

金属铬冶炼及铬收率的影响因素研究

叶明峰^{1,2}, 师启华^{1,2}, 余 彬^{1,2}, 陈海军^{1,2}

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:研究了攀钢自产高纯三氧化二铬冶炼 98 级金属铬的配料参数和铬收率的影响因素。结果表明:配加的还原剂金属铝会有一部分进入到产物金属铬中,为确保金属铬成分会间接限制铬收率的提高;金属铬冶炼过程较优的参数为单位炉料热量取值为 3 150 kJ/kg、配铝系数为 0.96;添加氧化钙能显著提高铬元素收率,在 CaO/Cr₂O₃ 为 0.125 时,铬收率最高为 89.24%。采用攀钢自产高纯三氧化二铬可以冶炼出含 V 约 0.043% 的 JCr98 级金属铬,可满足下游用户的个性化要求。

关键词:金属铬;三氧化二铬;杂质;收率;分配规律

中图分类号:TF791 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2021)03-0105-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Metal chromium preparation and the factors influencing chromium yield

Ye Mingfeng^{1,2}, Shi Qihua^{1,2}, Yu Bin^{1,2}, Chen Haijun^{1,2}

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In this paper the burden parameters and influencing factors of chromium yield in preparing Grade 98 metal chromium with high purity chromium trioxide were studied. The results showed that part of the added reducing agent metal aluminum will enter the product metal chromium. In order to satisfy with composition requirements for metal chromium, the improvement of chromium yield will be limited indirectly. The optimal parameters of chromium smelting process are as follows: unit charge heat value is 3 150 kJ/kg and aluminum distribution coefficient is 0.96. When CaO/Cr₂O₃ is 0.125, the highest chromium yield of 89.24% can be obtained is. The high-purity chromium trioxide produced by Panzhihua Iron and Steel Co. can be used to smelt JCr98 metal chromium containing 0.043% vanadium, which can meet the personalized requirements of downstream users. The high-purity chromium trioxide produced by Panzhihua Iron and Steel Co. can be used to smelt JCr98 metal chromium containing 0.043% vanadium, which can meet the personalized requirements of downstream users.

Key words: metal chromium, chromium trioxide, impurity, yield, distribution ratio

0 引言

铬是一种重要的战略金属,常用的金属态铬产品有铬铁合金和金属铬两种,其中金属铬是制备高温合金、电热合金、精密合金的重要原料,这些合金

产品最终应用于航空航天高端材料、电器仪表元器件等^[1],因而附加值更高。当前国内外金属铬的主要冶炼方法是配加发热剂的铝热法工艺^[2-3],此工艺中金属铬的常规冶炼原料主要为三氧化二铬、发热

收稿日期:2020-12-05

作者简介:叶明峰(1992—),湖北黄冈人,硕士,工程师,主要从事粉状物料造块及钒铬资源火法冶金方面的研究, E-mail: csuymf@163.com。

剂、铝粉等,在冶炼过程中需要精确调控单位炉料热量和物料配比,来获得最优的工艺参数。

攀钢钒铬渣分离提取获得的铬产品主要为 Cr_2O_3 纯度为 93%~97% 的三氧化二铬^[4-5],为了规模化和增值化利用这种三氧化二铬,故考虑将其通过常规的铝热法冶炼成金属铬。由于市面上的三氧化二铬主要通过铬铁矿盐化焙烧-分离提取获得^[6-7],攀钢生产的三氧化二铬在产品特征上具有纯度、粒度等方面的特殊性^[8],故需要探索利用其作为冶炼金属原料时的基本工艺参数、主要元素分配规律和铬收率的影响因素,为攀钢未来规模化生产金属铬提供试验依据。

1 试验原料、流程及方法

1.1 试验原料及目标产品

主要原料和目标产品的化学成分见表 1,由表 1 可知,试验原料包括氧化铬、铝粉、氯酸钾、氧化钙四种。氧化铬为攀枝花钒厂提供,其中氧化铬中 Cr_2O_3 纯度高(95%~98%),产自攀枝花钒厂钒铬分离生产线,经过干燥后细磨呈粉状,可直接作为金属

铬冶炼原料;试验用还原剂铝粉纯度为 98%,来自攀枝花钒铁车间;试验过程中还加入了一些辅料,用的发热剂氯酸钾为纯试剂(KClO_3 含量为 99.5%),氧化钙为分析纯试剂(CaO 含量为 98%)。目标产品为国标 GB/T 3211—2008 中规定的 JCr98。

1.2 试验流程和方法

金属铬冶炼工艺流程见图 1,金属铬冶炼炉的内衬为内置模具填充镁砂打结后烘干所得镁质耐材。采用铝热法冶炼金属铬包括备料、混料、装炉、点火冶炼等过程,冶炼试验在带有抽风除尘装置的半密闭空间进行,将氧化铬干燥后磨细至-3 mm,每炉次称取 8 kg,并与铝粉、氯酸钾按配铝系数、单位炉料热量等约束条件下的配料参数混匀,再将混合料装入冶炼炉中,在混合料上层加入少量点火剂,点火冶炼后空气冷却 24 h,拆炉获得金属铬和冶炼渣,并分别称重,检测金属铬和渣的主要化学成分,按照公式(1)计算铬冶炼回收率。

$$\text{铬回收率} = \frac{\text{金属铬质量} \times \text{金属铬纯度}}{\text{氧化铬质量} \times \text{氧化铬品位}} \times 100\% \quad (1)$$

表 1 主要原料和目标产品的化学成分
Table 1 Chemical compositions of main raw materials and target products

项目	Cr_2O_3	TFe	SiO_2	V_2O_5	Cr	Cu	Si	P	S	Al
氧化铬	96.85	<0.1	<0.1	0.56				<0.01	0.019	
铝粉								<0.1	0.003	99.70
国标JCr98					≥98	≤0.06	≤0.40	≤0.01	≤0.03	≤0.80

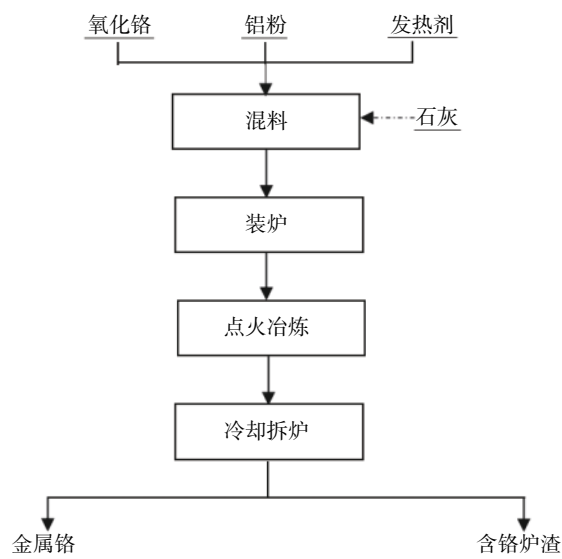


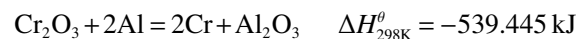
图 1 铝热法冶炼金属铬流程

Fig. 1 Process flow of metal chromium by aluminothermic

2 试验过程及分析

2.1 金属铬冶炼原理

铝热法冶炼金属铬是用铝还原三氧化二铬,其主要化学反应为:



由于还原反应生成主要成分为 Al_2O_3 的高熔点炉渣,三氧化二铬铝热还原自发反应所放出的热量不足,因此必须加入发热剂补充冶炼过程所需热量,维持高温液态熔体在重力作用下向下迁移和热量自动向下蓄积,进一步引发下部料层的反应和促进炉渣和金属的分离。根据已有文献的研究结果^[9],为使冶炼过程中液态金属铬和熔融炉渣能良好分层且合金中气孔、夹渣减少,单位炉料反应热控制在 2 968~3 493 kJ/kg 较为合适。炉料中加入的铝粉除了与三氧化二铬发生反应之外,还存在一个副反

应,即采用氯酸钾作为发热剂时,其反应式如下:



用 Factsage 软件对冶炼所得 Cr₂O₃-Al₂O₃ 二元渣系进行基本的相图绘制和相图分析,见图 2。由图 2 可知,Cr₂O₃ 在渣中会与 Al₂O₃ 形成固溶体,渣中 Cr₂O₃ 含量越高,炉渣熔点逐渐增大,说明保证充足的热量才能使得高熔点的炉渣变为液态。

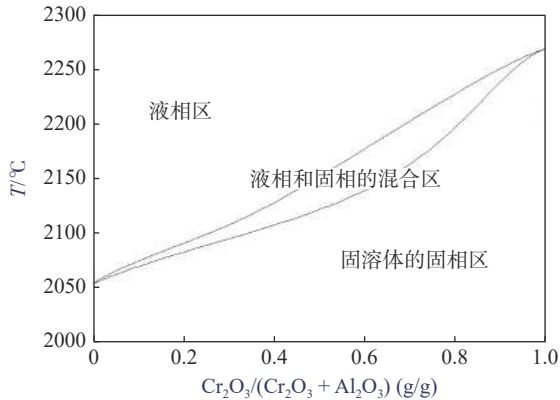


图 2 Cr₂O₃-Al₂O₃ 二元相图
Fig. 2 Phase diagram of Cr₂O₃-Al₂O₃

进一步用 Factsage 软件绘制 Cr₂O₃-Al₂O₃-CaO 三元相图,见图 3,分析可知,随着氧化钙含量的增加,熔渣的液相线温度之间下移,其原因是加入的 CaO 会与 Al₂O₃ 独立相发生反应,生成较低熔点的铝酸钙,使得熔渣液相生成温度降低。

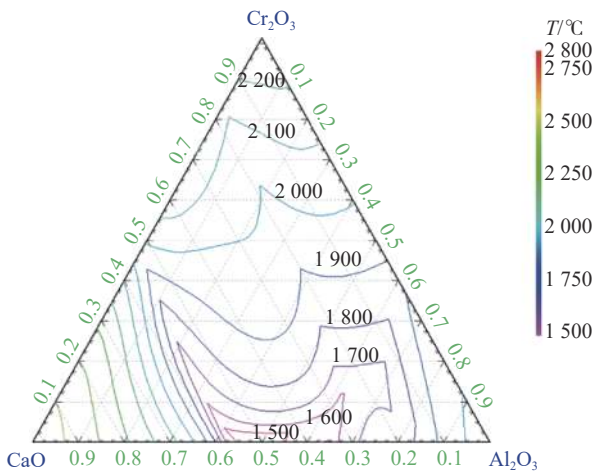


图 3 Cr₂O₃-Al₂O₃-CaO 三元相图
Fig. 3 Phase diagram of Cr₂O₃-Al₂O₃-CaO

2.2 单位炉料热量对元素分配的影响规律

对实际冶炼而言,加入炉内的三氧化二铬不可能全部还原,发热剂氯酸钾的用量需要根据炉料热量需求和实际冶炼效果来调整。根据理论计算和文献^[10-13],控制配铝系数为 1.2,在镁质坩埚中进行了

6 炉次试验,试验结果见图 4。根据图 4 结果可知,单位炉料热量取值为 3 150 kJ/kg 时,铬收率指标为 84.83%,继续增加单位炉料热量,铬收率上升,但是金属中 Al 含量偏高,不能满足 98 级金属铬的成分要求。

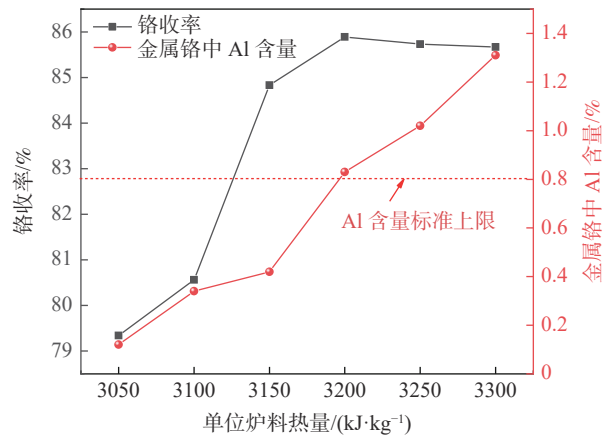


图 4 单位炉料热量对元素分配规律的影响
Fig. 4 Effect of heat per unit charge on element distribution

2.3 配铝系数对元素分配的影响规律

控制单位炉料热量为 3 150 kJ/kg,调整配铝系数,通过 5 炉次优化试验,进一步明确了配铝系数对元素分配规律的影响,见图 5。由图 5 可知,随着配铝系数的增加,铬收率逐渐增加,金属铬中的 Al 含量也在不断增大,为了控制金属铬中 Al 含量,则必须降低配铝系数,也会牺牲一部分铬收率,经过分析比较来看,当配铝系数为 0.96 时,合金成分满足 98 级金属铬的成分要求,但是铬收率仅有 80.06%。

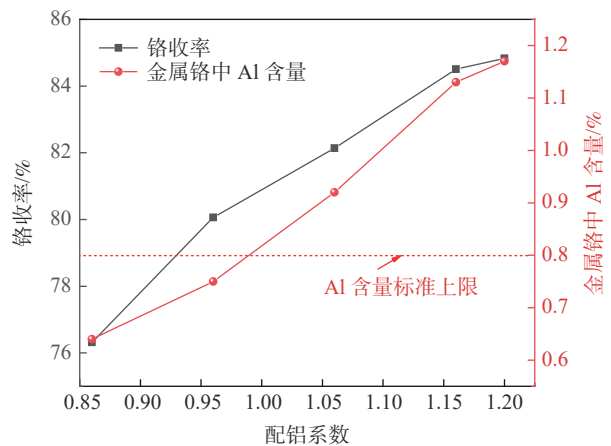


图 5 配铝系数对元素分配规律的影响
Fig. 5 Effect of aluminum addition coefficient on element distribution

2.4 石灰对元素分配规律的影响

通常在冶炼金属铬时不加入石灰,获得的铝铬

渣可以作为优质耐火材料。但是为了提高铬收率，必须要从改善三氧化二铬的还原和合金沉降入手，降低渣中残余铬含量。按照单位炉料热量取值为 3 150 kJ/kg、配铝系数为 0.96 来配料，进一步进行了 3 炉次试验来探索石灰对主要元素分配的影响。向混合料中分别加入不同配比的石灰，在镁砂湿式打结-烘烤获得的镁质坩埚中进行试验，控制入炉料中 $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 值，研究 $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 对元素分配的影响规律，试验结果见图 6，随着 $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的增加，铬收率逐渐增加，在 $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 为 0.125 时，铬收率最高为 89.24%。

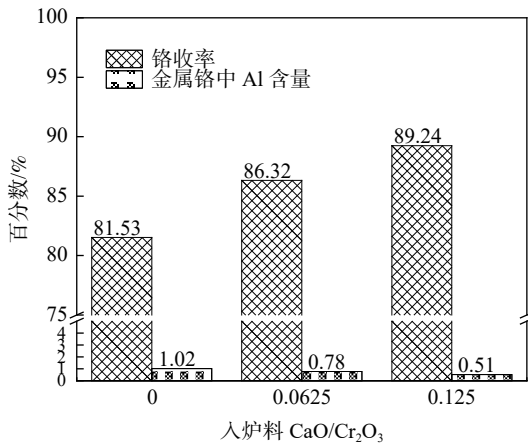


图 6 石灰用量对元素分配规律的影响
Fig. 6 Effect of $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ on element distribution

观察 $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 分别为 0.062 5 和 0.125 时的金属铬冶炼炉次的产物宏观状态(图 7)，可知，经拆炉后，冶炼所得金属饼断面光滑锃亮，无明显夹渣和气孔，表观质量较好。



图 7 $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 分别为 0.062 5 和 0.125 时的冶炼情况
Fig. 7 Smelt products with $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3=0.062 5$ and 0.125

3 石灰对金属铬冶炼的影响

由于渣中 MgO 含量较小($<0.5\%$)，故将 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CaO 作为主要组元，对冶炼炉次铝铬渣(6 组无氧化钙，2 组有氧化钙)成分进行统计并绘制成三

元相图，由图 8 可知，与不添加石灰的炉次相比，加入石灰后且渣中 CaO 含量为 11.02% 时，渣中残余铬元素全部转化为 Cr_2O_3 ，对照图 3 分析可知，加入石灰造渣后渣系熔点降低，而且 CaO 优先与 Al_2O_3 结合，促进金属铬冶炼的主化学反应向右进行，铬收率有明显的提高。

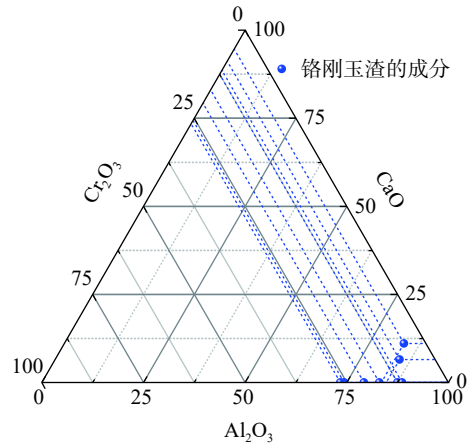
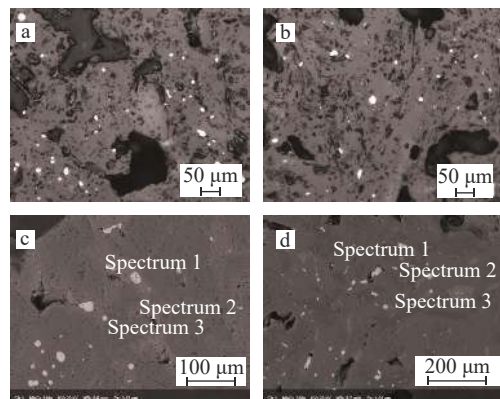


图 8 炉渣成分的三元相图
Fig. 8 Ternary Phase diagram of slag

进一步通过偏光显微镜、扫描电镜和能谱分析了铝铬渣的成分，见图 9 和表 2。由图 9 可知，无钙的铝铬渣中部分物相颜色呈粉红色，而 CaO 含量为 10% 左右的铝铬渣中则基本观察不到粉红色的物相，与高振昕等人^[14]在分析铝铬渣耐火材料时的结论相近。



(a、c 为不含氧化钙的铝铬渣的显微照片；
b、d 为含氧化钙的铝铬渣的显微照片)
图 9 铝铬渣的微观结构分析

Fig. 9 Microstructure of aluminum chromium slag

结合图 9 和表 2 中岩相微区能谱点成分分析结果，可知，无钙的铝铬渣中主要物相为金属铬颗粒、氧化铝、 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 固溶体，大量的铬元素在 $(\text{Al},$

Cr)₂O₃ 固溶体中; CaO 含量为 10% 左右的铝铬渣中主要物相为金属铬颗粒、氧化铝、铝酸钙等物质, 其中少量的铬元素固溶在氧化铝相和铝酸钙相中。

表 2 铝铬渣的点成分分析

Table 2 Compositions of aluminum chromium slag indicated in Figure 9

能谱点	Al	Cr	O	Ca	Na	Si
c-Spectrum1	0.66	93.83				
c-Spectrum2	57.88	1.39	40.74			
c-Spectrum3	46.92	14.67	37.85			
d-Spectrum1	0.65	98.31				
d-Spectrum2	49.86	1.63	39.09	6.77		
d-Spectrum3	36.09	1.20	36.08	28.56	0.59	1.30

进一步对成分合格的 JCr98 级金属铬产品进行成分分析并统计其中的 V 元素含量, 见表 3, 可知, 按照均值算, 产品中 V 元素含量约 0.043%。

参考文献

- [1] Sun Zhaohui, Yang Yangjun. Smelting metal chromium using aluminothermics[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1996, 17(1): 17-21.
(孙朝晖, 杨仰军. 铝热法冶炼金属铬[J]. *钢铁钒钛*, 1996, 17(1): 17-21.)
- [2] Wu Shenchu. Technology for chromium metal production and chrome leach residue processing[J]. *Ferroalloy*, 1992, (6): 35-37.
(吴慎初. 金属铬生产工艺和铬浸出渣治理探讨[J]. *铁合金*, 1992, (6): 35-37.)
- [3] Hu Liang, Chen Jiayi, Peng Jianrong, et al. Chromium resources and advanced chromium metallurgy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
(胡亮, 陈加希, 彭建蓉, 等. 铬资源与先进铬合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.)
- [4] Fu Zibi, Jiang Lin, Li Ming, et al. Simultaneous extraction of vanadium and chromium from vanadium chromium slag by calcification[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(4): 1-6.
(付自碧, 蒋霖, 李明, 等. 钒铬渣钙化同步提取钒和铬[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(4): 1-6.)
- [5] Wang Xuewen, Wang Mingyu, Fu Zibi, et al. Present situation and prospect of vanadium and chromium separation in vanadium slag extraction process[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2017, 38(6): 1-5.
(王学文, 王明玉, 付自碧, 等. 钒渣提钒工艺过程钒铬分离现状及展望[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(6): 1-5.)
- [6] Qi Tianguai. Theory and technology for intensified oxidative roasting of chromite ore[D]. Changsha: Central South University, 2011.
(齐天贵. 铬铁矿强氧化焙烧理论与技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.)
- [7] Huang Zhonglin. The investigation of fundamental and applications of chromium hydroxide[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
(黄中林. 氢氧化铬的基础及应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.)
- [8] Li Caixia. Study on the reparation of chromium hydroxide from vanadium chromium slag[C]//Proceedings of the 26th National Symposium on Ferroalloys. Beijing: Ferroalloy Branch of Chinese Society of Metals, 2018.

表 3 合格金属铬产品的成分分析
Table 3 composition analysis of chromium metal %

炉次	元素成分/%					
	Cr	Al	Si	S	P	V
202001	98.24	0.78	0.038	0.005	0.01	0.031
202002	98.31	0.51	0.025	0.004	0.02	0.045

4 结论

1) 单位炉料热量取值为 3 150 kJ/kg、配铝系数为 0.96 时各项冶炼指标较好, 满足 98 级金属铬的成分要求, 而且产品中 V 元素含量约 0.043%。

2) 混合料中加入石灰进行调渣, 随着 CaO/Cr₂O₃ 的增加, 铬收率逐渐增加, 在 CaO/Cr₂O₃ 为 0.125 时, 铬收率最高为 89.24%。

3) 无钙的铝铬渣中铬元素主要存在 (Al, Cr)₂O₃ 固溶体相中, 铝铬渣中铬元素折合为 Cr₂O₃ 含量高达 15%; 渣中 CaO 含量为 10% 左右的铝铬渣中铬元素含量较少, 折合为 Cr₂O₃ 含量只有 5%, 这些少量的铬元素固溶在氧化铝相和铝酸钙相中。

- (李彩霞. 钒铬渣制备氢氧化铬的研究[C]/第26届全国铁合金学术研讨会论文集. 北京: 中国金属学会铁合金分会, 2018.)
- [9] Guo Shuzhi. Improvement on technology to produce low silicon metallic chromium[J]. *Ferroalloys*, 2013, 5: 1-6.
(郭树志. 改进工艺生产低硅金属铬[J]. *铁合金*, 2013, 5: 1-6.)
- [10] Huang Yadong. Aluminite powder size and “Double-Nine” chromium metal[J]. *Ferroalloys*, 1996, (5): 17-20.
(黄亚东. 铝粉粒度与“双九”金属铬[J]. *铁合金*, 1996, (5): 17-20.)
- [11] Osvaldo Mitsuyuki Cintho, Claudio Parra De Lazzar, José Deodoro Trani Capocchi. Kinetics of the non-isothermal reduction of Cr_2O_3 with aluminium[J]. *ISIJ*, 2004, 44(5): 781-784.
- [12] Holappa L. Toward sustainability in ferroalloys production[C]/The Twelfth International Ferroalloys Congress. Finland: Helsinki, 2010.
- [13] Li Yusuo, Wang Zhiyi, Wang Xuehui. About measures to increase the rate of first class products of metallic chromium with metallothermic process[J]. *Ferroalloys*, 1999, 30(2): 10-13.
(李玉锁, 王志义, 王雪辉. 提高炉外法金属铬一级品率途径的探讨[J]. *铁合金*, 1999, 30(2): 10-13.)
- [14] Gao Zhenxi. Microstructure of refractories[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
(高振昕. 耐火材料显微结构[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.)

编辑 杨冬梅

全球最大的天然金红石矿 Sierra 或将永久关停

2021 年 5 月 19 日, 全球锆钛领先企业伊鲁卡 (Iluka) 宣布, 自新冠疫情爆发后, 由于塞拉 (Sierra) 金红石公司的财务业绩越来越难以为继, 因此提前 6 个月向塞拉利昂当局发出通知, 计划从 2021 年 11 月 19 日起暂停塞拉金红石项目运营。

根据公告, 如果最终塞拉金红石项目停产, 意味着预计 14.5 万 t 的产能将进行大幅度减少, 实际产能将在年底重新评估。

今年 4 月的季度报告中, Iluka 曾明确 Sierra 的运营遭遇严峻挑战, 6 个月的通知期内, Sierra 金红石将考虑实施降本增效措施评估目前矿场运营的可持续性, 与此同时还将主要评估距离 Sierra 采矿作业约不到 30 km 的 Sembehun 新项目的可行性, 且将在通知期内确定有意愿进行下一阶段投资的第三方。一旦上述方案同时得到有利结果, 将会撤回停产通知, 继续运营 Sierra 项目。

Iluka 与塞拉利昂当局的谈判合作议程将决定项目未来, 而根据塞拉利昂的法规, 采矿作业暂停期不能超过两年, 两年内双方如果仍不能达成共识, 将意味着 Sierra 项目的关闭。

据悉, 2016 年 12 月, Iluka 收购了 Sierra 项目, 主要产品是天然金红石, 该公司还生产少量钛铁矿和锆英砂, 当时预计矿山寿命为至少 20 年。而位于附近的 Sembehun 是世界上已知的最大、质量最高的金红石矿床之一。

摘自 https://www.360powder.com/info_details/index/7617.html