

文章编号: 1004-0609(2006)03-0530-06

熔渣无污染短路电化学还原分析^①

高运明¹, 郭兴敏², 周国治²

(1. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;

2. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 在可控氧流冶金理念指导下发展了熔渣无污染短路电化学还原新方法。分析了以氧离子导体作隔离膜时从氧化物熔渣中直接提取金属的电化学还原原理。利用电池等效电路, 比较了熔渣在短路、开路条件下电化学还原时氧电流的特点, 讨论了熔渣还原时影响氧电流的因素。结果表明: 外电路短路、降低电路中总电阻、选用更强的还原剂或采用阴极合金化等措施可以增大氧离子电流, 提高熔渣电化学还原速度。实验利用碳饱和铁液作还原剂, 组成如下两种电池: 石墨棒 $[\text{O}]_{\text{Fe-C 饱和}} \mid \text{ZrO}_2(\text{MgO}) \mid \text{FeO}_{(\text{slag})} \mid$ 铁棒; 石墨棒 $[\text{O}]_{\text{Fe-C 饱和}} \mid \text{ZrO}_2(\text{MgO}) \mid \text{FeO}_{(\text{slag})} + \text{Cu}_{(\text{l})} \mid \mid$ 钼丝, 从 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系熔渣中分别得到了纯铁和无碳铁合金。

关键词: 可控氧流冶金; 电化学还原; 熔渣; 氧离子导体; 氧化锆; 无污染

中图分类号: TF 111.5

文献标识码: A

Unpolluted short circuit electrochemical reduction analysis for molten oxide slags

GAO Yun-ming¹, GUO Xing-min², CHOU Kuo-chih²

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: According to a new idea of the metallurgy with controlled oxygen flow, the unpolluted short circuit electrochemical reduction technique for molten oxide slags was developed. The electrochemical reduction principle of direct extraction of metal from molten oxide slags using oxygen ionic conductor as separate membrane was analysed. By means of equivalent circuit, oxygen ionic current characteristics in the open circuit mode and short circuit mode were compared; the effects on oxygen ionic current in electrochemical reduction process were discussed. The results show that oxygen ionic current may get large and the electrochemical reduction reaction rate will increase when the external circuit has a short circuit, total resistance of the circuit decreases, a stronger reducing agent was selected, the cathode-alloying is employed, and so on. In the present experiment the carbon saturated iron melt is used as the reducing agent and the following galvanic cells were assembled: graphite rod $[\text{O}]_{\text{Fe-C saturated}} \mid \text{ZrO}_2(\text{MgO}) \mid (\text{FeO})_{(\text{slag})} \mid$ iron rod, graphite rod $[\text{O}]_{\text{Fe-C saturated}} \mid \text{ZrO}_2(\text{MgO}) \mid \text{Cu}_{(\text{l})} + (\text{FeO})_{(\text{slag})} \mid \text{Mo wire}$. Pure iron and carbon-free ferroalloy were obtained respectively from $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ molten slags by means of the above cells mentioned.

Key words: metallurgy with controlled oxygen flow; electrochemical reduction; molten oxide slags; oxygen ionic conductor; zirconia; pollution-free

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274008, 50574011); 湖北省自然科学基金资助项目(2005ABA019)

收稿日期: 2005-07-04; 修订日期: 2005-10-12

作者简介: 高运明(1969-), 男, 副教授, 博士

通讯作者: 高运明, 副教授, 博士; 电话: 027-68862223; E-mail: gym_1@sina.com

传统的钢铁生产技术由一系列的还原和氧化过程所组成,基本上都含有氧的传递过程,但由于反应物、产物直接接触,氧的这种传递过程在反应系统中不能形成人们所希望的氧的有序流动。因此,传统钢铁生产技术容易引起一系列问题,诸如能耗高,效率低,产品易受污染,环境污染等。冶金反应具有电化学本质,如果能引导氧在异相间的传递过程中形成方向性的氧流,使氧在熔体以外与反应物发生氧化反应,一方面可通过控制氧流来控制氧化还原反应,避免熔体过还原或过氧化;另一方面,可避免产品受到污染。这样,传统冶金方法中的缺点都能得到改善或避免。这种无污染的电化学冶金方法可以称为“可控氧流冶金”,这是冶金技术中的一个新理念。

固态氧离子导体(例如 ZrO_2 基固体电解质)在高温下对氧离子具有很强的选择透过性,而且性质稳定,能够保持一定的形状和强度。因此,它可以作为引导氧流的介质。通过氧离子导体实现氧离子在异相间的定向迁移可以采用氧泵法或电池短路法^[1]。目前,氧泵法可应用于金属熔体的脱氧^[2, 3]或从含有被提取金属的氧化物熔体中直接提取金属锂^[4]、镁^[5~7]、钼^[6]等。电池短路法则仅见应用于金属熔体的脱氧^[8~14]。本文作者^[15]已通过实验证实选用碳饱和铁液作还原剂,采用电池短路法可以从含 FeO 的熔渣($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系)中直接提取纯铁。为发展可控氧流冶金中的还原方法,本文作者利用电池等效电路,研究了利用氧离子导体进行熔渣无污染短路还原的新方法,系统分析了无污染短路电化学还原时影响氧电流的因素,并用实验验证了有关分析。

1 熔渣电化学还原原理

1.1 熔渣电化学还原原理

金属熔体的脱氧,自始至终只有氧元素参与电化学过程,且在脱氧过程中,由于金属熔体是电子导体,金属熔体的性质基本不变化。在氧化物熔渣中,氧离子与其它离子之间存在平衡,可认为熔渣是含有氧离子的电解质(离子熔体),在还原过程中,熔渣的性质不断发生变化。因此,有氧离子导体参与的熔渣还原原理与金属熔体脱氧不同。

利用氧离子导体(如部分稳定的氧化锆膜)将阳极物质(例如选用碳饱和铁液作还原剂)与氧化物熔渣(假设电活性物质为 FeO)隔离,组成原电池体系

(如图 1 所示),当阳极与阴极短路时,在氧势差作用下,熔渣中氧离子(O^{2-})通过氧离子导体向阳极侧不断迁移,金属离子(M^{2+})则向阴极迁移,在电极处分别发生电极反应,闭合回路中有电流持续通过。这样熔渣中的氧被脱除,而相关金属被还原出来。根据熔渣中可还原金属离子的种类或所使用的阴极材料,在阴极侧获得纯金属或合金(如纯铁或无碳铁合金)。

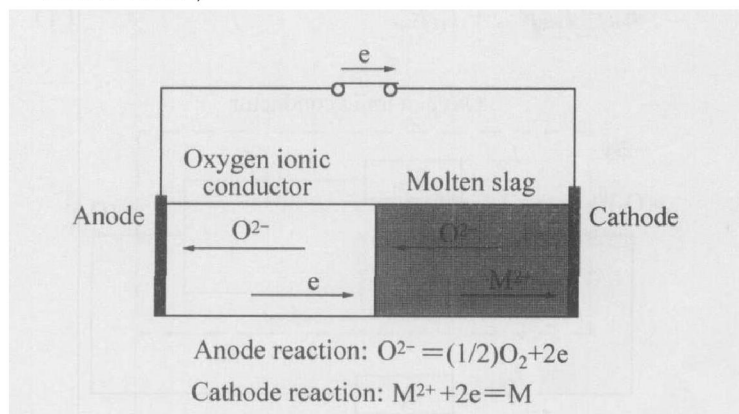


图 1 熔渣电化学还原的工作原理示意图

Fig. 1 Schematic of principle of electrochemical reduction for molten oxide slags
(Close circuit—Short circuit reduction;
Open circuit—Open circuit reduction)

1.2 等效电路分析

1.2.1 等效电路

在固体电解质的有关研究中,为讨论问题的方便,往往利用电池等效电路^[16]。考虑到在直流电路中电感元件可视作短路,电容元件可视作开路,故由界面双电层等因素所引发的电容、电感均可忽略。氧离子导体往往是氧离子和电子的混合导体,在电池等效电路中,相应氧离子导电电阻 R_{ion} 和电子导电电阻 R_e 。为方便分析,设原电池中氧离子导体两侧熔体分别达到平衡,熔渣侧氧分压为 $p(\text{O}_2)^{\text{II}}$,另一侧氧分压为 $p(\text{O}_2)^{\text{I}}$ 。在短路还原条件下,例如选用碳饱和铁液作还原剂,熔渣中 FeO 为电活性物质,有 $p(\text{O}_2)^{\text{II}}$ (熔渣侧) $>$ $p(\text{O}_2)^{\text{I}}$ (铁碳熔体侧)。由 Nernst 方程,可知

$$E_n = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p(\text{O}_2)^{\text{II}}}{p(\text{O}_2)^{\text{I}}} \quad (1)$$

式中 E_n 为原电池 Nernst 电动势, V; R 为摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, K; n 为电极反应式中参加反应的电子数,此处 $n = 4$; F 为法拉第常数, $F = 96\,500 \text{ C}/\text{mol}$ 。利用电池等效电路,可获得各电流表达式,据此可以分析熔渣电化学还原过程的特点。

1.2.2 外电路短路还原

当原电池的外电路闭合, 亦即短路时, 熔渣电化学反应可自发进行, 等效电路如图 2 所示。图 2 中, R_{ex} 为外电路电阻, Ω ; I_{ion} 、 I_e 、 I_{ex} 分别为通过氧离子导体的氧离子电流、电子电流以及外电路电流, A。由基尔霍夫电路定律, 存在如下等式:

$$I_{ion} = I_e + I_{ex} \quad (2)$$

$$E_n = I_e R_e + I_{ion} R_{ion} \quad (3)$$

$$E_n = I_{ion} R_{ion} + I_{ex} R_{ex} \quad (4)$$

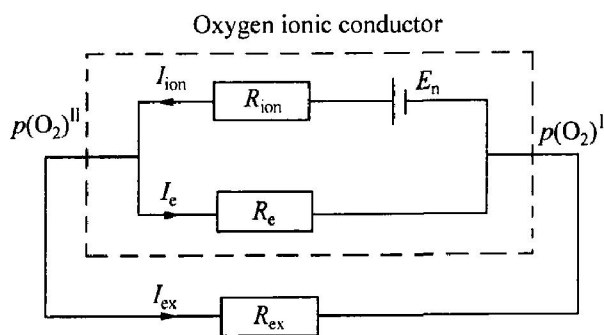


图 2 原电池短路还原等效电路

Fig. 2 Reduction equivalent circuit of galvanic short circuit method

联立式(2)~(4), 可得

$$I_{ion} = \frac{\frac{1}{R_{ion}} \left[\frac{E_n}{R_{ex}} + \frac{E_n}{R_e} \right]}{\frac{1}{R_{ex}} + \frac{1}{R_{ion}} + \frac{1}{R_e}} \quad (5)$$

$$I_{ex} = \frac{\frac{E_n}{R_{ex} R_{ion}}}{\frac{1}{R_{ex}} + \frac{1}{R_{ion}} + \frac{1}{R_e}} \quad (6)$$

$$I_e = \frac{\frac{E_n}{R_e R_{ion}}}{\frac{1}{R_{ex}} + \frac{1}{R_{ion}} + \frac{1}{R_e}} \quad (7)$$

由式(5)~(7)可知, 在短路还原过程中, 各电流方向均不改变。但随还原的不断进行, 熔渣中电活性物质浓度不断降低, 相应氧分压 $p(O_2)^{II}$ 也不断减小, 导致 E_n 不断减小, 电流也不断减小。当 $p(O_2)^{II} = p(O_2)^I$ 时, $E_n = 0$, 电流也下降为 0, 熔渣短路还原停止。短路还原实验可通过测定外电路电流 I_{ex} 的变化监测熔渣还原的状况。

1.2.3 外电路开路还原

当外电路开路时, 由于氧离子导体固有的电子电导, 原电池内部短路, 氧离子导体本身也可形成一闭合回路, 等效电路如图 2 中虚线框内所示。可知

$$I_{ion} = I_e = \frac{E_n}{R_{ion} + R_e} \quad (8)$$

$$I_{ex} = 0 \quad (9)$$

此时, 氧离子电流与电子电流相等。因此, 理论上, 原电池仅依靠氧离子导体本身的电子导电性也能还原熔渣。由于原电池外电路开路时各电流值也可由短路时的电流表达式导出, 因此, 原电池外电路开路还原可视为短路还原($R_{ex} \rightarrow \infty$)时的一种特殊情况。外电路开路时的电势 V 可表示为

$$V = I_e R_e = \frac{E_n}{R_{ion} + R_e} R_e \quad (10)$$

开路还原实验可通过测定开路电势的变化监测熔渣还原的状况。

2 实验

实验渣系选 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-FeO$, 其中母渣组成(质量分数)为: 37% CaO , 43% SiO_2 , 20% Al_2O_3 , 其熔点(1538 K)较低。母渣由 $CaCO_3$ (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Al_2O_3 (分析纯)按比例混匀后在 1623 K 氩气氛下于刚玉坩埚内熔化得到; FeO 由 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (化学纯)在氩气氛下于铁坩埚内升温到 1673 K 熔化后取出在水中激冷制备得到。按设定比例称取一定量的母渣和 FeO , 混匀后作为电化学实验用渣。作阳极用的碳饱和铁液(熔体深度 30 mm), 由高纯铁(含铁 99.9%)与适量石墨粉一起在石墨坩埚(含碳 99.9%)内熔化得到。采用一端封闭的 MgO 部分稳定的氧化锆管(内径 12 mm, 外径 14 mm, 长 58~60 mm)作熔渣与碳饱和铁液之间的隔离膜。用铁棒(含铁 99.3%)或铜金属(含铜 99.95%)作熔渣侧阴极。使用铁棒作阴极, 可获得纯铁, 研究产物铁活度为 1 时熔渣电化学还原行为。用铜作液态阴极, 可得到低熔点的 $Cu-Fe$ 合金, 研究低铁活度下熔渣电化学还原行为。石墨棒(光谱纯, 直径 10 mm, 长 300 mm)作阳极引线。采用铜阴极时, 钼丝(含 Mo 99.99%, 直径 1.5 mm)作阴极引线, 它不溶解于铜熔体。插入熔渣中的钼丝前端需套上细刚玉保护管, 以避免钼丝直接与熔渣接触。可忽略铜与熔渣中 FeO 之间的反应^[17]。铁棒和钼丝使用前均用细砂纸打磨, 去掉氧化膜, 并减小电阻。

实验在双绕钼丝炉内进行, 刚玉炉管内衬接地的钼片, 电池外接导线也采用接地的屏蔽线, 以消除干扰信号。实验装置可参见文献[15]。通电前把内装碳饱和铁碳合金的石墨坩埚置于恒温带区的刚

玉坩埚(内径 41 mm, 外径 45 mm, 高 75 mm)中, 在高纯氩气(含氩高于 99.999 3%)保护下, 钼丝炉以 4 K/min 升到操作温度。实验采用两类阴极材料, 一类为固态铁棒; 另一类为液态铜阴极(4 g)。实验时将装有 2.1 g 渣料, 并通有 Ar 气保护的氧化锆管缓慢下降到高温区, 直至氧化锆管封闭端置于碳饱和铁液上方 10 mm 左右处, 化渣 20 min。同时电极引线也保持在熔渣液面上方 10 mm 处。启动 CHI1140 型电化学分析仪, 并把它串联在两电极引线之间。待渣料熔清后, 降下铁棒(兼作电极引线)到熔渣中, 或降下钼丝电极引线与熔渣中液态铜电极接触, 组成氧化锆管半电池。然后把半电池浸入到铁碳熔体中, 组成原电池体系。本实验中电池的构成为

I: 石墨棒 | [O]_{Fe+ C 饱和} | ZrO₂(MgO) | FeO_(slag) | 铁棒;

II: 石墨棒 | [O]_{Fe+ C 饱和} | ZrO₂(MgO) | FeO_(slag) + Cu_(l) || 钼丝

为使熔渣中直接通过氧化锆管的氧离子在铁碳熔体中放电, 氧化锆管内外液面基本持平。利用电化学分析仪采集电流或电势信号, 传送给计算机。实验安排如下:

1) 短路还原实验。利用电化学分析仪, 将外电路短路, 同时在线记录熔渣短路还原时的外电路电流与时间的关系曲线。

2) 开路还原实验。通过电化学分析仪在线记录含 FeO 的熔渣开路还原时的开路电势与时间的关系曲线(外电路开路)。

当外电路残余电流或开路电势值足够小且变化不大时, 断开电路, 结束实验。同时, 为排除干扰(如熔渣中溶解的微量氧、其它杂质元素的还原以及电极引线热电势、热电流等)和对比, 还做了各自条件下母渣(不含 FeO)的空白实验。

实验后, 对部分实验残渣进行全铁化学分析, 通过 LEICA MPS60 型显微镜进行显微观察, 利用 CAMBRIDGE S250-MK2 型扫描电镜进行电子探针能谱分析。

3 结果与讨论

图 3 所示为采用电池 I (铁棒作阴极) 时, 利用电池短路法从 CaO-SiO₂-Al₂O₃-FeO 渣中提铁的外电路电流随时间的变化曲线。熔渣中 FeO 起始质量分数 $w(\text{FeO}) = 15\%$, 图中 $w(\text{FeO}) = 0$ 为空白实验曲线。此时, 电化学反应为

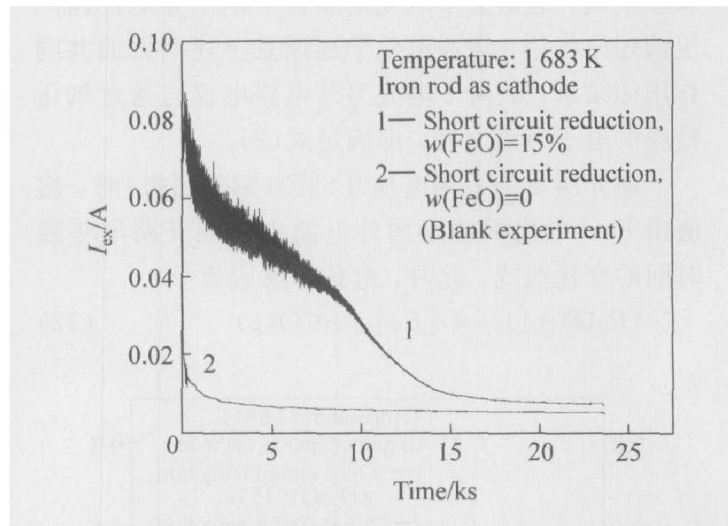


图 3 外电路短路电流随时间的变化

Fig. 3 Variations of external short circuit current with time

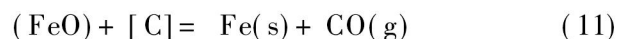


图 4 所示为实验后样品的断面图。从图 4 中可知, 在铁阴极上生长出了枝晶(在仪器检测范围内, 能谱分析为纯铁), 这是外电路短路还原的结果; 在氧化锆(氧离子导体)膜与熔渣界面附近也有许多

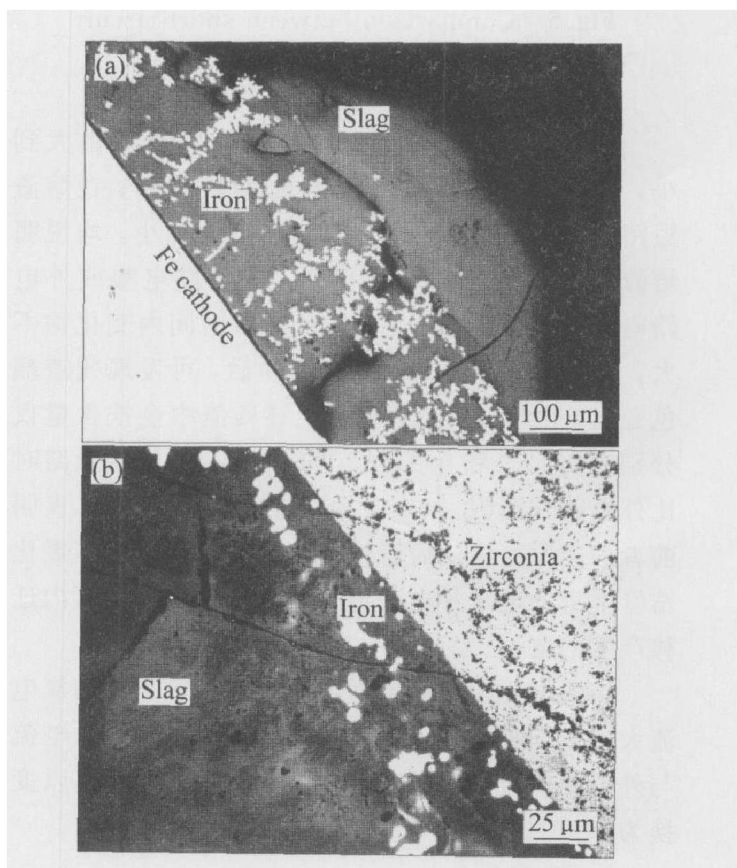


图 4 实验后样品断面像

Fig. 4 Cross sections of residual specimens

(a) —Adhered to iron cathode;
(b) —Near zirconia/slag interface

铁珠生成,这是由于氧化锆膜自身电子导电性而产生的还原作用。熔渣电化学还原是上述两方面共同作用的结果,氧离子电流为外电路电流与通过氧化锆膜的电子电流之和,即满足式(2)。

图5所示为采用电池II(液态铜作阴极)时,熔渣中FeO电化学还原的外电路电流或开路电势随时间的变化曲线。此时,电化学反应为

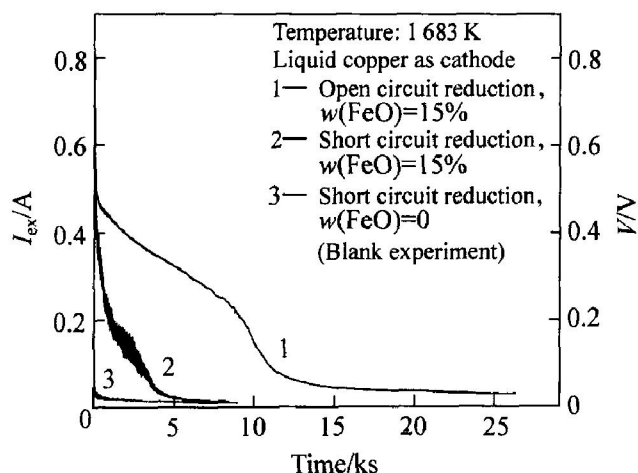
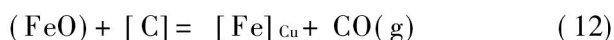


图5 熔渣短路还原、开路还原的对比

Fig. 5 Comparison between short circuit and open circuit reduction

在熔渣开路还原过程中,开路电势 V 由大到小,直至残余值(含电极引线的热电势等);在熔渣短路还原过程中,外电路电流也由大到小,均说明熔渣中FeO含量在不断降低。当开路电势或外电路电流达到残余值时,在较长一段时间内变化均不大,可认为还原基本结束。实验后,可发现残渣颜色变白。化学分析也表明,上述残渣中全铁含量分别为0.12%和0.21%。可以看出,外电路短路时比外电路开路($I_{\text{ex}} = 0$)时所需时间要小得多,表明前者的还原速度比后者快得多。后者完全依靠氧化锆管本身的电子导电来消除氧离子在氧化锆管内迁移产生的电场。

熔渣电化学还原速度与通过氧离子导体的氧电流大小密切相关。由式(5)、(6)可知,氧离子电流与外电路电流的变化趋势是一致的。式(5)可以变换为

$$I_{\text{ion}} = \frac{E_n}{R_{\text{total}}} \quad (13)$$

式中 R_{total} 为电路中总电阻, Ω 。 R_{total} 可表示为

$$R_{\text{total}} = R_{\text{ion}} + \frac{1}{\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{\text{ex}}}} =$$

$$\frac{L}{\sigma_{\text{ion}} A} + \frac{1}{\frac{\alpha_e A}{L} + \frac{1}{R_{\text{ex}}}} \quad (14)$$

式中 L 为氧离子导体的厚度, m; A 为氧离子导体的有效面积, m^2 ; σ_{ion} 、 α_e 分别为氧离子导体的氧离子电导率和电子电导率, S/m 。

可见,在构成原电池情况下,降低 R_{total} 或增大 E_n , 均可增加 I_{ion} 。

因此,若要提高氧离子电流(或外电路电流),加快熔渣还原速度,可以对体系各组成部分分别采取如下措施:

1) 外电路短路。外电路短路可降低总电阻,短路还原比开路还原快;外电路短路电阻越小越好。降低外电路电阻采取的措施包括:选用粗、短、电导率大的材料通过电池外电路联接阴极与阳极;减小电路中接触电阻等。

2) 降低氧离子导体离子电阻、电子电阻。包括提高氧离子导体氧离子电导率、电子电导率(即采用混合导体);减小氧离子导体厚度;增大接触面积。

3) 增大 Nernst 电动势。使用更强的还原剂,降低参考态的氧分压,以提高 Nernst 电动势;如果提取金属能在阴极合金化,也能提高 Nernst 电动势。另外,温度、熔渣中电活性物质的浓度等因素也会影响 Nernst 电动势。

上述措施在一定程度上均可增大氧离子电流。当氧离子电流增大到一定程度后,熔渣中的传质环节将会限制氧离子电流的进一步提高,这在前述基本关系式中未能得到反映。为描述熔渣中氧化物电化学还原全过程,了解还原过程中电流的变化规律,应综合考虑熔渣中的传质环节与电极反应环节。这尚需进一步研究。

4 结论

1) 提出了熔渣中氧化物无污染短路电化学还原新方法,丰富和发展了可控氧流冶金中的还原方法。使用该电化学还原方法,可从氧化物熔渣中直接提取纯金属或合金。

2) 利用电池等效电路分析熔渣电化学还原过程,简单、明了,基本能反映熔渣电化学还原过程的主要影响因素。通过调整有关因素,可以控制氧电流。

3) 外电路短路、降低电路中总电阻、选用更强的还原剂或采用阴极合金化,可以增大氧离子电流,提高熔渣电化学还原速度。

REFERENCES

- [1] 高运明, 郭兴敏, 周国治. 氧离子渗透膜在冶金上的应用与前景[A]. 冶金研究[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 307-319.
GAO Yun-ming, GUO Xing-min, CHOU Kuo-chih. Applications and foreground of oxygen ion permeable membrane in chemical metallurgy[A]. Metallurgy Investigation[C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 307-319.
- [2] Fischer W A, Janke D. Electrolytic deoxidation of liquid melts at 1 600 °C[J]. Scr Metall, 1972, 6(10): 923-928.
- [3] Oberg K E, Friedman L M, Boorstein W M, et al. Electrochemical deoxidation of induction-stirred copper melts[J]. Metall Trans, 1973, 4(1): 75-82.
- [4] Semkow K W, Sammells A F. The indirect electrochemical refining of lunar ores[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(8): 2088-2089.
- [5] Krishnan A, Lu X G, Pal U. Solid oxide membrane process for magnesium production directly from magnesium oxide[J]. Metall Mat Trans B, 2005, 36(4): 463-473.
- [6] Pal U, Krishnan A, Lu X G. Solid oxide membrane (SOM) technology for cost effective and environmentally sound production of metals and alloys directly from their oxides and ore concentrates [J]. JOM, 2004, 56(11): 245.
- [7] Woolley D E, Pal U, Kenney G B. Electrowinning magnesium metal from $\text{MgCl}_2\text{-NdOCl}$ melt using solid-oxide-oxygen-ion-conducting membrane technology [J]. High Temp Mater Processes, 2001, 20(3-4): 209-218.
- [8] Iwase M, Tanida M, Mclean A, et al. Electronically driven transport of oxygen from liquid iron to $\text{CO} + \text{CO}_2$ gas mixtures through stabilized zirconia[J]. Metall Trans B, 1981, 12(9): 517-524.
- [9] Yuan S, Pal U, Chou K C. Deoxidation of molten metals by short circuiting yttria-stabilized zirconia electrolyte cell [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(2): 467-474.
- [10] Yuan S, Pal U, Chou K C. Modeling and scaleup of galvanic deoxidation of molten metals using solid electrolyte cells[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(3): 641-650.
- [11] Soral P, Pal U, Larson H R, et al. A pilot-scale trial of an improved galvanic deoxidation process for refining molten copper[J]. Metall Mat Trans B, 1999, 30(4): 307-321.
- [12] 胡晓军, 肖莉, 李福桑, 等. 一种无污染脱氧方法[J]. 金属学报, 1999, 35(3): 316-319.
HU Xiao-jun, XIAO Li, LI Fu-shen, et al. An unpolluted deoxidation way[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(3): 316-319.
- [13] 李福桑, 鲁雄刚, 金从进, 等. 钢液的固体电解质无污染脱氧[J]. 金属学报, 2003, 39(3): 287-292.
LI Fu-shen, LU Xiong-gang, JIN Cong-jun, et al. Unpolluted deoxidation in steel melts with solid electrolyte[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(3): 287-292.
- [14] 李福桑, 金从进, 鲁雄刚, 等. 钢液固体电解质脱氧体脱氧时的二次氧化现象[J]. 金属学报, 2004, 40(7): 673-676.
LI Fu-shen, JIN Cong-jun, LU Xiong-gang, et al. Oxygen rising phenomenon during deoxidation with solid electrolyte deoxidation units in steel melts[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(7): 673-676.
- [15] GAO Yun-ming, GUO Xing-min, CHOU Kuo-chih. Pure metal extraction from molten oxide slag by short-circuit galvanic cell [J]. J Univ Sci Technol Beijing, 2004, 11(4): 306-309.
- [16] 王常珍. 冶金物理化学研究方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 150.
WANG Chang-zhen. Research Methods of Physical Chemistry in Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 150.
- [17] Sato K, Aragane G, Hirose F, et al. Reducing rate of iron oxide in molten slag by carbon molten iron[J]. Transactions ISIJ, 1984, 24: 808-815.

(编辑 陈爱华)