

TRANSFORMASI MINERAL PIROLUSIT PADA TEMPERATUR TINGGI

Transformation of Pirolusite Mineral at High Temperature

SOLIHIN dan ADITYA WIBAWA

Pusat Penelitian Geoteknologi Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Jalan Sangkuriang, Kompleks LIPI, 40135, Dago, Cobleng,
Kota Bandung, Jawa Barat 40135
e-mail: zolihin@gmail.com

ABSTRAK

Mangan adalah unsur penting yang digunakan oleh beberapa industri a.l. sebagai unsur padu dalam industri baterai dan baja khusus. Reduksi merupakan tahap yang sangat penting dalam proses pengolahan mangan. Tujuan dari penelitian ini untuk menyelidiki perilaku reduksi konsentrat mangan yang berasal dari Sumbawa. Konsentrat mangan ini mengandung pirolusit dan kuarsa. Pemanasan campuran konsentrat mangan dan batubara menghasilkan senyawa Mn_3O_4 yang stabil sampai temperatur 700°C. Menurunnya tekanan parsial reduktor pada temperatur 800°C menyebabkan Mn_3O_4 teroksidasi kembali menjadi Mn_2O_3 yang stabil sampai temperatur 1100°C. Selama pemanasan, kuarsa diperkirakan mengalami perubahan struktur kristal menjadi silika nonkristalin. Akhirnya, silika nonkristalin tersebut bereaksi dengan mangan oksida pada temperatur 1200°C membentuk mangan silikat.

Kata kunci: Mangan, reduksi, reaksi antar padatan, pirometalurgi.

ABSTRACT

Manganese is an important element that is used in some industries which is commonly used as alloying element in battery and special steel industries. Reduction of manganese concentrate is very important step in manganese processing. The aim of this research is to investigate reduction behaviour of manganese concentrate obtained from Sumbawa. The concentrate consisted of pyrolusite and quartz. The heating of the mixed manganese concentrate and coal resulted in the formation of Mn_3O_4 , which was stable until 700°C. The decreasing of partial pressure of reductor during heating at 800°C lead to the oxidation of Mn_3O_4 to become Mn_2O_3 , which was stable until 1100°C. Meanwhile during heating, the crystal structure of quartz seems to change from crystalline to amorphous structure of silica. Finally, this amorphous structure of silica reacted with manganese oxide at 1200°C to form manganese silicate.

Keywords: Manganese, reduction, solid state reaction, pyrometallurgy.

PENDAHULUAN

Mangan merupakan material penting yang digunakan dalam berbagai industri seperti baja tahan aus dan baterai (Bélanger, Brousse dan Long, 2008; Pribulova, Babic dan Baricova, 2011; Qian, Feng dan Zhang, 2011; Agunsoye, Talabi dan Bello, 2015; Borek *dkk.*, 2015). Indonesia memiliki deposit bijih mangan yang

cukup signifikan. Salah satu deposit mangan terdapat di beberapa daerah tertentu di provinsi Nusa Tenggara Barat (SRK Consulting, 2015). Sampai saat ini di Indonesia kadar mangan telah dapat ditingkatkan melalui proses mineral *dressing* yang menghasilkan konsentrat mangan. Konsentrat mangan tersebut dapat diproses menjadi bahan baku untuk industri ferromangan, baterai, katalis dan lain-lain.

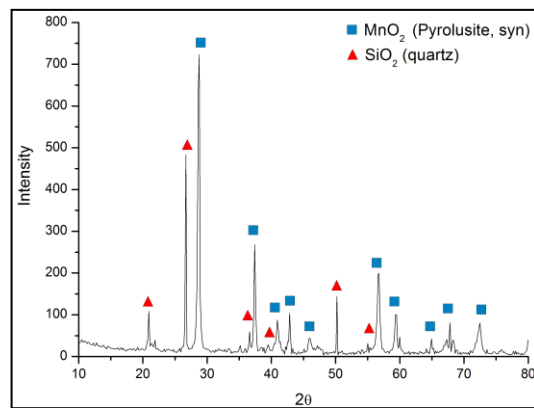
Mangan memiliki valensi yang bervariasi dari +4, +3, dan +2 (Tang *dkk.*, 2014). Terdapat berbagai senyawa mangan oksida dengan berbagai nilai valensi, yakni MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ dan MnO (Krivenko *dkk.*, 2010). Mangan oksida biasanya diolah melalui proses reduksi pada temperatur tinggi, kemudian diikuti oleh proses pelarutan dan pengendapan pada temperatur rendah (Artamonova, Gorichev dan Godunov, 2013). Proses reduksi pada temperatur tinggi dimaksudkan untuk mempersiapkan mangan oksida agar mudah dilarutkan pada temperatur rendah (Wang *dkk.*, 2017). Penelitian proses reduksi mangan pada temperatur tinggi sangat diperlukan untuk mengetahui mekanisme reaksi reduksi mangan oksida dan menentukan rentang temperatur reduksi yang optimal. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengamati mekanisme reaksi reduksi mangan oksida.

METODE

Konsentrat bijih mangan diperoleh dari daerah Sumbawa. Metode yang dipilih dalam penelitian ini adalah proses reduksi pada temperatur tinggi menggunakan batubara. Sebelum diproses, terhadap konsentrat dilakukan analisa X-Ray Fluorescence (XRF) dan X-Ray Diffraction (XRD) untuk mengetahui kadar dan komposisi mineral yang terkandung dalam konsentrat tersebut. Konsentrat mangan oksida dicampur batubara (*Fixed Carbon 28%*). Persen berat batubara pada setiap percontoh adalah 20 %. Campuran tersebut kemudian dijadikan pelet dengan diameter sekitar 1 cm. Pelet ditempatkan dalam tungku *muffle* sebagai reaktor untuk proses reduksi. Proses reduksi dilakukan selama 4 jam pada temperatur yang bervariasi (700 – 1200°C). Percontoh hasil proses reduksi kemudian dianalisis menggunakan XRD untuk mengetahui senyawa/fasa yang ada dalam percontoh. Analisis morfologi permukaan percontoh dan distribusi unsur (*mapping*) dalam percontoh dilakukan melalui peralatan *Scanning Electron Microscope (SEM)* yang dilengkapi *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)*. Perilaku panas percontoh diketahui melalui uji *Differential Thermal Analysis (DTA)* yang dikombinasikan dengan *Thermo Gravimetry (TG)*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola XRD dari konsentrat mangan diperlihatkan pada Gambar 1. Mineral yang terdapat dalam konsentrat adalah mangan dioksida (MnO₂, pirolusit) dan kuarsa (SiO₂). Hasil analisis XRF terhadap konsentrat mangan oksida ditunjukkan pada Tabel 1. Unsur utama adalah Mn, Si dan O. Selain itu terdapat unsur minor Fe dengan kadar 4,2%, serta unsur lainnya dengan total kadar sekitar 0,50%. Keberadaan MnO₂ merupakan hal yang sangat lazim pada bijih atau konsentrat mangan (Fahim *dkk.*, 2013; SRK Consulting, 2015). Pemisahan fisik pada proses konsentrasi (*benefisiasi*) tidak akan mengubah senyawa mangan oksida tersebut.



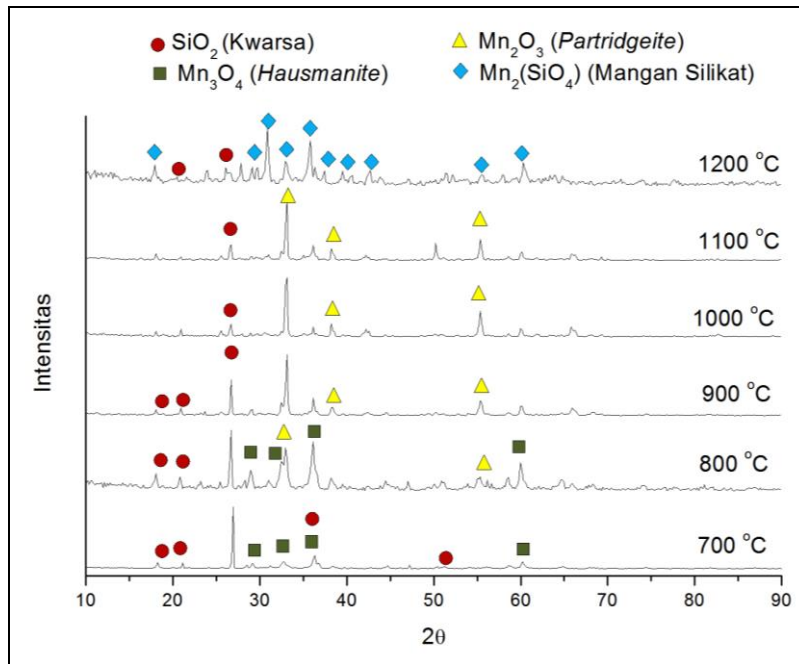
Gambar 1. Pola XRD percontoh konsentrat mangan

Tabel 1. Komposisi unsur konsentrat mangan oksida Sumbawa

Unsur	% Berat
Mn	51.2
Fe	4.2
Si, O	44.1
Ni, Ag, Zn, Sr, Mo, As, V, Cd, Pd	0.50

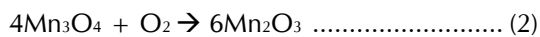
Percontoh hasil proses pemanasan pada temperatur 700 - 1200°C diperlihatkan pada Gambar 2. Pada temperatur 700°C, MnO₂ sudah bertransformasi menjadi Mn₃O₄ yang merupakan senyawa transisi jaringan MnO dan MnO₂. Sementara itu pada temperatur ini, kuarsa (SiO₂) masih stabil tidak bereaksi. Reaksi transformasi MnO₂ menjadi Mn₃O₄ adalah sebagai berikut:





Gambar 2. Pola XRD dari percontoh setelah proses reduksi pada temperatur 700 – 1200 °C

Pada temperatur 800°C sebagian Mn₃O₄ bertransformasi menjadi Mn₂O₃. Terbentuknya Mn₂O₃ dari Mn₃O₄ mengubah valensi mangan dari +4 menjadi +3. Reaksi transformasi Mn₃O₄ menjadi Mn₂O₃ adalah sebagai berikut.



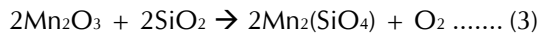
Walaupun terjadi pengurangan nilai valensi, reaksi transformasi Mn₃O₄ menjadi Mn₂O₃ bukan merupakan reaksi pengurangan (reduksi) oksigen tetapi justru reaksi oksidasi (penambahan oksigen) karena reaksi ini memerlukan oksigen agar tetap berlangsung. Tetapi penelusuran literatur yang relevan dengan unit proses pengolahan mangan pada temperatur tinggi menunjukkan sebaliknya, yakni urutan proses reduksi adalah MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ dan Mn (Ramesh *dkk.*, 2008; Şeşen, 2017). Perbedaan ini kemungkinan disebabkan setelah terbentuknya Mn₃O₄ tekanan parsial reduktor yang sangat jauh berkurang dibanding tekanan parsial oksigen. Konsumsi reduktor pada tahap awal reduksi pirolusit (MnO₂) sangat tinggi. Urutan konsumsi reduktor adalah MnO₂ > Mn₂O₃ > MnO dengan perbandingan konsumsi reduktor untuk mereduksi MnO₂ jauh lebih besar dibanding kebutuhan reduktor untuk mereduksi MnO (Ramesh, Chen, Chen, & Han, 2008). Oleh karena itu,

berkaitan dengan fakta teroksidasinya kembali Mn₃O₄ menjadi Mn₂O₃, sangat besar kemungkinan bahwa reduktor telah banyak dikonsumsi pada tahap reduksi MnO₂ menjadi Mn₂O₃ dan Mn₃O₄. Hal ini menyebabkan sisa reduktor sangat kecil sehingga menurunkan tekanan parsial reduktor tersebut. Akibatnya adalah naiknya tekanan parsial oksigen sehingga mendorong terjadinya reaksi oksidasi tersebut.

Pada temperatur 900°C, hampir seluruh Mn₃O₄ tereduksi menjadi Mn₂O₃, oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa temperatur 900°C merupakan temperatur pembentukan signifikan Mn₂O₃. Kenaikan temperatur menyebabkan pembentukan Mn₂O₃ semakin progresif. Keberadaan senyawa Mn₂O₃ ini stabil dan semakin signifikan terbentuk sampai temperatur 1100°C.

Hal yang menarik lainnya selama proses transformasi mangan oksida adalah bahwa puncak intensitas kuarsa terlihat semakin menurun dengan naiknya temperatur dari 700 sampai 1100°C. Hal ini mengindikasikan bahwa sebagian kuarsa bertransformasi menjadi silika dengan struktur yang berbeda. Tidak terdeteksinya senyawa silika dengan struktur berbeda ini merupakan indikasi bahwa struktur dari senyawa silika tersebut

adalah non-kristalin (*amorphous*). Struktur silika non-kristalin merupakan struktur yang paling reaktif dibanding jenis struktur silika lainnya. Pada temperatur 1200 °C terjadi reaksi antara silika non kristalin tersebut dengan Mn₂O₃ menghasilkan mangan silikat (Mn₂(SiO₄)). Reaksi pembentukan mangan silikat dari Mn₂O₃ adalah sebagai berikut.

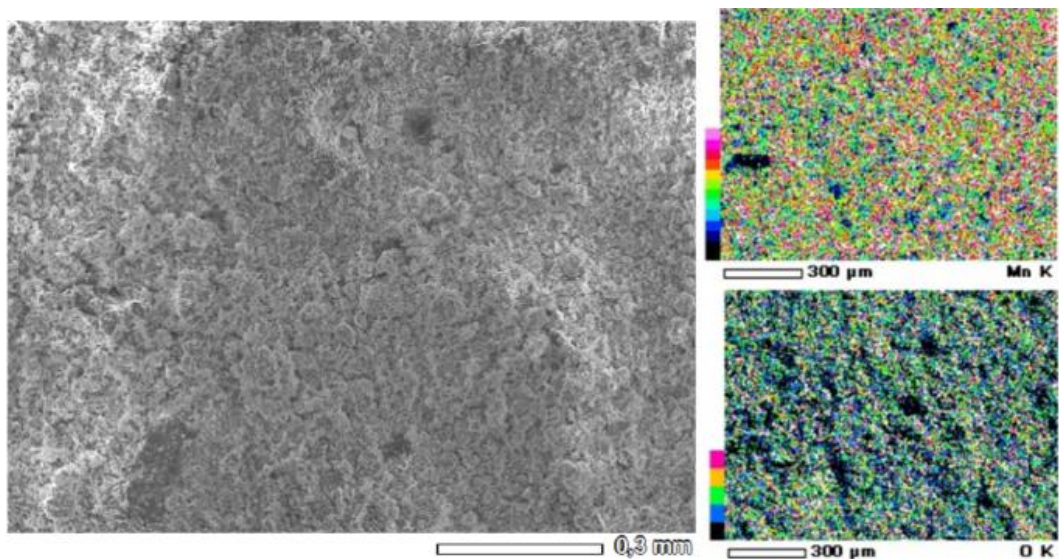


Dari persamaan ini terlihat bahwa reaksi pembentukan mangan silikat merupakan reaksi oksidasi. Penjelasan mengenai fenomena oksidasi ini akan lebih dijelaskan pada uraian selanjutnya.

Fenomena perubahan MnO₂ menjadi Mn₃O₄ dan Mn₂O₃ juga terjadi pada percobaan yang dilakukan peneliti sebelumnya menggunakan bijih mangan dalam jalur Na,Ca karbonat (Sorensen *dkk.*, 2010) dan juga dalam bijih yang masih mengandung besi (Kivinen, Krogerus dan Daavittila, 2010). Tetapi kondisi geokimia bijih yang berbeda ternyata memperlihatkan sedikit perbedaan. Untuk bijih yang berada dalam jalur Na,Ca karbonat terjadi juga reaksi pembentukan senyawa lain, di antaranya adalah senyawa yang mirip dengan mineral *merwinite* (magnesium – kalsium - oksida silikat) sedangkan pada bijih yang mengandung besi atau alumunium akan terjadi pembentukan senyawa yang mirip dengan mineral garnet (mangan aluminum

silikat), *galaxite* (mangan aluminum barium silikat) dan lain-lain (Sorensen *dkk.*, 2010). Berbeda dengan percontoh dari Sumbawa yang hanya mengandung oksida mangan dan silika, maka selain oksida, komponen lain yang terbentuk adalah senyawa yang mirip dengan mineral *kaliophilite* (mangan silikat).

Gambar 3 memperlihatkan morfologi dari percontoh hasil proses pemanasan pada temperatur 700 °C. Terlihat bahwa permukaan bijih mangan masih relatif masif, dan hanya terdapat pori yang relatif kecil. Hal ini mengindikasikan bahwa reaksi reduksi kurang berjalan dengan signifikan. Tetapi bila mengacu pada Gambar 2, walaupun pengamatan visual belum mengindikasikan reaksi reduksi yang signifikan, hasil analisis menunjukkan bahwa telah terjadi transformasi MnO₂ menjadi Mn₃O₄. Hal ini berarti sebagian oksigen telah direduksi oleh batubara (atau karbon dioksida) dan menghasilkan senyawa *intermediate* Mn₃O₄. Pengurangan oksigen tersebut jelas akan meninggalkan rongga-rongga retakan karena adanya oksigen yang berusaha keluar dari butiran. Profil *mapping* pada Gambar 3 juga memperlihatkan bahwa distribusi unsur dalam percontoh hasil reduksi mangan terlihat hampir sama dengan distribusi unsur oksigen. Hal ini mengindikasikan bahwa senyawa yang berkaitan dengan mangan yang ada pada percontoh adalah oksida mangan (Mn₂O₃).

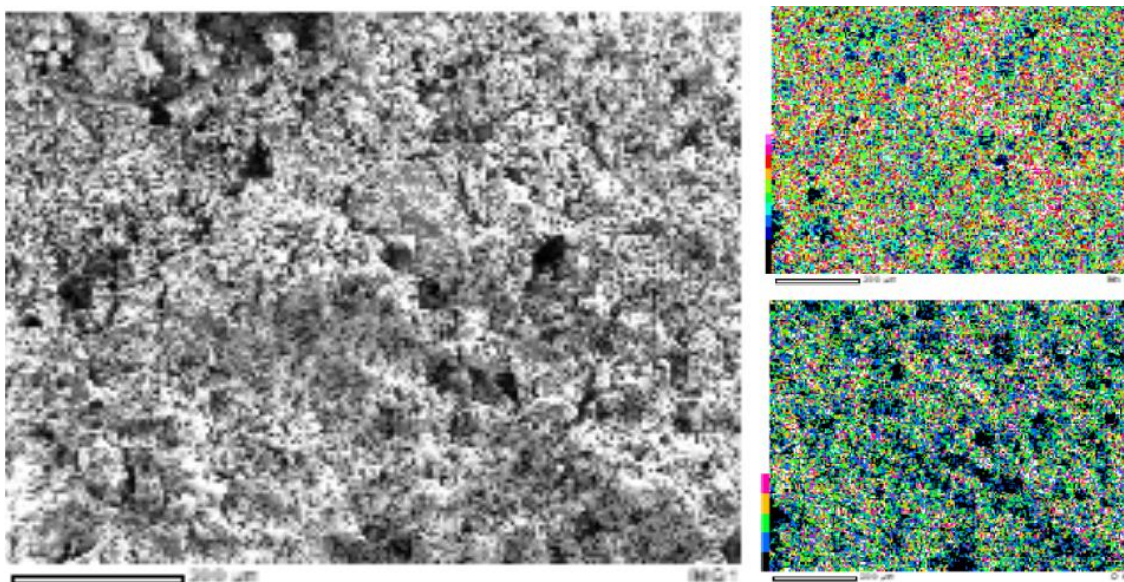


Gambar 3. Morfologi mangan hasil proses reduksi pada temperatur 700°C

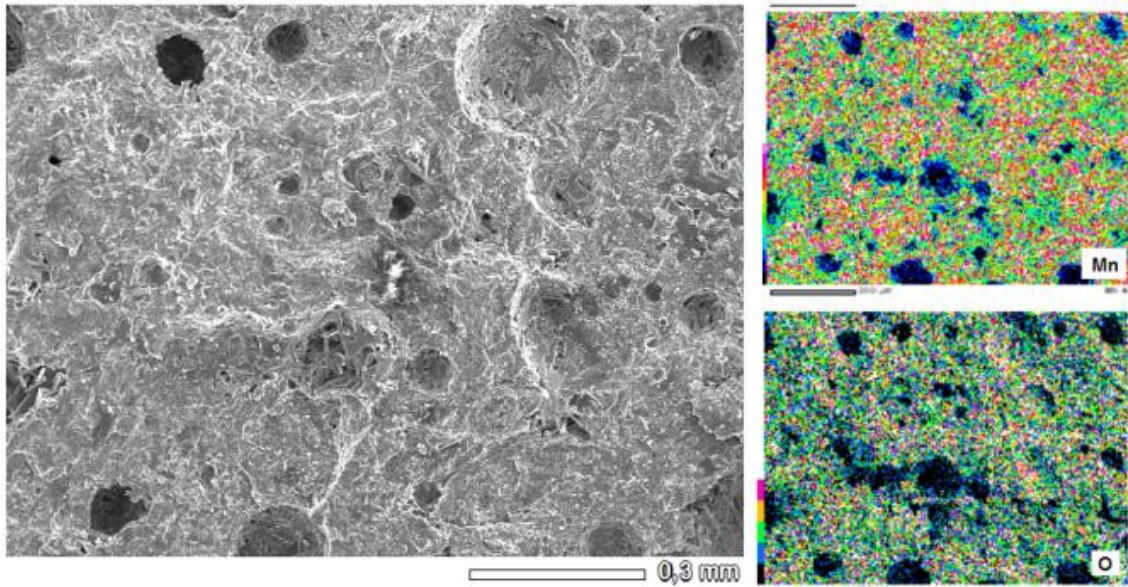
Gambar 4 memperlihatkan morfologi percontoh hasil proses pemanasan pada temperatur 800 °C. Morfologi pada percontoh hasil proses pemanasan pada temperatur ini agak berbeda dengan percontoh hasil proses reduksi pada temperatur 700°C. Terlihat bahwa morfologi percontoh hasil proses pemanasan pada temperatur 800°C relatif kurang masif dibanding dengan morfologi percontoh hasil proses pemanasan pada temperatur 700°C. Menurut pola XRD percontoh hasil proses pemanasan pada 800 °C (Gambar 2), pada temperatur ini telah terjadi reaksi oksidasi mangan oksida. Reaksi oksidasi ini akan meningkatkan volume senyawa sehingga pada gilirannya akan meningkatkan tegangan dalam percontoh. Akumulasi peningkatan tegangan dalam tersebut akan mengakibatkan munculnya retakan yang menjalar dari dalam percontoh hingga permukaan. Hasil *mapping* unsur mangan terhadap percontoh yang dipanaskan pada temperatur 800 °C tidak memperlihatkan perbedaan yang relatif signifikan dengan hasil *mapping* terhadap percontoh yang dipanaskan pada temperatur 700 °C. Hasil *mapping* unsur oksigen terhadap percontoh yang dipanaskan pada temperatur 700 dan 800 °C

memperlihatkan bahwa konsentrasi oksigen pada percontoh yang dipanaskan pada 800 °C relatif lebih banyak dibanding dari percontoh yang dipanaskan pada temperatur 700 °C. Hal ini jelas mengindikasikan bahwa telah terjadi penambahan oksigen (oksidasi) yang signifikan pada percontoh yang dipanaskan pada temperatur 800 °C. Fakta ini sangat sesuai dengan hasil analisis XRD terhadap percontoh yang dipanaskan pada temperatur 800°C (Gambar 2), yaitu hasil XRD tersebut memperlihatkan bahwa pada temperatur 800 °C telah terjadi reaksi oksidasi yang menghasilkan Mn_2O_3 .

Gambar 5 memperlihatkan morfologi dan *mapping* unsur dari percontoh hasil proses reduksi pada temperatur 1200°C. Hasil *mapping* unsur mangan dan unsur oksigen memperlihatkan bahwa distribusi mangan dan oksigen sangat mirip. Hal ini jelas mengindikasikan bahwa mangan masih terikat bersama oksigen. Namun berdasarkan hasil analisis XRD (Gambar 2), pada temperatur ini mangan tidak berada dalam bentuk oksida mangan (Mn_2O_3) tetapi dalam bentuk mangan silikat ($Mn_2(SiO_4)$).



Gambar 4. Morfologi mangan hasil proses reduksi pada temperatur 1000 °C

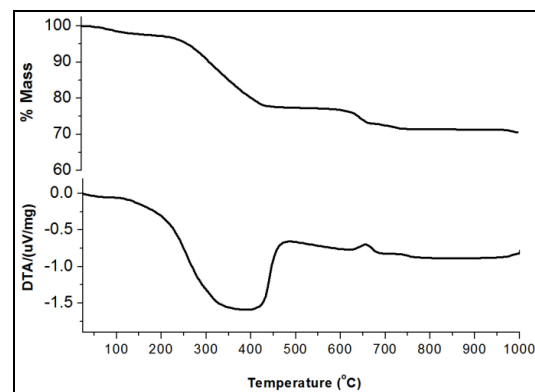


Gambar 5. Morfologi mangan hasil proses reduksi pada temperatur 1200 °C

Morfologi percontoh hasil proses reduksi pada temperatur 1200 °C memperlihatkan bahwa pada permukaan percontoh terlihat banyak rongga-rongga dengan ukuran antara 0,1 - 0,2 mm. Morfologi percontoh dengan rongga-rongga tersebut merupakan morfologi yang biasa terlihat pada bijih yang menghasilkan produk reaksi berupa gas, seperti pada percontoh hasil reduksi bijih besi ataupun bijih nikel. Dalam reaksi reduksi, rongga-rongga tersebut merupakan ruang kosong yang dihasilkan oleh reaksi pengambilan oksigen yang terikat dalam mineral oksida mangan oleh gas CO ataupun karbon padatan. Produk gas yang dihasilkan dari reaksi reduksi adalah CO₂. Gas CO₂ ini cenderung mengalir keluar dari bijih dengan tekanan tertentu. Tekanan ini menyebabkan pecahnya bagian tertentu membentuk rongga yang cukup besar.

Berbeda dengan proses reduksi; fluida reaktan dan produk reaksi adalah masing-masing gas CO dan CO₂, reaksi pembentukan mangan silikat pada temperatur 1200 °C tidak melibatkan reduktor. Walaupun tidak melibatkan reduktor, reaksi pembentukan silikat ini tetap menghasilkan produk reaksi berupa gas, yakni oksigen. Akumulasi gas oksigen yang dihasilkan oleh reaksi pembentukan mangan silikat ini akan menyebabkan tekanan pada percontoh yang

pada gilirannya akan memunculkan rongga-rongga pada percontoh tersebut.



Gambar 6. Profil TG/DTA dari campuran konsentrat mangan dan batubara

Ketiadaan reduktor pada rentang temperatur percobaan pemanasan ini (700-800 °C) dapat dikonfirmasi melalui profil TG-DTA dari campuran konsentrat mangan dan batubara yang diperlihatkan pada Gambar 6. Kurva TG dari gambar tersebut memperlihatkan terjadinya penurunan berat percontoh yang sangat signifikan pada rentang temperatur sekitar 200-400 °C dan juga sedikit penurunan berat pada rentang temperatur sekitar 650-700 °C. Sementara itu, pada gambar yang sama, kurva DTA memperlihatkan adanya reaksi

eksotermik yang besar pada temperatur sekitar 200-400 °C dan reaksi endotermik pada temperatur 650-700 °C. Penurunan massa dan terjadinya reaksi eksotermik pada rentang temperatur 200-400 °C merupakan reaksi pembentukan CO dari batu bara sesuai persamaan reaksi sebagai berikut.



Sedangkan reaksi endothermik yang disertai sedikit penurunan berat yang terjadi pada temperatur 650-700 °C adalah reaksi reduksi pirolusit (MnO₂) menjadi Mn₃O₄ sesuai persamaan reaksi (1).

Penurunan berat percontoh sampai temperatur sekitar 400 °C adalah sekitar 20 %. Mengingat batubara yang ditambahkan adalah sekitar 20%, maka persentase penurunan massa yang cukup tinggi ini mengindikasikan telah terbakarnya hampir seluruh batubara pada temperatur 400 °C. Ramesh *dkk.* (2008) melaporkan hasil penelitiannya bahwa reaksi reduksi tahap pertama untuk mereduksi MnO₂ memerlukan reduktor yang sangat besar. Di sisi lain, berdasar perhitungan stoikhiometri, gas CO yang dihasilkan sebenarnya cukup untuk mereduksi mangan tetapi mengingat sifat gas adalah mudah menyebar maka gas CO yang terbentuk akan menyebar dan keluar dari tungku *muffle*. Penurunan volume gas CO yang disebabkan oleh konsumsi reduktor yang tinggi pada reduksi tahap pertama serta *reductor loss* (karena gas reduktor menyebar keluar) ini mengakibatkan tekanan parsial gas CO semakin kecil sehingga kondisi atmosfer permukaan percontoh menjadi oksidatif. Atmosfir yang oksidatif ini menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi sesuai persamaan reaksi (2).

Tabel 2 menampilkan hasil analisis EDS terhadap percontoh hasil pemanasan pada temperatur 1200 °C. Pengukuran dilakukan pada dua morfologi area yang berbeda dalam percontoh (Area 1 dan Area 2). Perbandingan persen atom rata-rata dari atom Si dan O menunjukkan perbandingan relatif Si:O = 1:4. Hasil analisis EDS ini seiring dengan hasil analisis XRD yaitu senyawa bergugus Si-O yang terdapat pada percontoh yang dipanggang pada temperatur 1200 °C adalah gugus silikat (-SiO₄), yang memiliki perbandingan Si : O = 1:4.

Table 2. Hasil analisis EDS terhadap percontoh hasil pemanasan pada temperatur 1200°C

Unsur	% Atom		
	Area 1	Area 2	Rata-rata
Mn	38.62	37.19	37.91
Si	11.91	12.57	12.24
O	40.49	41.45	40.97
Ca	3.63	3.65	3.64
Fe	3.48	3.46	3.47
Al	1.74	1.51	1.62
K	0.12	0.17	0.15
	100.00	100.00	100.00

KESIMPULAN

Pemanasan campuran konsentrat mangan dan batubara asal Sumbawa pada rentang temperatur 700-1200 °C memperlihatkan fenomena transformasi oksida-oksida melalui reaksi reduksi dan oksidasi. Senyawa yang pertama yang teramati pada temperatur 700 °C adalah *Hausmanite* (Mn₃O₄) yang merupakan hasil transformasi dari pirolusit (MnO₂). *Hausmanite* tetap stabil sampai temperatur 700 °C, tetapi kemudian mulai bertransformasi kembali menjadi *partridgeite* melalui reaksi oksidasi pada temperatur 800 °C. Reaksi oksidasi ini disebabkan menurunnya tekanan parsial reduktor yang diiringi dengan naiknya tekanan parsial oksigen. Menurunnya tekanan parsial reduktor disebabkan konsumsi reduktor yang besar pada tahapan sebelumnya, yakni transformasi pirolusit menjadi *hausmanite* serta terjadinya *reductor loss*. *Partridgeite* stabil sampai temperatur 1100 °C. Pemanasan lebih lanjut sampai temperatur 1200 °C mentransformasi *partridgeite* dan silika menjadi mangan silikat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Anggoro Tri Mursito yang telah mensuplai konsentrat bijih mangan Sumbawa. Ucapan terima kasih juga diberikan kepada para teknisi di laboratorium Kimia Mineral dan para staf di bagian umum Pusat Penelitian Geoteknologi yang telah memfasilitasi penggunaan peralatan proses dan peralatan analisis.

DAFTAR PUSTAKA

- Agunsoye, J. O., Talabi, S. I. and Bello, O. (2015) "Wear characteristics of heat-treated hadfield austenitic manganese steel for engineering application," *Advances in Production Engineering & Management*, 10(2), pp. 97–107. doi: 10.14743/apem2015.2.195.
- Artamonova, I. V., Gorichev, I. G. and Godunov, E. B. (2013) "Kinetics of manganese oxides dissolution in sulphuric acid solutions containing oxalic acid," *Engineering*, 05(09), pp. 714–719. doi: 10.4236/eng.2013.59085.
- Bélanger, D., Brousse, T. and Long, J. W. (2008) "Manganese oxides: Battery materials make the leap to electrochemical capacitors," in Rajeshwar, K. (ed.) *The Electrochemical Society Interface*. The Electrochemical Society, pp. 49–52. Available at: https://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr08/spr08_p49-52.pdf.
- Borek, W., Tanski, T., Jonsta, J. and L., C. (2015) "Structure and mechanical properties of high-Mn TWIP steel after their thermo-mechanical and heat treatments," in *24th International Conference on Metallurgy and Materials Metal 2015*. Brno: METAL 2015, pp. 1–6. Available at: <http://konsystest.tanger.cz/files/proceedings/21/papers/3932.pdf>.
- Fahim, M. S., El Faramawy, H., Ahmed, A. M., Ghali, S. N. and Kandil, A. E. H. T. (2013) "Characterization of Egyptian manganese ores for production of high carbon ferromanganese," *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 01(02), pp. 68–74. doi: 10.4236/jmmce.2013.12013.
- Kivinen, V., Krogerus, H. and Daavittila, J. (2010) "Upgrading of Mn / Fe ratio of low-grade manganese ore for ferromanganese production," in Vartiainen, A. (ed.) *The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future*. Helsinki, Finland: Outotec Oyj, pp. 467–476. Available at: <https://www.pyro.co.za/InfaconXII/467-Kivinen.pdf>.
- Krivenko, V. V., Ovcharuk, A. N., Taran, A. Y., Filev, A. S., Oleynik, T. A. and Kharitonov, V. N. (2010) "Investigation of chemical and mineralogical composition of manganese ores from Central Asia deposits," *Metallurgical and Mining Industry*, 2(1), pp. 7–12. Available at: <https://www.metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/7Krivenko.pdf>.
- Pribulova, A., Babic, J. and Baricova, D. (2011) "Influence of hadfields steel chemical composition on its mechanical properties," *Chem. Listy*, 105, pp. s430–s432. Available at: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_s4_s430-s438.pdf.
- Qian, L., Feng, X. and Zhang, F. (2011) "Deformed microstructure and hardness of hadfield high manganese steel," *MATERIALS TRANSACTIONS*, 52(8), pp. 1623–1628. doi: 10.2320/matertrans.M2011121.
- Ramesh, K., Chen, L., Chen, F., Liu, Y., Wang, Z. and Han, Y.-F. (2008) "Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ catalysts," *Catalysis Today*, 131(1–4), pp. 477–482. doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.061.
- Şeşen, F. E. (2017) "Practical reduction of manganese oxide," *Journal of Chemical Technology and Applications*, 1(1), pp. 1–2. Available at: <http://www.alliedacademies.org/articles/practical-reduction-of-manganese-oxide-8311.html>.
- Sorensen, B., Gaal, S., Ringdalen, E., Tangstad, M., Kononov, R. and Ostrovski, O. (2010) "Phase compositions of manganese ores and their change in the process of calcination," *International Journal of Mineral Processing*, 94(3–4), pp. 101–110. doi: 10.1016/j.minpro.2010.01.001.
- SRK Consulting (2015) *Kajian tentang prospek dan deposit mangan di Indonesia*.
- Tang, Q., Jiang, L., Liu, J., Wang, S. and Sun, G. (2014) "Effect of surface manganese valence of manganese oxides on the activity of the oxygen reduction reaction in alkaline media," *ACS Catalysis*, 4(2), pp. 457–463. doi: 10.1021/cs400938s.
- Wang, Y., Jin, S., Lv, Y., Zhang, Y. and Su, H. (2017) "Hydrometallurgical process and kinetics of leaching manganese from semi-oxidized manganese ores with sucrose," *Minerals*, 7(2), p. 27. doi: 10.3390/min7020027.