

(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4月16日(16.04.2020)



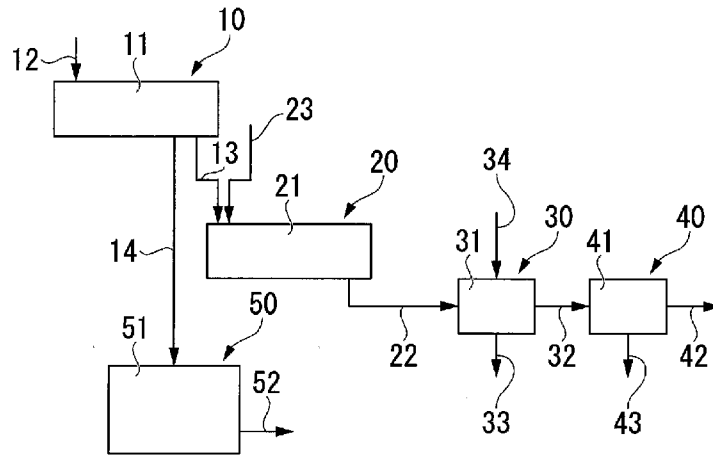
(10) 国際公開番号

WO 2020/075288 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 1/06 (2006.01) *C22B 23/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/038097
- (22) 国際出願日: 2018年10月12日(12.10.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日揮グローバル株式会社 (JGC CORPORATION) [JP/JP]; 〒2206001 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目3番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 左右田 賢三(SAUDA Kenzo); 〒2206001 神奈川県横浜市西区みなとみらい2丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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, JP, 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.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PROCESSING NICKEL OXIDE ORE

(54) 発明の名称: ニッケル酸化鉱石の処理方法及び処理装置



(57) Abstract: A method for processing nickel oxide ore, the method having an oxidation roasting step for converting FeOOH included in nickel oxide ore to Fe₂O₃ or Fe₃O₄, and a sulfuric acid roasting step for heating and roasting the roasting product obtained in the oxidation roasting step under conditions of an oxygen partial pressure and a sulfur dioxide partial pressure at which nickel sulfate is more thermodynamically stable than nickel oxide in the Ni-S-O system, and iron oxide is more thermodynamically stable than iron sulfate in the Fe-S-O system, and generating a nickel sulfate compound.



WO 2020/075288 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, 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))

(57) 要約 : ニッケル酸化鉱石に含まれる $FeOOH$ を、 Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 に変換する酸化焙焼工程と、前記酸化焙焼工程で得られた焙焼生成物を、 $Ni-S-O$ 系において硫酸ニッケルが酸化ニッケルよりも熱力学的に安定となり、かつ、 $Fe-S-O$ 系において酸化鉄が硫酸鉄よりも熱力学的に安定となる酸素分圧及び二酸化硫黄分圧の条件下で加熱焙焼して、硫酸ニッケル化合物を生成する硫酸焙焼工程と、を有するニッケル酸化鉱石の処理方法。

明 細 書

発明の名称： ニッケル酸化鉱石の処理方法及び処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケル酸化鉱石の処理方法及び処理装置に関する。

背景技術

[0002] ニッケル酸化鉱石としては、熱帯ないし亜熱帯地域から産出されるリモナイト (limonite)、サプロライト (saproelite) 等のラテライト鉱石が知られている。サプロライトは、岩石の風化により粘土質の鉱石が生成する過程にあり、岩石上においては、腐葉土を主とする土壌とリモナイト (褐鉄鉱) の下部に位置する。熱帯地域においては、岩石の風化の過程でシリカ及び塩基が溶脱し、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni) 等の金属元素がサプロライト中に濃縮される。サプロライトよりも風化が進むとリモナイトが生成する。リモナイトは、サプロライトよりも Fe 含有量が高く、Ni 含有量が低い。

[0003] 非特許文献 1 には、ニッケル酸化鉱石の利用方法として、サプロライトを乾式製錬法に掛けてステンレス原料となるフェロニッケルを生産する方法、リモナイトから高圧硫酸浸出 (HPAL) 等の湿式製錬法によりニッケルを回収する方法などが記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献 1：中村威一、「最新選鉱技術事情 鉱種別代表的プロセス編 (2) -ニッケル-」、金属資源レポート、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、2013年7月31日

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年は Ni 含有量が高いサプロライトだけでなく、Ni 含有量が低いリモナイトの利用も必要となっている。しかし、従来は、HPAL 等の湿式製錬

法が、鉄分が少ないリモナイト処理方法の主流となっている。サプロライトのように乾式製錬法でリモナイトを処理しても、処理できないか、又はフェロニッケル製品のNi濃度が高まらず、ステンレス原料としてSUS200番等と利用範囲が限定されるという問題があった。リモナイトとサプロライトの両方を処理するための設備を設計する場合、リモナイトの湿式製錬とサプロライトの乾式製錬との両方に対応することになり、コストが高いという問題があった。

このため、現状はニッケル含有量が高い（例えばニッケル含有量が1.8wt%以上）サプロライトはフェロニッケル製造に、それよりニッケル含有量が低い（例えばニッケル含有量が1.6wt%程度もしくは1.3wt%程度）サプロライトは、上記のフェロニッケル製造と同一の方法で、ニッケル濃度が低いNPI（Nickel Pig Iron）の製造に利用されている。一方、鉄分が少なく、ニッケル含有量が1.2wt%程度のリモナイトはHPAL処理が実施され、また鉄分が多いリモナイトは、高炉（Blast Furnace）にて、ニッケル濃度が低い（ニッケル含有量が8wt%～3wt%）NPIが製造されているのが実状である。

[0006] 本発明の課題は、ニッケル含有量の高低にかかわらず、リモナイト、サプロライト等の各種のニッケル酸化鉱石を、乾式製錬法により処理することが可能なニッケル酸化鉱石の処理方法及び処理装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の態様は、ニッケル酸化鉱石を、酸素を含む雰囲気中で焙焼する酸化焙焼工程と、前記酸化焙焼工程で得られた焙焼生成物を、Ni-S-O系において硫酸ニッケルが酸化ニッケルよりも熱力学的に安定となり、かつ、Fe-S-O系において酸化鉄が硫酸鉄よりも熱力学的に安定となる酸素分圧及び二酸化硫黄分圧の条件下で加熱焙焼して、硫酸ニッケル化合物を生成する硫酸焙焼工程と、を有することを特徴とするニッケル酸化鉱石の処理方法である。

[0008] 本発明の第2の態様は、前記酸化焙焼工程において、前記ニッケル酸化鉱

石に含まれる $FeOOH$ を、 Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 に変換することを特徴とする第1の態様のニッケル酸化鉱石の処理方法である。

[0009] 本発明の第3の態様は、前記硫酸焙焼工程の焙焼温度が $600^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ であることを特徴とする第1又は第2の態様のニッケル酸化鉱石の処理方法である。

[0010] 本発明の第4の態様は、前記酸化焙焼工程において使用する焙焼炉がロータリーキルンであり、前記ロータリーキルンは、電気炉と組み合わせることにより、前記ニッケル酸化鉱石からフェロニッケルへの製錬工程に使用することができることを特徴とする第1～第3の態様のいずれかのニッケル酸化鉱石の処理方法である。

[0011] 本発明の第5の態様は、前記ニッケル酸化鉱石が、リモナイト又はサプロライトを含むことを特徴とする第1～第4の態様のいずれかのニッケル酸化鉱石の処理方法である。

[0012] 本発明の第6の態様は、ニッケル酸化鉱石を、酸素を含む雰囲気中で焙焼する酸化焙焼炉と、前記酸化焙焼炉で得られた焙焼生成物を、 $Ni-S-O$ 系において硫酸ニッケルが酸化ニッケルよりも熱力学的に安定となり、かつ、 $Fe-S-O$ 系において酸化鉄が硫酸鉄よりも熱力学的に安定となる酸素分圧及び二酸化硫黄分圧の条件下で加熱焙焼して、硫酸ニッケル化合物を生成する硫酸焙焼炉と、を有することを特徴とするニッケル酸化鉱石の処理装置である。

発明の効果

[0013] 第1の態様によれば、ニッケル酸化鉱石が鉄分を含む場合であっても、ニッケル分が硫酸ニッケル化合物に変換されると共に、鉄分から硫酸鉄への変換が抑制されるので、鉄分による硫黄分の消費を抑制して、硫酸ニッケル化合物の生成効率を向上することができる。

[0014] 第2の態様によれば、酸化焙焼工程においてニッケル酸化鉱石に含まれる鉄分が FeO に還元されることを抑制することにより、加熱温度が低く、還元剤の消費が少ない条件となるため、フェロニッケルの生産に用いられるか

焼炉の運転条件と比べて、エネルギー消費等のコストも削減することができる。

[0015] 第3の態様によれば、鉄分の還元が抑制されて、鉄分が酸化鉄、硫化鉄等の状態で硫酸ニッケル化合物と共存し得るので、焙焼生成物において粒子の凝結を抑制し、後工程の処理を容易にすることができる。ニッケル酸化鉱石がマンガンを含む場合であっても、マンガンが鉄とのスピネル構造を形成することにより、マンガンを不溶物として除去しやすくなる。

[0016] 第4の態様によれば、ニッケル酸化鉱石を産出する地域で操業を行う場合であっても、鉱石のニッケル含有量、製品の需要、価格等に応じて、硫酸ニッケル化合物を生産する設備と、フェロニッケルを生産する設備とを使い分けることができる。硫酸ニッケル化合物の生産を乾式製錬法により行うことにより、硫酸ニッケル化合物の生産及びフェロニッケルの生産の両方に共通して、ロータリーキルンを使用することができるため、設備に対する投資費用を低減することができる。

[0017] 第5の態様によれば、比較的調達が容易なニッケル酸化鉱石を用いることができるので、生産性を向上させることができる。

[0018] 第6の態様によれば、ニッケル酸化鉱石が鉄分を含む場合であっても、ニッケル分が硫酸ニッケル化合物に変換されると共に、鉄分から硫酸鉄への変換が抑制されるので、鉄分による硫黄分の消費を抑制して、硫酸ニッケル化合物の生成効率を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施形態によるニッケル酸化鉱石の処理方法及び処理装置の概略を示す構成図である。

[図2]焙焼装置の一例を示す模式図である。

[図3]Ni-S-O系及びFe-S-O系の概念的な状態図である。

[図4]実施例で用いた装置を例示する構成図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、好適な実施形態に基づいて、本発明を説明する。

[0021] 図1は、本実施形態によるニッケル酸化鉱石の処理方法及び処理装置の概略を示す構成図である。本実施形態の処理方法において、例えば、ニッケル酸化鉱石12から硫酸ニッケル化合物32, 42を生産する場合には、第1加熱炉11を用いて行う第1加熱工程10が酸化焙焼工程となる。また、ニッケル酸化鉱石12からフェロニッケル52を生産する場合には、第1加熱炉11を用いて行う第1加熱工程10がか焼 (calcining) 工程となる。

[0022] ニッケル酸化鉱石から硫酸ニッケル化合物を生産する場合には、ニッケル酸化鉱石の酸化焙焼により得られる焙焼生成物13は、第2加熱炉21を用いて行う硫酸焙焼工程20 (第2加熱工程) に供される。硫酸焙焼工程20において、ニッケル酸化鉱石12に由来する焙焼生成物13に含まれるニッケル分は、硫酸焙焼 (sulfation roasting) により硫酸ニッケル化合物に変換される。硫酸焙焼工程20で硫黄源23を添加してもよい。硫酸焙焼工程20により生成した焙焼生成物22は、水溶解工程30 (水溶解手段31) において、水34を加えた後、固液分離により、硫酸ニッケル化合物32を含む溶液と、酸化鉄等の不溶物33とに分離される。水溶解工程30の後、精製工程40 (精製手段41) により、不純物43が除去された硫酸ニッケル化合物42を得ることもできる。

ニッケル酸化鉱石からフェロニッケルを生産する場合には、ニッケル酸化鉱石のか焼により得られるか焼生成物14を電気炉51等の製錬炉に供して製錬工程50を行うことができる。

[0023] ニッケル酸化鉱石から硫酸ニッケル化合物を生産する場合において、酸化焙焼工程と硫酸焙焼工程は、それぞれ別の焙焼炉 (焙焼装置) を用いてもよい。また、例えば図2に示すように、酸化焙焼工程を行う区画61Aと、硫酸焙焼工程を行う区画61Bとが連続して設けられた焙焼炉61を有する焙焼装置60を用いてもよい。焙焼炉61としては、ロータリーキルンが挙げられる。焙焼炉61は、ニッケル酸化鉱石が供給される入口62と、焙焼炉61の途中に配置された硫黄源の供給部63と、焙焼生成物が排出される出

口64とを有する。入口62から硫黄源の供給部63までの間に酸化焙焼工程を行い、硫黄源の供給部63から出口64までの間に硫酸焙焼工程を行うことにより、硫酸ニッケル化合物を含む焙焼生成物を得ることができる。

[0024] ニッケル酸化鉱石としては、リモナイト、サプロライト等のニッケル分を含むラテライト鉱石が挙げられる。リモナイトは、鉄分が少ないリモナイトでも、鉄分が多いリモナイトでもよく、サプロライトは、ニッケル含有量が高い（例えばNi含有量が1.8wt%以上）サプロライトでも、ニッケル含有量が低い（例えばNi含有量が1.8wt%未満）サプロライトでもよい。焙焼炉に供給されるニッケル酸化鉱石には、酸化ニッケル、水酸化ニッケル等のニッケル分を含む原料物質を添加することも可能である。

[0025] 酸化焙焼工程に先立って、細断、粉碎、磨滅などの操作でニッケル酸化鉱石及びその他の原料の粒子径を小さくすることが好ましい。焙焼工程において反応は原料の表面から開始するので、原料の粒子径が小さいほど反応時間が短くなり、好ましい。粉碎手段としては、特に限定されないが、ボールミル、ロッドミル、ハンマーミル、流体エネルギーミル、振動ミル等の1種又は2種以上を用いることができる。粉碎後の粒子径は、特に限定されない。リモナイト鉱石のように、微粒子の状態で入手できる原料の場合は、そのまま酸化焙焼工程に供給してもよい。原料鉱石を酸化焙焼工程に供給する際は、乾燥粉末でもよく、水分を含むスラリー状でもよい。原料鉱石の予備乾燥を行う場合の装置は、特に限定されず、ジョークラッシャーのように粉碎と乾燥を一連の動作として実施する装置でもよく、ロータリードライヤー、インパクトドライヤー等の乾燥装置を使用することもできる。リモナイト鉱石は微粉が多いので、リモナイト鉱石を使用する場合には、焙焼炉にダストを回収する操作を付加することが好ましい。

[0026] 酸化焙焼工程は、例えば空気等の酸素（ O_2 ）を含む酸化性の雰囲気下で、ニッケル酸化鉱石を焙焼する工程である。後述する硫酸焙焼工程において鉄分が酸化鉄の状態を維持させるために、酸化焙焼工程において、ニッケル酸化鉱石に含まれる $FeOOH$ は、 Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 に変換されることが

好ましい。酸化焙焼工程における焙焼温度（酸化焙焼温度）は、例えば700℃以下、具体例としては、500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、あるいはこれらの前後又は中間の温度範囲が挙げられる。酸化焙焼温度は、 FeOOH 、 Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 が FeO に熱分解しにくい温度として、か焼温度よりも低温であることが好ましい。

なお、ニッケル酸化鉱石をフェロニッケルに製錬する場合のか焼工程における加熱温度は、 FeOOH 、 Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 が FeO に変換されやすい温度として、例えば800～1100℃が挙げられる。鉱石中の酸化鉄が FeO に変換されることにより、か焼生成物から電気炉等でフェロニッケルの製錬工程を行うときには、 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ のslagとして取り出しやすくなる。

[0027] 酸化焙焼炉は、従来のフェロニッケル製錬設備におけるか焼炉と兼用することができるため、これに更に硫酸焙焼に必要な設備と溶解、精製装置を付加させるだけで、本実施形態の処理方法を実施することができる。ニッケル酸化鉱石が得られる地域において、フェロニッケルの生産と、硫酸ニッケル化合物の生産を選択的に行うことができる。

例えば、Ni含有量が高いサプロライトを原料とする場合は、サプロライトからフェロニッケルを生産してもよい。フェロニッケルの生産に用いられるサプロライトに含まれるNi含有量は、水分を除外した乾量基準（Dry basis）において、1.8wt%以上が好ましい。上記のサプロライトのNi含有量の例としては、1.8wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。Ni含有量が低いサプロライト（例えばNi含有量が1.8wt%未満）又はリモナイトを原料とする場合は、硫酸焙焼を経て硫酸ニッケル化合物を生産してもよい。Ni含有量が低いサプロライト又はリモナイトにおけるNi含有量の例としては、1.6wt%、1.5wt%、1.3wt%、1.0wt%等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。フェロニッケルと硫酸ニッケル化合物のいずれを生産するかの判断は、ニッケル酸化鉱石のN

i含有量のほか、生産物であるフェロニッケル及び硫酸ニッケル化合物の需要、価格、生産コスト等を考慮してもよい。上記のNi含有量が高いサプロライトから硫酸ニッケル化合物を生産することも可能である。

か焼炉を酸化焙焼炉として運転する場合は、上述したように、FeOの生成が抑制されるように、加熱温度が低く、還元剤の消費が少ない条件となるため、か焼炉の運転条件と比べて、エネルギー消費等のコストも削減することができる。

[0028] 硫酸焙焼工程は、酸化焙焼工程で得られた焙焼生成物を硫酸焙焼することにより、硫酸ニッケル化合物を生成させる工程である。硫酸焙焼工程では、図3に示すように、酸素分圧及び二酸化硫黄分圧を、Ni-S-O系において硫酸ニッケルが酸化ニッケルよりも熱力学的に安定となり、かつ、Fe-S-O系において酸化鉄が硫酸鉄よりも熱力学的に安定となる条件下とする。

[0029] 図3は、Ni-S-O系及びFe-S-O系の概念的な状態図の一例である。Ni-S-O系における各相の境界線は破線(---)で表示し、Fe-S-O系における各相の境界線は一点鎖線(-·-·-)で表示した。矢印に添えた化学式は、それぞれの境界線から矢印に向かう側で熱力学的に安定な相を示す。図3に示す状態図の横軸はO₂分圧の対数を示し、右側ほどO₂分圧が高く、左側ほどO₂分圧が低い。図3に示す状態図の縦軸はSO₂分圧の対数を示し、上側ほどSO₂分圧が高く、下側ほどSO₂分圧が低い。分圧の単位は、例えば気圧(atm=101325Pa)である。

[0030] Ni-S-O系に含まれる硫酸ニッケルとしては例えばNiSO₄が挙げられ、酸化ニッケルとしては例えばNiOが挙げられる。図3に示す状態図において、境界線L_{Ni}は、硫酸ニッケルが熱力学的に安定な領域と酸化ニッケルが熱力学的に安定な領域との境界線を示す。境界線L_{Ni}よりSO₂分圧及びO₂分圧が高い領域では、硫酸ニッケルが熱力学的に安定な相となる。また、境界線L_{Ni}よりSO₂分圧及びO₂分圧が低い領域では、酸化ニッケルが熱力学的に安定な相となる。

[0031] $Fe-S-O$ 系に含まれる硫酸鉄としては例えば $FeSO_4$ 及び $Fe_2(SO_4)_3$ が挙げられ、酸化鉄としては例えば Fe_2O_3 が挙げられる。図3に示す状態図において、境界線 L_{Fe} は、硫酸鉄が熱力学的に安定な領域と酸化鉄が熱力学的に安定な領域との境界線を示す。境界線 L_{Fe} より SO_2 分圧及び O_2 分圧が高い領域では、硫酸鉄が熱力学的に安定な相となる。また、境界線 L_{Fe} より SO_2 分圧及び O_2 分圧が低い領域では、酸化鉄が熱力学的に安定な相となる。

[0032] 図3に示す状態図によれば、境界線 L_{Fe} より SO_2 分圧及び O_2 分圧が低く、かつ、境界線 L_{Ni} より SO_2 分圧及び O_2 分圧が高い領域Aにおいて、 $Ni-S-O$ 系では硫酸ニッケルが、 $Fe-S-O$ 系では酸化鉄が、熱力学的に安定な相となる。そこで、この重なり領域Aの条件下で、ニッケル(Ni)、酸素(O)、硫黄(S)を含む系を焙焼することにより、系中に鉄分が共存していても硫酸鉄の生成を抑制しつつ、ニッケル分を硫酸ニッケルに変換することができる。

[0033] 硫酸焙焼工程における焙焼温度(硫酸焙焼温度)は、 $400\sim 750^\circ C$ の範囲が好ましく、 $550\sim 750^\circ C$ の範囲がより好ましい。硫酸焙焼温度の具体例としては、 $400^\circ C$ 、 $450^\circ C$ 、 $500^\circ C$ 、 $550^\circ C$ 、 $600^\circ C$ 、 $650^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 、 $750^\circ C$ 、あるいはこれらの前後又は中間の温度範囲が挙げられる。このような焙焼温度であれば、鉄分の還元が抑制されて、鉄分が酸化鉄、硫化鉄等の状態で硫酸ニッケル化合物と共存し得るので、焙焼生成物において粒子の凝結を抑制し、後工程の処理を容易にすることができる。また、これらの温度であれば、炭酸塩が分解するので、炭酸塩が混入している場合であっても、炭酸塩が水に溶解して不純物として残るのを防止することができ、後工程の処理を容易にすることができる。

さらに硫酸焙焼温度は、 $600\sim 700^\circ C$ であることが好ましい。この温度であれば、硫酸焙焼の対象物、すなわち酸化焙焼の生成物がニッケル酸化鉱石等の原料に由来する不純物としてマンガン(Mn)を含む場合であっても、マンガンが鉄とのスピネル構造を形成することにより、マンガン在不溶

物として除去しやすくなる。

- [0034] 硫酸焙焼工程における O_2 分圧としては、気圧 (a t m) 単位による O_2 分圧の常用対数 $\log p(O_2)$ が $-4 \sim -6$ の範囲が好ましく、条件等に応じて、 $\log p(O_2)$ が $-4 \sim -5$ 、又は $\log p(O_2)$ が $-5 \sim -6$ の範囲がより好ましい。 O_2 分圧を低くすることにより、図3の重なり領域Aにおいても SO_2 分圧が高くなる傾向となるので、硫酸鉄の生成を抑制しつつ、硫酸ニッケルの生成を促進することができる。この最適領域は、硫酸焙焼温度によって若干ずれ、温度が高くなる程、重なり領域Aにおける $\log p(O_2)$ が大きくなる方(零(0)に近づく方)に移動する。
- [0035] 硫酸焙焼工程における SO_2 分圧としては、気圧 (a t m) 単位による SO_2 分圧の常用対数 $\log p(SO_2)$ が $-1 \sim +1$ の範囲が好ましく、 $\log p(SO_2)$ が $-1 \sim 0$ の範囲がより好ましい。図3の重なり領域Aの中でも、 SO_2 分圧をより高くすることで、硫酸塩の生成を促進することができる。さらに、 SO_2 分圧を常圧程度、又はそれ以下の範囲(分圧の常用対数が略0以下)とすることで、硫酸焙焼工程における焙焼雰囲気的全圧も過大にならず、設備の取り扱いを容易にすることができる。
- [0036] 硫酸焙焼工程を実施する焙焼装置としては、特に限定されず、ロータリーキルン、流動層型の加熱炉、棚型焙焼炉、多段焙焼炉、その他各種の焙焼炉等が挙げられる。焙焼装置内で O_2 分圧が低い条件を維持するには、窒素(N_2)、アルゴン(Ar)等の不活性ガスを焙焼装置に供給してもよい。これらの不活性ガスは、気体や蒸気等の揮発性成分を焙焼装置に供給する際の担体として用いることもできる。ニッケル酸化鉱石等の原料に硫黄分が少ない場合は、硫黄分を硫酸焙焼工程に供給してもよい。硫黄分の供給源(硫黄源)としては、特に限定されないが、固体硫黄(elementary sulfur, S)、硫黄酸化物(SO_2 等)、硫酸(H_2SO_4)、硫酸塩、硫化物、黄鉄鉱(FeS_2)等の硫化鉱石などが挙げられる。硫黄源が元素状硫黄である場合は、酸素富化の状態では SO_2 ガスを生成させることが好ましい。
- [0037] 硫酸焙焼工程により、硫酸ニッケル化合物を含む焙焼生成物が得られる。

この焙焼生成物に水を供給し、硫酸ニッケル化合物を水に溶解させる水溶解工程により、硫酸ニッケル化合物を含む溶液が得られる。上述したように、硫酸焙焼工程の焙焼生成物に含まれる鉄分は、酸化鉄、硫化鉄等、水に難溶の状態となるので、固液分離で固相と液相とに分離することにより、液相として硫酸ニッケル化合物が得られ、固相として鉄分等を含む不純物が分離される。さらに必要に応じて、例えば硫酸ニッケルと硫酸コバルト等とを分離するため、精製工程を行うことにより、コバルト等の不純物が除去された硫酸ニッケル化合物を得ることができる。

[0038] 水溶解工程で焙焼生成物に添加される水は、不純物を含まないように処理された純水が好ましい。水処理方法としては、特に限定されないが、濾過、膜分離、イオン交換、蒸留、消毒、薬剤処理、吸着などの1種以上が挙げられる。溶解用の水として、水源から得られる上水、工業用水等を用いてもよく、他のプロセスで生じた排水を処理した水を用いてもよい。2種類以上の水を用いてもよい。純水に限らず pH = 4 程度の硫酸酸性溶液で溶解することも可能である。例えば、溶液の pH が 4 ~ 5 程度、例えば 3.8 ~ 5.5 で、酸化還元電位測定で酸化域となる領域では、他の硫酸塩等の不純物の溶解を抑制しつつ、硫酸ニッケル化合物を選択的に水相に抽出するのに有利であるため、好ましい。

[0039] 硫酸ニッケルの水への溶解度は、150°Cにおいて最も高く、100gの溶液に55gのNiSO₄が含まれるが、0°Cでも100gの溶液に22gのNiSO₄が含まれる。このため、溶解操作は水の沸点以下で実施することが望ましい。また、水溶解工程で得られる溶液は、NiSO₄が常温でも析出しない濃度とすることが好ましく、それよりNiSO₄が高濃度の溶液では加温状態を維持することが好ましい。

[0040] 水溶解工程の後、固液分離の方法は、特に限定されず、濾過法、遠心分離法、沈降分離法などが挙げられる。望ましくは、固相に含まれる微粒子の分離性能が高い装置とすることが好ましい。例えば、濾過法において、濾過の方式は特に限定されず、重力濾過、減圧濾過、加圧濾過、遠心濾過、濾過助

剤添加型濾過、圧搾絞り濾過等が挙げられる。差圧の調整が容易で、迅速な分離が可能となる加圧濾過が好ましい。

[0041] 硫酸ニッケル化合物と共存し得る不純物としては、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al) 等が挙げられる。これらの金属塩が焙焼工程において硫酸塩となっている場合、硫酸ニッケル化合物を水に溶解させたときに、硫酸鉄、硫酸コバルト等も溶解する。さらに、水中では例えば鉄が $FeOOH$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等の酸化物等として沈殿し、硫酸ニッケル化合物から不純物の除去が容易になる。本実施形態の硫酸焙焼工程は、鉄分が硫酸鉄となりにくい条件を設定しているため、水溶解及び固液分離を経ることで、鉄分の少ない硫酸ニッケル化合物が得られる。硫酸ニッケル化合物を溶解した後の酸化鉄等を含む残渣は、セメントの鉄分として再利用することもできる。また、酸化鉄等の鉄分が多い残渣は、溶融還元炉、電気炉等を用いた製鉄原料として銑鉄等の生産に、あるいは、顔料、フェライト、磁性材料、焼結材等に利用することもできる。特に、ニッケル酸化鉱石を産出する地域が工業地域、都市等から離れた遠隔地である場合等には、ニッケル分と同様に、鉄分も現地で製品化することが輸送費等の観点から有利である。例えば、フェロニッケルの製錬工程に設けた電気炉を利用して銑鉄を生産し、減容すれば鉄地金として搬出することも容易になる。

[0042] 不純物のうち、例えば銅 (Cu)、金 (Au)、銀 (Ag)、白金族金属 (PGM) 等、水素 (H) よりイオン化傾向が低い金属は、水溶解工程で固体として残るため、固液分離工程により除去することができる。固液分離工程により除去される固体には、上記の不純物のほか、As, Pb, Zn 等の化合物が含まれ得る。これらの不純物が含まれる固体は、有価物としてリサイクル処理することもできる。

[0043] 水溶解及び固液分離を経て得られる溶液は、硫酸ニッケル化合物を主成分とするため、硫酸ニッケル化合物の溶液のまま、あるいは乾燥等により硫酸ニッケル化合物の固体として、輸送し、利用することができる。用途によっては、溶液中の不純物として、例えば硫酸コバルト等を低減することが望ま

れる場合には、溶媒抽出、電解透析 (Electrodialysis)、電解採取 (Electrowinning)、電解精製 (Electro refining)、イオン交換、晶析等の技術を利用することができる。

[0044] 溶媒抽出の場合は、ニッケルよりもコバルトを優先的又は選択的に溶媒中に抽出できる抽出剤を用いることが好ましい。これにより、硫酸ニッケル化合物を水系の溶液中に残して、効率的な精製が可能になる。抽出剤としては、ホスフィン酸基、チオホスフィン酸基等の、金属イオンと結合し得る官能基を有する有機化合物が挙げられる。溶媒抽出においては、希釈剤として、抽出剤を水から分離させることが可能な有機溶媒を用いてもよい。コバルト等の金属イオンと結合した抽出剤を希釈剤に溶解させることにより、抽出剤を大量に使用しなくても、硫酸ニッケル化合物を含有する水溶液からの分離が容易になる。希釈剤は、水と混和しにくい有機溶媒が好ましい。

[0045] 晶析の場合は、温度の変化、溶媒の減少、他の物質の添加等の少なくとも1つの因子により、目的物である硫酸ニッケル化合物を溶液中から結晶化させればよい。この際、不純物の少なくとも一部を液相に残留させることにより、精製が可能になる。具体例としては、蒸発晶析法と貧溶媒晶析法がある。蒸発晶析法は、減圧下で沸騰又は蒸発により溶液を濃縮させ、硫酸ニッケル化合物を晶析させる。貧溶媒晶析法は、医薬品製造などで利用されている晶析方法で、例えば硫酸ニッケル化合物を含む溶液に有機溶媒を加えて硫酸ニッケル化合物を析出させる。晶析に用いられる有機溶媒としては、水と混和する有機溶媒が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、エチレングリコール、アセトンからなる群から選択される1種以上が挙げられる。2種類以上の有機溶媒が用いられてもよい。有機溶媒が水と混和する濃度範囲については、硫酸ニッケル化合物が析出する程度に有機溶媒が添加された濃度で混和することが好ましく、任意の割合で自由に混和することがより好ましい。晶析工程で加える有機溶媒は、無水の有機溶媒に限らず、晶析に支障のない程度で含水の有機溶媒であってもよい。水と有機溶媒との比率は、特に限定されないが、例

例えば 1 : 20 ~ 20 : 1 の範囲で設定してもよいが、1 : 1 程度、例えば 1 : 2 ~ 2 : 1 が好ましい。

[0046] 晶析等を経て固体の硫酸ニッケル化合物を得る場合、硫酸ニッケルの無水物、1 水和物、2 水和物、5 水和物、6 水和物、7 水和物等の状態となってもよい。晶析により析出した硫酸ニッケル化合物は、固液分離により溶液から分離することができる。固液分離の方法は、特に限定されないが、濾過法、遠心分離法、沈降分離法などが挙げられる。溶液側に溶解した金属は、中和して沈殿等の方法により溶液から取り除くことが好ましい。浄化された溶液が、水と有機溶媒との混合物が主体とする場合、蒸留等の方法で水と有機溶媒とを分離することができる。

[0047] 本実施形態のニッケル酸化鉱石の処理方法及び処理装置によれば、次の効果が得られる。

(1) 酸化焙焼及び硫酸焙焼の組み合わせにより、ニッケル酸化鉱石から高純度の硫酸ニッケル化合物を生産することができる。

(2) 焙焼炉は、ニッケル酸化鉱石から乾式製錬によりフェロニッケルを生産する工程におけるか焼炉と兼用することができる。

(3) 硫酸焙焼工程において硫酸鉄の生成を抑制することができる。また、水素 (H_2) ガスの発生も抑制することができる。

(4) 焙焼生成物は、鉄分が水に溶解しにくい化学種になり、ニッケル分が硫酸ニッケル化合物として水に溶解しやすくなるので、鉄分の除去が容易になる。

(5) 従来法に比べて設備コストを低減することができ、焙焼炉として既存の設備を使用することも可能である。

[0048] 以上、本発明を好適な実施形態に基づいて説明してきたが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

例えば設備の設計時において、通常フェロニッケルを製造する設備として配置設計を実施し、か焼炉の出口から焙焼生成物を硫酸焙焼炉へ移送でき

るように設計を追加することも可能である。例えば、硫酸ニッケル化合物しか製造する必要がなくなった場合は、フェロニッケル生産用の電気炉の設置を省略してもよい。逆に、フェロニッケルの需要が高い場合等には、電気炉の設置又はフェロニッケルの生産開始を先に実施し、硫酸焙焼炉の設置又は硫酸ニッケル化合物の生産開始を後にしてもよい。このように、ニッケル製品の市場と需要に不透明感がある場合であっても、リモナイト酸化鉱石を用いた硫酸ニッケル生産設備と、サプロライト酸化鉱石を用いたフェロニッケル生産設備がいずれも乾式法で処理できるため、ニッケル酸化鉱石を産出する同一の地域で一貫処理ができる操業が可能となり、投資リスクを回避する観点でも有利となる。

実施例

[0049] (1) ニッケル酸化鉱石

後述の試験には、フィリピン国スリガオ島のニッケルリモナイト鉱石を使用した。鉱物の組成 (wt%) の分析結果を次に示す。

[0050] Fe分：41%、MgO：16%、SiO₂：3%、Al₂O₃：2.7%、Cr分：0.15%、Ni分：1.2%、Co分：0.05%、その他の固形分：5.9%、水分：30%

[0051] なお、Fe分（鉱石の41%）のうち、ゲーサイト：FeOOHが55%を占めた。MgO（鉱石の16%）は主にモンモリロン石：CaMg₂Si₄O₁₀(OH)₂であった。SiO₂（鉱石の3%）は上記のモンモリロン石とサーペンティン：(Mg, Fe)₃Si₂O₅(OH)₄が主であった。サンプルの鉱石は、Ni分（鉱石の1.2%）、Co分（鉱石の0.05%）等も含み、水分は30%であった。

[0052] (2) 焙焼試験に用いる試験装置

焙焼試験には、図4に示す試験装置100を用いた。受皿101の上には、ニッケル酸化鉱石のサンプルが載せられる。この受皿101は、電気炉103の中に設置したガラス容器102の内側にセットされる。ガラス容器102には雰囲気温度を計測できる熱電対等の温度計104と、各種のガスを

注入できる注入管105と、内部で発生した排ガスの出口106が設けられている。電気炉103は所望の温度に昇温してサンプルを加熱することができる。注入管105においては、常時アルゴンガスを注入しながら、必要に応じて乾燥空気もしくは窒素ガスを含むSO₂ガスを供給することができる。出口106から排出される排ガスは、ガス分析装置107を経て排ガス処理装置108で処理することができる。各種のガス量と分析値のデータはコンピュータ（図示せず）に収集することができる。

[0053] (3) 酸化焙焼工程

10gのニッケルリモナイト鉱石を容器に採取し、110℃で2時間、鉱石を乾燥させ水分を取り除いた。乾燥させた鉱石を受皿101の上に5g計量した。電気炉103の中にガラス容器102をセットし、そのガラス容器102内に鉱石を量り入れた受皿101をセットした。ガラス容器102には、雰囲気温度を計測できる熱電対からなる温度計104と、各種のガスが注入できる注入管105と、発生した排ガス出口106を設けて、電気炉103で規定温度に昇温してサンプルを酸化焙焼した。酸化焙焼温度は600℃と700℃で実施した。酸化焙焼の間は、サンプルに注入管105を通じて適宜Ar又はairが供給される（SO₂は供給されない）ようにした。

[0054] (4) 硫酸焙焼工程

硫酸焙焼工程は、(3)酸化焙焼工程に引き続いて、次の3通りの条件で実施した。

(条件例1) サンプルに濃硫酸を50%添加し、温度600℃で、 $\log p(O_2)$ が-4、 $\log p(SO_2)$ が+1~-1の範囲となるように調整する。

(条件例2) サンプルに硫黄を加え、酸素を反応不足気味で加え、温度600℃で、 $\log p(O_2)$ が-4、 $\log p(SO_2)$ が+1~-1の範囲となるように調整する。

(条件例3) サンプルに硫黄を加え、酸素を反応不足気味で加え、温度700℃で、 $\log p(O_2)$ が-4、 $\log p(SO_2)$ が+1~-1の範

囲となるように調整する。

[0055] (5) 水溶解工程

上記(3)酸化焙焼工程及び(4)硫酸焙焼工程を経たサンプル3種をそれぞれ純水50gと一緒に1時間攪拌した。攪拌が終了したスラリーはミリポア濾過分離器にて固形分を濾過した。ミリポアを透過した濾液を原子吸光分析に供し、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)の濃度を測定した。この測定結果から、焙焼に用いたサンプル中に含まれる量を100wt%として、純水に溶解した割合(溶解率)を求めた。例えばNiの溶解率は、焙焼生成物に含まれるNiのうち、純水に溶解したNiの割合を意味する。溶解率(wt%)を算出した結果を次に示す。条件例の番号は、上述の(4)硫酸焙焼工程に示す各条件例に対応している。

[0056] (条件例1) Ni溶解率: 89%、Fe溶解率: 1%、Mn溶解率: 75%

(条件例2) Ni溶解率: 86%、Fe溶解率: 1%、Mn溶解率: 74%

(条件例3) Ni溶解率: 86%、Fe溶解率: 1%、Mn溶解率: 2%

[0057] 溶解率の算出結果から、600℃以上(特に600℃より高い温度)で硫酸焙焼すると、 $Fe_2O_3 + MnO \rightarrow MnFe_2O_4$ の反応にて、マンガンが鉄とのスピネル構造を生成し、Mnが水に溶解しにくくなることが分かった。硫酸焙焼温度が700℃以上(特に700℃より高い温度)の場合、硫酸塩の分解が発生することが知られているため、硫酸焙焼の温度は600℃~700℃が望ましいと考えられる。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明は、二次電池等の電気部品、化学製品などに利用される各種のニッケル化合物又は金属ニッケルの原料として有用な高純度の硫酸ニッケル化合物の製造に利用することができる。

符号の説明

[0059] 10…第1加熱工程(酸化焙焼工程又はか焼工程)、12…ニッケル酸化鉱石、20…硫酸焙焼工程、30…水溶解工程、32…硫酸ニッケル化合物、40…精製工程、42…精製された硫酸ニッケル化合物、50…製錬工程、

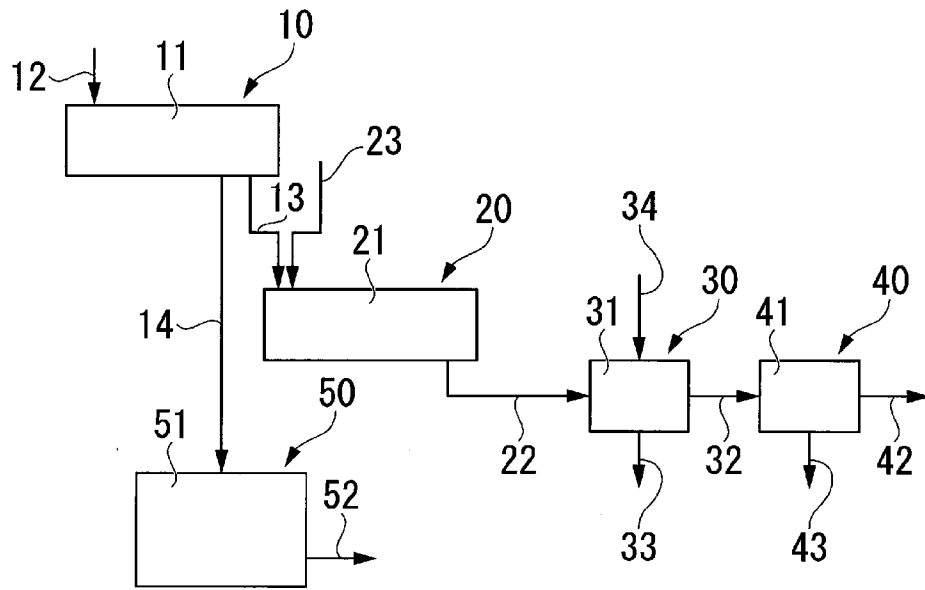
5 1 …電気炉、5 2 …フェロニッケル、6 0 …焙焼装置、6 1 …焙焼炉、6
1 A …酸化焙焼工程を行う区画、6 1 B …硫酸焙焼工程を行う区画。

請求の範囲

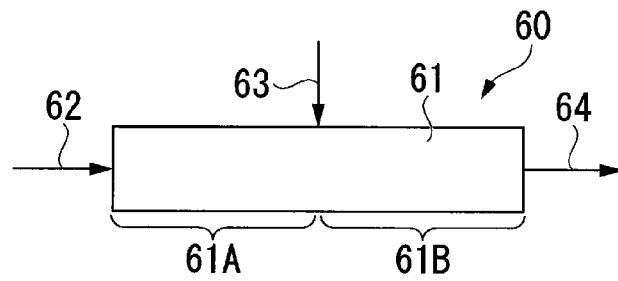
- [請求項1] ニッケル酸化鉱石を、酸素を含む雰囲気中で焙焼する酸化焙焼工程と、
前記酸化焙焼工程で得られた焙焼生成物を、Ni-S-O系において硫酸ニッケルが酸化ニッケルよりも熱力学的に安定となり、かつ、Fe-S-O系において酸化鉄が硫酸鉄よりも熱力学的に安定となる酸素分圧及び二酸化硫黄分圧の条件下で加熱焙焼して、硫酸ニッケル化合物を生成する硫酸焙焼工程と、
を有することを特徴とするニッケル酸化鉱石の処理方法。
- [請求項2] 前記酸化焙焼工程において、前記ニッケル酸化鉱石に含まれるFeOOHを、Fe₂O₃又はFe₃O₄に変換することを特徴とする請求項1に記載のニッケル酸化鉱石の処理方法。
- [請求項3] 前記硫酸焙焼工程の焙焼温度が600℃～700℃であることを特徴とする請求項1又は2に記載のニッケル酸化鉱石の処理方法。
- [請求項4] 前記酸化焙焼工程において使用する焙焼炉がロータリーキルンであり、
前記ロータリーキルンは、電気炉と組み合わせることにより、前記ニッケル酸化鉱石からフェロニッケルへの製錬工程に使用することができ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酸化鉱石の処理方法。
- [請求項5] 前記ニッケル酸化鉱石が、リモナイト又はサプロライトを含む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酸化鉱石の処理方法。
- [請求項6] ニッケル酸化鉱石を、酸素を含む雰囲気中で焙焼する酸化焙焼炉と、
前記酸化焙焼炉で得られた焙焼生成物を、Ni-S-O系において硫酸ニッケルが酸化ニッケルよりも熱力学的に安定となり、かつ、Fe-S-O系において酸化鉄が硫酸鉄よりも熱力学的に安定となる酸素分圧及び二酸化硫黄分圧の条件下で加熱焙焼して、硫酸ニッケル化

合物を生成する硫酸焙焼炉と、
を有することを特徴とするニッケル酸化鉱石の処理装置。

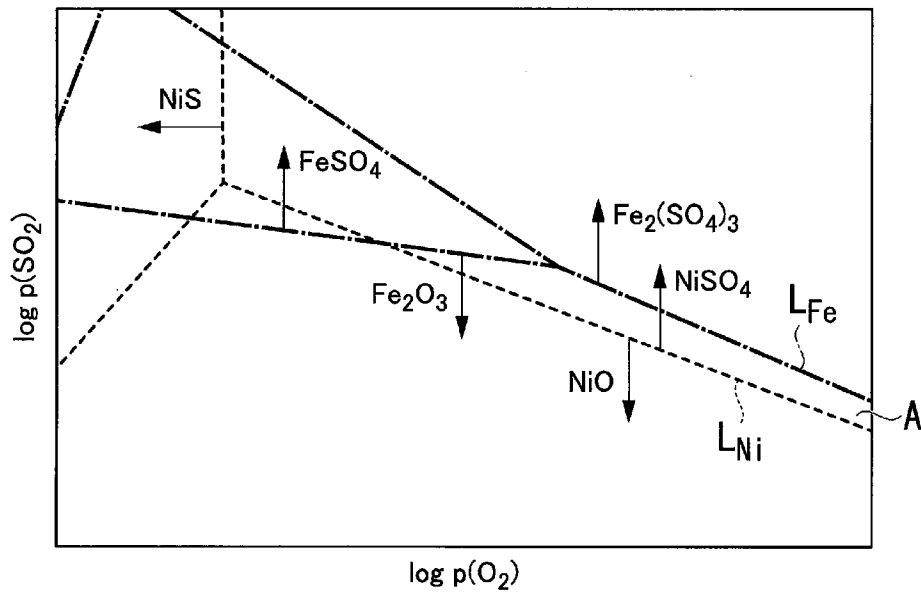
[図1]



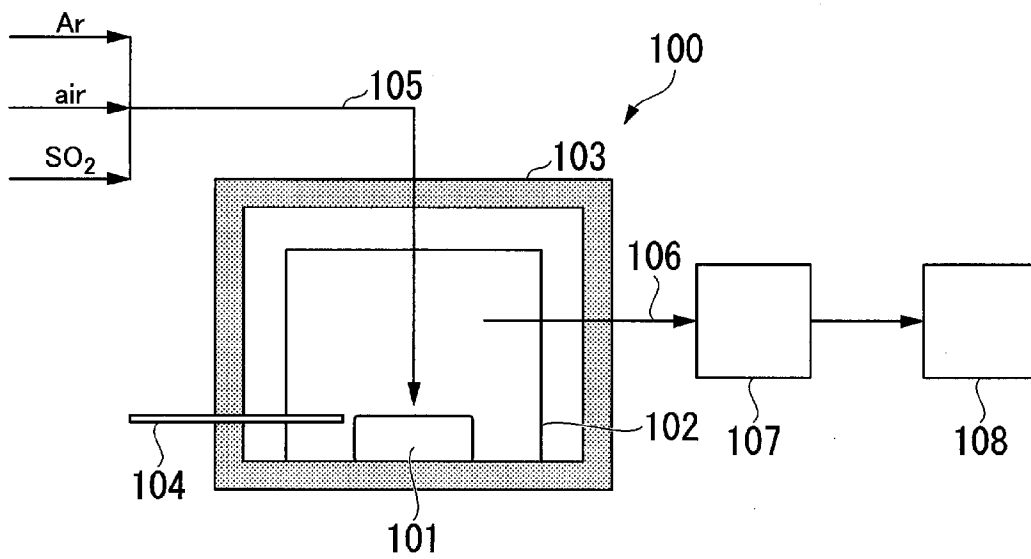
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/038097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22B1/06(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)

Int.Cl. C01G53/00, C22B1/06, C22B23/00

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 45-27201 B1 (INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE FRANCAISE) 07 September 1970, claims, fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 40-8253 B1 (YAHATA SEITETSU KABUSHIKI KAISHA) 27 April 1965, claims (Family: none)	1-6
A	JP 47-15584 B1 (SHERRITT GORDON MINES LIMITED) 10 May 1972, examples (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05.12.2018	Date of mailing of the international search report 18.12.2018
-------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------

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

International application No.

PCT/JP2018/038097

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 59-110739 A (BOLIDEN AKTIEBOLAG) 26 June 1984, claims & EP 0113649 A1, claims	1-6
A	JP 56-501528 A (SAIKKONEN, P. J.) 22 October 1981, claims & US 4464344 A, columns 11, 12 & WO 1981/001420 A1	1-6
A	JP 57-501735 A (BOLIDEN AKTIEBOLAG) 24 September 1982, claims & US 4585477 A, columns 5, 6 & WO 1982/001725 A1 & EP 052595 A1	1-6
A	JP 51-6605 B1 (BOLIDEN AKTIEBOLAG) 01 March 1976, claims & DE 1946558 A & FR 2018330 A	1-6
A	JP 142638 C2 (ISHIHARA SANGYO MARINE CO., LTD.) 10 December 1940, claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22B1/06(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. C01G53/00, C22B1/06, 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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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) JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)			
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 45-27201 B1 (アンステチュート・ド・リシエルシエ・ド・ラ・シデルールジー・フランセース) 1970.09.07, 特許請求の範囲、FIG. 1 (ファミリーなし)	1-6	
A	JP 40-8253 B1 (八幡製鉄株式会社) 1965.04.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6	
A	JP 47-15584 B1 (シエリット・ゴードン・マインズ・リミテッド) 1972.05.10, 実施例 (ファミリーなし)	1-6	
☑ 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 05.12.2018		国際調査報告の発送日 18.12.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 神田 和輝	4E 3439
		電話番号 03-3581-1101 内線	3425

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 59-110739 A (ポリデン・アクテイエボラーク) 1984.06.26, 特許請求の範囲 & EP 0113649 A1, CLAIMS	1-6
A	JP 56-501528 A (サイコネン・ペツカ・ユハニ) 1981.10.22, 請求の範囲 & US 4464344 A, 第11-12欄 & WO 1981/001420 A1	1-6
A	JP 57-501735 A (ポリデン・アクテイエボラーク) 1982.09.24, 請求の範囲 & US 4585477 A, 第5-6欄 & WO 1982/001725 A1 & EP 052595 A1	1-6
A	JP 51-6605 B1 (ポリデン・アクテイエボラーク) 1976.03.01, 特許請求の範囲 & DE 1946558 A & FR 2018330 A	1-6
A	JP 142638 C2 (石原産業海運株式会社) 1940.12.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6