

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6610425号  
(P6610425)

(45) 発行日 令和1年11月27日(2019.11.27)

(24) 登録日 令和1年11月8日(2019.11.8)

(51) Int.Cl.

F I

**B 2 2 F** 9/26 (2006.01)  
**C 2 2 B** 23/00 (2006.01)  
**C 2 2 C** 1/04 (2006.01)  
**B 2 2 F** 1/00 (2006.01)  
**C O 1 G** 53/04 (2006.01)

**B 2 2 F** 9/26 C  
**C 2 2 B** 23/00 1 O 2  
**C 2 2 C** 1/04 B  
**B 2 2 F** 1/00 M  
**C O 1 G** 53/04

請求項の数 15 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-100070 (P2016-100070)  
(22) 出願日 平成28年5月19日(2016.5.19)  
(65) 公開番号 特開2017-150063 (P2017-150063A)  
(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)  
審査請求日 平成30年5月14日(2018.5.14)  
(31) 優先権主張番号 特願2015-170115 (P2015-170115)  
(32) 優先日 平成27年8月31日(2015.8.31)  
(33) 優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)  
(31) 優先権主張番号 特願2016-32519 (P2016-32519)  
(32) 優先日 平成28年2月23日(2016.2.23)  
(33) 優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

(73) 特許権者 000183303  
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 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  
(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  
審査官 米田 健志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル粉の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不純物を含む硫酸ニッケル溶液から不純物の少ない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) 不純物を含む硫酸ニッケル溶液にアルカリを添加し、含まれる不純物濃度を減少させた水酸化ニッケルの沈殿物を生成する水酸化工程。

(2) 前記水酸化工程(1)で生成された前記含まれる不純物濃度を減少させた水酸化ニッケルの沈殿物に、固液分離工程(4)から得られる還元終液と、種晶としてニッケル粉を添加して、前記水酸化ニッケルの沈殿物を溶解し、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と種晶と水酸化ニッケルと前記水酸化ニッケルの沈殿物に含まれる不純物を含有する混合スラリーを形成する錯化工程。

(3) 前記錯化工程(2)で形成し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) 前記還元工程(3)で形成した還元スラリーを、固液分離してニッケル粉と還元終液をそれぞれ回収し、

前記回収したニッケル粉を粒径により篩別し、予め設定した粒径より小さなニッケル粉を種晶として、前記錯化工程(2)、前記還元工程(3)のいずれか又は両工程に繰り

10

20

返し、

且つ、前記回収した還元終液を錯化工程（２）に繰り返す固液分離工程。

【請求項２】

前記固液分離工程（４）で回収したニッケル粉を粒径により篩別し、予め設定した粒径より小さなニッケル粉を種晶として、前記錯化工程（２）、還元工程（３）のいずれか又は両工程に添加することを繰り返して前記種晶のニッケル粉の粒径より粗大なニッケル粉を得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】

前記錯化工程（２）、還元工程（３）のいずれか又は両工程に添加する種晶の平均粒径が、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の大きさであることを特徴とする請求項２記載のニッケル粉の製造方法。

10

【請求項４】

前記錯化工程（２）が、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と種晶と水酸化ニッケルを含有する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１～３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】

前記錯化工程（２）における種晶の添加量が、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、 $1 \sim 100\%$ となる量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】

20

前記還元スラリーを篩分けし、篩下のニッケル粉と還元終液の篩下還元スラリーを、前記錯化工程（２）の還元終液と種晶のニッケル粉の一部として繰り返し使用することを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載のニッケル粉の製造方法。

【請求項７】

前記錯化工程（２）が、還元終液を添加して硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を得る溶解工程と、

ニッケル粉若しくはニッケル粉と還元終液を含む混合スラリーを添加する種晶添加工程の２つの工程で構成されていることを特徴とする請求項６記載のニッケル粉の製造方法。

【請求項８】

30

前記硫酸ニッケル溶液が、ニッケル酸化鉱石を浸出して回収したニッケルおよびコバルトの混合硫化物、ニッケル硫化物、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種を硫酸酸性溶液に溶解して得たものであ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９】

前記硫酸ニッケル溶液が、

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を経て得ら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に記載のニッケル粉の製造方法。

40

【請求項１０】

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、 $100 \sim 500 \text{ g/L}$ 、且つアンモニウム濃度が、前記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請求項１記載のニッケル粉の製造方法。

【請求項１１】

前記還元工程（３）の水素ガスの吹き込みが、温度を $100 \sim 200$ 、及び圧力を $0.8 \sim 4.0 \text{ MPa}$ の範囲に維持して行う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１２】

50

前記分散剤が、ポリアクリル酸塩を含むことを特徴とする請求項 4 記載のニッケル粉の製造方法。

【請求項 1 3】

前記還元工程（3）を経て得られたニッケル粉を、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 記載のニッケル粉の製造方法。

【請求項 1 4】

前記固液分離工程（4）の還元終液を濃縮し、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請求項 1 記載のニッケル粉の製造方法。

【請求項 1 5】

前記固液分離工程（4）の還元終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。

【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低硫黄品位の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を生じる点の問題を抱えている

【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。

10

20

30

40

50

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、不純物の少ない、特に硫黄品位が低い、所謂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】

上記の課題を解決するための本発明の第1の発明は、不純物を含む硫酸ニッケル溶液から不純物の少ない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である。

(1) 不純物を含む硫酸ニッケル溶液にアルカリを添加し、含まれる不純物濃度を減少させた水酸化ニッケルの沈殿物を生成する水酸化工程。

(2) 前記水酸化工程(1)で生成された前記含まれる不純物濃度を減少させた水酸化ニッケルの沈殿物に、固液分離工程(4)から得られる還元終液と、種晶としてニッケル粉を添加して、前記水酸化ニッケルの沈殿物を溶解し、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と種晶と水酸化ニッケルと前記水酸化ニッケルの沈殿物に含まれる不純物を含有する混合スラリーを形成する錯化工程。

(3) 前記錯化工程(2)で形成し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) 前記還元工程(3)で形成した還元スラリーを、固液分離してニッケル粉と還元終液をそれぞれ回収し、前記回収したニッケル粉粒径により篩別し、予め設定した粒径より小さなニッケル粉を種晶として、を前記錯化工程(2)、前記還元工程(3)のいずれか又は両工程に繰り返す、且つ、前記回収した還元終液を錯化工程(2)に繰り返す固液分離工程。

【0012】

本発明の第2の発明は、第1の発明における固液分離工程(4)で回収したニッケル粉を粒径により篩別し、予め設定した粒径より小さなニッケル粉を種晶として、前記錯化工程(2)、還元工程(3)のいずれか又は両工程に添加することを繰り返して前記種晶のニッケル粉の粒径より粗大なニッケル粉を得ることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】

本発明の第 3 の発明は、第 2 の発明における錯化工程 ( 2 )、還元工程 ( 3 ) のいずれか又は両工程に添加する種晶の平均粒径が、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  の大きさであることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の第 4 の発明は、第 1 から第 3 の発明における錯化工程 ( 2 ) が、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と種晶と水酸化ニッケルを含有する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。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の第 5 の発明は、第 1 から第 4 の発明における錯化工程 ( 2 ) における種晶の添加量が、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、 $1 \sim 100\%$  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。

10

## 【 0 0 1 6 】

本発明の第 6 の発明は、第 1 から第 5 の発明における還元スラリーを篩分けし、篩下のニッケル粉と還元終液の篩下還元スラリーを、前記錯化工程 ( 2 ) の還元終液と種晶のニッケル粉の一部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。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の第 7 の発明は、第 6 の発明における錯化工程 ( 2 ) が、還元終液を添加して硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を得る溶解工程と、ニッケル粉若しくはニッケル粉と還元終液を含む混合スラリーを添加する種晶添加工程の 2 つの工程で構成されていることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

20

## 【 0 0 1 8 】

本発明の第 8 の発明は、第 1 の発明における硫酸ニッケル溶液が、ニッケル酸化鉱石を浸出して回収したニッケルおよびコバルトの混合硫化物、ニッケル硫化物、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 種を硫酸酸性溶液に溶解して得たものであることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の第 9 の発明は、第 1 の発明における硫酸ニッケル溶液が、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、その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を経て得ら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。

30

## 【 0 0 2 0 】

本発明の第 10 の発明は、第 1 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、 $100 \sim 500 \text{ g/L}$ 、且つアンモニウム濃度が、前記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。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の第 11 の発明は、第 1 の発明における還元工程 ( 3 ) の水素ガスの吹き込みが、温度を  $100 \sim 200$ 、及び圧力を  $0.8 \sim 4.0 \text{ MPa}$  の範囲に維持して行うことを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

40

## 【 0 0 2 2 】

本発明の第 12 の発明は、第 4 の発明における分散剤が、ポリアクリル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。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の第 13 の発明は、第 1 の発明における還元工程 ( 3 ) を経て得られたニッケル粉を、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  $500 \sim 1200$  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

50

含むことを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

【 0 0 2 4 】

本発明の第 1 4 の発明は、第 1 の発明における固液分離工程 ( 4 ) の還元終液を濃縮し、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。

【 0 0 2 5 】

本発明の第 1 5 の発明は、第 1 の発明における固液分離工程 ( 4 ) の還元終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。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 2 6 】

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、不純物の少ない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 】

【 0 0 2 7 】

【 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 】

【 0 0 2 8 】

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。

20

【 0 0 2 9 】

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。

【 0 0 3 0 】

[ 浸出工程 ]

まず、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 ( ニッケルを含む硫酸酸性溶液 ) を生成する工程で、特開 2 0 0 5 - 3 5 0 7 6 6 号公報などに開示された公知の方法を用いて行われる。

30

【 0 0 3 1 】

[ 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又はジ - ( 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、特にコバルトをコバルト回収液として選択的に抽出し、コバルト濃度の低い硫酸ニッケル溶液を得るものである。

40

なお、この工程時において pH 調整のために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もできる。

【 0 0 3 2 】

( 1 ) 水酸化工程

本発明では、上述の工程を経るなどして得た硫酸ニッケル溶液にアルカリを添加して水酸化ニッケルの沈殿を生成し、固体成分の沈殿と液体成分を分離する。

この処理によって、硫酸ニッケルに含有されている不純物の多くは、液体成分へと分離

50

され、固体成分である水酸化ニッケルの沈殿中に含まれる不純物濃度を減少させることができる。

添加するアルカリには、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなど工業的に安価且つ大量に調達が可能であるものを用いることが好ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

##### ( 2 ) 錯化工程

この錯化工程は、具体的には溶解工程と種晶添加工程の2工程で成り立ち、先ず溶解工程では、( 1 ) 水酸化工程で得た沈殿物の水酸化ニッケルに、( 3 ) 還元工程で得られた還元スラリーを固液分離して得た還元終液の形でのアンモニアを添加し、水酸化ニッケルと還元終液の混合した溶液を形成することにより、錯化処理を施して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させ、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。

10

#### 【 0 0 3 4 】

このとき、アンモニアガス又はアンモニア水を添加してアンモニウム濃度を調整することができる。そ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。

#### 【 0 0 3 5 】

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。

20

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 以上では溶解度をを超えてしまい、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。

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。

#### 【 0 0 3 6 】

さらに溶解工程に続いて、生成した硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に、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と硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と水酸化ニッケルを含む混合スラリーを形成する種晶添加工程が行われる。

30

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。

#### 【 0 0 3 7 】

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。

40

#### 【 0 0 3 8 】

##### ( 3 ) 還元工程

得られた混合スラリーに水素ガスを吹き込み、溶液中のニッケル成分を還元して種晶上に析出させて形成したニッケル粉を含む還元スラリーを形成する工程である。

このとき、その反応温度は100～200 が好ましい。100 未満、より好ましくは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。

#### 【 0 0 3 9 】

また、反応時の圧力は0.8～4.0 MPa が好ましい。0.8 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。

なお、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

50

リウムイオン、カルシウムイオン、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。

また、混合スラリー液中の水酸化ニッケルは、還元反応により生成するアンモニウムイオンと反応し、溶液中にニッケルアンミン錯体として溶解し、水素ガスと反応することにより還元され、ニッケルが種晶上に析出する。

#### 【 0 0 4 0 】

##### ( 4 ) 固液分離工程

先の( 3 )還元工程で生成した還元スラリーを固液分離して不純物の少ない高純度ニッケル粉と還元終液をそれぞれ回収し、高純度ニッケル粉を( 2 )錯化工程では種晶として、( 3 )還元工程では粒子成長を施されるニッケル粉として、そのいずれかの工程又は両工程に、その供給を繰り返し行う。

10

一方、回収した還元終液は( 2 )錯化工程のアンモニア水の代替品として繰り返す工程である。

#### 【 0 0 4 1 】

即ち、回収した不純物の少ない高純度なニッケル粉は、小径のものや粉碎などにより小径化し、種晶として( 2 )錯化工程への供給を繰り返し行う。さらに、( 2 )錯化工程で得られた硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に加えられ、( 3 )還元工程において、水素ガスを供給することにより、高純度のニッケル粉上に、さら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。

また、この還元工程への供給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もできる。

20

さらに、得られた高純度な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ても良い。

さらにアンモニア回収工程を設けても良い。

#### 【 0 0 4 2 】

##### [ 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しても良い。

30

#### 【 0 0 4 3 】

##### [ 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して焼結を行ない、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。

#### 【 0 0 4 4 】

##### [ 硫安回収工程 ]

40

( 3 )還元工程後の、ニッケル粉を固相として分離する( 4 )固液分離工程により発生した還元終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。

#### 【 0 0 4 5 】

##### [ アンモニア回収工程 ]

また、アンモニアは、還元終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。

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。

50

さらに、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、得たアンモニア水を工程内に繰り返し使用することができる。

【実施例】

【0046】

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】

【0047】

ニッケル濃度120 g/Lの硫酸ニッケル液1000 mlにスラリー濃度200 g/Lに調整した消石灰を800 ml添加することにより、116 gの水酸化ニッケルを得た。

その水酸化ニッケルを、ニッケル濃度30 g/Lの硫酸ニッケル液とアンモニア濃度40 g/Lの硫酸アンモニウム溶液の混合液1700 mlに、種晶として平均粒径2 μmのニッケル粉12.8 gと共に投入、攪拌することにより混合スラリーを作製した。

【0048】

この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3.5 MPaになるように水素ガスを吹き込み、供給して還元工程を施した後、濾過による固液分離工程を経て、粒成長したニッケル粉を回収した。

この時、回収したニッケル粉は、平均粒径65 μm、回収量119 gであった。

さらに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。

その結果を表1に示す。MgやNaのニッケル粉への混入はなく、高純度のNi粉を生成することができた。

【0049】

【表1】

	Ni	Mg	Na
実施例1	—	<0.005%	<0.005%

【実施例2】

【0050】

ニッケル濃度120 g/Lの硫酸ニッケル液1000 mlにスラリー濃度200 g/Lに調整した消石灰を800 ml添加することにより、116 gの水酸化ニッケルを得た。

その水酸化ニッケル116 gを、ニッケル濃度30 g/Lの硫酸ニッケルアンミン溶液と25%アンモニア水232 mlと硫酸アンモニウム225 gと混合し純水を加えて1000 mlの混合スラリーを作成した。この溶液に平均粒径が1 μmのニッケル粉を種晶として20 gを添加して混合スラリーを作製した。

【0051】

次に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120℃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70 gであった。

【0052】

次に、上記固液分離後の還元終液に水酸化ニッケル116 gを加えてスラリーを作製し、そのスラリーに回収した高純度の小径ニッケル粉を全量添加して混合スラリーを作製した。

その混合スラリーをオートクレーブにて攪拌しながら120℃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 3】

【0053】

実施例 1 の固液分離工程で得られた還元終液をアンモニア源の一部に用い、混合スラリーを作製し、実施例 1 と同条件により還元工程を施し、固液分離工程を経て、粒成長したニッケル粉を回収した。実施例 1 と同様のニッケル粉を回収した。

【実施例 4】

【0054】

実施例 1 と同じ条件で作製したニッケル粉を、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後、再度実施例 1 と同条件での還元工程、固液分離工程を経て、粒成長したニッケル粉を作製した。この作製したニッケル粉を用いて、同じ操作を 10 回、繰り返して行い、ニッケル粉を粒成長させた。

回収したニッケル粉の平均粒径は、111  $\mu\text{m}$  で、実施例 1 のニッケル粉に比べて、1.7 倍の大きさに粒成長していた。

【0055】

この繰り返し操作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。また、ナトリウムやマグネシウムは前記表 1 と同じく定量下限以下だった。

さらに、得られたニッケル粉を、2% 水素雰囲気中にて 1000 に加熱し 60 分間保持した。保持後の得られたニッケル粉中の硫黄品位は 0.008% であり、焙焼により一層硫黄品位を低減させることができた。

【実施例 5】

【0056】

表 2 に示す硫酸ニッケルアンミン錯体溶液 1000 ml に、種晶として平均粒径 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉を 75 g 添加した後、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。

その結果を表 2 に示す。

Mg や Na はニッケル粉への混入はなく、高純度の Ni 粉を生成することができた。

【0057】

【表 2】

	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 6】

【0058】

硫酸ニッケル六水和物 135 g と 25% アンモニア水 191 ml と硫酸アンモニウム 169 g と純水を混合して作成した硫酸ニッケルアンミン溶液に水酸化ニッケル 75 g を添加し、液量が 1000 ml になるように純水を加え、平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  のニッケル粉を種晶として 15 g を添加して混合スラリーを作製した。

【0059】

この混合スラリーを、オートクレーブにて攪拌しながら 100 に昇温し、オートクレ

ープ内の圧力が 3 . 5 M P a になるように水素ガスを供給して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。このときのニッケル還元率 5 8 % であった。

【実施例 7】

【0 0 6 0】

実施例 6 と同じ混合スラリーを用いて、温度 1 0 0 、オートクレーブ内の圧力が 0 . 8 M P a の条件で実施例 6 と同じ操作を行なった。このときのニッケル還元率 5 6 % であった。

【実施例 8】

【0 0 6 1】

実施例 6 と同じ混合スラリーを用いて、温度 1 2 0 、オートクレーブ内の圧力が 3 . 5 M P a の条件で実施例 6 と同じ操作を行なった。このときのニッケル還元率 7 4 % であった。

【実施例 9】

【0 0 6 2】

実施例 6 と同じ混合スラリーを用いて、温度 1 2 0 、オートクレーブ内の圧力が 2 . 0 M P a の条件で実施例 6 と同じ操作を行なった。このときのニッケル還元率 7 4 % であった。

【実施例 1 0】

【0 0 6 3】

実施例 6 と同じ混合スラリーを用いて、温度 1 2 0 、オートクレーブ内の圧力が 1 . 5 M P a の条件で実施例 6 と同じ操作を行なった。このときのニッケル還元率 7 4 % であった。

【0 0 6 4】

表 3 に示す実施例 6 ~ 1 0 の結果の通り、いずれも高純度のニッケルが生成し、その還元率は圧力の影響はあまり及ばず、温度の低下により顕著に低下することがわかる。

【0 0 6 5】

【表 3】

	温度 [°C]	圧力 [MPa]	Ni還元率 [%]
実施例 6	100	3.5	58
実施例 7	100	0.8	56
実施例 8	120	3.5	74
実施例 9	120	2.0	74
実施例 1 0	120	1.5	74

【0 0 6 6】

(比較例 1)

実施例 1 における水酸化工程を施さずに、ニッケル 7 5 g が含まれる硫酸ニッケル溶液と硫酸アンモニウム 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溶液に、平均粒径が 1 μ m のニッケル粉を種晶として 7 . 5 g を添加して混合スラリーを作製した以外は、実施例 1 と同条件によりニッケル粉の作製を行った。

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。

その結果を表 4 に示す。M g や N a のニッケル粉への混入は実施例 1 に比べて多い結果

となっていた。なお平均粒径及び回収量は、実施例 1 とほぼ同等であった。

【 0 0 6 7 】

【表 4】

	N i	M g	N a
比較例 1	—	0.02%	0.02%

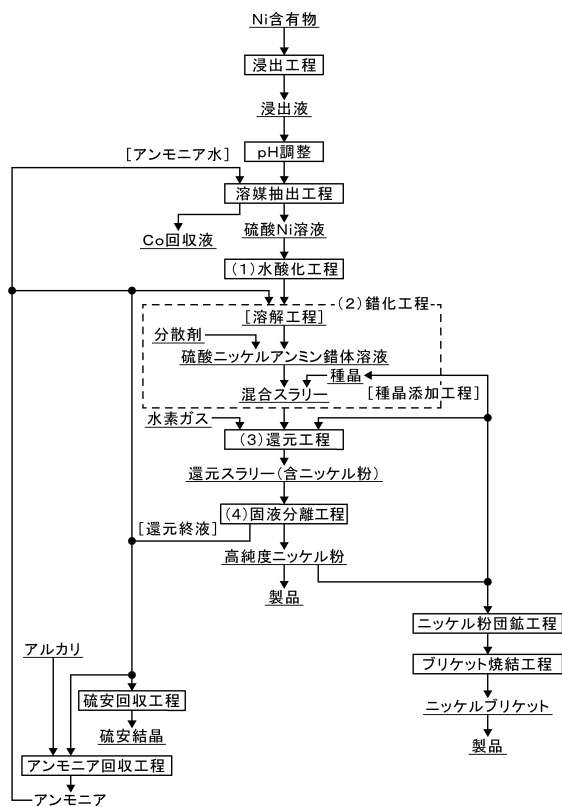
【 0 0 6 8 】

10

( 比較例 2 )

上記比較例 1 と同じ方法を用いて、水酸化工程を施さずにニッケル粉の作製を行った。このニッケル粉を上記実施例 3 と同じ方法で 10 回繰り返して粒を成長させた。この繰り返し操作により得られたニッケル粉中の硫黄品位は 0 . 1 % であり、本発明の実施例 3 で得た硫黄品位 0 . 0 4 % ほどの高純度なニッケル粉を得ることはできなかった。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 1 G 53/10 (2006.01) C 0 1 G 53/10

(56)参考文献 特開2015-140480 ( J P , A )  
特開2003-147570 ( J P , A )  
特開2005-194156 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B 2 2 F 9 / 2 6