

マンガン団塊の製錬技術：海外の研究とわが国の現状

Metallurgical Processing of Manganese Nodule : Overseas Studies and Present Situations in Japan

甲 賀 哲 義*

Tetsuyoshi Kohga

1. はじめに

近代工業をささえる重要な金属であるニッケル・コバルト・銅を始め各種のレアメタル・レアアース等多くの有用金属を含有するマンガン団塊は、1980年代に入り特に世界各国から重視されるに至り、我が国では、昭和50年度より通商産業省が金属鉱業事業団に委託し、その探査に着手し、昭和56年からは、通商産業省工業技術院が採鉱技術の開発を担当している。

しかしながら、マンガン団塊の商業生産に至るには、探査・採鉱のみならず、製錬の技術開発を進めていくことが必須である。平成元年度から通商産業省の委託を受けた金属鉱業事業団が「深海底鉱物資源有用金属の回収技術開発」のテーマで国家プロジェクトを7年間続けた事は時宜を得たものである。

本稿では、製錬技術に絞ってマンガン団塊の代表的な5処理法を解説し、これまでの海外の研究及び我が国の現状について概観することとする。

2. マンガン団塊処理法の概要

マンガン団塊の製錬プロセスについてはすでに多く

の研究が行われ、その内容も広範囲にわたる。しかし、実際に行えるプロセスとしては次の条件を満たすことが必要であり数が限られてしまうのが現状である。

マンガン団塊の処理法として優れたものは次の条件を満たすものであろう。

- 1) 常温、常圧で処理できること
- 2) 水分を含んだまま処理できること
- 3) 抽出試薬が安価なこと、リサイクルできること
- 4) エネルギー消費が少ないこと
- 5) 有価金属の抽出率が高いこと
- 6) 装置に耐食性の材料を用いる必要のないこと
- 7) 試薬の毒性が低く、環境汚染のないこと

一方、マンガン団塊の処理方法をまとめてみると図-1のようになる。大別すると熔錬-浸出法、焙焼-浸出法及び直接浸出法である。マンガン団塊は含水率が極めて高く、また含有有用金属が比較的低品位であるため、現在フェロニッケル製錬で用いられているエルケム式電気炉法や熔鋸炉法といった一貫乾式処理はエネルギーコスト的に不利であることは明らかである。そのため、乾式-湿式を組み合わせた熔錬-浸出、焙焼-浸出法および湿式工程のみの直接浸出法が有利

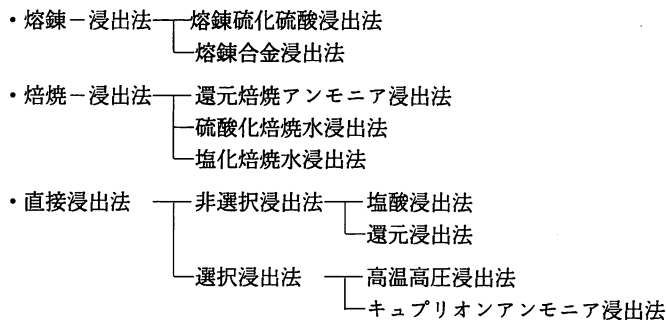


図-1 マンガン団塊の処理方法の分類

* 住友金属鉱山(株)金属事業本部事業室副室長

とされている。

このような観点から処理方法を検討してみると、従来有利とされている下記の5法が有利と思われる。

1. 還元焙焼-アンモニア浸出法
2. キュプリオン-アンモニア浸出法
3. 塩化焙焼-水浸出法
4. 高温高压硫酸浸出法
5. 熔錬硫化-浸出法

これらの代表的な5処理法について以下に、フローシートおよびフローの概要をのべることにする。

3. 代表的な処理法

3.1 還元焙焼-アンモニア浸出法

マンガン団塊を乾燥後、一酸化炭素ガスまたは水素ガスにより還元焙焼し、得られた焼鉱をアンモニア-炭酸アンモニウム混合水溶液で浸出する。ラテライト鉱に適用されているキューバのニカロ製錬所でのニカロ法¹⁾である。フローシートを図-2に示す。

まずマンガン団塊をケージミルで20mm以下に破碎し、175°Cで乾燥後、再び-65メッシュに粉碎する。

粉碎したマンガン団塊を一酸化炭素中または水素気流中625°Cで還元焙焼する。このときマンガン団塊中の主成分であるMnO₂はMnOに還元され構造を破壊され、次工程での浸出をより効率的にする。またこの時ニッケル、コバルト、銅は金属に還元される。

還元されたマンガン団塊は10%アンモニア及び5%二酸化炭素の液と40°Cで大気下において浸出され、ニッケル、コバルト、銅はアンミン錯イオンの形で溶解する。マンガンはわずかな範囲ではあるがMn²⁺-アンミン錯イオンとして存在しうるので、Mn(NH₃)₂²⁺の形で溶解する。しかしながら、炭酸イオンの存在下では不溶性のMnCO₃を生成沈澱する。またこのとき空気攪拌されているのでFe²⁺はFe³⁺となり水酸化物として除去される。シックナーで固液分離されたのち浸出液は溶媒抽出工程へ送られる。浸出残渣は洗浄され排ガスはアンモニア回収へ送られる。

LIX64Nを用いる3段向流で浸出液中の銅とニッケルを抽出する。共抽出されたアンモニアは弱アンモニア性の溶液と接触し洗浄させることにより除去する。これにより有機中のアンモニアは0.1g/lとなる。さ

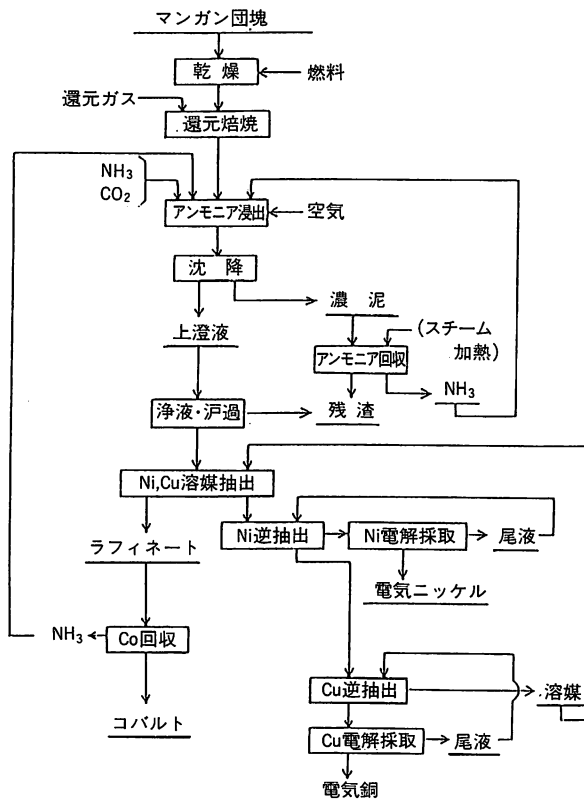


図-2 還元焙焼-アンモニア浸出法のフローシート

さらに共抽出された若干のコバルトは銅、ニッケルの逆抽出の際も逆抽出されないので有機中に蓄積しないように硫化水素で硫化物として除去する。このコバルト澱物はコバルト回収工程へ送る。

さらに残留のアンモニアを0.01g/lとするため弱酸性の硫酸アンモニウム溶液で洗浄する。このようにして得られた有機はpHのコントロールされたニッケル電解液 (Ni: 50g/l, H₂SO₄: 40g/l) によりニッケルを逆抽出する。この液は電解工程へ送られ電解採取によりニッケルを得る。

さらにニッケルを逆抽出した有機は硫酸濃度の高い銅電解尾液 (Cu: 40g/l, H₂SO₄: 160g/l) で銅を逆抽出し、銅電解液とする。それから電解採取により銅を得る。

LIX64Nで抽出されなかったコバルトは80℃でNH₄HSにより硫化物として回収する。この沈澱はオートクレーブで空気により加圧浸出され、銅、亜鉛を残渣に残しコバルトとニッケルを優先的に溶解したのちニッケル、コバルト溶解液をオートクレーブ中で水素

で湿式還元によりニッケルを回収する。大部分のニッケルを除去した硫酸コバルト溶液は蒸発晶析され、ニッケル・コバルトの複塩とする。複塩は強アンモニア溶液で再溶解させ空気中で溶液中のコバルトを3価の状態に酸化溶解させ、ニッケルのアンモニウム塩と分離する。得られた溶液はオートクレーブ中で水素によりコバルトを回収する。

3.2 キュプリオン-アンモニア浸出法

この方法はKennecott 社の特許²⁾となっているが、このプロセスの主反応はマンガン団塊を銅アンミン錯イオンを含む溶液中で一酸化炭素ガスにより還元浸出することである。銅アンミン錯イオン溶液は一酸化炭素の優秀な吸収剤であり、吸収の結果生成するCu(I)アンミン錯イオンにより二酸化マンガンを還元破壊しニッケル・コバルト・銅が浸出される。最初は200℃、50kg/cm²における一酸化炭素浸出が提案されたが、比較的多量の銅イオンの存在下では50℃程度の低温で一酸化炭素の加圧なしで浸出を行うことができ、改良された。フローシートを図-3に示す。

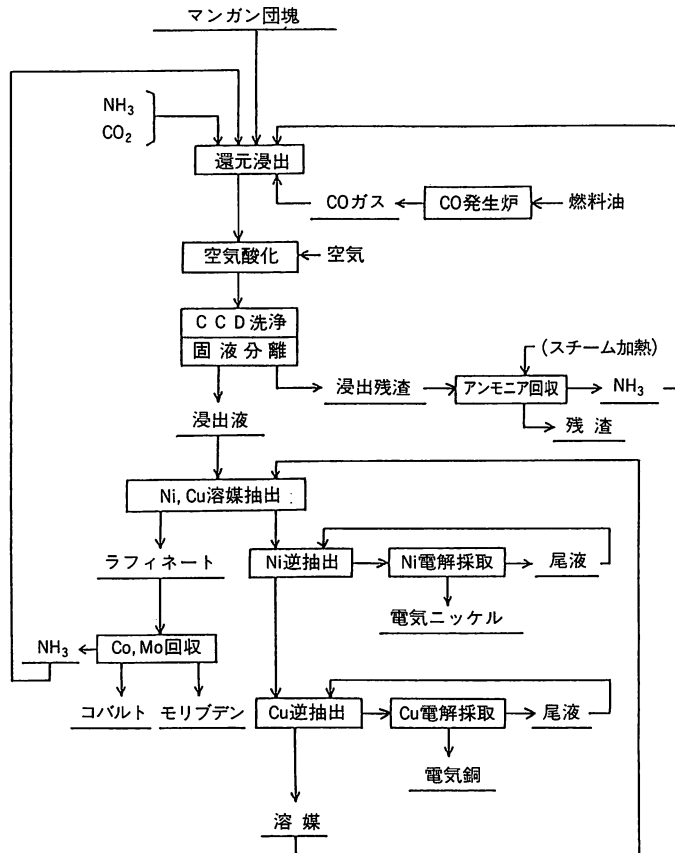
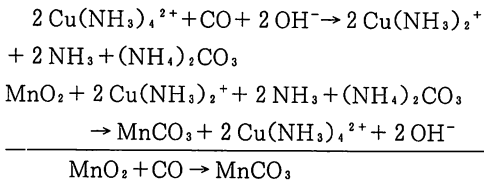


図-3 キュプリオン-アンモニア浸出法

まずマンガン団塊をケージミルで20mm以下に破碎し、つづいてロッドミルで-65メッシュに湿式粉碎し、還元工程へ送る前に沈降しないよう空気攪拌槽で保持する。

銅アンミン錯イオンを含む溶液 (NH_3 : 100g/l, CO_2 : 25g/l, Cu : 3~5g/l) 中マンガン団塊は50°Cで一酸化炭素により還元される。この反応は $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ を触媒としたアンモニア-炭酸アンモニウム溶液中での一酸化炭素ガスによる還元であり、一酸化炭素ガスにより生成するCu(I)イオンにより MnO_2 相を還元破壊し、マンガンは反応で生じる炭酸イオンと反応し MnCO_3 の形で除去される。

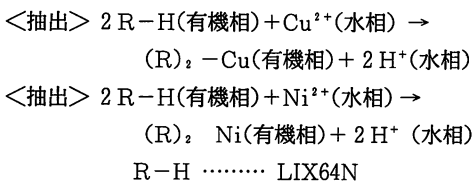
反応は



この反応により二酸化マンガン基体構造が破壊され、くずれた組織の間を $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 液が浸透し、アンモニア浸出される。ニッケル・コバルト・銅をアンミン錯イオンの形で溶解する。また、これは発熱反応であるためシェルアンドチューブ式の熱交換器で反応熱を除去し温度を一定に保つ。

次工程及びFe除去のため還元浸出の終了したスラリーに空気を吹き込んで Cu^+ を Cu^{2+} に、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化し、生成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を除去する。

固液分離の後、LIX64Nを用い3段向流で浸出液中の銅とニッケルを抽出する。



共抽出されたアンモニアは弱アンモニア性の溶液と接触し洗浄させることにより除去する。これにより有機中のアンモニアは0.1g/lとなる。さらに共抽出された若干のコバルトは銅、ニッケルの逆抽出の際も逆抽出されないの有機中に蓄積しないよう硫化水素で硫化物として除去する。このコバルト濃物はコバルト回収工程へ送る。

さらに残留のアンモニアを0.01g/lとするため弱酸性の硫酸アンモニウム溶液で洗浄する。このようにして得られた有機はpHのコントロールされたニッケル

電解液 (Ni : 50g/l, H_2SO_4 : 40g/l) によりニッケルを逆抽出する。この液は電解工程へ送られ電解採取によりニッケルを得る。

さらにニッケルを逆抽出した有機は硫酸濃度の高い銅電解尾液 (Cu : 40g/l, H_2SO_4 : 160g/l) で銅を抽出し、銅電解液とする。それから電解採取により銅を得る。

LIX64Nで抽出されなかったコバルトは80°Cで NH_4HS により硫化物として回収する。この沈澱は加圧浸出され、銅、亜鉛を残渣に残しコバルトとニッケルの液としたのちオートクレーブ中で水素で湿式還元によりニッケルを回収する。大部分のニッケルを除去した硫酸コバルト溶液は蒸発晶析されニッケル、コバルトの複塩とする。複塩は強アンモニア溶液で再溶解させ空気で溶液中のコバルトを3価の状態に酸化溶解させニッケルのアンモニウム塩と分離する。得られた溶液はオートクレーブ中で水素によりコバルトを回収する。

3.3 塩化焙焼-水浸出法

この方法はDeep Sea Ventures INC. が採用している方法³⁾であり金属酸化物を塩酸により可溶性の塩化物に変え水で浸出する方法である。このフローではマンガンも浸出液へ溶け出し、Cu, Ni, Coを分離除去したのち蒸発濃縮され、マンガンメタルを電解にて製造する。フローシートを図-4に示す。

まずマンガン団塊を20mm以下に粉碎し、乾燥後-200メッシュとする。

粉碎されたマンガン団塊は塩化水素気流中で500°Cにおいて塩化焙焼される。このときマンガン、ニッケル、銅、コバルト、鉄、アルカリ及びアルカリ土類のほとんどの元素が塩化物となる。反応後、過剰の塩酸と発生した塩素ガスはガス回収工程へ送られる。

焙焼物はスプレーされた水で冷却され、 FeCl_3 が加水分解を受け不溶性の Fe_2O_3 となる。最終的にマンガン団塊は200°Cにまで冷却されて浸出槽に送られる。

塩化したマンガン団塊は40°Cに維持しながら水で浸出する。浸出時のpHは2に調整される。このとき溶解性のニッケル、コバルト、銅、マンガンの塩化物が溶出する。浸出後の残渣は洗浄後、廃棄する。

浸出液は濾過後、苛性ソーダで抽出pHを2に調整し、LIX65Nを使用して銅を抽出する。抽出有機は洗浄し銅電解液で逆抽出後電解採取により銅を回収する。

銅回収後の抽残液は苛性ソーダでpH4としTION (Tri-iso-octyl-amine) を用い、コバルトを2段向

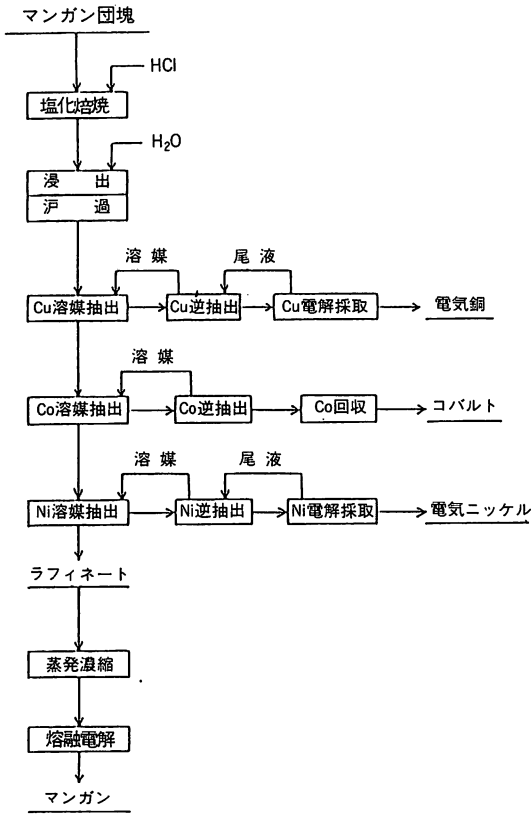


図-4 塩化焙焼-水浸出法

流で抽出する。抽出したコバルトは水で逆抽出し、硫化水素で硫化コバルトとしコバルト回収工程へ送られる。

濾過分離後、脱コバルト後の抽液液は再びLIX65NによりpH4でニッケルを抽出し、水で洗浄後ニッケル電解尾液で逆抽出する。この液は電解工程へ送られ電解採取によりニッケルを得る。

脱ニッケル後の液に硫化水素を吹き込み、生成した有価物澱物はコバルト回収工程へ送る。濾液は蒸発濃縮し塩化マンガンを経晶として回収し、1,300°Cで熔融塩電解されマンガンメタルを得る。この時発生するCl₂ガスはガス回収工程へ送られる。

コバルトを含む硫化物は加圧浸出され、銅、亜鉛を残渣に残し、コバルトとニッケルを優先的に溶解したのち、その溶解液をオートクレーブ中で水素による湿式還元でニッケルを回収する。大部分のニッケルを除去した硫酸コバルト溶液は微量のニッケルを複塩で除去し、コバルトを空気により3価の状態にし、得られた溶液をオートクレーブ中で水素によりコバルトを回

収する。

3.4 高温高压硫酸浸出法

この方法はラテライト鉱におけるMoa Bay法^{13, 14, 15)}を応用したもので、マンガン団塊を高温(245°C)高压(35atm)で30% H₂SO₄液中で浸出させる方法で、ニッケル、コバルト、銅が選択的に浸出され、鉄、マンガンは残渣中に残る。図-5にフローシートを示す。

まずマンガン団塊をケージミルで20mm以下に破碎し、ロッドミルで-65メッシュに粉碎する。粉碎されたマンガン団塊は沈降しないよう空気攪拌し浸出工程へ送る。

リサイクル浸出液と共にマンガン団塊スラリーは順次熱交換器で105, 170°Cに加熱され、硫酸との反応で最終的に245°Cとなり、ニッケル、コバルト、銅は硫酸塩として浸出するが、鉄、マンガンはほとんど浸出されない。

残渣を洗浄し、固液分離した後石灰石により浸出液中の硫酸は中和除去され、さらにアンモニアでpH2に調整される。

LIX64Nを用い、3段向流で浸出液中の銅を抽出する。抽出した有機は硫酸濃度の高い銅電解尾液(H₂SO₄: 160g/l)で銅を逆抽出し、銅電解液とする。それから電解採取により銅を得る。

銅を抽出回収した後の抽出液はpH4程度までアンモニアで中和し、鉄、マンガン、マグネシウム、アルミニウムなど沈澱除去する。その後溶液は再びLIX64Nによりニッケルを選択的に抽出する。共抽出されたアンモニアは2段の洗浄で除去する。残留のアンモニア濃度は0.01g/lとなる。

このようにして得られた有機はニッケル電解尾液(Ni: 50g/l, H₂SO₄: 40g/l)によりニッケルを逆抽出する。この液は電解工程へ送られ電解採取によりニッケルを得る。

LIX64Nで抽出されなかったコバルトは80°CでNH₄HSにより硫化物として回収する。この沈澱はオートクレーブ中空気加圧下で浸出され、銅、亜鉛を残渣に残し、コバルトとニッケルを優先的に浸出したのちオートクレーブ中、水素で湿式還元によりニッケルを回収する。大部分のニッケルを除去した硫酸コバルト溶液は蒸発晶析され、ニッケル、コバルトの複塩とする。複塩は強アンモニア溶液で再溶解させ空気中溶液中のコバルトを3価の状態に酸化溶解させニッケルのアンモニウム塩と分離する。得られた溶液はオートクレーブ中で水素によりコバルトを回収する。

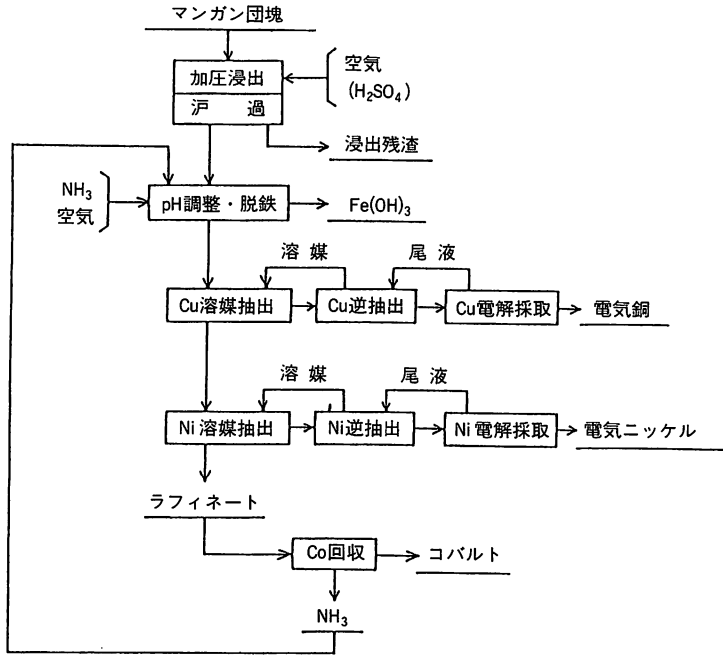


図-5 高温高圧硫酸浸出法

3.5 熔錬硫化硫酸浸出法

この方法はINCOコンソーシアムが開発を進めていた方法⁶⁾でインドネシアで行われているラテライト鉱の処理プロセスと類似している。マンガン団塊を還元硫化することによりマンガン、鉄をスラグへ、ニッケル、コバルト、銅をマットにし、得られたマットはオートクレーブで加圧浸出する。マットの重量は5%程度にしかならないので湿式処理量が少なく済む利点がある。図-6にフローシートを示す。

まずマンガン団塊を破碎、水分除去後-100メッシュとした後、還元炭とともに電気炉に725℃で供給し還元する。Ni, Cu, Co, Feは還元されメタルになるが、MnはMnOまでにしか還元されないので更にフラックスとして珪砂や石灰石を入れ、マンガン酸化物を主成分とするスラグと粗合金(Cu-Ni-Co-Fe)に分離する。熔融スラグはコークスなどの還元剤とともに電気炉で処理してフェロマンガンとする。続いて粗合金は熔融状態のまま珪砂及び酸素により脱Feする。その後1,400℃でイオウ等の硫化剤の添加によりマット(Ni₃S₂, Co₉S₈, Cu₂S)を生成させる。

マットは湿式粉碎し、-325メッシュとしオートクレーブで硫酸加圧抽出(110℃, 10.5atm)され、濾過後、残渣は前工程へ繰り返す。浸出液は炭酸カルシウムなどでpHを調整し、鉄を水酸化物として除去し

た後、LIX64Nを用い3段向流で浸出液中の銅を抽出する。抽出した有機は硫酸濃度の高い(H₂SO₄: 160g/l)銅電解尾液で銅を逆抽出し、銅電解液とする。それから電解採取により銅を得る。

銅を抽出回収した後の抽残液はニッケルとコバルトとを分離するためアンモニアでpHを上げ空気を吹き込んでコバルトを酸化する。その溶液は再びLIX64Nによりニッケルを選択的に抽出する。共抽出されたアンモニアは洗浄され除去する。

得られた有機はニッケル電解尾液(Ni: 50g/l, H₂SO₄: 40g/l)よりニッケルを逆抽出する。この液は電解工程へ送られ、電解採取によりニッケルを得る。

LIX64Nで抽出されなかったコバルトは80℃で硫化水素により硫化物として回収する。この沈澱は希硫酸で再溶解され、コバルトを精製するため再び硫化水素で銅、亜鉛を除く。濾液はオートクレーブ中で水素で湿式還元によりニッケルを回収する。大部分のニッケルを除去した硫酸コバルト溶液は蒸発晶析されニッケル、コバルトの複塩とし、わずかに残ったニッケルを除去する。濾液はオートクレーブ中で水素によりコバルトを回収する。

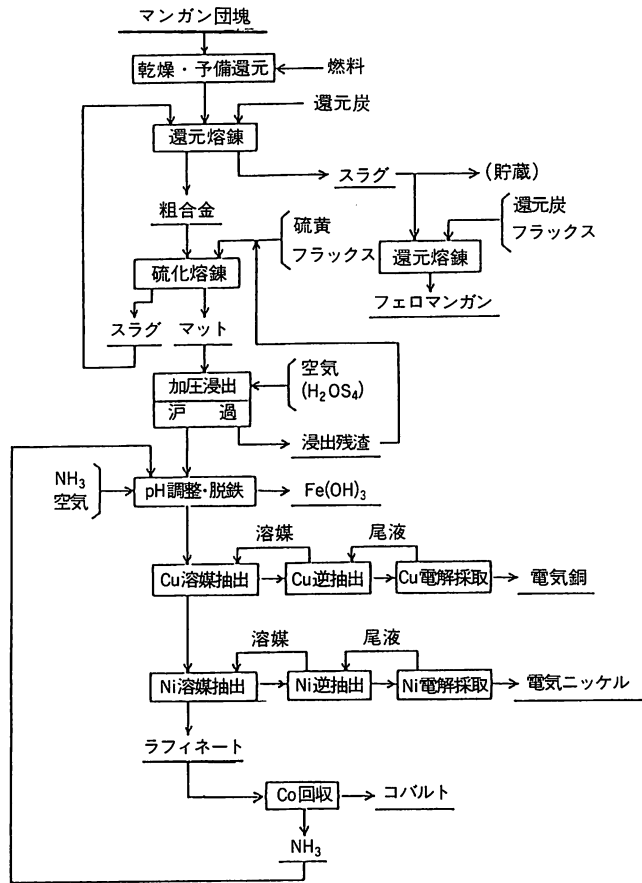


図-6 熔錬硫化硫酸浸出法

4. 海外の研究

3.1の方法ではUS Bureau of Mines 提案のものがあり^{2), 7), 8)}がある。3.2の方法ではKennecott 社提案のKCC Cuprion Process⁹⁾がある。3.3の方法ではDeep Sea Ventures 社が特許³⁾を出している。3.4の方法ではMoa Bay 法を発展させたものをHanigら¹⁰⁾が提案しており、3.5の方法ではINCO社⁶⁾が提案している。更にインドでは国立の研究機関でRRL, NMLおよび民間のヒンダスタン亜鉛会社 (HZL) がマンガン団塊の研究を行っており、RRLではSO₂を還元剤とするアンモニア浸出法、NMLでは還元焙焼-アンモニア浸出法、HZLは加圧酸浸出法の開発研究を行っている。

またParekhら¹¹⁾はセグリゲーション法を適用し、Ni, Cu, Coの回収率が80%以上を得たとしている。Jenaら¹²⁾は希塩酸中でパイライトとCを還元剤にし

て、Mn, Ni, Cu, Znの高い浸出率を得たとしている。Chelishchevら¹³⁾はマンガン団塊の硫酸、硝酸中での吸着の性質及び安定性について研究し、マンガン団塊の金属に対する吸着親和性を示している。Swamyら¹⁴⁾はインド洋産出のマンガン団塊を硫酸化焙焼でCu, Ni, Coの浸出率を検討している。Kumarら¹⁵⁾は還元焙焼-アンモニア浸出法で溶媒抽出、電解採取を検討し、電解電力原単位を示している。

5. わが国の現状

これまでわが国でも多くの研究者によってマンガン団塊の製錬研究が行われてきており、種々の研究者によってその内容が紹介されている。^{16)~22)}

最近の研究で特記すべきものは、平成元年度から平成7年度に亘り、金属鉱業事業団が「深海底鉱物資源有用金属の回収技術開発」のテーマで国家プロジェクトとして行なっているものである。その内容は、前述

表1 マンガン団塊の各種処理法の比較

処理法	還元焙焼 アンモニア 浸出法	キュプリオン アンモニア 浸出法	塩化焙焼 水浸出法	高温高圧 硫酸浸出法	熔錬硫化 硫酸浸出法
処理法 概略	乾燥 175℃ 還元焙焼 625℃ 浸出 40℃	浸出 50℃	乾燥 175℃ 焙焼 500℃ 加水分解 200℃ 浸出 40℃	浸出 245℃ 35atm	乾燥 175℃ 還元 900℃ 熔錬 1300℃ 硫化 1300℃ 浸出 110℃ 10atm
浸出率					
Ni	93 (%)	95	92	96	95
Co	80	70	92	86	90
Cu	93	90	88	97	95

<特徴>					
常温・常圧	×	○	×	×	×
浸出試薬のリサイクル	○	○	○	×	△
装置の耐食性	○	○	×	×	○
浸出試薬の毒性	○	×	×	○	○
残渣処理	×	×	×	×	○
マンガン回収	?	?	○	?	○

コスト指数

表2 製錬直接指数比較

方法 指数	還元焙焼 アンモニア 浸出法	キュプリオン アンモニア 浸出法	塩化焙焼 水浸出法	高温高圧 硫酸浸出法	熔錬硫化 硫酸浸出法
残渣処理を考慮 しない場合	28	26	65	52	66
残渣処理を行って フェロマンガン を回収した場合 ①	119	116	129	149	100

収入指数

方法 浸出率	還元焙焼 アンモニア 浸出法	キュプリオン アンモニア 浸出法	塩化焙焼 水浸出法	高温高圧 硫酸浸出法	熔錬硫化 硫酸浸出法
Ni	93 (%)	95	92	96	95
Co	80	70	92	86	90
Cu	93	90	88	97	95
収入指数 ②	240	238	239	244	246

したがって、収入指数-コスト指数を計算してみると、以下のようになる。

収入-コスト指数 (②-①)

還元焙焼-アンモニア浸出法	121	高温高圧硫酸浸出法	95
キュプリオン-アンモニア浸出法	122	熔錬硫化硫酸浸出法	146
塩化焙焼-水浸出法	110		

した代表的な5製錬法を同一試料で比較検討し、有望プロセスを選定し、更には有望プロセスを改良し、また環境面の検討ということで残渣処理検討も行ない、総合的な面から新プロセス案を確立し、パイロットプラントの概念設計を提案するというものである。

平成5年度の成果として、熔錬硫化硫酸浸出法を改良した熔錬硫化塩素浸出法が新プロセス案として提案され、実際のマンガン団塊を出発原料として最終製品である電気ニッケル、電気銅、電気コバルトが得られている。

6. おわりに

マンガン団塊の製錬について代表的な処理法を中心に概要と特徴を解説し、海外の研究及びわが国の現状の一部を紹介した。

ここでマンガン団塊の各種処理法の比較を表1に、また5製錬法の比較として、人件費および建設費を考慮せず製錬直接指数を(収入-コスト)で5法を比較したものを表2に示す。

細部の検討を更につめることにより、よりふさわしい製錬法に近い将来明らかになると思われる。

参考文献

- 1) 矢沢彬, 江口元徳「湿式製錬と排水処理」(1975) 共立出版
- 2) Agarwal, J. C., et al. : Recovery of metal values from manganese nodules. U. S. Patent 3,788,841 (1974)
- 3) W. S. Kane and P. H. Cardwell : Process for recovering manganese from its ore. U. S. Patent 3,832,165(1974)
- 4) E. T. Carlson : J. Metals, 12 (1960), 206.
- 5) J. R. Boldt, Jr. and P. Queneau : The Winning of Nickel, (1967)
- 6) R. Sridhar, W. E. Jones and J. S. Warner : J. Metals 28 (1976), 32.
- 7) J. C. Agarwal : J. Metals 28 (1976), 24.
- 8) M. J. Redman : Extraction of metal values from complex ores. U. S. Patent 3,734,715 (1973)
- 9) J. C. Agarwal, et al. : Min. Eng., 31 (1979), 1704
- 10) G. Hanig and M. J. Meixner : Erzmetall, 27 (1974), 335
- 11) Parekh, B. K. et al. : "Segregation roasting and beneficiation of deep sea nodules." Mar. Min. 7 (4), 41 7-29 (1988)
- 12) Jena, P. K. et al. : "Reduction leaching of manganese nodules of Indian Ocean origin in dilute hydrochloric acid" Hydrometallurgy, 21 (1), 41-58 (1988)
- 13) Chelischev, N. F. et al. (USSR) : "Technological properties of iron-manganese nodules" Obogashch. Rud (Leningrad) (3) 32-4 (1988)
- 14) Swamy, Y. V. et al. : "Extraction of copper, nickel, cobalt and manganese from Indian Ocean nodules by sulfation roasting" Trans. -Inst. Min. Metall., Sect. C 97 (June), 104-7 (1988)
- 15) Kumar, V. : "Solvent extraction-electrowinning of copper and nickel from ammoniacal leach liquor of manganese sea nodules" Proc. Int. Conf. Sep. Sci. Technol., 2nd, 2, 626-33 (1989)
- 16) 水澤尚 : 「Ni, Co 資源としてのマンガンノジュールの開発」日本鉱業会関東支部談話会資料(1980) 3-1
- 17) 一条美智夫 : 「マンガンノジュールの湿式還元処理日本鉱業会マンガン・ノジュールの処理技術(第2集)(1982) 26.
- 18) 山崎健一, 高橋克侑, 若松貴英 : 「2成分系マンガンノジュール擬浸出液からの各元素の分離・回収」日本鉱業会春期大会講演要旨(1982) No. 3518, P 423
- 19) 藤井雄二郎 : 「マンガンノジュールの製錬」エネルギー・資源Vol. 5, No 2, P. 15-21 (1984)
- 20) 河原正泰, 舩恭博, 満尾利晴 : 「ジャロサイト添加によるマンガンノジュールの硫酸化焙焼」日本鉱業会誌Vol. 102, No. 1182, P. 495-499 (1986)
- 21) A. Djohari, 大和田秀二, 原田種臣, 後藤佐吉 : 「セグレーション法によるマンガンノジュールからのCu, Ni及びCoの回収(第3報)」日本鉱業会講演会講演要旨No. 1507, P21-22 (1988)
- 22) T. Kohga et al. : "Smelting and Chlorine Leach process for Recovery of Metals from Sea Nodules," J. Metals, December (1995) 掲載予定