

文章编号:1000-582X(2011)01-140-05

FeS 热分解动力学的热分析

赵声萍¹, 蒋军成¹, 郑 洁²

(1. 南京工业大学 江苏省城市与工业安全重点实验室, 江苏 南京 210009;

2. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘 要: FeS 诱发含硫油品自燃的事故受到了业界的日益关注。通过在不同升温速率(2, 5, 8, 10, 15 °C/min)下的热分析实验, 应用模型和非模型拟合研究了 FeS 的热分解动力学机理, 结果表明: FeS 受热氧化是 FeS 与氧气物理吸附、化学吸附和化学反应过程, 对 FeS 的模型拟合结果不稳定, 可靠性较差; 采用等转化率法得到 FeS 热分解的表观活化能 $\bar{E} = (135.81 \pm 8.27) \text{ kJ/mol}$; 通过 Satava-Sestak 方程确定了 FeS 的受热分解符合成核和生长模型函数 $A_2; g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$, 其表观活化能 $E = 148.43 \text{ kJ/mol}$, 表观指前因子 $A = 3.82 \times 10^9 \text{ K/s}$ 。

关键词: FeS; 动力学; 模型拟合; 非模型拟合; 表观活化能; 表观指前因子

中图分类号: X937

文献标志码: A

Thermal analysis on the kinetics of thermal decomposition of FeS

ZHAO Sheng-ping¹, JIANG Jun-cheng¹, ZHENG Jie²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Urban and Industrial Safety, Nanjing University of Technology, Nanjing,

Jiangsu 210009, P. R. China; 2. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering,

Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: More and more attention is paid to the spontaneous combustion accidents of oil which is induced by FeS. The thermal analysis experiments of FeS are finished with different heating rates of 2, 5, 8, 10, 15 °C/min. The essence about the oxidation of ferrous sulfide in air is a process containing physical adsorption, chemical adsorption and chemical reaction of ferrous with the oxygen. Based on the experiments data, the kinetics of thermal decomposition of FeS is studied by model-fitting and model-free methods. It is shown that the computable results of the model-fitting are unstable and irresponsible. The kinetics parameters of FeS are calculated by the iso-conversional method. The apparent activated energy \bar{E} is equal to $(135.81 \pm 8.27) \text{ kJ/mol}$. Through the equation of Satava-Sestak, the kinetics of thermal degradation of FeS is researched. The reaction accorded with the Avrami-Erofeev ($m=2$) kinetic model is $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$. The apparent activated energy E is 148.43 kJ/mol and the apparent preexponential factor A is $3.82 \times 10^9 \text{ K/s}$.

Key words: ferrous sulfide; kinetics; model-fitting; model free; apparent activated energy; apparent preexponential factor

收稿日期: 2010-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(50774048); 南京工业大学青年教师学术基金资助项目(39714008)

作者简介: 赵声萍(1977-), 女, 南京工业大学博士研究生, 主要从事工业过程安全方面的研究。

蒋军成(联系人), 南京工业大学教授, 博士生导师, 主要从事公共安全、工业过程及装备安全方面的研究,
(E-mail)jcjiang@njut.edu.cn。

近年来含硫油品储罐的自燃火灾事故层出不穷^[1-2],给国民经济的发展造成了巨大的损失。国内外的研究表明,这类事故发生的主要原因是原油中的活性硫和有机硫在低温含水环境中通过电化学和化学腐蚀等不同的途径腐蚀罐壁生成 FeS_x (主要包含 FeS 、 FeS_2 、 Fe_2S_3 等物质),在储存或操作过程中 FeS_x 遇空气被氧化,最终导致自燃事故的发生^[1,3-5]。

关于此类事故的原因探索,国外许多学者做了大量的研究工作。早在 1976 年 R. I. Hughes 和 T. D. B. Morgan^[6]就研究了 FeS 的氧化反应,得到该反应在 723~763 K 时,反应热值为 (120 ± 3) kJ/mol。此后 20 世纪八九十年代 Robert Walker 和 Alan D. Steele 等人^[7-9]以 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 为原料人工制备 FeS ,并对反应生成的 FeS 进行了氧化分析,结果表明该氧化反应放出大量热量,且放出的热量使反应样品温度升高,根据温度升高的快慢和温度升高的幅度可定性判断出反应产物的自然氧化倾向性的大小。P. G. Coombs 和 Z. A. Munir^[10]研究了温度为 648~923 K 之间的 FeS 粉末在干燥的空气中的氧化机理。研究表明, FeS 的氧化在初始阶段形成 FeS_2 和 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3 ,接着进一步生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,最终被氧化为 Fe_2O_3 。他们认为 FeS 氧化动力学是由最后一步反应控制的。

关于含硫油品引发储罐自燃事故的机理研究在国内的起步相对较晚,进入 21 世纪后,南京工业大学、辽宁石油化工大学、大连理工大学等机构相继开展了此类事故的研究;李萍,张振华等^[11-12]讨论了由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Fe(OH)_3 以及 3 者的混合物经硫化处理后生成的 FeS 绝热发火过程的温度变化关系;张风华等^[13]研究了不同物质硫化生成的 FeS 在绝热环境下自然氧化过程的温度-时间曲线,并讨论了物质差异对温度-时间关系的影响;赵雪娥、蒋军成等^[1,14]研究了自然条件下的 FeS 氧化温度关系,讨论了环境参数对 FeS 氧化自燃倾向性的影响。

可以看出,目前的研究主要是通过温度特征来反应含硫油品自燃的倾向性。用温度参数反映 FeS 氧化自燃的特征简单清晰,但是温度受周围环境的影响较大,实验的重复性不高,实验结论的可靠性有待进一步提高,所以笔者旨在通过热分析方法研究 FeS 受热氧化的动力学参数,分析含硫油品自燃事故的热分解动力学机理,以期为此类事故的预防提供一定的理论参考。

1 实验研究

1.1 实验样品

相关研究表明^[1,3-5]含硫油品自燃的原因是油品中的活性硫腐蚀罐壁生成 FeS_x 所致,为了简化研究,本文重点针对 FeS_x 的主要成分 FeS 进行讨论。实验以国药集团化学试剂有限公司生产的 FeS (含量 $\geq 70.0\%$) 作为样品,通过热重实验分析其热分解动力学机理。实验前将市场购买的 FeS 在 100 °C 的温度下干燥脱水,恒重后进行研磨筛分,制得直径 180 μm 的样品。研究表明,实验样品的预处理并没有影响 FeS 的热分解特性^[10]。

1.2 实验仪器

实验采用 TG-DSC (thermogravimetry-differential scanning calorimetry) 同步热分析仪,型号:SDT Q600,美国 TA 公司生产。该分析仪采用双臂双天平设计,可以自动补偿膨胀效应,同时测量样品的重量变化和热流信号。量热精度为 $\pm 2\%$ 。根据 FeS 的性质,实验采用铂金坩埚。

1.3 实验条件

为了满足动力学热分析的要求,本实验对 FeS 样品在不同的升温速率下进行了热分析实验。实验条件如下,升温速率:2,5,8,10,15 °C/min;样品质量:10 mg;气氛:空气;气流速度:100 mL/min。

2 FeS 的热分析动力学研究

2.1 FeS 的热分析实验

图 1 是不同升温速率下, FeS 样品由室温升至 1 000 °C 的 TG 曲线。由图可知,在不同升温速率下 FeS 的 TG 曲线均呈恒重→增重→失重→恒重的变化过程,这与 FeS 的受热氧化分解规律是一致的:在 300 °C 以下时 FeS 是相当稳定的,故其 TG 曲线基

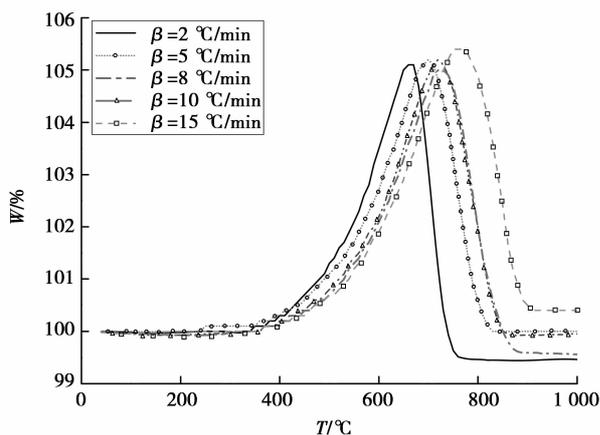


图 1 不同升温速率下 FeS 的 TG 曲线

本无重量变化;随着温度的升高,在 FeS 与空气接触时首先与空气中的氧气发生物理吸附,这个过程非常缓慢,所以在 TG 曲线上是缓慢的增重;随着温度的继续升高当物理吸附达到饱和时,FeS 与氧气发生化学吸附,TG 曲线出现急剧的增重;随着温度的进一步升高,FeS 与氧气发生激烈的氧化反应,TG 曲线迅速失重。

同时可以看到随着升温速率的增加,FeS 的 TG 曲线向高温段偏移。在 2 °C/min 的升温速率下,FeS 在 663.88 °C 开始出现氧化失重,但是在 15 °C/min 的升温速率下,FeS 直到 764.83 °C 才开始氧化失重。这主要是因为随着升温速率提高,试样炉膛与坩埚和实验样品之间的温度梯度增大,欲达到同样的热平衡,就需要更高的温度,从而导致 TG 曲线向高温方向偏移。

2.2 模型拟合结果

FeS 的氧化自燃是典型的固体分解反应,其动力学积分方程为^[15-16]:

$$g(\alpha) = \int \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \quad (1)$$

表 1 不同机制的动力学模型函数 $g(\alpha)$ 及 FeS 的模型拟合动力学参数

动力学模型函数	$g(\alpha)$	FeS 动力学参数		
		$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$	R^2
成核与生长模型	A_2 $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	138.26	1.358 4	0.950 1
	A_3 $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	86.23	-4.412 9	0.943 1
	A_4 $[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	60.22	-7.298 6	0.934 5
边界控制模型	R_1 α	200.99	7.779 7	0.866 7
	R_2 $1-(1-\alpha)^{1/2}$	242.82	11.975 0	0.916 6
	R_3 $1-(1-\alpha)^{1/3}$	258.86	13.441 0	0.931 2
扩散控制模型	D_1 α^2	419.81	31.515 0	0.876 7
	D_2 $(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	470.26	36.728 0	0.905 1
	D_3 $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	535.56	42.838 0	0.935 6
普通反应模型	D_4 $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$	491.70	37.724 0	0.916 4
	F_1 $-\ln(1-\alpha)$	330.01	36.768 0	0.965 2
	F_2 $(1-\alpha)-1$	244.43	28.512 0	0.956 3
	F_3 $(1-\alpha)-2$	471.04	54.884 0	0.953 3

2.3 非模型拟合

与模型拟合不同,非模型拟合可以在未知反应模型的情况下,求解表观活化能 E ,从而避免了动力

式中: α 是 FeS 热分解过程中的转化率,%; A 是表观指前因子, K/s ; E 是表观活化能, kJ/mol ; R 是气体普适常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 是反应温度, K ; $g(\alpha)$ 是 FeS 热分解反应的积分动力学模型函数,表 1 是常见的固体动力学模型函数^[16-17]。

由于式(1)对时间的连续积分无法得到解析解,笔者采用被业界广泛使用的 Coats-Redfen 积分公式: $\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}$,通过线性拟合求解了 FeS 在不同反应机制下的热分解反应动力学参数,如表 1 所示。从表中数据可以看出,用不同的反应模型函数所求得的 FeS 的表观活化能差别很大,而且线性相关系数 R^2 也较小,这主要是因为对于非等温热分析, α 和 T 同时变化,所以对单条非等温热分析曲线进行模型拟合时反应速率的温度依赖性 $k(T)$ 和反应模型函数 $f(\alpha)$ 无法进行分离,其结果的可信度不高。

学三因素的偶合问题。

由 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法^[11]: $\lg \beta =$

$\lg(\frac{AE}{Rg(\alpha)}) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$ 可知,在相同的转化率 α 处, $g(\alpha)$ 是常数,所以 $\lg\beta - 1/T$ 呈线性关系,由斜率可求得 E 。

根据升温速率:2,5,8,10,15 °C/min 所采集到的热重数据,求得 FeS 的表观活化能 E 。如表 2 所示。由表可知,FeS 热分解反应的表观活化能比较一致, $\bar{E}=135.81 \pm 8.27$ kJ/mol,线性相关较好,可见通过等转化率求解的结果比较稳定。

表 2 FeS 动力学参数的等转化率求解结果

转化率 α	FeS 动力学参数	
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
0.1	144.08	0.974 4
0.2	139.39	0.974 5
0.3	136.93	0.977 2
0.4	135.24	0.979 5
0.5	134.12	0.983 2
0.6	133.38	0.987 1
0.7	133.29	0.991 6
0.8	132.70	0.996 6
0.9	133.19	0.998 4

2.4 FeS 反应动力学模型函数的确定

对于固态热分解反应, Satava-Sestak 方程:

$\lg g(\alpha) = \lg(\frac{AE}{R\beta}) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$ 的推导非常严密,往往被认为是非等温动力学研究较为可靠的结果^[18]。

根据 Satava-Sestak 方程,结合表 1 所列各种反应机理函数,求解得到按照成核和生长模型函数 A_2 , FeS 热分解表观活化能 $E_s = 148.43$ kJ/mol。

由判据: $|(\bar{E} - E_s)/\bar{E}| = 0.092 9$, 其中, \bar{E} 是由 FWO 法确定的平均活化能, E_s 是 Satava-Sestak 计算得到的活化能。可见, $|(\bar{E} - E_s)/\bar{E}| \leq 0.1$ 。

所以 FeS 热分解反应符合成核和生长模型函数 A_2 : $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$, 其表观活化能 $E = 148.43$ kJ/mol, 表观指前因子 $A = 3.82 \times 10^9$ K/s。

3 结 语

基于 Q600 同步热分析仪在不同升温速率下对 180 μ m FeS 样品的热分析实验,研究了 FeS 受热分

解的动力学机理,主要结论如下:

1) FeS 的受热氧化是一个从物理吸附到化学吸附、然后再发生化学反应的过程,反映在 FeS 的热分析实验中就是其 TG 曲线呈恒重 \rightarrow 增重 \rightarrow 失重 \rightarrow 恒重的变化规律。

2) 应用模型拟合单条非等温热曲线讨论了 FeS 受热分解动力学机理,其动力学参数不稳定,线性相关较差,结果的可靠性不高。

3) 采用等转化率法研究了 FeS 的热分解动力学特征参数,其结果比较一致,表观活化能 $\bar{E} = (135.81 \pm 8.27)$ kJ/mol。

4) 通过 Satava-Sestak 方程确定了 FeS 的受热分解符合成核和生长模型函数 A_2 : $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$, 其表观活化能 $E = 148.43$ kJ/mol, 表观指前因子 $A = 3.82 \times 10^9$ K/s。

参考文献:

- [1] 赵雪娥. 含硫油品储罐腐蚀及自燃机理研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2006.
- [2] 赵声萍, 蒋军成, 王礼静. 基于热分析的含硫油品自燃机理研究 [J]. 油气储运, 2009, 28(10): 7-8.
ZHAO SHENG-PING, JIANG JUN-CHENG, WANG LI-JING. Study on the spontaneous combustion mechanism of oil contained sulphur based on thermal analysis [J]. OGSST, 2009, 28(10): 7-8.
- [3] 高向东, 朱有志, 陈世俊. 炼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.
GAO XIANG-DONG, ZHU YOU-ZHI, CHEN SHI-LING. Some typical cases of sulfur corrosion in refinery [J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(5): 214-216.
- [4] 李萍, 翟玉春, 张振华, 等. FeS 引发储油罐着火温度动态变化曲线的研究 [J]. 中国安全科学学报, 2004, 3(14): 44-48.
LI PING, ZHAI YU-CHUN, ZHANG ZHEN-HUA, et al. Study on dynamic ignition temperature curve of oil storage tank induced by ferrous sulfide [J]. China Safety Science Journal, 2004, 14(3): 44-48.
- [5] 颜炳琳. 炼油设备硫腐蚀产物的生成与自燃倾向 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [6] HUGHES R I, MORGAN T D B. The generation of pyrophoric material in the cargo tanks of crude oil carriers [J]. Trans. Inst. Mar. Eng., 1976, 88: 153-161.
- [7] WALKER R. Pyrophoric oxidation of iron sulfide [J]. Surface and Coatings Technology, 1988, 34(2): 163-175.
- [8] WALKER R, STEELE A D, MORAGN T D B. The

- formation of pyrophoric iron sulfide from rust [J]. Surf. Coat. Technol., 1987, 31: 183-187.
- [9] BOREK S L. Effect of humidity on pyrite oxidation environmental geochemistry of sulfide oxidation[J]. A. C. S. Symp. Ser., 1994, 550: 31-44.
- [10] COOMBS P G, MUNIR Z A. The mechanism of oxidation of ferrous sulfide (FeS) powder in the range of 648 to 923 K[J]. Metallurgical Transactions, 1989, 20(5): 661-670.
- [11] 李萍,叶威,张振华. 硫化亚铁自然氧化倾向性的研究[J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(2): 168-170.
LI PING, YE WEI, ZHANG ZHEN-HUA. Investigation of natural oxidation tendency for ferrous sulfide [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2004, 10(2): 168-170.
- [12] 张振华,李萍,赵杉林,等. 硫化亚铁引发储油罐火灾危险性的研究[J]. 中国安全科学学报, 2004, 14(11): 96-99.
ZHANG ZHEN-HUA, LI PING, ZHAO SHAN-LIN, et al. Research on fire risk of oil tank caused by ferrous sulfide [J]. China Safety Science Journal, 2004, 14(11): 96-98.
- [13] 张凤华,马良军,张振华,等. 含硫油品储罐腐蚀产物 FeS 的生成及自燃性[J]. 油气储运. 2005, 24(2): 42-44.
ZHANG FENG-HUA, MA LING-JUN, et al. FeS's generation and self-igniting for sour crude oil tank[J]. OGST, 2005, 24(2): 42-44.
- [14] 赵雪娥,蒋军成,张明广,等. 自然环境条件下硫化铁自燃的影响因素[J]. 石油化工高等学校学报, 2006, 19(3): 68-71.
ZHAO XUE-E, JIANG JUN-CHEN, ZHANG MING-GUANG, et al. Effect factors for spontaneous combustion of iron sulfide in natural environment[J]. Journal of Petrochemical Universities. 2006, 19(3): 68-71.
- [15] 荣祖,史启桢. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社. 2001.
- [16] 汪涛,祝美丽,鲁玉祥,等. 固态反应动力学热分析研究方法浅析[J]. 材料导报, 2002, 16(1): 18-20.
WANG TAO, ZHU MEI-LI, LU YU-XIANG, et al. Introduction to thermokinetic methods for solid-state reaction[J]. Materials Letters, 2002, 16(1): 18-20.
- [17] 赵声萍,蒋军成,丁阿平. FeS 氧化性的热分析[J]. 南京工业大学学报, 2009, 31(6): 32-35.
ZHAO SHENG-PING, JIANG JUN-CHENG, DING A-PING. Oxidative characteristics of FeS by thermal analysis [J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2009, 31(6): 32-35.
- [18] 冯仰婕,史永强,何东明,等. 固态热分解动力学的热分析法研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(2): 30-34.
FENG YANG-JIE, SI YONG-QIANG, HE DONG-MING, et al. Kinetics of thermal decomposition of solid by thermal analysis [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1997, 13(2): 30-34.

(编辑 郑洁)