工程科学学报
Chinese Journal of Engineering

# 炼钢过程反应热力学与动力学及其在数值模拟仿真的应用研究进展

王举金 张立峰 任英

# Advances in the thermodynamics and kinetics of the steelmaking process and their application in numerical simulation

WANG Jujin, ZHANG Lifeng, REN Ying

引用本文:
王举金, 张立峰, 任英. 炼钢过程反应热力学与动力学及其在数值模拟仿真的应用研究进展[J]. 北科大：工程科学学报, 2024, 46(11): 1960–1977. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.10.26.003
WANG Jujin, ZHANG Lifeng, REN Ying. Advances in the thermodynamics and kinetics of the steelmaking process and their application in numerical simulation[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(11): 1960–1977. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.10.26.003

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.10.26.003

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

O—正丁基—N—异丁基硫氨酯在黄铜矿表面的吸附热力学和动力学

Adsorption thermodynamics and kinetics of O—butyl—N—isobutyl thionocarbamate on chalcopyrite surfaces

工程科学学报. 2023, 45(8): 1264 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.04.28.001

基于温度效应的半水磷石膏水化反应热动力学模型

Thermodynamic model of the hydration reaction of hemihydrate phosphogypsum based on the temperature effect

工程科学学报. 2022, 44(11): 1811 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.03.30.003

金属镁中去孪晶过程与自间隙原子交互作用的分子动力学模拟

Atomistic simulation of detwinning process and its interaction with self–interstitial atoms in magnesium

工程科学学报. 2021, 43(4): 545 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.02.18.004

钢液凝固与冷却过程及固体钢加热过程钢中非金属夹杂物成分动力学转变的几个概念和特征曲线

Concepts and characteristic curves for the kinetic transformation of nonmetallic inclusions in liquid steel during solidification and cooling and in solid steel during heating process

工程科学学报. 2023, 45(3): 369 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.11.01.005

Zr–Cu薄膜生长及力学性能的分子动力学模拟

Molecular dynamic simulations of the growth and mechanical properties of Zr—Cu films

工程科学学报. 2019, 41(4): 497 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.04.010

微波场下的钒渣氯化动力学

Kinetics of chlorination of vanadium slag by microwave heating

工程科学学报. 2020, 42(9): 1157 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.09.20.003

工程科学学报，第 46 卷，第 11 期：1960−1977，2024 年 11 月
Chinese Journal of Engineering, Vol. 46, No. 11: 1960−1977, November 2024
https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2023.10.26.003; http://cje.ustb.edu.cn

# 炼钢过程反应热力学与动力学及其在数值模拟仿真的应用研究进展

王举金[1)]，张立峰[1)✉]，任　英[2)]

1) 北方工业大学机械与材料工程学院，北京 100144　2) 北京科技大学冶金与生态工程学院，北京 100083
✉通信作者，E-mail: zhanglifeng@ncut.edu.cn

**摘　要**　炼钢过程需要完成钢液的脱碳、脱硫、脱磷、脱氧等一系列操作，是一个复杂的多因素控制过程，反应器内温度高且不均匀，多相化学反应同时发生，相际之间质量、动量和热量传输相互耦合，准确预报和控制炼钢过程一直是钢铁冶炼的难点和冶金工作者的研究热点. 本论文总结了近年来炼钢过程反应热力学和动力学以及其在数值模拟仿真方面的研究进展. 在反应热力学方面，钢液活度计算模型主要有 Wagner 相互作用系数模型、统一相互作用系数模型和缔合物模型，在现阶段，Wagner 相互作用系数模型仍是应用最为广泛的钢液活度计算模型，但随着新钢种的开发，这一模型的普适性遇到了挑战，钢液活度的计算亟需开发新模型、补充新数据；熔渣活度计算模型主要有分子理论模型、离子理论模型、正规离子溶液模型、修正的准化学模型和共存理论模型. 通过反应动力学模型，炼钢过程钢液、渣和非金属夹杂物随时间的变化能够被较为准确的预报出来，如多组分耦合反应模型、有效平衡反应区模型和未反应核模型等，但反应动力学模型中的传质系数多是通过经验公式确定，无法准确表征不同反应器内的动力学. 通过将反应动力学与三维数值模拟仿真相耦合，揭示了 Kambara reactor 铁水预处理脱硫过程和 Ruhrstah-Hereaeus 精炼钢液脱碳过程反应器内钢液成分的三维分布及其随时间演变，但综合考虑钢、渣、夹杂物、耐火材料、合金等多相多元反应的三维数值模拟仿真尚没有较为成熟的模型，仍需要进一步深入研究.

**关键词**　炼钢；热力学；动力学；模拟仿真；过程预报；多相反应
**分类号**　TF701.1

# Advances in the thermodynamics and kinetics of the steelmaking process and their application in numerical simulation

*WANG Jujin*[1)], *ZHANG Lifeng*[1)✉], *REN Ying*[2)]

1) School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China
2) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
✉Corresponding author, E-mail: zhanglifeng@ncut.edu.cn

**ABSTRACT**　The steelmaking process involves a series of operations, including decarburization, desulfurization, dephosphorization, and deoxygenation. Therefore, this process is controlled by complex multifactors such as high and inhomogeneous reactor temperatures, simultaneous multiphase chemical reactions, and mutual coupling between phases in terms of mass, momentum, and heat transfer. Accurate prediction and control of the steelmaking process has always been a difficult problem in the ironmaking and steelmaking industries and a popular topic in metallurgy. The reaction thermodynamics and kinetics are theoretical bases for controlling the steelmaking process. Recent advances in reaction thermodynamics and kinetics and their application in numerical simulation are summarized in the present study. In terms of reaction thermodynamics, the main models for calculating the activity of liquid steel are the

**收稿日期：**2023−10−26
**基金项目：**国家重点研发计划资助项目（2023YFB3709900）；国家自然科学基金资助项目（U22A20171，52304340）

Wagner interaction parameter formalism (WIPF), the unified interaction parameter formalism, and the associate model. At present, the WIPF model is still the most widely used model for calculating liquid-steel activity, but with the development of new steel grades, the universality of the WIPF model has been challenged. An urgent need exists to develop a new model for liquid-steel activity calculations and to supplement it with new data. The main models for calculating slag activity are molecular theory, ionic theory, the regular ionic solution model, the modified quasi-chemical model (MQM), and ion and molecular coexistence theory (IMCT). The MQM and IMCT models are the most widely used for calculating slag activity. Reaction kinetic models such as the multicomponent coupled reaction model, the effective equilibrium reaction zone model, and the unreacted nucleus model can accurately predict changes in the molten steel, slag, and nonmetallic inclusions during the steelmaking process. However, the mass transfer coefficients in these kinetic models are mostly determined using empirical equations, which cannot accurately characterize the kinetics in different reactors. To address this problem, the three-dimensional distribution of the molten steel composition and its time evolution during the iron desulfurization process in Kambara reactor and the steel decarburization process in Ruhrstah-Hereaeus reactor were revealed by coupling the reaction kinetics with three-dimensional numerical simulations. However, no mature three-dimensional numerical simulations are available for multiphase and multidimensional reactions with the integrated consideration of molten steel, slag, inclusions, refractory materials, and alloys, which requires further in-depth study.

**KEY WORDS** steelmaking; thermodynamic; kinetic; numerical simulation; process forecasting; multiphase reaction

钢铁材料是世界上最重要的工程及建筑材料之一，是国民经济发展的重要支柱. 随着社会进步，钢铁材料的性能要求越来越高，提高钢的洁净度是保障钢铁材料性能的前提条件. 炼钢过程是钢铁材料生产的一个重要工序，在很大程度上决定了钢铁材料的洁净度. 炼钢过程需要完成钢液的脱碳、脱硫、脱磷、脱氧等一系列操作，是一个十分复杂的多因素控制过程，反应器内温度高且不均匀，气、固、液多相并存，钢液、渣、耐火材料、空气、合金和夹杂物之间的化学反应同时发生，相际之间质量、动量和热量传输相互耦合，准确预报和控制炼钢过程一直是钢铁冶炼的难点和冶金工作者的研究热点. 对于采用铁水作为原材料的长流程钢铁冶炼工艺，非金属夹杂物是炼钢过程不可避免的产物. 碳作为还原剂将铁从铁矿石中还原出来，通过在转炉喷吹氧气去除铁水中多余的碳元素. 精炼过程向钢液中加入铝、硅、锰等脱氧合金去除多余的氧元素，非金属夹杂物作为脱氧产物大量生成，严重影响了钢的洁净度. 钢中夹杂物并不都是对钢铁材料有害，细小、弥散分布的夹杂物能够起到钉扎晶界或者促进晶内铁素体生成来起到第二相粒子冶金的功能，但只有特定成分和尺寸的夹杂物才能发挥这种作用. 因此，控制夹杂物的目标是尽可能去除大尺寸的夹杂物，保留有利的夹杂物，这就需要控制钢液中夹杂物的成分和尺寸.

炼钢过程钢液中碳、硫、氧等元素含量和夹杂物成分均与时间密切相关，随着炼钢的进行不断发生变化. 冶金学者通常采用反应动力学来研究这些参数随时间的演变，但是囿于传质参数的缺乏，仅与时间有关的一维反应动力学无法考虑反应器内不同位置之间的差别. 数值模拟仿真能够准确提供反应器内三维空间速度、湍流特性等流动参数，恰好弥补了一维反应动力学的不足.

本论文结合前人和作者团队近年来的研究工作，介绍了应用多相反应热力学和动力学预报炼钢过程钢、渣、夹杂物随时间演变的相关研究，总结了结合反应动力学和三维流体数值模拟仿真预报反应器内空间分布特征的工作进展，提出了在炼钢过程反应动力学方面需要进一步研究的内容.

## 1 炼钢过程反应热力学模型

炼钢过程要经历脱硫、脱碳、脱氧的过程，脱硫一般是在铁水预处理过程，脱碳在转炉吹炼过程进行，脱氧在转炉出钢和二次精炼过程进行，对于某些对硫含量、碳含量敏感的钢种，如硅钢中硫含量，IF 钢中碳含量，需要在炉外精炼过程进行二次脱硫或脱碳. 钢液脱硫、脱碳和脱氧的基本原理均是反应热力学. 以钢液脱氧过程为例，加入合金脱氧会产生大量非金属夹杂物，是内生夹杂物的主要来源[1]，采用的脱氧方式决定了钢液中夹杂物的种类，最常用的两种脱氧方式为铝脱氧和硅脱氧，图 1 列举了典型的 Mg–Al、Ca–Al、Si–Al 和 Si–Mn 二元脱氧平衡图[2–9]. 通过这些脱氧平衡图，能直观了解到采用不同脱氧方式所生成夹杂物的主要成分. 当采用镁铝复合脱氧或者采用铝脱氧但镁元素通过钢–渣反应、钢–耐火材料反应间接进入钢液时，当钢液中 [Mg] 的质量低于 0.00005%

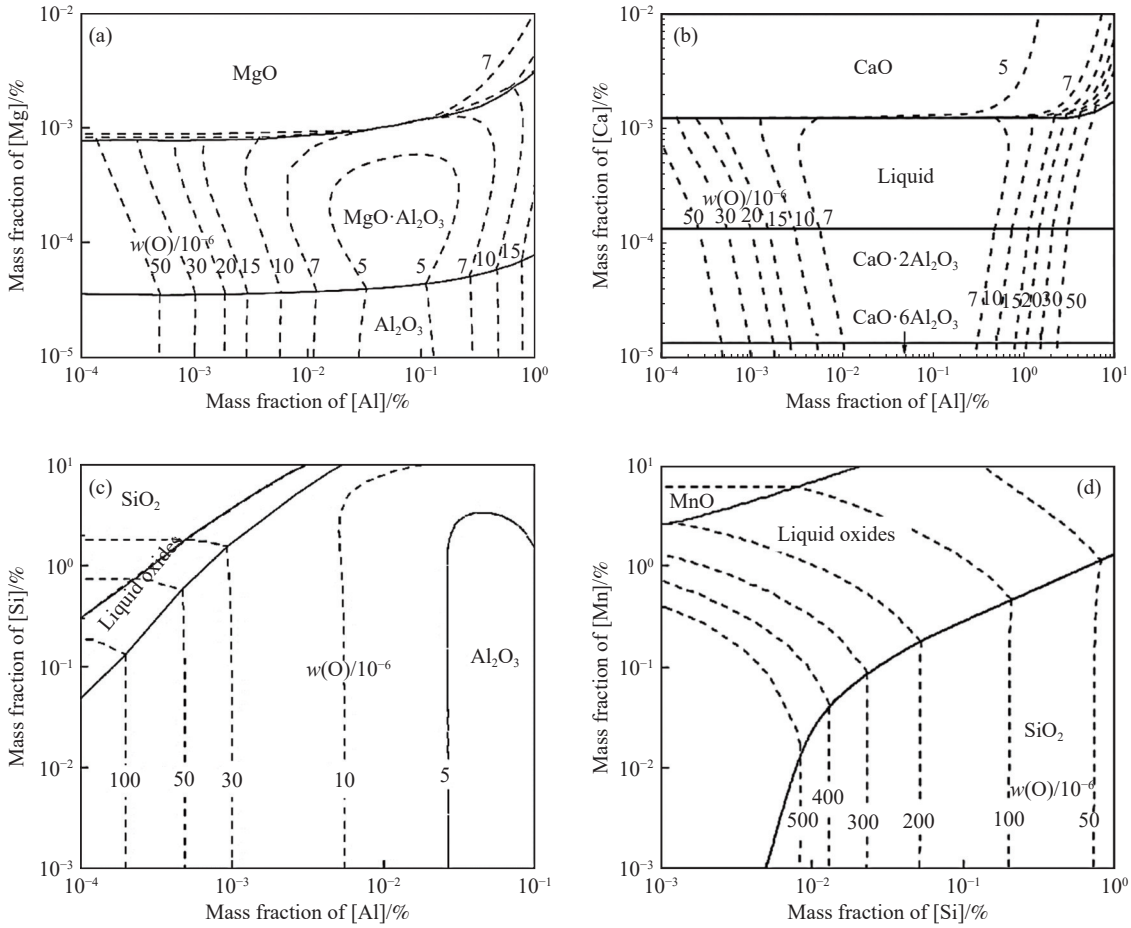



**图 1**　纯铁液二元脱氧平衡图[2–9]. (a) Mg–Al–O; (b) Ca–Al–O; (c) Si–Al–O; (d) Mn–Si–O

**Fig.1**　Equilibrium diagram for binary deoxidation in liquid iron[2–9]: (a) Mg–Al–O; (b) Ca–Al–O; (c) Si–Al–O; (d) Mn–Si–O

时，钢液中稳定存在的只有 $Al_2O_3$ 夹杂物，随着钢液中溶解镁 [Mg] 含量的升高，$Al_2O_3$ 夹杂物逐渐转变为 $MgO·Al_2O_3$，当钢液中 [Mg] 含量大于 0.001% 时，夹杂物几乎全部转变为 MgO 夹杂物. 同样，对于 Ca–Al、Si–Al 和 Mn–Si 复合脱氧，一旦确定了钢液中脱氧元素的含量，便能够从相应的脱氧平衡图中得到钢中夹杂物的主要成分.

脱氧平衡图的结果与所选取的热力学参数有密切关系，直接影响计算得到的夹杂物成分的准确性. 图 2 为文献中不同学者发表的铝脱氧平衡图，图中符号为实验值，线为理论计算值. 在钢液中 [Al] 含量较低范围内，计算值和实验值吻合良好，且不同学者发表的结果差别不大，但当 [Al] 的质量分数大于 0.01% 后，不同学者的计算值出现较大偏差. 出现这种偏差的主要原因是钢液组元活度的计算方法和模型不同. 目前应用最为广泛的 Wagner 相互作用系数模型[10]，通常采取日本科学促进会（JSPS）所建议的热力学参数，计算结果如图 2 中的“JSPS 线”. Jung 和其他学者[11–15] 基于缔合物模型（Associate model）计算的结果如图 2

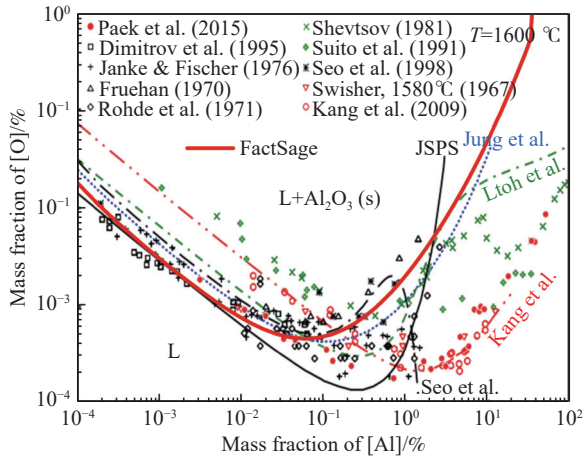



**图 2**　纯铁液 Al–O 平衡曲线 (符号为实验数据，线为热力学计算值)[6, 11–13, 16–26]

**Fig.2**　Al–O equilibrium curve in liquid iron (Symbols for experimental data, and curves for thermodynamic calculations)[6, 11–13, 16–26]

中的“Jung et al. 线”所示. 热力学计算软件 FactSage 将传统的 Wagner 模型和缔合物模型结合在一起，其计算结果如图中粗线所示. 这些模型均只适用于铝含量较低的范围，Paek 等[16–17] 针对铝的质量分数大于 1% 的钢液 Al–O 平衡进行了大量实验，

实验结果表明上述模型均无法推广到高铝含量的钢液, Paek 等提出了他们自己的模型, 但他们的模型在低铝含量条件下失去准确性. 因此, 目前尚缺少一种可应用于全浓度范围内的普适性钢液活度模型.

### 1.1 钢液活度模型

#### 1.1.1 Wagner 相互作用系数模型(Wagner interaction parameter formalism, WIPF)

Wagner[10] 于 1962 年综合多位学者的研究成果系统提出了计算合金中组元活度的一阶相互作用系数模型, 后经 Lupis 和 Elliott[27] 的发展, 将一阶模型扩展到了二阶, 形成了传统的计算钢液组元活度的 WIPF 模型. 根据 WIPF 模型, 钢液组元 $i$ 的 Henry 标准态活度系数按照式 (1) 计算. 为了拟合实验数据, 对于强脱氧元素, 如铝、镁、钙等, 式 (1) 中 $\varepsilon_i^{\mathrm{O}}$, $\varepsilon_{\mathrm{O}}^{j}$, $\rho_i^{\mathrm{O}}$ 等活度相互作用系数的值必须非常负才能表征这些元素和氧元素之间强烈的相互作用. 此外, 为了表征活度相互作用系数与温度之间的关系, 采用经验公式拟合了活度相互作用系数与温度之间的关系. 这些假设和经验公式的使用决定了 WIPF 模型只能计算在特定温度和特定成分含量区间内钢液组元的活度. 尤其在计算钙和镁等强脱氧元素的活度系数时, 即使在特定区间内, WIPF 模型也无法得到准确的计算结果.

$$\ln\gamma_i = \sum_{j=2}^{C}\varepsilon_i^j x_j + \sum_{j=2}^{C}\sum_{k=2}^{C}\rho_i^{j,k} x_j x_k \tag{1}$$

式中, $\gamma$ 为 Henry 活度系数; $x$ 为摩尔分数; $C$ 为组元总个数; $\varepsilon$ 和 $\rho$ 分别为一阶和二阶活度相互作用系数.

WIPF 模型的这一缺陷源于假设钢液中金属元素原子 [M] 和氧原子 [O] 是独立分布的, 但对于强脱氧元素, 由于其和氧的强相互作用, [M] 和 [O] 原子往往是以 M*O 缔合物或分子形对形式存在. Wagner 模型高估了钢液中组元的构型熵[13], 即稀溶液中的偏摩尔构型熵项, $-R\ln x_i$, 这是 WIPF 模型无法准确计算强脱氧元素活度系数的主要原因.

#### 1.1.2 统一相互作用系数模型(Unified interaction parameter formalism, UIPF)

针对 WIPF 模型仅适用于稀溶液的局限, Pelton 和 Bale 等[28−30] 对传统的 WIPF 模型进行了修正, 建立了 UIPF 模型, 将模型的应用范围拓展到一般溶液, 统一了稀溶液和非稀溶液组元活度的计算. 当用于稀溶液时, 该模型退化为 WIPF 模型. 对于铁液相, 溶剂铁原子的活度系数的计算公式只包含二次项, 在非常稀的溶液中, 这些二次项可忽略不计, 溶质元素的活度系数的计算在传统 WIPF 模型的基础上增加了溶剂铁的活度系数项, 如式 (2) 和式 (3) 所示.

$$\ln\gamma_{\mathrm{Fe}} = -\frac{1}{2}\sum_{j=2}^{C}\sum_{k=2}^{C}\varepsilon_{jk}x_j x_k - \frac{2}{3}\sum_{j,k,l=2}^{C}\rho_{jkl}x_j x_k x_l \tag{2}$$

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^0 + \ln\gamma_{\mathrm{Fe}} + \sum_{j=2}^{C}\varepsilon_{ij}x_j + \sum_{j,k=2}^{C}\varepsilon_{ijk}x_j x_k,\quad i=1,2,\cdots,C \tag{3}$$

式中, $\varepsilon_{ij}$ 和 $\varepsilon_{ijk}$ 分别为一阶和二阶活度相互作用系数.

#### 1.1.3 缔合物模型(Associate model)

为了解决 WIPF 模型不能准确计算强脱氧元素活度的问题, Jung 等[11−13] 提出了缔合物模型. 该模型认为钢液中强脱氧元素原子和氧原子之间存在较强的相互作用, 强脱氧元素原子和氧原子之间并不是独立地、随机地分布在钢液中, 而是形成 [M*O] 或者 [$M_2$*O] 缔合物分子, 如图 3 所示. 钢液是由溶剂铁原子、未缔合的金属元素原子 [M]、氧原子 [O] 以及缔合物分子 [M*O]、[$M_2$*O] 共同组成. 未缔合原子和缔合物分子之间存在化学平衡, 如式 (4) 和式 (5) 所示. $\Delta g^{\ominus}_{[\mathrm{M*O}]}$ 和 $\Delta g^{\ominus}_{[\mathrm{M_2*O}]}$ 即为缔合物模型的模型参数, 用以替代 WIPF 模型中非常小的相互作用系数 $\varepsilon_{\mathrm{M}}^{\mathrm{O}}$, $\rho_{\mathrm{M}}^{\mathrm{O}}$, $\rho_{\mathrm{O}}^{\mathrm{M}}$, $\varepsilon_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M,O}}$, $\varepsilon_{\mathrm{O}}^{\mathrm{M,O}}$. 缔合物模型的参数与温度无关且为常数. 实际计算过程发现, 不同组元之间的相互作用系数如 $\varepsilon_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M,O}}$, $\varepsilon_{\mathrm{O}}^{\mathrm{M,O}}$ 等是可以忽略的, 唯一需要的参数是超额 Gibbs 自由能项, 如式 (6) 和式 (7) 所示. 组元的 Henry 活度如式 (8) 所示, 将其转换为 1% 标准态, 如式 (9) 所示. 对于四元或者高元体系, Fe–$M_1$–$M_2$–⋯–O, 可将三元体系进行扩展, 需要额外的一阶交叉相互作用系数 $\varepsilon_{\mathrm{M_1}}^{\mathrm{M_2}}$.

$$[\mathrm{M}]+[\mathrm{O}] = [\mathrm{M*O}]\quad \Delta g^{\ominus}_{[\mathrm{M*O}]} = -RT\ln K_{[\mathrm{M*O}]} = g^{\ominus}_{[\mathrm{M*O}]} - g^{\ominus}_{[\mathrm{M}]} - g^{\ominus}_{[\mathrm{O}]} \tag{4}$$

$$2[\mathrm{M}]+[\mathrm{O}] = [\mathrm{M_2*O}]\quad \Delta g^{\ominus}_{[\mathrm{M_2*O}]} = -RT\ln K_{[\mathrm{M_2*O}]} = g^{\ominus}_{[\mathrm{M_2*O}]} - 2g^{\ominus}_{[\mathrm{M}]} - g^{\ominus}_{[\mathrm{O}]} \tag{5}$$

$$\ln g_{[\mathrm{M}]} = \varepsilon_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}}x_{[\mathrm{M}]} - \frac{1}{2}\varepsilon_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}}x_{[\mathrm{M}]}^2 \tag{6}$$

$$\ln\gamma_{[\mathrm{Fe}]} = \frac{1}{2}\varepsilon_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}}x_{[\mathrm{M}]}^2 \tag{7}$$

$$a_{\mathrm{M}} = x_{[\mathrm{M}]}\gamma_{[\mathrm{M}]},\quad a_{\mathrm{O}} = x_{[\mathrm{O}]}\gamma_{[\mathrm{O}]} \tag{8}$$

$$a_i^{\%} = \frac{100M_i}{M_{\mathrm{Fe}}}a_i^{\mathrm{H}} \tag{9}$$

式中, $g^{\ominus}_{[i]}$ 为以无限稀溶液为标准态(Henry 标准

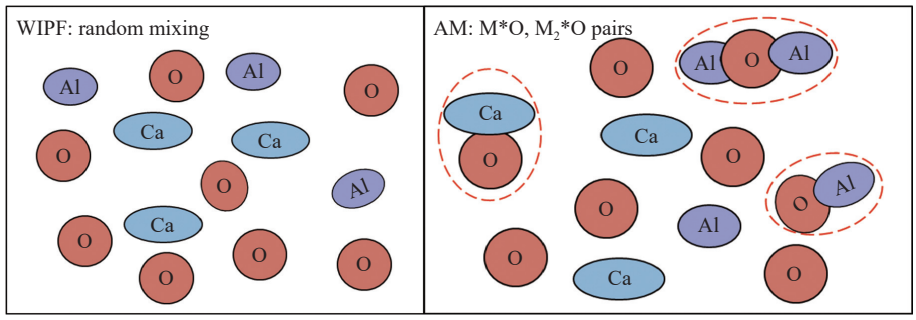



**图 3**　WIPF 模型和缔合物模型假定的钢液组元示意图

**Fig.3**　Schematic of molten steel components assumed in the WIPF and associate models

态）的标准吉布斯自由能，$J\cdot mol^{-1}$；$\Delta g$ 为自由能变化，$J\cdot mol^{-1}$；$R$ 为气体常数，8.314 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$；$K$ 为平衡常数；$a^{H}$、$a^{\%}$ 分别为 Henry 标准态和质量 1% 标准态下的活度；$M$ 为摩尔质量，$kg\cdot mol^{-1}$.

### 1.2　熔渣活度模型

多年来，许多著名学者在熔渣组元活度研究方面都作出了卓越的贡献，常见的熔渣结构模型有分子理论、离子理论、正规离子溶液模型[31]、共存理论模型[32]、准化学模型[33] 等. 这些理论的区别在于对熔渣结构的假设. 渣的冷态化学分析仅能分析出渣是由哪些元素组成，但在高温下，液态熔渣中这些元素以什么形式存在，将影响到熔渣性质以及熔渣与其他熔体、气体等的反应过程. 高温的冶金熔渣的结构是非常复杂的，由于研究方法及实验手段的限制，较难通过实验直接确定高温熔渣的结构，现在的熔渣结构理论大多是用理论模型方法来推断的.

#### 1.2.1　分子理论模型

熔渣的分子理论模型是由 H. Schenck 提出来的，是最早的熔渣结构理论. 分子理论模型认为熔渣的结构是由各种分子组成的理想溶液，分子可以是简单分子也可以是由简单分子形成的复杂分子. 分子理论模型理论要点为：a. 熔渣由简单化合物（如 CaO, MgO, FeO, MnO, $SiO_2$, $A1_2O_3$ 等）和由简单化合物中碱性氧化物和酸性氧化物结合形成的复杂化合物（如 $2CaO\cdot SiO_2$, $CaO\cdot SiO_2$, $2FeO\cdot SiO_2$, $3CaO\cdot P_2O_5$、$4CaO\cdot P_2O_5$ 等组成. b. 熔渣中简单分子与复杂分子间存在着动态化学平衡，如式 (10) 所示. 随着温度的升高，反应平衡常数增大，因此高温有利于复杂化合物的离解，增加游离氧往物的浓度；低温有利于复杂化合物的生成，降低简单氧化物的浓度. c. 分子理论模型认为，熔渣中氧化物只有游离的氧化物才能参加化学反应. 假设熔渣为理想溶液时，简单自由氧化物的摩尔浓度即为活度，而复合氧化物的活度很小，需要离解成游离化合物后才能参加反应. 分子结构理论能简明、直观地说明熔渣组成对反应平衡的影响，并表明了熔渣反应物参加化学反应的化学计量关系. 但熔渣的分子理论模型无法解释熔渣的电化学特性的事实，如导电、电解等，因此提出了离子结构理论.

$$(2FeO\cdot SiO_2) = (2FeO) + (SiO_2) \qquad (10)$$

#### 1.2.2　离子理论模型

1938 年 Herasymenko 首先提出了离子结构理论，计算碱性熔渣组元的活度时得到了较好的效果较好，但由于酸性熔渣渣的离子种类复杂，应用该理论计算平炉酸性渣时未获得良好的效果. 离子理论模型假设熔渣是由带电荷离子所组成，简单离子可以生成复杂化合物，复杂化合物仍是以带电原子团的形式存在. 熔渣离子理论模型要点为：a. 熔渣由阴阳离子组成，如 $Na^{+}$、$Ca^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Mg^{2+}$等阳离子和 $SiO_4^{4-}$、$PO_4^{3-}$ 等阴离子；阴阳离子所带电量相等，电性相反，所以熔渣不显电性. b. 熔渣中碱性氧化物分解为简单阳离子和简单阴离子，而酸性氧化物则与简阴离子结合成复杂的带负电的原子团，如式 (11) 和式 (12) 所示. 离子理论能解释一些重要的熔渣现象，如酸性炉渣熔化后粘度仍然比较大；在酸性炉渣中可以降低渣的粘度；能很好的解释熔渣能导电的事实，且碱度增加导电性也增加.

$$CaO = Ca^{2+} + O^{2-} \text{ (碱性氧化物离解反应)} \qquad (11)$$

$$SiO_2 + 2O^{2-} = SiO_4^{4-}$$
$$\text{(酸性氧化物与简单阴离子反应)} \qquad (12)$$

#### 1.2.3　正规离子溶液模型（Regular ionic solution model）

Lumsden[31] 根据不带电质点组成的正规溶液理论，提出熔渣的正规离子溶液模型. 它的主要内容是：a. 熔渣由简单阳离子 ($Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Si^{4+}$, $P^{5+}$) 和阴离子 $O^{2-}$组成，阴离子只考虑 $O^{2-}$种，高价阳离子不会形成络离子. b. 各阳离子无序分布在 $O^{2-}$

之间，形成 $i$–O–$j$ 结构，和理想离子溶液的状态相同，所以它们的混合熵也和完全离子溶液相同. 因此，可按对非带电质点形成的正规溶液相同的处理，得到计算组元活度系数的方程，如式 (13) 所示.

$$RT\ln\gamma_i = \sum_j \alpha_{ij}X_j^2 + \sum_j\sum_k(\alpha_{ij}+\alpha_{ik}-\alpha_{jk})X_jX_k \tag{13}$$

式中，$\alpha$ 为阳离子之间的相互作用能；$X$ 为阳离子摩尔分数.

Shiro 等[34–35] 用正规溶液模型研究大量炼钢炉渣，利用大量实验数据拟合出许多阳离子间的相互作用能 $\alpha_{ij}$. 因此，如果硅酸盐熔渣含有正规溶液性质，在已知渣的组成和温度的条件下，可通过上式求得多元氧化物系中组元 $i$ 的活度系数[36–37]. 大量实验表明，如果硅酸盐熔渣不是严格符合正规溶液，可由下式近似计算其活度系数：

$$RT\ln\gamma_{i(\mathrm{real})} = \sum_j \alpha_{ij}X_j^2 + \sum_j\sum_k(\alpha_{ij}+\alpha_{ik}-\alpha_{jk})X_jX_k + I' \tag{14}$$

式中，$I'$ 为假定的正规溶液与实际溶液间活度系数的转化系数.

1.2.4 修正的准化学模型（Modified quasi-chemical model, MQM）

Blander 和 Pelton[38–39] 在 1986 年对 Guggenheim 等[40] 提出的经典准化学模型进行了修正，并将修正后的模型应用于液态熔体中. Pelton 等的修正主要包括：a. 不同组元选择不同的配位数以更准确的描述液态熔体的短程有序行为. b. 准化学反应的能量与体系成分和温度有关. c. 模型适用于多组分系统. 对于钢铁冶金渣体系同时有两个以上阳离子和两个以上阴离子混合，Pelton 等进一步提出了“双亚晶格 MQM”模型，同时考虑了近邻和次近邻阳离子的短程有序[41–44]. 熔渣中的硅酸盐网络断裂反应可以用如式 (15) 所示的次近邻原子对之间的准化学反应表示，通过该式便可以考虑硅酸盐的短程相互作用力. 以 CaO–$SiO_2$–F 体系为例，图 4 为这一体系的双亚晶格 MQM 模型示意图，模型认为 $Ca^{2+}$和 $Si^{4+}$离子混合在假想的阳离子亚晶格中，$O^{2-}$和 $F^{2-}$离子混合在假想的阴离子亚晶格中[45]，与 $O^{2-}$相邻的 $Ca^{2+}$和 $Si^{4+}$离子的短程有序相互作用项采用二元相互作用项计算 $\Delta g_{\mathrm{CaSi/OO}}$，与 $F^-$相邻的 $Ca^{2-}$和 $Si^{4-}$离子的短程有序相互作用项采用二元相互作用项$\Delta g_{\mathrm{CaSi/FF}}$计算，同理可得到 CaO–$SiO_2$–F 体系的$\Delta g_{\mathrm{Ca/OF}}$和$\Delta g_{\mathrm{Si/OF}}$.

$$(\mathrm{M-M})+(\mathrm{Si-Si}) = 2(\mathrm{M-Si}) : \Delta g_{\mathrm{MSi}} \tag{15}$$

式中，($i$–$j$) 为 ($i$–O–$j$) 对在熔渣中所占的分数.

1.2.5 共存理论热力学计算模型（Ion and molecular coexistence theory, IMCT）

共存理论原名考虑未分解化合物的炉渣离子理论，系前苏联丘依考 (H.M. Chuiko) 教授[46–49] 提出，从理论和实践的角度论证了该理论的计算模型，在解决渣钢间磷、氧和锰的分配等问题[50] 均做出了较大贡献，但在论证这种理论方面存在很多不完善的地方. 在此基础上，我国学者张鉴教授基于熔渣中同时存在分子和离子的现实，对考虑未分解化合物的炉渣离子理论进行了理论论证和修正，提出了炉渣结构的共存理论，并且从金属熔体具有的离子本性、分子本性、金属熔体热力学性质和活度与其结构的一致性等方面论证了金属

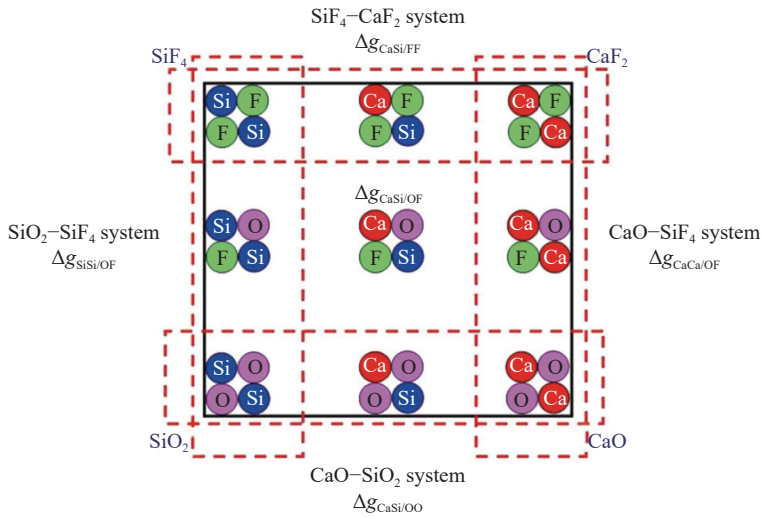



**图 4** CaO–$SiO_2$–F 熔体的双亚晶格 MQM 模型示意图[45]

**Fig.4** Schematic of the two-sublattice modified quasi-chemical model for liquid CaO–$SiO_2$–F solution[45]

熔体中同时存在离子和分子，使这一理论成为一套完整的熔体热力学计算模型体系[51]. 离子分子共存理论大胆提出对“活度”概念的质疑，认为熔体组元的活度就是其质量作用浓度，以往研究忽视了熔体中离子、分子和复杂化合物同时存在的特性，不得已对组元浓度加以修正以吻合组元的实际有效浓度，而离子分子共存理论则不需要对组元浓度进行修正. 张鉴教授用共存理论成功计算了 2 至 3 元渣系各结构单元的作用浓度[47−52]，多元熔渣氧化性计算[53]、氧化还原熔炼过程中元素分配问题[54] 的计算，多元熔渣氧化性计算[53]、氧化还原熔炼过程中元素分配问题[54] 的计算，Yang 等[55−56] 成功将共存理论用于计算 LF 精炼渣的硫容量，Duan 等[57] 将共存理论应用计算渣和饱和铁液间的 Mn 分配，Lei 等[58] 将 IMCT 应用到精炼过程 $MgO·Al_2O_3$ 的生成过程的预测.

### 1.3　模型对比与不足

钢液活度计算模型的发展是随着需要不断拓展和进步的，早期的 WIPF 模型适应条件局限在特定温度和特定成分含量区间内，往往是稀溶液，而且无法准确计算强脱氧元素的活度. 为了解决这一问题，相继建立了 UIPF 模型和缔合物模型，将模型的应用范围拓展到一般溶液，统一了稀溶液和非稀溶液组元活度的计算，缔合物模型则是解决强脱氧元素活度计算的难题. 目前，针对低合金含量钢液活度计算模型较为成熟，但对于高铝钢、高锰钢等新型高合金含量钢铁材料仍缺乏准确的活度计算模型，开发具有普适性的活度计算模型是需要进一步开展的研究工作. 此外，活度计算过程适用的关键参数—活度相互作用系数大部分是上个世纪测量的结果，随着新技术的发展，更为精确的活度相互作用系数的测量将是下一步的研究重点；随着新钢种的开发，稀土、Zr 等新型合金元素和其他元素之间的相互作用系数尚不健全，阻碍了新钢种的开发. 综上，在钢液活度计算方面，仍然需要开发新模型、补充新数据，以满足新时代钢铁材料发展的需求.

在熔渣活度计算方面，分子理论、离子理论和正规离子溶液理论等模型由于其本身的局限性逐渐被淘汰，目前应用较为广泛的是 MQM 模型和 IMCT 模型. 这两种模型均夹杂物熔渣中存在阴阳离子，简单组元之间会生成复杂组元，在计算熔渣活度方面均取得了较为准确的计算结果. 尤其是 IMCT 模型以质量作用浓度取代活度，从认知层面提出了对“活度”的质疑. 然而，截至目前，液态熔渣中到底是否存在模型中假想的复杂物质仍然没有直接证据证明，仍需要开发出新型检测仪器设备对液态熔渣的物象组成进行研究.

### 1.4　热力学计算软件

CEQCSI (Chemical Equilibrium Calculation for Steel Industry)[59−60] 是 ArcelorMittal 公司在 20 世纪 90 年代开发的公司内部使用的热力学计算软件，用于计算渣–金之间的反应平衡，其钢液活度采用 UIPF 模型计算，该软件能够成功预测不锈钢中氧化物和氧硫化物的成分. FactSage[61] 是加拿大 Thermfact 公司和德国 GTT-Technologies 公司联合开发的商业热力学计算软件，其钢液活度采用 UIPF 和缔合物模型计算，渣相活度采用 MQM 模型计算，在夹杂物分析和预报方面得到了广泛应用 Thermo-Calc 软件是瑞典 KTH 于 1981 年开发的商用热力学计算软件，1997 年起由瑞典 Thermo-Calc Software AB（TCSAB）公司管理，用于平衡、热力学属性和相位图计算，是功能最强、应用范围最广的热力学计算系统. Pandat[62] 软件美国 Compu-Therm LLC 公司 1996 年开发（威斯康星大学张永山教授等），是一款用于计算多元合金相图和热力学性能的软件包，可用于计算多种合金的标准平衡相图和热力学性能，也可使用自己的热力学数据库进行相图与热力学计算. 各个热力学计算软件界面如图 5 所示.

近年来，作者团队致力于开发具有自主知识产权的用于钢铁冶炼过程的洁净钢冶金热力学和动力学计算平台[63−64]（Thermodynamics and Kinetics of Clean Steel, Thermo-KiS），如图 6 所示. 平台包括热力学计算、热力学数据库、动力学计算和动力学数据库四个模块，热力学模块中钢液活度采用 UIPF+AM 模型，渣相活度采用共存理论，化学平衡求解采用平衡常数法，可应用于钢液精准钙处理和热力学平衡的计算，动力学模块基于耦合反应模型，可应用于冶炼全流程钢、渣、夹杂物成分演变的预报，以及连铸过程连铸坯全断面夹杂物的成分分布预报. 平台热力学模块计算结果与 FactSage 软件计算的对比如图 6(b) 所示，随钢液中总铝含量的变化，两个软件计算得到的钢液中夹杂物稳定成分大致相同，表明采用作者团队开发的计算平台的精度是可以接受的.

## 2　炼钢过程反应动力学模型

炼钢和精炼过程是一个与时间密切相关的过程，存在着合金–钢液、钢液–精炼渣、钢液–夹杂

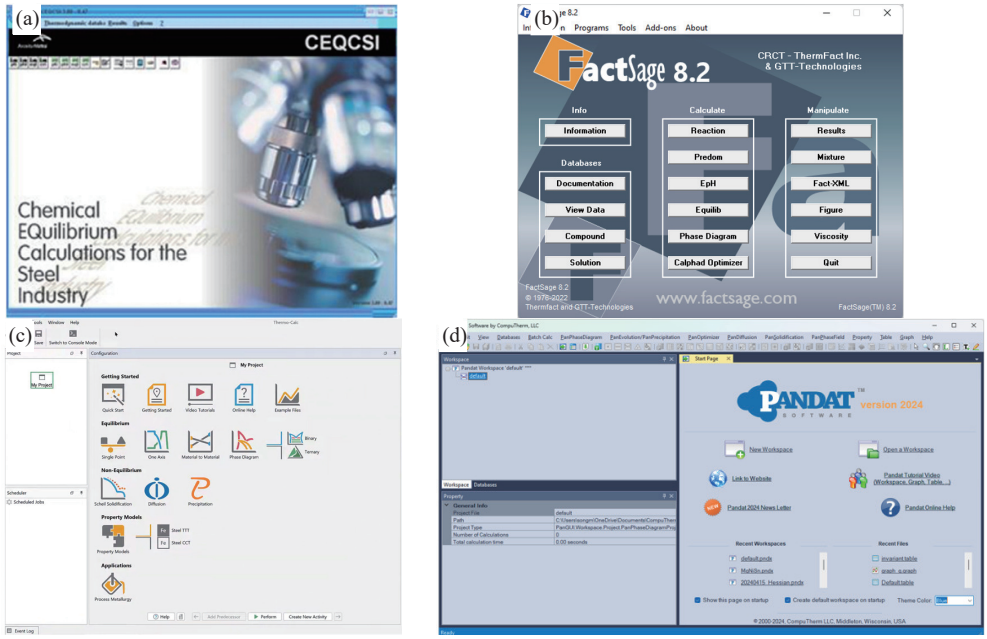



**图 5** 热力学计算软件界面截图. (a) CEQCSI; (b) FactSage; (c) Thermo-Calc; (d) Pandat

**Fig.5** Screenshots of thermodynamics calculation software: (a) CEQCSI; (b) FactSage; (c) Thermo-Calc; (d) Pandat

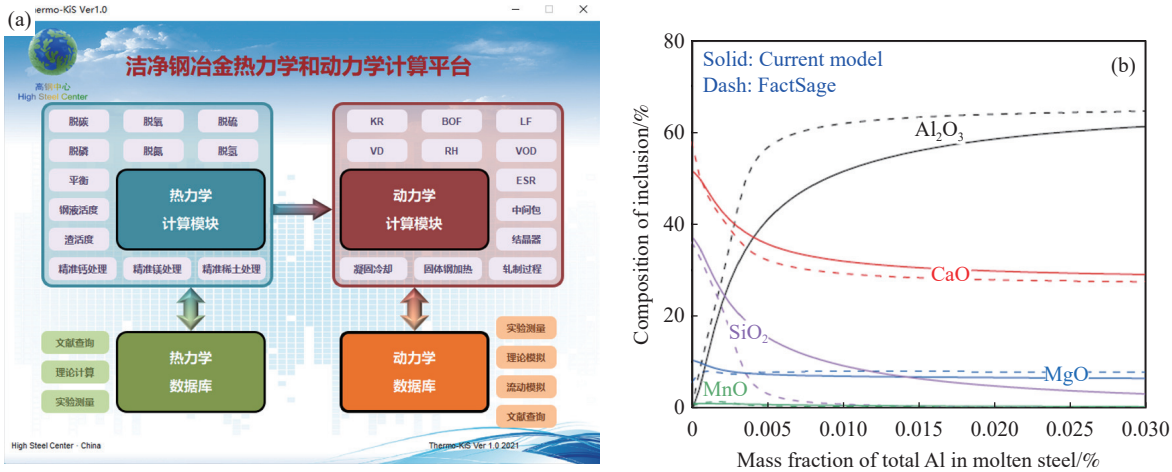



**图 6** 洁净钢冶金热力学与动力学计算平台界面截图 (a) 和典型计算结果 (b)

**Fig.6** Screenshots of the thermodynamics and kinetics calculation platform for clean steel metallurgy (a) and typical calculations (b)

物、钢液–耐火材料、精炼渣–耐火材料、钢液–空气间的多个反应, 并且这些反应之间相互影响, 准确预报炼钢和精炼过程钢、渣和夹杂物成分随时间的瞬态演变一直是一个难点. 研究精炼过程多因素之间的耦合反应, 对钢中夹杂物成分、数量合尺寸的控制至关重要. 钢、渣和夹杂物成分的瞬态变化是多种因素共同作用的结果, 有必要建立有效模型进行精准预报. 近二十年来, 越来越多的精炼过程反应动力学理论模型被提出, 包括多组分耦合反应模型[65–74]、有效平衡反应区模型[75–83]和未反应核模型[84–86]等.

## 2.1 多组分耦合反应模型

该模型假设精炼过程在相界面处的不同反应同时发生, 反应之间相互耦合并且互相影响. 这一类模型是基于双膜理论建立起来的, 其主要思想是: 化学反应仅在界面上进行, 反应速率由相界面处的边界层内传质所控制. 以钢–渣反应为例, 双膜理论假定钢–渣界面的两侧均存在一个浓度边界层, 反应物需要通过传质穿过边界层到达界面处进行反应. 该模型认为钢–渣反应由以下几个步骤组成: a. 钢液中组分由钢液本体穿过钢液侧边界层向钢–渣界面传递; b. 渣相组分由渣相本体穿过渣相侧边界层向钢–渣界面传递; c. 迁移至相界面的反应物发生反应; d. 渣相反应产物穿过渣相边界层向渣相本体迁移; e. 钢液相反应产物穿过钢液侧边界层向钢液本体迁移[87]. 尽管以上每个

步骤均有可能是反应的控制步骤，但考虑到精炼过程钢液和渣的高温属性，一般假设本体到界面处的传质为整个反应的速率控制步骤. 耦合反应模型的扩散传质采用 Fick 第一定律计算，如式 (16) 所示. 通过将摩尔浓度转换为质量浓度，得到了耦合反应模型的基本扩散方程，如式 (17) 所示.

$$J_{\mathrm{M}} = k_{\mathrm{M}}\left(c_{\mathrm{M}}^{\mathrm{b}} - c_{\mathrm{M}}^{*}\right) \tag{16}$$

$$J_{\mathrm{M}} = \frac{\rho_{\mathrm{steel}} k_{\mathrm{M}}}{M_{\mathrm{M}}}\left\{[\mathrm{M}]^{\mathrm{b}} - [\mathrm{M}]^{*}\right\} \tag{17}$$

式中，$J_{\mathrm{M}}$ 为钢液组元 M 的传质通量，$\mathrm{mol\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}}$；$k_{\mathrm{M}}$ 为钢液组元 M 的传质系数，$\mathrm{m\cdot s^{-1}}$；$c_{\mathrm{M}}$ 为钢液组元 M 的浓度，$\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$；$\rho_{\mathrm{steel}}$ 为钢液的密度，$\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$；$M_{\mathrm{M}}$ 为钢液组元 M 的摩尔质量，$\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$；上标 $^{\mathrm{b}}$ 和 $^{*}$ 分别代表钢液本体和钢液–渣界面.

Ohguchi 和 Robertson 等[65−66] 于 1984 年将耦合反应模型应用于炼钢过程的脱硫和脱磷，并定量研究了钢液中硅含量对同时脱硫、脱磷动力学的影响，但模型计算的钢液回磷量与实验结果相比差别较大. 许允元和钟良才[88] 在 Robertson 等的基础上增加了渣碱度因素并考虑了渣中自由 CaO 含量的变化，计算了用 CaO 粉剂对铁水进行脱硫、脱磷处理过程中钢液成分的变化. Kitamura 等[67, 69, 74, 89] 研究了耦合反应模型几个关键参数的影响因素，发现钢液相传质系数与钢液的搅拌功率（$\mathrm{W\cdot t^{-1}}$）的 0.5 次方成正比，该研究建立了钢液、渣、夹杂物和耐火材料四元体系下脱氧产物成分变化的动力学模型. Harada 等[70−72, 90−91] 在 Kitamura 模型基础上建立了多相多元动力学模型，综合考虑了钢液、渣、合金、耐火材料、脱氧产物型夹杂物和卷渣型夹杂物六相体系，耦合计算了钢–渣反应、钢液–卷渣型夹杂物反应、钢液–脱氧产物型夹杂物反应、耐火材料–渣反应以及夹杂物的聚合和上浮去除，其模型示意图如图 7 所示. Zhu 等[92] 基于耦合反应模型建立了动力学模型，预测了 $CaO–Al_2O_3–MgO–SiO_2–FeO–P_2O_5$ 熔渣和 Mn–Si–Al–Ca–Mg–P–S–O 钢液体系下钢液、渣和夹杂物成分的演变.

近年来，作者团队基于耦合反应动力学建立了多个反应器内钢、渣、夹杂物成分演变预报模型，包括铁水预脱硫（Kanbara reactor, KR）、钢包精炼炉（Ladle furnace, LF）、电渣重熔精炼炉（Electro-Slag remelting, ESR）、结晶器等过程. Zhang 等[93] 在 Harada 等的基础上考虑空气对钢液的氧化，建立了六相多元体系下的动力学模型，发现耐火材料和钢的反应对夹杂物成分的变化也有影响，而且

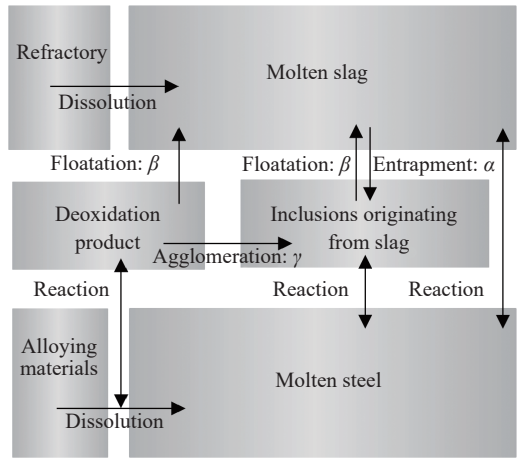



**图 7**　Harada 等基于耦合反应模型建立的多相多元动力学模型示意图[70]

**Fig.7**　Schematic of the multiphase multivariate kinetic model based on the coupled reaction model by Harada et al[70]

钢包侧壁和钢包底部的钢液流动状态不同，传质情况也不同. Wang 等[94−95] 将反应模型应用于 LF 精炼和电渣重熔等工序，预报了精炼过程钢、渣和夹杂物成分的转变过程，指出渣对耐材的侵蚀是引起钢液中镁元素增加和 MgO 夹杂物生成的主要原因，如图 8 所示.

## 2.2　有效平衡反应区模型

有效平衡反应区模型（Effective equilibrium reaction zone model, EERZ）假定在两相交界处存在一个反应区，如图 9 中 $V_2$ 和 $V_3$ 所示，在每一时间间隔内，只有反应区内的组分发生反应，且反应区内处于热力学平衡状态. 例如，图 9 中在渣–金属反应的简化情况下，金属相将被划分为大块体积（$V_1$）和靠近渣–金属界面（$V_2$）的较小体积，渣相以类似的方式划分（$V_3$ 和 $V_4$），首先计算 $V_2$ 和 $V_3$ 之间的平衡，然后在金属相 ($V_1$ 和 $V_2$ 之间) 和渣相 ($V_3$ 和 $V_4$ 之间) 进行平衡均质反应.

Van Ende 等[76, 96] 采用 EERZ 模型计算了 RH（Ruhrstahl Hereaeus furnace）真空精炼过程钢液中的脱碳反应和 LF 精炼过程钢、渣和夹杂物成分的转变，模型将整个精炼反应器划分为不同的反应区并假设化学反应在反应界面附近的有效反应体积内达到平衡，根据反应机理的物理描述，将各反应区的有效反应体积表示为工艺条件的函数，并利用热力学计算软件 FactSage 宏处理程序进行编码建模，模型示意图和典型的计算结果如图 10 所示. Shin 等[75] 利用 FactSage 软件的宏处理程序，在 EERZ 模型的基础上，建立了 ReSMI（Refractory–Slag–Metal–Inclusion）模型，即耐火材料–渣–金属–

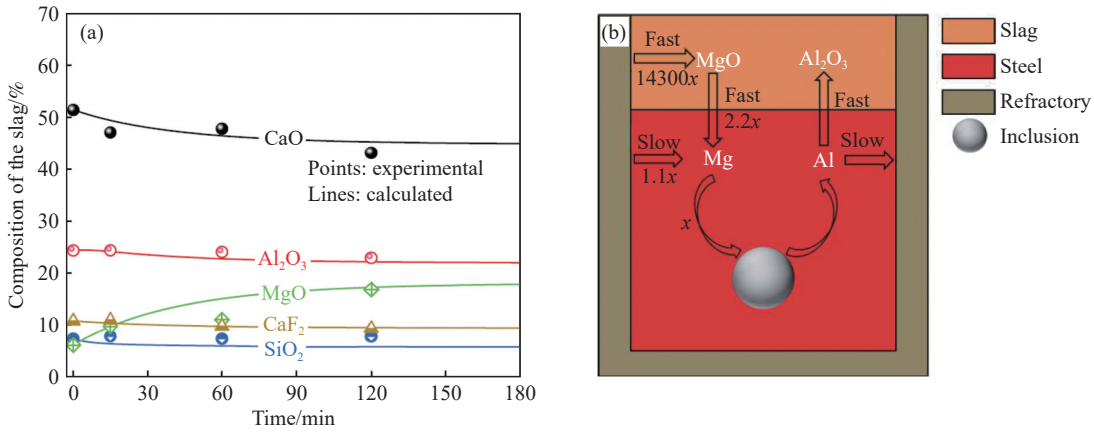



**图 8** 使用耦合反应模型计算得到的渣成分随时间的变化 (a) 及镁、铝元素在钢、渣、夹杂物和耐火材料之间的传质 (b)[95]

**Fig.8** Variations in slag composition over time (a) and the mass transfer of magnesium and aluminum elements between steel, slag, inclusions, and refractory calculated using a coupled reaction model (b)[95]

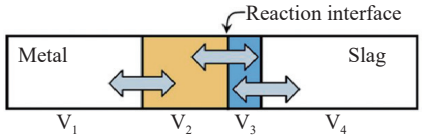



**图 9** EERZ 模型中钢–渣反应示意图[76]

**Fig.9** Schematic of the steel–slag reaction in the EERZ model[76]

夹杂物多相反应模型，并通过实验数据拟合得到了钢液、渣和耐火材料溶解的传质系数和有效反应区深度. Pistorius 课题组[97–98] 利用 FactSage 软件的宏处理功能预测了精炼过程钢中夹杂物成分的转变，通过实验室实验研究了钢液中铝含量对硅锰脱氧钢中夹杂物成分的影响，预测得到了夹杂物成分的演变规律.

## 2.3 未反应核模型

未反应核模型常用于多相反应中有一相为固相的情况，通常是指随着界面反应的发生，产物层的厚度不断增加，反应物层不断消耗，反应物体积不断缩小，反应界面不断向固相内部推移，如图 11 所示. 未反应核模型可以应用于钢液–夹杂物之间的反应，反应过程包括五个步骤：a. 钢液组元通过扩散传质穿过钢液侧边界层（外扩散）；b. 钢液组元穿过夹杂物产物层到达未反应核表面（内扩散）；c. 在未反应核表面发生反应（化学反应）；d. 生成的钢液相产物依次穿过夹杂物产物层和钢液边界层进入钢液本体（内扩散+外扩散）. 考虑到钢液的高温属性，一般假设化学反应步骤十分迅速，扩散是控制整个反应过程的步骤.

游梅英[84] 将未反应模型应用于钢液–夹杂物之间的反应，并将双膜理论应用于钢–渣反应，耦合二者建立了夹杂物成分变化的动力学模型，并考虑了生成均质夹杂物和非均质夹杂物两种情况，如图 12 所示. 李明[86] 通过实验修正了游梅英等建立的模型中钢–渣反应中硅的传质系数. Okuyama 等[85] 利用未反应核模型研究了 $MgO·Al_2O_3$ 尖晶石

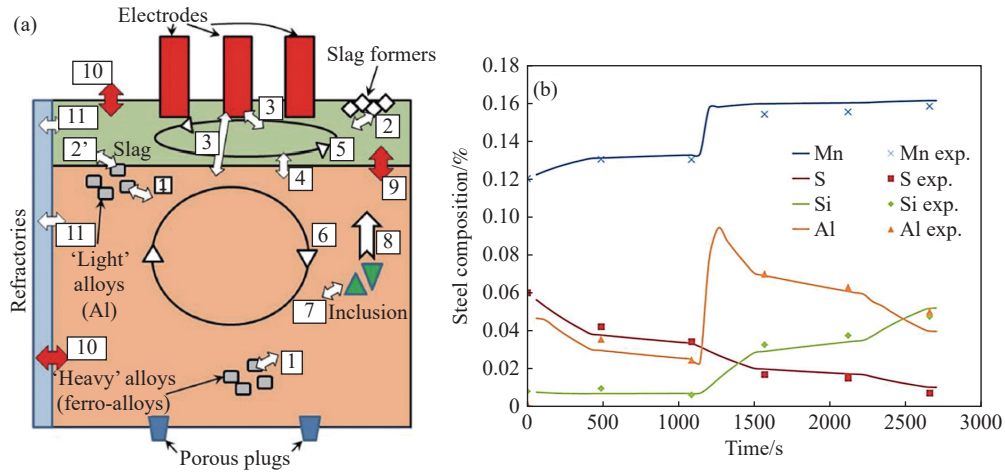



**图 10** 应用 EERZ 模型求解 LF 精炼过程示意图 (a) 和钢液成分计算结果 (b)[76, 96]

**Fig.10** Schematic of the EERZ model during LF refining (a) and calculated results of the evolution of the steel composition (b)[76, 96]

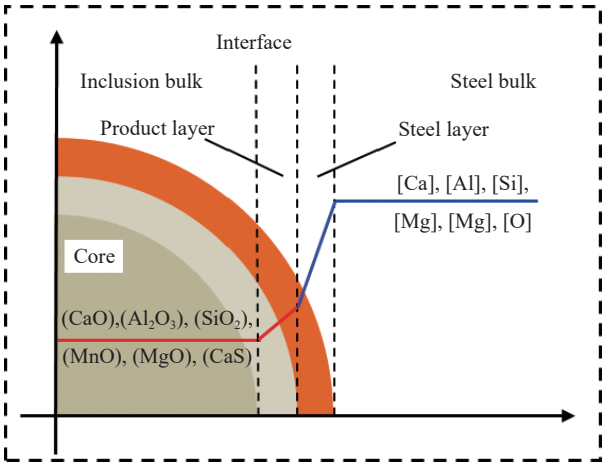



**图 11**　钢液和夹杂物之间反应的未反应核模型示意图

**Fig.11**　Schematic of the unreacted core model employed in steel–inclusions reactions

中 MgO 含量变化的动力学，并评估了整个反应过程的速率控制环节，发现内扩散和外扩散为控速步骤时整个反应所需的时间分别为 2 s 和 50 s，所以认定钢–夹杂物反应的控速步骤为钢液元素穿过钢液边界层的外扩散.

## 2.4　其他模型

Peter 等[99] 在 2005 年提出了 Metsim 模型用以预测 LF 精炼过程钢液成分和渣成分变化的动力学. Scheller 和 Shu[100] 利用 FactSage 软件和 SimuSage 软件建立了反应区串联循环模型（Tank series recirculation model）用于预测钢中非金属夹杂物成分的变化. Zhang 等[101] 基于该模型建立了硅锰脱氧钢 LF 精炼过程钢中夹杂物成分变化的动力学预报模型，模型示意图如图 13 所示. Tabatabaei 等[102] 建立了钢液钙处理过程钢液和夹杂物成分变化的动力学模型，认为钙处理过程分为三个部分，分别为钙蒸汽溶解、钢液–夹杂物反应和钢液–渣反应，模型认为钙处理过程中溶解钙与钢中的氧和硫元素发生反应生成 CaO 和 CaS，同时溶解钙会与夹杂物反应，生成钙铝酸盐，每一种反应均是由扩散传质控制，如图 14 所示. 模型考虑了不同种类硅铝酸盐成分在钢液加钙后的变化，可以预测钙处理后夹杂物成分和钢液成分的变化.

## 2.5　模型对比与不足

不同动力学模型之间的差别之一在于多组分耦合反应模型将反应热力学和扩散动力学结合起来，借助于反应吉布斯自由能变化、电荷守恒和传质守恒求解界面处组元的平衡浓度. 有效平衡反应区模型利用热力学软件 FactSage 求解界面平衡，界面处各相的反应量则是用扩散动力学确定. 未反应核模型通过元素在钢液和渣之间的界面分配系数表征界面平衡，以此避开了直接求解界面处组元的平衡浓度.

这些动力学模型中另外一个关键点便是传质系数，不同模型所选取的传质系数不相同. 耦合反应动力学模型假定界面处钢液侧的传质系数是钢液搅拌能的函数，如式 (18) 所示，渣侧的传质系数是钢液侧的 0.01 ~ 0.14 倍. 有效平衡反应区模型则需要确定每一个时间步内参与反应的两相质量，如式 (19) 所示. 有效平衡反应区假定钢液相或渣相中组元的传质系数均相等，无法考虑不同组元间扩散系数的差异，而耦合反应模型则可以根据组元的扩散系数单独计算其传质系数.

$$k_{\mathrm{m}} = cD_{\mathrm{m}}^{0.5}\left(\frac{\varepsilon}{v}\right)^{0.25} \tag{18}$$

$$W_{\mathrm{solution}} = (k\rho A)_{\mathrm{solution}}\Delta t \tag{19}$$

式中，$k_{\mathrm{m}}$ 为界面处钢液侧组元的传质系数，$\mathrm{m\cdot s^{-1}}$；$D_{\mathrm{m}}$ 为组元扩散系数，$\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$；$\varepsilon$ 为湍动能耗散速率，$\mathrm{m^2\cdot s^{-3}}$；$v$ 为黏度，$\mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}}$；$W$ 为参与反应的质量，kg；$k$ 为有效平衡反应区模型的全局传质系数，$\mathrm{m\cdot s^{-1}}$；$A$ 为反应面积，$\mathrm{m^2}$.

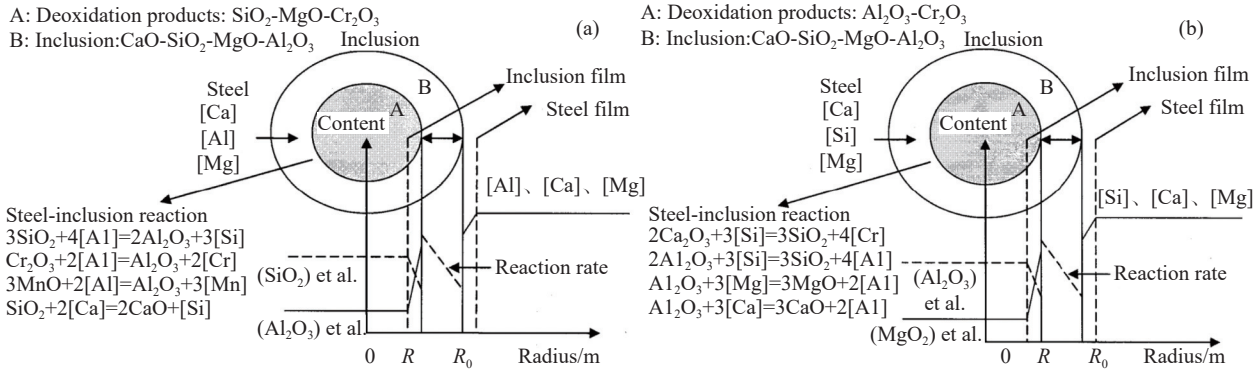



**图 12**　均质 (a) 和非均质 (b) 两种夹杂物的未反应核模型示意图[84]

**Fig.12**　Schematic of the unreacted core model of homogeneous (a) and heterogeneous inclusions (b)[84]

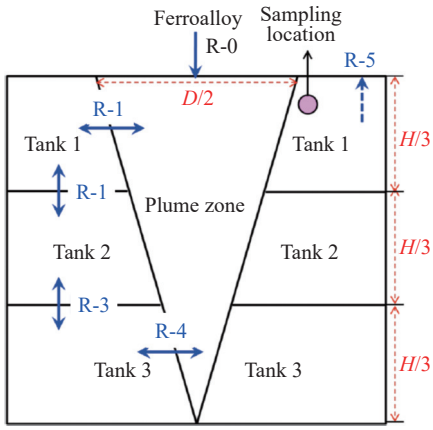



**图 13** 反应区串联循环模型示意图[101]

**Fig.13** Schematic of the tank series recirculation model[101]

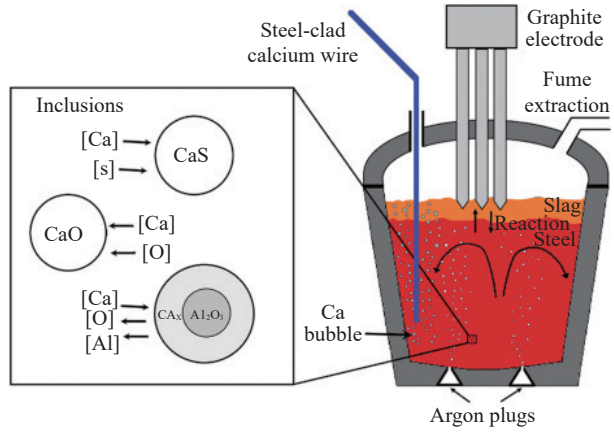



**图 14** Tabatabaei 等建立的 LF 精炼过程钢液钙处理动力学模型[102]

**Fig.14** Schematic of the kinetic model of the calcium treatment during the LF refining process established by Tabatabaei et al[102]

## 3 炼钢过程反应热力学动力学在数值模拟中的应用

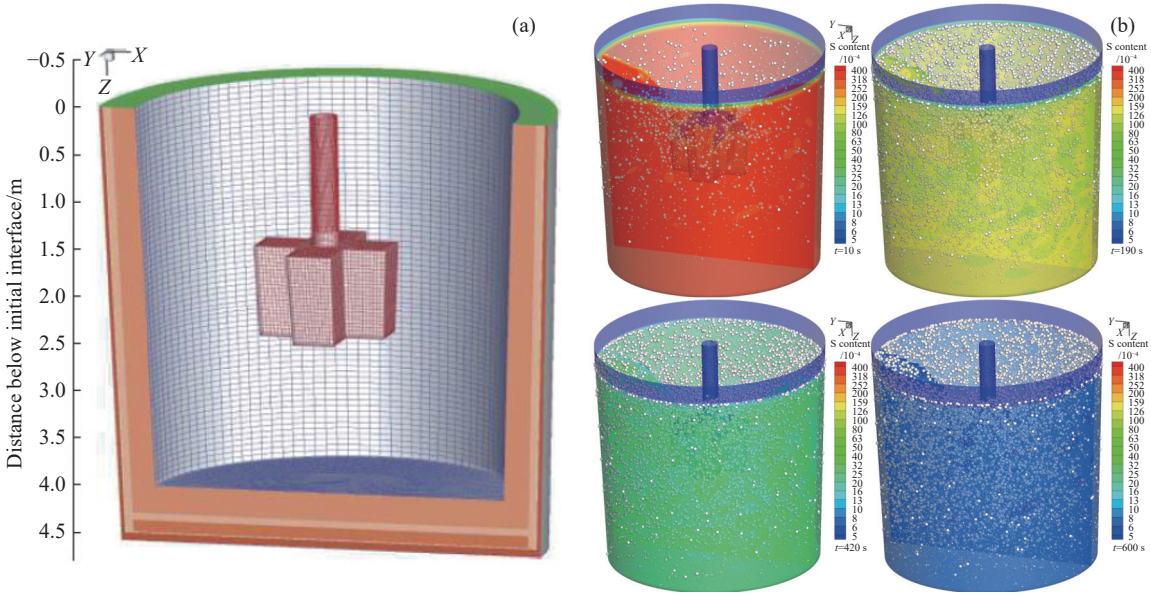
由于冶金反应容器内的不可见性, 现有测量技术难以准确全面测量反应器内流体流动的三维特征, 这也对反应热力学、动力学在实际炼钢过程的应用提出了挑战. 数值模拟方法可以有效弥补现场测量的不足, 借助于数值模拟得到的结果, 耦合反应热力学和动力学, 能够对炼钢过程反应器内三维空间所发生的化学反应及其速率进行表征.

### 3.1 KR 脱硫

硫元素对钢的延展性、低温冲击韧性、抗腐蚀能力和焊接性能有负面影响, 所以, 除了易切削钢和非调质钢之外, 都需要进行脱硫处理. 炼钢过程脱硫一般采用 KR 机械搅拌装置, 通过向铁水加入 CaO 脱硫粉剂或者颗粒镁进行脱硫. He 等[103] 通过建立欧拉–拉格朗日模型, 研究了脱硫剂颗粒在 170 t 铁水包内的运动行为. Wang 等[104] 建立了一个瞬态耦合的三维数值模型研究了 KR 脱硫过程两相流、传热和颗粒运动考虑了脱硫剂颗粒的聚集. 但是, 这些研究关注于 KR 过程总体脱硫率, 忽略了单个脱硫剂离子在铁水中的脱硫效果与脱硫剂. 本文作者[105−106] 建立了一个三维数学模型, 预测了 KR 脱硫过程多相流以及脱硫剂颗粒的运动和分散, 脱硫反应采用未反应核模型计算, 并通过用户自定义程序耦合进了三维数值模拟仿真, 如图 15 所示. 成功预测了 KR 铁水预处理过程铁水中硫含量的空间分布和随时间的变化.

### 3.2 RH 脱碳

生产超低碳铝镇静钢时要求将钢液中碳含量降低到 0.0020% 以下, 往往需要使用 RH 精炼装置, 辅以一定的真空室吹氧操作, 以达到深脱碳的目的. 近几十年来, 人们采用数值建模对 RH 精炼



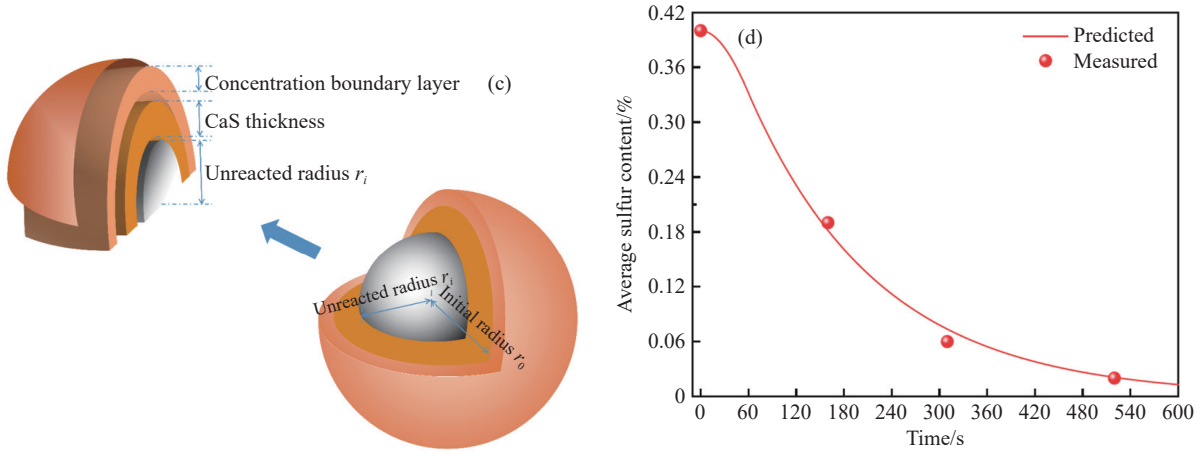



**图 15**　KR 脱硫过程三维数值模拟[105]. (a) 模型示意图; (b) 脱硫粒子和硫含量三维分布; (c) 脱硫反应未反应核模型; (d) 硫含量计算结果.

**Fig.15**　Three-dimensional mathematical model of hot metal desulfurization during the KR process[105]: (a) model schematic; (b) three-dimensional distribution of desulfurization particles and sulfur content; (c) unreacted core model of the desulfurization reaction; (d) calculated results of sulfur content

过程中的流动和混合现象进行了研究，但将数值模拟应用于化学反应中的研究相对较少，现有模型主要讨论了脱碳的热力学和动力学机理[107−109]，大多是将整个 RH 反应器划分为不同区，如真空室、上升管、下降管和钢包. 实际 RH 精炼炉内不同区域流体流动特性不同，导致脱碳速率存在差异，准确地预报碳含量随时间的变化需要考虑三维空间上的流体流动. 本文作者建立了 RH 精炼过程的三维数值模型[110]，在得到稳定流场后，通过标量方程求解钢液中碳含量随时间的变化和在三维空间的分布，如图 16 所示. 真空室内部的脱碳反应速率对整体脱碳反应的贡献最大，约占整体总

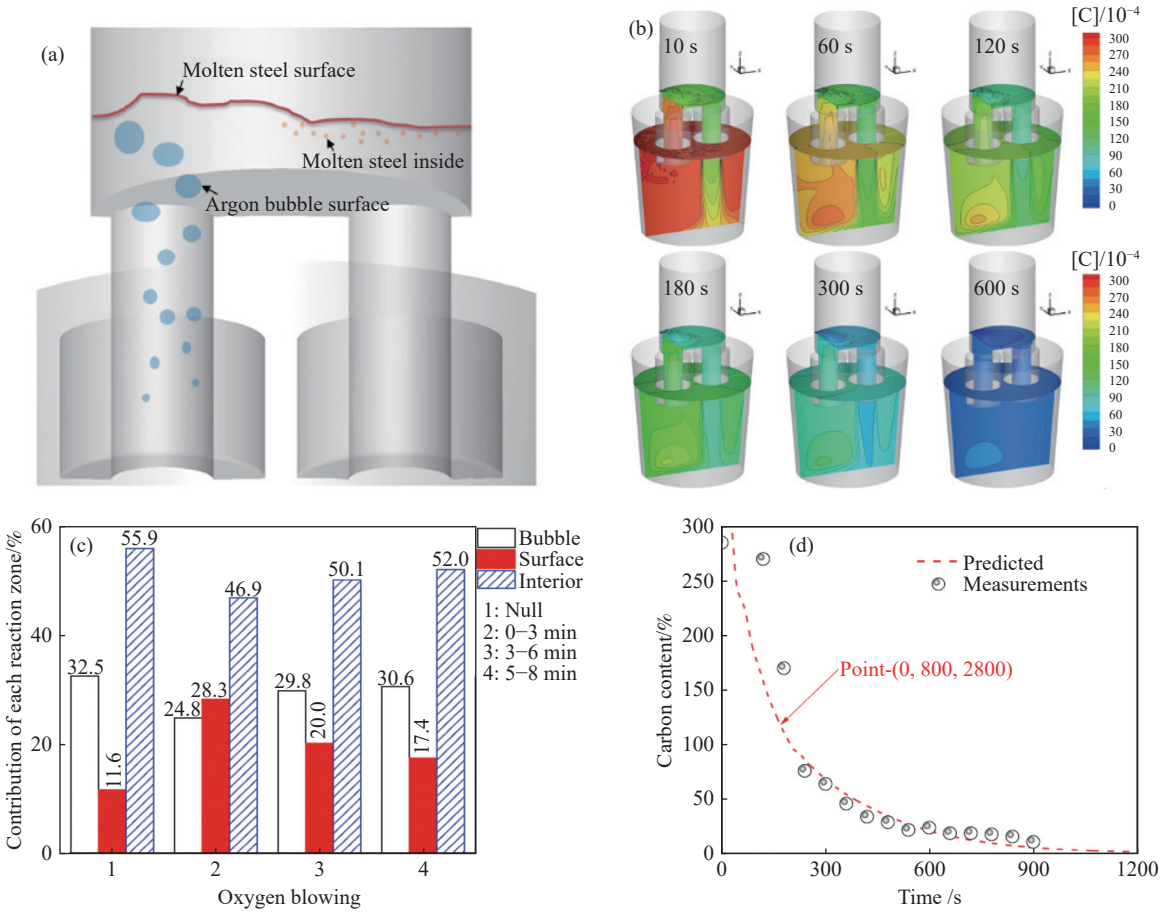



**图 16**　RH 脱碳过程三维数值模拟[110]. (a) 脱碳区域示意图; (b) 碳含量三维分布; (c) 脱碳区域贡献对比; (d) 碳含量计算结果.

**Fig.16**　Three-dimensional mathematical model of decarbonization during the RH process[110]: (a) schematic of the decarbonization area; (b) three-dimensional distribution of carbon content; (c) comparison of decarbonization area contributions; (d) calculated results of carbon content

脱碳量的 55.9%，氩气泡表面和真空室内钢液自由表面的占比稍小，分别占 32.5% 和 11.6%. 无论何时吹氧，吹氧操作均能促进 RH 精炼的脱碳过程，增加供氧操作导致真空室钢液表面的脱碳反应占比增加.

## 4 结论与展望

(1) 炼钢过程是一个高温多相化学反应的过程，反应热力学是钢液脱硫、脱碳、脱氧等的理论基础. 目前通用的热力学计算软件主要有 CEQCSI、FactSage、Thermo-Calc 和 Pandat，这些软件的区别主要在于其对钢液活度、熔渣活度计算模型的选择上. 钢液活度计算模型主要有 WIPF、UIPF 和缔合物模型，熔渣活度计算模型主要有分子理论模型、离子理论模型、正规离子溶液模型、MQM 和共存理论模型. 炼钢过程反应热力学目前相对较为成熟，但目前钢液活度计算模型均存在适应范围，无法同时计算低合金含量和高合金含量钢液中组元的活度，在应用于高铝钢、高锰钢等新型钢铁材料时准确性有待提高，此外稀土等元素和其他元素之间的相互作用系数尚不健全，阻碍了稀土钢的开发，因此需要开发新模型、补充新数据，以满足新时代钢铁材料发展的需求.

(2) 反应动力学主要用于预报炼钢过程钢、渣、夹杂物等成分随时间的演变，研究者对 KR 铁水预处理、转炉吹炼、LF 精炼、RH 精炼等开展了大量的研究，综合考虑炼钢过程多相之间的物理化学反应，能够较为准确地预测不同反应器内发生的变化. 众多动力学模型中应用最为广泛的有多组分耦合反应模型、有效平衡反应区模型和未反应核模型，但目前对于动力学模型最为关键的传质系数的确定上，很多模型仍停留在经验公式层面，传质系数的确定仍需要进一步的研究.

(3) 一维反应动力学只能表征炼钢过程随时间的演变，需要将反应动力学与流体流动模拟相结合才能够描述反应器不同位置处钢、渣、夹杂物等的变化. 在反应器内三维空间上的脱硫、脱碳方面已有较多的研究成果，在将反应热力学和动力学模型于三维流体流动模拟相耦合方面尚没有成熟的模型，也是预报炼钢过程的研究热点，仍需要对钢–渣反应、耐火材料侵蚀和钢中夹杂物成分在冶金反应器内三维空间尚的分布等方面进行深入研究.

## 参 考 文 献


[1] Zhang L F, Thomas B G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. *ISIJ Int*, 2003, 43(3): 271

[2] Zhang L F. *Nonmetallic Inclusions in Steels*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019
(张立峰. 钢中非金属夹杂物：工业实践. 北京：冶金工业出版社, 2019)

[3] Zhang L F. *Non-metallic Inclusions in Steels: Fundamentals*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019
(张立峰. 钢中非金属夹杂物. 北京：冶金工业出版社, 2019)

[4] Zhang J Y, Ji S, Zhang L F, et al. Thermodynamics and industrial practice of non-metallic inclusion formation in deoxidation of 20CrMnTiH gear steel. *Steelmaking*, 2020, 36(3): 21
(张建元, 季莎, 张立峰, 等. 20CrMnTiH 齿轮钢脱氧过程中非金属夹杂物生成热力学及工业实践. 炼钢, 2020, 36(3)：21)

[5] Wang Y, Yang W, Chu Y P, et al. Thermodynamic and industrial practice of non-metallic inclusion evolution during refining process of Q345 steel. *Hebei Metall*, 2020(5): 21
(王祎, 杨文, 储焰平, 等. Q345 精炼过程中非金属夹杂物生成热力学及工业实践. 河北冶金, 2020(5)：21)

[6] Wang J J, Kong X Y, Meng R Z, et al. Thermodynamics and industrial practice of non-metallic inclusions formation during deoxidation of Q195 hot rolled strip. *Steelmaking*, 2020, 36(3): 13
(王举金, 孔祥玉, 孟润泽, 等. Q195 热轧带钢脱氧过程非金属夹杂物生成热力学及工业实践. 炼钢, 2020, 36(3)：13)

[7] Wang J Z, Cheng L M, Ren Y, et al. Thermodynamic study on deoxidization and inclusion control of sulfur-containing gear steel. *Steelmaking*, 2020, 36(1): 8
(王建忠, 程礼梅, 任英, 等. 含硫齿轮钢脱氧过程中非金属夹杂物生成热力学及工业实践. 炼钢, 2020, 36(1)：8)

[8] Chen Z Y, Chu Y P, Yang W, et al. Thermodynamics and industrial practice of the formation of non-metallic inclusions during deoxidization of heavy rail steel. *Steelmaking*, 2020, 36(4): 12
(谌智勇, 储焰平, 杨文, 等. 重轨钢脱氧过程中非金属夹杂物生成热力学及工业实践. 炼钢, 2020, 36(4)：12)

[9] Cai C Q, Cheng G, Zhang L F, et al. A study on the thermodynamics and industrial practice of the formation of non-metallic inclusions in SWRCH22A cold heading steel during deoxidation process. *Jiangxi Metall*, 2019, 39(5): 12
(蔡常青, 成功, 张立峰, 等. SWRCH22A 冷镦钢脱氧过程中非金属夹杂物生成热力学及工业实践. 江西冶金, 2019, 39(5)：12)

[10] Wagner C. *Thermodynamics of Alloys*. Boston: Addison-Wesley Press, 1962: 51

[11] Jung I H. Overview of the applications of thermodynamic databases to steelmaking processes. *Calphad*, 2010, 34(3): 332

[12] Jung I H, Decterov S A, Pelton A D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. *Metall Mater Trans B*, 2004, 35(3): 493

[13] Jung I H, Decterov S A, Pelton A D. Computer applications of

thermodynamic databases to inclusion engineering. *ISIJ Int*, 2004, 44(3): 527

[14] Bouchard D, Bale C W. Thermochemical properties of iron- rich liquid solutions containing oxygen and aluminum. *J Phase Equilib*, 1995, 16(1): 16

[15] Heuzey M C, Pelton A D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions. *Metall Mater Trans B*, 1996, 27(5): 810

[16] Paek M K, Jang J M, Kang Y B, et al. Aluminum deoxidation equilibria in liquid iron: Part I. Experimental. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(4): 1826

[17] Paek M K, Pak J J, Kang Y B. Aluminum deoxidation equilibria in liquid iron: Part II. Thermodynamic modeling. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(5): 2224

[18] Kang Y B, Thunman M, Du S C, et al. Aluminum deoxidation equilibrium of molten iron–aluminum alloy with wide aluminum composition range at 1873 K. *ISIJ Int*, 2009, 49(10): 1483

[19] Itoh H, Hino M, Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron. *Tetsu-to-Hagane*, 1997, 83(12): 773

[20] Shevtsov V E. Thermodynamics of oxygen solutions in the Fe–Al system. (Translation). *Russ Met*, 1981(1): 52

[21] Seo J D, Kim S H, Lee K R. Thermodynamic assessment of the Al deoxidation reaction in liquid iron. *Steel Res*, 1998, 69(2): 49

[22] Rohde L E, Choudhury A, Wahlster M. New investigations on the Al–O equilibrium in iron melts. *Arch Eisenhuttenwesen*, 1971, 42(3): 165

[23] Dimitrov S, Weyl A, Janke D. Control of the aluminium-oxygen reaction in pure iron melts. *Steel Res*, 1995, 66(1): 3

[24] Fruehan R J. Activities in liquid Fe−Al−O and Fe−Ti−O alloys. *Metall Trans*, 1970, 1(12): 3403

[25] Swisher J. Note on the aluminum-oxygen interaction in liquid iron. *Aime Met Soc Trans*, 1967, 239(1): 123

[26] Paek M K, Do K H, Kang Y B, et al. Aluminum deoxidation equilibria in liquid iron: Part III—Experiments and thermodynamic modeling of the Fe–Mn–Al–O system. *Metall Mater Trans B*, 2016, 47(5): 2837

[27] Lupis C H P, Elliott J F. Generalized interaction coefficients Part I: Definitions. *Acta Metall*, 1966, 14(4): 529

[28] Pelton A D, Bale C W. A modified interaction parameter formalism for non-dilute solutions. *Metall Trans A*, 1986, 17(7): 1211

[29] Bale C W, Pelton A D. The unified interaction parameter formalism: Thermodynamic consistency and applications. *Metall Trans A*, 1990, 21(7): 1997

[30] Pelton A D. The polynomial representation of thermodynamic properties in dilute solutions. *Metall Mater Trans B*, 1997, 28(5): 869

[31] Lumsden J. Physical chemistry of process metallurgy. *Part*, 1961, 1: 165

[32] Zhang J. On the coexistence theory of slag structure. *Chin J Eng*, 1984, 6(1): 21
(张鉴. 关于炉渣结构的共存理论. 北京钢铁学院学报, 1984, 6(1): 21)

[33] Lin P L, Pelton A D. A structural model for binary silicate systems. *Metall Trans B*, 1979, 10(4): 667

[34] Shiro B Y, Shim J D. Application of the regular solution model for the equilibrium of distribution of oxygen between liquid iron and steelmaking slags. *Can Metall Q*, 1982, 21(4): 319

[35] Shiro B Y, Hino M. Calculation of activities of the constituents in $Fe_tO$–(CaO+MgO)–($SiO_2$+$P_2O_5$) slags by regular solution model. *Tetsu-to-Hagane*, 1987, 73(3): 476

[36] Nagabayashi R, Hino M, Shiro B Y. Mathematical expession of phosphorus distribution in steelmaking process by quadratic formalism. *ISIJ Int*, 1989, 29(2): 140

[37] Huh W W, Jung W G. Effect of slag composition on reoxidation of aluminum killed steel. *ISIJ Int*, 1996, 36: S136

[38] Blander M, Pelton A D. Thermodynamic analysis of binary liquid silicates and prediction of ternary solution properties by modified quasichemical equations. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(1): 85

[39] Pelton A D, Blander M. Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach—Application to silicate slags. *Metall Trans B*, 1986, 17(4): 805

[40] Guggenheim E A. The statistical mechanics of regular solutions. *Proc R Soc Lond A*, 1935, 148(864): 304

[41] Chartrand P, Pelton A D. The modified quasi-chemical model: Part III. *Two sublattices. Metall Mater Trans A*, 2001, 32(6): 1397

[42] Pelton A D, Chartrand P. The modified quasi-chemical model: Part II. *Multicomponent solutions. Metall Mater Trans A*, 2001, 32(6): 1355

[43] Pelton A D, Chartrand P, Eriksson G. The modified quasi-chemical model: Part IV. *Two-sublattice quadruplet approximation. Metall Mater Trans A*, 2001, 32(6): 1409

[44] Pelton A D, Degterov S A, Eriksson G, et al. The modified quasichemical model I—Binary solutions. *Metall Mater Trans B*, 2000, 31(4): 651

[45] Jung I H. Thermodynamic modeling of the $CaF_2$ containing slags and its applications to steelmaking process. *Aistech Iron Steel Technol Conf Proc*, 2010: 1211

[46] Chuiko N M. Determination of activities for slag components in consideration of ions and undecomposed compounds. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Otdelenie Tekniches*, 1958(11): 7

[47] Chuiko N M. Determination of oxides activities for metallurgical slags. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Otdelenie Tekniches, Metalurgical and Fuels*, 1959, 1: 29

[48] Chuiko N M. On the structural theory of metallurgical slags. *Izv Fuzov Ferrous Met*, 1959, 5: 3

[49] Chuiko N M. Distribution of phosphorus between liquid iron and slags in consideration of ionic and covalent bonds in compounds

of slag. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Otdelenie Tekniches, Metalurgical and Fuels*, 1960, 2: 26

[50] Zhou Y, Li Z B, Guo P M. Activity model and its application in $CaO–SiO_2–V_2O_3$ ternary system. *J Iron Steel Res*, 2007, 19(6): 30
(周勇, 李正邦, 郭培民. $CaO–SiO_2–V_2O_3$ 三元系活度模型及其应用. 钢铁研究学报, 2007, 19(6): 30)

[51] Zhang J. *Computational Thermodynamics of Metallurgical Melts and Solutions*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
(张鉴. 冶金熔体和溶液的计算热力学. 北京: 冶金工业出版社, 2007)

[52] Zhang J, Yuan W X. Calculation model of mass action concentrations for $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ melts. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1995, 2(5): 418
(张鉴, 袁伟霞. $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ 熔渣的作用浓度计算模型. 北京科技大学学报, 1995, 2(5): 418)

[53] Zhang J. Calculating model of mass action concentration for $Pbo–SiO_2$ slag system. *Chin J Process Eng*, 1991(3): 276
(张鉴. $PbO–SiO_2$ 渣系的作用浓度计算模型. 化工冶金, 1991(3): 276)

[54] Zhang J, Wang C. Calculating model of mass action concentrations for the slag system $CaO–FeO–SiO_2$. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1991, 13(3): 214
(张鉴, 王潮. $CaO–FeO–SiO_2$ 渣系的作用浓度计算模型. 北京科技大学学报, 1991, 13(3): 214)

[55] Yang X M, Shi C B, Zhang M, et al. A thermodynamic model of sulfur distribution ratio between $CaO–SiO_2–MgO–FeO–MnO–Al_2O_3$ slags and molten steel during LF refining process based on the ion and molecule coexistence theory. *Metall Mater Trans B*, 2011, 42(6): 1150

[56] Yang X M, Jiao J S, Ding R C, et al. A thermodynamic model for calculating sulphur distribution ratio between $CaO–SiO_2–MgO–Al_2O_3$ ironmaking slags and carbon saturated hot metal based on the ion and molecule coexistence theory. *ISIJ Int*, 2009, 49(12): 1828

[57] Duan S C, Li C, Guo X L, et al. A thermodynamic model for calculating manganese distribution ratio between $CaO–SiO_2–MgO–FeO–MnO–Al_2O_3–TiO_2–CaF_2$ ironmaking slags and carbon saturated hot metal based on the IMCT. *Ironmak Steelmak*, 2018, 45(7): 655

[58] Lei J L, Zhu H Y, Zhao D N, et al. Generation mechanism of MgO and $Al_2O_3$ inclusions in 51CrV4 spring steel based on the ion-molecule coexistence theory. *Metals*, 2019, 9(8): 830

[59] Gatellier C, Gaye H R, Lehmann J, et al. Physico-chemical aspects of the behaviour of inclusions in steels. *Steel Res*, 1993, 64(1): 87

[60] Lehmann J, Gaye H, Rocabois P, The IRSID slag model for steelmaking process control // *Proceedings of the 2nd Inter. Conf. Mathematical Modeling and Computer Simulation of Metal Technologies*. 2000: 89

[61] Bale C W, Bélisle E, Chartrand P, et al. FactSage thermochemical software and databases—Recent developments. *Calphad*, 2009, 33(2): 295

[62] Chen S L, Daniel S, Zhang F, et al. The PANDAT software package and its applications. *Calphad*, 2002, 26(2): 175

[63] Zhang L. Calculation platform of thermodynamic and kinetic for clean steel metallurgy // *Proceedings of the 13th Annual China Steel Conference*. Chongqing, 2022: 171
(张立峰. 洁净钢冶金热力学和动力学计算平台//第十三届中国钢铁年会. 重庆, 2022: 171)

[64] Zhang L. Development of thermodynamic and kinetic software in steelmaking and refining processes // *Proceedings of the 13th Annual China Steel Conference*. Chongqing, 2022: 71
(张立峰. 炼钢及精炼过程中热力学动力学软件开发//第十三届中国钢铁年会. 中国重庆, 2022: 71)

[65] Ohguchi S, Robertson D G C, Deo B, et al. Simultaneous dephosphorization and desulphurization of molten pig iron. *Ironmak Steelmak*, 1984, 11(4): 202

[66] Robertson D, Deo B, Ohguchi S. Multicomponent mixed-transport-control theory for kinetics of coupled slag/metal and slag/metal/gas reactions: Application to desulphurization of molten iron. *Ironmak Steelmak*, 1984, 11: 41

[67] Kitamura S Y, Kitamura T, Shibata K, et al. Effect of stirring energy, temperature and flux composition on hot metal dephosphorization kinetics. *ISIJ Int*, 1991, 31(11): 1322

[68] Taira S, Nakashima K, Mori K. Kinetic behavior of dissolution of sintered alumina into $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ slags. *ISIJ Int*, 1993, 33(1): 116

[69] Kitamura S Y, Shibata H, Maruoka N. Kinetic model of hot metal dephosphorization by liquid and solid coexisting slags. *Steel Res Int*, 2008, 79(8): 586

[70] Harada A, Maruoka N, Shibata H, et al. A kinetic model to predict the compositions of metal, slag and inclusions during ladle refining: Part 1. Basic concept and application. *ISIJ Int*, 2013, 53(12): 2110

[71] Harada A, Maruoka N, Shibata H, et al. A kinetic model to predict the compositions of metal, slag and inclusions during ladle refining: Part2. condition to control the inclusion composition. *ISIJ Int*, 2013, 53(12): 2118

[72] Harada A, Maruoka N, Shibata H, et al. Kinetic analysis of compositional changes in inclusions during ladle refining. *ISIJ Int*, 2014, 54(11): 2569

[73] Harada A, Miyano G, Maruoka N, et al. Dissolution behavior of Mg from MgO into molten steel deoxidized by Al. *ISIJ Int*, 2014, 54(10): 2230

[74] Kitamura S Y. Analysis of steelmaking reactions by coupled reaction model // *Celebrating the Megascale: Proceedings of the Extraction and Processing Division Symposium on Pyrometallurgy in Honor of David GC Robertson*. Cham: Springer, 2014: 317

[75] Shin J H, Chung Y, Park J H. Refractory–slag–metal–inclusion multiphase reactions modeling using computational thermodynamics: Kinetic model for prediction of inclusion evolution in molten steel. *Metall Mater Trans B*, 2017, 48(1): 46

[76] Van Ende M A, Jung I H. A kinetic ladle furnace process simulation model: Effective equilibrium reaction zone model using FactSage macro processing. *Metall Mater Trans B*, 2017, 48(1): 28

[77] Kumar D, Ahlborg K C, Pistorius P C. Development of a reliable kinetic model for ladle refining. *Metall Mater Trans B*, 2019, 50(5): 2163

[78] Park J H, Zhang L F. Kinetic modeling of nonmetallic inclusions behavior in molten steel: A review. *Metall Mater Trans B*, 2020, 51(6): 2453

[79] Wang W L, Xue L W, Zhang T S, et al. The influence of $MgO/ZrO_2/Al_2O_3$ refractories on the refining process of Ti-containing steel based on kinetic study. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 17561

[80] Xuan C J, Persson E S, Jensen J, et al. A novel evolution mechanism of Mg–Al-oxides in liquid steel: Integration of chemical reaction and coalescence-collision. *J Alloys Compd*, 2020, 812: 152149

[81] You D L, Michelic S K, Bernhard C. Modeling of ladle refining process considering mixing and chemical reaction. *Steel Res Int*, 2020, 91(11): 2000045

[82] You D L, Bernhard C, Mayer P, et al. Modeling of the BOF tapping process: The reactions in the ladle. *Metall Mater Trans B*, 2021, 52(3): 1854

[83] Zhang R H, Yang J, Sun H, et al. Kinetics of dephosphorization at different slag basicities in the double slag converter steelmaking process. *Steel Res Int*, 2021, 92(11): 202100256

[84] You M Y. *Dynamics Calculation of the Components of Non-metallic Inclusions in Stainless Steel Melts* [Dissertation]. Shenyang: Northeastern University, 2009
(游梅英. 不锈钢液中非金属夹杂物成分的动力学计算[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2009)

[85] Okuyama G, Yamaguchi K, Takeuchi S, et al. Effect of slag composition on the kinetics of formation of $Al_2O_3$–MgO inclusions in aluminum killed ferritic stainless steel. *ISIJ Int*, 2000, 40(2): 121

[86] Li M. *Kinetic Prediction Model for the Composition of Non-Metallic Inclusions in Stainless Steel* [Dissertation]. Shenyang: Northeastern University, 2012
(李明. 不锈钢中非金属夹杂物成分的动力学预报模型[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2012)

[87] Zhang Y. *Kinetic Study on Compositional Variations of Steel, Slag and Inclusions in a Multiphase System of "Steel–Slag–Inclusion–Refractory–Alloy–Air"* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019
(张莹. "钢–渣–夹杂物–耐火材料–合金–空气"六相多元体系下的钢、渣和夹杂物成分变化的动力学研究[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2019)

[88] Xu Y Y, Zhong L C. Kinetic analysis of coupling reaction in hot metal pretreatment process. *Steelmaking*, 1987, 3(4): 63
(许允元, 钟良才. 铁水预处理过程耦合反应的动力学解析. 炼钢, 1987, 3(4): 63)

[89] Kitamura S Y, Sato N, Okohira K. Dephosphorization and desulfurization of hot metal by CaO based fluxes containing Fe-oxide and Mn-oxide as oxidant. *ISIJ Int*, 1988, 28(5): 364

[90] Harada A, Matsui A, Nabeshima S, et al. Effect of slag composition on $MgO{\cdot}Al_2O_3$ spinel-type inclusions in molten steel. *ISIJ Int*, 2017, 57(9): 1546

[91] Harada A, Matsui A, Nabeshima S. Composition change of inclusions in high carbon steel before and after addition of aluminum. *ISIJ Int*, 2021, 61(3): 715

[92] Zhu L G, Jia Y N, Liu Z X, et al. Mass-transfer model for steel, slag, and inclusions during ladle-furnace refining. *High Temp Mater Process*, 2018, 37(7): 665

[93] Zhang Y, Ren Y, Zhang L F. Kinetic study on compositional variations of inclusions, steel and slag during refining process. *Rev De Metall Cah D Inf Tech*, 2018, 115: 415

[94] Wang J J, Zhang L F, Wen T J, et al. Kinetic prediction for the composition of inclusions in the molten steel during the electroslag remelting. *Metall Mater Trans B*, 2021, 52(3): 1521

[95] Wang J J, Zhang L F, Cheng G, et al. Dynamic mass variation and multiphase interaction among steel, slag, lining refractory and nonmetallic inclusions: Laboratory experiments and mathematical prediction. *Int J Miner Metall Mater*, 2021, 28(8): 1298

[96] Van Ende M A, Kim Y M, Cho M K, et al. A kinetic model for the ruhrstahl heraeus (RH) degassing process. *Metall Mater Trans B*, 2011, 42(3): 477

[97] Piva S P T, Kumar D, Pistorius P C. Modeling manganese silicate inclusion composition changes during ladle treatment using FactSage macros. *Metall Mater Trans B*, 2017, 48(1): 37

[98] Kumar D, Pistorius P C. Rate of MgO pickup in alumina inclusions in aluminum-killed steel. *Metall Mater Trans B*, 2019, 50(1): 181

[99] Peter J, Peaslee K D, Robertson D G, et al, Experimental study of kinetic processes during the steel treatment at two LMFs // *Proceedings of the AISTech* 2005, *Iron and Steel Technology Conference*. Charlotte, 2005: 959

[100] Scheller P R, Shu Q F. Inclusion development in steel during ladle metallurgical treatment—A process simulation model—part: Industrial validation. *Steel Res Int*, 2014, 85(8): 1310

[101] Zhang Y, Ren Y, Zhang L F. Modeling transient evolution of inclusion in Si–Mn-killed steels during the ladle mixing process. *Metall Res Technol*, 2017, 114(3): 308

[102] Tabatabaei Y, Coley K S, Irons G A, et al. Model of inclusion evolution during calcium treatment in the ladle furnace. *Metall*

*Mater Trans B*, 2018, 49(4): 2022

[103] He M L, Wang N, Chen M, et al. Distribution and motion behavior of desulfurizer particles in hot metal with mechanical stirring. *Powder Technol*, 2020, 361: 455

[104] Wang Q, Jia S Y, Tan F G, et al. Numerical study on desulfurization behavior during kanbara reactor hot metal treatment. *Metall Mater Trans B*, 2021, 52(2): 1085

[105] Zhao Y Y, Chen W, Cheng S S, et al. Mathematical simulation of hot metal desulfurization during KR process coupled with an unreacted core model. *Int J Miner Metall Mater*, 2022, 29(4): 758

[106] Zhao Y Y, Zhang L F, Chen W, et al. Kinetic modeling on hot metal desulfurization with mechanical stirring. *J Iron Steel Res Int*, 2022, 29(5): 719

[107] Zhan D P, Zhang Y P, Jiang Z H, et al. Model for Ruhrstahl–Heraeus (RH) decarburization process. *J Iron Steel Res Int*, 2018, 25(4): 409

[108] Kuwabara T, Umezawa K, Mori K J, et al. Investigation of decarburization behavior in RH-reactor and its operation improvement. *ISIJ Int*, 1988, 28(4): 305

[109] Zhang L, Jing X, Li J, et al. Mathematical model of decarburization of ultra low carbon steel during RH Treatment. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1997, 4(4): 19

[110] Peng K Y, Liu C, Zhang L F, et al. Numerical simulation of decarburization reaction with oxygen blowing during RH refining process. *Metall Mater Trans B*, 2022, 53(4): 2004