



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111479643 A

(43)申请公布日 2020.07.31

(21)申请号 201880080390.4

(22)申请日 2018.11.22

(30)优先权数据

2017-245631 2017.12.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/043216 2018.11.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/123972 JA 2019.06.27

(71)申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 平郡伸一 高石和幸

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 向勇 宋晓宝

(51)Int.Cl.

B22F 9/26(2006.01)

C22B 3/44(2006.01)

C22B 23/00(2006.01)

C22B 3/14(2006.01)

B22F 9/24(2006.01)

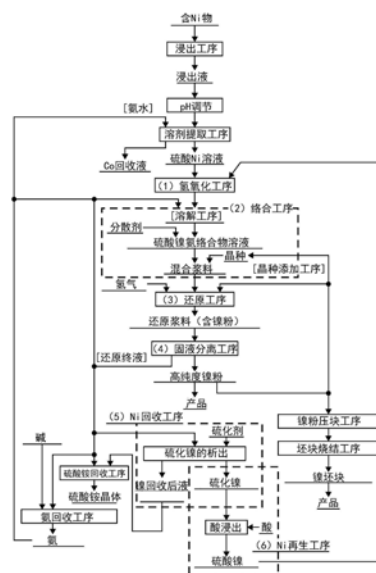
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

## (54)发明名称

镍粉的制造方法

## (57)摘要

本发明提供一种使用微小的镍粉由硫酸镍氨络合物溶液生成杂质少、尤其硫品位低且所谓高纯度的镍粉的粗大粒子的制造方法。一种镍粉的制造方法,其特征在于,在由硫酸镍溶液生成镍粉的制造工序中,实施下述(1)~(6)的处理工序:(1)氢氧化工序;(2)络合工序;(3)还原工序;(4)固液分离工序;(5)将回收的镍粉重返到(2)的工序和(3)的工序中的任意一个工序或两个工序,并且对回收的还原终液进行硫化处理之后,进行固液分离从而生成硫化镍和镍回收后液的镍回收工序;(6)对由(5)的工序获得的硫化镍进行氧化浸出,将获得的硫酸镍溶液重返到(1)的工序的镍再生工序。



1. 一种镍粉的制造方法, 其特征在于, 在由硫酸镍溶液生成镍粉的制造工序中, 实施下述(1)~(6)所示的处理工序:

(1) 在所述硫酸镍溶液中添加碱, 生成氢氧化镍的沉淀物的氢氧化工序;

(2) 在由所述氢氧化工序(1)生成的所述氢氧化镍的沉淀物中添加由固液分离工序(4)获得的还原终液以及作为晶种的镍粉, 从而溶解所述氢氧化镍的沉淀物, 形成含有硫酸镍氨络合物溶液、晶种以及氢氧化镍的混合浆料的络合工序;

(3) 在由所述络合工序(2)形成的所述混合浆料中吹入氢气, 形成包含使所述混合浆料中的镍成分在所述晶种上析出而形成的镍粉的还原浆料的还原工序;

(4) 对由所述还原工序(3)形成的还原浆料进行固液分离从而分别回收镍粉和还原终液的固液分离工序;

(5) 将回收的所述镍粉重返到所述络合工序(2)和所述还原工序(3)中的任意一个工序或两个工序, 并且在回收的所述还原终液中添加硫化剂, 析出硫化镍从而进行固液分离, 生成硫化镍和镍回收后液的镍回收工序;

(6) 对由所述镍回收工序(5)获得的硫化镍进行氧化浸出, 将获得的硫酸镍溶液重返到所述氢氧化工序(1)的镍再生工序。

2. 根据权利要求1所述的镍粉的制造方法, 其特征在于,

按照粒径筛选由所述固液分离工序(4)回收的镍粉, 挑选比预定的粒径小的镍粉作为晶种, 添加到所述络合工序(2)和所述还原工序(3)中的任意一个工序或两个工序, 并且重复进行, 从而获得比所述晶种的镍粉的粒径更粗大的镍粉。

3. 根据权利要求2所述的镍粉的制造方法, 其特征在于,

添加到所述络合工序(2)和还原工序(3)中的任意一个工序或两个工序中的晶种的平均粒径为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 的尺寸。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的镍粉的制造方法, 其特征在于,

所述络合工序(2)在形成含有硫酸镍氨络合物溶液、晶种以及氢氧化镍的混合浆料时, 在所述混合浆料中进一步添加分散剂。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的镍粉的制造方法, 其特征在于,

所述络合工序(2)中的晶种的添加量为使得晶种的含量相对于硫酸镍氨络合物溶液中的镍重量达到 $1\sim 100\%$ 的量。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的镍粉的制造方法, 其特征在于,

对所述还原浆料进行筛分, 并将筛下的镍粉和还原终液的筛下还原浆料作为所述络合工序(2)的还原终液和晶种的镍粉的一部分重复使用。

7. 根据权利要求6所述的镍粉的制造方法, 其特征在于, 所述络合工序(2)由如下两个工序构成:

添加还原终液而获得硫酸镍氨络合物溶液的溶解工序; 以及

添加镍粉或包含镍粉以及还原终液的混合浆料的晶种添加工序。

8. 根据权利要求1所述的镍粉的制造方法, 其特征在于,

所述硫酸镍溶液是将对镍氧化物矿石进行浸出而回收的镍和钴的混合硫化物、镍硫化物、粗硫酸镍、氧化镍、氢氧化镍、碳酸镍、金属镍的粉末中的至少一种溶解在硫酸酸性溶液而获得的溶液。

9. 根据权利要求1所述的镍粉的制造方法,其特征在于,

所述硫酸镍溶液是经过浸出工序和溶剂提取工序而获得的硫酸镍溶液,所述浸出工序是溶解作为杂质包含钴的含镍物的工序,所述溶剂提取工序是对由所述浸出工序获得的包含镍和钴的浸出液进行pH调节之后,通过溶剂提取法将该浸出液分离成硫酸镍溶液和钴回收液的工序。

10. 根据权利要求1所述的镍粉的制造方法,其特征在于,

所述硫酸镍氨络合物溶液中的硫酸铵浓度为100~500g/L,并且相对于所述络合物溶液中的镍浓度,铵浓度以摩尔比计为1.9以上。

11. 根据权利要求1所述的镍粉的制造方法,其特征在于,

将温度维持在100~200℃的范围并将压力维持在0.8~4.0MPa的范围而进行所述还原工序(3)的氢气的吹入。

12. 根据权利要求4所述的镍粉的制造方法,其特征在于,

所述分散剂包含聚丙烯酸盐。

13. 根据权利要求1所述的镍粉的制造方法,其特征在于,包括:

镍粉压块工序,使用压块机将经过所述还原工序(3)而获得的镍粉加工成块状的镍坯块;以及

坯块烧结工序,在氢环境中以在500~1200℃的温度下进行保持为条件对获得的块状的镍坯块进行烧结处理,形成作为烧结体的镍坯块。

14. 根据权利要求1所述的镍粉的制造方法,其特征在于,

包括硫酸铵回收工序,所述硫酸铵回收工序是浓缩所述固液分离工序(4)的还原终液,使硫酸铵析晶而回收硫酸铵晶体的工序。

15. 根据权利要求1所述的镍粉的制造方法,其特征在于,

包括氨回收工序,所述氨回收工序是在所述固液分离工序(4)的还原终液中加入碱并进行加热,从而使氨气挥发而将其回收。

## 镍粉的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种由硫酸镍氨络合物溶液获得低硫品位的高纯度的镍粉、凝结该镍粉而成的坯块的方法。

[0002] 特别是,能够应用于湿式镍冶炼工艺中产生的工序内的中间生成溶液的处理。

### 背景技术

[0003] 作为使用湿式冶炼工艺而工业制造镍粉的方法,具有以下方法:将原料溶解在硫酸溶液中之后,经过去除杂质的工序,在获得的硫酸镍溶液中添加氨,形成镍的氨络合物,在生成的硫酸镍氨络合物溶液中供给氢气而对镍进行还原从而制造镍粉。

[0004] 例如非专利文献1记载了在还原反应时作为晶种添加铁化合物而使镍在铁化合物上析出的镍粉的制造工艺,但存在源自晶种的铁混入到产品中的问题。

[0005] 此外,到目前为止也提出了使用除了氢气以外的还原剂获得镍粉的方法。

[0006] 例如,专利文献1公开了以下方法:提供一种廉价且耐气候性优异,在与树脂混炼的状态下电阻低,降低初始电阻和使用中的电阻,能够长期稳定地使用,作为导电膏和导电树脂用导电性粒子优选的镍粉及其制造方法。

[0007] 专利文献1公开的镍粉含有1~20质量%的钴且剩余部分由镍以及不可避免的杂质构成并且由一次粒子凝集而成的二次粒子构成,氧含量为0.8质量%以下。优选的是,仅在二次粒子的表层部含有钴,其表层部中的钴含量为1~40质量%。在要通过所公开的制造方法来获得该镍粉的情况下,钴会共存,例如像镍氧化物矿石那样镍和钴会共存而存在,不适合于将它们分离而分别高纯度且经济地回收的用途。

[0008] 此外,专利文献2中还提供了一种改善成难以产生粒子凝集物的基于液相还原法的金属粉末的制造方法。

[0009] 该制造方法是金属粉末的制造方法,具备:第一工序,通过溶解金属化合物、还原剂、络合剂、分散剂来制备含有源自金属化合物的金属离子的水溶液;以及第二工序,通过进行水溶液的pH调节,从而利用还原剂还原金属离子,析出金属粉末。

[0010] 然而,该制造方法使用高价的药剂且成本高,作为上述镍冶炼应用于大规模作业的工艺时,不能说在经济方面上有利。

[0011] 如上所述,提出了制造各种镍粉的工艺,但没有提倡使用工业上廉价的氢气制造高纯度的镍粉的方法。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2005-240164号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2010-242143号公报

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献1:POWDER METALLURGY,1958,No.1/2,p.40-52.

## 发明内容

[0018] 发明所要解决的问题

[0019] 对于上述情况,本发明的目的在于,提供一种使用工业上廉价的氢气并使用微小的镍粉由硫酸镍氨络合物溶液生成杂质少、尤其硫品位低且所谓高纯度的镍粉的粗大粒子的制造方法。

[0020] 解决问题的技术方案

[0021] 用于解决上述问题的本发明的第一发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,在由硫酸镍溶液生成镍粉的制造工序中,实施下述(1)~(6)所示的处理工序。

[0022] (1)在所述硫酸镍溶液中添加碱,生成氢氧化镍的沉淀物的氢氧化工序。

[0023] (2)在由所述氢氧化工序(1)生成的所述氢氧化镍的沉淀物中添加由固液分离工序(4)获得的还原终液以及作为晶种的镍粉,从而溶解所述氢氧化镍的沉淀物,形成含有硫酸镍氨络合物溶液、晶种以及氢氧化镍的混合浆料的络合工序。

[0024] (3)在由所述络合工序(2)形成的所述混合浆料中吹入氢气,形成包含使所述混合浆料中的镍成分在所述晶种上析出而形成的镍粉的还原浆料的还原工序。

[0025] (4)对由所述还原工序(3)形成的还原浆料进行固液分离从而分别回收镍粉和还原终液的固液分离工序。

[0026] (5)将回收的所述镍粉重返到所述络合工序(2)和所述还原工序(3)中的任意一个工序或两个工序,并且在回收的所述还原终液中添加硫化剂,析出硫化镍从而进行固液分离,生成硫化镍和镍回收后液的镍回收工序。

[0027] (6)对由所述镍回收工序(5)获得的硫化镍进行氧化浸出,将获得的硫酸镍溶液重返到所述氢氧化工序(1)的镍再生工序。

[0028] 本发明的第二发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,按照粒径筛选由第一发明中的固液分离工序(4)回收的镍粉,挑选比预定的粒径小的镍粉作为晶种,添加到所述络合工序(2)和所述还原工序(3)中的任意一个工序或两个工序,并重复进行,从而获得比所述晶种的镍粉的粒径更粗大的镍粉。

[0029] 本发明的第三发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,添加到第二发明中的络合工序(2)和还原工序(3)中的任意一个工序或两个工序中的晶种的平均粒径为0.1~100 $\mu$ m的尺寸。

[0030] 本发明的第四发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,第一至第三发明中的络合工序(2)在形成含有硫酸镍氨络合物溶液、晶种以及氢氧化镍的混合浆料时,在所述混合浆料中进一步添加分散剂。

[0031] 本发明的第五发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,第一至第四发明中的络合工序(2)中的晶种的添加量为使得晶种的含量相对于硫酸镍氨络合物溶液中的镍重量达到1~100%的量。

[0032] 本发明的第六发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,对第一至第五发明中的还原浆料进行筛分,并将筛下的镍粉和还原终液的筛下还原浆料作为所述络合工序(2)的还原终液和晶种的镍粉的一部分重复使用。

[0033] 本发明的第七发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,第六发明中的络合工序(2)由如下两个工序构成:添加还原终液而获得硫酸镍氨络合物溶液的溶解工序;以及添加

镍粉或包含镍粉以及还原终液的混合浆料的晶种添加工序。

[0034] 本发明的第八发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,第一发明中的硫酸镍溶液是将对镍氧化物矿石进行浸出而回收的镍和钴的混合硫化物、镍硫化物、粗硫酸镍、氧化镍、氢氧化镍、碳酸镍、金属镍的粉末中的至少一种溶解在硫酸酸性溶液而获得的溶液。

[0035] 本发明的第九发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,第一发明中的硫酸镍溶液是经过浸出工序和溶剂提取工序而获得的硫酸镍溶液,所述浸出工序是溶解作为杂质包含钴的含镍物的工序,所述溶剂提取工序是对由该浸出工序获得的包含镍和钴的浸出液进行pH调节之后,通过溶剂提取法将该浸出液分离成硫酸镍溶液和钴回收液的工序。

[0036] 本发明的第十发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,第一发明中的硫酸镍氨络合物溶液中的硫酸铵浓度为100~500g/L,并且相对于所述络合物溶液中的镍浓度,铵浓度以摩尔比计为1.9以上。

[0037] 本发明的第十一发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,将温度维持在100~200℃的范围并将压力维持在0.8~4.0MPa的范围而进行第一发明中的还原工序(3)的氢气的吹入。

[0038] 本发明的第十二发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,第四发明中的分散剂包含聚丙烯酸盐。

[0039] 本发明的第十三发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,包括:镍粉压块工序,使用压块机将经过第一发明中的还原工序(3)而获得的镍粉加工成块状的镍坯块;以及坯块烧结工序,在氢环境中以在500~1200℃的温度下进行保持为条件对获得的块状的镍坯块进行烧结处理,形成作为烧结体的镍坯块。

[0040] 本发明的第十四发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,包括硫酸铵回收工序,所述硫酸铵回收工序是浓缩第一发明中的固液分离工序(4)的还原终液,使硫酸铵析晶而回收硫酸铵晶体的工序。

[0041] 本发明的第十五发明是一种镍粉的制造方法,其特征在于,包括氨回收工序,所述氨回收工序是在第一发明中的固液分离工序(4)的还原终液中加入碱并进行加热,从而使氨气挥发而将其回收。

[0042] 发明效果

[0043] 根据本发明,在使用氢气由硫酸镍氨络合物溶液生成镍粉的制造方法中,能够获得杂质少的高纯度的镍粉,在工业上发挥显著的效果。

## 附图说明

[0044] 图1是本发明的镍粉的制造流程图。

## 具体实施方式

[0045] 在本发明中,其特征在于,在由硫酸镍氨络合物溶液获得镍粉的制造方法中,通过对湿式冶炼工艺的工序液实施下述(1)~(6)所示的工序,由硫酸镍氨络合物溶液制造杂质更少的高纯度镍粉。

[0046] 以下,参照图1所示的本发明的高纯度镍粉的制造流程图对本发明的高纯度镍粉的制造方法进行说明。

[0047] [浸出工序]

[0048] 首先,浸出工序是利用硫酸溶解作为起始原料的由选自镍和钴混合硫化物、粗硫酸镍、氧化镍、氢氧化镍、碳酸镍、镍粉等中一种或多种混合物构成的工业中间物等含镍物,使镍浸出从而生成浸出液(含镍的硫酸酸性溶液)的工序,使用日本特开2005-350766号公报等公开的公知方法进行。

[0049] [溶剂提取工序]

[0050] 接着,对该浸出液进行pH调节,供给于溶剂提取工序。

[0051] 对于该工序而言,由浸出工序获得之后,使调节pH后的浸出液与有机相接触,交换各相中的成分,从而提高水相中的某种成分的浓度,降低其他不同成分的浓度。

[0052] 在本发明中,使用2-乙基己基膦酸单-2-乙基己酯或二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸在有机相中选择性地提取浸出液中的杂质元素、特别是钴作为钴回收液,获得钴浓度低的硫酸镍溶液。

[0053] 需要说明的是,在该工序中,作为用于调节pH的氨水,也可以使用由后述氨回收工序生成的氨水。

[0054] (1) 氢氧化工序

[0055] 在本发明中,在经过上述工序等而获得的硫酸镍溶液中添加碱从而生成氢氧化镍的沉淀,分离固体成分的沉淀与液体成分。

[0056] 通过该处理,硫酸镍中含有的多数杂质被分离至液体成分,能够减少作为固体成分的氢氧化镍的沉淀中包含的杂质浓度。

[0057] 作为添加的碱,优选氢氧化钠、氢氧化钙等在工业上廉价且也能够大量供应的碱。

[0058] (2) 络合工序

[0059] 具体而言,该络合工序由溶解工序和晶种添加工序的这两个工序构成,是如下所述的工序:首先,在溶解工序中,由氢氧化工序(1)获得的沉淀物的氢氧化镍中添加对由还原工序(3)获得的还原浆料进行固液分离而获得的还原终液的形式氨,形成混合有氢氧化镍和还原终液的溶液,由此实施络合处理而生成作为镍的氨络合物的硫酸镍氨络合物,形成该硫酸镍氨络合物溶液。

[0060] 此时,可以添加氨气或氨水来调节铵浓度。添加氨,使得相对于溶液中的镍浓度,此时的铵浓度以摩尔比计成为1.9以上。添加的氨的铵浓度小于1.9时,镍不会形成氨络合物,生成氢氧化镍沉淀。

[0061] 另外,为了调节硫酸铵浓度,可以在本工序中添加硫酸铵。

[0062] 此时的硫酸铵浓度优选为100~500g/L,如果大于500g/L,则超出溶解度,晶体会析出,在工艺的金属平衡方面,难以实现小于100g/L。

[0063] 此外,作为该工序中使用的氨气或氨水,也可以使用由后述的氨回收工序生成的氨气或氨水。

[0064] 此外,接着溶解工序,进行晶种添加工序,所述晶种添加工序是作为晶种将平均粒径为0.1~100 $\mu$ m的镍粉以镍粉浆料的形态添加在生成的硫酸镍氨络合物溶液,从而形成包含晶种、硫酸镍氨络合物溶液以及氢氧化镍的混合浆料。

[0065] 相对于硫酸镍氨络合物溶液中的镍重量,此时所添加的晶种的重量优选为1~100%。若小于1%,则下一工序的还原时的反应效率显著降低。另外,如果大于100%,则使

用量多,在晶种制造中耗费成本,并不经济。

[0066] 另外,也可以同时添加分散剂。通过添加该分散剂来分散晶种,因此能够提高下一工序的还原工序的效率。

[0067] 作为此处所使用的分散剂,只要是具有磺酸盐的分散剂,就没有特别的限定,作为在工业上能够廉价获得的分散剂,优选木质素磺酸盐。

[0068] (3) 还原工序

[0069] 是在由该还原工序获得的混合浆料中吹入氢气,形成包含还原溶液中的镍成分并在晶种上析出而形成的镍粉的还原浆料的工序。

[0070] 此时,该反应温度优选为 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。若小于 $100^{\circ}\text{C}$ ,更优选小于 $150^{\circ}\text{C}$ ,则还原效率会降低,即使大于 $200^{\circ}\text{C}$ ,对反应也没有影响,热能量等损失会增加。

[0071] 另外,反应时的压力优选为 $0.8\sim 4.0\text{MPa}$ 。若小于 $0.8\text{MPa}$ ,反应效率会降低,即使大于 $4.0\text{MPa}$ ,对反应也没有影响,氢气的损失会增加。

[0072] 此外,在获得的混合浆料的溶液中主要存在作为杂质的镁离子、钠离子、钙离子、硫酸根离子、铵离子,它们均残留在溶液中,因此能够生成高纯度的镍粉。

[0073] 另外,混合浆料的溶液中的氢氧化镍与通过还原反应生成的铵离子反应,在溶液中以镍氨络合物的形式溶解,并与氢气反应,从而被还原,镍在晶种上析出。

[0074] (4) 固液分离工序

[0075] 对由上述还原工序(3)生成的还原浆料进行固液分离从而分别回收杂质少的高纯度镍粉和还原终液,在络合工序(2)中,作为晶种,在还原工序(3)中,作为实施粒子生长的镍粉,将高纯度镍粉在上述任意一个工序或两个工序中重复进行供给。

[0076] 另一方面,是回收的还原终液作为络合工序(2)的氨水的代替品而重返的工序。

[0077] 即,在回收的杂质少的高纯度的镍粉中,小径的镍粉或通过粉碎等来成为小径的镍粉作为晶种重复被供给到络合工序(2)。此处,还加入到由络合工序(2)获得的硫酸镍氨络合物溶液中,在还原工序(3)中,供给氢气,从而镍也在高纯度的镍粉上还原析出,因此能够使粒子生长。

[0078] 另外,重复进行多次向该还原工序的供给,从而也能够生成堆密度更高且粒径更大的高纯度的镍粉。

[0079] 此外,对于所获得的高纯度的镍粉,也可以经过以下的镍粉压块工序、坯块烧成工序来精加工成更粗大且难以氧化并容易处理的坯块的形状。

[0080] 此外,也可以设置氨回收工序。

[0081] [镍粉压块工序]

[0082] 对于根据本发明制造的高纯度的镍粉而言,作为产品形态,在干燥后通过压块机等进行成型加工,从而获得块状的镍坯块。

[0083] 另外,为了提高该坯块的成型性,根据情况也可以在镍粉中添加水等不污染产品品质的物质作为粘合剂。

[0084] [坯块烧成工序]

[0085] 对于由压块工序制备的镍坯块而言,在氢环境中焙烧而进行烧成,制备坯块烧成体。在该处理中提高强度并且进行微量残留的氨、硫成分的去除,该焙烧/烧成温度优选为 $500\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。若小于 $500^{\circ}\text{C}$ ,则烧成不充分,即使大于 $1200^{\circ}\text{C}$ ,效率也几乎不变,能量的损失



会增大。

[0086] (5) 镍回收工序

[0087] 在由固液分离工序(4)产生的还原终液中残留有镍、且残留镍量较多的情况下,有可能混入到由下一工序的硫酸铵回收工序生产的硫酸铵晶体而污染品质。因此,也需要预先去除。

[0088] 只要此处所使用的硫化剂是硫化氢气体、氢硫化钠等在工业上使用的硫化剂即可,为了进一步提高硫酸铵晶体的品质,优选使用硫化氢气体。

[0089] (6) 镍再生工序

[0090] 另外,添加硫化剂而析出的硫化镍,可以进行固液分离并回收后再次浸出而重返到体系内。对于该浸出而言,如果专门单独地浸出由前工序的镍回收工序回收的硫化镍,则杂质等问题也少,高效,因此优选,但是也可以作为上述起始原料之一,重返到所述[浸出工序],这也能够节约设备。需要说明的是,作为水相侧的镍回收后液被输送至下一工序。

[0091] [硫酸铵回收工序]

[0092] 在通过所述[镍回收工序]产生的镍回收后液中包含硫酸铵和氨。

[0093] 为此,对于硫酸铵而言,通过实施硫酸铵回收工序,加热浓缩反应后液而使硫酸铵析晶,能够以硫酸铵晶体的形式回收。

[0094] [氨回收工序]

[0095] 另外,对于氨而言,在还原终液中添加碱,将pH调节至10~13之后,能够通过加热来使氨气挥发而将其回收。

[0096] 对此处所使用的碱没有特别的限定,氢氧化钠、消石灰等在工业上廉价且优选。

[0097] 此外,能够通过使回收的氨气与水接触来生成氨水,能够在工序内重复使用所获得的氨水。

[0098] 实施例

[0099] 以下,使用实施例更详细地说明本发明。

[0100] 实施例1

[0101] 在镍浓度120g/L的硫酸镍液1000ml中添加浆料浓度调节至200g/L的消石灰800ml,由此获得116g的氢氧化镍。

[0102] 在镍浓度30g/L的硫酸镍液和氨浓度40g/L的硫酸铵溶液的混合液1700ml中一同投入该氢氧化镍与作为晶种的平均粒径2 $\mu$ m的镍粉12.8g,进行搅拌,由此制备混合浆料。

[0103] 一边在高压釜搅拌该混合浆料一边升温至185℃,吹入并供给氢气以使高压釜内的压力成为3.5MPa,实施还原工序之后,经过基于过滤的固液分离工序,回收粒生长的镍粉。

[0104] 此时,回收的镍粉的平均粒径为65 $\mu$ m,回收量为119g。

[0105] 此外,利用纯水清洗所回收的镍粉之后,分析镍粉的杂质品位。

[0106] 将该结果示于表1。Mg、Na没有混入镍粉中,能够生成高纯度的镍粉。

[0107] [表1]

[0108]		Ni	Mg	Na
	实施例1	-	<0.005%	<0.005%

[0109] 实施例2

[0110] 在镍浓度120g/L的硫酸镍液1000ml中添加浆料浓度调节至200g/L的消石灰800ml,由此获得116g的氢氧化镍。

[0111] 将该氢氧化镍116g与镍浓度30g/L的硫酸镍氨络合物溶液、25%氨水232ml以及硫酸铵225g混合,加入纯水,制备1000ml的混合浆料。在该溶液中作为晶种添加平均粒径为1 $\mu$ m的镍粉20g,从而制备混合浆料。

[0112] 接着,一边在高压釜搅拌所制备的混合浆料一边升温至120℃,吹入并供给氢气以使高压釜内的压力成为3.5MPa,进行作为还原处理的镍粉生成处理。

[0113] 在供给氢气之后,经过1小时,然后停止氢气的供给,冷却高压釜。对冷却后获得的还原浆料进行基于过滤的固液分离处理,回收高纯度的小径镍粉。此时回收的镍粉为70g。

[0114] 接着,在上述固液分离后的还原终液中加入氢氧化镍116g而制备浆料,在该浆料中添加全部量的所回收的高纯度的小径镍粉,制备混合浆料。

[0115] 一边在高压釜搅拌该混合浆料一边升温至120℃,吹入并供给氢气以使高压釜内的压力成为3.5MPa。

[0116] 在供给氢气之后,经过1小时,然后停止氢气的供给,冷却高压釜。对冷却后获得的还原浆料进行基于过滤的固液分离处理,回收高纯度的粒生长的小径镍粉。

[0117] 实施例3

[0118] 使用由实施例1的固液分离工序获得的还原终液作为氨源的一部分,制备混合浆料,通过与实施例1相同的条件实施还原工序,经过固液分离工序回收粒生长的镍粉。回收与实施例1同样的镍粉。

[0119] 实施例4

[0120] 在包含硫酸镍336g以及硫酸铵330g的溶液中添加与实施例1相同的条件制备的镍粉和25%氨水191ml,调节成总液量成为1000ml之后,再次经过与实施例1相同条件下的还原工序、固液分离工序,制备粒生长的镍粉。使用该制备的镍粉,重复进行10次相同的操作,使镍粉进行粒生长。

[0121] 回收的镍粉的平均粒径为111 $\mu$ m,与实施例1的镍粉相比,粒生长成1.7倍的尺寸。

[0122] 通过该重复操作来获得的镍粉中的硫品位为0.04%。另外,钠、镁与所述表1相同,为定量下限以下。

[0123] 此外,将所获得的镍粉在2%氢环境中加热至1000℃并保持60分钟。保持后的所获得的镍粉中的硫品位为0.008%,通过焙烧能够更进一步降低硫品位。

[0124] 实施例5

[0125] 在表2所示的硫酸镍氨络合物溶液1000ml中,作为晶种添加平均粒径1 $\mu$ m的镍粉75g之后,一边在高压釜搅拌一边升温至185℃,吹入并供给氢气以使高压釜内的压力成为3.5MPa。

[0126] 在供给氢气之后,经过1小时,然后停止氢气的供给,冷却高压釜。对冷却后获得的浆料实施基于过滤的固液分离处理,利用清水清洗所回收的镍粉之后,分析镍粉的杂质品位。

[0127] 将该结果示于表2。

[0128] Mg、Na没有混入镍粉,能够生成高纯度的镍粉。

[0129] [表2]

		Ni	Mg	Na
[0130]	实施例 5	75 [g/L]	0.1 [g/L]	7.0 [g/L]
	高纯度镍粉	-	<0.005%	<0.005%

[0131] 实施例6

[0132] 在混合硫酸镍六水合物135g、25%氨水191ml、硫酸铵169g以及纯水而制备的硫酸镍氨络合物溶液中添加氢氧化镍75g,加入纯水以使液量成为1000ml,作为晶种添加平均粒径为1 $\mu$ m的镍粉15g,从而制备混合浆料。

[0133] 一边在高压釜搅拌该混合浆料一边升温至100℃,供给氢气以使高压釜内的压力成为3.5MPa,从而进行镍粉生成处理。

[0134] 在供给氢气之后,经过1小时,然后停止氢气的供给,冷却高压釜。将冷却后获得的还原浆料进行基于过滤的固液分离处理,回收高纯度的小径镍粉。此时的镍还原率为58%。

[0135] 实施例7

[0136] 使用与实施例6相同的混合浆料,在温度100℃、高压釜内的压力为0.8MPa的条件下进行与实施例6相同的操作。此时的镍还原率为56%。

[0137] 实施例8

[0138] 使用与实施例6相同的混合浆料,在温度120℃、高压釜内的压力为3.5MPa的条件下进行与实施例6相同的操作。此时的镍还原率为74%。

[0139] 实施例9

[0140] 使用与实施例6相同的混合浆料,在温度120℃、高压釜内的压力为2.0MPa的条件下进行与实施例6相同的操作。此时的镍还原率为74%。

[0141] 实施例10

[0142] 使用与实施例6相同的混合浆料,在温度120℃、高压釜内的压力为1.5MPa的条件下进行与实施例6相同的操作。此时的镍还原率为74%。

[0143] 如表3所示的实施例6~10的结果所示,可知均生成高纯度的镍,其还原率几乎不受压力的影响,根据温度的降低而显著降低。

[0144] [表3]

		温度 [℃]	压力 [Mpa]	Ni 还原率 [%]
[0145]	实施例 6	100	3.5	58
	实施例 7	100	0.8	56
	实施例 8	120	3.5	74
	实施例 9	120	2.0	74
	实施例 10	120	1.5	74

[0146] (比较例1)

[0147] 在不实施实施例1中的氢化工序的情况下,在包含镍75g的硫酸镍溶液和包含硫酸铵330g的溶液中添加25%氨水191ml,在调节成总液量成为1000ml的溶液中,作为晶种添加平均粒径为1 $\mu$ m的镍粉7.5g,从而制备混合浆料,除此之外,通过与实施例1相同的条件进行镍粉的制备。

[0148] 利用纯水清洗所回收的镍粉之后,分析镍粉的杂质品位。

[0149] 将该结果示于表4。其结果是,与实施例1相比,Mg、Na向镍粉中的混入更多。需要说明的是,平均粒径和回收量与实施例1大致相等。

[0150] [表4]

[0151]		Ni	Mg	Na
	比较例1	-	0.02%	0.02%

[0152] (比较例2)

[0153] 使用与上述比较例1相同的方法,在不实施氢化工序的情况下进行镍粉的制备。通过与上述实施例3相同的方法重返该镍粉10次而使粒生长。通过该重复操作来获得的镍粉中的硫品位为0.1%,不能获得由本发明的实施例3获得的硫品位0.04%程度的高纯度的镍粉。

[0154] 实施例11

[0155] 如果对由实施例1生成的还原终液进行成分分析,则在还原终液中残留有1g/L的镍。

[0156] 为此,将该还原终液放入密闭容器,一边加热至60℃并搅拌一边实施吹入硫化氢气体总计1.0L的硫化处理,在处理之后进行固液分离,从而获得硫化镍和镍回收后液。获得的镍回收后液中的镍浓度降低至0.01g/L,表明大部分镍以硫化镍的形式回收。

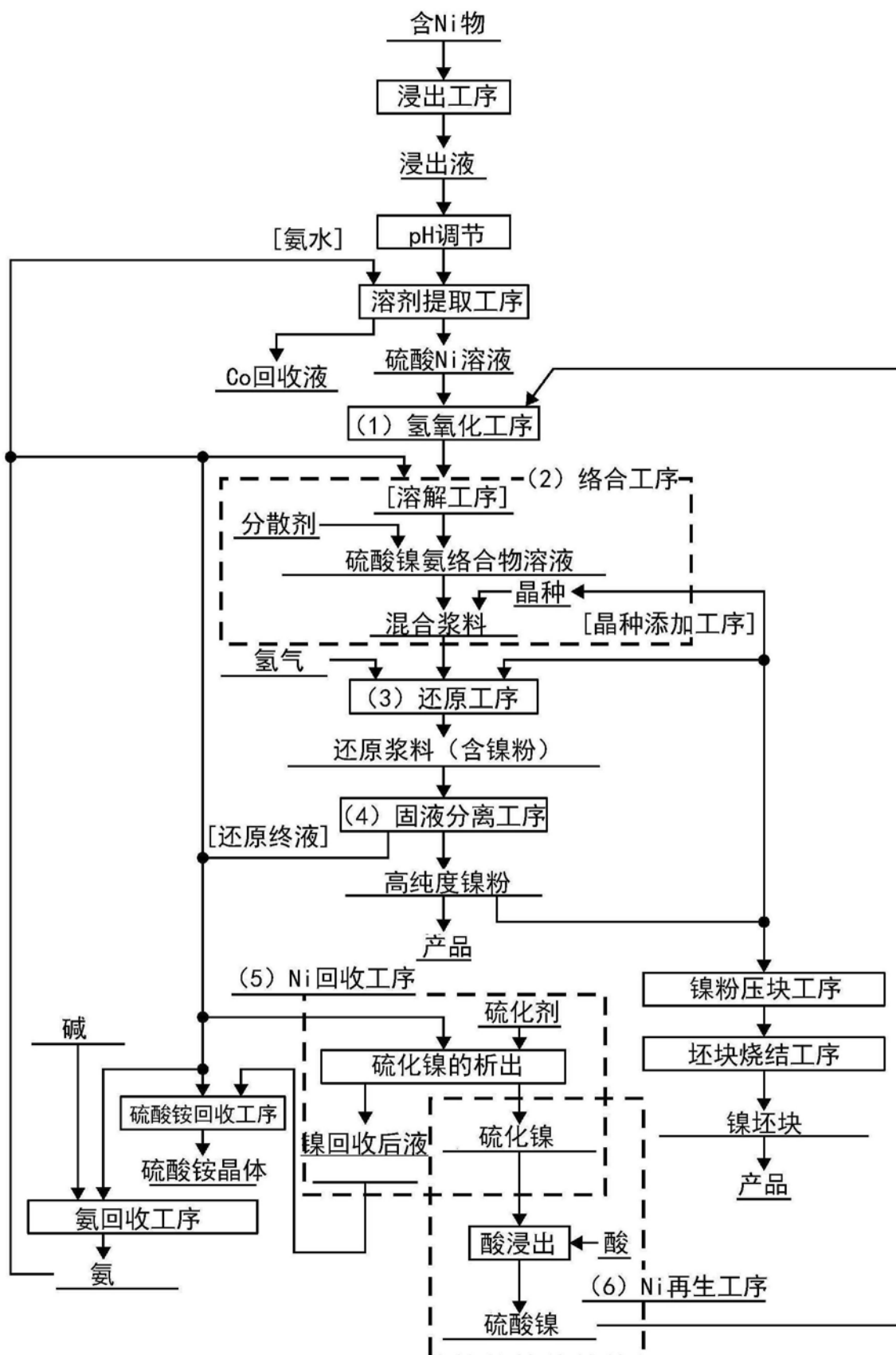


图1