

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.004

不锈钢粉尘气体还原过程中 Fe_2NiO_4 的分解行为研究

李建朝¹, 齐素慈¹, 许继芳²

(1. 河北工业职业技术学院 智能制造学院, 石家庄 050091;

2. 苏州大学 沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215137)

摘要: 研究 CO 和 H_2 气体还原 Fe_2NiO_4 的热力学过程和分解特征, 探讨气体组成和温度对 Fe_2NiO_4 分解行为和还原产物的影响。结果表明, CO 和 H_2 气体能够将 Fe_2NiO_4 还原为镍氧化物和铁氧化物, 以及铁氧化物逐级还原, 甚至直接还原成金属 Ni 和 Fe; CO- H_2 混合气体还原 Fe_2NiO_4 过程失重率随混合气体中 H_2 含量和温度发生明显变化, 当温度 $< 820\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CO 的还原能力比 H_2 强, 失重率随着混合气体中 H_2 含量的增加而逐渐减小; 当温度 $> 820\text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2 的还原能力比 CO 强, 失重率随混合气体中 H_2 含量的增加而逐渐增大; 若将 Fe_2NiO_4 完全还原为金属 Ni 和 Fe, 所需混合气体量至少为理论值的 4 倍。

关键词: Fe_2NiO_4 ; 不锈钢粉尘; 还原反应; 气体还原; 分解行为

中图分类号: TF111.13; TF123

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)05-0017-08

Study on Decomposition Behavior of Fe_2NiO_4 during Gas Reduction of Stainless Steel Dust

LI Jian-chao¹, QI Su-ci¹, XU Ji-fang²

(1. Department of Intelligent Manufacturing, Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, China;

2. School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215137, Jiangsu, China)

Abstract: Thermodynamic process and decomposition characteristics of reduction of Fe_2NiO_4 by CO and H_2 gases were studied. Effects of gas composition and temperature on decomposition behavior and reduction products of Fe_2NiO_4 were discussed. The results show that CO and H_2 gas can reduce Fe_2NiO_4 to nickel oxide and iron oxide, then reduction of iron oxide obeys a stepwise mechanism, and even directly reduce to metallic Ni and metallic Fe. Weight loss rate during reducing of Fe_2NiO_4 by CO- H_2 mixed gas changes significantly with H_2 content and temperature in mixed gas. When temperature is lower than $820\text{ }^\circ\text{C}$, reducing ability of CO is stronger than that of H_2 , and weight loss rate drops gradually with increase of H_2 content in mixed gas. When temperature is higher than $820\text{ }^\circ\text{C}$, reducing ability of H_2 is stronger than that of CO, and weight loss rate rises gradually with increase of H_2 content. Amount of mixed gas required to completely reduce Fe_2NiO_4 to metal Ni and Fe is at least 4 times of theoretical value.

Key words: Fe_2NiO_4 ; stainless steel dust; reduction reaction; gas reduction; decomposition behavior

收稿日期: 2020-11-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51704201); 河北省高等学校科学研究计划青年基金项目(QN2020161); 河北工业职业技术学院自然科学基金项目(ZRY2017001)

作者简介: 李建朝(1979-), 男, 河北邢台人, 副教授; **通信作者:** 齐素慈(1980-), 女, 河北正定人, 硕士, 讲师

不锈钢粉尘是指转炉或电弧炉冶炼—AOD/VOD精炼生产不锈钢过程中产生的危险固体废弃物,其中含有较多的Cr、Pd、Cd等重金属,对人体健康和周边环境产生重大危害^[1]。随着我国不锈钢规模的快速扩张,不锈钢粉尘量也急剧增加^[2]。不锈钢粉尘是重要的冶金二次资源,Cr、Ni含量分别约为8%~15%、3%~9%,回收利用不锈钢粉尘中Cr、Ni资源是缓解我国Cr、Ni资源短缺的重要途径^[3]。

不锈钢粉尘处理方法包括:火法工艺、湿法工艺和火法—湿法联合处理工艺等,其中直接还原法提取粉尘中Ni、Cr及Fe等资源受到广泛推崇^[4-6]。不锈钢粉尘中Cr和Ni元素主要以FeCr₂O₄和Fe₂NiO₄形式存在,直接还原过程中元素赋存状态和对应还原分离条件对有价值元素分离回收效率具有显著影响^[7]。目前,关于含铬复杂氧化物还原过程的分解行为研究较多,而含镍复杂氧化物还原过程的分解行为研究则较少^[8-9],特别是气体还原过程中Fe₂NiO₄分解行为和产物调控有待进一步研究。为实现不锈钢粉尘直接还原过程中Fe₂NiO₄分解行为调控,本文研究CO和H₂气体还原分解Fe₂NiO₄的热力学过程和分解特征,讨论气体组成和反应温度对Fe₂NiO₄分解行为和还原产物的影响,获得Fe₂NiO₄高效分解、还原产物调控的条件,为不锈钢粉尘中Ni、Cr及Fe等资源综合回收利用提供依据。

1 研究方法

采用FactSage热力学软件的Reaction模块和Equilib模型,基于Gibbs自由能最小化原理^[10],研

究CO和H₂气体还原不锈钢粉尘中Fe₂NiO₄的热力学过程、分解特征和物质平衡关系,分析气体组成和反应温度对Fe₂NiO₄分解行为和平衡物质组成的影响,探究气体还原Fe₂NiO₄过程中作用机理和还原产物调控条件。

2 气体还原过程中Fe₂NiO₄的分解行为研究

2.1 气体还原分解Fe₂NiO₄过程的标准吉布斯自由能变化

CO和H₂气体还原Fe₂NiO₄过程可能发生如下反应,其中1~4是CO还原Fe₂NiO₄,5~8是H₂还原Fe₂NiO₄,各反应的标准吉布斯自由能的变化如图1所示。

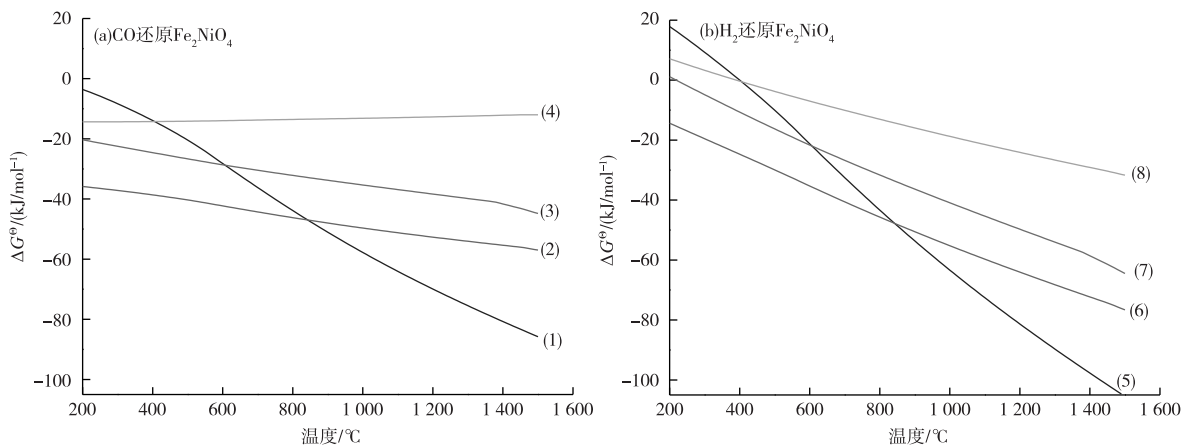
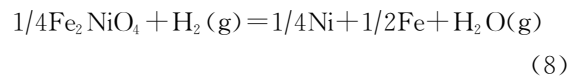
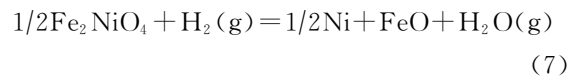
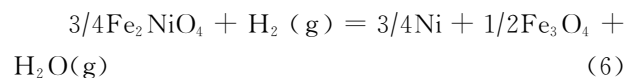
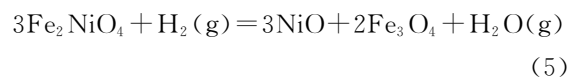
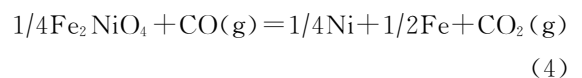
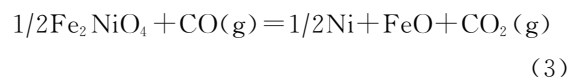
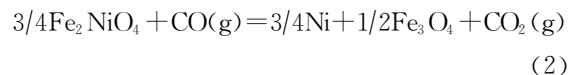
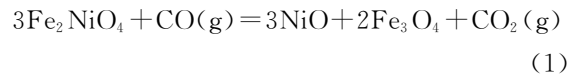


图1 CO和H₂气体还原Fe₂NiO₄的ΔG°随温度的变化关系

Fig. 1 ΔG° changes with temperature for reduction of Fe₂NiO₄ by CO and H₂

图1结果显示,一定温度下反应1~8的 $\Delta G^{\ominus} < 0$, CO和 H_2 都能将 Fe_2NiO_4 还原为镍氧化物和铁氧化物,甚至直接还原成金属Ni和Fe。反应的 ΔG^{\ominus} 随温度升高而下降,提高温度有利于反应进行。较低温度不利于 Fe_2NiO_4 分解,温度过高则导致铁氧化物逐步还原。因此,调节温度可实现 Fe_2NiO_4 选择性分解和铁氧化物过还原调控。另外,温度较低时, H_2 还原 Fe_2NiO_4 反应的 ΔG^{\ominus} 均大于CO还原 Fe_2NiO_4 ,温度较高时, H_2 还原 Fe_2NiO_4 反应的 ΔG^{\ominus} 则均小于CO还原 Fe_2NiO_4 的,表明较低温度时CO的还原能力比 H_2 的强,而较高温度下则是 H_2 的还原能力更强。

2.2 还原气体分压对还原分解 Fe_2NiO_4 过程的影响

考虑气体分压对反应 ΔG^{\ominus} 的影响^[11],绘制出CO和 H_2 气体还原 Fe_2NiO_4 的平衡图如图2所示。 Fe_2NiO_4 很容易被还原为 Fe_3O_4 和NiO,如500℃时CO- CO_2 气体中CO体积分数只要达到4%即可,而 H_2 - H_2O 气体中 H_2 体积分数达到17%即可,且CO和 H_2 的平衡体积分数随温度升高而逐渐减小。

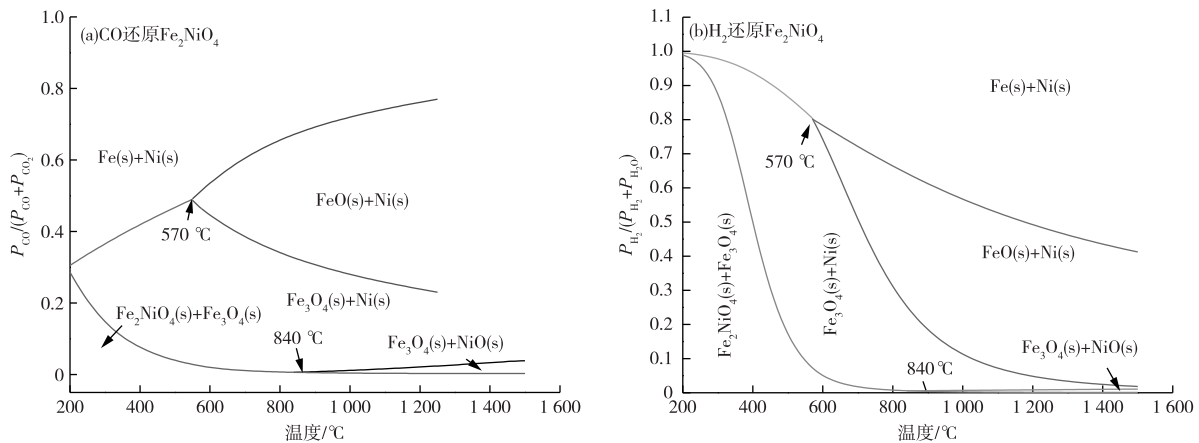


图2 CO和 H_2 气体还原 Fe_2NiO_4 的平衡图

Fig. 2 Equilibrium diagrams for reduction of Fe_2NiO_4 by CO and H_2

2.3 气体还原 Fe_2NiO_4 过程的优势区图

为进一步研究还原气氛和温度对 Fe_2NiO_4 分解产物的影响,计算了400~1000℃的优势区域。不锈钢粉尘中 Fe_2NiO_4 属于富铁体系,绘制出的Fe-Ni-C-O体系富铁($0 < Ni/(Fe+Ni) < 1/3$)部分优势区图如图3所示。结果显示,随着 P_{CO} 增加和 P_{CO_2} 降低, Fe_2NiO_4 还原产物的平衡物相依次为 $Fe_2NiO_4 + Fe_3O_4$ 、 $Fe_3O_4 + Ni$ 、 $FeO + Ni$ 、 $Fe + Ni$ 、 $Fe_3C + Ni$ 、 $Fe_3C + Ni_3C$ 。随着温度升高, $FeO + Ni$ 和 $Fe + Ni$ 区域不断扩大, $Fe_3O_4 + Ni$ 区域不断缩小,碳化物区域($Fe_3C + Ni$ 和 $Fe_3C + Ni_3C$ 区域)不

分解产物NiO也很容易被还原为Ni,且CO和 H_2 的平衡体积分数随温度升高而逐渐升高。以CO为例,在800℃时CO- CO_2 气体中CO体积分数达到0.5%即可,该平衡体积分数低于 Fe_2NiO_4 分解的平衡体积分数(0.8%),分解的NiO不能稳定存在;当温度 > 840 ℃时,如NiO分解的CO平衡体积分数在1000℃需达到1.2%,高于同温度下 Fe_2NiO_4 分解的平衡体积分数(0.4%),存在较小的 $Fe_3O_4 + NiO$ 稳定区。当CO或 H_2 的体积分数继续增加,分解的 Fe_3O_4 进一步被还原,其中温度 < 570 ℃时 Fe_3O_4 直接还原为Fe,温度 > 570 ℃时呈现铁氧化物逐级还原转变的规律,依次出现 Fe_3O_4 、FeO和Fe^[12]。由此可见,提高温度、增加CO或 H_2 气体分压会促进 Fe_2NiO_4 分解,实现 Fe_2NiO_4 选择性还原。另外,温度较低时,相同温度下还原所需 H_2 分压高于CO分压;温度较高时,相同温度下还原所需 H_2 分压低于CO分压,同样表明CO气体和 H_2 气体的还原能力在不同温度时的相对强弱。

断缩小直至消失, $NiFe_2O_4 + Fe_3O_4$ 向 P_{CO_2} 降低的方向移动并逐渐扩大。因此,调节气氛分压可调控产物的稳定区域,实现还原物相精准调控。

绘制的Fe-Ni-H-O体系富铁($0 < Ni/(Fe+Ni) < 1/3$)部分优势区图如图4所示。结果显示,随着 P_{H_2} 增加和 P_{H_2O} 降低, Fe_2NiO_4 还原产物的平衡物相依次为 $Fe_2NiO_4 + Fe_3O_4$ 、 $Fe_3O_4 + Ni$ 、 $FeO + Ni$ 和 $Fe + Ni$ 。400℃时只存在 $Fe_2NiO_4 + Fe_3O_4$ 、 $Fe_3O_4 + Ni$ 和 $Fe + Ni$ 区域,即 Fe_3O_4 直接还原为Fe。随着温度升高, $FeO + Ni$ 区域开始出现,沿 P_{H_2O} 升高的方向移动并不断扩大,即 Fe_3O_4 还原为FeO; $Fe_3O_4 + Ni$ 区域沿 P_{H_2O} 升高的方向移动并不

断缩小, $\text{Fe}_2\text{NiO}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 区域略微变小, $\text{Fe} + \text{Ni}$ 区域则沿 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 升高的方向不断扩大。因此, 调节气氛

分压可调控平衡物相稳定区域, 实现 H_2 还原 Fe_2NiO_4 选择性还原和物相调控。

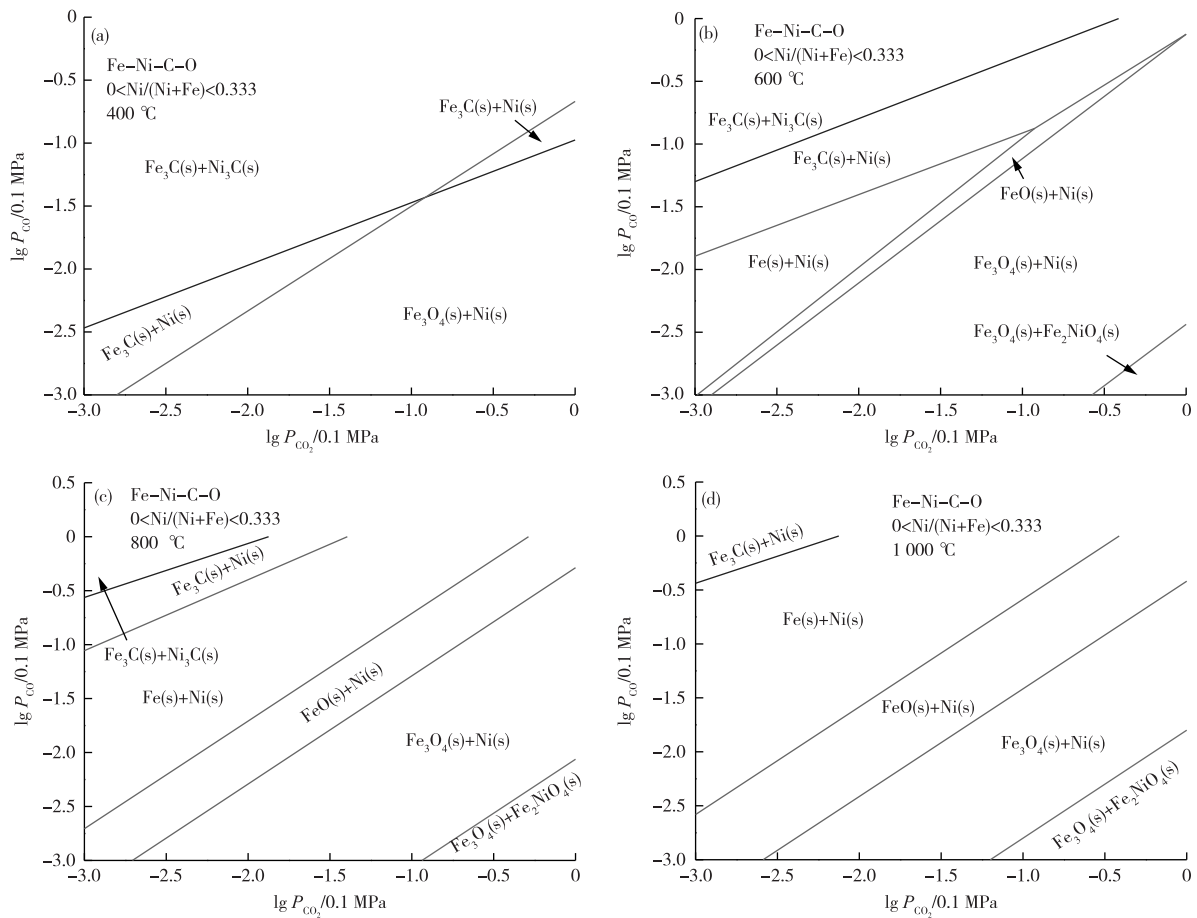


图3 Fe-Ni-C-O体系优势区域图

Fig. 3 Predominance-area diagrams of Fe-Ni-C-O system

3 气体还原 Fe_2NiO_4 过程的热力学模拟

3.1 气体还原 Fe_2NiO_4 的还原产物

为进一步分析气体还原 Fe_2NiO_4 过程的平衡物相变化, 研究气体还原 Fe_2NiO_4 下各物质的量与反应温度的关系, 其中还原气体 (CO 或 H_2) 物质的量与 Fe_2NiO_4 物质的量之比为 4 : 1, 即将 1 mol Fe_2NiO_4 还原为金属 Ni 和 Fe 需 4 mol 还原气体, 结果如图 5 所示。CO 和 H_2 都能将 Fe_2NiO_4 还原分解, 仅在高温段有少量的 Fe_2NiO_4 存在 ($< 0.2\%$, 质量分数, 下同), 还原产物中 Ni 元素主要以金属 Ni 的形式存在, 仅在高温段有少量 NiO 存在 (CO 还原

中 $< 1.7\%$, H_2 还原中 $< 0.5\%$)。CO 还原 Fe_2NiO_4 过程中, Fe 元素则以 Fe_3O_4 、FeO 和 Fe 三种形式存在, 随着温度升高, 还原产物中 Fe 含量逐渐下降, FeO 含量逐渐升高, Fe_3O_4 含量呈现先增高后降低的趋势; H_2 还原 Fe_2NiO_4 过程中, Fe 元素也以 Fe_3O_4 、FeO 和 Fe 三种形式存在, 随着温度升高, 还原产物中金属 Fe 和 FeO 含量逐渐升高, Fe_3O_4 含量逐渐下降。计算条件下 CO 和 H_2 均不能将铁氧化物完全还原成金属 Fe, 即 CO 和 H_2 的利用率偏低, 这与气体还原过程还原剂过剩系数及利用率有关^[13]。由此可见, 控制适宜的气氛和温度是实现 Fe_2NiO_4 选择性还原的关键, 且过量的还原气体是实现 Fe_2NiO_4 高效分解和还原产物有效调控的重要因素。

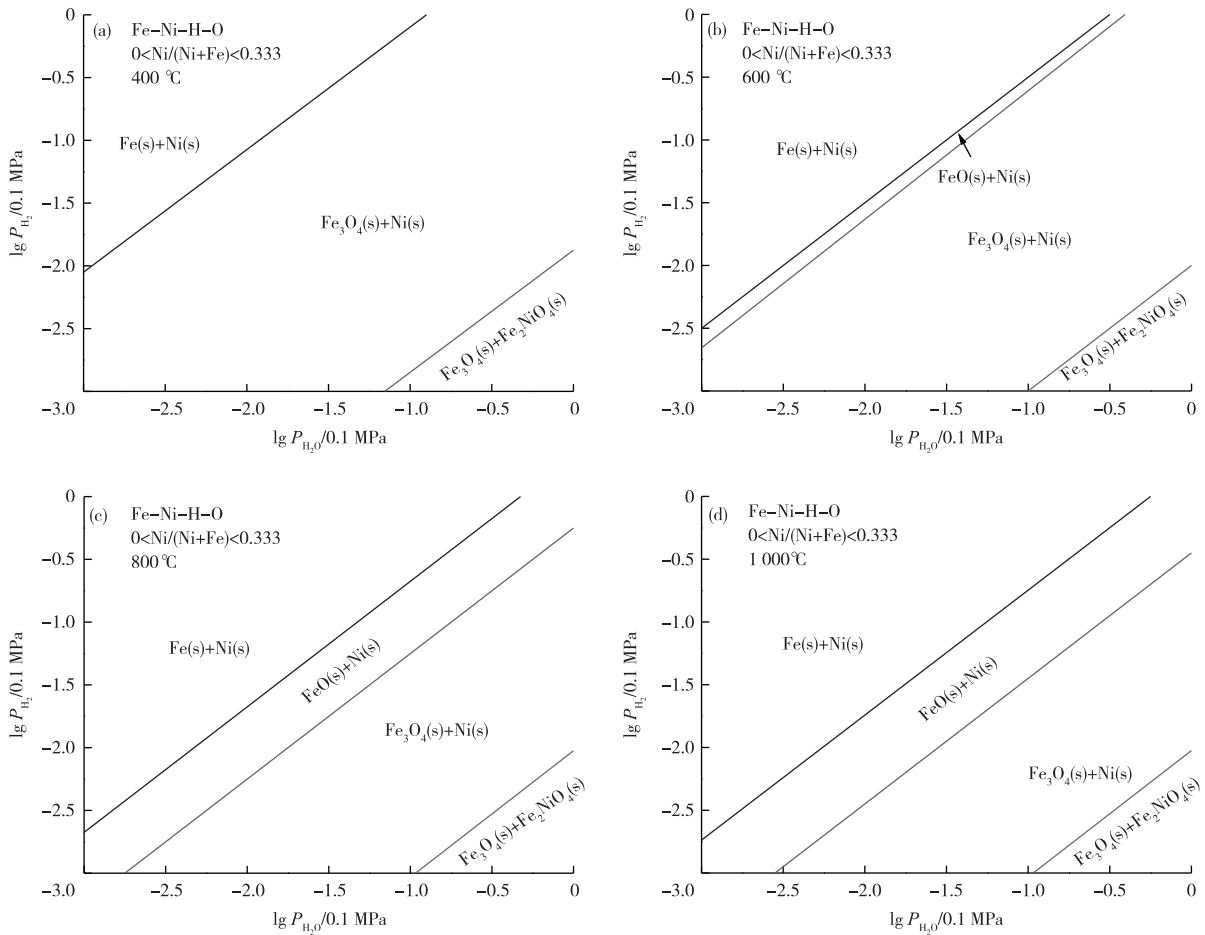


图 4 Fe-Ni-H-O 体系优势区域图

Fig. 4 Predominance-area diagrams of Fe-Ni-H-O system

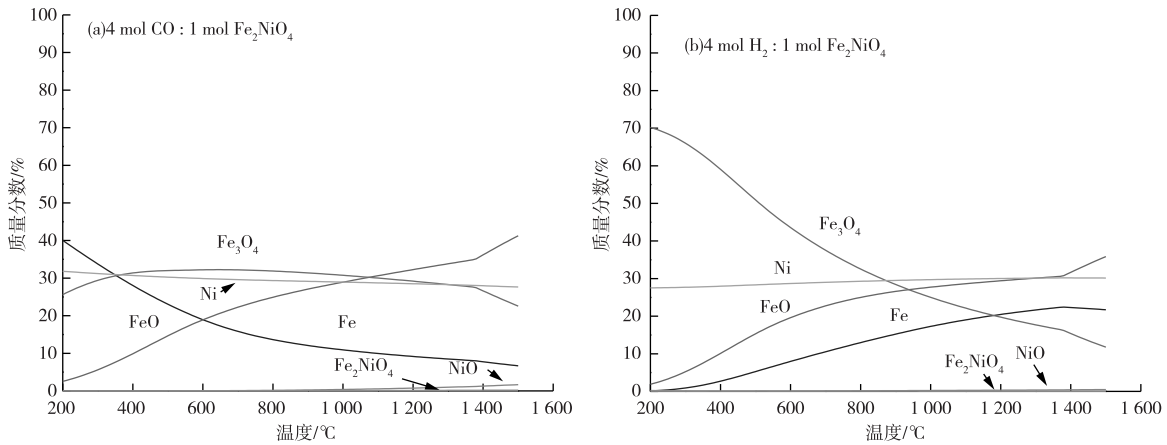


图 5 气体还原 Fe_2NiO_4 下各物质的量与反应温度的关系

Fig. 5 Amount of substances vs temperature for reduction of Fe_2NiO_4 by gas

3.2 CO-H₂ 混合气体还原 Fe_2NiO_4 还原产物

工业上常用富氢煤气还原粉尘,富氢混合气体还原实现工业含能炉气综合利用^[14]。 Fe_2NiO_4 还原过程是质量损失过程,主要是失氧过程。研究了

CO-H₂ 混合气体下 Fe_2NiO_4 还原过程中失重率与温度的关系,其中混合气体总物质的量与 Fe_2NiO_4 物质的量之比仍为 4 : 1, H_2 气体体积分数(%)范围为 0~100,结果如图 6a 所示。纯 CO 还原

Fe_2NiO_4 的失重率随着温度升高而逐渐减小,纯 H_2 还原 Fe_2NiO_4 的失重率随着温度升高而逐渐增大,即 CO 还原能力随着温度的升高而逐渐减弱, H_2 还原能力随着温度的升高而逐渐增强。CO- H_2 混合气体还原 Fe_2NiO_4 的失重率随温度的变化趋势与气体配比有关,当混合气体中 H_2 含量 $\leq 30\%$ 时,失重率随温度升高而逐渐减小;当混合气体中 H_2 含量 $> 40\%$ 时,失重率随温度升高而逐渐增大。另外,当温度小于 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 时,失重率随着混合气体中 H_2 含量增加而逐渐减小,即 H_2 还原能力比 CO 还原能力弱;当温度大于 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 时,失重率随着混合气体中 H_2 含量增加而逐渐增大,即 H_2 还原能力比 CO 还原能力强。为分析 Fe_2NiO_4 还原过程中还原产物与失重率的关系,计算了不同还原产物的理论失重率,结果如图 6 所示。其中还原产物为 $NiO + Fe_3O_4$ 、 $Ni + Fe_3O_4$ 、 $Ni + FeO$ 和 $Ni + Fe$ 时理论失重率分别为 2.3% 、 9.1% 、 13.7% 和 27.3% 。从图中可以看出,CO- H_2 混合气体还原 Fe_2NiO_4 的失重率

对应于还原产物为 $Ni + Fe_3O_4$ 、 $Ni + FeO$ 和 $Ni + Fe$ 的范围,且温度和混合气体配比对还原进程和失氧过程具有重要影响。

为进一步分析混合气体物质的量对还原失重率的影响,以混合气体完全还原 Fe_2NiO_4 的理论值为基准, ($\beta = 1$ 即混合气体总物质的量与 Fe_2NiO_4 物质的量之比为 $4 : 1$), 计算了 $50\%CO-50\%H_2$ 混合气体的 β 值与还原 Fe_2NiO_4 过程中失重率的关系, β 值范围为 $0.025 \sim 5.000$, 结果如图 6b 所示。还原失重率随 β 值增加而逐渐增大,还原产物中金属元素价态逐渐降低,氧化物不断被还原夺氧,最终 Fe_2NiO_4 完全还原为金属 Ni 和 Fe 。还原产物失重率与理论值相比明显偏小,CO- H_2 混合气体中还原剂利用率偏低,若将 Fe_2NiO_4 完全还原为金属 Ni 和 Fe ,所需混合气体量至少为理论值 4 倍(即 $\beta \geq 4$)。因此,控制适当的气体组成、合适的气体的量、适宜的温度可实现 Fe_2NiO_4 的高效分解和还原产物有效调控。

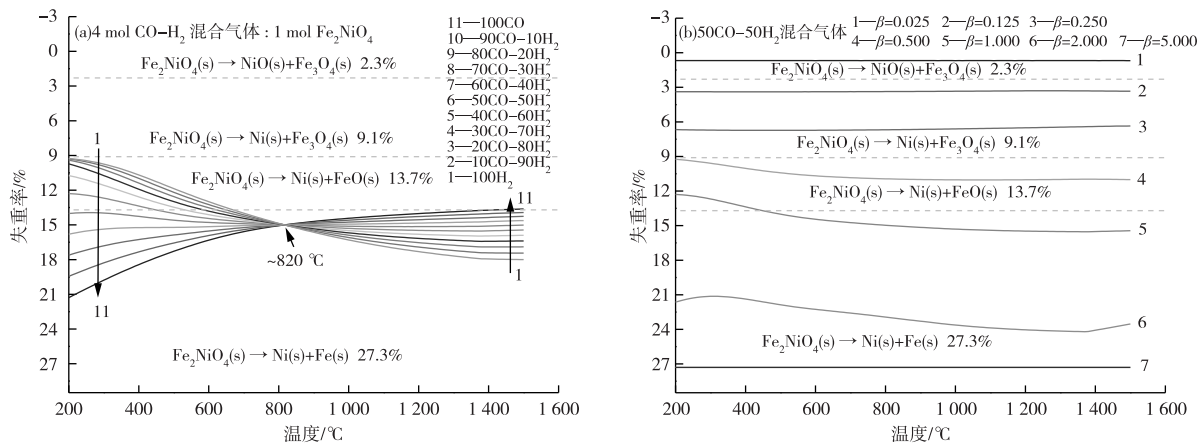


图 6 CO- H_2 混合气体还原 Fe_2NiO_4 过程中失重率与温度的关系

Fig. 6 Relationships between weightlessness rate and temperature during reducing of Fe_2NiO_4 with CO- H_2 mixed gas

3.3 试验验证

对照文献中纯 H_2 气体还原 Fe_2NiO_4 过程试验数据^[15](其中 H_2 气体流量为 200 mL/min , Fe_2NiO_4 质量为 2 g , 还原温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$), 采用热力学数据模拟试验条件下 Fe_2NiO_4 还原过程, 以气体流量折算成单位时间内 H_2 气体增加量, 研究还原时间对还原度 R 的影响, 其中还原度 R 定义为还原过程中质量损失(即失氧量)/ Fe_2NiO_4 中初始总含氧量 $\times 100\%$ 。 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下纯 H_2 气体还原 Fe_2NiO_4 过程的还原度 R 随时间变化如图 7 所示。试验结果和计算结果都表明, 还原度随着时间增加而逐渐增大。

试验过程中还原度可分为三个阶段, 不同阶段失氧速度逐渐减少, 初始 I 阶段 $0 \sim 17\text{ min}$ 内失氧速度较快, 中间 II 阶段 $17 \sim 57\text{ min}$ 内失氧速度减小, 最后 III 阶段失氧速度趋于终止, 还原度 R 最终约为 85% 。计算结果表明还原度也分为三个计算, 初始阶段失氧速度较快, 对应于 $Fe_2NiO_4 \rightarrow Ni + Fe_3O_4$ 过程的失氧, 中间阶段失氧速度变慢, 对应于铁氧化物 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 的逐级还原失氧过程, 第三阶段还原失氧过程结束。对比表明, 试验过程中失氧速率明显小于计算结果, 且试验还原过程尚未进行完全, 说明气体还原过程中还存在动力学条件限

制^[14], H₂ 气体在还原过程的利用率约为 15%。

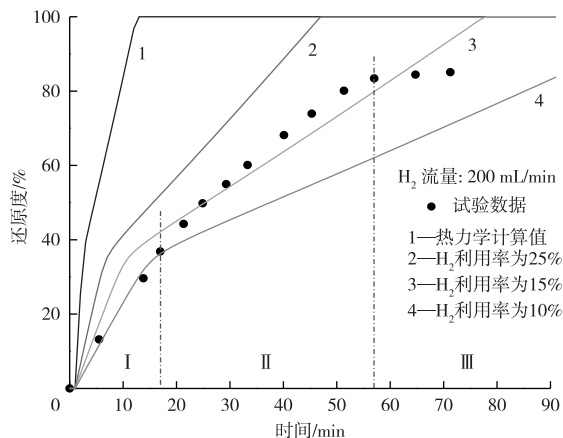


图 7 700 °C 纯 H₂ 还原 Fe₂NiO₄ 过程的还原曲线

Fig. 7 Reduction curves of Fe₂NiO₄ with pure H₂ gas at 700 °C

4 结论

1) CO 气体能将 Fe₂NiO₄ 还原镍氧化物和铁氧化物, 实现铁氧化物逐级还原, 甚至直接还原成金属 Ni 和 Fe, 控制 CO-CO₂ 分压和温度可实现 Fe₂NiO₄ 高效分解和还原产物调控。

2) 通过调整气体分压和温度同样可实现 H₂ 气体还原 Fe₂NiO₄ 进程和还原产物的有效调控; 较低温度时, CO 的还原能力比 H₂ 的强, 较高温度时, H₂ 的还原能力则更强。

3) CO-H₂ 混合气体还原 Fe₂NiO₄ 过程中, 当混合气体中 H₂ 含量 ≤ 30% 时, 失重率随温度升高而逐渐减小; 当混合气体中 H₂ 含量 > 40% 时, 失重率随温度升高而逐渐增大。当温度小于 820 °C 时, 失重率随着混合气体中 H₂ 含量增加而逐渐减小; 当温度大于 820 °C 时, 失重率随着混合气体中 H₂ 含量增加而逐渐增大。若将 Fe₂NiO₄ 完全还原为金属 Ni 和 Fe, 所需混合气体量至少为理论值的 4 倍。

参考文献

[1] ZHANG H N, HUI L, DONG J H, et al. Optimization of the stainless steel dust briquette reduction process for iron, chromium, and nickel recovery [J]. High Temperature Materials and Processes, 2018, 37(8): 785-791.

[2] TAKANO C. Recovery of Cr, Ni and Fe from dust generated in stainless steelmaking [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2005, 114: 201-206.

[3] KIM G, SOHN I. Selective metal cation concentration during the solidification of stainless steel EAF dust and slag mixtures from high temperatures for increased Cr recovery [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 359(10): 174-185.

[4] ZHANG X, MA G J, JIN Y B, et al. Preparation of ceramic tiles with black pigments using stainless steel plant dust as a raw material [J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 9693-9700.

[5] ZHANG H N, DONG J H, XIONG H H, et al. Investigation on cooperative desulfurization efficiency for bearing carbon stainless steel dust briquettes chromium and nickel recovery process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699(30): 408-414.

[6] YUAN F, ZHANG H N, LI H, et al. Recovery rates of iron, nickel, and chromium via iron-bath reduction of stainless steel dust briquettes based on corundum crucible erosion balance analysis [J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2018, 25(3): 320-329.

[7] YU D W, ZHU M Q, UTIGARD T A, et al. TGA kinetic study on the hydrogen reduction of an iron nickel oxide [J]. Minerals Engineering, 2013, 54: 32-38.

[8] 魏芬绒, 张延玲, 魏文洁, 等. 不锈钢粉尘化学组成及其 Cr、Ni 存在形态 [J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 786-793.

WEI F R, ZHANG Y L, WEI W J, et al. Chemical composition of dust from stainless steel smelting and existing forms of Cr and Ni [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 786-793.

[9] 齐素慈, 李建朝, 许继芳. 不锈钢粉尘中 FeCr₂O₄ 还原过程中分解行为研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(4): 14-21.

QI S C, LI J C, XU J F. Study on decomposition behavior of FeCr₂O₄ in stainless steel dust during reduction process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(4): 14-21.

[10] HARVEY J P, LEBREUX-DESILETS F, MARCHAND J, et al. On the application of the Factsage thermochemical software and databases in materials science and pyrometallurgy [J]. Processes, 2020, 8(9): 1156-1186.

[11] 胡晓星, 赵峰, 朱阳戈, 等. 大洋多金属结核金属化还原焙烧—磁选回收镍铜钴工艺研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(10): 1-4.

HU X X, ZHAO F, ZHU Y G, et al. Recovery of Ni, Cu and Co from ocean polymetallic nodules by metallic reduction roasting and magnetic separation [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(10): 1-4.

[12] QU Y X, XING L Y, WANG C S, et al. Kinetic

- characterization of flash reduction process of hematite ore fines under hydrogen atmosphere[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(56):31481-31493.
- [13] 许继芳, 杨莹, 郭恒睿, 等. CO还原气氛下铁酸锌选择性分解过程研究[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(1):86-90.
XU J F, YANG Y, GUO H R, et al. Selective decomposition process of zinc ferrite in CO reducing atmosphere[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39(1):86-90.
- [14] CHENG H W, LU X G, ZHANG Y W, et al. Hydrogen production by reforming of simulated hot coke oven gas over nickel catalysts promoted with Lanthanum and Cerium in a membrane reactor [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(6):3119-3125.
- [15] SHIMAKAGE K, EJIMA T, MORIOKA S. The hydrogen reduction of synthetic nickelferrite [J]. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 2007, 11(5):335-345.