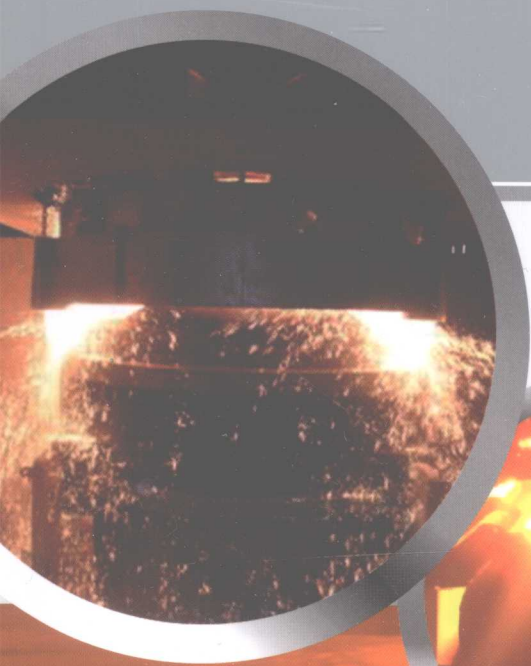


»» 高等学校教材 ««

铁水预处理

TIESHUI YUCHULI

◎ 程常桂 马国军 编



化学工业出版社

高等学校教材

铁水预处理

程常桂 马国军 编



化学工业出版社

· 北京 ·

铁水预处理工序介于炼铁和炼钢工序之间,对改进转炉操作指标、提高钢的质量有着十分重要的作用,是目前冶金企业大力发展的一项重要技术。本书从技术基础、冶金原理及工艺方法等角度介绍了铁水预处理技术。全书共分7章,包括绪论、铁水预处理的热力学、铁水预处理的动力学、铁水预处理的方法和设备、典型铁水预处理工艺、铁水预处理模型控制技术及铁水预处理用耐火材料。本书力求系统、精练、实用,从理论和实践结合的角度来阐明铁水预处理的原理、方法、设备、工艺特点等内容。

本书可作为高等院校冶金工程专业和相关专业学生的教材或参考书,亦可供钢铁企业和科研院所从事钢铁冶金生产的工程技术人员及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

铁水预处理/程常桂,马国军编. —北京:化学工业出版社,2009.7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-05591-0

I. 铁… II. ①程…②马… III. 铁水-前处理-高等学校-教材 IV. TF769

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第074310号

责任编辑:彭喜英

文字编辑:余纪军

责任校对:顾淑云

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张8½ 字数206千字 2009年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:24.00元

版权所有 违者必究

前 言

铁水预处理技术始于铁水炉外脱硫，最早可追溯至 19 世纪后期，在 20 世纪 60~70 年代得到迅速发展，现在已经广泛地应用于各国，用于提高铁水质量。铁水预处理工艺对现代钢厂尤为重要，已经从最初为满足冶炼低硫或极低硫钢种的需求，发展成为完善和优化整个钢铁生产工艺流程的不可缺少的工艺环节，是钢铁企业实现炼钢生产“高效、高质、低成本、节能、环保”目标的一个重要技术支撑。随着我国钢铁产量持续增长，市场竞争将愈演愈烈，提高钢铁产品的高附加值仍是企业可持续发展的重要途径，企业选择合适的铁水预处理技术是其作为提高产品质量及市场竞争力的重要手段。

铁水预处理技术的核心是工艺、熔剂和设备，合适的预处理技术应该是处理成本低，处理效果好，操作简单的技术。掌握各种不同铁水预处理熔剂参与化学反应的热力学和动力学特征，对比分析各种处理方法和设备的优缺点，有助于冶金工作者开发出新工艺、新流程和新方法，开发出新型无害化铁水预处理熔剂和高效装置。因此，为适应铁水预处理技术的发展趋势，满足本科教学和专业技术人员的需要，作者在多年讲授铁水预处理课程资料和科研成果基础上，参考近年来国内外的文献资料，编写了本书。

本书力求系统、精练、实用，从理论和实践结合的角度来阐明铁水预处理的原理、方法、设备、工艺特点及过程控制等内容。通过学习，能够使冶金工程专业学生对铁水预处理技术有一个比较全面的了解和认识，并会从设备、工艺等角度分析不同预处理技术的特点，掌握解决实际问题的能力。

本书由武汉科技大学钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室程常桂和马国军编写。程常桂编写第 1~6 章，马国军编写第 7 章，全书由程常桂汇总定稿。编写过程中，武汉科技大学教务处和材料与冶金学院给予了大力支持。

特别感谢武汉科技大学钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室于学斌教授和李光强教授，他们对本书编写给予了热情的鼓励并提供了一些宝贵的资料。编者所带的研究生帅静、车芳、余乐、苏伟厚为本书的插图绘制、文字校对等方面付出了辛勤劳动，编者对他们的无私帮助表示感谢。

限于编者水平有限，书中难免有不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

2009 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论	1	2.4 铁水同时脱磷脱硫的热力学	38
1.1 铁水预处理的发展基础	1	2.4.1 铁水同时脱磷脱硫的热力学 条件	39
1.1.1 铁水预脱硫的发展基础	1	2.4.2 同时脱磷脱硫熔剂及处理效果	40
1.1.2 铁水预脱磷的发展基础	3	复习思考题	42
1.1.3 铁水预脱硅的发展基础	4	第 3 章 铁水预处理的动力学	44
1.2 铁水预处理发展概况	5	3.1 铁水脱硫动力学	44
1.2.1 国内外铁水预脱硫发展概况	5	3.1.1 铁水喷粉脱硫的反应过程	44
1.2.2 国内外铁水预脱磷发展概况	6	3.1.2 喷吹法脱硫剂颗粒进入铁水的 条件	45
1.2.3 铁水预脱硅发展概况	7	3.1.3 脱硫剂颗粒在铁液中的上浮 速度	45
1.3 铁水预处理的经济指标	7	3.1.4 不同脱硫剂在铁水内的停留 时间	46
1.3.1 脱硫效率 (η_s)	7	3.1.5 喷粉工艺参数对脱硫的影响	47
1.3.2 脱硫剂效率 (K_S)	7	3.1.6 CaC_2 脱硫的动力学	50
1.3.3 脱硫剂的反应率 (η_m)	8	3.1.7 镁脱硫的动力学	52
复习思考题	8	3.1.8 镁粉和 CaC_2 混合喷吹脱硫的动 力学	53
第 2 章 铁水预处理的热力学	9	3.1.9 CaO 脱硫的动力学	54
2.1 铁水脱硫的热力学	9	3.1.10 Mg/CaO 喷粉脱硫动力学	57
2.1.1 铁水脱硫剂的种类	9	3.1.11 渣中 FeO 和铁水中 Si 对 CaO 基 脱硫剂脱硫动力学的影响	58
2.1.2 复合脱硫剂中添加剂的作用	13	3.2 铁水脱磷的动力学	60
2.1.3 脱硫剂的反应特点	14	3.2.1 铁水预脱磷的反应步骤	60
2.1.4 常用脱硫剂的利用率和效率	20	3.2.2 CaO 喷粉脱磷预处理过程的反应 速率	60
2.1.5 不同脱硫剂的脱硫经济效益	24	3.2.3 影响铁水脱磷效率的因素	62
2.2 铁水预脱硅的热力学	24	3.3 铁水脱硅的动力学	65
2.2.1 铁水的最佳含硅量	25	复习思考题	65
2.2.2 脱硅剂的种类	25	第 4 章 铁水预处理的方法及设备	67
2.2.3 脱硅剂脱硅的反应	25	4.1 铁水预处理方法的分类	67
2.2.4 影响铁水脱硅效率的因素	26	4.2 铺撒法	67
2.2.5 脱硅过程中的泡沫渣现象	29	4.3 摇动法	67
2.3 铁水脱磷热力学	31		
2.3.1 铁水预脱磷的基本冶金条件	31		
2.3.2 脱磷剂的构成	32		
2.3.3 常用的脱磷剂体系	32		
2.3.4 影响铁水脱磷效果的主要因素	34		
2.3.5 无氟脱磷渣的研究	38		

4.4 机械搅拌法	68	比较	90
4.4.1 DO法	68	5.2 典型铁水预脱磷工艺	93
4.4.2 莱茵法	68	5.2.1 鱼雷罐喷粉脱磷工艺	93
4.4.3 KR搅拌法	69	5.2.2 转炉双联工艺	93
4.4.4 赫歇法	72	5.3 铁水预脱硅工艺	95
4.4.5 NP法	72	5.3.1 高炉出铁场铁水预脱硅工艺	96
4.5 吹气搅拌法	73	5.3.2 混铁车内铁水预脱硅技术	96
4.6 喷射法	73	复习思考题	97
4.6.1 喷射法的分类	73	第6章 铁水预处理模型控制技术	98
4.6.2 喷射原理	76	6.1 铁水预处理控制模型的种类及参数	98
4.6.3 喷射法的设备	77	6.2 机理控制模型	98
4.6.4 喷粉罐	77	6.2.1 鱼雷罐内铁水脱硫温降机理控制 模型	99
4.7 钟罩加入法	79	6.2.2 铁水喷镁脱硫机理模型	100
4.8 喂丝法	79	6.3 铁水预处理经验控制模型	102
4.9 铁水沟连续处理法	79	6.3.1 模型建立基本思路	102
4.9.1 铁水沟连续处理法的分类及 优点	79	6.3.2 多元线性回归方程的建立	103
4.9.2 铁水沟喷粉脱硫与铁水灌喷粉脱 硫的比较	79	6.3.3 利用回归方程进行预测	105
4.9.3 铁水沟喷粉脱硫与人工投入式脱 硫比较	79	6.3.4 经验模型控制效果分析	105
4.10 H炉法	80	6.4 铁水预处理的自适应控制模型	106
4.11 铁水预处理扒渣方法及设备	80	6.4.1 自适应控制模型的种类	106
4.11.1 撇渣	80	6.4.2 BP神经网络模型	107
4.11.2 扒渣机扒渣	80	6.4.3 RBF神经网络模型	109
4.11.3 扒渣机+稀渣剂进行扒渣	81	6.4.4 小波神经网络模型	111
4.11.4 扒渣机+黏渣剂(或聚渣剂) 进行扒渣	81	复习思考题	111
4.11.5 扒渣机+吹气进行扒渣	82	第7章 铁水预处理用耐火材料	112
4.11.6 真空吸引除渣装置除渣	82	7.1 铁水预处理用耐火材料及其发展过程	112
4.11.7 回转式高效铁水捞渣机捞渣	83	7.2 对铁水预处理用耐火材料的要求	114
4.12 铁水预处理容器的选择	84	7.3 铁水预处理用耐火材料中耐火原料 的作用	115
复习思考题	85	7.4 各种处理剂对耐火材料的影响	116
第5章 典型铁水预处理工艺	86	7.4.1 脱硅处理剂对耐火材料的影响	118
5.1 典型铁水预脱硫工艺	86	7.4.2 脱磷剂对耐火材料的影响	119
5.1.1 铁水包单吹颗粒镁脱硫工艺	86	7.4.3 脱磷剂对耐火材料的影响	121
5.1.2 铁水包镁基复合喷吹脱硫 工艺	87	7.5 铁水预处理用耐火材料的应用	123
5.1.3 铁水罐KR脱硫工艺	88	7.5.1 铁水罐用耐火材料	123
5.1.4 TDS法铁水脱硫工艺	89	7.5.2 混铁车内衬用耐火材料	124
5.1.5 KR法和喷吹法两种预脱硫工艺的 比较	90	复习思考题	126
		参考文献	127

第 1 章 绪 论

铁水预处理是指铁水进入炼钢炉之前,为脱硫、脱硅、脱磷而进行的处理过程。除上述普通铁水预处理外,还有特殊铁水预处理,如脱铬、脱锰以及针对铁水含有特殊元素提纯精炼或资源综合利用而进行的提钒、提铌、提钨等预处理过程。

铁水预处理技术的基本目标就是将进入转炉的铁水中的 $[S]$ 、 $[P]$ 含量脱至成品钢种水平,达到转炉冶炼后获得低磷、低硫钢水,然后通过炉外精炼获得超纯净度的钢液,也只有这样才能发挥出铁水预处理技术的作用和经济效益。

实际生产过程中,铁水预处理分为深脱和浅脱。一般来说,炼钢用的铁水在预处理前, $[S]$ 为 $0.02\% \sim 0.07\%$, $[P]$ 为 $0.08\% \sim 0.20\%$, $[Si]$ 含量为 $0.30\% \sim 1.25\%$ 。对脱硫而言,深脱后的铁水硫含量为: $[S] \leq 0.005\%$,最好时可达 $[S] \leq 0.002\%$;浅脱硫后为: $[S] \leq 0.010\%$ 。对脱磷而言,深脱后的磷含量为: $[P] \leq 0.01\%$,浅脱后的磷含量一般为 $[P] \leq 0.05\%$ 。脱硅主要是满足脱磷的要求,铁水预处理之后,硅的含量为: $0.10\% \sim 0.15\%$ 。一般钢种采用浅脱,优质钢则采用深脱的处理方式。

铁水预处理对改进转炉操作指标及提高钢的质量有着十分重要的作用。随着工业技术的发展,到 20 世纪 80 年代,近海石油的开采、汽车工业和大型建筑工程对钢材质量特别是钢中磷、硫含量的要求越来越苛刻,使得以铁水预处理为基础的“高炉炼铁-铁水预处理(脱硅、脱磷、脱硫,俗称三脱)-转炉少渣炼钢(脱碳升温)-钢水炉外精炼(去气体、去夹杂、脱硫)-连铸”的钢铁冶金优化工艺得以形成。

经过近几十年的发展,铁水预处理工艺已成为完善和优化整个钢铁生产工艺流程、确保节能降耗、达到优质高效目标的不可缺少的工艺环节,是大批量生产高纯净钢,降低普碳钢生产成本,实现转炉少渣吹炼的关键性技术,已成为生产低磷、低硫优质钢、纯净钢必不可少的经济工序。随着对钢材的超纯度、高强度、长寿命、良好的低温韧性、冷成型性和焊接性能的更高要求,钢材的纯度、均匀度和晶粒细化度进一步提高,铁水预处理已向深度脱硫、深度脱磷方向发展。

目前,国外钢厂一般均采用 100% 铁水脱硫预处理,先进的产钢国家,如日本,铁水“三脱”(脱 Si、P、S) 预处理比已超过 90%。我国宝钢已实现全量铁水预脱硫处理,武钢、本钢等大型企业的铁水预处理比高于 80%,但总体来看,我国铁水预处理比还不高。为进一步提高钢材质量,我国十一五规划要求铁水脱硫比 $\geq 60\%$ 。

1.1 铁水预处理的发展基础

1.1.1 铁水预脱硫的发展基础

1.1.1.1 铁水预脱硫的意义

硫除了在易切削钢中能起到积极作用外,作为有害元素必须在冶炼过程中去除。为得到表面质量高的连铸坯,避免铸坯产生内部裂纹,要求普通钢中的含硫量小于 0.02% ;为了使结构钢具有均匀的力学性能,减少各向异性,要求钢中的硫含量小于 0.01% ;为了使石

油和天然气输送管道、石油精炼设备用钢、海上采油平台用钢、低温用钢、厚船板钢和航空用钢等具有抗氢致裂纹性能、更均匀的力学性能和更高的冲击韧性，硅钢具有良好的导磁性，薄板钢具有优良的深冲击性能等，要求钢中的硫含量小于 0.005%（甚至小于 0.002%~0.001%）。靠传统的高炉、转炉脱硫已难以满足用户对钢的含硫量日趋严格的要求。

要求以低硫含量钢水为条件的连铸技术的迅速发展，使得目前大多数钢种都要求平均含硫量在 0.015% 以下，对某些超纯净钢硫的含量要求降到 0.001%。传统的高炉-转炉工艺难以满足连铸工艺发展的需要。

高炉脱硫比转炉脱硫容易，但高炉脱硫必须提高渣碱度，从而增加焦比，同时因低硫原料的日益匮乏及价格的不利变化，使得高炉脱硫在经济上的优势荡然无存。转炉炼钢过程是个氧化过程，转炉由于炉内冶炼过程热力学条件的制约，脱硫率低，一般仅为 30% 左右。为适当放宽高炉生产的铁水硫含量和转炉的少渣吹炼，给高炉减轻负担，降低焦比，减少渣量，提高生产能力、降低钢铁生产的综合成本，需要采用铁水预处理工序。

由于已有的低硫原料和燃料的来源会逐渐减少，铁水中的硫含量可能要相应提高，为此，铁水预脱硫处理就显得格外重要，这也使炉外脱硫工艺得到迅速发展。

1.1.1.2 铁水预脱硫的技术优势

为保证钢的质量，必须在炉外对铁水进行脱硫预处理。铁水炉外脱硫工艺在经济上和技术上是合理的和可行的，主要原因在于以下几方面。

(1) 铁水中含有大量的硅、碳和锰等还原性好的元素，因此在使用不同类型的脱硫剂，特别是强脱硫剂，如钙、镁、稀土等金属及其合金时，不会发生大量的烧损，以致影响脱硫反应进行。

(2) 铁水中的碳、硅等元素能大大提高硫在铁水中的活度系数，致使硫较容易脱到低水平。铁水中的氧含量较低，硫的分配系数相应有所提高，有利于脱硫。铁水处理温度较低，对处理装置的寿命有益。

(3) 铁水炉外脱硫可以在鱼雷罐、铁水罐中进行，也可以在铁水沟中进行，这样可减少投资。

(4) 在铁水预脱硫的过程中铁水成分的变化，比炼钢和钢水处理中钢水成分的变化对最终钢种影响小。

(5) 铁水硫含量可以降低到超低含量，有利于转炉冶炼优质钢和合金钢，扩大冶炼品种，生产出具有高附加值的优质钢材。

(6) 能保证炼钢吃精料，降低转炉炼钢生产成本，提高生产率；蒂森公司研究表明，在铁水含硫量为 0.06% 和钢中含硫量为 0.018% 的条件下，如果将铁水中的含硫量从 0.025% 降低到 0.017%，可以使转炉炉渣碱度从 4 降到 3，石灰的消耗量减少 20kg/t 铁，渣量减少 25kg/t 铁，铁的收得率提高 0.6%。

(7) 解放高炉生产能力，高炉脱硫负担减轻，可降低炉渣碱度，减少渣量，减轻碱金属的危害，有利于冶炼低硅铁，使高炉稳定顺行，降低焦比，提高作业率，高炉每降低铁水中 0.001% 的含硫量，需增加焦比 2~3kg/t 铁；而进行炉外脱硫，可以降低焦比 30~40kg/t 铁，产量提高 5%~8%。

(8) 可以有效地提高铁、钢、材系统的综合效益。硫、磷是决定连铸坯质量的关键因素，铁水预处理是目前实现全连铸、近终形连铸连轧和热装热送新工艺的最经济、最可靠的

技术保障。

1.1.2 铁水预脱磷的发展基础

1.1.2.1 铁水预脱磷的意义

磷是绝大多数钢种中的有害元素，容易在晶界偏析，造成钢材“冷脆”，显著降低钢材的冲击韧性，因此，脱磷问题在钢铁冶炼中占有重要的地位。一般钢种都要求尽量降低磷含量。为了降低氧气转炉钢的生产成本、减轻转炉的冶金负荷、解决含磷转炉渣的存放问题，减少渣量，转炉炼钢工艺逐渐向少渣、无渣冶炼的方向发展，希望最后能够开发一种使转炉成为单一脱碳炉的工艺流程。对于少渣炼钢工艺，要求铁水磷含量小于0.015%。

随着连铸比和炉外精炼比的增加，需要提高出钢温度而使转炉吹炼过程脱磷负荷增大，采用铁水预处理脱磷可以解决这个问题。

铁水预脱磷可以解决低磷钢 $[P] < 0.01\%$ 和极低磷钢 $[P] < 0.005\%$ 的限制。以满足低温用钢、海洋用钢、抗氢致裂纹钢和部分厚板用钢等冶炼工艺的需要，在这些钢种中，除了要求极低的硫含量以外，也要求钢中的磷含量小于0.01%或0.005%。对于高级优质钢、不锈钢和高级合金钢需求量也日益增加，铁水预脱磷可以满足这一需要。因为单纯依靠转炉脱磷，要达到超低磷的水平非常困难。

为了转炉渣的回收利用，从节能和环保的角度考虑，希望将钢渣全部回收利用。在转炉内脱磷，金属中的磷大部分进入钢渣，这样的钢渣如果返回高炉，势必造成金属中的磷含量越来越高，而实现铁水预处理脱磷可以解决这个问题。

冶金资源的可持续利用和改善炼钢工艺也需要大力发展铁水预脱磷工艺。我国有相当一部分含磷较高的铁矿，开展铁水炉外喷粉脱磷更具有特殊意义。随着高磷矿的开发利用，生铁中的磷含量有升高的趋势。而在高炉生产条件下，磷酸盐中的磷几乎全部被还原进入金属；炼铁操作对金属中的磷含量不能作任何控制，生铁磷含量完全取决于所用原料的磷含量。这些因素要求充分发展和应用铁水脱磷预处理技术。

1.1.2.2 铁水预脱磷的技术优势

炼钢脱磷通常采用氧化法工艺，出钢时由于脱氧往往会造成回磷，因此，稳定生产 $[P] \leq 0.015\%$ 的低磷钢，对低碳钢冶炼是比较困难的。生产中、高碳钢时，由于钢水氧化性弱，在转炉内很难实现有效脱磷。采用铁水预脱磷工艺则可以克服上述问题，实现高碳、低磷出钢或低碳、超低磷出钢。与传统转炉脱磷工艺相比，铁水预脱磷工艺具有以下技术优势。

(1) 低温碳饱和的铁水的脱磷，从热力学上来分析，比之于钢水脱磷，不但低温条件对脱磷有利，而且碳饱和也是有利的脱磷的条件。根据理论计算，由于碳、磷在铁水中的相互作用，碳使磷的活度增加，增加了碳饱和铁水的脱磷的可能性。

(2) 利用喷粉冶金技术更容易实现连续可控地供料，可以加大渣-金间接接触面积，加快传输反应，防止烟尘损失，充分发挥粉剂脱磷能力，使脱磷更有效。

(3) 能保证炼钢吃精料，降低转炉炼钢的生产成本；提高生产效率，节约炼钢能耗；可有效地提高铁、钢、材系统的综合经济效益；因此，铁水炉外喷粉脱磷工艺较转炉脱磷更为经济。

(4) 锰的氧化损失很小；金属中氮含量不高；含磷的夹杂物很少。

(5) 铁水磷含量可以降到超低含量，有利于转炉冶炼优质钢和合金钢，有利于钢铁产品

升级换代，生产出具有高附加值的优质钢材。

(6) 采用该项技术可以连续经济地实现深脱磷、为企业增加新品种和提高产品质量准备了条件；而且可减轻转炉炼钢生产的负荷，有利于连铸生产顺利进行，这无疑优化了企业的生产工艺结构、增强了自身竞争能力。

(7) 采用铁水炉外喷粉脱磷降低钢中含磷量，对其成型性能、力学性能、加工性能等都有明显的改善，可以给化工设备、远洋轮船、海上采油平台、输油（气）管等提供大量的高级优质钢材。

(8) 由于我国原料条件较差，采用铁水炉外喷粉脱磷是优化现有工艺流程和提高经济效益的一项重要措施。

1.1.3 铁水预脱硅的发展基础

1.1.3.1 铁水预脱硅的意义

铁水预脱硅是随着生产高纯净钢而发展起来的。在钢铁生产蒸蒸日上时，铁水中的硅是一种很重要的热源，可增加废钢比，这样每吨铁水就可以生产尽可能多的粗钢。但受第二次石油危机及随后长时间市场经济萧条的影响，追求低成本高品质的钢铁产品，不得不为了脱磷而先脱硅。因为，所有的铁水预处理脱磷试验都表明，铁水中的硅含量高的时候，会使脱磷剂消耗增加，脱磷率下降；降低脱磷前的铁水硅含量，可极大提高脱磷用石灰利用率，有可能把炼钢过程的总渣量降低到极限。为此，应在脱磷处理前有一道预脱硅处理工序。

在普通的 LD 转炉炼钢工艺中，因铁水中的 $[\text{Si}]$ 很容易被氧气或氧化铁渣除去，脱硅本身几乎不需要消耗任何熔剂，但由于铁水硅含量高，将产生大量的 SiO_2 ，与此相应，必须用大量的熔剂来获得足够高的碱度，以满足有效脱磷的需要。于是，开发了铁水脱硅的方法和少渣炼钢工艺，采用的结果是使熔剂（主要是石灰）和渣量大幅度降低，转炉炼钢工艺也进一步稳定。

另一方面，虽然转炉本身已经取得了明显的技术进步，但仅仅靠转炉来满足高质量和低成本的要求，显然是不可能的。这就要求将转炉的功能加以分散，将其某些功能（如脱磷、脱硫）转移到转炉以外，如铁水预处理工艺、钢包炉外精炼工艺。这也是当前铁水预处理脱硅工艺得以发展的一个重要原因，使得以铁水脱硅为中心的全面铁水预处理技术迅速发展，这对开发新钢种、冶炼纯净钢、提高转炉生产能力、降低成本具有重要意义。

1.1.3.2 铁水预脱硅的技术优势

相对于炼钢过程中的脱硅而言，铁水预脱硅处理的主要技术优势体现在以下几点。

(1) 减少转炉渣量。

(2) 为铁水炉外脱磷创造有利条件。日本的有关研究表明，为了化渣和保障出钢温度，转炉冶炼过程中有 0.3% 的 Si 就足够了。超出的 Si 含量则是有害的，会导致转炉技术经济指标的恶化。此外，为了提高脱磷效率，一般要求铁水中的 $[\text{Si}] \leq 0.15\%$ 。因此，各国均大力开发铁水预脱硅技术。

(3) 研究表明，进行预处理脱磷必然先脱硅，碳也会有一定程度的降低。这样虽然会造成热量减少，但由于可以少渣炼钢，用于化渣的热量也减少，两者几乎可以相抵。少渣炼钢可以多回收锰，降低铁损，主要的造渣料大幅度降低。

(4) 铁水预脱硅有利于钒渣品位的提高。这种影响主要在于：Si 对钒氧化的抑制；Si 氧化成渣对钒渣的“稀释”；Si 氧化放热使提钒所需的低温熔池环境时间缩短；铁水 Si 偏高

($\geq 0.15\%$) 时, 渣态过稀, 使出钢过程中钒渣的流失增加。

1.2 铁水预处理发展概况

1.2.1 国内外铁水预脱硫发展概况

铁水预处理工艺始于铁水炉外脱硫, 作为避免出现号外铁的补救措施而用于生产。1877年英国伊顿 (A. E. Eaton) 和贝克用苏打在高炉铁水沟铺撒脱硫, 以处理不合格生铁。

20世纪初, 人们主要致力于炼钢工艺的开拓和改进, 铁水预处理技术发展曾一度迟缓。1927年, 美国拜尔斯公司在化铁炉铁水罐中加苏打脱硫。1947年, 瑞典人卡林用石灰粉在卧式回转炉中脱硫。1959年瑞典人 Eketop 和 Kaling 在 3t 摇包上用 CaC_2 脱硫。这些工艺方法因效率差、温降大、炉衬寿命低等原因多被淘汰, 但对脱硫剂的选择和使用积累了初步经验。

20世纪60年代, 随着炼钢工艺的不断完善和材料工业对钢铁产品质量的严格要求, 铁水预处理得到了迅速发展, 1962年, 日本钢管公司和住友公司用机械搅拌法 (KR法) 脱硫。1968年, 德国蒂森公司用 95t 吹气搅拌法 (Demag-Ostberg法) 脱硫。铁水预处理逐步成为钢铁冶金的必要环节。与此同时, 不断发展了铁水预处理过程提钒、提铌、提钨、提锆等技术, 铁水预处理也成为钢铁冶金中综合利用的一种手段。

20世纪70年代以来, 氧气转炉代替平炉炼钢, 因平炉炉气中硫对钢水的影响被消除, 进入转炉的铁水含硫量直接影响着钢的含硫量, 同时喷射冶金技术迅速发展, 使铁水喷吹法投入使用, 主要有原联邦德国 Thyssen 的 ATH (斜插喷枪) 法和新日铁的 TDS (顶喷) 法。这期间世界各大钢铁公司纷纷建成了专用的铁水脱硫站, 建站位置多选在高炉和转炉之间的运输线上, 使用原来的铁水罐和鱼雷罐车进行脱硫。美国各厂盛行镁焦法和其他镁系脱硫法, 但焦炭压入铁水脱硫法因加入量无调节余地后来也改为喷吹法。

20世纪80年代后期, 由于炼钢工艺的发展, 要求铁水带入的化学热减少, 允许铁水含硅量降低至 0.3% 左右, 从而减少炼钢渣量。新钢种的开发和纯净钢的需求增加, 使在原有脱硫工艺的基础上进一步开发了深脱硫工艺, 同时也发展了脱硅和同时脱磷、脱硫的新工艺。

20世纪90年代后期, 俄罗斯又开发了喂丝法, 喂丝法是将炉外精炼的喂丝法移植到铁水脱硫中来的, 主要用于镁基脱硫剂, 一方面可避免爆炸式的脱硫反应造成的喷溅, 另一方面可提高在铁水罐内的脱硫效率。其思路之一是改善其动力学条件, 缩短扩散路径, 改善限制性环节。

我国的铁水预处理经过了一个缓慢的发展过程, 在20世纪50年代初期就开始用苏打铺撒法处理高硫铁水, 但由于我国从平炉改造到转炉炼钢比较晚, 铁水炉外脱硫到70年代才逐渐发展起来。从我国武钢1976年引进KR法脱硫装置开始, 我国铁水预处理技术得到一定发展。1985年宝钢引进TDS (鱼雷罐车顶喷粉脱硫法), 同期, 天钢、宣钢、攀钢、酒钢、鞍钢等厂先后由我国自行设计建成脱硫站。1988年太钢引进铁水脱硅脱磷脱硫三脱技术, 建成铁水预处理站。1998年宝钢一炼钢厂从美国引进 $\text{CaO} + \text{Mg}$ 粉复合喷吹脱硫技术, 宝钢二炼钢厂从日本川崎引进铁水三脱技术。1999年鞍钢二炼钢厂从美国引进石灰镁粉复合喷吹技术, 建成脱硫站。

但由于期间国内钢材市场价格两次剧烈波动, 铁水预处理的发展受到了极大影响, 使得

现在我国大部分企业的钢材质量与日本、欧美等国的差距仍停留在 20 世纪 80 年代中期的水平。因此，我国冶金企业进行了结构调整，才真正把钢材质量和品种开发提到了一个重要高度。到本世纪初，大多数大中型钢铁企业均已建立了铁水喷吹预脱硫站，采用的铁水脱硫剂则主要以石灰系、电石系为主，并开始使用镁系脱硫剂。

据统计，2001 年，铁水预处理量达到 3200 万吨，预处理比例达到 26.1%；到 2005 年，铁水预处理量超过 6800 万吨，预处理比例达到 50%。宝钢已基本实现全量铁水脱硫预处理和部分铁水“三脱”预处理，武钢、攀钢、鞍钢和包钢铁水预处理比例也超过了 50%。经过多年的实践，通过引进国外先进技术，同时结合国内特点不断改进、优化和自主开发新工艺，国内不少钢厂已经达到了国际先进水平。如武钢二炼钢厂引入 KR 法脱硫工艺，经过多年实践，在粉剂消耗、搅拌头寿命、处理温降和处理成本等方面均已领先于国外同类钢厂。

目前，我国多数大中型钢铁企业基本已具备或正在加速配备铁水预处理设备，少数重点企业（宝钢、武钢、太钢等）已成功开发出基于铁水预脱硫或三脱的纯净钢生产新工艺。

1.2.2 国内外铁水预脱磷发展概况

铁水中磷的去除是随着炼钢工艺和设备的发展变化而变化的。早在 1847 年，英国人赛尔（Thiel）等人用一座平炉进行预处理铁水，脱硅、脱磷后在另一座平炉中炼钢，比两座平炉同时炼钢效率成倍提高。

20 世纪 70 年代，日本冶金工作者在用苏打（ Na_2CO_3 ）脱硫的同时，发现苏打配以适量的氧化剂（固体氧和气体 O_2 ），不仅具有很强的脱硫能力，而且具有很强的脱磷能力，从而掀起了铁水同时脱磷脱硫研究的高潮，以致有人预言“苏打冶金”（或“钠冶金”）将会盛行。但是，由于苏打灰成本高、气化损失严重以及对耐材的侵蚀和环境污染等方面的问题，单纯采用苏打灰脱硫工艺并没有得到更大的发展。

20 世纪 80 年代以来，为了降低氧气转炉钢的生产成本和实行少渣炼钢，要求铁水磷含量小于 0.015%。许多冶金工作者致力于研究铁水的预处理脱磷问题，开发了各种处理方法。根据所用容器的不同，可分为两类：一种是在盛铁水的铁水包或鱼雷车中进行脱磷；另一种是在转炉内进行铁水脱磷预处理。这两种方法在工业上均得到了实际应用。

1982 年 3 月，日本住友金属鹿岛厂实现了碱精炼工艺（SARP），同年 9 月，日本新日铁君津厂开发和使用了石灰系熔剂精炼的包含预脱硅、预脱磷、预脱硫的 ORP 工艺。其他厂家如日本川崎千叶厂和水岛厂、日本钢管京滨厂（在铁水包内）等也采用了与之类似的方法处理铁水。采用这种方法由于脱磷过程中的温降较大，通常需要吹氧来补偿温降。

由于在鱼雷罐和铁水包中脱磷存在一些问题，许多厂家纷纷研究在转炉内进行脱磷的预处理方法。1983 年日本神户制钢厂采用 H 炉铁水预处理法，随后新日铁、住友、日本钢管也纷纷采用了这一技术。

1987 年 4 月住友金属鹿岛厂采用了双炉串联简易精炼工艺（SRP）来进行铁水预处理。在这种工艺中，两台复吹转炉中的一台作为脱磷炉，另一台作为脱碳炉。脱碳炉产生的炉渣可作为脱磷炉的脱磷剂，从而减少石灰消耗，达到稳定而快速的精炼效果。但缺点是在处理过程中产生大量烟雾，钠的损失大且会污染环境，没有得到大规模推广使用。

1995 年 3 月日本 NKK 福山厂将转炉改为脱碳、脱磷兼用炉，在高炉经过脱硅的铁水被送入转炉型的脱磷炉后，加入块状的渣料，在复吹的条件下进行脱磷操作。

1993 年 4 月，韩国蒲项公司建成脱磷站。1998 年，日本钢管福山厂也采用双炉串联工

艺处理 100% 铁水。欧洲只见意大利塔兰托厂和荷兰霍戈文厂有脱磷试验的报道。

我国太钢二炼钢厂于 1988 年建成铁水三脱预处理站，但脱硅脱磷处理较少。宝钢 1990 年末在一炼钢厂预脱硫站部分改为三脱预处理，由于工艺不完善没有正常运行，二炼钢厂在 1998 年 3 月三脱预处理站投入运行。1994 年 5 月，中国台湾中钢铁水三脱预处理站投产。这种发展变化是适应提高钢的质量、降低冶炼工艺成本和减少废弃物的环保需要的。

1.2.3 铁水预脱硅发展概况

铁水预脱硅开始较早，1897 年 Thiel 等人用平炉进行了脱硅脱磷的预备精炼工业试验，20 世纪初进行了混铁炉脱硅试验，到 20 世纪 40 年代试验了高炉出铁时的脱硅。

我国曾在 20 世纪 50 年代在鞍钢实行过预备精炼炉脱硅和高炉铁水沟脱硅，这些都对改善当时的平炉炼钢的冶炼技术经济指标和提高生产率起了良好的作用。

进入 20 世纪 90 年代，铁水预脱硅虽被高炉冶炼低硅铁水所取代，但预脱磷前还需预脱硅（将铁水硅脱至 0.10%~0.15%），提出了铁水预脱磷时最佳铁水初始硅含量的概念，因此预脱硅是预脱磷工艺的一部分。铁水预脱硅已成为冶炼优质钢种、改善预处理脱磷脱硫和转炉冶炼技术的重要工序。

铁水脱硅使炼钢炉渣量锐减，而且精炼炉转炉渣可作为脱磷剂返回使用。使转炉渣量（使用普通铁水）由 120kg/t 铁降到 30kg/t 铁左右，减少废渣生成量，有利于环境保护。

1.3 铁水预处理的经济指标

铁水预处理过程中，衡量脱硫、脱磷、脱硅的指标具有相似之处，这里主要以脱硫的效果来衡量。

1.3.1 脱硫效率 (η_s)

脱硫效率反映脱硫工艺对铁水脱硫的直接影响，是指采用某种铁水脱硫工艺过程中，铁水脱硫前、后的差值与脱硫前铁水中的硫含量的比值，可用公式(1.1)表述如下：

$$\eta_s = \frac{[S]_{\text{前}} - [S]_{\text{后}}}{[S]_{\text{前}}} \times 100\% \quad (1.1)$$

式中 η_s —— 脱硫效率，%；

$[S]_{\text{前}}$ —— 处理前铁水原始含硫量，%；

$[S]_{\text{后}}$ —— 处理后铁水成品含硫量，%。

此值反映脱硫工艺对铁水脱硫的直接影响，是工艺操作中很重要的参数， η_s 越大，说明此工艺的脱硫效果越好，当然 η_s 值的大小与原始含硫量有关，如脱硫前原始硫很高，即使 η_s 值较大，也不能说明成品硫就很低。此外由于公式中无脱硫剂的使用量，因此该公式并未反映出脱硫剂的脱硫效果。

1.3.2 脱硫剂效率 (K_s)

脱硫剂效率 K_s 的意义是单位脱硫剂的脱硫量，用公式(1.2)描述如下：

$$K_s = \frac{d[S]}{d\omega} \times 100\% \quad (1.2)$$

式中 K_s —— 脱硫剂效率，%；

$d[S]$ —— 铁水内硫的微分变化量；

dw ——铁水脱硫过程中加入脱硫剂的微分变化量。

假设在脱硫反应过程中，脱硫剂的效率不变，则有：

$$K_S = \frac{[S]_{\text{前}} - [S]_{\text{后}}}{w} \quad (1.3)$$

式中 w ——脱硫剂的消耗量，kg/t 铁。

脱硫剂效率虽不能准确地描述脱硫剂的脱硫能力，但在生产操作中有实际意义。当掌握了一定工艺条件下的经验脱硫数据后，就可以根据要求的脱硫量控制加入脱硫剂的量。

1.3.3 脱硫剂的反应率 (η_m)

脱硫剂加入铁水后，并非全部脱硫剂都参与了脱硫反应而起到了脱硫作用，为比较脱硫工艺中脱硫剂参与脱硫反应的程度，可用脱硫剂的理论消耗量和实际消耗量的比值来表示脱硫剂的反应率，如式(1.4)所示：

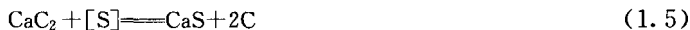
$$\eta_m = \frac{Q_T}{Q_p} \times 100\% \quad (1.4)$$

式中 η_m ——脱硫剂的反应率，%；

Q_T ——脱硫剂的理论消耗量，kg/t 铁；

Q_p ——脱硫剂的实际消耗量，kg/t 铁。

例如，电石粉脱硫反应如式(1.5)所示，用电石粉脱硫剂的反应率可求得为：



$$\eta_{\text{CaC}_2} = \frac{1000 \times ([\text{S}]_{\text{前}} - [\text{S}]_{\text{后}}) \times 64/32}{Q_{\text{CaC}_2} \times K_{\text{CaC}_2}} \quad (1.6)$$

式中 64—— CaC_2 的相对分子质量；

32——S 的相对分子质量；

Q_{CaC_2} ——电石粉的单耗，kg/t 铁；

K_{CaC_2} ——电石粉中 CaC_2 的含量，%。

一般来说，脱硫剂的反应率都不高，电石粉的反应率为 20%~40%，而石灰粉的反应率仅为 5%~10%。

复习思考题

1. 铁水预处理的内容是什么？
2. 铁水预脱硫的技术优势有哪些？
3. 铁水预脱磷的技术优势有哪些？
4. 什么是脱硫效率？什么是脱硫剂反应率？

第 2 章 铁水预处理的热力学

铁水预处理是原则上在不外加热源的情况下，利用处理剂中的活性物质和铁水中待脱除元素进行快速反应，形成稳定的渣相而和铁水分离的过程。处理效果受到温度、气氛（氧势）、熔剂反应率、熔剂效率、被脱除（或提取）元素在渣铁相间分配比以及在铁相中的活度等因素的影响。

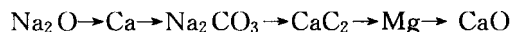
2.1 铁水脱硫的热力学

2.1.1 铁水脱硫剂的种类

铁水脱硫剂的种类很多，在实际生产中，用作铁水脱硫剂的主要是 Ca、Mg、Na 等元素的单质或化合物。常用的脱硫剂主要有：Ca 系脱硫剂，包括电石粉（ CaC_2 ）、石灰（ CaO ）、石灰石（ CaCO_3 ）等；Mg 系脱硫剂，包括金属 Mg 粉、镁焦、镁合金等；Na 系脱硫剂，主要是 Na_2O 、苏打（ Na_2CO_3 ）粉。这些脱硫剂既可以单独使用，也可以混合使用，并添加其他组元（如萤石、碳质材料）构成复合脱硫剂。另外，稀土 Ce 的脱硫能力很强，金属 Mn、MnO 在铁水中也能起到较好的脱硫效果。

不同脱硫剂的脱硫能力并不相同，受铁水中 Si、C 含量的影响。处理高硅铁水时，脱硫强弱的顺序为：Ce、 Na_2O 、Ca、 Na_2CO_3 、 CaC_2 、Mg、CaO、Mn、MnO、MgO。处理高碳铁水时，脱硫剂强弱顺序为：Ce、Ca、 CaC_2 、 Na_2O 、Mg、 Na_2CO_3 、Mn、MnO、CaO、MgO。处理低硅低碳铁水时，脱硫剂强弱顺序为：Ce、Ca、 CaC_2 、Mg、Mn、 Na_2O 、 Na_2CO_3 、CaO、MnO、MgO。生产实践表明，铁水中添加 Al 之后，CaO 的脱硫能力明显提高。

一定条件下，各种脱硫剂都有各自的脱硫极限（即各种脱硫剂脱硫反应达平衡时铁水中的平衡硫含量）。当铁水成分为：4.0% C、0.6% Si、0.6% Mn、0.5% P 和 0.05% S，残余 Al 量为 0.015%，其余成分为 Fe 时，从脱硫热力学可知，几种常用脱硫剂在 1350℃ 时参与脱硫反应的铁水中，平衡硫含量从小到大依次为：



知道了脱硫剂的脱硫极限，就为我们选择脱硫剂指出了方向，可以针对铁水脱硫程度的大小选择合适的脱硫剂。当然选择脱硫剂除考虑脱硫能力的大小外，还要考虑其他问题，如铈（Ce）在铁水温度范围内，其脱硫能力大于 Ca、Mg、Na 元素，从热力学角度来看，Ce 是最好的脱硫剂，但由于其在自然界含量少，而且多与其他稀土元素共生，因此很少用作铁水脱硫剂。

脱硫成本也是选择脱硫剂的一个重要考虑的因素。据有关资料介绍，当铁水硫含量由 0.1% 降到 0.03% 时，脱硫剂的费用约为脱硫成本的 70%~80%，因此，选择合适脱硫剂的种类是降低成本的关键。另外，铁水预脱硫处理选择脱硫剂过程中，还需考虑资源、环境保护、对铁水罐耐火材料的侵蚀、脱硫产物形态和安全、脱硫工艺方法等因素。

2.1.1.1 电石粉

电石粉的主要成分是 CaC_2 ，实际使用的是工业 CaC_2 （含 CaC_2 约 80%，含 CaO 16%，其余是碳），价格较昂贵。使用电石粉喷粉脱硫是到 20 世纪 50 年代以后，有了切实可行的搅动铁水的有效方法才用于生产，到了 20 世纪 60 年代以后，电石粉成了主要的脱硫剂。电石的脱硫能力比石灰强，而耗量约为石灰的一半，有利于减少渣量和铁损，仍较广泛地用于铁水脱硫。现在，随着镁系脱硫剂的发展，逐渐被镁粉、镁基复合粉剂、钝化镁粒所代替。

它的脱硫率可达 90%，反应速度快；但碳化钙容易潮解、劣化，并形成易爆性气氛，贮运过程需密封保护，价格较贵。

2.1.1.2 石灰

石灰的主要成分是 CaO ，是应用时间较长、资源广、价值便宜、易加工、使用安全的一种脱硫剂。以其组成的脱硫剂能满足铁水脱硫的要求，是脱硫剂中使用最广泛且用量最大的一种。其脱硫原理是固体 CaO 极快地吸收铁水中的硫，铁水中的硅和碳是极好的还原剂，吸收了反应生成的氧，脱硫反应的产物是 CaS 和 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ （或 CO ）。生产中通常用专门的喷吹设备将脱硫剂 CaO 粉喷入铁水并加以搅拌脱硫。

石灰系脱硫剂的发展主要解决提高石灰的反应动力学特征，使之能得到终点硫小于 0.005% 甚至更低的处理能力。宝钢曾用单一的石灰除尘粉，处理铁水 2 万吨，平均脱硫率为 48.18%。另一资料说明，喷吹石灰脱硫时， CaO 的利用率仅为 8%。

2.1.1.3 苏打

苏打的主要成分是 Na_2CO_3 ，是最古老的炉外脱硫剂。有时将其加入铁水沟用来处理硫超标的号外铁。它的主要缺点是不能把硫降到今天所要求的水平。苏打在 1200°C 以下相对稳定，高于 1200°C 后发生分解：



由于苏打渣侵蚀耐火材料问题严重、挥发损失大、效率低、环境污染严重且价格贵，现很少单独使用。

2.1.1.4 金属镁及镁基脱硫剂

镁为碱土金属，相对原子质量为 24.305，密度为 $1.738\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点为 648.8°C ，沸点为 1090°C 。当金属镁与硫结合后生成 MgS ，其熔点大于 2000°C ，密度为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，如与氧结合生成 MgO 后，其熔点为 2852°C ，密度为 $3.07\sim 3.20\text{g}/\text{cm}^3$ ，二者均为高熔点、低密度稳定化合物。

金属镁具有良好的物理和化学性质，它与硫的亲合力比钙与硫的亲合力大很多，脱硫反应主要是铁水的均相反应，对低温铁水来说，镁是最强的脱硫剂之一。铁水镁基脱硫技术是 20 世纪 60 年代由前苏联乌克兰（Dnepropetrovsk）钢铁研究院开发成功的，其后西方国家也进行了镁基脱硫的研究和实践，如 20 世纪 70 年代，美国钢铁企业相当长一段时间内使用镁焦进行脱硫处理。

利用镁基脱硫剂进行铁水喷吹脱硫，不但脱硫速度快、效率高、能使钢中含硫量降至 0.005% 以下，完全符合低硫钢要求，且脱硫剂的消耗量仅是石灰为主脱硫剂的 1/20，碳化钙为主脱硫剂的 1/2，同时减少渣量和铁水损失，铁水温降小，全部过程可实现自动控制。镁系以外的脱硫剂都不溶于铁水，而镁能溶于铁水，脱硫反应的热力学和动力学条件较好，在较低的温度时也有很好的脱硫能力。因此，镁基脱硫剂在脱硫过程中比钙基脱硫剂更优越，镁基脱硫剂已经成为当今世界铁水预处理中的主导脱硫材料。

由于金属镁的沸点低于铁水温度，加入铁水后，镁将瞬间大量气化变成镁蒸气，形成气泡，使反应区附近流体搅拌良好，大大增加镁的脱硫效果。但若气化过急，致使蒸气压太大，则可能产生喷溅或爆炸，既不安全，同时也不能顺利完成脱硫任务。

镁脱硫剂可分为两大类：一类是散状镁，即镁粉和镁粒；另一类是块状镁，即镁锭、镁焦、镁合金（Mg-Fe-Si）和镁丝等。

散状镁是用喷吹法，即借助载气和喷枪加入铁水；块状镁是用专门的设备加入铁水，种类不同，加入设备也不同。由于在脱硫时的铁水温度条件下，镁的气化和与铁水的反应十分剧烈，因而所有种类的镁脱硫剂及其加入铁水的方式的关键在于应使镁的气化和与铁水的反应能够有控制地进行。

为防止镁粉的猛烈气化和喷嘴的堵塞，镁粉必须与石灰等粉剂混合后才能喷入铁水。镁粒则必须钝化处理，称为钝化镁颗粒或包盐镁粒或覆膜镁粒。

金属镁粒钝化的原因在于：金属镁的活性很高，极易氧化，是易燃易爆物品。镁粒只有经过表面钝化处理后才能安全地运输、贮存和使用。经钝化处理后，镁粒表面形成一层非活性的保护膜，如盐钝化的涂层颗粒镁，制备时采用熔融液态镁离心重复分散技术，利用空气动力逆向冷却原理将盐液包敷在镁颗粒外层，形成银灰色均匀的球状颗粒。钝化镁粒（粉）可用铣刀切削而成，其粒度小于1mm；也可由喷雾法加工而成。与其他镁脱硫剂相比，其生产效率高，自燃温度高，易于贮存和运输，可单独喷入铁水，喷吹工艺简单。

镁锭是由金属镁制成的长条状锭块，除端面外，表面涂有一层耐热材料保护层。镁锭需采用专门的设备加入铁水。此种脱硫剂为前苏联早期所采用，后来逐渐被镁粒所取代。

1981年德国赫德博工厂在铁水包中用镁-焦脱硫剂脱硫，镁-焦中含43% Mg。对150t铁包用150kg镁-焦进行脱硫处理，处理时间10min，可使原始硫 $[S]_0=0.03\%$ 降至终点硫含量 $[S]_f=0.0045\%$ ，铁水温降 24°C 。镁-焦脱硫剂脱硫率低、成本高。

镁丝是将镁粉和石灰等按一定比例混合，用铁皮包裹制成直径为4~8mm的镁丝，脱硫时按一定速度喂入铁水，该种脱硫剂是20世纪90年代由日本开发的。

为了防止金属镁易燃易爆，又相继开发了金属镁与非金属镁质混合脱硫剂，非金属镁质脱硫剂为CaO、CaC₂、Na₂CO₃等。实验结果表明，采取金属镁-非镁质混合脱硫剂既安全，其脱硫率又比镁-焦高，但是，镁的利用率比单独喷吹金属镁低5%~7%。另外，以天然气为载气比以氮气和空气为载气时其镁的利用率亦高，这是由于防止了金属镁的氧化和氮化所致，同时天然气在高温下分解出碳和H₂，有利于脱硫。

2.1.1.5 复合脱硫剂

石灰作为一种既廉价又安全的脱硫剂，在铁水脱硫反应中并不存在热力学上的限制。但其熔点较高（2615℃），在铁水温度下为固态；同时，脱硫反应在石灰粉粒上产生固相外壳，影响脱硫速度，所以常需加入助熔剂。可在脱硫剂中配加5%~10%萤石（或氯化钙、氟化钠、苏打、冰晶石和硼石）之类的物质形成液态脱硫产物来提高石灰的脱硫效率。

CaC₂脱硫能力很强，但CaC₂颗粒和铁水界面的铁水一侧界面层硫的扩散速度限制了脱硫速率，因而要加入促进剂。

与CaC₂脱硫剂相比较，在达到同样的铁水脱硫效果时，CaO的消耗量大，铁损高，温降大等。但CaO的显著优点是容易得到，价格便宜。因此，人们一直在努力改善使用CaO的方法，使其发挥最大的效果。

Na₂CO₃脱硫剂的一个突出不足因素就是存在脱硫渣较稀、扒渣困难。在处理过程中需