

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月6日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/115427 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/26 (2006.01) *B22F 9/24* (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052205
- (22) 国際出願日: 2015年1月27日(27.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-016143 2014年1月30日(30.01.2014) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人高知大学(KOCHI UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒7808072 高知県高知市曙町2丁目5番1号 Kochi (JP). 住友金属鉱山株式会社(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目11番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柳澤 和道(YANAGISAWA Kazumichi); 〒7808072 高知県高知市曙町2丁目5番1号 国立大学法人高知大学内 Kochi (JP). ▲張▼ 俊豪(Zhang Junhao); 〒7808072 高知県高知市曙町2丁目5番1号 国立大学法人高知大学内 Kochi (JP). 平郡 伸一(HEGURI Shin-ichi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17番5号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 大原 秀樹(OHARA Hideki); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17番5号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 池田 修(IKEDA Osamu); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17番5号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 米山 智暁(YONEYAMA Tomoaki); 〒7920002

愛媛県新居浜市磯浦町17番5号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 工藤 陽平(KUDO Yohei); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17番5号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 尾崎 佳智(OZAKI Yoshitomo); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17番5号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 押田 良隆(OSHIDA Yoshitaka); 〒1040061 東京都中央区銀座3丁目3番12号 銀座ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR NICKEL POWDER

(54) 発明の名称: ニッケル粉の製造方法

(57) Abstract: Provided is a manufacturing method by which, using industrially inexpensive hydrogen gas, coarse grains of a high-purity nickel powder can be produced from a nickel ammine sulfate complex solution, employing a fine nickel powder. This manufacturing method for forming a nickel powder from a nickel ammine sulfate complex solution is characterized in that the process steps indicated by (1) to (4) are carried out: (1) a seed crystal production step for mixing a nickel sulfate solution and hydrazine, and producing a nickel powder having an average particle diameter of 0.1-5 μm to serve as seed crystals; (2) a seed crystal addition step for adding the nickel powder obtained in (1) to a nickel ammine sulfate complex solution, and forming a mixed slurry; (3) a reduction step for blowing hydrogen gas into the mixed slurry obtained in the seed crystal addition step, and forming a reduced slurry that includes a nickel powder in which the nickel component in the mixed slurry has precipitated onto the seed crystals; and (4) a growth step for subjecting the reduced slurry obtained in the reduction step to solid-liquid separation to separate the nickel powder as the solid phase component, and, after recovery thereof, blowing hydrogen gas into a solution of a nickel ammine sulfate complex solution added to the nickel powder, and growing the nickel powder, to form a high-purity nickel powder.

(57) 要約: 工業的に安価な水素ガスを使用し、微小なニッケル粉を用いて硫酸ニッケルアンミン錯体溶液からの高純度のニッケル粉の粗大な粒を生成する製造方法を提供する。硫酸ニッケルアンミン錯体溶液からニッケル粉を生成する製造工程において、(1)硫酸ニッケル溶液とヒドラジンを混合して種晶となる平均粒径0.1~5 μm のニッケル粉を生成する種晶生成工程、(2)硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に、(1)で得たニッケル粉を種晶として添加して混合スラリーを形成する種晶添加工程、(3)種晶添加工程で得た混合スラリーに水素ガスを吹き込み、混合スラリー中のニッケル成分が種晶上に析出したニッケル粉を含む還元スラリーを形成する還元工程、(4)還元工程で得た還元スラリーを、固液分離してニッケル粉を固相成分として分離、回収した後、そのニッケル粉に硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を加えた溶液に水素ガスを吹き込み、ニッケル粉を成長させ、高純度ニッケル粉を形成する成長工程の(1)から(4)に示す処理工程を施すことを特徴とする。

WO 2015/115427 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ニッケル粉の製造方法

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高純度なニッケル粉やそれを固めたブリケットを得る方法に関するものである。

特に湿式ニッケル製錬プロセスで発生した工程内の中間生成溶液の処理に適用できる。

背景技術

[0002] 湿式製錬プロセスを用いてニッケル粉を工業的に製造する方法として、原料を硫酸溶液に溶解後、不純物を除去する工程を経て、得た硫酸ニッケル溶液にアンモニアを添加し、ニッケルのアンミン錯体を形成させ、生成した硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に水素ガスを供給しニッケルを還元することによりニッケル粉を製造する方法がある。

[0003] 例えば非特許文献 1 には還元反応時に鉄化合物を種晶として添加し、鉄化合物上にニッケルを析出させるニッケル粉の製造プロセスが記載されているが、製品中への種晶由来の鉄混入がある点が課題である。

[0004] さらに、水素ガス以外の還元剤を用いてニッケル粉を得る方法もこれまでに提案されてきている。

例えば、特許文献 1 には安価で、かつ耐侯性に優れ、樹脂と混練した状態で電気抵抗が低く、初期電気抵抗および使用中の電気抵抗を低減し、長期間にわたり安定して使用でき、導電ペーストおよび導電樹脂用の導電性粒子として好適なニッケル粉、およびその製造方法を提供する方法が開示されている。

[0005] 特許文献 1 に開示されるニッケル粉は、コバルトを 1 ～ 20 質量%含有し、残部がニッケルおよび不可避不純物からなり、一次粒子が凝集した二次粒子で構成されるニッケル粉であって、酸素含有量が 0.8 質量%以下である。二次粒子の表層部にのみコバルトを含有し、その表層部におけるコバルト

含有量が1～40質量%とすることが好ましい、とされている。開示される製造方法によって、このニッケル粉を得ようとする場合、コバルトが共存することになり、例えばニッケル酸化鉱石のようにニッケルとコバルトが共存して存在し、これらを分離してそれぞれを高純度かつ経済的に回収しようとする用途には適していない。

[0006] さらに特許文献2には、粒子凝集物を生じにくいように改善された、液相還元法による金属粉末の製造方法が提供されている。

この製造方法は、金属化合物、還元剤、錯化剤、分散剤を溶解することにより、金属化合物に由来する金属イオンを含有する水溶液を作製する第1工程と、水溶液のpH調整をすることにより金属イオンを還元剤により還元させ、金属粉末を析出させる第2工程とを備える金属粉末の製造方法である。

しかし、この製造方法は高価な薬剤を用いて高コストであり、上記ニッケル製錬として大規模に操業するプロセスに適用するには経済面で有利とはいえない。

[0007] 以上のように様々なニッケル粉を製造するプロセスが提案されているが、工業的に安価な水素ガスを用いて高純度のニッケル粉を製造する方法は提唱されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2005-240164号公報

特許文献2：特開2010-242143号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：POWDER METALLURGY、1958、No. 1/2、P. 40-52

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] このような状況の中で、工業的に安価な水素ガスを使用し、微小なニッケ

ル粉を用いて硫酸ニッケルアンミン錯体溶液からの高純度のニッケル粉の粗大な粒を生成する製造方法の提供を目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0011] このような課題を解決する本発明の第1の発明は、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液からニッケル粉を生成する製造工程において、（1）硫酸ニッケル溶液とヒドラジンを混合して種晶となる平均粒径0.1～5 μm のニッケル粉を生成する種晶生成工程、（2）前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に、（1）で得られた前記平均粒径0.1～5 μm のニッケル粉を種晶として添加して混合スラリーを形成する種晶添加工程、（3）前記処理工程（2）の種晶添加工程で得られた前記混合スラリーに水素ガスを吹き込み、前記混合スラリー中のニッケル成分が前記種晶上に析出して形成したニッケル粉を含む還元スラリーを形成する還元工程、（4）前記処理工程（3）の還元工程で得られた還元スラリーを、固液分離して前記ニッケル粉を固相成分として分離、回収した後、前記回収したニッケル粉に硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を加えた溶液に水素ガスを吹き込み、前記ニッケル粉を成長させ、高純度ニッケル粉を形成する成長工程の（1）から（4）に示す処理工程を施すことを特徴とするニッケル粉の製造方法である。
- [0012] 本発明の第2の発明は、第1の発明における処理工程（1）の種晶生成工程における硫酸ニッケル溶液とヒドラジンを混合する際に、さらにアルカリを混合することを特徴とするニッケル粉の製造方法である。
- [0013] 本発明の第3の発明は、第1及び第2の発明における処理工程（2）の種晶添加工程における種晶を前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に添加して混合スラリーを形成する際、前記混合スラリーに分散剤をさらに添加することを特徴とするニッケル粉の製造方法である。
- [0014] 本発明の第4の発明は、第1から第3の発明の処理工程（2）の種晶添加工程における添加する種晶の添加量が、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。

- [0015] 本発明の第5の発明は、第1から第4の発明における硫酸ニッケルアンミン錯体溶液が、コバルトを不純物として含むニッケル含有物を溶解する浸出工程と、浸出工程で得られたニッケルとコバルトを含む浸出液をpH調整した後、溶媒抽出法により硫酸ニッケル溶液とコバルト回収液に分離する溶媒抽出工程と、その硫酸ニッケル溶液をアンモニアにより錯化処理する錯化工程を経て得られた硫酸ニッケルアンミン錯体溶液であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。
- [0016] 本発明の第6の発明は、第5の発明におけるニッケル含有物が、ニッケルおよびコバルトの混合硫化物、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、金属ニッケルの粉末の少なくとも1種であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。
- [0017] 本発明の第7の発明は、第5及び第6の発明における溶媒抽出法が、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ2-エチルヘキシルエステルまたはジ-（2，4，4-トリメチルペンチル）ホスフィン酸を用いることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。
- [0018] 本発明の第8の発明は、第5～第7の発明における硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中の硫酸アンモニウム濃度が、100～500g/l、且つアンモニウム濃度が、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中のニッケル濃度に対してモル比で1.9以上であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。
- [0019] 本発明の第9の発明は、第1及び第2の発明における処理工程（1）の種晶生成工程の硫酸ニッケル溶液が、第5の発明に記載の溶媒抽出工程により生成された硫酸ニッケル溶液であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。
- [0020] 本発明の第10の発明は、第1の発明における処理工程（3）の還元工程、及び処理工程（4）の成長工程が、温度を150～200℃、及び圧力を1.0～4.0MPaの範囲に維持して各処理を行うことを特徴とするニッケル粉の製造方法である。
- [0021] 本発明の第11の発明は、第3及び第4の発明における分散剤が、スルホ

ン酸塩を含むことを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0022] 本発明の第12の発明は、第1の発明における処理工程(4)の成長工程を経て得られた高純度ニッケル粉を、団鉱機を用いて塊状のニッケルブリケットに加工するニッケル粉団鉱工程と、得られた塊状のニッケルブリケットを、水素雰囲気中で温度500～1200℃での保持条件により、焼結処理を行い、焼結体のニッケルブリケットを形成するブリケット焼結工程を含むことを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0023] 本発明の第13の発明は、第1の発明における処理工程(3)の還元工程及び処理工程(4)の成長工程の固液分離処理によりニッケル粉を固相成分として分離した後の反応後液を濃縮し、硫酸アンモニウムを晶析させて硫酸結晶を回収する硫酸回収工程を含むことを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0024] 本発明の第14の発明は、第1の発明における処理工程(3)の還元工程及び処理工程(4)の成長工程の固液分離処理によりニッケル粉を固相成分として分離した後の反応後液にアルカリを加えて加熱し、アンモニアガスを揮発させ回収するアンモニア回収工程を含むことを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0025] 本発明の第15の発明は、第14の発明におけるアンモニア回収工程で回収したアンモニアが、第5の発明の溶媒抽出工程及び錯化工程で硫酸ニッケルアンミン錯体溶液の生成に使用するアンモニア、並びに第2の発明の処理工程(1)の種晶生成工程で混合されるアルカリとしてアンモニアに循環使用されることを特徴とする第1の発明に記載のニッケル粉の製造方法である。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液から、水素ガスを用いてニッケル粉を生成する製造方法において、その製品を汚染しない種晶を用いることにより、高純度な、ニッケル粉を容易に得ることができ、工業上顕著な効果を奏するものである。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明のニッケル粉の製造フロー図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明では、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液からニッケル粉を得る製造方法において、湿式製錬プロセスの工程液に下記（１）～（４）に示す工程を施すことによって、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液から、より不純物の少ない高純度ニッケル粉を製造することを特徴とするものである。

以下、図１に示す本発明の高純度ニッケル粉の製造フロー図を参照して、本発明の高純度ニッケル粉の製造方法を説明する。

[0029] [浸出工程]

先ず、浸出工程は、出発原料となる、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、硫酸により溶解して、ニッケルを浸出させて浸出液（ニッケルを含む溶液）を生成する工程で、特開２００５－３５０７６６号公報などに開示された公知の方法を用いて行われる。

[0030] [溶媒抽出工程]

次に、この浸出液にｐＨ調整を行い、溶媒抽出工程に供する。

この工程は、浸出工程で得られた後、ｐＨ調整された浸出液と有機相を接触させ、各相中の成分を交換することで、水相中のある成分の濃度を高め、他の異なる成分の濃度を低くするものである。

本発明では有機相に２－エチルヘキシルホスホン酸モノ２－エチルヘキシルエステルまたはジー（２，４，４－トリメチルペンチル）ホスフィン酸を用いて浸出液中の不純物元素、特にコバルトを選択的に抽出し、高純度の硫酸ニッケル溶液を得るものである。

[0031] また、この工程時にｐＨ調整のため用いられるアンモニア水には、後述するアンモニア回収工程で生成されるアンモニア水を使用することができる。

[0032] [錯化工程]

この錯化工程は、溶媒抽出工程で得られた高純度の硫酸ニッケル溶液に、アンモニアガスまたはアンモニア水のアンモニアを添加、錯化处理し、ニッケルのアンミン錯体である硫酸ニッケルアンミン錯体を生成し、その硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を形成する工程である。

[0033] このときのアンモニウム濃度は、溶液中のニッケル濃度に対しモル比で1.9以上になるようにアンモニアを添加する。添加するアンモニアのアンモニウム濃度が1.9未満ではニッケルがアンミン錯体を形成せず、水酸化ニッケルの沈殿が生成してしまう。

[0034] また、硫酸アンモニウム濃度を調整するために、本工程において硫酸アンモニウムを添加することができる。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以上では溶解度を超過してしまい、結晶が析出してしまい、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。

[0035] さらに、この工程で用いるアンモニアガスまたはアンモニア水にも、後述するアンモニア回収工程で生成されるアンモニアガスまたはアンモニア水を使用することができる。

[0036] [硫酸ニッケルアンミン錯体溶液からのニッケル粉製造工程]

図1の破線で囲まれた(1)～(4)の処理工程で示される硫酸ニッケルアンミン錯体溶液からニッケル粉を製造する工程を以下に説明する。なお、図中の黒太矢印は、この工程における工程フローを示している。

[0037] (1) 種晶生成工程

上記溶媒抽出工程で得られた高純度の硫酸ニッケル溶液とヒドラジンを混合し、種晶とする微小ニッケル粉を生成する工程である。

このとき、さらにアルカリを混合しても良く、用いるアルカリとしてアンモニアを硫酸ニッケル溶液中のニッケル量に対し、モル比で2倍以上添加し、苛性ソーダを用いてpHを7～12に調整すると良い。

[0038] また、ヒドラジンの添加量としては、硫酸ニッケル中のニッケル量に対し、モル比で0.5～2.5倍が好ましい。0.5倍未満ではニッケルが全量

反応せず、2.5倍を超えても反応効率に影響を及ぼさず薬剤ロスが増加する。

[0039] また、反応温度は25～80℃が好ましい。25℃未満では反応時間が長時間になり工業的に適用するには現実的ではない。一方、80℃以上では反応槽の材質が限られるため設備費がかさんでくる。さらに、この際に界面活性剤を少量添加することにより生成するニッケル粉の粒径を細かくすることができる。

こうして生成した種晶となる平均粒径0.1～5 μmの微小ニッケル粉は、固液分離され、スラリー状のニッケル粉スラリーとして次工程に供給される。

[0040] (2) 種晶添加工程

上記錯化工程で得られた硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に、処理工程(1)の種晶生成工程で得た平均粒径が0.1～5 μmのニッケル粉を種晶としてニッケル粉スラリーの形態で添加して種晶を含む混合スラリーを形成する。

このときに添加する種晶の重量は、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%が好ましい。1%未満では次工程の還元時の反応効率が著しく低下する。また100%以上では使用量が多く、種晶製造にコストが掛かり、経済的ではない。

[0041] また、同時に分散剤を添加しても良い。この分散剤を添加することにより種晶が分散するため、次工程の還元工程の効率を上昇させることができる。

ここで使用する分散剤としては、スルホン酸塩を有するもの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リグニンスルホン酸塩が好ましい。

[0042] (3) 還元工程

処理工程(2)の種晶添加工程で得られた混合スラリーに水素ガスを吹き込み、溶液中のニッケルを種晶上に析出させる。このとき、反応温度は150～200℃が好ましい。150℃未満では還元効率が低下し、200℃以

上にしても反応への影響はなく熱エネルギー等のロスが増加する。

[0043] また、反応時の圧力は1.0～4.0 MPaが好ましい。1.0 MPa未満では反応効率が低下し、4.0 MPa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。

[0044] 処理工程（2）の種晶添加工程で得られた混合スラリーの液中には、不純物として主にマグネシウムイオン、ナトリウムイオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンが存在するが、いずれも溶液中に残留するため、高純度のニッケル粉を生成することができる。

[0045] （4）成長工程

処理工程（3）の還元工程で生成した還元スラリーを固液分離後、回収した高純度のニッケル粉に、前述の錯化工程で得られた硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を加え、（3）の方法により水素ガスを供給する。これにより高純度のニッケル粉上にニッケルが還元析出するため、粒子を成長させることができる。

[0046] また、本成長工程を複数回繰り返して行なうことにより、より嵩密度が高く、より粒径が大きな高純度のニッケル粉を生成することができる。

また、得たニッケル粉に対して、以下のニッケル粉団鉱工程やブリケット焼成工程を経てより粗大で酸化し難く取り扱いしやすいブリケットの形状に仕上げて良い。

さらにアンモニア回収工程を設けても良い。

[0047] [ニッケル粉団鉱工程]

本発明により製造される高純度のニッケル粉は、製品形態として、乾燥後に団鉱機等により成形加工を行ない塊状のニッケルブリケットを得る。

また、このブリケットへの成形性を向上させるために、場合によってはニッケル粉に水等の製品品質を汚染しない物質をバインダーとして添加する。

[0048] [ブリケット焼結工程]

団鉱工程で作製したニッケルブリケットは、水素雰囲気中で焙焼、焼結を行ないブリケット焼結体を作製する。この処理では強度を高めると共に、微

量残留するアンモニア、硫黄成分の除去を行なうもので、その焙焼・焼結温度は、500～1200℃が好ましい。500℃未満では焼結が不十分となり、1200℃を超えても効率がほとんど変わらずエネルギーのロスが大きくなる。

[0049] [硫安回収工程]

処理工程（３）の還元工程および処理工程（４）の成長工程において、ニッケル粉を固相として分離する固液分離処理により発生した反応後液中には硫酸アンモニウムおよびアンモニアが含まれる。

そこで、硫酸アンモニウムは、硫安回収工程を施すことで、反応後液を加熱濃縮して硫酸アンモニウムを晶析させ、硫安結晶として回収することができる。

[0050] [アンモニア回収工程]

また、アンモニアは、反応後液にアルカリを添加しpHを10～13に調整後、加熱することによりアンモニアガスを揮発させ回収することができる。

[0051] ここで用いるアルカリは特に限定されるものではないが、苛性ソーダ、消石灰などが工業的に安価であり好適である。

また、回収したアンモニアガスは水と接触させることによりアンモニア水を生成することができ、得たアンモニア水は工程内に繰り返し使用することができる。

実施例

[0052] 以下、実施例を用いて本発明を、より詳細に説明する。

実施例 1

[0053] （１）種晶生成工程

25%アンモニア水73mlに、水酸化ナトリウムを36gと60%ヒドラジン溶液53mlを添加し、合計の液量を269mlに調整した。

ウォーターバスを用いて、その液温が75℃になるように保持、攪拌しながら、硫酸ニッケル溶液（100g/L）273gをビーカー内の液に滴下

して反応させ、30分間保持した。その後、固液分離を行ない、生成したニッケル粉を回収した。得られたニッケル粉の平均粒径は2 μm であった。

[0054] (2) 種晶添加工程

ニッケル75gが含まれる硫酸ニッケル溶液と硫酸アンモニウム330gを含む溶液に、25%アンモニア水を191ml添加し、合計の液量が1000mlになるように調整した。この溶液に上記(1)で得られたニッケル粉を種晶として7.5gを添加して混合スラリーを作製した。

[0055] (3) 還元工程

(2)で作製した混合スラリーを、オートクレーブにて攪拌しながら185℃に昇温し、オートクレーブ内の圧力が3.5MPaになるように水素ガスを吹き込み、供給して還元処理であるニッケル粉生成処理を行った。

水素ガスの供給後、1時間が経過した後に水素ガスの供給を停止し、オートクレーブを冷却した。冷却後に得られた還元スラリーを濾過による固液分離処理し、高純度の小径ニッケル粉を回収した。このときの回収したニッケル粉は70gであった。

[0056] (4) 成長工程

次に、硫酸ニッケル336g、硫酸アンモニウム濃度330gを含む溶液に、25%アンモニア水を191ml添加し、合計の液量が1000mlになるように調整した。

この溶液に上記(3)で得られた高純度の小径ニッケル粉を全量添加してスラリーを作製した。

このスラリーをオートクレーブにて攪拌しながら185℃に昇温し、オートクレーブ内の圧力が3.5MPaになるように水素ガスを吹き込み、供給した。

水素ガスの供給後、1時間が経過した後に水素ガスの供給を停止し、オートクレーブを冷却した。冷却後に得られたスラリーを濾過による固液分離処理し、高純度の粒成長したニッケル粉を回収した。

実施例 2

[0057] 表 1 に示す硫酸ニッケルアンミン錯体溶液 1 0 0 0 m l に、種晶として平均粒径 1 μ m のニッケル粉を 7 5 g 添加した後、オートクレーブにて攪拌しながら 1 8 5 $^{\circ}$ C に昇温し、オートクレーブ内の圧力が 3 . 5 M P a になるように水素ガスを吹き込み、供給した。

[0058] 水素ガスの供給後、1 時間経過した後に水素ガスの供給を停止し、オートクレーブを冷却した。冷却後に得られたスラリーを濾過による固液分離処理を施し、回収したニッケル粉を純水で洗浄した後、ニッケル粉の不純物品位を分析した。結果を表 1 に示す。M g や N a はニッケル粉への混入はなく、高純度の N i 粉を生成することができた。

[0059] [表1]

	Ni	Mg	Na
硫酸ニッケル アンミン溶液	75 [g/L]	0.1 [g/L]	7.0 [g/L]
高純度 ニッケル粉	—	<0.005%	<0.005%

実施例 3

[0060] 実施例 1 の「処理工程 (1) の種晶生成工程」にて作製した種晶 2 2 . 5 g とリグニンスルホン酸ナトリウム 1 . 5 g 、硫酸ニッケル 3 3 6 g 、硫酸アンモニウム濃度 3 3 0 g を含む溶液に、2 5 % アンモニア水を 1 9 1 m l 添加し、合計の液量が 1 0 0 0 m l になるように調整した混合スラリーを作製した。

[0061] 次に、その混合スラリーをオートクレーブにて攪拌しながら 1 8 5 $^{\circ}$ C に昇温し、オートクレーブ内の圧力が 3 . 5 M P a になるように水素ガスを吹き込み、供給した。水素ガスの供給後、1 時間経過した後に水素ガスの供給を停止した。オートクレーブの冷却後、得られたスラリーを濾過による固液分離処理し、ニッケル粉を回収した。このとき、反応後液中のニッケル濃度は 0 . 4 g / l であり、9 9 % 以上の還元率が得られた。

実施例 4

[0062] 硫酸ニッケル 336 g、硫酸アンモニウム濃度 330 g を含む溶液に 25 %アンモニア水を 191 ml 添加し、合計の液量が 1000 ml になるように調整し、1 μ m に粒径を調整したニッケル粉を 75 g 添加した混合スラリーを作製した。

オートクレーブにて攪拌しながら 185℃ に昇温し、オートクレーブ内の圧力が 3.5 MPa になるように水素ガスを吹き込み、供給して、還元工程であるニッケル粉成長処理を行った。

水素ガスの供給後、1 時間が経過した後に水素ガスの供給を停止した。オートクレーブを冷却後、得られた還元スラリーを濾過による固液分離処理し、小径ニッケル粉を回収した。

[0063] 回収した小径ニッケル粉と硫酸ニッケル 336 g、硫酸アンモニウム濃度 330 g を含む溶液に、25 %アンモニア水を 191 ml 添加し、合計の液量が 1000 ml になるように調整した。再びオートクレーブにて攪拌しながら 185℃ に昇温し、オートクレーブ内の圧力が 3.5 MPa になるように水素ガスを吹き込み、供給して粒成長処理を施した後、濾過による固液分離処理を経て、粒成長したニッケル粉を回収した。

この操作を 10 回繰り返す、ニッケル粉をより成長させた。

[0064] これにより得られたニッケル粉中の硫黄品位は 0.04 % であった。

このニッケル粉を、2 %水素雰囲気中にて 1000℃ に加熱し 60 分間保持した。保持後に得られたニッケル粉中の硫黄品位は 0.008 % であり、焙焼により硫黄品位を低減させることができた。

[0065] (比較例 1)

種晶を添加せずに、純水 45 ml、硫酸ニッケル六水和物 20 g、硫酸アンモニウム 15 g、28 %アンモニア水 10 ml を混合した溶液をオートクレーブに入れ、攪拌しながら水素ガスを 3.5 MPa まで供給し、185℃ に昇温後、6 時間保持した。冷却後、オートクレーブ内を確認すると、析出物は容器と攪拌羽根上にスケールとして付着しており、粉状のニッケルを生成することはできなかった。

[0066] (比較例 2)

リグニンスルホン酸ナトリウムを添加せずに、その他は実施例 3 の条件と同様にして還元工程を実施した。その結果、回収できたニッケル粉は 33 g であり、14 %の回収率に留まった。

請求の範囲

[請求項1] 硫酸ニッケルアンミン錯体溶液からニッケル粉を生成する製造工程において、

下記（１）から（４）に示す処理工程を施すことを特徴とするニッケル粉の製造方法。

記

（１）硫酸ニッケル溶液とヒドラジンを混合して種晶となる平均粒径 0.1 ～ 5 μm のニッケル粉を生成する種晶生成工程。

（２）前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に、（１）で得られた前記平均粒径 0.1 ～ 5 μm のニッケル粉を種晶として添加して混合スラリーを形成する種晶添加工程。

（３）前記処理工程（２）の種晶添加工程で得られた前記混合スラリーに水素ガスを吹き込み、前記混合スラリー中のニッケル成分が前記種晶上に析出して形成したニッケル粉を含む還元スラリーを形成する還元工程。

（４）前記処理工程（３）の還元工程で得られた還元スラリーを、固液分離して前記ニッケル粉を固相成分として分離、回収した後、前記回収したニッケル粉に硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を加えた溶液に水素ガスを吹き込み、前記ニッケル粉を成長させ、高純度ニッケル粉を形成する成長工程。

[請求項2] 前記処理工程（１）の種晶生成工程における硫酸ニッケル溶液とヒドラジンを混合する際に、さらにアルカリを混合することを特徴とする請求項 1 記載のニッケル粉の製造方法。

[請求項3] 前記処理工程（２）の種晶添加工程における前記種晶を前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に添加して混合スラリーを形成する際、前記混合スラリーに分散剤をさらに添加す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] 前記処理工程（２）の種晶添加工程における前記添加する種晶の添

加量が、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] 前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液が、
- コバルトを不純物として含むニッケル含有物を溶解する浸出工程と、
- 前記浸出工程で得られたニッケルとコバルトを含む浸出液をpH調整した後、溶媒抽出法により硫酸ニッケル溶液とコバルト回収液に分離する溶媒抽出工程と、
- 前記硫酸ニッケル溶液をアンモニアにより錯化处理する錯化工程を、
- 経て得られた硫酸ニッケルアンミン錯体溶液であ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。

- [請求項6] 前記ニッケル含有物が、ニッケルおよびコバルトの混合硫化物、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、金属ニッケルの粉末の少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載のニッケル粉の製造方法。

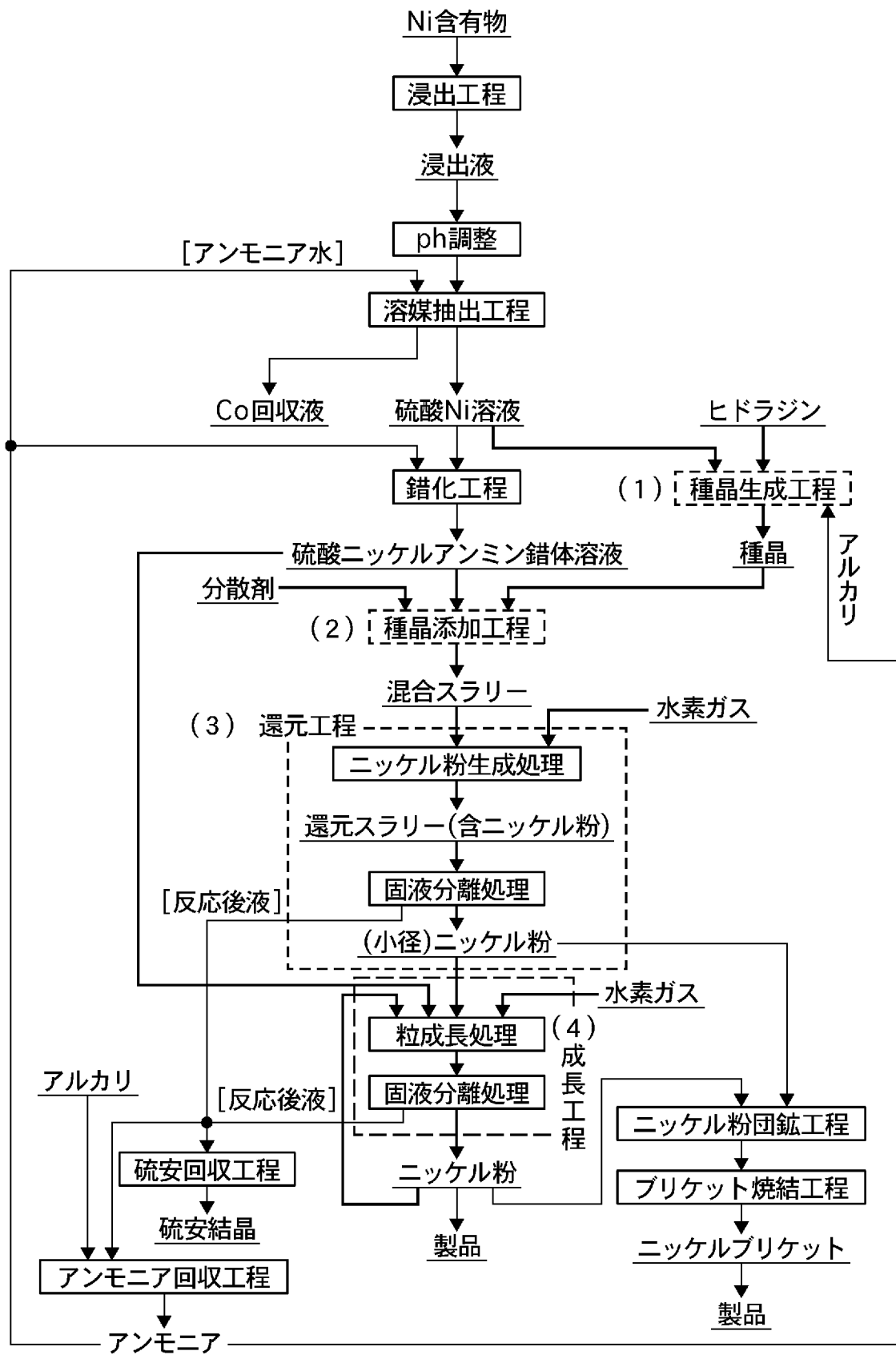
- [請求項7] 前記溶媒抽出法が、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ2-エチルヘキシルエステルまたはジ-（2，4，4-トリメチルペンチル）ホスフィン酸を用いることを特徴とする請求項5又は6に記載のニッケル粉の製造方法。

- [請求項8] 前記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液中の硫酸アンモニウム濃度が、100～500 g/l、且つアンモニウム濃度が、前記錯体溶液中のニッケル濃度に対してモル比で1.9以上であることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載のニッケル粉の製造方法。

- [請求項9] 前記処理工程（1）の種晶生成工程の硫酸ニッケル溶液が、前記請求項5に記載の溶媒抽出工程により生成された硫酸ニッケル溶液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10] 前記処理工程（３）の還元工程、及び処理工程（４）の成長工程が、温度を150～200℃、及び圧力を1.0～4.0MPaの範囲に維持して各処理を行う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11] 前記分散剤が、スルホン酸塩を含むことを特徴とする請求項3又は4に記載のニッケル粉の製造方法。
- [請求項12] 前記処理工程（４）の成長工程を経て得られた高純度ニッケル粉を、団鉱機を用いて塊状のニッケルブリケットに加工するニッケル粉団鉱工程と、
得られた塊状のニッケルブリケットを、水素雰囲気中で温度500～1200℃での保持条件により、焼結処理を行い、焼結体のニッケルブリケットを形成するブリケット焼結工程を含む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13] 前記処理工程（３）の還元工程及び処理工程（４）の成長工程の固液分離処理によりニッケル粉を固相成分として分離した後の反応後液を濃縮し、硫酸アンモニウムを晶析させて硫安結晶を回収する硫安回収工程を含む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14] 前記処理工程（３）の還元工程及び処理工程（４）の成長工程の固液分離処理によりニッケル粉を固相成分として分離した後の反応後液にアルカリを加えて加熱し、アンモニアガスを揮発させ回収するアンモニア回収工程を含む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15] 前記アンモニア回収工程で回収したアンモニアが、請求項5記載の溶媒抽出工程及び錯化工程で硫酸ニッケルアンミン錯体溶液の生成に用いるアンモニア、並びに請求項2記載の処理工程（１）の種晶生成工程で混合されるアルカリとしてのアンモニアに循環使用さ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。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/26(2006.01)i, B22F3/10(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F9/26, B22F3/10, B22F9/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-509213 A (The Westaim Corp.), 08 September 1998 (08.09.1998), claims & US 5584908 A & EP 792199 A1 & WO 96/014953 A1 & DE 69507048 T2 & AU 3837795 A & CA 2204525 A1 & AT 175138 T & KR 0388600 B1	1-15
A	JP 2006-152344 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April 2015 (15.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F9/26(2006.01)i, B22F3/10(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F9/26, B22F3/10, B22F9/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-509213 A (ザ ウェスターム コーポレイション) 1998. 09. 08, 特許請求の範囲 & US 5584908 A & EP 792199 A1 & WO 96/014953 A1 & DE 69507048 T2 & AU 3837795 A & CA 2204525 A1 & AT 175138 T & KR 0388600 B1	1 - 1 5
A	JP 2006-152344 A (触媒化成工業株式会社) 2006. 06. 15, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1 - 1 5

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

米田 健志

4 X

8 9 2 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7