硫化鉱物の湿式酸化

真 島 宏*

Oxidation of sulphide Minerals in Hydrometallurgical Systems.

Hiroshi Majima

Some of the oxidation studies of sulphide minerals in hydrometallurgical systems, which have been done by a research group, directed by Professor E. Peters, at the Department of Metallurgy of the University of British Columbia, Canada, are reviewed in this article.

The studies reviewed are as follows:

1. Oxidation Rates of Sulphide Minerals by Aqueous Oxidation at Elevated Temperatures.
2. Oxidation of Copper Sulphide Minerals in Perchloric Solution under Pressure.
3. Electrochemical Studies of Oxidation of Pyrites in Acid Solutions.
4. Oxidation of Thiosulphate by Aqueous Oxidation at Elevated Temperatures.

I. 緒 言

硫化鉱物の湿式酸化は二次鉱物の成因、浮選、湿式冶金に直接関係の深い重要な研究題目の一つとして、これまで数多くの研究者により、主として、a) 分析化学的方法、b) 鉱物学的方法、c) 電気化学的方法およびd) 速度論的方法のいずれか、またはそれらの組合わせによって研究されてきた。

著者が席をおく British Columbia 大学の冶金学教室においても、古くから Forward, Halpern を中心として湿式冶金の立場からこの方面の研究が活発に行なわれてきた。^{1)~23)} その成果の一部は Sherritt Gordon Mines Ltd. でニッケル・コバルト硫化精鉱の直接アンモニア浸出の企業化に成功をもたらし、さらに酸性溶液中での黄鉄鉱そのものの硫化鉱物の酸化を通してウラン鉱を浸出する方法を開発し、工業化を可能ならしめた。^{24), 25)}

現在も引続き Peters, Majima を中心とするグループでは主として硫化鉱物の湿式酸化機構を、また Forward, Warren, Vizsolyi を中心とするグループでは応用面に主眼をおき活発に研究を行なっている。

本報告は著者の属する研究グループでおこなった硫化鉱物の湿式酸化に関する最近の研究結果を取纏めたものである。

本稿を書くにあたりとくに資料を提供された本学冶金

学教室 Peters教授、Loewen 氏に感謝の意を表するとともに、これらの研究を行なうにあたり絶大なる御援助を賜った University of British Columbia, National Research Council of Canada ならびに Cominco Ltd. に深甚の謝意を表するものである。

II. 硫化鉱物の高温における湿式酸化速度²⁶⁾

硫化鉱物の水溶液中での酸化機構はいまだ完全には解明されていない。しかし酸化剤として溶存酸素のみを含むような系での酸化についての規則性はある程度認められている。たとえば酸性溶液中では多くの硫化鉱物——方鉛鉱、閃亜鉛鉱、磁硫鉄鉱など——は酸化されて(1)式で示される反応に見合う S^0 を生ずる。

一方黄鉄鉱や硫化銅鉱物は酸化によって S^0 を生成するが定量的ではない。酸性溶液中でほとんど定量的に S^0 を生ずるような硫化鉱物は、酸化系でない酸性溶液中では H_2S を発生する。塩基性溶液中では S^0 は生成されない。中性または塩基性溶液中では硫黄の不安定種、たとえばチオ硫酸塩やポリチオン酸塩などが酸化過程で生ずるが、これらの物質はさらに酸化されて硫酸塩になる。もし液がアンモニアを含んでおれば酸化生成物はスルファメートである。

第1図は100°Cにおける $S-H_2O$ 系の電位-pH 図ならびに数種の金属の酸性溶液中における単極電位を示したものである。この図では硫黄の不安定原子価のイオンは含まれていないのでチオ硫酸塩やポリチオン酸塩の安定領域は示されていないが、上述の酸化の規則性を理解す

受理 昭和42年6月15日

* Department of Mineral Engineering, Department of Metallurgy, University of British Columbia, Canada

第1図 100°CにおけるS-H₂O系電位-pH図
(数種の金属の酸溶液中における単極電位を图中に示した。)
(Majima および Peters による²⁶⁾。)

第2図 120°Cにおける酸溶液中の酸素消費量曲線
(Po₂ 124psi, pH2.7 (リン酸塩緩衝液), ZnS* は銅活性閃亜鉛鉱を示す。)
(Majima および Peters による²⁶⁾。)

るためには極めて有用である。

これまでに発表された数多くの研究にてらしても、酸化速度および機構におよぼす鉱物の構造や熱力学的性質の影響を知るためには、異種硫化鉱物の酸化速度を測定し対比することが必要である。

本章では黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、黄銅鉱、輝銅鉱、銅ラン、斑銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱および輝安鉱の酸化速度を120°C, pH2.7, 7.1, 11.2のリン酸塩緩衝溶液または1.0M苛性ソーダ溶液あるいはアンモニア溶液中で測定対比した結果について述べる。

酸化速度の測定は-150+200meshの硫化鉱物の方鉛鉱5g相当容量をとり、所定溶液をいれたシェーキング・オートクレープ中に移し、脱ガス加熱後オートクレープ中の酸素圧一定のもとで酸化反応を行なわしめた。酸素だめの圧力降下を圧力トランスデューサーを通じて記録させ、あらかじめガスビュレット法で得られた検量線により算出した。本実験条件での鉱物試料の幾何学的表面積は体積形状係数を0.2~0.4と仮定した場合、平均値の±25%以内と考えられる。

実験結果の一例として温度120°C、酸素分圧124psi, pH2.7 (リン酸塩緩衝液)の溶液中における硫化鉱物の酸素消費曲線を示すと第2図のごとくである。图中ZnS*は銅活性閃亜鉛鉱を意味する。

第2図から主として次のような事実が判る。すなわち磁硫鉄鉱は他の硫化鉱物に比し、容易に酸化されることが認められる。他の鉱物の酸化速度は比較的類似しているが、概略2つのグループに分けることができる。第1のグループは黄鉄鉱ならびに銅鉱物で、それらの酸化速度はほとんど一定であり、その酸化速度の変移は平均値の±10%以内である。第2のグループは方鉛鉱、閃亜鉛

鉱および輝安鉱で、初期酸化速度は小さく、漸次その速度を増しながら1~1.5hr後には黄鉄鉱、銅硫化鉱物のそれらとほぼ等しい速度を示す。磁硫鉄鉱は前述(1)式で示されるような形式で酸化することが知られているが、この反応に要する化学量論的酸素量が450mlであるのに対し、本実験の結果では4hr後にはすでに700mlの酸素が消費されている。これは一部の硫黄が6価まで酸化されたことを示し、さらに約350ml以上のところで酸素消費量が減少することは、すでに50%以上鉱物が溶解したことによる表面積の減少の結果として納得しうる。

他の組成溶液を用いた実験も同様にして行なわれた。

このようにして行なわれた研究の結果から次の諸点が明らかにされた。すなわち殆んどすべての硫化鉱物はpH2.7から11の間では120°Cにおいて、溶存酸素下ではほぼ同じ程度の速度で酸化されるが、それらの速度の違いは係数にして4以下である。ただしpH2.7で他の硫化鉱物の5~20倍速く酸化される磁硫鉄鉱やpH11で他の鉱物の10倍以上も速く酸化される輝安鉱の例外はある。硫化水素の酸性溶液中での酸化は非常に遅いものであるが、磁硫鉄鉱結晶中の硫黄の一部が硫化水素として鉱物表面から取り去られるためにpH2.7の溶液中でこの鉱物の酸化速度が増したとも考えられ、それを支持するような研究結果も発表されている。輝安鉱は非酸化性の塩基性溶液に可溶であり、その塩基性溶液中での酸化は不溶性の硫化鉱物の酸化というよりはむしろ硫化アルカリの酸化に比すべきものであろう。

弱塩基性溶液中での硫化銅鉱物の酸化はアンモニアの存在によつて促進される。輝安鉱以外にも黄鉄鉱、銅ランおよび黄銅鉱(いずれも硫黄-金属比の大なる鉱物)は1M苛性ソーダ溶液中での酸化が促進されていること

が判つた。また閃亜鉛鉱はアルカリ性溶液中でとくに酸化され難い鉱物である。これに反し方鉛鉱は低 pH 溶液中よりはアルカリ性液中で酸化されやすくなる。

以上本章で述べた研究は硫化鉱物の酸化速度を表面積変化率±25%以内に押えた条件において比較検討したものであるが、まだあいまいな点が残されていることは言をまたないところで、さらによい知見を得るためには個々の場合に起る反応の化学量論的な研究を行ない、その結果を加味する必要がある。

Ⅲ. 硫化銅鉱物の酸性溶液中における加圧酸化²⁷⁾

第Ⅱ章にのべた研究に引続きさらに詳細な酸化機構に関する知見を得るため、Loewen および Peters によって過塩素酸水溶液中の輝銅鉱、銅ラン、黄銅鉱および斑銅鉱の酸化機構が研究された。

実験方法は第Ⅱ章でのべたのとはほぼ同様であるが、そのほかに化学分析、顕微鏡観察、X線回折などの方法を併用した。

等粒度等容積試料を用いての 1 M 過塩素酸溶液中での実験では銅ラン、輝銅鉱および斑銅鉱はほぼ同じ速度で浸出されるのに対し、黄銅鉱は一けた遅い速度で浸出される。

輝銅鉱の酸化は 2 段階に分けることができる。第 1 段階は輝銅鉱から銅ランへの速い転移で反応は(2)式で示される。

この段階の活性化エネルギーは 1 M HClO₄ 水溶液中では 110~140°C で 1.8 kcal/mole で あつたが、この値は同じ反応に対して Jost が与えた 1 kcal/mole および Pavlyuchenko らが与えた 5 kcal/mole に比較的近いものである。したがつてこの段階での反応速度は拡散によつて支配されることが考えられる。なお輝銅鉱の浸出過程における CuS の生成は X 線回折により確認された。

速い初期段階に比し遅い酸化速度をもつた第 2 段階が引続いて起るが、これは 11.4 kcal/mole の見掛けの活性化エネルギーをもつ反応で、CuS の溶解反応と考えられる。この段階の反応は -2 価から 0 価ならびに +6 価への硫黄の酸化を含む反応の組合わせであろう。

輝銅鉱について認められた 2 段階の酸化反応は斑銅鉱においても認められた。これに反し銅ランあるいは黄銅鉱では転移反応は認められない。

4 種類の硫化銅鉱物の場合とも酸化過程において、2 種の別個の反応が同時に進行することが認められた。その一つは鉱物表面にピットを生成しながら硫黄を生成する化学反応である。ピットの生成は銅ラン、黄銅鉱の研磨試料について顕微鏡下で確認された。たとえば銅ラン

の溶解に対しては、

なる電気化学反応と、

のような段階をとると考えられる化学反応とを含むと考えられる。

上記の電気化学反応は強酸性溶液中で優勢で 4 M HClO₄ 溶液中では約 85% S が S⁰ の形で生成される。SO₄⁼/S⁰ 比は pH 値の増加に伴つて増加する。

120°C 以上になると硫黄が熔融し鉱物粒子をおおうため、一般に酸化反応は抑制される。しかし硫酸塩の生成反応はこの温度以上になつても抑制されない。

黄銅鉱については硫酸塩生成反応ならびに鉱物溶解反応の活性化エネルギーはそれぞれ 16.0 kcal/mole および 11.0 kcal/mole で あつた。前者は

で表わされる純化学反応であり、後者は

なる電気化学反応と考えられる。黄銅鉱の一部はその表面上で CuS にかわり、ついで銅ランの場合と同様の経路で溶解するが、銅ランの溶解速度が黄銅鉱のそれよりはるかに大きいめた、浸出過程において銅ランの存在が X 線回折法によつては検出されなかつたものと考えられる。

Ⅳ. 黄鉄鉱酸化的電気化学的研究²⁸⁾

金属の腐食機構の研究に電気化学的方法は非常に秀れた成果をもたらしたが、硫化鉱物の溶解反応も一種の多成分系合金の腐食反応と考えられる。事実硫化鉱物の電導度は大きく、電気化学反応が金属の腐食の場合に認められたと同様の役割をはたすことが可能である。したがつて硫化鉱物の酸化溶解機構も、分極法を適用することによつて一段と容易に解明されることが期待される。

本章では硫化鉱物の直接浸出の対象として重要視されている黄鉄鉱について行なつた研究について述べる。

黄鉄鉱を酸性溶液中でアノード分極した場合、次の 2 つの反応が可能である。すなわち

および

もし電位が充分高ければ Fe⁺⁺⁺ が生成されるし、pH が低ければ HSO₄⁻ が、さらに電位が高く pH の高い状態では Fe⁺⁺⁺ の Fe₂O₃・nH₂O への加水分解が可能になつてくる。いずれにしろ実際に観察される反応はこれら

の反応の組合わせとしてあらわされる。

黄鉄鉱の電気化学的挙動をアノード分極法を用いて研究する場合、重要な問題点は上記2つの反応の相対的意義を電位または電流、温度、pHなどの函数として知ることならびに酸化速度がどの程度電気化学反応に相関させられるかということである。

一方黄鉄鉱をカソード分極した場合少なくとも次の3つの反応が可能である。すなわち

である。

カソード分極で重要な問題は、(9)式で表わされる反応による電流の絶対値を知ることおよび酸素が存在しない場合の反応(12)、(13)の相対意義を知ることである。もし黄鉄鉱の酸化機構が電気化学的であつた場合、(9)式で表わされる反応が直接酸化機構に関係のある重要な反応であると考えられる。

分極測定は Beckman 製 Electroscan T.M. 30 ポテンシヨスタットを用いて定速加電位法で行なわれた。

第3図 黄鉄鉱の分極曲線
(25°C, 1 M HClO₄, He 雰囲気, 走査速度 120 mV/min)

a. アノード分極, b. カソード分極
(Majima および Peters による。²⁸⁾)

黄鉄鉱は25°Cの1 M HClO₄溶液中で+0.62V(S.H.E.)の自然電位を示す。この電位は他の硫化鉱物のそれに比して貴なものである。したがって他の鉱物と電気的接触をするような腐食条件でもカソード的に保護される。

第3図aおよびbはそれぞれ1 M HClO₄溶液中における黄鉄鉱のアノード分極曲線およびカソード分極曲線の一例を示す。図中の式はTafel式を示す。電流密度の大きいところでのTafel式からの背違に対してはOhm則が成立し、計算によつて得られる抵抗値は系統誤差と見做することができる。温度を変化させた場合も、溶液をHClあるいはH₂SO₄水溶液にかえた場合も同様な曲線が得られる。温度が上昇すると電流密度が高まる。酸の種類がことなつてもTafel線には有意変化は認められない。すなわち酸の陰イオンは分極の際に大きい役割を果さないことは明らかである。電流の時間による減衰はアノード分極の際には電位の低いところで著しい。これは黄鉄鉱結晶から溶液へのイオンの移動を妨害するようなフィルム——硫黄または第二鉄化合物——が黄鉄鉱表面にきずかれることによると考えられる。酸素の発生をみるような高い電位では電流密度の減衰は認められないことから、生成されたフィルムが水あるいは電子の移動には影響しないことが推察される。

黄鉄鉱は+0.62V以上でアノード的に鉄および硫黄の酸化反応物を生じて浸出されるのに対し、-0.1V以下でカソード的に水素および硫化水素を発生しながら浸出される。-0.1+0.62Vの電位では黄鉄鉱は強酸溶液によつて浸されない。しかしこの電位範囲でも鉱物の分極を含まないカソード反応がおこることは可能である。カソード分極の場合でも電流密度の小さいところでは、黄鉄鉱表面上の極めてうすいフィルムが還元されるため走査速度によつて分極曲線の形が変わることがあるので、この部分に対しては余り大きな意味を期待しえない。Tafel領域でのカソード反応はH₂およびH₂S発生反応の組合わせと考えられる。

+0.2Vよりカソード側で1気圧酸素の存在下では、ヘリウム雰囲気の時より約0.2 mA/cm²電流密度が大になるが、このことは黄鉄鉱はカソード的に酸素の還元に関して活性であることを示す。

黄鉄鉱の自然電位についても種々検討した結果、黄鉄鉱は活性態または不動態のどちらかで存在するが、普通酸溶液に浸漬しただけの黄鉄鉱は不動態として存在している。この不動態化したフィルムは水素発生が始まる電位附近で分極することによつて消滅し、清浄な表面をうることができる。この不動態フィルムを除去した黄鉄鉱は+0.8V*でアノード分極をしても不動態電位には戻ら

* この電位はFeIIの酸化には充分な電位であるが、酸素の発生には低すぎる。

ない。 Fe^{+++} を含む溶液中では黄鉄鉱は普通に認められた自然電位より高い電位を示すが、この電位は $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$ の酸化還元電位と極めてよく一致しており、白金極と類似の酸化還元電極として働くことが認められた。

不動態フィルムの性質についてはまだ結論をだすまでには至っていないが、分子状酸素、元素硫黄あるいは第二鉄塩のいずれかであろうと考えられる。

V. チオ硫酸塩の高温における酸化^{29), 30)}

硫化鉱物の酸化機構を根本的に見極めるためには熱力学的な検討もさることながら、硫黄の中間酸化状態への反応あるいは中間酸化状態を経ての酸化反応を速度論的に考察することの方がはるかに重要になってくる。硫化鉱物の酸化反応の主なものとは鉱物表面およびときには鉱物表面に沈着した沈でん物を含む不均質反応である。しかし硫化物から硫酸塩への酸化過程には、速度論的立場からみて極めて重要な均質反応が存在する。たとえば $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+ \text{SO}_4^{2-}$ 、 Fe^{++} などの溶解イオンの酸化あるいは加水分解などの反応がこれに属する。硫化鉱物の酸化過程におけるチオ硫酸塩およびポリチオン酸塩の生成および消失の状態は Forward ら^{8), 22)}によつて、硫鉄ニッケル鉱および方鉛鉱について明らかにされたが、それらの結果をまとめて図示すれば第4図のごとくになる²⁹⁾。溶液中へのチオ硫酸イオンの生成はポリチオン酸や硫酸塩のそれより早い段階でおこる。したがって硫化鉱物の一次酸化生成物はチオ硫酸塩であり、少なくとも塩基性溶液中ではチオ硫酸塩が唯一の一次酸化生成物であることが推定される。酸性溶液中においてもそれが中間産物でありうるが、この場合には硫黄と硫酸塩とに酸化される。

第4図 酸化浸出過程における硫黄の酸化 (Forward らによる^{8), 22)}。)

実線：硫鉄ニッケル鉱，点線：方鉛鉱

このようにチオ硫酸塩の酸化の速度論的な研究は、直接硫化鉱物の酸化機構を知る上に重要な手がかりを与える課題であると考えられる。

本章ではチオ硫酸塩の高温における水溶液酸化について行なつた研究結果についてのべる。実験方法は第2章で述べたのと類似のものである。

チオ硫酸塩はリン酸塩緩衝液および溶存酸素のみを含む水溶液中で酸化されたが、一次酸化生成物は硫酸塩、硫黄および四チオン酸である。

第1表 120°Cにおける硫黄酸化状態 (Majima および Peters による³⁰⁾)

(1) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{S}^0$				
(2) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$				
(3) $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$				
消費された反応体	反応式	pH=6.0 (%)	pH=7.3 (%)	pH=8.4 (%)
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	(1)	20	<1	<1
	(2)	75	88	80
	(3)	5	11	19
O_2	(1)	6	<0.3	<0.3
	(2)	93	98	97
	(3)	1	1.6	2.9

第1表は120°Cにおける種々のpH溶液中での化学量論的關係を示す。これらの結果から S^0 は低pHで $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ は高pH値で生成されやすくなることは明らかである。また“中性溶液”(かりにpH 6~9の液を“中性溶液”とよぶ)では消費された酸素の90%以上が第1表の式(2)で示される反応に使われることは留意しなければならない。

代表的な圧力降下曲線を第5図に示す。これから明らかなように反応速度はpH 6~9(“中性溶液”)とpH

第5図 チオ硫酸ソーダの酸化 (Majima および Peters による³⁰⁾。)

第6図 酸素圧降下曲線の微分プロット
(Majima および Peters による³⁰⁾。)

11~13 (‘塩基性’溶液)では完全にことなる。前者では酸素圧力の低下とともに速度は単調減少する。反応速度は酸素およびチオ硫酸塩濃度に一次で比例する。速度はまた pH によっても影響をうける。しかしこの場合は簡単ではない。

塩基性溶液中の圧力降下曲線はS型であり解析が困難である。したがって曲線を図式微分し、微分曲線を解析することにした。第6図はこうにして得られた微分曲線の一例を示す。この場合の実験はチオ硫酸塩の初濃度を変数として行なわれた。予期されるようにこれらの曲線は極大値を示す。このことは反応に対して触媒的に作用する中間産物が生成される場合に認められる特色である。この中間産物はその最大濃度までちく積されそれからさらに酸化される結果漸次消失していく。解析するのに最も容易なパラメーターは最大速度である。この最大速度はチオ硫酸塩および酸素濃度と直線関係をもつ。しかしチオ硫酸塩濃度については、ある濃度以上で最大速度のこの変数依存性は消滅する。pH と最大速度との関係は pH 11.7 で極大を示すような曲線であらわされる。>pH 11.7 では最大速度は pH と共にほぼ直線的に変化し、<pH 11.7 では急激に減少する。圧力降下曲線の初期速度曲線と最大速度曲線の交点として定義される誘導時間は pH 11.2 から pH が増すにしたがつて直線的に増大する。

以上の研究結果の他、活性化エネルギー、各種金属イオンの触媒的作用、反応速度式ならびに反応機構の詳細については別に発表する予定である。

VI. 総 括

本報告は硫化鉱物ならびにその初期酸化生成物とし

て重要な意義のあるチオ硫酸塩の水溶液酸化に関し、University of British Columbiaの湿式冶金研究グループによつて最近になされた研究結果を纏めたものである。

なお同研究グループでは上記の他にも、種々の鉱物について酸化雰囲気、pHをかえた状態における酸化反応を浸出技術を用いた速度論的研究、分極特性の測定を手段とする電気化学的研究をつづけていることを付言しておく。

引用文献

- 1) F. A. Forward, C. S. Samis and V. Kudryk : Trans. Can. Inst. Min. Met. **51**, (1948), 350.
- 2) F. A. Forward : U.S. Patent 2,576,314 (1951).
- 3) J. F. Stenhouse and W. M. Armstrong : Trans. Can. Inst. Min. Met. **55**, (1952), 38.
- 4) F. A. Forward, J. Halpern and E. Peters : Trans. Can. Inst. Min. Met. **56**, (1953), 360.
- 5) F. A. Forward : Trans. Can. Inst. Min. Met. **56**, (1953), 363.
- 6) J. E. Anderson, J. Halpern and C. S. Samis : Trans. : Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. **197** (1953), 554.
- 7) F. A. Forward : Mining Congress J. **40**, (1954), 49.
- 8) F. A. Forward and V.N. Mackiw : Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. **203**, (1955), 457.
- 9) F. A. Forward : Canadian Patent 518,836(1955).
- 10) F. A. Forward and V. N. Mackiw : U.S. Patent 2,726,934 (1955).
- 11) J. Halpern and J. G. Smith : Canadian J. Chem. **34**, (1956), 1419.
- 12) F. A. Forward and V. N. Mackiw : British Patent 746,633 (1956).
- 13) D. P. Seraphim and C. S. Samis : Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. **206**, (1956), 1096.
- 14) J. Halpern : J. Metals **9**, (1957), 280.
- 15) D. R. McKay and J. Halpern : Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs. **212**, (1958), 301.
- 16) F.A. Forward and H. Veltman : J. Metals, **11**, (1959), 836.
- 17) F. A. Forward and W. C. Lin : U. S. Patent 2,867,529 (1959).
- 18) F. A. Forward and I. H. Warren : Met. Rev. **5**, (1960), 137.
- 19) F. A. Forward, H. Veltman, and A. Vizsolyi : Proceedings of the 5th International Mineral Processing Congress, 1960. Inst. Min. Met., London (1960), 823.
- 20) F. A. Forward : Hydrometallurgy, Encyclopedia Britannica. (Copyright 1961).
- 21) A. Vizsolyi, H. Veltman and F. A. Forward : Trans. Met. Soc. AIME **227**, (1963), 215.

(44頁につづく)