

基于 IMCT 理论的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 渣系脱磷热力学模型

刘 然¹, 刘晏廷¹, 高艳甲^{1,2}, 兰臣臣¹, 闫光石¹, 吕 庆¹

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063000; 2. 承德钢铁集团有限公司, 河北 承德 067102)

摘 要: 基于离子分子共存理论(IMCT)建立了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 七元熔渣磷分配比 (L_p) 模型, 该模型已在多个熔渣体系中被验证, 具有较为精确的预测磷富集行为的能力, 进一步分析了各组元成分对活度及 L_p 的影响, 通过该模型总结了冶炼钒钛磁铁矿的合理熔渣成分。结果表明: 在 1 000 ~ 1 600 °C 范围内, 随着温度的升高, FeO、MgO 与 CaO 活度上升, SiO_2 与 Al_2O_3 的活度随之减小, 对 TiO_2 无明显影响。随着碱度由 0.92 升高至 1.32, CaO、MgO 的活度明显上升, SiO_2 和 Al_2O_3 的活度明显下降, FeO 的活度逐渐增加, TiO_2 的活度基本保持不变。随着渣中 CaO 质量分数增加, Al_2O_3 、 SiO_2 的活度随之减少, CaO、MgO、FeO 的活度随之增大。随着渣中 SiO_2 质量分数增加, 渣中碱性氧化物 CaO、MgO、FeO 的活度随之减少, 渣中酸性氧化物 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 的活度随之增加。渣系中 MgO 质量分数由 4% 增加到 14.5% 后, 各组元活度的变化规律与 CaO 基本相同, 但影响程度弱于 CaO。渣系中 Al_2O_3 、FeO 和 TiO_2 质量分数增加后, 仅使得自身活度显著增加, 对其它组元的活度影响程度相对较小; 随着碱度和 FeO 质量分数的增加, L_p 逐渐增加; 随着 MgO 质量分数的增加, L_p 先降低后增加; 随 Al_2O_3 、 TiO_2 质量分数的增加, L_p 逐渐降低; TiO_2 质量分数在 10% 左右时, 选取熔渣组分为 $\text{CaO}(35.5\%)\text{-SiO}_2(26\%)\text{-MgO}(10.2\%)\text{-Al}_2\text{O}_3(12.5\%)\text{-FeO}(5\%)\text{-TiO}_2$, 铁水中 [P] 可控制在 0.01% 以下。

关键词: 钒钛磁铁矿; HIs melt 工艺; 熔渣; 磷分配比; 热力学模型; 离子分子共存理论

中图分类号: TF55

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0113-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Thermodynamic model of dephosphorization of $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ slag system based on IMCT theory

Liu Ran¹, Liu Yanting¹, Gao Yanjia^{1,2}, Lan Chenchen¹, Yan Guangshi¹, Lü Qing¹

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, Hebei, China;

2. Chengde Iron and Steel Group Co., Ltd., Chengde 067102, Hebei, China)

Abstract: Based on the theory of ionic-molecular coexistence (IMCT), a seven-component slag phosphorus distribution ratio (L_p) model for $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ was established. This model has been validated in multiple slag systems and has the ability to accurately predict the enrichment behavior of phosphorus. The influence of each component on activity and L_p was further analyzed, and the reasonable slag composition for smelting vanadium-titanium magnetite was summarized through this model. The results show that within the temperature range of 1 000 to 1 600 °C, as the tem-

收稿日期: 2023-10-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52204344); 承德市科技计划项目 (202205B060); 华北理工大学研究生创新项目 (2023B05)。

作者简介: 刘然, 1979 年出生, 男, 河北衡水人, 博士, 教授, 主要研究方向为冶金智能化与非高炉炼铁, E-mail: liuran@ncst.edu.cn。

perature increases, the activities of FeO, MgO and CaO increase, while those of SiO₂ and Al₂O₃ decrease, with no significant effect on TiO₂. As the basicity increases from 0.92 to 1.32, the activities of CaO and MgO significantly increase, while those of SiO₂ and Al₂O₃ decrease significantly, with a gradual increase in the activity of FeO and a nearly constant activity of TiO₂. As the mass fraction of CaO in the slag increases, the activities of Al₂O₃ and SiO₂ decrease, while those of CaO, MgO and FeO increase. As the mass fraction of SiO₂ in the slag increases, the activities of basic oxides CaO, MgO and FeO decrease, while those of acidic oxides SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ increase. After increasing the mass fraction of MgO in the slag from 4% to 14.5%, the variation law of each component activity is basically the same as that of CaO, but the influence is weaker than that of CaO. After increasing the mass fraction of Al₂O₃, FeO and TiO₂ in the slag, only their own activities significantly increase, with relatively small effects on the activities of other components. As the basicity and FeO mass fraction increase, L_p gradually increases. As the MgO mass fraction increases, L_p first decreases and then increases. As the Al₂O₃ and TiO₂ mass fractions increase, L_p gradually decreases. When the TiO₂ mass fraction is around 10%, the slag composition of CaO (35.5%)-SiO₂ (26%)-MgO (10.2%)-Al₂O₃ (12.5%)-FeO (5%)-TiO₂ is selected, and the [P] in the molten iron can be controlled below 0.01%.

Key words: vanadium titanium magnetite, Hismelt process, slag, phosphorus ratio, thermodynamic model, ion and molecule coexistence theory

0 引言

钒钛磁铁矿是钒钛的主要载体,同时伴生有铬、钴、镍、铜等多种有价元素,且磷含量普遍较高^[1-2]。对于任何一种矿石的冶炼,脱磷都十分重要,磷的存在会显著降低金属的机械性能和耐腐蚀性,并且会对金属的冷加工性能产生不利影响,因此熔渣脱磷对于生产可塑性强、易于加工的金属产品至关重要^[3-5]。

CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO-P₂O₅-TiO₂ 渣系是由 Hismelt 工艺冶炼钒钛磁铁矿产生的^[6],该渣中含有大量的 FeO,可以有效抑制 P 的还原,提高生铁质量,且不需要使用焦炭,实测 Hismelt 工艺得到的生铁中 P 含量低于 0.04%^[7-10]。Hismelt 工艺的铁水与熔渣平衡时,渣中 CaO 和各类铁氧化物的增加均可以增加 P 的分配比,渣中 P 主要以 3CaO·P₂O₅ 形式存在,酸性氧化物的增加使得 P 的分配比降低。高炉冶炼钒钛磁铁矿不仅面临泡沫渣、渣中带铁等问题,熔渣脱磷能力差也是一个难点,所以 Hismelt 工艺冶炼钒钛磁铁矿相比于高炉具有巨大的优势。

熔渣离子分子共存理论(IMCT)用于描述冶金冶炼过程中熔渣中离子和分子之间的相互作用和平衡,常被学者们应用于磷硫分配比的预测^[11-24]。Sun Han 等人^[25]对 CaO-SiO₂-MgO-MnO-FeO-P₂O₅-Al₂O₃ 渣系进行了双渣转炉新型炼钢工艺脱磷试验,并使用 IMCT 预测了脱磷终点温度对脱磷渣铁水脱磷和磷富集能力的影响,最终使预测结果与试验结果相互验证,发现由渣相测量结果表征的脱磷渣中磷富

集度变化趋势与 IMCT 计算结果吻合较好,当脱磷渣碱度为 1.50 左右时,C₂S-C₃P 的磷富集度在温度为 1 400 °C 时达到最大值。Wang Yunpeng 等人^[26]将 IMCT 与 Factsage(热力学模拟软件)结合在一起,建立了轴承钢渣成分设计的平衡计算模型,根据钢水中 C、Si、Mn、Cr、Al 的含量,以及 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-CaF₂ 渣中 CaF₂ 与渣中另外两种元素的含量和温度,定量得到了平衡渣的成分和溶解的 [O]、[Mg] 和 [Ca],并与其他学者的研究数据相比较,验证了该模型的正确性。

Li Bin 等人^[27]曾建立了预测 CaO-SiO₂-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-P₂O₅ 炉渣中磷分布比的热力学模型,该渣系是 Hismelt 工艺冶炼普通矿物所产生的,结果表明:该模型不仅可以成功预测磷分配比,而且可以应用于 Hismelt 工艺冶炼流程。目前该工艺冶炼钒钛磁铁矿的研究较为少见,笔者利用炉渣离子-分子的共存理论(IMCT)研究影响 Hismelt 工艺 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅-TiO₂ 渣系磷分配比的因素,并计算了各组元质量分数对组元活度的影响,确定了 Hismelt 工艺冶炼钒钛磁铁矿时最佳的脱磷炉渣成分。

1 基于 IMCT 的 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅-TiO₂ 渣系 L_p 计算模型

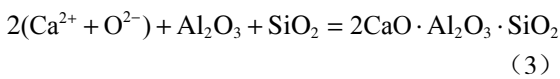
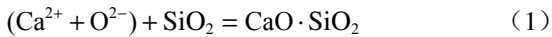
1.1 结构单元质量作用浓度计算模型

离子-分子共存理论指出,液态冶金炉渣中既存在简单分子、简单离子,也存在复杂大分子,整个炉

渣体系遵守质量作用定律。

1) 熔渣由碱性氧化物 CaO、FeO、MgO 等完全电离成的简单离子(Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、O²⁻)、以简单分子形式存在的酸性氧化物 SiO₂、TiO₂、P₂O₅、Al₂O₃ 及由碱性、酸性氧化物复合形成的复杂大分子组成。

2) 炉渣内简单离子和分子间形成复杂化合物时进行动态平衡反应如式(1)~(3)所示。



3) 在全成分范围内,离子和分子的共存是连续的。

4) 表示 MeO 的活度时应采取的形式如式(4)。

$$a_{\text{MeO}} = N_{\text{MeO}} = N_{\text{Me}^{2+}} + N_{\text{O}^{2-}} \quad (4)$$

5) 炉渣内部的所有反应均服从质量作用定律。

1.1.1 各组元作用浓度 N_i 的确定

在封闭体系下,每一结构单元摩尔数与总摩尔数的比值即为此结构单元的质量作用浓度 N_i ,渣中酸性氧化物及复杂氧化物的质量作用浓度可表示为(5)。

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (5)$$

碱性氧化物在炉渣中以离子对(Me²⁺、O²⁻)方式表达,质量作用浓度 N_{MeO} 可表示为式(6)。

$$N_{\text{MeO}} = N_{\text{Me}^{2+}, \text{MeO}} + N_{\text{O}^{2-}, \text{MeO}} = \frac{n_{\text{Me}^{2+}, \text{MeO}} + n_{\text{O}^{2-}, \text{MeO}}}{\sum n_i} = \frac{2n_{\text{MeO}}}{\sum n_i} \quad (6)$$

炉渣中结构单元摩尔分数表示为 N_i ,渣中各结构单元摩尔分数之和为 1,见式(7)。

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + \cdots + N_i = 1 \quad (7)$$

炉渣中组元 i 的吉布斯自由能表示为式(8)。

$$G_i = n_i (G_{m,i}^\theta + RT \ln a_i) = n_i (G_{m,i}^\theta + RT \ln N_i) \quad (\text{J/mol}) \quad (8)$$

冶金学者们研究 CaO-MgO、CaO-FeO-SiO₂、CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 等渣系时发现, N_i 可同 a_i 一样表征组元的反应能力,其冶金物理化学意义是相同的,故反应平衡常数及标准吉布斯自由能中的 a_i 可由 N_i 代替。

对于渣金间脱磷反应的吉布斯自由能可表示为式(9)。

$$G_i = \Delta_r G^\theta + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}}^5 \cdot a_{\text{P}_2\text{O}_5}}{a_{\text{FeO}}^5 \cdot a_{[\text{P}]}^2} \right) = \Delta_r G^\theta + RT \ln \left(\frac{N_{\text{Fe}}^5 \cdot N_{\text{P}_2\text{O}_5}}{N_{\text{FeO}}^5 \cdot N_{[\text{P}]}^2} \right) \quad (\text{J/mol}) \quad (9)$$

在 HIs melt 熔炼条件下,依据 IMCT 理论,选择纯物质为标准态时,反应物和生成物的状态不会改变反应标准吉布斯自由能,可以以此来计算 N_i 。

1.1.2 七元渣系结构单元

基于 IMCT 离子-分子共存理论,炉渣内存在七种组元,根据熔融还原炉炼铁温度下的二元、三元、四元渣系 CaO-SiO₂、CaO-Al₂O₃、CaO-MgO-SiO₂、CaO-MgO-Al₂O₃、CaO-FeO-SiO₂、Al₂O₃-FeO-SiO₂、CaO-SiO₂-TiO₂、Al₂O₃-SiO₂-TiO₂、CaO-MgO-TiO₂、CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 等相图,由此假设渣系中存在的结构单元为:

1) 碱性氧化物 CaO、FeO、MgO 等完全电离成的简单离子 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、O²⁻ 等。

2) 以简单分子形式存在的酸性氧化物 SiO₂、TiO₂、P₂O₅、Al₂O₃。

3) 由碱性氧化物和酸性氧化物分子形成的复杂分子: CaO·SiO₂、2CaO·SiO₂、3CaO·SiO₂、MgO·SiO₂、2MgO·SiO₂、2FeO·SiO₂、CaO·MgO·SiO₂、3CaO·MgO·2SiO₂、CaO·MgO·2SiO₂、2CaO·MgO·2SiO₂、CaO·Al₂O₃、12CaO·7Al₂O₃、3CaO·Al₂O₃、CaO·2Al₂O₃、CaO·6Al₂O₃、2CaO·Al₂O₃·SiO₂、CaO·Al₂O₃·2SiO₂、Al₂O₃·2SiO₂、MgO·Al₂O₃、Al₂O₃·TiO₂、CaO·Al₂O₃·TiO₂、2CaO·P₂O₅、3CaO·P₂O₅、4CaO·P₂O₅、2MgO·P₂O₅、3MgO·P₂O₅、3FeO·P₂O₅、4FeO·P₂O₅、CaO·TiO₂、3CaO·2TiO₂、4CaO·3TiO₂、MgO·TiO₂、2MgO·TiO₂、MgO·2TiO₂、CaO·SiO₂·TiO₂、FeO·TiO₂、2FeO·TiO₂、FeO·2TiO₂。

1.1.3 七元渣系结构单元计算模型

以 100 g 炉渣为例,对于 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅-TiO₂ 七元渣系中 7 种组元 CaO、SiO₂、MgO、Al₂O₃、FeO、P₂O₅、TiO₂ 的摩尔数分别确定为式(10),用来表征炉渣的化学组成。

$$b_1 = n_{\text{CaO}}^0, b_2 = n_{\text{SiO}_2}^0, b_3 = n_{\text{MgO}}^0, b_4 = n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0, b_5 = n_{\text{FeO}}^0, b_6 = n_{\text{P}_2\text{O}_5}^0, b_7 = n_{\text{TiO}_2}^0 \quad (10)$$

100 g 炉渣在 HIs melt 熔炼条件下各个结构单元在平衡状态下的总摩尔数符合式(11)。

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + \cdots + n_{43} + n_{44} \quad (\text{mol}) \quad (11)$$

依据结构单元平衡摩尔分数、质量作用浓度定义,建立质量守恒方程:

$$b_1 = n_{\text{CaO}}^0 = \sum n_i (0.5N_1 + N_8 + 2N_9 + 3N_{10} + N_{13} + 12N_{14} + 3N_{15} + N_{16} + N_{17} + 2N_{18} + N_{19} + N_{21} + 3N_{22} + N_{23} + 2N_{24} + N_{26} + 3N_{27} + 4N_{28} + N_{30} + N_{32} + N_{37} + 2N_{38} + 3N_{39} + 4N_{40}) (\text{mol}) \quad (12)$$

$$b_2 = n_{\text{SiO}_2}^0 = \sum n_i (N_2 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{18} + 2N_{19} + 2N_{20} + N_{21} + 2N_{22} + 2N_{23} + 2N_{24} + N_{32}) (\text{mol}) \quad (13)$$

$$b_3 = n_{\text{MgO}}^0 = \sum n_i (0.5N_3 + N_{11} + 2N_{12} + N_{21} + N_{22} + N_{23} + N_{24} + N_{25} + 2N_{29} + N_{30} + N_{31} + N_{41} + N_{42}) (\text{mol}) \quad (14)$$

$$b_4 = n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = \sum n_i (N_4 + N_{13} + 12N_{14} + N_{15} + 2N_{16} + 6N_{17} + N_{18} + N_{19} + 2N_{20} + N_{25} + N_{36} + N_{37}) (\text{mol}) \quad (15)$$

$$b_5 = n_{\text{FeO}}^0 = \sum n_i (0.5N_5 + 2N_{33} + N_{34} + N_{35} + 3N_{43} + 4N_{44}) (\text{mol}) \quad (16)$$

$$b_6 = n_{\text{P}_2\text{O}_5}^0 = \sum n_i (N_6 + N_{38} + N_{39} + N_{40} + N_{41} + N_{42} + 3N_{43} + 4N_{44}) (\text{mol}) \quad (17)$$

$$b_7 = n_{\text{TiO}_2}^0 = \sum n_i (N_7 + N_{26} + 2N_{27} + 3N_{28} + N_{29} + 2N_{30} + N_{31} + N_{32} + N_{33} + N_{34} + N_{35} + N_{36} + N_{37}) (\text{mol}) \quad (18)$$

平衡状态下,渣系内所有结构单元的摩尔分数之和为 1,可得式(19)。

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + \cdots + N_{43} + N_{44} = 1 \quad (19)$$

方程组共有 8 个未知参数 N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 、 N_5 、 N_6 、 N_7 、 $\sum n_i$,联立式(12)~(19)即可求出 N_i 、 $\sum n_i$ 的值。方程组(10)(11)构成 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅-TiO₂ 七元渣系结构单元的质量作用浓度 N_i 的理论计算模型。

1.2 渣铁间磷分配比预测模型

依据 IMCT 理论假设 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅-TiO₂ 七元渣系和铁液间的脱磷反应以 P₂O₅ 与所有碱性离子对(Ca²⁺, O²⁻)(Mg²⁺, O²⁻)(Fe²⁺, O²⁻)反应来表示,在脱磷渣系中生成 8 种脱磷产物,即 P₂O₅、2CaO·P₂O₅、3CaO·P₂O₅、4CaO·P₂O₅、2MgO·P₂O₅、3MgO·P₂O₅、3FeO·P₂O₅、4FeO·P₂O₅。其反应式和标准吉布斯自由能及自由常数如表 1 表示。

表 1 炉渣界面脱磷反应的标准吉布斯自由能和自由常数
Table 1 Standard Gibbs free energy and free constant of slag interface dephosphorization reaction

炉渣界面脱磷反应	$\Delta_r G_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	K_{ci}^θ
$5(\text{Fe}_i^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2[\text{P}] = \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{tFe}$	$-122\,412 + 312.522T$	$K_{\text{P}_2\text{O}_5}^\theta = \frac{N_{\text{P}_2\text{O}_5} a_{\text{Fe}}^{5\text{t}}}{N_{\text{Fe}_i\text{O}}^5 a_{[\text{P}]}^2}$
$2(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 5(\text{Fe}_i^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2[\text{P}] = (2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{tFe}$	$-680\,599 + 330.552T$	$K_{2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}^\theta = \frac{N_{2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} a_{\text{Fe}}^{5\text{t}}}{N_{\text{CaO}}^2 N_{\text{Fe}_i\text{O}}^5 a_{[\text{P}]}^2}$
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 5(\text{Fe}_i^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2[\text{P}] = (3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{tFe}$	$-805\,282 + 301.264T$	$K_{3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}^\theta = \frac{N_{3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} a_{\text{Fe}}^{5\text{t}}}{N_{\text{CaO}}^3 N_{\text{Fe}_i\text{O}}^5 a_{[\text{P}]}^2}$
$4(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 5(\text{Fe}_i^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2[\text{P}] = (4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{tFe}$	$-565\,964 + 291.641T$	$K_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}^\theta = \frac{N_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} a_{\text{Fe}}^{5\text{t}}}{N_{\text{CaO}}^4 N_{\text{Fe}_i\text{O}}^5 a_{[\text{P}]}^2}$
$2(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 5(\text{Fe}_i^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2[\text{P}] = (2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{tFe}$	$72\,977 - 44.243T$	$K_{2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}^\theta = \frac{N_{2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} a_{\text{Fe}}^{5\text{t}}}{N_{\text{MgO}}^2 N_{\text{Fe}_i\text{O}}^5 a_{[\text{P}]}^2}$
$3(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 5(\text{Fe}_i^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2[\text{P}] = (3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{tFe}$	$-484\,369 + 254.831T$	$K_{3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}^\theta = \frac{N_{3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} a_{\text{Fe}}^{5\text{t}}}{N_{\text{MgO}}^3 N_{\text{Fe}_i\text{O}}^5 a_{[\text{P}]}^2}$
$5(\text{Fe}_i^{2+} + \text{O}^{2-}) + 3(\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2[\text{P}] = (3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{tFe}$	$-525\,769 + 387.822T$	$K_{3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}^\theta = \frac{N_{3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} a_{\text{Fe}}^{5\text{t}}}{N_{\text{Fe}_i\text{O}}^5 N_{\text{FeO}}^3 a_{[\text{P}]}^2}$
$(\text{Fe}_i^{2+} + \text{O}^{2-}) + 4(\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2[\text{P}] = (4\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{tFe}$	$-477\,223 + 342.481T$	$K_{4\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}^\theta = \frac{N_{4\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} a_{\text{Fe}}^{5\text{t}}}{N_{\text{Fe}_i\text{O}}^5 N_{\text{FeO}}^4 a_{[\text{P}]}^2}$

磷分配比预测模型根据共存理论建立,共存理论指出, (Fe²⁺, O²⁻)、Fe₂O₃、FeO·Fe₂O₃ 共同组成炉渣内所有铁氧化物,因此,用 Fe_iO 的质量作用浓度表示炉渣的氧化能力,但 HIs melt 工艺 SRV 顶吹氧气导致其上部具有强氧化性,炉渣内铁基本以(Fe²⁺,

O²⁻)形式存在,故炉渣的氧化能力的定义如式(20)所示。

$$N_{\text{Fe}_i\text{O}} = N_{\text{FeO}} = (\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}) \quad (20)$$

炉渣中铁氧化物存在的情况下,碱性组元各自

的磷分配比如式(21)~(28)所示。

$$L_{P,P_2O_5} = \frac{(\%P_2O_5)_{P_2O_5}}{[P]^2} = M_{P_2O_5} K_{P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^5 f_P^2 \sum n_i \quad (21)$$

$$L_{P,2CaO-P_2O_5} = \frac{(\%P_2O_5)_{2CaO-P_2O_5}}{[P]^2} = M_{P_2O_5} K_{2CaO-P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^5 N_{CaO}^2 f_P^2 \sum n_i \quad (22)$$

$$L_{P,3CaO-P_2O_5} = \frac{(\%P_2O_5)_{3CaO-P_2O_5}}{[P]^2} = M_{P_2O_5} K_{3CaO-P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^5 N_{CaO}^3 f_P^2 \sum n_i \quad (23)$$

$$L_{P,4CaO-P_2O_5} = \frac{(\%P_2O_5)_{4CaO-P_2O_5}}{[P]^2} = M_{P_2O_5} K_{4CaO-P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^5 N_{CaO}^4 f_P^2 \sum n_i \quad (24)$$

$$L_{P,2MgO-P_2O_5} = \frac{(\%P_2O_5)_{2MgO-P_2O_5}}{[P]^2} = M_{P_2O_5} K_{2MgO-P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^5 N_{MgO}^2 f_P^2 \sum n_i \quad (25)$$

$$L_{P,3MgO-P_2O_5} = \frac{(\%P_2O_5)_{3MgO-P_2O_5}}{[P]^2} = M_{P_2O_5} K_{3MgO-P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^5 N_{MgO}^3 f_P^2 \sum n_i \quad (26)$$

$$L_{P,3FeO-P_2O_5} = \frac{(\%P_2O_5)_{3FeO-P_2O_5}}{[P]^2} = M_{P_2O_5} K_{3FeO-P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^5 N_{FeO}^3 f_P^2 \sum n_i \quad (27)$$

$$L_{P,4FeO-P_2O_5} = \frac{(\%P_2O_5)_{4FeO-P_2O_5}}{[P]^2} = M_{P_2O_5} K_{4FeO-P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^5 N_{FeO}^4 f_P^2 \sum n_i \quad (28)$$

CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅-TiO₂ 七元渣系与铁液间的总磷分配比由式(21)~(28)联立得式(29)。

$$\begin{aligned} L_P &= L_{P,P_2O_5} + L_{P,2CaO-P_2O_5} + L_{P,3CaO-P_2O_5} + L_{P,4CaO-P_2O_5} + \\ &L_{P,2MgO-P_2O_5} + L_{P,3MgO-P_2O_5} + L_{P,3FeO-P_2O_5} + L_{P,4FeO-P_2O_5} = \\ &\frac{(\%P_2O_5)_{P_2O_5}}{[P]^2} + \frac{(\%P_2O_5)_{2CaO-P_2O_5}}{[P]^2} + \frac{(\%P_2O_5)_{3CaO-P_2O_5}}{[P]^2} + \\ &\frac{(\%P_2O_5)_{4CaO-P_2O_5}}{[P]^2} + \frac{(\%P_2O_5)_{2MgO-P_2O_5}}{[P]^2} + \frac{(\%P_2O_5)_{3MgO-P_2O_5}}{[P]^2} + \\ &\frac{(\%P_2O_5)_{3FeO-P_2O_5}}{[P]^2} + \frac{(\%P_2O_5)_{4FeO-P_2O_5}}{[P]^2} = \\ &M_{P_2O_5} N_{FeO}^5 (K_{P_2O_5}^{\theta} + K_{2CaO-P_2O_5}^{\theta} N_{CaO}^2 + K_{3CaO-P_2O_5}^{\theta} N_{CaO}^3 + \\ &K_{4CaO-P_2O_5}^{\theta} N_{CaO}^4 + K_{2MgO-P_2O_5}^{\theta} N_{MgO}^2 + K_{3MgO-P_2O_5}^{\theta} N_{MgO}^3 + \\ &K_{3FeO-P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^3 + K_{4FeO-P_2O_5}^{\theta} N_{FeO}^4) f_P^2 \sum n_i \end{aligned} \quad (29)$$

式(29)是依据共存理论得到的炉渣总磷分配比 L_P 的预测模型。对于给定的七元渣系及铁液成分,依据相关热力学参数可以计算出渣系中各个组元的 N_i 、 $\sum n_i$ 、 K^{θ} 、 f_P ,渣系总磷分配比 L_P 和碱性氧化物组元各自的磷分配比 $L_{P,i}$ 都能计算得出。

2 熔渣组元质量作用浓度的影响分析

利用该计算模型,研究了温度、碱度以及各组元组分对熔渣各组元活度的影响。温度范围为 1 000 ~ 1 600 °C, $\Delta T=100$ °C。二元碱度 $R=0.92$ 、1.02、1.12、1.22、1.32。固定温度为 1 400 °C,改变各组元质量分数, CaO 质量分数变化为 20.88% ~ 34.38%, SiO₂ 质量分数变化为 20.05% ~ 28.05%, MgO 质量分数变化为 4% ~ 14.5%, Al₂O₃ 质量分数变化为 6.75% ~ 13.75%, TiO₂ 质量分数变化为 5% ~ 15%, FeO 质量分数变化为 3% ~ 10%。

2.1 温度对熔渣各组元活度的影响

温度对渣系中各组元活度的影响如图 1 所示,温度在 1 000 ~ 1 600 °C 的变化过程中,对 FeO 和 MgO 活度的影响最大,对 CaO、SiO₂ 的活度影响程度次之,对 Al₂O₃、TiO₂ 活度的影响最小。随炉渣温度的升高,碱性氧化物的活度逐渐增加,其中 MgO、FeO 的活度快速升高,FeO 活度由 0.068 增加至 0.14, MgO 活度由 0.015 增加至 0.064, CaO 的活度从 0.001 5 增大到 0.02;渣中酸性氧化物 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的活度减少, SiO₂ 的活度由 0.041 降至 0.028, Al₂O₃ 的活度由 0.055 降低至 0.05;渣中 TiO₂ 的活度基本保持不变,稳定在 0.001 2 ~ 0.001 5。

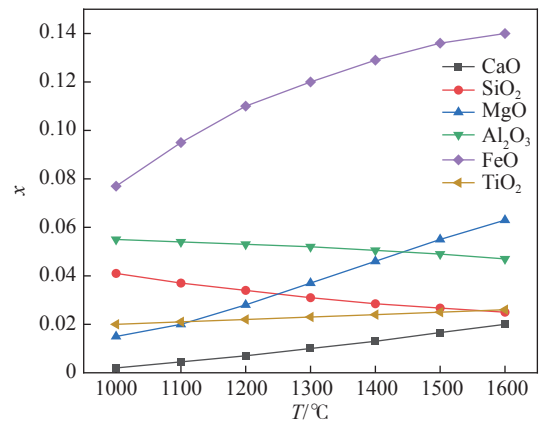


图 1 炉渣组元活度与温度的关系

Fig. 1 Relationship between the activity of slag components and temperature

2.2 碱度对熔渣各组元活度的影响

CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅-TiO₂ 渣系中各

组元活度与碱度的关系如图2所示。炉渣碱度对炉渣中各组元活度的影响较大,在碱度0.92~1.32的范围内,其中CaO、MgO的活度上升明显,SiO₂和Al₂O₃的活度明显下降,FeO的活度逐渐增加,TiO₂的活度基本保持不变。FeO活度由0.08增加至0.14,MgO活度由0.014增加至0.07,CaO的活度从0.0015增大到0.024;SiO₂的活度由0.08降至0.02,Al₂O₃的活度由0.06减低至0.05,渣中TiO₂的活度基本上保持不变,稳定在0.0012~0.0015。计算过程中,通过添加体系内CaO的质量分数控制二元碱度,增加体系内CaO的含量,CaO会和体系内的酸性氧化物之间进行反应,生成各种复杂化合物,降低体系内游离的酸性氧化物分子数,而体系中其余氧化物的质量分数不变,因此,提高二元碱度降低了体系内酸性氧化物的活度,间接提高MgO、FeO的组元活度。

2.3 熔渣各组元对活度的影响

各组元质量分数变化时CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅-TiO₂七元渣系中各组元活度的变化幅度如图3所示,改变渣中各组元质量分数时,各组元的活度变化趋势不完全相同。渣中CaO质量分数从20.88%增加至34.88%时,CaO的活度变化幅度最大,从0.002递增至0.02,Al₂O₃、SiO₂的活度随着

CaO质量分数的增加而减少,MgO、FeO的活度随着CaO质量分数的增加而增大。渣中SiO₂质量分数由20%增加至28%时,SiO₂的活度由0.005增加至0.02,渣中碱性氧化物CaO、MgO、FeO的活度随之减少,渣中酸性氧化物Al₂O₃、SiO₂的活度随之增加。渣系中MgO质量分数由4%增加到14.5%后,各组元活度的变化规律与CaO基本相同,但影响程度弱于CaO。渣系中Al₂O₃、FeO和TiO₂质量分数增加后,仅使得自身活度显著增加,对其它组元的活度影响程度相对较小。

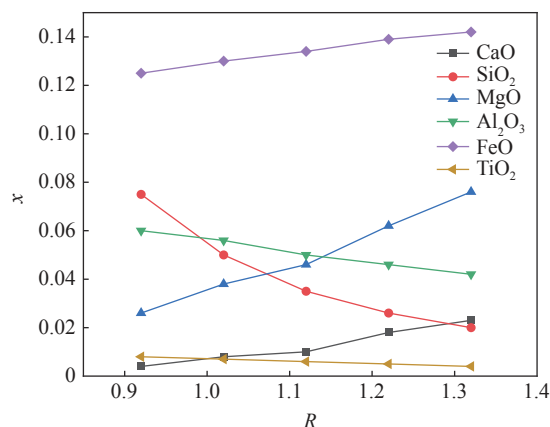
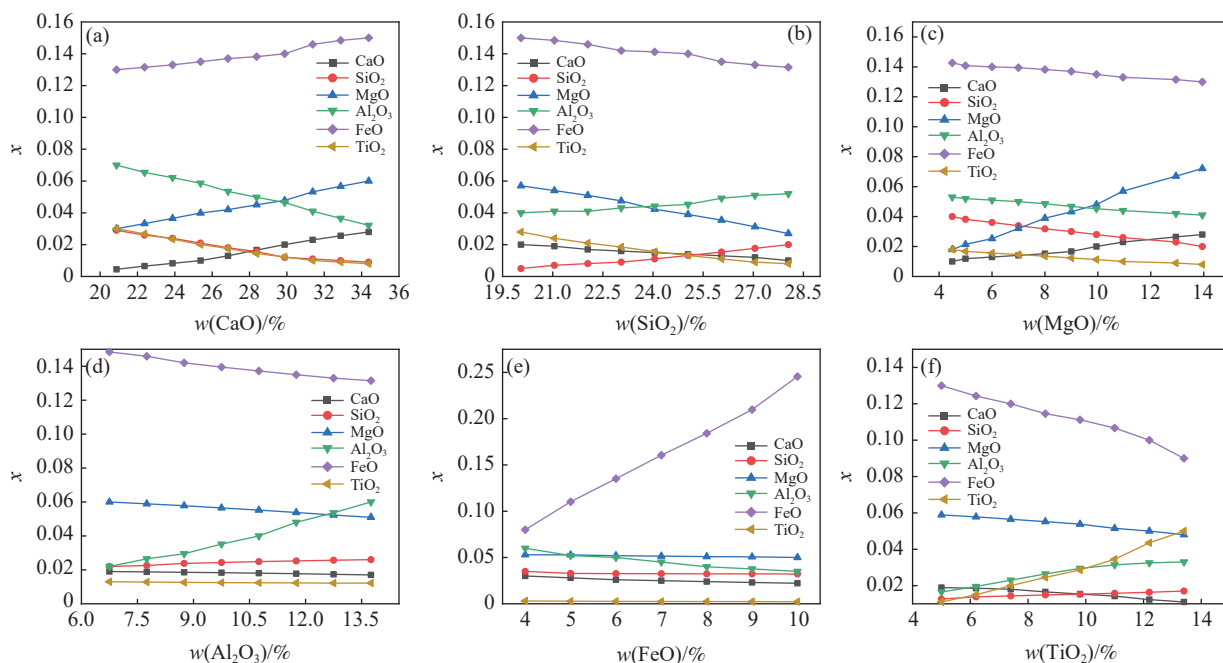


图2 炉渣组元活度与碱度的关系
Fig. 2 Relationship between activity and alkalinity of slag components



(a)CaO 质量分数与各组元活度的关系;(b)SiO₂ 质量分数与各组元活度的关系;(c)MgO 质量分数与各组元活度的关系;(d)Al₂O₃ 质量分数与各组元活度的关系;(e)FeO 质量分数与各组元活度的关系;(f)TiO₂ 质量分数与各组元活度的关系

图3 炉渣组元活度与炉渣成分的关系
Fig. 3 Relationship between activity of slag components and slag composition

3 熔渣组元质量对 L_p 的影响

炉渣中各组元质量百分数变化会影响各组元质量作用浓度,进而影响到磷分配比,根据磷分配比模型计算不同质量百分比 CaO/SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 对磷分配比的影响,如图4所示,其二元碱度 CaO/SiO_2 组分节选 0.9 ~ 1.4, 间距 0.5, CaO 含量变

化为 30% ~ 37%, SiO_2 含量变化为 25% ~ 33%。

由图4可知,提高炉渣中碱性氧化物的质量分数可以提高渣铁间磷分配比,炉渣中的碱性氧化物是高效氧化剂,易生成稳态的磷酸盐化合物,碱性氧化物质量分数的提高促进了反应的正向进行,从而提高铁水脱磷率。刘浏等^[28] 诸多学者研究了脱磷热力学,也指出高碱度、高氧势更利于脱磷。

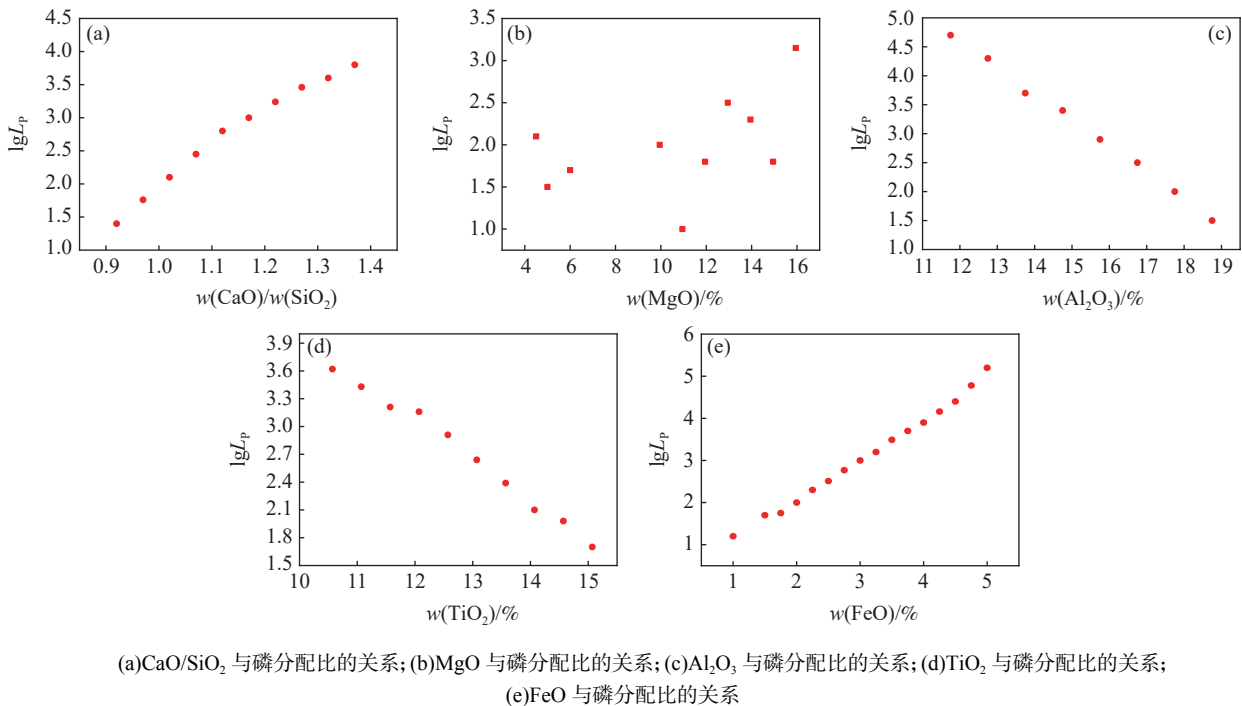


图4 七元渣系组元质量百分数与磷分配比的关系
Fig. 4 Relationship between mass percentage of slag components and L_p

根据磷分配比模型可知,碱性组元各自的 L_p 只与各碱性组元的质量作用浓度及各脱磷反应的平衡常数有关,在质量作用浓度变化不大的情况下,反应的平衡常数越大,则此反应对脱磷的贡献率也越大,其中生成 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 平衡常数最高量级为 1×10^{20} ,由各碱性组元对磷分配比的贡献公式计算可知, CaO 的质量分数对炉渣脱磷能力影响最大,增加 MgO 和 FeO 质量分数对炉渣脱磷效果影响较小。李鹏程^[29] 建立的脱磷模型证明磷在炉渣内大部分以磷酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)、磷酸铁($3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)形式存在,李林^[30] 计算结果中磷酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)占比多达 99.7%。诸多学者也对氧化性脱磷炉渣进行了电镜观察分析,证明磷酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)是主要的脱磷产物,表明 CaO 对脱磷的贡献率最高,提高脱磷率应提高炉渣中 CaO 的质量分数。

由图4可知,随 CaO/SiO_2 和 FeO 质量百分比

升高,渣铁间磷分配比也升高,炉渣中的碱性氧化物和铁水中的 $[\text{O}]$ 都是高效氧化剂,且 P_2O_5 为酸性氧化物,增加铁水中的 $[\text{O}]$ 和炉渣中的碱性氧化物都能有效促进脱磷,吹炼过程中 $[\text{P}]$ 被氧化为 P_2O_5 进入炉渣,易与渣中的碱性氧化物 CaO 、 MgO 、 FeO 等反应生成稳态的磷酸盐化合物存入渣中,磷的氧化程度越高,脱除效果越明显。随着 MgO 含量的增加,磷分配比首先下降。但当 MgO 含量大于 6% 质量分数时,钢液中的磷含量增加。这是因为当 MgO 含量过高时会产生铁尖晶石相,不仅消耗了用于脱磷的 FeO 含量,且恶化了脱磷动力学条件^[31]。随着 Al_2O_3 和 TiO_2 质量分数增加, L_p 呈下降趋势,且具有较好的线性关系,原因是 Al_2O_3 、 TiO_2 酸性氧化物含量的增加会导致渣中碱性氧化物的活度降低,同时易与碱性氧化物生成复杂氧化物,抑制了磷酸钙、磷酸铁的生成,导致渣-金间磷分配比降低。

4 基于磷分配比下冶炼钒钛磁铁矿的最佳渣系成分研究

成品钢中 P 含量的影响极大,易导致钢材的低温脆性,对于普通的钢种磷含量要求在 0.04% 以内,在低温环境下应用的钢种要求含磷低到 0.003% 以下。现阶段已经成熟的双渣冶炼工艺保持较高的熔渣碱度,很好的流动性,一直到拉碳。此时钢水中的 [P] 含量由单渣法的 0.018% 下降到 0.01% 以下。转炉流程终点钢水 P 含量在 0.01% 以下,而 HIs-melt 工艺就能够将铁水中 P 含量控制在 0.01%,能够简化转炉流程中的脱磷过程,减少转炉石灰的消耗量及造渣量。

笔者基于炉渣分子-离子共存理论(IMCT)建立了磷分配比模型,用来研究 HIs-melt 工艺冶炼高磷钒钛磁铁矿时各组分对 P 分配比 (L_p) 的影响,当满足铁液中的 P 含量低于 0.01% 时,可根据模型计算理论上炉渣中各组分含量,确定最佳脱磷渣系。冶炼高磷钒钛矿时炉渣内 P_2O_5 约为 0.3%,铁液中的 P 含量低于 0.01% 时,渣-金间 $L_p=(\%P_2O_5)/[\%P]^2=3\ 000$,对比七元渣系组元质量百分数与磷分配比的关系,满足此磷分配比下最佳渣系成分选取为:FeO 含量取 5%,FeO 含量增加虽能提高磷分配比,但会造成合金中易氧化元素的烧损,故 FeO 含量取 5% 较为合适;二元碱度约为 1.365,其中 CaO 含量 35.5, SiO_2 含量 26%; Al_2O_3 含量取 12.5%; MgO 含量取 10.2%, TiO_2 含量取 10.5%。

在此渣系成分下,渣系中各组元质量作用浓度为: $N_{CaO}=0.024$, $N_{SiO_2}=0.006$, $N_{FeO}=0.126$, $N_{Al_2O_3}=0.019$, $N_{MgO}=0.11$, $n=1.644$ 。然后,根据磷分配比公式,可计算得到:

$$L_p = L_{P,P_2O_5} + L_{P,2CaO \cdot P_2O_5} + L_{P,3CaO \cdot P_2O_5} + L_{P,4CaO \cdot P_2O_5} + L_{P,2MgO \cdot P_2O_5} + L_{P,3MgO \cdot P_2O_5} + L_{P,3FeO \cdot P_2O_5} + L_{P,4FeO \cdot P_2O_5} = 3\ 247$$

根据 P 分配比定义 $L_p=(\%P_2O_5)/[\%P]^2$,可算得再此渣成分下, HIs-melt 的铁液成分中 P 的含量为:

$[\%P]=0.009\ 6$,即理论冶炼高磷钒钛矿最佳渣系成分如表 2 所示,模型预测结果与实际生产中 HIs-melt 工艺冶炼 60% 钒钛磁铁矿混合 40% 普通矿物所产生的渣系成分十分接近。

表 2 高磷钒钛矿炉渣最佳炉渣成分计算
Table 2 The optimal slag compositions of high phosphorus vanadium titanium ore slag %

	TiO_2	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	FeO
模型预测	10.5	35.5	26	10.2	12.5	5
60%钒钛磁铁矿 ^[6]	9.92	33.26	26.6	7.43	12.97	6.85

5 总结

在 IMCT 的基础上,建立了 $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3-FeO-P_2O_5-TiO_2$ 渣中磷分布比的热力学模型,并以此进行了熔渣组元质量对其他组元活度以及 L_p 的影响分析,主要结论如下:

1) 提高温度和二元碱度,渣内 CaO、MgO、FeO 的活度增加, SiO_2 、 Al_2O_3 的活度降低, TiO_2 的活度基本不变。

2) CaO、MgO、FeO 的活度随 CaO 质量分数的增加而增大,随 SiO_2 质量分数增加而减小。增加 MgO 质量分数,各组元活度的变化规律与 CaO 基本相同。炉渣中 Al_2O_3 、FeO 和 TiO_2 质量分数增加后,仅使得自身活度显著增加,对其他组元的活度影响程度相对较小。

3) 增加炉渣内碱度和 FeO 的质量分数,渣铁间磷分配比增加,增加炉渣内 Al_2O_3 、 TiO_2 的质量分数,渣铁间磷分配比降低。CaO 对脱磷的贡献率最高, MgO、FeO 的影响程度稍弱。

4) TiO_2 质量分数在 10% 左右时, HIs-melt 工艺合理脱磷熔渣成分为 CaO 质量分数 35.5%, SiO_2 质量分数 26%, Al_2O_3 质量分数 12.5%, MgO 质量分数 10.2%, FeO 质量分数 5% 时,铁水中 [P] 可达到 0.01% 以下。

参考文献

- [1] Chen Weibin, Dong Zhaoqi, Jiao Yang, *et al.* Preparation, sintering behavior and consolidation mechanism of vanadium-titanium magnetite pellets[J]. Crystals, 2021, 11(2): 188.
- [2] Lü Jiawei, Yu Zexin, Li Jiulong, *et al.* Characteristics of vanadium-titanium magnetite resources in Chaoyang, Liaoning and their development and utilization prospects[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2023, 39(3): 9-11.
(吕佳卫, 于泽新, 李玖龙, 等. 辽宁朝阳钒钛磁铁矿资源特点及开发利用前景[J]. 有色矿冶, 2023, 39(3): 9-11.)
- [3] Wang Yang, Yang Shufeng, Li Jingshe, *et al.* Dephosphorization by double-slag process in converter steelmaking[J]. High

- Temperature Materials and Processes, 2018, 37(7): 625-633.
- [4] Li Chenxiao, Xue Yuekai, Wang Shuhuan, *et al.* Development and application of converter slag gasification for phosphorus removal in cyclic steelmaking technology[J]. Iron and Steel, 2023, 58(7): 64-71, 143.
(李晨晓, 薛月凯, 王书桓, 等. 转炉熔渣气化脱磷循环炼钢技术开发及应用 [J]. 钢铁, 2023, 58(7): 64-71, 143.)
- [5] Wu Yaoting, Zhang Yanling, Zhao Zheng. Influence of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ slag system on simultaneous desulfurization and dephosphorization behavior of molten iron[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2023, 35(9): 1074-1083.
(吴耀庭, 张延玲, 赵峥. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 渣系对铁水同时脱磷脱硫行为的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2023, 35(9): 1074-1083.)
- [6] Liu Jun, Peng Zhonghui. Industrial experiment of vanadium-titanium magnetite smelting using the HIs melt process[J]. Ironmaking, 2022, 41(1): 57-61.
(刘军, 彭忠辉. HIs melt 工艺冶炼钒钛磁铁矿工业试验 [J]. 炼铁, 2022, 41(1): 57-61.)
- [7] Lan Chenchen, Gao Yanjia, Lü Qing, *et al.* Current status and prospects of smelting reduction ironmaking technology in China[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2022(11): 1-15.
(兰臣臣, 高艳甲, 吕庆, 等. 我国熔融还原炼铁技术发展现状及展望 [J]. 矿产综合利用, 2022(11): 1-15.)
- [8] Yan Guangshi, Liu Ran, Lan Chenchen, *et al.* Development and prospects of the HIs melt smelting reduction process[J]. Hebei Metallurgy, 2023(8): 7-12.
(闫光石, 刘然, 兰臣臣, 等. HIs melt 熔融还原工艺的发展及展望 [J]. 河北冶金, 2023(8): 7-12.)
- [9] Zhang Xiangguo, Jia Lijun. Current development and production practice of smelting reduction ironmaking technology in China[J]. Metallurgy and Materials, 2019, 39(4): 90-91.
(张向国, 贾利军. 我国熔融还原炼铁技术发展现状及生产实践 [J]. 冶金与材料, 2019, 39(4): 90-91.)
- [10] Wu Longfei, Yang Guangqing, Ma Baoliang. Development history and improvement direction of the HIs melt smelting reduction process[J]. Hebei Metallurgy, 2021(9): 8-10, 61.
(武龙飞, 杨广庆, 马保良. HIs melt 熔融还原工艺的发展历程及改进方向 [J]. 河北冶金, 2021(9): 8-10, 61.)
- [11] Yang X M, Zhang M, Chai G M, *et al.* Thermodynamic models for predicting dephosphorisation ability and potential of $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ slags during secondary refining process of molten steel based on ion and molecule coexistence theory[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2016, 43(9): 663-687.
- [12] Zheng Xiang, Liu Chengjun. Thermodynamic properties assessment of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ system[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(5): 3183-3192.
- [13] Li Pengcheng, Zhang Jianliang. Retraction: A prediction model of phosphorus distribution between $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ slags and liquid iron[J]. ISIJ International, 2014, 54(4): 756-765.
- [14] Duan S C, Guo X L, Guo H J, *et al.* A manganese distribution prediction model for $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$ slags based on IMCT[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2016, 44(3): 168-184.
- [15] Duan Shengchao, Li Chuang, Guo Xiaolong, *et al.* A thermodynamic model for calculating manganese distribution ratio between $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2$ ironmaking slags and carbon saturated hot metal based on the IMCT[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2017, 45(7): 655-664.
- [16] Sun Han, Yang Jian, Yang Wenkui, *et al.* Evaluation of phosphorus enrichment capacity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-MgO-MnO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ dephosphorization slag based on ion-molecule coexistence theory[J]. Steel Research International, 2023, 94(3): 2200662.
- [17] Yang Xuemin, Li Jinyan, Zhang Meng, *et al.* Prediction model of sulfide capacity for $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ slags in a large variation range of oxygen potential based on the ion and molecule coexistence theory[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45(6): 2118-2137.
- [18] Yang Xuemin, Shi Chengbin, Zhang Meng, *et al.* A thermodynamic model for prediction of iron oxide activity in some FeO-containing slag systems[J]. Steel Research International, 2012, 83(3): 244-258.
- [19] Yang Xuemin, Li Jinyan, Chai Guoming, *et al.* A thermodynamic model for predicting phosphorus partition between CaO-based slags and hot metal during hot metal dephosphorization pretreatment process based on the ion and molecule coexistence theory[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(4): 2279-2301.
- [20] Li Jinyan, Zhang Mei, Guo Min, *et al.* Enrichment mechanism of phosphate in $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ steelmaking slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45(5): 1666-1682.

- [21] Yang X M, Li J Y, Zhang M, *et al.* Prediction model of sulphur distribution ratio between $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ slags and liquid iron over large variation range of oxygen potential during secondary refining process of molten steel based on ion and molecule coexistence theory[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2016, 43(1): 39-55.
- [22] Lei Jialiu, Zhao Dongnan, Zhu Hangyu, *et al.* Thermodynamic model of desulfurization for $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ slag system based on IMCT theory[J]. *Iron and Steel*, 2019, 54(3): 35-41.
(雷家柳, 赵栋楠, 朱航宇, 等. 基于 IMCT 理论的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 渣系的脱硫热力学模型 [J]. *钢铁*, 2019, 54(3): 35-41.)
- [23] Zhang Meng, Guo Hanjie, Ding Rucai, *et al.* Thermodynamic model of sulfide capacity for $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ironmaking slag system[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33(9): 1079-1084.
(张盟, 郭汉杰, 丁汝才, 等. $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 炼铁渣系硫化物容量的热力学模型 [J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(9): 1079-1084.)
- [24] Zhou Qiqi, Li Jipeng, Cheng Shusen, *et al.* Application of the IMCT model and KTH model in desulfurization practice of S50C steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2020, 32(4): 297-303.
(周旗旗, 李积鹏, 程树森, 等. IMCT 模型和 KTH 模型在 S50C 钢脱硫实践中的应用 [J]. *钢铁研究学报*, 2020, 32(4): 297-303.)
- [25] Sun Han, Yang Jian, Zhang Runhao, *et al.* Influence of temperature on dephosphorization at lower basicity and lower temperature based on industrial experiments and IMCT[J]. *ISIJ International*, 2022, 62(6): 1078-1090.
- [26] Wang Yunpeng, Cheng Guoguang, Li Shijian, *et al.* A novel model to design the equilibrium slag compositions for bearing steel: Verification and application[J]. *ISIJ International*, 2021, 61(5): 1514-1523.
- [27] Li Bin, Li Lin, Guo Hanjie, *et al.* A phosphorus distribution prediction model for $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ slags based on the IMCT[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2019, 47(7): 771-800.
- [28] Liu Liu. Smelting process of ultra-low phosphorus steel[J]. *Special Steel*, 2000(6): 20-24.
(刘浏. 超低磷钢的冶炼工艺 [J]. *特殊钢*, 2000(6): 20-24.)
- [29] Li Pengcheng, Yang Xuemin, Zhang Jian. Thermodynamic model of phosphorus distribution ratio in $\text{CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ steelmaking slag system[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2014, 36(12): 1608-1614.
(李鹏程, 杨学民, 张鉴. $\text{CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 炼钢渣系磷分配比的热力学模型 [J]. *北京科技大学学报*, 2014, 36(12): 1608-1614.)
- [30] Li Lin. Fundamental research on the HIs melt ironmaking process[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
(李林. HIs melt 炼铁工艺的基础研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2020.)
- [31] Zhou Chaogang, Li Jing, Shi Chengbin, *et al.* Dependence of temperature and slag composition on dephosphorization at the first deslagging in BOF steelmaking process[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2016, 35(4): 433-440.

编辑 杨冬梅