

铬 Cr 冶金

阎江峰 陈加希 胡 亮 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>



Cr 铬 冶金



ISBN 978-7-5024-4194-4



9 787502 441944 >

定价 45.00 元

铭 冶 金

阎江峰 陈加希 胡 亮 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2007

PDG

内 容 提 要

本书共分8章,在简要介绍了铬冶金发展简史、铬矿资源及分布、铬物理化学性质的基础上,系统阐述了铬的选矿、铬铁冶炼、金属铬的制取、铬基合金加工、职业卫生与环境保护等方面的内容,其中重点而详细地叙述了各种铬铁的冶炼技术、工艺、流程、设备以及生产过程中必须注意的关键事项等。本书可供冶金行业、尤其是从事铬资源开发、冶炼、加工的科研、生产、设计人员阅读,亦可供高等院校相关专业教学参考。

图书在版编目(CIP)数据

铬冶金/阎江峰等编著. —北京:冶金工业出版社,
2007.2

ISBN 978-7-5024-4194-4

I. 铬… II. 阎… III. 炼铬 IV. TF791

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 005616 号

出 版 人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 杨盈园 美术编辑 李 心

责任校对 侯 璐 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2007年2月第1版,2007年2月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32; 13印张; 348千字; 406页; 1-2000册

45.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
锡	黄位森 主编	65.00
有色金属材料的真空冶金	戴永年 等编著	42.00
有色冶金原理	黄兴无 主编	25.00
有色金属冶金动力学及新工艺(英文版)	刘纯鹏 著	28.00
湿法冶金	杨显万 等著	38.00
固液分离	杨守志 等编著	33.00
有色金属熔池熔炼	任鸿九 等编著	32.00
有色金属熔炼与铸锭	陈存中 主编	23.00
微生物湿法冶金	杨显万 等编著	33.00
电磁冶金学	韩至成 著	35.00
轻金属冶金学	杨重愚 主编	38.80
稀有金属冶金学	李洪桂 主编	34.80
稀土(上、中、下册)	徐光宪 主编	88.00
冶金物理化学教程	郭汉杰 编著	30.00
预焙槽炼铝(第3版)	邱竹贤 编著	79.00
铝加工技术实用手册	肖亚庆 主编	248.00
有色冶金分析手册	符 斌 主编	149.00
有色金属压力加工	白星良 主编	38.00
矿浆电解	邱定蕃 编著	20.00
矿浆电解原理	张英杰 等编著	22.00
现代锆冶金	王吉坤 等编著	48.00
湿法冶金污染控制技术	赵由才 等编著	36.00
锆铪冶金	熊炳昆 等编著	36.00
钨冶金	王树楷 编著	45.00

目 录

1 铬冶金简史	1
1.1 铬的发现	1
1.2 铬铁合金生产	1
1.3 金属铬生产	5
1.4 铬合金生产	6
2 铬矿资源及分布	8
2.1 铬在地壳中的丰度和分布	8
2.2 铬矿类型	9
2.3 铬矿物理性质及形态特征	12
2.4 铬矿的化学组成与化学结构	14
2.5 铬矿矿床分布及类型	20
2.6 铬矿储量及产量	24
2.7 铬矿消费结构	26
2.8 中国铬矿资源开发利用趋势	27
3 铬及其化合物的理化性质	32
3.1 铬的物理性质	32
3.2 铬的化学性质	35
3.2.1 氧化还原性能	35
3.2.2 络合性能	37
3.2.3 钝化作用	38
3.3 二元铬合金中的金属间充相	39

3.4 铬与非金属的二元化合物	41
4 铬矿的选矿	45
4.1 铬矿的选矿方法	45
4.2 铬矿的工业要求	46
4.3 国内铬矿选矿	47
4.4 国外铬矿选矿	49
4.5 铬铁矿选矿实例	51
4.5.1 南肯皮尔赛矿区顿河铬铁矿选厂 (哈萨克斯坦)	51
4.5.2 古莱曼矿区选矿厂(土耳其)	57
4.5.3 俄勒冈州底芬斯选矿厂(美国)	59
5 铬铁冶炼	61
5.1 基础理论	61
5.1.1 物理化学原理	61
5.1.2 生产工艺分类	80
5.2 原料的质量要求及处理工作	88
5.2.1 原料的质量要求	88
5.2.2 原料的准备	95
5.2.3 原料的预处理	102
5.3 在高炉和热风化铁炉中冶炼铬铁	125
5.4 高碳铬铁冶炼	131
5.4.1 高碳铬铁牌号及用途	131
5.4.2 高碳铬铁的冶炼工艺与原理	132
5.4.3 埋弧还原电炉	136
5.4.4 高碳铬铁电炉冶炼操作	149
5.4.5 高碳铬铁电炉冶炼配料计算	157
5.4.6 其他冶炼工艺	160
5.5 硅铬合金冶炼	173

5.5.1 硅铬合金牌号及用途	173
5.5.2 硅铬合金冶炼工艺及原理	173
5.5.3 配料计算	185
5.6 中低碳铬铁冶炼	187
5.6.1 中低碳铬铁牌号及用途	187
5.6.2 中低碳铬铁冶炼方法	189
5.6.3 氧气吹炼中低碳铬铁	191
5.6.4 电硅热法冶炼中低碳铬铁	201
5.7 微碳铬铁冶炼	210
5.7.1 微碳铬铁牌号及用途	210
5.7.2 电硅热法冶炼微碳铬铁	211
5.7.3 热兑法冶炼微碳铬铁	221
5.8 真空法冶炼微碳铬铁	238
5.8.1 特种钢冶炼与真空法冶炼工艺	238
5.8.2 真空法微碳铬铁牌号及用途	239
5.8.3 真空法微碳铬铁冶炼原理	240
5.8.4 真空法微碳铬铁冶炼的原料	244
5.8.5 真空法微碳铬铁冶炼设备	244
5.8.6 真空法微碳铬铁冶炼操作	245
5.8.7 固态铬铁的真空精炼	247
5.9 氮化铬铁冶炼	249
5.9.1 氮化铬铁牌号及用途	249
5.9.2 氮化铬铁冶炼工艺及原理	250
5.9.3 固态渗氮冶炼操作	252
6 金属铬的制取	254
6.1 金属铬牌号及用途	254
6.2 铝热法生产金属铬	255
6.2.1 冶炼原理	255
6.2.2 冶炼用设备与原料	256

6.2.3 炉料配比及热量计算	257
6.2.4 冶炼操作	259
6.2.5 操作安全	260
6.2.6 氧化铬的制取	261
6.3 电解法生产金属铬	268
6.3.1 电解铬的生产工艺及操作	268
6.3.2 电解铬化学成分	274
6.4 金属铬提纯	274
6.5 金属铬的其他生产方法	275
6.5.1 电硅热法制铬	275
6.5.2 半连续铝热法	276
6.5.3 电铝热法制铬	278
6.5.4 真空还原制铬	279
6.5.5 铬酸酐电解法	280
7 铬基中间合金生产工艺	281
7.1 概述	281
7.2 铬钼中间合金	283
7.3 铬锰铁中间合金	284
7.4 铬硼中间合金	286
7.5 铜铬中间合金	286
7.6 其他中间合金	287
8 高温合金	289
8.1 高温合金的生产发展	289
8.2 高温合金性能特征及其用途	292
8.3 高温合金的分类与牌号	296
8.4 高温合金的成分和组织	297
8.5 高温合金中的第二相	299
8.5.1 过渡金属元素间化合物	299
8.5.2 过渡金属元素与碳、氮、硼形成的间隙相	307

8.6 铁基高温合金	311
8.6.1 类型、特点及用途	311
8.6.2 成分和组织	313
8.6.3 固溶强化铁基高温合金	319
8.6.4 碳化物强化的铁基高温合金	320
8.6.5 金属间化合物强化的铁基高温合金	322
8.7 镍基高温合金	327
8.7.1 类型、特点及用途	327
8.7.2 成分和组织	328
8.7.3 固溶强化的镍基变形高温合金	335
8.7.4 金属间化合物强化的镍基变形高温合金	336
8.7.5 镍基铸造高温合金	338
8.8 钴基高温合金	341
8.8.1 类型、特点及用途	341
8.8.2 成分和组织	343
8.8.3 铸造钴基高温合金	346
8.8.4 钴基变形高温合金	347
8.9 先进高温合金	348
8.9.1 定向凝固高温合金	348
8.9.2 粉末高温合金	351
8.9.3 金属间化合物	356
8.9.4 铬基高温合金	359
8.10 冶金工艺	364
8.10.1 熔炼	365
8.10.2 热加工工艺	369
8.10.3 精密铸造工艺	372
8.10.4 粉末冶金工艺	375
8.10.5 热处理	378
9 安全技术及劳动保护	381
9.1 铬冶金工业环境污染及其控制标准	381

9.1.1 大气质量标准	382
9.1.2 大气污染物排放标准	383
9.1.3 水质量标准	383
9.1.4 土壤及废渣标准	384
9.1.5 噪声控制标准	384
9.2 铬对人体的毒害作用	385
9.2.1 对皮肤的毒害作用	385
9.2.2 对呼吸道的毒害作用	386
9.2.3 对眼及耳的毒害作用	387
9.2.4 对胃肠道的毒害作用	387
9.3 铬中毒的预防	387
9.3.1 环境管理	387
9.3.2 个人防护	391
9.3.3 药物防护	392
9.4 噪声的治理	393
10 环境保护及综合利用	394
10.1 概述	394
10.2 废气治理	396
10.2.1 全封闭还原电炉煤气净化	396
10.2.2 半封闭还原电炉烟气净化	396
10.2.3 焙烧窑(炉)烟气净化	398
10.2.4 金属铬熔炼炉废气净化	399
10.3 废水治理	400
10.3.1 冷却水的循环利用	400
10.3.2 煤气洗涤水的治理	401
10.3.3 金属铬生产中含铬废水(液)的治理	402
10.4 废渣治理	403
参考文献	405

1 铬冶金简史

1.1 铬的发现

铬属于化学周期表第VIB族过渡金属元素(或称铬分族元素,即铬、钼、钨),是其中最晚发现的一个。1766年俄国列曼在乌拉尔发现一种具有鲜艳红橙色的未知矿物,1797年法国化学家L.N. 沃克林(Vauquelin)分析此西伯利亚红铅矿(即现称为铬铅矿 PbCrO_4),发现了一个新元素。他用碳酸钾分解铅铬矿,分离铅后再用酸处理铬酸钾的方法制得铬酸酐(CrO_3),随后在坩埚中用木炭加热还原铬酸酐,获得具有银白色金属光泽的金属铬。后来因该元素的化合物有各种颜色被命名为Chromium(取自希腊语 $\chi\rho\omega\mu\alpha$, Chroma 颜色),铬。1798年W.H. 克拉普罗特(Klaproth)也制得金属形态的铬。同年发现了铬铁矿。

1.2 铬铁合金生产

铬铁是以铬和铁为主要成分的铁合金,是钢铁工业的重要原料。1820年斯托达(Stordart)和法拉第(Faraday)成功地在还原铬矿石时加入铁,制成铬铁合金。1821年P. 贝尔蒂尔(Berthier)在坩埚内加热木炭、氧化铬与氧化铁的混合物生产铬铁。这种方法一直使用到1857年E.C. 弗雷米(Fremy)用塔斯马尼亚(Tasmania)铁铬矿,在高炉内冶炼得到含Cr7%~8%的塔斯马尼亚生铁。1870~1880年,高炉生产的铬铁含Cr30%~40%,C10%~20%。用电炉取代高炉冶炼高碳铬铁是一个重大进步。H. 穆瓦桑(Moissan)对电炉冶炼铁合金做了许多研究,并于1893年发表了关于在电炉内还原铬矿生产含Cr67%~71%,C4%~6%高碳铬铁的文章。1900年,法国P.L.T. 埃鲁(Hérault)将电

炉冶炼法转入大规模工业生产。1886年 E.G. 奥德斯杰纳(Odelstjerna)描述了瑞典用电炉生产含 70% Cr 高碳铬铁的情况。1895年,德国的戈尔德施米特(Goldschmidt)用铝热法还原铬矿石,制得了低碳铬铁。F.M. 贝克特(Becket)及其合作者在 1906~1940年,开展硅还原铬矿生产低碳铬铁的工艺,在 500 kW 单相双极电炉(炉产量 400 kg)至 12000 kW 三相电炉(炉产量 10 t)内试验和生产,以满足生产不锈钢的需要。1920 年左右,瑞典特乐尔赫坦铁合金厂制定了三步法生产低碳铬铁工艺,即电硅热法,亦称瑞典法。1939 年 R. 波伦(Perrin)获得了用液态硅铬铁合金与铬矿-石灰熔体反应,生产低碳铬铁专利,通称波伦法,亦称热兑法。这一方法经过不断改进,已成为生产低碳铬铁的主要方法。1949 年 H. 埃拉斯姆斯(Erasmus)获得了真空固态脱碳法生产 C0.01% 的低碳铬铁的专利。在美国联合碳化物公司马里塔(Marietta)厂生产名为辛普雷克斯低碳(低硫)铬铁(Simplex Ferrochrome)。

在 20 世纪初,生产中碳铬铁的方法有 3 种:(1)用铬矿石精炼高碳铬铁;(2)在贝塞麦炉内吹炼高碳铬铁;(3)生产低碳铬铁时配加高碳铬铁。因用贝塞麦炉吹炼高碳铬铁生产的中碳铬铁含氮高,故氧气转炉很快被用来生产中碳铬铁。在 20 世纪 70 年代 10 t 氧气顶吹转炉,10 t 氧气底吹转炉和 25 t CLU(Creusst-Loire and Uddeholm Process)转炉先后投产生产中碳铬铁。

随着铬矿的块矿日益减少、粉矿增加,而贫铬矿经选矿后得到的又全是精矿粉,这些均要通过烧结、球团和压块等方法生产人造块矿。日本昭和电工公司 1970 年在其子公司——周南电工公司建成铬精矿制球、固态预还原、电炉(15000 kW)熔炼的 SRC 法(Solid-state Reduction of Chromite,铬矿固态还原法)的年产 6 万 t 高碳铬铁厂。南非米德尔堡钢和合金公司使用 ASEA 的技术,于 1983 年在克鲁格斯厂投产 1 台 16 MV·A 直流电弧等离子炉(后又扩容为 400 MV·A),用铬粉矿生产高碳铬铁。瑞典铬公司 1986 年在马尔摩投产一座年产 7.8 万 t 高碳铬铁的等离子铬法工厂。

铬铁合金是铁合金的一个重要品种,铬铁生产的发展与整个

铁合金生产发展是分不开的,而铁合金生产在钢铁工业的带动下得到了不断发展。从铁合金冶炼方法、发展规模和技术装备水平等方面进行总结,铬铁生产分三个发展时期:高炉冶炼时期,高炉与电炉大规模发展时期,走向现代化时期。

1860~1960 年为高炉生产占绝对优势的发展时期。当初主要是为了满足炼钢脱氧和少量合金化的需求,主要产品是高碳铬铁,其数量不多、质量不高,高炉技术已能满足钢铁生产的要求。这时的还原电炉技术还处于发展的起步阶段。1900 年世界钢产量约为 2800 万 t,铁合金产量约 17 万 t。其中高炉铁合金约 16 万 t,而电炉铁合金产量仅 1 万 t 左右。

1908~1960 年,高炉与电炉都在迅猛发展,但电炉的发展更快,其产量逐渐赶上高炉产品的产量。20 世纪初,随着世界钢铁工业的飞跃发展,要求铁合金不仅具有很强的脱氧能力,而且为了进行多元素合金化,还应具有脱硫、脱磷、脱杂质的能力,中低碳铬铁应运而生。中低碳铬铁不能在高炉中生产,于是开发了电炉技术。尤其随着远距离输电的实现,电炉技术大量发展起来。到 1960 年,世界产钢达 3.4 亿 t,铁合金产量达 560 万 t,此时电炉铁合金产量和高炉产量各约为 280 万 t。

1960 年至今,电炉逐步取代高炉并占绝对优势。1960 年以后,电炉铁合金产量首次超过高炉铁合金产量,且继续高速发展。1995 年世界钢产量约 1600 万 t,其中电炉铁合金产量达 80% 以上。同时电炉设备技术加快了大型化、全封闭化(半封闭)、机械化和过程控制等现代化步伐,电炉炉气净化和余热回收利用达到实用阶段,出现了无公害的铁合金厂;电子计算机控制生产过程得到应用。

我国吉林铁合金厂于 1956 年开始生产高碳铬铁。1959 年开始生产硅铬合金(硅铬铁合金)与低微碳铬铁。吉林铁合金厂、北京钢铁研究总院与北京钢铁设计研究总院共同研制的 6000 kV·A 真空电阻炉于 1972 年投产,用真空固态脱碳法生产微碳铬铁。上海铁合金厂与北京钢铁研究总院于 1973 年开始研究顶吹氧气转炉(1 t)吹炼中碳铬铁,1979 年建成 1 台 2.5 t 顶吹氧气转炉生产

中碳铬铁。

我国在生产规模方面,20世纪60~70年代,随着钢铁工业的发展与布局的需要,建成了一批较大型的铁合金电炉车间和多品种铁合金车间。随着世界还原电炉大型化、机械化和自动化的进展,80年代中期至90年代期间,除建设或技术改造一批新的6300 kV·A、12500 kV·A、16500 kV·A半封闭及全封闭式还原电炉车间外,还建成了具有当今世界技术和装备水平25000 kV·A、30000 kV·A、31500 kV·A及50000 kV·A的大型现代化还原电炉车间。当时我国有重点铁合金企业18家,地方中、小型骨干企业57家以及小型企业千余家,形成多品种、多容量(规模)多种生产方法的大、中、小型相结合的行业格局,年设备生产能力约为500万t;产量雄踞世界首位,迈上了大型铁合金电炉技术的新台阶。我国不仅是铁合金生产大国,而且还向菲律宾、伊朗、巴基斯坦等国出口成套铁合金工程和设备技术。20世纪末,我国铁合金产能约达700万t,实产约达500万t。我国早先是铬铁的净出口国,1995年,我国出口铬铁已达到15万t,1999年出口铬铁约5.7万t。而到2000年,出口铬铁又增至12万t。但从2002年开始,由于不锈钢等特钢产量大幅提高,使铬铁消费量提高很快,我国已由铬铁的净出口国变为净进口国。2002年,我国进口高碳铬铁65080t,中低碳铬铁6562t,共进口71642t;出口高碳铬铁36900t,中低碳铬铁15054t,共计51954t;全年净进口19688t。估计2004年铬铁需求达到50~60万t,进口量达到45万t,占总需求量的四分之三。铬铁已成为影响我国国民经济发展的战略物资。

铬铁能改善钢和铸件的物理化学和机械性能,提高钢和铸件的质量。现代优质合金钢的生产,需要大量消耗铬铁合金,尤其是不锈钢的生产消耗了铬矿资源的80%。铬铁是生产合金钢的重要合金剂,广泛地应用于高合金钢,使钢获得很高的使用价值。铬铁的应用是随着合金钢的开发应用而不断发展的。1821年P. 贝尔蒂尔得到的铬铁仅含有17%~60%的铬而含有非常高的碳。他用这种铬铁制成刀具来考核其耐蚀性,结果是令人失望的,尽管

刀具非常硬,可是却特别易生锈。如今看来,这是由于 P. 贝尔蒂尔合金中含铬太低而含碳过高,但当时使各个研究者所得的结论产生了分歧,并使铬铁合金耐腐蚀性的研究工作几乎完全中断。当时由于关于铬对钢抗蚀性的作用的研究受阻,故而对铬铁合金的研究方向转向了机械性能,特别是耐磨性能,而铬铁合金也确实在这方面获得了应用。1869 年鲍尔(Bauer)建立了铬钢工厂,这是最早生产铬钢的特殊钢厂(Chrome Steel Works),专门生产含 0.5% 铬的低合金钢。1872~1874 年,伊兹(Eads)在美国圣路易斯城建造了一座跨越密西西比河的大桥,使用高碳铬铸钢制造桥的拱架。这标志着合金钢工业规模生产和应用的开始。在 19 世纪后期,低合金钢的军工产品,坚固而美观的工具均已出现,铬含量高低不一,最多有达到 25% 的。如法国人开始用铬钢制造军械,尤其是装甲钢板,英国人开始用铬钢制造炮弹。

1895 年,低碳铬铁出现以后,就可以配制出含碳量很低的铬铁合金,从而为不锈钢的诞生奠定了必要的物质基础。

铬铁生产与钢铁工业有非常密切的关系,并随着钢铁工业的发展而迅速发展。同时,铬铁也越来越广泛用于有色冶金和化学工业,如用作生产铬化物和镀铬的阳极材料。由此可知,铬铁生产是一个重要的工业部门,有着广阔的发展前景。

1.3 金属铬生产

由于铬与碳亲和力强,很难制得无碳金属铬。早在 1856 年由 S.C. 德维尔(Deville)、E.C. 弗雷米(Fremy)和 F. 沃勒(Wöhler)等用钠、铝和锌还原氯化铬制取纯铬。H. 戈尔德施米特(Goldschmidt)在 1895~1908 年间用铝热法还原氧化铬的工业规模生产金属铬成功。1854 年 W. 本生(Bunsen)报道电解氯化铬水溶液制得电解铬。1905 年 H.R. 卡尔弗特(Carveth)和 B.E. 柯里(Curry)报道用电解铬-铍-矾水溶液制得电解铬。这种方法在美国采用了约 30 年。主要问题是电效率低、能耗高和成本贵。美国矿务局经 10 年的研究,于 1946~1950 年多次报道电解铬-铍-矾水溶液生产电解铬的生产

工艺。1932 年 A.E. 阿克耳(Arkel)报道用碘化铬热分解法制得高纯度铬(Cr 99.99%),供特殊用途。

我国自 1958 年开始研制金属铬。锦州铁合金厂在 60 年代初的半工业试验基础上建成我国铝热分解法金属铬生产厂,以后又改用氢氧化铬法生产氧化铬以减轻生产过程的铬害和提高铬回收率。1959 年吉林铁合金厂试验铬-铵-矾水溶液电解法生产电解铬。

1.4 铬合金生产

20 世纪初,L.B. 吉耶(Guillet)于 1904~1906 年和 A.M. 波特万(Portevin)于 1909~1911 年在法国,W. 吉森(Giesen)于 1907~1909 年在英国分别发现了铬合金的耐腐蚀性能。P. 蒙纳尔茨(Monnartz)和 W. 博尔歇斯(Borchers)于 1908~1911 年在德国提出了不锈钢和钝化理论的许多观点。随后,在欧美工业不锈钢牌号相继问世。1913 年,H. 布里尔利(Brearily)在研制舰载炮炮筒用钢时发明了含 C<0.7%,Cr 12%~13%的可硬化马氏体不锈钢并获得专利;1911 年,美国 C. 丹齐曾(Dantsizen)在从事电阻丝研究时研制了一种铁素体不锈钢,成分为 C 0.07%~0.15%,Cr 14%~16%。1909~1912 年,德国的 E. 毛雷尔(Maurer)和 B. 施特劳斯(Strauss)在研究热电偶保护套时,对高铬钢及铬-镍钢进行了对比分析,结果在 1912 年将耐蚀性很高的铬-镍不锈钢商品化,并于 1929 年取得了低碳 18-8(Cr 约 18%,Ni 约 8%)不锈钢的专利权。

冶金学家经历了 100 多年的研究,终于在 20 世纪初,基于对铬在钢中作用的深入认识,发明了不锈钢,找到了具有工业实用性的不锈钢雏形,结束了钢必然生锈的时代。从此,不锈钢不断发展和完善,得到了广泛的应用。近年来,加铬铸铁也日益得到广泛应用。

我国合金钢的发展经历了一个从仿效原苏联到自主发展,最后向国际标准靠拢的过程。20 世纪 50 年代,学习原苏联,仿制或试制了若干原苏联标准规定的合金钢种,质量要求高的合金钢靠从原苏联进口。50 年代末至 70 年代,随着我国工业的发展,合金