

有色冶金试验 技术手册

陈国发 魏绪钧 编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

内 容 提 要

本书内容共分两部分。前一部分叙述了试验研究必须具备的基本知识和基本技术,后一部分叙述了试验研究的方案设计和操作方法。选取的内容既包括试验研究涉及的常用原材料、仪器设备的选择和使用知识、安装设计和操作技能,也综合介绍了冶金试验领域的新进展。

本书可供从事有色冶金的科技人员使用,也可作为有关专业的技术人员和大专院校师生的参考书。

有色冶金试验技术手册

陈国发 魏绪钧 编

责任编辑 刁传仁

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 13 1/2 字数 356千字

1991年12月第一版 1991年12月第一次印刷

印数00,001~2,000册

ISBN 7-5024-0884-3

TF·208 定价11.00元

前 言

试验研究是科学发展的一种重要手段。它是检验科学真理的标准，是鉴定新概念的准绳。对于冶金工作者来说，试验技术无疑是重要的训练，它能帮助人们用试验的方法研究冶金过程的各种客观规律。所以，掌握正确的试验研究方法和试验技术，是进行冶金科技工作所不可缺少的。有鉴于此，我们根据多年在教学和科研实践中积累的资料，并参考了其他著作者发表的大量试验技术论著和教材写成此书。

本书着重叙述有色冶金的试验基本技术和试验方法，并作必要的理论阐述和有关数据的换算。全书由陈国发负责主编工作。书中第三、四、六~八、十~十七章由陈国发编写，第一、二、五、九、十八~二十章由魏绪钧编写。

本书可供有色冶金或有关部门从事试验研究的工程技术人员使用，也可作为高等院校有色冶金专业师生的参考书。

由于编者水平所限，书中缺点和错误难免，敬请广大读者批评指正。

编者

1990.9.

目 录

第一篇 试验基本技术	1
第一章 温场的获得	1
第一节 低温场的获得	2
第二节 恒温场的获得	4
第三节 电阻加热法建立温场	6
第四节 电弧加热法建立温场	12
第五节 电子轰击法建立温场	15
第六节 等离子法建立温场	17
第二章 测温技术	23
第一节 热电阻测温	24
第二节 热电偶测温	28
第三节 非接触式测温仪表	40
第四节 其他测温方法	45
第三章 气体净化和气氛控制技术	47
第一节 气体的制备	47
第二节 高压气瓶和高压气表的使用	49
第三节 气体净化方法	52
第四节 常用气体的净化	59
第五节 气体流量的测定	61
第六节 混合气体的配制	67
第四章 试验室用耐火材料	73
第一节 绝热材料	73
第二节 筑炉耐火材料	82
第三节 试验器皿材料	86
第四节 耐热金属材料	94
第五节 其他耐火材料	99
第五章 真空技术	105

第一节	真空获得技术	105
第二节	真空测量技术	115
第三节	真空检漏技术	119
第四节	真空材料和真空零件	122
第五节	真空连接和真空清洗	123
第六节	真空系统设计	124
第六章	试验室中的防护和解救	129
第一节	有色金属及其化合物的中毒和解救	129
第二节	其他物质的中毒和解救	133
第三节	放射线的防护和污染处理	140
第七章	试料取样及其基本性质的测定	146
第一节	试料的取样	146
第二节	固体试料的加工	151
第三节	水分的测定	155
第四节	真比重的测定	156
第五节	堆比重的测定	160
第六节	粒度的测定	161
第七节	摩擦角和安息角的测定	164
第八章	试验室制作	166
第一节	纯水的制取	166
第二节	铂电极镀铂黑	169
第三节	试验器皿内衬制作	169
第四节	环氧树脂配制	170
第五节	粘合剂的使用	170
第九章	误差与数据处理	175
第一节	代表值及误差	175
第二节	间接测量中误差的传递	179
第三节	试验数据的表示方法	185
第二篇	试验方法	198
第十章	热量的测定	198
第一节	等温量热计	198
第二节	溶解量热计	200

第三节	弹式量热计	203
第四节	高温量热计	208
第五节	双量子量热计	213
第六节	动力学量热计	214
第十一章	活度的测定	217
第一节	由分配定律求活度	218
第二节	用化学平衡法求活度	221
第三节	用电动势法求活度	223
第十二章	熔体表面性质的测定	226
第一节	气泡最大压力法	226
第二节	坐滴法	229
第三节	飘悬液滴法	233
第四节	加压法	235
第五节	测定表面张力的其他方法	236
第十三章	熔体密度的测定	240
第一节	浮力法	240
第二节	膨胀计法	242
第三节	比重瓶法	244
第四节	压力计法	245
第五节	气泡最大压力法	246
第六节	坐滴法	247
第十四章	粘度的测定	249
第一节	毛细管粘度计	249
第二节	落球粘度计	252
第三节	拉球粘度计	255
第四节	扭摆振动粘度计	257
第五节	回转粘度计	268
第六节	垂直振动粘度计	276
第七节	旋转抛物面粘度计	278
第十五章	电导率的测定	280
第一节	惠斯登电桥法	280
第二节	凯尔文电桥法	290

第三节	四端子法	293
第四节	测定电导率的其他方法	296
第十六章	热分析	302
第一节	热分析法	302
第二节	示差热分析法	306
第三节	热重分析法	317
第四节	差示扫描量热法	322
第十七章	蒸气压和分解压的测定	325
第一节	气相压力的测定方法	325
第二节	液体蒸气压的测定	329
第三节	硫化物分解压力的测定	332
第四节	碳酸盐分解压力的测定	335
第十八章	溶剂萃取技术	339
第一节	溶剂萃取及其应用	339
第二节	试验室萃取试验的目的和程序	355
第三节	单级萃取试验	356
第四节	萃取等温线的绘制及萃取理论级数的确定	363
第五节	串级模拟试验	369
第六节	萃取操作技术	373
第十九章	离子交换技术	375
第一节	离子交换剂及基本参数测定	375
第二节	离子交换动力学试验技术	378
第三节	离子交换试验操作技术	380
第四节	离子交换膜技术	384
第二十章	电化学试验技术	390
第一节	电动势的测定和应用	390
第二节	分解电压的测定	396
第三节	极化曲线的测定	397
第四节	氢超电位的测定	402
第五节	电位-pH值的测定与绘图	405
第六节	旋转圆盘电极与电化学参数的测量	410
第七节	固体电解质电池及应用	414
主要参考文献	422

第一篇 试验基本技术

第一章 温场的获得

温场是指具有一定冷热程度的体系，其冷热程度的高低用温度来衡量。温度的表示方法有多种，常用的有热力学温标（开氏温标，K）和摄氏温标（ $^{\circ}\text{C}$ ）。

温度的变化区间为 $0\sim 10^9\text{K}$ 。在这样大得惊人的温场区间中，目前人类只能获得一定的区间。

人们根据生产和科学研究的不同要求，而采取不同的方法获得不同区间的温场。当需要低温时，可采取制冷技术和利用盐溶解过程的吸热效应、干冰、液态空气冷却等办法获得。在冶金试验研究过程中需要不同区间的温度，尤其在火法冶金中更多地要求高温场。不同区间的高温有各种不同的获得方法：可利用化学反应本身的热效应（如铝热还原法）、火焰加热法（如反射炉熔炼）、电加热法等。电加热法是试验室和工业生产中广泛采用的方法。其中有电阻加热法、高频加热法、电弧加热法、电子轰击加热法、等离子加热法等。电阻加热法是使电流通过一种电阻材料，直接将电能转变成热能而获得高温。高频加热法是使高频振荡电流通过一个感应加热线圈，而产生高频交变磁场，与被加热物体（导体）发生感应，在被加热物体内部将交变电磁场能量转换成热能。感应加热分为工频感应（50Hz）、中频感应（500~1000Hz）、高频感应（1000Hz以上）三种，感应加热的温度一般在 2000°C 以下。电弧加热法即利用阴阳两极间的电弧产生高温，一般可达数千度。电子轰击加热法是把直流高压电（数千伏特）加在阴极和被加热物体（阳极）之间，使从阴极发射出来的电子流在高压

电场中被加速，当这些高速运动的电子流轰击到被加热的物体上时，电子流的动能就转变成热能，从而将物体加热到高温。等离子加热法是用直流高压或高频感应（一般大于2MHz）使气体电离，呈等离子状态，产生明亮的等离子电弧，从而放出大量的热，一般可以获得5000~10000K的温场。

第一节 低温场的获得

将物质的温度降低到环境温度以下的操作称为冷冻或制冷。温度在173.15K(-100℃)以上称为普通冷冻，温度在173.15~4.2K之间称为深度冷冻或深冷，低于4.2K称为极低温冷冻。

获得低温场的方法很多，常用的有半导体制冷(可达150K)、气体节流(约4.2K)、气体对外做功的绝热膨胀(约10K)等。

就物质的原子状态而言，低温代表有序，高温则代表混乱。因此，欲获得低温场，就一定要设法使原子的排列变得井然有序。

在有色冶金试验研究中一般不使用上述的深冷技术，在某些场合可使用普通冷冻技术而获得低温场。常用的方法是：利用某些盐溶解时吸热的性能，将盐溶解在水、冰、雪中而获得低温。最好将粉碎状态的盐和冰混合起来，这样可以产生更大的接触表面。

一、由水和单一盐制成的冷冻剂

常用的冷冻剂是水或冰和某些盐类的混合物。将碎冰(或雪)与这些盐类混合时，在溶解过程中盐类吸收大量的热而使混合物温度下降。如按照一定的比例配制，混合物温度可降到某一最低温度。

如果将A g盐与100g水在10~15℃时混合，降低的温度为t℃；将B g盐与100g冰或雪混合起来，也可降低温度，其配比和所达到的最低温度见表1-1。

二、用固体CO₂制成的冷冻剂

如果需要冷却到更低的温度，则须用干冰。干冰是固态CO₂。

表 1-1 单一盐制成的冷冻剂

盐	A	t (°C)	B	可达到的最低温度 (°C)
NaCl	36	2.5	33	-21.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	75	6.4	62	-19
(NH ₄) ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	20	6.8	9.6	-1.2
MgSO ₄ ·7H ₂ O	85	8.0	51.3	-3.9
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	40	9.1	20	-2.1
KCl	30	12.6	30	-11.1
Na ₂ CO ₃	75	18.5	59	-18.5
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	100	18.7	67.5	-11
CaCl ₂ ·6H ₂ O	250	23.2	143	-55
NH ₄ NO ₃	60	27.2	45	-17.3

实验室内制备干冰的方法是，装有液态CO₂的高压气瓶瓶口倾斜朝下，用布袋套住瓶口后打开阀门（不必装高压气表），将液态CO₂迅速放出，由于在瓶口处突然降压膨胀要吸收大量的热而使本身的温度降至-80℃，液态CO₂即冷凝成雪花状的干冰被收集在布袋中。由于干冰的导热能力很差，须将它与适当的丙酮或酒精混合，调成糊状再使用。用干冰作冷却介质可以达到-80℃的低温。

用多量的固体CO₂和表1-2中所示的液体混合，在常压下即可以得到表1-2中的低温。

表 1-2 固体CO₂与下列物质制成的冷冻剂

物 质	(C ₂ H ₅) ₂ O	CH ₃ Cl	PCl ₃	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ Cl	CHCl ₃
温度(°C)	-77	-82	-76	-72	-60	-77

三、液态气体制冷剂

如果要冷却到-100℃以下，就需要用深冷制得的液态空气、液氮等获得低温场。液态空气随其存放时间的长短，其温度在-193~-186℃之间变化。在适当的液体中滴入或通过液态空气，可以得到任一给定的低温场。

液态氮或液态空气应保存在杜瓦瓶内。瓶塞上应开有小孔并插入一弯管，以便导出不断挥发出来的气体。杜瓦瓶不许紧塞，否则会由于瓶内的压力不断增高冲开塞子或引起爆裂。移动液氮或将液氮倒出使用时，动作要慢并戴手套，以防液氮溅在皮肤上引起冻伤。

第二节 恒温场的获得

实验室进行湿法冶金试验中，常常需要一定温度的恒温温场。这样温场一般是利用电阻加热法获得，即通过控制电流的大小或者通、断，来保持所需要的常温温场。而在某些试验中，有时对温场要求很严格，这样，单独靠上述办法控温，不能满足试验的要求，此时可用水浴或油浴的办法来解决。用水或油作为热的载体和传热介质，并进行搅拌使其循环，将电热器加热的热量带入被加热的温场，保持温场恒定。

根据需要的恒温程度使用不同规格的恒温槽。根据恒定温度的不同选取不同的工作物质：一般在 $0^{\circ}\text{C} < t < 100^{\circ}\text{C}$ 区间，多采用水浴，为了避免水分蒸发，对于 50°C 以上的恒温水浴，常在水面加上一层石蜡油；超过 100°C 的恒温槽，往往采用液体石蜡、甘油等代替水；至于高温恒温槽，可用砂浴、盐浴、金属浴或空气恒温槽。

有时也可以利用物质的相变温度的恒定性控制温度获得恒温场，如水和冰的混合物，各种蒸气浴等都是简便易行的方法，但其局限性很大。

常用加热浴的加热温度列于表1-3中。

恒温槽装置示意图见图1-1。它是由浴槽、温度控制器、继电器、加热器、搅拌器和温度计等组成。由图1-1可以看出：将试验的容器放入浴槽中恒温后，当浴槽温度低于恒定温度时，温度控制器通过继电器作用，加热加热器；当浴槽温度高于恒定温度时，即停止加热，这样就可以获得较恒定的温场。

可以利用热电偶的热电势、两种不同金属的膨胀系数、物质受热体积膨胀等不同性质控制恒温控制器的温度。实验室加热器

表 1-3 常用加热浴的使用温度范围

介 质	使用温度 (°C)	介 质	使用温度 (°C)
酒精低温浴	-41~-1	润滑油浴	20~175
水浴	<98	硅油浴	-40~250
液体石蜡浴	<200	石蜡浴	60~300
油浴	<250	焊锡 50%Pb 50%Sn 浴	250~800
空气浴	<300	碱 40%NaOH 60%KOH 浴	200~1000
砂浴	<400		
铅浴	327~500		

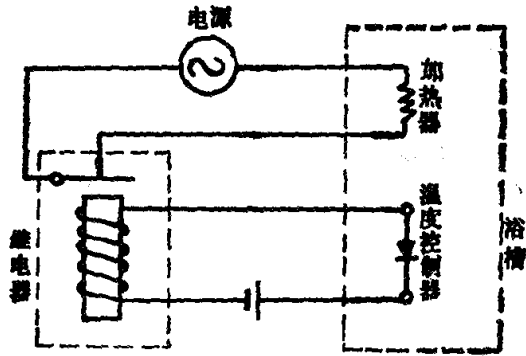


图 1-1 恒温装置示意图

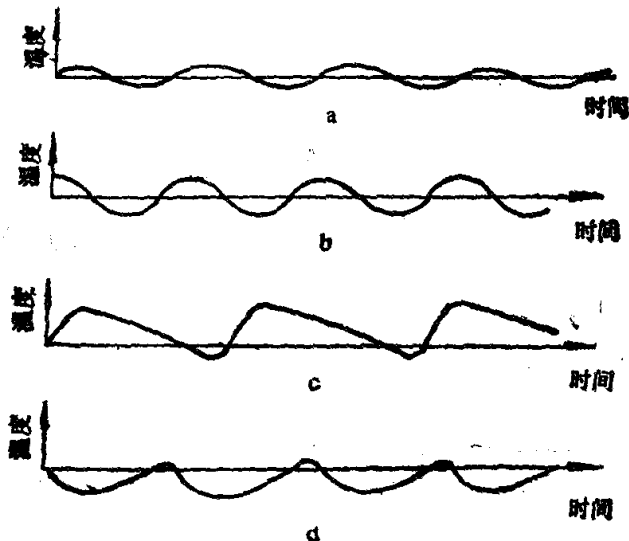


图 1-2 灵敏度曲线形式

多选用电热器，温度计多采用贝克曼温度计。浴槽可根据实际需要而定，当在室温附近时，可用玻璃制作，以便于观察恒温物质的变化情况。

在使用恒温槽之前，应了解其精确度，测定出温度随时间变化的曲线，用振幅的大小来表示恒温槽的灵敏度。以图1-2为例：
a 表示性能良好的恒温槽； b 表示灵敏度稍差，需要更换较灵敏的温度控制器； c 表示加热器的功率太大，需要换用较小功率的加热器； d 表示加热器功率太小或浴槽散热太快。

通过灵敏度曲线的测定，也可以根据曲线选定最合适的温度控制器和加热器。

不同型号的恒温槽都可以在市场上购得，超级恒温水浴的精确度可达 0.001°C 。

第三节 电阻加热法建立温场

电阻加热法建立温场是实验室和工业生产中广泛采用的方法，其特点是使电流通过电热材料，将电能变成热能而获得高温场。这种方法可以获得 $500\sim 2500^{\circ}\text{C}$ 的高温。根据不同的要求而选择不同的电热材料。如：金属钛、锆的制取和焙烧试验，可用镍铬电阻丝，碳化钨制取和渣型试验可用碳管炉，钽粉的制取则用钨丝炉等。

一、常用电热材料及特征

1. 镍铬电热材料

这种材料的主要成分是镍和铬，如 Cr15Ni60 ； Cr20Ni80 ； Cr23Ni18 等。这是用在低于 1000°C 时的金属电热材料，有较高的电阻率和很好的抗氧化性能，容易加工成各种尺寸的丝、带和片状电热元件，应用较广。

2. 铁铬铝电热材料

这种材料是含有铬铝的铁基合金，比镍铬电热材料具有更高的电阻率和抗氧化性能。优质铁铬铝电热材料最高温度可达 1350°C ，价格便宜，被广泛使用。

3. 钼电热材料

使用纯金属钼作为电热材料，其熔点为2630℃，常用温度为1600~1700℃，最高可达1800℃。因为钼很容易氧化生成挥发性的 MoO_3 ，所以必须在还原性气氛（氢气、煤气、乙醇）或真空中使用。

4. 钨电热材料

使用纯金属钨作为电热材料，其熔点为3410℃，常用温度为1800~2000℃，最高可达2300℃，使用情况与钼电热元件相同。

5. 钽电热材料

使用纯金属钽作为电热材料，熔点为3030℃，最高工作温度可达2000℃，钽的加工性能优于钼、钨，可以制成丝、带、管状等加热元件。因为钽很容易吸附气体，故通常在真空状态下工作。

6. 铂和铂铑合金电热材料

纯铂和铂铑合金（Pt80Rh20）的熔点高于1700℃，通常使用温度为1300~1400℃，Pt-Rh合金使用温度可达1540℃。在高温下铂很容易挥发，而且很容易与一些元素（如Si、Fe、S、C等）起化学反应，使用时应注意。该电热材料的最大优点是电性能稳定，电阻率与温度的关系见图1-3，但因其价格昂贵，只能用在特殊用途的小型实验室炉子上。

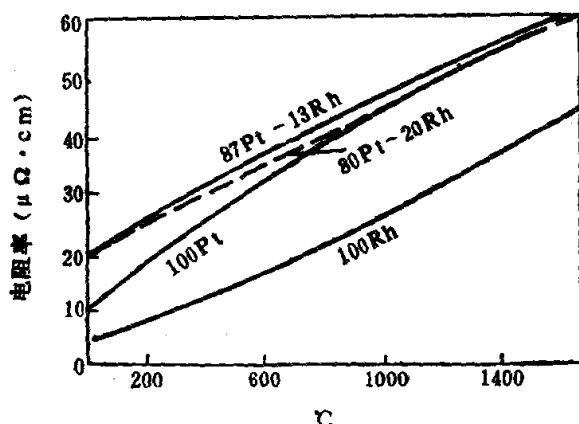


图 1-3 Pt、Rh、Pt-Rh合金电阻率与温度的关系

7. 碳化硅电热材料

这种材料的主要成分是SiC，它是经高温再结晶而制成的棒状和管状的非金属电热材料。常用温度为1200~1300℃，最高可达1500℃。这种材料电阻率很高，并随温度而变化，其电阻率与温度的关系如图1-4所示。使用时应配用调压变压器进行补偿。该电热材料具有良好的冷热急变性能，高温下不易变形。化学稳定

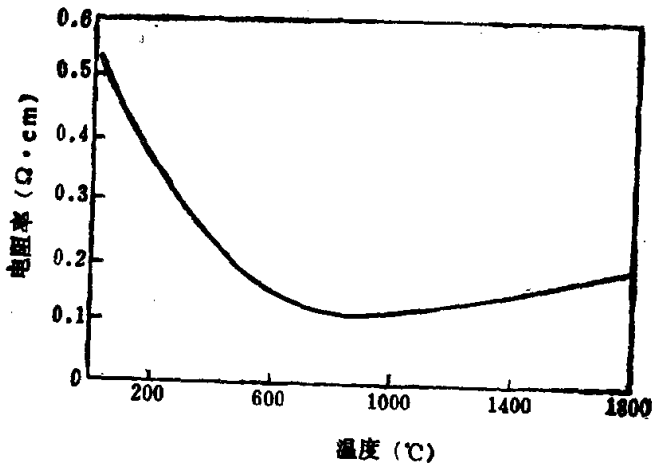
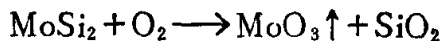


图 1-4 SiC发热体的电阻率与温度的关系

性良好，但在高温下与氧和水蒸气发生强烈的氧化反应，所以被加热物体不能含有过高的水分，为此应预先烘干。此外，也可在碳化硅表面上涂敷MoSi₂涂层，使其形成石英保护膜。碳化硅电热材料较脆，容易断裂，使用时应十分注意。

8. MoSi₂电热材料

这是用钼粉和硅粉合成得到的MoSi₂粉末，经造型烧结而得到棒状或U型的电热元件。这种材料抗氧化性能很好，在氧化性气氛下由于形成石英保护膜，所以最高使用温度可达1660℃，反应式如下：



MoSi₂电热元件可长时间使用，电阻率较稳定，它与温度的关系见图1-5。该材料较脆，容易断裂，使用时应注意。在高温氧

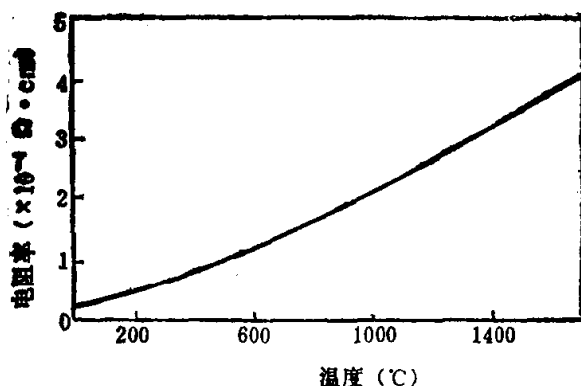


图 1-5 MoSi₂电阻率与温度的关系

化性气氛的实验中广泛使用二硅化钼电热材料，但低于1000℃时不宜长期使用，因为在这样的温度下，只有MoO₃的挥发，而不能形成石英保护薄膜。

9. 碳（石墨）电热材料

这种材料的主要成分是碳，一般被加工成管状或带有裂口的桶形加热元件，常用温度为1800~2200℃，最高可达2500℃。该材料在高温下很容易氧化，因此必须工作于保护性气氛或真空状态下。石墨的电阻率很低，并且随着温度升高而下降，因此需采用低电压大电流的电源。如：实验室用18.8kW的碳管炉，变压器二次电压为12~20V，二次电流最大是1580A，最高温度可达2400℃。该电热材料多用于碳化或碳还原试验，如高熔点金属碳化物的制取以及用碳还原其氧化物制取金属等。

10. 熔盐电热材料

这种材料一般是碱金属或碱土金属的氯化物或氟化物的熔盐。交流或直流电通过熔盐时产生高温，一般可获得600~900℃的温场。如熔盐氯化物和熔盐电解均可采用此种电热材料。其熔盐的组成应根据工艺要求而选定。

关于电热材料的性能见表1-4。

除上述利用电热材料获得高温温场外，当用粉末冶金法制取致密金属时，常常将压型和低温烧结后的坯条作为电热材料，通以低电压大电流，借助自身产生的高温达到高温烧结。如粉末冶金

表 1-4 各种电热体材料性能

电热材料名称	熔点(°C)	最高使用温度(°C)	使用气氛
FeCr ₂₅ Al ₅	1500	1200	氧化性、含S、C—H化合物
FeCr ₁₇ Al ₅	1500	1000	同上
FeCr ₁₃ Al ₄	1450	850	同上
Cr ₂₀ Ni ₈₀	1400	1100	氧化性、N ₂
Cr ₁₅ Ni ₈₅	1390	1000	同上
Pt ₈₇ Rh ₁₃	1850	1650	空气
Pt ₈₀ Rh ₂₀	1900	1700	同上
Pt ₆₀ Rh ₄₀	1950	1750	同上
Mo	2160	2100	真空、H ₂ 、惰性气体
W	3410	2500	同上
Ta	2996	2000	真空、惰性气体
SiC		1500	空气
石墨		2500	真空、还原性、中性
MoSi ₂		1660	空气、N ₂ 、惰性气体

法制取金属钨时，是将压型的毛坯在钨丝炉内于1150~1300°C下预烧结后，便得到钨的低温烧结坯条，通以10~20V的低电压、最大可达12000A的电流，这样即可获得3000°C的高温温场，从而得到致密金属钨，此法通常称为垂熔。高温烧结的设备见图1-6。

由图1-6可以看出：坯条垂直固定在由两个铜夹头组成的紧固触点间，铜夹头里装有两个用弹簧卡紧的钨板夹头，并有循环冷却水通过。烧结过程中以0.8~1.0m³/h的速度通入干燥的氢气。因为烧结过程中坯条有很大的线性收缩（长度收缩为15~17%），所以下夹头做成活动的。

这种获得高温温场的功率主要消耗在钨条和夹头表面辐射热上（约占总功率的60~70%）。炉子所需的最大功率与坯条表面积及其温度有关。

单位金属表面积的辐射强度与金属表面温度的四次方成正比：