

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7705450号
(P7705450)

(45)発行日 令和7年7月9日(2025.7.9)

(24)登録日 令和7年7月1日(2025.7.1)

(51)国際特許分類

F I

C 2 2 B 47/00 (2006.01)

C 2 2 B 47/00

C 2 2 B 5/10 (2006.01)

C 2 2 B 5/10

C 2 2 B 5/12 (2006.01)

C 2 2 B 5/12

請求項の数 14 (全17頁)

(21)出願番号	特願2023-531253(P2023-531253)	(73)特許権者	391021765
(86)(22)出願日	令和3年6月30日(2021.6.30)		新日本電工株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/024799		東京都中央区八重洲一丁目4番16号
(87)国際公開番号	WO2023/276057	(74)代理人	110000671
(87)国際公開日	令和5年1月5日(2023.1.5)		I B C 一番町弁理士法人
審査請求日	令和6年5月2日(2024.5.2)	(72)発明者	山田 統明
			東京都中央区八重洲一丁目4番16号
			新日本電工株式会社内
		(72)発明者	片山 真吾
			東京都中央区八重洲一丁目4番16号
			新日本電工株式会社内
		審査官	中西 哲也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マンガン系合金の製造方法及びその製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

マンガン鉱石を加熱して水素還元させて還元マンガン鉱石を作製する工程（1）と、
更に、前記還元マンガン鉱石を炭材とともに電気炉に投入して精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（2）と、
を含み、CO₂削減効果20%以上が得られるような、前記マンガン鉱石のマンガン品位と、前記スラグ中のMn量と、前記還元マンガン鉱石の酸化度とにして操業を行う、ことを特徴とするマンガン系合金の製造方法。

【請求項2】

更に、前記還元マンガン鉱石の一部又は全てを熔融酸化物電解で精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（3）を含むことを特徴とする請求項1記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項3】

前記還元マンガン鉱石のマンガン酸化度が、1.6以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項4】

前記還元マンガン鉱石のマンガン酸化度が、1.1以下であることを特徴とする請求項3記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項5】

前記水素還元における還元材のガスにおける水素の占める割合が70モル%超である、

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項 6】

前記スラグ中の Mn 量が、10%～29%である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項 7】

前記加熱が、電気加熱を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項 8】

前記加熱が、水素燃焼による加熱を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項 9】

前記工程（2）で副生する溶融スラグに、ケイ素を含有する合金鉄若しくは金属アルミニウムを含む還元材、又は、ケイ素を含有する合金鉄と金属アルミニウムとを含む還元材で、前記溶融スラグ中に含まれるマンガン酸化物の少なくとも一部を還元する工程（4）をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項 10】

前記還元マンガン鉱石の一部又は全てを、ケイ素を含有する合金鉄若しくは金属アルミニウムを含む還元材、又はケイ素を含有する合金鉄と金属アルミニウムとを含む還元材で還元して精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（5）をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項 11】

前記炭材の一部又は全てが、グリーンカーボンであることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項 12】

前記工程（2）において、造滓剤を投入することを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項 13】

前記操業が、以下の少なくとも一つ：

前記マンガン鉱石のマンガン品位が、60%以下、

前記還元マンガン鉱石のマンガン酸化度が、1.6以下、

前記スラグ中の Mn 量が、10%以上、

を満たすことにより行われる、請求項 1 に記載のマンガン系合金の製造方法。

【請求項 14】

前記操業が、以下の全て：

前記マンガン鉱石のマンガン品位が、48%以下、

前記還元マンガン鉱石のマンガン酸化度が、1.1以下、

前記スラグ中の Mn 量が、26%以上、

を満たすことにより行われる、請求項 13 に記載のマンガン系合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マンガン系合金の製造方法とその製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

マンガン系合金、例えば、フェロマンガンは、高炉又は電気炉にマンガン鉱石とコークス等の還元材を投入して加熱することで鉱石中のマンガンや鉄を還元することによって製造される。高炉法では熱源及び還元材としてコークスを用いるが、電炉法では熱源は電力として還元材にコークスを用いるというのが基本的な考え方である。

【0003】

従来、マンガン系合金製造は、マンガン系合金をいかに効率よく製造するかという視点で技術開発が行われてきた。例えば、スラグ中に残存するマンガンをもっと還元して抽出するためにケイ素を含有する合金鉄や金属アルミニウムなどの還元材を投入する技術が、特許文献1や特許文献2に開示されている。また、高炉や電炉にマンガン鉱石を直接投入するのではなく、高炉法や電炉法で発生する一酸化炭素COガスやコークスで予めマンガン鉱石を予備還元してから高炉や電炉に投入する技術が、特許文献3～6に開示されている。

【0004】

また、非特許文献1には、フェロマンガンの製造において高価な電力から安価な石炭を使用するようになってきた背景で、予熱・予備還元の予備処理が挙げられ、マンガン鉱石の炭素による還元に関する研究の一環として、一酸化炭素や水素ガスによる各還元反応過程の一連の基礎的な研究が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2006-161079号公報

【文献】特開昭59-222552号公報

【文献】特開昭63-195244号公報

【文献】特開昭59-215458号公報

【文献】特公昭38-4456号公報

【文献】特公昭38-12811号公報

20

【非特許文献】

【0006】

【文献】寺山清志ら、熱測定 18 (3)、164 (1991)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述のように、マンガン系合金の製造では、これまで効率よく製造する技術開発は行われてきたが、マンガン鉱石を還元する際の還元材としてコークス等の炭材を使用することを前提とし、CO₂を削減しようとする試みはなされていなかったことを見出した。

【0008】

30

現に、特許文献1～6やそれ以外のマンガン系合金の製造に関する先行技術文献をみても、CO₂排出削減を目的として技術開発は行われておらず、それに関する記載も示唆もない。従来のマンガン系合金の製造に関する技術開発では高効率にすることで間接的に多少のCO₂排出削減はなされているが、CO₂発生削減の観点からCO₂発生源となる炭材の使用量を減らす、又はゼロにしようとする取り組みは全くなされていなかった。

【0009】

また例えば、非特許文献1のように、マンガン鉱石の還元挙動に関して、炭素以外の一酸化炭素や水素など還元材を用いた基礎研究はあるが、金属マンガンまで還元してマンガン系合金を製造するプロセスにおいては、メタンCH₄を使う天然ガスを使用して還元するという提案のみに至っており、CO₂発生削減の観点で利用するという点に関して開示も示唆も無い。

40

【0010】

また、特許文献4の図4の説明では、予備還元ペレットとするために、フェロマンガン炉及びSi、Mn炉の余剰ガス（コークス由来）を用いているので、本発明のCO₂削減効果は出ない。特許文献4は、電力原単位を減らす効果はあると思われるものの、炭材を減らす効果はない。

【0011】

そこで、マンガン系合金の製造において、CO₂排出削減を積極的に行う技術開発が必要であることを本発明者らは見出した。

【0012】

50

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、マンガン系合金の製造において、CO₂排出削減を可能にするマンガン系合金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】

【0013】

上記課題の少なくとも一つを解決するための本発明の好ましい実施形態を以下に述べる。

【0014】

1. マンガン鉱石を加熱して水素還元させて還元マンガン鉱石を作製する工程（1）を含むことを特徴とするマンガン系合金の製造方法。

【0015】

2. 更に、前記還元マンガン鉱石を炭材とともに電気炉に投入して精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（2）を含むことを特徴とする1. 記載のマンガン系合金の製造方法。

10

【0016】

3. 更に、前記還元マンガン鉱石の一部又は全てを熔融酸化物電解で精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（3）を含むことを特徴とする1. 又は2. 記載のマンガン系合金の製造方法。

【0017】

4. 前記還元マンガン鉱石のマンガン酸化度が、1. 6以下であることを特徴とする1. ～3. のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【0018】

5. 前記還元マンガン鉱石のマンガン酸化度が、1. 1以下であることを特徴とする4. 記載のマンガン系合金の製造方法。

20

【0019】

6. 前記水素還元における還元材のガスにおける水素の占める割合が70モル%超である、1. ～5. のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【0020】

7. 前記スラグ中のMn量が、10%～29%である、2. ～6. のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【0021】

8. 前記加熱が、電気加熱を含むことを特徴とする1. ～7. のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

30

【0022】

9. 前記加熱が、水素燃焼による加熱を含むことを特徴とする1. ～8. のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【0023】

10. 前記工程（2）で副生する熔融スラグに、ケイ素を含有する合金鉄若しくは金属アルミニウムを含む還元材、又は、ケイ素を含有する合金鉄と金属アルミニウムとを含む還元材で、前記熔融スラグ中に含まれるマンガン酸化物の少なくとも一部を還元する工程（4）を含むことを特徴とする2. ～9. のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【0024】

40

11. 前記還元マンガン鉱石の一部又は全てを、ケイ素を含有する合金鉄若しくは金属アルミニウムを含む還元材、又はケイ素を含有する合金鉄と金属アルミニウムとを含む還元材で還元して精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（5）を含むことを特徴とする1. ～10. のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【0025】

12. 前記炭材の一部又は全てが、グリーンカーボンであることを特徴とする2. ～11. のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

【0026】

13. 前記工程（2）において、造滓剤を投入することを特徴とする2. ～12. のいずれかに記載のマンガン系合金の製造方法。

50

【0027】

14. マンガン鉱石を加熱して水素還元させる手段(1)を備えることを特徴とするマンガン系合金の製造装置。

【0028】

15. 更に、前記還元マンガン鉱石を炭材とともに電気炉に投入して精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う手段(2)を備えることを特徴とする14.記載のマンガン系合金の製造装置。

【0029】

16. 更に、前記還元マンガン鉱石の一部又は全てを熔融酸化物電解で精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う手段(3)を備えることを特徴とする14.又は15.記載のマンガン系合金の製造装置。

10

【0030】

17. 前記手段(2)で副生する熔融スラグに、ケイ素を含有する合金鉄若しくは金属アルミニウムを含む還元材、又は、ケイ素を含有する合金鉄と金属アルミニウムを含む還元材で、前記熔融スラグ中に含まれるマンガン酸化物の少なくとも一部を還元する手段(4)、を備えることを特徴とする14.～16.のいずれかに記載のマンガン系合金の製造装置。

【発明の効果】

【0031】

本発明の方法により、マンガン鉱石に含有するマンガニオンを水素還元することで、マンガン系合金の製造におけるCO₂排出量を大幅に削減できるという作用効果を奏する。また、本発明の製造装置によれば、マンガン系合金製造におけるCO₂排出量を大幅に削減できたり、CO₂排出量をほぼゼロとすることできたりするという作用効果を奏する。

20

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】各反応のギブスの自由エネルギーΔG(化学ポテンシャル)の温度依存性

【図2】鉱石(MnO₂)と単純化してマンガン系合金の製造における水素還元を導入した際のCO₂削減効果

【図3】マンガン鉱石を炭素還元する場合に、スラグ中のMn含有量をゼロ%になるまで還元してMn収率を上げたマンガン系合金を製造しないことを説明する図

30

【図4】50%Mn含有のマンガン鉱石から前記Mn含有量の40%を金属マンガン(マンガン系合金)として製造し、30%Mn含有スラグ(スラグ中Mn30%)を排出するという仮定でCO₂削減効果を算出した結果

【図5】50%Mn含有のマンガン鉱石から前記Mn含有量の40%を金属マンガン(マンガン系合金)として製造し、30%Mn含有スラグ(スラグ中Mn30%)を排出するという仮定でCO₂削減効果を算出した結果(それぞれ、1つの反応式にまとめた場合)

【図6】CO₂削減効果に及ぼすマンガン鉱石のMn品位とスラグ中Mn量の影響

【図7】CO₂削減効果に及ぼすマンガン系合金生産量とスラグ中Mn量の影響

【図8】CO₂削減効果に及ぼす水素還元によるマンガン鉱石還元度合い(還元Mn鉱石のMn酸化度)の影響

40

【図9】従来のマンガン系合金製造装置の構成フロー

【図10】本発明のマンガン系合金製造装置の構成フロー

【図11】マンガン鉱石の熱重量変化による水素還元の確認

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。また、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温(20～25℃)／相対湿度40～50%RHの条件で測定する。なお、本明細書中に記載の「%」は、特定の場合(例えば、「

50

モル% (体積%)」を除き、全て、質量% (重量%) である。

【0034】

本発明の実施形態においては、マンガン鉱石を加熱して水素還元させて還元マンガン鉱石を作製する工程(1)を含むことを特徴とするCO₂排出削減マンガン系合金の製造方法が提供される。

【0035】

マンガン系合金の原料、例えば、マンガン鉱石は、通常、4価のマンガン(MnO₂相当)である。コークス等の炭材を還元材としてマンガン鉱石とともに電炉に投入して4価のマンガン(鉱石)からゼロ価の金属マンガン(マンガン系合金)まで還元すると還元反応が理論的に効率よく起こったとしても相当量の二酸化炭素を排出することになる。

【0036】

ここで、発明者らは、熱力学的な観点からマンガン鉱石の還元を見て、4価のマンガン(MnO₂相当)から2価のマンガン(MnOに相当)に還元できる還元材は、炭素C、一酸化炭素CO、水素H₂、等であると判断した(図1)。2価のマンガン(MnOに相当)からゼロ価のマンガン(金属Mn)に還元できるのは、炭素Cのみである(図1)。炭素Cでも金属マンガンに還元できるは、1450℃以上の条件となる。

【0037】

続いて、マンガン鉱石をMnO₂と単純化してマンガン系合金を製造する過程で、マンガン鉱石を水素還元する際のCO₂削減効果を考える(図2)。4価のマンガン(MnO₂相当)から2価のマンガン(MnOに相当)の還元を、CO₂を発生させない還元材、例えば、水素を使用したとしても、2価のマンガン(MnOに相当)からゼロ価のマンガン(金属Mn)に還元できるのは上述のとおり炭素Cのみであるので、マンガンMn1モルの金属Mnを製造するには炭素C1モルが必要となり、CO₂削減効果はゼロである。

【0038】

このように、マンガン鉱石を水素還元してもCO₂削減効果はそもそもゼロと考えられ、さらに新たな装置や設備が必要になったりする可能性がある等のデメリットも想定されるため、当業者は予備還元の水素を使用しようとする思想には至らない。

【0039】

これに対し、本発明者らは、マンガン鉱石から排出するスラグ中のMn含有量を例えば30%前後となるように設定してマンガン系合金(特にフェロマンガン)を製造するようにすればマンガン鉱石を予め水素還元することによるCO₂削減効果が出て来ることを見出した。このようにして、水素でマンガン4価未満に水素還元することで積極的なCO₂排出削減を行うことができるとの発想に想到し、本発明に至った。なお、スラグ中のMnの存在形態は、Mn²⁺イオンで固溶しているものとして、および／または、MnO酸化物として、分散していると考えられる。なお、存在形態は、電子顕微鏡で観察することができる。

【0040】

好ましい実施形態では、還元マンガン鉱石を炭素還元する場合に、スラグ中のMn含有量をゼロ%になるまで還元しないように設定する。その理由は以下のとおりである。すなわち、マンガン鉱石にはスラグ成分(シリカSiO₂、ケイ酸塩)を含んでいる、即ち、MnO-SiO₂共存下なので、図3の反応式(1)と反応式(2)が起こるので、式(1)×2-式(2)とした反応式(3)の平衡式から式(4)の関係が導かれる。式(4)は、[MnO]濃度を下げる、即ち、Mn収率を上げるには、[Si]濃度を上げるということになる。そうすると、スラグ中Mnとマンガン系合金中Si(FMn中Si)のグラフのような関係になり、スラグ中のMn量を下げてMn収率を上げ過ぎると得られるマンガン系合金中のSi含有量が多くなるということになる。よって、マンガン系合金中のSi含有量を多くし過ぎないようにマンガン鉱石からマンガン系合金を製造するには、スラグ中のMn量を例えば30%前後までとなるように設定することがよい。

【0041】

このような工夫を行うことによって、マンガン鉱石を予め水素還元するとCO₂削減効

10

20

30

40

50

果が現れることを本発明者らは見出した（図4、図5）。図4では、一例として、（Mn品位が）50%Mn含有のマンガン鉱石から前記Mn含有量の40%を金属マンガン（マンガン系合金）として製造し、30%Mn含有スラグ（スラグ中Mn30%）を排出するという仮定（モデル）でCO₂削減効果を算出したものである。まず、マンガン鉱石に含有するマンガン（50%）は、全てMnOまで還元される。現行電炉によるコークス（炭素）還元法によれば、その還元材として炭素C（コークス）と一酸化炭素COとが0.3：0.4の比率で使用されることになる。ここで、一酸化炭素COは、MnOから金属マンガン（マンガン系合金）を50%製造するのに必要な炭素Cが反応して生成した一酸化炭素COが使用される。よって、1モルのMnO₂に対して0.7モルのCO₂が生成することになる。

10

【0042】

これに対し、好ましくはMnOまでの還元のために、水素還元を利用すると、マンガン鉱石に含有するマンガン（50%）は、その際にCO₂を発生することはない。換言すれば、MnO₂からMnOまでの還元のために水素還元を利用すると、マンガン鉱石に含有するマンガンは全てMnOにまで還元されるが、その際にはCO₂は発生しない。水素還元されたマンガン鉱石中のマンガンの内、その40%が金属マンガン（マンガン系合金）にコークス（炭素）還元され、ここで前記炭素量に見合った一酸化炭素COが発生する。発生した一酸化炭素COは、燃焼させて（酸素O₂と反応させて）二酸化炭素CO₂として排出される。よって、1モルのMnO₂に対して0.4モルのCO₂が生成することになる。

20

【0043】

したがって、上記のモデルであれば、現行電炉内反応で発生するCO₂量に対して、MnOまで水素還元すると43%CO₂削減効果が得られることになる。尚、図5は、それぞれ、1つの反応式で表して表現したものである。

【0044】

つまり、CO₂削減効果が得られるメカニズムは、図3で説明したように、マンガン鉱石中に含まれる全てのマンガンを金属マンガンまで還元してマンガン系合金を敢えて製造しないようにしており、マンガン鉱石中のマンガン全てを4価未満のマンガんに水素還元する、2価のマンガン（マンガン酸化度1.0）に水素還元する、あるいは、2価近くまで水素還元して還元マンガン鉱石とした後、その一部または全部を金属マンガんに還元してマンガン系合金を製造することにより実現することができる。

30

【0045】

したがって、マンガン鉱石を加熱して水素還元させた還元マンガン鉱石にする工程（1）を含むことによって、ひいては、従来のマンガン系合金製造方法で発生する二酸化炭素CO₂に比べてCO₂排出削減できるマンガン系合金の製造方法とすることができる。

【0046】

本発明の実施形態によれば、マンガン鉱石を加熱して水素還元させた還元マンガン鉱石にする工程（1）と、前記還元マンガン鉱石を炭材とともに電気炉に投入して精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（2）とを組み合わせる。尚、前記工程（1）と前記工程（2）は、同じ反应用容器内であってもそれぞれが分離された別々の反応容器で行ってもよい。分離された別々の反応容器間は接続されていても直接接続されていなくてもよい。

40

【0047】

また、前記工程（2）で発生するのは、基本的には一酸化炭素COであるので（図10では、最終排出形態として二酸化炭素CO₂を表記しており、一酸化炭素COの酸化（燃焼）の記載を省略している）、ここで発生する一酸化炭素COを前記工程（1）における還元の水素とともに利用してもよい。

【0048】

本発明におけるCO₂削減効果は、上述のCO₂削減メカニズムによるため、図6に示したような関係になる。なお、この図6は、図4に記載の反応式を、所望の鉱石中のMn

50

品位と、所望のスラグ中のMn量となるように変形させていって、それに対応する削減効果のパーセンテージをプロットすることによって導き出したものである。即ち、マンガン鉱石のMn品位（Mn含有量）に関して言えば、Mn品位が低い方が、CO₂削減効果が高くなる、言い換えれば、Mn品位が高くなるとCO₂削減効果が低くなる傾向にある。また、スラグ中に残るMn量に対しては、スラグ中のMn量が多いほどCO₂削減効果が高くなる。言い換えれば、スラグ中のMn量が少なくなるとCO₂削減効果が低くなる傾向にある。マンガン鉱石を加熱して水素還元させた還元マンガン鉱石にする工程（1）を有することによって、CO₂削減効果を発揮することができるが、上記のとおり、マンガン鉱石のMn品位とスラグ中Mn量によってCO₂削減効果が異なってくる。総じて言えば、マンガン鉱石から効率よく多くのマンガン系合金を製造すればするほど、CO₂削減効果が低くなることになる。よって、ある程度の生産性を確保してCO₂削減効果を得るという観点から、好ましくは、例えば、マンガン鉱石のMn品位が40～60%となるように設定する。この範囲であれば、CO₂削減効果が20～70%程度得られることになる。ある実施形態によれば、マンガン鉱石のMn品位が20%以上、25%以上、31%以上、32%以上、35%以上、38%以上、40%以上、45%以上、あるいは、46%以上である。ある実施形態によれば、マンガン鉱石のMn品位が、80%以下、68%以下、60%以下、55%以下、54%以下、50%以下、49%以下、あるいは、48%以下である。

10

【0049】

また、ある実施形態によれば、スラグ中Mn量が、0.1%以上、1%以上、5%以上、10%以上、20%以上、25%以上、あるいは、26%以上である。ある実施形態によれば、スラグ中Mn量が、35%以下、31%以下、30%以下、あるいは、29%以下である。

20

【0050】

図7は、CO₂削減効果に対する、マンガン系合金生産量（マンガン鉱石からマンガン系合金（フェロマンガン）を製造する割合、Mn/Mn鉱石-%）の影響を示している。この図7は、図4に記載の反応式を、所望スラグ中のMn量と、所望のマンガン生産量（マンガン生産比率）となるように変形させていって、それに対応する削減効果のパーセンテージをプロットすることによって導き出したものである。図7からも図6と同様の傾向があることが読み取れる。好ましい実施形態によれば、マンガン系合金生産量は、5～50%、5～40%、あるいは、10～30%である。

30

【0051】

ここで、マンガン酸化度（Mn酸化度）について説明する。組成式MnO_xで表わした際にxの値がマンガン酸化度であり、例えば、マンガン酸化度x=2はMnO₂であり、マンガン酸化度x=1はMnOとなる。よって、マンガン鉱石や還元マンガン鉱石のマンガン酸化度は、全マンガン量の値（Mn%、JIS M8232 2005年 マンガン鉱石-マンガン定量方法）と、マンガン酸化物の有効酸素の値（MnO₂%、JIS M8233 1995年 マンガン鉱石-活性酸素定量方法）からMnO_xのxを求めて、マンガン酸化度とする。

【0052】

40

図8は、CO₂削減効果に対する、マンガン鉱石の水素還元による還元度合い、即ち、還元マンガン鉱石のマンガン酸化度の影響を示している。この図8は、図4に記載の反応式を、所望酸化度と、所望Mn品位と、所望スラグ中のMn量となるように変形させていって、それに対応する削減効果のパーセンテージをプロットすることによって導き出したものである。還元マンガン鉱石におけるマンガン酸化度は2未満とすることが前提であるが、図8に示されるとおり、マンガン酸化度が大きくなるほどCO₂削減効果が小さくなる。言い換えれば、該マンガン酸化度が小さくなって1.0に近づくほどCO₂削減効果が大きくなる。マンガン系合金の生産性を確保してより有効なCO₂削減効果を得るためには、工程（1）において、マンガン酸化度を1.6以下にした還元マンガン鉱石にするのが好ましく、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1.2以下、より更に好まし

50

くは1.1以下にした還元マンガニ鉱石にする。尚、水素還元する対象のマンガニ鉱石のマンガニ酸化度が既に2.0未満である場合には、還元マンガニ鉱石のマンガニ酸化度は、原料のマンガニ鉱石のマンガニ酸化度未満にする。好ましい実施形態によれば、マンガニ鉱石のマンガニ酸化度を100%としたときに、マンガニ酸化度が80%以下、75%以下、あるいは、70%以下になるようにマンガニ鉱石を還元する。また、原料のマンガニ鉱石のマンガニ酸化度によらず、還元マンガニ鉱石のマンガニ酸化度を1.6以下、1.5以下、1.2以下、1.15以下、あるいは1.1以下にするのが好ましい。

【0053】

マンガニ鉱石の水素還元に関し、水素を含有する条件であれば、CO₂削減効果が得られる範囲内でCO₂発生源となる還元材、例えば、COや炭材を含んでいても構わない。

10

【0054】

還元材は、ガス（気体）の形態と、固体の形態とに分けることができる。

【0055】

好ましい実施形態によれば、還元材のガスにおける水素の占める割合が50モル%以上であり、更に好ましくは70モル%以上であり、更により好ましくは70モル%超であり、更により好ましくは90モル%以上であり、更により好ましくは95モル%以上であり、更により好ましくは99モル%以上であり、更により好ましくは100モル%である。還元材のガスにおけるCOの占める割合が、30モル%以下、30モル%未満、10モル%以下、5モル%以下、1モル%以下、あるいは、0モル%である。

【0056】

20

好ましい実施形態によれば、マンガニ鉱石に対する、固体還元材（CO₂発生源となる還元材（例えば、炭材（コークス））の量（割合）が、20重量%以下、10重量%以下、8重量%以下、不純物レベル、あるいは、0重量%である。好ましい実施形態によれば、不純物レベルとはCO₂発生源となる還元材の量が1000重量ppm以下である。以上のとおり、好ましい実施形態によれば、還元材は、COや炭材を含まない。

【0057】

また、水素還元における還元材以外のガスとして、窒素、水蒸気、CO₂、アルゴン、ヘリウム、酸素、窒素酸化物、等が含まれていても構わない。水素還元における水素の含有量は、マンガニ鉱石を目的の酸化度に還元できるものであれば十分であるが、マンガニ鉱石の処理量に対応する水素含有ガスの供給量を考慮すると、例えば、全てのガス（つまり、還元材のガスおよび還元材以外のガス）中で、1モル%以上、2モル%以上、3モル%以上、あるいは、4モル%以上である。より効率よく還元するという観点から、4モル%超に設定してもよい。好ましい実施形態によれば、10モル%以下、9モル%以下、8モル%以下、7モル%以下、6モル%以下、5モル%以下、4モル%以下、3モル%以下、あるいは、2モル%以下である。

30

【0058】

後述もするが、好ましい実施形態によれば、水素還元における温度は、600℃以上、800℃以上、あるいは、900℃以上である。また、好ましい実施形態によれば、水素還元における温度は、1200℃以下、1100℃以下、あるいは、1000℃以下である。好ましい実施形態によれば、水素還元の時間は、0.5時間以上、1.0時間以上、あるいは、2.0時間以上である。好ましい実施形態によれば、水素還元の時間は、10時間以下、5時間以下、あるいは、3時間以下である。

40

【0059】

好ましい実施形態によれば、マンガニ鉱石量に対する前記水素含有ガスの導入量は、目安としては、所望のマンガニ酸化度に還元するのに必要な水素量に対して1.0倍～3.1倍、1.05倍～1.9倍、あるいは、1.1倍～1.4倍である。

【0060】

ある実施形態によれば、還元マンガニ鉱石のマンガニ酸化度が、1.0～1.5であり、マンガニ鉱石のMn品位が、40～60%であり、かつ、スラグ中のMn量が20～31%である。ある実施形態によれば、還元マンガニ鉱石のマンガニ酸化度が、1.0～1

50

・ 2 であり、マンガン鉱石の Mn 品位が、40～55%であり、かつ、スラグ中の Mn 量が 25～31%である。ある実施形態によれば、還元マンガン鉱石のマンガン酸化度が、1.0～1.15であり、マンガン鉱石の Mn 品位が、45～54%であり、かつ、スラグ中の Mn 量が 25～30%である。ある実施形態によれば、還元マンガン鉱石のマンガン酸化度が、1.0～1.1であり、マンガン鉱石の Mn 品位が、46～54%であり、かつ、スラグ中の Mn 量が 26～29%である。

【0061】

好ましい実施形態によれば、図 4 で示される現行電炉内反応で発生する CO₂ 量に対して、MnO まで水素還元した場合、好ましくは 10%以上、より好ましくは 20%以上、さらに好ましくは 30%以上の CO₂ 削減効果が得られる。

10

【0062】

好ましい実施形態によれば、前記工程（1）で作製した還元マンガン鉱石は、炭材とともに電気炉に投入して精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（2）を経て、マンガン系合金を製造する。前記電気炉は、従来のサブマージドアーク炉又はそれと同等の電気炉でよく、主に電力によって炉内を加熱し、主に炭材によって還元マンガン鉱石から金属マンガン（マンガン系合金）への還元を使用される。電気炉内で精錬が進行すれば、熔融スラグと熔融マンガン系合金が形成され、それらの比重差で熔融マンガン系合金は炉底に熔融スラグはその上に配置されるために、タップのタイミングやタップ口の高さの違い等によって、電気炉内からスラグとメタルが分離されて排出される。このように炭材を使用して製造されるマンガン系合金は、炭素を含有するフェロマンガンが得られ、用途に合わせてその後脱炭する場合がある。当該実施形態を図 10 の上段のフローで略式的に示している。

20

【0063】

好ましい実施形態によれば、前記工程（1）で作製した還元マンガン鉱石の一部又は全てを熔融酸化物電解で精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（3）を設けてもよい。前記熔融酸化物電解は、還元マンガン鉱石を熔融させ、その熔融体に陽極と陰極の 2 つの電極を接するようにして 2 価マンガンからゼロ価マンガン（金属マンガン）に還元できる電圧を印加して熔融状態の金属マンガン（マンガン系合金）を電解製造する方法である。ここで、還元マンガン鉱石を熔融する熱源も電力加熱とすることができ、前記電極間に流れる電流から生じるジュール熱を利用する、或いは、別途熱源を用意することもできる。このように炭材を使用しないで製造されるマンガン系合金は、炭素を殆ど含有しないフェロマンガンや金属マンガンが得られる。当該実施形態を図 10 の中段のフローで略式的に示している。

30

【0064】

前記工程（1）における加熱は、マンガン鉱石を水素還元できる温度まで加熱できればよく、どのような加熱方法でも良いが、二酸化炭素 CO₂ 排出量を少なくできる加熱方法がより好ましい。例えば、前記工程（1）における加熱が電気加熱である方が二酸化炭素 CO₂ 排出量を少なくできるという視点から好ましい。また、前記工程（1）における加熱が水素燃焼による加熱である方が二酸化炭素 CO₂ 排出量を少なくできるという視点と水素供給と同時にできるという視点から好ましい。

40

【0065】

更に、前記工程（2）で副生する熔融スラグに、ケイ素を含有する合金鉄若しくは金属アルミニウムを含む還元材、又はケイ素を含有する合金鉄と金属アルミニウムを含む還元材の両方で、前記熔融スラグ中に含まれるマンガン酸化物の少なくとも一部を還元してマンガン系合金鉄を製造する工程（4）を含むようにすると、スラグ中に残存するマンガンを回収できるので、より生産性が良くなる。このように炭材を使用しないで Mn 含有スラグから製造されるマンガン系合金は、炭素を殆ど含有しないフェロマンガンや金属マンガンが得られる。当該実施形態を図 10 の下段のフローで略式的に示している。

【0066】

前記工程（2）における炭材は、従来のコークスを使用しても良いが、その一部又は全

50

てをグリーンカーボンすることでより二酸化炭素 CO_2 削減効果が向上する。前記グリーンカーボンには、バイオカーボン（木炭、竹炭、等の生物由来炭材）、廃プラ利用コークス、再生可能エネルギーで合成した水素と二酸化炭素から得られる燃料由来の炭材、再生可能エネルギーを利用して合成したグリーンコークス等である。

【0067】

また、前記工程（2）における炭材は、その一部又は全てを前記工程（1）で作製した還元マンガニ鉱石と一緒に造粒して炭材内装ペレットとして電気炉に投入してもよい。前記のような炭材内装ペレットとすることで、電気炉内の還元反応やガス抜けがより良好になり安定操業しやすく炭材原単位がよくなる場合がある。

【0068】

また、前記工程（1）で発生するダストと炭材と一緒に造粒して炭材内装ペレットとして電気炉内に投入してもよい。更に、マンガニ系合金の製品破砕屑や原料マンガニ鉱石の落鉱粉を前記炭材内装ペレットに含ませてもよい。

【0069】

上述の炭材内装ペレットは、グリーンカーボンを用いるときにはより効果的であり、炭材内装ペレットに使用する炭材はグリーンカーボンである方がグリーンカーボンをより効率的に還元剤として作用させることができる。

【0070】

炭材内装ペレットとする造粒方法は、通常の方法を採用できる、例えば、ペレット法、ブリケット法、押し成形法、等が挙げられる。

【0071】

前記工程（2）において、電気炉内に造滓剤（スラグ調整剤）を投入することができる。造滓剤は、スラグの粘度・酸素ポテンシャル・塩基度等の性質を制御できるものであるが、例えば、石灰、消石灰、 Na_2CO_3 、 CaCl_2 、 MgCO_2 、等である。

【0072】

前記工程（1）で作製した還元マンガニ鉱石の一部又は全てをケイ素を含有する合金鉄若しくは金属アルミニウムを含む還元材、又はケイ素を含有する合金鉄と金属アルミニウムを含む還元材の両方で還元して精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う工程（5）でマンガニ系合金鉄を製造することもできる。このように炭材を使用しないで Mn 含有スラグから製造されるマンガニ系合金は、炭素を殆ど含有しないフェロマンガニや金属マンガニが得られる。

【0073】

以上のようなマンガニ系合金を製造する方法を達成するマンガニ系合金の製造装置としては、マンガニ鉱石を加熱して水素還元させて還元マンガニ鉱石にする手段（1）、及び、前記還元マンガニ鉱石を炭材とともに電気炉に投入して精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う手段（2）、を備えることになる。

【0074】

更に、前記工程（1）で生成した還元マンガニ鉱石の一部又は全てを熔融酸化物電解で精錬を行い、次いでスラグ・メタル分離を行う手段（3）を備えるマンガニ系合金の製造装置とするのがより好ましい。

【0075】

更に、前記手段（2）で副生する熔融スラグに、ケイ素を含有する合金鉄若しくは金属アルミニウムを含む還元材、又はケイ素を含有する合金鉄と金属アルミニウムを含む還元材の両方で、前記熔融スラグ中に含まれるマンガニ酸化物の少なくとも一部を還元してマンガニ系合金鉄を製造する手段（4）を備えるマンガニ系合金の製造装置とするのがより好ましい。

【実施例】

【0076】

以下に、ガボン産マンガニ鉱石（コミログ社）（マンガニ品位 52%）、南アフリカ産マンガニ鉱石（アソマン社）（マンガニ品位 47%）等のマンガニ鉱石を加熱して水

10

20

30

40

50

素還元させて還元マンガニ鉱石を作製する例を示す。流動床炉、シャフト炉、ロータリーキルン炉、等の加熱でき、水素還元できる工業的な炉を応用するものであるが、実験的には管状炉で加熱して水素含有ガスを供給してマンガニ鉱石を還元し、還元マンガニ鉱石とする。一例として、ガボン産マンガニ鉱石（ MnO_2 を含む）をアルミナポートに入れて管状炉に装入し、4モル%水素／窒素ガスを流しながら900℃で1時間加熱して還元マンガニ鉱石とする。得られる還元マンガニ鉱石のマンガニ酸化度を上述の測定方法（JIS M8232、JIS M8233）に基づいて測定し算出すると、マンガニ酸化度1.0となる。南アフリカ産マンガニ鉱石（アソマン社）を用いても同様の結果になる。

【0077】

また、4モル%水素／窒素混合ガスを流しながら前記マンガニ鉱石の熱質量分析を行うと、図11のようにマンガニが還元されることによる質量減が確認できる。約800℃以上に加熱すれば、水素還元できることが分かる。水素還元の温度を上げればマンガニ鉱石を還元し易くなって、例えば、マンガニ鉱石の還元処理時間が短くなるが水素還元の温度が高すぎると還元マンガニ鉱石が互にくっついて（焼結や融着固化）固まってしまうので取扱難くなる場合がある。前記のことから、水素還元の温度は1200℃以下が好ましく、より好ましいのは1100℃以下である。

【0078】

水素還元の水素濃度は、上記のように4モル%で十分であるが、更に4モル%超としてより効率よく還元してもよい。反対に1モル%程度の水素濃度でも十分還元できるが、マンガニ鉱石の処理量に対応する水素含有ガスの供給量を考慮すると1モル%以上が好ましい。

【0079】

より工業的な水素還元の実験例としては、外熱式ロータリーキルンを用いたマンガニ鉱石の水素還元の実験がある。4モル%水素／窒素の混合ガスを導入して前記マンガニ鉱石を前記試験キルンで加熱して水素還元することで、還元マンガニ鉱石が得られる。例えば、900℃で1時間処理してマンガニ酸化度1.1の還元マンガニ鉱石が得られる。前記マンガニ鉱石量に対して前記水素含有ガスの導入量、加熱温度と加熱時間を調整することで、還元マンガニ鉱石のマンガニ酸化度を可変できる。還元マンガニ鉱石のマンガニ酸化度が大きいほど水素還元処理が短時間であったり水素使用量が少なくてよかったりするが、 CO_2 削減効果が小さくなる。反対に、還元マンガニ鉱石のマンガニ酸化度が小さくなって1.0又は1.0に近づけるほど CO_2 削減効果が大きくなる。

【0080】

なお、本実施例において、スラグ中のMn量が20～33%でありうる。また、マンガニ系合金生産量は、10～40%でありうる。

【0081】

次に、還元マンガニ鉱石を炭材で還元してマンガニ系合金を作製する実験を説明する。工業的には、サブマージドアーク炉又はそれと同等の機能を有する電気炉を用いて還元マンガニ鉱石を炭材で還元することになるが、ここでは、以下の実験を説明する。

【0082】

上記の還元マンガニ鉱石と炭材としてコークスを100kVAジロー炉（単相アーク炉）にて精錬し、タップしてマンガニ系合金（フェロマンガニ）の溶湯とスラグを分離して取り出すことで、マンガニ系合金が得られる。前記ジロー炉は解放炉なので発生する一酸化炭素CO（二酸化炭素 CO_2 ）量は計測できないが、還元マンガニ鉱石から炭材で還元してマンガニ系合金を作製できること、および、原料とする還元マンガニ鉱石の酸素含有量（マンガニ酸化度）が小さいので炭材量が少なくて済むことから CO_2 削減効果を確認できる。得られるマンガニ系合金（フェロマンガニ）は、JIS G 2301を満足するものである。

【0083】

また、還元マンガニ鉱石と炭材とするコークスを混合して耐火物容器に入れ、縦型管状炉で不活性キャリアーガス（窒素 N_2 やアルゴンAr）を流通しながら1450℃以上に

10

20

30

40

50

電気加熱して、発生してくる一酸化炭素CO濃度を測定することで、還元マンガニ鉱石とコークスの反応によるCO₂発生量が分かる。一方、通常のマンガニ鉱石とコークスを前記と同じ条件で反応させて、発生するCO₂量と比較する。これらによって、本発明のCO₂削減効果が実験的に明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明によれば、マンガニ系合金の製造におけるCO₂削減効果を可能に出来るものであり、地球温暖化抑制に貢献でき、カーボンニュートラルやCO₂ゼロエミッションという要求に応えるものである。

10

20

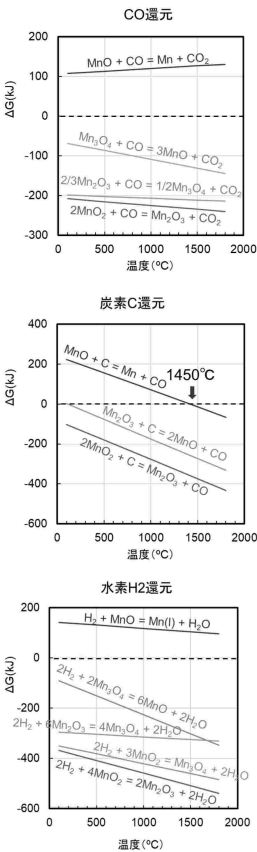
30

40

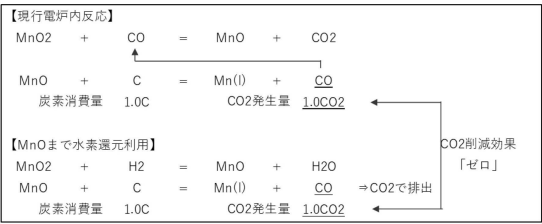
50

【図面】

【図 1】



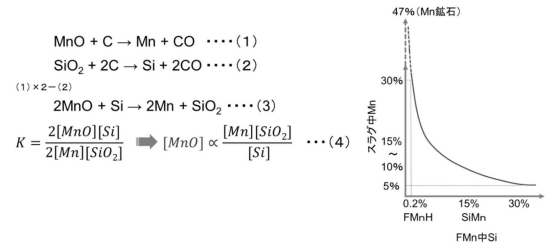
【図 2】



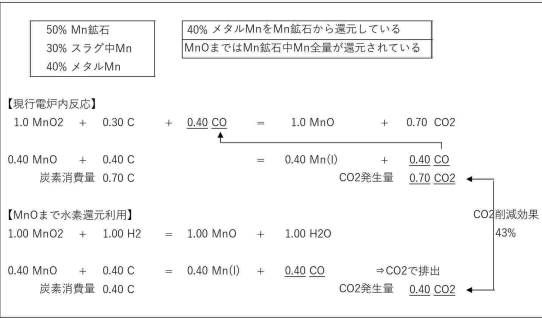
10

20

【図 3】



【図 4】

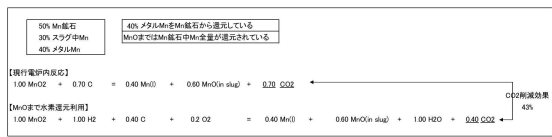


30

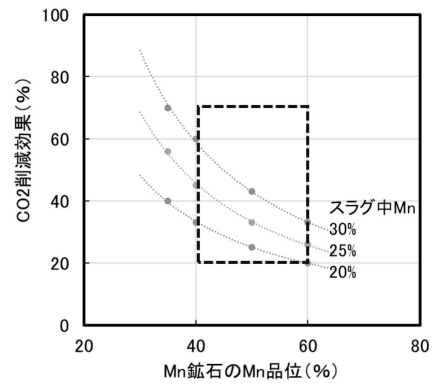
40

50

【図 5】

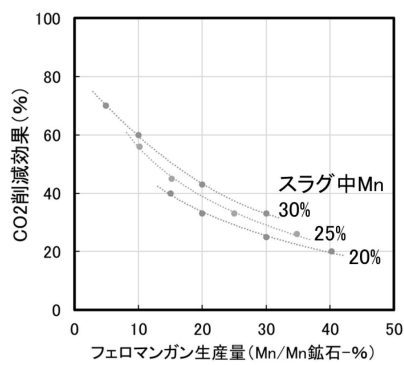


【図 6】

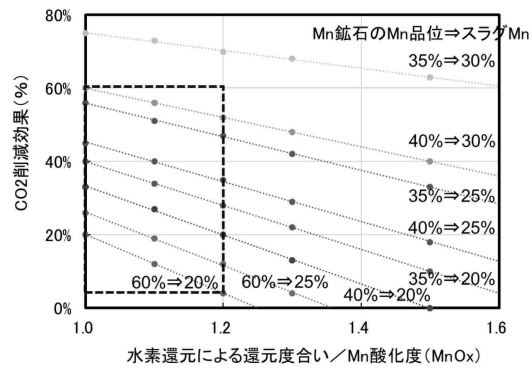


10

【図 7】



【図 8】



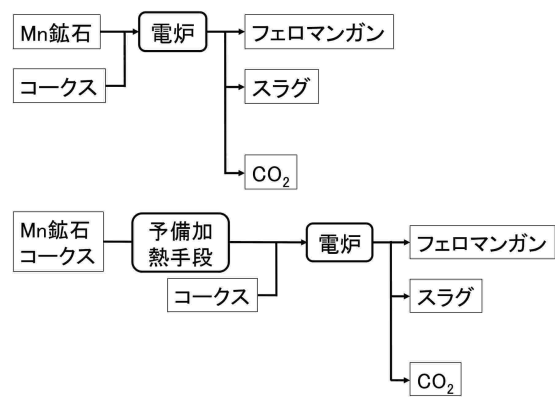
20

30

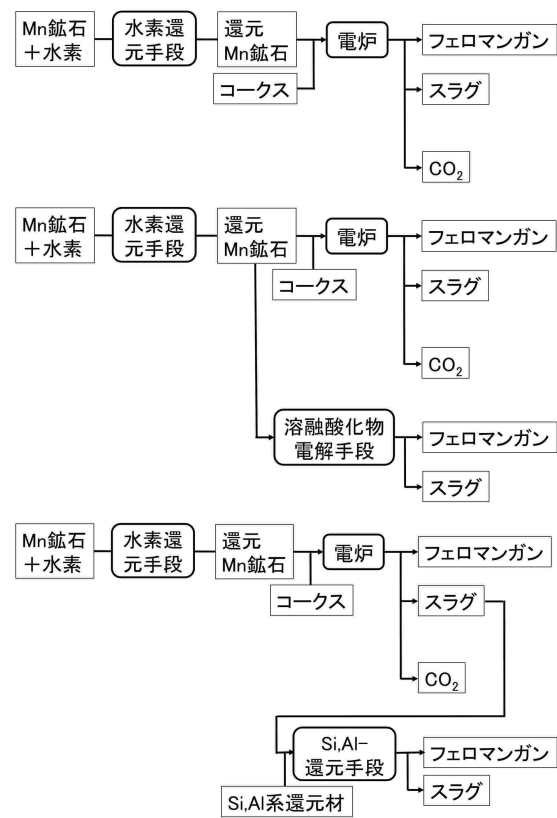
40

50

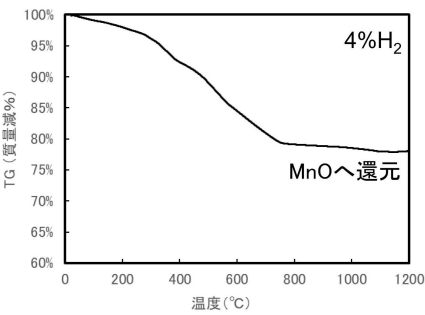
【図 9】



【図 10】



【図 11】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 6 1 0 7 9 (J P , A)
特開昭 5 9 - 2 2 2 5 5 2 (J P , A)
特開昭 4 8 - 0 7 2 0 1 7 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 0 6 7 4 4 (J P , A)
特開昭 5 1 - 1 4 3 5 1 4 (J P , A)
NGOY, Didier et al., Pre-reduction Behaviour of Manganese Ores in H₂ and CO Containing Gases, ISIJ International, 2020年11月15日, Vol. 60, No. 11, p.2325-2331, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-120>, Online ISSN: 1347-5460, Print ISSN: 0915-1559
寺山清志 他, マンガン鉱石の予備還元過程における熱分析, 熱測定, 1991年07月30日, 第18巻第3号, 第164-169頁, <https://doi.org/10.11311/jscta1974.18.164>, Online ISSN: 1884-1899, Print ISSN: 0386-2615,
EL-GAWAD, Hala H. Abd et al., Reduction of Low Grade Egyptian Manganese Ore via Hydrogen at 800°C-950°C, Open Access Library Journal, 2014年07月, Volume 1, e427, p.1-11, <http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1100427>, Online ISSN: 2333-9721
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)