

316L 不锈钢在有机胺脱硫溶液中的耐蚀性

张小龙, 黎建明, 邱正秋, 王建山

(攀钢集团研究院有限公司 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀枝花 617000)

摘要: 采用浸泡方法研究了 316L 不锈钢在烧结烟气有机胺脱硫溶液中的腐蚀行为, 主要对 pH、温度、 Cl^- 浓度和 SO_4^{2-} 浓度变化引起的影响进行了分析。结果表明, 316L 不锈钢在脱硫溶液中存在点蚀行为, 随着溶液 pH、温度、 SO_4^{2-} 浓度 (60~140 g/L)、 Cl^- 浓度 (1~10 g/L) 因素的变化, 均有不同程度的腐蚀; 但当 $\text{pH} < 4$ 、温度 $> 80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-) > 10\text{ g/L}$ 时, 对 316L 的腐蚀影响较为明显。

关键词: 烟气脱硫; 不锈钢; 腐蚀

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2014)05-0492-03

Anti-corrosion Performance of 316L Stainless Steel in Organic Amine Desulfurization Solution

ZHANG Xiao-long, LI Jian-ming, QIU Zheng-qiu, WANG Jian-shan

(State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

Abstract: The effect of the pH, temperature, Cl^- concentration and SO_4^{2-} concentration on the corrosion behavior of 316L stainless steel in the sintering flue gas organic amine desulfurization solution were studied using immersion method. The results showed that 316L stainless steel had pitting corrosion behavior in the desulfurization solution, and as the solution pH, temperature, SO_4^{2-} concentration (60~140 g/L), and Cl^- concentration (1~10 g/L) factors changing, different degrees corrosion occurred; when $\text{pH} < 4$, temperature $> 80\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho(\text{Cl}^-) > 10\text{ g/L}$, the effect of corrosion on 316L was more obvious.

Key words: flue gas desulfurization; stainless steel; corrosion

钢铁厂烧结烟气脱硫目前采用的工艺有石灰石-石膏湿法工艺、氨-硫铵法工艺、循环流化床(LJS-FGD)脱硫工艺、活性炭吸附工艺等十多种, 其中湿法脱硫应用最为普遍。而湿法脱硫中装置腐蚀问题一直是 FGD 领域的重大研究课题^[1-2], 直接影响整个脱硫系统的正常稳定运行。攀钢烧结烟气脱硫系统采用有机胺湿法脱硫工艺, 其简易工艺如图 1。由于烟气中含有大量 SO_2 、 SO_3 、 HCl 等酸性气体, 其成分见表 1, 经洗涤塔冲洗后, 仍有强酸性组分 SO_3 、 HCl 、 HF 、 NO_x 进入脱硫溶液中形成腐蚀性离子, 如 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 等对系统设备造成严重腐蚀, 影响了脱硫系统的正常稳定运行, 因此有必要对各腐蚀因素进行重点研究。

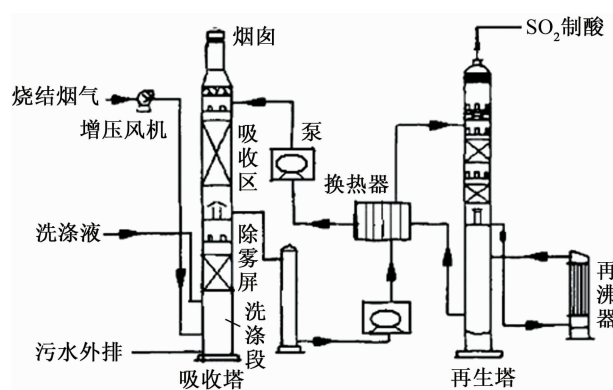


图 1 有机胺烟气脱硫工艺图

Fig. 1 Process map of Organic amine flue gas desulfurization

1 试验

1.1 仪器及试剂

雷兹 PHS-3C pH/mV 计, AL204-IC 电子分析天平, LEO-1450 型电子显微镜, DB-210SCB 电热恒温鼓风干燥箱, 1 000 mL 广口玻璃瓶。

收稿日期: 2013-07-30

通信作者: 张小龙 (1984—), 工程师, 硕士, 从事烟气脱硫治理及设备腐蚀与防护工作, 13678201540, z378937598@163.com

表 1 烧结烟气成分监测数据

Tab. 1 Monitoring data of Sintering flue gas composition

| 监测点 | SO ₂ /(mg·m ⁻³) | SO ₃ /(mg·m ⁻³) | HF /(mg·m ⁻³) | HCl /(mg·m ⁻³) | NO _x /(mg·m ⁻³) | NO /(mg·m ⁻³) | CO /(mg·m ⁻³) | CO ₂ /% | O ₂ /% | H ₂ O _g /% |
|--------|---|---|------------------------------|-------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|--------------------|-------------------|----------------------------------|
| 增压风机后 | 4 500~6 000 | 300~400 | 4~6 | 150~250 | 150~160 | 130~140 | 13 000~14 000 | 5~6 | 14~15 | 10~12 |
| 洗涤喷淋后 | 4 500~6 000 | 300~400 | 4~5 | 150~250 | 150~160 | 130~140 | 12 000~14 000 | 4.5~5.5 | 14~15 | — |
| 除雾后吸收前 | 4 000~6 000 | 250~350 | 4~5 | 150~250 | 140~150 | 120~130 | 11 000~13 000 | 4.5~5.5 | 14~15 | — |

所用化学试剂浓硫酸、NaOH 均为分析纯,所用腐蚀溶液为攀钢烧结烟气脱硫有机胺脱硫溶液,其溶液含有离子成分见表 2, pH=5.54, 选用材质为标准腐蚀试片 316L 不锈钢(高邮市秦邮仪器化工有限公司),其成分见表 3。

表 2 脱硫贫液的成分分析

Tab. 2 Desulfurization lean amine solution composition

| analysis | | | | | | | | g·L ⁻¹ |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-------|-------------------|
| SO ₃ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | F ⁻ | K ⁺ | Na ⁺ | 总 Fe | |
| 2.70 | 61.42 | 1.62 | 3.42 | 0.20 | 8.09 | 13.82 | 0.095 | |

表 3 316L 不锈钢化学成分

Tab. 3 Chemical composition of steel 316L %

| 牌号 | C | S | P | Cr | Ni | Mo | Mn | Si | Cu | N |
|---------------|--------|-------|-------|-------------|-------------|-----------|------|------|----|---|
| 00Cr17Ni14Mo2 | ≤0.030 | 0.030 | 0.035 | 16.00~18.00 | 12.00~15.00 | 2.00~3.00 | 2.00 | 1.00 | — | — |

1.2 试验方法

清洗 316L 试片放置干燥器中,称量、备用;取脱硫溶液 800 mL 至广口玻璃瓶并将 316 L 试片悬挂其中,放入电热恒温鼓风干燥箱中;在一定时间下,针对不同温度、不同 pH、添加不同离子浓度进行静态浸泡试验,试验结束后取出试片观察试片表面腐蚀情况,清洗、干燥后称量,计算腐蚀速率。

1.3 试验数据处理

按照 GB 10124—1988《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》,计算腐蚀速率如下公式:

$$v_{\text{失}} = \frac{8.76 \times 10^7 \times (m_1 - m_2)}{S \cdot t \cdot D} \quad (1)$$

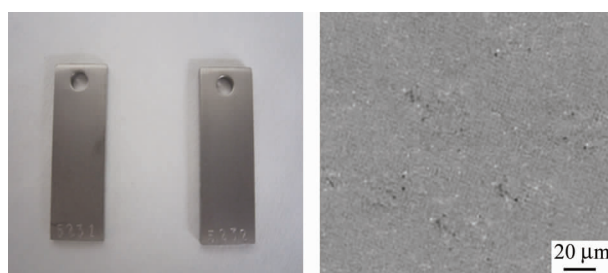
式中: $v_{\text{失}}$ 为腐蚀速率, mm/a; m_1 为试验前试样质量, g; m_2 为试验后试样质量, g; S 为试样表面积, cm²; t 为试验腐蚀时间, h; D 为材料密度, kg/m³。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌分析

图 2 为 316L 不锈钢试片在脱硫溶液 50 ℃下浸泡 72 h 的宏观照片及 SEM 形貌。从图 2 可见,试片表面仍旧光亮,但已经出现了一些小蚀坑,平均

点蚀直径约为 2 μm。这表明 316L 不锈钢表面钝化膜中部分氧化物已经发生溶解,但是溶解速率很低,即 316L 不锈钢在有机胺脱硫溶液中有发生点蚀的倾向。



(a) 宏观

(b) SEM 图

图 2 316L 试片浸泡 72 h 后的宏观形貌及表面 SEM 图

Fig. 2 Exterior and SEM photos of 316L specimens immersed 72 h

2.1 溶液 pH 的影响

取脱硫溶液采用浓硫酸或 NaOH 调节 pH 为 3、4、5、6、7, 控制温度为 50 ℃进行挂片腐蚀试验,其结果如图 3 所示。

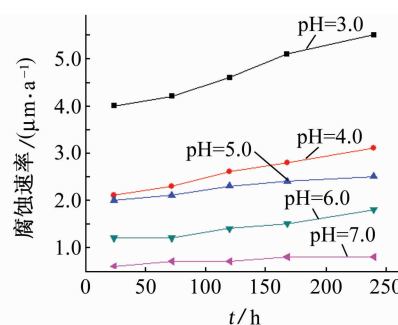


图 3 316L 不锈钢腐蚀速率随 pH 变化的曲线

Fig. 3 Curves of corrosion rate with pH for 316L stainless steel

从图 3 可以看出,脱硫溶液 pH 的变化对 316L 不锈钢腐蚀轻微。脱硫溶液 pH 越低,腐蚀性越强;随着时间的延长,其腐蚀速率变化也不大;可能因为有机胺溶液为碱性,本身具有一定的缓冲作用,当 pH 过低时,破坏了缓冲平衡体系,腐蚀会相应加剧,根据脱硫现场应用情况 pH 基本控制在 5~6

之间。

2.2 溶液温度的影响

取脱硫溶液分别在 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃及 90 ℃, pH 为 5.54, 进行挂片腐蚀试验, 结果如图 4 所示。

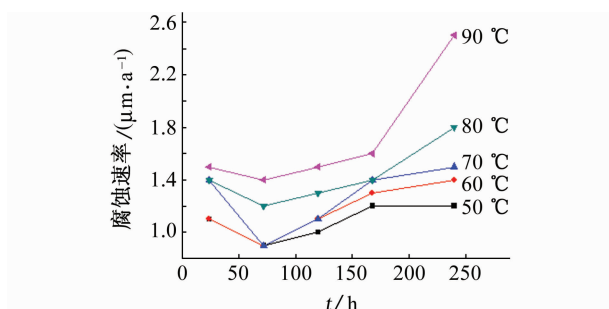


图 4 316L 不锈钢腐蚀速率随温度变化的曲线

Fig. 4 Curves of corrosion rate with temperatures for 316L stainless steel

由图 4 可见, 脱硫溶液温度升高时, 316L 不锈钢的腐蚀性略有上升趋势, 但腐蚀速率都不超过 0.003 mm/a。在 50~80 ℃, 316L 不锈钢的腐蚀速率变化很小, 且随时间延长影响不大。文献^[3]中指出, 温度在 25~85 ℃时, 通过环状阳极极化曲线发现海水对 316L 不锈钢的点蚀电位 E_b 和再钝化电位 E_p 随温度的升高而呈线性下降。文献^[4]通过腐蚀极化曲线也说明腐蚀液温度升高, 316L 不锈钢的耐腐蚀性随之降低。

2.3 溶液 Cl^- 浓度的影响

取脱硫溶液添加 NaCl 调节 Cl^- 浓度分别为 1.0 g/L、2.0 g/L、4.0 g/L、6.0 g/L、10.0 g/L, 控制 pH=5.54, 温度为 50 ℃进行挂片腐蚀试验, 结果如图 5 所示。

由图 5 可见, 316L 不锈钢试片在添加 Cl^- 浓度为 1~10 g/L 的脱硫溶液中腐蚀速率较小, 且变化不大, 随时间的延长, 腐蚀速率增大, 但腐蚀速率仅为 0.001~0.025 mm/a。 Cl^- 添加量大于 2 g/L 腐蚀速率急剧增加, Cl^- 浓度为 10 g/L 时, 腐蚀速率达到 0.026 mm/a。由于氯离子具有很强的可被金属吸附的能力, 对于过渡金属如铁、镍等, 它比氧更容易吸附在金属表面, 并把氧原子排挤掉, 甚至可以取代已被吸附的 O^{2-} 或 OH^- , 然后与钝化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物, 在新露出的基底金属上形成点蚀核, 进而发展成点蚀坑。也有报道, 在相同温度下, 316L 不锈钢的腐蚀速率随 Cl^- 质量浓度的增加而增大; 氯离子含量超过 30 000 mg/L 时, 腐蚀

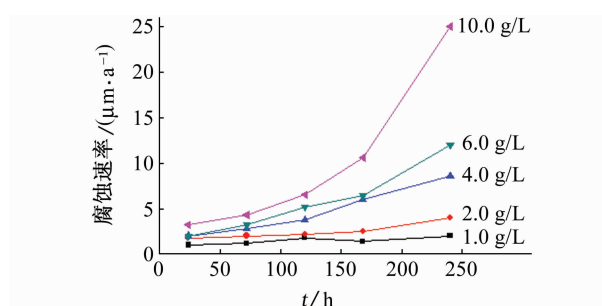


图 5 316L 不锈钢腐蚀速率随 Cl^- 浓度变化的曲线

Fig. 5 Curves of corrosion rate with Cl^- concentrations for 316L stainless steel

速率突变加剧腐蚀。说明在湿法脱硫过程中, 脱硫溶液中的 Cl^- 浓度需控制在 2 g/L 以下。

2.4 溶液 SO_4^{2-} 浓度的影响

取脱硫溶液加 Na_2SO_4 调节 SO_4^{2-} 浓度分别为 20.0 g/L、40.0 g/L、60.0 g/L、80.0 g/L、100.0 g/L, 控制 pH=5.54, 温度为 50 ℃进行挂片腐蚀试验, 结果如图 6 所示。

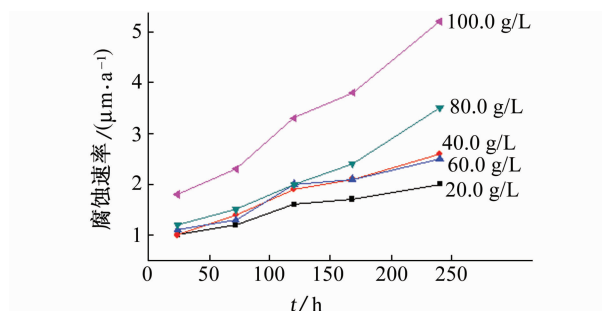


图 6 316L 不锈钢腐蚀速率随 SO_4^{2-} 浓度变化的曲线

Fig. 6 Curves of corrosion rate with SO_4^{2-} concentrations for 316L stainless steel

由图 6 可见, 脱硫溶液中 SO_4^{2-} 添加浓度为 20.0~100.0 g/L, 均对 316L 不锈钢腐蚀轻微, 腐蚀速率在 0.001~0.003 mm/a 之间。溶液中硫酸盐或亚硫酸盐具有很强的化学活性, 对钢铁产生氧去极化腐蚀, 但溶液中有 Cl^- 存在, 两者在金属表面发生竞争吸附。当 SO_4^{2-} 浓度低时, Cl^- 在不锈钢表面集中, 浓度增加, 发生点蚀的可能性增加; 当 SO_4^{2-} 浓度较高时, Cl^- 浓度很低, 点蚀的可能性就会降低。文献^[5]指出, 硫离子对不锈钢耐蚀性能的影响主要是使不锈钢的钝态电流密度 J_p 增大, 但 SO_4^{2-} 与 Cl^- 共存时, $[Cl^-]/[SO_4^{2-}] \leq 0.56$ 对 316L 不锈钢不引起点蚀。说明 SO_4^{2-} 维持较高浓度有利于降低系统腐蚀, 现场控制 SO_4^{2-} 浓度在 60~80 g/L。

(下转第 499 页)

产物膜钢芯的腐蚀电流要明显高于无腐蚀产物膜钢芯,从而推断腐蚀产物可能会提高钢芯的腐蚀速率。

3 结论

(1) 外层铝绞线由于直接接触大气,表层腐蚀产物的局部厚度已超过 50 μm ,外层铝绞线腐蚀情况较为严重,已有局部坑蚀的现象,这对于铝绞线极为不利;内层铝绞线腐蚀相对较轻,但是外层铝绞线缝隙处的内层铝绞线出现了较为明显的腐蚀;由于受到多重保护作用,钢芯基体基本未发生腐蚀。

(2) 腐蚀产物的形成会减小铝绞线的腐蚀速率,但对于钢芯却有相反的作用。

(3) 以往的研究对 ACSR 导线中用钢的耐久性问题比较关注,经过本文的分析,针对铝绞线的腐蚀监测工作也应该引起重视。

参考文献:

- [1] LYON S B, THOMPSON G E, JOHNSON J B, et al. Accelerated atmospheric corrosion testing using a cyclic wet/dry exposure test; aluminum, galvanized steel and steel[J]. Corrosion, 1987, 43(12): 719-726.
- [2] 张建堃, 陈国宏, 王家庆, 等. 干/湿 NaCl 盐雾条件下钢芯铝绞(ACSR)导线腐蚀层结构及腐蚀机理[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(8): 581-586, 599.

(上接第 494 页)

虽然上述腐蚀因素对有机胺湿法脱硫中 316L 不锈钢内件腐蚀轻微,可以作为塔内件材料。但烧结烟气中存在其他腐蚀性离子 F^- 、 NO_3^- 等^[6],对系统设备也会产生腐蚀,或者复杂体系综合影响导致的腐蚀,宜采用电化学工作站^[7]进行分析,以得到更准确的选材。另外,从长期的成本及技术考虑,应研究复合材料的耐蚀性,并开发有效的缓蚀剂。

3 结论

(1) 现场有机胺脱硫溶液对 316L 不锈钢存在点蚀行为,但腐蚀程度很小。

(2) 脱硫溶液 pH、温度、 SO_4^{2-} 浓度、 Cl^- 浓度等因素的变化,均对 316L 不锈钢有不同程度的腐蚀;但当 $\text{pH} < 4$ 、温度 $> 80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 Cl^- 浓度 $> 10\text{ g/L}$ 时,对 316L 的腐蚀影响较大。

(3) 降低脱硫溶液对系统 316L 不锈钢的腐蚀,结合有机胺脱硫工艺,需控制参数 pH 为 5~6、温度 40~60 $^\circ\text{C}$ 、 Cl^- 质量浓度小于 2 g/L、 SO_4^{2-} 浓度

- [3] 张建堃, 陈国宏, 王家庆, 等. 钢芯铝绞导线大气腐蚀产物层的结构及腐蚀机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(2): 411-417.
- [4] 宗庆彬, 黎学明, 杨萍, 等. 钢芯铝绞线的铝线在 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 材料保护, 2012, 43(3): 33-36, 40.
- [5] 刘秀玉, 苗帅, 詹成伟, 等. 钢芯铝绞线中的电偶腐蚀行为[J]. 材料保护, 2010, 43(7): 53-54, 79.
- [6] 周少玲, 胡晓黎, 岳增武. 220 kV 钢芯铝绞线断股事故化学分析[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(5): 392-394.
- [7] 韩德盛, 李获. 海洋大气湿度对 LY12 铝合金初期腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3): 134-136.
- [8] OH S J, COOK D C, TOWNSEND H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments[J]. Corrosion Science, 1999, 41(9): 1687-1702.
- [9] YAMASHITA M, NAGANO H, MISAWA T, et al. Structure of protective rust layers formed on weathering steels by long-term exposure in the industrial atmospheres of Japan and North America[J]. ISIJ international, 1998, 38(3): 285-290.
- [10] VERNON W H J. A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals[J]. Transactions of the Faraday Society, 1935, 31: 1668-1700.

在 40~80 g/L。

参考文献:

- [1] 时瑞生. 湿法烟气脱硫系统的腐蚀原因及防腐材料的选择[J]. 环保与综合利用, 2008(3): 61-64.
- [2] 李宝顺, 赵丽丽, 周驰, 等. 湿法烟气脱硫装置的腐蚀与防护[J]. 化工机械, 2009, 36(6): 640-643.
- [3] 郎丰军, 阮伟慧, 李谋成, 等. 温度对 316L 不锈钢耐海水腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(1): 61-64.
- [4] 李光强, 张丽琴, 秦庆伟, 等. 氮含量和环境温度对 316L 不锈钢耐腐蚀性的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2009, 32(3): 225-228.
- [5] 葛红花, 周国定, 解群. 304、316L 不锈钢耐氯离子和硫离子性能比较[J]. 华东电力, 2005, 33(9): 13-15.
- [6] 李谋成, 曾潮流, 林海潮, 等. F^- 对酸性介质中 316 不锈钢钝化性能的影响[J]. 金属学报, 2001, 37(10): 1083-1086.
- [7] 刘佐嘉. 316L 与 2205 不锈钢的腐蚀行为研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(2): 149-153.