

硫酸制酸系统流程

装备用耐蚀铁素体不锈钢的研发

浙江省宣达耐腐蚀特种金属材料研究院 欧阳明辉 刘焕安 叶际宣

【摘要】 本文分析和讨论了浓硫酸的腐蚀特性及耐浓硫酸腐蚀的铁素体不锈钢的特性。指出耐浓硫酸腐蚀的铁素体不锈钢的铬含量应在 25%-28%，钼含量应在 1.5%-3.0%，并且需辅以镍，铜，钛，铌复合合金化。

【关键词】 腐蚀 铁素体不锈钢 浓硫酸 系统流程装备

前言

铁素体不锈钢主要以铬为基础，并可辅以钼合金化及其他合金元素的微合金化，因此铁素体不锈钢不仅具有优良的抗均匀腐蚀性能，而且具有优良的抗氯离子引起的点蚀、缝隙腐蚀以及应力腐蚀性能，此外其力学性能优良且是一种镍资源节约型不锈钢^[1,2]。因此，铁素体不锈钢被越来越广泛地代替奥氏体不锈钢，双相不锈钢甚至镍基合金应用于各种化工系统流程中。特别地目前硫酸制酸系统流程越来越追求装置的小型化、高效化及稳定性、经济性^[3]。在硫酸制酸系统流程中采用了大量的泵、阀、管件、设备等系统流程装备，这些系统流程装备的性能决定了整个硫酸制酸系统流程的性能，而要提高系统流程装备的性能首先应提高其制造合金材料的性能。研究表明铁素体不锈钢在浓硫酸中具有优良的耐蚀性能，因此本文作者所在工作组一直致力于开发和推广应用于硫酸制酸系统流程中的耐浓硫酸腐蚀的铁素体不锈钢^[4-6]。基于前面的工作，本文将系统的讨论硫酸制酸系统流程装备用耐蚀铁素体不锈钢合金化的特点及应用中的注意事项。

1 浓硫酸的腐蚀特性

硫酸水溶液的离解反应主要有三种： $2\text{H}_2\text{SO}_4=\text{H}_3\text{SO}_4^++\text{HSO}_4^-$ ； $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4=\text{H}_3\text{O}^++\text{HSO}_4^-$ ； $\text{HSO}_4^-+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_3\text{O}^++\text{SO}_4^{2-}$ 。因此硫酸溶液中的组分为 SO_4^{2-} ， HSO_4^- ， H_3O^+ 离子和 H_2SO_4 分子，这些组分的含量会随硫酸浓度的变化而变化^[7]。特别地，当硫酸浓度达到 85% 时， HSO_4^- ， H_3O^+ 离子的浓度达到最大值，之后则急剧下降，而 H_2SO_4 分子急剧增加。此外硫酸浓度低于 85% 时，硫酸主要表现为还原性，而高于 85% 时主要表现为氧化性。浓硫酸与稀硫酸并无严格的界定，基于上述特点，本文所指的浓硫酸为 $\geq 85\%$ 的硫酸^[7]。显而易见， HSO_4^- ， H_3O^+ 离子和 H_2SO_4 分子都是浓硫酸中的去极化剂。在浓硫酸中，氢离子以水和质子的形式存在， HSO_4^- ， H_3O^+ 离子都参与析氢腐蚀反应： $2\text{HSO}_4^-+2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}+\text{H}_2$ ； $2\text{H}_3\text{O}^++2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2+2\text{H}_2\text{O}$ 。此外，由于去极化剂 H_2SO_4 分子，浓硫酸中还可进行如下几个腐蚀阴极还原反应： $\text{H}_2\text{SO}_4+2\text{H}^++2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2+2\text{H}_2\text{O}$ ；

$\text{H}_2\text{SO}_4+6\text{H}^++6\text{e}^-\rightarrow\text{S}+4\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4+8\text{H}^++8\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2\text{S}+4\text{H}_2\text{O}$ 。因此，在浓硫酸中既可发生析氢腐蚀反应又可发生去极化剂 H_2SO_4 分子参与的腐蚀反应。去极化剂 H_2SO_4 分子参与的腐蚀阴极还原反应，是浓硫酸腐蚀反应的特点之所在。浓硫酸的氧化性主要是由于 H_2SO_4 分子引起的，不锈钢的钝化膜中的氧主要来自于 H_2SO_4 分子。在物理特性方面，浓硫酸的粘度相较稀硫酸及水大，粘度越大，腐蚀反应的传质过程越慢。

2 合金化原理

基于浓硫酸的腐蚀特点，因此耐浓硫酸腐蚀的铁素体不锈钢应既能抑制极化剂 H_2SO_4 分子引起的腐蚀反应又能抑制一定的析氢腐蚀反应。首先要保证其具有足够高的铬当量，使其为完全的铁素体组织；其次参照合金元素在浓硫酸中的电极电位及经验公式： $CI = 0.35(C_{\text{Fe}} + C_{\text{Mn}}) + 0.70(C_{\text{Cr}}) + 0.30(C_{\text{Ni}}) - 0.12(C_{\text{Mo}})$ ^[8]。

2.1 铬元素

铬是铁素体不锈钢具有耐蚀性且有工业应用价值的不可取代的唯一合金元素。铬是易钝化元素，铬能与铁基合金组成固溶体且能把耐蚀钝化特性带给合金，主要通过使合金表面形成 Cr_2O_3 氧化膜，使合金的溶解速度大大降低，提高合金耐蚀性^[2]。图 1 为真空熔炼的不同铬含量的铁素体不锈钢在 60°C ， $98\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的电极电位曲线，由图 1 可知，随铬含量的升高，电极电位升高，即铬能提高铁素体不锈钢在浓硫酸中的电极电位，有利于耐蚀性的提高。但图 1 同时也表明，单独采用铬合金化未能使铁素体不锈钢在 60°C ， $98\text{H}_2\text{SO}_4$ 中获得自钝化，因此对于耐浓硫酸的铁素体不锈钢必须采用复合合金化。图 2 为真空熔炼的不同铬含量的铁素体不锈钢在 60°C ， $90\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的阳极极化曲线。由图 2 可知，随铬含量的升高，铁素体不锈钢的维钝电流密度逐渐减小，表明随铬含量的升高，铁素体不锈钢在钝化态的腐蚀速度逐渐降低。但随铬含量的升高，铁素体不锈钢的致钝电流密度却略有升高，与维钝电流密度的变化趋势不一致，这可能是由于浓硫酸粘度及铁素体不锈钢表面腐蚀产物的影响。表一为真空熔炼的不同铬含量的铁素体不锈钢在 100°C ， $98\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的腐蚀速率。由表一可知，随铬含量的升高，铁素体不锈钢的腐蚀速率总体上升，但铬含量增加到 30% 时，腐蚀速率有所降低，因此耐浓硫酸腐蚀的铁素体不锈钢并非铬含量越高越好。不同铬含量的铁素体不锈钢在 100°C ， $98\text{H}_2\text{SO}_4$ 中腐蚀前后铬的 EDS 分析，如表二所示。由表二可知，铬在样品表面均有富集，说明铬对于铁素体不锈钢耐蚀性的有效作用，铬含量在 25%~28% 范围内，表面铬的富集度最高，当铬含量增加到 30%，铬的富集程度有所降低。过高的铬含量还会促进金属间相 α' ， σ 的析出，使钢脆化，当钢中 $\text{Cr}=30\%$ 时，仍可以获得较低的脆性转变温度；当钢中 $\text{Cr}>35\%$ 时，已难以使钢具有工程可以接受的冲击韧性^[2]。因此综合考虑，耐浓硫酸腐蚀的铁素体不锈钢中的铬含量最好在 25%~28% 之间，可发挥其最大耐腐蚀效用又不至于过合金化，此外还应考虑复合合金化。

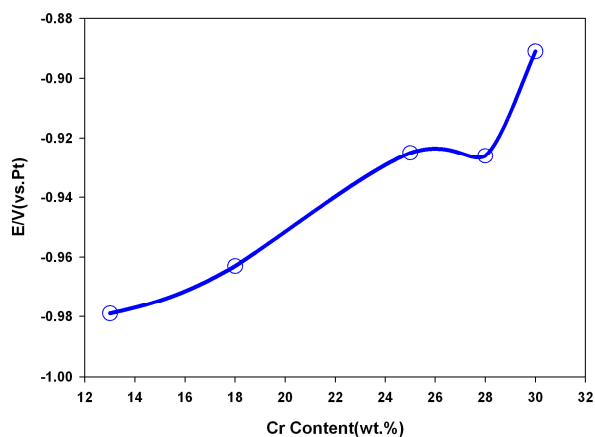


图 1 铬含量对铁素体不锈钢在 60℃, 98H₂SO₄ 中的电极电位的影响

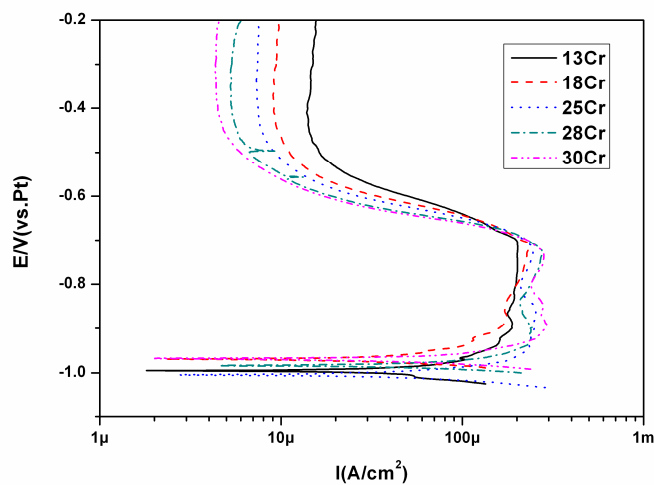


图 2 铬含量对铁素体不锈钢在 60℃, 90H₂SO₄ 中的极化曲线的影响

表一 铬含量对铁素体不锈钢在 100℃, 98%H₂SO₄ 中腐蚀速率的影响

铬含量(wt.%)	腐蚀速度(mm/a)
13	1.2823
18	1.2339
25	0.7966
28	0.4851
30	0.4947

表二 不同铬含量的铁素体不锈钢在 100℃, 98%H₂SO₄ 中腐蚀前后铬的 EDS 分析

铬含量(wt.%)	腐蚀前铬含量(wt.%)	腐蚀后铬含量(wt.%)
13	14.09	14.14
18	19.14	19.27
25	25.74	27.03
28	28.84	29.94
30	30.80	31.20

2.2 钼元素

钼是不锈钢和各种耐蚀合金常用的合金化元素，钼能赋予铁素体不锈钢更优异的耐蚀性，特别是改善了铁素体不锈钢的钝化能力，提高了钢的耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能。钼能促进钢的钝化和自钝化，提高钝化膜的自我修复能力^[2]。图3为将铬含量固定在25%并采用真空熔炼的不同钼含量的铁素体不锈钢在60℃，98% H_2SO_4 中的时间-电位曲线。由图3可知，随钼含量的升高，铁素体不锈钢的电极电位逐渐上升，但2.0%以下电位上升不明显，当钼含量增加到3.0%之后，电位显著升高。这是因为钼提高到3.0%之后，使铁素体不锈钢在浓硫酸中的腐蚀产生了本质的变化，即由原来的活化态腐蚀转变为钝化态腐蚀，3.0%的钼可使铬含量仅为25%的铁素体不锈钢产生自钝化，而单独铬合金化即使铬含量提高至30%仍不能产生自钝化。这充分说明对于耐浓硫酸腐蚀的铁素体不锈钢复合合金化的重要性。表三为不同钼含量的铁素体不锈钢在100℃，98% H_2SO_4 中的腐蚀速率，由表三可知，随钼含量的升高，铁素体不锈钢的腐蚀速率降低，且当钼含量增加到1.5%~3.0%时，腐蚀速率相较未加钼的更为明显。因此钼可以有效抑制铁素体不锈钢在浓硫酸中的析氢腐蚀，促进铁素体不锈钢在浓硫酸中钝化和自钝化。不同钼含量的铁素体不锈钢在100℃，98% H_2SO_4 中腐蚀前后钼的EDS分析见表四，钼含量腐蚀后均有富集，钼同样在铁素体不锈钢耐浓硫酸腐蚀中发挥作用，且当钼含量在1.5%~3.0%时，钼含量的富集较为明显。铁素体不锈钢中也不可加入过量的钼，因为钼在强氧化性介质易产生过钝化，提高铁素体不锈钢的脆性转变温度（DBTT），加速金属间相 σ 和 χ 的析出，给钢的生产工艺性能和韧性带来负面影响^[2]。因此对于耐浓硫酸腐蚀的铁素体不锈钢，钼含量在1.5%~3.0%为宜，这样可充分发挥钼与铬的复合作用，又保证了耐浓硫酸腐蚀的铁素体不锈钢的成型性和经济性。

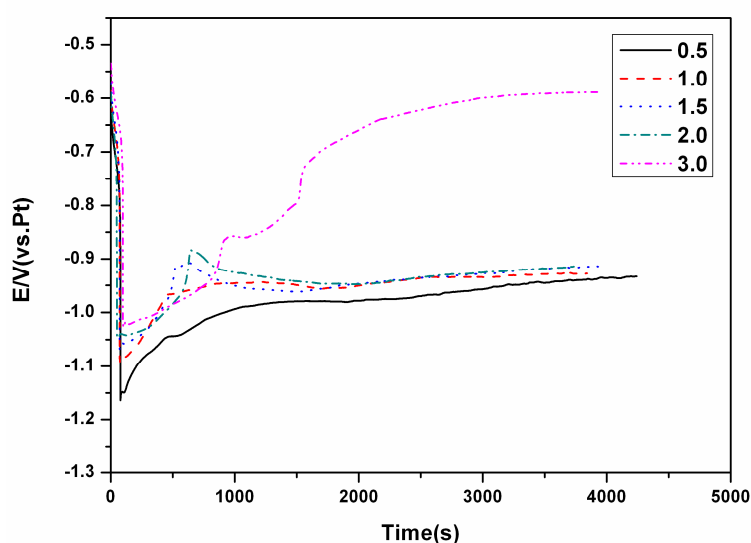


图3 不同钼含量的铁素体不锈钢在60℃，98% H_2SO_4 中的时间-电位曲线

表三 钼含量对铁素体不锈钢在 100℃, 98%H₂SO₄ 中腐蚀速率的影响

钼含量 (wt.%)	腐蚀速率 (mm/a)
0	0.7966
0.5	0.3607
1.0	0.2288
1.5	0.176
2.0	0.1512
3.0	0.0691

表四 不同钼含量的铁素体不锈钢在 100℃, 98%H₂SO₄ 中腐蚀前后钼的 EDS 分析

钼含量 (wt.%)	腐蚀前钼含量(wt.%)	腐蚀后钼含量 (wt.%)
0.5	0.62	0.79
1.0	1.17	1.29
1.5	1.72	2.44
2.0	2.66	2.82
3.0	3.69	4.04

2.3 镍, 铜, 钛, 铌

研究表明镍可抑制析氢腐蚀, 提高不锈钢的电极电位, 但对于氧化性的浓硫酸镍的对提高耐蚀性的作用不大, 甚至产生不利影响, 镍还损坏铁素体不锈钢的耐应力腐蚀性能^[2,9]。镍的作用主要是提高铁素体不锈钢的成型性能及焊接性能。在铁素体不锈钢中, 加入适量的铜可提高钢的耐蚀性, 尤其是铜可提高钢的耐硫酸腐蚀性能, 加入铜还可提高钢的冷成型性能和赋予钢的抗菌性能, 可延缓金属间相的析出和降低 DBTT^[2,10]。铜会对钢的热加工性能和耐应力腐蚀性能不利。钛和铌都是铁素体形成元素, 由于 Ti, Nb 与 C, N 的结合力强, 向钢中加入 Ti, Nb, 可使钢中的铬的碳, 氮化物转而形成 Ti, Nb 的碳, 氮化物并细化铁素体不锈钢的晶粒。因此可提高铁素体不锈钢的塑性, 尤其是焊后塑性, 降低脆性转变温度, 提高铁素体不锈钢的耐晶间腐蚀性能^[2]。镍, 铜, 钛, 铌主要考虑其复合合金化的作用在铁素体不锈钢中适量加入。如图 4 所示为镍, 铜, 钛, 铌不同方式复合合金化的铁素体不锈钢在 60℃, 98%H₂SO₄ 中的时间-电位曲线, 由此可知通过复合合金化作用, 使含铬量为 25%和钼含量为 2%的铁素体不锈钢在 60℃, 98%H₂SO₄ 中产生了自钝化。复合合金化可有效促进铁素体不锈钢在浓硫酸中钝化和自钝化。腐蚀速率的测试结果见表五, 由此可知固定铬和钼的含量仅加入镍的铁素体不锈钢在 100℃, 98%H₂SO₄ 中的腐蚀速率最大。这可能是由于均匀腐蚀测量的时间更长 (72h), 虽然镍可使铁素体不锈钢产生钝化, 但是镍会带来电位的波动, 如 300 系列奥氏体不锈钢在浓硫酸中就产生这种波动特性^[11]。采用镍, 铜合金化的腐蚀速率最低, 而后再辅以钛, 铌合金化的又有略微升高。这可能是由于铜, 铌, 钛可抑制镍的不利影响, 而钛, 铌对铁素体不锈钢耐浓硫酸的腐蚀的能力略微不利。腐蚀前后的 EDS 表明, 镍, 铜, 钛的含量相对于腐蚀前的含量是降低的, 而的铌的含量则变化不大。因此

镍，铜，铌，钛主要通过铬，钼起作用，促进铁素体不锈钢的钝化和自钝化。综上所述，耐浓硫酸腐蚀铁素体不锈钢应主要是铬，钼合金化，并辅以镍，铜，铌，钛，以获得优良的综合性能。

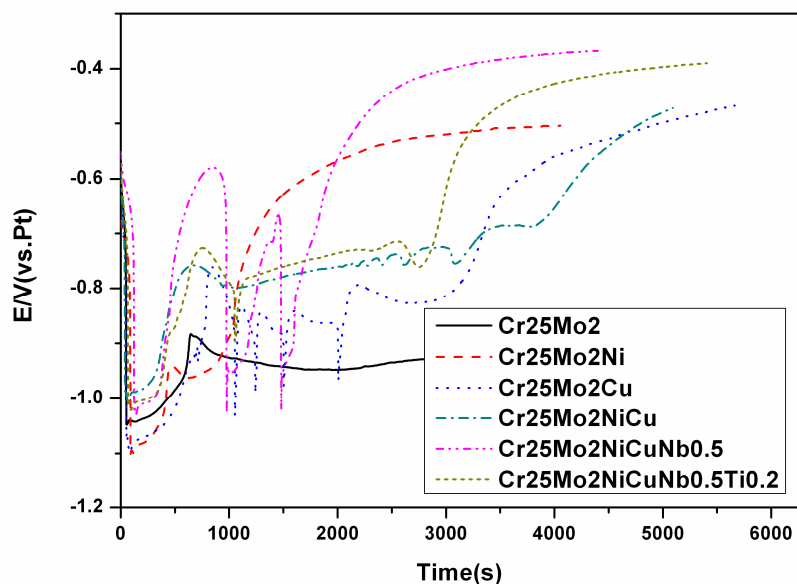


图 4 不同镍，铜，钛铌含量的铁素体不锈钢在 60℃，98% H_2SO_4 中的时间-电位曲线

表五 镍，铜，钛，铌对铁素体不锈钢在 100℃，98% H_2SO_4 中腐蚀速率的影响

合金	腐蚀速率 (mm/a)
Cr25Mo2	0.1512
Cr25Mo2Ni	0.2121
Cr25Mo2Cu	0.0625
Cr25Mo2NiCu	0.0524
Cr25Mo2NiCuNb0.5	0.0582
Cr25Mo2NiCuNb0.5Ti0.2	0.061

3 应用及注意事项

通过本文及作者所在工作组的研究可知，只要经过合适的合金化，铁素体不锈钢完全可在浓硫酸中获得优良的耐蚀性能，成型性能及经济性，可用于代替奥氏体不锈钢生产硫酸制酸系统流程中的泵阀，管道，设备等系统流程装备。特别地，由于铁素体不锈钢的热导率及耐应力腐蚀能力较奥氏体不锈钢高，非常适合热交换器的制造。尽管如此，由于铁素体不锈钢具有其固有的不足，在应用过程中必须注意^[2]。

① 由于铁素体不锈钢极易晶粒长大，因此在制造泵阀等铸件以及在焊接过程中必须快冷，尤其是铸件可采用一些快速定向凝固及细化晶粒的措施；

② 铁素体不锈钢具有 475℃脆性，sigma 相脆性以及高温脆性，应该避免用于在这些脆性条

件下的系统流程装备:

③ 铁素体的 DBTT 较高, 因此不宜在低于 DBTT 温度以下使用, 此外因 DBTT 的尺寸效应, 制造流程装备的板材厚度不应大于 6mm, 壁厚较厚的装备可采用复合板的形式。

【参考文献】

- [1] 陆世英, 张凯廷, 杨长强, et al. 不锈钢 [M]. 北京: 原子能出版社, 1995.
- [2] 康喜范. 铁素体不锈钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [3] 周玉琴. 硫酸生产技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
- [4] 刘焕安, 叶际宣. 高铬铁素体不锈钢在硫酸和湿法磷酸生产中的应用 [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2006, (05): 32-36+54.
- [5] 邱德良, 刘焕安, 赵成永. 高铬铁素体不锈钢制造硫磺制酸干吸设备探讨 [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2007, (04): 22-25+49.
- [6] 欧阳明辉, 刘焕安, 叶际宣. 铁素体不锈钢 446 在高温浓硫酸中耐蚀性研究与应用探讨 [J]. 硫酸工业, 2015, (05): 62-5.
- [7] 欧阳明辉, 刘焕安, 叶际宣. 不锈钢在浓硫酸中的腐蚀探讨 [J]. 全面腐蚀控制, 2015, (08): 39-44.
- [8] 刘焕安, 叶际宣. 硫酸工业低温位热回收系统腐蚀与不锈钢应用综述 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, (06): 445-51.
- [9] R. Matsushashi. The effect of Ni content on the corrosion behavior of stainless steels in highly concentrated sulfuric acid. Corrosion Engineering, 1990, 39: 89-100.
- [10] 欧阳明辉, 刘焕安, 叶际宣. 双相不锈钢在硫酸介质中的应用探讨 [J]. 硫酸工业, 2011, (05): 36-41.
- [11] LI Y, IVES M B, COLEY K, et al. Corrosion of nickel-containing stainless steel in concentrated sulphuric acid [J]. Corrosion science, 2004, 46 (8): 1969-1979.

The Ferritic Stainless Steel For the Process Equipment Of Sulfuric Acid Manufacturing System

Ouyang_minghui, Liuhanan, Yejiexuan

The Institute of Xuanda Corrosion-Resistant Special Metals of Zhejiang Province, Zhejiang
Yongjia, 325105

Abstract: Corrosion The corrosion characteristics of concentrated sulfuric acid and the alloying feature of the ferritic stainless steel for concentrated sulfuric acid was discussed and analyzed. It is concluded

that the Cr content of the ferritic stainless steel for concentrated sulfuric acid would be 25%~28% and the Mo content would be 1.5%~3.0% and would be alloying with Ni, Cu, Ti, Nb.

KeyWords: Corrosion,; Stainless steel; Concentrated sulfuric acid; Process equipment