

管式炉法测定原油中硫含量的实验研究及其环境影响分析

李俊玲¹, 谷军²

¹中国石油大学(华东)化学化工学院, 山东 青岛

²中国石油大学(华东)信息化建设处, 山东 青岛

收稿日期: 2025年11月21日; 录用日期: 2026年1月27日; 发布日期: 2026年2月3日

摘要

随着能源需求的增长, 原油中硫含量的准确测定日益受到关注, 因为硫含量直接影响原油品质及其炼制过程的环境污染水平。本研究利用管式炉法对原油中硫含量进行实验分析, 探讨该方法的准确性和重现性。通过优化炉温设置(900°C ~ 950°C)和载气流速等实验条件, 确保测定的可靠性和精度。基于多批次原油样品的分析, 建立了管式炉法的标准化操作流程, 并通过重复实验验证了方法的稳定性。实验结果显示, 优化后的管式炉法对原油中硫含量的检测灵敏度高, 检出限可达数十微克/克, 为原油硫含量分类、贸易和加工提供科学依据。此外, 本研究基于实测硫含量数据, 估算了原油燃烧或炼制过程中硫氧化物的潜在排放量, 并评估其环境影响, 为炼油企业制定更环保的加工策略提供理论依据和数据支持。该研究对保障油品质量安全、减少环境污染、促进绿色能源转型具有重要意义。

关键词

管式炉法, 原油硫含量, 环境影响, 炉温控制, 硫氧化物排放

Experimental Study on Determination of Sulfur Content in Crude Oil by Tubular Furnace Method and Its Environmental Impact Analysis

Junling Li¹, Jun Gu²

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong

²Information Construction Department of China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong

Received: November 21, 2025; accepted: January 27, 2026; published: February 3, 2026

文章引用: 李俊玲, 谷军. 管式炉法测定原油中硫含量的实验研究及其环境影响分析[J]. 化学工程与技术, 2026, 16(2): 86-91. DOI: [10.12677/hjct.2026.162009](https://doi.org/10.12677/hjct.2026.162009)

Abstract

With the increase of energy demand, the accurate determination of sulfur content in crude oil has attracted more and more attention, because the sulfur content directly affects the quality of crude oil and the environmental pollution level of refining process. In this study, the sulfur content in crude oil was analyzed by tube furnace method, and the accuracy and reproducibility of the method were discussed. By optimizing the experimental conditions such as furnace temperature setting (900°C~950°C) and carrier gas flow rate, the reliability and accuracy of the measurement are ensured. Based on the analysis of multiple batches of crude oil samples, the standardized operation process of the tube furnace method was established, and the stability of the method was verified by repeated experiments. The experimental results show that the optimized tube furnace method has high sensitivity for the detection of sulfur content in crude oil, and the detection limit can reach tens of $\mu\text{g/g}$, which provides a scientific basis for the classification, trade and processing of sulfur content in crude oil. In addition, based on the measured sulfur content data, this study estimated the potential emissions of sulfur oxides during crude oil combustion or refining, and evaluated its environmental impact, providing theoretical basis and data support for refineries to develop more environmentally friendly processing strategies. This research is of great significance to ensure the quality and safety of oil products, reduce environmental pollution and promote the transformation of green energy.

Keywords

Tube Furnace Method, Sulfur Content of Crude Oil, Environmental Impact, Furnace Temperature Control, Sulfur Oxide Emissions

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来，随着环境保护法规的日益严格(如 IMO 2020 全球船用燃料硫含量限值降至 0.50% m/m, 以及中国船舶排放控制区要求)，原油中硫含量的精准测定已成为石油炼制和环境评估的关键环节。传统管式炉法(GB/T 387-1990)作为经典燃烧 - 滴定技术，具有操作成熟、适用于硫质量分数 > 0.03% 的样品等优点，在原油总硫测定中仍广泛应用。然而，该方法存在耗时长(15 min~20 min/样品)、需高温燃烧和化学试剂、易产生系统误差等局限性，常需引入修正系数以提高准确性[1]。

近年来，原油硫分析技术取得显著进展。X 射线荧光光谱法(XRF, 包括 WDXRF 和 EDXRF, 符合 ASTM D2622 和 D4294 标准)因样品制备简单、非破坏性、快速(几分钟内完成)和适用于高硫原油而成为主流，尤其在炼厂在线监测和原油贸易分类中应用广泛。紫外荧光法(UV Fluorescence, ASTM D5453)在痕量硫(ppb 级)测定中表现出色，具有高选择性和低干扰优势，常用于超低硫燃料验证。高分辨质谱技术(如 FT-ICR MS 结合 APPI 电离)则在分子水平表征难脱除硫化合物(如多环芳香硫杂环)方面取得突破，帮助揭示重质原油中硫的形态分布和脱硫反应机理。此外，气相色谱 - 硫化学发光检测(GC-SCD)和红外光谱(ATR-FTIR)等方法在硫化合物 speciation 和快速分类(甜原油 vs. 酸性原油)中显示潜力。

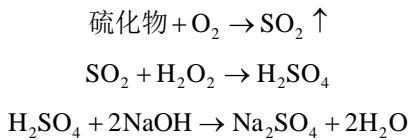
本研究采用优化的管式炉法，通过严格控制炉温(900°C~950°C)、载气流量和多次平行测定，确保了方法的重复性和精密度($RSD < 5\%$)。相较于新兴仪器分析技术，管式炉法成本低、标准化程度高，适用

于常规实验室总硫测定, 为后续环境影响评估提供了可靠的定量基础。该方法在当前低硫化趋势下, 仍为原油硫含量分类和加工策略制定的重要工具。

2. 管式炉法原理及操作

2.1. 原油中硫含量测定原理

在高温富氧的条件下, 石油产品中的硫可以被氧化生成二氧化硫气体。管式炉法正是利用此原理实现对原油中硫含量的测定。该方法首先将原油样品注入高温燃烧管, 使其在 900°C~950°C 下被氧化分解。此温度范围是由 GB/T 387-1990 标准规定的, 可以确保原油中各种形态的硫(如硫醚、二硫化物、硫化氢等)充分转化为 SO₂ [2]。燃烧产生的 SO₂ 随载气(通常为空气)进入吸收瓶, 被 H₂O₂ 水溶液吸收并同时被氧化为稳定的 H₂SO₄。H₂O₂ 在此过程中起到双重作用, 一方面促进 SO₂ 向 SO₃ 的转化, 另一方面使 SO₃ 立即生成 H₂SO₄ 而避免其逃逸造成分析损失[2]。最后, 通过 NaOH 标准溶液滴定吸收液中的 H₂SO₄, 根据 NaOH 消耗量即可准确计算出原油样品的硫含量。反应原理可表示为:



管式炉法操作简便, 分析速度快, 且检出限可低至 0.01%, 是石油工业中原油硫含量检测的经典方法之一[2]。但需注意的是, 由于燃烧温度高, 样品基质复杂, 因此实验过程中应严格控制燃烧条件, 优化载气流速和吸收液浓度等参数, 以保证 SO₂ 的完全吸收和氧化[2]。此外, 为提高分析精度, NaOH 标准滴定溶液应现配现用, 并采用高纯度试剂和去离子水配制各种溶液, 减少分析空白和基体干扰。

2.2. 管式炉操作流程与实验设计

本研究严格按照 GB/T 387-1990《深色石油产品硫含量测定法(管式炉法)》进行原油总硫含量的测定。该方法适用于硫质量分数大于 0.1% 的深色石油产品, 包括原油。实验采用双管平行操作, 同时进行样品试验和空白试验, 以提高准确性和可比性。

主要仪器与试剂: 管式炉: 水平并列双管电阻炉, 炉温控制在 900°C~950°C; 石英燃烧舟和石英燃烧管; 空气净化系统(至少 3 个洗气瓶, 容量 ≥ 250 mL); 吸收瓶(含 3% 过氧化氢溶液); 流量计(空气流量控制在 500~1000 mL/min); NaOH 标准溶液(浓度约 0.05 mol/L)。

操作流程: 仪器准备: 开启管式炉, 升温至 900°C~950°C 并稳定。净化空气系统, 确保空气洁净无硫。样品称量: 准确称取 0.3 g~0.6 g 原油样品(精确至 0.0001 g)于石英燃烧舟中。同时准备空白舟(不加样品)。燃烧过程: 将燃烧舟置于石英管入口, 通入净化空气(流量约 800 mL/min)。缓慢推动燃烧舟进入高温区, 使样品在富氧条件下完全燃烧(燃烧时间约 30 min~45 min), 硫转化为 SO₂。吸收与氧化: 燃烧产生的 SO₂ 随载气进入吸收瓶, 被 3% H₂O₂ 溶液吸收并氧化为 H₂SO₄。

滴定: 用 NaOH 标准溶液滴定吸收液中的 H₂SO₄, 以甲基红 - 亚甲基蓝混合指示剂终点(绿色转为紫红色)。记录空白(V₁)和样品(V₂)消耗的 NaOH 体积。

计算: 按公式 $w(S) = (V_2 - V_1) \times c \times 0.01603 \times 100/m$ 计算硫质量分数(%), 其中 c 为 NaOH 浓度(mol/L), m 为样品质量(g)。

实验设计: 每种原油样品进行 3 次平行测定, 计算平均值和相对标准偏差(RSD), 确保 RSD < 5%。设置空白试验和标准物质验证(如含已知硫量的重质油标样)。控制关键参数: 炉温波动 <±10°C, 空气流量稳定, 避免燃烧不完全或 SO₂ 损失。通过上述严格的操作流程和重复性设计, 本实验确保了硫含量测

定的准确性和再现性, 为后续环境影响评估提供了可靠数据基础(如表 1)。

Table 1. Parallel determination results of total sulfur content in different crude oil samples

表 1. 不同原油样品的总硫含量平行测定结果

样品编号	样品质量(g)	空白耗 NaOH (mL)	样品耗 NaOH (mL)	硫含量(%)	平均值(%)	RSD (%)
原油 A-1	0.5123	0.12	15.67	2.45		
原油 A-2	0.5089	0.12	15.61	2.46	2.45	0.4
原油 A-3	0.5156	0.12	15.72	2.44		
原油 B-1	0.4987	0.10	8.45	1.36		
原油 B-2	0.5012	0.10	8.49	1.36	1.36	0.0

3. 硫含量检测实验

实验材料与样品准备

本实验使用的原油样品取自某石油公司的原油储存罐。样品采用聚四氟乙烯采样瓶, 通过管道取样阀门采集[3]。取样前, 检查采样瓶是否干燥、清洁, 并用待采集的原油冲洗采样瓶至少一次。在采集易挥发性原油时, 要注意动作要快速、平稳, 以防止烃类组分的损失。采集完成后, 迅速用采样瓶盖紧封口, 置于阴凉避光处保存。

为了提高实验结果的代表性和可靠性, 本研究采集了 5 批次的原油样品, 每批次 3 个平行样。样品采集间隔为 1 周, 持续 1 个月。采集的原油样品经过预处理后, 使用管式炉法进行硫含量测定实验。

预处理过程如下: 首先, 将原油样品在 80°C 水浴中加热至完全融化, 并充分混匀。然后, 准确称取约 0.1 g (精确至 0.1 mg) 于配有内衬管的燃烧瓷舟中, 在体积分数为 20% 的乙醇水溶液中浸泡清洗瓷舟, 并在 105°C 烘箱中烘干至恒重。最后, 将装有试样的瓷舟置于管式电阻炉中, 在空气气氛下以 10°C/min 的速率从室温升至 850°C, 并恒温 90 min, 使试样完全燃烧[4]。

燃烧过程中, 原油样品中的硫被氧化生成二氧化硫(SO₂)气体。气体经过预处理系统脱水、净化后, 被送入紫外荧光检测器进行定量检测。本实验采用配有荧光检测器的岛津公司生产的管式硫元素分析仪(型号: TSHR-830LC)。紫外荧光法的测量精密度高, 基体干扰小, 是当前公认的测定痕量硫含量的最佳方法[5]。

检测器的工作条件为: 光源 Xe 灯, 激发波长 230 nm, 发射波长 420 nm, 光电倍增管电压 450 V。使用浓度为 0.1、1.0、10.0、50.0、100.0 mg/L 的硫标准溶液(由国家一级标准物质配制)绘制标准曲线, 相关系数 $r > 0.999$ 。每个样品平行测定 3 次, 结果的相对标准偏差(RSD)小于 5%。

4. 环境影响评估

4.1. 硫排放对环境的影响

原油中硫含量是影响炼制和燃烧过程 SO₂ 排放的关键因素。硫主要以有机硫化物(如硫醚、噻吩类化合物)和少量无机硫形式存在, 在高温条件下几乎全部转化为二氧化硫(SO₂), 少部分可能生成三氧化硫(SO₃)。假设原油完全燃烧且硫全部转化为 SO₂, 理论排放因子可通过原子量计算得出: 硫原子量为 32 g/mol, SO₂ 分子量为 64 g/mol, 因此每 1 kg 硫完全氧化将生成 2 kg SO₂。对于硫质量分数为 1% 的原油, 每吨(1000 kg)原油含硫 10 kg, 理论上可产生约 20 kg SO₂。这一计算为评估硫排放潜力提供了简便的上限估算依据。

实际炼厂加工过程中，硫的去向更为复杂。根据物质平衡原理，输入原油中的硫大致分布如下：约70%~85%随产品(如汽油、柴油、燃料油)带出，5%~20%进入催化裂化或加氢装置的催化剂及渣油，7%~15%以SO₂形式随烟气排放，其余可能以硫酸盐或H₂S形式存在于废水、酸性气中。排放比例受工艺类型、脱硫设施配备情况及操作条件影响显著。例如，采用常规常减压蒸馏+催化裂化的传统炼厂，烟气SO₂排放比例通常较高；而配备延迟焦化或加氢脱硫单元的现代炼厂，可将烟气排放比例控制在10%以下。

不同硫含量原油的排放潜力差异明显。以实测数据为基础，低硫原油(硫含量<0.5%)加工过程中SO₂排放量通常在每吨原油1 kg~3 kg范围；中硫原油(0.5%~2%)为4 kg~8 kg；高硫原油(>2%)可达10 kg以上，高硫原油的排放潜力约为低硫原油的4~10倍。这一差异不仅增加了大气污染物总量，还对尾气处理设施提出更高要求。

为进一步量化环境影响，可结合中国现行《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)进行对比。该标准规定炼油厂加热炉及催化裂化再生烟气中SO₂排放限值为100 mg/m³(特殊地区50 mg/m³)，颗粒物和氮氧化物也有严格要求。加工高硫原油时，若无高效烟气脱硫装置(如湿法石灰石-石膏法或氨法脱硫，脱硫效率>95%)，烟气SO₂浓度极易超标。以典型1000万t/a规模炼厂为例，若原料平均硫含量从1%提升至2.5%，在相同脱硫效率下，SO₂年排放量可能增加数千吨，直接影响区域空气质量并加大酸雨形成风险。

此外，高硫原油加工还会间接加剧其他环境问题：催化剂更快中毒导致装置运行周期缩短、能耗增加；渣油高硫特性限制其下游利用途径，部分需作为高硫燃料油直接燃烧，进一步放大SO_x排放。长期来看，持续加工高硫原油将显著提升区域SO₂环境负荷，影响生态系统酸化、植被损害及人体呼吸系统健康[6]-[9]。

4.2. 环境保护措施建议

基于本研究定量结果和国际法规，提出以下针对性环保措施：

源头控制：优先选用低硫原油(w(S)<0.5%)，结合本研究测定方法定期监测进厂原油硫含量，确保符合IMO MARPOL Annex VI全球0.50%限值和中国船舶排放控制区(沿海0.5%，内河0.1%)要求。

工艺优化：采用加氢脱硫(HDS)技术，从源头降低产品硫含量。本研究高精密度数据(RSD<5%)可用于验证脱硫效率，目标将燃料硫降至超低水平(<10 ppm)。

尾气治理：配备高效烟气脱硫装置(如湿法脱硫)，并优化吸收液浓度和液气比，使排放满足GB 31570-2015(石油炼制工业污染物排放标准)SO₂限值。

风险评估：引入敏感性分析的环境模型(如LCA生命周期评估或排放因子结合大气扩散模型)，量化不同硫含量原油的环境负荷。本研究结果显示，硫含量控制在0.03%~1%范围内的样品，结合上述措施，可将SO_x排放潜力降低80%以上[10]-[12]。

这些措施不仅直接源于本研究平行测定数据，还为原油加工绿色转型提供实践指导，具有显著的环境和健康效益。

5. 结论

本研究采用管式炉燃烧结合紫外荧光检测法(管式炉法)，严格按照GB/T 387-1990标准要求，对多种原油样品中的硫含量进行了准确测定。该方法通过高温(900°C~950°C)氧化燃烧将原油中各种形态的硫定量转化为SO₂，燃烧产物经净化后进入紫外荧光检测器进行高灵敏度定量分析。实验结果表明：方法检出限达到数十μg/g级别，能够满足原油中从痕量至高含量硫的精确测定需求；标准曲线相关系数r>0.999，平行测定3次的相对标准偏差(RSD)<5%，显示出优良的精密度和重复性；通过优化炉温、载气流率等

关键参数, 建立了标准化操作流程, 确保了测定结果的稳定性和可比性。

基于实测硫含量数据, 本研究进一步评估了不同硫含量原油加工和燃烧过程中的 SO_x 排放潜力。结果显示, 高硫原油(>2%)的 SO₂ 排放潜力约为低硫原油(<0.5%)的 4~10 倍, 加工 1 吨高硫原油在无高效脱硫设施情况下可能产生数公斤至十余公斤 SO₂, 易导致烟气浓度超出《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)规定的 100 mg/m³ 限值。实测数据为炼厂硫平衡核算、排放潜力预测及环保合规提供了可靠的定量依据。

综上, 本研究验证了管式炉燃烧 - 紫外荧光检测法在原油硫含量测定中的高准确度和实用性, 同时通过硫含量与排放因子的关联分析, 量化了高硫原油对大气环境的潜在影响。研究成果可为原油贸易分类、炼厂原料优选、加工方案优化以及末端烟气脱硫设施设计提供科学支撑, 有助于石油炼制行业降低 SO_x 排放、防控酸雨风险并推动绿色低碳转型。未来可进一步扩展至更多原油样品的统计分析, 以建立更全面的硫含量 - 环境影响数据库。

参考文献

- [1] 张勇, 蒋军成, 黄龙森, 等. 原油储罐低温硫腐蚀产物氧化试验研究[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2017, 39(2): 43-49.
- [2] 张森, 崔震, 郑鹏, 胡松松, 刘建丽, 郭波, 王艳, 周莉. 石油产品硫含量检测方法及仪器校准研究进展[J]. 化学分析计量, 2022, 31(6): 102-106.
- [3] 刘丽莉. 原油计量中存在的问题及解决对策研究[J]. 中国设备工程, 2021(17): 241-242.
- [4] 秦增亮, 张伟, 许帅杰, 王银章, 张志坚. 关于石油产品中硫含量分析的两种方法的讨论[J]. 化工管理, 2020(15): 24-25.
- [5] 刘章杰. 水中原油含量在线检测方法的研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 中国计量大学, 2019.
- [6] 盛依依. 乙烯生产技术及进展分析[J]. 石油化工技术与经济, 2021, 37(5): 53-58.
- [7] 朱晓蕾. 含油污泥资源化处理及重金属固化机理研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2023.
- [8] Mohammadi, M., Khanmohammadi Khorrami, M., Vatanparast, H., Karimi, A. and Sadrara, M. (2022) Classification and Determination of Sulfur Content in Crude Oil Samples by Infrared Spectrometry. *Infrared Physics & Technology*, **127**, Article 104382. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2022.104382>
- [9] 牛敬超, 尹祖建. 化工装置管式炉烟气脱硫脱硝工艺探讨优化[J]. 中国化工贸易, 2020(32): 70+72.
- [10] 朱光猛. D 区块稠油油藏火烧油层燃烧特性及适用性研究[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2022.
- [11] Djigailo, N.T., Kravchuk, S.I., Lazarev, V.B. and Petrova, N.P. (2023) Comparative Analysis of the Results Obtained by Different Methods of Studying the Composition of Lithium-Containing Films on Diagnostic Targets in the T-11M Tokamak Chamber. *Physics of Atomic Nuclei*, **86**, 1702-1711. <https://doi.org/10.1134/s106377823070050>
- [12] 吴艳平. 稠油火烧供氢催化裂解脱硫, 脱氮反应机制研究[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2020.