

真空碳热还原温度对电炉钢渣自粉化的影响

罗万平¹ 雷玉办² 郑玉龙³ 黄润^{1*} 龙显泽¹ 杨明杰¹ 顾建超¹ 高美琳¹ 阎鑫宇¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院 贵阳 550025; 2. 广西现代职业技术学院 河池 547099;

3. 首钢贵阳特殊钢有限责任公司 贵阳 550299)

Effect of Vacuum Carbon-Thermal Reduction Temperature on Self-Pulverization of Steel Slag in Electric Furnace

LUO Wanping¹, LEI Yuban², ZHENG Yulong³, HUANG Run^{1*}, LONG Xianze¹,

YANG Mingjie¹, GU Jianchao¹, GAO Meilin¹, YAN Xinyu¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guangxi Modern Polytechnic College, Hechi 547099, China; 3. Shougang Guiyang SPECIAL Steel Co., Ltd., Guiyang 550299, China)

Abstract In order to solve the poor grindability of electric furnace steel slag, the reduction of electric furnace steel slag is studied by using theoretical calculation combined with vacuum carbon thermal reduction. The changes of each component in the electric furnace steel slag with the increase of reduction temperature were determined by theoretical calculation, and the reduction temperature range of the vacuum carbon-thermal reduction experiment was set. The experimental results show that with the increasing reduction temperature, the self-pulverization effect of electric furnace steel slag shows a trend of first increasing and then decreasing, while Fe is continuously reduced and shows an obvious aggregation effect, which is conducive to subsequent separation and recovery. The optimal reduction conditions were as follows: carbon content of 16%, alkalinity $R=1$, heat preservation for 60 min, the self-pulverization rate of electric furnace steel slag reached 93.8% at 1450℃, and the proportion of particles with a particle size of less than 89.2 μm in the sample was as high as 90%. Compared with the traditional research on the self-pulverization of electric furnace steel slag, the self-pulverization rate of electric furnace steel slag only reaches 49.97% when the reduction temperature is as high as 1600℃ in an atmospheric air atmosphere, and the vacuum carbon thermal reduction has the obvious advantages of high pulverization rate and low reduction temperature.

Keywords Electric furnace steel slag, Vacuum carbon-thermal reduction, Thermodynamics, Granularity, Dusting

摘要 为解决电炉钢渣易磨性差,文章采用理论计算结合真空碳热还原的方法对电炉钢渣进行还原研究。通过理论计算确定电炉钢渣中各组分随还原温度升高时的变化情况,从而设定真空碳热还原实验的还原温度区间。实验结果表明,随着还原温度的不断升高电炉钢渣自粉化效果呈现出一个先上升后下降的趋势,同时Fe不断被还原出来并表现出明显的聚集效果有利于后续的分选回收。最佳还原条件为:配碳量16%,碱度 $R=1$,保温60 min,1450℃下电炉钢渣的自粉化率达到93.8%,试样中粒径小于89.2 μm颗粒占比高达90%。相较于传统电炉钢渣自粉化研究,在常压空气气氛下,还原温度高达1600℃时,电炉钢渣自粉化率仅达到49.97%,真空碳热还原具有粉化率高还原温度低的明显优势。

关键词 电炉钢渣 真空碳热还原 热力学 粒度 自粉化

中图分类号: TF135

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202401004

收稿日期: 2024-01-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(52064010); 贵州大学创新创业项目(gzusc2023003); 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2022KY1434)

* 联系人: E-mail: rhuang@gzu.edu.cn

电炉钢渣是在炼钢过程中向电炉中加入熔剂材料,使之与钢液中的 Fe、S、P 等元素氧化反应后形成的氧化渣^[1-4]。2022 年全球钢渣产量就已经超过 2.25 亿吨^[5],电炉钢渣外观主要为黑色块状且颗粒较大^[6-8], Fe_2O_3 、CaO 和 SiO_2 占据了炉渣总质量的 80% 以上^[9-10]。由于电炉钢渣的成分复杂以及研磨性差等问题^[11-14],极大限制了其更好的回收利用。造成电炉钢渣易磨性较差的原因主要是存在高硬度、高韧性的铁酸钙、RO 相(FeO 、 MgO 和 MnO 形成的连续固溶体)^[15]。要解决电炉钢渣难磨的问题,将其中的 Fe 和 RO 进行还原转变至关重要,所以找到一种合理的处理办法已迫在眉睫。

传统的钢渣粉化处理办法主要是通过机械破碎、氧化物水解、硫化物水解等一系列物理化学方法促使钢渣发生粉化。虽然这类方法操作简单,但是存在成本高、污染重、局限性大等问题^[16-17]。目前关于钢渣自粉化技术的研究主要集中于钢渣的物理性质分析、自粉化机理研究和自粉化工艺的优化等方面^[18-21]。兴超等^[22]利用纯物质配制四元 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 基础渣系模拟钢渣,研究 SiO_2 对钢渣自粉化影响的机理,发现 SiO_2 的加入促进了还原过程中 Ca_2SiO_4 的形成,在冷却时发生晶型转变使钢渣自粉化。当 SiO_2 增加量为 8%-12%,即二元碱度值为 2.5 左右,钢渣的最佳粉化率为 88%。Lei Rao 等^[23]不仅利用 SiO_2 进行改性还添加煤粉进行还原以促使钢渣发生自粉化,当二元碱度由 3 降低至 1.8 时,自粉率由 16.64% 提高至 49.95%。向瑞衡^[24]研究了中高活性重构钢渣微粉的组成设计与制备技术,探明了调质组分和烧成工艺对重构钢渣性能与微结构的影响规律,揭示了发泡剂对重构钢渣易

磨性和水化活性的影响机制,发现重构钢渣的设计配合比为 75% 转炉钢渣、21% 石灰和 4% 铝矾土。经 1290℃ 高温烧制 90 min,并通过风冷急冷方式制得的重构钢渣中的 RO 相消解,易磨性提高,其粉磨后的比表面积与未改性钢渣相比提高了 17.0%,平均粒径减小了 11.79 μm 。虽然以上研究都对钢渣的自粉化工艺进行了改进,但也并未有效解决自粉化污染大、效率低、自粉化效果差等问题。

真空碳热还原技术具有环境污染小、生产流程短、能源及原料消耗少、金属回收率高等特点^[25-27]。参照这类研究本文采用真空碳热还原技术对电炉钢渣进行自粉化研究,在高温真空环境处理钢渣可有效提高钢渣的还原和分解效率。当配碳量为 16%,碱度 $R=1$, 1450℃ 下还原 60 min 钢渣的粉化率高达 93.8%。这种处理方法利用真空碳热还原技术,在高温环境中迅速生成细小粒度的钢渣粉末,有效地降低处理成本,还可以回收钢渣中铁元素,并将其用于再生钢制品的生产,从而提高经济效益。

1 实验原料及方法

1.1 原料

实验所用的原料为某钢厂电炉钢渣,石墨(固定碳含量为 99%),甲基纤维素(约在 300℃ 分解,对本实验过程无影响)。电炉钢渣化学成分及矿物组成如表 1 和图 1 所示,使用药品信息见表 2。电炉钢渣主要物相由 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 、惰性矿物 RO 和 $\text{Ca}_2(\text{FeAl})\text{O}_5$ 组成,主要化学成分为 Fe_2O_3 、CaO、 SiO_2 、 Al_2O_3 、MgO 和 MnO。其中 Fe_2O_3 含量为 37.37%,CaO 的含量达 32.08%,属于含高铁氧化物的电炉钢渣,此外还含有少量的 Cr_2O_3 、 P_2O_5 的成分。

表 1 电炉钢渣化学成分/(%)

Tab. 1 Chemical composition of electric furnace steel slag/(%)

成分	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	Cr_2O_3	P_2O_5	其他
含量	37.37	32.08	13.63	5.30	4.32	4.07	1.38	0.68	1.17

1.2 实验方法

本研究采用真空碳管炉对电炉钢渣在不同还原温度下的自粉化进行研究,真空碳热还原设备示意图如图 2 所示。根据理论计算和前人研究^[28],称取电炉钢渣 20 g(小于 200 目),按照配碳量为 16% 和碱度 $R=1$,分别添加石墨和 SiO_2 。将三者混匀之后通过压片机进行压片后放入 100℃ 干燥箱烘干

12 h 以上,然后将干燥后试样放入石墨坩埚,在真空碳管炉分别于 1300℃~1500℃ 间隔 50℃ 的五个不同温度梯度下进行真空碳热还原实验。还原后试样进行激光粒度分析和 XRD 物相分析。另外,将还原后渣经过 200 目标准筛进行筛分后分别称取 200 目以上和以下的质量并对还原渣自粉化率进行计算,主要计算公式如式(1)所示。

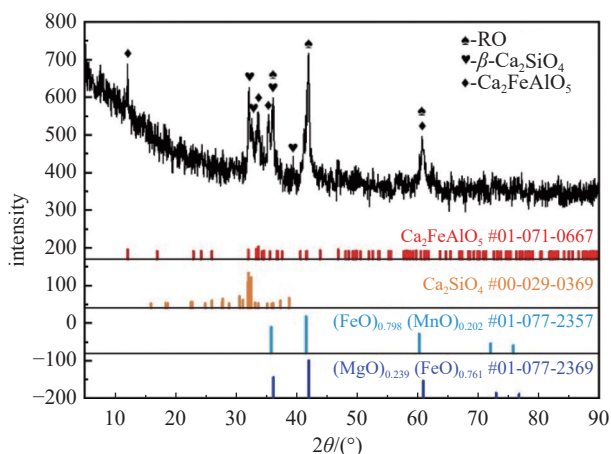


图1 电炉钢渣 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD diffraction pattern of electric furnace slag

表 2 实验过程主要使用的药品

Tab. 2 The main drugs used in the experimental process

试剂名称	品级	生产厂家
SiO ₂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
石墨	≥99%	南京格瑞发碳素材料有限公司
甲基纤维素	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

$$\varepsilon = \frac{m_2}{M_2} \times 100\% \quad (1)$$

其中: ε 为粉化率, m_2 为还原后过筛的粉末质量, M_2 为还原后试样的质量。

2 结果与讨论

2.1 热力学计算与自粉化分析

利用热力学软件 FactSage Equilib 模块对电炉钢渣在真空碳热还原过程中各组元随还原温度升

高的变化进行模拟计算。系统压力设定为 10 Pa, 石墨作为还原剂添加量为 16%, 碱度 $R=1$, 温度 500℃~1600℃ 进行分析, 所得结果如图 3 所示。当还原温度为 500℃ 时, 试样中主要由 CaSiO_3 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{AlSi}_2\text{O}_7$ 、 CaMnSiO_4 和 Fe(s) 组成; 当温度低于 1000℃ 时, 随着还原温度的上升, $\text{Ca}_2\text{AlSi}_2\text{O}_7$ 和 CaMnSiO_4 逐渐转化为 CaSiO_3 和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 。继续升高温度到 1200℃ 四者均向 Ca_2SiO_4 转化; 当还原温度高于 1200℃ 会逐渐有 SiO 产生并挥发。试样中的 Fe 分别于 900℃ 和 1500℃ 发生相变; 当温度达到 1500℃ 时开始有渣相生成, 故真空碳热还原温度选定为 1300℃~1500℃ 进行研究。

电炉钢渣中主要元素饱和蒸气压与温度之间的关系如图 4 所示。由图可知, 压强处于 10^{-4} Pa~ 10^5 Pa 之间, 同一压强下, 钢渣中各金属的沸点大小依次是 $\text{V} > \text{Si} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{P} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{S} > \text{Ca} > \text{Mg}$ 。当压强降低时, 钢渣中所有元素的饱和蒸气压均随之降低, 这意味着系统压力的降低能使金属在较低的温度下以气相的形式逸出, 尤其是 Mg 和 Mn 最容易挥发出来。当系统压力为 10^5 Pa 时, Mg 和 Mn 的沸点分别为 1053℃ 和 1948℃, 而当系统压力下降到 10 Pa 时, Mg 和 Mn 的沸点分别为 498℃ 和 1070℃, 分别降低了 555℃ 和 878℃, 表明真空条件下能有效的将钢渣中的 MgO 和 MnO 还原成气体逸出, 从而使钢渣中的 RO 相分解。

采用真空碳热还原技术使电炉钢渣实现自粉化的原理主要是利用 Ca_2SiO_4 在还原冷却过程中发

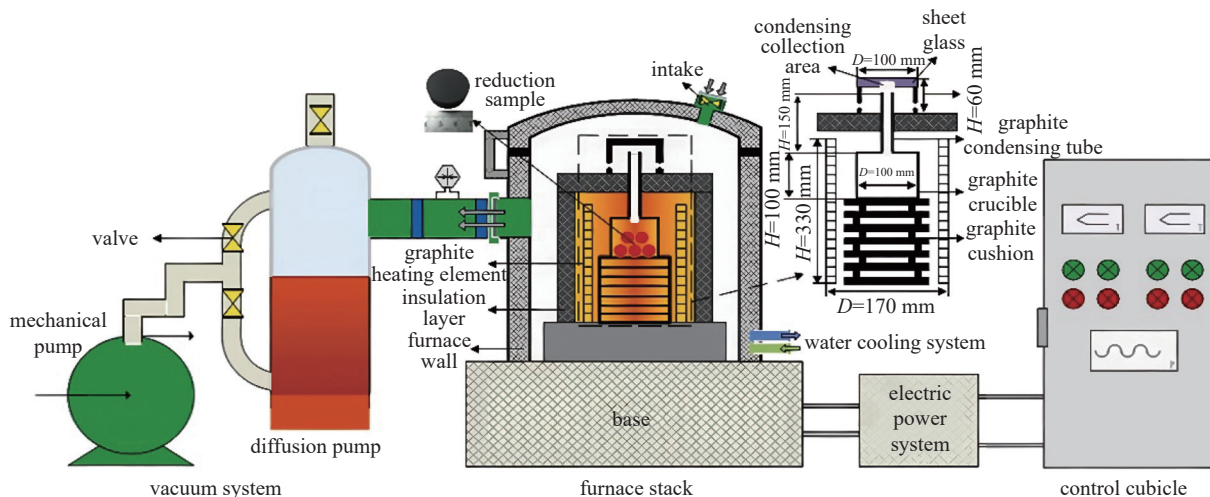


图2 电炉钢渣真空碳热还原设备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of vacuum carbon thermal reduction equipment for electric furnace steel slag

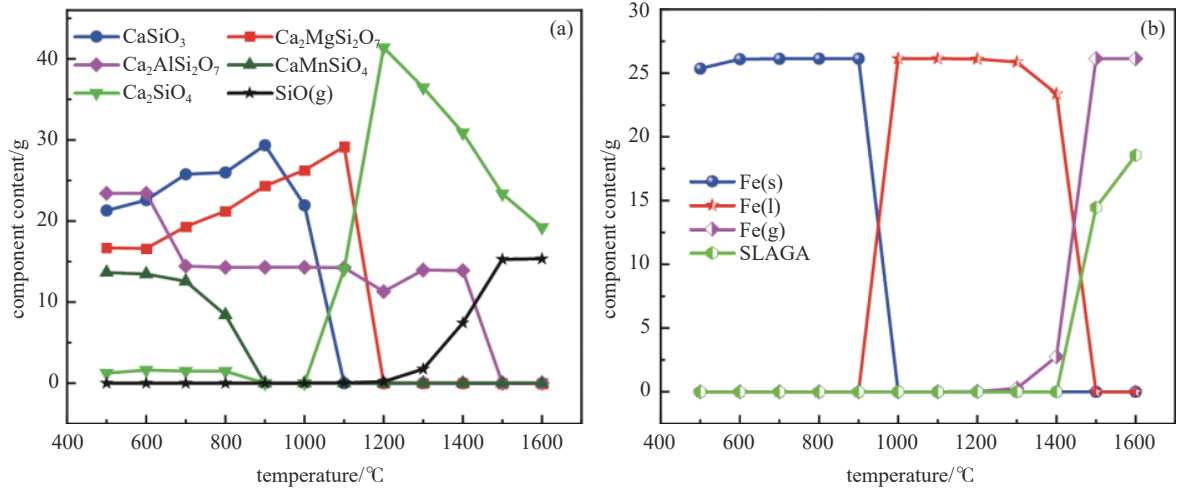


图3 不同还原温度下各组分随温度的变化。(a)钙硅化合物组分变化,(b)铁组分及渣相变化

Fig. 3 The variation of each component with temperature at different reduction temperatures. (a) Changes in the composition of calcium-silicon compounds, (b) changes in iron composition and slag phase

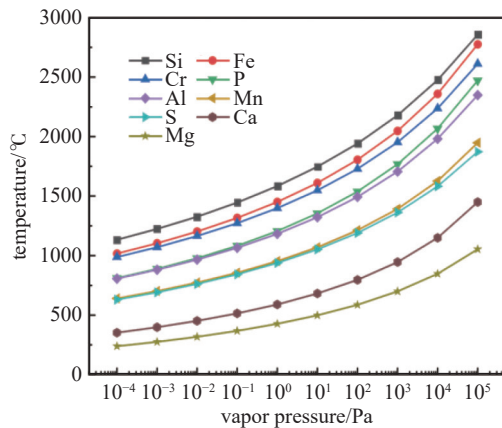


图4 蒸气压与温度的关系

Fig. 4 Vapor pressure as a function of temperature

生晶型转变促使体积变化,从而导致自粉化现象的产生。 Ca_2SiO_4 晶体具有 α 、 $\alpha'H$ 、 $\alpha'L$ 、 β 和 γ 型5种晶型结构。不同温度下各晶型之间的转变关系如图5所示^[18]。其中 β - Ca_2SiO_4 在525℃开始转变成 γ - Ca_2SiO_4 ,这个转变是不可逆的。由于 β - Ca_2SiO_4 和 γ - Ca_2SiO_4 密度差异较大,晶型转变之后引起较大的体积效应,伴随着体积膨胀而发生自粉化。

2.2 不同还原渣的物相分析

如图6为配碳量为16%,碱度为 $R=1$,保温时间60 min,不同温度条件下还原试样XRD分析。由图可知,1300℃时的主要物相是 γ - Ca_2SiO_4 、Fe、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 和少量 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$,这与理论计算结果相吻合。随温度的升高Fe的衍射峰逐渐减弱,说明尾渣中铁含量减少。一方面是由于高温有利于Fe

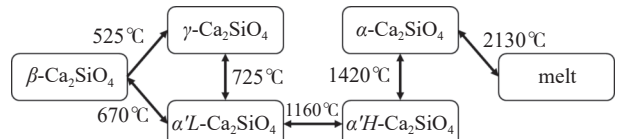


图5 Ca_2SiO_4 多晶型转变关系

Fig. 5 Ca_2SiO_4 polymorph transition relationship

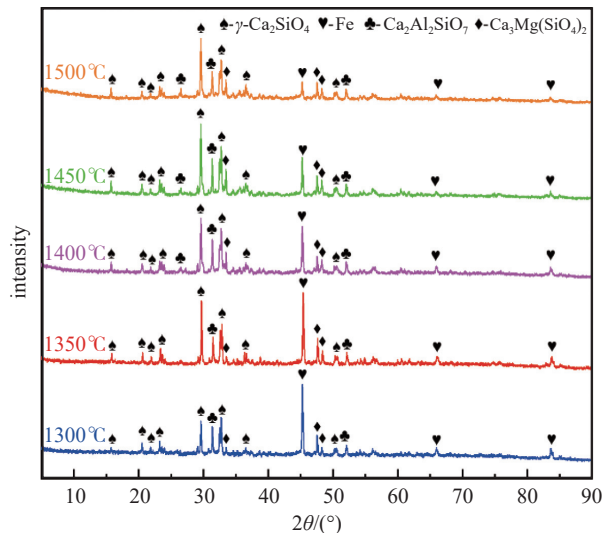


图6 不同还原温度下试样的XRD分析

Fig. 6 XRD analysis of samples at different reduction temperatures

元素的聚集长大并以合金的形式被分离出来(见图6),另一方面一部分Fe在高温下会挥发。此外, γ - Ca_2SiO_4 的衍射峰增强,主要是由于温度升高增加了反应驱动力,使体系中的还原反应能充分进行, Ca_2SiO_4 的生成量增多,冷却后的 γ - Ca_2SiO_4 含量也

增多,导致试样的粉化效果变好。

2.3 不同还原温度对钢渣自粉化的影响

试样在配碳量为 16%, 碱度 $R=1$, 保温 60 min 时, 不同温度下所得到的试样宏观形貌如图 7 所示。1300℃ 时试样有较多部分未粉化, 但未粉化的部分并非是 Fe 颗粒, 易磨性较好。当温度升高到 1350℃

时, 试样的粉化程度增加, 其中大于 200 目的颗粒数量少。随着温度升高到 1400℃ 时开始有较小 Fe 颗粒形成, 并且粉化较好。继续升高温度, 经分离后得到大于 200 目的颗粒增多, 且试样中的 Fe 颗粒具有较大粒径, 液相中的 Fe 越容易聚集沉淀, 将有利于 Fe 的回收。

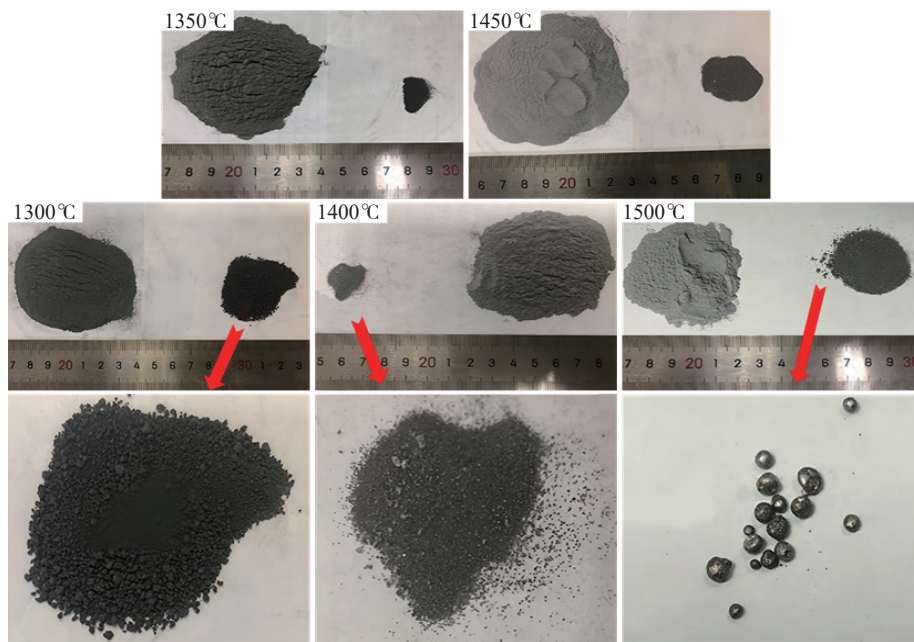


图7 不同温度下试样宏观形貌图

Fig. 7 Macroscopic topography of the sample at different temperature

图 8 为不同还原温度下试样自粉化率。由图可知相同实验条件下, 随着温度的升高钢渣粉化率呈现先上升后下降的趋势。1300℃ 时试样的粉化率为 86.2%, 升温到 1350℃ 时试样的粉化率略有

增加为 87.8%, 温度为 1450℃ 时钢渣的粉化率达到最大为 93.8%, 继续升高温度钢渣的粉化率反而下降为 90.1%。造成这一现象的原因是由于 1450℃ 以下随着温度升高 Fe 逐渐被还原为 Fe 颗粒, β -

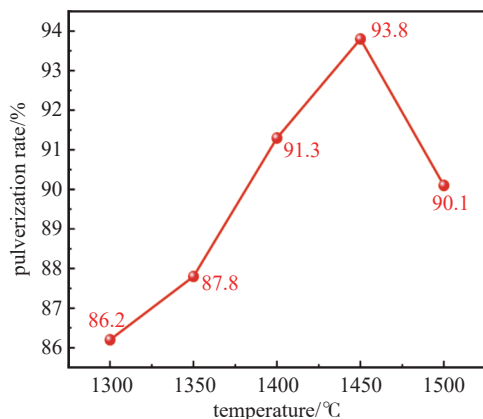


图8 不同温度对钢渣粉化率的影响

Fig. 8 Effect of different temperatures on the pulverization rate of steel slag

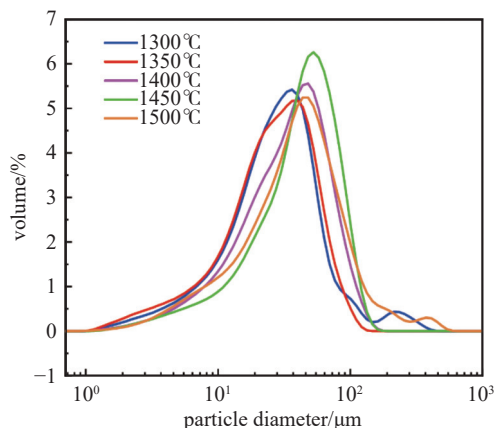


图9 不同温度下粒度检测的微分分布

Fig. 9 Differential distribution of particle size detection at different temperatures

Ca_2SiO_4 易发生晶型转变,使钢渣粉化率增大。当温度超过 1450°C 时,随着温度升高 Fe 颗粒逐渐聚集成长大,熔渣量也随之增多,使钢渣粉化率降低。

2.4 不同还原温度对钢渣粒度的影响

实验后样品粒径测定的结果如图 9 和图 10。由图 9 可知,粉化后试样主要粒径集中于 $10\sim 120\ \mu\text{m}$ 之间。图 10(a)、(b) 分别为 5 个样品的 D50 和 D90 的粒径数值曲线(Dxx: 一个样品的累计粒度分布数达到 xx% 时所对应的粒径),由图 10(a) 可知 1350°C

时的平均粒径最小为 $28.09\ \mu\text{m}$, 1450°C 时的平均粒径最大为 $45.78\ \mu\text{m}$,不同温度下的平均粒径总体呈先减小后增加的趋势。由图 10(b) 可知 1350°C 时有 90% 的粒子粒径在 $61.70\ \mu\text{m}$ 以下,随着温度升高至 1500°C 时,这个值增加到 $102.40\ \mu\text{m}$ 。结合实物图可知这主要是由于在温度低于 1350°C 时反应体系温度较低,体系反应不充分,使得样品在冷却过程中粉化不彻底。 1350°C 之后样品中的粒径增大主要是因为高温有利于 Fe 颗粒聚集和长大。

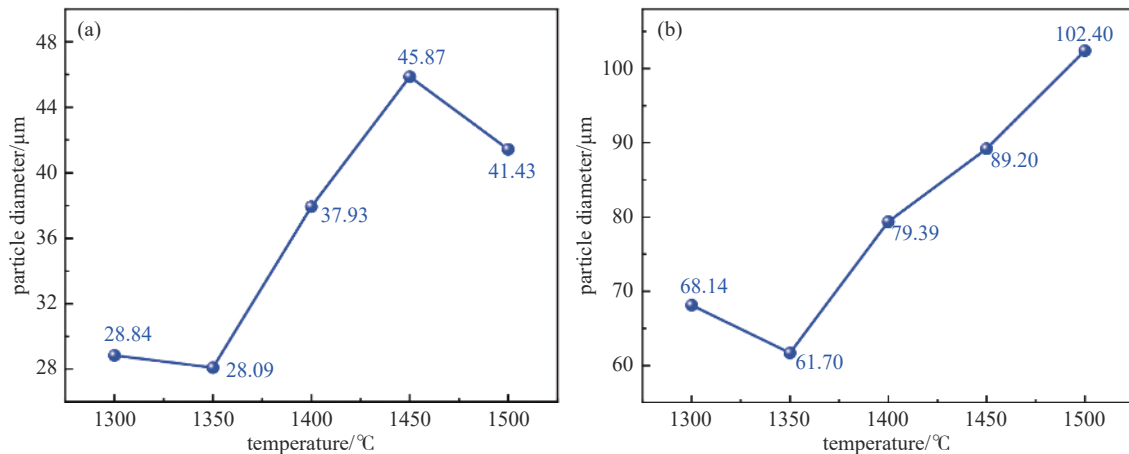


图10 不同温度下样品的粒度。(a) D50, (b) D90

Fig. 10 The particle size of the sample at different temperatures. (a) D50, (b) D90

与传统钢渣自粉化技术相比,真空碳热还原技术具有高自粉化率、高金属回收率、低能耗等优势,具体信息如表 3 所示。

表 3 工艺特点对比

Tab. 3 Comparison of process characteristics

传统技术	真空碳热还原技术
最大粉化率 (50%) ^[23]	最大粉化率 (94%)
有价值元未得到回收 ^[19]	可回收金属铁
能耗高 ^[22]	能耗低
污染大 ^[18, 28]	污染小

3 结论

本文利用真空碳热还原电炉钢渣,对比不同温度下还原试样的自粉化效果及粒度大小,探究了真空碳热还原电炉钢渣自粉化的最优工艺条件。针对电炉钢渣进行化学成分、粒度分析,得出了还原温度对真空碳热处理电炉钢渣粒度及其中铁颗粒聚集和长大的影响,其主要结论如下:

(1)控制实验条件为配碳量 16%,碱度 $R=1$,保温 60 min。在 1300°C 温度下,试样粉化率为 86.2%。提高温度至 1350°C 时,粉化率增至 87.8%。继续升温,钢渣粉化率迅速增加, 1450°C 时达到最大值 93.8%,可使钢渣充分粉化。

(2)在 1350°C 以下反应体系反应不充分,样品冷却过程中粉化不彻底。 1350°C 以上有利于 Fe 颗粒聚集和长大, 1500°C 时钢渣粉化率降为 90.1%,不利于钢渣充分粉化。

(3)真空碳热还原电炉钢渣自粉化技术与传统的电炉钢渣自粉化技术相比,具有更高的自粉化效率、更高的钢渣金属回收率。

参 考 文 献

- [1] O'connor J, Nguyen T B T, Honeyands T, et al. Production, characterisation, utilisation, and beneficial soil application of steel slag: A review [J]. Journal of Hazardous Materials 2021, 419: 126478
- [2] Liu Z W. Fundamental study on iron recovering from EAF slag and preparing cementitious material from its

- residual mud[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016 (刘智伟. 电炉钢渣铁组分回收及尾泥制备水泥材料的技术基础研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2016(in Chinese))
- [3] Liu Z W, Li Y, Cang D Q. Experimental research on efficient utilization of whole components in EAF oxidizing slag[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 2013, 36(05): 326–330 (刘智伟, 李宇, 苍大强. 电炉氧化钢渣全组分高效利用的试验研究 [J]. *武汉科技大学学报*, 2013, 36(05): 326–330(in Chinese))
- [4] Pang L, Liao S, Wang D, et al. Influence of steel slag fineness on the hydration of cement-steel slag composite pastes[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 57: 104866
- [5] Ren Z, Li D. Application of steel slag as an aggregate in concrete production: a review[J]. *Materials*, 2023, 16(17): 5841
- [6] Qian Q. Comprehensive utilization of electric furnace slag and suggestions[J]. *Angang Technology*, 2020(06): 9–12 (钱强. 电炉钢渣综合利用分析及建议 [J]. *鞍钢技术*, 2020(06): 9–12(in Chinese))
- [7] Gao W, Zhou W, Lyu X, et al. Comprehensive utilization of steel slag: a review[J]. *Powder Technology*, 2023, 422: 118449
- [8] Wang J, Liang Y H. Study on the effect of electric furnace steel slag-fly ash compound admixture on the properties of cement mortar[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(05): 123–128 (汪杰, 梁月华. 电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料水泥胶砂性能研究 [J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(05): 123–128(in Chinese))
- [9] Wang Y J, Tao M J, Li J G, et al. Carbonation of EAF stainless steel slag and its effect on chromium leaching characteristics[J]. *Crystals*, 2021, 11(12): 1498
- [10] Xei D W. Research on influence of slag composition on self-pulverization[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2015 (谢大为. 钢渣组成对其自粉化过程影响的研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2015(in Chinese))
- [11] Hussain A, Hussaini S K K. Use of steel slag as railway ballast: A review [J]. *Transportation Geotechnics* 2022, 35: 10079
- [12] Liang X J, Chang J, Wu H Z. Effect of particle size of steel slag powder on hydration performance of composite cementitious material[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(03): 180–186 (梁晓杰, 常钧, 吴昊泽. 钢渣粉粒度对复合胶凝材料水化性能的影响 [J]. *矿产综合利用*, 2021(03): 180–186(in Chinese))
- [13] Wang L, Yan J, Wang Q, et al. Study on permeability of steel slag and steel slag modifying silt soil as new geobackfill materials[J]. *Advances in Civil Engineering*, 2019, 2019: 5370748
- [14] Liu J, Qin Q, Yu Q. The effect of size distribution of slag particles obtained in dry granulation on blast furnace slag cement strength[J]. *Powder Technology*, 2020, 362: 32–36
- [15] Tang Y. Preparation and properties of steel slag-solid sulfur ash composite admixture[J]. *Cement*, 2022(05): 6–9 (唐勇. 钢渣-固硫灰渣复合掺合料制备及其性能 [J]. *水泥*, 2022(05): 6–9(in Chinese))
- [16] Lin C. Study on pulverization and vanadium extraction of stone coal modified converter steel slag[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2018 (林超. 石煤改质转炉钢渣自粉化及提钒的基础研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018(in Chinese))
- [17] He J, Cheng C M, Liu X C. Experimental study on the grindability of electric furnace steel slag[J]. *Guangdong Building Materials*, 2011, 27(06): 124–126 (何娟, 程从密, 刘晓初. 电炉钢渣易磨性试验研究 [J]. *广东建材*, 2011, 27(06): 124–126(in Chinese))
- [18] Deng Z H. Study on phase evolution and self-pulverization of converter steel slag[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015 (邓志豪. 转炉钢渣相演变和自粉化规律研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2015(in Chinese))
- [19] Meng H D. Effect of different f-CaO content on high temperature autoclaved pulverization properties of steel slag[J]. *Cement Engineering*, 2022(05): 11–13 (孟华栋. f-CaO 含量对钢渣高温蒸压粉化性能影响 [J]. *水泥工程*, 2022(05): 11–13(in Chinese))
- [20] Tyutrin A A, Nemchinova N V, Baranov A N. Analysis of steel slag composition and properties to facilitate the search for rational slag recycling methods[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 969(1): 012042
- [21] Chen Y S. Influence of basicity on composition and structure of molten mixed slag of blast furnace slag and steel slag[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2022 (陈银胜. 碱度对高炉渣与钢渣熔融混合渣组成与结构的影响 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2022(in Chinese))
- [22] Xing C, Yao N, Zhang L W. Study on the mechanism of SiO₂ content in the steel slag self-disintegration[J]. *Multi-*

- purpose Utilization of Mineral Resources, 2016(06): 89–91 (兴超, 姚娜, 张利武. SiO_2 含量对钢渣自粉化影响的机理研究 [J]. 矿产综合利用, 2016(06): 89–91 (in Chinese))
- [23] Rao L, Wu L S, Wang J, et al. The study on self-pulverization rate of steelmaking slag modified and reduced[J]. *Solid State Phenomena*, 2018, 279: 247–254
- [24] Xiang R H. Study on preparation and foaming modification of medium-high activity reconstructed steel slag powder[D]. Guilin: Guilin university of technology, 2021 (向瑞衡. 中高活性重构钢渣微粉的制备及其发泡改性研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021 (in Chinese))
- [25] Li B, Huang R, Xie R, et al. A novel process for the direct utilization of copper slag and phosphate rock by compound modification and coreduction[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 161: 629–639
- [26] Li M, Zhu R, Huang R, et al. Effect of MgO on vacuum carbothermal reduction mechanism of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in $\text{SiO}_2\text{--C--Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--MgO}$ -based system[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(3): 1–15
- [27] Xu A, Huang R, Xie R, et al. Preparation of ferrophosphorus by synergistic reduction of phosphate rock and copper slag: optimization of carbon addition[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, 8(3): 1349–1357
- [28] Huang D Y. Research on carbothermal reduction and self-pulverization of converter steel slag[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2016 (黄东阳. 转炉钢渣碳热还原自粉化研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016 (in Chinese))