

样稿(原文有删减):

# 赤铁粉矿在 $H_2$ 气氛中的闪速还原行为

曲迎霞, 罗勇进, 石邵钦, 张冰

(东北大学 冶金学院, 沈阳, 110819)

**摘要:** 通过高温下的动力学实验对铁粉矿在  $H_2$  气氛中的闪速还原行为进行了研究。采用 XRD、SEM 和金相显微镜对反应后铁粉矿的物相组成和单个粉矿颗粒表面及内部微观形貌的演变规律进行了分析, 采用化学分析法获得了反应后赤铁粉矿的还原度。结果表明: 铁粉矿高温下发生的闪速还原仍然遵循  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$  的逐级还原规律。粉矿颗粒的剖面由未反应核和产物层构成, 符合未反应核模型的描述。采用模型函数配合法得出铁粉矿与  $H_2$  在高温下发生闪速还原反应的限制性环节是界面化学反应, 进一步基于动力学模型计算得到, 闪速还原的表观活化能为 311 kJ/mol。

**关键词:** 赤铁粉矿; 闪速还原; 物相演变; 微观形貌观察; 还原动力学

**中图分类号:** TF 521    **文献标识码:** A    **文章编号:**

## Flash reduction behavior of fine hematite ore in a hydrogen atmosphere

Qu Yingxia, Luo Yongjin, Shi Shaoqin, Zhang Bing

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The flash reduction behavior of hematite ore fines in a hydrogen atmosphere was investigated with the high temperature experiments. The phase composition of the hematite ore and the morphology of individual partially reduced iron ore particles was analyzed by XRD, SEM and optical microscope. The reduction degree was obtained by chemical titration method. It was found that the evolution of iron oxides during the flash reduction process follows the reduction order of  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ . The polished section of the partially reduction iron ore particle is consisted of an unreacted shrinking core and a product layer, which can be depicted with the unreacted shrinking core model. According to the model fitting method, the rate controlling step during the flash smelting reduction process is the interfacial chemical reaction. The apparent

收稿日期: 2018-12-17

基金项目: 大学生创新训练计划项目 (180082)

作者简介: 曲迎霞 (1983-), 女, 副教授, quyx@smm.neu.edu.cn

activation energy is 311 kJ/mol.

**Key words:** hematite ore fines; flash reduction; phase evolution; morphological observation; reduction kinetics

高炉炼铁经过不断的发展，其工艺技术已十分成熟，潜力得以较为充分地发挥，在炼铁领域占据主导地位。但高炉生产依赖的焦煤资源供应不足，加之烧结及焦化工序污染严重，其可持续发展面临巨大挑战。粉矿直接炼铁技术能够摆脱传统炼铁工艺对球团和烧结矿的依赖，充分利用矿石资源，并且能够减少对焦炭的需求，不仅降低能耗和成本，还可以降低钢铁生产对环境的污染。典型的直接应用粉矿的炼铁技术包括：FINEX、HIsarna 及悬浮熔炼等<sup>[1-5]</sup>，其中，HIsarna 和悬浮熔炼可归为闪速炼铁技术范畴。闪速炼铁是将铁粉矿喷入闪速反应炉内，使粉矿在悬浮状态下，高温还原性气氛中迅速地发生还原反应，并被熔化生产铁水。此类技术尚未成熟，尤其是铁粉矿在闪速反应炉内发生的复杂的物理化学变化及反应机理仍不明确。本文通过高温实验研究了赤铁粉矿在高温  $H_2$  气氛中的闪速还原行为，对还原过程中物相组成变化、形貌演变规律以及气-固还原反应展开了分析与讨论，并建立了动力学模型。 $H_2$  作为一种清洁、高效的新型能源，成为 21 世纪钢铁环保生产研究的热点<sup>[6-8]</sup>。采用  $H_2$  作为铁矿石的还原剂，其还原产物为  $H_2O$ ，避免了温室效应气体的大量排出，并且可循环使用。从热力学方面分析， $810^\circ\text{C}$  以上， $H_2$  的还原能力高于  $CO$  的还原能力，有利于还原反应的进行<sup>[9-10]</sup>；从动力学方面分析，无论还原剂  $H_2$  还是产物  $H_2O$ ，其分子半径都较  $CO$  和  $CO_2$  气体分子小很多，因此  $H_2/H_2O$  的扩散能力更强，能够加速还原反应的进行。目前，虽然  $H_2$  资源的生产成本高、储存和运输也有一定的困难，但随着科技的发展、技术的不断进步以及人类社会对环境的要求， $H_2$  的应用有望得到普遍推广。

## 1 实验

### 1.1 实验原料及分析

实验所用到铁粉矿是来自于巴西的赤铁矿精粉，其成分如表 1 所示。主要成分为  $Fe_2O_3$ ，其质量分数为 94.79%，还含有少量的  $SiO_2$ ， $Al_2O_3$  等成分。铁粉矿首先在温度为 413 K 的烘干箱内烘干 3h，然后采用振动筛分机进行筛分，获得所需粒度范围为 53~64  $\mu\text{m}$  的粉矿。采用 Mastersizer2000 全自动激光粒度分析仪对筛分后粉矿粒度进行检测，其粒度分布如图 1 所示。

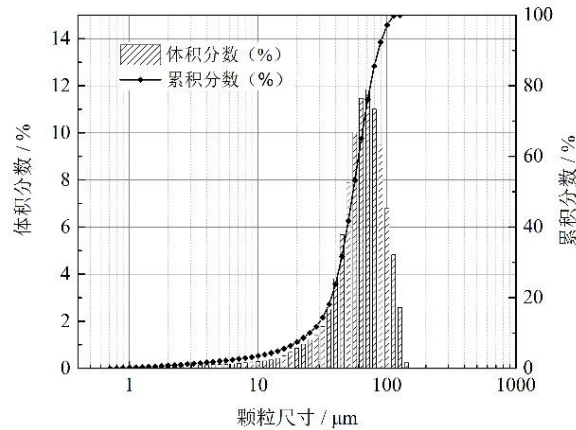


图 1 赤铁矿颗粒粒度分布

Fig 1. Particle size distribution of the hematite ore fines

表 1 铁粉矿的主要成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of iron ore powder (mass fraction)

%

TFe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Rest
66.43	94.79	0.10	2.54	1.52	0.88	0.17

## 1.2 实验设备及方案

本研究采用高温管式滴落炉进行实验，此设备能够模拟粉矿在高温反应器内的闪速还原过程，并且能够追踪单个颗粒的还原行为。实验装置结构示意图如图 2 所示，主要包括三部分：计算机控制系统、高温炉系统和供料系统。设备主体是一个高温管式竖炉，炉内安装一个内径为 100mm 的刚玉管作为反应炉管，炉顶安装一个水冷加料管，炉底安装一个充满惰性气体的接料管，水冷加料管下端到接料管上端形成了一个提供闪速还原的恒温区，其长度为 500mm。

为了研究粉矿在高温下的气-固还原行为，反应温度设置为 1450~1550K，考察的气体成分（体积分数）为 60% $H_2$ +40% $N_2$  和 80% $H_2$ +20% $N_2$ 。加料速率设置为 5g/h，低速加料能够避免粉矿颗粒之间发生碰撞和黏结。气体流量定为 4L/min，通过预实验排除了气体外扩散为限制性环节，并且使得粉矿的最长反应时间在 1~2 s 的范围内。这是因为粉矿在高温下的反应速率非常快，反应时间过长会导致无法检测到还原度随时间的变化趋势。升温阶段通入  $N_2$  保护，当升温达到实验温度，从炉顶通入还原气体。赤铁矿和载气一起通过水冷加料管进入到炉内恒温区，粉矿与  $H_2$  在恒温区内发生快速的还原反应，之后通过接料管落在炉底接料

盘中被收集。反应后的粉矿，采用 X 射线衍射仪（XRD）检测反应过程中的物相变化，采用扫描电子显微镜（SEM）和金相显微镜观察粉矿微观形貌的演变规律，粉矿的还原度由化学滴定法确定。

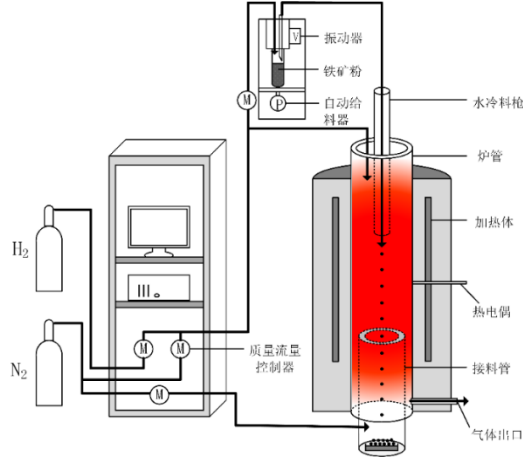


图 2 实验装置示意图

Fig.2 Schematic drawing of the high-temperature drop tube furnace

通过雷诺数的计算可知，当前实验条件下能够保证反应器内的流动处于层流状态，并且符合斯托克斯定律的描述，反应时间则是粉矿颗粒在高温管式滴落炉中自上而下经过还原区域所需要的时间。粉矿颗粒在下落过程中除了受自身重力作用之外，还受到气流对它的作用力，基于牛顿第二定律和斯托克斯定律，反应时间可根据公式(1)和(2)计算得到。

$$m_p \frac{du_p}{dt} = C_D A_p \frac{\rho_g (u_g - u_p)^2}{2} + V_p g (\rho_p - \rho_g) \quad (1)$$

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re} & Re \leq 1 \\ \frac{18.5}{Re^{0.6}} & 1 < Re \leq 500 \end{cases} \quad Re = \frac{\rho_g d_p |u_g - u_p|}{\eta_g} \quad (2)$$

粉矿还原度的计算是根据反应前后粉矿中氧含量的变化得到的，如公式(3)所示，并且可进一步转换成公式(4)：

$$R = \frac{\Delta m_{\text{oxygen}}}{m_{\text{tot-oxygen}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$R = \left( 1 - \frac{w(\text{Fe}^{2+}) + 1.5w(\text{Fe}^{3+})}{1.5w(\text{TFe})} \right) \times 100\% \quad (4)$$

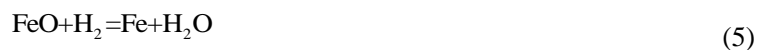
实验采用化学滴定法测得反应后铁粉矿中全铁、金属铁和二价铁质量分数，从而根据式

(4)计算得到样品的还原度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉矿物相演变分析

化学分析法虽然能确定还原后粉矿的还原度,但无法获得铁元素的具体存在形态。因此,采用 XRD 对反应后的粉矿进行了物相分析。由于粉矿在高温下、 $H_2$  气氛中的还原速率非常快,无法获得还原度在 0~26%之间的粉矿。因此,在 27%~100%还原度范围内,选取两个具有不同还原度的样品进行了检测,如图 3 所示。从图中可以看出, $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  和金属铁这四种含铁物相均能检测出来,说明虽然粉矿的粒度是微米级的,但还原仍然遵循  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$  逐级还原的顺序,符合热力学一般规律。图 3(a)给出的是粉矿还原度为 50.3%时的 XRD 图谱分析。单从衍射图谱上可以看出, $Fe_2O_3$  衍射峰非常弱,样品中主要存在的含铁物相为  $FeO$  和金属铁相。经过化学滴定检测得出:全铁含量(质量分数,以下均同)为 76.98%、 $Fe^{3+}$ 含量仅为 13.19%、 $Fe^{2+}$ 含量为 37.63%、金属铁含量为 26.16%。由于  $Fe^{3+}$ 存在于  $Fe_2O_3$  和  $Fe_3O_4$  中且含量小,再结合图谱分析可知样品中  $Fe_2O_3$  和  $Fe_3O_4$  的含量都非常低且  $Fe_2O_3$  的含量要低于  $Fe_3O_4$  的含量。可以判断,在此还原度下发生的主要化学反应是  $FeO$  到  $Fe$  的还原,(如公式(7)所示),同时也存在少量的  $Fe_2O_3$  到  $Fe_3O_4$  及  $Fe_3O_4$  到  $FeO$  的还原反应(如公式(5)和(6)所示)。由于粉矿粒度是在一定范围内分布并不绝对单一,并且除了粒度外,不同的粉矿颗粒具有不同的物性,如:成分和孔隙度。因此,不同粉矿颗粒的反应程度略有不同。图 3(b)是还原度为 82.5%的粉矿的 XRD 图谱分析。从图谱上可以看出,只有  $FeO$  相和金属铁相的衍射峰存在。经过化学滴定检测可以得到:全铁含量为 86.18%、 $Fe^{2+}$ 含量为 22.70%、金属铁含量为 63.56%,可以看出金属铁相已经成为了主相,与还原度为 50.3%的粉矿相比, $Fe_3O_4$  相和  $FeO$  相均减少,逐级还原趋势非常明显。当还原度为 50.3%时,虽然检测出四种含铁物相,但仅从物相分析不能判断这三种还原反应(公式(5)-(7))是否在同一个人粉矿颗粒内同时进行,还需进一步对单个粉矿颗粒的物相进行观察分析。



对于单个粉矿颗粒来说,如果  $Fe_2O_3$  完全被还原至  $FeO$ ,其还原度是 33.3%。当还原度高

于此值，粉矿中只有 FeO 和金属铁相。由 XRD 图谱分析可见，对于多个粉矿颗粒同时发生还原反应的体系，虽然每个粉矿颗粒的反应程度会略有不同，但整体来看当还原度高于 33.3%，主要发生的还原反应还是 FeO 到金属铁的还原。因此，采用化学分析法即可估算粉矿中矿相的演变规律，假设 Fe<sup>3+</sup>以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形态存在，忽略 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相。图 4 给出了化学分析法估算的物相随反应时间的变化规律，还原温度为 1500K，还原气体组成分别为 60% H<sub>2</sub>+40% N<sub>2</sub> 和 80% H<sub>2</sub>+40% N<sub>2</sub>。当 H<sub>2</sub> 的体积分数为 60% 时，随着还原反应的进行，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 迅速减少，FeO 先增多后减少，金属铁相由 20% 迅速增长到 75%，成为主要含铁物相；当 H<sub>2</sub> 的体积分数为 80% 时，不同时刻收集到的粉矿中，主要含铁物相均是金属铁。说明还原速率随着 H<sub>2</sub> 体积分数的增大而加快。

## 2.2 粉矿颗粒微观形貌演变分析

粉矿颗粒在发生气-固还原反应过程中，由于旧组织的破坏和新组织的形成，使得单个颗粒的微观形貌在不断地发生变化。因此，为了更好地了解气-固还原反应机理以及在还原反应过程中影响还原反应速率的因素，研究了粉矿颗粒表面形貌和内部结构的演变规律。

图 5 为在 SEM 下观察到的不同还原度下粉矿颗粒的表面形貌，左图为整个颗粒表面，右图为局部放大图。从图 5(a<sub>1</sub>)和 5(a<sub>2</sub>)可以看出，未反应（还原度为 0%）的粉矿颗粒具有不规则形状，且表面非常致密平滑，即使放大 10000 倍也观察不到孔隙。图 5(b<sub>1</sub>)、5(b<sub>2</sub>)、5(c<sub>1</sub>)和 5(c<sub>2</sub>)为反应后粉矿颗粒表面的微观形貌，还原气体为 60% H<sub>2</sub>+40% N<sub>2</sub>。通过对比可以看出，粉矿颗粒表面随着还原度的升高，而逐渐变得粗糙。这是因为当 H<sub>2</sub> 与粉矿颗粒在高温下接触时，由于 H<sub>2</sub> 具有强扩散性和反应活性，能迅速地与粉矿中的铁氧化物发生反应，将铁氧化物中的氧带走，同时含氧高的铁氧化物相转变为含氧低的铁氧化物相，晶体结构发生了改变，所以粉矿颗粒表面出现了孔隙。最终，粉矿颗粒表面完全被金属铁相覆盖。

图 6 为在金相显微镜下观察到的粉矿颗粒在不同还原度下的剖面结构。反应后的粉矿颗粒由产物层和未反应核组成，结合化学分析和 XRD 分析可知：外层颜色较浅的产物层是金属铁，内部颜色比较深的区域是 FeO。当还原度为 34% 时金属铁产物层只是很薄的一层如图 6(a) 所示，但随着还原度的增大，产物层逐渐增厚，而内部的未反应核逐渐缩小如图 6(b)和 6(c) 所示。图 6(b)中亮白色的小颗粒是导电树脂中的铜颗粒，当所观察的视野范围内有第三相铜出现时，金相显微镜会自动调整曝光帧速率、对比度、亮度等参数，此时铜呈现出亮白色，金属铁为浅灰色，FeO 相呈现出深灰色。

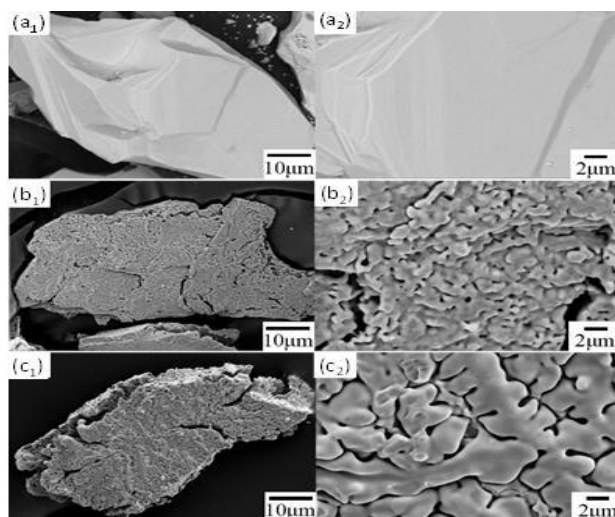


图 5 SEM 观察到的粉矿颗粒的表面微观形貌，还原度分别为：  
 Fig. 5 Surface morphology of iron ore particles with different reduction degree by SEM  
 (a)—0; (b)—27%; (c)—62%

## 2.3 闪速还原动力学分析

图 7 是在不同温度和不同气体浓度下，粉矿还原度随时间的变化趋势。在当前实验条件下，赤铁粉矿在  $H_2$  气氛中，还原反应速率非常快，尤其当温度为 1500K~1550K 时，赤铁粉矿在 2 s 内即可达到 90% 以上还原度（还原度范围：0~100%）。在  $H_2$  体积分数为 60% 的情况下(图 7a)，还原度随着反应时间的增长而升高，在相同的反应时间内，温度每提高 50K，还原度约提高 20%。当实验温度为 1450K、反应时间为 1.6s 时，粉矿的还原度为 70%，当温度为 1500K，在相同的反应时间内，粉矿的还原度升高到 92%，当温度为 1550K 时，在相同的反应时间内，粉矿中的铁氧化物已基本被完全还原。当  $H_2$  体积分数提高到 80% 时（图 7b），相同反应时间内的还原度明显高于  $H_2$  体积分数为 60% 的情况，并且铁粉矿在很短时间内就能还原完全。反应时间为 1.2s 时，铁粉矿在 1450K 的实验温度下能够达到 92% 的还原度，而在 1500K 和 1550K 的实验温度下，还原度均接近 100%。

通过上述金相显微镜和 SEM 的观察结果可知，在发生还原反应时，粉矿颗粒中会形成被产物层包裹着的且不断缩小的未反应核。因此，可以推断  $H_2$  与铁氧化物的还原反应发生在产物层与未反应核中间的界面上。由于粉矿颗粒的粒度非常小（粒度范围 53~64 $\mu\text{m}$ ），在高温下发生还原反应的反应速率极快，因此假设粉矿颗粒的还原符合单界面未反应核模型理论且反应过程中只存在  $Fe_2O_3/Fe$  一个反应界面。以  $H_2$  浓度为 60% 为例，根据模型函数配合法，假设该条件下反应的限制性环节分别是界面化学反应、气体在产物层中的内扩散以及混合控制，并获得三种反应机理下的动力学曲线，如图 8 所示。最终，通过比较动力学曲线的线性关系

系数 ( $r_{ave}$ ) 可判断：界面化学反应是粉矿在  $H_2$  气氛中、1450~1550K 高温下发生还原反应的限制性环节。因此，还原反应的表现反应速率常数可根据公式 (8) 求得。

$$\left[1 - (1-R)^{\frac{1}{3}}\right] = k_c t \quad (6)$$

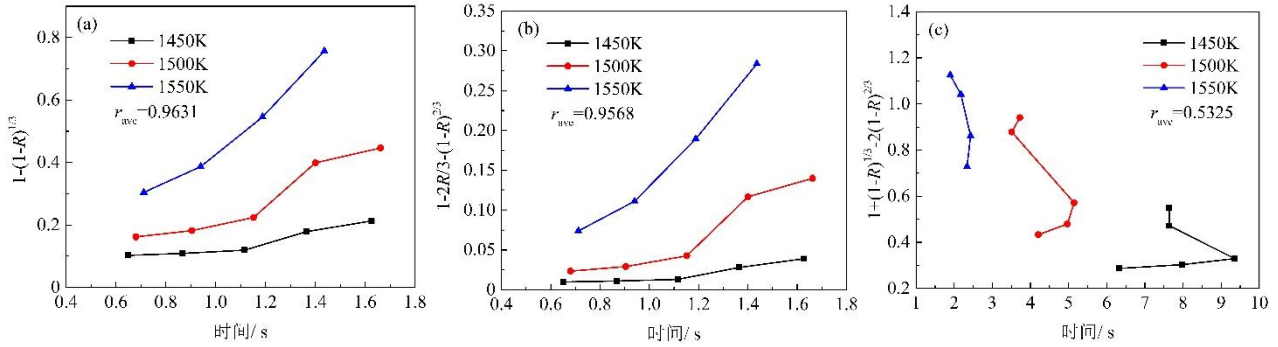


图 8 不同限制性环节下的动力学曲线

Fig.8 Kinetic plots at different rate-controlling step

(a) 化学反应控制；(b) 气体扩散控制；(c) 混合控制

通过最小二乘法获得了还原气体组成为  $60\%H_2+40\%N_2$  时，各温度下的表现反应速率，如图 9(a) 所示。随着反应温度的升高，表现反应速率常数逐渐增大。当还原温度分别为 1450K、1500K 和 1550K 时，表现反应速率常数分别为  $0.12 s^{-1}$ 、 $0.32 s^{-1}$  和  $0.63 s^{-1}$ 。当还原气体组成为  $80\%H_2+20\%N_2$  时，1500K 和 1550K 的温度下，粉矿很快被完全还原，无法测得此温度范围内较为完整的动力学曲线，但可计算得到 1450K 下表现反应速率常数为  $0.38 s^{-1}$ ，是  $H_2$  体积分数为 60%、还原温度为 1450K 下的表现反应速率常数的 3.2 倍。根据 Arrhenius 公式，如公式(9)所示，将  $\ln k_c$  对  $1/T$  作图，通过直线斜率求得还原反应表现活化能为 311 kJ/mol，通过截距求得指前因子为  $1.95 \times 10^{10} s^{-1}$ ，结果如图 9(b) 所示。基于以上分析结果，可以得到粉矿在高温下、 $H_2$  气氛中发生还原反应时，表现反应速率常数与温度的关系式，如公式(10)所示。

$$\ln k_c = \frac{-E_a}{R_g T} + \ln A \quad (7)$$

$$k_c = 1.95 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-311000}{R_g T}\right) \quad (10)$$



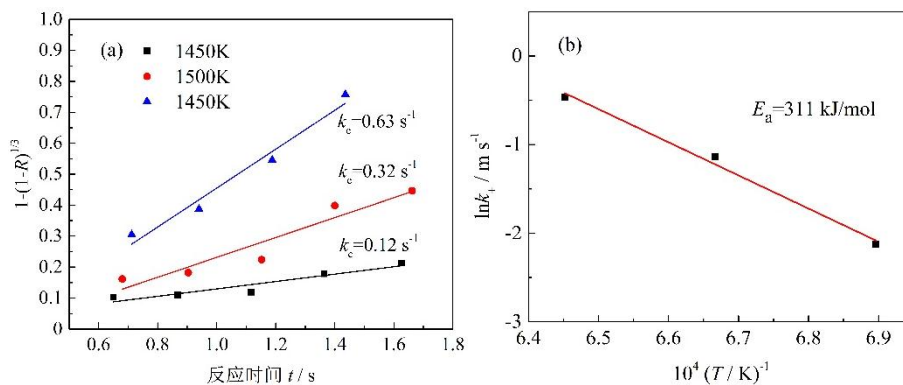


图 9 60% $H_2$ +40% $N_2$  下表观反应速率常数和活化能  
 Fig. 9 Reaction rate constants and activation energy at 60% $H_2$ +40% $N_2$   
 (a)—表观反应速率常数；(b)—活化能

### 3 结论

本文对赤铁粉矿在  $H_2$  气氛中、1450~1550K 高温下的闪速还原行为进行了研究，分析了粉矿还原过程中物相组成的变化规律，观察了粉矿颗粒表面及颗粒内部微观形貌的演变规律，最终对还原过程的动力学机理进行了分析，得到以下结论：

(1) 赤铁粉矿发生闪速还原后的物相分析表明，当还原度较低时，粉矿样品中的主要含铁物相是  $FeO$  和金属铁，但由于每个颗粒的反应程度略有不同，能检测到少量的  $Fe_2O_3$  和  $Fe_3O_4$ ，说明赤铁粉矿的闪速还原仍然遵循  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$  逐级还原的顺序。同时通过物相分析发现， $Fe_2O_3$  相到  $FeO$  相的转变非常快，而  $FeO$  相到金属铁相的转变相对较慢。在当前实验条件下，所测得到的还原过程主要是  $FeO$  到  $Fe$  的还原。

(2) 粉矿表面随着还原度的增大，孔隙逐渐增多，还观察到少量的裂纹存在。通过粉矿颗粒剖面观察，得出随着还原度的增加，粉矿颗粒不断向金属铁相还原，颗粒的未反应核在不断缩小，还原反应发生在逐渐向中心推进的反应界面上，从而可以确定未反应核模型适用于该实验条件下粉矿与  $H_2$  发生的气-固还原反应。

(3) 动力学结果表明粒度为 53~64  $\mu m$  的赤铁粉矿在高温下（1450~1550K）、 $H_2$  气氛中的还原速率非常快，当温度高于 1500K， $H_2$  的体积分数高于 60% 的情况下，可在 2s 内达到 90% 以上的还原度。还原速率随着温度和  $H_2$  的体积分数的升高而显著增大。通过模型函数配合法判断界面化学反应是当前实验条件下闪速还原的限制性环节，基于 Arrhenius 公式和最小二乘法计算得到赤铁粉矿闪速还原的表观活化能为 311 kJ/mol，指前因子为  $1.95 \times 10^{10} s^{-1}$ 。

## 参考文献:

- [1] Zuo H B, Hu Z W, Zhang J. Direct reduction of iron ore by biomass char[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2013, 20(6): 514-521.
- [2] Link J. IRMA—Flowsheet model examples of application[J]. La Revue de Metallurgie, 2009, 106(10): 398-403.
- [3] Pinegar H K, Moats M S, Sohn H Y. Flowsheet development, process simulation and economic feasibility analysis for novel suspension ironmaking technology based on natural gas: Part 1- flowsheet and simulation for ironmaking with reformerless natural gas[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2012, 39(6): 398-408.
- [4] Pinegar H K, Moats M S, Sohn H Y. Flowsheet development, process simulation and economic feasibility analysis for novel suspension ironmaking technology based on natural gas: Part 2- Flowsheet and simulation for ironmaking combined with steam methane reforming[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2013, 40(1): 32-43.
- [5] Pinegar H K, Moats M S, Sohn H Y. Flowsheet development, process simulation and economic feasibility analysis for novel suspension ironmaking technology based on natural gas: Part 3- Economic feasibility analysis[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2013, 40(1): 44-49.
- [6] 姚玺, 郭汉杰, 李永麒等. 氢气在不同还原条件还原磁铁矿的试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(05): 12-16.  
(Yao Xi, Guo Hanjie, Li Yongqi, *et al.* Direct reduction of magnetite under different reducing conditions by hydrogen[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(05): 12-16.)
- [7] Bonalde A, Henriquez A, Manrique M. Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixture as reducing agent[J]. ISIJ International, 2005, 45(9): 1255-1260.
- [8] Meijer K, Guenther C, Dry R J. HIsarna pilot plant project[C] // METEC conference. Dusseldorf. Germany, 2011.
- [9] 韩其勇. 冶金过程动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 156-157.  
(Han Qiyong. Metallurgical kinetics[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 156-157.)
- [10] Rao Y K. Stoichiometry and thermodynamics of metallurgical process [M]. Cambridge: Chambrige University Press, 1985: 607-773.