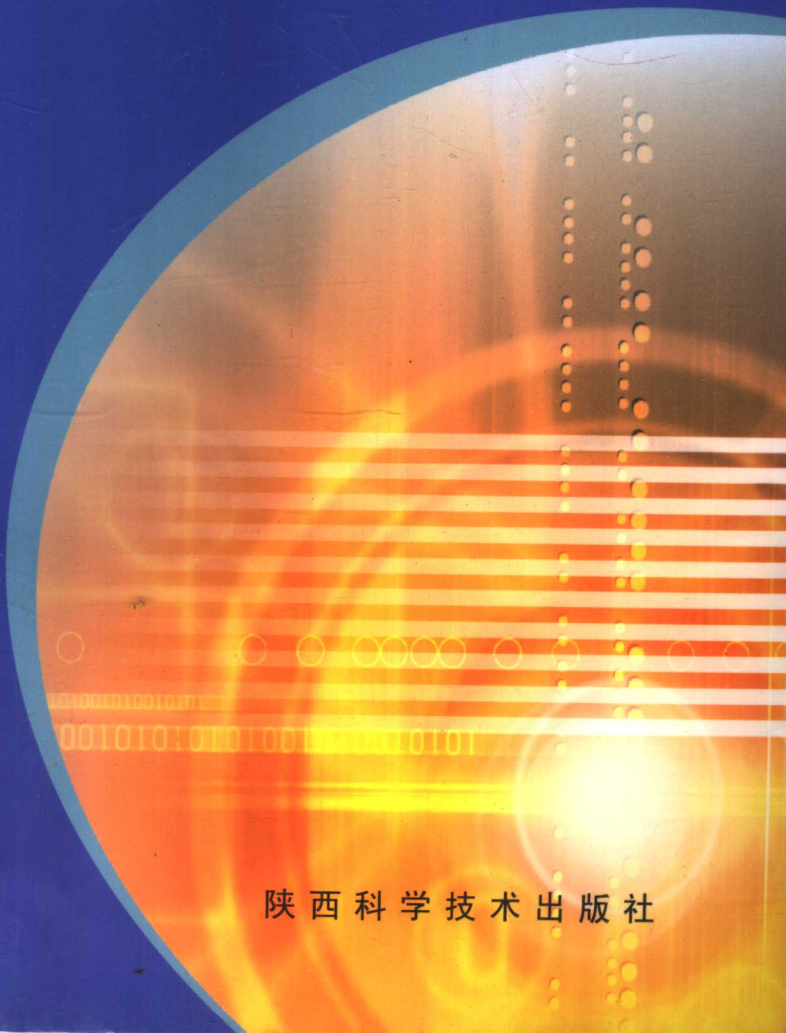


铬系铁合金冶炼工艺 设备与分析技术

王忠涛 池延斌 编著



陕西科学技术出版社

铬系铁合金冶炼工艺设备与分析技术

王忠涛 池延斌 编著

陕西科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

铬系铁合金冶炼工艺设备与分析技术/王忠涛,池延斌
编著. —西安:陕西科学技术出版社, 2006.3

ISBN 7-5369-4068-8

I. 铬… II. ①王… ②池… III. ①铬铁-熔炼设备
②铬铁-熔炼-化学分析 IV. TF641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 002243 号

出 版 者 陕西科学技术出版社
西安北大街 131 号 邮编: 710003
电话 (029) 87211894 传真 (029) 87218236
<http://www.snstp.com>

发 行 者 陕西科学技术出版社
电话 (029) 87212206 87219001

印 刷 西安建筑科技大学印刷厂

规 格 1092mm×787mm 开本 16

印 张 17

字 数 400 千字

版 次 2006 年 6 月第 1 版
2006 年 6 月第 1 次印刷

定 价 32.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

铬系铁合金是经济建设和国防建设需要的基础材料之一。铬系铁合金工业是冶金工业的一个重要分支。铬是钢中的重要元素,铬可显著改善钢的机械性能,所以常用于如不锈钢、耐热钢、滚珠钢、工具钢、精密合金等。

铬是合金钢生产中应用最广的元素之一。铬系铁合金在化学工业、石油工业、机械制造业、国防工业等领域也有着广泛的用途。

本书系统地介绍了火法和湿法冶炼铬系铁合金各类品种的冶金原理、冶炼工艺、工艺计算和电炉设备相关参数设计计算及各类产品的分析方法,在附录中编录了各品种质量、牌号、化学成分、分析检测国家标准。

本书由西安建筑科技大学冶金应用技术研究所在王忠涛和池延斌编著,全书由王忠涛统稿,赵俊学审核。

在编写过程中,曾在工艺方面得到过赵俊学、俞景禄给予的大力支持和帮助。同时也得到一些企业、分析检测单位和相关工程技术人员的支持帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中谬误和不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2005年11月

目 录

1 铬的化学物理性质	(1)
1.1 铬	(1)
1.2 铬的主要化合物	(1)
1.3 铬的主要固溶体	(4)
2 铬铁矿	(5)
2.1 铬矿石的矿物结构	(5)
2.2 技术条件	(7)
2.3 铬矿资源现状与铬铁生产	(10)
2.4 提高铬铁矿的利用率	(13)
3 铬系铁合金冶炼理化原理	(16)
3.1 碳素铬铁与硅铬合金冶炼理化原理	(16)
3.2 中、低、微碳铬铁冶炼理化原理	(20)
3.3 氮化铬铁冶炼理化原理	(24)
3.4 金属铬冶炼理化原理	(25)
4 碳素铬铁冶炼工艺	(27)
4.1 冶炼工艺与电炉参数	(27)
4.2 冶炼碳素铬铁主要原料	(31)
4.3 高碳铬铁冶炼工艺流程	(32)
4.4 炉料配备计算	(40)
5 硅铬合金冶炼工艺	(44)
5.1 冶炼工艺与电炉参数	(44)
5.2 冶炼硅铬合金主要原料	(45)
5.3 二步法(无渣法)冶炼工艺与炉料配制	(46)
5.4 一步法(有渣法)冶炼工艺	(55)
6 中低碳铬铁冶炼工艺	(63)
6.1 冶炼工艺与电炉参数	(63)
6.2 精炼电炉主要原料	(65)
6.3 电硅热法冶炼中、低碳铬铁工艺	(65)
6.4 电硅热法冶炼中、低碳铬铁配料计算	(68)
6.5 吹氧法冶炼中、低碳铬铁工艺	(70)
7 微碳铬铁冶炼工艺	(79)
7.1 冶炼工艺与电炉参数	(79)
7.2 冶炼微碳铬铁主要原料	(81)
7.3 热兑法冶炼微碳铬铁工艺	(82)

7.4	电硅热法冶炼微碳铬铁工艺	(84)
7.5	电硅热法冶炼微碳铬铁配料计算	(88)
7.6	真空固态脱碳法冶炼微碳铬铁工艺	(92)
8	氮化铬铁冶炼工艺	(102)
8.1	冶炼工艺与冶炼设备	(102)
8.2	主要原料	(104)
8.3	冶炼工艺	(104)
8.4	主要技术经济指标	(104)
9	金属铬生产冶炼工艺	(105)
9.1	冶炼工艺与主要设备	(105)
9.2	主要原料	(105)
9.3	铝热法(火法)冶炼金属铬工艺	(106)
9.4	铝热法(火法)冶炼金属铬配料计算	(107)
9.5	铬铁矿的氧化焙烧	(108)
9.6	炉外冶炼法	(114)
9.7	电解法(湿法)生产金属铬工艺简介	(119)
10	铬系铁合金电炉相关设计参数计算与设备结构	(121)
10.1	炉用变压器基本参数	(121)
10.2	电炉主要参数计算方法	(123)
10.3	铬系铁合金电炉设备基本结构与工艺特点	(134)
10.4	电炉电极	(153)
10.5	铁合金电炉炉衬及耐火材料	(162)
11	铬系铁合金分析技术	(166)
11.1	概述	(166)
11.2	碳素铬铁分析技术	(170)
11.3	中、低、微碳铬铁分析技术	(176)
11.4	硅铬合金分析技术	(182)
11.5	真空微碳铬铁分析技术	(184)
11.6	氮化铬铁分析技术	(186)
11.7	金属铬分析技术	(189)
	附录:铬系铁合金化学分析与化学成分国标	(202)
	参考文献	(265)

1 铬的化学物理性质

1.1 铬

铬是银白色有光泽的脆性重金属。为第4周期第六族过渡元素(VIB)。其:

电子层电子数为 2K8L13M1N; 电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

电子序数为 24

原子量为 52

原子价为(1—6)

ρ (20℃时)为 7.19g/cm³

比热(25℃时)为 23.1J·mol⁻¹·K⁻¹

比电阻(20℃时)为 $14.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$

熔点为 1875℃

沸点为 2665℃(101325Pa 时)

矿物刻化硬度为 8.5。在所有金属中其硬度最大。

金属活泼性不高。在常温或赤热状态下,铬对空气和水是很稳定的。不溶于冷 HNO₃, 用 HNO₃ 处理后,表面成为钝态,钝态后的铬在空气中仍保持光泽,并不溶于稀酸,这点很像贵金属。但铬溶于碘氢酸、硫酸、草酸、盐酸和强碱溶液并生成相应的化合物。

熔化热为 20.9kJ·mol⁻¹。

1.2 铬的主要化合物

1) 氧化物

Cr 与 O 形成三种氧化物:CrO、Cr₂O₃、CrO₃,其性质示于表 1-1。

表 1-1 不同铬氧化物物化性质

名称	摩尔生成热— ΔH_{298} /kJ·mol ⁻¹	性质	密度 /g·cm ⁻³	熔点 /℃	分解温度 /℃	其他
CrO		碱性		867	867	不稳定,常温下即在空气中氧化成 Cr ₂ O ₃
CrO ₃	578.5	酸性	2.8	167	434~511 (4CrO ₃ → 2Cr ₂ O ₃ +O ₂)	橙红色晶体,热稳定性差,又称铬酐,相应化合物为铬酸 H ₂ CrO ₄ 和重铬酸 H ₂ Cr ₂ O ₇
Cr ₂ O ₃	1129.5	两性	5.21	2265		绿色晶体,又称铬绿(可作颜料),很稳定。铬矿和炉渣中的 Cr 主要以此态存在

2) 碳化物

Cr 与 C 生成三种稳定的化合物： Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 ，其主要性质示于表 1-2。

表 1-2

名称	碳含量/%	摩尔生成热— ΔH_{298} /kJ·mol ⁻¹	密度 /g·cm ⁻³	熔点 /℃
Cr_{23}C_6	5.7	410.9	7.0	1558
Cr_7C_3	9.01	177.7	6.9	1782
Cr_3C_2	13.34	87.8	6.7	1850

Cr-C 系状态图如图 1-1 所示。

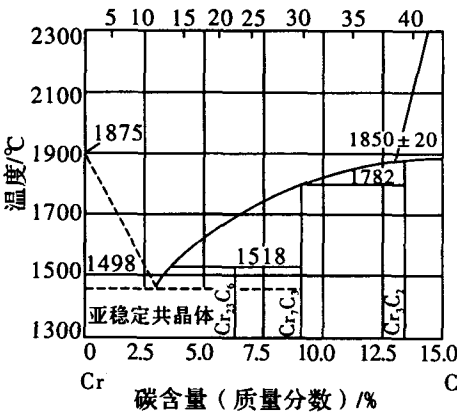


图 1-1 铬碳状态图

由图 1-1 可知，超过熔点，这些碳化物都要分解。

Cr-Fe-C 系中存有复合碳化物： $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ ——精炼铬铁(中、低、微碳铬铁之总称)中 C 的主要存在状态； $(\text{CrFe})_2\text{C}_3$ ——当 $[\text{C}] > 4\%$ 且 $[\text{Si}] > 0.6\%$ 之碳素铬铁中，C 的主要存在形态之一； $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$ ——碳素铬铁中 C 的主要存在状态。

3) 硅化物

Cr 与 Si 生成四种化合物： Cr_2Si 、 Cr_5Si_3 、 CrSi 、 CrSi_2 ，其主要性质示于表 1-3。

表 1-3

名称	含 Si 量 /%	摩尔生成热— ΔH_{298} /kJ·mol ⁻¹	密度 /g·cm ⁻³	熔点 /℃
Cr_2Si	15.25	140.9	6.52	1710
Cr_5Si_3	24.45	324.4	5.73	1597
CrSi	35.05	76.9	5.43	1590
CrSi_2	51.9	119.6	5.0	1550

铬的硅化物比铬的碳化物更稳定。所以在 Fe-Cr-Si 合金中的含 Si 量增高时含 C

铬的硅化物比铬的碳化物更稳定。所以在 Fe-Cr-Si 合金中的含 Si 量增高时含 C 量下降。

在硅铬合金(即 Cr-Fe-Si 三元合金)中存在有复合硅化物。前苏联的资料对硅铬合金组成描述如表 1-4 所示。

表 1-4

硅铬合金中含 Si 量/%	结构与组成
60	Si + (Fe·Cr)Si ₂
50	(Fe·Cr)Si ₂
40	(Fe·Cr)Si ₂ + (Fe·Cr)Si
30	(Fe·Cr)Si + (Fe·Cr) ₃ Si ₂
20	(Fe·Cr) ₃ Si ₂ + α-固溶体

硅化合物与碳相互作用时,生成 MemSinCp 三元相

4) 氮化物

Cr 与 N 生成两种稳定的氮化物:CrN、Cr₂N。其主要性质示于表 1-5。

表 1-5

名称	摩尔生成热 - ΔH ₂₉₈ kJ·mol ⁻¹	密度 /g·cm ⁻³	分解温度 /℃	熔点 /℃
CrN	124.6	6.18	1500	
Cr ₂ N	105.4	6.5		1700

氮在液态铬中的溶解热为 903.02 kJ·mol⁻¹;溶解度——1998℃时为 4.2%,1600℃时为 6.5%(过冷熔体中)。

氮溶于铬后使熔点大大降低。

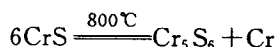
在 1070~1270K 时,为 N 饱和的固态铬,含 N 量可达 21%。

5) 其他化合物

(1) 硫化物

Cr 与 S 组成 CrS、Cr₂S₃、Cr₃S₄ 和 Cr₅S₆ 等化合物。

CrS 的熔点为 1565℃,在低于 800℃时分解:



Cr 与 S 的亲合力大于 Fe 与 S 的亲合力。液态铬铁中硫的溶解度可高达 2%。X 射线分析指出,铬铁中的硫主要以 Cr₅S₆ 存在。

(2) 磷化物

Cr 与 P 组成稳定的 Cr₃P、Cr₂P、CrP、CrP₂ 等磷化物。

铁水中铬的磷化物比铬的硫化物更为稳定。

1.3 铬的主要固溶体

Fe 与 Cr 在固态和液态可完全互溶,能形成连续固溶体。Cr - Fe 系状态图见图1-2。

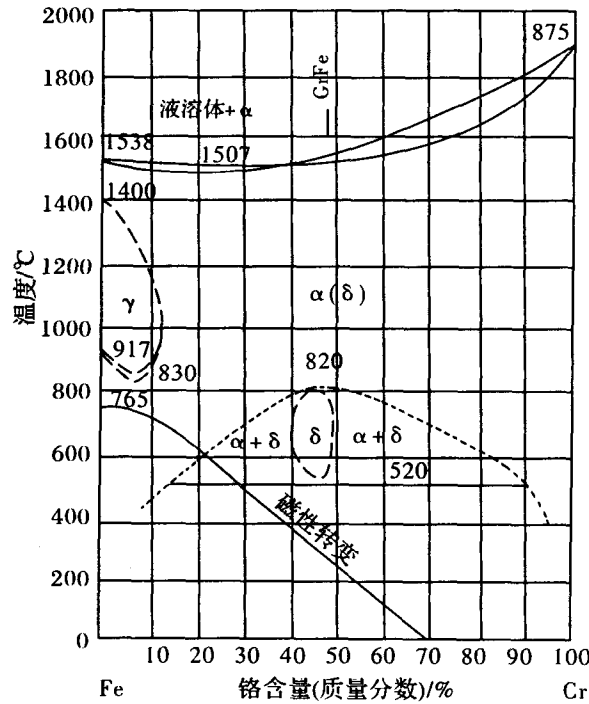


图 1-2 铬铁状态图

纯铬铁合金的密度,依其组成的不同,成直线地变化于 7.19~7.86g/cm³ 之间。其熔点也因 Fe、Cr 含量的变化而异。

工业铬铁(即 Cr - Fe 二元合金,并含有其他元素)的密度、熔点示于表 1-6。

表 1-6

名称	主要成分/%	密度/g·cm ⁻³	熔点/℃	备注
碳素铬铁	Cr60—72 C6—10 Si<1.5 S0.03	≈7.0(固) ≈6.5(液)	1520—1550	易破裂,但 Si 低 时不易破碎
中碳铬铁	Cr65—75	≈7.28 (固)	1600—1640 (Si 增加时 t _熔 ↓)	难破碎 硬而韧
低碳铬铁	Cr65—75	≈7.29 (固)	1600—1650	难破碎 硬而韧
微碳铬铁	Cr65—75	≈7.35 (固)	1600—1690 (C 增加时 t _熔 ↓)	难破碎 硬而韧
硅铬合金	Si30—50	≈5 (液) (Si 增加时, 比重减小)		

2 铬铁矿

2.1 铬矿石的矿物结构

1) 铬铁矿

自然界中没有纯铬,铬几乎都与基性岩和超基性岩相结合。已发现的近 30 种含铬矿物中,最主要为铬尖晶石类矿物(约占地壳中含铬量的 99.9%),其通式为 $[(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3]$ 。它包括 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 等五种基本组分,由于同类质同象的置换,各组分的含量变化很大:

Cr_2O_3	18%~62%
Fe_2O_3	2%~30%
Al_2O_3	0%~33%
FeO	0%~18%
MgO	6%~16%

目前,有工业利用价值的铬尖晶矿物有铬铁矿 $[(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3]$ 、铝铬铁矿 $[(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3]$ 和富铬尖晶石 $[\text{FeO} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3]$ 三种。它们的组成见表 2-1。

表 2-1 三种铬尖晶石矿化学成分

类别	成分%					
	Cr_2O_3	ΣFeO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma\text{Fe}$
铬铁矿	50~60	9~18	10~18	8~18	1.5~20	>2.5
铝铬铁矿	32~50	8~18	12~24	13~20	2~12	>2.5
	32~42	16~22	12~17	14~23	2~8	<2.5
富铬尖晶石	32~38	10~16	12~22	20~27	2~11	>2.5
	32~42	14~21	14~21	20~27	3~8	<2.5

实际工作中将铬尖晶矿物统称为铬铁矿。铬铁矿通常呈不规则粒状或致密状集合体出现,颜色为褐—黑色,具有金属光泽,面上有绿色或者黄色斑点或者条纹,密度 $4.3 \sim 4.8 \text{g/cm}^3$,硬度 5.5~7.5。

铬铁矿约 60%用于黑色冶金工业,其次用于耐火材料工业(如制铬镁砖……)和化学工业(如生产染料、鞣盐,多种触媒剂电镀料……)。

我国铬铁矿资源较少,生产铬系铁合金所用的铬矿大部分依靠进口,故生产中所用铬矿种类较多。但重庆、吉林等厂的实践表明,在敞口或封闭电炉中,用西藏铬矿,无论是单独使用还是与其他矿搭配使用,冶炼碳素铬铁都是可行的,技术经济指标较好,且可制得 $[\text{C}] < 6\%$ 的产品。

2) 铬铁矿的矿物结构和分类

按照矿石的外观和物理性能分类,铁合金生产使用的铬矿有块矿、易碎矿和粉矿。粉矿包括精矿和块矿的筛下物。块矿用于埋弧电炉生产高碳铬铁和一步法硅铬合金,其铬铁比高。 Cr_2O_3 含量高的易碎矿和精矿主要用于生产低碳铬铁。

自然界铬总是与铁共生形成铬铁尖晶石($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$),其矿物学名称是铬铁矿。铬矿多存在于超基性岩中,与橄榄石共生。铬矿中的脉石主要有:镁橄榄石($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、蛇纹石、绿泥石、滑石、白云石等。铬铁矿属等轴晶系,结晶多呈灰黑色或紫黑色。按单晶的几何尺寸分类可分为巨粒晶粒结构($>10\text{mm}$)、粗粒晶粒结构($5 \sim 10\text{mm}$)、细粒晶粒结构(0.11mm)、显微晶粒结构($0.005 \sim 0.1\text{mm}$)和显微隐晶结构($<0.005\text{mm}$)等几种。自然界多见致密块状、团状、网状、粒状、带状结构和均匀浸染结构。

铬铁矿按其硬度、粒度可分为:坚硬矿(块矿)、松软矿、粉矿。

按其结构特性可分为:致密矿(含铬尖晶石 $>90\%$)及斑晶矿(又有密、中、稀斑晶矿之分,含铬尖晶石量依次为 $80\% \sim 90\%$, $50\% \sim 80\%$, $<50\%$)。

按其胶结物类型可分为:含硅胶结物(SiO_2 和 P 含量高),含铁胶结构物(铁的氧化物含量高,而 P 少且主要集中在碳酸盐、磷酸盐、磷灰石中)和含镁胶结物(MgO 含量高)的铬矿。

按其品位,目前一般将含 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 35\%$ 的铬矿称为贫矿。

此外,还有如下共生矿:蛇纹石($\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$)和碳酸盐,其量波动于 $5\% \sim 40\%$ (平均 $8\% \sim 15\%$); $\text{Fe}(\text{OH})_3$;有橄榄石、石英、水镁石、绿泥石及锰(MnO)、镍(NiO)、钴(CoO)、钒(V_2O_5)、钛、铜等。

3) 铬铁矿的成分

铬铁矿的成分变化比较复杂,铬、铁、铝可以相互同类质同象置换,铁常被镁所置换。因此,铬尖晶石类矿物多是由铬、铝、铁的三价氧化物和镁、铁的二价氧化物等组分组成的化合物,其矿物结构式为: $(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_{16}(\text{Mg}, \text{Fe})_8\text{O}_{32}$,化学式为 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 或 AB_2O_4 。

我国常用铬铁矿及世界主要铬矿的化学成分示于表 2-2。

表 2-2 铬尖晶石的成分和结构

产 地	成 分 / %						结构式	晶粒度/mm
	Cr_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO		
印度	60.29	0.48	0.04	10.89	9.49	17.70	$(\text{Cr}_{12.9}\text{Al}_{3.0}\text{Fe}_{0.1})_{16}$ $(\text{Mg}_{4.1}\text{Fe}_{3.8})_8\text{O}_{32}$	0.02~2.50
菲律宾	55.24	0.69	0.18	11.16	11.18	19.24	$(\text{Cr}_{11.9}\text{Al}_{3.6}\text{Fe}_{0.5})_{16}$ $(\text{Mg}_{4.1}\text{Fe}_{3.8})_8\text{O}_{32}$	<0.1
阿尔巴尼亚	56.68	1.29	0.47	14.89	9.38	15.03	$(\text{Cr}_{12.2}\text{Al}_{3.0}\text{Fe}_{0.8})_{16}$ $(\text{Mg}_{5.4}\text{Fe}_{2.6})_8\text{O}_{32}$	3~5
伊朗	58.64	0.82	0.54	14.31	8.76	13.48	$(\text{Cr}_{12.7}\text{Al}_{2.8}\text{Fe}_{0.5})_{16}$ $(\text{Mg}_{5.5}\text{Fe}_{2.5})_8\text{O}_{32}$	约 1
中国西藏	52.79	0.83	0.73	15.41	14.98	13.15	$(\text{Cr}_{10.8}\text{Al}_{4.6}\text{Fe}_{0.6})_{16}$ $(\text{Mg}_{5.8}\text{Fe}_{2.2})_8\text{O}_{32}$	约 1
南非	47.50	0.37	0.05	9.70	14.90	18.78	$(\text{Cr}_{9.63}\text{Al}_{4.66}\text{Fe}_{1.55}^{3+} + \text{Fe}_{0.08}^{2+}$ $\text{Ti}_{0.98})_{16}(\text{Mg}_{3.88}\text{Fe}_{4.12})_8\text{O}_{32}$	0.1~0.5

2.2 技术条件

参照有关铁合金厂现行生产操作规程,择其有代表性的指标将铬铁矿的技术条件示于表 2-3。

表 2-3

生产设备或方法	生产品种	化学成分%							块度或粒度	备注
		Cr ₂ O ₃	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\Sigma\text{FeO}}$	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S		
		>	>	<	<	<	<	<		
大型还原电炉 (≥9000kV·A)	Cr65C7.5	40	2				0.07	0.05	<60mm	入炉要求
小型还原电炉 [<9000kV·A 如3600~ 6300kV·A]	Cr65C7.5	35	2		15		0.05	0.07	<600mm (其中粉 矿<30%)	入炉要求
精炼电炉 (<3000kV·A)	Cr65C3.0	40	2							
	Cr65C0.25	40	2	12					<50mm	入炉要求
	Cr65C0.06	40	2		5		0.03	0.05		
湿法冶金	JCr99-A	38	2	12	10				<180 目的 占 80%以上	工艺操 作要求

注:进厂块度应<300mm。

铬铁矿的质量,对所产铬铁的质量(如 Cr、Fe、C、Si、P 和 S 之含量)和各项冶炼技术经济指标(如铬的回收率、单位电耗,其他原材料耗用量,生产率、成本等)都有极大影响。

1) 化学成分

(1) Cr₂O₃ %

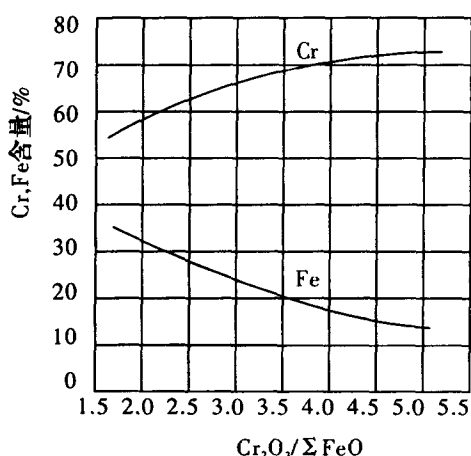
含 Cr₂O₃ 量是铬铁矿的主要技术经济指标。Cr₂O₃ %含量高则从铬铁矿中还原出来的 Cr 就多,产量高,电能及原材料消耗低。尽管含 35%Cr₂O₃ 的铬矿电炉已可用,但为了获得较好的技术经济指标,还是希望矿石中含 Cr₂O₃>40%。当然,愈高愈好。

(2) $\Sigma\% \text{FeO} \%$ 及 $\frac{\% \text{Cr}_2\text{O}_3}{\Sigma\% \text{FeO}}$

Fe₂O₃ 密度 2.87g/cm³, 1560℃分解。FeO 的密度 5.78g/cm³, 熔点 1420℃。

矿石中铁的氧化物先于 Cr₂O₃ 还原,并且几乎全被还原进入合金,直接影响到合金的含 Cr 量。故要求铬铁矿有一定的铬铁比 $\frac{\% \text{Cr}_2\text{O}_3}{\Sigma\% \text{FeO}}$ 。式中 %Cr₂O₃ 是矿石中 Cr₂O₃ 含量, $\Sigma\% \text{FeO}$ 是矿石中 FeO 的总含量, $\Sigma\% \text{FeO} = \text{FeO}\% + 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 。

铬铁中 Fe%、Cr% 与 $\frac{\% \text{Cr}_2\text{O}_3}{\Sigma\% \text{FeO}}$ 的关系示于图 2-1。


 图 2-1 铬铁成分与矿石中 $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \Sigma \text{FeO}$ 比值的关系

由图可知： $\frac{\% \text{Cr}_2\text{O}_3}{\Sigma \% \text{FeO}} \uparrow$ 时，铬铁中 $[\% \text{Cr}] \uparrow$ 而 $[\% \text{Fe}] \downarrow$ ，为获得 $[\text{Cr}] > 50\%$ 的合金，要求矿石中 $\frac{\% \text{Cr}_2\text{O}_3}{\Sigma \% \text{FeO}} > 2.0 \sim 2.5$ 。

铬铁比也可用 $\frac{\text{Cr}}{\Sigma \text{Fe}}$ 表示。

式中： Cr ——矿石含 Cr 量，%

$$\text{Cr} = \frac{104}{152} \times \% \text{Cr}_2\text{O}_3$$

ΣFe ——矿石含 Fe 量，%

$$\Sigma \text{Fe} = \frac{56}{72} \times \% \text{FeO} \times \frac{112}{160} \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3$$

(3) $\text{P}\%$ 、 $\text{S}\%$

矿石中之 P 、 S 属有害成分，皆可被还原，部分入合金，影响铬合金质量，进而影响合金钢的质量。故要求其值应低。

(4) $\% \text{MgO}$ 、 $\% \text{Al}_2\text{O}_3$

矿石中之 MgO 、 Al_2O_3 都进入炉渣，影响渣的数量、组成和性质。

高熔点的 MgO (密度为 3.66g/cm^3 ，熔点为 2800°C) 和 Al_2O_3 (密度为 3.99g/cm^3 ，熔点为 2050°C) 冶炼时难熔化，入渣后使炉渣熔点升高，黏度增大，于是引起电耗增大，炉渣不易排出， Cr_2O_3 还原困难，渣铁难分离，使 Cr 的回收率降低，生产操作也很困难，故要求 $\text{MgO}\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ 含量应低。

(5) $\text{SiO}_2\%$

SiO_2 (白硅石) 的密度为 2.65g/cm^3 ，熔点为 1710°C ，熔炼精炼铬铁 ($\text{C} < 2\%$) 时，矿石 SiO_2 含量应低些，可降低石灰耗用量，进而降低渣中 Cr 的损失量。而生产碳素铬铁时，矿石中 SiO_2 含量允许高些，这样可减少硅石耗用量，降低渣铁比，同时部分 SiO_2 被还原， Si 入合金。

(6) 脉石

脉石的成分、数量直接影响炉渣的组成、性质和数量。矿石中脉石愈少愈好,高熔点化合物愈少愈好。脉石多,高熔点化合物多,则渣量大、渣性差、耗电多,铬的回收率低。

2) 铬铁矿的冶金性能评价

铬铁生产有碳热还原法和硅热还原法,由于还原剂不同,两种工艺对矿石的还原性和熔化性的要求存在着一定差异。碳热还原法用的铬矿冶金性能可以从矿石还原温度、还原的完善程度、还原速度、还原过程矿石的熔化和成渣性能等几个方面来综合评价。

铬矿熔化性的好坏标志着加热过程中熔化的难易程度。世界铬矿储量最大的国家为哈萨克斯坦和乌克兰。铬矿可分为三类:坚硬难熔、较坚硬难熔、软型易熔铬矿。

矿坚硬,则难破碎到合适的粒度。矿难熔,则生产时耗电多,产量低。故冶炼高碳铬铁、中碳铬铁、低碳铬铁、微碳铬铁等商品铬铁时,均希望用熔化性好(即易熔),还原性好(易还原)的铬铁矿。诚然,生产不同牌号的铬铁应使用不同类型的铬矿。

表 2-4 为一些铬矿石还原熔化性测试数据,表中 T_0 为仅添加石墨还原剂的试样熔化温度; T_1 为试样出现熔化变形的温度; T_2 为试样熔化后高度降低一半的温度; ΔT 为 T_2 与 T_1 之差。

表 2-4 一些铬矿石还原熔化性测试数据/ $^{\circ}\text{C}$

铬矿产地	T_0	T_1	T_2	ΔT
阿尔巴尼亚	1698	1400	1415	15
土耳其	1790	1420	1470	50
印度	1795	1460	1470	10
南非	1790	1440	1450	10
马达加斯加	1605	1480	1560	80
中国西藏	1650	1445	1480	25

铬矿中的铬尖晶石矿物若晶粒大,化学成分中 $\frac{\% \text{MgO}}{\% \text{FeO}}$ 大, MgO 、 Al_2O_3 含量多;脉石的化学组成中若含熔点高的化合物多,则矿石难熔。反之,易熔。

含铁胶结物的铬矿易还原,可与其他铬矿混配使用,这样可以改善混合矿的还原性,并可减轻含 Cr 较低的过热铬铁对炉衬的侵蚀破坏程度。

致密矿,密斑晶矿难熔,不易被还原。

我国某厂将使用的铬矿按熔化性分为三类:难熔矿(中国西藏矿、中国新疆矿、土耳其矿)、中等矿(阿尔巴尼亚矿)和易熔矿(菲律宾矿)。以土耳其、阿尔巴尼亚、中国西藏、中国新疆矿搭配,产出了 $[\text{C}] \leq 8\%$ 的碳素铬铁;以中国新疆、阿尔巴尼亚矿搭配,产出了 $[\text{C}] < 6\%$ 的碳素铬铁。

因生产方法、工艺设备的不同及制取铬铁品种的不同,对铬铁矿的粒度和含铬量的技术要求也不相同。详见表 2-3。

进厂块度过大时,应先行破碎,筛分之后,方可入炉使用。

有资料指出:用高 $\text{MgO}\%$ 块状铬矿 ($>20\text{mm}$) 冶炼碳素铬铁和硅铬合金时电耗增加 $5\%\sim 8\%$ 。一般均要求铬铁矿干燥、洁净。

块度影响炉料的透气性和熔化性。粉料入炉量大,会使料面和炉口的透气性变差。矿石熔化性好、块度小、化料速度快,铬合金中含 C 高;而矿石难熔、块度大、化料速度慢、炉温高,块矿中的 Cr_2O_3 对铬合金中的碳化物能起精炼作用,使合金中 C 含量低。这些因素应根据实际需要全面考虑。

2.3 铬矿资源现状与铬铁生产

铬在地壳中的含量为 0.035% ,虽超过 Cu 、 Ni 、 Co 、 Zn 等金属的丰度,但总体上全球铬资源储量并不丰富,属稀缺资源。据美国矿业局统计,1994 年全世界可供开采的铬矿总储量为 16 亿 t,探明的铬矿总储量为 70 亿 t。2003 年全球已探明的铬矿总储量上升到 75 亿 t,可供开采的铬矿储量为 48 亿 t。世界现有的铬矿储量虽可保证全球百年以上的生产与需求,但分布极不均衡(见图 2-2),主要集中于南部非洲和哈萨克斯坦。南非可供开采的铬矿储量和探明的铬矿储量均居世界第一位,其储量占世界总储量的 60% ;哈萨克斯坦居第二位,占 20% ;津巴布韦居第三位,占 8.8% ;其他铬矿储量较多的国家有印度、芬兰、巴西、土耳其、菲律宾和阿尔巴尼亚等国。

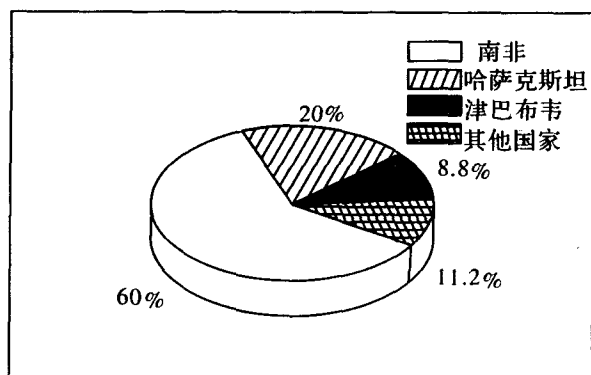
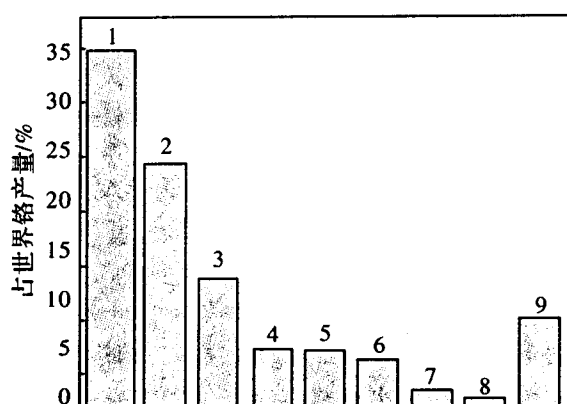


图 2-2 世界铬矿资源分布

世界上铬矿石年产量约 900 万 t,其中南非产量居首,占 35% ;其次为俄罗斯,占 24% ,阿尔巴尼亚占 13% ,菲律宾占 6% ,津巴布韦占 6% ,土耳其占 5% ,芬兰占 2% ;其他国家占 8.84% ,我国仅占 0.16% (见图 2-3)。除少数国家生产富铬铁矿外,大多数国家仍以开采 Cr_2O_3 低于 20% 的贫铬铁矿为主。

我国的铬矿资源不但十分匮乏,而且矿石质量较差,除极少数矿床铬矿含 Cr_2O_3 40% ,铬铁比大于 2.5 之外,多数矿床铬矿 Cr_2O_3 含量与铬铁比均很低,铬矿的产量和质量远远满足不了国内的需要。

截至 1994 年底,全国累计探明铬矿石储量 1320.5 万 t,矿产地 56 处,保有矿石储量 1121.8 万 t。保有储量主要分布于西藏(占全国总保有储量 39.8%)、新疆(占全国总保有储量的 16.1%)、内蒙古(占全国总保有储量的 15.5%)和甘肃(占全国总保有储量的



1-南非;2-威尼斯;3-阿尔巴尼亚;4-津巴布韦;
5-菲律宾;6-土耳其;7-芬兰;8-中国;9-其他

图 2-3 世界各国铬铁矿石产能对比

14%),其次为北京、青海和河北(合占全国总储量的 14.3%)等地。

我国目前探明的铬矿石储量占世界总储量的 0.825%,基本上属于贫铬资源国家。我国铬矿资源的基本特点是,矿床规模小、分布零散。在已探明的 56 处矿区中,没有储量在 500 万 t 以上的大型矿区;中型矿区(储量 100 万~500 万 t)只有 3 处,即西藏罗布莎、甘肃大道尔吉和内蒙古贺根山(3756 矿),合计保有储量为 637.8 万 t,占全国保有储量的 56.9%;而绝大部分为小型矿区,合计保有储量为 484.0 万 t,占全国保有储量的 43.1%。截至 2002 年底,我国探明铬矿石储量仅为 567 万 t,其中富矿石为 239 万 t。

根据我国陆壳铬元素的丰度值和探明的铬矿石储量等资料,估算出我国陆壳深 1km 范围内的铬矿石资源潜力为 3100 万 t 左右,相当于 1994 年探明储量的 2.35 倍,这说明我国铬矿资源先天不足。因此,若解决我国对铬矿资源的需求,要依靠国内外“两种资源”的策略方针。

2003 年我国钢产量达到 2.2234 亿 t,按每吨钢消耗铬铁矿石 7.4kg 计算,我国要消耗铬矿石 164.5 万 t,加上 10%的损耗率,2003 年我国冶金消耗和铬矿石应为 181 万 t,而 2003 年我国进口铬矿石就达到 177.91 万 t。

根据我国铬资源潜力,到 2005 年和 2010 年我国铬矿产量将下降 10 万 t,届时需求量为 190 万 t 与 230 万 t,缺口则上升为 180 万 t 和 220 万 t,进口依存度也将分别升至 95%~96%。

我国铬铁工业起步于 1957 年,经过 40 多年的发展,现已实现了生产规模化和产品系列化,工艺技术达到了较高的水平,能充分满足国家对冶金、化工、机械等行业的需求,具备了一定规模的出口能力。

在生产工艺方面,我国铬铁生产企业采用了高碳铬铁电炉大型化(25000kV·A)及封闭回收煤气、硅铬合金摇包降碳、硅铬堆底法生产微碳铬铁、固态真空脱碳法生产超微碳铬铁、纯氧顶吹转炉“以氧代电”生产中碳铬铁等先进技术。在产品方面,加强了新产品的研制开发,增加了铬系低碳、低硫、低磷等精炼产品。