

■ 宁平 郜华萍 著

# 黄磷尾气对燃气设备的 高温腐蚀

HUANGLIN WEIQI DUI RANQI SHEBEI DE  
GAOWEN FUSHI

张外借



冶金工业出版社  
[www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn)

# 黄磷尾气对燃气设备的 高温腐蚀

宁平 郜华萍 著

北京

冶金工业出版社

## 内 容 提 要

全书共分6章, 主要内容包括: 国内外黄磷尾气的利用、现状及发展趋势, 黄磷尾气成分测定, 黄磷尾气燃气腐蚀研究试验与分析方法, 实际黄磷尾气烧蚀部件的腐蚀产物组织特征, 黄磷尾气腐蚀动力学, 磷及磷-硫环境下腐蚀产物形貌及组织结构。

本书可供环境监测、环境治理等专业的师生使用, 也可供从事相关专业的工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

黄磷尾气对燃气设备的高温腐蚀/宁平, 郜华萍著. —北京: 冶金工业出版社, 2018. 1

ISBN 978-7-5024-7581-9

I. ①黄… II. ①宁… ②郜… III. ①工业废气—高温腐蚀—燃气设备 IV. ①X701 ②TK174

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 274124 号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7581-9

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷  
2018 年 1 月第 1 版, 2018 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 12 印张; 231 千字; 181 页

35.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

# 前 言

黄磷尾气是热值高但杂质含量复杂的工业尾气。由于有磷、硫等杂质的存在，尾气在利用过程中，短时间内会使设备严重腐蚀而失效，不能得到有效利用，部分经火炬燃烧后排入大气，既浪费了宝贵的有价值的CO资源，又污染了大气环境。资源消耗高、环境污染严重制约了黄磷行业的健康发展。随着经济的迅猛发展，黄磷尾气资源化利用，是磷化工多年来国内外的研究热点。

本书由昆明理工大学宁平和郜华萍共同编写。全书共分6章，力图理论结合工程实际，通过现场实际研究和试验研究，揭示了磷单组分腐蚀、磷-硫共存腐蚀环境、实际黄磷尾气环境下，不同温度下，不同材料的腐蚀产物组织结构和形貌及其腐蚀行为；系统地介绍了有效利用黄磷尾气的关键因素，阐述了黄磷原料、炉气成分，黄磷尾气杂质及含量，黄磷尾气燃烧利用过程形成的燃烧产物、腐蚀产物演化过程、腐蚀类型、腐蚀速率；首次揭示了 $\text{PH}_3$ 是加速黄磷尾气对燃气设备腐蚀的关键；论证了黄磷尾气混合体系 $\text{CO}_x-\text{PO}_x-\text{SO}_x-\text{NO}_x-\text{H}_2\text{O}$ 作为燃气利用，对材料的腐蚀速度为： $316\text{L}<304<\text{合金}<\text{Q245R}<16\text{MnR}$ 。发现了所研究的材料在不同磷和磷-硫环境中的耐蚀性不一致。发明了系列腐蚀研究专利装置。

本书针对多年来国内外的研究热点，针对黄磷尾气进行资源化有效利用时产生的腐蚀开展研究。黄磷尾气杂质及含量、燃烧利用过程形成的燃烧产物、腐蚀产物演化过程、腐蚀类型，是决定黄磷尾气有效利用的关键因素。首次揭示了黄磷尾气燃气腐蚀类型是电化学腐蚀、晶界腐蚀、露点腐蚀、高温腐蚀、硫化物应力开裂（SSC）、连多硫酸晶间腐蚀共存。

本书通过测定黄磷原料、炉气以及尾气成分，进行了定性、定量分析，获得了真实有效的数据，开展了黄磷尾气燃烧现场腐蚀研究和模拟实验腐蚀研究，同时对磷单组分腐蚀、磷-硫共存腐蚀环境下，不同材料的腐蚀产物组织结构和形貌进行了鉴定和分析，揭示了其腐蚀机理；验证了 $\text{PH}_3$ 是加速黄磷尾气燃气对设备的腐蚀推论，为黄磷尾气资源化利用提供了科学的理论依据。本书揭示了黄磷尾气燃气最新成果。

本书在编写过程中，得到了云南江磷股份有限公司、昆明锅炉有限责任公司、四川化学投资集团有限公司等对于现场研究和成果验证的大力支持；得到了清华大学、浙江大学、昆明理工大学材料分析及测试中心的老师对书中涉及的大量分析、鉴定的指导和帮助；研究生洪建平、吴飞、徐浩东、马晓宁、周洲、郜焜等也给予了很多帮助，在此表示衷心的感谢。

本书得到了国家科技部中小企业创新基金“2t/h 黄磷尾气燃气锅炉研制”（07C26215301967）、云南省省院省校合作项目“2t/h 黄磷尾气燃气锅炉开发与研制”（2006YX22）、云南省教育厅基金项目“黄磷尾气燃烧特性研究”（08Y0090）的支持。

工业尾气资源化研究正在迅速发展，由于作者水平所限，书中不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

作 者

2017年10月

# 目 录

1 黄磷尾气的产生和腐蚀 .....	1
1.1 黄磷尾气的产生 .....	1
1.2 国内外黄磷尾气的利用、研究现状及发展趋势 .....	4
1.3 国内外腐蚀研究现状 .....	6
1.3.1 腐蚀学科的发展 .....	6
1.3.2 磷腐蚀 .....	7
1.3.3 硫和 CO <sub>2</sub> 腐蚀 .....	8
1.3.4 高温腐蚀 .....	10
1.3.5 腐蚀热力学 .....	11
2 黄磷尾气成分测定 .....	14
2.1 烟气成分测定标准 .....	14
2.2 黄磷尾气生产工艺 .....	14
2.3 黄磷尾气成分 .....	16
2.3.1 黄磷生产原料成分测定 .....	16
2.3.2 实际黄磷尾气成分及烟气成分测定 .....	18
3 黄磷尾气燃气腐蚀研究试验与分析方法 .....	26
3.1 腐蚀研究试验方法及标准 .....	26
3.2 实验材料 .....	26
3.3 实验设备 .....	28
3.4 实验样品制备 .....	30
3.5 黄磷尾气燃气腐蚀研究 .....	32
3.5.1 腐蚀动力学研究 .....	32
3.5.2 防止或减缓磷对材料腐蚀的研究 .....	34
3.5.3 检测方法 .....	35
4 实际黄磷尾气烧蚀部件的腐蚀产物组织特征 .....	37
4.1 实际黄磷尾气燃气烧蚀构件的腐蚀显微特征 .....	37

4.2	实际黄磷尾气燃气烧蚀构件的垢渣和结晶体	40
4.2.1	XDR 测定	40
4.2.2	腐蚀产物元素测定	43
4.2.3	XPS 测定	44
4.3	实际黄磷尾气燃气设备现场烧蚀金属构件	51
4.4	实际黄磷尾气燃气挂件腐蚀研究	54
4.4.1	研究挂件	54
4.4.2	送检样品	55
4.4.3	实际黄磷尾气燃烧腐蚀挂件腐蚀产物 XRD、SEM、EDS	57
4.5	实际黄磷尾气燃气烧蚀构件腐蚀机理分析	71
4.5.1	CO 还原性气氛的影响	71
4.5.2	硫化物氧化	71
4.5.3	硫的高温腐蚀	72
4.5.4	磷酸盐和焦磷酸盐的生成	72
4.5.5	氧化砷及砷酸盐的生成	72
4.5.6	硫化亚铁的生成	73
4.5.7	磷及磷化合物	73
4.6	结论	75
5	黄磷尾气腐蚀动力学	77
5.1	研究材料及其装置	77
5.1.1	单组分磷酸腐蚀	79
5.1.2	磷酸-硫酸共存环境下腐蚀	80
5.2	单组分磷酸环境下腐蚀动力学	82
5.2.1	研究条件	82
5.2.2	Q245R	85
5.2.3	304 不锈钢	96
5.2.4	316L 不锈钢	104
5.2.5	16MnR	106
5.2.6	高温磷腐蚀分析	111
5.3	磷酸-硫酸共存环境	111
5.3.1	Q245R	111
5.3.2	304 不锈钢	113
5.3.3	316L 不锈钢	115
5.3.4	合金	118

5.3.5	不同材料腐蚀动力学及腐蚀速率对比	118
5.3.6	年腐蚀速率	121
5.3.7	腐蚀动力学趋势方程	122
5.3.8	腐蚀速率趋势方程	123
5.3.9	磷-硫共存环境腐蚀研究分析	124
5.4	结论	127
<b>6</b>	<b>磷及磷-硫环境下腐蚀产物形貌及组织结构</b>	<b>128</b>
6.1	磷单组分环境下高温腐蚀研究	128
6.1.1	磷酸不同高温分解现象及其产物	128
6.1.2	Q245R 在含磷环境下高温腐蚀	129
6.1.3	16MnR 在含磷环境下高温腐蚀	136
6.1.4	304 不锈钢在含磷环境下高温腐蚀	137
6.2	含磷-硫共同环境下高温协同腐蚀研究	140
6.2.1	不同材料试样 XRD 及产物分析	155
6.2.2	不同材料试样 SEM、EDS 及产物分析	155
6.3	磷及磷-硫环境下腐蚀机理分析	169
6.3.1	磷酸环境下高温腐蚀	170
6.3.2	含磷酸-硫酸环境下高温腐蚀	171
6.4	结论	177
	参考文献	179



# 1 黄磷尾气的产生和腐蚀

## 1.1 黄磷尾气的产生

磷是1669年德国汉堡炼金术士汉林·勃兰特(Henning Brandt)首先发现的,广泛分布于自然界中,一般以磷酸盐的形式存在于矿石之中,如磷灰石、磷灰岩等。磷矿石(phosphate rock)分子式: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaR}_2$ 。磷矿全球储量约为130Gt。“世界四大磷矿”为:中国云南晋宁、前苏联柯拉、美国佛罗里达、非洲摩洛哥。1981年世界磷矿产量为138Mt,生产国有30多个,主要是苏联、美国以及摩洛哥,约占79%。中国磷矿储量大于10Gt,主要分布在云南、贵州、四川、湖北和湖南五省。“中国三大磷矿”为:云南晋宁、贵州开阳和湖北。中国磷资源储量、基础储量、资源量分别占全球的6.6%、17.7%、82.3%,保有磷资源储量为178.6亿吨,位居世界第二,以云南晋宁资源最为丰富,远景储量达200亿吨,其次为滇池周围,储量46亿多吨。近年来中国磷矿产量约为10Mt(折算成30% $\text{P}_2\text{O}_5$ );世界上84%~90%的磷矿用于生产各种磷肥,3.3%生产饲料添加剂,4%生产洗涤剂,其余用于国防、化工、医药、轻工、食品、染料、火柴、陶瓷等16个领域60多个部门的重要行业。中国磷矿消费结构中磷肥、磷酸盐磷化物、黄磷分别占71%、16%、7%。2009年、2010年、2011年中国黄磷产能分别达:150万吨/年、180万吨/年、210万吨/年。

磷与氧之间结合非常紧密,从天然磷酸盐中提炼元素磷过程非常复杂。制取黄磷方法一般采用电炉法或高炉法。1888年,英国雷德曼成功用电炉法生产黄磷;1891年法国Coigent投入运行了全球第一台工业化制磷电炉;1899年法国Billandot获得“采用带无水凝聚设备和气体洗涤收磷设备的新型电炉装置”专利权,同年德国贝特菲尔3000kV·A制磷电炉投运;1902年法国建成了第一座磷炉底部构成电流回路的电炉;1914年美国北卡罗莱纳州投运了容量为4000kV·A的黄磷电炉;1927年德国在Piesteriz(彼斯特里茨)建成了容量为10000kV·A的黄磷电炉(I.G.Farben(法本)公司投运),采用了自焙烧电极、静电除尘器、电极干封、卧式冷凝器等先进技术。1937年中国的潘履洁设计并在上海投运了20kW单相制磷电炉,后因抗战迁至昆明。1941年中国首台100kV·A单相黄磷工业电炉在重庆中国火柴原料厂投运,产黄磷20t/a。1945年5月,由潘履洁设计改进的国内第二台工业化黄磷电炉150kV·A三相两根电极黄磷电炉在云

南昆阳磷肥厂投运, 产黄磷 30t/a。

黄磷生产原料, 主要是磷矿石、硅石、焦炭。黄磷生产过程中, 副产大量的尾气。由于不同地区原料成分和含量不一, 其尾气杂质相差很大。中国三大类型磷矿为: 岩浆岩型磷灰石、沉积岩型磷块岩、沉积变质岩型磷灰岩。沉积岩型磷块岩贮量占 70%, 主要分布在中南和西南, 云、贵、川、湘、鄂共占该类型贮量的 78%。

自 2005 年以来, 作者现场考察了四川省川投化学工业集团有限公司、云南江磷股份有限公司、云天化集团马龙产业安宁分公司等, 其黄磷生产采用传统电炉法, 主要由三个生产操作单元组成: (1) 原料制备; (2) 电炉生产; (3) 精制磷。“一炉三塔”为其主要生产工艺设备。简述为:

(1) 磷矿石主要化学成分为氟磷酸钙  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ , 磷矿石 (以  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量表示) 含  $\text{P}_2\text{O}_5 \geq 28\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1.5\%$ ,  $\text{CO}_2 < 5\%$  (以上指标均以干基计算)。磷矿石入炉时  $\text{H}_2\text{O} < 2\%$ , 粒度 5~35mm。

焦炭 (或白煤) (以固定碳含量表示),  $\text{C} \geq 80\%$  (以干基计), 入炉时  $\text{H}_2\text{O} < 2\%$ , 粒度 3~25mm。

硅石 (以  $\text{SiO}_2$  含量表示),  $\text{SiO}_2 > 97\%$ , 粒度 5~35mm。

(2) 磷矿石、焦炭、硅石三种原料经筛分、烘干, 按一定的配比混合后投入电炉, 经变压器将 35kV 高压变为低压大电流, 通过石墨电极导入电炉内 (以电阻和电弧的形式) 产生热量加热熔融磷矿石、焦炭和硅石物料, 焦炭为还原剂, 在微负压 (隔绝空气) 1300~1560℃ 下进行化学还原反应, 将磷矿石中的  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  还原为单质磷, 同时副产 CO,  $\text{SiO}_2$  为助熔剂降低还原温度, 与 CaO 反应生成易熔的硅酸三钙  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (造渣), 降低炉渣熔点; 元素磷升华生成含磷炉气, 同时副产磷渣和磷铁, 生产中控制炉渣酸度指标为  $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 0.8$ 。



$$Q = 1547.56\text{J}$$

磷矿石中的杂质  $\text{Al}_2\text{O}_3$  同  $\text{SiO}_2$  一样, 也能降低还原温度, 生成易熔的炉渣:



$$Q = 1614.54\text{J}$$

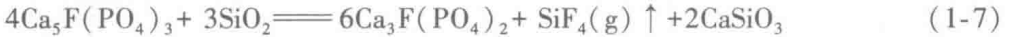
磷炉气中  $\text{P}_4$  300~350g/m<sup>3</sup>, CO 85%~95%。原料中所含的水分成为水蒸气与磷化物作用, 生成少量的磷化氢  $\text{PH}_3$ ; 与碳反应生成 CO 和  $\text{H}_2$ 。反应生成物单质磷蒸汽经过喷淋洗涤降温冷凝为固体单质磷:



磷矿石中的杂质  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  被碳还原为金属铁并生成 CO:



熔融的铁与磷生成磷铁  $\text{Fe}_2\text{P}$ :



(3) 反应后的磷蒸汽、CO 及粉尘杂质随炉气逸出，经导气管进入三个串联的冷凝塔用 65~70℃ 热水喷淋逐级降温洗涤冷凝，磷蒸汽被喷淋水循环洗涤进入受磷槽冷凝成粗磷，经虹吸进入精制磷工段，利用悬浮分离原理使粗磷与泥磷分离、磷和 CO 分离，分离后的粗磷用泵打至成品槽中进一步精制漂洗，漂洗后即得成品黄磷，进行计量装桶水封包装。磷渣水淬成细渣入集渣池排出作为水泥等原料循环利用。受磷槽溢流出的水进入地下槽受磷塔进行二次沉降，除去夹带的磷泥，其洗涤水进入热水循环桶，经热水循环泵打至冷凝塔上部喷头循环使用。分离出来的 CO 达 85%~92%，黄磷生产副产尾气 2800~4500m<sup>3</sup>/t。

2011 年底，全国共有黄磷生产企业 148 家、390 套 24 种容量规格的制磷装置，总装机容量大约 460×10<sup>4</sup>kV·A，产能为 210 万吨/年，占世界总生产能力的 80% 以上，主要生产地集中在有磷矿资源的云南省、贵州省、四川省和湖北省。中国黄磷生产能力从 1985 年的 10 万吨/年发展到 2010 年的 210 万吨/年，2001~2014 年中国、云南省、贵州省、四川省、湖北省、云南江磷集团股份有限公司、四川省川投化学工业集团有限公司黄磷产量统计见表 1-1。

表 1-1 2001~2014 年全国及云南省黄磷产量统计 (万吨)

年份	中国	云南省	云南省江磷集团股份有限公司	四川省川投化学工业集团有限公司
2001	60.46	27.60	—	—
2002	72	38.20	—	—
2003	75.09	33.33	—	—
2004	51.85	33.48	—	—
2005	59.75	29.41	—	—
2006	83.07	37.84	1.9	4.97
2007	80	30	1.8	5.8
2008	83	47.77	2.3	6
2009	90	45.9	1.5	6.32
2010	89.99	42.11	1.8	4.96
2011	95.8	41.5	1.7	4.7
2012	70	40	3.03	4.6
2013	90	55.2	2.8	—
2014	88	49.52	3.4	—

## 1.2 国内外黄磷尾气的利用、研究现状及发展趋势

中国是世界第二大能源生产国和第二大能源消费国, 2011年、2009年、2006年中国能源消费总量分别为34.8亿吨、30.66亿吨、24.6亿吨标煤(约占世界能源总消耗的15%)。国家环保局的绿色国民经济核算研究报告指出, 近年因环境污染造成的经济损失为超过5000亿元/年, 占当年GDP的3%。2009年云南省重点行业尾气产生量与利用量见表1-2, 2009年全国化学原料及化学品制造业排放进入大气污染物的SO<sub>2</sub> 130.15万吨/年、NO<sub>x</sub> 41.98万吨/年、烟尘78.81万吨/年, 2009年全国石油和化学工业综合能源消费量为3.84亿吨标准煤, 占工业能源总消费量的17.4%, 位居所有工业部门的第二位; 黄磷在各工业产品的综合能耗中第一, 能源成本占产品成本的60%以上, 平均综合能耗约为7.5t标煤<sup>[1]</sup>。2009年云南省重点行业尾气产生量与利用量见表1-2。

表 1-2 2009年云南省重点行业尾气产生量与利用量

工业尾气	产生量 /亿立方米·年 <sup>-1</sup>	尾气含量/%	有害有毒含量及成分	已使用量及用途 /亿立方米·年 <sup>-1</sup>
高炉煤气	58.9~73.6	CO: 24~28 N <sub>2</sub> : 55~57	粉尘、SO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S	8.5 (发电)
焦炉煤气	6.1	CO: 5~8 H <sub>2</sub> : 55~60 CH <sub>4</sub> : 23~27	粉尘、SO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S	6.1 (作燃气)
转炉煤气	2.8~3.5	CO: 60~80	粉尘、SO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S PH <sub>3</sub> : 33.3g/m <sup>3</sup> ~1016mg/m <sup>3</sup>	8.22 (作燃气)
黄磷尾气	8.96~12.8	CO: 82~95	粉尘、PH <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> S、COS、 CS <sub>2</sub> 、HF	<30% (作燃气)
电石尾气	4	H <sub>2</sub> : 2.7 CO <sub>2</sub> : 1.5 O <sub>2</sub> : 2 N <sub>2</sub> : 7 H <sub>2</sub> S、HCN、PH <sub>3</sub> 、 有机硫及焦油等0.5	粉尘(标态): 100~ 150g/m <sup>3</sup> 焦油(标态): 1~2g/m <sup>3</sup> HCN 4% H <sub>2</sub> S、PH <sub>3</sub>	<40% (作燃气)

电炉法生产黄磷副产尾气(标态)2800~4500m<sup>3</sup>/t, 尾气富含CO(85%~92%), 热值约11.7MJ/m<sup>3</sup>(约为标煤的40%), 是一种可利用的燃料。黄磷企业

采用其尾气烘干生产原料（磷矿和焦炭）、加热热水蒸馏磷泥、锅炉燃气等，其产生量和利用量见表 1-3，生产磷酸盐产品见表 1-4、表 1-5。但尾气中伴有磷、硫、砷、氟等有毒有害杂质，利用时设备在极短期内因腐蚀而报废。某黄磷企业用黄磷尾气用于燃料烧原有的 4t 锅炉，运行 27 天后锅炉换热面就被黄磷尾气烧蚀而报废，经增加燃气预处理再用于新的 4t 锅炉，40 天就因腐蚀而失效。某研究院，用黄磷尾气作为  $100\text{kg}/\text{cm}^2$  换热器（直径为 1m），在间歇状态下，不到一个月换热器管因腐蚀而失效；输气管道一般只能使用 3~6 个月，因腐蚀击穿必须更换。我国黄磷企业规模小、集中度差，污染高、能耗高、成本制约力明显。黄磷尾气形成较大规模化的集中处理、集中开发、集中应用的难度很大，黄磷企业各省分布见表 1-6。企业只能将黄磷尾气点天灯后直接排入大气，造成了严重的环境污染和能源的浪费。

表 1-3 黄磷尾气产生量及利用量

年度	全国黄磷尾气 /万立方米·年 <sup>-1</sup>		云南省黄磷尾气 /万立方米·年 <sup>-1</sup>	
	产生量	利用量	产生量	利用量
2008	290500	58100	167195	50159
2009	315000	94500	160650	56229
2010	314965	110238	147385	58954
2011	335300	167650	145250	72625
2012	245000	134750	190050	114030
2013	315000	189000	193200	135240
2014	308000	215600	173320	138656

表 1-4 黄磷尾气利用量

年度	三聚磷酸钠 /万吨		耗用黄磷尾气 /亿立方米		占当年产生黄磷尾气 总量/%	
	全国	云南省	全国	云南省	全国	云南省
2008	92	12.05	3.8	0.6266	18.3	26.1
2009	70.7	12.01	2.7	0.6245	12.6	26.7
2010	50.16	11.2	1.8	0.5824	8.0	26.4

表 1-5 生产磷酸盐产品耗用黄磷尾气量

序号	磷酸盐产品	主要规格	耗用黄磷尾气/ $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$
1	磷酸一钠	无水物	350
2	磷酸二氢钠	、无水物	350

续表 1-5

序号	磷酸盐产品	主要规格	耗用黄磷尾气/ $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$
3	磷酸氢二钠	无水物	350
4	三聚磷酸钠	工业级	520
5	焦磷酸钠	无水物	450
6	甲酸钠	工业级	450

表 1-6 黄磷企业各省分布情况<sup>[2]</sup>

区域	生产企业 /户	生产 /套	黄磷生产能力 总容量 $/\times 10^4 \text{kV} \cdot \text{A}$	产能 /万吨	分布地区
云南	100	56	191.8	110	7个州市 28个县(区)
贵州	38	87	67.39	33.3	
四川	36	87	84.3	40.9	金河、马边等
攀枝花	3	14		20	17万吨在钒钛工业园区
湖北	30	61	43.9	22.5	宜昌、兴山
桂、豫、晋、陕	4	8	7.3	3.6	
全国	159	392	394.7	210.3	

### 1.3 国内外腐蚀研究现状

腐蚀是指材料与周围环境相互作用发生的化学或电化学反应，从而导致材料失效的过程，导致的直接后果是缩短工程材料的使用寿命和灾难性的事故。腐蚀的危害和造成的经济损失几乎遍及所有行业，包括：能源（石油、天然气、煤炭、火电、水电、核电、风电等）、交通（航空、铁路、公路、船舶、航运等）、机械、冶金（火法、湿法、电冶金、化工冶金等）、化工（石油化工、煤化工、精细化工、制药工业等）、轻工、纺织、城乡建设、农业、食品、电子、信息、海洋开发、尖端科技以及国防工业等。每年腐蚀所造成的经济损失已超过火灾、水灾、地震和车祸损失的总和。据统计，发达国家的材料腐蚀经济损失占其年生产总值的 2%~4%，中国每年约占国民生产总值 GDP 的 5%，直接腐蚀经济损失 2000 亿元以上，间接腐蚀损失已超过 10000 亿元。石油与天然气系统每年因腐蚀造成的经济损失约为 100 亿元，煤炭工业每年腐蚀损失约为 55.6 亿元，电力系统每年的腐蚀损失约 16.535 亿元，这三个能源部门总的腐蚀损失每年就接近 200 亿元<sup>[3]</sup>。我国因腐蚀造成的经济损失已超过 9000 亿元/年。

#### 1.3.1 腐蚀学科的发展

腐蚀学科的基础理论框架是在 20 世纪前半叶确立的。19 世纪中，Davy、de

la Rive、Faraday 等提出了腐蚀电化学学说, 1920 年高温氧化反应研究实验表明: 很多金属  $\geq 300^{\circ}\text{C}$ , 氧化皮膜的生长速度按  $y=kt^2$  ( $y$  为皮膜厚度,  $t$  为时间,  $k$  为反应速度常数) 抛物线规律进行<sup>[4]</sup>。1923 年 Evans 开辟了用电化学观点观察腐蚀反应新途径, 并于 1929 年建立了腐蚀金属极化图, 1933 年 Wagner 建立了氧化扩散理论, 1938 年 Pourbaix 建立了电位-pH 值图等为重要基础内容; 此后, 针对多元与多层次的具体问题, 以辐射方式多方向发展。由于材料与环境因素的复杂性, 腐蚀研究以阐明腐蚀规律、好控制、方法有效性为主要特征。1949 年后, 我国以张文奇、石声泰、肖纪美、曹楚南、李铁藩为代表学者, 奠定了中国腐蚀与防护学科的基础。近 3 年来, 中国制造业规模达到世界第一, 腐蚀学科也迅速发展。

在基础研究方法方面, 在腐蚀电化学上, 如: 微区腐蚀电化学、薄液膜电化学、各尺度尤其是微纳米尺度的腐蚀机理等研究取得了较多原创性成果。但对特殊极端和新型环境条件下的腐蚀机理研究很少, 特别是工业尾气燃气利用对设备腐蚀研究成果报道较少。

按腐蚀过程特点, 金属腐蚀分为化学腐蚀、电化学腐蚀、物理腐蚀三种机理。黄磷尾气含有磷、硫、砷、氟等杂质, 预测其腐蚀有磷腐蚀、硫腐蚀、 $\text{CO}_2$  腐蚀、高温腐蚀、露点腐蚀等类型共存, 现将相关腐蚀研究现状分述如下。

### 1.3.2 磷腐蚀

日本、美国、德国等先后对热法磷酸生产过程的余热回收与利用进行了研究和开发, 已有一些研究成果。“控制工艺参数来防止高温磷蒸汽的腐蚀”<sup>[5]</sup>、“控制工艺参数来防止高温磷蒸汽的腐蚀”<sup>[6]</sup>、“利用干燥空气中的氧气燃烧黄磷以回收热能”<sup>[7]</sup>, 主要是针对单纯磷的腐蚀状态下, 利用控制工艺条件产生超磷酸保护膜, 减缓生产过程中高温磷蒸汽及其  $\text{P}_2\text{O}_5$  水合聚合物对金属材质的腐蚀。

“高效利用反应热副产工业蒸汽的热法磷酸生产技术”<sup>[8]</sup>, 此研究通过工艺参数控制, 在特种燃磷炉内壁生成一层结膜物。结膜物的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量为 93% ~ 97%, 将特种燃磷炉内壁面与高温腐蚀气体相隔离, 起到保护作用。同时, 为防止结膜物对特种燃磷炉的材质腐蚀, 采用等离子喷涂高温防腐的高新技术, 避免了黄磷燃烧塔内高温腐蚀性气体对金属材质的腐蚀, 可以允许壁面温度达  $600^{\circ}\text{C}$ 。此方法是针对单一的燃磷高温腐蚀。随着磷燃烧过程的不断进行,  $\text{P}_4$  浓度迅速减少, 燃烧主要集中在塔底部, 在塔中部磷的燃烧基本完成, 利用新型燃烧炉减轻了磷的腐蚀。黄磷在燃磷塔中经雾化后先与空气混合燃烧生成  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 然后进入水化塔进行水化和吸收而制得磷酸。由于空气中混有水蒸气, 在燃磷塔中与  $\text{P}_2\text{O}_5$  反应生成高浓度磷酸, 且又一直处在高温状态下。因此材料的腐蚀问题十分严重。一般的金属材料 (除铂、钼、钯以外) 都很难满足腐蚀要求<sup>[9]</sup>。

在高温情况下磷与铁生成磷铁,同时产生磷酸酐和偏磷酸酐附着在锅炉受热面的管壁上产生高温腐蚀,加速了锅炉材料的腐蚀<sup>[10]</sup>。

以上研究成果是针对单一的磷腐蚀的。

### 1.3.3 硫和 CO<sub>2</sub> 腐蚀

硫的腐蚀分高温硫腐蚀和低温湿 H<sub>2</sub>S 腐蚀。高温环境中,由于硫存在的形式不同,存在的高温硫腐蚀不同:

(1) 在氧化性含硫环境中的硫腐蚀。如在燃烧过程中产生的 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 等环境而引起的高温硫腐蚀,是以高温氧化为主兼有硫化。

(2) 在还原性含硫环境中的硫腐蚀,如在煤的气化、液化、炼油和石化工业中的加氢脱硫、裂解装置中产生的硫腐蚀。此时环境中氧分压很低,硫分压很高,主要是硫化,也有少量的氧化。

(3) 热腐蚀。表面沉积一层薄的硫酸盐与含硫气体间发生作用而引起的高温硫腐蚀,是以熔融盐形式进行的加速硫腐蚀。

(4) 高温硫腐蚀。如原油中的有机硫化物在高温下分解引起的高温硫腐蚀,例如,炼油厂的蒸馏、催化裂解、加热炉等装置均可能导致有机硫引起的高温硫腐蚀<sup>[11]</sup>。

美国腐蚀工程师协会 NACE T-8-16 工作组调查认为<sup>[12]</sup>,湿 H<sub>2</sub>S 开裂机制与形态有五种类型:氢鼓泡(HB)、氢致开裂(HIC)、应力导向氢致开裂(SOHIC)、硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)以及碱性应力腐蚀开裂(ASCC)。HB与HIC是原子氢渗入金属内部富集后转化为分子氢所引起的开裂<sup>[13]</sup>,它并不需要应力的支持,仅与介质浓度与材料纯净度有关,在许多低强度钢容器的母材内表面发生腐蚀,其裂纹呈平行容器自由表面的阶梯状<sup>[14]</sup>。SOHIC、SSCC与应力大小有关,强度愈高的钢种愈容易产生这种开裂,裂纹沿壳壁厚度方向扩展,由于焊缝提供了较大残余应力的可能,SOHIC、SSCC发生在焊接接头部位。在一些碱性介质与H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>O及CN<sup>-</sup>共存下,还产生ASCC<sup>[15]</sup>。

肖纪美、张万贞等人研究表明<sup>[16-19]</sup>,16Mn和20号钢HIC H<sub>2</sub>S极限浓度分别为:(1)钢材基体 $20 \times 10^{-6}$  mL/L和 $40 \times 10^{-6}$  mL/L;(2)焊缝区 $15 \times 10^{-6}$  mL/L和 $25 \times 10^{-6}$  mL/L;H<sub>2</sub>S $< 5 \times 10^{-2}$  mL/L,碳钢的破坏时间较长;H<sub>2</sub>S $< 1 \times 10^{-3}$  mL/L,高强度钢仍被破坏;H<sub>2</sub>S为 $5 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-1}$  mL/L,很短时间就发生SSCC破坏。在塑变区H<sub>2</sub>S引起20号钢和16Mn钢SSCC;SSCC程度与H<sub>2</sub>S浓度成正比,16Mn钢比20号钢的开裂敏感性更大。

李鹤林等人研究表明<sup>[20-24]</sup>:H<sub>2</sub>S为70~6000mg/m<sup>3</sup>,材料腐蚀速率较低;在湿H<sub>2</sub>S环境中,随H<sub>2</sub>S浓度的增大,钢材氢脆敏感性增大,即钢SSCC和ASCC与HIC有相关性。在仅有H<sub>2</sub>S的环境气氛中,240~470℃,H<sub>2</sub>S对设备的腐蚀随



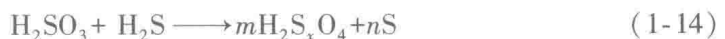
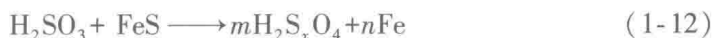
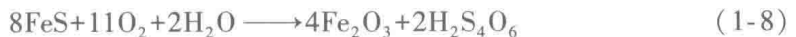
温度的升高而加剧, 470~490℃ 腐蚀最严重, 温度  $\geq 800^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀作用甚微。在  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  共存的环境中, 氢致应力腐蚀 (HIC) 和硫化物应力腐蚀 (SSCC) 同时存在, 是导致金属材料 (如: 不锈钢) 失效的根本原因, 16MnR 钢发生 SSCC 事故约占其他低合金材料的 55%。

二氧化硫通常以几种形式存在:  $\text{SO}_2$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{HSO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  在金属表面不存在稳定的钝化膜或没有膜的情况下,  $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  比  $\text{Cl}^-$  有更强的腐蚀性。

Q235 在不同浓度的  $\text{SO}_2$  气体环境中, 其腐蚀产物都存在含结晶水的硫酸盐、Fe 氧化物以及羟基氧化物, 即  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  和无定形的  $\delta\text{-FeOOH}$ ;  $\text{SO}_2$  体积分数大于 0.5%, 才出现  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 当  $\text{SO}_2$  浓度升高到某一临界点之后, 提高  $\text{SO}_2$  的浓度对在 Q235 表面上形成致密的锈层、延缓基体进一步腐蚀起到促进的作用; 当  $\text{SO}_2$  体积分数大于 0.5% 时, 产物中还出现  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 在 0.005%  $\text{SO}_2$  表面形成锈巢, 锈巢内外的各种元素差异很大; 随着  $\text{SO}_2$  的升高, 锈蚀产物出现了亚硫酸盐。

Sridhar Srinivasan 认为<sup>[25]</sup>, 在  $\text{H}_2\text{S}$  主导的腐蚀环境中 ( $\rho_{\text{CO}_2}/\rho_{\text{H}_2\text{S}} < 200$ ), 在 60~240℃, 亚稳定的 FeS 膜会优先于  $\text{FeCO}_3$  膜生成, 随着  $\text{H}_2\text{S}$  浓度和温度的增加, FeS 转变成为更稳定的 Pyrrhotite (磁黄铁矿) FeS, 致密的 FeS, 该膜较致密, 能阻止铁离子通过, 可降低金属的腐蚀速率, 甚至可使金属达到近钝化状态; 在小于 60℃ 或大于 240℃,  $\text{H}_2\text{S}$  的存在抑制了  $\text{FeCO}_3$  膜形成,  $\text{H}_2\text{S}$  加速了金属腐蚀, 生成黑色疏松分层状或粉末状的硫化铁膜, 不但不能阻止铁离子通过, 反而与钢铁形成宏观原电池。当碳钢在  $\text{H}_2\text{S}$  或  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  体系中腐蚀时, 所产生的腐蚀产物主要有  $\text{Fe}_9\text{S}_8$ 、 $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 、 $\text{FeS}_2$  和 FeS。腐蚀产物的生成取决于 pH、 $\text{H}_2\text{S}$  浓度。

在高温含  $\text{H}_2\text{S}$  环境中, 钢表面生成 FeS, 与环境水分和氧接触即可生成连多硫酸 ( $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ,  $x=3, 4, 5, \dots$ ), 导致材料迅速晶间腐蚀和开裂, 即连多硫酸应力腐蚀<sup>[26-29]</sup>, 在 370~815℃ 区域附近敏化过的不锈钢最易发生此类腐蚀, 典型反应式:



$\text{CO}_2$  腐蚀术语在 1925 年第一次由 API (美国石油学会) 采用。在前苏联, 油