

炼油厂钢管及其管道内部黑色沉积物的气相色谱-质谱分析

姜东峰, 范国梁*, 王 慧, 周维义, 魏晓兵

(天津大学分析中心, 天津 300072)

摘要: 利用气相色谱-质谱(GC/MS)技术和环境扫描电镜(ESEM)能谱分析, 对炼油装置中发生管道“爆裂”的热交换器管道内部黑色沉积物进行了成分与来源分析。黑色沉积物含有碳、铁的氧化物、卤素、钾、镁、盐类和饱和脂肪烃。结果表明: 管道气体在炼制装置开停机的阶段, 发生蒸汽冷凝沉积现象。沉积物与管道内壁发生化学反应, 管壁受到严重腐蚀, 使得热交换介质发生变化, 不能再承受正常的应力负荷是发生爆裂的重要原因。

关键词: 黑色沉积物; 气相色谱-质谱(GC/MS); 炼油; 腐蚀

中图分类号: O 657. 63; TE980. 4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2004)04-239-03

Analysis of the Black Deposit Inside the Steel Tube of the Heat Exchanger by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

J IANG Dong-feng, FAN Guo-liang, WANG Hui, ZHOU Wei-yi, WEI Xiao-bing
(The Analysis Center, Tianjin University, Tianjin 30007, China)

Abstract The black deposit inside the steel tube of the heat exchanger in the oil refining system was analyzed to ascertain the composition and the origin by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) and environmental scanning electron microscope (ESEM). The carbon, ferric and ferrous oxide, halogen, inorganic salt of the potassium etc., and satisfied fatty hydrocarbon presented in the black deposit. The results indicated that the mixed gas in the steel tube changed into the condensate and sediment. The sediment reacts with the steel wall. The character of the medium in heat exchanger was changed for the deposit corrosion. The serious consequence was of the steel tube to burst violently under the internal normal pressure.

Key words: black deposit; gas chromatography-mass spectrometry; oil refining; corrosion

在炼油厂的常减压炼制装置系统中, 管式热交换器使用非常普遍。在某炼油厂中, 其使用的管式热交换器发生了管道“爆裂”事故, 致使生产停顿, 造成了严重的经济损失。经检查发现, 在热

交换器管道内部有黑色沉积物。本工作拟对管道内部黑色沉积物和钢管材质进行气相色谱-质谱联用(GC/MS)分析和能谱分析, 探究管道发生爆裂的重要原因。

收稿日期: 2003-11-03; 修回日期: 2004-06-30

作者简介: 姜东峰(1976~), 男(汉族), 山东菏泽人, 硕士研究生。E-mail: tjudj2002@eyou.com

*通讯作者: 范国梁(1958~), 河北省唐山人, 从事色谱与质谱方面的理论及相关应用研究。E-mail: tdfan@eyou.com

1 实验部分

1.1 主要仪器

HP 5890 II/5971A 型气相色谱-质谱联用仪: 美国安捷伦 (Agilent) 公司产品; PHILIPS XL-30 ESEM 环境扫描电镜 (SEM), 用于能谱分析, 工作模式为全元素扫描。

1.2 主要试剂

甲醇、丙酮: 均为市售的分析纯试剂。对所用的试剂经 GC 检测未发现其它干扰杂质存在。

2 结果与讨论

2.1 能谱分析

使用 PHILIPS XL-30 环境扫描电镜对钢管材质与黑色沉积物进行能谱分析, 比较所含元素的种类与含量变化, 结果列于表 1。

2.1.1 钢管材质的分析 从未被腐蚀的钢管横截面采样, 进行能谱分析。分析结果列于表 1。

2.1.2 管道内部黑色沉积物的分析 分别采取黑色沉积物的 4 个样品, 通过能谱分析, 考察比较黑色物质与钢管材质在元素种类与含量变化。表 1 说明, 黑色沉积物中除了含有与钢管材质相同的金属元素, 如 C、Fe、Si 等, 还含有多种钢管材质中没有的元素, 如 O、K、Mg、Ca、Br 等; 而且 C、Fe、O 元素含量变化很大。

表 1 钢管材质与黑色沉积物的元素种类与含量(重量百分含量/%)

Table 1 Relative concentrations and species of the steel tube and No. 4 black deposit

Element	C	Fe	Si	Cr	Mn	O	K	Mg	Ca	Br
Steel sample	4.26	93.24	0.44	1.09	0.97					
Sample No. 4	79.50	5.47	0.47			12.63	0.20	0.32	0.29	1.39

2.2 GC/MS 分析

对黑色沉积物分别用丙酮、甲醇萃取浓缩, 将得到的相应萃取浓缩液进行 GC/MS 分析。然后将黑色沉积物进行高温热裂解, 对其产生的气体物质进行 GC/MS 分析。

2.2.1 丙酮萃取浓缩液 GC/MS 分析 对黑色沉积物的丙酮萃取液进行 GC/MS 分析, 结果示于图 1。测定表明, 浓缩液中有约 10 余种物质组分, 均是饱和脂肪烃^[1], 由保留时间定性, 含碳数大约为 20。

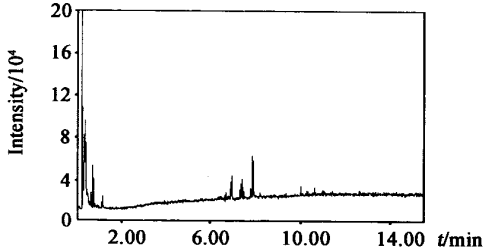


图 1 丙酮萃取浓缩液的总离子流色谱图
Fig 1 TIC of solution extracted with acetone

2.2.2 甲醇萃取浓缩液 GC/MS 分析 甲醇萃取浓缩液色谱图示于图 2。图 2 表明, 在浓缩液中未见任何物质组分, 说明管道内黑色沉积物中极性有机化合物不存在或浓度极低。

2.2.3 高温裂解气体物质分析 对管道内黑色沉积物进行高温热裂解, 除有部分水蒸气产生, 未见任何烟气产生。对所产生的气体进行 GC/MS 分析, 只发现有饱和脂肪烃存在。

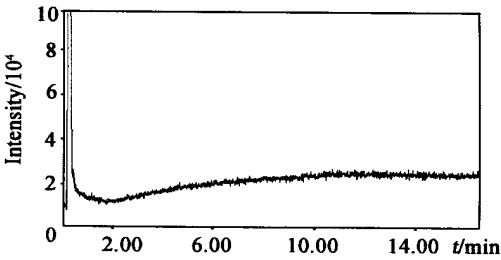


图 2 甲醇萃取浓缩液的总离子流色谱图
Fig 2 TIC of solution extracted with methanol

2.3 黑色沉积物的其它性质分析

黑色沉积物加热至红后, 并不燃烧, 冷却后表面由黑色转现出砖红色。这是因为黑色物中的碳被消耗, 而铁被氧化生成氧化铁的原因^[2]。黑色块状物明显存在层状结构, 这表明沉积物的产生主要发生在炼制装置开停机的阶段, 管道气体多次冷凝沉积并与管道发生复杂的化学反应, 从而呈现层状沉积结构。黑色块状物具有明显的导电性, 其电阻值 < 30 Ω/cm。

2.4 黑色物质成分与来源分析

原油一般都含有卤化物盐类, 经过采油场多级脱盐、脱水处理, 输送到炼油厂的原油含盐量一般在数十至上千 mg/L 。盐类主要是 K 、 Ca 和 Mg 等元素的无机盐, 这些盐类在原油经常压和减压蒸馏装置加工过程中与原油中的水分一起蒸馏汽化, 被带入各个设备^[3]。无机盐在水的露点状态下很易发生水解, 水解反应产生的卤化氢与水在露点温度附近, 对炼油设备将产生严重的腐蚀与破坏。腐蚀介质环境主要是 $\text{HX-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 体系, 这种腐蚀的速度与盐的含量成正比, 盐、水和温度是造成常压和减压装置系统设备腐蚀的必要条件^[4]。

上述剖析并结合能谱分析可知, 黑色沉积物中不同于管道材质的元素主要来自于油品中被蒸馏汽化的盐类, 在多次冷凝中被沉积下来。另一方面, 将黑色沉积物分别用丙酮、甲醇萃取, 由萃取浓缩液的 GC/MS 分析数据表明, 黑色沉积物中除含有大量的 Fe 、 Ca 、 C 等元素外, 还含有饱和脂肪烃等有机化合物, 说明黑色沉积物中的主要有机成分来源于管道中的有机气体。

3 结论

通过能谱和 GC/MS 分析, 可以确定: 黑色沉积物中的有机物质主要是碳数约为 20 的饱和脂肪烃, 又经炼制装置工况条件分析推测, 黑色

沉积物中的有机物质来源于管道气体冷凝沉积。能谱分析表明, 黑色沉积物中的金属元素来源于钢管内壁与被沉积的通道气体携带的金属盐在复杂条件下共同作用产生的混合物。因此可以推断, 黑色沉积物是管道气体冷凝沉积并与管道内壁发生复杂化学反应的产物。

由于上述原因, 可以推断该炼油厂管道爆裂的起因是: 在炼制装置开停机阶段, 由于管道气体多次冷凝沉积并与管道内壁发生复杂化学反应, 其产物腐蚀管道内壁, 改变或破坏了传热介质, 使传热阻力增大, 换热效率降低, 从而导致管道内外物理和机械性能差异很大, 被腐蚀层变硬变脆, 致使各种强化传热手段受到不同程度的限制, 在高温高压等复杂工况条件下超过应力负荷, 进而导致管道爆裂酿成事故。

参考文献

- [1] 李润卿, 范国梁, 渠荣遴. 有机结构波谱分析 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2002
- [2] 柴可良, 彭琼, 郭志军, 等. 加氢换热器壳程出口弯头开裂失效分析[J]. 石油化工设备, 2003, 32(2): 15~17.
- [3] Barn JW, 熊楚强. 脱盐罐可除去更多的盐类和沉淀物[J]. 石油炼制译丛, 1989(5): 7~11.
- [4] 朱岳麟, 周健, 熊常健, 等. 炼油设备腐蚀与防护技术新进展[J]. 石油化工设备, 2002, 31(1): 14~16

仪器信息网“耗材配件”栏目开通

由中国分析测试协会主办, 中国仪器仪表学会分析仪器学会协办, 仪器信息网(www.instrument.com.cn)承办的网上仪器展览(www.netshow.com.cn)近日专门开通了“耗材配件”栏目, 以方便广大仪器用户更便捷地查找到所需的仪器零配件、耗材、试剂、玻璃仪器的最新价格行情及供应商信息。目前已有数十家国内外仪器厂商在该栏目展出了 6 000 多种产品(包含产品图片、文字介绍、价格、是否现货、是否促销等信息)。

“耗材/配件”栏目目前按仪器的种类分为玻璃仪器、常用物品、化学试剂、色谱仪配件、光谱仪配件、质谱仪配件等 31 个大类, 200 多个小类。

欢迎大家访问: <http://www.instrument.com.cn/quotation>, 提出宝贵意见, 也欢迎耗材配件的生产供应商到“耗材/配件”栏目展示其相关产品, 以便大家采购。

详情请咨询本网客服部。客服热线: 010-88424409, 010-88421638

仪器信息网(www.instrument.com.cn)供稿