

试验研究

耐硫酸露点腐蚀钢板的标准制定分析

孙根领

(济钢集团有限公司 科技质量部,山东 济南 250101)

摘要:介绍了耐硫酸露点腐蚀钢板的研发应用现状及标准化需求,并对产品标准制定的原则、范围以及产品的化学成分、机械性能、耐硫酸露点腐蚀性能、表面质量、内部质量等主要交付技术条件的制订情况进行了探讨。目前耐硫酸露点腐蚀用钢板标准已经通过了国家标准管理委员会审批,将于2013年5月1日正式实施。

关键词:耐硫酸露点腐蚀;钢板;标准化

中图分类号: TG142.41

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2013)01-0035-03

1 前言

冶金、电力、石化以及烟草等工业领域,在以重油或燃煤为主要燃料的烟气处理系统中,燃料中含硫量偏高,其燃烧废气中的二氧化硫有一部分氧化成三氧化硫,此三氧化硫可以和废气中的水蒸气结合成硫酸蒸气,在处理系统的低温(100~160℃)部位,如引风机挡板、省煤器、集尘器、空气预热器、烟道和烟囱等处结露成硫酸液体,对设备造成腐蚀。这种在露点温度下形成硫酸而造成设备腐蚀的现象,称之为“硫酸露点腐蚀”。这种腐蚀环境不但对普通钢有腐蚀,对不锈钢也会造成剧烈的腐蚀,对设备危害相当严重。人们尝试多种途径解决部件耐腐蚀问题,如采用硼硅玻璃管、搪瓷或非金属涂料等。这些措施虽可在一定程度上避免传热构件的硫酸露点腐蚀,但施工难度大,同时影响换热效率。采用具有耐硫酸露点腐蚀性能的低合金钢制作部件作为一个较好的解决方案被广泛接受。

2 耐硫酸露点腐蚀钢的研发及应用情况

20世纪80年代中期,日本新日铁株式会社通过在钢中加入Cu、Sb,研制生产了耐硫酸腐蚀钢S-TEN1,后来又开发了耐硫酸、盐酸腐蚀钢新S-TEN2,1995年日本住友公司也研制生产了耐硫酸腐蚀钢CRIA,并向我国很多企业推广使用。但经过长期使用证明,日本研发的钢种,更适应其本国的实际情况,在我国不能达到理想的耐腐蚀效果。济钢根据国内的需求,于1990年研制出了12MnCu-Cr“耐硫酸露点”钢板,并被当时的电力部华北电力设计院采用,用于河北三河电厂。随后在山东地区内诸多电力、化工企业建设工程中,用于制造烟道、

钢烟囱、乙烯裂解炉、空气预热器、鼓风机等,并取得令人满意的效果。1993年,上钢三厂等8家单位共同研制开发出了NS1-1、NS1-2(10CrMnCu)耐硫酸腐蚀用钢,在国内火电厂广泛应用,并出口印尼。

2004年济钢在吸取S-TEN1、S-TEN2和CRIA钢和前期国内“耐硫酸露点钢”经验的基础上,又成功研制了更新产品JNS耐硫酸露点腐蚀钢,逐步应用于电厂烟囱、空气预热器等领域,应用取得了更加良好的耐腐蚀效果。其他钢厂也先后研发了等同类耐硫酸露点腐蚀产品,如攀钢的PNS、柳钢的LGNS、马钢的MNS以及武钢的WNS系列等。

3 耐硫酸露点腐蚀钢的标准化需求

虽然耐硫酸露点腐蚀钢产品最新成果已得到了应用并被广泛认可,但是,由于目前国内没有统一的国家标准,各企业对产品牌号、化学成分、力学性能、耐腐蚀性能以及检验等方面的规定各不相同,在市场应用当中,供需双方要对具体内容进行协商签订技术协议,十分不便。这对新耐硫酸露点腐蚀产品的进一步推广,尤其对工业设计过程中的选材造成不利影响。尽快制定国家标准,规范耐硫酸露点腐蚀用钢产品主要技术要求,已显得十分重要。在这种情况下,国家标准管理委员会于2010年下发了制定国家标准的任务。

4 标准制定的原则及主要技术内容

4.1 标准制定的原则

耐硫酸露点腐蚀用钢国家标准的制定主要原则为:1)结合市场实际情况,满足用户需求。标准制定过程中广泛征求生产企业和用户意见。2)完善国家标准体系。即在拥有耐大气腐蚀钢、耐海水腐蚀钢标准的基础上增加耐硫酸露点腐蚀钢国家标准。3)推广先进经验技术。在遵循上述原则的基础上,确定标准的适用范围及主要技术内容。

收稿日期:2012-07-19

作者简介:孙根领,男,1980年生,2002年毕业于长安大学材料成型与控制专业。现为济钢科技质量部工程师,从事钢铁产品研发、标准化及科技成果管理等工作。

4.2 标准的范围及牌号设置

在范围方面,明确规定标准仅适用于制造电厂烟囱、空气预热器、脱硫装置以及烟草行业烤房,厚度 ≥ 40 mm的钢板(对于钢带及其剪切钢板,最大厚度为25.4 mm)。该范围涵盖目前耐硫酸露点腐蚀钢板已应用的所有领域,能满足市场需求。

在牌号设置方面,因为目前市场实际只存在315 MPa和345 MPa两个屈服强度等级的产品,标准将牌号分别设置为Q315NS、Q345NS。目前可满足市场需求,但与同类标准如耐大气腐蚀钢标准相比,标准牌号稍显单一。

4.3 主要技术内容

4.3.1 化学成分

低合金耐硫酸露点腐蚀钢的耐蚀性由其钝化特性决定,故严格控制合金化学成分,合理配比添加合金元素及保证化学成分的均匀性是保证其耐蚀性的根本前提条件。但在成分设计过程中,不但要保证钢板的耐硫酸露点腐蚀性能,同时也要保证钢板的强度和塑性指标以及合金元素成本对产品最终推广的影响。在已应用的耐硫酸露点腐蚀低合金钢的化学成分中,较重要的抗蚀合金元素是Cu、Cr、Sb等元素。综合了解国内外耐硫酸露点腐蚀钢的发展情况,耐硫酸露点腐蚀钢的元素控制主要确定为五大元素及Cu、Cr、Sb元素,标准成分范围确定如下:

C。C是主要的强化元素,在保证机械性能的情况下,含C量应偏下限,以减少钢中Cr的碳化物形成,从而充分发挥Cr的耐蚀作用。在氧化性酸中,当C含量 $< 0.4\%$ 时,随C含量增加,钢的耐蚀性提高,但与Cu共存时,C又使钢的耐蚀性稍许降低,低C含Cu钢的耐蚀性能最为优异;同时考虑到钢的可焊性。故标准规定C含量不宜 $> 0.15\%$ 。

表1 化学成分(质量分数)及横向拉伸性能

| 牌号 | C/% | Si/% | Mn/% | P/% | S/% | Cr/% | Cu/% | Sb/% | R_m /MPa | R_m /MPa | A/% |
|--------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|-----------|
| Q315NS | ≤ 0.15 | ≤ 0.55 | ≤ 1.20 | ≤ 0.035 | ≤ 0.035 | 0.30 ~ 1.20 | 0.20 ~ 0.50 | ≤ 0.15 | ≥ 315 | ≥ 440 | ≥ 22 |
| Q345NS | ≤ 0.15 | ≤ 0.55 | ≤ 1.50 | ≤ 0.035 | ≤ 0.035 | 0.30 ~ 1.20 | 0.20 ~ 0.50 | ≤ 0.15 | ≥ 345 | ≥ 470 | ≥ 20 |

同时,为保证材料的耐硫酸露点腐蚀性能、优良焊接性能和强度,标准允许企业根据各自工艺特点,选择加入Nb、Ti、V、Al、Ni等其他合金元素。

4.3.2 机械性能

目前国内耐硫酸露点腐蚀产品市场上,多数为315 MPa级,鞍钢有少量345 MPa级。按照市场实际应用情况,标准确定315 MPa和345 MPa作为两个标准屈服强度级别,拉伸性能具体参数见表1。同时,为确保钢板具有良好的工艺加工性能,标准要求对钢板进行冷弯试验,试样宽度为 $b=2a$ (且 $b \geq 20$

Si。Si是固溶强化元素,对于强度要求不太高的耐硫酸露点腐蚀钢,标准设计含Si量宜不超过0.50%,从而减少焊接时的飞溅。

Mn。随着钢中Mn含量的提高,其腐蚀产物中Mn含量也提高,且腐蚀产物经过等离子水浸泡后,水中有溶解的Mn和S,而Cu、Cr、Ni、V等元素很难溶解。由于锰化合物的溶解致使锈层有微细孔洞,不利于锈层的保护作用,故Mn含量在确保强度基础上不宜过高。

P、S。为保证可焊性和Cu耐蚀作用的发挥,有害元素P、S应尽可能的低,同时考虑成本,选择0.035%作为P、S的标准上限比较合适。

Cr。Cr在高温(> 200 °C)下可提高钢的耐硫酸特性,同时Cr含量的提高,能保证钢的强度和耐蚀性,兼顾成本及国内各生产企业成分设计特点的情况,标准确定Cr的范围为0.30% ~ 1.20%。

Sb。在国外耐硫酸露点腐蚀钢中一般都加入一定量的Sb,但Sb不宜过高,Sb含量偏高则钢的焊接性能变差,同时会影响铸坯质量。故标准对其含量上限作出限制。

Cu。Cu的耐蚀机理是当钢铁溶于硫酸中时,硫化铁或硫化锰溶解产生有害的硫化氢,但是钢中的铜合金可抑制这种效应,但Cu含量过高,不但不会再增加耐蚀性,而且还会产生热脆性。在已完成研发的耐硫酸露点腐蚀产品中,Cu含量上限均限定为0.50%,下限为0.25%或0.20%。作为标准限定值,限定Cu含量在0.20% ~ 0.50%较为适宜。

此外,Ni在钢中能提高其耐蚀性和韧性,并防止Cu造成的网裂,提高钢材的表面质量。但Ni属国家战略资源,是影响耐硫酸露点腐蚀钢成本的主要因素,故标准不将Ni作为主要元素进行规定。标准最终确定的化学成分如表1所示。

mm),弯芯直径为3倍的产品厚度,在进行180°冷弯后试样基体不得出现裂纹。上述指标为生产企业长期供货过程中采用的指标,已被证明能够满足用户需求。

考虑到耐硫酸露点腐蚀产品主要应用环境温度在40 °C以上,所以标准不需要对产品的冲击韧性进行规定,如客户有需求,可在订货时单独提出。

4.3.3 耐腐蚀性能

由于产品的耐腐蚀试验通常耗时较长,一般通过化学成分判断,但由于各种原因,即便是同一成

分范围,不同厂家的产品其耐腐蚀性能也往往略有差异。为便于供需双方在合作过程中对产品的耐腐蚀性能进行横向比较和评价,标准参考国家烟草专卖局办公室关于印发的《密集烤房技术规范》的相关规定,以资料性附录的方式提供了一种替代式的耐腐蚀性能评价方法:按照GB/T 10124规定的试验方法,在温度20℃、硫酸浓度20%、全浸24h条件下,腐蚀速率为10 mm/a [0.89 mg/(cm²·h),相对于Q235B腐蚀速率为30%];在温度70℃、硫酸浓度50%、全浸24h条件下,平均腐蚀速率为 \geq 250 mm/a [22.4 mg/(cm²·h),相对于Q235B腐蚀速率为50%]。该方法同时给出了腐蚀速率的绝对值和与Q235B的相对值,比《密集烤房技术规范》的规定更方便。

4.3.4 表面质量

表面状况也是影响产品耐腐蚀性能的因素之一,因此对钢板表面的完整性进行规定。标准规定钢板表面不得有气泡、结疤、裂纹、夹杂、折叠。钢板不得有分层。如有上述缺陷允许清除,清除的深度不得超过钢材厚度公差之半,其他不影响使用的缺陷允许存在,但均应保证钢材的最小厚度。清除处应圆滑无棱角。

4.3.5 内部质量

由于标准规定钢板的最大厚度仅到40 mm,以目前国内装备及工艺情况,产品内部质量完全能够满足一般用户要求。但为满足用户更高要求,标准规定可对钢板逐张进行超声波探伤,检测方法执行GB/T 2970的规定,经双方协商,也可采用其他检测标准,具体检测标准和合格级别应在合同中注明。

5 结束语

目前耐硫酸露点腐蚀用钢板标准已经通过了国家标准管理委员会审批,将于2013年5月1日正式实施。该标准是在参考了国内外主要耐硫酸露点腐蚀产品研发情况的基础上,结合市场实际及需求发展方向,依据国家标准化原则制定的。标准范围能够满足国内市场需求,且符合用户适用习惯,标准主要技术指标适合国内的实际情况。标准的制定对国内耐硫酸露点腐蚀产品的规范化以及耐硫酸露点腐蚀产品的推广、应用提供了基础支撑。但是标准强度级别相对较少,且两个级别差别较小,有必要根据标准应用情况确认是否对钢板的强度级别做进一步优化。

Analysis on the Standard Formulation of Steel Plate Resisting Dew-point Corrosion of Sulphuric Acid

SUN Genling

(The Technology and Quality Department of Jinan Iron and Steel Group Corporation, Jinan 250101, China)

Abstract: This article introduced the development, application and standardization requirement of steel plate resisting dew-point corrosion of sulphuric acid and discussed the principle of standard formulation, the scope of the specification and technical delivery conditions, such as chemical composition, mechanical properties, sulphuric acid dew point corrosion resistance property, surface quality and internal quality. At present, the Standard has passed the national standard management committee for approval and will carry out formally on May 1, 2013.

Key words: steel plate; sulphuric acid dew point corrosion resistance; standardization

(上接第34页)

(2012-02-13)[2012-07-20].[http://www.windosi.com/news/](http://www.windosi.com/news/201202/365945.html)

201202/365945.html.

[3] 钟建莲,陈建华,李玉琼.硫铁矿晶体化学及前线轨道研究[J].广西大学学报:自然科学版,2011(3):204-210.

[4] 王云亮,解修谦,庄洪刚.降低铁精粉中含硫量的试验[J].山东冶金,2003(5):35-37.

[5] 孟宪瑜.磁铁矿与磁黄铁矿的浮选分离的试验研究[J].有色矿冶,2011(5):16-17.

Experiment on Mineral Processing Technologies of Refractory High Sulfide Pyrite for Desulfurizing and Iron-increasing

FENG Jie, YUAN Guangguo, FAN Yan, CHEN Xueyun, HOU Limin

(Qianshun Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: Based on analyzing the ore properties, flotation, floating tailings screening regrinding and magnetic separation process was adopted, which makes pyrrhotite get into the froth pulp in advance and reduce its confounding in the magnetic mineral. Fine screening-regrinding improves the monomer liberation degree of magnetic mineral and is beneficial to improve the separation efficiency of the iron-sulfur. The grinding fineness and technological process were determined by experiments. The results showed that under using 170 g/t copper sulphate, 60 g/t xanthate, 34 g/t No.2 oil and adding Na₂CO₃, the iron ore concentrate with iron grade of 65.42%, iron recovery of 68.31% and sulphur content of 0.28% were obtained, meanwhile, the sulphur concentrate with sulfur grade of 38.73% and sulphur recovery of 60.02% were also recycled.

Key words: high sulfide pyrite; flotation concentration of sulfur; magnetic concentration of iron