

(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  
2025年5月8日(08.05.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/094465 A1

- (51) 国際特許分類:  
C22B 47/00 (2006.01) C22B 5/12 (2006.01)  
C21C 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/028623
- (22) 国際出願日: 2024年8月9日(09.08.2024)
- (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 2023-188181 2023年11月2日(02.11.2023) JP  
特願 2024-025167 2024年2月22日(22.02.2024) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 (JP).
- (72) 発明者: 吉田 裕典 (YOSHIDA Hironori); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 (JP). 中井 由枝 (NAKAI Yoshie); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人銀座マロニエ特許事務所 (GINZA MARONIE P.C.); 〒1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号木挽館銀座ビル (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MANGANESE CARBIDE AND METHOD FOR PRODUCING MANGANESE-CONTAINING STEEL

(54) 発明の名称: マンガン炭化物の製造方法およびマンガン含有鋼の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a manganese carbide with which it is possible to reduce the discharge amount of CO<sub>2</sub>. The present invention is a method in which manganese ore is heated to a treatment temperature corresponding to an unmelted state and brought into contact with a mixed gas of a hydrogen gas and a hydrocarbon gas under atmospheric pressure to perform a reduction treatment on the manganese ore. It is preferable that the partial pressure of the hydrocarbon gas in the mixed gas is 10.0 kPa or higher, the number of hydrogen atoms in the mixed gas is at least 12 times the number of carbon atoms, and the treatment temperature is within the range from equal to or higher than 800°C to less than the melting temperature T<sub>m</sub>. It is preferable to adjust the grain diameter of the manganese ore to 3-100 mm, to treat the manganese ore in a rotary kiln, and to supply the hydrocarbon gas from a position where the temperature inside the rotary kiln is 700°C or higher. The present invention is also a method for producing manganese-containing steel, the method including a step for adding the obtained manganese carbide to molten steel.

(57) 要約: CO<sub>2</sub>排出量を低減することが可能なマンガン炭化物の製造方法を提案する。マンガン鉱石を未熔融状態の処理温度に加熱し、大気圧下で水素ガスと炭化水素ガスとの混合ガスに接触させて、前記マンガン鉱石の還元処理を行う方法である。前記混合ガス中の炭化水素ガスの分圧を10.0 kPa以上とし、かつ、前記混合ガス中の水素原子の数を炭素原子の数の12倍以上とすること、前記処理温度を800°C以上融解温度T<sub>m</sub>未満の範囲とすることが好ましい。マンガン鉱石の粒径を3 mm以上100 mm以下に調整すること、ロータリーキルンで処理すること、ロータリーキルン内部の温度が700°C以上である位置から前記炭化水素ガスを供給することなどが好ましい。得られたマンガン炭化物を溶鋼に添加する工程を含むマンガン含有鋼の製造方法である。

WO 2025/094465 A1

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)）

## 明 細 書

発明の名称：

マンガン炭化物の製造方法およびマンガン含有鋼の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、マンガン鉱石を還元・炭化処理し、マンガン炭化物を製造する方法に関し、製造されたマンガン炭化物を用いたマンガン含有鋼の製造方法に関する。

[0002] [定義]

本明細書中において、「Mn」、「MnO<sub>2</sub>」などアルファベットで記した場合はその化学式の物質を表し、「マンガン」とカタカナで記した場合は、形態を問わずその物質に含まれるマンガンを表す。

[0003] また、この明細書中で体積の単位「L」は、10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>を表し、気体の体積の単位の前に付す記号「N」は、気体の標準状態を表す。標準状態とは、温度が0℃であり、雰囲気圧力が1 atmである。また、圧力の単位1 atmは、1.01325×10<sup>5</sup> Paである。そして、物質中のT. Mn（全Mn）は、形態を問わずその物質に含まれるマンガンの含有率の総量を示す。

### 背景技術

[0004] 鋼中に含有されるマンガンは、鋼の靱性や耐摩耗性を向上するため、製鋼工程において溶鋼中に添加されている。製鋼工程で添加されるマンガン含有物質としては、金属マンガンやフェロマンガン、シリコンマンガン等がある。フェロマンガンについては、一般的に、溶解炉内にマンガン鉱石と鉄鉱石と還元材とを装入し、マンガン鉱石および鉄鉱石を溶融還元することで製造される。このような方法では高温の溶融物を取り扱うため、溶融物を収容し搬送するための搬送容器や、溶融物を冷却し凝固するための鑄造装置が必要である。そのため、装置の大型化やフェロマンガン製品のハンドリング性の悪化が懸念される。また、還元処理における溶融物の飛散や溶解炉内への残留による製品歩留の低下が懸念される。

[0005] マンガン鉱石を固体のまま還元する手法については、たとえば、特許文献1ないし特許文献4に示すように、固体の炭素含有物質の代わりに還元性ガスを用いて加熱処理を行う方法が提案されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭50-070202号公報  
特許文献2：特開昭56-072150号公報  
特許文献3：特開平08-253308号公報  
特許文献4：特開2023-140706号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記各従来技術には以下のような解決しなければならない課題がある。

すなわち、特許文献1や2に開示の方法では、マンガン鉱石に含有される、酸化度の高いマンガン酸化物（ $MnO_2$ や $Mn_2O_3$ など）を部分的に還元して、酸化度の低いマンガン酸化物（ $MnO$ ）が得られるのみである。マンガン合金製品を得るためには、還元後の生成物をさらに溶融還元することが必要である。

[0008] 一方、マンガン鉱石の溶融還元処理において、還元材としてはコークス等の固体の炭素含有物質が使用されるため、前記処理においては多量の $CO_2$ が排出される。昨今の地球環境保全に向けた温室効果ガス削減の観点から、マンガン合金製造においても固体の炭素含有物質の使用量を削減し、 $CO_2$ 排出量を低減する必要がある。

[0009] ところが、特許文献1や2に開示の方法では、還元ガスのみを用いて、マンガン合金製品を得ることができず、還元後の生成物をさらに溶融還元する際に固体の炭素含有物質を供給する必要がある。そのため、鉱石の還元処理全体における $CO_2$ 排出量の低減には限界がある。

[0010] また、特許文献3や4に開示の方法では、マンガン鉱石に含有される、酸化度の高いマンガン酸化物を還元して、マンガン炭化物 ( $Mn_7C_3$ や $Mn_3C$ など) が得られる。ところが、特許文献3に開示の方法では、マンガン鉱石を1mm以下に微粉碎する工程が必要である。このような微細な粒状や粉末状では、ハンドリング性の悪化や処理後に得られるマンガン炭化物の歩留低下が懸念される。また、特許文献4に開示の方法では、マンガン鉱石の粒径について好適な範囲は開示されておらず、同様に微細な粒状や粉末状である場合には、ハンドリング性の悪化や処理後に得られるマンガン炭化物の歩留低下が懸念される。一方で、粒径が大きすぎる場合には還元・炭化処理の反応効率が低下することが懸念される。

[0011] さらに、マンガン鉱石の還元・炭化反応は高温ほど速く進行するが、特許文献3に開示の方法では、マンガン鉱石を250~520℃に保持する必要がある。そのため、マンガン鉱石の還元・炭化処理に48時間も時間を要し、マンガン炭化物の生産効率が低下する問題がある。

[0012] そこで、本発明は、従来技術が抱えている前述の課題を解決するため、マンガン炭化物を製造するにあたり、複数の還元処理装置を使用することなく、マンガン鉱石の微粉碎を必要とせず、比較的短時間で効率良くマンガン鉱石の還元・炭化処理を行い、CO<sub>2</sub>排出量を低減することが可能なマンガン炭化物の製造方法を提案することを目的とする。さらに、得られたマンガン炭化物を用いて、マンガン含有鋼を製造する方法を提案する。

### 課題を解決するための手段

[0013] 発明者らは、従来技術が抱えている前述の課題について検討する中で、マンガン鉱石を未熔融状態の処理温度で、水素ガスや炭化水素ガスと接触させて、マンガン鉱石の還元・炭化処理を行い、本発明を完成した。

[0014] すなわち、上記課題を有利に解決する本発明にかかるマンガン炭化物の製造方法は、マンガン鉱石を未熔融状態の処理温度に加熱し、大気圧下で水素ガスと炭化水素ガスとの混合ガスに接触させて、前記マンガン鉱石の還元・炭化処理を行うことを特徴とする。

[0015] なお、本発明にかかるマンガン炭化物の製造方法は、

- a. 前記混合ガス中の炭化水素ガスの分圧を10.0 kPa以上とし、かつ、前記混合ガス中の水素原子の数を炭素原子の数の12倍以上とすること、
  - b. 前記処理温度を800℃以上融解温度 $T_m$ 未満の範囲とすること、
  - c. さらに、事前に、前記マンガン鉱石の粒径を3 mm以上100 mm以下に調整すること、
  - d. 前記還元・炭化処理をロータリーキルンで行うこと、
  - e. 前記ロータリーキルンの内部の温度が700℃以上である位置から前記混合ガスを供給すること、
  - f. 前記混合ガスを供給する位置において、前記混合ガス中の炭化水素ガスの分圧を10.0 kPa以上とし、かつ、前記混合ガス中の水素原子の数を炭素原子の数の12倍以上とすること、
  - g. 前記ロータリーキルンの内部の最高温度を800℃以上融解温度 $T_m$ 未満の範囲とすること、
- などがより好ましい実施形態になりうる。

[0016] また、前記融解温度 $T_m$ は、固体試料が液体に変化する温度のことであり、下記第1～第3のいずれかの方法で決定することが簡易的であり好ましいが、これらの方法に限定するものではない。

・第1の方法は、るつぼ等の容器に固体試料を装入し、対象とするガス雰囲気下において、電気抵抗炉などにより毎分5℃、望ましくは毎分1℃以下で昇温しながら容器内の試料を連続的に観察し、固体試料の粒同士の隙間が消失し、表面に平滑面が生じた温度を融点とする方法である。

・第2の方法は、対象とするガス雰囲気下において、示差熱分析法により毎分5℃、望ましくは毎分1℃以下で昇温して測定した際の、吸熱ピークの極小点の温度を融点とする方法である。ここで、吸熱ピークが複数生じる場合、それぞれの吸熱ピークが生じた温度で測定を止めて、測定試料の外観を観察し、固体試料の粒同士の隙間が消失し、表面に平滑面が生じた温度の中で最も低温の吸熱ピークの極小点の温度を融点とする方法である。

・第3の方法は、電子計算機の熱力学計算ソフトを用い、試料組成を入力して温度を変化させて液相率を計算し、計算液相率が95%を超える温度を融点とする方法である。

[0017] また、上記課題を有利に解決する本発明にかかるマンガン含有鋼の製造方法は、上記いずれかの製造方法で製造したマンガン炭化物を溶鋼に添加する工程を含むことを特徴とする。

### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、マンガン鉱石を還元・炭化処理する際に、複数の還元処理装置を使用することなく、マンガン鉱石の微粉碎を必要とせず、かつマンガン鉱石を溶融することなく、比較的短時間で効率良くマンガン鉱石の還元・炭化処理を行うことができる。さらに還元・炭化処理時のCO<sub>2</sub>排出量を低減することができる。

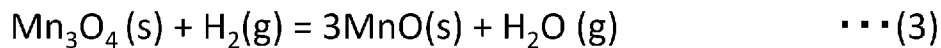
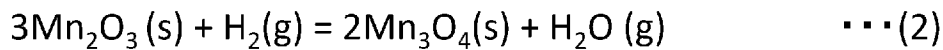
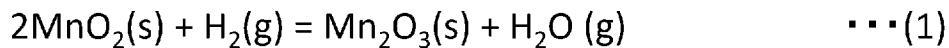
### 発明を実施するための形態

[0019] 本発明の開発にあたり、発明者らは、還元・炭化処理を行うための反応容器にマンガン鉱石を装入した後、還元材を供給しながら反応容器内を所定の温度に保持して還元・炭化処理を行い、マンガン炭化物を製造した。ここで、マンガン炭化物とは、マンガン鉱石が還元されて、マンガン化合物中の酸素濃度が所定の値以下に下がり、炭素濃度を所定の範囲で含有するマンガン化合物をいう。たとえば、酸素(O)濃度が6.0質量%以下であり、炭素(C)濃度が4.0質量%以上であるマンガン化合物をマンガン炭化物とすることが好ましい。

[0020] この製造工程において、還元材の種類と、還元材の供給量と、還元材の供給方法などの条件を種々に変更して、マンガン鉱石の還元挙動を調査した。その結果、還元材として水素ガスと炭化水素ガスとを使用し、かつマンガン鉱石を溶融することなく還元・炭化処理を行うことで、複数の還元処理装置を使用することなく、かつ、簡易に還元・炭化処理を行うことができることを見出した。さらに還元・炭化処理時のCO<sub>2</sub>排出量を低減することができることを見出した。具体的には以下の通りである。

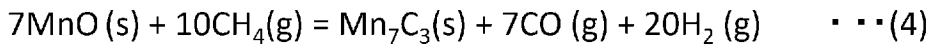
[0021] まず、本発明に適合するマンガン鉱石の還元方法では、還元材として水素ガスと炭化水素ガスとの混合ガスを使用することが必要である。マンガン鉱石中のMnは主にMnO<sub>2</sub>の形態で存在している。そのため、水素ガスのみを使用する場合は、下記化学式1に示す(1)～(3)式のように、MnO<sub>2</sub>はMnOまでしか還元されない。水素ガスのみを用いて、金属マンガンまで還元させることは熱力学的に困難である。

[0022] [化1]



[0023] 一方、メタンやプロパン等の炭化水素ガスを使用する場合、高温下で炭化水素ガスの一部が分解して高反応性の炭素と水素ガスが発生する。そこで、上記(1)～(3)式の反応に加えて、たとえば、下記化学式2に示す(4)式のようにMnOからMn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>などのマンガン炭化物への炭化反応が進行する。

[0024] [化2]



[0025] しかしながら、炭化水素ガスの分解によって生じた高反応性の炭素がMnO<sub>2</sub>からMnOまでの反応の還元消費されると、固体の炭素含有物質を使用した従来の溶融還元処理と同等に多量のCO<sub>2</sub>が排出されることとなる。さらに、MnOからMn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>等への炭化反応に必要な炭素の供給が不足するため、炭化水素ガスを過剰に供給する必要が生じる。そのため、還元効率の低下や還元材コストの増加を招くおそれがある。したがって、還元材として水素ガスと炭化水素ガスとの混合ガスを使用することで、主に水素ガスを用いてMnO<sub>2</sub>からMnOまでの還元処理を行い、かつ炭化水素ガスの供給量を最低

限に抑制しながら、MnOの炭化処理を行うことが可能であると考えた。

[0026] また、還元・炭化処理において、マンガニ鉱石を未溶融状態の処理温度で反応させることが必要である。前述の通り、マンガニ鉱石の溶融還元においては、還元処理装置の大型化やハンドリング性の悪化等が課題となる。一方、マンガニ鉱石を溶融することなく、通気性を確保して、気体還元材を用いて、還元・炭化処理を行うことで、還元処理装置の簡易化やハンドリング性の向上が可能である。

[0027] マンガニ鉱石と接触させる、水素ガスと炭化水素ガスとの混合ガスの組成については、下記の範囲とすることが好ましい。まず、混合ガス中における炭化水素ガスの分圧が10.0 kPa以上とする。加えて、MnOの炭化反応を促進するために、雰囲気中の酸素分圧を低下することが有効である。たとえば、マンガニ鉱石の温度が1100℃の場合に、供給する混合ガス中における炭化水素ガスの分圧が10.0 kPa未満では、MnOの炭化反応の促進に必要な酸素分圧は $1.0 \times 10^{-17}$  kPa以下となる。このように雰囲気中の酸素分圧を非常に低位に保持することは困難である。供給する混合ガス中における炭化水素ガスの分圧の上限については制限されない。しかしながら、前述の通り、この値が大きいほど炭化水素ガスが過剰に供給される状態となるおそれがあるため、50.0 kPa以下とすることがより好ましい。さらに、混合ガス中における水素原子の数を炭素原子の数の12倍以上とする。マンガニ鉱石と接触させる混合ガス中における水素原子の数を炭素原子の数の12倍未満とする場合は、混合ガス中の水素ガス濃度が低すぎるおそれがある。そのため、前述の通り、MnO<sub>2</sub>からMnOまでの還元反応に消費される炭化水素ガスの割合が増加し、CO<sub>2</sub>排出量の増加を招く恐れがある。混合ガス中における水素原子数と炭素原子数の比の上限は制限されないが、この値が大きいほど混合ガス中における炭化水素ガスの割合が低下してMnOの炭化反応が進行しにくくなるおそれがある。そのため、混合ガス中における水素原子の数を炭素原子の数の22倍以下とすることがより好ましい。

[0028] 還元・炭化処理の処理温度については、マンガン鉱石を800℃以上融解温度 $T_m$ 未満に加熱することが好ましい。融解温度 $T_m$ の定義については前述の第1～第3の方法によることが好ましい。特許文献3では、水素ガスとメタンガスの混合ガスによる $MnO$ の炭化開始温度は1870℃と開示されている。ところが、発明者らが水素ガスと炭化水素ガスによるマンガン鉱石の還元・炭化処理を繰り返し実施した結果、1870℃より低温でもマンガンの炭化物が得られることを見出した。本発明に適合するマンガン鉱石の還元方法では、炭化水素ガスによる $MnO$ の炭化反応は約750℃から進行する。処理温度が高いほど $MnO_2$ の還元反応および $MnO$ の炭化反応は促進される。したがって、1100℃以上とすることがより好ましい。処理温度がマンガン鉱石の融解温度 $T_m$ 以上となると、熔融によって通気性が悪化し、還元・炭化反応を阻害する恐れがある。還元・炭化処理の処理温度は省エネルギーの観点から1200℃以下とすることがより好ましい。

[0029] また、溶鋼の製造プロセスにおけるいずれかの工程において、前記の方法で得られたマンガンの炭化物を溶鋼中に添加することが好ましい。前述の通り、フェロマンガンは溶鋼の製造プロセスにおいて製鋼工程で使用されている。フェロマンガンは炭素含有量ごとに高炭素一、中炭素一、低炭素一、極低炭素一フェロマンガン等に分類され、鋼の成分規格や製造プロセスに応じて使い分けられている。このうち、高炭素一フェロマンガンはCを7質量%程度含有しており、フェロマンガン中のCは $Mn_7C_3$ や $Mn_5C_2$ 等のマンガンの炭化物の形態で存在している。本発明に適合するマンガンの炭化物の製造方法で得られるマンガンの炭化物には主として $Mn_7C_3$ や $Mn_5C_2$ が含まれる。本発明に適合するマンガンの炭化物は高炭素一フェロマンガンと同様に、溶鋼の一次精錬や二次精錬におけるマンガンの源として使用することが可能である。一方、本発明に適合するマンガンの炭化物の製造方法では、マンガン鉱石に含まれる脈石成分(Si、Al等の酸化物)を分離・除去することは困難である。そのため、得られるマンガンの炭化物中に前記脈石成分が含有されている。しかしながら、前記の方法で得られたマンガンの炭化物を溶鋼中に添加す

ると、 $Mn_7C_3$ や $Mn_5C_2$ は速やかに溶鋼中に溶解し、脈石成分は製鋼スラグ中に移行するため、溶鋼中の不純物元素の増加を招くことなくMn濃度を高めることが可能である。

[0030] 次に、本発明に適合するマンガン炭化物の製造方法に基づき、マンガン鉱石の還元・炭化処理を行う例を具体的に説明する。なお、用いるマンガン鉱石の組成の例を表1に示す。

[0031] [表1]

	組成[質量%]				
	T.Mn	T.Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水分
マンガン鉱石 A	51.2~55.8	2.9~4.4	3.0~4.6	2.7~5.2	3.2~5.1
マンガン鉱石 B	50.3~54.7	2.5~3.9	3.1~4.4	3.0~4.9	2.6~4.5

T.Mn:全 Mn, T.Fe:全 Fe

[0032] 原料となるマンガン鉱石を、還元・炭化処理を行うための反応容器に装入する。反応容器の形式は制限されず、高炉のような連続式反応容器や、ロータリーキルンのようなバッチ式反応容器が適用できる。マンガン鉱石の粒径については制限されないが、微細な粒状や粉末状では添加歩留の低下やハンドリング性の悪化が懸念されるため、3mm以上であることが好ましい。粒径が大きすぎる場合には還元・炭化処理の反応効率が低下することが懸念されるため、100mm以下であることが好ましい。

[0033] また、マンガン鉱石の性状については制限されない。反応容器内に還元ガスとしての水素ガスと炭化水素ガスとを供給し、反応容器内で所定のガス組成となるようにそれぞれのガスの供給量を制御する。ガスの供給方法は制限されず、水素ガスと炭化水素ガスとの混合ガスを使用してもよく、水素ガスと炭化水素ガスとをそれぞれ独立した吹き込み口から供給してもよい。また、反応容器の底面または側面に設置された羽口から還元ガスを吹き込む方法や、反応容器内に充填されたマンガン鉱石層の上方からランスを用いて還元ガスを吹き付ける方法が適用できる。続いて、マンガン鉱石が溶融しない範囲で所定の処理温度となるように反応容器内を加熱する。マンガン鉱石および反応容器の加熱方法は制限されず、バーナー加熱、電気抵抗加熱、誘導加

熱等が適用できる。上記の工程で還元・炭化処理されたマンガン鉱石はマンガン炭化物製品となる。マンガン炭化物製品の用途は制限されないが、例えば、溶鋼の製造プロセスにおいてマンガン源として溶鋼中に添加することが可能である。

[0034] マンガン含有鋼の製造方法では、たとえば、転炉出鋼後の取鍋精錬、たとえば、アーク加熱や真空脱ガス処理時に添加して、溶鋼中のMn濃度を調整することができる。その際、マンガン炭化物の添加によって上昇したC濃度を、真空脱ガス処理時に酸素を供給して脱炭処理し、調整することが好ましい。成分組成が調整された溶鋼を連続鑄造などにより鋼片とし、熱間圧延や、熱処理、冷間圧延、焼鈍処理、めっきなどの表面処理を必要に応じて施してマンガン含有鋼を製造することができる。

### 実施例

[0035] <実施例1>

10kg規模の電気抵抗炉を用いて、表1のマンガン鉱石Aの還元・炭化処理を行った実施例を説明する。電気抵抗炉の出力を調整して電気抵抗炉内を所定の温度に昇温した後、電気抵抗炉内に粒径1~5mmのマンガン鉱石Aの試料を10kg装入した。各種条件を表2に示す。還元・炭化処理前のマンガン鉱石A中のT. Mn濃度は51.2~55.8質量%であった。なお、T. Mn濃度はマンガン鉱石中の全マンガン濃度である。次に、処理No. 1~10および16の水準では、粒径5mmのマンガン鉱石Aの試料を使用し、反応容器の側面に設置した複数の羽口から水素ガス(H<sub>2</sub>)とメタンガス(CH<sub>4</sub>)の混合ガスを30NL/minの流量で供給した。その後、所定時間保持して還元・炭化処理を実施した。このとき、供給ガスの組成と電気抵抗炉内の温度を種々に変更して還元・炭化処理を実施した。また、処理No. 11および12の水準では、それぞれ粒径1mmおよび3mmのマンガン鉱石Aの試料を使用して、同様に還元・炭化処理を実施した。ここでは、前処理として粒径5mmのマンガン鉱石Aの試料をロールクラッシャーで粉砕することで、粒径1mmおよび3mmのマンガン鉱石Aの試料を作製し

た。一部の水準では、比較例として、粒径5 mmのマンガン鉱石試料を使用し、水素ガスのみ（処理No. 13）、メタンガスのみ（処理No. 14）を供給した。処理No. 15では、固体の炭素含有物質としてコークスを使用して還元・炭化処理を実施した。なお、コークスを使用する場合は、コークスの装入量は5 kgとし、反応容器の側面に設置した羽口からArガスを30 NL/minの流量で供給した。また、処理No. 16では、比較例として、粒径5 mmのマンガン鉱石Aの試料を使用し、水素ガスとメタンガスの混合ガスを使用して、かつ電気抵抗炉内の温度を1300℃に保持して還元・炭化処理を実施した。電気抵抗炉のガス排気系統の一部にガスクロマトグラフ分析装置を設置し、電気抵抗炉外に排出されるガス中のCO濃度およびCO<sub>2</sub>濃度を測定した。

[0036] 所定時間経過後、マンガン鉱石試料を電気抵抗炉内から取り出して空气中で冷却し、燃焼法により試料中の酸素濃度および炭素濃度を分析し、蛍光X線分析法により試料中の酸素および炭素以外の元素の濃度を分析し、試料の還元状態を調査した。マンガン鉱石の還元・炭化処理条件とマンガン鉱石の還元率を表2に示す。ここで、表2中のマンガン鉱石の還元率は、還元・炭化処理前のマンガン鉱石中のマンガン酸化物の酸素濃度と、還元・炭化処理後のマンガン化合物中のマンガン酸化物の酸素濃度との差分を、還元・炭化処理前のマンガン鉱石中のマンガン酸化物の酸素濃度に対する比の百分率で表したものである。なお、マンガン鉱石中マンガン酸化物の酸素濃度は、マンガン鉱石試料全体の酸素濃度の分析値と、マンガン鉱石中のマンガン以外の酸化物の酸素濃度の合計計算値との差分である。また、表2中の排ガス中CO<sub>2</sub>濃度は、還元・炭化処理中に測定したCO<sub>2</sub>濃度の平均値と、還元・炭化処理中に測定したCO濃度をCO<sub>2</sub>濃度に換算した値の平均値の合計である。表2中で、「供給ガス」欄の「H<sub>2</sub>」は水素ガス濃度を表し、「CH<sub>4</sub>」は炭化水素ガス濃度を表し、「P<sub>CH<sub>4</sub></sub>」は炭化水素ガスの分圧を表し、「H/C」は混合ガス中の水素原子の数の炭素原子の数に対する比を表す。また、「処理前Mn化合物組成」および「処理後Mn化合物組成」の欄で、「T. M

n」は全マンガン濃度を表し、「O」は酸素濃度を表し、「C」は炭素濃度を表す。また、「T r」は還元・炭化処理の処理温度を表し、「t r」は還元・炭化処理の処理時間を表す。また、「d」はマンガン鉱石試料の粒径を表し、「t b」はマンガン鉱石試料の前処理の処理時間、すなわち粒径1 m mおよび3 m mのマンガン鉱石試料の作製に要した処理時間を表す。

[0037]

[表2]

No.	還元材種	供給ガス				Tr	tr	d	tb	処理前 Mn 化合物組成			処理後 Mn 化合物組成			還元率	試料の溶融	排出ガス中		備考
		H <sub>2</sub> 体積%	CH <sub>4</sub> 体積%	P <sub>CH4</sub> kPa	H/C					T.Mn質量%	O質量%	C質量%	T.Mn質量%	O質量%	C質量%			CO <sub>2</sub> 濃度	体積%	
1	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	95	5	5.1	42	900	180	5	0	51.2	23.9	0.1	66.0	5.8	4.0	81.1	なし	0.5	発明例	
2	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	92	8	8.1	27	900	180	5	0	52.6	24.5	0.1	68.5	5.6	5.4	82.5	なし	0.7	発明例	
3	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	90	10	10.1	22	900	180	5	0	53.1	24.7	0.1	70.3	4.1	5.9	87.5	なし	1.1	発明例	
4	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	80	20	20.3	12	900	180	5	0	51.4	24.0	0.1	67.5	3.7	6.6	88.3	なし	1.6	発明例	
5	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	75	25	25.3	10	900	180	5	0	55.8	26.0	0.1	74.5	5.3	7.1	84.6	なし	2.1	発明例	
6	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	80	20	20.3	12	750	180	5	0	54.1	25.2	0.1	70.6	6.5	4.9	80.2	なし	1.0	発明例	
7	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	80	20	20.3	12	800	180	5	0	53.6	25.0	0.1	70.9	4.6	6.1	86.0	なし	1.5	発明例	
8	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	80	20	20.3	12	1000	180	5	0	55.0	25.6	0.1	74.2	3.4	6.3	90.2	なし	1.7	発明例	
9	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	80	20	20.3	12	1100	180	5	0	54.3	25.3	0.1	73.7	2.0	6.5	94.1	なし	1.9	発明例	
10	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	80	20	20.3	12	1200	180	5	0	53.8	25.1	0.1	73.2	1.4	6.8	96.0	なし	1.9	発明例	
11	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	80	20	20.3	12	900	180	1	30	52.7	24.6	0.1	70.4	2.7	6.6	91.9	なし	1.5	発明例	
12	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	80	20	20.3	12	900	180	3	10	54.0	25.2	0.1	72.4	3.4	6.3	90.1	なし	1.8	発明例	
13	H <sub>2</sub>	100	0	0	-	900	180	5	0	53.3	24.8	0.1	62.7	17.7	0.1	39.6	なし	<0.1	比較例	
14	CH <sub>4</sub>	0	100	101.3	4	900	180	5	0	52.2	24.3	0.1	64.0	12.3	1.1	58.9	なし	18.4	比較例	
15	コークス	0	0	0	-	900	180	5	0	54.7	25.5	0.1	64.9	17.8	3.0	41.1	なし	25.3	比較例	
16	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	95	5	5.1	42	1300	180	5	0	52.4	24.4	0.1	65.7	10.0	3.2	67.2	あり	0.5	比較例	

[0038] 表2に示す結果から、本発明に適合する方法でマンガン鉱石の還元・炭化

処理を行った処理No. 1～12では、マンガン鉱石の還元率が80%以上のマンガン炭化物が得られることが確認できた。一方、水素ガスのみ（処理No. 13）の還元処理や、炭化水素ガスのみ（処理No. 14）や、コークス（処理No. 15）を使用した還元・炭化処理の場合、マンガン鉱石の還元率が60%未満となることが確認できた。さらに、処理No. 14～15に比べて、処理No. 1～12の方が還元・炭化処理における排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度が低位であることが確認できた。また、電気抵抗炉内の温度を1300℃に保持した処理No. 16では、還元・炭化処理中にマンガン鉱石試料の一部が溶融する様子が観察され、処理No. 1～12に比べてマンガン鉱石の還元率が低位となることが確認できた。通気性の悪化によるものと考えられる。

[0039] 表2に示す結果から、マンガン鉱石試料の粒径が5mmであり、かつ処理温度が900℃と同じである場合、処理No. 1、2および5に比べて、処理No. 3および4では、マンガン鉱石の還元率が向上し、87%以上となることが確認できた。処理No. 3および4は、混合ガス中における炭化水素ガスの分圧が10.0kPa以上であり、かつ、混合ガス中における水素原子の数が炭素原子の数の1.2倍以上である。処理No. 1、2および5はいずれかの条件を満足していない。また、処理No. 3および4に比べて、処理No. 5では、混合ガス中の水素原子の数の炭素原子の数に対する比が小さくなり過ぎ、排ガスのCO<sub>2</sub>濃度が上昇することが確認できた。

[0040] 表2に示す結果から、マンガン鉱石試料の粒径が5mmであり、かつ炭化水素の分圧が同じである処理No. 4および6～10では、還元・炭化処理温度が高いほどマンガン鉱石の還元率が向上することが確認できた。還元・炭化処理温度が800℃以上ではマンガン鉱石の還元率が86%以上となり、1100℃以上ではマンガン鉱石の還元率が94%以上となった。

[0041] 表2に示す結果から、炭化水素の分圧が同じであり、かつ処理温度が900℃と同じである処理No. 4、11および12では、マンガン鉱石試料の粒径が小さいほどマンガン鉱石の還元率が向上することが確認できた。ただ

し、マンガン鉱石試料の粒径が小さいほどマンガン鉱石の前処理の処理時間が長くなった。また、処理No. 4では、粒径5mmのマンガン鉱石試料を10kg用意してそのまま投入することが可能であった。一方で、処理No. 11および12では、マンガン鉱石試料を粉砕する際に、所定の粒径未満の粉末が発生するため、回収量を確保するために、粒径5mmのマンガン鉱石試料をそれぞれ15kgおよび13kg用意した。

[0042] <実施例2>

上記実施例1の処理No. 1~12の水準において得られたマンガン炭化物を用いて、50kg規模の誘導溶解炉において、マンガン含有溶鋼を製造した実施例を説明する。誘導溶解炉内に高純度電解鉄を50kg装入した後、誘導溶解炉の出力を調整して誘導溶解炉内の高純度電解鉄を溶解した。誘導溶解炉内の溶鋼の温度を1600~1620℃に保持した状態で、前記実施例1の処理No. 1~12の水準において得られたマンガン炭化物を溶鋼中に添加して、マンガン含有溶鋼を製造した。参考例として、高炭素フェロマンガンを追加して(処理No. 17)、マンガン含有溶鋼を製造した。ここで、マンガン炭化物および高炭素フェロマンガンの添加量は、溶鋼中のMn濃度が1.00質量%となるように決定した。マンガン炭化物と高炭素フェロマンガンの組成を表3に示す。また、マンガン炭化物または高炭素フェロマンガンの添加前および添加後の溶鋼の組成を表3に示す。

[0043] マンガン炭化物または高炭素フェロマンガンを溶鋼中に添加して3分程度経過した後、誘導溶解炉内から溶鋼を採取し、水冷して鋼試料を作製した。燃焼法により試料中の炭素濃度を分析し、ICP発光分光分析法により炭素以外の元素の濃度を分析し、試料の組成を調査した。

[0044]

[表3]

No.	添加物名称	添加物組成 [質量%]				Mn化合物添加量 [kg]	添加前の溶鋼組成 [質量%]				添加後の溶鋼組成 [質量%]				備考
		T.Mn	T.Fe	C	Si		T.Al	Mn	C	Si	sol.Al	Mn	C	Si	
1	マンガングン炭化物	66.0	6.5	4.0	2.24	4.34	0.02	0.001	<0.01	<0.01	0.94	0.060	<0.01	<0.01	発明例
2	マンガングン炭化物	68.5	6.1	5.4	1.96	4.18	0.02	0.001	<0.01	<0.01	0.93	0.077	<0.01	<0.01	発明例
3	マンガングン炭化物	70.3	5.9	5.9	2.06	4.08	0.01	0.002	<0.01	<0.01	0.95	0.080	<0.01	<0.01	発明例
4	マンガングン炭化物	67.5	6.2	6.6	2.34	3.92	0.01	0.001	<0.01	<0.01	0.92	0.085	<0.01	<0.01	発明例
5	マンガングン炭化物	74.5	6.0	7.1	2.29	4.29	0.02	0.001	<0.01	<0.01	0.96	0.092	<0.01	<0.01	発明例
6	マンガングン炭化物	70.6	5.9	4.9	2.24	4.08	0.02	0.001	<0.01	<0.01	0.94	0.080	<0.01	<0.01	発明例
7	マンガングン炭化物	70.9	5.5	6.1	2.15	3.86	0.02	0.002	<0.01	<0.01	0.93	0.082	<0.01	<0.01	発明例
8	マンガングン炭化物	74.2	5.6	6.3	2.29	4.02	0.02	0.002	<0.01	<0.01	0.96	0.081	<0.01	<0.01	発明例
9	マンガングン炭化物	73.7	5.5	6.5	2.06	4.18	0.02	0.003	<0.01	<0.01	0.97	0.088	<0.01	<0.01	発明例
10	マンガングン炭化物	73.2	6.0	6.8	2.15	4.08	0.01	0.002	<0.01	<0.01	0.93	0.091	<0.01	<0.01	発明例
11	マンガングン炭化物	70.4	5.8	6.6	1.96	4.23	0.01	0.002	<0.01	<0.01	0.94	0.090	<0.01	<0.01	発明例
12	マンガングン炭化物	72.4	5.7	6.3	2.01	4.18	0.01	0.001	<0.01	<0.01	0.95	0.084	<0.01	<0.01	発明例
17	HC-FeMn*	74.8	17.2	7.2	0.16	<0.01	0.02	0.002	<0.01	<0.01	0.95	0.095	<0.01	<0.01	参考例

\*: 高炭素フェロマンガングン

[0045] 表3に示すように、処理No. 1～12では、本発明に適合する方法でマンガングン鉱石の還元・炭化処理を行い、得られたマンガングン炭化物を用いてマンガングン含有溶鋼を製造した。その結果、処理No. 1～12では、溶鋼中のM

n濃度は0.92~0.97質量%、C濃度は0.060~0.092質量%であることが確認できた。また、処理No. 1~12では、溶鋼中のSi濃度およびsol. Al濃度はいずれも0.01質量%未満であり、マンガן炭化物に含有されていたSiやAlは溶鋼中にピックアップすることなく、スラグとして分離除去できることが確認できた。一方、高炭素フェロマンガןを用いてマンガן含有溶鋼を製造した処理No. 17では、溶鋼中のMn濃度は0.95質量%、C濃度は0.095質量%、Si濃度およびsol. Al濃度はいずれも0.01質量%未満であった。したがって、本発明に適合する方法で製造したマンガן含有溶鋼の組成と同程度であることが確認できた。

[0046] <実施例3>

処理量が100kg/hr規模のロータリーキルンを用いて、表1のマンガן鉱石Bの還元・炭化処理を行った実施例を説明する。プロパンガスバーナーを用いてロータリーキルン内の最高温度が所定の温度となるように昇温した後、ロータリーキルン内に粒径1~120mmのマンガן鉱石Bの試料を100kg装入した。各種条件を表4-1に示す。なお、バーナー用のプロパンガス流量は20NL/minとし、バーナー用の酸素ガス流量は100NL/minとした。還元・炭化処理前のマンガן鉱石B中のT. Mn濃度は50.3~54.7質量%であった。なお、T. Mn濃度はマンガן鉱石中の全マンガן濃度である。次に、処理No. 21~31および35~37の水準では、ロータリーキルン内の所定の位置にランスを挿入して、ランスを用いて水素ガス(H<sub>2</sub>)とメタンガス(CH<sub>4</sub>)の混合ガスを2000NL/minの流量で供給した。その後、所定時間保持して還元・炭化処理を実施した。このとき、マンガן鉱石の粒径と、ランスの挿入位置と、供給ガスの組成と、ロータリーキルン内の最高温度を種々に変更して還元・炭化処理を実施した。一部の水準では、比較例として、粒径10mmのマンガן鉱石試料を使用し、ロータリーキルン内の温度が650℃となる位置にランスを挿入して、水素ガスのみ(処理No. 32)、メタンガスのみ(処理No.

． 33) を供給した。処理No. 34では、固体の炭素含有物質としてコークスを使用して還元・炭化処理を実施した。なお、コークスを使用する場合は、コークスの装入量は25kgとし、ロータリーキルン内の温度が650℃となる位置にランスを挿入して、ランスを用いてArガスを2000NL/minの流量で供給した。さらに、処理No. 37では、比較例として、粒径10mmのマンガン鉱石試料を使用し、ロータリーキルン内の温度が650℃となる位置にランスを挿入して、水素ガスとメタンガスの混合ガスを使用して、かつロータリーキルン内の最高温度を1300℃に保持して還元・炭化処理を実施した。ロータリーキルンのランス挿入位置と、ガス排気系統の一部にガスクロマトグラフ分析装置を設置し、処理設備内のランス挿入位置におけるH<sub>2</sub>濃度およびCH<sub>4</sub>濃度と、処理設備外に排出されるガス中のCO濃度およびCO<sub>2</sub>濃度を測定した。

[0047] 所定時間経過後、マンガン鉱石試料を処理設備内から取り出して空気中で冷却し、燃焼法により試料中の酸素濃度および炭素濃度を分析し、蛍光X線分析法により試料中の酸素および炭素以外の元素の濃度を分析し、試料の還元状態を調査した。マンガン鉱石の還元・炭化処理条件とマンガン鉱石の還元率を表4-2に示す。ここで、表4-2中のマンガン鉱石の還元率は、還元・炭化処理前のマンガン鉱石中のマンガン酸化物の酸素濃度と、還元・炭化処理後のマンガン化合物中のマンガン酸化物の酸素濃度との差分を、還元・炭化処理前のマンガン鉱石中のマンガン酸化物の酸素濃度に対する比の百分率で表したものである。なお、マンガン鉱石中マンガン酸化物の酸素濃度は、マンガン鉱石試料全体の酸素濃度の分析値と、マンガン鉱石中のマンガン以外の酸化物の酸素濃度の合計計算値との差分である。また、表4-2中の「Y<sub>Mn</sub>」は全マンガンの歩留を表し、還元・炭化処理後のマンガン鉱石試料の重量と全マンガン濃度の積を、還元・炭化処理前のマンガン鉱石試料の重量と全マンガン濃度の積に対する比の百分率を表したものである。また、表4-2中の排ガス中CO<sub>2</sub>濃度は、還元・炭化処理中に測定したCO<sub>2</sub>濃度の平均値と、還元・炭化処理中に測定したCO濃度をCO<sub>2</sub>濃度に換算した値

の平均値の合計である。表4-1中で、「還元用ガス流量」欄の「 $H_2$ 」は水素ガス流量を表し、「 $CH_4$ 」は炭化水素ガス濃度を表し、「ランス挿入位置のガス組成」欄の「 $H_2$ 」は水素ガス濃度を表し、「 $CH_4$ 」は炭化水素ガス濃度を表し、「 $P_{CH_4}$ 」は炭化水素ガスの分圧を表し、「 $H/C$ 」は混合ガス中の水素原子の数の炭素原子の数に対する比を表す。また、表4-2中の「処理前Mn化合物組成」および「処理後Mn化合物組成」の欄で、「T. Mn」は全マンガン濃度を表し、「O」は酸素濃度を表し、「C」は炭素濃度を表す。また、「Tg」は還元用ガスまたはArガスを供給する位置における温度を表し、「Tr」は還元・炭化処理における最高温度を表し、「tr」は還元・炭化処理の処理時間を表す。また、「d」はマンガン鉱石試料の粒径を表す。

[0048]

[表4-1]

No.	還元材種	d		処理設備	還元用ガス流量		ガス組成: ランス位置				Tg	Tr	tr
		mm			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	H/C			
21	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	3		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	8.1	20	750	90
22	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	8.1	20	750	90
23	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	80		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	8.1	20	750	90
24	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	100		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	8.1	20	750	90
25	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	8.1	20	750	90
26	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	8.1	20	750	90
27	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	1800	200	84.3	9.9	10.0	18	650	750	90
28	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	1600	400	75.0	19.3	19.5	11	650	750	90
29	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	20	650	800	90
30	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	20	650	900	90
31	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	20	650	1200	90
32	H <sub>2</sub>	10		ロータリキルン	2000	0	93.7	0.6	0.6	69	650	750	90
33	CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	0	2000	0.6	94.0	95.3	4	650	750	90
34	コークス	10		ロータリキルン	0	0	0.0	0.6	0.6	3	650	750	90
35	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	1		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	20	650	750	90
36	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	120		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	20	650	750	90
37	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	10		ロータリキルン	1840	160	86.2	8.0	8.1	20	650	1300	90

[0049]

[表4-2]

No.	処理前 Mn 化合物組成			処理後 Mn 化合物組成			Y <sub>Mn</sub>	還元率	試料の溶融	排出ガス中 CO <sub>2</sub> 濃度		備考
	T.Mn 質量%	O 質量%	C 質量%	T.Mn 質量%	O 質量%	C 質量%				CO <sub>2</sub> 濃度	体積%	
21	53.6	25.0	0.1	71.1	4.4	6.3	98	%	なし	6.2	6.2	発明例
22	52.0	24.2	0.1	68.1	4.6	5.9	97	%	なし	6.0	6.0	発明例
23	50.3	23.4	0.1	64.6	5.6	4.4	96	%	なし	5.7	5.7	発明例
24	53.8	25.0	0.1	70.2	6.3	4.1	95	%	なし	5.9	5.9	発明例
25	54.7	25.5	0.1	73.3	4.0	6.3	96	%	なし	6.5	6.5	発明例
26	52.5	24.4	0.1	69.4	3.7	6.3	95	%	なし	6.2	6.2	発明例
27	53.9	25.1	0.1	72.1	3.5	6.8	98	%	なし	6.3	6.3	発明例
28	51.3	23.9	0.1	67.4	3.7	6.6	96	%	なし	6.7	6.7	発明例
29	50.9	23.7	0.1	66.5	3.9	6.6	98	%	なし	6.0	6.0	発明例
30	54.6	25.5	0.1	73.5	3.4	6.9	96	%	なし	6.4	6.4	発明例
31	51.3	23.9	0.1	68.2	2.0	7.2	96	%	なし	6.3	6.3	発明例
32	51.5	24.0	0.1	59.9	17.5	0.1	99	%	なし	2.0	2.0	比較例
33	52.3	24.4	0.1	64.2	12.3	1.5	95	%	なし	14.2	14.2	比較例
34	53.4	24.9	0.1	63.3	17.2	2.3	98	%	なし	50.2	50.2	比較例
35	53.4	24.9	0.1	70.8	4.0	6.3	86	%	なし	6.2	6.2	発明例
36	53.9	25.1	0.1	69.2	8.3	3.9	98	%	なし	5.6	5.6	発明例
37	52.8	24.6	0.1	66.3	10.0	4.2	98	%	あり	5.3	5.3	比較例

[0050] 表4-1および表4-2に示す結果から、本発明に適合する方法でマンガ  
ン鉱石の還元・炭化処理を行った処理No. 21~31では、マンガ  
ン鉱石の還元率が80%以上のマンガ  
ン炭化物が得られることが確認できた。一方  
、水素ガスのみ（処理No. 32）の還元処理や、炭化水素ガスのみ（処理  
No. 33）や、コークス（処理No. 34）を使用した還元・炭化処理の  
場合、マンガ  
ン鉱石の還元率が60%未満となることが確認できた。さらに  
、処理No. 33および34に比べて、処理No. 21~31の方が還元・  
炭化処理における排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度が低位であることが確認できた。マ  
ンガ  
ン鉱石の粒径が小さいほどマンガ  
ン鉱石の還元率が向上するが、粒径1  
mmのマンガ  
ン鉱石を使用した還元・炭化処理（処理No. 35）の場合、

全マンガンの歩留が86%に低下することが確認できた。一方、粒径120mmのマンガン鉱石を使用した還元・炭化処理（処理No. 36）の場合、マンガン鉱石の還元率が75%未満に低下することが確認できた。さらに、ロータリーキルン内の最高温度を1300℃に保持した処理No. 38では、還元・炭化処理中にマンガン鉱石試料の一部が溶融する様子が観察された。そのため、処理No. 38は、処理No. 21～31に比べてマンガン鉱石の還元率が低位となることが確認できた。通気性の悪化によるものと考えられる。

[0051] 表4-1および表4-2に示す結果から、マンガン鉱石試料の粒径が10mmであり、かつロータリーキルン内の最高温度が750℃と同じである条件では、処理No. 22に比べて、処理No. 25および26では、マンガン鉱石の還元率が向上することが確認できた。処理No. 25および26では、ロータリーキルン内の温度が700℃以上である位置から混合ガスを供給した

[0052] 表4-1および表4-2に示すように、ランスの挿入位置における温度が650℃であり、かつマンガン鉱石試料の粒径が10mmであり、かつロータリーキルン内の最高温度が750℃と同じ条件である、処理No. 22、27および28を比較した。処理No. 22および28に比べて、処理No. 27では、マンガン鉱石の還元率が向上し、89%以上となることが確認できた。処理No. 27は、混合ガス中における炭化水素ガスの分圧が10kPa以上であり、かつ、混合ガス中における水素原子の数が炭素原子の数の1.2倍以上である。また、処理No. 22および27に比べて、処理No. 28では、混合ガス中の水素原子の数の炭素原子の数に対する比が小さくなり過ぎて、排ガスのCO<sub>2</sub>濃度が上昇することが確認できた。

[0053] 表4-1および表4-2に示すように、ランスの挿入位置における温度が650℃であり、かつマンガン鉱石試料の粒径が10mmであり、かつ炭化水素の分圧が同じである処理No. 22および29～31を比較した。処理No. 22および29～31では、ロータリーキルン内の最高温度が高いほ

どマンガニ鉱石の還元率が向上し、800℃以上ではマンガニ鉱石の還元率が87%以上となることが確認できた。

[0054] <実施例4>

上記実施例3の処理No. 21~31の水準において得られたマンガニ炭化物を用いて、50kg規模の誘導溶解炉において、マンガニ含有溶鋼を製造した実施例を説明する。誘導溶解炉内に高純度電解鉄を50kg装入した後、誘導溶解炉の出力を調整して誘導溶解炉内の高純度電解鉄を溶解した。誘導溶解炉内の溶鋼の温度を1600~1620℃に保持した状態で、前記実施例3の処理No. 21~31の水準において得られたマンガニ炭化物を溶鋼中に添加して、マンガニ含有溶鋼を製造した。参考例として、高炭素フェロマンガニを添加して(処理No. 38)、マンガニ含有溶鋼を製造した。ここで、マンガニ炭化物および高炭素フェロマンガニの添加量は、溶鋼中のMn濃度が1.00質量%となるように決定した。マンガニ炭化物と高炭素フェロマンガニの組成を表5に示す。また、マンガニ炭化物または高炭素フェロマンガニの添加前および添加後の溶鋼の組成を表5に示す。

[0055] マンガニ炭化物または高炭素フェロマンガニを溶鋼中に添加して3分程度経過した後、誘導溶解炉内から溶鋼を採取し、水冷して鋼試料を作製した。燃焼法により試料中の炭素濃度を分析し、ICP発光分光分析法により炭素以外の元素の濃度を分析し、試料の組成を調査した。

[0056]

[表5]

No.	添加物名称	添加物組成 [質量%]					Mn化合物添加量 [kg]	添加前の溶鋼組成 [質量%]				添加後の溶鋼組成 [質量%]				備考
		T.Mn	T.Fe	C	Si	T.Al		Mn	C	Si	sol.Al	Mn	C	Si	sol.Al	
21	マンガン炭化物	71.1	5.3	3.8	2.32	4.21	0.75	0.02	0.002	<0.01	<0.01	0.91	0.057	<0.01	<0.01	発明例
22	マンガン炭化物	68.1	7.0	5.0	1.99	4.21	0.75	0.02	0.001	<0.01	<0.01	0.91	0.060	<0.01	<0.01	発明例
23	マンガン炭化物	64.6	6.3	5.6	2.22	3.80	0.75	0.01	0.002	<0.01	<0.01	0.98	0.068	<0.01	<0.01	発明例
24	マンガン炭化物	70.2	6.2	6.1	2.04	4.50	0.75	0.01	0.003	<0.01	<0.01	0.95	0.089	<0.01	<0.01	発明例
25	マンガン炭化物	73.3	6.4	7.0	1.95	4.18	0.70	0.01	0.001	<0.01	<0.01	0.92	0.087	<0.01	<0.01	発明例
26	マンガン炭化物	69.4	5.4	6.4	1.89	3.64	0.70	0.02	0.001	<0.01	<0.01	0.92	0.087	<0.01	<0.01	発明例
27	マンガン炭化物	72.1	6.6	5.9	1.96	3.46	0.70	0.01	0.003	<0.01	<0.01	0.95	0.071	<0.01	<0.01	発明例
28	マンガン炭化物	67.4	5.2	5.2	2.15	3.99	0.70	0.02	0.003	<0.01	<0.01	0.90	0.060	<0.01	<0.01	発明例
29	マンガン炭化物	66.5	6.4	4.5	1.92	4.10	0.70	0.01	0.002	<0.01	<0.01	0.96	0.055	<0.01	<0.01	発明例
30	マンガン炭化物	73.5	6.7	6.2	2.14	4.43	0.70	0.01	0.003	<0.01	<0.01	0.98	0.087	<0.01	<0.01	発明例
31	マンガン炭化物	68.2	6.1	6.3	1.89	4.46	0.70	0.01	0.001	<0.01	<0.01	0.93	0.077	<0.01	<0.01	発明例
38	HC-FeMn*	74.4	16.9	7.0	0.13	<0.01	0.70	0.02	0.002	<0.01	<0.01	0.97	0.091	<0.01	<0.01	参考例

\*: 高炭素フェロマンガ

[0057] 表5に示す結果から、本発明に適合する方法でマンガン鉱石の還元・炭化処理を行い、得られたマンガン炭化物を用いてマンガン含有溶鋼を製造した

処理No. 21～31では、溶鋼中のMn濃度は0.90～0.99質量%、C濃度は0.047～0.095質量%であることが確認できた。また、溶鋼中のSi濃度およびsol. Al濃度はいずれも0.01質量%未満であり、マンガン炭化物に含有されていたSiやAlは溶鋼中にピックアップすることなく、スラグとして分離除去できることが確認できた。一方、高炭素フェロマンガンを用いてマンガン含有溶鋼を製造した処理No. 38は、溶鋼中のMn濃度は0.97質量%、C濃度は0.091質量%、Si濃度およびsol. Al濃度はいずれも0.01質量%未満であり、本発明に適合する方法で製造したマンガン含有溶鋼の組成と同程度であることが確認できた。

### 産業上の利用可能性

[0058] 本発明に開示の技術については、マンガン炭化物を簡易に製造することができ、高炭素のフェロマンガンの製造にも適用することが可能である。

## 請求の範囲

- [請求項1] マンガン鉱石を未熔融状態の処理温度に加熱し、大気圧下で水素ガスと炭化水素ガスとの混合ガスに接触させて、前記マンガン鉱石の還元・炭化処理を行う、マンガン炭化物の製造方法。
- [請求項2] 前記混合ガス中の炭化水素ガスの分圧を10.0kPa以上とし、かつ、前記混合ガス中の水素原子の数を炭素原子の数の1.2倍以上とする、請求項1に記載のマンガン炭化物の製造方法。
- [請求項3] 前記処理温度を800℃以上融解温度 $T_m$ 未満の範囲とする、請求項1または2に記載のマンガン炭化物の製造方法。
- [請求項4] さらに、事前に、前記マンガン鉱石の粒径を3mm以上100mm以下に調整する、請求項1～3のいずれか1項に記載のマンガン炭化物の製造方法。
- [請求項5] 前記還元・炭化処理をロータリーキルンで行う、請求項4に記載のマンガン炭化物の製造方法。
- [請求項6] 前記ロータリーキルンの内部の温度が700℃以上である位置から前記混合ガスを供給する、請求項5に記載のマンガン炭化物の製造方法。
- [請求項7] 前記混合ガスを供給する位置において、前記混合ガス中の炭化水素ガスの分圧を10.0kPa以上とし、かつ、前記混合ガス中の水素原子の数を炭素原子の数の1.2倍以上とする、請求項6に記載のマンガン炭化物の製造方法。
- [請求項8] 前記ロータリーキルンの内部の最高温度を800℃以上融解温度 $T_m$ 未満の範囲とする、請求項5～7のいずれか1項に記載のマンガン炭化物の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法で製造したマンガン炭化物を溶鋼に添加する工程を含む、マンガン含有鋼の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/028623

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C22B 47/00</i> (2006.01)i; <i>C21C 7/00</i> (2006.01)i; <i>C22B 5/12</i> (2006.01)i FI: C22B47/00; C22B5/12; C21C7/00 Z		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B47/00; C21C7/00; C22B5/12		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-253308 A (NIPPON DENKO KK) 01 October 1996 (1996-10-01) claim 2, paragraphs [0006], [0010]-[0015], fig. 1	1-2, 9
Y		2, 4-9
X	JP 2023-140706 A (SHIN NIPPON DENKO KK) 05 October 2023 (2023-10-05) paragraphs [0045]-[0048], [0064]-[0069], fig. 2	1, 3
Y		2, 4-9
Y	Trygve Lindahl Schanche and Merete Tangstad, Prereduction of Nchwaning Ore in CO/ CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Gas Mixtures. Minerals. 06 October 2021, 11, 1097, 1-17, <a href="http://doi.org/10.3390/min11101097">http://doi.org/10.3390/ min11101097</a> pp. 1-17	4-8
A	WO 01/21845 A1 (UNISEARCH LIMITED) 29 March 2001 (2001-03-29) claims	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>26 September 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>08 October 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/028623</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	8-253308	A	01 October 1996	(Family: none)	
JP	2023-140706	A	05 October 2023	(Family: none)	
WO	01/21845	A1	29 March 2001	US	6787121 B1
				EP	1230407 A1
				CA	2421284 A
				NZ	518457 A
				AU	7632500 A
				CN	1390265 A
				ZA	200203088 A
				RU	2247071 C
				AT	455191 T
				ES	2343729 T

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22B 47/00(2006.01)i; C21C 7/00(2006.01)i; C22B 5/12(2006.01)i FI: C22B47/00; C22B5/12; C21C7/00 Z		
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）） C22B47/00; C21C7/00; C22B5/12 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
X	JP 8-253308 A (日本電工株式会社) 01.10.1996 (1996 - 10 - 01)	1-2, 9
Y	請求項2、[0006]、[0010]–[0015]、図1	2, 4-9
X	JP 2023-140706 A (新日本電工株式会社) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05)	1, 3
Y	[0045]–[0048]、[0064]–[0069]、図2	2, 4-9
Y	Trygve Lindahl Schanche and Merete Tangstad, Prereduction of Nchwaning Ore in CO/CO2/H2 Gas Mixtures, Minerals, 2021.10.06, 11, 1097, 1-17, <a href="http://doi.org/10.3390/min1101097">http://doi.org/10.3390/min1101097</a> 第1–17頁	4-8
A	WO 01/21845 A1 (UNISEARCH LIMITED) 29.03.2001 (2001 - 03 - 29)	1-9
	特許請求の範囲	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 “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 26.09.2024	国際調査報告の発送日 08.10.2024	
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） 池田 安希子 4E 4175 電話番号 03-3581-1101 内線 3423	

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/028623

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 8-253308 A	01.10.1996	(ファミリーなし)	
JP 2023-140706 A	05.10.2023	(ファミリーなし)	
WO 01/21845 A1	29.03.2001	US 6787121 B1	
		EP 1230407 A1	
		CA 2421284 A	
		NZ 518457 A	
		AU 7632500 A	
		CN 1390265 A	
		ZA 200203088 A	
		RU 2247071 C	
		AT 455191 T	
		ES 2343729 T	