

金属砷生产过程中 310S 不锈钢罐体 腐蚀问题分析与研究

董准勤, 陈 涛, 李雪山

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264100)

[摘 要] 山东某公司生产金属砷采用电热竖罐碳热还原工艺, 生产过程中罐体腐蚀情况严重, 使得金属砷的生产成本居高不下。针对该问题, 此公司对 310S 不锈钢罐体腐蚀机理研究进行了分析, 发现是三氧化二砷中 S、Cl 等杂质元素在高温条件下侵蚀罐体基材表面的氧化膜导致腐蚀开始, 通过采取在 310S 罐体表面镀金属材料涂层, 并降低作业温度等措施, 罐体使用寿命从 8~10 d 延长至 30~45 d, 大大降低了金属砷生产成本。

[关键词] 三氧化二砷; 腐蚀; 310S 不锈钢罐体; 罐体寿命; 金属材料涂层; 瓷涂层; 生产成本

[中图分类号] TF843.5; TF831 [文献标志码] B [文章编号] 1672-6103(2021)04-0086-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.04.016

山东某公司生产金属砷采用电热竖罐碳热还原工艺^[1], 竖罐罐体采用热强钢 310S 制作, 在实际生产过程中, 310S 钢板制作的罐体(壁厚 8 mm)在使用 5~7 个炉次后(约 8~10 d), 罐体下部即出现点蚀, 如果未及时发现再次使用, 就会出现大面积腐蚀穿孔, 此时罐体需要进行更换或对腐蚀面进行切割焊补。这一方面使得金属砷的生产成本居高不下, 另一方面增加了维修人员劳动强度。

针对生产中存在的罐体腐蚀问题, 本文对腐蚀部位和机理进行了分析, 并寻求适合该公司金属砷生产罐体的材料或方法, 以达到延长罐体使用寿命和降低生产成本的目的, 另外还为后续金属砷的自动化生产主体设备材料选择提供参考。

1 腐蚀情况分析

该公司在金属砷生产中, 新罐使用 5~7 炉次后, 罐体腐蚀会非常严重, 腐蚀主要集中在罐体炉算以

下部分, 或从罐体中间断开, 或罐体中间穿孔, 或罐体底部全部被腐蚀, 具体腐蚀情况见图 1。

2 腐蚀机理研究

从原料、生产流程、化学分析、X 衍射分析及 EDS 能谱分析等方面对 310S 罐体的腐蚀机理进行分析。

2.1 原料

金属砷生产的原料为该公司复杂金精矿氧化焙烧工艺产出的粗三氧化二砷^[2], 其化学元素分析及 XRD 射线衍射分析结果分别见表 1、表 2。

表 1 粗三氧化二砷元素分析结果 %

成分	As	Sb	S	Cl
含量	69.8	0.52	0.69	0.08

表 2 粗三氧化二砷 XRD 射线衍射分析结果 %

物相	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	FeCl ₂	其他
含量	97.35	0.65	低	2.00

由表 1、表 2 可以看出, 粗三氧化二砷中 As、Sb 主要以易挥发的氧化态形式存在, 由于该公司入炉原料较为复杂, 造成焙烧炉产出的粗三氧化二砷含有部分的 S、Cl 等元素。

[收稿日期] 2021-05-12 [修订日期] 2021-06-23

[录用日期] 2021-06-27 [出版日期] 2021-08-28

[作者简介] 董准勤(1972—), 山东沂水人, 博士, 高级工程师, 主要从事重、贵金属冶炼及高纯金属材料制备技术管理工作。

[引用格式] 董准勤, 陈涛, 李雪山. 金属砷生产过程中 310S 不锈钢罐体腐蚀问题分析与研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 86-90.

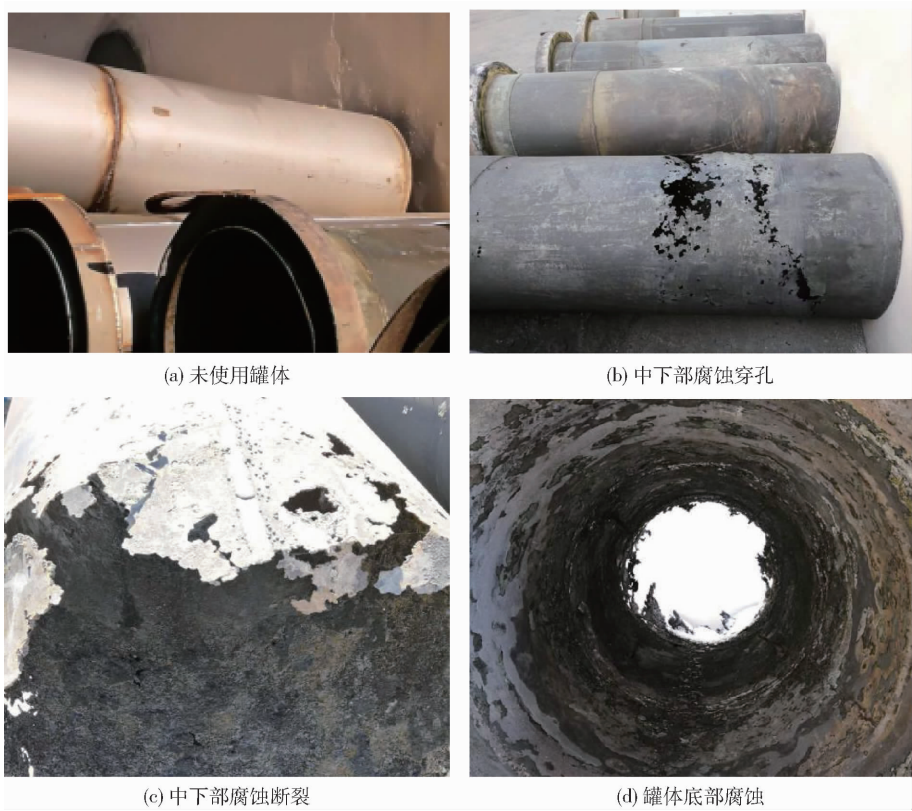


图 1 热强钢 310S 罐体腐蚀情况

2.2 生产流程

电热竖罐碳热还原工艺的主要生产流程包括原料和辅料装罐、加热还原、冷却沉降及冷却清罐四个主要步骤,其流程简图如图 2 所示。

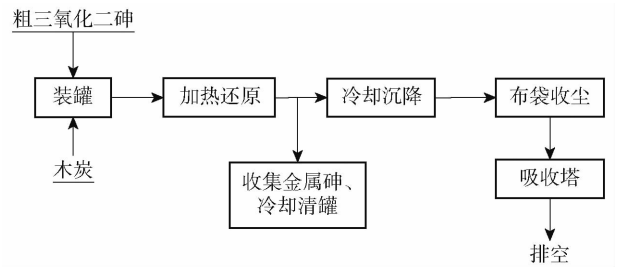


图 2 金属砷生产流程简图

生产过程为间隙性作业,每炉次生产周期约 30 ~ 36 h,其中装罐完成后加热 20 h,然后取出结晶器和罐体进行自然冷却,冷却 8 ~ 10 h 至室温后,人工清理结晶器中金属砷产品和罐内残渣,此后重复以上生产步骤。

罐体中大部分三氧化二砷挥发后,有部分残渣附着在罐体中下部内表面和罐体底部,人工清理时需用大锤进行敲打才能较为彻底地清理残渣,310S

罐体被频繁地升温、降温和敲打清理,降低了其使用寿命。在交替的升、降温下,310S 材料的内部与表面会产生较大的热应力,同时频繁的敲击也会破坏材料内部的晶格结构,从而降低了 310S 材料整体的抗热震性能和韧性。

2.3 310S 罐体腐蚀部位化学分析及 X 射线衍射分析

对 310S 不锈钢罐体腐蚀前、后进行元素分析,结果见表 3。

表 3 310S 不锈钢罐体腐蚀前、后元素化学分析

	%							
分析项	Fe	Cr	Ni	As	Sb	Mn	S	Cl
腐蚀前	53.12	25.34	19.1	—	—	—	—	—
腐蚀断面	18	28	5	18	0.3	2	1.48	0.02

310S 材质罐体腐蚀前、后元素分析数据表明,Fe、Cr、Ni 比例严重失调,断面、穿孔部分已完全失效,腐蚀部位出现了大量的 As、Sb、S、Cl 等元素,而 As、S、Sb、Cl 等元素均为生产金属砷的原料引入。

为了进一步了解腐蚀断面的物相组成,对腐蚀

后的 310S 罐体进行了 X 射线衍射分析,结果如图 3、表 4 所示。

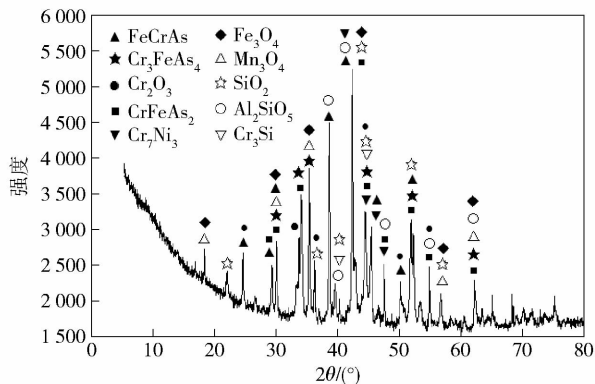


图 3 310S 不锈钢罐体腐蚀部位 X 射线衍射图

表 4 310S 不锈钢罐体腐蚀部位 X 射线衍射分析

物相	Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	FeCrAs	Cr ₃ FeAs ₄	CrFeAs ₂	Cr ₇ Ni ₃
含量/%	17.37	10.69	22.11	10.97	12.86	5.21
物相	Mn ₃ O ₄	Fe	Cr ₃ Si	SiO ₂	Al ₂ SiO ₅	其他
含量/%	2.78	4.57	4.11	2.74	1.59	5.00

从表 4 中可看出,Fe 以单独金属相存在的形式较少,多以 Fe₃O₄、FeCrAs、Cr₃FeAs₄、CrFeAs₂ 等复杂化合物的形式存在;Cr 以 Cr₇Ni₃ 形式存在的较少,多数以 Cr₂O₃、FeCrAs、Cr₃FeAs₄、CrFeAs₂ 等化合物存在。

由表 4 也可看出,Fe、Cr 元素均有不同程度的氧化,说明在腐蚀过程中,部分 O 元素参与了腐蚀,同时 As 在高温条件下向基体内部不断扩散,并与 Fe、Cr 形成新的金属间化合物,这可能是导致 310S 材料强度降低的原因。

2.4 腐蚀部位能谱分析

由 310S 不锈钢罐体腐蚀的 X 射线衍射分析可以看出,As 与 Fe、Cr 形成新的金属间化合物可能是 310S 材料被腐蚀的原因,但结合实际生产情况,与单质 As 接触更加频繁的罐体上部和结晶器均未发生严重的腐蚀,这说明金属砷并不是直接腐蚀罐体的主要因素,可能是由于其他因素影响了罐体的腐蚀。为了明确罐体腐蚀的原因,对罐体腐蚀面进行了能谱分析,结果如图 4、表 5 所示。

由图 4 和表 5 可以看出,腐蚀截面有众多裂纹,并向基体内延伸;从样点 1、3~5、7~13 的光谱分析结果可知 S、Cl、O、As、Sb 等元素在裂纹内富集,从

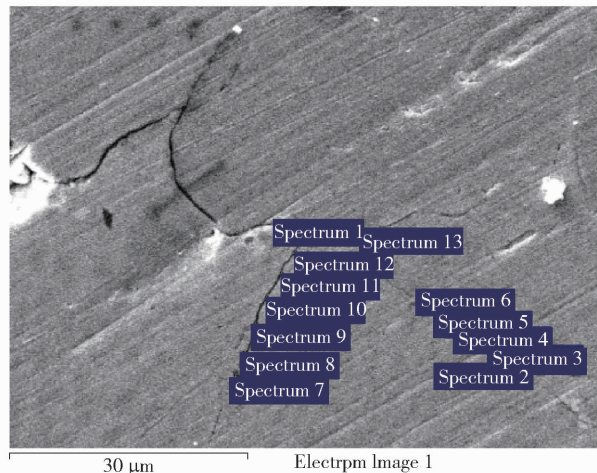


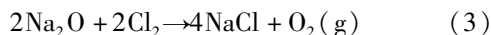
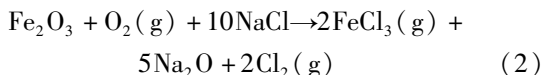
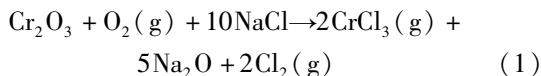
图 4 罐体腐蚀面裂纹处能谱图

样点 2、6 的光谱分析结果可知 As 元素在基体内富集,材料腐蚀倾向是 S、Cl、O、As、Sb 等造成的,As 来自生产过程中产生的砷蒸汽向基体内扩散,S、Cl、Sb 为原料引入的。

2.5 腐蚀机理分析

通过 310S 材料腐蚀前后的化学元素分析、X 射线衍射分析、能谱分析并结合实际生产情况,可以看出 Cl、S、O 主要在腐蚀面的裂纹内富集,As 在基体内富集,这说明 Cl、S 和 As 对 310S 材料的腐蚀机理是有区别的。

在高温条件下,原料中的氯盐对 310S 材料的腐蚀可采用高温氯化腐蚀的活化氧化理论进行解释^[3],在材料保护膜接触面发生式(1)~(2)反应^[4],而反应产物 Na₂O 可以进一步与 Cl₂ 发生式(3)反应^[5]。



在高温条件下,原料中的硫化物对 310S 材料的腐蚀可采用高温硫化和高温氧化进行解释^[6-7],腐蚀原理是原料中的硫化物与空气中的氧沿晶界向不锈钢内部扩散与向外扩散的 Cr、Ni 发生硫化、氧化反应。

关于砷单质对 310S 不锈钢腐蚀的研究较少,但根据以上分析手段,笔者认为,砷单质对 310S 材质的腐蚀机理可能是在高温条件下,氯盐和硫化物与

表 5 样点能谱分析结果%

样点	O	S	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	As	Sb
1	16.04	—	1.20	2.90	—	46.85	11.38	9.33	12.29
2	—	—	—	4.51	—	72.42	10.10	12.97	—
3	6.48	—	—	9.69	—	41.26	11.82	30.76	—
4	9.61	—	1.97	15.88	—	32.11	13.34	27.09	—
5	8.72	—	1.36	10.16	—	46.58	13.38	17.62	2.18
6	—	—	—	19.23	—	24.60	13.45	42.72	—
7	5.58	13.33	2.41	11.79	12.99	42.41	6.05	5.43	—
8	10.28	—	6.38	8.38	—	56.67	7.05	11.24	—
9	—	—	2.18	11.50	—	32.28	14.07	39.97	—
10	5.32	—	1.38	3.30	—	37.09	13.09	35.64	4.18
11	—	1.57	—	2.55	1.46	42.73	13.09	32.50	6.10
12	4.76	—	—	2.41	—	37.52	13.09	37.71	4.50
13	6.67	—	1.18	3.42	—	61.87	9.21	17.64	—
最大	16.04	13.33	6.38	19.23	12.99	72.42	14.07	42.72	12.29
最小	4.76	1.57	1.18	2.41	1.46	24.60	6.05	5.43	2.18

310S 材质表面的保护膜发生反应,使基体暴露出来,生产过程中产生的砷蒸汽通过孔隙扩散至基体表面,然后进一步扩散至基体内部与基体内的 Cr、Fe 形成新的金属间化合物,从而改变了基体的性质,影响了材料性能。

3 解决措施

3.1 更换罐体材料

通过对腐蚀机理的分析,生产中试验采用耐腐蚀性能较好的 TA2 材料,在不改变作业温度的条件下,TA2 材料罐体使用时间提高了 1 倍(15~20 d),但 TA2 制作的罐体被腐蚀后维修时,对焊接工艺要求较为严格,焊接不好,易开裂,增加了维修人员作业难度,最终没有选用。

3.2 310s 罐体表面增加涂层

在 310s 罐体表面增加耐高温、耐腐蚀涂层,保护罐体,阻隔 Cl、S、As 等元素向 310S 材料渗透。生产中使用陶瓷涂层和金属材料涂层进行了对比,结果表明:陶瓷材料与 310S 不锈钢膨胀系数差异较大,生产过程中频繁的升温降温易导致陶瓷材料爆裂脱落;而达不到耐腐蚀的要求;金属材料涂层表面的氧化膜对 Cl、S 有较好抗腐蚀性,且金属材料涂层与 310S 不锈钢膨胀系数差异较小,使用效果明显优于陶瓷材料,罐体采用金属材料涂层使用寿命延长

至 15~20 d。

3.3 降低炉温

由于 310s 罐体腐蚀主要是高温氯化腐蚀和高温硫化腐蚀,为了减缓腐蚀速度,在 310s 罐体使用金属涂层的条件下,试验将 310s 罐体挥发段和还原段的温度均降低 50~100℃,通过 2 个月的生产摸索,在将挥发段温度降至 600℃、还原段温度降至 700℃的条件下,罐体的使用寿命延长至 30~45 d。实践表明,降低炉温不仅延长了罐体寿命,而且未对金属砷产品产量、生产作业周期造成影响。

4 结论

在电热竖罐碳热还原法生产金属砷的过程中,罐体寿命是影响生产成本主要原因,为了降低生产成本,某生产企业对 310S 不锈钢罐体腐蚀机理研究进行了分析,并结合生产实际提出了相应的解决措施。

1)通过对 310s 罐体腐蚀机理的分析发现,引起罐体腐蚀的主要原因是原料三氧化二砷中 S、Cl 等杂质元素在高温条件下发生了高温氯化 and 硫化反应,侵蚀了基材表面的氧化膜,导致 As、Sb 元素向基体内部扩散并与基体中的 Fe、Cr 形成新的化合物,改变了材料性质,加上空气中氧的参与,加速了这一反应进程,从而大大缩短了材料的使用寿命。

2)通过生产试验发现,在 310S 罐体表面镀金属材料涂层是比较好的解决措施。陶瓷涂层与 310S 不锈钢膨胀系数相差较大,生产过程中罐体频繁的升温降温,易造成涂层脱落;采用 TA2 材料罐体使用寿命可延长一倍,但后续的焊接、维修难度较大;采用表面镀金属材料涂层,既可达到提高使用寿命的要求,又不影响后续的维修。

3)将挥发段温度降至 600 ℃,还原段温度降至 700 ℃,可延长罐体使用寿命,而且对金属砷产品产量和生产作业周期不产生影响。

4)采取在 310s 罐体表面增加耐高温耐腐蚀金属材料涂层和降低炉子作业温度等措施可延长罐体使用寿命,从 8 ~ 10 d 延长至 30 ~ 45 d,大大降低了金属砷生产成本。

[参考文献]

[1] 肖若珀. 砷的提取、环保和应用方向[R]. 广西金属学会,

1992.

- [2] 李云,张立征,魏晋,等. 循环流态化焙烧在金精矿两段焙烧中的设计与应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(1): 30-33.
- [3] IHARA Y, OHGANE H, SAKIYAMAK, et al. The corrosion behaviors of iron in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperature[J]. Corrosion Science, 1981, 21(12): 805-817.
- [4] SHINATA Y. Accelerated oxidation rate of chromium induced by sodium chloride[J]. Oxidation of Metals, 1987, 27(5): 315-331.
- [5] SHORES D A, Mohanty B P. Role of chloride in hot corrosion of cast Fe-Cr-Ni alloy. Part II: thermochemical model studies[J]. Corrosion Science, 2004, 46(12): 2909-2924.
- [6] 赵金成. 310S 不锈钢在高温熔渣中的腐蚀机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- [7] 郑文杰, 侯楠. TP310S 不锈钢管的高温腐蚀分析[J]. 太钢科技, 2016(1): 40-43.

Analysis and research on corrosion of 310S stainless steel tank in the production of metal arsenic

DONG Zhun-qin, CHEN Tao, LI Xue-shan

Abstract: Carbothermic reduction process was adopted by a company in Shandong to produce metal arsenic, causing serious corrosion to the vertical electric heating tank during the production process and keeping the production cost of metal arsenic stubbornly high. To solve this problem, the company analyzed the corrosion mechanism of the 310S stainless steel tank and found that the corrosion was caused by impurity elements such as S and Cl in arsenic trioxide corroding the oxidation film on the surface of the tank base material at high temperature. By taking measures such as plating metallic coatings on the surface of 310S tank and reducing operating temperature, the service life of the tank could be extended from 8 ~ 10 d to 30 ~ 45 d, greatly reducing the production cost of metal arsenic.

Key words: arsenic trioxide; corrosion; 310S stainless steel tank; service life of tank; metallic coating; ceramic coating; production cost

更正

《中国有色冶金》2021 年第 3 期中的补白摘录内容资料来源原为“中国有色金属学报”,更改为“中国有色金属报”。