

CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂-CaCl₂ 渣系 粘流特性研究

乔军强¹, 王振飞¹, 潘月军¹, 邢相栋^{2*}, 张建良², 徐润生²

(1. 国能集团神东集团有限责任公司, 内蒙古 鄂尔多斯 719315; 2. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 炉渣的粘流特性与高炉的稳定顺行密切相关。研究了含氯高钛渣 (CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂-CaCl₂) 的粘度和熔化性温度, 并采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和拉曼光谱 (Raman) 分析其结构演变。结果表明, 氯元素的加入可以降低炉渣粘度, 简化炉渣结构。由于氯元素在高温下容易蒸发, 因此在粘度测试过程中氯含量略有下降。粘性流动活化能的变化趋势与粘度的变化趋势相似。[SiO₄]四面体结构和 Ti-O-(Ti 或 Si) 键也会被破坏。Q² 和 Q³ 单元的相对面积分数减少, Q⁰ 和 Q¹ 单元的相对面积分数增加, 导致炉渣聚合度降低。

关键词: 含氯高钛高炉渣; 粘流特性; 熔化性温度; 炉渣结构

中图分类号: TF534

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)01-0145-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.01.021

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on viscous flow characteristics of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂-CaCl₂ slag system

Qiao Junqiang¹, Wang Zhenfei¹, Pan Yuejun¹, Xing Xiangdong^{2*}, Zhang Jianliang², Xu Runsheng²

(1. China National Energy Group Shendong Group Co., Ltd., Ordos 719315, Inner Mongolia, China; 2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The viscous flow characteristics of slag are closely related to the stability of the blast furnace. In this paper, the viscosity and melting temperature of chlorine-containing high-titanium slag (CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂-CaCl₂) were studied, and their structural evolution was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. The results show that the addition of chlorine element can reduce the viscosity of the slag and simplify the structure of the slag. Due to the easy evaporation of chlorine element at high temperature, the chlorine content decreased slightly during the viscosity test. The variation trend of viscous flow activation energy is similar to that of viscosity. The [SiO₄] tetrahedral structure and Ti-O-Ti/Si bonds are also broken. The relative area fractions of the Q² and Q³ units decreased and the relative area fractions of the Q⁰ and Q¹ units increased, resulting in a decrease in the degree of slag polymerization.

Key words: chlorine-containing high-titanium blast furnace slag, viscous flow characteristics, melting temperature, slag structure

收稿日期: 2022-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52174325); 陕西省创新能力支撑计划 (2023-CX-TD-53)。

作者简介: 乔军强, 1981 年出生, 男, 陕西榆林人, 本科, 高级工程师, E-mail: qiaoshenyou@163.com; * 通讯作者: 邢相栋, 1983 年出生, 男, 山东日照人, 博士研究生, 教授, E-mail: xaxingxiangdong@163.com。

0 引言

我国钒钛磁铁矿 (VTM) 资源丰富, 目前的主要利用途径是高炉炼铁工艺^[1]。在高炉冶炼时, 以钒钛磁铁矿作为主要原料, 钛元素以 TiO_2 形式进入炉渣中, 形成含量在 22% ~ 23% 的高钛炉渣^[2-3]。此外, 随着我国钢铁工业的发展, 铁矿粉及碳质燃料的需求越来越大, 新型含铁资源与高钙煤粉获得了越来越多的关注, 大量低品位矿石和高氯含量的焦炭和煤粉不断尝试应用于高炉炼铁, 导致高炉中氯含量显著增加, 部分氯元素会被高炉渣所吸收^[4-5], 从而影响炉渣性能, 尤其是粘流特性, 进而影响铁矿石的还原和渣铁分离效率, 恶化高炉的透气性^[6-8]。因此, 了解含氯高钛渣的粘性行为, 有利于高炉工艺的优化以及高炉冶炼稳定运行。

炉渣组成对含钛渣系粘流特性的影响已被广泛研究^[9-12]。Jiao Kexin 等^[9]报道了 FeO 对含钛渣熔融特性和粘性行为的影响, 表明 FeO 的加入降低了炉渣的粘度和转折点温度。Fan Xiaoyue 等^[10]发现 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 渣系粘度随着 B_2O_3 含量在 0.2% ~ 4% 范围内增加而降低。Ren Shan 等^[11]和 Wang Wanlin 等^[12]得到了类似的结论。Lin Yinhe 等^[13]观察到 CaF_2 降低了高钛渣的粘度并提高了流动性。此外, Chang Zhiyu 等^[14]发现, 含钛炉渣粘度和解聚能力随着 MnO 含量的增加而降低。然而, 关于 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaCl}_2$ 渣系的粘性行为研究较少, 氯对炉渣结构的演化机制尚不清楚, 有待阐明。

笔者采用旋转圆柱体法测定 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaCl}_2$ 渣系粘度和熔化性温度, 并采用傅里叶红外光谱和拉曼光谱对炉渣结构变化进行定性和定量分析, 阐明氯对高钛渣粘性行为的影响机理, 为优化 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaCl}_2$ 渣系的流动性提供理论指导。

1 试验部分

1.1 渣样制备

根据某钢铁厂现场情况, 由高炉渣平均化学成分确定基准炉渣成分, 由高纯分析纯试剂配制而成, 现场渣化学成分如表 1 所示。首先将化学纯试剂 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CaCl_2 准确称重 250 g, 混合均匀后放入铂坩埚中。将坩埚加热至 1 773 K, 通 Ar 气氛下 (99.999%, 0.5 L/min), 在马弗

炉中预熔 180 min, 以确保样品成分更加均匀。然后将坩埚中的炉渣进行水淬急冷, 保温结束后立即进行水淬, 维持其高温下的状态。然后将获得的淬火样品进行干燥并收集。通过 X 射线衍射 (XRD, D8ADVANCE A25, Bruker AXS, 德国), 使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) 对淬火样品进行检测, 测试方法在我们之前的研究中已有阐述^[15]。将淬火样品充分研磨至 200 目 (0.074 mm) 以下, 然后在测试角度 $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, 步幅为 0.2° , 步速为 $6^\circ/\text{min}$ 的条件下进行测试, 验证炉渣的非晶结构, 测试结果如图 1 所示。从 XRD 结果可以看出样品均无明显的特征峰, 表明预熔渣无固相析出, 均为成分均匀的非晶相结构。

表 1 渣样主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of slag sample %							
编号	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaCl ₂	C/S
1	29.82	25.97	7.41	14.33	22.47	0.00	1.15
2	29.52	25.71	7.34	14.19	22.24	1.00	1.15
3	29.22	25.45	7.26	14.04	22.03	2.00	1.15
4	28.93	25.19	7.19	13.90	21.79	3.00	1.15
5	28.03	24.41	6.97	13.47	21.12	6.00	1.15
6	26.84	23.37	6.67	12.90	20.22	10.00	1.15

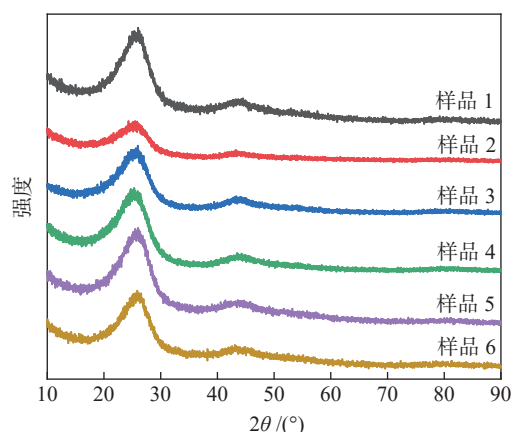


图 1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaCl}_2$ 渣 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaCl}_2$ slag

1.2 粘度测量

采用旋转圆柱体法对炉渣粘度进行测试, 试验装置为 RTW/10 型熔体物性测定仪, 如图 2 所示。试验装置主要由高温加热炉、扭矩传感器、控制柜和软件系统四部分组成。研究中加热元件为 U 型硅钼棒, 炉膛下部设有耐火材料底座。炉内采用铂铑 30-铂铑 6 双铂铑热电偶控温, 测量误差小

于±2 K。悬杆和铂探头悬挂在扭矩传感器下方, 电机带动探头旋转输出信号, 计算并记录粘度值。

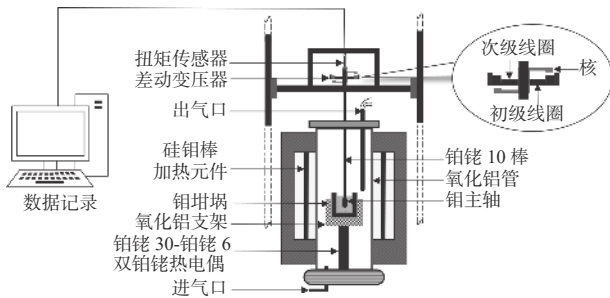


图 2 炉渣粘度测量试验装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental device for measuring slag viscosity

试验时将铂坩埚置于底座上部恒温区, 在通 Ar 气氛下, 以 5 K/min 的升温速率升温至 1 773 K, 然后保温 30 min, 使炉渣成分均匀并且稳定炉温。然后将铂铑慢慢浸入熔渣中, 使尖端距坩埚底部约 7 mm, 并以 100 r/min 的恒定速度旋转。考虑到粘度测量过程中氯的挥发, 粘度测量在固定温度下进行(每次测量温度差为 10 K, 冷却速率为 3 K/min)。在每次试验之前, 粘度计在室温下用标准蓖麻油校准。在每次粘度测量后, 将样品水淬急冷, 然后干燥并充分研磨, 通过 X 射线荧光光谱仪(XRF, S4 Explorer, Bruker AXS, 德国)进一步检测氯含量。实际粘度是固定温度下的平均粘度。然后重复上述操作, 直到与测量温度对应的炉渣粘度值达到约 3.5 Pa·s。

1.3 结构分析

傅里叶变换红外光谱 (FTIR, Nicolet 6 700, Thermo Fisher Scientific, USA) 用于定性分析淬火样品的结构。将 2.0 mg 淬火样品与 300 mg 溴化

钾 (KBr) 混合并压成薄膜。测试时, 淬火样品的波数范围记录在 400 ~ 4 000 cm⁻¹, 扫描时间和分辨率分别设置为 32 s 和 4 cm⁻¹。此外, 利用拉曼光谱对淬火样品的结构进行定量分析。在室温下, 使用激发波长为 532 nm 的半导体激光光源, 获取频率范围为 200 ~ 1 600 cm⁻¹ 的淬火样品的拉曼光谱。使用 PeakFit 软件对光谱进行反卷积, 根据高斯曲线最佳拟合的相对面积分数计算出桥氧的数量。

2 结果与讨论

2.1 炉渣粘度和熔化性温度分析

含氯高钛渣的氯含量、温度与粘度关系的三维曲面如图 3(a) 所示。所有渣样都有明显的转折点, 具有典型的短渣特征。根据曲面最低点的增加路径可得, 氯含量的加入降低了炉渣粘度。尽管炉渣渣系不同, 但结果与之前的研究一致。Wang Cui 等^[16]表明, 增加 CaCl₂ 含量会降低 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-CaCl₂ 渣系粘度。Lee Sunghee 等^[17]报道氯的加入降低了熔渣粘度, 因为氯可以破坏 NBO-M²⁺-NBO 键, 并形成 NBO-M²⁺-Cl 键, 从而导致熔体的硅氧四面体结构松弛。另一方面, 氯的增加可以降低熔体聚合度, 导致熔体结构更简单, 提高了熔渣的流动性。此外, 将粘度值对应的点投影到温度-氯含量平面上, 发现氯含量的增加显著降低了炉渣粘度, 并改善了低温下炉渣的流动性。由图 3(b) 可知, 1 673 K 的炉渣粘度小于 0.8 Pa·s, 说明炉渣在高温下仍能保持良好的流动性。此外, 炉渣中的氯含量随着粘度试验温度的降低而略有下降, 这是由于氯的挥发行为所致。氯含量越高, 挥发现象越明显。

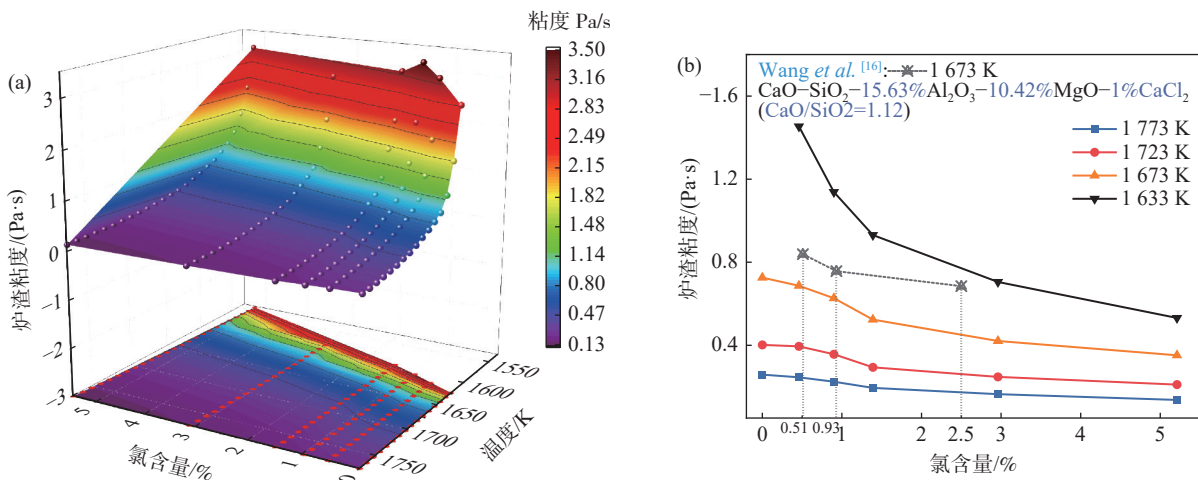


图 3 氯含量、温度对炉渣粘度的影响

Fig. 3 The effect of chlorine content and temperature on slag viscosity

熔化性温度常通过粘度-温度(η - T)曲线获得。做曲线的 45°切线,其横坐标即为炉渣熔化性温度。结合图 3(b),氯含量的加入对炉渣熔化性温度的影响结果见表 2。由表 2 可知,氯含量的增加降低了炉渣的熔化性温度。这与炉渣的粘度变化相一致。氯含量由 0 上升至 5.21%,炉渣的熔化性温度由 1 599 K 下降至 1 547 K。这表明氯含量的增加有效改善了炉渣的流动性。但随着氯含量的上升,熔化性温度下降速率也在逐渐减小。

2.2 粘流活化能分析

粘度的温度依赖性常通过阿伦尼乌斯方程表示,如式(1)所示。

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (1)$$

式(1)取对数获得等式(2)。

$$\ln\eta = \ln A + E_\eta \left(\frac{1}{RT}\right) \quad (2)$$

其中, η 为炉渣粘度(mPa·s); A 为指前因子; R 为气体常数 (8.314 J/(mol·K)); T 为热力学温度(K); E_η 为粘流活化能(kJ·mol⁻¹)。

粘性流动的表现活化能代表熔体流动需要克服的能量壁垒,这是熔渣的一个重要粘性特性,可以通过绘制粘度的自然对数和温度的倒数来评估。炉渣结构或流动单元的变化可以通过粘流活化能的变化来反映^[18],图 4 为在完全液态区域内随着氯含量的变化 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 的关系。可以看出 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 均具有良好的线性关系,线性相关系数均高于 0.99。表明炉渣和温度的关系服从阿伦尼乌斯方程。另外,表现活化能可以根据拟合线计算($R^2 > 0.99$)。拟合线的截距和斜率分别代表 $\ln A$ 和 E_η/R 。如表 2 所示,氯含量的加入降低了表现活化能,表明熔渣在流动过程中所需克服的能量壁垒降低。当氯含量从 0 增加到 5.21% 时,表现活化能值从 260.719 kJ/mol 显著降低到 231.819 kJ/mol,类似于图 3 所示炉渣粘度变化趋势。随着氯含量的增加,炉渣粘度降低,有利于提高渣的流动性。

2.3 红外光谱分析

熔体的粘度与结构密切相关。熔渣结构对粘度的影响可以通过 FTIR 光谱分析得到证实,如图 5 所示。众所周知,硅酸盐炉渣的 FTIR 光谱通常聚焦在 1 200 cm⁻¹ 到 400 cm⁻¹ 之间的波数区域内,大致可分为三个区域:1 200 ~ 800、800 ~ 600 cm⁻¹ 和 600 ~ 400 cm⁻¹,分别对应于 [SiO₄]⁻四面体的对称伸缩振

动、[AlO₄]⁻四面体的不对称伸缩振动和 [T-O-T] 键的弯曲震动^[19-20]。此外,[SiO₄]⁻四面体的伸缩振动弯曲大致可分为四种结构单元:[SiO₄]⁻单体(850 ~ 880 cm⁻¹)、[Si₂O₇]⁻二聚体(900 ~ 920 cm⁻¹),[SiO₃]⁻链(950 ~ 1 000 cm⁻¹),[Si₃O₉]⁻环状(~ 1 050 cm⁻¹)。Qⁿ 代表炉渣的聚合度,n 是硅酸盐四面体结构中桥接氧的数量。

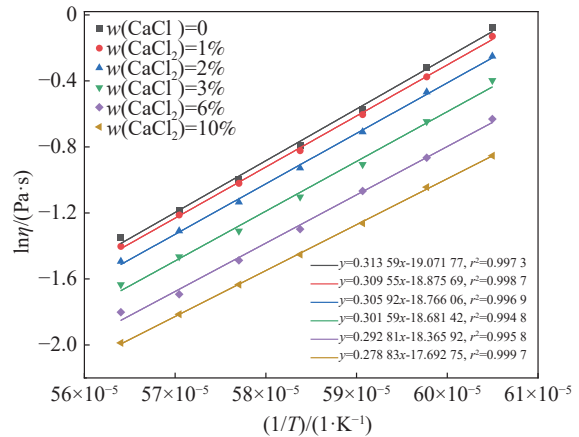


图 4 不同氯含量下熔渣粘度与温度的关系

Fig. 4 The relationship between slag viscosity and temperature with different chlorine contents

表 2 不同 Cl 含量对熔渣粘流活化能的影响

Table 2 The effect of different Cl content on activation energy of slag viscous flow

编号	氯含量/%	活化能 E_η /(kJ·mol ⁻¹)
1	0	260.719
2	0.49	257.360
3	0.90	254.341
4	1.39	250.742
5	2.96	243.442
6	5.21	231.819

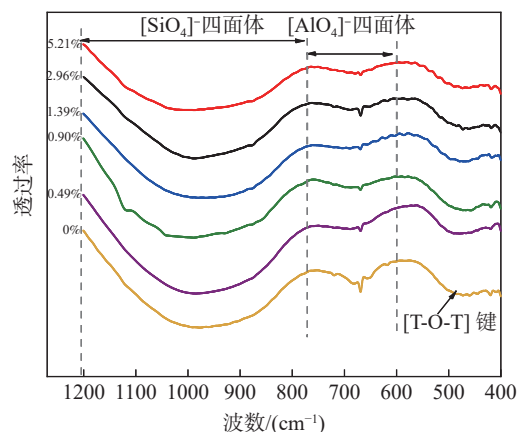


图 5 炉渣结构红外光谱分析结果

Fig. 5 Infrared spectrum analysis of slag structure

如图 5 所示, 随着氯含量的增加, 所有振动带的强度逐渐减弱, [SiO₄]⁻四面体对称伸缩带的槽深变浅, 其中心从 997 cm⁻¹ 逐渐减小到 970 cm⁻¹。[AlO₄]⁻四面体伸缩带没有变化, 这表明氯的存在使得硅氧四面体向低频段移动, 复杂的三维硅酸盐结构简单化, 简单结构单元数量增加。但对氧化铝四面体结构影响不大。换言之, 渣中的硅酸盐结构随着氯含量的增加而解聚, 这意味着氯起到了网络改性剂的作用。[SiO₄]⁻四面体的减少有四种可能的原因。首先, 基于电荷密度效应, 带电较低的离子更容易被带电较高的离子替换。由于氯离子的离子半径(0.181 nm)大于氧离子的半径(0.140 nm), 并且氧离子的电荷数大于氯离子的电荷数, 所以氯离子的电荷密度低于氧离子^[21-22]。因此, 氯离子很容易取代氧化硅-氧复合阴离子中的氧离子, 破坏熔体的复合 [SiO₄]⁻四面体网络结构, 使熔渣结构更简单, 降低熔体粘度。其次, 形成的 Si-Cl 键的键能低于 Si-O 键的键能, 导致熔体在转变过程中的稳定性减弱^[23]。此外, 取代的氧离子还可能破坏硅酸盐网络结构中剩余的 Si-

O 结构, 削弱炉渣结构的强度, 进一步降低渣的聚合度^[24]。第四, 氯离子比氧离子大很多, 氯离子的加入会使熔体体积变大, 使熔体结构更加开放和松散。此外, T-O-T 键的弯曲深度随着氯含量从 0 增加至 5.21% 而逐渐减弱, 这可能是 [SiO₄]⁻四面体和 [AlO₄]⁻四面体和含钛结构基团之间的连接被破坏, 导致渣粘度降低^[25]。

2.4 拉曼光谱分析

图 6(a)~(f) 为 600~1 100 cm⁻¹ 范围内不同氯含量的拉曼光谱反卷积结果。随着氯含量从 0 增加到 5.21%, Q² 单元显著下降。Q⁰ 和 Q¹ 单位的相对面积分数均增加。当氯含量达到 5.21% 时, Q¹ 成为含氯高炉钛渣中的主要单元。氯的加入可以替换“桥氧”Q⁰(与两个 Si 原子相连), 并打破现有的 Si-O 带。硅酸盐网络结构聚合可以通过氯的网络改性剂作用形成 Si-Cl 键而形成离散的结构单元, 该机制可以通过等式 (3)~(5)^[26] 来解释。氯离子进入硅氧四面体环状结构, 打断原有 Si-O 键, 生成了 [Si₂O₆Cl]⁵⁻二聚体结构和 [SiO₃Cl]³⁻单体结构。

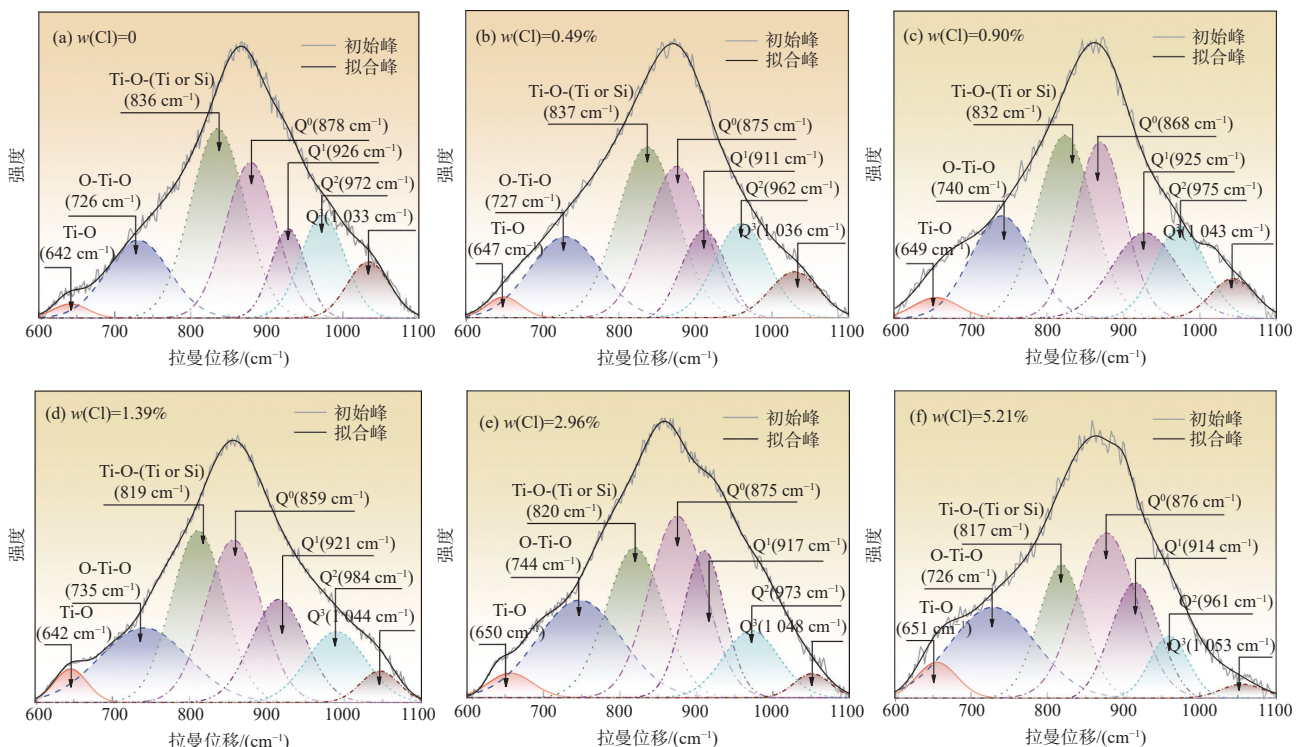


图 6 不同氯含量的拉曼光谱
Fig. 6 Raman spectra of the slags with different chlorine contents

使用拉曼光谱对熔渣的结构单元进行定量分析。对硅氧四面体结构的拉曼峰进行去卷积, 并使用 origin 软件^[27] 减去拉曼光谱背景。熔渣的光谱曲线

分为高频区 (800~1 200 cm⁻¹) 和低频区 (600~800 cm⁻¹)。使用高斯函数对原始拉曼光谱曲线进行反卷积, 通过拟合最小校正系数 R²>0.99 得到特征

峰。在之前的研究中,根据硅酸盐网络结构中的桥氧数,在 1 100 ~ 800 cm⁻¹ 范围内被反卷积成四个特征峰: Q⁰ ([SiO₄]⁴⁻, ~ 850 cm⁻¹), Q¹ ([Si₂O₇]⁶⁻, 910 ~ 930 cm⁻¹), Q² ([SiO₃]²⁻, ~ 980 cm⁻¹), Q³ ([Si₃O₉]⁶⁻, ~ 1 050 cm⁻¹)^[17]。熔体的聚合度用 Qⁿ 表示,其中 n 是桥氧的数目。根据 Mysen 等人的说法^[28],拉曼光谱带位于 600 ~ 650 cm⁻¹、~ 720 cm⁻¹ 和 820 ~ 850 cm⁻¹ 分别代表了 Ti-O、O-Ti-O 以及 Ti-O-(Ti 或 Si) 特征峰。

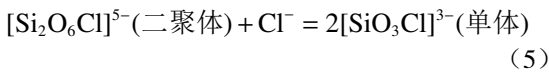
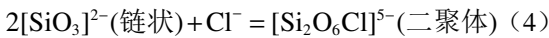
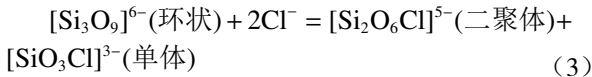


图 7 显示了含氯高钛渣的拉曼结构单元的相对面积分数。炉渣中氯含量的增加导致 Ti-O 带的拉伸振动和 O-Ti-O 带略有增加,而 Ti-O-(Si 或 Ti) 带的拉伸振动减小。

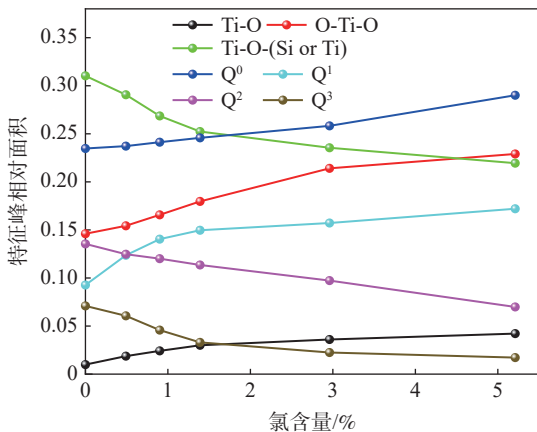


图 7 不同氯含量的 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂-CaCl₂ 渣各波段的相对面积分数

Fig. 7 Relative area fraction of each band of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂-Cl₂ slag with different chlorine content

同时,含氯高钛渣的粘度随着氯含量的增加而降低。这是因为氯的加入形成了 Si-Cl 键来取代更多的游离氧离子 (O²⁻),导致形成更多的 O-Ti-O 链

和 [TiO₄]⁴⁻ 单体。随着 O-Ti-O 或 Ti-O 的增加和 Ti-O-(Si 或 Ti) 键的减弱,炉渣的聚合度逐渐降低。

此外,不同氯含量下平均桥氧数的计算结果如图 8 所示。炉渣的平均桥氧数由硅酸盐结构中 Qⁿ 结构单元相对积分面积与其相应的桥氧数的乘积之和得到。从图 8 可以看出,随着氯含量从 0 增加到 5.21%,桥氧的平均数从 0.58 减少到 0.38。这意味着氯在解聚复杂的炉渣结构和降低聚合度中起重要作用,进而改善炉渣的流动性^[29]。

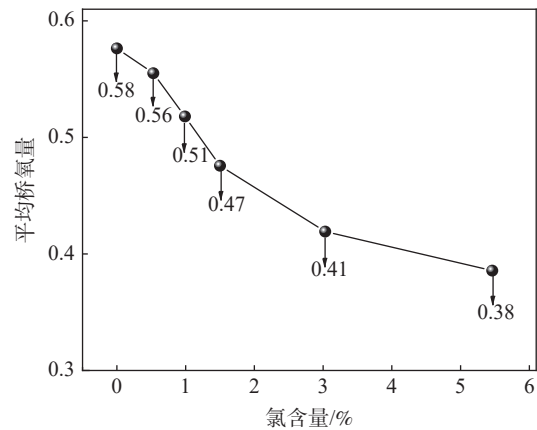


图 8 氯对桥氧平均数的影响
Fig. 8 The effect of chlorine on mean bridge oxygen

3 结论

1) 炉渣的粘度随着氯含量和温度的升高而逐渐降低。在低温下,氯含量的增加对降低炉渣粘度的作用更为显著。氯含量升高明显降低了炉渣熔化性温度,改善了炉渣流动性。

2) 炉渣粘流活化能随着氯含量和温度的升高而降低,与粘度的变化一致,渣中氯含量随温度降低而逐渐降低。随着氯含量的增加,炉渣高频段 [SiO₄]⁴⁻ 四面体振动带逐渐减弱,槽深变浅,其中心向低频段移动。

3) 随着氯含量的增加, Q² 和 Q³ 的相对摩尔分数数量以及 BO/Si 平均数量均下降, Ti-O 和 O-Ti-O 振动带伸缩震动逐渐增强,氯可以简化炉渣结构,减少炉渣的聚合度。

参考文献

[1] Ou Yang, Sun Yongsheng, Yu Jianwen, *et al.* Research status and development prospect of utilization of vanadium- titanium magnetite[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2021, 33(4): 267-278. (欧杨, 孙永升, 余建文, 等. 钒钛磁铁矿加工利用研究现状及发展趋势[J]. *钢铁研究学报*, 2021, 33(4): 267-278.)

[2] Yan Zhiming, Lü Xuewei, He Wenchao, *et al.* Effect of TiO₂ on the liquid zone and apparent viscosity of SiO₂-CaO-8%MgO-14%Al₂O₃ system[J]. *ISIJ Int*, 2017, 57(1): 31-36.

- [3] Pang Zhengde, Lü Xuewei, Jiang Yuyang, *et al.* Blast furnace ironmaking process with super-high TiO₂ in the slag: Viscosity and melting properties of the slag[J]. *Metall Mater Trans B*, 2019, 51(2): 722–731.
- [4] Zhang Xu, Zhang Jianliang, Hu Zhengwen, *et al.* Effect of CaCl₂ on RDI and RI of sinter[J]. *J Iron Steel Res Int*, 2010, 17(11): 7–12.
- [5] Okeda M, Hasegawa M, Iwase M. Solubilities of chlorine in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags: Correlation between sulfide and chloride capacities[J]. *Metall Mater Trans B*, 2010, 42(2): 281–290.
- [6] Shankar Amitabh, Mårten Görnerup, Lahiri A K, *et al.* Experimental investigation of the viscosities in CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ slags[J]. *Metall Mater Trans B*, 2007, 38(6): 911–915.
- [7] Liu Wenguo, Qin Jianghao, Xing Xiangdong, *et al.* Viscosity and structure evolution of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-BaO slag with the CaO/SiO₂ mass ratio of 0.9[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(23): 33483–33489.
- [8] Wang Zhanjun, Il Sohn. Effect of substituting CaO with BaO on the viscosity and structure of CaO - BaO - SiO₂ - MgO - Al₂O₃ slags[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(9): 4285–4296.
- [9] Jiao Kexin, Zhang Jianliang, Wang Zhiyu, *et al.* Effect of TiO₂ and FeO on the viscosity and structure of blast furnace primary slags[J]. *Steel Res Int*, 2017, 88(5): 1600296.
- [10] Fan Xiaoyue, Zhang Jianliang, Jiao Kexin, *et al.* Influence of B₂O₃ on viscosity and structure of low MgO slag containing titanium[J]. *Metall Res Technol*, 2018, 115(3): 313.
- [11] Ren Shan, Zhang Jianliang, Wu Liushun, *et al.* Influence of B₂O₃ on viscosity of high Ti-bearing blast furnace slag[J]. *ISIJ Int*, 2012, 52(6): 984–991.
- [12] Wang Wanlin, Dai Shifan, Zhou Lejun, *et al.* Viscosity and structure of MgO-SiO₂-based slag melt with varying B₂O₃ content[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(3): 3631–3636.
- [13] Lin Yinhe, Zhang Liqiang, Huang Xiaoli. Influence of CaF₂ on the apparent viscosity of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ slags[J]. *Metall Res Technol*, 2017, 114(6): 606.
- [14] Chang Zhiyu, Jiao Kexin, Zhang Jianliang, *et al.* Effect of TiO₂ and MnO on viscosity of blast furnace slag and thermodynamic analysis[J]. *ISIJ Int*, 2018, 58(12): 2173–2179.
- [15] Zheng Jianlu, Xing Xiangdong, Pang Zhuogang, *et al.* Effect of Na₂CO₃, HF, and CO₂ treatment on the regeneration of exhausted activated carbon used in sintering flue gas[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(39): 25762–25771.
- [16] Wang Cui, Zhang Jianliang, Zhang Heshun, *et al.* Effect of chlorine on the viscosities and structures of blast furnace slags[J]. *Ironmak. Steelmak.*, 2016, 43(10): 769–774.
- [17] Lee Sunghee, Dong Joon Min. Anionic effect of chloride, fluoride, and sulfide ions on the viscosity of slag melt[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(6): 2543–2552.
- [18] Zhang Guohua, Chou Kuochen, Zhang Jianliang. Influence of TiO₂ on viscosity of aluminosilicate melts[J]. *Ironmak. Steelmak.*, 2013, 41(1): 47–50.
- [19] Long Minghua, Zhang Dongsheng, Xiao Yangwu, *et al.* Effect of MgO/Al₂O₃ ratio on fluidity and structure of blast furnace slag[J]. *Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science)*, 2015, 29(7): 49–53.
(龙明华, 张东升, 肖扬武, 等. MgO/Al₂O₃比值对高炉渣流动性 and 结构的影响[J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2015, 29(7): 49–53.)
- [20] Ge Zefeng, Kong Lingxue, Bai Jin, *et al.* Effect of CaO/Fe₂O₃ ratio on slag viscosity behavior under entrained flow gasification conditions[J]. *Fuel*, 2019, 258(2): 231–236.
- [21] Xie Feng, Lu Diankun, Yang Hongying, *et al.* Solvent extraction of silver and gold from alkaline cyanide solution with LIX 7950[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2013, 35(4): 229–238.
- [22] Sutradhar Dipankar, Asit K Chandra, Cl halogen bonding. Nature and effect of substituent at electron donor Cl atom[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(2): 554–563.
- [23] Hu Kai, Lü Xuewei, Li Shengping, *et al.* Viscosity of TiO₂-FeO-Ti₂O₃-SiO₂-MgO-CaO-Al₂O₃ for high-titania slag smelting process[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2018, 49: 1963–1973.
- [24] Zheng Kai, Zhang Zuotai, Liu Lili, *et al.* Investigation of the viscosity and structural properties of CaO-SiO₂-TiO₂ slags[J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2014, 45(4): 1389–1397.
- [25] Pang Zhuogang, Xing Xiangdong, Zheng Jianlu, *et al.* The effect of TiO₂ on the thermal stability and structure of high acidity slag for mineral wool production[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 571: 121071.
- [26] Joo Hyun Park, Dong Joon Min, Hyo Seok Song. The effect of CaF₂ on the viscosities and structures of CaO-SiO₂(-MgO)-CaF₂ slags[J]. *Metall Mater Trans B*, 2002, 33(4): 723–729.
- [27] Xing Xiangdong, Pang Zhuogang, Mo Chuan, *et al.* Effect of MgO and BaO on viscosity and structure of blast furnace slag[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 530: 119801.
- [28] Bjoern O Mysen, Frederick J Ryerson, David Virgo. The influence of TiO₂ on the structure and derivative properties of silicate melts[J]. *Am Mineral*, 1980, 65(11-12): 1150–1165.
- [29] Chen Ziwei, Wang Hao, Sun Yongqi, *et al.* Insight into the relationship between viscosity and structure of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ molten slags[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2019, 50(6): 2930–2941.