

(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
2020年7月23日(23.07.2020)



(10) 国際公開番号

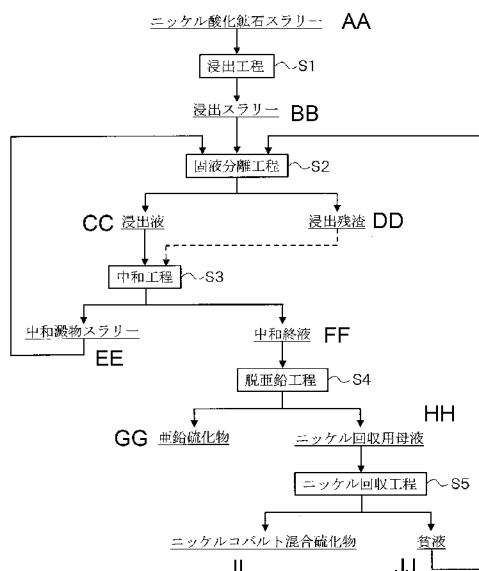
WO 2020/149122 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 23/00 (2006.01) C22B 3/22 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01) C22B 3/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050726
- (22) 国際出願日: 2019年12月24日(24.12.2019)
- (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 2019-005909 2019年1月17日(17.01.2019) JP
- (71) 出願人: 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1
1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉之原 真 (SUGINOHARA Makoto);
〒1058716 東京都港区新橋5丁目1 1番3
号 住友金属鉱山株式会社内 Tokyo (JP).
佐藤 勝輝 (SATO Yoshiteru); 〒1058716 東京
都港区新橋5丁目1 1番3号 住友金属
鉱山株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 辻川 典範 (TSUJIKAWA Michinori);
〒1080014 東京都港区芝5丁目1 4番1 6
号 大正堂ビル6階 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,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING NICKEL/COBALT MIXED SULFIDE FROM NICKEL OXIDE ORE BY WET SMELTING METHOD

(54) 発明の名称: 湿式製錬法によるニッケル酸化鉱石からのニッケルコバルト混合硫化物の製造方法

[図1]



- S1 Leaching step
S2 Solid/liquid separation step
S3 Neutralization step
S4 Dezincification step
S5 Nickel recovery step
AA Nickel oxide ore slurry
BB Leached slurry
CC Leachate
DD Leaching residue
EE Neutral sediment slurry
FF Neutral final liquid
GG Zinc sulfide
HH Mother liquid for nickel recovery
II Nickel/cobalt mixed sulfide
JJ Barren solution

(57) Abstract: Provided is a wet smelting method whereby the amount of nickel coprecipitated with impurities is reduced and nickel yield can be increased. The present invention provides a method for manufacturing a nickel/cobalt mixed sulfide, the method including: a leaching step S1 for performing sulfuric acid leaching of a nickel oxide ore slurry under high temperature and high pressure and obtaining a leached slurry; a solid/liquid separation step S2 for separating a leaching residue from the leached slurry and obtaining a leachate including an impurity together with nickel and cobalt; a

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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), ユーラシア (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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

neutralization step S3 for sedimentation-separating a neutralized sediment formed by adjusting the pH of the leachate, and obtaining a neutral final liquid including nickel and cobalt; a dezincification step S4 for separating zinc and other sulfides obtained by treating the neutral final liquid with hydrogen sulfide, and obtaining a dezincified final liquid; and a nickel recovery step S5 for recovering a mixed sulfide including nickel and cobalt obtained by treating the dezincified final liquid with hydrogen sulfide; wherein the Fe(III) concentration of the neutral final liquid is adjusted to 0.18 g/L or less.

(57) 要約: 不純物と共沈するニッケルの量を減少させてニッケル回収率を高めることが可能な湿式製錬法を提供する。ニッケル酸化鉱石スラリーを高温高压下で硫酸浸出して浸出スラリーを得る浸出工程 S 1 と、該浸出スラリーから浸出残渣を分離してニッケル及びコバルトと共に不純物を含む浸出液を得る固液分離工程 S 2 と、該浸出液の pH を調整することで生成した中和澱物を沈降分離してニッケル及びコバルトを含む中和終液を得る中和工程 S 3 と、該中和終液を硫化水素で処理して得た亜鉛等の硫化物を分離して脱亜鉛終液を得る脱亜鉛工程 S 4 と、該脱亜鉛終液を硫化水素で処理して得たニッケル及びコバルトを含む混合硫化物を回収するニッケル回収工程 S 5 とを含むニッケルコバルト混合硫化物の製造方法であって、該中和終液の Fe(III) 濃度を 0.18 g/L 以下に調整する。

明 細 書

発明の名称：

湿式製錬法によるニッケル酸化鉱石からのニッケルコバルト混合硫化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、湿式製錬法によるニッケル酸化鉱石からのニッケルコバルト混合硫化物の製造方法に関し、特に硫化水素ガスの添加により該ニッケル酸化鉱石に含まれる亜鉛や銅を硫化物として分離除去する脱亜鉛工程を有するニッケルコバルト混合硫化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ニッケル酸化鉱石の湿式製錬法として、高温高圧下で硫酸を用いて該鉱石原料を浸出処理するHPAL (High Pressure Acid Leaching) とも称される高圧酸浸出法が知られている。この高圧酸浸出法は、従来の一般的なニッケル酸化鉱石の製錬方法である乾式製錬法と異なり、還元工程や乾燥工程を経ることなく一貫した湿式工程で原料のニッケル酸化鉱石を処理するので、エネルギー的及びコスト的に有利であるうえ、ニッケル品位を50～60質量%まで高純度化したニッケルとコバルトを含む硫化物（以下、ニッケルコバルト混合硫化物とも称する）を得ることができるという利点を有している。

[0003] 上記高圧酸浸出法は、一般的には、原料としてのニッケル酸化鉱石のスラリーに硫酸を添加して高温高圧下で浸出処理する浸出工程と、該浸出工程で得た浸出スラリーを多段洗浄しながら浸出残渣を分離することでニッケル及びコバルトと共に不純物元素を含む浸出液を得る固液分離工程と、該浸出液のpHを調整することで不純物元素を含む中和澱物を生成し、その沈降速度促進のため、上記中和澱物を含むスラリーに、上記固液分離工程で分離した浸出残渣の一部を凝集剤や凝結剤と共に添加して該中和澱物を沈降分離することでニッケル及びコバルトを含む中和終液を得る中和工程と、該中和終液

を硫化水素ガスで処理して亜鉛や銅の硫化物を生成し、これを分離除去して脱亜鉛終液を得る脱亜鉛工程と、該脱亜鉛終液を硫化水素ガスで処理してニッケル及びコバルトを含む混合硫化物を生成し、これを回収するニッケル回収工程とを含んでいる。

[0004] ところで、上記脱亜鉛工程における亜鉛硫化物の生成条件では、一部のニッケルも硫化物として沈澱することがあり、ニッケルの回収率が低減することがあった。そこで特許文献1には、上記脱亜鉛工程において、中和終液に含まれる亜鉛を硫化物の形態で固定して分離する硫化処理を促進するため、該中和終液の濁度を高く維持して硫化処理する技術が提案されている。これにより、亜鉛硫化物を粗大化して中和澱物を含むスラリーの濾過性を向上させると共に、ニッケル回収率を高めることが可能となる。また、特許文献2には、脱亜鉛工程において直列に接続した複数の反応槽に中和終液を供給すると共に、これら反応槽への硫化水素の添加比率を調整する技術が提案されている。これにより、亜鉛や銅などの不純物と共沈するニッケルの量を減少させてニッケル回収率を高めることが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-37626号公報

特許文献2：特開2018-90889号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1の方法は、浸出液に含まれる不純物濃度に応じて中和工程と脱亜鉛工程の条件を適切に組み合わせる必要があり、これが不十分になると脱亜鉛工程を経て得たニッケル回収用の母液となる脱亜鉛終液にはかえって不純物が多く残存する場合が生じやすく、この母液（硫化反応始液）を硫化処理して得たニッケルコバルト混合硫化物には不純物が多く含まれてしまう。また、特許文献2の方法は、中和工程で得た中和終液の液組

成によって脱亜鉛工程で生じるニッケルの沈澱量にばらつきが生ずることがあった。

[0007] 上記のように、ニッケルの硫化澱物の生成条件と亜鉛の硫化澱物の生成条件とは互いに近似しており、脱亜鉛工程において生成した亜鉛澱物中にニッケルが共沈してロスする場合があった。ニッケルがロスすると、プロセスの経済性に大きく影響するニッケル回収率が低減するので、ニッケルのロスをできるだけ低減することが望まれている。

[0008] 本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、高圧酸浸出法によるニッケル酸化鉱石の湿式製錬において、該ニッケル酸化鉱石に含まれる亜鉛や銅などの不純物を除去する際に該不純物と共沈するニッケルの量を減少させ、これによりニッケル回収率を高めることが可能なニッケルコバルト混合硫化物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するため、本発明に係るニッケルコバルト混合硫化物の製造方法は、原料としてのニッケル酸化鉱石のスラリーに硫酸を添加して高温高圧下で浸出処理して浸出スラリーを得る浸出工程と、前記浸出スラリーを多段洗浄しながら浸出残渣を分離することでニッケル及びコバルトと共に不純物元素を含む浸出液を得る固液分離工程と、前記浸出液のpHを調整することで不純物元素を含む中和澱物を生成し、その沈降速度促進のため前記浸出残渣の一部を凝集剤と共に添加して該中和澱物を沈降分離することでニッケル及びコバルトを含む中和終液を得る中和工程と、前記中和終液を硫化水素ガスで処理することで亜鉛及び銅の硫化物を生成した後、該硫化物を分離して脱亜鉛終液を得る脱亜鉛工程と、前記脱亜鉛終液を硫化水素ガスで処理することでニッケル及びコバルトを含む混合硫化物を生成した後、該混合硫化物を回収するニッケル回収工程とを含む高圧酸浸出法によるニッケル酸化鉱石からのニッケルコバルト混合硫化物の製造方法であって、前記中和工程で得た中和終液のFe(III)濃度を0.18g/L以下に調整することを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、脱亜鉛工程において共沈によりニッケルがロスするのを抑えることができ、よってニッケル回収率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明のニッケルコバルト混合硫化物の製造方法の実施形態を示すプロセスフローである。

[図2]本発明の製造方法の実施形態が有する中和工程において得られる中和終液のORPとFe(III)濃度との関係を表すグラフである。

[図3]本発明の製造方法の実施形態が有する中和工程において得られる中和終液のFe(III)濃度と脱亜鉛工程S4における硫化水素添加当量との関係を表すグラフである。

[図4]本発明の製造方法の実施形態が有する脱亜鉛工程における硫化水素添加当量とニッケル沈澱率との関係を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 1. ニッケルコバルト混合硫化物の製造方法

以下、本発明に係る高圧酸浸出法によるニッケルコバルト混合硫化物の製造方法の実施形態について、図1のプロセスフローを参照しながら説明する。この図1に示すニッケルコバルト混合硫化物の製造方法は、原料としてのニッケル酸化鉱石に対して粉碎及び篩別等により所定の粒度に調整すると共に水を加えることで得たニッケル酸化鉱石スラリーに、硫酸を添加して高温高圧下で浸出処理を施す浸出工程S1と、該浸出工程S1で得た浸出スラリーを直列に連続する複数の沈降分離槽で多段洗浄しながら浸出残渣を分離することでニッケル及びコバルトと共に不純物を含む粗硫酸ニッケル溶液からなる浸出液を得る固液分離工程S2と、該浸出液に中和剤を添加することで不純物を含む中和澱物を生成し、これを分離除去してニッケル及びコバルトと共に亜鉛等の不純物を含む中和終液を得る中和工程S3と、該中和終液に硫化剤を添加することで亜鉛硫化物を生成し、これを分離除去してニッケル及びコバルトを含む脱亜鉛終液（ニッケル回収用母液）を得る脱亜鉛工程S

4 と、該脱亜鉛終液に硫化剤を添加することでニッケル及びコバルトを含むニッケルコバルト混合硫化物を生成した後、固液分離により該ニッケルコバルト混合硫化物を回収するニッケル回収工程 S 5 とを有している。以下、これら工程の各々について説明する。

[0013] (1) 浸出工程

浸出工程 S 1 では、前工程の前処理工程において粉碎及び湿式分級処理により調製された所定の粒度を有するニッケル酸化鉱石を含む鉱石スラリーがオートクレーブと称する圧力容器に硫酸と共に装入され、ここで該鉱石スラリーは攪拌されながら 3～4.5 MPa 程度、220～280℃程度の高温高压条件下で高压酸浸出処理が施される。これにより、浸出反応及び高温熱加水分解反応が生じ、ニッケル、コバルト等の硫酸塩としての浸出と、浸出された硫酸鉄のヘマタイトとしての固定化が行われ、浸出液と浸出残渣とからなる浸出スラリーが生成される。

[0014] この浸出工程 S 1 で処理される原料としてのニッケル酸化鉱石としては、主としてリモナイト鉱及びサプロライト鉱等のいわゆるラテライト鉱が用いられる。ラテライト鉱のニッケル含有量は、一般に 0.8～2.5 質量%であり、水酸化物又はケイ苦土（ケイ酸マグネシウム）鉱物として含まれている。このニッケル酸化鉱石は、鉄の含有量が 10～50 質量%であり、これは主として 3 価の水酸化物（ゲーサイト）の形態を有しており、一部 2 価の鉄がケイ苦土鉱物に含まれている。なお、上記原料には上記のラテライト鉱のほか、ニッケル、コバルト、マンガン、銅等の有価金属を含有する例えば深海底に賦存するマンガン瘤等の酸化鉱石が用いられることがある。

[0015] 上記オートクレーブに装入する硫酸の添加量には特に限定はないが、硫酸使用量が過度に多くならないように、上記原料の鉱石に含まれる回収対象物である有価金属のニッケルやコバルトが効率的に浸出される程度に経済的に添加するのが好ましい。なお、上記の固定化により生ずるヘマタイトを含む浸出残渣が、後工程の固液分離工程 S 2 において固液分離性を低下させることがないように、浸出液の pH を 0.1～1.0 に調整することが好ましい。

また、この浸出工程 S 1 で得た浸出スラリーを後工程の固液分離工程 S 2 で処理する前に、該浸出スラリーに含まれるフリー硫酸（浸出反応に関与しなかった余剰の硫酸、以下遊離硫酸ともいう）を中和処理する予備中和処理を行ってもよい。

[0016] （２）固液分離工程

固液分離工程 S 2 では、好適には直列に連結した複数基の沈降分離槽に上記浸出スラリーと洗浄液とを互に向流になるように連続的に導入する向流洗浄法（C C D 法）により、浸出スラリーを多段洗浄しながら上記浸出残渣を重力沈降により分離させる。これにより、最下流の沈降分離槽の底部から濃縮スラリーの形態で浸出残渣スラリーが抜き出されると共に、最上流の沈降分離槽のオーバーフロー口から上澄液としてニッケル及びコバルトのほか亜鉛等の不純物元素を含む粗硫酸ニッケル溶液からなる浸出液が得られる。

[0017] 上記の浸出残渣スラリーは、一部が後工程の中和工程 S 3 に移送され、その残りは必要に応じて中和剤の添加による無害化処理を施すことで重金属の除去処理が施された後、テーリングダムに移送される。なお、上記洗浄液には pH 1.0～3.0 程度の水溶液を用いることが好ましく、後工程のニッケル回収工程 S 5 から排出される貧液を好適に用いることができる。また、上記複数基の沈降分離槽には、必要に応じて凝集剤や下記中和工程 S 3 で分離した中和澱物スラリーの一部を添加してもよい。

[0018] （３）中和工程

中和工程 S 3 では、攪拌機を備えた少なくとも 1 基の中和反応槽に、上記固液分離工程 S 2 において浸出残渣から分離された浸出液を装入し、更にこの浸出液に上記固液分離工程 S 2 から排出された浸出残渣スラリーの一部と、炭酸カルシウム等の中和剤とを添加する。これにより pH が調整されて、該浸出液中に含まれる主に 3 価の鉄イオンやアルミニウムイオンが中和澱物として析出される。

[0019] これ中和澱物を含むスラリーは、所定量の凝集剤や凝結剤と共にシックナー等の沈降分離槽に導入されて沈降分離が行われる。これにより、該沈降分

離槽の底部から濃縮スラリーの形態の中和澱物スラリーが抜き出されると共に、該沈降分離槽のオーバーフロー口からニッケル及びコバルトのほか主に亜鉛からなる不純物元素を含む中和終液が上澄液として回収される。上記中和澱物スラリーは、必要に応じてその一部を上記固液分離工程 S 2 に繰り返してもよい。

[0020] (4) 脱亜鉛工程

脱亜鉛工程 S 4 では、微加圧された硫化反応槽内に上記中和工程 S 3 で得た中和終液を導入し、更に該硫化反応槽内の気相中に硫化水素ガスを吹き込むことにより該中和終液に硫化処理を施す。これにより、ニッケル及びコバルトに対して亜鉛が選択的に硫化されるので、亜鉛硫化物が生成される。この亜鉛硫化物は、フィルタプレス等の濾過装置により分離除去され、濾液としてニッケル及びコバルトを含む硫酸溶液からなる脱亜鉛終液（ニッケル回収用母液）が得られる。

[0021] (5) ニッケル回収工程

ニッケル回収工程 S 5 では、上記硫化反応槽に比べてやや高めに加圧された反応槽に上記脱亜鉛終液を導入し、更に該脱亜鉛終液に対して硫化水素ガス等の硫化剤を添加して硫化処理を行うことで、ニッケルコバルト混合硫化物を生成させる。生成したニッケルコバルト混合硫化物は濾過などの固液分離により回収することができる。この固液分離により液相側に排出されるニッケル貧液には、鉄、アルミニウム、マンガン等の不純物金属イオンのほか、未反応の Ni イオンを含むので一部を上記の固液分離工程 S 2 に繰り返してもよい。

[0022] 2. 脱亜鉛工程におけるニッケル沈澱量低減方法

上記のような高圧酸浸出法によるニッケル酸化鉱石の湿式製錬では、中和工程で得られる中和終液は、一般的に、Ni 濃度 3.0～4.0 g/L、Zn 濃度 0.06～0.10 g/L、全 Fe 濃度 0.4～2.0 g/L、Fe(III) 濃度 0.3 g/L 以下の液組成を有しており、その pH は 2.6～3.4 程度、ORP は 320～440 mV 程度である。また、脱亜鉛工程で得られる脱亜鉛

終液は、Ni 濃度 3.0～4.0 g/L、Zn 濃度 0.001～0.005 g/L、全 Fe 濃度 0.4～2.0 g/L の液組成を有しており、その pH は 2.6～3.4 程度である。

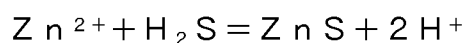
[0023] これに対して、本発明の実施形態のニッケルコバルト混合硫化物の製造方法においては、原料のニッケル酸化鉱石の調整等により、中和工程 S3 で得た中和終液の ORP を好ましくは 370 mV 以下に調整することで、該中和終液の Fe (III) 濃度を 0.18 g/L 以下になるように調整する。これにより、脱亜鉛工程 S4 のニッケル沈澱率を 1.0 % 以下に抑えることが可能になる。

[0024] 具体的に説明すると、本発明者は、上記の高圧酸浸出法による湿式製錬設備に送液する鉱石スラリーに含まれるニッケル酸化鉱石中の炭素品位を調整することにより、中和工程 S3 で得た中和終液の酸化還元電位 (ORP) を調整することを試みた。その結果、該 ORP を良好に調整することができるうえ、該中和終液において ORP と Fe (III) 濃度との間に図 2 に示すような正の相関関係があることが分かった。

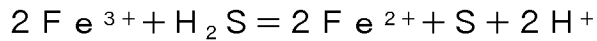
[0025] すなわち、酸化力を有する Fe (III) 濃度が高いほど ORP が高くなるため、ORP を 370 mV 以下に調整することにより、Fe (III) 濃度を 0.18 g/L 以下に抑えることが可能になる。上記の ORP の下限値については特に制約はないが、300 mV 以上が好ましい。また、上記の Fe (III) 濃度の下限値についても特に制約はないが、0.05 g/L 以上が好ましい。なお、本明細書中において示す酸化還元電位は、標準電極に銀―塩化銀電極を用いて測定したものである。

[0026] ところで、中和工程 S3 で得られる中和終液中の Fe (III) 濃度と Zn 濃度のオーダーはほぼ同じ程度であり、脱亜鉛工程 S4 において添加される硫化水素ガスは、下記式 1 に示す亜鉛の硫化反応と、下記式 2 に示す Fe (III) の還元反応とに主に消費される。

[式 1]



[式 2]



[0027] 従って、上記のように中和終液中の $\text{Fe}(\text{III})$ 濃度を下げることにより、 $\text{Fe}(\text{III})$ の還元反応に消費される硫化水素ガス量が減少するので、脱亜鉛工程 S 4 において亜鉛の硫化処理のために必要な硫化水素ガスの添加量を大幅に減らすことができる。このように、脱亜鉛工程 S 4 において硫化水素ガスの添加量を大幅に減らすことにより、硫化剤の供給過剰により局所的に発生するニッケルの硫化反応を抑制することができ、よって脱亜鉛工程 S 4 のニッケル沈澱量を減らすことができる。

[0028] 図 3 に、中和工程 S 3 で得た中和終液中に含まれる Zn 1 モルの硫化処理に必要な硫化水素の添加当量 ($\text{mol-H}_2\text{S} / \text{mol-Zn}$) と該中和終液の $\text{Fe}(\text{III})$ 濃度との関係を示す。この図 3 から、中和終液中の $\text{Fe}(\text{III})$ 濃度が低下するに伴い、硫化水素添加当量を低減できることが分かる。なお、上記の硫化水素添加当量では、脱亜鉛工程 S 4 で得た脱亜鉛終液（ニッケル回収用母液）の Zn / Ni 質量濃度比を 0.0004 以上 0.0005 以下にするために必要な硫化水素ガスのモル量とする。

[0029] 図 4 に、脱亜鉛工程 S 4 における上記硫化水素添加当量と、脱亜鉛工程 S 4 におけるニッケル沈澱率との関係を示す。この図 4 から、硫化水素添加当量が増加すると、ニッケル沈澱率が上昇することが分かる。なお、この図 4 の縦軸で示すニッケル沈澱率は、脱亜鉛工程 S 4 の始液である中和終液のニッケル濃度を N_1 [g/L]、脱亜鉛工程 S 4 で得た脱亜鉛終液のニッケル濃度を N_2 [g/L] としたとき、下記式 3 で計算される。

[式 3]

$$\text{ニッケル沈澱率} [\%] = (N_1 - N_2) / N_1 \times 100$$

[0030] また、本発明者は、炭素は還元剤としての働きを有しているため、原料としてのニッケル酸化鉱石中の炭素品位と、中和工程 S 3 で得た中和終液の ORP との間には負の相関があり、よって炭素品位が高いほど該中和終液の ORP が低下する傾向があることを見出した。そこで本発明者は更に鋭意研究

を重ねた結果、上記の中和終液において、ORPを370mV以下に調整するためには、炭素品位の異なる複数のニッケル酸化鉱石ロットの混合比を適宜調整したものを原料として用いることにより調整できることが分かった。具体的には、複数のニッケル酸化鉱石ロットを混合して得た混合原料の炭素品位が好ましくは0.20質量%以上、より好ましくは0.18質量%以上となるように調整する。

[0031] 上記の脱亜鉛工程S4での硫化水素ガスの添加量は、中和工程S3で得た中和終液のZn濃度や Fe^{3+} 濃度が上昇した場合、前述したように硫化水素添加当量が増加するため、該中和終液のZn濃度及び Fe^{3+} 濃度と脱亜鉛工程S4で得た脱亜鉛終液のZn濃度との測定値に応じて適宜調整するのが好ましい。次に、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

実施例

[0032] 複数のニッケル酸化鉱石ロットをブレンドすることで、様々な炭素品位を有する試料1～15の鉱石原料を用意し、それらの各々を図1に示すプロセスフローに沿って処理してニッケルコバルト混合硫化物を製造した。なお、脱亜鉛工程S4では、中和工程S3で得た中和終液のZn濃度及び Fe^{3+} 濃度と、脱亜鉛工程S4で得た脱亜鉛終液のZn濃度との測定結果に基づいて硫化水素ガスを添加した。その際の中和工程S3で得た中和終液のORP(Ag/AgCl標準電極)及びpHを、該中和終液の Fe^{3+} 濃度、Zn濃度、Ni濃度と共に下記表1に示す。

[0033]

[表1]

試料	原料鉱石中 炭素品位 (質量%)	中和終液				硫化水素 添加当量 (モルH ₂ S/モルZn)	脱亜鉛終液 Zn/Ni 濃度比 ($\times 10^{-3}$)	ニッケル 沈澱率 (%)
		Fe ³⁺ 濃度 (g/L)	Zn 濃度 (g/L)	Ni 濃度 (g/L)	pH	ORP (mV)		
1	0.198	0.117	0.089	3.78	2.88	347	0.41	0.67
2	0.194	0.133	0.085	3.75	2.94	347	0.48	0.79
3	0.196	0.135	0.086	3.79	2.91	359	0.41	0.90
4	0.195	0.135	0.083	3.63	2.99	351	0.41	0.68
5	0.184	0.138	0.088	3.74	2.90	353	0.46	0.78
6	0.184	0.139	0.085	3.63	2.89	351	0.44	0.80
7	0.187	0.148	0.085	3.54	2.92	361	0.47	0.77
8	0.191	0.150	0.083	3.57	2.87	355	0.45	0.90
9	0.184	0.154	0.081	3.53	2.91	366	0.45	0.89
10	0.182	0.168	0.087	3.78	2.91	363	0.41	0.80
*11	0.179	0.182	0.089	3.75	2.87	377	0.49	1.14
*12	0.177	0.190	0.087	3.75	2.89	375	0.43	1.05
*13	0.177	0.206	0.088	3.77	2.90	382	0.45	1.27
*14	0.177	0.210	0.088	3.65	2.92	379	0.48	1.21
*15	0.171	0.231	0.089	3.71	2.92	389	0.44	1.46

注：表中の*を付した試料は比較例である。

[0034] 上記表1から分かるように、中和終液のFe(III)濃度が0.18g/L以下の条件を満たす試料1～10では、いずれにおいてもニッケル沈澱率が1.

0%以下であった。一方、中和終液の Fe^{3+} 濃度が 0.18 g/L を超えた試料11～15では、いずれにおいてもニッケル沈澱率が1.0%を超えた。なお、上記の炭素品位は酸素気流燃焼－赤外線吸収法(LECO社 CS-230)を用いて測定した。また、 Fe^{3+} 濃度は酸化還元滴定法(Aqua Counter Automatic Titrator COM-1700)を用いて測定し、Zn濃度及びNi濃度はICP発光分光分析法(Thermo scientific iCAP 6000)により測定した。

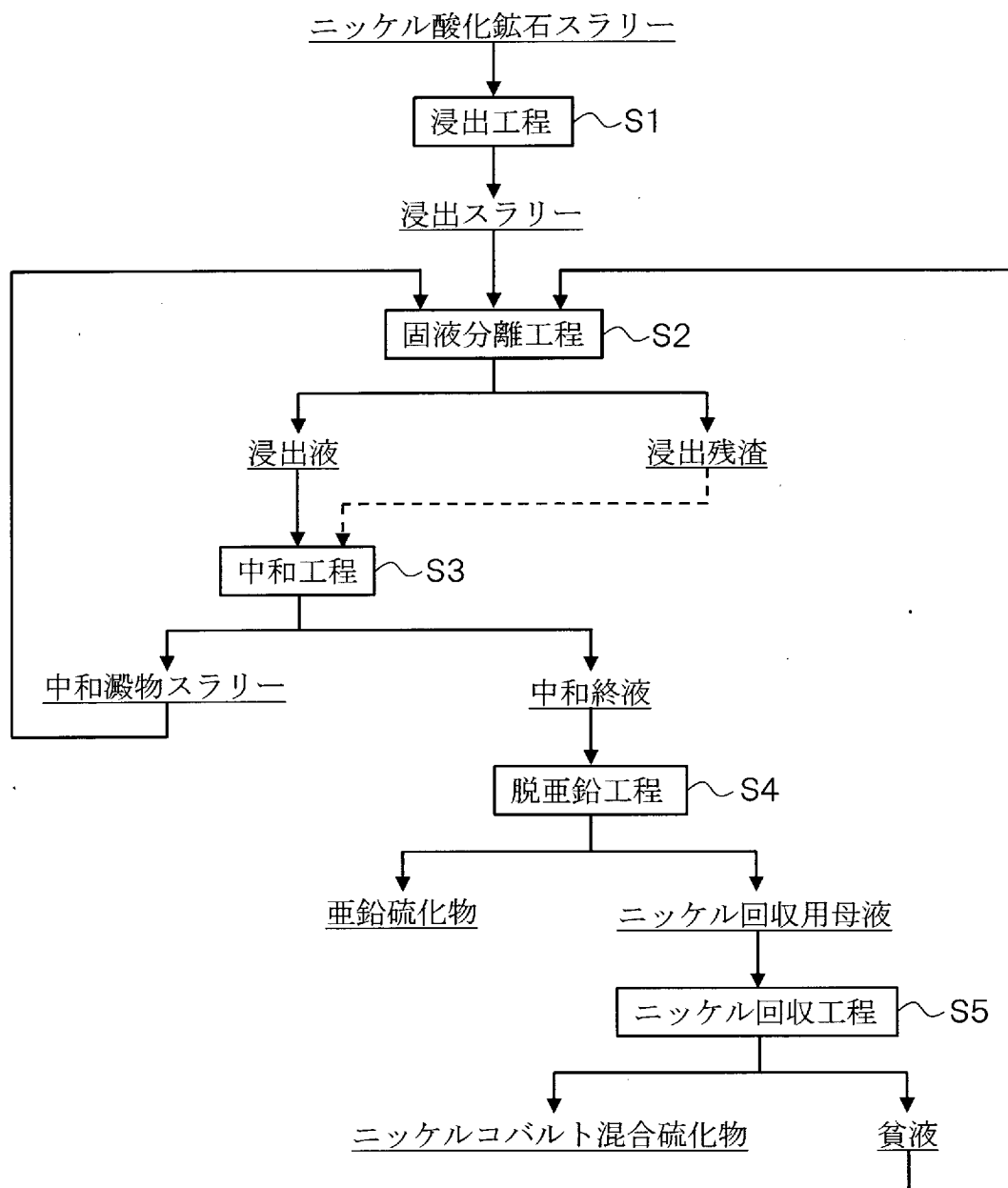
符号の説明

- [0035] S1 浸出工程
S2 固液分離工程
S3 中和工程
S4 脱亜鉛工程
S5 ニッケル回収工程

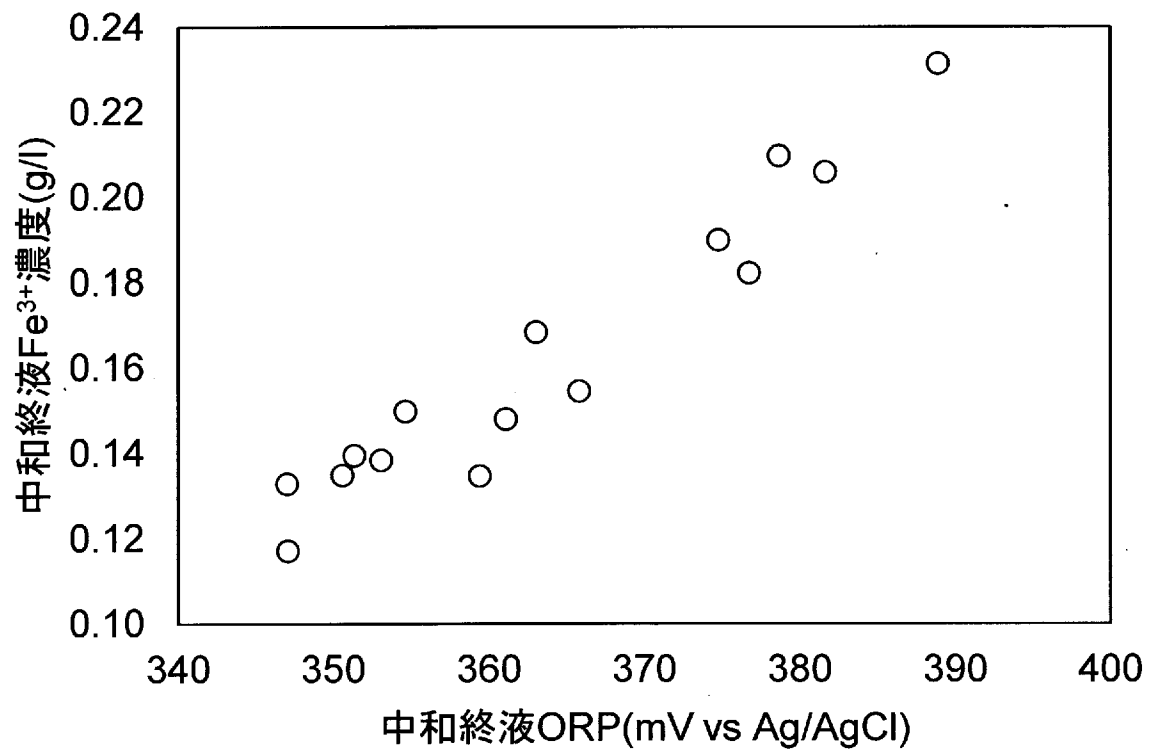
請求の範囲

- [請求項1] 原料としてのニッケル酸化鉱石のスラリーに硫酸を添加して高温高圧下で浸出処理して浸出スラリーを得る浸出工程と、前記浸出スラリーを多段洗浄しながら浸出残渣を分離することでニッケル及びコバルトと共に不純物元素を含む浸出液を得る固液分離工程と、前記浸出液のpHを調整することで不純物元素を含む中和澱物を生成し、その沈降速度促進のため前記浸出残渣の一部を凝集剤と共に添加して該中和澱物を沈降分離することでニッケル及びコバルトを含む中和終液を得る中和工程と、前記中和終液を硫化水素ガスで処理することで亜鉛及び銅の硫化物を生成した後、該硫化物を分離して脱亜鉛終液を得る脱亜鉛工程と、前記脱亜鉛終液を硫化水素ガスで処理することでニッケル及びコバルトを含む混合硫化物を生成した後、該混合硫化物を回収するニッケル回収工程とを含む高圧酸浸出法によるニッケル酸化鉱石からのニッケルコバルト混合硫化物の製造方法であって、前記中和工程で得た中和終液のFe(III)濃度を0.18g/L以下に調整することを特徴とするニッケルコバルト混合硫化物の製造方法。
- [請求項2] 前記原料としてのニッケル酸化鉱石中の炭素品位を調整することで、前記中和終液の酸化還元電位(Ag/AgCl標準電極)を370mV以下に調整することを特徴とする、請求項1に記載のニッケルコバルト混合硫化物の製造方法。
- [請求項3] 炭素品位が異なる複数のニッケル酸化鉱石ロットの混合比を変えることにより、前記原料としてのニッケル酸化鉱石中の炭素品位を調整することを特徴とする、請求項2に記載のニッケルコバルト混合硫化物の製造方法。

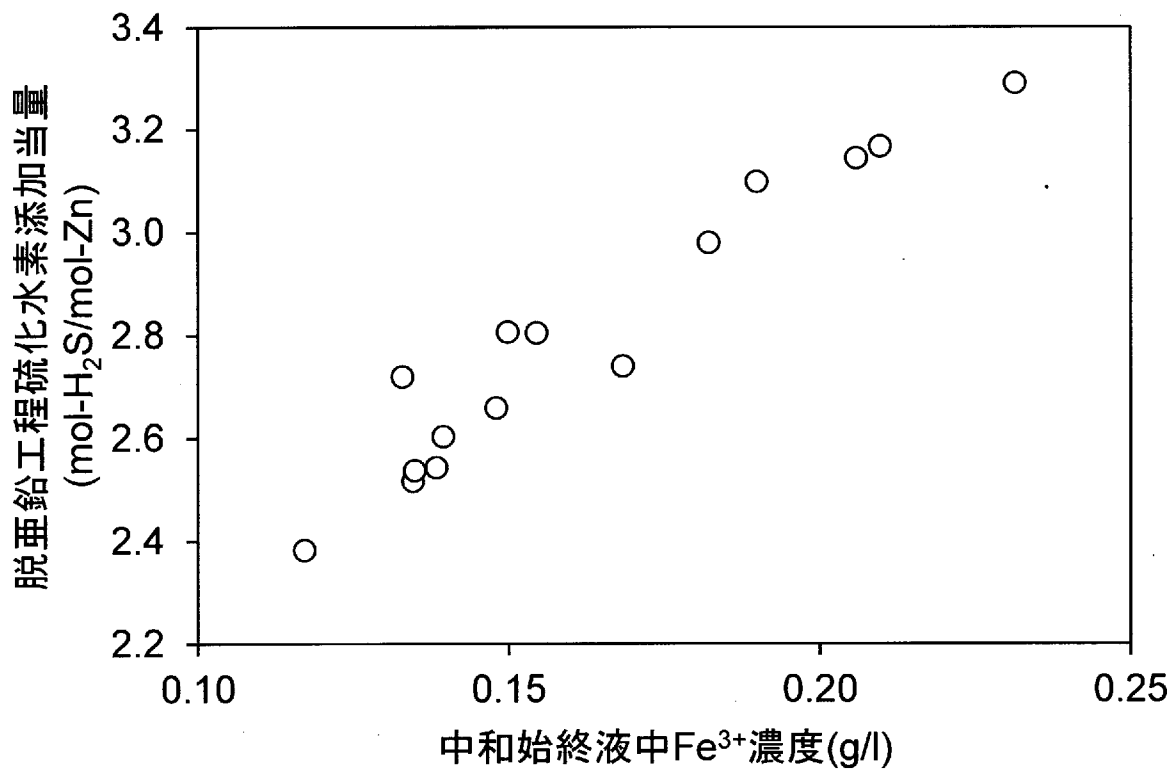
[図1]



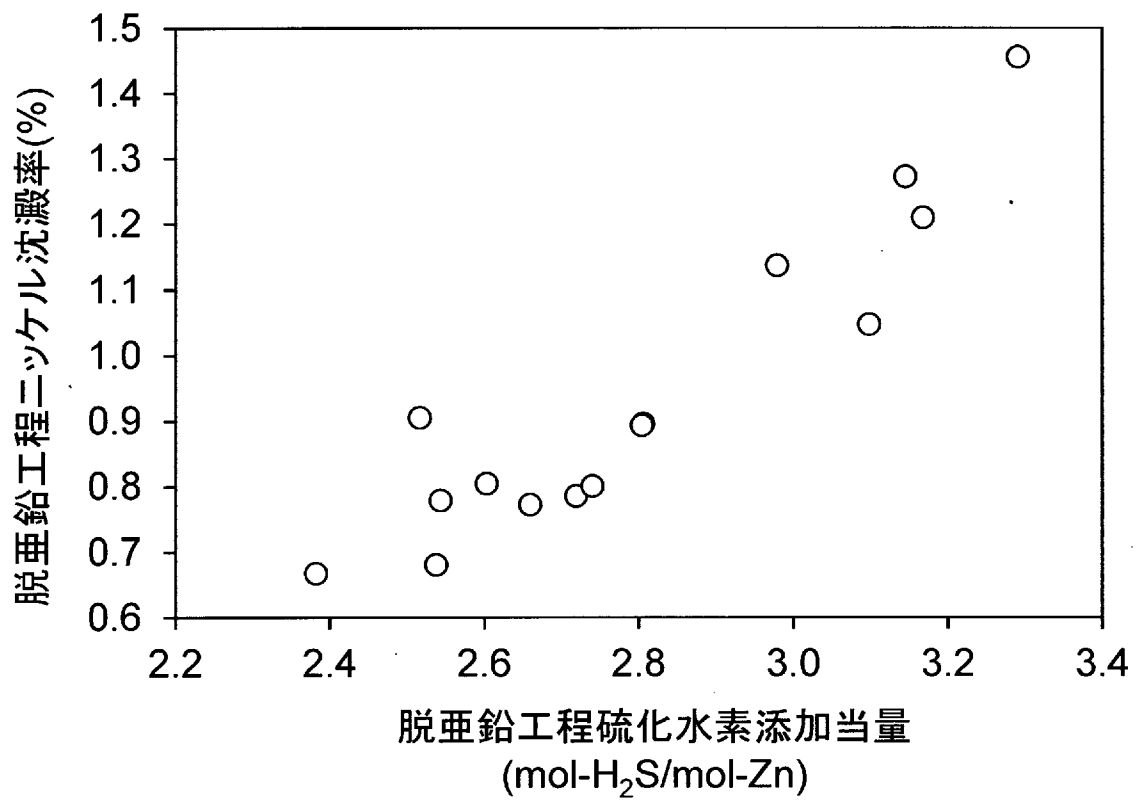
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C22B 23/00 (2006.01) i, C22B 3/08 (2006.01) i, C22B 3/22 (2006.01) i, C22B 3/44 (2006.01) i

FI: C22B23/00 102, C22B3/05, C22B3/22, C22B3/44 101A, C22B3/44 101B

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)

Int. Cl. C22B23/00, C22B3/08, C22B3/22, C22B3/44

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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 2018-059167 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 12 April 2018, claim 1, paragraph [0009], table 1	1-3
A	JP 2018-090889 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 14 June 2018, paragraphs [0008], [0027]	1-3
A	JP 2010-037626 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 18 February 2010, paragraphs [0008], [0031]	1-3

☐ 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
17.01.2020

Date of mailing of the international search report
28.01.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050726

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-059167 A	12.04.2018	EP 3524700 A1 claim 1, paragraph [0009], table 1 WO 2018/066638 A1	
JP 2018-090889 A	14.06.2018	EP 3550040 A1 paragraph [0008], [0027] WO 2018/101069 A1	
JP 2010-037626 A	18.02.2010	US 2010/0034716 A1 paragraph [0017], [0070]-[0072]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22B 23/00(2006.01)i; C22B 3/08(2006.01)i; C22B 3/22(2006.01)i; C22B 3/44(2006.01)i FI: C22B23/00 102; C22B3/08; C22B3/22; C22B3/44 101A; C22B3/44 101B														
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（IPC）） C22B23/00; C22B3/08; C22B3/22; C22B3/44														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査でを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 2018-059167 A（住友金属鉱山株式会社）12.04.2018（2018 - 04 - 12） 請求項1, 段落[0009], 表1	1-3												
A	JP 2018-090889 A（住友金属鉱山株式会社）14.06.2018（2018 - 06 - 14） 段落[0008], [0027]	1-3												
A	JP 2010-037626 A（住友金属鉱山株式会社）18.02.2010（2010 - 02 - 18） 段落[0008], [0031]	1-3												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 17.01.2020	国際調査報告の発送日 28.01.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中西 哲也 4E 1191 電話番号 03-3581-1101 内線 3425													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/050726

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-059167	A	12.04.2018	EP 3524700 A1 請求項1, 段落[0009], 表1 WO 2018/066638 A1	
JP	2018-090889	A	14.06.2018	EP 3550040 A1 段落[0008], [0027] WO 2018/101069 A1	
JP	2010-037626	A	18.02.2010	US 2010/0034716 A1 段落[0017], [0070]-[0072]	