

1. 粉末冶金文集

2. 难熔金属文集.

3. 气-氧吹炼法生产不锈钢

4. 国外~~吹~~吹炼法生产不锈钢

11. 11.

冶金部钢铁研究院

毛主席语录

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

我们的方针要放在什么基点上？放在自己力量的基点上，叫做自力更生。

我国人民应该有一个远大的规划，要在几十年内，努力改变我国在经济上和科学文化上的落后状况，迅速达到世界的先进水平。

人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

序

言

“革命就是解放生产力，革命就是促进生产力的发展。”在伟大的批林批孔运动推动下，全国抓革命，促生产的形势一派大好。粉末冶金工业和科研事业也正在蓬勃发展。遵照伟大领袖毛主席“**要认真总结经验**”的教导，我们将过去所做粉末冶金方面的部份工作加以整理，汇编成文集出版，以微薄的力量促进粉末冶金的学术交流，供从事粉末冶金工作的同志们参考。

收集在本文集中的文章一共有十篇，主要是两方面的内容：第一方面是有关羰基镍热解制处理镍粉和有关的工艺研究；第二方面是有关粉末冶金检验方法的研究，内容集中在粉末粒度测定和多孔材料检验方面。还介绍了一种多孔材料的制造工艺和性能。

由于我们水平所限，文集中内容难免有不妥甚至错误之处。希望读者提出宝贵意见，给以指正。

冶金部钢铁研究院

1974年8月

目 录

- | | | |
|----|------------------------|------------|
| 1 | 用羰基法从铜镍合金中提取镍的研究(合成部分) | GYZ—74—401 |
| 2 | 预热氮气分解羰基镍制取超细镍粉的研究 | GYZ—74—402 |
| 3 | 超细镍粉的流态化分级 | GYZ—74—403 |
| 4 | 硬质合金粉末的粒度测定 | GYZ—74—405 |
| 5 | X光小角度散射法测定超细粉末的粒度分布 | GYZ—74—406 |
| 6 | 汞压入法在多孔材料孔结构分分上的应用 | GYZ—74—407 |
| 7 | 气泡法测定多孔材料的孔径分布 | GYZ—74—408 |
| 8 | 沉降法测定粉末粒度 | GYZ—74—410 |
| 9 | 铁基粉末冶金多孔材料的渗铬处理 | GYZ—74—412 |
| 10 | 多孔金属材料的联接 | GYZ—74—413 |

用羰基法从铜镍合金中提取镍的研究(合成部份)

冶金部钢铁研究院 羰基镍组

一、前言

用羰基法提取镍已有七十多年的历史,近几年又有了新的发展。遵照伟大领袖毛主席关于:“……我们必须打破常规,尽量采用先进技术。在一个不远的历史时期内,把我国建设成为一个社会主义的现代化强国。”的教导,开展了采用羰基法从含一定硫量的铜镍合金提取镍的研究。实践证明,经过氧气顶吹,雾化制粒后获得的铜镍合金,可以成功地在较低压力和温度下合成羰基镍,提取率可达85~95%。肯定了此工艺的可靠性。

根据需要,我们只对一定含硫量的铜镍合金的羰基化作了初步的研究,至于羰基化合物分离,热解等大量工作待以后开展。

二、羰基法提取镍的发展简史

蒙德(Mond)在一八八九年第一个合成出羰基镍,在一九〇二年应用到工业上作为提取镍的一种方法,叫蒙德常压法。那时的提取率一般不超过75~80%〔1〕。

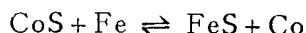
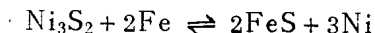
第二次世界大战前,德国采用高压合成的新技术,使提取率达到95%。并建立了年产6000吨镍的羰基化工厂〔1〕。

加拿大国际镍公司在一九六九年发表了他们研究的最新成果,即含有一定硫的铜镍合金经水碎后获得高活性的羰基化的原料〔2〕。加拿大铜崔精炼厂,根据这一最新成果设计了一座现代化的羰基工厂。该厂每年

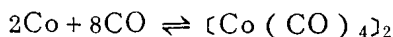
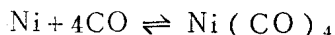
产镍丸45300吨,镍粉11300吨〔3〕。

三、羰基合成的一般机理

在现代化的羰基工厂里,通常利用铜镍冻铜、二次镍冰铜、铁镍冰铜、阳极残渣等作为羰基合成的原料。上述原料都是多种金属硫化物的共生体,在一定温度下,就可发生下述几个主要的化学反应〔1〕。



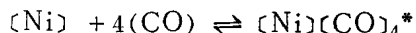
在100~180°C时用一氧化碳处理上述原料,就形成了羰基化合物。



一氧化碳和金属起反应是经过下述几个阶段:

(1) 物理吸附阶段

当一氧化碳与固体原料表面接触时,则一氧化碳在固体表面上进行活化吸附:

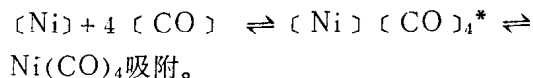


一氧化碳在固体表面上的纯物理吸附伴随着不大的热效应,吸附气体可以解吸附。

(2) 化学吸附阶段

随着温度的升高,物理吸附变成化学吸附。在一氧化碳分子内部发生键的变形,就

形成化合物:



(3) 脱附阶段

当 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分子形成的瞬间,就有部份的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分子从固体表面上脱附下来。

$\text{Ni}(\text{CO})_4 \text{ 吸附} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CO})_4] \text{ 气相}$ 。

脱附反应是很关键的控制步骤,只有羰基镍分子从固体表面脱附下来,露出镍的新鲜表面,才能有一氧化碳分子的再吸附。这样交替进行,羰基反应就继续发生。

羰基反应不仅与原料的化学成份、物理状态有很大关系,而且还与反应的温度、压力等有直接关系。

四、用羰基法从铜镍合金中提取镍的工艺流程

采用羰基法提取镍的工艺流程见图1。

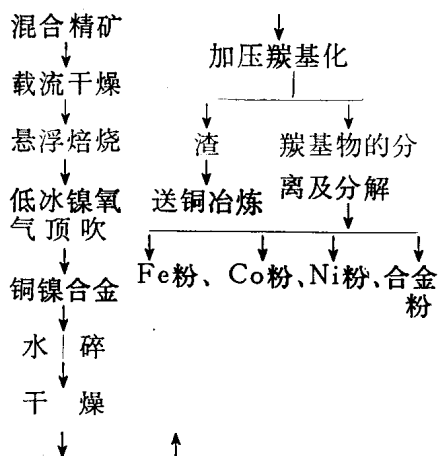


图1 羰基法提取镍的工艺流程

五、羰基镍的合成

1. 铜镍合金颗粒的制取

将铜镍合金在60千伏安的高频炉中熔化,待全部熔化后用硅铁脱氧,玻璃造渣。当熔池温度达 1600°C 时,使液体经过水压为 1.5 公斤/厘米^2 的环形喷嘴进行水碎。高温

的金属颗粒迅速地落到装有冷水的集粉桶中。然后经脱水、烘干、过筛就获得所要求的原料。其工艺流程见图2。

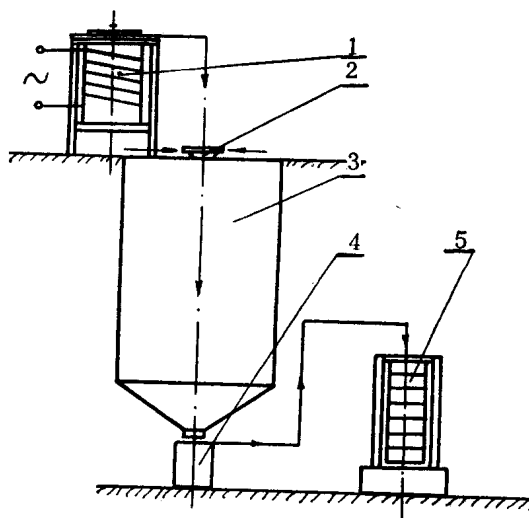


图2 铜镍合金水碎示意图

1. 高频炉, 2. 喷嘴, 3. 水碎桶, 4. 集粉桶, 5. 振动筛。

2. 对铜镍合金颗粒的要求

铜镍合金颗粒不但要有一定的硫含量,一定的粒度范围,更为重要的是硫在颗粒中的分布情况。只有硫在颗粒中均匀分布,铜镍合金的颗粒才能获得高度的活性。因此,对颗粒的要求是制取铜镍合金很关键的一步。

3. 铜镍合金的分析

分析铜镍合金颗粒的物理、化学性质,尤其是微观结构,对研究羰基镍的合成机理及其诸因素的影响是非常有意义的。

(1) 缓慢冷却铜镍合金的分析

将成份为: Ni-53 ~ 60%, Cu-31~34%, Co-0.5~1.0%, Fe-1.0~3.0%, S-1.4~8.4%的铜镍合金在空气中缓冷,通过电子探针和X光分析结果如下:

(A) 硫的分布: 从电子探针的照片(3、4)看出,缓慢冷却的铜镍合金中硫的分布是极不均匀的。

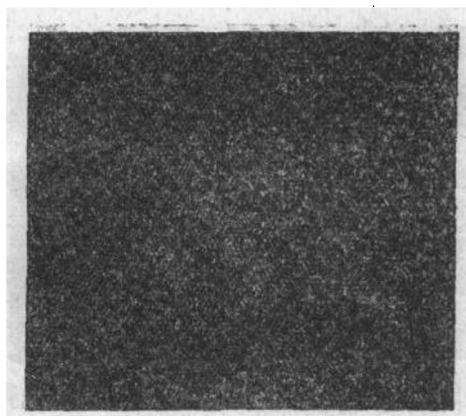


图 3 19—18阳极板S的分布情况
S=1.43%白点为S ×1200

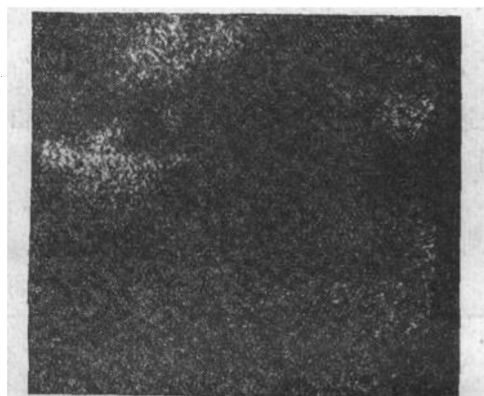


图 4 19—17阴极板S的分布
S=3.33%白点为S ×1200

(B) 相组成: 经X光分析结果表明: 缓冷的铜镍合金中主要是 Ni-Cu 固溶体, 次为NiO 和 Ni_3S_2 相, 似乎还有少许的 Cu 相。

(2) 对骤冷铜镍合金的分析

骤冷的铜镍合金是熔融的金属用水喷成颗粒, 在冷水中迅速冷却获得的。

(A) 化学成份: 见表1。

(B) 颗粒组成: 见表2。

(C) 相组成: 金相和X光的分析结果都表明, 经骤冷的铜镍合金主要存在四个相, 即 Cu-Ni 固溶体, NiO 相, Ni_3S_2 相和 NiS 相, 还有一些微量的其它相如 NiFe_2O_4 相。

原料化学成分(%) 表 1

炉号	Ni	Cu	Co	Fe	S
19—17	60.19	31.20	1.01	1.83	3.33
19—18	61.45	31.92	1.30	1.29	1.43
26	59.95	33.60	0.66	0.52	6.1
11—1	53.04	28.66	—	—	8.2
11—3	43.66	24.44	—	—	10.9
11—6	60.67	34.64	—	—	6.2
11—7	57.62	31.65	—	—	12.2
25—1	53.09	34.91	0.58	1.30	8.9
高冰镍	45.89	25.41	1.10	3.43	16.30

氧含量一般控制在 0.6~0.90%

颗粒的粒度分布(%) 表 2

炉号	<0.8m/m	0.8—2.5m/m	>2.5m/m
19—17	12.4	67.8	19.8
19—18	1.6	59	39.4
26	1.73	62	36.27
11—1	10.2	61	28.8
11—3	10	57.5	32.5
11—6	7.1	74	18.9
11—7	14.3	79.5	6.2

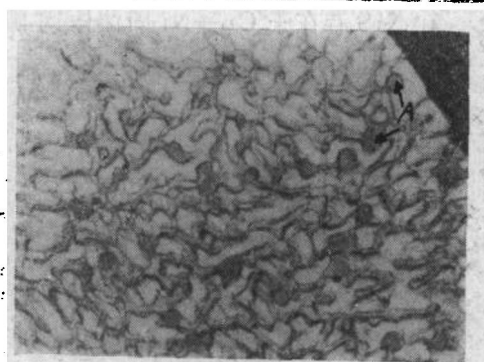


图 5 原料19—17雾化后颗粒边缘的相组成 ×700

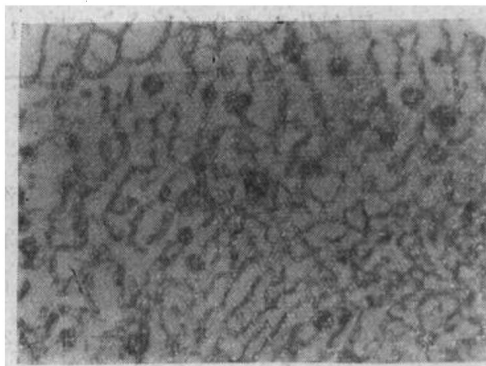


图 6 原料 19—17 雾化后颗粒内部相组成
×500

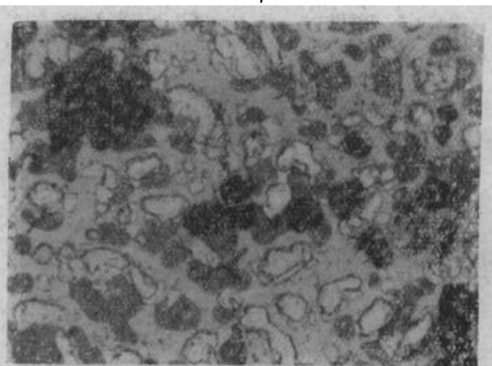


图 9 原料 11—1 雾化后颗粒相组成 ×1250
深色相为NiS
浅色相为Ni₃S₂
白枝晶为Cu—Ni固溶体

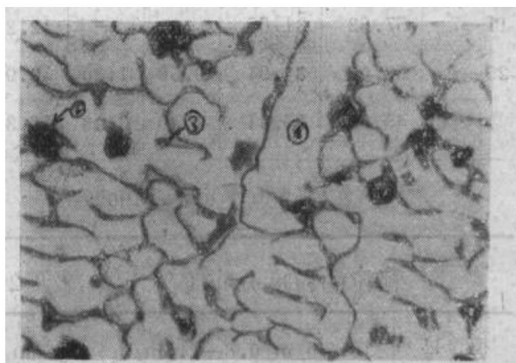


图 7 原料 19—17 雾化后，高倍下明显
可见四相 ×1250

图5、6、7为原料号19—17铜镍合金的金相照片。可见到四个相：

- ① Cu—Ni 固溶体(白色 枝晶占绝大部分)
- ② NiO (深黑色点状物;)箭头A指处)
- ③ Ni₃S₂ 存在于Cu—Ni 固溶体间隙中(浅灰色)
- ④ NiS 存在于 Cu—Ni 固溶体间隙中



图 8 原料 11—1 雾化后颗粒相组成 ×600

(深灰色)。

对原料号为 11—1 的分析，同样可见到上述四个相。见图8、9其中Ni₃S₂和NiS更明显。

X光分析结果分别列于表3和表4中。

X光分析结果 表 3

	19—17 Cu—Ni合金	11—1 Cu—Ni合金	相对量比较
所含各相的名称	Cu—Ni 固溶体 (主要相)	Cu—Ni 固溶体 (主要相)	(19—17)比(11—1)所含的Cu—Ni固溶体多1.6倍
	Ni ₃ S ₂	Ni ₃ S ₂	(11—1)中Ni ₃ S ₂ 为(19—17)中含量的4倍
	NiO	NiO	(11—1)中NiO为(19—17)中含量的2倍
	NiS(微量)	NiS	
		未知相 (微量)	

X光侧得某些相的晶粒度 表 4

试样代号	Ni ₃ S ₂ 相晶粒度(Å)		NiO相晶粒度(Å)
19—17	[110] 109Å	[122] 140Å	[220] 254Å
11—1	[110] 706Å	[0122] 402Å	[220] 716Å

通过电子探针进一步明确了各相的成

份。见表5。硫的分布情况见图10、11。

电子探针分析结果 表 5

① 深色树枝状晶体:	富Ni
	Co, Fe(少量)
	Cu, S(比基体少得多)
② 浅色树枝状晶体:	Cu (比基体多3~4倍)
③ 基体:	S (占多数)
	Cu (少量)
④ 大深色块状(不规则形)	Co, Fe (含量较多)
夹杂多富集于粉末颗粒	Ni, Cu (少量)
之边缘, 内中包含有深	S(硫) (没有)
色树枝状晶体	

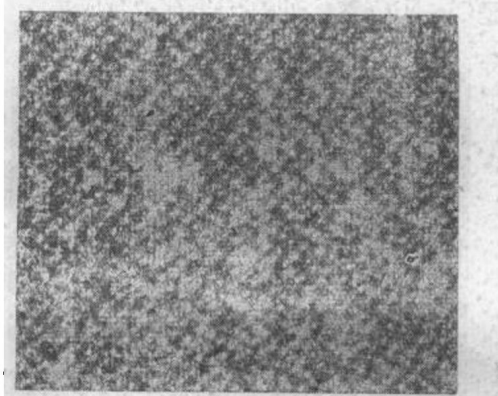


图10 19—18 水碎后S的分布, 白点为S. ×1200

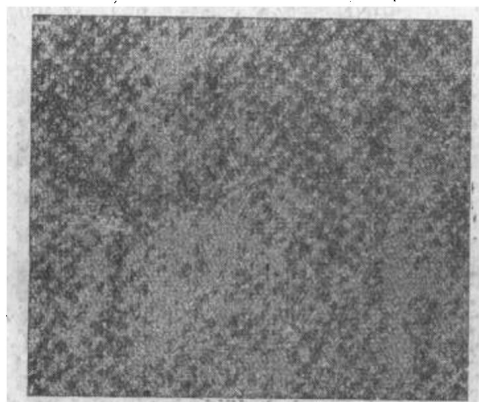


图11 19—17 水碎后 S的分布, 白点为S. ×1200

从图5、6与图2、3 比较可以看出, 经水碎后, 硫的分布是比较均匀的。

图12是铜镍合金中大块夹杂相, 有时在

粉末颗粒边缘析出, 有氧化镍枝晶。图13、14是电子探针照片, 经电子探针分析得知夹杂相为富铁, 富钴的化合物。

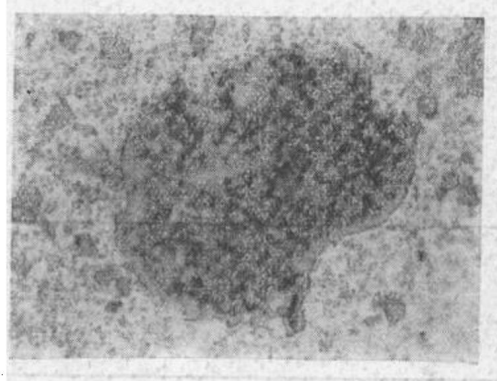


图12 11—1Cu—Ni合金中的大块夹杂相 (深色) ×600

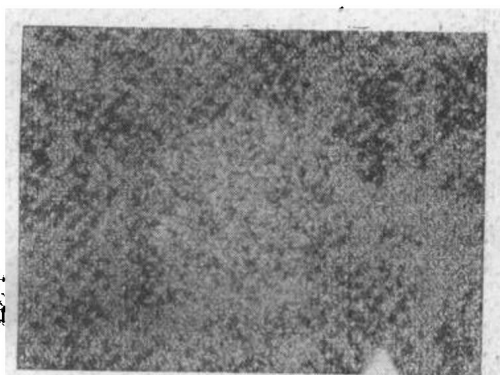


图13 11—1Cu—Ni合金大块夹杂相之富Fe扫描相 ×600

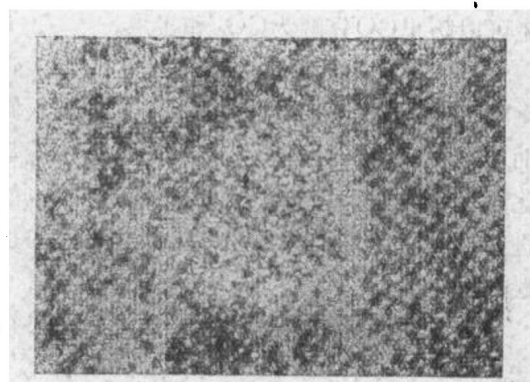


图14 11—1Cu—Ni合金大块夹杂相之富Co扫描相 ×600

表 6

相 名 称	熔点°C	特 性
Cu-Ni固溶相	1084~1455	抗一般腐蚀
Ni ₃ S ₂	790	
NiO	1950(1998)	溶于大多数浓酸, 不溶于碱和水
NiS	797	不溶于稀酸, 溶于浓酸, 易溶于(NH ₄ OH)

表 7

气体	CO	N ₂	H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	Ar
含量	93.23—97.80	2.71—3.29	2.00—3.18	0.10—0.16	0.20—0.34	0.01—0.50	0.020—0.022

5. 羰基镍合成工艺

本试验工艺与一般羰基合成相同, 不再叙述。

六、试验结果及讨论

影响铜镍合金羰基化的因素很多: 现就不同的硫含量、颗粒度、温度、压力等诸因素的影响讨论如下。

1. 硫的影响

在铜镍合金中含有一定的硫或硫的化合物对羰基化是有利的, 硫在羰基化过程中的作用基本上有以下四个方面:

(1) 在铜镍合金中含有一定的硫或硫化物, 不但可以消除金属表面的氧化层, 而且还可以防止CO分解为CO₂和炭黑。

(2) 在铜镍合金中含有一定的硫或硫化物为一氧化碳沿着金属和硫化物的疏松界面往颗粒内部扩散提供了方便条件, 使羰基化不但在表面上进行, 而且在颗粒内部也能进行, 实际上是增加了一氧化碳和金属的接触面。

通过对合成渣的分析进一步证明上述看法。

从图15、16、17清楚的看出: 凡是在硫化物附近的 Ni—Cu 合金优先被合成, 原来

是Cu-Ni固溶体处的Ni全部被合成掉。

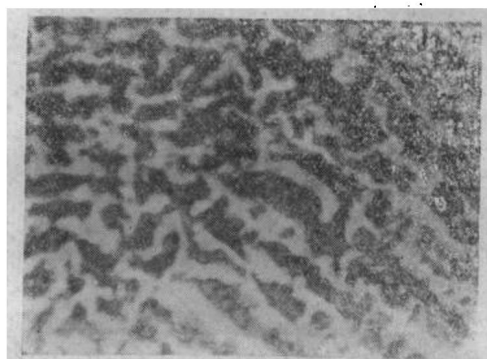


图15 原料19—17渣, Cu—Ni固溶体中Ni被合成掉(黑色部份) ×700

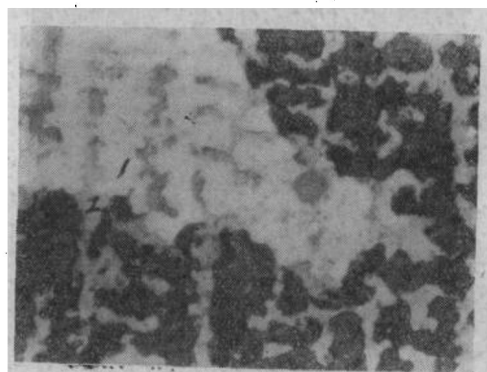


图16 原料19—17 渣, 反应与未反应部份对照
黑色为已反应掉的Cu—Ni固溶体未反应部份

- ① Cu—Ni固溶体
② S化相 ×700

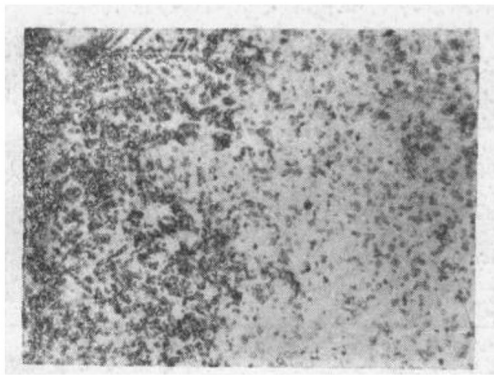
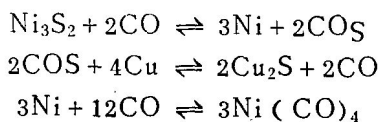


图 17 原料11—1渣颗粒边缘反应情况 ×300

(3) 在铜镍合金中含有一定的硫或硫化物，使硫与一氧化碳生成硫化羰基物，便于金属羰基化的进行(4)。



从金相分析证明上述反应确实存在。在图18发现原来是硫镍的地方现变成硫铜。在图19中更清楚地看到 Ni_3S_2 已部份地参加反应，同时也进一步表明Cu-Ni固溶体中的镍先参加反应。当镍被反应完后， Ni_3S_2 中的镍才开始参加反应，这为羰基合成的机理提供了一个很重要的线索。

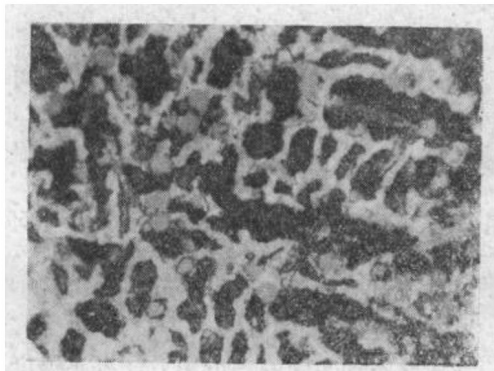


图 18 原料19—17渣 ×1250

原来与Cu-Ni固溶体枝晶对应的地方被合成掉，留下黑色痕迹，原来S化物地方变成 Cu_2S ，NiO未参加反应(箭头指处)。

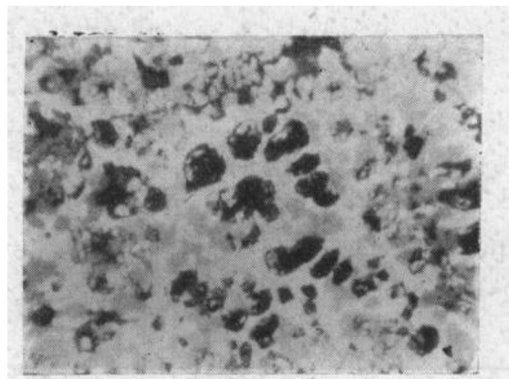


图19 原料11—1渣， Ni_3S_2 参加的痕迹 ×1250

(4) 硫化物的分布状态是决定原料活性的关键。只有硫化物在铜镍合金中呈均匀、连续的网状分布才能使原料具有活性，见图20。以原料19—17为例，此原料合成率可达94.5%。但从渣中发现，有的原料核心部位没有参加反应。金相照片(图21)表明硫化物的分布是不连续的，这主要是由于核心内部份冷却缓慢所造成。

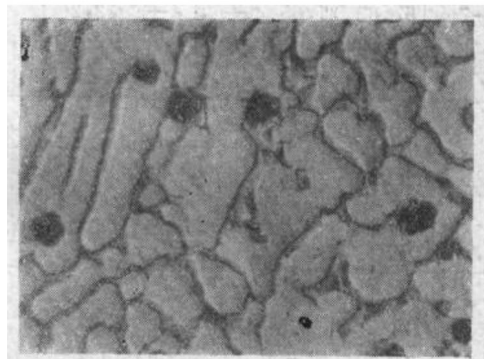


图 20 原料 19—17, ×1250 硫化物连续网状分布

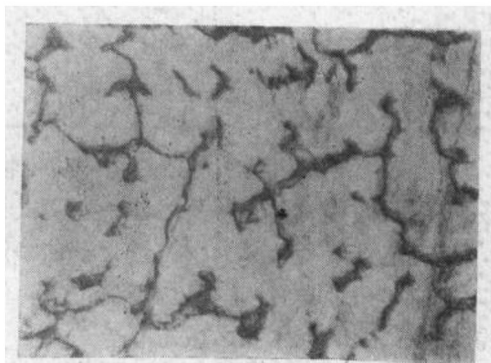


图 21 原料 19—17 渣未参加反应的颗粒×1250
硫化物不连续分布

(5) 当铜镍合金中含有过多的硫, 则 $2\text{Cu} + \text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S}$, $3\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{S}_2$ 。致使 $\text{Ni}_3\text{S} + 4\text{Cu} \rightleftharpoons 3\text{Ni} + 2\text{Cu}_2\text{S}$ 反应不能进行, 所以羰基化也就急剧下降。

据加拿大专利报导(4), 在铜镍合金中, 当 $\text{Fe} < 3\%$, $\text{Cu} < 45\%$ 时, 要控制 $\text{S} = 2-4\%$, 若 $\text{Cu} < 15\%$, 则控制 $\text{S} < 2\%$, 这种

原料经水碎骤冷后, 才能获得高活性。

通过对含硫量为 $1.43 \sim 16.3$ 的铜镍合金原料试验表明(见表8a), 当硫含量在 $3.33\% \sim 3.9\%$ 的范围内时, 镍的提取率可达 $85 \sim 95\%$ 。当硫含量低于 1.43% 时提取率只有 27.3% , 这可能是由于 Ni-Cu 形成了致密固溶体的缘故。

表 8a

批号	原料成分 (%)					粒度	反应条件			料重 (公斤)	残量 (公斤)	合成率 (%)
	Ni	Cu	Co	Fe	S		温度 (°C)	压力 (公斤/厘米 ²)	时间 (小时)			
19—18	61.45	31.92	1.30	1.29	1.43	0.8—2.5	160 ± 10	100	48	2.0	1.665	27.3
19—17	60.19	31.20	1.01	1.83	3.33	"	"	"	"	2.0	0.86	94.5
11—6	60.67	34.64	—	—	6.2	"	"	"	"	2.0	1.028	80.98
11—1	53.14	28.66	—	—	8.2	"	"	"	"	2.0	1.05	89.7
25—1	53.09	34.91	0.58	1.30	8.9	"	"	"	"	3.462	1.802	90.5
11—3	43.66	24.44	—	—	10.9	"	"	"	"	2.0	1.35	74.7
11—7	57.62	31.65	—	—	12.2	"	"	"	"	2.0	1.15	73.8
高冰镍	45.89	25.41	1.10	3.43	16.3	"	"	"	"	3.500	3.065	27

通过X光的分析, 同样证明上述反应的存在。见表8b。

X光测得定性及半定量数据 表 8b

	19—17渣	11—1渣
所含各相的名称	Cu (主要相) NiO Cu ₂ S 还有未知相	Cu ₂ S (比较多) NiO (次之) CuO (少量) 还有未知相

从金相照片(图22)可以看出, 硫化物的分布是不均匀的, 同时是独立的点或条状, 没有连结成网状。当含硫量大于 16.3% 时, 提取率只达 27% , 这是由于硫过多, 使铜镍合金都变成硫化物之故。

从图23看出, 硫含量在 $3 \sim 5.5\%$ 的铜镍合金的提取率都可达 95% 。

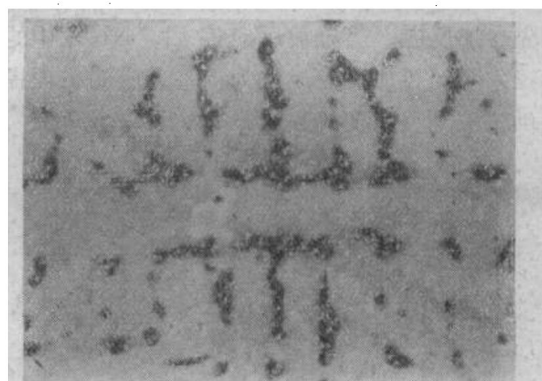


图 22 原料 19—18 铜镍合金中硫的分布。×1250
($\text{S} = 1.43\%$, 黑色条为硫分布)

2. 反应温度的影响

从反应动力学的角度出发, 提高温度有利于反应向正方向进行。当温度升高时, 有更多的 CO 分子活化, 因而加速了物理吸附和化学吸附速度。另一方面, 温度增高, 增加了羰基镍分子的振动能, 又有利于羰基镍分

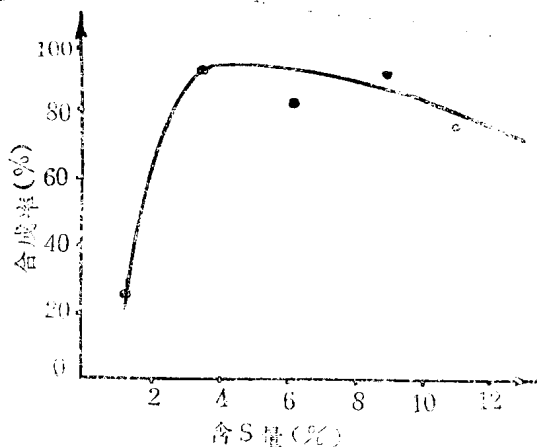


图 23 含硫量与合成率关系

子从固体表面上的脱附，露出新的表面，便

于CO的吸附。若温度高于200°C以上，则发生 $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightleftharpoons \text{Ni} + 4\text{CO}$ 的反应。不但釜壁有镀膜现象，而且由于新生态的金属镍的催化作用，导致 $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ 反应的产生，因而也会使羰基合成反应速度迅速下降。

表 9

批 号	原料化学成分(%)				
	Ni	Cu	Co	Fe	S
26	59.95	33.60	0.66	0.52	6~1
11—1	53.04	28.66	—	—	8.2

表 9—2

批 号	反 应 条 件			粒 度 (毫米)	重 量 (公斤)	残 渣 (公斤)	合成率 (%)
	温 度 (°C)	压 力 (公斤/厘米 ²)	时 间 (小时)				
11—1	100	100	10	0.8—2.5	0.6	0.58	6.3
	130	"	"	"	1	0.615	72.5
	160	"	"	"	1	0.575	80.0
26	140	"	"	"	4.35	2.070	87.6
	160	"	"	"	2.53	1.192	88.0
	190	"	"	"	4.35	1.970	91.2

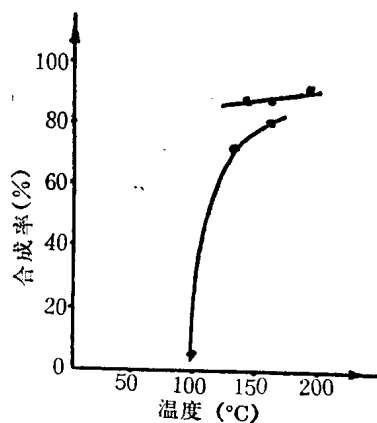


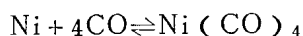
图 24 温度与合成率关系

从表 9 和图 24 可以看出，当反应温度低于 100°C 时，提取率很低，我们曾在 70 公斤/厘米² 压力、90°C 的条件下作过试验，原料并不与 CO 发生作用，这主要是由于

$\text{Ni}_3\text{S}_2 + 4\text{Cu} \rightleftharpoons 3\text{Ni} + 2\text{CuS}$ 的反应不能进行，同时活化的 CO 分子特少所造成的。随着温度的升高，不但有 Ni 被置换出来，而且还有大量的活化了了的 CO 分子，因此反应就进行得特别激烈。当反应温度达到 200°C 时则发现釜内镀有大量的金属镍，所以一般反应以控制在 160°C~180°C 为宜。

3. 一氧化碳压力的影响

从反应可以看出羰基镍的生成是减容反应



所以当压力增加, 反应向正方向移动。另外, 增加一氧化碳的压力不但提高了它的扩散速度, 而且还能阻止 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的分解。这都是对反应有利的。

在表 10—2 和图 25 中我们列出两种原料 11—1, 19—17 的压力与合成率关系, 在 10 小时的试验中, 发现在 70 公斤/厘米² 压力下的

提取率很低, 而在 100 公斤/厘米³ 压力以上则提取率有较为明显的增加。当然, 压力高对反应有利, 但给设备带来麻烦。一般在原料处理好的情况下, 在 160°C, 100 公斤/厘米³ 条件下, 经 42 小时都能达到 85~95% 的提取率。

原料的化学成分 表 10

批 号	Ni %	Cu %	Co %	Fe %	S %
11—1	53.04	28.66			8.2
19—17	60.19	31.20	1.01		3.33

表 10—2

批 号	反 应 条 件			粒 度 (毫米)	重 量 (公斤)	残 渣 (公斤)	合成率 (%)
	温 度 (°C)	压 力 (公斤/毫米 ²)	时 间 (小时)				
11—1	160±10	150	10	0.8—2.5	1	0.565	82
	"	110	"		"	0.575	80
	"	70	"		"	0.795	38.8
19—17	"	150	"		"	0.56	73.1
	"	110	"		"	0.643	59.4
	"	70	"		"	0.668	55.2

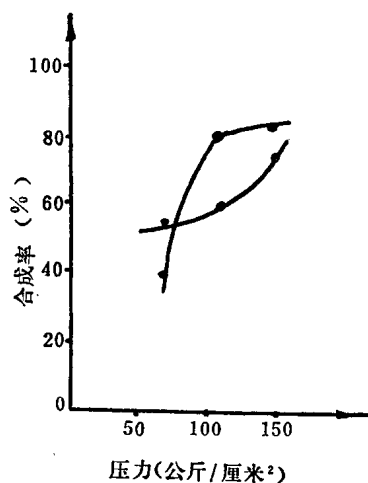


图 25 压力与合成率关系

4. 颗粒度的影响

粒度主要是影响气相与固相表面接触的问题, 粒度愈小则与一氧化碳接触表面愈大, 有利于反应。否则相反。

从表 11—2 可以明显的看出粒度对提取率的影响:

原料的化学成分

表 11

批 号	Ni %	Cu %	Co %	Fe %	S %
26	59.96	33.6	0.66	0.52	6.1

表 11—2

批 号	反 应 条 件			粒 度 (毫米)	料 重 (公斤)	残 渣 (公斤)	合成率 (%)
	温 度 (℃)	压 力 (公斤/厘米 ²)	时 间 (小时)				
26	160±10	100	10	<0.8	0.90	0.460	81.5
	"	"	"	0.8~2.5	1.00	0.525	79.2
	"	"	"	>2.8	1.00	0.625	63.3

5. 反应时间与提取率关系

从表12-2图25可见, 合成反应在前24小时进行得非常迅速, 可使提取率达到80~88%, 再延长24小时, 也只能使提取率再增加7~15%。这是由于初期Ni浓度高的原因, 到后期Ni的浓度降低, 反应速度自然也就下降, 所以适当控制反应时间是有一定的经济意义的。

表 12

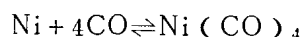
批 号	原 料 化 学 成 分 %				
	Ni	Cu	Co	Fe	S
11—1	53.04	28.66	—	—	8.2
19—17	60.19	31.20	1.01	1.83	3.33

表 12 2

批 号	反 应 条 件			粒 度 (毫米)	重 量 (公斤)	残 渣 (公斤)	合成率 (%)
	温 度 (℃)	压 力 (公斤/厘米 ²)	时 间 (小时)				
11—1	160±10	100	10	0.8—2.5	1	0.575	80.0
	"	"	24	"	"	0.573	80.5
	"	"	42	"	"	0.527	89.3
	"	"	48	"	2	1.05	89.7
19—17	"	"	10	"	1	0.643	59.7
	"	"	24	"	"	0.470	88.0
	"	"	30	"	"	0.470	88.0
	"	"	42	"	"	0.424	95.7
	"	"	48	"	2	0.86	94.5

6. 一氧化碳放气速度的影响

从合成羰基镍的反映式来看:



若及时移走产物Ni(CO)₄, 会使反应

向右进行, 所以采用连续把产物放出的方法使反应速度有显著增加。开始我们没有连续放走产物, 采用每隔两小时或一小时放一次, 提取率总是不高, 后来采用连续放走产

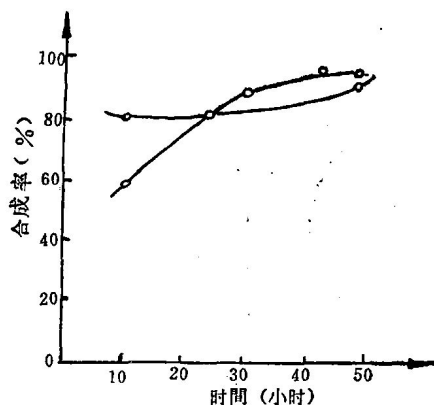


图 26 合成时间与提取率关系

物，使反应压力每隔十分钟就由110公斤/厘米²降到90公斤/厘米²，这样就使反应速度大大增加，同时也防止了羰基镍分解所产生的镀膜。

7. 铜镍合金表面状态的影响

铜镍合金表面存在着微裂缝、孔洞，都给反应提供了方便。从金相照片（图27）明显看出高压的一氧化碳沿着裂纹处反应的痕迹，所以增加表面缺陷会使提取速度增加。

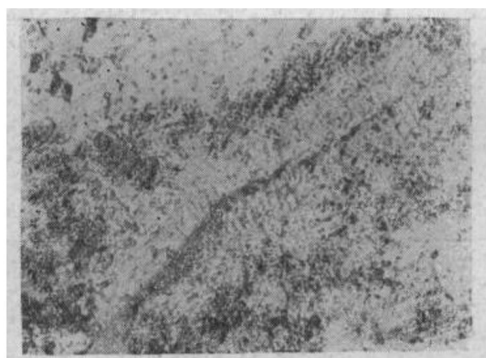


图 27 原料11—1羰基反应沿裂纹进行的情况 ×150

8. 铜镍合金中夹杂相的影响

铜镍合金中的夹杂相有时在铜镍合金的边缘析出，内有NiO枝晶，见金相照片（图13）。经电子探针检验得知为富铁和钴的化合物。见电子探针照片（图12、14）从结构上看来对羰基合成不会有太大的影响，因它多以孤立形式存在。

七、羰基法特点

用羰基法提取镍工艺。除工艺简单、原材料消耗低、生产效率高外，同时，所获的产品也是多种多样的，如镍粉，镍丸，合金粉末，可以直接用于钢铁和粉末冶金工业。工艺比较见图28。原材料消耗见表13、14。

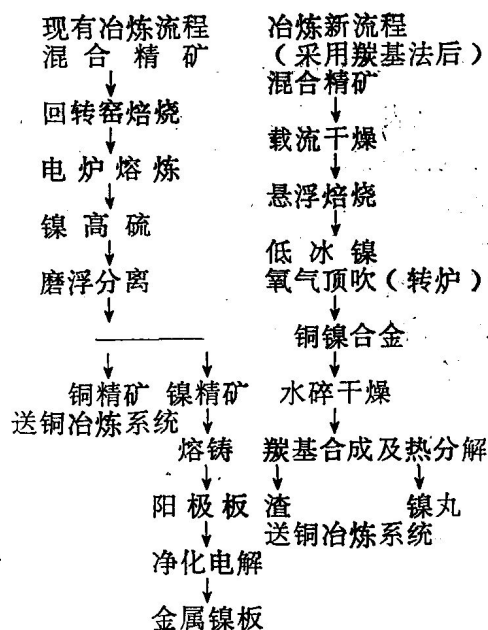


图 28 冶炼工艺流程图

羰基法主要材料消耗 表 13

物 料 名 称	单 消 / 吨 镍
焦 炭	0.36 吨
丙 烷	0.10
氢 气	64.7 米 ³
工 业 用 氧	263 米 ³
氮 气	560 米 ³
水	416 米 ³
蒸 汽	5.73 吨
电	362 度