



鉄酸化細菌の鉱工業への利用

© 1986 ISIJ

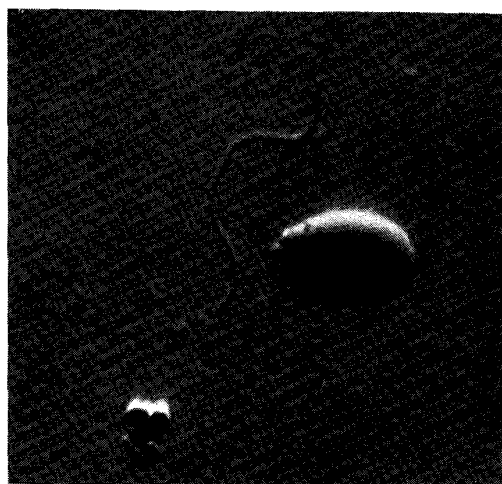
箕浦 潤*・孫田 裕美*²・白鳥 寿一*³

Application of Iron-oxidizing Bacteria to Extractive Metallurgy

Jun MINOURA, Hiromi SONTA and Toshikazu SHIRATORI

1. はじめに

ひとは、無意識のうちに微生物を利用したり、微生物になやまされてきている。それは、微生物があまりにも小さく肉眼でみることができなかつたためである。微生物が自然環境においても重要な役割をしていることを明確にし、微生物を利用するようになったのは最近のことである。1681年、オランダのレーヴェンフックが手製の顕微鏡を組み立てて、世界ではじめて細菌、藻類、原生動物を発見している。その後、フランスのパスツールやドイツのコッホによつて微生物の純粋培養法の確立など近代微生物学の門が開かれ現在に至るまで多種類の微生物が見出されてきた。金属と微生物の係りのなかでは、1947年コルマーら¹⁾によつて2価の鉄イオンを3価の鉄イオンにかえるという働きをもつ鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) が発見され、その後世界各国において、その特性や利用面の研究が急ピッチで進められている。この鉄酸化細菌を積極的に使つた技術としては、バクテリア・リーチングがあり国内では、昭和26年から53年にわたつて行われた小坂元山鉱床からの沈殿銅採取、土畑鉱山でのインプレース・リーチングなどがある。また、鉄酸化細菌による第一鉄イオン酸化技術は、昭和48年から始められた柵原鉱山²⁾の排水処理、あるいは、旧松尾鉱山の排水処理にもこの鉄酸化細菌が用いられ成果を挙げている。これらの実用例は、鉄酸化細菌が生息している好適な条件のもとで鉄酸化細菌に活性を与え積極的に働ける環境を整えて実施させている。このように生物学的手法による鉄の酸化技術は、他の方法と比較するとコストが安く、また低いpH領域で酸化するため他の金属イオンと鉄とを容易に中和分離できるなどの利点がある。この点に着目し試験を重ね、当社、小坂鉱業所鉛製錬湿式処理工場の脱鉄工程に利用する技術、そして、当社の関連会社であるバライト工業

Photo. 1. *Thiobacillus ferrooxidans*.

(株)の硫化水素処理技術を開発し、鉱工業への応用を進めてきているのでその概要を報告する。

2. 鉄酸化細菌³⁾について

細菌のなかには植物と同様、直接空気中の炭酸ガスを固定して生きていくものが多種存在している。これらは独立栄養細菌 (Autotrophic bacteria) とよばれ、植物のように太陽の光をエネルギー源とするものもいるが、多くは他の化学物質をエネルギー源としている。このような細菌は、化学合成細菌と総称され、硝化細菌、硫黄酸化細菌、メタン細菌、水素細菌、鉄酸化細菌などが知られている。我々が利用している細菌は、第一鉄を第二鉄に酸化し、そのとき生ずるエネルギーを利用して大気中の炭酸ガスを有機物に交換して生活している化学合成独立栄養細菌であり、硫黄の酸化能力も合わせ持っている。この鉄酸化細菌は、*Thiobacillus ferrooxidans* と *Thiobacillus thiooxidans* と呼ばれている種であり、両者のうち前者がいつそう多くの場合に用いられている。

昭和61年4月30日受付 (Received Apr. 30, 1986) (依頼解説)

* 同和鉱業(株)本社金属化工部部長 (Metal Fabricating Department, Tokyo Head Office, Dowa Mining Co., Ltd.)

*² 同和鉱業(株)小坂鉱業所鉛製錬部技師 (Kosaka Smelter & Refinery, Dowa Mining Co., Ltd., Kosakamachi Kazuno-gun Akita pref. 017-02)

*³ 同和鉱業(株)小坂鉱業所新素材開発室技手 (Kosaka Newmaterial Research & Development, Dowa Mining Co., Ltd.)

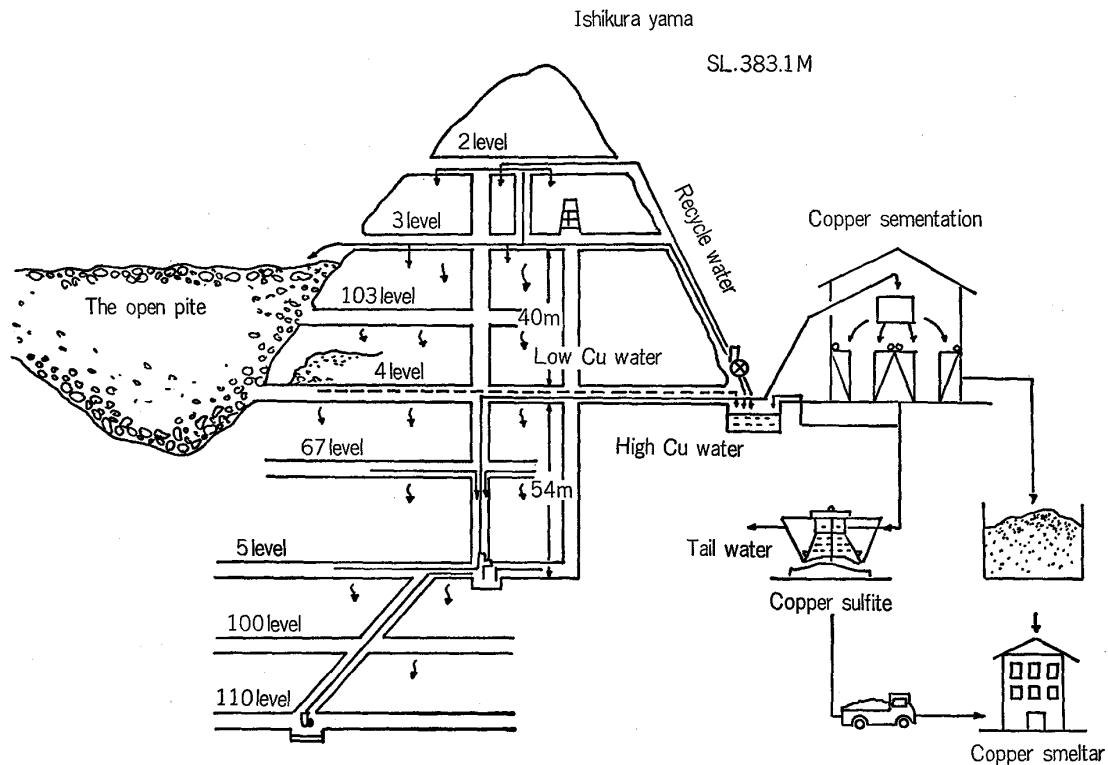
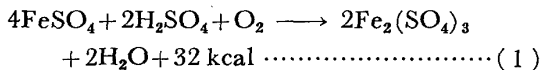


Fig. 1. Inplace leaching at motoyama mine.

鉄酸化細菌は、Photo. 1 に示すように $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 程度の大きさの短桿状の好気性菌で運動性を有し分裂によつて増殖する。また、硫酸酸性条件下(最適 pH は、 $2.0\sim 3.0$)で、次式によつて第一鉄を第二鉄に酸化するものであるが、 $1\ \text{mol}$ の第一鉄当たり約 $8.1\ \text{kcal}$ のエネルギーを生ずる。



一方、 $1\ \text{mol}$ の二酸化炭素を固定するのに少なくとも、 $22.4\ \text{mol}$ の第一鉄を酸化する必要がある。このように第一鉄から得られるエネルギーが少ない上菌の生育のためにエネルギーを多く必要とするので、倍加時間は $6\sim 10\ \text{h}$ である。しかし、(1) 式に示すように、鉄酸化細菌⁶⁾ による酸化速度は、温度 31°C 、pH 2.2 の条件下で第一鉄を連続的に酸化する無菌の場合に比べて 50 万倍といわれている。この生物化学的酸化法を利用したプロセスを次に述べる。

3. バクテリア・リーチング

3.1 銅の回収⁶⁾⁷⁾

バクテリア・リーチングとは、微生物による金属の回収法である。リーチングの形式により、ダンプリーチング、ヒープリーチング、インプレースリーチング法があり、品位、鉱床条件によつて形式が決定される。これらの方法は、酸性にした水を通させると、鉱石中の至る所に存在していた *Thiobacillus* 属の細菌が増殖し始め

る。この細菌は、硫化鉱物を分解し、第一鉄を第二鉄に変え、かつ硫酸を生成することによつて、銅が浸出する速度を大幅に速める。第二鉄は分解された硫化鉱物を酸化し、可溶性の硫酸銅とする役目をする。生成した硫酸銅は、下の方の貴液捕集池に集められ、鉄と銅を置換させるセメンテーション反応により、貴液中の銅を沈殿分離する。鉱山によつては、沈殿銅方式の代わりに溶媒抽出法を採用しているところもある。米国西部では、低品位銅鉱石からの銅のリーチングが活発に行われ、全産銅量の $10\%\sim 20\%$ がこの方法によつて得られているという。わが国では、小坂鉱山と土畑鉱山がインプレースリーチングを実施してきたが、前者は現在その操業を停止している。Fig. 1 は、小坂鉱山元山鉱床の系統図である。

3.2 ウランの回収⁸⁾

ウラン鉱の場合には、北米でインプレースリーチングが多く、欧州でヒープリーチングが採用されている。ウラン浸出には、希硫酸を散水しているところもあるが、硫化鉱物が細菌で浸出され、第二鉄を生成する。この第二鉄がウランの鉱物に作用し、酸性液に可溶の U_3O_8 を含ませるのである。わが国では、人形峠鉱山で、鉱石の中からウランを浸出させる過程にバクテリアの生活作用を組み込む方法や、ウランを含む溶液からバクテリアの働きでウランを固定し、溶液から分離回収する試験を行い、その有効性が示されている。

3.3 バクテリア・リーチングの機構

銅、ウランの他に、コバルト、ニッケル、マンガンな

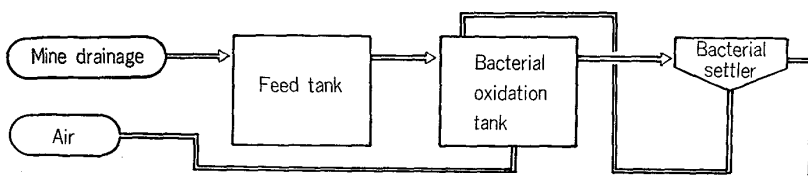
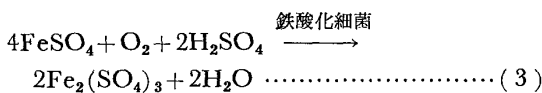
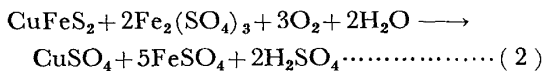
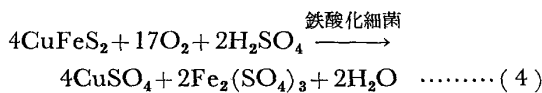


Fig. 2. Basic flowdiagram of bacterial oxidation.

どの金属硫化物についても各国で研究が進められている。この金属硫化物の酸化、溶出に対し鉄酸化細菌の関与が極めてすぐれていることは広く認められており、その機構の主なものは、バクテリア酸化で得た第二鉄によつて金属硫化物を酸化、溶出し、還元された第一鉄は、再び鉄酸化細菌によつて酸化させる。すなわち、鉄酸化細菌は、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に再酸化する段階で、間接的に作用するものであるから、これを間接機構と呼んでいる。黄銅鉱を例にとり、反応式の一例を記する。



一方、鉄の無い条件下でも菌体が直接金属硫化物表面に付着反応し金属を溶出する場合もあり、これを直接機構と呼んでいる。この直接機構はまだ十分解明されていないが、菌体と鉱物表面との間で微小な電池が形成され、硫化金属のスルフィド部分から電子が菌体を経て酵素に流されるため、その酸化・溶出が起こるものと考えられている。黄銅鉱を例に取り、反応式の一例を記する。



4. 坑水処理への利用

鉄酸化細菌は、硫化鉱物を採掘する鉱山の湧水に生息しているが、その分布は、水質、環境条件によつて異なりコロニーを作り寒天状物質になつている部分に濃縮している。一例として小坂鉱山、元山鉱水で調べたものを Table 1, 2 に示す。このように、鉄酸化細菌は、鉄酸化の時生成する沈殿物や珪藻土などの固体粒子に極めてよく付着濃縮する性質をもっている。この生活機能と付着する特性を利用し、鉄酸化細菌による第一鉄の酸化装置ができ上がったもので以下その装置を説明する。Fig. 2 に示すように、増殖した鉄酸化細菌を鉄殿物あるいは珪藻土などに付着し菌数を保ち、空気を吹き込み曝気している酸化槽と鉄殿物あるいは珪藻土と酸化水を分離するシクナーからなつている。まず処理水は、酸化槽に入るが、同時にシクナーで分離濃縮した鉄殿物あるいは珪藻土を入れ菌体濃度を一定に保ちつつ曝気することで第一鉄を第二鉄に酸化することができる。ここでの酸化速度は、1 h 当たり 1 l 容器で 1 g の第一鉄

Table 1. No. of cells, Eh, pH and atmosphere at motoyama.

	No. of cells ($\times 10^7/cc$)	Eh (mV)	pH	Temp. ($^{\circ}C$)	Atmosphere
High Cu water	0.16	370	1.8	21.0	Temp. 19-24 $^{\circ}C$ Humidity 92-96% CO ₂ 0.2-0.5% O ₂ 19-20%
Low Cu water	0.23	400	2.1	20.0	
Recycling water	0.21	360	2.1	20.0	
Agar	144.0	350	1.7	19.0	
Tail water	0.11	280	2.1	21.0	

Table 2. Chemical composition of agar (%).

	Fe ₂ O ₃	SO ₃	C	H	N
Agar	24.60	19.33	20.36	4.05	3.88

を酸化させることができる。この酸化装置を基本とし、柵原鉱山⁹⁾の坑水処理技術が開発され、昭和 49 年 4 月から操業に入っている。このように、金属鉱山の坑廃水中の鉄イオンの大部分は、第一鉄として存在しており、河川へ放流する前の中和処理には、消石灰、苛性ソーダなどの高価なアルカリ剤が必要である。しかし、鉄酸化細菌を用いて第一鉄を第二鉄にすれば、低 pH 領域で沈殿生成が可能であり、中和剤として安価な炭酸カルシウムの使用が可能となり、処理コストの低減化を行うことができる。また、生成殿物の沈降と固液分離も容易になる。

次に、環境の保全に効果を発揮している例としては、旧松尾鉱山¹⁰⁾¹¹⁾の排水処理が上げられる。旧松尾鉱山の坑内からでる大量の坑水は、酸性であり、溶存成分として、鉄、硫酸イオンその他を含有している。この坑水が、北上川に注ぎ、自然酸化を受けた鉄が殿物となり川床を赤茶けた状態にしてしまった。この社会問題を解決したのが、鉄酸化細菌である。この手法は、柵原方式を基本とするものであり、鉄酸化細菌で積極的に第一鉄を第二鉄に酸化し、その中和に炭酸カルシウムを使う方法である。この中和殿物は、貯泥ダムに堆積されており、固液分離槽の上澄水は、川に放流している。

5. 製錬工程への利用¹²⁾

5.1 開発の経緯

前述のように、通常鉱山排水等に生息している鉄酸化細菌を製錬の工程に適用したのが、当社、小坂鉱業所湿式処理工場の脱鉄工程である。この湿式処理工場¹³⁾は、銅製錬の自熔炉煙灰から銅、鉛、亜鉛、ビスマス、アン

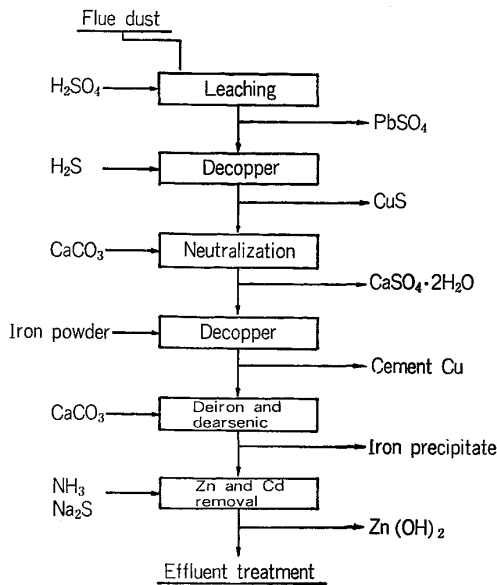


Fig. 3. Former flowsheet of dust treatment plant.

Table 3. Composition of decoppered solution.

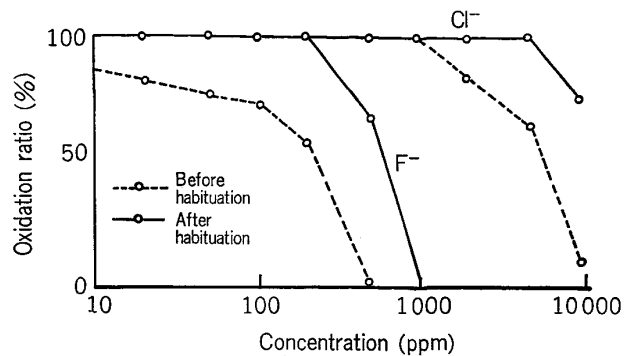
pH	Cu (g/l)	Zn (g/l)	Fe (g/l)	As (g/l)
1.2-2.0	3-4	12-16	16-20	5-8

チモンなどを回収し系内蓄積を防止する目的を持つて作られたもので従来のフローを Fig. 3 に示す。フローに示すように、自熔炉に投入された銅精鉱の揮発しやすい成分である鉛、亜鉛、ひ素を含んだ Cu-ferrite の煙灰を硫酸によつて高温、高酸で浸出する。このとき硫酸鉛は、沈殿するので固液分離し鉛原料として鉛製錬で処理する。液は、次工程で硫化水素及び鉄粉を使つて脱銅し、その硫化銅及び沈殿銅は、銅製錬にくり返される。1 段脱銅後液の液質を Table 3 に示す。脱銅を終えた後液には、鉄、ひ素、亜鉛、カドミウムが残り、鉄、ひ素の除去のため炭酸カルシウムで pH 5.0 まで上げ、液温 50°C に維持しながら空気を吹き込んでいる。この脱鉄、脱ひ工程の欠点は、

- (1) 液温を 50°C にするエネルギーコストが高い。
- (2) pH 5.0 に上げる炭酸カルシウムは、第一鉄と反応が悪いため理論値よりかなり多量に使っている。
- (3) 加温し、pH 5.0 に維持し空気を吹き込んでいるため、鉄と一緒に亜鉛が 20%~30% 沈殿し亜鉛の実収率が低い。
- (4) 廃滓ダムに堆積する殿物量が多い。

そこで、この脱鉄工程に鉄酸化細菌で第一鉄を第二鉄に酸化し、安価な炭酸カルシウムで中和できないか種々の試験を重ね操業に結びつけた経緯を述べる。

製錬工程水は、鉱山廃水のように微生物が生息している環境でないため安定して生息できる条件を選定してやらなければならない。鉄酸化細菌が生息していく上で阻

Fig. 4. Effect of F⁻, Cl⁻ to oxidation.

害される重金属イオンなど数多く知られているが、この湿式処理工程水は、硫化水素で脱銅している後液であるため重金属の問題は除かれている。しかし、試験を重ねていくと鉄酸化能力の低下が始まり阻害要因が別にあることがわかった。その一つが液中のひ素である。ひ素そのものは、酸化能力への影響は認められないが、ひ素¹⁴⁾と第二鉄との反応によりひ酸鉄として酸化槽内で沈殿するため空気攪拌が十分でなくなり酸化が妨げられるためであった。

次に問題になったのは、ハロゲンイオンであり、特にふつ素に対してきびしい条件のもとでしか生息し得ないことがわかった。また、ハロゲンイオンの組合せでも相乗的に阻害される要因となりきびしい環境であることがわかった。一方、鉄酸化細菌は、これらハロゲンイオンの存在で長い間活動することで耐性を持った鉄酸化細菌が増殖されることが確認された。Fig. 4 は、ふつ素、塩素イオンに対する馴養効果を示すグラフである。

このように菌の生息を阻害するイオンが数種類確認されたが、大半は菌の馴養によつて克服することができた。すなわち、実操業で活躍している菌は、種々の特性を持った新しい菌ということでスーパー菌と称しており、この菌を通産省工業技術院微生物工業研究所寄託センターに特許菌¹⁵⁾¹⁶⁾(寄託番号微工研菌寄 7473 号および 7444 号)として寄託している。この中規模試験で得た試料にもとづき新しい湿式処理工場の操業系統を決定した。

5.2 湿式処理工程への適用¹⁷⁾

Fig. 5 に鉄酸化細菌による鉄酸化工程を入れた現在の操業系統図を示す。以前の工程との違いは、(1) 鉄酸化工程を安定させるため液中のひ素を鉄殿物および硫酸第二鉄を用いてひ酸鉄として沈殿、ろ別する工程を入れた。(2) 第二銅工程は、脱ひ工程を設けたことで鉄粉脱銅から硫化水素による脱銅方法に変更した。(3) 脱鉄工程は、鉄酸化細菌を用いて酸性領域でかつ常温で第一鉄を第二鉄に酸化し、炭酸カルシウムで中和する工程にした、ことである。

鉄酸化細菌による鉄酸化工程を導入することによつて

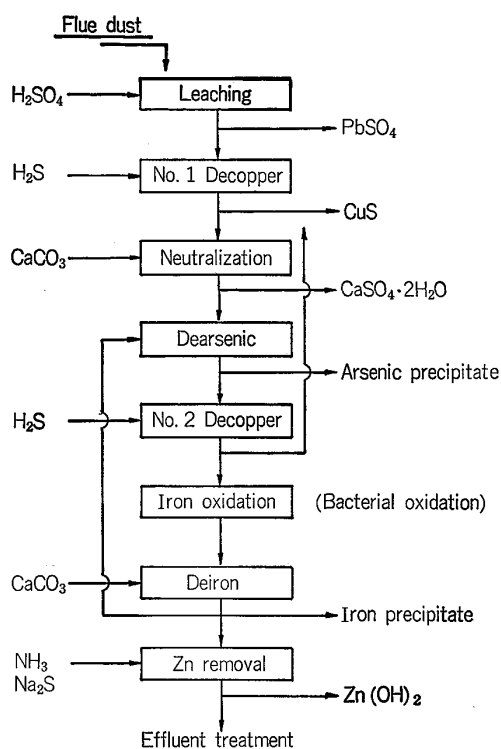


Fig. 5. Present flowsheet of dust treatment plant.

Table 4. Effects of bacteria.

		1983	1984	Difference
Iron removal	Steam consumption	1 430 t	848 t	-582 t
	Precipitate (t- $CaCO_3$ /t-Fe)	1 430 t	905 t	-585 t
		2.5	1.6	-0.9
Zn removal	Zn loss	58.6 t	10.0 t	-48.6 t
	Recovery	55.2%	82.3%	27.1%
	Additive Zn recovery	0 t	40.1 t	40.1 t

得た効果は、次のようなことであり、Table 4 に示す。

(1) 常温で鉄の酸化が可能であり、液の加温が不要になった。

(2) 脱鉄は、上記酸化で得た第二鉄を低 pH 領域で中和できるので炭酸カルシウムで十分反応し無駄がない上亜鉛の共沈もなくなった。

(3) 脱ひは、水酸化鉄物および第二鉄を用いてひ素を沈殿させるので殿物のひ素品位が高くなり、結果として殿物量が半分に減少した。

6. バライト工業の硫化水素処理への適用

一般に硫化水素の湿式処理は、苛性ソーダなどでの中和処理が考えられるが、経費が高いのが欠点である。そのため、多量の硫化水素処理には、炭酸ソーダを用いた方法が取られており、その反応は、(5)式によつて行われる。



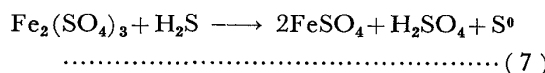
この反応で生成した NaHS は、(6)式により酸化を行

い、生成した苛性ソーダを(5)式の炭酸水素ナトリウムと反応させ炭酸ソーダを再使用されている。



しかし、(6)式の酸化反応は遅く、この欠点を補うために酸化触媒を添加した各種方法¹⁸⁾が開発されており、1,4-ナフトキノン-2-スルホン酸ナトリウムを用いたのが Takahax 法である。この湿式処理方法は、脱硫効果が高い特徴をもつが、炭酸ガスも同時に吸収し吸収剤の再生に加熱を要すなど経済的な面、あるいは、酸化剤の劣化などに問題を残している。これに対して、モノ・ジ、トリエタノールアミンやイソプロピルアルコールなどの有機溶媒やクエン酸、EDTA などに鉄を添加して錯体を生成させ、酸化還元を繰り返す方法などもある¹⁹⁾。これらも炭酸ガスの存在の下で安定な化合物を生成し再生不能に陥つたり、あるいは、再生反応にやはり熱を使うなどの欠点もあるが、溶媒の価格が安価であること、反応性、安定性が高いことなどの理由でよく使われている。

鉄酸化細菌を使用する方法は、現在まで使用されなかつた無機塩である硫酸第二鉄溶液を直接利用する方法である。その反応は、(7)式で行われ、副産物として S^0 が生成する。



(7)式において、 S^0 を除いた液をそのまま鉄酸化細菌によつて酸化すれば硫酸第二鉄となり前述した(1)式と同じ反応を示し硫酸第二鉄溶液を得ることができる。この硫化水素処理システムは、他の方法においてみられるような再生不能に陥るような副産物の生成や吸収液の劣化は全くない。また、常温で再生できるため加熱のコストが全くなく、かつ安全に好ましい。さらに S^0 の除去で若干失われる鉄分は、安価でかつ入手しやすい硫酸第一鉄で供給できることなどの利点を有している。また、再生の速度が酸化槽における鉄酸化細菌の増殖している菌数に依存するため、発生ガスにかなりの負荷変動があつても硫化水素の還元による第一鉄のみをエネルギー源としている鉄酸化細菌が自動的に増減してしまうため負荷変動に対する運転条件の変更を頻繁に行わなくても完全に行われるという利点を有している。

この硫化水素処理システムを使いバライト工業(株)のバリウム塩類製造工程から発生する硫化水素処理昭和59年10月から利用している。バリウム塩類の製造は、重晶石をオイルコークスで還元焙焼し水に溶ける硫化バリウムに転換してから各酸(硝酸、塩酸、炭酸、硫酸)を添加する。

例えば、炭酸バリウム製造の際は、(8)式となるが、炭酸を他の酸に変えた場合でも必ず副産物として硫化水素を伴う。



この工場で発生する硫化水素は、別系で燃やしたり、乾

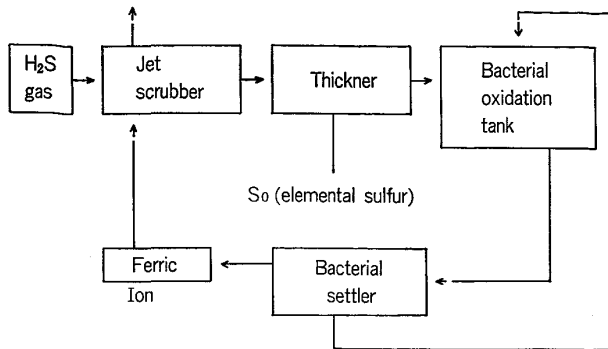


Fig. 6. The new hydrogen sulfide gas treatment proceso by the barite chemicals.

乾燥したりしているが、いずれも安全面、経済面で問題となっていた。今回建設した設備は、炭酸バリウム製造工程からのもので設計処理能力は、 H_2S 100 t/月である。ガス組成は、 H_2S 70%、 CO_2 20%、 H_2O 10% という Wet gas である。この硫化水素処理系統を Fig. 6 に示す。硫化水素の吸収装置は、生成する単体硫黄がコロイド状を呈しており、付着性が強く装置の閉塞を起こしやすいため、ジェットスクラバーを使っている。吸収液は、 H_2S に対する当量の 1.5 倍の鉄酸化細菌によって酸化された硫酸第二鉄溶液を供給する。すなわち、供給する硫酸第二鉄濃度 15 g/l が、硫化水素によって還元されジェットスクラバーの出口では、硫酸第二鉄濃度 5 g/l と硫酸第一鉄濃度 10 g/l の液になるように流量を調整している。後ガスは、このジェットスクラバー 1 段で完全に処理され (H_2S 濃度 0 ppm) 大気放出される。ジェットスクラバーからの排出液には、生成された単体硫黄が混入しているため硫黄凝集槽に入れ、コロイド状硫黄の粒子を結晶成長させ沈降性の良いものに仕上げている。この凝集槽を出た液は、硫黄シクナーで固液分離され硫黄は、フィルタープレスでろ過する。液は、酸化槽に送られ、前述したように、鉄酸化細菌を着床された珪藻土とともに空気攪拌され、硫酸第一鉄が酸化される閉回路プロセスである。

この硫化水素処理プロセスの特徴として次のような利点が上げられる。

(1) 硫化水素の吸収液として硫酸第二鉄を使用するため、再生不能に陥るような副生物の生成や吸収剤の劣化がないため安定した操業が可能である。

(2) 熱源を使用せず酸化に要する費用は、ほとんど酸化槽に吹き込む空気のプロワー代であるため安全かつ安価に吸収液が再生できる。

(3) ある程度のガス負荷変動に対しては、ガスによって還元された鉄酸化細菌のエネルギー源である第一鉄によって鉄酸化細菌数が増殖するため、複雑な運転管理なしで操業が可能である。

この硫酸第二鉄による硫化水素処理システムは、脱硫副

生酸性ガスや嫌気性メタン発酵の廃ガスのような炭酸ガスを高濃度に含有するガスを効率的に脱硫できるものと思っている。

7. 結 言

鉄酸化細菌の鉱工業への利用は、バクテリア・リーチングや坑水処理から始まり、製錬工程の脱鉄や硫化水素処理へと進められてきている。このように、微生物の利用は、他の方法に比較しランニングコストが安いことである。しかし、生物化学的な反応時間が遅いため大きな設備が必要であり、限られた使い方にしかなっていないのが現状である。今後は、鉄酸化細菌の改良や鉄酸化細菌を固定化したバイオリアクターの開発、酸化装置のコンパクト化、省コスト化等の開発に努めたいと思っている。我々は、他に、硫黄酸化菌による COD 除去、硫酸還元菌による重金属の硫化物沈殿法などの研究を進めているが、微生物が作り出す巨大なエネルギーや物質を使い人間社会に貢献していきたいと思っている。そして、さらに諸賢のご意見、ご助言をいただければ幸いである。

文 献

- 1) A. R. COLMAR and M. E. MINKLE: Science, 19 (1947), p. 253
- 2) A. R. COLMAR and TEMPLE: J. Bacterial, 59 (1950), p. 317
- 3) 福田勉丈: 金属, 52 (1982) 11, p. 23
- 4) 今井和民: 独立栄養細菌 (1984) [化学同人]
- 5) D. T. LACEY and F. LAWSON: Biotechnology and Bioengineering, 12 (1970), p. 29
- 6) C. L. BRIARY, 今泉常正訳: 微生物による採鉱, 別冊サイエンス (1982) 10, p. 66
- 7) 原田種臣, 国吉信行: エネルギー・資源, 7 (1986), p. 36
- 8) 鈴木 喬: 昭和 53 年度全国地下資源関係学協会, 合同秋季大会, 分科研究会資料, p. 15
- 9) E. YABUUCH and Y. IMANABA: AIME, 58 (1976), p. 943
- 10) 紺野康郎, 池田 肇, 酒田 剛: 日本鉱業会誌, 100 (1984) 1160, p. 1031
- 11) 旧松尾鉱山鉱害防止事業概況 (岩手県, 金属鉱業事業団編) (1984)
- 12) 箕浦 潤: 日本鉱業会誌, 101 (1985) 1169, p. 397
- 13) 毛利英吉: 日本鉱業会誌, 94 (1978) 1085, p. 451
- 14) 戸沢一光, 西村忠久: 昭和 48 年度日本鉱業会秋季大会分科研究会資料 (1973)
- 15) 特許第 1167514 号
- 16) 特許公開公報昭 59-52583 号
- 17) 金谷浩一郎, 孫田裕美, 白鳥寿一, 福田勉丈: PPM, 15 (1984) 5, p. 35
- 18) 恩田格三郎, 竹内 寛, 鶴田英正, 巻口道則, 下井洋一, 佐藤純司, 木内将之: ガス吸収 (別冊化学工業) [化学工業社]
- 19) 鈴木 公, 近藤正樹: 住友重機械技報, 32 (1984) 95, p. 81