



CO 气氛下碱土金属氧化物对金属铁析出行为的影响

赵志龙, 唐惠庆*, 张奔, 郭占成

北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083

* E-mail: hqtang@ustb.edu.cn

收稿日期: 2012-04-12; 接受日期: 2012-05-04

国家自然科学基金委与上海宝钢集团公司联合基金重点项目(批准号: 50834007)和国家重点基础研究发展计划(973"计划)项目(批准号: 2012CB720401)资助

摘要 在粉铁矿气基还原过程中, 碱土金属氧化物对颗粒表面金属铁析出行为有很大影响. 本文模拟矿石颗粒表面气固反应条件, 通过原位观察方法, 从微观角度揭示碱土金属氧化物对还原后金属铁析出形态和显微结构演变等的影响. 实验结果表明, 掺入 MgO 对 CO 还原铁氧化物过程起抑制作用, 而 CaO, SrO 和 BaO 起促进作用. 碱土金属氧化物均能改变金属铁的析出形态, 达到抑制铁晶须生长的最低掺入摩尔分数(N_{AO})与掺入阳离子半径($r_{A^{2+}}$)、核外电子层数($n_{A^{2+}}$)有关, 符合 $N_{AO} = 1.3 \times 10^{-5} r_{A^{2+}}^2 \sqrt{n_{A^{2+}}}$ 的关系.

关键词

气基还原
CO 气氛
原位观察
碱土金属氧化物

粉铁矿气基还原时颗粒表面金属铁析出形态有层状晶、多孔型、纤维状晶须 3 种类型^[1~8]. 其中, 层状晶是在 750°C 以下长时间还原下形成的; 多孔型在 850°C 以上形成, 虽可以达到非常高的还原度, 但在高温下还原铁的活性和粉体黏度等都会急剧增加, 促使粉体颗粒黏结; 在 800°C 左右, 粉矿颗粒表面有大量的纤维状晶须生成, 这些铁晶须增加了粉体黏度, 并在很短时间内发生颗粒黏结, 并进一步导致流化床整体黏结失流. 因此, 解析铁氧化物还原过程中金属铁析出形态和显微结构演变过程, 对于粉铁矿气基还原研究有很大意义. Komatina 等人^[2]研究指出造成金属铁析出形态差别的主要原因是由于还原过程中不同扩散条件和成核现象形成. 赵志龙等人^[9]研究发现, 颗粒表面还原形态变化主要取决于 $FeO \rightarrow Fe$ 转变时金属铁的析出速率快慢. 另外, 很多研究者研究了

部分氧化物对气基还原过程的影响^[10~16], 但由于实验设备和方法的差异, 还不能直观地反映出碱土金属氧化物对还原过程的影响, 且尚缺乏对系统规律的研究.

本文模拟铁矿石颗粒表面气固反应体系制备出片状样品, 采用原位观察的方法, 研究碱土金属氧化物对还原后金属铁析出的微观形态演变过程的影响. 使用热重还原, 研究还原过程中矿相结构和还原速率变化等. 从铁氧体中铁、氧原子迁移和金属铁成核、生长机理出发, 揭示出碱土金属氧化物对金属铁析出微观行为的影响规律.

1 实验部分

1.1 实验仪器

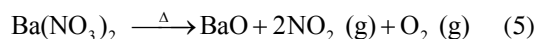
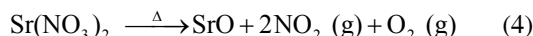
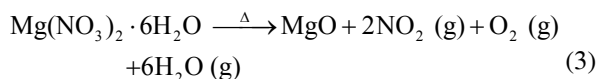
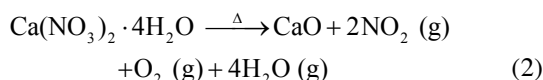
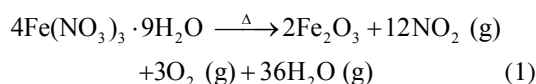
实验主要使用英国 Linkam TS 1500 高温热台和

德国 Zeiss SteREO Discovery.V20 高温体视显微镜进行原位观测, 如图 1 所示. 另配合原位观察, 使用德国 Linseis STA PT 1600 高温高压同步热分析仪进行热重还原分析.

1.2 实验样品制备

使用分析纯 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和去离子水作为原料. 按照一定比例配制 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ (其中 A 为 Mg, Ca, Sr, Ba) 的混合溶液. 在高温下, 将混合溶液喷涂在石英载片 ($\Phi=6\text{ mm}$, $h=1\text{ mm}$) 上, 然后在 1000°C 马弗炉中焙烧 10 min , 然后置于空气中冷却至室温, 得到实验用的样品.

制样原理基于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ 在高温下迅速分解成氧化物 Fe_2O_3 和 AO , 这些氧化物附着于 SiO_2 基片上从而得到片状 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$ 样品. 相关反应如下:



片状 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$ 的特征均在于(如图 2): 长径 D

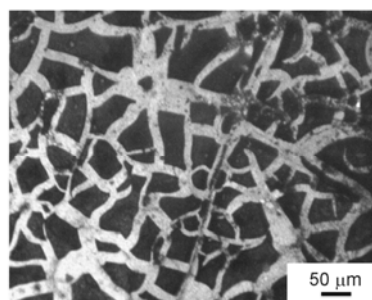


图 2 显微镜下片状样品的形貌特征

约在 $30\sim 150\text{ }\mu\text{m}$, 短径 d 约在 $10\sim 60\text{ }\mu\text{m}$, 厚度 h 在 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 左右.

1.3 实验过程

采用如图 1 实验装置, 将附载有片状 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$ 样品的石英片放置于高温热台中. 设定升温速率为 $60^\circ\text{C}/\text{min}$, 在达到预设还原温度 800°C 时通入还原气体为 $\text{CO}+\text{CO}_2$ (其中 CO 为 $40\text{ mL}/\text{min}$, CO_2 为 $10\text{ mL}/\text{min}$) 30 min , 停止通气后, 以 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至室温. 全部实验过程通过高温体视显微镜在放大 1000 倍下, 以 $1\text{ 张}/\text{s}$ 速率记录成图像. 实验结束后, 还原后样品进行电镜分析.

在同样温度和 CO 气氛浓度下, 取 10 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$ 片状样品进行 TG 还原热分析. 设置升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、压力为 1 atm , 在高纯 N_2 保护下升温至 800°C 时, 恒温 15 min 后切换至还原气体还原 30 min , 停止通入还原气体并切换为高纯 N_2 , 恒温 15 min 后降至室温. 综合原位观察和 TG 分析, 解析碱土金属氧化物对还原过程中颗粒形貌和显微结构演变的作用机理和影响规律.

2 结果与讨论

2.1 同摩尔浓度的碱土金属氧化物对金属铁析出形态的影响

研究 MgO 对 Fe_2O_3 还原的影响, 发现掺入 MgO 质量分数达 2% 时可以有效地改变还原后金属铁的析出形貌(如图 3(a)), 完全消除铁晶须的生成. 由此, 本节将考察掺入相同浓度(摩尔分数为 7.5%) 的碱土金属氧化物对还原过程颗粒形貌的影响.

对比各样品在还原过程中颗粒形貌演变原位观察(如图 3). 掺入等摩尔浓度 CaO 时, 铁晶须生长

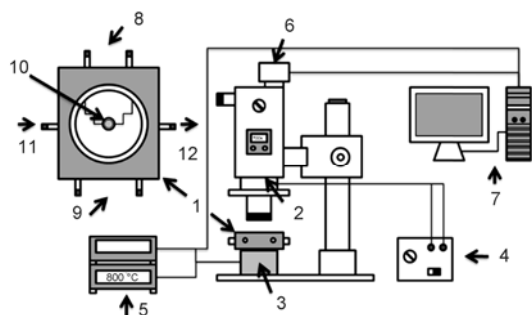


图 1 高温还原原位观察实验装置示意图

1, Hot stage; 2, Stereo microscope; 3, Bottom light source; 4, Top light source; 5, Controller of hot stage; 6, Camera; 7, Control of PC; 8, Control interface of hot stage; 9, Cooling water; 10, Workaround of hot stage; 11, Gas inlet; 12, Gas outlet

较多;而掺入 SrO 和 BaO 时,不到 5 min 就出现繁密的铁晶须生成. 纯 Fe_2O_3 在还原时,铁晶须是在 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 的转变中形成的. 由此看出,掺入 MgO 对 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 转变有很强的抑制作用,总体延缓了金属铁的析出;掺入 CaO 对铁晶须的成核稍有抑制,但对铁晶须的生长起到促进,使得整体反应加快;掺入 SrO 和 BaO 从金属铁析出初期就能加快还原反应速率,促进铁晶须的析出.

对比还原后的 SEM 分析(如图 4),掺入 MgO 的样品还原后金属铁全部以层状晶析出,没有发现可见的铁晶须生长. 而掺入同摩尔浓度的 CaO 时,铁晶

须比纯氧化铁还原时生长数量增加. 掺入 SrO 时,铁晶须数量又有略微增多,且变得繁密. 掺入 BaO 时,铁晶须数量继续增加,且更加繁密. 并且研究发现,从铁晶须外表来看,按添加 CaO, SrO, BaO 的掺入顺序,铁晶须的直径有逐渐细化的趋势.

总体来看,对比掺入等摩尔浓度碱土金属氧化物样品的还原过程,随着掺入氧化物分子量的增加,铁晶须数量是逐渐增加的. 由此表明,同浓度的碱土金属氧化物并不能使金属铁析出形态发生改变. 反而随着氧化物分子量的增加,碱土金属氧化物对铁氧化物还原从抑制逐渐变为促进.

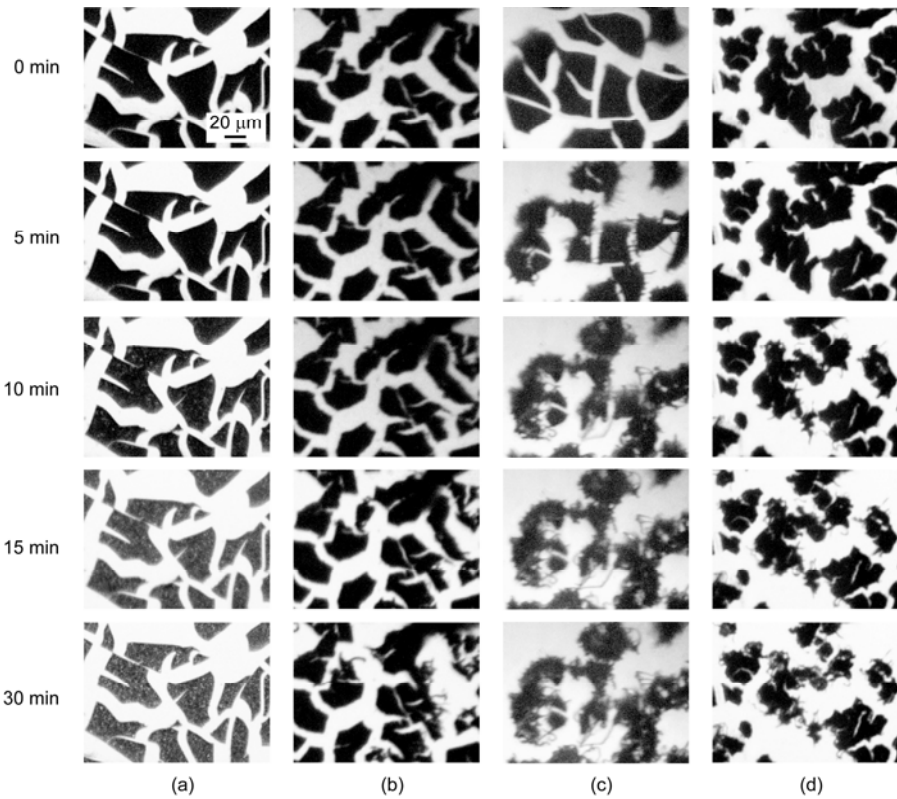


图 3 相同浓度的碱土金属氧化物对金属铁析出形态影响的原位观察(摩尔分数为 7.5%)

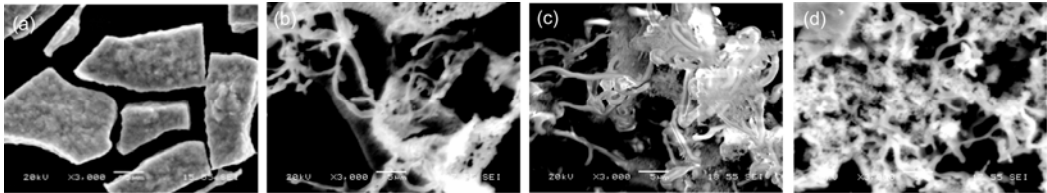


图 4 掺入相同摩尔浓度的碱土金属氧化物还原 30 min 后的 SEM 形貌

(a) MgO; (b) CaO; (c) SrO; (d) BaO

2.2 不同浓度碱土金属氧化物对金属铁析出形态的影响

由上实验表明, 掺入相同浓度氧化物并不是均能有效地改变铁的析出形态, 掺入同浓度的 SrO, BaO 反而更促进铁晶须的生成. 本节考察掺入不同浓度碱土金属氧化物对金属铁析出形态转变的影响.

由原位观察(图 5)和还原后的 SEM 分析(图 6)显示, 掺入质量分数约 2% 的 MgO 时, 还原后金属铁全部以层状晶析出, 有效地抑制铁晶须的成核和生长. 达到同样或相近效果时, 掺入 CaO 的质量增加到 8%,

才没有明显的铁晶须生成. 对于掺入 SrO 和 BaO 来说, 研究发现掺入 SrO 质量在 25% 左右时, 绝大多数还原铁开始以层状晶析出, 基本没有铁晶须的析出; 而掺入 BaO 质量达 50% 时, 才没有明显观测到铁晶须生成.

由此可见, 掺入碱土金属氧化物均可以影响铁晶须的成核和生长, 有效地改变还原后金属铁析出形态, 只是掺入量有较大差别. 并且随着原子序数增大, 需要的最低掺入量也大大增加. 由此推断, 抑制铁晶须生成的氧化物最低掺入量可能和掺入氧化物性质或制备样品的结构有关.

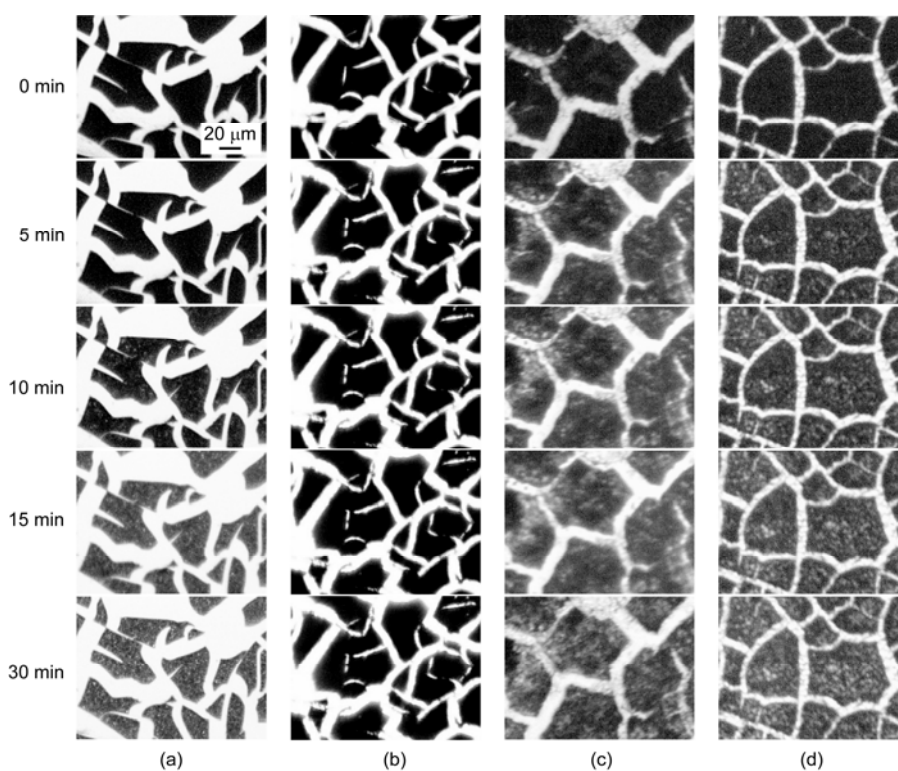


图 5 不同浓度碱土金属氧化物对还原后金属铁析出影响的原位观察(质量分数)

(a) 2 mass%MgO; (b) 8 mass%CaO; (c) 25 mass%SrO; (d) 50 mass%BaO

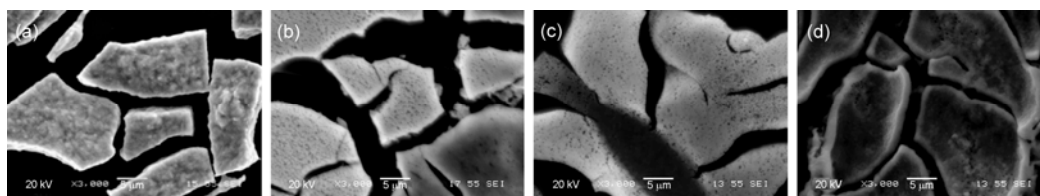


图 6 掺入不同浓度碱土金属氧化物还原后 30 min 后的 SEM 分析

(a) 2 mass%MgO; (b) 8 mass%CaO; (c) 25 mass%SrO; (d) 50 mass%BaO

2.3 碱土金属氧化物对铁氧化物还原速率的影响

由原位观察(图 3 和 5)可以看出, 掺入碱土金属氧化物可以改变还原过程中金属铁的析出形态, 有效地抑制了铁晶须的生成. 由于铁晶须的生长与还原反应速度有关^[9], 为此本节研究掺入相同摩尔浓度碱土金属氧化物对颗粒气/固两相还原动力学的影响.

从各样品热重的还原失重曲线来看(图 7), 碱土金属氧化物对铁氧化物还原过程有显著影响. 从通入气体开始计时(0 时刻峰为还原气体切换所致), 1 min 开始失重. 从热力学角度看, 铁氧化物还原失重的过程主要是失氧的过程, 当 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 完全转变, 失重 3.3%; 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 完全转变时, 失重达 10%; 当 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ 完全还原时, 失重为 30%. 由此将失重率与还原过程中物相结构变化对应, 发现掺入 CaO, SrO, BaO 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 转变过程的影响不明显, 主要的影响区域是在 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 转变中, 而掺入 MgO 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 后期开始抑制还原反应进行.

在 2.2 min 时, 纯 Fe_2O_3 还原进入 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 转变. 和原位观察对应, 此阶段正是铁晶须成核和生长阶段. 掺入 MgO 的样品还原失重速率明显降低(在 3.1 min 开始); 掺入同摩尔浓度的 CaO, SrO, BaO 时, 还原速率逐渐增加. 约 6 min 时, $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 曲线出现拐点, 还原速率突然递减. 此时, 多数 FeO 还原成 Fe , 剩余 FeO 继续还原, 还原速率变得很缓慢. 这是由于 FeO 的还原活化能较高的缘故.

还原 30 min 时整个还原反应仍在继续缓慢进行. 由失重曲线来看, 掺入 MgO 会降低 Fe_2O_3 的还原度, 而掺入等摩尔浓度的 CaO, SrO, BaO 会加快还原, 提高还原度. 根据失重量计算, 还原 30 min 时 Fe_2O_3 的还原度达 87%; 掺入 MgO 后的还原度约 73%; 掺入 CaO 后的还原度达 93%; 掺入 SrO 后的还原度达

93%; 掺入 BaO 后的还原度约 97%.

将热重还原结果和原位观察结合, 可见碱土金属氧化物虽均能抑制铁晶须的生长, 但影响机理并不相同. MgO 的掺入是通过抑制 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 转变、减缓金属铁析出的方式抑制铁晶须成核和生长; 而 CaO, SrO, BaO 的掺入是通过促进 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 转变、促进金属铁析出的方式消除铁晶须的生长.

2.4 碱土金属氧化物对还原后铁析出形态转变的作用机理分析

由原位观察和 TG 还原动力学结果来看, 掺入碱土金属氧化物对铁晶须的析出有明显作用. 对掺入碱土金属氧化物后的氧化铁样品进行 EDS 分析, 以掺入 MgO 为例(如图 8), 可以看出均匀分布的碱土元素改变了样品的 Fe 元素的分布, 减小了铁元素的分布密度. 可以预测, 这样的元素分布是影响铁晶须生长的因素之一.

为了解均匀分布的各元素在样品中的存在形态, 对掺入碱土金属氧化物的 Fe_2O_3 样品进行 XRD 分析.

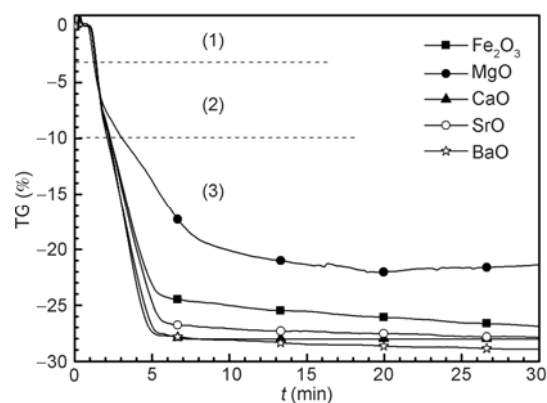


图 7 掺入碱土金属氧化物后 Fe_2O_3 的还原 TG 分析
(a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$; (c) $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$

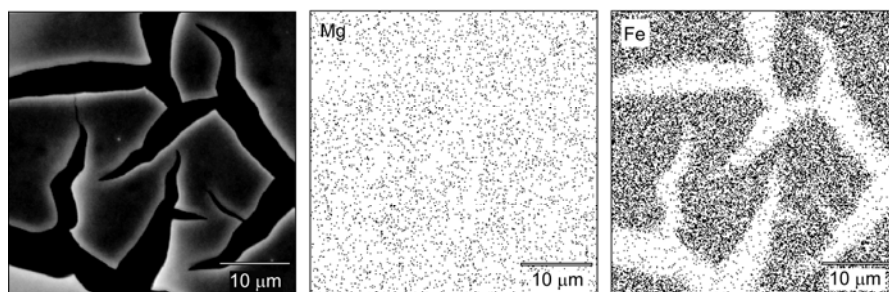


图 8 2 mass% MgO 片状氧化铁的 SEM 形貌和元素面扫描图

如图 9 所示, 掺入各元素样品的 XRD 峰型和 Fe_2O_3 各氧化物对应的铁酸盐很相似, 没有简单的氧化物 Fe_2O_3 , AO 生成. 根据 Schenck 等人^[17]在对 MgO-FeO 系相平衡的研究中, 发现在 1371°C 以下, MgO 和浮氏体互溶. Fukuyama 等人^[18]、Fossdal 等人^[19]、Goto 等人^[20]分别研究了 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ 体系, 证明不同温度下均会形成 $\text{A}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 的. 由此证明, 在 Fe_2O_3 中掺入 AO 后可以均会生成铁酸盐的离子化合物, 正是这种新的结构影响了还原后金属铁的析出形态变化.

以 MgFe_2O_4 为例, 在其尖晶石晶体结构中, O^{2-} 以面心立方最紧密排列, Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 分别填充在 O^{2-} 堆砌形成的骨架中有 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙. 对于 Mg^{2+} 其有效半径(Shannon 半径^[21])为 $r_{\text{Mg}^{2+}} = 65 \text{ pm}$, 而 Ca^{2+} 为 $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$, Fe^{2+} 为 $r_{\text{Fe}^{2+}} = 76 \text{ pm}$, Fe^{3+} 为 $r_{\text{Fe}^{3+}} = 64 \text{ pm}$, Sr^{2+} 为 $r_{\text{Sr}^{2+}} = 113 \text{ pm}$, Ba^{2+} 为 $r_{\text{Ba}^{2+}} = 135 \text{ pm}$. 可见 Mg^{2+} 比 Fe^{2+} 半径稍小, 所以可以进入 $[\text{FeO}_6]$ 结构形成固溶体, 而不会破坏 Fe_2O_3 的整体性, 所以较少的掺入量就可以有效地改变铁的析出形态, 抑制铁晶须的生成. 而由于 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 等离子半径较大, 虽然同样可以和铁氧体互溶, 但会破坏原有的 $[\text{FeO}_6]$ 晶格, 表现出促进还原失氧. 同时在提供相同电荷能力的条件下, 表面积大的原子必然单位面积的电荷少, 对 Fe 和 O 原子的吸附能力就弱, 所以掺入量必须足够大才可抑制 Fe 晶体的迁移和取向生长, 避免铁晶须的生成和生长. 另外, 掺入各物质后可形成 MgFe_2O_4 , CaFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$,

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 等化合物, 在不同程度上降低了整体的还原失重量.

根据实验结果, 发现随着掺入氧化物分子量的增加, 达到抑制铁晶须生长的氧化物最低掺入量也逐渐增加. 由上述分析表明掺入量可能和掺入氧化物的阳离子特征有关. 对比各氧化物阳离子特征(如表 1), 最低掺入量应和掺入元素的离子半径($r_{\text{A}^{2+}}$)、离子核外电子层数($n_{\text{A}^{2+}}$)有关.

根据实验数据进行大量的数学分析和运算, 发现影响金属铁析出形态改变的最低掺入摩尔分数(N_{AO})与掺入离子半径($r_{\text{A}^{2+}}$)、离子核外电子层数($n_{\text{A}^{2+}}$)和存在如下关系:

$$\frac{N_{\text{AO}}}{r_{\text{A}^{2+}}^2 \cdot \sqrt{n_{\text{A}^{2+}}}} \approx \text{常数}. \tag{6}$$

所以, 根据(6)式建立 N_{AO} 与 $r_{\text{A}^{2+}}$, $n_{\text{A}^{2+}}$ 的关系, 有

$$N_{\text{AO}} = 1.3 \times 10^{-5} r_{\text{A}^{2+}}^2 \sqrt{n_{\text{A}^{2+}}}. \tag{7}$$

至此, 研究得到矿质氧化物含量与金属铁析出形态演变的数学关系. 将原位观察实验结果($W_{\text{AO}}\%$)与(7)式计算掺入质量($W_{\text{AO}}\%$)相对比, 结果如表 2 所示. 由此可以看出, 本文得到的经验公式很好描述掺入量和金属铁析出形态的关系.

因此, 研究表明矿石矿相结构和碱土金属氧化物的特性是影响金属铁析出形态的主要因素. 金属

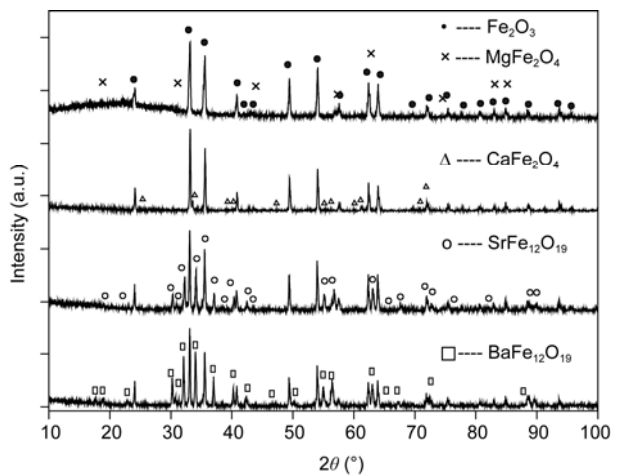


图 9 掺入碱土族元素后 Fe_2O_3 的 XRD 分析

表 1 各碱土金属氧化物的阳离子特征

Element (A)	Ion radius (pm)	Extranuclear electronic layers n	Molecular weight of oxide M_{AO}
Mg^{2+}	65	2	40
Ca^{2+}	99	3	56
Sr^{2+}	113	4	104
Ba^{2+}	135	5	153
Fe^{2+}	76	—	—

表 2 公式计算掺入量和实验掺入量的比较

Mineral oxide A_xO_y	Quantity for calculation		Quantity for experiment $W_{\text{AO}}\%$
	N_{AO}	$W_{\text{AO}}\%$	
MgO	0.078	2.062	~2
CaO	0.221	9.018	~8
SrO	0.332	24.417	~25
BaO	0.530	49.102	~50

铁析出形态转变的最低掺入量和碱土金属氧化物的阳离子特性有关. 在本研究的基础上, 为了很好的控制还原后颗粒表面形态、抑制铁晶须的成核和生长, 可根据矿物中各矿质氧化物的含量来制定不同冶炼工艺.

3 结论

掺入碱土金属氧化物对金属铁析出过程有显著影响. 掺入 MgO 对铁晶须成核和生长有很强的抑制作用, 总体延缓了铁晶须的析出; 而掺入 CaO 对铁晶须成核稍有延后, 但随后促进铁晶须的生长; 掺入 SrO 和 BaO 从还原开始促进铁晶须的成核和生长.

MgO 只影响铁晶须长短, 而 CaO, SrO, BaO 对晶须另有细化作用.

掺入碱土金属氧化物对还原过程的影响作用明显. 表现为, 掺入 MgO 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 后期降低还原速率, 通过抑制还原的方式抑制铁晶须生成; 而掺入 CaO, SrO, BaO 等在 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 转变后逐渐提高还原速率, 通过促进还原的方式消除铁晶须生成.

掺入碱土金属氧化物可以改变还原后金属铁的析出形态. 金属铁析出形态与掺入量有关. 抑制铁晶须生长的最低掺入摩尔分数 (N_{AO}) 与掺入阳离子半径 ($r_{\text{A}^{2+}}$) 和阳离子核外电子层数 ($n_{\text{A}^{2+}}$) 符合 $N_{\text{AO}} = 1.3 \times 10^{-5} r_{\text{A}^{2+}}^2 \sqrt{n_{\text{A}^{2+}}}$ 关系.

参考文献

- 1 中国科学院化工冶金研究所, 中国科学技术情报研究所. 流态化气体炼铁. 北京: 科学技术文献出版社, 1977
- 2 Komatina M, Gudenau H W. The Sticking problem during direct reduction of fine Iron ore in the fluidized bed. *Metalurgija*, 2004, 10: 309–328
- 3 方觉, 储满生. 矿煤混合流化床还原反应. *东北大学学报*, 2000, 21: 80–83
- 4 方觉. 流化床铁矿石还原的粘结失流机理. *钢铁*, 1991, 26: 11–14
- 5 齐渊洪, 许海川. 还原流化床内铁的析出形态与铁矿粉的粘结行为. *钢铁研究学报*, 1996, 8: 7–10
- 6 钟怡玮, 公旭中, 王志, 等. Fe 表面纳微结构对 Fe_2O_3 流态化还原过程黏结失流的影响. *北京科技大学学报*, 2011, 33: 406–412
- 7 Degel R. Eisenerzreduktion in der wirbelschicht mit wasserstoffreichem gas: Sticking und ansätze. Dissertation for Doctoral Degree. Germany: RWTH Aachen, 1996
- 8 Schiller M. Mikromorphologie der eisenphase als folge der reduktion von eisenoxiden. Dissertation for Doctoral Degree. Germany: RWTH Aachen, 1987
- 9 赵志龙, 唐惠庆, 郭占成, 等. CO 气氛下还原 Fe_2O_3 过程中铁晶须生长的原位观察. *中国稀土学报*, 2010, 28: 354–358
- 10 Iguchi Y, Inouye M. On the rate of the reduction of wustite, magnetite, and hematite containing Al_2O_3 , CaO, and MgO. *J Iron Steel Inst Jpn*, 1979, 65(12): 1692–1701
- 11 Hayashi S, Iguchi Y. Factors affecting the sticking of fine iron ores during fluidized bed reduction. *ISIJ Int*, 1992, 32(9): 962–971
- 12 Bonalde A, Henriquez A, Manrique M. Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent. *ISIJ Int*, 2005, 45(9): 1255–1260
- 13 Abdel Halim K S, Bahgat M, El-Kelesh H A, et al. Metallic iron whisker formation and growth during iron oxide reduction: Basicity effect. *Ironmak Steelmak*, 2009, 36(8): 631–641
- 14 Dwarapudi S, Ghosh T K, Shankar A, et al. Effect of pyroxenite flux on the quality and microstructure of hematite pellets. *Int J Miner Proces*, 2010, 96(1–4): 45–53
- 15 El-Geassy A A. Stepwise reduction of CaO and/or MgO doped- Fe_2O_3 compacts to magnetite then subsequently to iron at 1173–1473 K. *ISIJ Int*, 1997, 37(9): 844–853
- 16 刘建华, 张家芸, 周土平. 氧化物杂质对铁氧化物还原动力学的影响. *钢铁研究学报*, 2000, 12: 55–58
- 17 Schenck H, Pfaff W. The system FeO-MgO and distribution equilibria with liquid iron from 1520°C to 1750°C. Germany: Archiv fuer das eisenhuettenwesen, 1961, 32(11): 741–751
- 18 Fukuyama H, Hossain K, Nagata K. Solid-state reaction kinetics of the system CaO-FeO. *Metall Mater Trans B*, 2002, 33(2): 257–264
- 19 Fossdal A, Einarsrud M A, Grande T. Phase equilibria in the pseudo-binary system SrO- Fe_2O_3 . *J Solid State Chem*, 2004, 177(8): 2933–2942
- 20 Goto Y, Takada T. Phase diagram of the system BaO- Fe_2O_3 . *J Am Ceram Soc*, 1960, 43(3): 150–153
- 21 Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst*, 1976, A32: 751–767