

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-178232

(P2018-178232A)

(43) 公開日 平成30年11月15日(2018.11.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 9/26 (2006.01)	B 2 2 F 9/26 C	4 K 0 0 1
C 2 2 B 23/06 (2006.01)	C 2 2 B 23/06	4 K 0 1 7

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2017-83659 (P2017-83659)	(71) 出願人	000183303
(22) 出願日	平成29年4月20日 (2017. 4. 20)		住友金属鉱山株式会社
			東京都港区新橋5丁目11番3号
		(74) 代理人	100123869
			弁理士 押田 良隆
		(72) 発明者	平郡 伸一
			愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
			鉱山株式会社 新居浜研究所内
		(72) 発明者	尾崎 佳智
			愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
			鉱山株式会社 新居浜研究所内
		Fターム(参考)	4K001 AA19 BA24 DB03 DB09 DB19
			DB23 DB26 DB35 EA06 HA09
			4K017 AA03 BA03 CA07 EJ02 FB06
			FB11

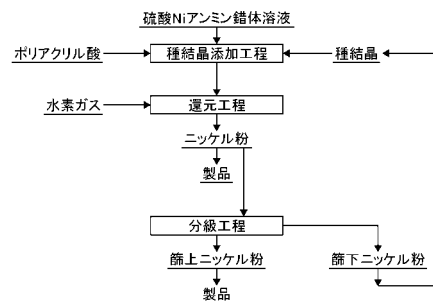
(54) 【発明の名称】 ニッケル粉の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温高圧下で水素ガスを用いてニッケル粉を得る方法において、稼働率を向上させることで、その生産性を改善し、均一な粒径などの品質を向上させ、併せて高い還元率を得る製造方法を提案する。

【解決手段】 硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と平均粒径が0.1～50 μmのニッケル粉の種結晶と分散剤を、反応容器内に供給、貯留後に、反応容器内に水素ガスを吹き込み、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中のニッケル成分が種結晶の表面に析出したニッケル析出物を生成する還元処理を施して還元後液とニッケル析出物を形成し、還元後液とニッケル析出物を反応容器内から排出する工程を経た後、還元後液とニッケル析出物を固液分離してニッケル析出物のニッケル粉を得る際に、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液、種結晶、分散剤が反応容器内に、供給、貯留、還元処理、排出される際の反応容器内での滞留時間が、5～120分間であることを特徴とするニッケル粉の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と平均粒径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ のニッケル粉の種結晶と分散剤を、

反応容器内に供給、貯留後に、前記反応容器内に水素ガスを吹き込み、前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中のニッケル成分が前記種結晶の表面上に析出したニッケル析出物を生成する還元処理を施して還元後液とニッケル析出物を形成し、前記還元後液とニッケル析出物を前記反応容器内から排出する工程を経た後、

前記還元後液とニッケル析出物を固液分離して前記ニッケル析出物のニッケル粉を得る際に、

前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液、種結晶、分散剤が前記反応容器内に、供給、貯留、還元処理、排出される際の前記反応容器内での滞留時間が、 $5 \sim 120$ 分間であることを特徴とするニッケル粉の製造方法。

【請求項 2】

前記還元処理が、 $150 \sim 185$ の範囲に制御された温度と吹き込まれた水素ガスの量により、反応容器の内圧を $2.5 \sim 3.5 \text{ MPa}$ の圧力範囲に維持した下で行われることを特徴とする請求項 1 に記載のニッケル粉の製造方法。

【請求項 3】

前記種結晶の含有量が、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中のニッケル重量に対し、 $1 \sim 100\%$ となる量であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のニッケル粉の製造方法。

【請求項 4】

前記固液分離して得られたニッケル粉を、 $75 \mu\text{m}$ の大きさを篩分ける目開きで分級し、前記目開きよりも細かいニッケル粉を、種結晶のニッケル粉として繰り返し使用することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のニッケル粉の製造方法。

【請求項 5】

前記分散剤が、ポリアクリル酸もしくはポリアクリル酸を有する塩で、

硫酸ニッケルアンミン錯体溶液の液量に対してポリアクリル酸の濃度が $0.1 \sim 0.5 \text{ g/L}$ になるように含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のニッケル粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は硫酸ニッケルアンミン錯体溶液からニッケル粉を得る方法で、高压容器に連続的に溶液を供給、水素ガスの吹き込みを経て還元処理を行って得られた反応生成物を連続的に排出することでニッケル粉を回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

湿式製錬プロセスを用いてニッケルの粉末を工業的に製造する方法として、特許文献 1 に示すように、ニッケルを含有する原料を硫酸溶液に溶解後、溶解液に含有する不純物を除去する浄液工程を経て、得た硫酸ニッケル溶液にアンモニアを添加してニッケルのアンミン錯体を形成させ、次いで得た硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を反応容器に入れて高温・高压下で水素ガスを供給して硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中のニッケル錯イオンを水素ガスによって還元し、ニッケル粉を製造する方法が知られている。

【0003】

上記のような製造方法の実施に際しては、高温・高压の反応で行われることから、取扱い易さや装置コストの観点から、バッチ式を用いた製造方法を用いることが多かった。しかし、バッチ式の製造方法では、反応容器を開け、溶液を装入し、密栓して昇温し、温度と圧力を制御し、水素ガスを吹き込んで還元し、冷却し、反応物を取り出す一連の操作を段階ごとに行う必要があり、多大な手間と時間を要し、稼働率が低くなり工業的には効率的

10

20

30

40

50

でなかった。

さらに、上記のようなバッチ反応では、反応前後の加熱途中や降温中の温度変化の影響などが無視できず、この間にスケーリングと称する不均一な析出や粒径のばらつきが生じることが避けられない。

【0004】

またバッチ反応での不均一な析出の結果、粗大なニッケル粉が混じりやすいが、このような不均一なニッケル粉は、ハンドリング時に設備の摩耗や閉塞を発生させやすく、稼働率が低下する課題がある。

このために、スケーリングを定期的に除去する手間も増加し、設備稼働率を維持しながら製品品質を一定に保つのは難しかった。

10

【0005】

そこで、スケーリングを防止し均一なニッケル粉を得るために、水素還元前に分散剤を添加し、核生成が偏在しないようにする試みが行われてきた。一方で分散剤の使用量によっては、溶液からニッケル粉として回収できる還元率が低下し、生産性にも影響する課題があった。

このように連続して水素還元し、均一なニッケル粉を高い還元率で得るのは容易でなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

20

【特許文献1】特開2015-140480号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、高温高圧下で水素ガスを用いてニッケル粉を得る方法において、稼働率を向上させることで、その生産性を改善しつつ、均一な粒径などの品質を向上させ、併せて高い還元率を得る製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するための本発明の第1の発明は、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と平均粒径が0.1～50μmのニッケル粉の種結晶と分散剤を、反応容器内に供給、貯留後に、前記反応容器内に水素ガスを吹き込み、前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中のニッケル成分が前記種結晶の表面上に析出したニッケル析出物を生成する還元処理を施して還元後液とニッケル析出物を形成し、前記還元後液とニッケル析出物を前記反応容器内から排出する工程を経た後、前記還元後液とニッケル析出物を固液分離して前記ニッケル析出物のニッケル粉を得る際に、前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と種結晶と分散剤が前記反応容器内に、供給、貯留、還元処理、排出される際の前記反応容器内での滞留時間が、5～120分間であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

30

【0009】

本発明の第2の発明は、第1の発明における還元処理が、150～185の範囲に制御された温度と吹き込まれた水素ガスの量により、反応容器の内圧を2.5～3.5MPaの圧力範囲に維持した下で行われることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

40

【0010】

本発明の第3の発明は、第1及び第2の発明における種結晶の含有量が、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中のニッケル重量に対し、1～100%となる量であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

【0011】

本発明の第4の発明は、第1から第3の発明における固液分離して得られたニッケル粉を75μmの大きさを篩分ける目開きで分級し、目開きよりも細かいニッケル粉を、種結晶のニッケル粉として繰り返し使用することを特徴とするニッケル粉の製造方法である

50

。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 5 の発明は、上記第 1 から第 4 の発明における分散剤がポリアクリル酸もしくはポリアクリル酸を有する塩で、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液の液量に対してポリアクリル酸の濃度が $0.1 \sim 0.5 \text{ g/L}$ になるように含有することを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の連続処理方法は、稼働率を高く維持することができ、同時に加圧容器内の反応が安定して行われることで、スケーリングや不均一な核生成も抑制でき、その品質が向上し、併せて高い還元率でニッケル粉を得ることができ、高い生産性の実現を可能とするものである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本発明に係るニッケル粉の製造方法における工程フロー図である。

【 図 2 】 分散剤に用いるポリアクリル酸 (P A A) 濃度と種結晶との比の推移を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

本発明に係る製造方法は、図 1 の工程フロー図に示されるように、高温・高圧に保たれた反応容器に、ニッケルアンミン錯体を含有する溶液と種結晶のニッケル粉と分散剤、水素ガスを連続的に供給してニッケル粉を生成させ、ニッケル粉を回収する方法を提供するものである。

さらに、本発明では回収したニッケル粉を分級し、細かいニッケル粉を、本発明で使用する種結晶とすることによって、種結晶を準備する専用の工程が不要であり、効率的な生産を行うものであると共に、分散剤濃度を操作することで、種結晶の量が調整され、溶液中のニッケル還元率も向上するものである。

【 0 0 1 6 】

本発明では、ニッケル粉を生成する還元処理に供する溶液として、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と種結晶のニッケル粉と分散剤とを反応容器に連続供給して行われる。

以下に、各構成要素について説明する。

【 0 0 1 7 】

〔 硫酸ニッケルアンミン錯体溶液 〕

本発明に用いる硫酸ニッケルアンミン錯体溶液は、特に限定はされないが、ニッケルおよびコバルト混合硫化物、粗硫酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、ニッケル粉などから選ばれる一種、または複数の混合物から成る工業中間物などのニッケル含有物を、その成分に合わせて硫酸あるいはアンモニアにより溶解して得られるニッケル浸出液 (ニッケルを含む溶液) を、溶媒抽出法、イオン交換法、中和などの浄液工程を施すことにより溶液中の不純物元素を除去して得られる溶液に、アンモニアを添加して硫酸ニッケルアンミン錯体溶液としたもの等を用いることができる。

【 0 0 1 8 】

〔 種結晶 〕

次に上記の硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に、種結晶を添加する。ここで添加する種結晶は、後述する分級処理によって篩下として回収された細かなニッケル粉であって流動性が良好である直径 $75 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、平均粒径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の大きさの粉末が好適である。

平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の粉は工業的に安価に作製するのが難しく、また、 $50 \mu\text{m}$ を超えた粗大な結晶を用いると、種結晶として表面にニッケルを析出させる効果が弱くなっていき、直径が $75 \mu\text{m}$ を超える粉末は、むしろ篩上の割合が低下し製品率が下がる。

【 0 0 1 9 】

また、添加する種結晶の量は、溶液中のニッケル量に対して１％以上、１００％以下の範囲の量であることが好ましい。１％未満では、種結晶量が不十分であり還元効率が低下し、１００％を超える量を添加しても効果に影響はなく、過剰な添加となる。

【００２０】

[分散剤]

種結晶を分散させて自発核を生成させるために分散剤を添加する。

分散剤としては、ポリアクリル酸を含有するポリアクリル酸の塩であれば特に限定されないが、工業的に安価に入手できるものとしてポリアクリル酸ナトリウムが好適である。

【００２１】

添加する分散剤の量は、ポリアクリル酸の濃度が０．１～０．５ｇ／Ｌとなる濃度範囲が好適である。０．１ｇ／Ｌ未満の濃度では分散効果が得られず、また還元率を向上させることはできない。一方、また、０．５ｇ／Ｌを超えて添加しても分散効果や自発核の生成効果に影響はなく、過剰な添加となる。

10

【００２２】

[還元工程]

次に、上記の硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と種結晶と分散剤を、耐高圧・耐高温である加圧容器を用いた反応容器（反応槽）内に、スラリーポンプ等を用いて連続的に供給し、同時にポンベなどから反応容器内に連続的に水素ガスを吹き込み、還元処理に付す。

なお、上記の硫酸ニッケルアンミン錯体溶液、種結晶、分散剤の各成分は、反応容器に供給される前に混合した混合スラリーとして供給してもよいし、各成分ごと、あるいは複数に分けて供給し、反応容器内で混合スラリーを形成すると共に水素ガスで還元してもよい。

20

【００２３】

水素ガスを吹き込むことで、反応容器内の混合スラリー中のニッケル錯イオンは還元され、種結晶上にニッケルメタルとして析出してニッケル析出物を形成する。また一部は、種結晶に無関係に自発核を生成し、微細なニッケル粉として生成される。

【００２４】

水素ガスは反応容器内に供給、形成された混合スラリーに吹き込んでも、反応容器の液体分のない気相部に吹き込んでもよいが、還元反応を効率よく進行させるためには混合スラリーに吹き込んで、攪拌力により分散させる方が好ましい。

30

【００２５】

上記の還元処理での反応温度は、１５０～１８５の範囲が好ましい。１５０未満の温度では還元効率が低下し、１８５を超える温度に上昇しても反応への影響はなく、むしろ熱エネルギー等のロスが増加するので適さない。

【００２６】

さらに、還元処理での反応容器の内部圧力は、２．５～３．５ＭＰａの範囲に維持することが好ましい。圧力が２．５ＭＰａ未満では反応効率が低下し、一方３．５ＭＰａを超えても反応への影響はなく、水素ガスのロスが増加する。

なお、この内部圧力は、上述の反応に適した温度に維持した際の飽和蒸気圧によって生じる圧力に加えてさらに吹き込む水素ガスの量を調整することで制御できる。

40

【００２７】

上記の還元処理を経た後のスラリーは、ニッケル析出物とそれ以外の還元後液で構成され、反応容器から拔出されて回収され、固液分離して還元後液として次工程に供せられる。

なお、反応容器からの取出しは、反応容器内の圧力や液量を一定範囲に収まるように維持しながら排出側の弁を断続的に開閉する方法を用いてもよい。

【００２８】

本発明のように反応を連続的にさせることにより、スラリーの入れ替えや昇温などの準備に要する時間を削減でき、時間のロスが低減する。また、温度などの条件が一定下のものとで反応を進行させることができるため、得られるニッケル粉の品質が安定化する。さら

50

に準備に要する時間が短縮することから同じ生産量に対して反応槽の容量を相対的に小さくでき、設備投資や補修に係る費用を圧縮でき、経済的となる等の効果が得られる。

【0029】

このような条件による還元処理によって、ニッケルの析出物が形成され、ニッケルを硫酸ニッケルアンミン錯体溶液から還元、回収でき、さらに分散剤の添加量を調整することで、析出して生成するニッケル析出物であるニッケル粉の量を調整できる。

【0030】

[分級]

還元処理で生成したニッケル粉は粒径により分別し、大きい粒径のものは製品として回収し、小さな粒径のものは、本発明において種結晶としての使用を繰り返す。

10

その具体的な分級方法として、例えば篩い分けして分別する方法や、遠心力をもちいて細かい粒子を分別回収する方法や、溶液中の沈降速度の差を利用して大きい粒子を沈め、沈んでいない小さな粒子を回収する方法などを用いることができる。

【0031】

種結晶として繰り返し使用するニッケル粉粒子の大きさは、特に限定はされないが、スラリーにしたときの流動性が良好である直径75 μ m以下のものが好ましい。したがって篩分けは上記の大きさを篩別できる目開きを用いることが好ましい。

【0032】

以上のようにして製造したニッケルの種結晶上にニッケル成分が析出したニッケル析出物のニッケル粉は、その純度が高く、例えば積層セラミックコンデンサーの内部構成物質であるニッケルペースト用途として用いることができる他、電池材料やめっきの原料として利用することができる。

20

【実施例】

【0033】

以下、実施例を用いて本発明をさらに説明する。

【実施例1】

【0034】

内容量が200Lのオートクレーブを用いた反応容器に、硫酸アンモニウム205g/L、ニッケル粉105g/L、ポリアクリル酸(PAA)0.1g/Lを混合した溶液(以下、混合スラリー)90Lを張り込み、昇温して温度を185に維持し、水素ガスを反応容器に吹込み、内部の圧力を3.5MPaに保持した。

30

【0035】

次に、この加圧容器にニッケル粉の濃度が83g/Lである硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と硫酸アンモニウムが120g/Lの組成である溶液に、ポリアクリル酸を0.1g/Lの濃度で添加し、さらに種結晶のニッケル粉を50g/Lの濃度になるように添加して作製した混合スラリーを、毎分1.5リットルの流量で連続的に供給し、反応容器の排出口に設けたバルブを、反応容器内の液量が85~95Lの範囲で管理しながら、頻繁に開閉して反応容器内で生成したニッケル析出物と還元後液からなる還元後のスラリーを反応容器の外に排出し、次いでヌッチェと濾瓶を用いて固液分離してニッケル粉を回収した。反応容器内での滞留時間は60分であった。

40

なお、この反応容器にポンベから水素ガスを、反応容器の内圧が3.5MPaを保持するように水素ガスの流量を調整しながら吹き込み、還元処理に付す運転を24時間継続した。

また、回収したニッケル粉は目開きが75 μ mの振動篩を用いて篩別し、篩下を上記の反応容器に添加する種結晶として繰り返し利用した。

【0036】

次に、各特性を以下の定義を参照して求めた。

[還元率]

供給した硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中に含まれるニッケル量から、還元後液中に含まれるニッケル量を引いた割合を「還元率」と定義すると、本実施例での還元率は95%

50

が得られ、後述の分散剤を使用しなかった比較例での還元率 89% に比べて高い還元率が得られた。

【0037】

[種結晶比]

単位時間に添加した種結晶の量を同一時間内に反応容器に供給した溶液中のニッケル量で除した割合を「種結晶比」として定義した。即ち、下記(1)式で示した種結晶比の値が大きいほど篩下品が多く発生したことを意味する。なお、分散剤を使用した場合、分散剤の効果で粒子数が増えるので、単純に「種結晶比 = 篩下品が発生する比率」とはならない。

【0038】

【数1】

10

$$\text{種結晶比} = (\text{1時間に添加した種結晶量}) / (\text{1時間に供給したニッケル量}) \cdots (1)$$

【0039】

なお、硫酸アンモニウムの添加は、ニッケルをアンミン錯体の形態とするもので、このときの硫酸アンモニウム濃度は、100 ~ 500 g/L が好ましく、500 g/L を超えると溶解度を超過してしまい結晶が析出するため無駄な添加となり、プロセスのメタルバランス上、100 g/L 未満を達成するのは困難である。

【実施例2】

20

【0040】

上記実施例1と同様に、容量が200 Lの反応容器に硫酸アンモニウム205 g/L、ニッケル粉105 g/Lと、ポリアクリル酸0.5 g/Lの組成の溶液85 Lを張り込み、温度を185℃に維持し、水素ガスを吹込んで反応容器の内圧を3.5 MPaとした。

【0041】

次にポリアクリル酸濃度が0.5 g/Lとなる濃度である以外は、実施例1と同組成の溶液をこの反応容器に連続的に供給し、水素ガスを実施例1と同じ条件で供給して還元処理に付し、同様な方法でニッケル粉を回収し、75 μmの目開きの篩で篩別した。

種結晶比は0.4から増加し、24時間経過後には概ね実施例1と同程度の値に達し、安定して推移した。

30

【0042】

本発明に係る実施例の場合、「分散剤に用いるポリアクリル酸(PAA)濃度と種結晶との比の推移」を示す図2から、0.1 g/Lの分散剤の使用によって、得られた種結晶比は1.0から1.6程度の間を反応時間の増加とともに次第に増加する傾向を示した。つまり、分散剤の効果で細かな結晶が生成し、しばらく経過すると安定して推移した。分散剤を0.5 g/Lまで増やすと、反応時間の経過に伴って、種結晶比は0.4程度から緩やかな上昇挙動を示し、種結晶比1.4程度のピークを得るが、すぐさま低下傾向を示した。

【0043】

(比較例1)

40

上記実施例1と同じ容量が200 Lの反応容器に硫酸アンモニウム205 g/L、ニッケル粉105 g/Lの濃度の溶液85 Lを張り込んだ。なお、分散剤は添加しなかった。前記溶液を入れた反応容器を昇温して内部の温度185℃に維持しつつ水素ガスを吹込んで圧力を3.5 MPaに調整した。

【0044】

この加圧容器にニッケル粉の濃度が83 g/Lになる硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と硫酸アンモニウム濃度が120 g/Lの組成の溶液を1 L/分の流量で連続して供給し、さらにニッケル粉が150 g/Lの濃度のスラリーを0.5 L/分にて連続的に加圧容器に添加した。水素ガスは加圧容器の圧力が3.5 MPaに保持するよう吹き込んだ。

加圧容器の液量を90 L ± 5 Lの範囲で管理しながらニッケル粉スラリーを連続的に抜

50

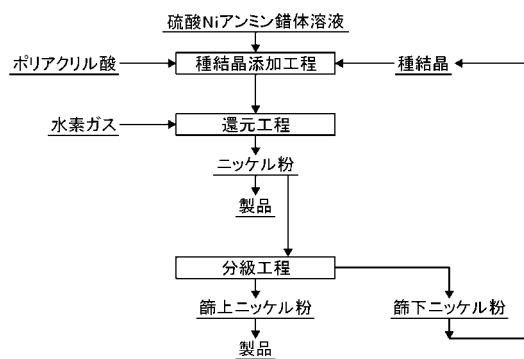
き出し、24時間運転を継続した。

【0045】

図2に見られるように、種結晶比は、0.2程度の低い値で変化しないまま推移し、分散剤がないことで粗大な結晶が得られるものの、得られる篩下、すなわち添加できる種結晶の発生量が少ないために、還元率は、89%と実施例1の95%よりは低い結果となった。

このように本発明を用いることで種結晶の量を制御し、高い還元率が得られることが確認できた。

【図1】



【図2】

