

表面失效及防护

硫对钢材碱性腐蚀的研究综述

杨夏琼^{1,2}, 陈朝轶^{1,2}, 李军旗^{1,2}, 权变利^{1,2}

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 硫对钢材的腐蚀是石油化工行业、造纸工业及氧化铝生产行业面临的一个普遍问题。研究表明, 纯氢氧化钠溶液中 S^{2-} 质量浓度达到 5 g/L 时, 3.5 mm 厚的 CT20 碳钢的腐蚀寿命只有 6 h, 且 16Mn 钢在含有 5 g/L 的 S^{2-} 的铝酸钠溶液中腐蚀速率高达 151.21 mm/a。综述了碱性条件下 S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等 4 种形态的硫对钢材腐蚀的研究现状, 重点阐述了苛碱条件下 S^{2-} 对钢材腐蚀的研究进展。拜耳法是高硫铝土矿生产氧化铝的常用方法, 在生产过程中, 硫以 S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ 和少量 SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 的形态转入铝酸钠溶液, 给生产设备带来严重的腐蚀危害。目前, 铝酸钠溶液中硫对钢材腐蚀的研究报道较少, 尤其是各种形态的硫在铝酸钠溶液中同时存在时对设备材质具有耦合腐蚀效应; 当向 5 g/L S^{2-} 的铝酸钠溶液中加入 5 g/L 的 $S_2O_3^{2-}$ 时, 16Mn 钢的腐蚀速率由 151.21 mm/a 迅速下降至 8.66 mm/a。最后, 对耦合腐蚀机理的研究进行了展望。

关键词: 硫腐蚀; 钢材; 氧化铝生产; 碱性腐蚀; 高硫铝土矿; 铝酸钠溶液

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)09-0089-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.015

Review on Sulfur Corrosion of Steel in Alkaline Environment

YANG Xia-qiong^{1,2}, CHEN Chao-yi^{1,2}, LI Jun-qi^{1,2}, QUAN Bian-li^{1,2}

(1. School of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT: Sulfur corrosion of steel is a universal problem in petroleum chemistry industry, paper and pulp industry, and alumina production industry. It has been proved by studies that the corrosion life of 3.5 mm thick CT20 carbon steel was only 6 hours

收稿日期: 2015-05-22; 修订日期: 2015-06-15

Received: 2015-05-22; Revised: 2015-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(51264006, 51474079, 51464008, 51574095); 贵州省教育厅项目(黔教合重大专项字(2012)0002); 贵州省校合作项目(LH[2014]7609)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51264006, 51474079, 51464008, 51574095), Education Department of Guizhou (Major Project of Guizhou Education Department(2012)0002) and Cooperation Project of University and Guizhou Province (LH[2014]7609)

作者简介: 杨夏琼(1990—), 男, 河南人, 硕士研究生, 主要从事金属电化学腐蚀研究。

Biography: YANG Xia-qiong(1990—), Male, from Henan, Master graduate student, Research focus: electrochemical corrosion of metals.

通讯作者: 陈朝轶(1977—), 男, 贵州人, 博士, 副教授, 主要从事金属材料及电化学腐蚀研究。

Corresponding Author: CHEN Chao-yi(1977—), Male, from Guizhou, Ph. D., Associate professor, Research focus: metal materials and electrochemical corrosion.

when it was in sodium hydroxide solution with 5 g/L S^{2-} , and the corrosion rate of 16Mn steel was as high as 151.21 mm/y when it was in sodium aluminate solution with 5 g/L S^{2-} . The current research status of 4 forms of sulfur (S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) corrosion of steel in alkaline solution was reviewed in this paper, and the research progress of S^{2-} corrosion of steel in alkali conditions was discussed particularly. Bayer process is the common method of alumina production with high-sulfur bauxite, during the progress, sulfur is transformed into sodium aluminate solution in the forms of S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ and smaller amounts of SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , leading to serious corrosion of the production equipment. At present, sulfur corrosion of steel in sodium aluminate solution is seldom reported, especially the coupled corrosive effects of different forms sulfur on equipment material when they coexist in sodium aluminate solution; the corrosion rate of 16Mn steel was dramatically reduced to 8.66 mm/a from 151.21 mm/a when 5 g/L $S_2O_3^{2-}$ was added into sodium aluminate solution with 5 g/L S^{2-} . Finally, study on the mechanism of coupled corrosion was prospected.

KEY WORDS: sulfur corrosion; steel; alumina production; alkaline corrosion; high-sulfur bauxite; sodium aluminate solution

随着高品位铝土矿资源的逐渐短缺,我国的氧化铝生产行业越来越广泛地使用高硫铝土矿^[1-3]生产氧化铝。高硫铝土矿中的硫在拜耳溶出过程中主要以 S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ 和少量 SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 的形态转入铝酸钠溶液,进而对设备材质造成严重腐蚀。目前关于硫腐蚀的研究多集中在石油化工^[4-6]和纸浆及造纸工业领域。相关研究表明,温度较高的时候硫腐蚀的速率与硫含量、介质的温度、流速以及设备材料的性能等有关,硫腐蚀在气相和液相中都可发生,腐蚀的速率会随着硫含量与介质温度的升高而增大^[7]。有部分学者研究了纯 NaOH 溶液中 S^{2-} 对钢的腐蚀^[8-10],腐蚀速率随 S^{2-} 含量提高迅速加剧,当 S^{2-} 质量浓度达到 5 g/L 时,厚度为 3.5 mm 的 CT20 碳钢的腐蚀寿命只有 6 h,腐蚀之快实为罕见。但纯 NaOH 溶液中 S^{2-} 的腐蚀性研究并不一定适用于实际生产中的铝酸钠溶液环境,所以陈文汭等^[11-14]研究了铝酸钠溶液中 S^{2-} 的腐蚀性,结果表明 S^{2-} 在铝酸钠溶液中会通过抑制钝化膜的形成来促进腐蚀,其腐蚀机理和金属材料的活性溶解相似,而且 S^{2-} 在强碱性的铝酸钠溶液中会被氧化成 $S_2O_3^{2-}$ 导致晶格中 S^{2-} 的含量减少,使得表面腐蚀产物 Fe_3O_4 的结构变得稳定,促进了钝化。研究还发现当 $S_2O_3^{2-}$ 存在于含 S^{2-} 溶液中时,会降低溶液的腐蚀性,然而并没有对 $S_2O_3^{2-}$ 与 S^{2-} 的耦合作用规律做更深入细致研究,未能明确指出 $S_2O_3^{2-}$ 在何种浓度下对 S^{2-} 腐蚀性的抑制作用最强。

1 石油化工领域的硫腐蚀研究

我国原油含硫量较高,硫通常以无机或有机形式存在,加工过程中产生活性较强的元素硫, H_2S , 硫醇 (RSH) 等,对炼油设备造成较为严重的腐蚀。根据不同介质所产生的腐蚀形态,可将硫腐蚀分为低温硫腐蚀(低温 $HCl-H_2S-H_2O$ 型腐蚀)和高温硫腐蚀(高温

$S-H_2S-RSH$ 型腐蚀)。有研究^[15-16]表明,硫含量较低时,腐蚀性较强,腐蚀初期腐蚀产物较少且均为附着力不强的铁锈,腐蚀速度不断增加。硫含量较高时,腐蚀性反而有所降低,其原因是当介质中硫的含量较高时,阳极溶解产生的金属离子会与溶液中的 S^{2-} 发生阳极反应生成 FeS 等硫化物,随着硫化物的生成,金属表面逐渐形成致密的、形态完整的保护膜,一定程度上抑制了金属的腐蚀,且温度越高,产物膜越致密。在高温且含硫的环境下运行的设备及管线都会受到硫腐蚀的影响,温度较高的时候硫腐蚀的速率与硫含量、介质的温度、流速以及材料的性能等有关,腐蚀的速率会随着硫含量与介质温度升高而增大。在高温高硫环境下,碳钢及低合金钢虽然会形成硫腐蚀保护层,但受环境状况限制,目前常通过添加适量的铬元素的方法来提高材料抗高温硫腐蚀性能。

2 造纸工业领域的硫腐蚀研究

在硫酸盐法制浆过程中,要使用含硫的强碱性溶液来溶解木质素,然而含硫的强碱液在生产和使用过程中会对碳钢制成的制浆和贮存设备造成严重的腐蚀。研究^[17-21]表明,强碱液中的 S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 都会加速腐蚀,NaOH 溶液中加入的 S^{2-} 会渗入到 Fe_3O_4 的晶格当中并形成不具有保护性的膜(其成分可能是 $Fe_3O_{4-x}S_x$),进而导致腐蚀速率增大。 $S_2O_3^{2-}$ 的加速腐蚀机理不能简单归因于歧化反应生成多硫化物,但是并没有对 $S_2O_3^{2-}$ 的加速腐蚀机理进行更深入的研究。CROWE 等的研究还表明, $S_2O_3^{2-}$ 会加速腐蚀,与 S^{2-} 同时存在于强碱液中时,腐蚀速率反而有所降低,低于二者单独存在于溶液中的腐蚀速率。显然二者存在耦合作用,而相关研究并未揭示二者耦合作用抑制腐蚀的机理。

3 碱性溶液中硫对钢材的腐蚀性研究

3.1 SO_4^{2-} 及 SO_3^{2-} 对钢材的腐蚀性研究

有部分学者对碱性溶液中 SO_4^{2-} 的腐蚀行为进行了研究,魏丹等^[22]研究了碱性溶液中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的存在对碳钢腐蚀行为的影响及其规律,结果表明碱性溶液中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 破坏了 Q235 碳钢腐蚀产物层的稳定性,加剧了钢的阳极溶解。而在中性溶液中初期形成的腐蚀产物会对基体具有一定的保护性,在浸泡过程中减缓了腐蚀;Q235 碳钢在中性以及碱性溶液中的腐蚀进程及其规律受到 Cl^- , SO_4^{2-} 对腐蚀产物破坏的共同作用影响;因为 FeO 的热力学状态不稳定且吉布斯自由能较高,所以腐蚀产物优先以 FeO 的形式生成,然后依次为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。

梁平等^[23]研究了在 NaHCO_3 溶液含有 Cl 的条件下加入 SO_4^{2-} 对 X80 管线钢点蚀的影响,结果表明, X80 管线钢的点蚀行为倾向会由于 NaHCO_3 溶液中 Cl^- 的存在而增强,而且当溶液中同时含有 SO_4^{2-} 和 Cl^- 时, X80 钢钝化膜内的缺陷数量会因为 SO_4^{2-} 的存在会增加,其点蚀倾向也因此而增强。杨洋^[24]等在质量分数为 2% 的 Na_2S 水溶液中添加不同含量的 SO_4^{2-} 并测量了碳钢电极的极化曲线,结果表明碳钢的阳极极化曲线特征和自腐蚀电位基本保持不变,这表明 SO_4^{2-} 的添加对硫化钠水溶液的腐蚀性影响不大。谢巧玲等^[14]在纯的拜耳液中分别加入 5 g/L 的 SO_3^{2-} 和 5 g/L 的 SO_4^{2-} , 研究结果表明, SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的加入对拜耳液的腐蚀性几乎没有影响,所以可以忽略它们在含硫拜耳液中的腐蚀作用。

3.2 S^{2-} 对钢材的腐蚀性研究

早在 20 世纪初期便有学者开始研究钢材在含 S^{2-} 的碱性溶液的腐蚀行为,由于在硫酸盐法制浆过程中强碱液的硫腐蚀给造纸工业带来了巨大的经济损失,故研究多集中于此^[25-26],而近年来硫的碱性腐蚀研究热点集中在硫化钠及其纯氢氧化钠溶液中对钢材等的腐蚀^[27-29]。Hazlewood 等使用失重法探究了 Na_2S 及 NaOH 与低碳钢腐蚀速率之间的关系,研究发现二者的浓度变化均对腐蚀速率有影响,在 NaOH 浓度恒定时,升高 Na_2S 的浓度会导致碳钢腐蚀速率变大;当 Na_2S 浓度恒定不变的条件下,改变

NaOH 的浓度,其作用结果与前者刚好相反。曹华珍等认为高活度的 OH^- 或 S^{2-} 有利于钢表面氧化膜及硫化膜的生成,使钢的基体得到保护进而降低了其腐蚀电流。有研究^[30]表明氧电极电位会随着溶液中 Na_2S 及 OH^- 浓度的升高而降低,进而使得电极的腐蚀速率下降。而且 Na_2S 溶液中大量存在的 S^{2-} 会与 Fe^{2+} 反应在碳钢表面生成 FeS, 该层致密的 FeS 膜会起到抑制腐蚀的作用,且 FeS 膜的致密程度也会随 Na_2S 浓度的升高而增强,腐蚀产物膜的存在有效地阻止了点蚀的发生。有研究^[25]表明, S^{2-} 和 NaOH 均对金属腐蚀具有促进作用,均因为阻碍了具有保护性的钝化膜的形成而加速了腐蚀。还有研究^[23]认为 S^{2-} 浓度较低时会对腐蚀产生抑制,随着 S^{2-} 浓度的增大,腐蚀速率又逐渐变大。这是因为 S^{2-} 与 OH^- 会在 Fe 的表面发生竞相吸附,当 S^{2-} 浓度较低时 OH^- 会占据 Fe 的表面并生成致密的钝化膜,从而起到抑制腐蚀的作用。还有研究表明^[20],在含 Na_2S 的碱性溶液中形成的表面膜是有缺陷的,这是硫化物的吸附作用所引起的,也将导致钝化膜的不稳定并促进不溶性金属硫化物的生成,在 Na_2S 存在的情况下,钢更容易受到局部腐蚀和应力腐蚀开裂。有关 S^{2-} 在纯 NaOH 溶液中对金属的腐蚀研究多认为其腐蚀机理是金属与 S^{2-} 发生反应并在其表面生成金属硫化物,由于该硫化物易水解或者无粘附性,会改变金属表面所形成的 Fe_3O_4 膜的导电性,导致表面的腐蚀产物变得不稳定,进而促进了金属的腐蚀。然而,郝文魁^[31]却认为,碱性溶液中硫化物的存在会导致碳钢表面形成钝化膜,进而促进碳钢的钝化并减缓其腐蚀,而该钝化膜的耐蚀性能则取决于其厚度及成分。

钢的种类不同, Na_2S 的腐蚀特征也不同^[32-36],如在 Na_2S 溶液中渗铝钢为均匀腐蚀,而碳钢则发生不均匀腐蚀和点蚀^[37],渗铝钢的平均腐蚀速率会随着 Na_2S 和 OH^- 的浓度的升高而降低;碳钢腐蚀的研究表明, S^{2-} 和 NaOH 均对金属腐蚀具有促进作用,均因为阻碍了具有保护性的钝化膜的形成而加速了腐蚀。雷阿利等^[38]研究了 45# 碳钢, 1Cr18Ni9Ti, 304 不锈钢和 Ni-P 合金镀层在 Na_2S 溶液中的腐蚀速率和腐蚀形貌,结果表明,在 45# 碳钢试样的表面生成了易脱落、粘附性差的腐蚀产物即黑色、油泥状的硫化物,导致 45# 碳钢的腐蚀速率在 4 种钢中最大, Ni-P 合金镀层表面同样有硫化物生成,但是其表层的硫化物形成了致密的产物膜,所以其为均匀腐蚀且腐蚀速率最小, 304 不锈钢和 1Cr18Ni9Ti 的腐蚀速率介于二者

之间,表面可见较多点蚀坑。BHATTACHARYA A 等^[39]研究了 2205 双相不锈钢在含硫的碱性溶液中的腐蚀行为,同样也获得了比普通低碳钢具有更好耐蚀性的结果。BETOVA 等^[40-42]利用极化曲线法等电化学方法,研究了低碳钢以及不锈钢在 Na_2S 溶液中的腐蚀行为及规律,研究结果表明 Na_2S 会抑制不锈钢及碳钢的钝化行为,进而促进腐蚀的进行。CROWE^[21]结合循环伏安法与极化曲线法等方法,研究了高温条件下 Na_2S 溶液中碳钢的电化学行为, Na_2S 的浓度以及溶液温度均对钢的溶解与膜的形成有影响,升高温度或增加 Na_2S 的浓度均会促进钢的溶解与膜的形成。SINGH 等^[43]做了进一步研究,发现 Na_2S 浓度、碱浓度及温度的升高均会加速双相不锈钢的腐蚀溶解,使其自腐蚀电位降低。

关于钢材的耐 S^{2-} 腐蚀性研究均认为, Cr, Ni 元素的加入可以提高钢材的耐 S^{2-} 腐蚀性,而 Mn 元素含量的升高会使得钢的耐蚀性降低,其原因是 Mn 会与 S^{2-} 发生反应生成 MnS,且硫的含量越高硫化锰的量也就越大,而 MnS 不稳定且易溶解,导致 MnS 夹杂物与基体界面之间萌生腐蚀。Mo 元素在碱性溶液中会因硫化物的存在而发生活性溶解,不利于钢材的耐 S^{2-} 腐蚀性,而 BETOVA 等的研究却认为 Mo 元素的存在有利于不锈钢表面金属钝化膜的形成。失重法和电化学方法是国内外学者在研究纯 NaOH 溶液中 S^{2-} 对钢材耐蚀性的影响^[44-47]时最常用的研究方法。电化学阻抗谱 EIS 越来越受学者们的青睐,主要用于分析腐蚀动力学特征和机理^[48-51]。

3.3 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对钢材的腐蚀性研究

国外较早有学者^[20]通过恒电位极化法,对造纸工业的强碱液中存在的硫代硫酸盐对低碳钢设备的腐蚀行为进行了研究。结果表明,最大阳极电流会随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度的升高而增大, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是腐蚀的活化剂,会显著增加低碳钢在强碱液中的腐蚀速率,而其加速腐蚀机理并不能归因于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与硫化钠发生歧化反应生成多硫化物,在含 Na_2S 的强碱溶液中随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的升高腐蚀速率也逐渐上升。之后, YESKE^[21]又对 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与多硫化物共存时强碱液的腐蚀性进行了研究,发现两者同时存在于溶液中时,腐蚀性低于两者单独存在于溶液中的腐蚀性,这表明 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和多硫化物同时共同作用时能够起到一定的钝化作用,然而之后并未对其作用机理进行研究,也未见更加深入的文献报道。

4 铝酸钠溶液中硫对钢材的腐蚀性研究

吴志根^[52]等人运用极化曲线、恒电位电流衰减测量以及慢应变速率拉伸试验等方法研究了低碳(合金)钢在铝酸钠溶液中的应力腐蚀开裂。研究表明,钢的应力腐蚀敏感性随 OH^- 浓度增大而提高,在总碱浓度相同时,随 AlO_2^- 浓度增大而下降。将 Al_2O_3 加入碱性溶液中后会发生反应: $2\text{OH}^- + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$,使溶液中 OH^- 浓度下降,而且反应产生的 AlO_2^- 与 OH^- 在钢表面发生竞争吸附: $\text{Fe} + \text{AlO}_2^- \rightleftharpoons \text{FeAlO}_2^-$,从而抑制了反应 $\text{Fe} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH} + \text{e}^-$ 进行。 AlO_2^- 对钢的应力腐蚀具有双重影响,一方面因为 AlO_2^- 和 OH^- 发生竞相吸附而抑制腐蚀,另一方面,浓度较高时反而会促进腐蚀裂纹的萌生。但并没有对其进行定量研究,其后也未见有更深入文献报道。

4.1 S^{2-} 对钢材的腐蚀性研究

陈文汨^[11]等研究了 S^{2-} 在配制的拜耳液中对 A3 碳钢, 16Mn 低合金钢, 304L 和 316L 不锈钢的腐蚀行为,研究发现 16Mn 低合金钢, A3 碳钢, 304L 不锈钢和 316L 不锈钢的腐蚀速率依次降低。16Mn 低合金钢耐 S^{2-} 高温腐蚀性能最差,腐蚀速率约为 316L 不锈钢的 20 倍; 16Mn 低合金钢和 A3 碳钢的极化曲线形状相似,均在腐蚀电位附近发生 Fe 的活性溶解, 304L 与 316L 不锈钢极化曲线类似,腐蚀电位附近的电流密度均较小; 316L 不锈钢中合金元素 Mo 的存在使其耐 S^{2-} 腐蚀性优于 304L 不锈钢。

陈文汨^[12]等同样采用高温浸泡实验研究了铝酸钠溶液中 S^{2-} 对低合金钢 Q345B 腐蚀行为的影响,腐蚀速率随 S^{2-} 和碱浓度的升高而增大,而氧化铝浓度的升高会抑制低合金钢 Q345B 的腐蚀,钢在碱性溶液中的腐蚀产物 Fe_3O_4 在高温下会与 S^{2-} 发生反应使腐蚀产物的结构变得疏松、易脱落,搅拌情况下脱落更严重,其腐蚀机理与金属的活性溶解相似。其研究还发现随着温度的升高腐蚀速率也逐渐增大,但是在温度升高到 240℃ 以上时,平均腐蚀速率呈现下降趋势,这是因为温度较高时, S^{2-} 会部分氧化生成 SO_3^{2-} ,使溶液中的 S^{2-} 含量大幅下降。近期,谢巧玲等^[12]还通过极化曲线法和电化学阻抗谱法研究了在不同温度下的含硫拜耳液中 S^{2-} , NaOH 和 Al_2O_3 对 16Mn 钢的腐蚀行为的影响及其腐蚀机理,发现 S^{2-} 的存在会加速 16Mn 钢的腐蚀,其机理为通过阻止钝化膜的形成

成而加速腐蚀。但他们未考虑其它形态硫化物对金属腐蚀行为的影响及其腐蚀机理,更未考虑当 S^{2-} 被氧化生成 $S_2O_3^{2-}$ 后对金属腐蚀的影响。

4.2 $S_2O_3^{2-}$ 对钢材的腐蚀性研究

国内有关 $S_2O_3^{2-}$ 腐蚀性的文献报道极少,近期陈文汨等^[12]通过电化学方法研究了 S^{2-} 在铝酸钠溶液中对低合金钢腐蚀行为的影响,研究表明在强碱性的铝酸钠溶液中,高电位下 S^{2-} 会被氧化成 $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} 在晶格中的含量下降进而使得 Fe_3O_4 结构变得稳定,有利于电极表面钝化。在此基础上又对 $S_2O_3^{2-}$ 的腐蚀性做了进一步的研究,结果表明 $S_2O_3^{2-}$ 单独存在时对拜耳液中的钢的腐蚀性没有影响,而当 $S_2O_3^{2-}$ 与 S^{2-} 同时存在于溶液中时,随着 $S_2O_3^{2-}$ 浓度的增加,溶液对钢材的腐蚀性也出现明显的下降:当质量浓度为5 g/L的 S^{2-} 单独存在于溶液中时,16Mn的腐蚀速率为151.21 mm/a,而当5 g/L的 $S_2O_3^{2-}$ 与5 g/L的 S^{2-} 共存时,腐蚀速率下降至8.66 mm/a。但并未对 $S_2O_3^{2-}$ 浓度高于5 g/L时钢材的腐蚀速率进行研究,未能深入揭示 $S_2O_3^{2-}$ 与 S^{2-} 之间的耦合作用规律和机理。

5 总结与展望

高硫铝土矿拜耳法生产氧化铝的过程中,铝土矿中的硫通常会以 S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 等形式进入铝酸钠溶液,进而对钢材产生腐蚀。目前有关硫的腐蚀性研究多集中于石油化工和造纸工业领域,研究表明硫含量较低时,腐蚀性较强,硫含量较高时腐蚀性反而有所下降;其腐蚀机理为 S^{2-} 与金属反应生成不具有黏附性或易水解的金属硫化物,使表面腐蚀产物不稳定进而加快金属的腐蚀。 $S_2O_3^{2-}$ 单独存在时对拜耳液中的钢的腐蚀性没有影响,而当 $S_2O_3^{2-}$ 与 S^{2-} 同时存在于溶液中时,随着 $S_2O_3^{2-}$ 浓度的增加,溶液对钢材的腐蚀性也出现明显的下降,但未进一步深入研究作用机理。明确铝酸钠溶液中 $S_2O_3^{2-}$ 的腐蚀机理和 $S_2O_3^{2-}$ 与 S^{2-} 的耦合作用机理将对解决我国氧化铝生产过程中生产设备的严重硫腐蚀问题具有重大的意义。

参考文献

[1] 毕诗文,于海燕. 氧化铝生产工艺[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
BI Shi-wen, YU Hai-yan. Alumina Production Process

[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
[2] 贾永真,王家伟,李军旗,等. 硫含量对铝酸钠种分母液盐蒸发结晶析出的影响[J]. 过程工程学报, 2013, 13(5): 801—806.
JIA Yong-zhen, WANG Jia-wei, LI Jun-qi, et al. Effect of Sulfur Content on Evaporation Crystallization Precipitation of Salts in Sodium Aluminate Seeded Precipitation Mother Solution[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(5): 801—806.
[3] 吕国志. 利用高硫铝土矿生产氧化铝的基础研究[D]. 沈阳:东北大学,2010.
LYU Guo-zhi. Basic Research on Alumina Production by using High-Sulfur Bauxite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.
[4] 冯拉俊,马小菊,雷阿利. 硫离子对碳钢腐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006(3): 180—182.
FENG La-jun, MA Xiao-ju, LEI A-li. Influence of Sulfide on Corrosion of Carbon Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006(3): 180—182.
[5] 胡洋,李晓刚,李明,等. 16Mn(HIC)钢在D405设备环境下的腐蚀行为研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(1): 13—15.
HU Yang, LI Xiao-gang, LI Ming, et al. Corrosion Behavior of 16 Mn(HIC) Steel in Equipment(D405) Service Environment[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2006, 23(1): 13—15.
[6] 吴考民,王可中,石鑫,等. 含硫原油对输油管道的腐蚀性[J]. 油气储运, 2010(8): 616—618.
WU Kao-min, WANG Ke-zhong, SHI Xin, et al. Corrosivity of Sour Crude on Oil Pipelines[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2010(8): 616—618.
[7] WANG X M, ZHANG T A. Flotation Desulfurization of High-sulfur Bauxite with Ethyl Thio Carbamate as Collector[J]. Advanced Materials Research, 2011: 239—242.
[8] ABD E. Electrochemical Behaviour of Iron in Alkaline Sulphide Solutions[J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2008, 43(2): 173—178.
[9] BETOVA I, BOJINOV M, HYÖKYVIRTA O, et al. Interaction of Metallic Materials with Simulated Kraft Digester White Liquor-towards the Electrochemical Detection of Sulphide[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 654(1): 52—59.
[10] CHASSE K R, SINGH P M. Corrosion Study of Super Ferritic Stainless Steel UNS S44660(26Cr-3Ni-3Mo) and Several Other Stainless Steel Grades (UNS S31603, S32101, and S32205) in Caustic Solution Containing Sodium Sulfide[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(11): 5039—5053.
[11] 谢巧玲,陈文汨,杨权平. 4种钢在含硫拜耳液中的腐蚀

- 行为[J]. 中南大学学报, 2014, 45(8): 2559—2565.
- XIE Qiao-ling, CHEN Wen-mi, YANG Quan-ping. Corrosion Behavior of Four Kinds of Steels in Sulfide-containing Bayer Liquor[J]. Journal of Central South University, 2014, 45(8): 2559—2565.
- [12] 谢巧玲, 陈文汭. 铝酸钠溶液中 S^{2-} 对低合金钢腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(12): 3462—3469.
- XIE Qiao-ling, CHEN Wen-mi. Effect of S^{2-} on Corrosion Behavior of Low Alloy Steel in Sodium Aluminate Solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(12): 3462—3469.
- [13] XIE Q L, CHEN W M. Corrosion Behavior of 16Mn Low Alloy Steel in Sulfide-containing Bayer Solutions [J]. Corrosion Science, 2014(86): 252—260.
- [14] XIE Q L, CHEN W M, YANG Q. Influence of Sulfur Anions on Corrosion of 16Mn Low-alloy Steel in Sulfide-containing Bayer Solutions [J]. corrosion, 2014, 70(8): 842—849.
- [15] 曹华珍, 张九渊, 郑国渠, 等. 碳钢在含硫介质中的极化行为[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(10): 427—429.
- CAO Hua-zhen, ZHANG Jiu-yuan, ZHENG Guo-qu, et al. Polarization Behavior of Carbon Steel in Sulfur-Bearing Solution [J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(10): 427—429.
- [16] 张弦, 杨森, 汪新, 等. 低碳钢在 H_2S 溶液中的腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010(6): 465—468.
- ZHANG Xian, YANG Miao, WANG Xin, et al. Corrosion Behavior of Mild Steel under Condition of H_2S Solution [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010(6): 465—468.
- [17] BETOVA I, BOJINOV M, HYOKYVIRTA O, et al. Effect of Sulfide on the Corrosion Behavior of AISI 316L Stainless Steel and Its Constituent Elements in Simulated Kraft Digester Conditions [J]. Corrosion Science, 2010(52): 1499—1507.
- [18] RAMO J, SILLANPAA M, KUJALA A, et al. Interactions of Sulphur Anions and Stainless Steels at Kraft Pulp Digesting Temperature [J]. Materials and Corrosion, 2001(52): 531—539.
- [19] CROWE D C. Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Kraft Digester Liquors [N]. IPC Technical Paper Series, 1989-06(339).
- [20] PETERMAN L, YESKE R A. Thiosulfate Effect on Corrosion in Kraft White Liquor [N]. IPC Technical Paper Series, 1986-10(205).
- [21] CROWE D C, YESKE R A. Kraft White Liquor Composition and Long Term Corrosion Behavior [N]. IPC Technical Paper Series, 1987-11(265).
- [22] 魏丹, 肖葵, 陈长风, 等. 碳钢在含 Cl^- 和 SO_4^{2-} 碱性溶液中腐蚀规律的局部交流阻抗 [J]. 科技导报, 2013, 31(20): 43—47.
- WEI Dan, XIAO Kui, CHEN Chang-feng, et al. Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy of the Corrosion Behavior of Carbon Steel in the Alkaline Solutions with Cl^- and SO_4^{2-} [J]. Science & Technology Review, 2013, 31(20): 43—47.
- [23] 梁平, 杜翠薇, 李晓刚. SO_4^{2-} 对 X80 管线钢在含 Cl^- 的 $NaHCO_3$ 溶液中点蚀行为影响 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(5): 362—364.
- LIANG Ping, DU Cui-wei, LI Xiao-gang. Effect of SO_4^{2-} on Pitting Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel in $NaHCO_3$ Solution Containing Cl^- [J]. Corrosion & Protection, 2010, 31(5): 362—364.
- [24] 杨洋, 高云芳, 王红霞, 等. 碳钢在含硫水溶液中的电化学行为 [J]. 浙江化工, 2011, 42(8): 15—17.
- YANG Yang, GAO Yun-fang, WANG Hong-xia, et al. The Electrochemical Behavior of Carbon Steel in Sulfur-containing Solution [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2011, 42(8): 15—17.
- [25] HAZLEWOOD P E. Factors Affecting the Corrosivity of Pulp Lignins [D]. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2006.
- [26] HAZLEWOOD P E, SINGH P M, HSIEH J S. Corrosion Behavior of Carbon Steels in Sulfide-containing Caustic Solutions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(23): 7789—7794.
- [27] ABDEL S H, ANNA M B. Effect of Surface Preparation Prior to Cerium Pre-treatment on the Corrosion Protection Performance of Aluminum Composites [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 41(2): 44—47.
- [28] 陈朝轶, 李玲, 王家伟, 等. 3003 铝合金盐雾加速腐蚀行为 [J]. 轻金属, 2014, 24(2): 54—58.
- CHEN Chao-yi, LI Ling, WANG Jia-wei, et al. Accelerated Corrosion Behavior of 3003 Aluminum Alloy in Salt Water Spray [J]. Light Metals, 2014, 24(2): 54—58.
- [29] 杨京, 陈朝轶, 张湘黔, 等. 温度对 0359 铝合金腐蚀的影响 [J]. 热加工工艺, 2015, 44(4): 47—51.
- YANG Jing, CHEN Chao-yi, ZHANG Xiang-qian, et al. Influence of Temperature on Corrosion of 0359 Al Alloy [J]. Hot Working Technology, 2015, 44(4): 47—51.
- [30] 罗哲媛, 俞敦义, 杨继林. 渗铝钢在 Na_2S 溶液中的腐蚀行为研究 [J]. 材料开发与应用, 2000, 15(4): 14—16.
- LUO Zhe-yuan, YU Dun-yi, YANG Ji-lin. The Corrosion Behavior of Hot-dipping Aluminium Steel in Na_2S Solution [J]. Development and Application of Materials, 2000, 15(4): 14—16.

- [31] 郝文魁,刘智勇,李晓刚,等. 16Mn 钢及其热影响区在碱性硫化物环境中的应力腐蚀行为与机理[J]. 金属学报, 2013(7):881—889.
HAO Wen-kui, LIU Zhi-yong, LI Xiao-gang, et al. Stress Corrosion Cracking and Its Mechanism of 16Mn Steel and Heat-affected Zone in Alkaline Sulfide Solutions [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013(7):881—889.
- [32] CAPELLE J, DMYTRAKH I, PLUVINAGE G. Comparative Assessment of Electrochemical Hydrogen Absorption by Pipeline Steels with Different Strength [J]. Corrosion Science, 2010(52):1554—1559.
- [33] ZHANG J, GONG X L, YU H H, et al. The Inhibition Mechanism of Imidazoline Phosphate Inhibitor for Q235 Steel in Hydrochloric Acid Medium [J]. Corrosion Science, 2011(53):3324—3330.
- [34] TANG J W, SHAO Y W, GUO J B, et al. The Effect of H₂S Concentration on the Corrosion Behavior of Carbon Steel at 90 °C [J]. Corrosion Science, 2010(52):2050—2058.
- [35] LI Y J, WU J J, ZHANG D, et al. The Electrochemical Reduction Reaction of Dissolved Oxygen on Q235 Carbon Steel in Alkaline Solution Containing Chloride Ions [J]. Solid State Electrochem, 2010(14):1667—1673.
- [36] 郭军科,于金山,彭翔,等. 加速腐蚀实验研究碳钢的大气腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(4):68—73.
GUO Jun-ke, YU Jin-Shan, PENG Xiang, et al. Study on the Atmospheric Corrosion Behavior of Carbon Steel Using Accelerated Corrosion Test [J]. Surface Technology, 2014, 43(4):68—73.
- [37] DAVOOD N, MOHAMMAD H M. Pitting Corrosion of Cold Rolled Solution Treated 17-4 pH Stainless Steel [J]. Corrosion Science, 2014(80):290—298.
- [38] 雷阿利,冯拉俊,马小菊,等. 几种不同材料在含硫介质中的腐蚀速率和腐蚀形貌研究[J]. 西安理工大学学报, 2006, 22(3):304—306.
LEI A-li, FENG La-jun, MA Xiao-ju, et al. Corrosion Rate and Morphology of Different Materials in Sulfur-bearing Solution [J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2006, 22(3):304—306.
- [39] BHATTACHARYA A, SINGH P M. Stress Corrosion Cracking of Welded 2205 Duplex Stainless Steel in Sulfide-containing Caustic Solution [J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2007, 7(5):371—377.
- [40] TROMANS D, ELECTROCHEM J. Anodic Polarization Behavior of Mild Steel in Hot Alkaline Sulfide Solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127(6):1253—1256.
- [41] BHATTACHARYA A, SINGH P M. Electrochemical Behaviour of Duplex Stainless Steels in Caustic Environment [J]. Corrosion Science, 2011, 53(1):71—81.
- [42] BETOVA I, BOJINOV M. Effect of Sulphide on the Corrosion Behaviour of AISI 316L Stainless Steel and Its Constituent Elements in Simulated Kraft Digester Conditions [J]. Corrosion Science, 2010, 52(4):1499—1507.
- [43] SINGH P M, ICE O, MAHMOOD J. Stress Corrosion Cracking of Type 304L Stainless Steel in Sodium Sulfide-containing Caustic Solutions [J]. Corrosion, 2003, 59(10):843—850.
- [44] 覃奇贤,刘淑兰. 电极的极化和极化曲线(Ⅱ)——极化曲线[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(7):29—34.
QIN Qi-xian, LIU Shu-lan. Polarization of Electrode and Polarization Curve (Ⅱ)——Polarization Curve [J]. Plating and Finishing, 2008, 30(7):29—34.
- [45] 李金波,左剑恶. 温度和硫离子对 N80 钢 CO₂ 腐蚀电化学行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1):44—47.
LI Jin-bo, ZUO Jian-e. Influence of Temperature and Sulfur Ion on Carbon Dioxide Corrosion Behavior of N80 Steel [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(1):44—47.
- [46] WENSLEY A. Corrosion of Carbon and Stainless Steels in Kraft Digesters [J]. Corrosion, 2000, 58(3):26—31.
- [47] WILLIAMS D E, KILBURN M R, CLIFF J, et al. Composition Changes around Sulphide Inclusions in Stainless Steels, and Implications for the Initiation of Pitting Corrosion [J]. Corrosion Science, 2010, 52(11):3702—3716.
- [48] FRED P. Hot Corrosion of Metals and Alloys [J]. Oxid Met, 2011(76):1—21.
- [49] LIU Y J, WANG Z Y, KE W. Study on Influence of Native Oxide and Corrosion Products on Atmospheric Corrosion of Pure Al [J]. Corrosion Science, 2014(80):169—176.
- [50] 王晓波,全风美,姜云波,等. KOH 对镁合金微弧氧化过程及膜层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4):43—46.
WANG Xiao-bo, QUAN Feng-mei, JIANG Yun-bo, et al. Effect of KOH on MAO Process and Corrosion Resistance of MAO Coatings [J]. Surface Technology, 2013, 42(4):43—46.
- [51] 郑丽,魏晓伟,罗松. 铝基体对阳极氧化膜的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1):39—41.
ZHENG Li, WEI Xiao-wei, LUO Song. Effect of the Aluminum Matrix on Anodic Oxidation Film [J]. Surface Technology, 2013, 42(1):39—41.
- [52] 吴志根,闻立昌. 钢在铝酸钠溶液中的应力腐蚀开裂[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(4):335—343.
WU Zhi-gen, WEN Li-chang. Stress Corrosion Cracking of Steels in Caustic Aluminate Solutions [J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 1991, 11(4):335—343.