高向东, 朱有志, 陈世陵, 等. 炼油厂硫腐蚀的典型案例分析及解决措施 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 35 (2): 214- 216.  
[2] Li Ping, Li Jiandong, Zhao Shanlin, et al. Research on danger of fires in oil tanks with sulfur [J]. Fire Safety Journal, 2005, 40 (4): 331- 338.  
[3] 汪琦, 郭仕清. 利用 FZC- 1 化学清洗剂防止硫化亚铁自燃 [J]. 安全技术与管, 2001, 4 (5): 1- 2.  
[4] 叶威, 张振华, 李萍, 等. 硫化亚铁绝热氧化反应的影响因素研究 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003, 20 (1): 19- 21.  
[5] 刘同华. 石脑油罐硫铁化物自燃原因的分析 [J]. 中国安全科学学报, 2002, 12 (4): 31- 35.  
[6] 左胜利, 曾蔚然, 姜建平. 硫化亚铁清洗配方的研究 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003, 20 (3): 20- 24.  
[7] 刘小辉, 庄晓冬, 莫广文, 等. 新型硫化亚铁钝化清洗剂 NH- 02Z 的研制与应用 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005, 22 (3): 41- 44.  
[8] 吕浩, 陈伴生. GW 101 型硫化亚铁钝化剂在加氢裂化装置上的应用 [J]. 石油化工安全技术, 2006, 22 (1): 35- 39.  
[9] 欧育湘. 实用阻燃技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 51- 63.