doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2021.05.010

# $CaF_2$对拜耳法赤泥碳热熔融还原提铁的影响

何奥平,刘世鸿,曾建民,王定松,刘　靖
(广西大学 资源环境与材料学院,南宁 530004)

**摘　要:**基于拜耳法赤泥碳热熔融还原提铁过程中渣铁分离难的问题,研究了添加 $CaF_2$ 对炉渣凝固物相、高温黏度、熔化性温度、金属直收率和金属出炉聚集状态的影响。结果表明,拜耳法赤泥碳热熔融还原炉渣的主要凝固相为钙铝黄长石、钙钛矿和霞石,添加 $CaF_2$ 后,炉渣凝固相中出现了萤石相;添加 $CaF_2$ 能够降低拜耳法赤泥炉渣的高温黏度和熔化性温度,有助于改善赤泥炉渣的流动性和提高金属的直收率;从改善幅度和环保考虑,$CaF_2$ 适宜添加量为 2%左右;从未添加 $CaF_2$ 到添加 2% $CaF_2$ 时,1 550 ℃时的炉渣黏度值从 0.65 Pa·s 降低到 0.61 Pa·s,熔化性温度从 1 401 ℃降低至 1 355 ℃,金属直收率从 86.49%提高到 87.87%。

**关键词:**拜耳法赤泥;$CaF_2$;碳热熔融还原;炉渣;金属直收率
**中图分类号:**X756　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**2095-1744(2021)05-0060-06

# Effect of $CaF_2$ on Extracting Iron from Bayer Red Mud by Carbothermal Smelting Reduction

HE Aoping, LIU Shihong, ZENG Jianmin, WANG Dingsong, LIU Jing
(College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Based on the difficulty of iron-slag separation in the process of iron extraction from Bayer red mud by carbothermal smelting reduction, $CaF_2$ was added into the Bayer red mud and the effect of different $CaF_2$ addition on solidified phases, viscosity, melting temperature of the slag, metal recovery and metal aggregation state after outflow from the furnace were studied. The results show that the main solidified phases of the Bayer red mud slag after carbothermal melting reduction are gehlenite, perovskite and nepheline. After adding $CaF_2$, fluorite appeared in the slag. Furthermore, adding $CaF_2$ can reduce the high temperature viscosity and melting temperature of the red mud slag, and improve the fluidity and the metal recovery. However, from the perspective of improvement and environmental protection, the suitable addition of $CaF_2$ is about 2%. When the addition of $CaF_2$ increases from 0 to 2%, the slag viscosity at 1 550 ℃ decreases from 0.65 Pa·s to 0.61 Pa·s, the melting temperature decreases from 1 401 ℃ to 1 355 ℃, and the metal recovery rate increases from 86.49% to 87.87%, respectively.

**Key words:** Bayer red mud; $CaF_2$; carbothermal smelting reduction; slag; metal recovery

拜耳法赤泥是氧化铝生产过程中产生的一种有害固体废弃物,因呈强碱性、排放量大、化学组成复杂,难以回收,综合利用率低,大部分只能被迫筑坝堆存,对周围生态环境造成严重污染[1-3]。多年来,

**收稿日期:**2020-10-22
**基金项目:**广西教育厅"广西生态型铝产业协同创新中心"资助项目(桂教科研〔2015〕12 号);广西科技重大专项(桂科 AA17202001)
**Fund:** Supported by the Center of Ecological Collaborative Innovation for Aluminum Industry in Guangxi([2015]12); Major Science and Technology Projects in Guangxi(AA17202001)
**作者简介:**何奥平(1979—),女,博士,讲师,主要从事拜耳法赤泥的综合再利用研究。
**通信作者:**曾建民(1955—),男,博士,教授,主要从事金属材料加工和拜耳法赤泥的综合利用研究。
**引用格式:**何奥平,刘世鸿,曾建民,等. $CaF_2$ 对拜耳法赤泥碳热熔融还原提铁的影响[J]. 有色金属工程,2021,11(5):60-65.
HE Aoping, LIU Shihong, ZENG Jianmin, et al. Effect of $CaF_2$ on Extracting Iron from Bayer Red Mud by Carbothermal Smelting Reduction[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(5): 60-65.

国内外专家学者对赤泥的利用研究一直没有间断过，研究内容主要是针对赤泥中的铁、铝、钠、钪、钛、钒、镓等有价金属的提取和将赤泥作为矿物原料整体利用，如生产水泥、陶瓷、砖、路基材料、微晶玻璃、吸附材料、农用肥料、塑料填料等进行研究[4-5]。作者所在课题组针对中铝广西分公司平果铝厂的拜耳法赤泥含铁量高的特点，提出在提铁的同时将生铁转变为低合金铸铁产品，实现将传统意义上的冶金和材料工艺合二为一的想法。通过前期实验研究发现，拜耳法赤泥通过添加含镍铬元素的红土镍矿，采用电弧炉碳热熔融还原可以直接制备低镍铬合金铸铁[6-7]，同时，还原后得到的炉渣经水淬后可以用于生产高活性混凝土掺和料[8]，有望使赤泥得到高效综合利用。我们的实验研究还发现，拜耳法赤泥在电弧炉碳热熔融还原过程中形成的炉渣主要凝固相为钙铝黄长石、钙钛矿和霞石，而其中钙铝黄长石和钙钛矿为高熔点物相，造成赤泥炉渣熔化性温度高和黏度大，渣铁分离困难，金属直收率较低。通过简单添加 $SiO_2$或 CaO 调节赤泥炉渣碱度不能有效改善炉渣高温特性和金属直收率，因此，还需寻求其它途径。有关研究表明[9-10]，$CaF_2$虽不是碱性氧化物，熔融状态下不能提供 $O^{2-}$，然而它能够提供 $F^-$，$F^-$与 $O^{2-}$的离子半径相近，同样能够破坏 Si—O 四面体连接成的网格结构，降低炉渣黏度，对于改善炉渣流动性有帮助。如赵国华[11]研究高钛矿渣在高温熔融状态下的改性研究，发现添加 $CaF_2$能改善高 CaO 含量高钛炉渣的熔点及黏度，添加 1.5%$CaF_2$时，矿渣黏度会急剧下降。岑明进等[12]研究了萤石对改善高炉高铝渣性能的影响时发现，炉渣中 $Al_2O_3$含量为17%～18%时，添加 2%$CaF_2$可起到改善炉渣流动性的作用，相关实验结果在武钢某高炉失常炉况处理中应用，取得了较好的效果。

本文通过添加 $CaF_2$，对拜耳法赤泥碳热熔融还原后的炉渣凝固物相、高温黏度和熔化性温度，以及金属直收率和金属出炉聚集状态进行研究，探索拜耳法赤泥碳热熔融还原添加 $CaF_2$的可行性，以及其添加量与金属直收率和炉渣高温特性等的关系，对优化拜耳法赤泥碳热熔融还原造渣制度，提高冶炼效率，实现拜耳法赤泥提铁综合利用具有一定的现实指导意义。

## 1　实验

### 1.1　原料

实验所用拜耳法赤泥取自中铝广西分公司平果铝厂的赤泥堆场，经干燥后进行化学分析，其主要化学成分见表 1。由表 1 可见，该赤泥中铁含量最高，$Fe_2O_3$含量为 35.31%，可以考虑优先提取铁元素，但其化学组成复杂，会加大提铁难度。

**表 1　拜耳法赤泥的主要化学成分**

**Table 1　Main chemical compositions of the Bayer red mud**　/%

| Components | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | CaO | $SiO_2$ | $Na_2O$ | $TiO_2$ | $Cr_2O_3$ | NiO | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Contents | 35.31 | 20.05 | 14.62 | 13.00 | 5.54 | 5.83 | 0.22 | 0.01 | 0.29 |

实验中使用的添加剂主要有调渣剂 $CaF_2$和还原剂焦粉。其中 $CaF_2$为分析纯，焦粉由国内某镍铁冶炼厂提供，固定碳含量为 83%，为大颗粒状，破碎至粒径小于 2 mm 量大于 90%。

### 1.2　实验方法及装置

首先，拜耳法赤泥添加 5%焦粉和 20%水，经圆盘造球机预处理制粒成直径 5～16 mm 的冷固球团，将球团置于干燥箱中，于 120 ℃干燥 12 h。根据不同配比要求，将拜耳法赤泥冷固球团和 $CaF_2$（添加量分别为 0%、2%、4%和 10%，相应的样品分别编号为 R100、F2、F4 和 F10，下同），进行配料和人工混匀。最后，将混合料盛放于感应炉石墨坩埚中进行熔融还原（所用感应炉型号为 GP-25，具体熔炼原理可见文献[13]，石墨坩埚尺寸为 $\Phi$55 mm×115 mm，每炉装混合料 650 g，还原过程以 100 ℃/min 的速率升温，炉温升到 1 600 ℃左右后恒温，熔炼时间为 35 min，其中升温到物料熔融约需要 15 min，物料保持熔融状态还原约 20 min）。熔融还原结束后，将还原产物倒入水池中水淬冷却，自动实现炉渣与主体铁合金的分离。由于炉渣中不可避免的包裹夹杂一些小颗粒铁合金，因此还需要将炉渣破碎，再进行磁选分离方法将炉渣中的小颗粒铁合金分离出来。之后，对赤泥炉渣和铁合金进行检测分析。

### 1.3　产物分析表征

赤泥炉渣的高温黏度使用 RTW-10 型熔体黏度测定仪进行测定，该黏度测量仪测量的是熔体的旋转黏度。取 160 g 赤泥炉渣置于石墨坩埚内，随炉升温至 1 550 ℃，保温 30 min 后开始黏度测定。

熔化性温度是指炉渣由不能流动转变为能够自由流动的温度，通常使用定斜率法分析，即在炉渣黏度—温度（$\eta-T$）曲线图中，取曲线中切线角度与坐

标轴成 45°角的点对应的温度作为熔化性温度，以表示流动性的突变[14]。

赤泥炉渣的成分分析使用化学定量分析法，炉渣的物相分析使用 D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪进行测定(使用 Cu 靶，扫描速度为 4 °/min，扫描范围为 10°～80°)。

拜耳法赤泥碳热熔融还原后的金属直收率($\eta$)通过公式(1)计算。

$$\eta = \frac{m_i}{m_b \times \mathrm{TFe}} \tag{1}$$

式中，$m_b$—用于熔融还原的赤泥重量，kg；$m_i$—赤泥还原得到的铁合金重量，kg；TFe—赤泥中的总铁含量，%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $CaF_2$ 添加量对赤泥炉渣凝固物相的影响

拜耳法赤泥添加 $CaF_2$ 后，经碳热熔融还原，其炉渣随炉冷却至室温后进行 XRD 物相分析，结果如图 1 所示。由图 1 可见，未添加 $CaF_2$ 的赤泥炉渣的主要凝固物相为钙铝黄长石($Ca_2Al_2SiO_7$)、钙钛矿($CaTiO_3$)、霞石($Na_{6.65}Al_{6.24}Si_{9.76}O_{32}$)，而添加了 $CaF_2$ 的赤泥炉渣的凝固物相中出现了萤石($CaF_2$)相。表明含有 $CaF_2$ 的赤泥炉渣由高温冷却过程中，$CaF_2$ 成分主要以萤石的形式结晶凝固。而且从其峰值强度来看，随着 $CaF_2$ 添加量的增加，冷却凝固过程中析出的萤石增多，说明赤泥炉渣中的 $CaF_2$ 含量越多。

在赤泥炉渣的这些凝固物相中，钙铝黄长石和钙钛矿的熔点均高达 1 500 ℃以上，即两者为高熔点物相[15]，这可能会导致赤泥炉渣熔化性温度高和黏度较大。萤石的熔点为 1 418 ℃，在多组元系统中，萤石的熔点将更低，即萤石的结晶温度低于 1 418 ℃，其开始结晶温度低于钙铝黄长石和钙钛矿，属于炉渣凝固过程中的迟凝固相。它的存在会使炉渣在低温条件下具有更多的液相量，对炉渣液相中的网格结构起到破坏作用，从而在一定程度上降低炉渣的液相黏度[9]。

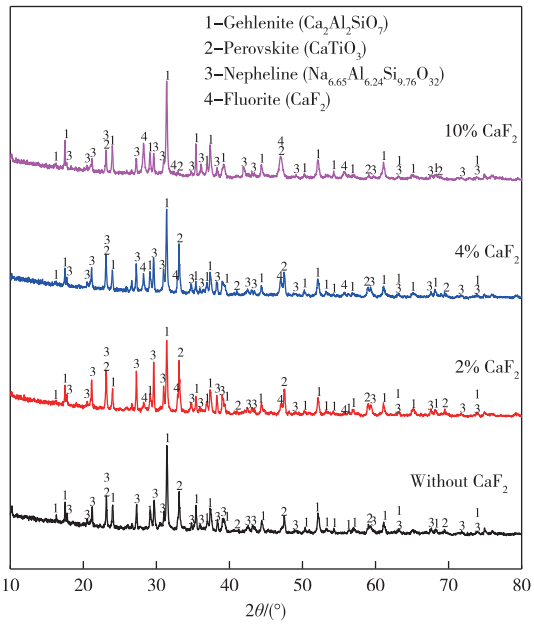


**图 1 不同 $CaF_2$ 添加量的赤泥炉渣的 XRD 图谱**

**Fig. 1 XRD patterns of the red mud slag with different $CaF_2$ additions**

表 2 为拜耳法赤泥碳热熔融还原得到的炉渣中的 $CaF_2$ 含量情况。由表 2 可见，随着 $CaF_2$ 添加量的增加，赤泥炉渣中的 $CaF_2$ 含量不断增加。但添加的 $CaF_2$ 只有一半左右进入到了炉渣中，表明 $CaF_2$ 消耗极大，可能对炉衬和环境造成影响[12,16]，需要引起注意。

**表 2 $CaF_2$ 添加量及其炉渣中的 $CaF_2$ 含量**

**Table 2 The contents of $CaF_2$ in the red mud slag with different $CaF_2$ addition** /%

| Samples | R100 | F2 | F4 | F10 |
|---|---|---|---|---|
| $CaF_2$ addition | 0 | 2 | 4 | 10 |
| $CaF_2$ content in slag | 0 | 0.57 | 2.59 | 4.70 |

### 2.2 $CaF_2$ 添加量对赤泥炉渣高温黏度的影响

图 2 为不同 $CaF_2$ 添加量的赤泥炉渣在1 550 ℃测得的黏度值。从图 2 可以看出，随着 $CaF_2$ 添加量的增多，赤泥炉渣黏度持续下降；$CaF_2$ 添加量在 0～2%时，随着 $CaF_2$ 添加量的增加，赤泥炉渣的高温黏度降低幅度较大，黏度值从未添加 $CaF_2$ 的 0.65 Pa·s 降低到添加 2%$CaF_2$ 时的 0.61 Pa·s；但进一步增加 $CaF_2$ 添加量，$CaF_2$ 添加量对赤泥炉渣的高温黏度影响逐渐减弱，添加了 10%$CaF_2$ 的炉渣黏度也仅降至 0.58 Pa·s，说明通过添加 $CaF_2$ 来改善赤泥炉渣的高温黏度时，$CaF_2$ 的添加量不需要太多，2%左右比较适宜。

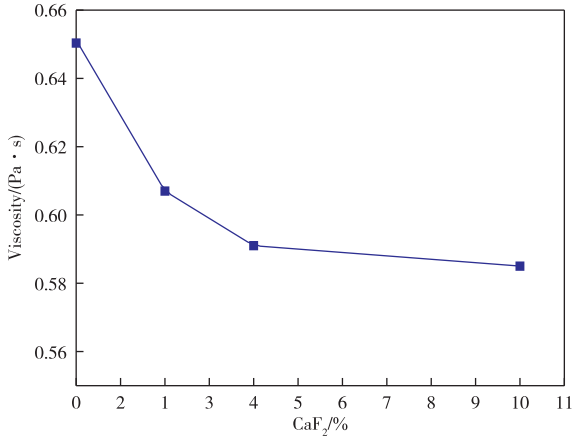


**图 2　$CaF_2$ 添加量对赤泥炉渣高温黏度的影响**

**Fig. 2　Effect of $CaF_2$ addition on high temperature viscosity of the red mud slag**

## 2.3　$CaF_2$ 添加量对赤泥炉渣熔化性温度的影响

图 3 为不同 $CaF_2$ 添加量的赤泥炉渣的 $\eta-T$ 曲线。是将不同 $CaF_2$ 添加量的赤泥炉渣升温至 1 550 ℃稳定后，以 3 ℃/min 的速率降温，并实时测量赤泥炉渣在各个温度点下的黏度而得到的。由图 3 可见，四种不同 $CaF_2$ 添加量的赤泥炉渣都具有短渣的特性，且随着 $CaF_2$ 添加量的增加，短渣特性越明显，即 $\eta-T$ 曲线的转折点越来越明显；同时，赤泥炉渣的 $\eta-T$ 曲线随着 $CaF_2$ 添加量的增加逐渐向低温方向移动。

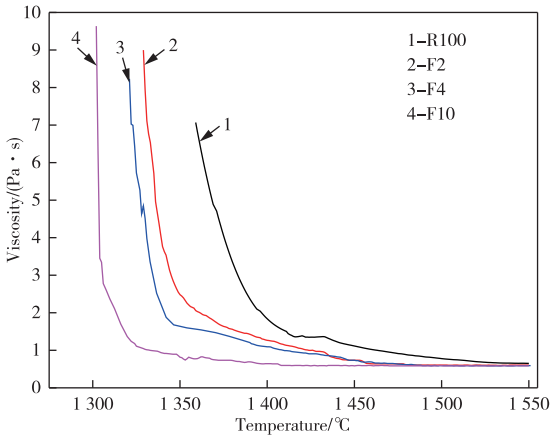


**图 3　不同 $CaF_2$ 添加量的赤泥炉渣的 $\eta-T$ 曲线**

**Fig. 3　The $\eta-T$ curves of the red mud slag with different $CaF_2$ additions**

图 4 为根据不同 $CaF_2$ 添加量的赤泥炉渣的 $\eta-T$ 曲线，使用定斜率法分析得到的各赤泥炉渣的熔化性温度值，其结果汇总于表 3。

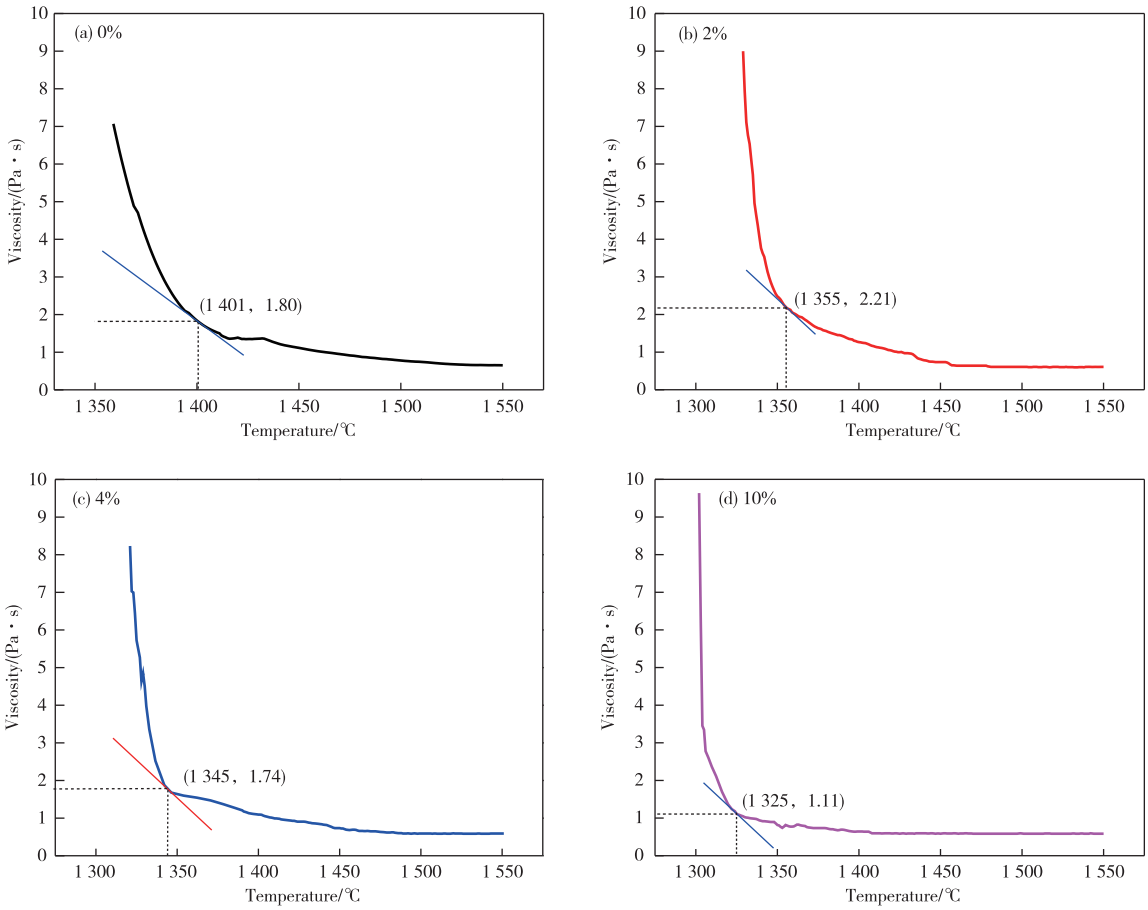


**图 4　定斜率法分析不同 $CaF_2$ 添加量赤泥炉渣的熔化性温度**

**Fig. 4　Analysis of melting temperatures of the red mud slag with different $CaF_2$ additions by fixed slope method**

综合图 4 和表 3 可见，$CaF_2$具有降低赤泥炉渣熔化性温度的作用，熔化性温度随着 $CaF_2$添加量的增加而降低。相比未添加 $CaF_2$的赤泥炉渣，添加 2%$CaF_2$的赤泥炉渣可以实现赤泥炉渣熔化性温度降低 46 ℃，而添加 10%$CaF_2$的赤泥炉渣可以实现熔化性温度降低 76 ℃。并且添加 $CaF_2$后的赤泥炉渣在熔化性温度下的黏度均低于 2.5 Pa·s 的炉渣适宜流动性范围，说明添加 $CaF_2$可以改善赤泥炉渣的流动性，尤其对于熔融还原结束后的出渣过程，随着炉渣温度的降低，可获得较低的熔化性温度和较低的黏度，有利于出渣顺利进行和渣铁分离。

**表 3 $CaF_2$添加量对赤泥炉渣熔化性温度及其黏度的影响**

**Table 3 Melting temperatures and viscosities of red mud slag with $CaF_2$ additions** /%

| Samples | R100 | F2 | F4 | F10 |
|---|---|---|---|---|
| Melting temperature/℃ | 1 401 | 1 355 | 1 345 | 1 325 |
| Viscosity/(Pa·s) | 1.80 | 2.21 | 1.74 | 1.11 |

## 2.4 $CaF_2$添加量对金属直收率和金属出炉聚集状态的影响

$CaF_2$添加量对金属直收率的影响结果见表 4。由表 4 可见，随着 $CaF_2$的添加，使拜耳法赤泥碳热熔融还原后的金属直收率能够得到提升，从未添加 $CaF_2$的 86.49% 提高到了添加 10% $CaF_2$时的 88.21%，但显然，提升幅度不是太大，这可能是因为在该碳热熔融还原条件下，未添加 $CaF_2$的赤泥炉渣的高温黏度已经比较低，添加 $CaF_2$对赤泥炉渣的高温黏度影响不大，对金属的还原反应影响不显著。此外，尽管添加 $CaF_2$有助于降低赤泥炉渣的熔化性温度，但对比于出渣时的温度降低幅度还不够。

**表 4 不同 $CaF_2$添加量对金属直收率的影响**

**Table 4 Effect of different $CaF_2$ addition on metal recovery** /%

| Samples | R100 | F2 | F4 | F10 |
|---|---|---|---|---|
| Metal recovery/% | 86.49 | 87.87 | 88.05 | 88.21 |
| Iron content in slag/% | 3.98 | 3.13 | 2.40 | 2.10 |

图 5 为不同 $CaF_2$添加量对金属出炉聚集状态的影响。由图 5 可知，金属出炉后均未形成整体的大块，而是以分散的小块状和颗粒为主；随着 $CaF_2$量的增加，金属出炉的聚集状态变化也不是太显著，只是铁块表面相比未添加 $CaF_2$时的要平整些。表明 $CaF_2$的添加对出渣时的渣铁分离有一定帮助，但可能由于赤泥炉渣本身量大和熔化性温度高的原因，铁液聚集和渣铁分离还是很难达到理想的状态。

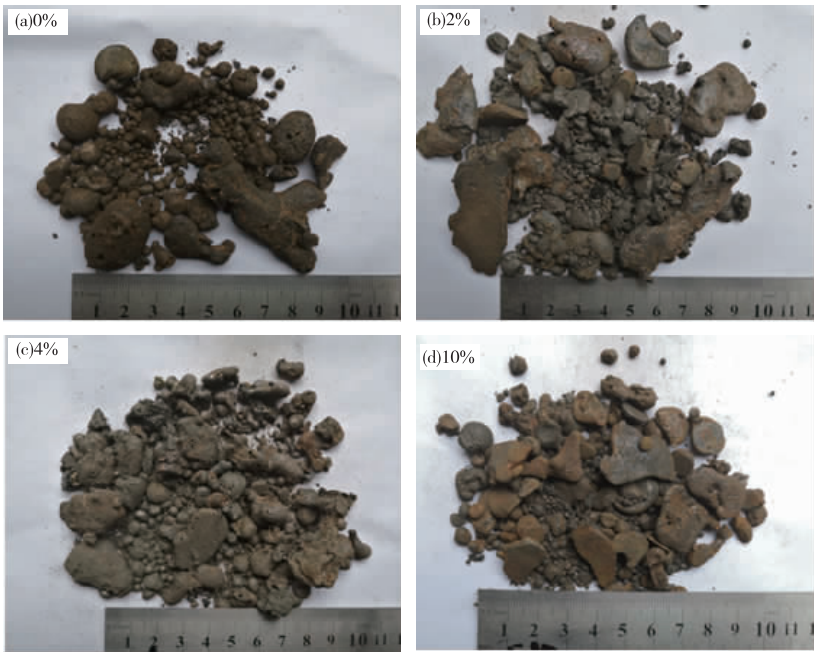


**图 5 $CaF_2$添加量对金属出炉聚集状态的影响**

**Fig. 5 Effects of $CaF_2$ addition on the metal aggregation state after outflow from the furnace**

## 3　结论

1)拜耳法赤泥碳热熔融还原炉渣的主要凝固相为钙铝黄长石、钙钛矿和霞石，其中钙铝黄长石和钙钛矿为高熔点相。添加 $CaF_2$后，炉渣凝固相中出现了低熔点的萤石相，对于降低炉渣黏度和熔化性温度发挥重要作用。

2)添加 $CaF_2$能够降低拜耳法赤泥炉渣的高温黏度和熔化性温度，有助于改善赤泥炉渣的流动性和提高金属的回收率。$CaF_2$添加量从 0 提高到 10%时，1 550 ℃时的炉渣黏度值从 0.65 Pa·s 降低到 0.58 Pa·s，熔化性温度从 1 401 ℃降低至 1 325 ℃，金属直收率从 86.49%提高到 88.21%。

3)虽然添加 $CaF_2$有利于拜耳法赤泥碳热熔融还原提铁，但是从改善幅度和环保考虑，添加 $CaF_2$要谨慎，适宜添加量为 2%左右。

**参考文献：**


[1] 马荣锴，罗 星，冯吉福，等. 赤泥还原提铁及钪的走向分析[J]. 有色金属工程，2020，10(2)：54-59.
MA Rongkai，LUO Xing，FENG Jifu，et al. Reduction extraction of iron from red mud and the scandium trend analysis[J]. Nonferrous Metals Engineering，2020，10(2)：54-59.

[2] 王璐，郝彦忠，郝增发. 赤泥中有价金属提取与综合利用进展[J]. 中国有色金属学报，2018，28(8)：1697-1710.
WANG Lu，HAO Yanzhong，HAO Zengfa. Progress in valuable metal element recovery and utilization of red mud—A review[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2018，28(8)：1697-1710.

[3] 贾岩，倪文，王中杰，等. 拜耳法赤泥深度还原提铁实验[J]. 北京科技大学学报，2011，33(9)：1059-1064.
JIA Yan，NI Wen，WANG Zhongjie，et al. Deep reduction experiments of Bayer red mud for iron recovery[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing，2011，33(9)：1059-1064.

[4] KHAIRUL M A，ZANGANEH J，MOGHTADERI B. The composition，recycling and utilization of Bayer red mud[J]. Resources，Conservation and Recycling，2019，141：483-498.

[5] CHUN T J，ZHU D Q，PAN J，et al. Recovery of alumina from magnetic separation tailings of red mud by $Na_2CO_3$ solution leaching[J]. Metallurgical and Materials Transactions B，2014，45B：827-831.

[6] 曾建民，何奥平，詹海鸿，等. 一种利用赤泥和红土镍矿制备铁镍合金的方法：ZL201410420809.X[P]. 2017-01-04
ZENG Jianmin，HE Aoping，ZHAN Haihong，et al. A method of preparation of Fe-Ni alloy from red mud and laterite nickel ore：ZL201410420809.X[P]. 2017-01-04.

[7] HE A P，ZENG J M. Direct preparation of low Ni-Cr alloy cast iron from red mud and laterite nickel ore[J]. Materials and Design，2017，115：433-440.

[8] 曹德光，曾建民. 利用赤泥和红土镍矿制备铁镍合金副产活性矿热炉粒化渣的方法：ZL201510177965.2[P]. 2019-04-26.
CAO Deguang，ZENG Jianmin. A method of preparation of by-product active arc furnace granulation slag with Fe-Ni alloy making from red mud and laterite nickel ore：ZL201510177965.2[P]. 2019-04-26.

[9] SAKAMAKI T，YAGI T，SUSA M. Form of fluorine in $Na_2O$-NaF-$SiO_2$ slags determined by infrared spectroscopy[J]. Ironmaking and Steelmaking，2003，30(5)：396-398.

[10] 常治宇，张建良，白兴全，等. 酒钢高炉炉渣熔化温度与流动性研究[J]. 冶金能源，2018，37(2)：20-23，42.
CHANG Zhiyu，ZHANG Jianliang，BAI Xingqun，et al. Study on melting temperature and fluidity of blast furnace slag of Jiusteel[J]. Energy for Metallurgical Industry，2018，37(2)：20-23，42.

[11] 赵国华. 高钛矿渣在高温熔融状态下的改性研究[D]. 绵阳：西南科技大学，2012.
ZHAO Guohua. Study on high titanium slag under temperature melting state[D]. Mianyang：Southwest University of Science and Technology，2012.

[12] 岑明进，陈令坤，肖志新，等. 萤石对改善高炉高铝渣性能的影响[J]. 钢铁研究，2012，40(3)：1-3，18.
CEN Mingjin，CHEN Lingkun，XIAO Zhixin，et al. Effect of $CaF_2$ on properties of high alumina blast furnace slag[J]. Research on Iron and Steel，2012，40(3)：1-3，18.

[13] 刘世鸿，赵小莲，何奥平，等. 拜耳法赤泥还原制取抗磨白口铸铁的试验研究[J]. 铸造，2020，69(1)：29-34.
LIU Shihong，ZHAO Xiaolian，HE Aoping，et al. Experimental study on preparation of abrasion resistant white cast iron by red mud reduction with Bayer process[J]. Foundry，2020，69(1)：29-34.

[14] 白晨光. 含钛高炉渣的若干物理化学问题研究[D]. 重庆：重庆大学，2003.
BAI Chenguang. Study on some physical chemistry problems of blast furnace slag-bearing titania[D]. Chongqing：Chongqing University，2003.

[15] 王俭. 渣图集[M]. 北京：冶金工业出版社，1989.
WANG Jian. Slag atlas[M]. Beijing：Metallurgical Industry Press，1989.

[16] 郭之号. 添加剂对无氟或低氟助熔剂熔点及黏度影响的研究[D]. 沈阳：东北大学，2012.
GUO Zhihao. Study on additive influence on low fluorine or without fluorine fluxing agent′s melting temperature and viscosity[D]. Shenyang：Northeastern University，2012.