

胡 亮 陈加希 彭建蓉 等编著

铬资源 与先进铬合金

GE ZIYUAN YU XIANJIN GE HEJIN



化学工业出版社

胡亮 陈加希 彭建蓉 闫江峰 李冰 等编著

TG144
H482

铬资源 与先进铬合金

GE ZIYUAN YU XIANJIN GE HEJIN

TG144
H482



化学工业出版社

·北京·

我国铬资源相对贫乏,要实现铬资源开发利用的可持续发展,就要建立安全生产体系以及先进的清洁生产和循环经济产业链。本书对铬资源综合利用与先进铬合金加工技术方面展开了探讨。全书共分四篇,分别为绪论;铬矿选冶技术;高性能与功能化铬合金;清洁生产与劳动保护。较全面系统地阐述了这方面相关的科学技术与工程知识。

本书可供资源、化工、冶金、金属材料加工、环境保护等行业生产、科研、设计、管理人员阅读,亦可供专业院校相关专业教学参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

铬资源与先进铬合金/胡亮,陈加希,彭建蓉等编著. —北京:
化学工业出版社, 2009. 10
ISBN 978-7-122-06647-3

I. 铬… II. ①胡…②陈…③彭… III. ①铬-资源利用
②铬合金-金属加工 IV. TG144

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 159506 号

责任编辑: 杜进祥
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 周 遥

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市市新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 24¼ 字数 659 千字 2010 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究



序

漫漫历史长河，人类奋进在开拓利用资源的生存与发展道路上，丰富的资源拓展了人类生存空间，发展了社会文明。有限的自然资源是人类赖以生存的物质基础，必须合理、节约、有效地加以利用，使人类文明可持续发展。

铬资源是社会经济发展的重要战略物资，冶金、化工及材料加工工业需要大量的铬资源，其产品广泛应用于航空航天、核电站、汽车、造船、建筑、军工、皮革、颜料、医药、日常生活用品等工业与人民生活各个方面。我国铬矿资源储量少，随着国民经济的迅猛发展，需要大量进口，因此探索铬资源的合理布局 and 有效利用具有特别重要的意义。

材料是人类文明的基石，先进材料给产业和社会带来跨时代：如划为铜器时代。时代的突破，催生新技术革命的到来。先进铬合金之于社会进步具有重要作用：铬钢（铸铁）广泛应用于社会生活和建设各个方面，优良的铬钢（铸铁）有助于提高人们的生活质量；高温合金与航空航天发动机的进步密切相关；镍铬合金、钴铬合金不但用作高温合金，也用作耐磨合金、耐蚀合金、金属功能材料；为了得到高导高强度材料，铜铬合金迅速发展，并广泛应用于集成电路、高压输电网、电气化铁路等。铬合金是门类齐全的基础金属材料，但先进铬合金仍具有广阔的发展空间。

创新是社会发展的动力。每种新资源的发现使人类进入更广阔的发展空间；金属冶炼术的发明使人类进入铜器时代、铁器时代；冶金物理化学的逐步建立和发展，使冶炼术由技艺发展为科学，金属冶炼发展成为大规模的冶金工业；材料科学与工程建立使人类到达了先进材料时代。虽然 18 世纪就在坩埚中获得了金属铬，但是铬是难熔金属，其氧化物难以还原，受冶炼温度的限制，难以大规模生产。由于发动机和随后电力工业的发展，冶金工业产生了革命性的发展，产生了电冶金工业。铬冶金工业于 19 世纪在法国完成了电弧炉冶炼基础工作，最终在 20 世纪初得以大规模产业化发展。如今，铬冶金、铬金属材料加工、铬盐生产及相关铬工业要求高层次的工业技术创新，期待资源与能源节约、环境友好型工业技术的发明创造。

环境是人类可持续发展的基本条件，因此，近年来世界各国都在积极致力于环境保护工作。铬工业是资源消耗型工业，必须用全新的理念和方法进行节能减排，保护环境。清洁生产是一种全新的、创造性的思维方式，要求从生产过程到消费过程的全面统筹考虑和控制，从源头削减污染。循环经济则要求铬资源循环利用，提高资源利用率，并且这种循环模式应在企业、区域和社会层次上予以实现。

本书较全面地介绍了铬资源与先进铬合金的工业技术，编排合理，具有系统性、科学性、前沿性、创造性、实用性和可读性，适合铬资源、铬冶金、先进铬合金加工、铬工业环境与劳动保护和其他相关学科工作者参考。

中国工程院院士

戴永年

2009年7月

前 言

自然界物质受能量驱动呈现出一个绚丽多彩、生机勃勃的世界。有机世界经自组织有序化和信息传递诞生了生命,进而产生人类和人类社会。物质资源、能源和信息是人类社会生存和发展的三大要素。人类发展过程中,不断拓展物质资源和能源,不断产生新信息和高效的信息工具,由此人类不断突破时空范围。火带来了光明和热度,原始取火工具的发明是人类加工材料并利用物质资源和能源资源的里程碑。冶金术的发展熔铸了各种金属材料工具,使人类很早就进入了青铜时代、铁器时代。如今,现代冶金和金属材料加工技术已成为新技术革命的基础。

铬是人类发现的重要物质资源,自 1797 年发现以来,其应用领域不断扩大,已深入到工业和人们日常生活的各个方面,包括航空、宇航、汽车、造船、化工、军工、新能源、信息技术、耐磨防腐技术等。20 世纪初由于不锈钢的应用和发展,铬资源的开发利用与钢铁工业一起得到了迅速发展,因此,人们将铬与铁、锰一起划归为黑色金属。铬在地球上成矿量并不多,但在高技术领域,尤其是新材料开发中发挥着重要作用,具有稀有金属的特点,因此有些国家将其归为稀有金属一类。由于铬与镍、钴、铜等有色金属形成性能优良的先进合金,这已超出了黑色金属的范畴,需要在更加广泛的领域开拓先进材料。环境工程中,铬与重金属归为一类,因高价铬具有严重危害性。

物质资源和能源是人类社会赖以生存和发展的基本要素,一切现代文明都是以此为基础的。物质资源开发利用技术水平反映了一个国家生产力发达程度,显示了国家的综合国力。尤其是一些重要的矿物资源,一方面人们十分依赖,不可或缺,另一方面其储量总是有限的,因此,如何合理而有效地利用它们成了人们所面临的重要问题,并随着社会的进步发展,越来越受到重视,已提高到社会可持续发展的战略高度。由于近年来各方面对资源和环境的研究,资源开发与综合利用技术有了飞速发展,并产生了一系列资源合理利用的新理念、新技术、新领域,如产生了绿色化学、清洁生产、环境生态材料、循环经济等。世界铬资源是有限的,我国铬资源尤为缺乏,然而不锈钢工业等又与铬资源利用是密不可分的。最新市场分析表明,铬矿的 60%~80% 用于铬铁生产,10%~25% 用于铬盐生产,其余则用于耐火材料和铸造业,而铬铁的 90% 用于不锈钢和其他先进铬合金生产,以至于 2003 年国际铬发展协会举行的铬国际会议中,主题就是不锈钢。铬资源开发利用技术迫切需要不断强化和提高,这关系到我国经济建设持续发展,关系到高技术领域的健康成长。

材料是社会进步的物质基础和先导,对国民经济和国防建设起着关键的支撑作用。新材料是高技术的重要组成部分,与信息、生命、能源并称为现代文明和社会发展的四大支柱。加强新材料的开发对推动高新技术产业发展、促进传统产业升级换代、增强综合国力具有重要的意义。新材料领域应与时俱进,抓住机遇,迎接挑战,积极开发高性能新材料,提升基础原材料的产品档次,促进我国制造业的快速发展,提高我国新材料产业参与国际市场的竞争力。先进铬合金是重要新材料,本书希望尽力展示其丰富内容,起到抛砖引玉作用。

希望在资源开发和先进材料产业领域有所作为的读者可能会遇到如下一些问题:铬性质用途如何,资源开发中应注意哪些问题,技术情况,高新技术现状及发展趋势等。本书力图在这方面做些有益的工作。由于该领域发展迅速,书中难免存在不足之处,欢迎各位读者提出批评和建议。

本书作者由长期从事冶金、化工、新材料、环境工程、安全生产管理工作和相关科研、生产的专业人员组成。参加编写工作的还有张安福、朱国邦、杨大锦、孟波、蔡晓兰、唐绍

琴等。

承昆明理工大学戴永年院士指导并写序，承云南冶金集团总公司王吉坤教授、谢刚教授指导，在此表示深切的敬意和由衷的感谢！同时非常感谢对本书给予关心和帮助的所有人士，特别感谢化学工业出版社的各位编辑为本书所做的工作。

感谢以下基金给予的支持：昆明市科技局 2008 年云南冶金集团总公司技术中心创新能力建设项目基金（08G 040302）；云南冶金集团总公司博士后科研工作站项目基金；科技部国际科技合作重点项目基金（2009DFB50410）。

编著者

2009 年 7 月

目 录

第一篇 绪论	1
1 铬矿资源开发利用简史	1
1.1 铬的发现及金属铬生产	1
1.2 铬盐化工发展	1
1.3 铬铁生产发展	2
1.4 铬合金材料生产发展	4
2 铬矿资源及分布	6
2.1 铬在地壳中的丰度和分布	6
2.2 铬矿类型	6
2.3 铬矿物理性质及形态特征	8
2.4 铬矿的化学组成与化学结构	9
2.5 铬矿矿床分布及类型	12
2.6 铬矿储量及产量	14
2.7 铬矿消费结构	15
2.8 我国铬矿资源开发利用趋势	15
2.8.1 我国铬矿资源开发利用基础	16
2.8.2 我国铬矿资源的可持续开发利用	17
3 铬及其化合物的理化性质	21
3.1 铬的物理性质	21
3.2 铬的化学性质	22
3.2.1 氧化还原性能	22
3.2.2 酸碱性能	24
3.2.3 配合性能	26
3.2.4 钝化作用	26
3.3 二元铬合金中的金属间充相	27
3.4 铬与非金属的二元化合物	28
参考文献	31
第二篇 铬矿选冶技术	32
4 铬矿的选矿	32
4.1 铬矿的选矿方法	32
4.2 铬矿的工业要求	32
4.3 国内铬矿选矿	33
4.4 国外铬矿选矿	34
4.5 铬铁矿选矿实例	35
4.5.1 南肯皮尔赛矿区顿河铬铁矿选厂(哈萨克)	35
4.5.2 古莱曼矿区选矿厂(土耳其)	38
4.5.3 俄勒冈州底芬斯选矿厂(美国)	39

5 铬铁冶炼	41
5.1 基础理论	41
5.1.1 物理化学原理	41
5.1.2 生产工艺分类	50
5.2 原料的质量要求及处理工作	54
5.2.1 原料的质量要求	54
5.2.2 原料的准备	57
5.2.3 原料的预处理	62
5.3 在高炉和热风化铁炉中冶炼铬铁	73
5.4 高碳铬铁冶炼	76
5.4.1 高碳铬铁牌号及用途	76
5.4.2 高碳铬铁的冶炼工艺与原理	77
5.4.3 埋弧还原电炉	79
5.4.4 高碳铬铁电炉冶炼操作	85
5.4.5 高碳铬铁电炉冶炼配料计算	89
5.4.6 其他冶炼工艺	90
5.5 硅铬合金冶炼	97
5.5.1 硅铬合金牌号及用途	97
5.5.2 硅铬合金冶炼工艺及原理	98
5.5.3 配料计算	104
6 铬铁精炼	106
6.1 中低碳铬铁冶炼	106
6.1.1 中低碳铬铁牌号及用途	106
6.1.2 中低碳铬铁冶炼方法	106
6.1.3 氧气吹炼中低碳铬铁	107
6.1.4 电硅热法冶炼中低碳铬铁	112
6.2 微碳铬铁冶炼	118
6.2.1 微碳铬铁牌号及用途	118
6.2.2 电硅热法冶炼微碳铬铁	118
6.2.3 热兑法冶炼微碳铬铁	124
6.3 真空法冶炼微碳铬铁	132
6.3.1 特种钢冶炼与真空法冶炼工艺	132
6.3.2 真空法微碳铬铁牌号及用途	133
6.3.3 真空法微碳铬铁冶炼原理	133
6.3.4 真空法微碳铬铁冶炼的原料	135
6.3.5 真空法微碳铬铁冶炼设备	136
6.3.6 真空法微碳铬铁冶炼操作	136
6.3.7 固态铬铁的真空精炼	137
7 铬盐生产与金属铬制取	139
7.1 铬酸钠的制取	139
7.1.1 概述	139
7.1.2 传统有钙焙烧工艺	140
7.1.3 无钙焙烧工艺	144

7.1.4	熔盐氧化法	146
7.1.5	碳素铬铁法	147
7.2	氧化铬的制取	148
7.2.1	概述	148
7.2.2	过程原理	148
7.2.3	工艺过程	149
7.3	铬铵矾制取	150
7.3.1	高碳铬铁法	150
7.3.2	硫酸铵循环利用法	151
7.4	金属铬制取	153
7.4.1	金属铬牌号及用途	153
7.4.2	铝热法生产金属铬	153
7.4.3	电解法生产金属铬	156
7.4.4	金属铬提纯	159
7.4.5	金属铬的其他生产方法	159
8	氮化铬铁与铬基中间合金冶炼	163
8.1	氮化铬铁冶炼	163
8.1.1	氮化铬铁牌号及用途	163
8.1.2	氮化铬铁冶炼工艺及原理	163
8.1.3	固态渗氮冶炼操作	164
8.2	中间合金简介	164
8.3	铬钼中间合金	165
8.4	铬锰铁中间合金	166
8.5	铬硼中间合金	167
8.6	铜铬中间合金	168
8.7	其他中间合金	168
	参考文献	169
	第三篇 高性能与功能化铬合金	171
9	铬合金新材料的发展	171
9.1	铬合金发展概况	171
9.2	铬合金的相态	172
9.2.1	固溶体	172
9.2.2	中间相	173
9.3	不锈钢	173
9.4	金属间铬化合物	175
10	高温合金	177
10.1	高温合金的生产发展	177
10.2	高温合金性能特征及其用途	178
10.3	高温合金的分类与牌号	180
10.4	高温合金的成分和组织	182
10.5	高温合金中的第二相	183
10.5.1	过渡金属元素间化合物	183
10.5.2	过渡金属元素与碳、氮、硼形成的间隙相	187

10.6	先进高温合金	189
10.6.1	定向凝固高温合金	189
10.6.2	粉末高温合金	191
10.6.3	金属间化合物	193
10.6.4	铬基高温合金	200
10.7	高温合金的成型和加工	202
10.7.1	熔炼	202
10.7.2	铸造	204
10.7.3	变形加工技术	205
10.7.4	粉末冶金技术	206
10.7.5	热处理	206
11	磁性铬合金	209
11.1	磁性及其分类	209
11.2	软磁不锈钢	210
11.2.1	软磁材料特性要求及分类	210
11.2.2	软磁不锈钢的发展	211
11.2.3	软磁不锈钢研制方法	213
11.2.4	其他软磁铬合金	221
11.3	永磁铬合金	222
11.3.1	永磁材料特性要求	222
11.3.2	α - γ 相变型 FeCrNi 永磁合金	223
11.3.3	α - γ 相变型 FeCoV (Cr) 永磁合金	224
11.3.4	两相分离型 FeCrCo 永磁合金	224
11.3.5	马氏体磁钢	227
11.4	无磁不锈钢	228
12	膨胀铬合金	231
12.1	概述	231
12.1.1	基本概念	231
12.1.2	膨胀合金发展简史	232
12.1.3	膨胀合金分类	232
12.2	Fe-Ni-Cr 系膨胀合金	233
12.2.1	组成和特性	233
12.2.2	生产工艺特点	234
12.3	Fe-Cr 系膨胀合金	235
12.3.1	组成和特性	235
12.3.2	生产工艺特点	236
12.3.3	4J18 和 4J28 合金	236
12.3.4	Cr28NiN 合金	238
12.4	特殊膨胀合金	238
12.4.1	不锈因瓦合金 FeCo54Cr9	238
12.4.2	非铁磁性因瓦合金	240
12.4.3	无磁定膨胀封接合金	241
12.5	膨胀合金应用技术	241

12.5.1	低膨胀(因瓦型)合金	241
12.5.2	定膨胀合金	241
12.5.3	高膨胀合金	242
13	弹性铬合金	244
13.1	概述	244
13.1.1	弹性变形与弹性模量	244
13.1.2	弹性反常与恒弹性合金	245
13.1.3	弹性不完整性	246
13.1.4	弹性合金分类及用途	248
13.2	高弹性铬合金	249
13.2.1	Fe-Ni-Cr 系高弹性合金	249
13.2.2	Co-Ni-Cr-Fe 系高弹性合金	250
13.2.3	Ni-Cr 系高弹性合金	251
13.3	恒弹性铬合金	251
13.3.1	铁磁性恒弹性合金	252
13.3.2	无磁恒弹性合金	255
13.3.3	非晶态恒弹性合金	256
13.3.4	特殊性能恒弹性合金	256
14	医用铬合金	259
14.1	生物医学对材料的要求	259
14.2	医用不锈钢	259
14.2.1	发展概况	259
14.2.2	医用不锈钢种类	260
14.2.3	不锈钢植入物生物相容性与稳定性	260
14.2.4	医用不锈钢表面改性	261
14.2.5	新型医用不锈钢的开发	262
14.3	医用钴铬合金	263
15	电性铬合金	265
15.1	导电铬合金	265
15.2	电热铬合金	265
15.2.1	电热铬合金的特点	265
15.2.2	国内外电热合金冶炼方法	266
15.2.3	Ni-Cr 系与 Ni-Cr-Fe 系电热合金	267
15.2.4	Fe-Al-Cr 系电热合金	267
15.2.5	冷加工和热处理工艺对电热合金的影响	268
15.3	电阻铬合金	269
15.3.1	镍铬系精密电阻合金	269
15.3.2	铁铬铝系精密电阻合金	270
15.3.3	应变电阻合金	270
15.4	热电偶铬合金	270
16	抗菌不锈钢	272
16.1	抗菌材料的发展概况	272
16.2	表面改性抗菌不锈钢	273

16.3	加铜抗菌不锈钢	273
16.4	加银抗菌不锈钢	274
16.5	其他抗菌不锈钢	275
16.6	国内抗菌金属材料的开发状况	276
17	耐磨铬合金	277
17.1	磨损与耐磨合金	277
17.2	耐磨铬铸铁	278
17.3	铬合金耐磨钢	278
17.3.1	低合金耐磨钢	279
17.3.2	中铬合金耐磨钢	280
17.3.3	高铬合金耐磨钢	280
17.3.4	高合金耐热耐磨钢	280
17.4	钴铬耐磨合金	281
18	耐蚀铬合金	282
18.1	腐蚀与耐蚀合金	282
18.2	Ni-Cr 耐蚀合金	283
18.3	Ni-Fe-Cr 耐蚀合金	285
19	铜铬合金	288
19.1	铜铬合金的发明	288
19.2	CuCr 系合金理论基础	288
19.2.1	CuCr 二元合金相和相图	288
19.2.2	CuCr 二元合金的凝固特点	290
19.2.3	高性能 CuCr 系合金的设计	291
19.3	CuCr 系合金的热处理特点	297
19.3.1	铬青铜的热处理特点	297
19.3.2	高铬铜合金的热处理特点	298
19.4	CuCr 系合金的制备技术	298
19.4.1	常规熔炼技术	298
19.4.2	快速凝固技术	300
19.4.3	熔渗制备技术	302
19.4.4	粉末烧结技术	303
19.4.5	电弧熔炼技术	304
19.4.6	原位复合技术	304
19.4.7	其他制备技术	307
19.5	CuCr 系合金的应用	307
19.5.1	电接触材料特性和分类	308
19.5.2	电阻焊和电接触加热表面硬化	309
19.5.3	电器开关触头	310
19.5.4	集成电路引线框架	311
19.5.5	电气化铁路接触线	312
20	生态材料	313
20.1	概述	313
20.2	生态材料的产生	313

20.3	生态材料的研究内容	314
20.4	铬合金生态材料	316
20.4.1	金属材料的生态化改造	316
20.4.2	金属材料添加元素无毒无害化	317
20.4.3	与环境协调的金属材料强化	318
20.4.4	高性能长寿命金属材料	319
20.4.5	金属材料废料的综合利用	319
	参考文献	324
第四篇	清洁生产与劳动保护	326
21	现代铬工业的基本要求	326
21.1	可持续发展的现代工业	326
21.2	铬工业环境污染及其控制标准	328
21.3	铬工业节能减排与清洁生产标准	331
22	环境治理	333
22.1	废气治理	333
22.1.1	全封闭还原电炉煤气净化	333
22.1.2	半封闭还原电炉烟气净化	333
22.1.3	焙烧窑(炉)烟气净化	334
22.1.4	金属铬熔炼炉废气净化	335
22.2	废水治理	335
22.2.1	冷却水的循环利用	335
22.2.2	煤气洗涤水的治理	335
22.2.3	金属铬生产中含铬废水(液)的治理	336
22.3	废渣治理	339
23	节能技术	342
23.1	概述	342
23.1.1	节能的定义	342
23.1.2	节能的意义	342
23.1.3	节能的内容	343
23.2	节能基本原理及方法	343
23.2.1	节能的基本原理	343
23.2.2	节能技术的分析评价方法	346
23.2.3	节能的方法及措施	350
23.3	工业炉窑节能技术	351
23.3.1	炉窑类型	351
23.3.2	炉窑用能分析	352
23.3.3	炉窑节能措施	352
23.4	余热回收技术	353
23.4.1	余热资源	353
23.4.2	余热利用的途径	354
23.4.3	高温烟气的冷却与余热利用	354
23.5	铬铁电炉生产节能技术	355
23.5.1	电炉生产节能	355
23.5.2	能源回收利用	356
23.5.3	应用计算机	356

23.6 转炉吹炼铬铁的节能技术.....	356
23.6.1 减少铬的氧化、降低消耗.....	356
23.6.2 充分利用转炉渣的热能.....	357
23.6.3 充分利用转炉煤气的热能.....	357
23.7 发展清洁生产新工艺.....	357
24 安全生产技术与职业卫生.....	359
24.1 危险品与防火、防爆技术.....	359
24.1.1 危险品的分类和管理.....	359
24.1.2 防火、防爆技术.....	360
24.2 金属冶炼及热加工安全技术.....	361
24.2.1 金属冶炼安全技术.....	361
24.2.2 铸造安全技术.....	366
24.2.3 锻造安全技术.....	368
24.2.4 热处理安全技术.....	369
24.3 职业卫生.....	369
24.3.1 铬对人体的毒害作用.....	369
24.3.2 铬中毒的预防.....	370
24.3.3 其他职业性危害的预防.....	373
参考文献.....	374

第一篇 绪 论

1 铬矿资源开发利用简史

1.1 铬的发现及金属铬生产

铬属于化学元素周期表第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年法国化学家沃克林(L. N. 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。他用碳酸钾分解铬铅矿,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年克拉普罗特(W. H. Klaproth)也制得金属形态的铬。同年发现了铬铁矿。由于铬与碳亲和力强,很难制得无碳金属铬。1854年本生(W. Bunsen)报道电解氯化铬水溶液制得电解铬。早在1856年由德维尔(S. C. Deville)、弗雷迈(E. C. Fremy)和沃勒(F. Wöhler)等用钠、铝和锌还原氯化铬制取纯铬。戈尔德施米特(H. 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。1905年卡尔弗特(H. R. Carveth)和柯里(B. E. Curry)报道电解铬-铈-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。美国矿务局经十年的研究,于1946~1950年间多次报道电解铬-铈-矾水溶液生产电解铬的生产工艺。1932年范·阿克耳(A. E. Van 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20世纪60年代初的半工业试验基础上建成了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-铈-矾水溶液电解法生产电解铬。

1.2 铬盐化工发展

生产铬酸盐的工艺始于1816年,在坩埚中用硝酸钾高温氧化分解铬铁矿制得了铬酸钾。稍后进行了改进,用钾碱(K_2CO_3)代替硝酸钾,在反焰窑内氧化焙烧铬铁矿。后在铬铁矿与钾碱的混合物中加入石灰,形成了至今所普遍采用的添加石灰质填充料的焙烧方法。

1840年法国化学家舍克林研究了氧化焙烧铬铁矿与石灰混合物的方法,先制得铬酸钙,然后用硫酸使铬酸钙转变成重铬酸钙,再复分解法制取重铬酸钠(又称红矾钠)及重铬酸钾。

19世纪后期,随着纯碱产量的增长、价格的降低,重铬酸钾及铬酸钾被相应的钠盐所代替,铬盐生产工艺日趋完善,原则流程一直保留至今。

焙烧设备也由手工操作的反焰窑,逐步经旋盘窑及环形窑发展为至今仍普遍采用的回转窑。为克服单一石灰填充料的结窑缺点,工艺上也从单一填充料,发展成为白云石加石灰石及返渣的复合填充料,统称有钙焙烧。

由于有钙焙烧产渣量大,并且渣中含有水不溶性的铬酸钙,难以解毒处理,污染环境极为严重。目前国外大部分铬盐生产大国已用无钙焙烧工艺取代了传统的有钙焙烧工艺。无钙焙烧用经过分选的铬渣和不尽相同的促进剂作填充料,基本不产生铬酸钙,炉料中有效成分总铬得以提高,产量、能耗、生产成本、产渣量等技术经济指标明显优于有钙焙烧工艺,已成为铬盐生产的主要发展趋势。

1816年英国库兹制得铬酸铅等颜料。后来人们发现铬离子具有特殊的着色能力,广泛作

为着色剂添加于玻璃、陶瓷、搪瓷、涂料、水泥中。用铬化合物的媒染法始于1820年,1858年发明了铬鞣法,两者都是铬配位化学的重要发现。镀铬工艺则开始于1926年。铬酰化合物发现于1824年,亚铬化合物发现于1844年,第一个铬金属有机化合物分离于1919年,羰基铬则首次合成于1927年。铬对于生物体的重要性是五十多年前由Schwarz确立的。1957年从猪肾中分离出一种称为“葡萄糖耐量因子(glucose tolerance factor, GTF)”的活性物质。1959年确定铬是GTF分子中的关键性物质。随后人们制备了多种含铬生物活性物质,如三皮考啉酸铬、三烟酸铬等。耐火材料是为高温技术服务的无机非金属材料,与冶金工业,尤其是钢铁工业发展有着密切的关系。约自1896年起用铬砖隔离开炼钢平炉镁砂炉底、镁砖墙和硅砖炉顶,使相互不直接接触。镁砂-铬矿配合的耐火材料比二端元材料优越,高温体积稳定性好,对温度急变不敏感,高温强度大;同时,由于它们的化学性质呈碱性,被迅速地推广应用。各种成分的含铬碱性耐火材料,已有镁铬质、铬镁质、电熔铬尖晶石质、镁橄榄石铬质和铬橄榄石质等许多制品。

我国铬盐产品在相当长的时间内全部靠进口,但是随着轻纺工业的发展,对铬盐的需要量日益增长。自1958年起,上海、天津及济南等地开始小规模土法生产重铬酸钠,所用设备为反射炉及敞口蒸发锅,生产工艺十分简陋。1961年上海及天津两地采用回转窑代替反射炉。1963年上海对后处理设备作了改进,采用了双效真空蒸发等设备,初步实现了机械化、密化及半连续化生产,形成了我国特有的铬盐生产模式,从此铬盐生产在全国各地迅速发展起来。特别是1998年后的六年,以红矾钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)计的年产量翻了一番,由1998年的109kt增至2003年的227kt,年平均增幅14%,明显高于国民经济增幅8%~9%。美国铬盐生产长期处于世界领先地位,2000年产量为130kt,而我国当年产量达到150kt,此后我国取代美国成为世界最大的铬盐生产国。

我国铬盐产品从重铬酸钠生产开始,陆续建立了重铬酸钾、铬酐、碱式硫酸铬等的生产。如今,铬盐已成为无机盐主要品种之一,在国民经济各部门中得到广泛应用,如电镀、鞣革、印染、医药、颜料、催化剂、氧化剂、火柴及金属缓蚀剂等。据统计,铬盐与我国10%的商品品种有关。目前我国既是最大的铬盐生产国,又是最大的铬盐消费国。

1.3 铬铁生产发展

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Stordart和Faraday成功地在还原铬矿石时加入铁,制成铬铁合金。1821年贝尔蒂尔(P. 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年弗雷迈(E. C. Fremy)用塔斯马尼亚(Tasmania)铁铬矿,在高炉内冶炼,得到含7%~8%Cr的塔斯马尼亚生铁。1870~1880年间,高炉生产的铬铁含30%~40%Cr、10%~20%C。用电炉取代高炉冶炼高碳铬铁是一个重大进步。穆瓦桑(H. Moissan)对电炉冶炼铁合金做了许多工作,并于1893年发表了在电炉内还原铬矿生产含67%~71%Cr、4%~6%C高碳铬铁的报道。1900年,法国埃鲁(P. L. T. Héroult)将电炉冶炼法转入大规模工业生产。1886年奥德斯杰纳(E. G. 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Goldschmidt用铝热法还原铬矿石,制得了低碳铬铁。贝克特(F. M. Becket)及其合作者从1906年至1940年间,开展硅还原铬矿生产低碳铬铁的工艺。在500kW单相双极电炉(炉产量400kg)至12000kW三相电炉(炉产量10t)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年波伦(R. 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,也称热兑法。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年埃拉斯姆斯(H. Erasmus)取得了真空固态脱碳法生产含C 0.01%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)。

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 10t 氧气顶吹转炉、10t 氧气底吹转炉和 25t CLU (Creusot-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, 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 (15000kW) 熔炼的 SRC 法 (solid-state reduction of chromite, 铬矿固态还原法) 的年产 6 万吨高碳铬铁厂。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 16MV · A 直流电弧等离子炉 (后又扩容为 400MV · 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 万吨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 年间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, 其数量不多、质量不高, 主要产品是高碳铬铁, 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 万吨, 铁合金产量约 17 万吨。其中高炉铁合金约 16 万吨, 而电炉铁合金产量仅 1 万吨左右。

1908~1960 年间, 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 世纪开始, 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。它们不能在高炉中生产, 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 亿吨, 铁合金产量达 560 万吨, 此时电炉铁合金产量和高炉产量各约为 280 万吨。

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 万吨, 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。

中国吉林铁合金厂于 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钢铁设计研究总院共同研制的 6000kW · 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 (1t) 吹炼中碳铬铁。1979 年建成 1 台 2.5t 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 年代间, 除建设或技术改造一批新的 6300kW · A、12500kW · A、16500kW · 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 25000kW · A、30000kW · A、31500kW · A 及 50000kW · A 的大型现代化还原电炉车间。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、