(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/145909 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 53/10 (2006.01) *C22B 3/44* (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01) *C22B 23/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053406

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 13 日(13.02.2013)

(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 2012-077613 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) 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１１番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井手上 敦 (IDEGAMI Atsushi); 〒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). 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). 工藤 敬司 (KUDOU Keiji); 〒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). 松本 伸也 (MATSUMOTO Shinya); 〒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).

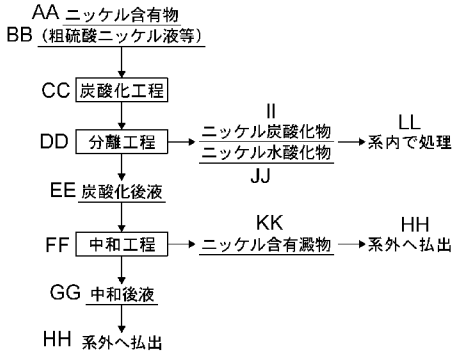
(74) 代理人: 押田 良隆 (OSHIDA Yoshitaka); 〒1040061 東京都中央区銀座３丁目３番１２号 銀座ビル Tokyo (JP).

(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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING HIGH-PURITY NICKEL SULFATE

(54) 発明の名称 : 高純度硫酸ニッケルの製造方法



AA	Nickel-containing substance
BB	(Crude nickel sulfate solution, etc.)
CC	Carbonation step
DD	Separation step
EE	Carbonated solution
FF	Neutralization step
GG	Neutralized solution
HH	Sent to outside the system
II	Nickel carbonate
JJ	Nickel hydroxide
KK	Nickel-containing precipitate
LL	Treated inside the system

(57) **Abstract**: Provided is a method for producing nickel sulfate yielding high-purity nickel sulfate using a method for removing an impurity element to selectively remove Mg from a solution containing Ni. A process for producing nickel sulfate from an acidic solution containing Ni is characterized in that a solution containing Ni is treated sequentially in steps (1) to (3): (1) a carbonation step for adding a carbonating agent to a solution containing Ni, forming the Ni contained in the Ni-containing solution into a precipitate of nickel carbonate or a mixture comprising nickel carbonate and nickel hydroxide, and producing a carbonated slurry comprising this precipitate and carbonated solution; (2) a solid-liquid separation step for separating the carbonated slurry produced in the carbonation step (1) into the precipitate and carbonated solution; and (3) a neutralization step for adding a neutralizing agent to the carbonated solution separated through the solid-liquid separation step (2), and recovering the Ni contained in the carbonated solution as a precipitate of Ni.

(57) 要約: ＮｉをＭｇを選択的に除去する不純物元素除去方法を用いて高純度の硫酸ニッケルを得る硫酸ニッケルの製造方法を提供する。 Ｎｉを含む酸性溶液から硫酸ニッケルを生成する製造工程において、Ｎｉを含有する溶液を、（１）から（３）に示す工程の順に処理することを特徴とするもので、（１）Ｎｉを含有する溶液に、炭酸化剤を添加し、Ｎｉを含有する溶液に含まれるＮｉを、ニッケル炭酸化物又はニッケル炭酸化物およびニッケル水酸化物からなる混合物の沈殿物とし、その沈殿物と炭酸化後液とからなる炭酸化後スラリーを生成する炭酸化工程。（２）（１）の炭酸化工程で生成した炭酸化後スラリーを、沈殿物と炭酸化後液とに分離する固液分離工程。（３）（２）の固液分離工程を経て、分離した前記炭酸化後液に中和剤を添加して前記炭酸化後液に含有されるＮｉを、Ｎｉの澱物として回収する中和工程。

WO 2013/145909 A1

(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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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 ： 高純度硫酸ニッケルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケルを含有する酸性溶液から、不純物、特にマグネシウム、カルシウムが少ない電池材料に使用できる高純度な硫酸ニッケルを得ようとする分野に利用できる。

背景技術

[0002] ニッケルは、ステンレスや耐蝕合金の材料として広く用いられるほか、最近ではハイブリッド電気自動車、携帯電話、パソコンなどに用いられるニッケル水素電池やリチウムイオン電池の材料としても多く使われている。

このような材料に用いられるニッケルは、硫化物鉱や酸化物鉱として存在する鉱石を採掘し、製錬して製造されている。

[0003] 例えば、硫化鉱石を処理する場合の一つの方法として、鉱石を炉に入れて熔融し、スラグとして不純物を分離してニッケルを濃縮したマットを形成し、このマットを硫酸や塩酸で溶解し、その溶解溶液から不純物を分離してニッケル溶液を得る。次いで、得られたニッケル溶液を中和や晶析等の手段によって硫酸ニッケルや酸化ニッケルなどのニッケル塩類を製造する。あるいは、電解採取等を行ったりしてニッケルメタルを製造する場合がある。

一方、酸化鉱石を処理する場合の一つの方法として、例えばコークスなどの還元剤と共に加熱熔融してスラグと分離し、ニッケルと鉄の合金であるフェロニッケルを得てステンレスの原料とすることが行なわれている。

[0004] しかし、このような製錬方法は、いずれも多量のエネルギーを必要とし、不純物の分離に多くのコストと手間を要する。

特に、高品質な鉱石が枯渇しつつある近年は、その確保が困難となり、その結果入手できる鉱石中のニッケル品位は低下傾向となり、これらの低品位原料からニッケルを得るのには、さらにコストと手間を要するようになってきた。

[0005] そこで、最近では従来、原料に用いられなかった低品位の酸化鉱石を高温加圧下で酸浸出し、その浸出溶液を消石灰等のアルカリで中和してニッケル塩類やニッケルメタルを得る方法が開発されてきた。

この方法は、低品位の資源を有効かつ比較的少ないエネルギーで有効に利用できる技術であるが、上記のようなニッケル塩類を得ようとする場合、従来の製錬方法では見られなかった新たな課題も生じてきている。

[0006] 例えば、鉱石に含有されるマグネシウムは、上記の炉を用いた製錬方法では、大部分がスラグに分配され、マットへの分配は少なくなる。その結果、ニッケル塩類への混入はごくわずかな量にとどまり、ほとんど問題にならなかった。

これに対して、上記の高温加圧浸出を用いた製錬方法では、マグネシウムやマンガンは酸によってよく浸出され、その結果ニッケル塩類への混入も増加する。さらに、高温加圧浸出では、得た浸出スラリーに中和剤を添加してｐＨを調整し目的とする金属以外を沈殿分離する中和操作が行われるが、中和剤として工業的に安価な水酸化カルシウムなどを用いた場合、反応後のカルシウムがニッケル塩へ混入する影響も無視できなかった。

[0007] 特に、ニッケルをリチウムイオン電池やニッケル水素電池の材料に用いる場合、マグネシウムやカルシウムや塩化物イオンが共存すると、製品に仕上げた電池の特性に大きく影響するため、ニッケル塩を製造する段階から混入をできるだけ排除した高純度ニッケル塩が望ましいとされる。

[0008] ところで、ニッケル塩の一つである硫酸ニッケルを高純度の状態で得るためには、例えばニッケルを電解採取などの方法によって一度メタルとして得て、このメタルを再度硫酸に溶解し、次いで溶解した液を濃縮するなどして硫酸ニッケルを晶析させる方法も考えられる。しかし、メタルを得るには相当な電力と相応の規模の設備を必要とし、エネルギー効率やコストを考えると有利な方法ではない。

[0009] さらに、ニッケルを含む鉱物には同時にコバルトも含有する場合が多い。コバルトも有価金属であり、ニッケルと共存する必要はないので、分離して

それぞれを回収することが行なわれる。

その硫酸溶液中のニッケルとコバルトとを分離する効率的かつ実用的な方法として、溶媒抽出が用いられることが多い。例えば、特許文献１には、商品名ＰＣ８８Ａ（大八化学株式会社製）を抽出剤に用いた溶媒抽出によってコバルトを抽出し、ニッケルとコバルトとを分離する例が示されている。

[0010] この抽出剤にＰＣ８８Ａを用いた場合、マグネシウムやカルシウムの抽出挙動も、ニッケルの挙動に類似するため、ニッケルが高濃度で含有される溶液を溶媒抽出に付した場合、マグネシウムやカルシウムの抽出率が低下するなどマグネシウムやカルシウムを分離する効率が低下する問題を生じてしまう。

[0011] 一方、特許文献２には、カルシウム、マグネシウム、コバルト等を不純物として含むニッケル水溶液から、ニッケルを含有するアルキルホスホン酸エステルまたはアルキルホスフィン酸を抽出剤として用い、ニッケル水溶液中の不純物を抽出分離し、かつナトリウムやアンモニアを含まない高純度ニッケル水溶液を製造する方法が示されている。

[0012] 特許文献２に提案される予め高いｐＨでニッケルを有機溶媒中へ抽出し、このニッケルを抽出した有機溶媒と不純物を含むニッケル溶液を接触させる方法によって、ニッケルより抽出されやすい元素が有機相へ、有機中のニッケルが水相側へ移行する交換反応が起こり、ニッケル溶液中の不純物を除去することができる。

また、ｐＨ調整剤に含まれるＮａなどの不純物元素がニッケル溶液へ混入し、製品を汚染することを防止する方法としても有効である。

[0013] しかしながら、特許文献２に提案される硫酸ニッケルの浄液工程においても、溶液中のマグネシウムは、ニッケルと似た挙動を持ち、マグネシウムを電池原料への利用レベルまで除去することは困難であった。

また、原料となるニッケル含有物に鉄やアルミニウムなどの不純物が大量に含有されている場合、これらを中和などの方法で分離するには大量の中和剤を必要とし、さらに不純物が沈澱する際にニッケルやコバルトなどの有価

物も共沈してロスとなるなどの可能性もあり、効率的な操業を行なうことは容易でなかった。

[0014] このような理由により、マグネシウムなどの金属イオンや塩化物イオンが多く含有される硫酸酸性溶液からマグネシウムや塩化物品位が低く、電池原料に使用できる高純度な硫酸ニッケルを効率よく得られる実用的な方法が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開平１０－３１０４３７号公報

特許文献2：特開平１０－３０１３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] このような状況の中で、本発明は、ニッケルを含む酸性溶液からマグネシウムを選択的に除去する不純物元素除去方法と、この不純物元素除去方法を用いて高純度の硫酸ニッケルを得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

[0017] 上記の課題を解決するための本発明の第１の発明は、ニッケルを含む酸性溶液から硫酸ニッケルを生成する製造工程において、ニッケルを含有する酸性溶液を、以下の（１）から（３）に示す工程の順に処理することを特徴とする高純度硫酸ニッケルの製造方法である。

（１）ニッケルを含有する溶液に、炭酸化剤を添加し、そのニッケルを含有する溶液に含まれるニッケルを、ニッケル炭酸化物若しくはニッケル炭酸化物とニッケル水酸化物からなる混合物の沈殿物とし、その沈殿物と炭酸化後液とから構成される炭酸化後スラリーを生成する炭酸化工程。

（２）（１）の炭酸化工程で生成した炭酸化後スラリーを、沈殿物のニッケル炭酸化物又はニッケル炭酸化物とニッケル水酸化物の混合物と、炭酸化後

液とに分離する固液分離工程。

（３）（２）の固液分離工程を経て、分離した炭酸化後液に中和剤を添加して、炭酸化後液に含有されるニッケルを、ニッケル澱物として回収する中和工程。

[0018] 本発明の第２の発明は、第１の発明におけるニッケルを含有する溶液が、硫酸ニッケル溶液であることを特徴とする高純度硫酸ニッケルの製造方法である。

[0019] 本発明の第３の発明は、第１及び第２の発明におけるニッケルを含有する溶液が、ニッケル酸化鉱石を硫酸で浸出し、目的成分以外の不純物を分離した残液に、硫化剤を添加してニッケル硫化物を形成し、この硫化物を硫酸で浸出して得られた硫酸ニッケル溶液であることを特徴とする高純度硫酸ニッケルの製造方法である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、以下に示す顕著な効果を奏するものである。

（１）マグネシウムを選択的に分離除去することで、高純度の硫酸ニッケルを製造できる。

（２）炭酸化工程で発生したニッケル炭酸化物およびニッケル水酸化物の混合物を中和剤として系内で処理でき、中和剤コストを低減できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の高純度硫酸ニッケルの製造フロー図である。

[図2]ニッケルを含む酸性溶液からの不純物元素除去方法のフロー図である。

[図3]炭酸ナトリウム添加量とＭｇ、Ｃａ残留率の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明では、ニッケルを含む酸性溶液から高純度硫酸ニッケルを得る製造方法において、下記（１）～（３）に示す一連の工程を、その順番に製造工程中に組み込むことによって、ニッケルを含む酸性溶液から、不純物の少ない高純度硫酸ニッケルを製造することを特徴とするものである。

[0023] （１）ニッケルを含有する溶液に、炭酸化剤を添加し、その溶液に含まれる

ニッケルを、ニッケル炭酸化物、或いはニッケル炭酸化物とニッケル水酸化物からなる混合物の沈殿物と、それ以外の沈殿物化されなかった成分からなる炭酸化後液とが混在する炭酸化後スラリーを生成する炭酸化工程。

（２）（１）の炭酸化工程で生成した炭酸化後スラリーを、沈殿物（ニッケル炭酸化物、或いはニッケル炭酸化物とニッケル水酸化物との混合物）と、炭酸化後液とに分離する固液分離工程。

（３）（２）の固液分離工程を経て、分離した炭酸化後液に中和剤を添加して炭酸化後液に含有されるニッケルをニッケルの澱物として分離し回収する中和工程。

[0024] 以下、図１に示す本発明の高純度硫酸ニッケルの製造フロー図、及び図２に示すニッケルを含む溶液からの不純物元素除去方法のフロー図を参照して、本発明の高純度硫酸ニッケル溶液の製造方法を説明する。

[0025] ［浸出工程］

この工程は、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、鉱酸（塩酸、硫酸など）により溶解して、ニッケルを浸出させて浸出後液（ニッケルを含む酸性溶液）を生成する工程で、例えば特開２００５－３５０７６６号公報などに開示されたような公知の方法を用いて行うことができる。

[0026] ［浄液（中和）工程］

なお、上記の出発原料にニッケル酸化鉱石を浸出して得た溶液から製造した硫化物などの中間品を使用した場合、目的とするニッケル以外にコバルトなどの有価物、さらに回収対象としない不純物も多く含まれてくるため、これらの分離が必要となる（図１のＡ経路）。

[0027] 具体的には、浸出後液中の鉄、クロム、アルミニウム濃度が高い場合は、浄液（中和）工程を行ない、溶媒抽出前にこれらの元素を除去する。

また有価で回収対象とされるコバルトは、溶媒抽出法を用いると効率よく

分離し回収できる。しかし、溶媒抽出に際してはニッケルと似た挙動をとるマグネシウムの影響も大きいが、以下の本発明の不純物元素除去方法である炭酸化不純物除去を用いることで、容易に分離することができる。

[0028] さらに、一般的な硫酸ニッケルの製造工程において使用する元液は、ニッケルが高濃度に含有されるのに対して不純物濃度は低いが、極力マグネシウム濃度、即ち不純物濃度が高く、ニッケル濃度が低い溶液に本発明を適用するほうが、ニッケルを炭酸化物および水酸化物の混合物として沈殿させるための炭酸化剤の使用量を低減でき、経済的である。その点、溶媒抽出工程では、有機相と水相の混合比率を適正化することにより、簡単に水溶液中の元素濃度を調整することができるため、該当する溶液が容易に得られる（図１のＢ経路、白抜き矢印方向への反応）。

[0029] ここで、図２のフロー図を参照して本発明の不純物除去方法である炭酸化不純物除去法を説明する。

［工程内の溶液からの不純物元素の除去］

（１）炭酸化工程

炭酸化工程では、工程内のニッケル含有物、特にニッケルを含有する溶液（例えば、粗硫酸ニッケル液）に炭酸化剤を添加し、ニッケルをニッケル炭酸化物、或いはニッケル炭酸化物とニッケル水酸化物の混合物として沈殿させる。

このとき、ニッケルが炭酸化もしくは水酸化するｐＨよりも低い領域で炭酸化物もしくは水酸化物を形成するコバルト、亜鉛、銅、マンガン、クロムなどの元素は、ニッケルと共に沈殿し、分離されない。これらは上記溶媒抽出や中和沈殿などの方法により分離する。

[0030] 一方、マグネシウム、ナトリウム、カリウムなどはニッケルよりも炭酸化物および水酸化物を形成し難く、これらの元素は炭酸化後液中に残留するため、ニッケルと分離できる。

このとき使用する炭酸化剤は、特に限定はされないが、炭酸ナトリウムが工業的に広く用いられており、大量かつ容易に入手できる点で望ましい。

[0031] 炭酸化工程における処理温度は、特に限定はされないが、４０～８０℃が好ましい。

４０℃未満では反応時間が長くなりすぎ、設備規模が大きくなり投資コストがかさむ。一方、８０℃以上では、設備に樹脂系の材料が使用できないため、設備の材質が制限され、コストが上昇してしまう。

[0032] （２）分離工程（固液分離工程）

（１）の炭酸化工程で生成した炭酸化後スラリー中の沈殿物（ニッケル炭酸化物、或いはニッケル炭酸化物とニッケル水酸化物の混合物）と、残液である炭酸化後液とを、固液分離装置を用いて分離回収する。

用いる固液分離装置は、特に限定されるものではなく、加圧濾過装置、吸引濾過装置、デカンターなどを用いることができる。回収されたニッケルを主成分とするニッケル炭酸化物およびニッケル水酸化物の混合物は、浄液工程に中和剤として繰り返すことにより、再利用できる。

[0033] （３）中和工程

（２）の固液分離工程により沈殿物として分離したニッケル炭酸化物、或いはニッケル炭酸化物とニッケル水酸化物の混合物は、別工程でのｐＨ調整用の中和剤として再使用できる。

一方、固液分離後の不純物を含む炭酸化後液は、中和剤の添加による中和処理により生成するマンガンなどの重金属を含む沈殿物である中和澱物と、中和後液からなる中和溶液を形成した後に、固液分離装置を用いて固液分離し、不純物元素を含む中和澱物（ニッケル含有澱物）と中和後液に分離する。

[0034] この中和工程で使用する中和剤は、特に限定されるものではないが、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが安価で、工業的に用いるのに適している。

中和する際に調整するｐＨは、７．０～８．５の範囲とすることが望ましい。

ｐＨ７．０未満ではマンガンの除去が不十分であり、一方ｐＨ８．５を超

えると排水基準のｐＨ値を超えるため再調整が必要となるためである。

[0035] ［溶媒抽出工程］

次に、この溶媒抽出工程は、水相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、本発明では水相に、不純物元素濃度が高い粗硫酸ニッケル溶液を用い、有機相にホスホン酸やホスフィン酸などの有機溶媒、或いは特許文献２に示されるようなニッケルを含む有機溶媒を用いた溶媒抽出法によって行われ、硫酸ニッケル溶液と逆抽出液を得るものである。

[0036] この溶媒抽出工程において、その溶媒抽出条件を変更することによって、生成される硫酸ニッケル溶液中の不純物元素濃度の調整が可能である。そこで、不純物元素を濃縮した硫酸ニッケル溶液を溶媒抽出により生成し、再度図２に示す不純物元素除去方法を施すことで、より高純度な硫酸ニッケル溶液を形成することも可能である。

[0037] 以上のように、ニッケルを含む酸性溶液からの不純物元素除去方法を、その製造工程に組み込むことで、製造工程系内からマグネシウムを選択的に排出することができ、したがって系内にこれらの元素が蓄積することがなくなり、高純度硫酸ニッケルを製造することができる。

本発明により製造される硫酸ニッケルは、製品形態として、硫酸ニッケル溶液または、晶析やスプレードライ等の一般的な結晶化方法を用いて硫酸ニッケル結晶にすることができる。

実施例

[0038] 以下に、実施例を用いて、本発明をさらに説明する。

表１に示すニッケル含有物としての不純物を含んだ粗硫酸ニッケル液の模擬液を作製し、６つのビーカーにそれぞれ模擬液２００ｍｌを分取し、ウォーターバスで４０℃に保持した。そこに炭酸ナトリウム溶液を、ニッケルに対して０．０８、０．２３、０．４５、０．６８、０．９１、１．１８当量の炭酸ナトリウムが添加されるように滴下し、表２のＮｏ．１からＮｏ．６の試料を作製した。

なお、ここでいう１当量は、下記（１）式の化学反応式を基に算出している。

[0039] [数1]

$$NiSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow NiCO_3 + Na_2SO_4 \cdots (1)$$

[0040] 滴下に際しては、攪拌しながらｐＨ値が安定し反応が十分に進行したと考えられる３０分間保持した。その後真空ポンプを用いて、５Ｃの濾紙でヌッチェ吸引濾過し、沈殿物であるニッケル炭酸化物およびニッケル水酸化物の混合物と濾液である炭酸化後液とした。

その際に添加した炭酸ナトリウム量、そのニッケル当量、反応温度、ｐＨ値、濾液量、澱物量をそれぞれ表２に示す。

また、濾液である炭酸化後液を、ＩＣＰ発光分光分析法により含まれる各元素の定量分析を行った。結果を表３および図３に示す。図３において、横軸はニッケルに対する薬品添加当量（ニッケル当量）を表し、薬品として炭酸ナトリウムを添加している。縦軸は、濾液に含まれるＭｇ、Ｃａ、及びＮｉの残留率（％）を示している。

[0041] [表1]

Ni [g／L]	Co [g／L]	Mg [g／L]	Ca [g／L]	Mn [g／L]
38	7.1	0.24	0.30	0.001

[0042] [表2]

No.	Na_2CO_3 添加量 [g]	Ni 当量	温度 [℃]	攪拌時間 [分]	pH		濾液 [ml]	澱物		
					スタート	最終		wet [g]	dry [g]	水分率 [%]
1	1.2	0.08	40	30	4.69	6.38	202	5.77	1.26	78.2
2	3.4	0.23			4.73	6.33	200	18.82	6.09	67.6
3	6.8	0.45			4.80	6.37	208	35.35	11.59	67.2
4	10.2	0.68			4.81	6.45	223	48.49	12.88	73.4
5	13.7	0.91			4.85	6.74	215	65.64	20.06	69.4
6	17.7	1.18			4.89	7.54	231	64.29	22.57	64.9

[0043] [表3]

No.	Na_2CO_3 [g]	Ni当量	濾液＋付着水	Ni [g／L]	Co [g／L]	Mg [g／L]	Ca [g／L]	Mn [g／L]
1	1.2	0.08	207	36	6.7	0.24	0.30	0.001
2	3.4	0.23	232	28	5.5	0.21	0.24	＜0.001
3	6.8	0.45	259	18	3.8	0.19	0.19	＜0.001
4	10.2	0.68	261	10	2.2	0.17	0.13	＜0.001
5	13.7	0.91	213	5.1	1.1	0.16	0.084	＜0.001
6	17.7	1.18	273	0.31	0.064	0.097	0.015	＜0.001

[0044] 表３、図３から明らかなように、ニッケルに対して、１．２当量の炭酸ナトリウムを添加した場合、ニッケルの９９％以上が澱物側に存在しているのに対し、マグネシウムは４２％が澱物側に、５８％が濾液側に存在していることから、炭酸化剤を加えることで、ニッケルとマグネシウムを分離可能であることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] ニッケルを含む酸性溶液から硫酸ニッケルを生成する製造工程において、ニッケルを含有する酸性溶液を、以下の（１）から（３）に示す工程の順に処理することを特徴とする高純度硫酸ニッケルの製造方法。

（１）前記ニッケルを含有する溶液に、炭酸化剤を添加し、前記ニッケルを含有する溶液に含まれるニッケルを、ニッケル炭酸化物、或いはニッケル炭酸化物とニッケル水酸化物からなる混合物の沈殿物とし、前記沈殿物と、炭酸化後液とからなる炭酸化後スラリーを生成する炭酸化工程。

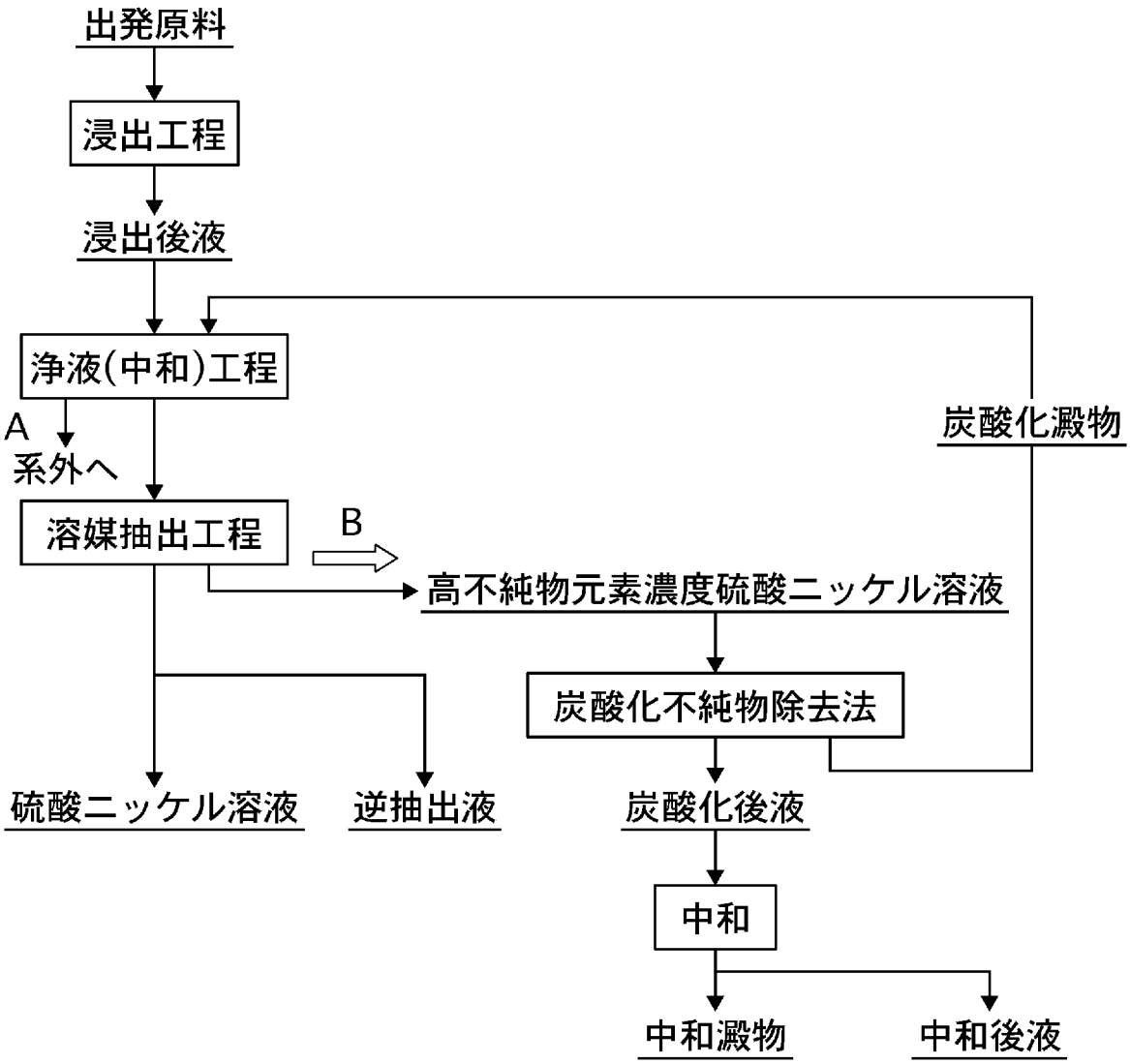
（２）（１）の炭酸化工程で生成した炭酸化後スラリーを、沈殿物のニッケル炭酸化物、或いはニッケル炭酸化物とニッケル水酸化物の混合物と、炭酸化後液とに分離する固液分離工程。

（３）（２）の固液分離工程を経て、分離した前記炭酸化後液に中和剤を添加して前記炭酸化後液に含有されるニッケルを、ニッケル含有澱物として回収する中和工程。

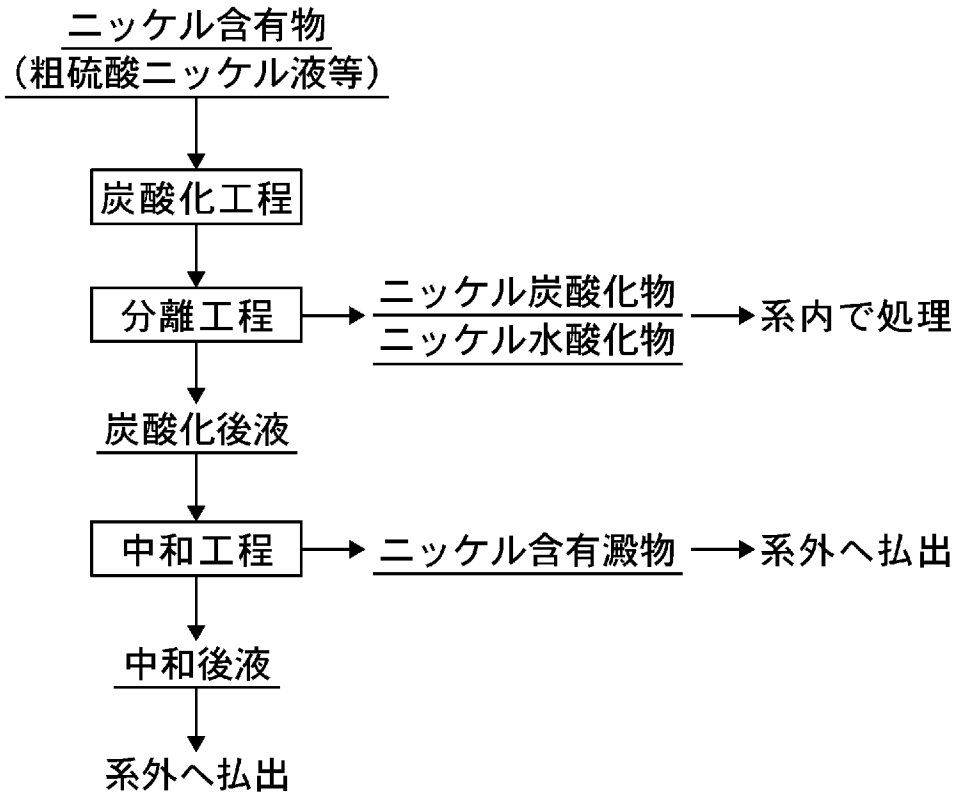
[請求項2] 前記ニッケルを含有する溶液が、硫酸ニッケル溶液であることを特徴とする請求項１記載の高純度硫酸ニッケルの製造方法。

[請求項3] 前記ニッケルを含有する溶液が、ニッケル酸化鉱石を硫酸で浸出し、目的成分以外の不純物を分離した残液に、硫化剤を添加してニッケル硫化物を形成し、前記硫化物を硫酸で浸出し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又は２に記載の高純度硫酸ニッケルの製造方法。

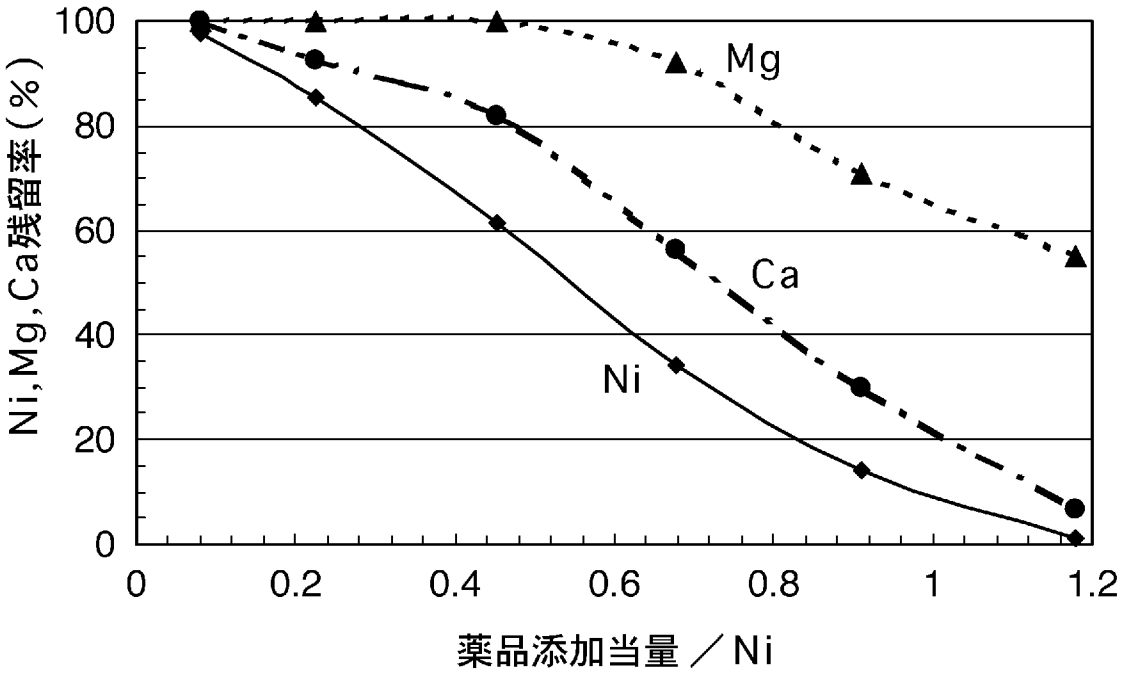
[図1]


出発原料
浸出工程
浸出後液
浄液(中和)工程
A
系外へ
溶媒抽出工程
B
高不純物元素濃度硫酸ニッケル溶液
炭酸化澱物
炭酸化不純物除去法
硫酸ニッケル溶液
逆抽出液
炭酸化後液
中和
中和澱物
中和後液

[図2]


ニッケル含有物
（粗硫酸ニッケル液等）
炭酸化工程
分離工程
ニッケル炭酸化物
ニッケル水酸化物
系内で処理
炭酸化後液
中和工程
ニッケル含有澱物
系外へ払出
中和後液
系外へ払出

[図3]


100
80
60
40
20
0
Ni,Mg,Ca残留率（%）
Mg
Ca
Ni
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
薬品添加当量／Ni

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G53/10(2006.01)i, *C22B3/26*(2006.01)i, *C22B3/44*(2006.01)i, *C22B23/00*(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)
C01G53/10, C22B3/26, C22B3/44, C22B23/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 10-218623 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 18 August 1998 (18.08.1998), paragraph [0004] (Family: none)	1-3
A	JP 2009-203082 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims (Family: none)	1-3
A	JP 61-106422 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 May 1986 (24.05.1986), claims (Family: none)	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	Date of mailing of the international search report
30 April, 2013 (30.04.13)	14 May, 2013 (14.05.13)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053406

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-172829 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 04 July 1990 (04.07.1990), claims (Family: none)	1-3
A	JP 2004-516607 A (Ovonic Battery Co., Inc.), 03 June 2004 (03.06.2004), paragraphs [0036], [0037] & US 6432580 B1 & US 6444363 B1 & WO 2002/023650 A1 & CA 2422046 A1 & CN 1481590 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５３４０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G53/10(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, C22B3/44(2006.01)i, C22B23/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G53/10, C22B3/26, C22B3/44, C22B23/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 10-218623 A (住友金属鉱山株式会社) 1998.08.18 【0004】　(ファミリーなし)	1-3
A	JP 2009-203082 A (住友金属鉱山株式会社) 2009.09.10 特許請求の範囲　(ファミリーなし)	1-3
A	JP 61-106422 A (住友金属鉱山株式会社) 1986.05.24 特許請求の範囲　(ファミリーなし)	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。

＊　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 ３０．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 １４．０５．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｇ　３７７３ 壺内　信吾 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　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 02-172829 A (住友金属工業株式会社) 1990.07.04 特許請求の範囲　(ファミリーなし)	1-3
A	JP 2004-516607 A (オヴォニック　バッテリー　カンパニー　インコーポレイテッド) 2004.06.03 【0036】,【0037】 & US 6432580 B1 & US 6444363 B1 & WO 2002/023650 A1 & CA 2422046 A1 & CN 1481590 A	1-3