

# 物质第四态——等离子体

郑 鲁

## 等离子体

19世纪末,英国物理学家柯劳克斯(Crookes)在实验时发现,低气压放电管中的气体具有一种奇特的性质,并认为这种物质形态是除固态、液态和气态之外的第四种存在形态。20世纪20年代,著名物理学家兰格缪尔(Langmuir)将这种物质的第四态命名为等离子态或称等离子体。

所谓等离子体是由电子、离子、原子及分子组成的混合气体。由于在整个体系中正、负电荷相等而呈中性。根据气体离解程度的不同,等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体两大类。高温等离子体由高度解离的气体组成,电子和离子在复合时可产生很高的温度,通常可达几万度至几千万度。当气体解离程度较低时,由于电子和离子的浓度较低,在其复合时仅能产生几百度至几万度,称低温等离子体。等离子体相当于一根“气体导线”因而可以通过外磁场来控制等离子体的运动方向和形状。

## 产生方法

通过加热或外加电场的方法以使气体粒子得到足够的能量,从而激发、电离。如常见的燃烧、火焰、高比能化学反应产生的爆炸,可控核反应、各类电气放电(电晕、火花、辉光、电弧、微波放电等)、冲击波(电气、磁力和化学激励),绝缘压缩技术以及具有足够能量使中性粒子电离和激发的高能粒子和光子(如宇宙线,α、β、γ射线,电子束等)均可产生不同类型的等离子体。而通常对于工业(特别是冶金工业)的应用,所采用的是低温(几千度)、低压(约100千帕或以下)并具有简易、实用的电弧法或高频感应法。其工作气体可采用氩、氦、氮以及氢-氦或氢-氮的混合气体。其中尤以氩、氮气体用得较多。氩是单原子气体,易电离,氮则用作冶炼含氮钢,既方便易行又可以降低生产成本。

## 等离子枪

等离子枪是用以产生等离子体热源的装备。根据产生等离子体方法的不同,等离子枪可分电弧等离子枪和高频感应等离子枪两类。前者分为转移弧式、非转移弧式和中空阴极式等,其中以转移弧式电弧等离子枪应用较广。高频感应等离子枪由于功率较小且利用系数较低故目前仅用于实验室。高频感应等离子枪的优点是能够使用任何气氛工作并可消除由于阴极的烧蚀而

污染物料。

转移弧式电弧等离子枪由阴极和阳极构成,阴极一般为钨棒或水冷铜极,无污染,阳极是一个用水冷却的铜电极,其下端为喷嘴状,工作气体由上部通入,由喷嘴喷出。被加热的物料也是阳极。用等离子枪起弧后,再将电源正极由枪体的喷口转移到被加热的物料上。此时,在阴极(钨棒)与阳极(物料)间形成等离子流。等离子流的长度可达1米以上,形成很大的电流,它受到本身所产生的磁场的压缩,同时在等离子流的喷射过程中受外层气流的冷却,因而等离子流受到热压缩。由于这些原因能使等离子流始终保持为细束形状。因而其功率密度很高,其温度远比一般电弧炉高。例如氢弧等离子流的温度高达24000~26000℃,炼钢电弧炉的最高温度为6000~7000℃。且等离子流以极高的速度(20~100米/秒)射向炉料而传热,自由电子与正离子复合也放出大量热能,再加上电弧的热能,所以等离子炉的加热速度极快,物料会迅速熔化。

## 在冶金中的应用

1. 等离子冶金 由电能通过等离子枪将气体(惰性气体氩或氮)转换为等离子体高熔气体并以其为热源的冶炼方法。从能源角度而言,等离子冶金仍是一种电冶金。它与其它冶金工艺相比具有以下特点:能量集中温度高和炉料熔化速度快;钨阴极使用寿命长(几乎不消耗),整个等离子枪和炉底电极的造价低;工作电流、电压波动小,对电网冲击小,功率调节简便,范围广。电弧点火不须短路;炉气氛可选择并能保持低正压而避免炉料氧化,收得率高;去除硫、磷、气体、夹杂物效果显著,可获得与真空冶炼相同甚至更好的精炼效果;噪声低、环境污染少。等离子炉自20世纪60年代研制成功,至今已日趋完善,现有等离子电弧炉、等离子感应炉、等离子重熔炉、等离子电子束炉等多种炉型。

| 元素 | 收得率(%) |        |       | 元素 | 收得率(%) |        |       |
|----|--------|--------|-------|----|--------|--------|-------|
|    | 等离子电弧炉 | 电弧炉/氩炉 | 电弧炉   |    | 等离子电弧炉 | 电弧炉/氩炉 | 电弧炉   |
| Cr | 98~100 | 97     | 94    | W  | 97~98  | 96~97  | 85~90 |
| Ni | 99~100 | 98     | 98    | V  | 95~97  | 93~97  | 83~85 |
| Mo | 99~100 | 97     | 94~95 | Ti | 75~88  | 65~70  | 45~65 |
| Mn | 97~98  | 94     | 90~94 | Al | 65~85  | —      | 65~75 |
| Si | 96~100 | 96~100 | 88~91 | B  | 98~100 | —      | —     |
| Nb | 98~100 | 98~100 | 74~77 | Fe | 98~99  | 96~98  | 94~96 |

# 硒 (Se) 污染

许鸥泳

硒在地壳中的平均丰度约为  $0.05 \times 10^{-6}$ 。硒是亲硫元素,在铜、铅、锌等硫化物矿床中往往有硒共生。硒是人和动物以及部分植物必需的微量元素,一般富集在有机质内。黑页岩、煤和石油含有较多的硒。在黑页岩中,含硒量如低于 0.5%,硒少于  $0.5 \times 10^{-6}$ ;含硒量如高于 1%,含硒量平均值为  $10 \times 10^{-6}$ 。根据日本和美国的调查,煤的含硒量为  $0.46 \sim 10.65 \times 10^{-6}$ ;石油含硒量为  $1 \times 10^{-6}$  左右,有时低于  $0.1 \times 10^{-6}$ 。硒在电子工业中用来制造硒整流器;在玻璃工业中,用作退色剂和着色剂。

**对大气的污染** 金属硫化物矿石在空气中焙烧时,硒化物氧化为二氧化硒 ( $\text{SeO}_2$ ),从烟道排入大气,在常温下变为固体,遇水则生成亚硒酸 ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ),所以可用水洗涤除去烟气中的硒。挥发性的烷基硒可从动植物体内散发出来。二甲基硒是植物的挥发物,二甲基硒是微生物和动物的挥发物,但数量都很少。据美国环境保护局统计,1969 年美国各种工业向大气排放的硒约 855 吨,其中燃煤动力工业占 42%,玻璃工业占 23%,铜、锌和铅矿石焙烧工业占 6%。美国波士顿大气中含硒量平均为 0.001 微克/米<sup>3</sup>。据美国 10 个城市统计,飘尘含硒量为  $0.05 \sim 10 \times 10^{-6}$ 。目前硒还不是大气中的重要污

染物。

**对水体的污染** 天然水体中硒的分布主要取决于浸蚀的岩石类型和水的 pH 值。工业区和非工业区河流含硒量差别不大。pH 值对河水含硒影响较大。例如在美国富硒铁的科罗拉多州,地表水 pH 值小于 7 时,含硒量几乎都低于 1 微克/升;而在 pH 值为 7.8~8.2 时,由于亚硒酸盐可氧化为易溶于水的硒酸盐,水中含硒就高于 1 微克/升,甚至高达 400 微克/升。废水中有时有亚硒酸根离子 ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) 存在,在酸性条件下亚硒酸根离子还原为细颗粒状的元素硒。颜料和染料废水中含有硒化镉 ( $\text{CdSe}$ ) 等硒化物。负二价形式的金属硒化物很难溶解。目前工业中用硒不多,水体的硒污染只是局部问题。

**对土壤的污染** 硒可在土壤中富集,并被农作物吸收。用含硒量大于  $0.05 \times 10^{-6}$  的水灌溉农田,每公斤饲料作物的含硒量可达 4~5 毫克。美国南达科他州和怀俄明州是富硒铁的地区,一些牧场的饲料每公斤硒含量竟高达 30 毫克。

**对健康的危害** 饲料中含硒过多,会引起牲畜慢性硒中毒,患碱质病,出现脱毛、蹄变形甚至脱落,并有贫血、关节强直等症状。在新西兰、澳大利亚、芬兰等国以及中国的西北和东北的一些缺硒地区,饲料中硒含量

少于  $0.04 \times 10^{-6}$ ,会使羊、牛、马和鸡发生白肌病。在妊娠到授乳期的母畜饲料中添加  $0.1 \times 10^{-6}$  的亚硒酸钠,可以防止牛犊和羊羔患白肌病。克山病流行地区的人口服小剂量亚硒酸钠,对克山病有较好的预防效果。

工厂车间中含硒的粉尘、烟雾和蒸汽,会刺激人眼和呼吸系统,使人流泪、喷嚏、鼻腔充血、咳嗽等,严重时则会引起舌苔增厚,呼吸和出汗时有大蒜味,胃肠功能紊乱等。动物实验表明,亚急性中毒会引起肺炎、肝肾功能退化。试验表明,硒可使老鼠发生肝癌。接触亚硒酸时,皮肤和粘膜会受到强烈刺激或发生炎症。亚硒酸和亚硒酸盐能被皮肤吸收进入体内积累。氯化硒 ( $\text{SeOCl}_2$ ) 是剧烈的糜烂性毒剂,能造成皮肤三度烧伤。二甲基硒能使人患急性咽喉炎和肺炎。

**环境标准** 中国、美国、原苏联都规定饮用水中硒含量不得超过 0.01 毫克/升。农业灌溉用水最大容许含硒量,中国规定为 0.01 毫克/升,美国规定为 0.05 毫克/升。对于车间空气中的  $\text{SeO}_2$ ,中国规定的最高容许浓度为 0.1 毫克/米<sup>3</sup>,美国规定工作 8 小时的平均值不得超过 0.2 毫克/米<sup>3</sup>。目前世界各国都未规定硒的环境大气质量标准。

等离子炉冶金效果显著,收得率高(上表为冶炼中高合金钢收得率比较),炉气易控制可炼超低碳合金。利用等离子弧局部超高温可容易地生产各类合金钢、难熔金属、超纯合金及各类含氮钢。

2. 等离子钢包加热 等离子枪所产生的高温热源供给熔钢水包以保持或提高钢液温度的设备称等离子钢包加热器。它可以保持钢液的最佳浇铸温度而不影响钢液的化学成分。是一种较理想的钢液再加热方法。控制钢包加热器等离子的电流、电压(电压提高可增大弧长)可控制加热器的输出功率,进而控制钢液的加热速度。220 吨容量的钢包,若控制以中等功率工作时(电弧电压 880 伏、电弧电流 3500 安、电弧功率 3.2 兆瓦),钢液升温速度为  $1.5 \sim 2.0^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。采用等离子钢包加热可以明显提高铸锭或连铸坯的质量并可提高金属收得率 4%~5%。

3. 等离子弧切割 由于等离子体的物理特性,使其在切割金属材料方面具有很多优点。切割材料的范围广。它可以切割氧乙炔焰所不能切割的铜、铝、不锈钢及各种难熔金属,尤其是切割薄板,其切割速度是氧乙炔焰切割速度的 3~6 倍,并有逐步取代氧乙炔焰切割的趋势。再者是切割质量好,主要指切缝宽度和垂直度。切割 3~60 毫米厚板材,切缝宽度为 3~5 毫米。切缝的上下宽度差为 1 毫米甚至更小。另外等离子弧切割比氧乙炔切割可降低成本 50% 以上。目前等离子弧切割在割炬结构和电源设备等方面取得很多重大进展。例如采用氩、氦、氩氮或纯氮的气体。采用钨钨、钨钨、钨钨电极的大功率切割机应用日广,以数控或微机控制进行自动切割的切割机的使用量也在日益增多。