

炉外精炼技术讲座

上 册

北京钢铁学院编

一九八二年八月

76.252
3301875

分

炉外精炼技术讲座目录

第一部分 真空技术 杨乃桓

第一章 真空的基本概念

第二章 水蒸汽喷射泵

第三章 实用真空系统的设计

第二部分 炉外精炼的理论基础

第四章 冶金过程动力学

曲英

第五章 钢液中的气体和去除

陈家祥

第六章 不锈钢的炉外真空精炼

张 鑫

(关于高铬钢水的降碳保铬等问题)

第七章 钢的脱氧及非金属夹杂物

赵玉祥 陈毅武

第八章 关于炉渣的结构理论

张 鑫

第九章 炉渣脱硫的定量计算理论

张 鑫

第三部分 不同精炼炉的实践和理论

第十章 AOD炉的实践和理论

加水

第十一章 VOD的实践和理论

一、超低碳钢种的真空氩炉外精炼

张 鑫等

二、真空精炼用氧枪

杨念祖

三、氧浓差电池在VOD过程控制上的应用

李仁超

四、炉外精炼的感应法研究

张 鑫等

第十二章 钢包炉的实践和理论

马连海

第十三章 VAD的实践和理论	徐世铮
第十四章 LF炉外精炼工艺与冶金效果	徐匡迪
第四部分 炉外精炼用耐火材料	陈人品

第一章 真空的基本概念

§ 1—1 真空及其度量

在工程应用上，“真空”系指低于该地区大气压的稀薄气体状态。换句话说，“真空”是指在给定的空间内，气体分子的密度低于该地区大气压的气体分子密度的状态。

然而，某一地区的六气压值是由所处的海拔高度决定的（如表 1—1 所示）。因此，在上述的“真空”的定义中所指的“该地区的大气压”，绝非高空中稀薄气体的大气压，而得指我们日常生活环境中的大气压。这样一来，我们欲获得真空状态，只有靠真空泵对某一给定器进行抽空才能实现。

利用近代的抽气方法所得到的最低压强，每立方厘米的“真空”空间内仍有数百个气体分子存在。目前所能获得的真空状态，从标准大气压向下延伸达到十九个数量级。随着真空获得和测量技术的改善，该范围的下限还会不断地下降。

表 1—1

海拔高度（公里）	0	1	10	100	500	星际空间
大气压强（托）	760	674	198	10^{-3}	10^{-9}	10^{-15}

为了实用方便起见，人们通常把低于大气压的整个真空范围，划分成几个阶段。划分的依据主要考虑：真空的物理特性，真空应用以及真空泵和真空规的使用范围等。随着真空技术的进展，其划分的区间也在变化。一般来说将真空区域划分成五个范围，见表 1—2 所示。

表1—2

名 称	压强范围(托)
粗 真 空	$< 760 \sim 10$
低 真 空	$< 10 \sim 10^{-3}$
高 真 空	$< 10^{-3} \sim 10^{-7}$
超 高 真 空	$< 10^{-7} \sim 10^{-12}$
极 高 真 空	$< 10^{-12}$

真空区域的划分很不统一，国际上多采用如下办法：

- 粗真空： $< 760 \sim 1$ 托
- 中真空： $< 1 \sim 10^{-3}$ 托
- 高真空： $< 10^{-3} \sim 10^{-7}$ 托
- 超高真空： $< 10^{-7}$ 托

处于真空中状态下的气体的稀薄程度称为真空度，它通常用气体的压强值来表示。压强值的单位很多，在真空中常用的有如下几种。

1、用压强作测量单位

- (1) 毫米汞柱：在0℃时，1毫米汞柱作用在单位面积上的力。现在常用“托”来表示。
- (2) 巴：即1平方厘米的面积上，作用 10^6 达因的力。
- (3) 标准大气压：即0℃时，760毫米汞柱所产生的压强，简称大气压。
- (4) 工程大气压：即1公斤力作用在1平方厘米面积上所产生的压强。
- (5) 帕斯卡：即1平方米面积上作用1牛顿的力。它是国际单位制中压强的基本单位，简称“帕”。

2. 用真空的百分数 δ 作测量单位

$$\delta = \frac{760 - P}{760} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中 P 为气体压强(托)。

这种表示法，只有压强值高于 1 托时才使用。已知真空百分数 δ ，求气体压强 P 可用下式：

$$P = 760 \left(1 - \frac{\delta}{100} \right) \quad (\text{托}) \quad (1-2)$$

3. 压强单位的换算(见表 1-3)

表 1-3

	帕 (P_a)	毫米汞柱 ($mmHg$)	标准大气压 (atm)	毫巴 ($mbar$)
1 帕	1	7.50062×10^{-3}	9.86923×10^{-6}	10^{-2}
1 托 (毫米汞柱)	133.332	1	1.31579×10^{-3}	133.322
1 标准 大气压	101325	760	1	1013.25
1 毫巴	10^2	2.50062×10^{-1}	9.86923×10^{-4}	1

§ 1-2 气体定律

1、理想气体状态方程：

气体的状态是由压强、体积和温度三个参数决定的。为了研究问题方便起见，引出了理想气体的概念。通常把这样的气体称为理想气体，即气体分子可以想象为微小的球体，分子之间的相互作用仅限于弹性碰撞，分子之间无相互作用力，分子占有的空间比分子活动的空间小很多，可以忽略不计。

在真空技术中所遇到的稀薄气体，在性质上与理想气体区别甚小，因此在研究真空状态下的气体性质时，应用理想气体状态方程可不必修正。理想气体状态方程是：

$$PV = \frac{NkT}{m} \quad (1-3)$$

式中：P——气体压强；

V——气体体积；

T——气体的绝对温度；

N——气体的分子数；

m ——气体分子的质量；

M ——气体的克分子量〔克／克分子〕；

R ——气体常数 $R = 8.3143 \times 10^7$ [尔格／克·克分子]，

或 $R = 62.362$ [托升／克·克分子]。

从理想气体状态方程可以导出实验物理中许多熟知的气体定律。

2、道尔顿定律：

相互不起化学作用的混合气体的总压强等于各分压强之和。组成混合气体的各种气体的分压强等于各种气体单独存在时，并占有混合气体容积时所产生的压强。

这个定律可写成如下形式，即总压强 $P_{\text{总}}$ 等于各分压强之和：

$$P_{\text{总}} = \sum_{i=1}^n P_i \quad (1-4)$$

3、气体与蒸汽的概念：

在真空技术中，不仅会遇到气体，而且还要遇到许多物质的蒸汽。在什么情况下可以把气体定律适用于蒸汽呢？为了解决这个问题，首先应了解气体与蒸汽的区别何在。

物质的临界温度可以作为判别气态物质是气体还是蒸汽的标准。当高于此温度时物质只能处于气态，而不可能被压缩使其液化。图 1—1 所示的物质状态图的一般形式是利用压强和温度来描述物质的状态和发生相变条件的。图中画有相的平衡状态线：线段 O B 相应于蒸汽相与液相的平衡状态；线段 O A 相应于液相与固相的平衡状态；线段 O O' 相应于蒸汽相与固相的平衡状态。这些线段把状态图平面分成三个区域，即固相、液相和蒸汽相。图中的 B 点称为临界点，对应的温度 $T_{\text{临}}$ 为临界温度，其特点是高于此点的区域，液

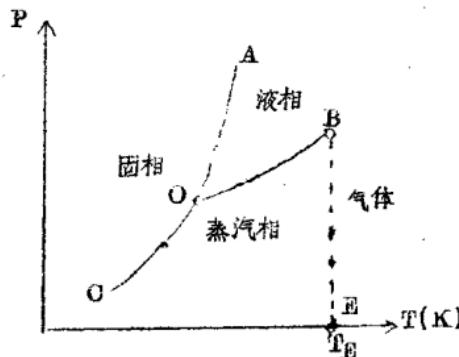


图 1—1

态与气态的差别就消失了，并且在高于临界温度下的物质只有处于气体状态。如果物质的温度高于临界温度，就称它为气体；低于临界温度则为蒸气。气体与蒸气之间的分界线用虚线B E标记。O点称为三相点，这一点所表示的状态处于气、液、固三相平衡。某些物质的临界温度和三相点数据如表1—4所示。

表1—4

物 质	临界温度 (K)	三 相 点 数据	
		压 强 (帕)	温 度 (K)
氮	126.3	1.24×10^4	63.2
氧	154.8	146	54.4
氩	33.2	7.2×10^3	13.9
氯	150.7	1.52×10^4	83.8
氖	44.4	4.32×10^4	24.5
氟	209.4	2.68×10^4	115.9
二氧化碳	304.2	4.5×10^6	216.6
一氧化碳	132.9	1.54×10^4	68.1
水	647.33	560	273.2

从表1—4看出，在15~25℃(288~298K)的室温下，超过了像氢、氧、氮、氩、氖、氟、氯这些物质的临界温度，在通常的温度下，这些物质都是“永久”气体。然而像二氧化碳这种气态物质因为其临界温度接近室温，所以不能当作永久气体。其次，所谓的水蒸气、水蒸汽以及各种油蒸汽是因为它们的临界温度远远

超过至温。再有各种金属的临界温度都是几千度，故常称为金属蒸气。

4、物质的蒸发与蒸汽压

不论哪一种物质如果在封闭的容器内蒸发，经过足够长的时间后就会达到饱和状态，即蒸发继续进行，蒸汽压强维持恒定。饱和是由于在蒸发过程中，随着蒸汽密度的增加，凝结在器壁上的蒸汽分子（原子）数目与回到蒸发物质表面的分子数目也在增加所造成的。当单位时间内凝结的分子数目与同时间内蒸发的分子数目相等时，达到恒定密度，此时在恒温下，饱和蒸汽有恒定的压强。

在真空中技术中，基于各种不同的目的，采用了各种液体或固体物质，它们显然都是真空状态下蒸汽的来源，而且都有一定的饱和蒸汽压强。

然而，处于未饱和状态下的蒸汽，可象任何气体一样，可以应用理想气体定律，蒸汽的密度愈小，使用起来愈正确。由于真空中技术中常用的物质在正常的条件下其蒸汽压强值不大，所以气体定律直到开始饱和状态为止，都是正确的。

对于饱和蒸汽，与蒸汽状态参数（压强、体积和温度）变化有关的气体定律不再适用了。饱和蒸汽压在一定程度上与温度有关。至于道尔顿定律，由于它描述的现象与气体参数变化无关，这个定律对于气体和任何状态的蒸汽（饱和或未饱和的）都是正确的。

当真空中系统的各部分的温度不同时，饱和蒸汽压值也是不同的。如果真空中系统中含有蒸汽源，而且各部分温度不同，这时饱和蒸汽压决定于系统中的最低温度。例如在使用冷冻管蒸汽源隔开的容器里，其饱和蒸汽压取决于冷冻的温度，而在冷冻管和蒸汽源之间的空间里，当蒸汽源还没有完全蒸发以前，蒸汽源从最热部分向最冷部分进行着蒸馏。

§ 1—3 气体分子运动论的重要结论

任何物质无论处于固态、液态或气态，其分子都处于经常的不规则的运动中，此即所谓的热运动。气态物质的分子热运动有直线运动的特性，分子间相互作用很弱，尤其处于真空状态下。研究气体分子热运动的规律，能很容易地来解释在其空中所遇到的各种物理现象。

1. 气体的压强公式：

气体的压强是热运动的气体分子在1秒钟内，向1平方厘米器壁碰撞的冲量之总和。根据这一气体压强的概念，压强公式可写成：

$$P = \frac{1}{2} n m v^2 \quad (1-5)$$

式中： n ——气体分子密度；

v ——气体分子热运动的平均速度。

由此可见，压强随气体分子运动的动能而变化，压强在数量上等于充满在单位体积中气体分子总动能 $\frac{n m v^2}{2}$ 的三分之二。

若引用玻尔兹曼常数 k ，以 T 表示气体绝对温度时，则压强公式为：

$$P = n k T \quad (1-6)$$

式中： $k = 1.38054 \times 10^{-16}$ (尔格/ $K \cdot$ 个) 或
 $= 1.0349 \times 10^{-22}$ (托·升/ $K \cdot$ 个)

2. 气体分子的热运动速度

从理想气体状态方程 (1-3) 与压强公式 (1-5) 对比，可导出平均速度：

$$v_s = \sqrt{\frac{3 k T}{M}} = 1.58 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ [厘米/秒]} \quad (1-7)$$

把所有气体分子的速度平方后加起来，然后用分子总数除，再开平方求得这个平均速度称为分子热运动的均方根速度 V_s 。在用平均速度表示分子的动能或一般起主要作用的不是速度的一次方面是二次方的情况下，都利用均方根速度。

当热运动速度的一次方起主要作用时，利用所谓的算术平均速度 V_a ，即把所有气体分子的速度加起来，被分子总数除得的平均速度值。它与均方根速度不同，其值为：

$$V_a = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} = 1.45 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ [厘米/秒]} \quad (1-8)$$

气体分子间不同的热运动速度是按一定规律分配的。根据这个规律可以算出最可几速度 V_m 为：

$$V_m = \sqrt{\frac{2 RT}{M}} = 1.29 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ [厘米/秒]} \quad (1-9)$$

最可几速度是在气体分子所具有的各种不同的热运动速度中出现机会最多的速度，也就是大多数气体分子所具有的速度。

上述的三种速度之间的关系是：

$$V_m : V_a : V_s = 1 : 1.128 : 1.224$$

3、与器壁碰撞的气体分子数目和体积：

在 1 秒钟内对 1 平方厘米的容器表面上碰撞的气体分子数目，根据速度分配律可写成：

$$N_g = \frac{1}{2} n V_a = 3638 n \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ [个/厘米}^2 \cdot \text{秒]} \quad (1-10)$$

实际上需要的常是这些分子所占的气体体积 V_g ，将上式除以 $\frac{1}{2}$

n 即可得出：

$$V_g = 3638 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{厘米}^3 / \text{厘米}^2 \cdot \text{秒}] \quad (1-11)$$

该 V_g 仅与 T 和 M 有关。如果对 20°C 空气而言：

$$V_g = 11.6 \quad [\text{升}/\text{厘米}^2 \cdot \text{秒}] \quad (1-12)$$

这些公式在真空技术中得到广泛的应用。

4、气体的平均自由程：

气体分子的热运动不仅发生气体分子对器壁的碰撞，而且还会产生气体分子之间的相互碰撞。因为热运动是无规则的，所以分子在两次碰撞间的直线路径不可能一致，但它们的分布是有一定规律的。这里利用气体分子的平均自由程“ λ ”来描述。其计算公式为

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \pi \cdot \sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right)} \\ &= 2.331 \times 10^{-20} \frac{T}{P \sigma^2} \left(\frac{1}{1 + \frac{C}{T}} \right) \quad (\text{厘米}) \end{aligned} \quad (1-13)$$

式中：
 n —— 气体分子密度 (个/厘米³)；

σ —— 气体分子直径 (厘米)；

T —— 气体的绝对温度 (K)；

C —— 与气体种类有关的常数；

P —— 气体压强 (托)。

在这个公式中，除了 λ 与 n (或 P) 成反比外， λ 还与 $\pi \sigma^2$ 有关。 $\left(1 + \frac{C}{T} \right)$ 是实验修正项。

若 λ_{273} 表示 0°C 时的平均自由程， λ_T 表示绝对温度 T 时的

平均自由程，那么不难导出：

$$\lambda_T = \lambda_{273} \frac{(273+0)T}{(T+0) \times 273} \quad (1-14)$$

表 1—5

气体种类	分子直径 σ (厘米)	常数 C	λ (厘米) (0℃ 760 托时)
N ₂	3.75×10^{-8}	102.7	5.99×10^{-6}
A _r	3.67×10^{-8}	147.8	6.35×10^{-6}
H ₂	2.75×10^{-8}	82.8	1.123×10^{-6}
O ₂	3.64×10^{-8}	136	6.47×10^{-6}
空气	3.74×10^{-8}	124	6.08×10^{-6}

对于 20℃ 的空气，其平均自由程为：

$$\lambda = \frac{5 \times 10^{-3}}{P} \text{ (厘米)} \quad (1-15)$$

式中：P——气体压强 (托)

气体的许多性质和气体中发生的现象常随着平均自由程 λ 与充气的容器的特征尺寸 a 的比值而变。在真空技术中，当 $\lambda \ll a$ 时称为低真空； $\lambda \gtrsim a$ 时，即 λ 与 a 无明显差别时称中真空； $\lambda \gg a$ 时通常称为高真空。

5、气体的热传导：

设想在气体中，具有不同温度 T_1 和 T_2 的间距为 a 的两块平行板，并且 $T_1 > T_2$ 。气体分子由于本身的热运动撞到热板上，带着大于碰撞前的动能飞离此板。这些分子在反向运动中通过与其他

气体分子碰撞的方式或直接把多余的动能传给冷板。

在低真空 ($\lambda < \ll d$) 情况下，气体热传导与压强无关。这时，平板间气体热传导公式为：

$$Q = \lambda \left(\frac{T_1 - T_2}{d} \right) \cdot F \quad (\text{卡}/\text{秒}) \quad (1-16)$$

式中：F——平板的表面积 (厘米²)；

λ ——热传导系数，它由如下公式计算：

$$\lambda = 0.499 \cdot \epsilon \cdot \rho \cdot \lambda \cdot V_a \cdot C_v \quad (\text{卡}/\text{秒} \cdot \text{厘米} \cdot K) \\ (1-17)$$

C_v ——定容比热 (卡/克·K)；

ϵ ——修正系数；

$$\epsilon = \frac{1}{3} (9\nu - 5)$$

对于单原子气体 $\epsilon = 2.5$ ；对于双原子气体 $\epsilon = 1.9$ ；对于多原子气体 $\epsilon = 1.75$ ，甚至更小。

ν ——绝热指数；

ρ ——气体密度 (克/厘米³)；

其余符号同前所述。

在真空技术中常遇到同轴安放的冷、热表面，这时在低真空下，气体的热传导公式为

$$Q = 2\pi \ell A \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{r_1}{r_2}} \quad (\text{卡}/\text{秒}) \quad (1-18)$$

式中： r_1 ， r_2 为内、外圆筒的半径 (厘米)；

ℓ 为圆筒高度 (厘米)；

T_1 及 T_2 分别为内、外圆筒的温度 (K)， $T_1 > T_2$ 。

在高真空 ($\lambda \gg d$) 情况下，两板间的气体分子数更少，也就是说迁移能量的气体分子数更少，因此两板中间没有温度梯度存在，而有温度剧增现象。此时平行板间气体热传导公式为：

$$Q = \alpha P \sqrt{\frac{2 B}{\pi M T}} (T_1 - T_2) \text{ 卡/秒} \quad (1-19)$$

式中： T 为气体的平均温度；

α 为逆应系数，它与气体种类，与气体接触的固体材料及表面形状有关，通常它在 $0.2 \sim 0.95$ 范围内变动。

在高真空下，同轴安放冷、热面的热传导公式为：

$$Q = \alpha \cdot P \cdot \sqrt{\frac{8 \pi B}{M T}} (T_1 - T_2) \nu_1 \ell \text{ 卡/秒} \quad (1-20)$$

利用高真空热传导小的道理，可制成各种保温容器（例如杜瓦瓶）。

在中真空条件下，气体分子的平均自由程与二板间距相差不是太大，气体的热传导在一定程度上与压强有关。气体状态越接近低真空，这种关系越弱；相反，气体状态接近高真空，气体热传导与压强的关系增强，趋近于成正比。

6. 气体的粘性：

设想在气体中有二块平行板，一块静止不动，另一块以速度 V_0 移动，两块板间距为 d ，如图 1—2 所示。

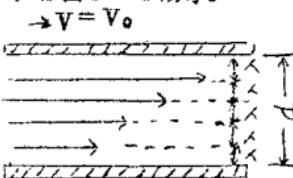


图 1—2

$V = 0$

1—13

气体分子由于本身的热运动撞到动板后带着附加速度离开此板，通过与其他分子相碰撞或是直接（决定 λ 与 a 的比值）把附加速度转移给定板。

在低真空 ($\lambda \ll a$) 情况下，在与气体接触的固体表面上有一层气体分子吸附层，因此动板的内表面有两个边界的气体层，其余的气体层可以认为分布在彼此相距为平均自由程 λ 的位置上，因为正是这个距离，才使从某层界面出发的分子能刚好碰到上一层或下一层的分子。由于相邻的气体层分子间的相互碰撞，动量将从动板传到邻近的气体层，使它运动，然后再传到下一气体层等等。经过足够长时间之后，所有气体层均以一定速度运动起来，并且速度随层均匀地下降。因为每下一层从上一层取去了一部分动量，所以使上一层的运动变慢了。

在气体中这种动量的传递和层间动量交换的现象称为气体的粘性和内摩擦。

内摩擦系数的公式为：

$$\eta = 0.499 \cdot P \cdot \lambda \cdot V_a \quad (1-21)$$

在低真空时， η 与压强无关，当 $\lambda \ll a$ 时，在任何压强下， $P\lambda$ 是一个常数。

如果在高真空 ($\lambda > > a$) 情况下，从一气体层到另一气体层传递动量的内摩擦现象是不可能存在的，因为没有气体层的分子间的碰撞。这样，动量从动板向定板的传递直接依赖于每个离开动板带着附加速度的分子，而飞离定板的气体分子直接落在动板上，对动板起阻碍作用，常称此现象为分子的粘性。由于没有分子间相互碰撞的能量损失，故分子的粘性应正比于动量传递者的数目，即与压强有关。这时气体的粘性已不是内摩擦而是外摩擦了。