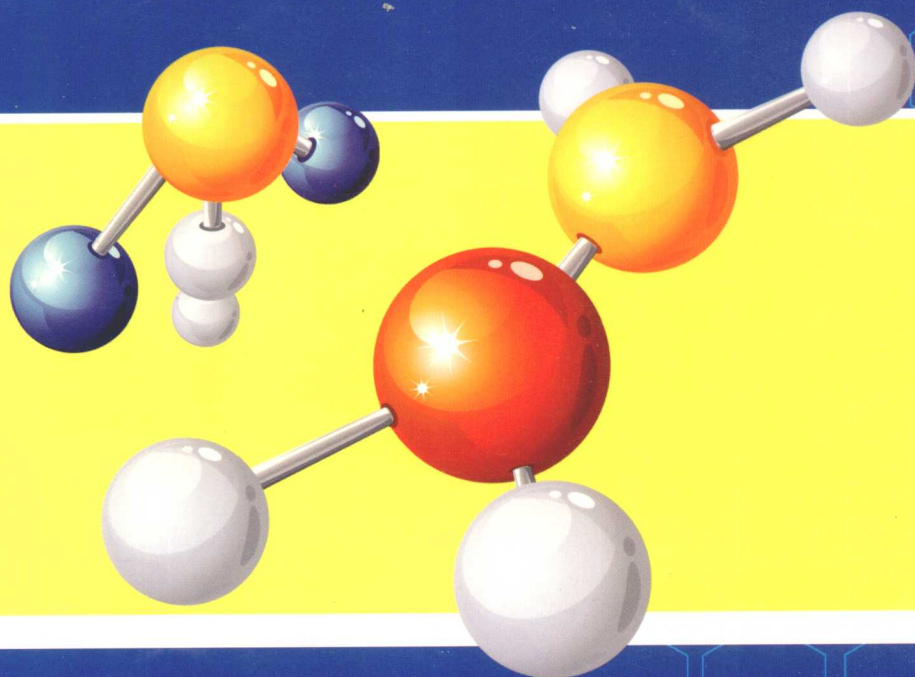


电力设备用 矿物绝缘油中 腐蚀性硫防护技术

钱艺华 于钦学 任双赞 苏伟 编著
付强 钟力生 张丽



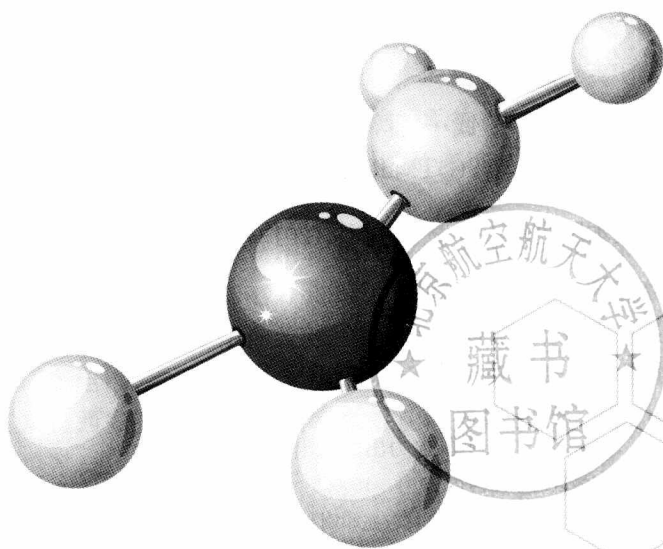
中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

.. 013045531

TM21
12

电力设备用 矿物绝缘油中 腐蚀性硫防护技术

钱艺华 于钦学 任双赞 苏 伟 编著
付 强 钟力生 张 丽



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS



北航

C1653789

内 容 提 要

本书系统地介绍了电力设备用矿物绝缘油组成与特性,腐蚀性硫的定义、来源和检测方法,腐蚀性硫与铜反应机理以及温度、氧气和电场的影响,腐蚀性硫对电力设备绝缘性能的影响及危害,矿物绝缘油中腐蚀性硫的防护与应用。此外,本书还提供了许多详实的试验方法、试验数据及相关现场案例,具有较高的指导性和实用性。本书内容丰富新颖,叙述条理清晰,理论联系实际。

本书可供电力化学专业,包括油务专业和发供电高压绝缘专业人员使用,同时对从事绝缘油行业的相关人员及科研院校有关专业师生也具有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

电力设备用矿物绝缘油中腐蚀性硫防护技术/钱艺华等编著. —北京:中国电力出版社,2013.4

ISBN 978-7-5123-4220-0

I. ①电… II. ①钱… III. ①电力设备—矿物绝缘油—硫腐蚀—防腐—研究 IV. ①TM214

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 058123 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

北京雁林吉兆印刷有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2013 年 5 月第一版 2013 年 5 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 7.5 印张 169 千字 1 插页

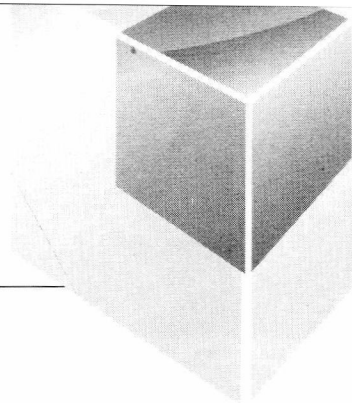
印数 0001—3000 册 定价 30.00 元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究



前言

近年来,国内外因绝缘油中的腐蚀性硫导致的不同电压等级的电力变压器和电抗器事故频繁出现,对电网的安全稳定运行造成了巨大危害。绝缘油中的腐蚀性硫与铜导体反应生成硫化亚铜,是造成这类故障的主要原因。在正常情况下,绝缘油中的硫化合物能减慢油品的老化速度并防止形成酸性物质和沉淀,但是在变压器带电运行过程中,硫化合物中的腐蚀性硫能侵蚀铜导线,形成腐蚀产物硫化亚铜。而硫化亚铜的导电特性,会造成变压器内部场强发生畸变,降低绝缘强度,降低局部放电起始电压,最终导致变压器绝缘损伤故障。2004年以后,变压器中的腐蚀性硫问题十分突出,涉及许多国家,其中巴西最为严重。在我国,某些地区电网也陆续有腐蚀性硫故障的报道。腐蚀性硫的问题成为迫切需要研究及解决的热点。国际大电网组织 CIGRE 委员会于 2005 年和 2009 年分别成立了 SC A2.32 及 A2.40 两个工作组,专门研究如何应对绝缘油中腐蚀性硫所带来的相关问题,我国许多技术人员也陆续发表了相关研究论文。但到目前为止,关于绝缘油中腐蚀性硫研究的图书仍未见出版。为此,笔者结合国内外研究腐蚀性硫的最新成果以及多年电气绝缘研究经验,编写完成此书,希望对相关专业人员有所帮助。

全书共分 5 章,分别介绍了电力设备用矿物绝缘油、矿物绝缘油中的腐蚀性硫、腐蚀性硫与铜反应机理及影响因素、腐蚀性硫对电力设备绝缘性能的影响和矿物绝缘油中腐蚀性硫的防护与应用。此外,在附录中还收集了绝缘油中腐蚀性硫检测方法、钝化剂的检测方法等内容。

本书作者既有广东电网公司电力科学研究院长期从事绝缘油中腐蚀性硫研究的一线科研工作者,又有来自西安交通大学电气绝缘专业的专家教授,他们既有丰富的实践经验,又有深厚的理论基础。在本书编写过程中,查阅、参考了许多文献资料,特别是一些案例选材于公开发表的论文,在此谨向这些文献作者以及在本书编写过程中提出宝贵意见的林永平高工、吕晓东高工表示衷心的感谢!

本书可供电力化学专业和发供电高压绝缘专业人员使用,对从事绝缘油行业的相关人员及科研院所有关专业师生也具有参考价值。同时作者期望本书能为生产一线从事变压器类设备油务工作及变压器安装、运行维护、检修的工程技术人员在具体工作中解决绝缘油中腐蚀性硫相关问题有所帮助。

绝缘油中腐蚀性硫研究对变压器的正常运行影响很大,其研究成果丰富而不断更新,本书难以一一尽述,不妥之处恳求读者批评指正,以期修订再版时加以更正。

作者

2013 年 3 月

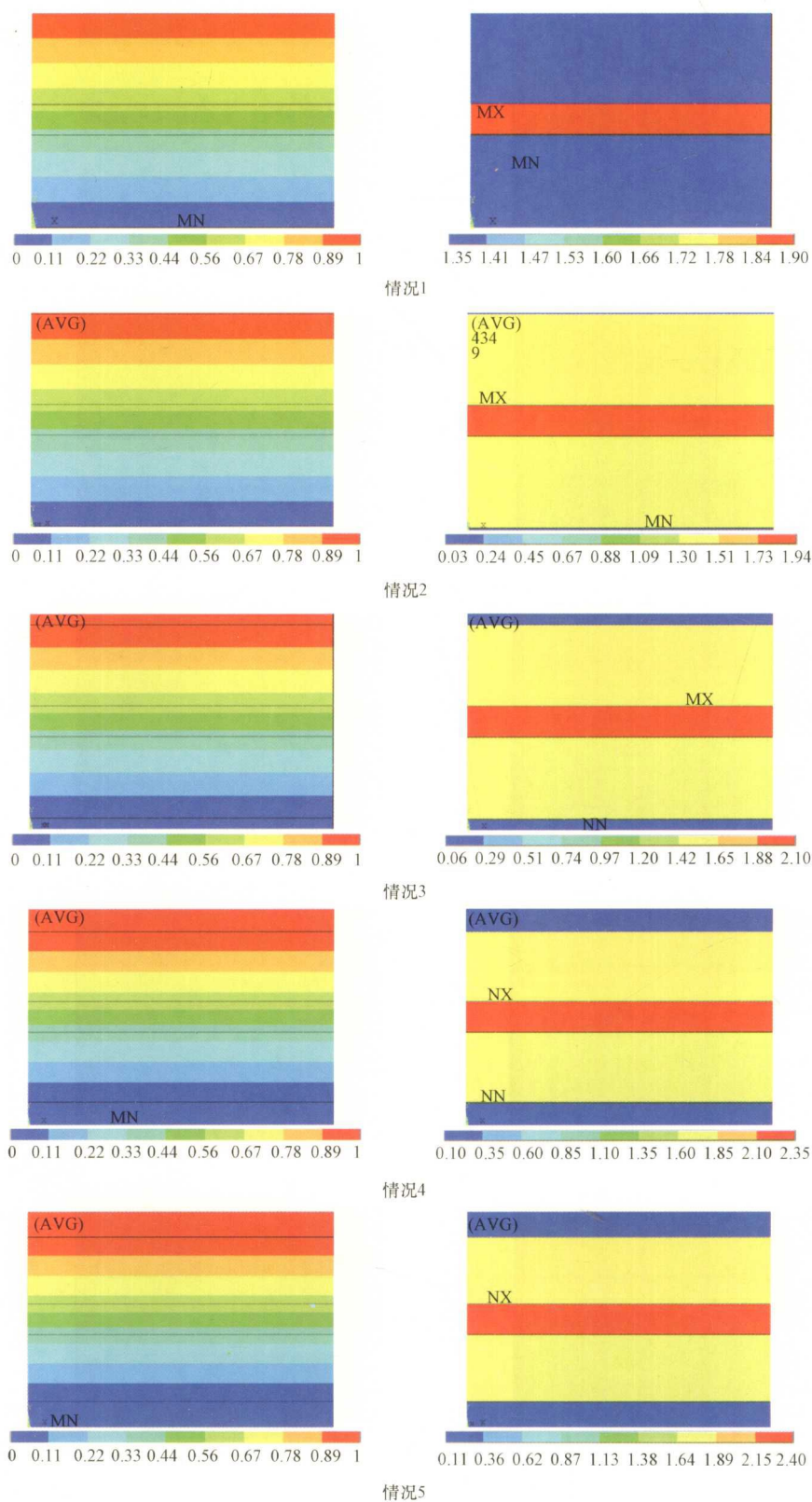
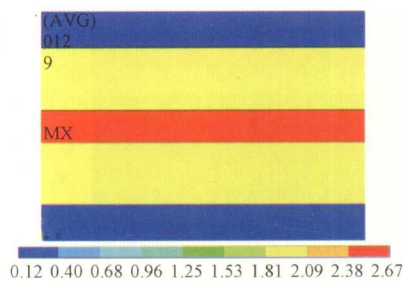
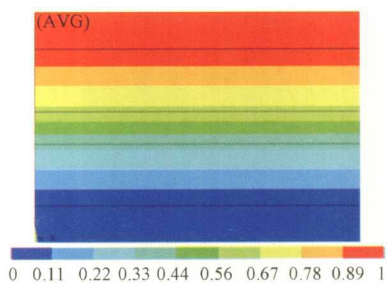
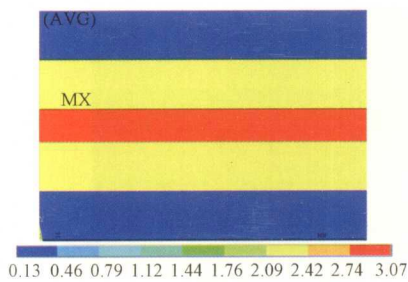
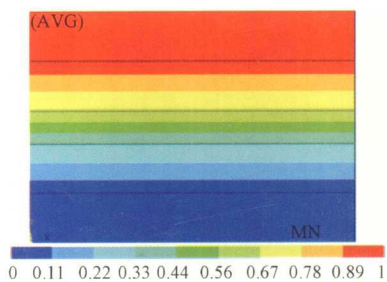


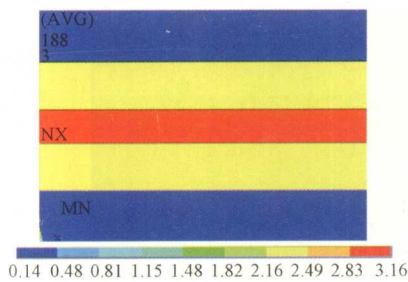
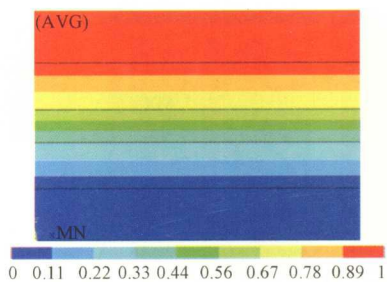
图 4-14 硫化亚铜的附着对油—纸绝缘电位及电场分布的影响 (一)



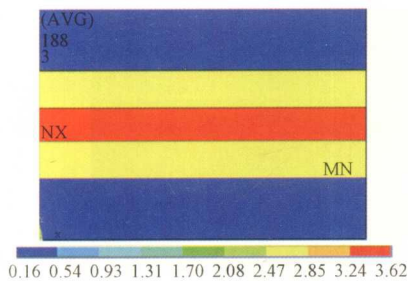
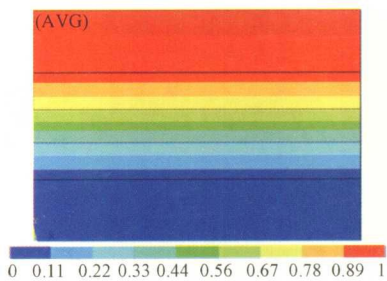
情况6



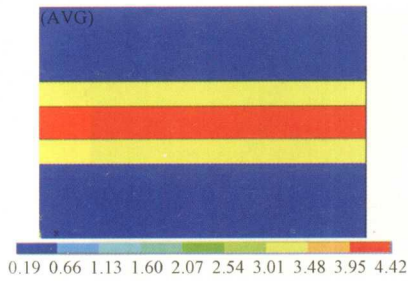
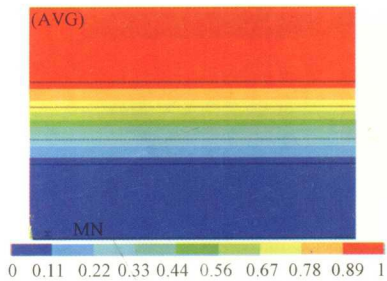
情况7



情况8

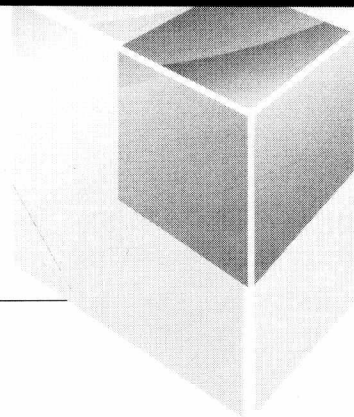


情况9



情况10

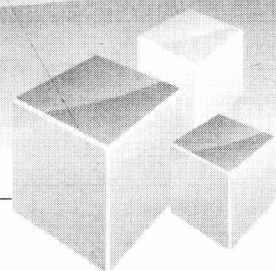




目 录

前言

第一章 电力设备用矿物绝缘油	1
第一节 石油及石油产品的分类	1
第二节 石油的化学组成	6
第三节 矿物绝缘油的炼制	8
第四节 矿物绝缘油的功能特性	11
第五节 矿物绝缘油的精制/稳定特性	17
第六节 矿物绝缘油的运行特性	20
第七节 矿物绝缘油的健康、安全和环保特性	21
第八节 电力设备中的油纸绝缘系统	22
第九节 矿物绝缘油及绝缘纸技术规范	25
第二章 矿物绝缘油中的腐蚀性硫	30
第一节 原油中的硫和硫化物	30
第二节 腐蚀性硫	31
第三节 腐蚀性硫的来源	35
第四节 腐蚀性硫的试验方法	36
第三章 腐蚀性硫与铜反应机理及影响因素	45
第一节 腐蚀性硫与铜反应机理	45
第二节 腐蚀性硫与铜反应影响因素	46
第四章 腐蚀性硫对电力设备绝缘性能的影响	61
第一节 腐蚀产生的基本条件	61
第二节 硫化亚铜对油纸绝缘特性的影响	62
第三节 腐蚀性硫的危害及案例	70
第五章 矿物绝缘油中腐蚀性硫的防护与应用	86
第一节 腐蚀性硫的防护策略	86
第二节 钝化剂的作用机理	88
第三节 添加钝化剂方法	90
附录	
附录 1 电气绝缘油中腐蚀性硫的试验法	100
附录 2 矿物绝缘油腐蚀性硫检测法裹绝缘纸铜扁线法	104
参考文献	112



第一章

电力设备用矿物绝缘油

矿物绝缘油，也称变压器油，是电力设备中重要的液体绝缘介质，在变压器、断路器、电流和电压互感器、套管等设备中起绝缘、散热冷却和熄灭电弧等作用。因此，要求矿物绝缘油具有优良的理化及电气性能，特别是对超高压用油，更有其特殊性能要求。

电力设备中所使用的矿物绝缘油主要是由天然石油炼制而成。石油是一种黏稠油状的可燃性液体矿物，颜色多为黑色、褐色或暗绿色，也偶有黄色。一般情况下，石油比水轻，石油的密度大都为 $0.77\sim 0.96\text{g/cm}^3$ 。石油是由各种烃类及氧化合物、氮化合物、树脂、沥青等化合物组成的极复杂的混合物。因此，石油和任何一种石油产品的化学成分精确测定，都是一项极其复杂的任务。所以只能将彼此之间相似的烃类纳入一族或一类内，并用所谓的族化学成分测定法分类，测定时不是测定石油或石油产品中个别的烃类含量，而是测定一族或一类烃的含量。石油或石油产品的化学成分与其物理、化学性质有很大关系，是炼制电力用油的关键。

第一节 石油及石油产品的分类

石油及其产品的分类繁多，仅将与电力工业用油有关部分介绍如下。

一、石油的分类

(1) 商品分类法（或称工业分类法）。石油分类的主要目的是为了便于判断石油的经济价值，促进石油加工和贸易。石油的分类方法很多，常用的工业分类法主要有密度分类、含硫量分类、含蜡分类、含胶量分类等，见表 1-1～表 1-4。

表 1-1 石油的密度分类

名称	密度 (g/cm^3)	名称	密度 (g/cm^3)
轻质石油	<0.830	重质石油	$0.904\sim 0.966$
中质石油	$0.830\sim 0.904$	特重质石油	>0.966

表 1-2 石油的含硫量分类

名称	含硫量（质量）（%）
低硫石油	<0.5
含硫石油	0.5~2.0
高硫石油	>2.0

表 1-3 石油的含蜡量分类

名称	含蜡量（质量）（%）
低蜡石油	0.5~2.5
含蜡石油	2.5~10
高蜡石油	>10

表 1-4 石油的含胶量分类

名称	硅胶胶质含量（质量）（%）	名称	硅胶胶质含量（质量）（%）
低胶石油	<5	多胶石油	>15
含胶石油	5~15		

（2）族组成分类法（或称化学分类法）。根据石油组成中各种烃类大约含量分为三类石油：烷烃含量较多的为石蜡基石油，如大庆、中原原油；环烷烃含量较多的为环烷基石油，如新疆克拉玛依原油；介于两者之间的为混合基（或中间基）石油，如胜利、江汉原油。烃类族组成的分类方法主要有两种，即特性因数分类法和关键馏分特性分类法。

1）特性因数分类法。特性因数（K）是表征石油烃类组成的一种特性数据。以热力学温度表示的烃类沸点（T）的立方根与其相对密度ρ成直线关系，不同族的烃，其斜率不同，因此定义比斜率为特性因数 K，即

$$K = \frac{\sqrt[3]{T}}{\rho}$$

(1-1)

按特性因数分类法，石油可分为三类，见表 1-5。

表 1-5 石油的特性因数分类

关键馏分	石蜡基	中间基	环烷基
特性因数	>12.1	11.5~12.1	10.5~11.5

2）关键馏分特性分类法。用特定的仪器，将原油分别在常压和减压条件下蒸馏出两个馏分：常压蒸馏时，馏程为 250~275℃的称为第一关键馏分；减压蒸馏时，馏程为 395~425℃的称为第二关键馏分。测定两个关键馏分的密度和密度指数，然后对照表 1-6 中的密度分类标准，决定两个馏分的属性为石蜡基、中间基或环烷基，最后按照表 1-7 确定该原油的类别。

表 1-6 关键馏分的分类标准

关键馏分	石蜡基	中间基	环烷基
第一关键馏分	ρ<0.8210g/cm³，密度指数大于 40	ρ 为 0.8210~0.8562g/cm³，密度指数为 33~40	ρ>0.8562g/cm³，密度指数小于 33
第二关键馏分	ρ<0.8723g/cm³，密度指数大于 30	ρ 为 0.8723~0.9305g/cm³，密度指数为 20~30	ρ>0.9305g/cm³，密度指数小于 20

表 1-7 关键馏分特性分类

序号	轻油部分	重油部分	原油部分
1	石蜡基	石蜡基	石蜡基
2	石蜡基	中间基	石蜡—中间基
3	中间基	石蜡基	中间—石蜡基
4	中间基	中间基	中间基
5	中间基	环烷基	中间—环烷基
6	环烷基	中间基	环烷—中间基
7	环烷基	环烷基	环烷基

二、石油产品的分类

我国参照国际标准 ISO 8681：1986《石油产品和润滑剂的分类方法和类别的确定》制定了石油产品的总分类（GB 498—1987《石油产品及润滑剂的总分类》）以及石油产品中润滑剂和有关产品（L类）的分类，见表 1-8 和表 1-9，这些标准根据其应用领域将润滑剂产品分成 19 组，并将变压器油、断路器油、电容器油、电缆油都并入 L 类电气绝缘组（N 组）。

表 1-8 石油产品和润滑剂的分类方法和类别的确定

类别	应 用 含 义
F	燃料（Fuels）
S	溶剂和化工原料（Solvents and raw materials for the chemical industry）
L	润滑剂、工业润滑油和有关产品（Lubricants industrial oil and related product）
W	蜡（Waxes）
B	沥青（Bitumen）

表 1-9 润滑剂和有关产品（L 类）的分类

组别	应 用 场 合	组别	应 用 场 合
A	全损耗系统	P	风动工具
B	脱膜	Q	热传导
C	齿轮	R	暂时保护防腐蚀
D	压缩机（包括冷冻机和真空泵）	T	汽轮机
E	内燃机	U	热处理
F	主轴、轴承和离合器	X	用润滑脂场合
G	导轨	Y	其他应用场合
H	液压系统	Z	蒸汽气缸
M	金属加工	S	特殊润滑剂应用场合
N	电气绝缘		



三、绝缘油的分类

(1) IEC（国际电工委员会）的绝缘油分类，见表 1-10。

表 1-10 IEC 的绝缘油分类

类别	组别	IEC 出版物编号	IEC 次级分类	观 察 报 告
L	NT	296	I、II、III	IEC 296 矿物油
L	NT	296	IA、IIA、IIIA	IEC 296 加抑制剂矿物油
L	NY	465	I、II、III	IEC 465 电缆油
L	NC	588	C-1、C-2	IEC 588 电容器 Askarel
L	NT	588	T-1、T-2、T-3、T-4	IEC 588 变压器 Askarel
L	NY	867	1	IEC 867 烷基苯
L	NY	867	2	IEC 867 烷基二苯基乙烷
L	NC	867	3	IEC 867 烷基萘
L	NT	836	1	IEC 836 硅液体
L	NY	963	1	IEC 963 聚丁烯

(2) 绝缘油的组成性质分类，见表 1-11。

表 1-11 绝缘油的组成性质分类

名称	制 造 方 式
矿物油型	石油分馏经不同加工工艺制成
合成油型	由各种有机化工原料，经合成等工艺制成，如烷基苯、聚丁烯、烷基萘、硅油、氟化油等
混合油型	由矿物油和合成油按不同比例调和而成

(3) 根据凝点分类。按照以往我国变压器油标准，变压器油的牌号是根据凝点划分的，如 10、25、45 号变压器油的凝点分别为 -10、-25℃ 和 -45℃。使用变压器油应根据不同地区的气温，选用不同凝点的油。气温不低于 -10℃ 的地区，选用凝点不高于 -10℃ 的变压器油；气温低于 -10℃，选用凝点不高于 -25℃ 的变压器油；高寒地区，可选用凝点为 -45℃ 的变压器油。电力用油的分类和名称见表 1-12。

表 1-12 电力用油的分类和名称

类别	组 别		牌 号	代 号
	名称	符号		
电气用油 (D)	变压器油	B	10 号变压器油	DB-10
			25 号变压器油	DB-25
			45 号变压器油	DB-45
	断路器用油	U	45 号断路器油	DU-45
			38kV 电缆油	DL-38
	电缆油	L	66kV 电缆油	DL-66
			110kV 电缆油	DL-110

(4) 根据最低冷态投运温度和抗氧化剂含量分类。目前，国际上以及我国最新制定的国家标准中，对绝缘油分类方法是以与黏度（油基结构有关）密切相关的最低冷态投运温度和与氧化安定性相关的抗氧化剂含量作为区分绝缘油类别的重要标志，并按氧化安定性指标要求不同将变压器油划分为通用变压器油和特殊（高温下运行的）变压器油（见图 1-1）。所谓最低冷态投运温度（LCSET）是指变压器油的黏度不大于 $1800\text{mm}^2/\text{s}$ （对应 -40°C 时，黏度不大于 $2500\text{mm}^2/\text{s}$ ）所对应的温度。实际选用时根据地区气温差别，油的倾点至少应比 LCSET 低 10K 。表 1-13 是最低冷态投运温度（LCSET）下变压器油的最大黏度、最高倾点与原标准牌号的对应关系。

表 1-13 最低冷态投运温度（LCSET）下变压器油的最大黏度、最高倾点与原标准牌号的对应关系

最低冷态投运温度（LCSET）（ $^\circ\text{C}$ ）	最大黏度（ mm^2/s ）	最高倾点（ $^\circ\text{C}$ ）	原标准牌号
0	1800	-10	10 号
-10	1800	-20	25 号
-20	1800	-30	
-30（标准）	1800	-40	45 号
-40	2500	-50	

最低冷态投运温度按实际需要分为五个等级，分别为 0 、 -10 、 -20 、 -30°C 和 -40°C ，而抗氧化剂含量按添加量多少分为三个等级，分别为 U——不含抗氧化剂、T——含微量抗氧化剂（不大于 0.08% ，质量分数）、I——含抗氧化剂（ $0.08\% \sim 0.40\%$ ，质量分数），见图 1-1。

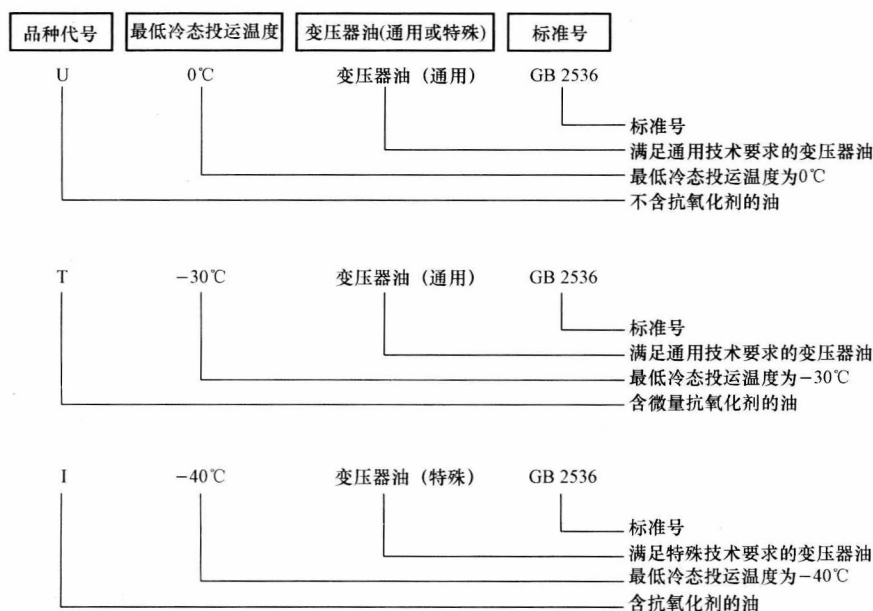


图 1-1 变压器油标记

因此按照 GB 2536—2011《电工流体 变压器和开关用的未使用过的矿物绝缘油》分类方

法，组合最低冷态投运温度和抗氧化剂含量不同，可生产 21 个变压器油品种，见表 1-14。

表 1-14 新国标对变压器油产品的分类

类别	U	T	I
通用变压器油	U0℃，U-10℃，U-20℃， U-30℃，U-40℃	T0℃，T-10℃，T-20℃， T-30℃，T-40℃	I0℃，I-10℃，I-20℃， I-30℃，I-40℃
特殊变压器油	—	—	I0℃，I-10℃，I-20℃，I-30℃，I-40℃
低温开关油	—	—	I-40℃

第二节 石油的化学组成

石油的化学成分比较复杂，它既不是由单一的元素组成，也不是由简单化合物组成，而是由许多种元素组成的多种化合物的混合物。在其化学组成中，碳含量为 84%~85%，氢含量为 12%~14%，还有少量硫、氧、氮总计约为 1%。此外，还有极微量的金属元素，如铁、镍、铜、铅、钒、镁、钾、钙、锰等，以及微量的非金属元素，如磷、硅、氯等。

国内外几种石油的主要元素组成，见表 1-15。

表 1-15 国内外几种石油的主要元素组成 %

石油产地	碳	氢	硫	氮	氧
中国新疆克拉玛依	86.13	13.30	0.04	0.25	0.28
中国大港	85.67	12.90	0.12	0.23	0
中国大庆	85.47	12.21	0.11	0.27	0.24
中国胜利	85.31	12.36	0.90	0.24	1.26
印度	86.5	12.4	0.35	0.13	0.68
美国	85.8	14.0	0.10	0.10	0
墨西哥	84.3	11.4	3.6	0	0.80
伊朗	85.4	12.8	1.06	0.74	0
杜依玛兹（前苏联）	85.33	12.73	1.47	0.14	0.33

注 表中数据并非恒定值，仅为某一时期的实测值。

石油和石油产品中的烃类主要有烷烃、环烷烃和芳香烃等，一般原油中不含不饱和烃，但裂化过程及高温热解产物中有一定含量。

一、烷烃

烷烃又称石蜡烃，其分子通式为 C_nH_{2n+2} ，在一般情况下，分子中含有 1~4 个碳原子的烷烃为气态；含 5~15 个碳原子的烷烃为液态，是石油的主要成分；含 15 个碳原子以上的烷烃为固态，悬浮在石油中。从化学观点来看，烷烃具有较稳定的化学安定性、高闪点和其他优越的性质。因为所有的碳链都达到了饱和状态，但在室温下便失去了流动性，即凝点较高。烷烃含量超过 25%~30% 的石油称为烷基（或称石蜡基）石油。

二、环烷烃

环烷烃的分子通式为 C_nH_{2n} 、 C_nH_{2n-2} 、 C_nH_{2n-4} 等。环烷烃几乎是一切石油的主要成分。它的结构比较复杂，有单环、双环和多环，并带有烷基侧链。由于环烷烃具有较高的抗爆性、低凝点及较好的润滑性，并会使制得的油品具有良好的热安定性和化学安定性，因此它是电力用油的主要理想成分之一。石油中含有 75%~83% 的环烷烃称为环烷基石油，是炼制绝缘油的最好原油。

三、芳香烃

芳香烃的分子通式为 C_nH_{2n-6} 、 C_nH_{2n-12} 等。最简单的芳香烃是苯 (C_6H_6)。芳香烃分为对称结构的烃（如苯、萘、蒽）和带侧链的芳香烃（如甲苯）。所有的润滑油成分中都含有芳香烃，电力用油中当然也不例外。芳香烃比环烷烃化学性质活泼，它们的活泼性是完全由侧链的数量和大小决定的。芳香烃是生成渣滓的主要物质，但完全除去芳香烃而不使油过度净化是不可能的，也是没必要的。石油中含芳香烃的量在 14%~30% 之间变化。

关于不饱和烃，因其安定性差，为油品的有害成分，所以在炼制中应完全从油中除去。另外，石油中还有非烃化合物，如含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、胶质及沥青质等，它们对石油产品的质量和使用均有一定的不良影响，一般在炼制过程中应尽量除去。

四、化学组成对绝缘油性能的影响

绝缘油的性能与其组成是密切相关的，要使绝缘油在设备中发挥应有的作用，保证设备安全运行，就需保证油品的理化性质和使用性能达到一定的要求。例如，为了减少绝缘油在使用时的蒸发，防止着火，要求绝缘油有较高的闪点（油品闪火点的温度）；为了延长绝缘油的使用寿命，减缓绝缘油的氧化，要求绝缘油具有较好的抗氧化性能；为了使绝缘油起到良好的冷却散热、润滑作用，要求绝缘油具有适当的黏度和黏温性（黏度随温度变化的性质），为了使绝缘油起到良好的绝缘作用，要求绝缘油具有优良的电气性能等。

若油品中存在低沸点烃类，则其闪点会降低；若存在熔点较高的正构烷烃等，则绝缘油的低温流动性能较差。烃类对绝缘油性质影响的大致趋势见表 1-16。由表 1-16 可知，性能较好的液态环烷烃、烷烃和少量的芳香烃等是绝缘油的理想组分，多环短侧链的环状烃、高分子正构烷烃以及非烃化合物（表 1-16 中未列出）等是绝缘油的非理想组分。

表 1-16 烃类对绝缘油性质影响的大致趋势

烃 类		密度	闪点	黏度	黏温性	低温流动性	抗氧化性（各烃类单独存在时）
烷烃	正构	小	低	小	最好（液态）	差（高分子）	好
	异构		高			好	差（分支多）
环烷烃	少环	中	中	大	好（长侧链）	好	好
	多环				差（短侧链）		差（多侧链）
芳香烃	少环	大	高	大	好（长侧链）	中	好（无侧链）
	多环				差（短侧链）		差（长侧链）

应注意，上述分析仅是从油品某些方面或单项的性质和作用考虑的，而在油品炼制和再生时应加强综合分析，以确定最佳的炼制和再生方案。

第三节 矿物绝缘油的炼制

一般石油的加工程序为：①原油预处理，即去掉油中水分、杂质及盐类；②蒸馏，分为常压蒸馏和减压蒸馏，截取馏分油；③精制去掉油中有害成分，得到半成品或基础油；④调制改善油品的某些指标和质量，如添加适当的添加剂等，最后得到成品油。

变压器油炼制工艺流程一般有以下三种：

(1) 原油的预处理→低凝点原油常压、减压蒸馏→溶剂精制→白土补充精制→过滤→加抗氧化剂。

(2) 原油的预处理→原油常压、减压蒸馏→溶剂精制→脱蜡→加氢补充精制→白土精制→过滤→加抗氧化剂。

(3) 原油的预处理→原油常压、减压蒸馏→脱蜡→硫酸精制→白土补充精制→白土精制→过滤→加抗氧化剂。

变压器油的基本精制工艺流程如图 1-2 所示，概括起来有下述几个重要炼制工艺。

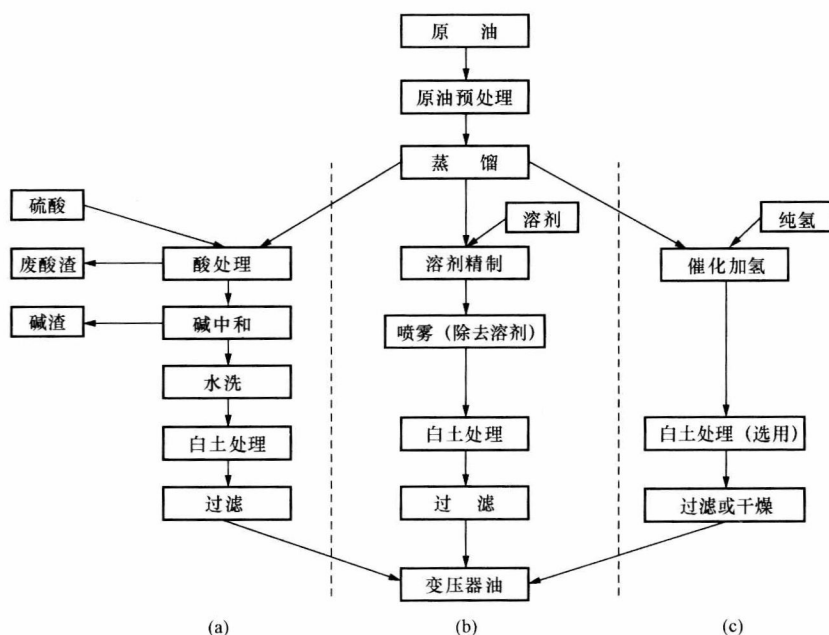


图 1-2 变压器油的基本精制工艺流程

(a) 硫酸法；(b) 溶剂精制法；(c) 催化加氢工艺法

一、预处理

自油井采取后送往石油炼制厂的原油，虽经过沉降、脱水等，但其中仍含有一定量的水分、机械杂质和盐类，这些有害物质应在炼制之前除去，即为原油的预处理。

由于石油与水相混合的结果，油内的一部分水在原油中散布成极小的水滴，形成乳浊液。自此乳浊液中将水分离，往往是一件很复杂的工作。但经验证明，最简单的方法

是加热和沉淀，即利用水和石油密度不同的原理，将原油先在具有蒸汽蛇形管的沉降槽或蒸汽换热器中，加热至 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 后，进行沉淀。加热原油可促使乳浊液分解，降低油的黏度，并促使水及机械杂质沉淀。沉淀的程度及时间取决于石油加热的温度及乳化的固定情况。

例如，某种石油加热到 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 或更高一些，仍不能破坏乳浊液，则可采用化学方法，即往原油中添加破乳剂，破乳剂加到乳浊的原油中，能包住水滴，阻止水滴结成易于沉淀到容器底部的大水滴，使油膜破坏或降低其稳定性。原油破乳剂的品种较多，被广泛采用的是磺酸钠盐的水溶液，用量一般为原油量的 $0.5\%\sim 0.6\%$ ，可使水在原油中的含量降低到 $0.5\%\sim 0.8\%$ 。

近来原油乳浊液的破除方法，多采用电解法（见图 1-3），此方法是通过压力降低使乳浊原油输送到电气脱水器。该脱水器为一立式圆筒，筒上横放着电压为 $10\,000\sim 20\,000\text{V}$ 的电极，在电极中间形成电场。由于电流

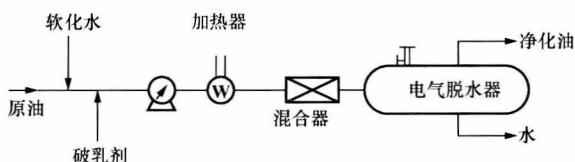


图 1-3 原油电解法脱盐脱水工艺流程

的作用，乳浊液的保护膜被破坏。应用电解法，可使原油的含水量降低至 0.5% 左右。在乳浊原油脱水的同时，溶于水中的盐类会自油中分离或除去。但大多数原油要除去其中的盐类，需进行专门的脱盐操作，一般是将原油与 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的热软化水相混合，软化水的用量为油量的 $5\%\sim 10\%$ ，当水自油中分离出来时，就将盐从油中析出。因此，原油的除盐过程和去乳化过程的区别，仅在于脱盐时是往原油中加入热软化水。但在实际炼油厂中，石油脱盐要加添加剂，添加剂多为环烷酸铝。原油电解法脱盐脱水工艺流程见图 1-3。

二、常压、减压蒸馏

石油蒸馏的目的，是在各个不同的温度范围内，将原油分成许多在指定温度范围内的沸点不同的馏分，然后再将这些馏分经过适当加工处理，使之成为合格产品。电力用油的馏分，属于润滑油馏分范围内（绝缘油、汽轮机油都在润滑油馏分内）。

（1）常压蒸馏。原油经过预处理后，送入常压蒸馏装置中进行分馏，按不同的沸点温度范围截取馏分，一般在 350°C 以下可蒸馏出较透明的汽油、煤油等馏分。在常压蒸馏装置底部余下的 350°C 以上的称为重油，重油需再进行减压蒸馏。

（2）减压蒸馏。在常压蒸馏时所得到的重油，是制造各级润滑油的原料。由于重油分馏成润滑油时，需在 400°C 以上才开始沸腾，但在这样高的温度下，重油中的许多理想组分将被裂解，生成了低分子烃，大大地影响了炼制润滑油的质量，如会使凝点升高、黏度降低、颜色变坏、闪点降低等，因此必须在减压的条件下进行重油的蒸馏，即利用抽真空的方法。减压装置内一般真空度约为 98.7kPa (740mmHg)，以降低重油的沸点，得到较理想的润滑油馏分。

三、精制

因减压蒸馏所得到的润滑油馏分中，含有一些不良的有害成分，即润滑油馏分还是一种不能直接应用的半成品。其中有害的成分为沥青、树脂物质、不饱和化合物、环烷酸、硫化物、氮化合物及一些高分子的烃类。这些成分会使油在运输、储存和使用中不稳定，腐蚀金属，形成积焦等。

为使从润滑油馏分中制得合格的润滑油成品，必须将其中的有害物质除去，以提高润滑油的稳定性和黏温性，降低酸值及树脂、焦炭及灰分等的含量，改善油品的颜色和气味等。除去润滑油馏分中有害物质的工艺，称为油的精制。油的精制主要方法，通常有下列几种。

(1) 硫酸精制。用硫酸精制油品是一种经典而又最普遍的方法。硫酸几乎对油中所有的有害物质均起化学反应，但对烃的影响并不显著。例如，硫酸可与含氧、含硫、含氮化合物以及部分芳香烃等起缩合、叠合、硫化反应，还可与烯烃等起加成反应。其反应后的产物，以及部分不起反应的芳香烃和非烃化合物能溶解于硫酸，形成“酸渣”，利用其密度差可将酸渣从油层中分离出去。油层再经碱处理、水洗等流程，得到精制产品。

(2) 选择性溶剂精制。选择性溶剂精制润滑油是一种物理方法，它不改变润滑油中任何组分的分子结构，即不起化学反应，只是通过物理溶解除去润滑油馏分中的非理想组分。润滑油馏分中所含各种烃类，在某些有机试剂中具有不同的溶解度。非理想组分在溶剂中的溶解度较大，理想组分在溶剂中的溶解度相对很小，从而把理想组分和非理想组分分开。工业上将这种分离过程称为液液抽提（或液液萃取）过程，这种溶解度的差别，称为溶剂的选择性。润滑油馏分中理想组分和非理想组分在某种溶剂中，溶解度相差越大，这种溶剂的选择性就越好。目前应用较广泛的溶剂有糠醛（分子式 $C_5H_4O_2$ ）、苯酚（分子式 C_6H_6O ）等。糠醛是选择性很强、溶解能力较小的一种选择性溶剂，且毒性小，回收容易，因此在我国采用糠醛比较普遍。该方法是在一定的温度条件下，利用糠醛、酚、丙酮等溶剂对馏分中的理想成分溶解能力差，但对馏分中的非理想成分（如环烷酸、多环短侧链芳香烃和环烷烃、胶质、沥青质及其他硫、氮、氧的化合物等）都能溶解在溶剂中的特性，将其分离出来，使所得到的油品的黏温性能得到改善，并可以降低油品的残炭值和酸值，提高其化学稳定性，从而使油得到精制。

(3) 加氢精制。加氢精制是一种较新的精制方法。该法是在一定温度、压力和催化剂的作用下，加入氢气使部分芳香环变成环烷烃或开环，不饱和烃变成饱和烃，含氧、含氮及含硫化合物分别变成 H_2O 、 NH_3 及 H_2S 等气体，从而与油分离，使油得到精制。

(4) 白土精制。润滑油经过硫酸或糠醛精制后，油中仍含有少量胶质、沥青质、环烷酸皂酸渣、残余的无机盐、残余的选择性溶剂等。这些杂质的存在，不仅腐蚀设备，磨损机件，而且降低了油品的安定性。因此还须再经过一次补充精制，才能得到成品润滑油。常用的补充精制为白土精制法，它是使油与白土在一定温度下充分混合，使残留在油中的上述有害物质，被吸附在白土的表面上，从而改善了油的颜色，降低残炭值，提高抗氧化安定性、抗腐蚀性等。

(5) 脱蜡。润滑油脱蜡的目的是从润滑油馏分中，分离出在低温下容易从油中析出，且熔点较高的结晶状烃类，即蜡，以降低油品的凝点，解决油品在低温使用条件下的流动性。

近代脱蜡的方法有很多种，如冷榨脱蜡、溶剂脱蜡、尿素脱蜡和吸附脱蜡等，其中冷榨脱蜡和溶剂脱蜡是目前比较广泛使用的脱蜡方法。冷榨脱蜡是将油冷却至一定温度，使蜡结晶出来，再用板框过滤机，通过压榨的方法，将蜡和油分开。该方法适用于变压器油和轻质润滑油的脱蜡。对黏度较大的馏分油，一般采用溶剂（如酮、苯类等）脱蜡，