

文章编号: 0253-2409(2013)02-0157-06

锅炉结渣初始沉积层微观沉积机理研究

李明强¹, 杜梅芳¹, 乌晓江², 周磊¹, 张忠孝³

(1. 上海理工大学理学院, 上海 200093; 2. 上海锅炉厂有限公司, 上海 200245; 3. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 选取矾土 Al_2O_3 和赤铁矿 Fe_2O_3 , 对这两种矿物做弹性常数的微观分析、对比, X射线衍射分析表明, 煤灰与初始沉积层中的矿物种类相同, 但两者中矾土 Al_2O_3 和赤铁矿 Fe_2O_3 的含量相差很大。采用第一性原理 (first-principles) 的超软赝势平面波方法, 对 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的电子结构、弹性常数进行了计算。结果表明, 从两种物质的结构角度分析, Al_2O_3 晶体中 Al^{3+} 、 O^{2-} 的堆积排列相对于 Fe_2O_3 中 Fe^{3+} 、 O^{2-} 要稀疏, 这是它们性质不同的结构原因; 对于两晶体在 $\langle 100 \rangle$ 方向和切向上的化学键, Fe-O 键比 Al-O 键更容易变形或者断裂, 从而导致 Fe_2O_3 极易沉积在清洁水冷壁上; 对 Fe_2O_3 , 切向面对其沉积起了关键性的作用。

关键词: 弹性性质; 电子结构; 煤灰; 第一性原理

中图分类号: O641 文献标识码: A

Micromechanism of deposition for initial layer sediments of boiler

LI Ming-qiang¹, DU Mei-fang¹, WU Xiao-jiang², ZHOU Lei¹, ZHANG Zhong-xiao³
(1. College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Shanghai Boiler Works Co. Ltd, Shanghai 200245, China
3. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;)

Abstract: The analysis of XRD indicates that slag is similar with minerals in the initial sediments. However, the proportion of bauxite Al_2O_3 , hematite Fe_2O_3 has a big difference. The electric structure, elastic constants of Al_2O_3 and Fe_2O_3 were calculated using the ultra soft pseudo-potential plane-wave method based on the first-principles. The results show that from the structure of material, the accumulation mode of Al^{3+} and O^{2-} in Al_2O_3 crystal is sparser than that of Fe^{3+} and O^{2-} in Fe_2O_3 , which is the reason for their different properties. For their chemical bonds in the direction of $\langle 100 \rangle$ and in tangential, Fe-O is more easy to deformate and fracture than Al-O, leading to Fe_2O_3 deposition in the clean water wall. For Fe_2O_3 , tangential surface plays a key role for its deposit.

Key words: elastic propertie; electronic structure; coal ash; first-principles

煤灰结渣是非常复杂的物理化学变化过程, 大多数预测结渣倾向的指标都是基于经验指标, 因而其预测效果都不是很理想。主要是由于涉及锅炉原理、煤及灰渣化学和反应动力学、多相流体力学、传热传质学、燃烧理论与技术、材料科学等众多学科。据统计, 中国有半数以上电站锅炉存在积灰结渣问题^[1]。

对于结渣的机理, 已经有大量的文献从宏观方面进行了讨论^[2~4], 在灰的熔融行为与矿物质演变规律方面, 也有了深刻的讨论^[5]。从宏观的研究结果可以看出, 初始沉积层是结渣生成的基础, 一旦它形成, 就为煤灰的进一步沉积创造了有利条件, 此后沉积层厚度将随时间以指数关系增长。灰粒向水冷壁的输出有三种机理, 扩散和热迁移主要作用于初始沉积层的形成^[6], 它由粒径小于 5 mm 的灰颗粒

组成, 主要成分为矾土 Al_2O_3 、石英 SiO_2 和赤铁矿 Fe_2O_3 ^[7]。赤铁矿在煤灰中含量较少却在初始沉积层中大量沉积, 即铁系矿物是引发初始熔融的主要矿物^[8]。对于这种选择性沉积机理解释的报道还较少, 所以, 本实验选取矾土 Al_2O_3 和赤铁矿 Fe_2O_3 , 对这两种矿物做弹性常数的微观分析、对比, 以便为从根本上解释复杂的结渣问题提供一定的理论支持。由于煤灰中的组分非常复杂, 煤质分析中以金属氧化物的形式进行表征, 但在实际的情况中, 煤灰的物相不一定是以纯净氧化物的形式存在, 所以本实验的分析带有一定的局限性。

第一性原理方法又叫做从头计算方法 (first-principles or ab initio), 它是从量子力学与量子密度泛函理论发展起来的一种理论性较强的方法。它仅用五个基本物理常数: m_e 、 e 、 h 、 c 、 k_B , 不依赖任何经

收稿日期: 2012-06-06; 修回日期: 2012-08-28。

基金项目: 国家自然科学基金(51276212); 上海市青年科技启明星计划(11QB1402100)。

联系作者: 张忠孝, E-mail: zhzhx222@163.com。

验数据,求解薛定谔方程,进而合理预测体系的状态和性质。随着计算机技术的发展,基于第一性原理的计算在固体的电子结构、力学性质等方面的研究较多^[9]。在对煤灰中无机矿物质结构模型的研究方面,已经对矿物质的宏观特性作了很好的解释和预测^[10]。在煤灰熔融性质的机理研究方面,也有突出的成果^[11,12]。本实验通过对矾土 Al_2O_3 和赤铁矿 Fe_2O_3 的电子结构、弹性性质的计算,分析其弹

性常数,探索在水冷壁发生选择性沉积的微观机理,以此为进一步解决结渣问题提供理论上的指导。

1 实验部分

实验所用平朔烟煤,其煤质分析为,水分 3.23%、挥发分 25.23%、灰分 32.46%、发热量 20.74 MJ/kg、 $S_{t,d}$ 为 0.97%。四种样品灰成分分析和 X 射线衍射分析见表 1^[7]。

表 1 各样品的灰成分分析和 X-射线衍射分析^[7]

Table 1 Compositions and X-ray diffraction analysis results of samples

	Components $w/\%$					XRD*
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	
Coal dust	45.15	42.08	4.40	2.34	0.50	kaolinite, quartz, pyrite, calcite, illite
Fly ash	47.26	42.81	3.63	2.51	0.62	mullite, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 (a little), quartz
Inner deposit	17.61	9.34	67.04	1.95	0.77	mullite, Fe_2O_3 , Fe_3O_4
Outer deposit	31.45	19.20	43.17	2.11	0.89	mullite, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , quartz

* the amorphous relative size for three kinds of coal ash: outer deposit > fly ash > inner deposit

由表 1 可知,实验室煤灰与炉内飞灰的成分相差不大,这是由于煤中无机组分在炉内转变成煤灰后绝大多数以飞灰的形式排出炉外。与此相比,结渣沉积物中则出现了明显的铁富集现象,无论内层还是外层沉积物都是如此,且以内层沉积物中更为明显。

2 模型构建和计算方法

2.1 模型构建

矾土 Al_2O_3 和赤铁矿 Fe_2O_3 都属于三方晶系,其空间群分别为 $R\bar{3}cH$ 、 $R\bar{3}cH$,晶面角都为 $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$,晶格常数分别为 Al_2O_3 , $a = b = 0.475400 \text{ nm}$, $c = 1.299001 \text{ nm}$; Fe_2O_3 , $a = b = 0.503800 \text{ nm}$, $c = 1.377201 \text{ nm}$ 。计算模型体系的晶胞三维结构示意图,见图 1 和图 2。

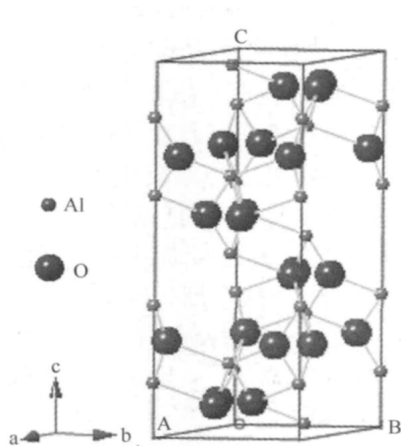


图 1 矾土三维结构示意图
Figure 1 3D-structure of bauxite

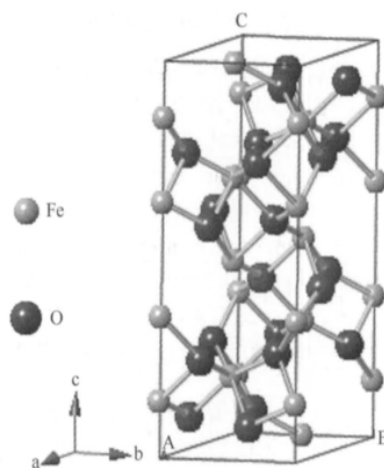


图 2 赤铁矿三维结构示意图
Figure 2 3D-structure of hematite

2.2 计算方法和理论

密度泛函总能计算是在 Perdew 等^[13]提出的广义梯度近似(GGA)下进行的,利用 Materials Studio 软件包中 CASTEP^[14]模块,采用了基于第一性原理(first-principles)的超软赝势(Ultrasoft Pseudopotential)^[15]平面波法,将离子势用赝势替代,电子波函数用平面波基组展开,结构优化采用 BFGS 算法^[16]对矾土、石英和赤铁矿的结构进行模拟计算。该理论和方法的关键是求解一个 Kohn-Sham 方程:

$$h_{ks}\varphi_i(r) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum \frac{Z_q}{|r-R_q|} + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr' + V_{xc} \right] \varphi_i(r) \quad (1)$$

其中,

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (2)$$

式中 $\rho(r)$ 表示电荷密度, n_i 为占有数, $\varphi_i(r)$ 是分子与原子簇的单电子波函数; 式(1)中的第一项表示动能, 第二项是分子中各原子核和电子的库仑作用项, 第三项是电子间的库仑作用项, V_{xc} 是交换相关项。然后, 在此基础上利用平面波赝势公式对这三种矿物质的结构进行几何优化, 得出相应矿物质的晶胞结构参数。在几何优化计算中, 为了保证计算精度, 总能量精度为 1.0×10^{-5} eV/atom, 能量截断值为 350.0 eV。每个原子所受的晶体内作用力小于 0.3 eV/nm, 每个结构单元应力小于 0.005 GPa, 从而在几何优化下接近真实结构。计算时, 周期性边界条件选取这些矿物质的晶体原胞, 采用 Monkhost-Pack 方法, 布里渊区积分的 K 点网格尺寸依次为 $3 \times 3 \times 2$ 、 $3 \times 3 \times 4$ 和 $3 \times 3 \times 2$ 。

为了决定一个晶体的弹性常数, 需要一个应力矩阵, 见式(3), 使晶胞的布拉维晶格矢量从 $R = (a, b, c)$ 变成 $R' = (a', b', c')$, 以便晶胞发生一个形变。

$$R' = R \begin{pmatrix} 1 + e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & 1 + e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & 1 + e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3)$$

这个变形导致了晶体总能量的变化, 弹性应变能计算公式如下:

$$U = \frac{(E_{tot} - E_0)}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (4)$$

式中 E_0 是变形前的总能量, V_0 是变形前的体积, C_{ij} 弹性常数, 弹性张量有 36 个元素, 但最多只有 21 个是独立的。晶胞的对称性能够减少独立的弹性常数的数量。其中, 三斜晶系有 21 个, 单斜晶系有 13 个, 正交晶系有 9 个, 四方晶系和三方晶系有 6 个或者 7 个, 六方晶系有 5 个, 立方晶系有 3 个。

3 结果与讨论

3.1 优化结构与分析

经几何优化与计算后, 得到矾土 Al_2O_3 和赤铁矿 Fe_2O_3 最稳定的结构, 对应的晶胞参数、晶胞体积 V_0 见表 2。

表 2 优化后的晶胞参数

Table 2 Optimized crystal cell parameters

Mineral	$a = b/\text{nm}$	Exp	c/nm	Exp	$V_0/\text{a. u.}^3$
Al_2O_3	0.48146	4.75400 (2) [17]	1.3123	12.99001 (2) [17]	263.445
Fe_2O_3	0.51605	5.03800 (2) [18]	1.40300	13.77201 (1) [18]	323.5753

图 3 和图 4 为经过优化与计算后得到的两种矿物质电子结构示意图。其中, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 中各原子参与计算的价层电子组态分别是, $Al 3s^2 3p^1$ 、 $Fe 3d^6 4s^2$ 、 $O 2s^2 2p^4$ 。考虑到晶胞顶点、晶向和晶面的原子对晶体单元的贡献依次为 1/8、1/4 和 1/2, 可得各矿物质晶胞内有效原子个数分别为, Al_2O_3 中 Al 原子、O 原子依次为 12、18 个; Fe_2O_3 中的 Fe 原子、O 原子依次为 12、18 个。与计算模拟的结果完全一致。表 2 为经过优化后得到三种矿物质的各项晶胞参数。

其中 a 、 b 、 c 为构成晶体最小重复单元的结构参数, 只有在这些参数正确的基础上, 才能够进一步计算晶体的弹性常数以及其他性质。由表 2 可知, 在这样的参数设置下计算得出的结果与实验值相符。因此, 用这些基本参数设置能够可靠地计算其他性质, 计算结果也应与实际结果相符。分析上述结果可知, Al_2O_3 晶胞参数比 Fe_2O_3 的小, 导致其晶

胞体积偏小, Al_2O_3 晶体中 Al^{3+} 、 O^{2-} 的堆积排列比 Fe_2O_3 中 Fe^{3+} 、 O^{2-} 稀疏。

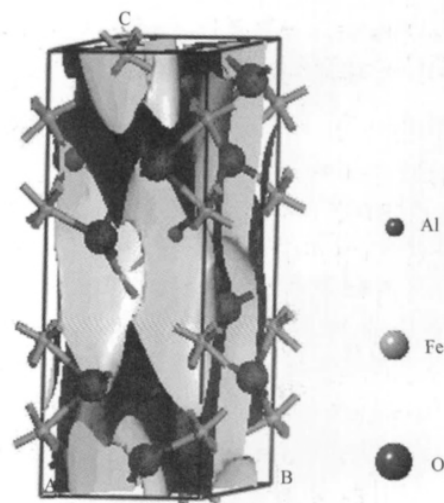


图 3 矾土的电子结构示意图

Figure 3 Electronic structure of bauxite

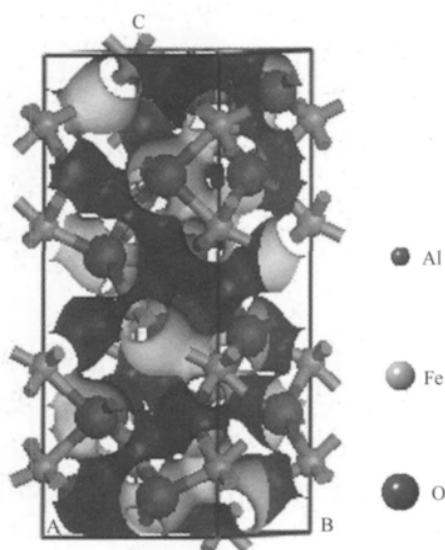


图4 赤铁矿的电子结构示意图
Figure 4 Electronic structure of hematite

3.2 弹性常数计算与分析

弹性性质与物质的一些基本属性有直接的联系,比如原子间的相互作用势、物态方程、声子谱等,还与热力学上的热膨胀、物质的熔点等参数有一定的联系。弹性常数决定了晶体对外力的响应,一些物理量如体弹模量、杨氏模量、泊松比、剪切模量等,都能够由它来描述。这里采用应力—应变的方法来计算弹性常数,即在平衡晶格上加上微小的应变,计算出各个应力,然后利用胡可定律,拟合计算出的应力和施加的应变来得出弹性常数矩阵。

弹性常数 $C_{ij} = (\partial T_i / \partial s_j) \lambda_2 \lambda_1$ (其中 $i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$)。其物理意义为,当其他应力分量 T_{λ_2} ($\lambda_2 \neq i$) 为常数时,由于应力 T_i 的改变而引起应变 s_j 的改变。

其中, s_{λ_1} 为应变张量。当 $\lambda_1 = 1, 2, 3$ 时,分别表示晶体在 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 方向上的伸缩应变;当 $\lambda_1 = 4, 5, 6$ 时,分别表示晶体在 bc, ca, ab 面内的切应变。

T_{λ_2} 为应力张量,当 $\lambda_2 = 1, 2, 3$ 时, T_{λ_2} 垂直与作用面,分别表示作用在晶体 bc, ca, ab 面上的张力或者压力;当 $\lambda_2 = 4, 5, 6$ 时, T_{λ_2} 沿着作用面,分别表示作用在晶体 ab, bc, ca 面内的切应力。

表3为弹性常数 C_{ij} (GPa) 计算结果。弹性常数 C_{11}, C_{33} 分别表示晶体在 a 和 c 方向上抵抗应变的能力,同时也表征了晶体在 $\langle 001 \rangle, \langle 100 \rangle$ 方向上化学键的强度。图5和图6垂直于纸面方向为 $\langle 001 \rangle$ 方向。

表3 弹性常数 C_{ij}

	Table 3 Elastic constant C_{ij} (GPa)						
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Al_2O_3	1 162	657	1 030	-411	1 076	641	252
Fe_2O_3	1 155	1 376	599	-150	666	162	-111

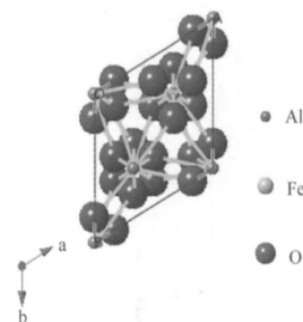


图5 矾土 $\langle 001 \rangle$ 方向
Figure 5 $\langle 001 \rangle$ of bauxite

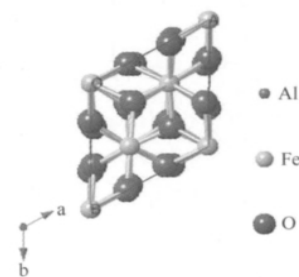


图6 赤铁矿 $\langle 001 \rangle$ 方向
Figure 6 $\langle 001 \rangle$ of hematite

图7和图8垂直于纸面方向为 $\langle 100 \rangle$ 方向。

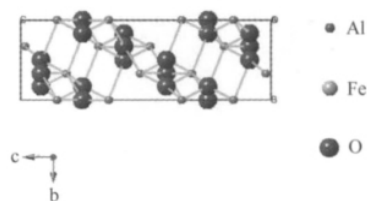


图7 矾土 $\langle 100 \rangle$ 方向
Figure 7 $\langle 100 \rangle$ of bauxite

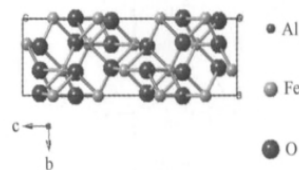


图8 赤铁矿 $\langle 100 \rangle$ 方向
Figure 8 $\langle 100 \rangle$ of hematite

图9和图10垂直于纸面方向为切向。

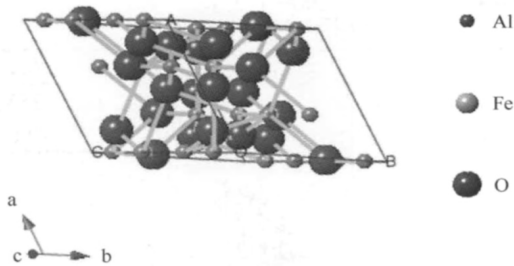


图9 矾土切向

Figure 9 Tangential direction of bauxite

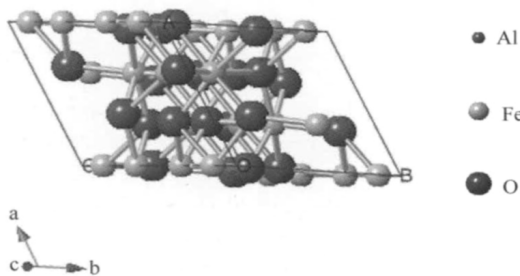


图10 赤铁矿切向

Figure 10 Tangential direction of hematite

由表3可知,在 $\langle 001 \rangle$ 方向, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的弹性常数都很大,且数量相当。而在 $\langle 100 \rangle$ 方向上, Al_2O_3 的弹性常数比 Fe_2O_3 的弹性常数大,说明这个方向上的Fe-O键比Al-O键更容易断裂。

参考文献

- [1] 徐志明,杨善让,王建国,孙灵芳,甘云华. 管式换热器积灰特性的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2002, 23(2): 203-205.
(XU Zhi-ming, YANG Shan-rang, WANG Jian-guo, SUN Ling-fang, GAN Yun-hua. Experimental investigation on the fouling characteristics of tube heat exchanger[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2002, 23(2): 203-205.)
- [2] BRYERS R W. The physical and chemical characteristics of Pyrite and their influences on fireside problems in steam generators[J]. J Eng Power Trans ASME, 1976, 98(4): 517-527.
- [3] SRINIVASACHAR S, BONI A A, KINETIC A. Model for pyrite transformations in a combustion environment[J]. Fuel, 1989, 68(7): 829-836.
- [4] ERICKSON T A, ALLAN S E, MCCOLLOR D P, HURLEY J P, SRINIVASACHAR S, KANG S G, BAKER J E, MORGAN M E, JOHNSON S A, BORIO R. Modeling of fouling and slagging in coal-fired utility boilers[J]. Fuel Process Technol, 1995, 44(1/3): 155-171.
- [5] 乌晓江,张忠孝,周托,陈玉爽,陈国艳,陆成,黄凤豹. 气化条件下混煤灰熔融特性及矿物质演变规律[J]. 燃烧科学与技术, 2010, 31(9): 1590-1594.
(WU Xiao-jiang, ZHANG Zhong-xiao, ZHOU Tuo, CHEN Yu-shuang, CHEN Guo-yan, LU Cheng, HUANG Feng-bao. Ash fusion characteristics and mineral evolution of blended ash under gasification condition[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2010, 31(9): 1590-1594.)
- [6] WANG H, HABR J N. Modeling of ash deposition in large-scale combustion facilities burning pulverized coal[J]. Prog Energy Combust Sci, 1997, 23(3): 267-282.
- [7] 盛昌栋,华永明,周强泰,熊斐,姚洪,张军. 煤中 FeS_2 和含铁粘土矿物在锅炉结渣过程中的作用[J]. 燃烧科学与技术, 1999, 5(3): 246-250.
(SHENG Chang-dong, HUA Yong-ming, ZHOU Qiang-tai, XIONG Fei, YAO Hong, ZHANG Jun. Investigation of the roles of FeS_2 and iron bearing clay minerals in Pingshuo coal during slagging deposition of pulverized coal fired boiler[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 1999, 5(3): 246-250.)
- [8] 乌晓江,张忠孝,徐雪元,张健文,刘建斌,柳公权,周托,陈玉爽. 铁系矿物对煤灰相变过程的内在影响规律研究[J]. 工程热物理学报, 2011, 32(8): 1425-1429.
(WU Xiao-jiang, ZHANG Zhong-xiao, XU Xue-yuan, ZHANG Jian-wen, LIU Jian-bin, LIU Gong-quan, ZHOU Tuo, CHEN Yu-shuang. The effect of iron-bearing minerals on coal ash melting behavior[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2011, 32(8): 1425-1429.)

C_{44} 、 C_{66} 反映了晶体抗剪切应力的能力,由表3可知,在切向上, Al_2O_3 的弹性常数比 Fe_2O_3 的弹性常数大,也就是说,在切向上的Fe-O键比Al-O键更容易断裂。这说明,当灰粒以相同的物理特征与清洁水冷壁接触时,Fe-O键比Al-O键更容易变形,甚至断裂,导致灰沉积。单独看 Fe_2O_3 的各个弹性常数可知, Fe_2O_3 受到切向的作用更加明显。

4 结论

根据锅炉管壁沉积灰分层分析的结果,对其初始层的主要成分 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 经过结构优化,得出了可靠的计算模型,由晶胞参数可以看出, Al_2O_3 晶体中 Al^{3+} 、 O^{2-} 的堆积排列比 Fe_2O_3 中 Fe^{3+} 、 O^{2-} 稀疏,这是两种化合物性质不同的结构原因。

当 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 以相同的物理状态接近清洁水冷壁的表层时,对于两晶体在 $\langle 100 \rangle$ 方向和切向上的化学键,Fe-O键比Al-O键更容易变形或者断裂,从而导致 Fe_2O_3 极易沉积在清洁水冷壁上。

实际的工况中,在清洁的水冷壁附近, Fe_2O_3 不仅直接与水冷壁发生撞击,而且周围环境中带有能量的颗粒也同样撞击它, Fe_2O_3 的各个方向都有应力作用,在所有的应力中,切应力作用最为明显,即在切向面更容易形成灰沉积。

- [9] 杜晔平,陈敬超,冯晶. 不同 SnO₂ 晶体结构的力学性能及电子结构[J]. 物理化学学报, 2009, **25**(2): 278-284.
(DU Ye-ping, CHEN Jing-chao, FENG Jing. Mechanical properties and electronic structures of various SnO₂ crystal structures [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, **25**(2): 278-284.)
- [10] 王宝俊,张玉贵,谢克昌. 量子化学计算在煤的结构与反应性研究中的应用[J]. 化工学报, 2003, **54**(4): 477-488.
(WANG Bao-jun, ZHANG Yu-gui, XIE Ke-chang. Application of quantum chemistry calculation to investigation on coal structure and reactivity [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2003, **54**(4): 477-488.)
- [11] 李洁,杜梅芳,闫博,张忠孝. 添加硼砂助熔剂煤灰熔融性的量子化学与实验研究[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(5): 519-523.
(LI Jie, DU Mei-fang, YAN Bo, ZHANG Zhong-xiao. Quantum and experimental study on coal ash fusion with borax fluxing agent [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, **36**(5): 519-523.)
- [12] 陈玉爽,张忠孝,乌晓江,李洁,管嵘清,闫博. 配煤对煤灰熔融特性影响的实验与量化研究[J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(5): 521-526.
(CHEN Yu-shuang, ZHANG Zhong-xiao, WU Xiao-jiang, LI Jie, GUAN Rong-qing, YAN Bo. Quantum chemistry calculation and experimental study on coal ash fusion characteristics of blend coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, **37**(5): 521-526.)
- [13] PERDEW J P, JACKSON K A, PEDERSON M R, SINGH D J, FIOLHAIS C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Phys Rev B, 1992, **46**(11): 6671-6687.
- [14] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, **14**(11): 2717-2744.
- [15] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Phys Rev B, 1990, **41**(11): 7892-7895.
- [16] FISCHER T H, ALMLOF J A. General methods for geometry and wave function optimization [J]. J Phys Chem, 1992, **96**(24): 9768-9774.
- [17] ISHIZAWA N, MIYATA T, MINATO I, MARUMO F, IWAI S. A structural investigation of ALPHA-Al₂O₃ at 2170K [J]. Acta Crystallogr B, 1980, **36**(2): 228-230.
- [18] BLAKE R L, HESSEVICK R E, ZOLTAI T, FINGER L W. Refinement of the hematite structure [J]. Am Mineral, 1966, **51**(1): 123-129.