



钼精矿真空分解工艺热力学分析

王 磊^{1,2}, 郭培民², 庞建明², 赵 沛²

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;

2. 中国钢研科技集团有限公司 低温冶金与资源高效利用中心, 北京 100081)

摘 要: 对钼精矿真空分解工艺中的关键性环节进行了热力学分析, 并进行了真空分解试验验证。结果表明: 控制炉内压力在低于 100Pa、分解温度在 1773~2073 K 范围, 实现钼精矿分解得到金属 Mo 完全可能。钼精矿中 As_2S_3 、 SnS_2 、 PbS 直接以硫化物形式升华去除, 而 Bi_2S_3 则更容易分解为 Bi 蒸气和 S 蒸气, 直接以气态形式去除。CuS 在较低温度下容易分解为 Cu_2S 和 S 蒸气, 而要使 Cu_2S 分解为 Cu 蒸气将 Cu 去除, 则需要更高的温度。硫磺可以通过冷凝的方式回收, 硫磺回收的温度区间为 392~490 K。通过试验得到 Mo 含量达到 93.69% 的金属钼球和 S 含量达到 98.6% 的硫磺产品, 金属 Mo 中 P、S、Cu、As、Pb 和 Sn 等杂质元素较少。

关键词: 钼精矿; 真空分解; 热力学; 硫磺

中图分类号: TF841.2

文献标志码: A

Thermodynamic analysis of vacuum decomposition process of molybdenum concentrate

WANG Lei^{1,2}, GUO Pei-min², PANG Jian-ming², ZHAO Pei²

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Center of Efficient Utilization of Resources by Low-temperature Metallurgy,

China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: The key steps of thermal decomposition process of molybdenum concentrate in vacuum were thermodynamically analyzed and verified by the vacuum decomposition experiment. The results show that the thermal decomposition process of molybdenum concentrate in vacuum is feasible when the temperature is in the range of 1773–2073 K and the furnace pressure is less than 100Pa. PbS , SnS_2 and As_2S_3 in the molybdenum concentrate can directly volatile into gas, and Bi_2S_3 is more likely to decompose to Bi and S vapors and volatilize directly, and CuS decomposes to Cu_2S easily, but Cu_2S is difficult to decompose unless it is treated under a higher temperature and a lower pressure. The calculated suitable temperature range for sulfur recovery in this process is 392–490 K. The Mo content of molybdenum metal ball obtained by experiments is 93.69% and the S content of sulfur products reaches 98.6%. The impurity elements, such as P, S, Cu, As, Pb, Sn, in the molybdenum products are very low.

Key words: molybdenum concentrate; vacuum decomposition; thermodynamic; sulfur

Mo 是一种应用非常广泛的元素, 在钼矿石中, 最具有工业意义的是辉钼矿, 目前世界 Mo 产量中 99% 是从辉钼矿中获得。辉钼矿可浮性好, 采用浮选

的方法可以得到钼精矿。目前, 主要采用氧化焙烧的方法将钼精矿转变为氧化钼, 然后采用炉外法生产钼铁, 或者用化学方法提纯氧化钼, 最后采用氢气还原

得到金属钼粉^[1]。此工艺过程流程长,工艺复杂,氧化焙烧过程中释放出的二氧化硫对环境危害极大,钼铁生产能耗高污染大,且整个流程中 Mo 的损失比较严重^[2]。

为了改变 Mo 冶金现状,人们提出了一些新的工艺,如石灰氧化焙烧法^[3]、氯化焙烧和湿法冶金法^[4],但是这些工艺都没有用于大规模生产。彭俊等^[5]采用添加 CaO 氧化焙烧方法处理镍钼矿,证明添加 CaO 焙烧有利于后续镍钼的浸出,但是在此焙烧过程中仍有 SO₂ 气体排放,且由于氧化钼的挥发性,在氧化焙烧过程中易造成 Mo 的损失。曹占芳等^[6]采用选择性电氧化浸出的方法处理德兴铜钼矿,可以实现辉钼矿的选择性电氧化浸出,同时后续采用萃取法可以回收浸出渣中的 Cu,适用于共生矿中 Cu、Mo、Re 的回收,但工艺流程较长,且浸出萃取效率较低。陈家武等^[7]采用生物浸出的方法对钼镍矿进行了研究,保持温度 65 °C,浸出时间 20 d, Ni 和 Mo 的浸出率达到 79.53%和 56.52%,此工艺具有能耗低、选择性高及安全无污染等优点,但浸出速度慢、效率低且微生物适应性差,目前只适合处理贫矿、尾矿和含钼废渣等。辉钼矿的真空分解工艺早在 1960 年就已提出,美国著名的 Climax 公司也对其做了研究,但没有后续的研究应用^[8-9]。为了避免辉钼矿氧化焙烧过程中二氧化硫的排放,进一步降低生产成本,钢铁研究总院于 2008 年重新提出了钼精矿真空分解的工艺流程^[10-11],其主要步骤是将钼精矿置于真空炉内加热使其分解,直接得到金属 Mo 和硫磺两种产品。采用此工艺具有流程短、环保等优点,但是对此过程缺乏系统的热力学分析。

本文作者通过对钼精矿真空分解工艺中的真空分解、杂质元素走向、硫磺回收 3 个关键步骤进行热力学分析,得到适于钼精矿真空分解的关键工艺条件,并通过试验进行验证,为钼精矿真空分解的生产过程提供理论指导。

1 实验

1.1 钼精矿成分分析

辉钼精矿成分如表 1 所列,物相分析如图 1 所示。

表 1 某企业钼精矿成分

Table 1 Composition of molybdenum concentrates from enterprise (mass fraction, %)

Mo	S	SiO ₂	CaO	Sn	P	Cu	Pb	As	Bi
57.00	39.2	2.0	0.50	0.01	0.01	0.10	0.10	0.001	0.02

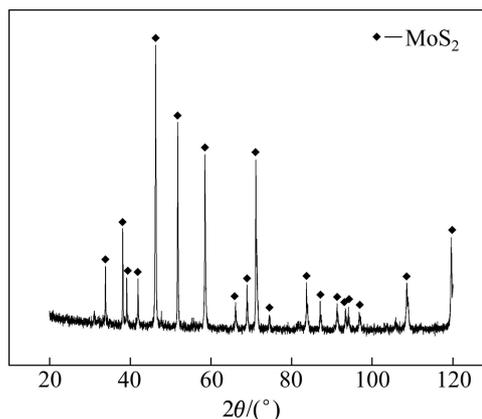


图 1 钼精矿的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of molybdenum concentrate

由表 1 和图 1 中可以看出,钼精矿的主要成分为 MoS₂、SiO₂ 和 CaO,其他杂质成分含量较少。这主要是由于硫化矿物通过浮选较容易选别,使得获得较高品位的钼精矿变成可能。而钼精矿中的杂质元素 As、Sn、Pb、Bi 和 Cu 也以硫化物的形式存在,因此,在浮选过程中,部分会随着 MoS₂ 一并选出,使得选矿分离较困难,需要在后续的处理工艺中除去。

1.2 钼精矿真空分解工艺路线及分析方法

钼精矿真空分解工艺流程如图 2 所示。首先在钼精矿中加入少量粘结剂,混匀后,将物料造球,然后将料球放入真空炉中加热分解,分解过程中控制分解温度和压强,直接得到硫磺蒸气和金属钼球。硫磺蒸气可采用冷凝的方法回收,金属钼球可以直接作为炼钢钼产品使用,也可再经过进一步处理得到其他钼产品。

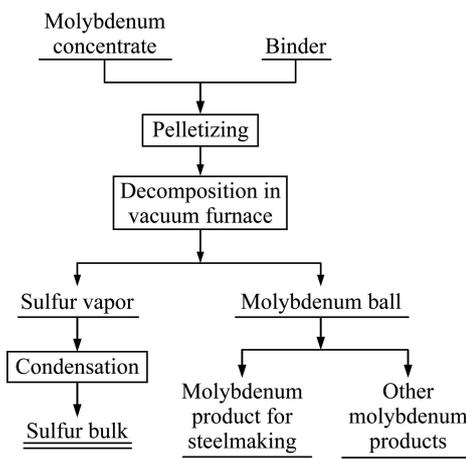


图 2 钼精矿真空分解工艺流程

Fig. 2 Vacuum decomposition process of molybdenum concentrate

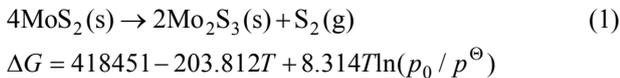
在试验过程中,采用荷兰 PANalytical 公司的 X' per Pro 粉末衍射仪对产物进行物相分析,使用 $\text{CoK}\alpha$, 扫描区间 $20^\circ\sim 120^\circ$; 采用日本日立公司的 S-400 型冷场发射扫描电子显微镜观察反应产物的形貌。

2 钼精矿真空分解热力学分析

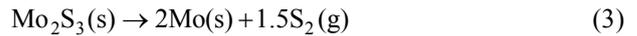
在工业生产中,温度较容易达到 2073 K(1800 $^\circ\text{C}$), 采用二级或者三级真空泵体组合, 一般可控制炉内压力至 0.1~100 Pa, 若进一步提高温度, 降低压力, 则生产成本将进一步增大, 因此, 以下考察的分解温度为 2073 K 以下, 炉内压力在 0.1~100 Pa 范围内。

2.1 MoS_2 真空分解热力学分析

在 Mo-S 系中, 有两种稳定化合物, MoS_2 和 Mo_2S_3 ^[12]。按照化合物的逐级分解原则, MoS_2 先分解为 Mo_2S_3 , 然后继续分解为金属 Mo^[13]。不同压力下 MoS_2 和 Mo_2S_3 分解的 Gibbs 自由能^[14]如下所示:



$$(298\sim 2073 \text{ K}) \quad (2)$$



$$\Delta G = 584155 - 255.818T + 12.471T \ln(p_0 / p^\ominus)$$

$$(298\sim 2073 \text{ K}) \quad (4)$$

式中: p_0 为系统的压力; p^\ominus 为标准大气压。

当系统压力分别为 101325 Pa、1000 Pa、100 Pa、10 Pa 时, MoS_2 、 Mo_2S_3 分解反应的吉布斯自由能与温度的关系如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 随着温度的升高, MoS_2 、 Mo_2S_3 分解反应的 ΔG 不断降低, 升高温度有利于其分解。随着压力的不断降低, 其分解反应开始的温度也不断降低, 其分解反应也更加容易进行。在相同温度范围内, MoS_2 分解反应的 ΔG 明显高于 Mo_2S_3 分解反应的 ΔG , 即 MoS_2 先分解为 Mo_2S_3 , 然后继续分解为金属 Mo。不同压力下, MoS_2 、 Mo_2S_3 分解反应的开始温度如表 2 所列。

在标准大气压下, MoS_2 分解为 Mo_2S_3 的最低温度为 2053 K, Mo_2S_3 分解变为 Mo 的最低温度为 2282 K, 此温度较难达到; 当压力降至 100 Pa 时, MoS_2 分解为 Mo_2S_3 的最低温度为 1601 K, Mo_2S_3 分解变为 Mo 的最低温度为 1707 K, 此条件很容易达到。因此, 控

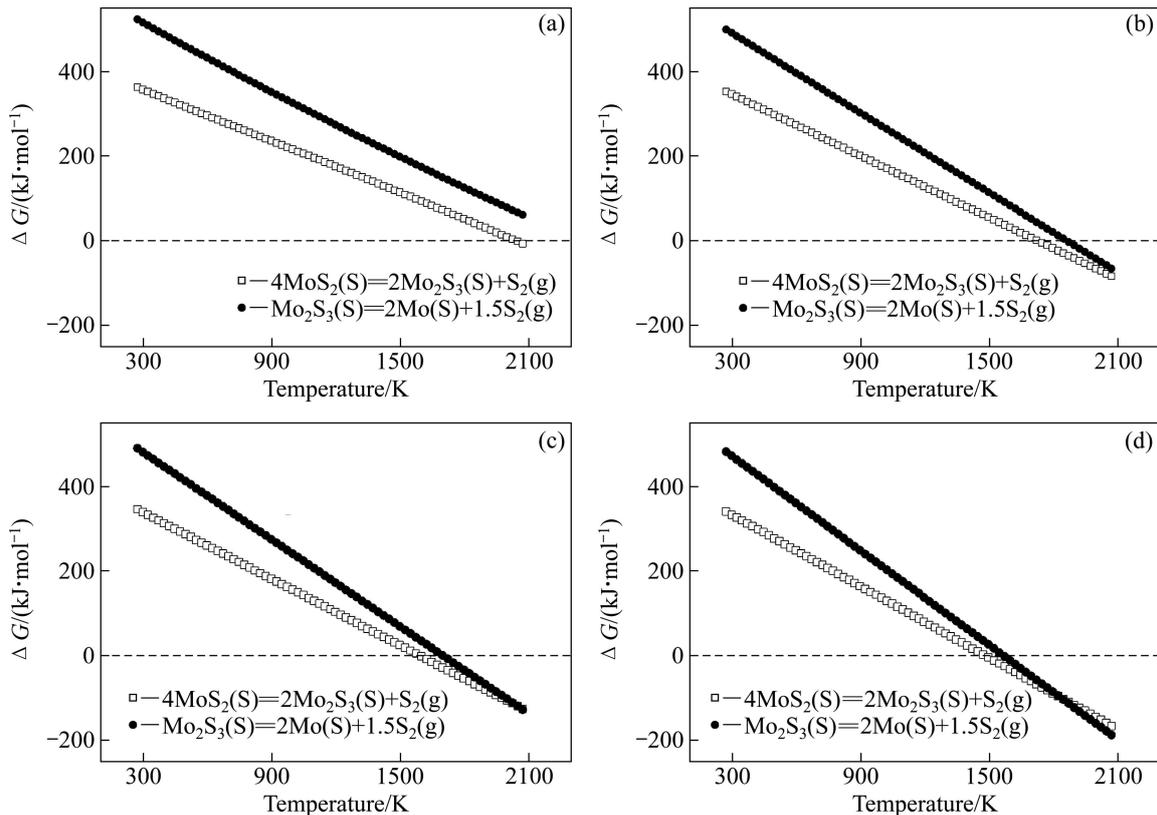


图 3 不同压力下 MoS_2 、 Mo_2S_3 真空分解反应的吉布斯自由能

Fig. 3 Gibbs free energy of vacuum decomposition of MoS_2 and Mo_2S_3 under different pressures: (a) 101325 Pa; (b) 1000 Pa; (c) 100 Pa; (d) 10 Pa

表 2 不同压力下 MoS₂、Mo₂S₃ 分解反应的开始温度

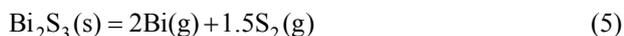
Table 2 Starting decomposition temperature of MoS₂ and Mo₂S₃ at different pressures

Reaction	Starting decomposition temperature /K			
	101325 Pa	1000 Pa	100 Pa	10 Pa
4MoS ₂ =2Mo ₂ S ₃ +S ₂ (g)	2053	1728	1601	1491
Mo ₂ S ₃ =2Mo+1.5S ₂ (g)	2282	2052	1707	1575

制炉内压力在低于 100 Pa、分解温度在 1773~2073 K 范围内, 实现 MoS₂ 及 Mo₂S₃ 分解而得到金属 Mo 是完全可能的。

2.2 其他杂质元素的行为走向分析

钼精矿中的杂质元素以简单硫化物形式或者复合硫化物形式存在, 复合硫化物稳定性较差, 在较低温度下就可分解为简单硫化物^[15-16]。因此, 本文作者对钼精矿中的杂质元素 As、Sn、Pb、Bi、Cu 都以简单硫化物形式 As₂S₃、SnS₂、PbS、Bi₂S₃、CuS 进行分析, 其可能发生的反应如下^[17]:



$$\Delta G^\ominus = 685255 - 405T \quad (6)$$



$$\Delta G^\ominus = 206988 - 127T \quad (8)$$



$$\Delta G^\ominus = 192767 - 213T \quad (10)$$



$$\Delta G^\ominus = 1588675 - 547T \quad (12)$$



$$\Delta G^\ominus = 66763 - 40T \quad (14)$$



$$\Delta G^\ominus = 111010 - 127T \quad (16)$$

通过对钼精矿中 As₂S₃、SnS₂、PbS、Bi₂S₃、CuS 的热力学计算, 各组分在高温真空下平衡分压随温度变化的行为如图 4 所示。由图 4 可以看出, As₂S₃、SnS₂、PbS 容易升华, 直接以硫化物形式被去除, 而 Bi₂S₃ 则更容易分解为 Bi 蒸气和 S 蒸气, 直接以气态形式去除。CuS 在较低温度下容易分解为 Cu₂S 和硫蒸气, 而 Cu₂S 分解为 Cu 蒸气将铜去除, 则需要在 1723K(此时平衡分压约为 20 Pa)以上。由于各成分和分解产物的挥发特性和冷凝特性不同, 因此会在不同温度下挥发和冷凝, 控制工艺条件可以实现各成分和分解产物的

分离。因此在真空分解工艺中, 钼精矿中的 As、Sn、Pb、Bi 和 Cu 都可去除。

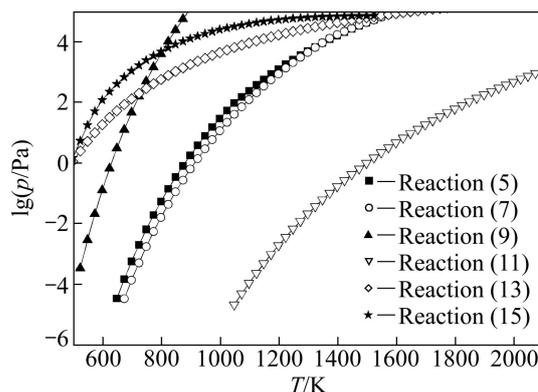


图 4 真空分解过程中金属硫化物的平衡分压

Fig. 4 Equilibrium pressure analysis of metal sulfides in vacuum decomposition process

2.3 硫磺回收热力学分析

在钼精矿真空分解工艺中, 一个核心的问题就是硫磺的回收, 硫相图如图 5 所示。由图 5 可看出, 当压力为 0.4 Pa 时, 硫磺的三相点温度为 392 K, 当温度低于 392 K 时, 硫以固态形式存在。在真空炉中, 硫磺变为固态会堵塞真空管, 另外, 也容易造成硫磺的自然, 因此, 固态回收硫磺并不太现实。常压下气态硫的液化温度为 718 K, 根据硫的相图和气态硫液化的 Gibbs 自由能, 可以得到气态硫液化温度与真空度之间的关系:



$$\Delta G^\ominus = -97726.814 + 76.392T \quad (18)$$

$$p_{\text{S}_2} = p^\ominus \exp\left(\frac{-97726.814 + 79.392T}{8.314T}\right) \quad (19)$$

气态硫液化温度与压力之间的关系曲线如图 6 所示。由图 6 可见, 硫磺的液化温度与真空度的关系密切, 当压强为 100 Pa 时, 液化温度为 490 K, 液化回收硫磺较可行。因此, 选择液化硫磺的回收温度区间为 392~490 K。

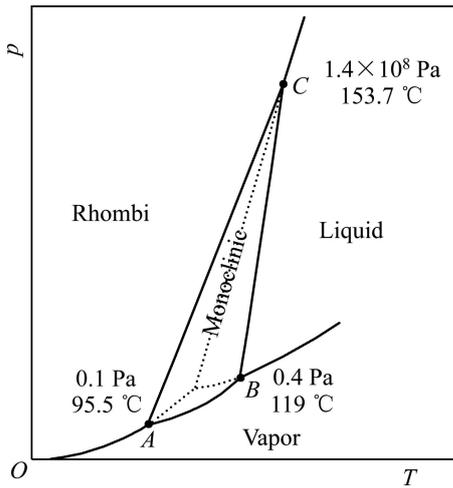


图5 硫相图
Fig. 5 Sulfur phase diagram

3 钼精矿真空分解试验结果

将钼精矿料球置于真空炉中,升温至 1500 °C 保温

2 h, 控制压力 50~100 Pa, 分解前后料球的形貌及物相分析如图 7 所示。由图 7 可以看出,真空分解前后,料球颜色由黑色变为灰白色有金属光泽,且料球之间有轻微烧结,取少量进行 XRD 分析可知,分解反应已进行完成,得到了金属 Mo。SEM 分析表明,所得金属 Mo 产品呈疏松多孔相互交错连接的海绵状,图 7(c)中白色部分为金属 Mo,黑色部分为孔洞。钼精矿

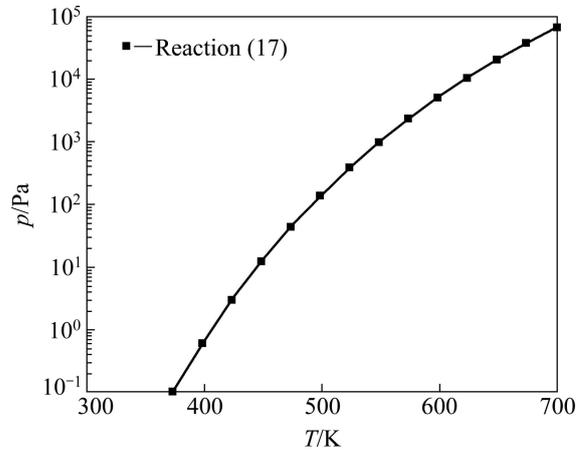


图6 S 蒸气液化温度与真空度之间的关系
Fig. 6 Relationship between liquefaction temperature of S and pressure

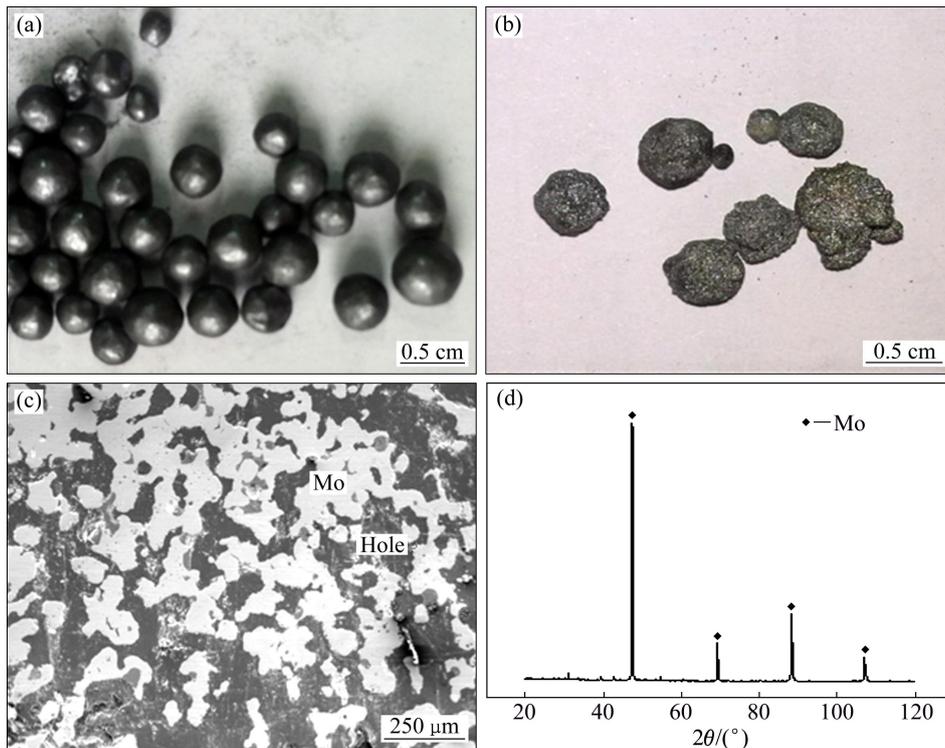


图7 真空分解所得金属钼球的形貌及物相分析
Fig. 7 Morphologies and phase analysis of metal Mo ball produced from vacuum decomposition: (a) Morphology of ore ball before vacuum decomposition; (b) Morphology of molybdenum ball after vacuum decomposition; (c) Microstructure of molybdenum metal ball after vacuum decomposition; (d) XRD pattern of molybdenum metal ball

中S含量约为40%,因此,其真空分解过程中产生的S蒸气的排出造成了所得金属Mo产品为海绵态。

对所得到的金属Mo进行了主要杂质元素的化学分析,其结果如表3所列。

表3 金属Mo的化学成分

Table 3 Chemical composition of metal Mo (mass fraction, %)

Mo	SiO ₂	CaO	P	S
93.69	2.27	0.005	<0.005	0.0059
Cu	As	Pb	Sn	
<0.005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	

由表3中可以看出,所得到的钼球中的Mo含量达到93.69%,其主要杂质SiO₂和CaO均降低,这是由于造球过程中采用了有机粘结剂,钼球中的CaO可能部分转变为Ca蒸气挥发,部分SiO₂也可能转变为SiO气体脱除^[18]。钼球中的P、S、Cu、As、Pb和Sn等杂质元素含量均较低,可以代替钼铁用于钢铁工业。也可进一步去除SiO₂和CaO,生产高纯度的钼粉和钼材。

收集到的硫磺如图8所示。由图8可看出,分解产生的硫磺呈片状或条状,这是由于炉腔上部管壁的温度较低,分解产生的硫磺附着于炉腔管壁上,随附着位置的不同而呈现不同的形态,这表明硫磺可以采用冷凝的方式回收。硫磺成分如表4所列,其中S含量可达到98.6%,杂质含量较少,这主要是由于分解过程中不同挥发组分、产物的挥发温度和冷凝温度与硫磺的产生温度和冷凝温度不同,钼精矿中的As、Pb、Bi、Cu、Sn等并没有全部进入S相,因此,通过控制



图8 实验所得到的硫磺

Fig. 8 Sulfur produced obtained from experiment

工艺条件可以实现有价元素的回收。此种硫磺产品已接近工业硫磺合格品要求,具有较高的利用价值。

表4 实验所得到的硫磺成分表

Table 4 Chemical composition of sulfur obtained from experiment (mass fraction, %)

S	As	Pb	Bi
98.6	<0.05	<0.05	<0.05

3 结论

1) 钼精矿在常压下较难分解,当压力降至100Pa时,MoS₂分解为Mo₂S₃的最低温度为1601K、Mo₂S₃分解变为Mo的最低温度为1707K,因此,控制炉内压力在低于100Pa、分解温度在1773~2073K范围,实现MoS₂及Mo₂S₃分解得到金属Mo完全可能。

2) 在真空分解过程中,钼精矿中的As₂S₃、SnS₂、PbS容易升华,直接以硫化物形式被去除,而Bi₂S₃则更容易分解为Bi蒸气和S蒸气,直接以气态形式去除。CuS在较低温度下容易分解为Cu₂S和S蒸气,而要使Cu₂S分解为Cu蒸气将Cu去除,则需要在1723K以上。

3) 将钼精矿料球加热至温度1773K,保持炉腔压力50~100Pa,保温2h,得到Mo含量达到93.69%的金属钼球和S含量达到98.6%的硫磺产品。金属钼中P、S、Cu、As、Pb和Sn等杂质元素较少。

REFERENCES

- [1] 张启修,赵秦生.钨钼冶金[M].北京:冶金工业出版社,2005:198-204.
ZHANG Qi-xiu, ZHAO Qin-sheng. Metallurgy of molybdenum and tungsten[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005:198-204.
- [2] 郭培民,王多刚,赵沛.辉钼矿非氧化焙烧工艺的热力学分析[J].有色金属:冶炼部分,2010(2):6-8,19.
GUO Pei-min, WANG Duo-gang, ZHAO Pei. Thermodynamic analysis on non-oxidation of molybdenite roasting process[J]. Nonferrous Metals: Metallurgy Part, 2010(2): 6-8, 19.
- [3] 王多刚,郭培民,赵沛.辉钼矿直接氢还原工艺的热力学研究[J].有色金属:冶炼部分,2010(3):2-4.
WANG Duo-gang, GUO Pei-min, ZHAO Pei. Thermodynamic analysis on direct reduction process of molybdenite with hydrogen[J]. Nonferrous Metals: Metallurgy Part, 2010(3): 2-4.
- [4] CAO Zhan-fang, ZHONG Hong, QIU Zhao-hui, LIU Guang-yi,

- ZHANG Wen-xuan. A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99: 2–6.
- [5] 彭俊, 王学文, 王明玉, 肖彩霞, 施丽华. 从镍钼矿中提取镍钼的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 553–559.
PENG Jun, WANG Xue-wen, WANG Ming-yu, XIAO Cai-xia, SHI Li-hua. Extraction process of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 553–559.
- [6] 曹占芳, 钟宏, 姜涛, 刘广义, 王帅. 德兴铜矿辉钼矿精矿的选择性电氧化浸出与分离过程[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2290–2295.
CAO Zhan-fang, ZHONG Hong, JIANG Tao, LIU Guang-yi, WANG Shuai. Selective electric-oxidation leaching and separation of Dexing molybdenite concentrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2290–2295.
- [7] 陈家武, 肖连生, 高从堦, 张贵清. 膜反应器结合离子交换法对镍钼矿的生物浸出[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(7): 2473–2481.
CHEN Jia-wu, XIAO Lian-sheng, GAO Cong-jie, ZHANG Gui-qing. Bioleaching of nickel-molybdenum sulfide ores by reactor with membrane combined ion-exchange[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(7): 2473–2481.
- [8] BUKER D O, COLO D. Process for thermal dissociation of molybdenum disulfide. US Patent: 3966459[P]. 1976–06–29.
- [9] SCHOLZ W G, DOANE D V, TIMMONS G A. Molybdenum by direct thermal dissociation of molybdenum disulfide[J]. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1961, 221: 356–364.
- [10] 郭培民, 庞建明, 赵沛. 新一代钼冶金技术与新型炼钢钼产品的开发[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2012(6): 54–57.
GUO Pei-min, PANG Jian-ming, ZHAO Pei. New technology of molybdenum metallurgy and development of new steelmaking molybdenum product[J]. Nonferrous Metals: Metallurgy Part, 2012(6): 54–57.
- [11] 赵维根, 赵维保, 郭培民. 钼精矿真空分解制备高纯氧化钼的方法: 中国, 200810230851.X[P]. 2010–09–29.
ZHAO Wei-gen, ZHAO Wei-bao, GUO Pei-min. Preparation of high molybdenum oxide by vacuum decomposition from molybdenum concentrate: China patent, 200810230851.X[P]. 2010–09–29.
- [12] 戴永年. 二元合金相图集[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 804.
DAI Yong-nian. Binary alloy phase atlas[M]. Beijing: Science Press, 2009: 804.
- [13] 郭汉杰. 冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 237–244.
GUO Han-jie. Metallurgical physical chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Press, 2006: 237–244.
- [14] 叶大伦, 胡建华. 实用无机化学热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 616–623.
YE Da-lun, HU Jian-hua. Practical inorganic chemical thermodynamics data manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 616–623.
- [15] 张淑会, 吕庆, 胡晓. 含砷铁矿石脱砷过程的热力学[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1705–1712.
ZHANG Shu-hui, LÜ Qing, HU Xiao. Thermodynamics of arsenic removal from arsenic-bearing iron ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1705–1712.
- [16] 曹明艳, 戴永年, 司马忠志. 砷钴矿真空蒸馏脱砷研究[J]. 中国有色金属学报, 1994, 4(1): 33–36.
CAO Ming-yan, DAI Yong-nian, SIMA Zhong-zhi. Research on removal of arsenic from smaltite by vacuum distillation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1994, 4(1): 33–36.
- [17] 杨先凯, 杨斌, 熊恒, 徐宝强, 戴永年, 刘大春. 采用硫化–真空蒸馏法从铜砷锑多元合金中回收铜[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(12): 4610–4616.
YANG Xian-kai, YANG Bin, XIONG Heng, XU Bao-qiang, DAI Yong-nian, LU Da-chun. Recovering Cu from Cu-As-Sb multi-component alloy by sulfuration–vacuum distillation[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(12): 4610–4616.
- [18] 罗启, 刘大春, 曲涛, 田阳, 杨斌, 戴永年. 真空碳热还原过程中二氧化硅的挥发行为[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(8): 2900–2908.
LUO Qi, LIU Da-chun, QU Tao, TIAN Yang, YANG Bin, DAI Yong-nian. Volatile behavior of silicon by carbothermic reduction in vacuum[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(8): 2900–2908.

(编辑 李艳红)