研究論文

硫化水素を用いた Cu, Zn, Ni 混合めっき廃水の
選択的硫化による金属硫化物の分離近藤 秀幸*, 藤田 隆文*, Dalibor Kuchar*, 福田 正**,
松田 仁樹*, 窪田 光宏*, 柳下 幸一**

*名古屋大学 大学院工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

**㈱三進製作所 (〒484-0894 愛知県犬山市羽黒貴船浦 1-2)

Separation of Metal Sulfides from Plating Wastewater Containing Cu, Zn and Ni
by Selective Sulfuration with Hydrogen SulfideHideyuki KONDO*, Takafumi FUJITA*, Dalibor Kuchar*, Tadashi FUKUTA**, Hitoki MATSUDA*,
Mitsuhiro KUBOTA* and Koichi YAGISHITA**

*Graduate School of Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

**Sanshin MFG Co., Ltd. (1-2, Kifuneura, Haguro, Inuyama-shi, Aichi 484-0894)

Experiments were conducted to investigate selective sulfuration of copper, zinc and nickel contained in a simulated plating wastewater using H_2S as a sulfurating agent. The sulfuration of single solutions of copper, zinc and nickel, and mixed solutions of these metals with H_2S was conducted in a bubble column reactor.

As a result, it was found that heavy metals can be selectively precipitated from the mixed-metal plating wastewater at a pH value of 1.5 for copper, 4.5 for zinc and 6.7 ± 0.2 for nickel. The purities of precipitates based on total amount of metal contained were 95.5%, 87.4% and 94.7% in the case of copper, zinc and nickel, respectively. When the results were compared with those obtained for the selective precipitation with Na_2S , it was found that higher purities of metal sulfides were achieved with H_2S . It was considered that local increases of pH resulting from an addition of alkaline sulfuration agent of Na_2S were avoided in the case of H_2S . Consequently, an undesirable co-precipitation of zinc and nickel sulfides at a pH value of 1.5 corresponding to copper selective precipitation was reduced. Similarly, the precipitation of nickel sulfide was partially avoided during the precipitation of zinc sulfide at a pH value of 4.5.

Keywords : Electroplating Wastewater, Hydrogen Sulfide, Metal Sulfide, Precipitation, Sulfuration

1. 緒 言

電気めっきは、電子工業をはじめ、自動車工業、化学工業などさまざまな産業において用いられており、各金属めっき洗浄工程からは重金属含有廃水が排出される。現在、これらの廃液の一般的な処理方法として、水酸化物処理が行われている。この処理法により発生する水酸化物スラッジは含水率約 85% と高い数値を示し、その排出量は全国で年間 6 万 5 千トンに上り¹⁾、現在、その多くは埋立て処分されている。近年、埋め立て処分場の逼迫が問題となっており、産業廃棄物の埋め立て費用が年々高騰している。また、金属資源の中には可採年数が数十年と残りわずかなものも含まれていることから、スラッジの減容化と同時に、金属の再資源化が望まれている。しかしながら、通常、スラッジ中の Cu, Zn, Ni などの重金属成分は混合状態で存在しているため、金属の分離回収による金属の再資源化は非常に困難である。

一般に、めっき工程では蒸発濃縮、イオン交換樹脂などを利用した金属回収が実施されているが、これらはすべて単一金属溶液を対象としており、混合金属廃水には適合しない。

一方、金属イオンの不溶化処理法として、酸化物法²⁾やフェライト化法などが提案されているが、多成分金属混合廃水から各種金属を個別に分離し、金属資源の効率的回収を可能とする技術はいまだ実施例が無い。

金属は一般に硫化物として鉱物中に存在していることから廃水中の金属成分を硫化物として沈殿分離できれば、製錬山元に還元して繰り返し金属資源として利用することが可能と考えられる。また、硫化物の溶解度は水酸化物に比べて 10^5 分の 1 から 10^{10} 分の 1 倍程度小さいため、沈殿分離の際に有効である。さらには、金属種により硫化物生成 pH が異なることから、pH 制御下で硫化処理を行うことにより金属の選択的な沈殿分離の可能性が考えられる。

このような金属の硫化物処理法の特徴に着目して、水硫化ナトリウム (NaHS) を用いた硫化物処理が焼却施設から排出される飛灰処理に応用されている^{3),4)}。この方法では、飛灰に塩酸を添加することによって、飛灰に含まれる Zn, Pb および Cu を浸出させる。その後、pH を調節しながら 2 段階で NaHS の添加を行うことにより、低 pH 域で Cu を硫化物として沈殿させ、高 pH 域で Pb および Zn を沈殿分離し

ている。

これに関連して、筆者らもこれまで、硫化ナトリウム (Na₂S)を用いた金属硫化物法による金属の沈殿分離・回収を提案している^{5)~7)}。具体的には、Cu、Zn、Ni 単一模擬液を用いて、金属硫化物の沈殿生成 pH 条件を調べるとともに、混合金属廃水の pH を各種金属硫化物の生成条件に合わせて、それぞれ一定値に保ちながら Na₂S を添加することによって、CuS、ZnS および NiS のカスケード的な沈殿分離の検討を行った。このとき、一段目の処理では pH=1.5 に調整して Na₂S を添加することにより、CuSO₄ を CuS の形で 95% の選択率(乾燥固形物中、(特定金属/全金属)重量比)で回収した。また、二段目では pH=2.5 に保ち、Zn を ZnS の形で 75%、三段目では pH=5.5~6.0 で Ni を NiS として 65% の選択率で回収した。

そのほか、金属の硫化剤として H₂S が都市ごみ廃水中の Cu や、Cd などの有害重金属を金属硫化物として沈殿除去する際に一部用いられている^{8)~10)}。しかし、これらの硫化水素を用いた金属の硫化処理も NaHS を用いた処理と同様、金属含有廃水からの金属除去を主目的としたものであり、金属の選択的沈殿分離、回収を目的とした取組みはこれまでのところほとんど行われていない。

以上の点に鑑み、本研究では、現在めっき工程から多く排出される Cu、Zn および Ni を含む三成分混合金属廃液に対して、H₂S を用いた金属の硫化物処理の有効性を実験的に検討した。ここでは、Cu、Zn および Ni の単一金属模擬液に H₂S を流通させ、各種金属硫化物の沈殿生成条件と水溶液の pH の関係を明らかにした。引き続き、各種金属硫化物の生成 pH 条件を考慮しつつ、Cu、Zn、Ni の三成分混合金属廃液に H₂S を流通し、それぞれ CuS、ZnS および NiS のカスケード的な沈殿分離・回収の可能性を調べた。さらに、前報^{5)~7)}の Na₂S を用いた金属の硫化処理の結果と対比しつつ、本報による H₂S を用いた金属硫化物化の反応特性を検討した。

2. 実験方法

2. 1 実験試料

本研究で実験対象としためっき工場から排出された実めっき廃水の組成を表 1 に示す。本めっき廃水には主成分の金属以外に、微量の Fe、Pb のほか、アンモニア、EDTA などの錯化剤が含まれている。

本研究では、実めっき廃液に含まれる Cu、Zn および Ni の組成を考慮して、それぞれ試薬特級の硫酸銅 5 水和物 (CuSO₄・5 H₂O)、硫酸亜鉛 7 水和物 (ZnSO₄・7 H₂O)、硫酸ニッケル 6 水和物 (NiSO₄・6 H₂O) を蒸留水に溶解し、金

属濃度 0.1 g/dm³ の模擬液を調製した。

模擬試料水溶液の pH 調整は、NaOH 水溶液および H₂SO₄ 水溶液を用いて行った。なお、硫化剤には H₂S-N₂標準混合ガス (H₂S 5 g/m³-N₂ balance)を用いた。さらに、Na₂S による各種金属の硫化特性との比較のために、前報^{5)~7)}の実験条件に準じて Na₂S 水溶液 (0.082 mol/dm³) も用いた。

2. 2 実験装置

本研究で用いた実験装置の概略を図 1 に示す。実験装置は、内径 40 mm、外径 46 mm、高さ 330 mm の円筒ガラス製反応器からなっている。反応器の塔底から高さ方向 20 mm の位置にガス供給口であるガラスフィルター(直径 20 mm)が設置されている。

2. 3 実験方法

本実験のフローを図 2 に示す。実験は、所定の pH に調整した金属濃度 0.1 g/dm³ の模擬液 0.3 L を反応管に導入した後、装置内に H₂S-N₂標準混合ガス (H₂S 濃度：5 L/m³) を一

Fig. 1 Experimental apparatus.

Fig. 2 Experimental scheme.

Table 1 Composition of plating wastewater.

Sample solution	Concentration[×10 ⁻³ g/dm ³]					
	Cu	Zn	Ni	Fe	Na	TOC
Copper sulfate plating wastewater	100	-	-	0.41	3.2	21.7
Zinc sulfate plating wastewater	-	100	-	-	6.1	55.8
Nickel sulfate plating wastewater	-	-	100	-	10.0	31.9
Mixed plating wastewater	100	100	100	0.41	19.3	109.3

Table 2 Experimental condition.

Temperature [K]	298
Solution volume [L]	0.300
pH	1.5~7.0
H ₂ S concentration [L/m ³]	5.00
Gas flow rate [m ³ /min]	2.50×10 ⁻⁴

定流量 0.25 L/min で流通して行った。本実験で用いた条件を表 2 に示す。

また、硫化剤として Na₂S 水溶液を用いる場合は、装置内の液流動状態を H₂S 処理の場合と同じにするため、窒素ガスを 0.25 L/min で流通した。H₂S-N₂ 標準混合ガスおよび Na₂S 水溶液の添加中は、pH メータ (IM-55 G, 東亜 DKK ㈱) で常時水溶液の pH を監視しながら、NaOH 水溶液あるいは H₂SO₄ 水溶液を添加して一定の pH を保持した。さらに、沈殿が生じなくなった後も、pH メータによって常に pH を監視し、0.2 程度の pH 低下ごとにアルカリを添加することによって、初期 pH 設定値を維持した。また、模擬液の良好な混合状態を確保するために、マグネチックスターラを用いて回転数 1000 rpm で液をかく拌した。

ろ液中の金属濃度の経時変化を測定するため、H₂S を所定量流通した後、装置内への入り口ガスの流通を停止した。その後、生成粒子を凝集促進させるために、15 分間かく拌を行い、15 分間静置した後、サンプリングを行った。試料水溶液中に含まれる生成沈殿物は、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター (Millipore Corporation) を用いて固液分離した後、回収した。

2. 4 分析方法

2. 4. 1 金属模擬液の H₂S 吸収量

金属模擬液に流通した H₂S-N₂ 標準混合ガスに対して、金属との硫化反応に消費されず、かつ水溶液に未吸収のまま反応器から流出される H₂S 濃度の測定を行い、水溶液に反応吸収あるいは物理吸収された H₂S 吸収量を測定した。反応器から流出する未吸収の H₂S ガスはサンプリングバックにて 0.5 L 回収し、GC-FPD (㈱島津製作所, GC-8 A) を用いて H₂S 濃度の測定を行った。金属模擬液への H₂S 吸収量 A [mol] は、反応器に流通した H₂S の物質質量から、未吸収 H₂S の物質質量を差し引くことにより、次式により求めた。

$A = F - M$ (2-1)

ここで F は H₂S の流通量 [mol], M は時間 t [min] までに反応器から流出する H₂S の物質質量 [mol] を示す。

2. 4. 2 試料水溶液中の金属濃度分析ならびに沈殿物中の金属化合物の同定

模擬液の硫化処理後、固液分離により得られたろ液は、ICP 発光分光分析装置 (Vista-MPX, Varian Inc.) を用いて金属イオン濃度を定量した。一方、生成沈殿物は、X 線回折装置 (XRD, Rint-2500 R, ㈱リガク) を用いて化合物種の同定を行った。

2. 5 金属硫化物化の評価方法

金属模擬液に H₂S を一定時間流通することによって生成する金属硫化物の量は、このときの金属模擬液中に残存する

金属イオンの濃度変化に基づき、金属残留率 C/C_0 [-] によって求めた。このとき、 C_0 は硫化処理前の模擬液中金属濃度 [g/dm³], C は硫化処理後のろ液中残留金属濃度 [g/dm³] を示す。さらに、模擬液中の各種金属含有量に対する、模擬液に吸収した H₂S 量の比 R [-] を以下のように定義し、金属硫化物化の効率を評価した。

$R = A/X$ (2-2)

ここで、 A は H₂S 吸収量 [mol], X は硫化処理前の模擬液中の金属含有量 [mol] を示す。

3. 結果および考察

3. 1 単一金属模擬液の硫化に及ぼす pH の影響

金属硫化物の沈殿 pH は、溶解度積から求めることができ、前報で報告した⁷⁾。本研究では模擬液の pH を pH = 1.5~7.0 の間で一定値に調整した Cu, Zn および Ni 単一金属模擬液からの金属硫化物の生成に及ぼす pH の影響を検討した。また、各金属のイオン活動度 $|M^{2+}|$ を 1.5×10^{-5} mol/L および 1.7×10^{-3} mol/L として pH に対する各金属の平衡溶解濃度の計算を行い、実験結果と比較した。図 3 (a) に、Cu 模擬液への H₂S 流通量比 R と模擬液中の Cu の残留率 C/C_0 の関係を示す。本図より、Cu の硫化物化では、pH = 1.5 および 2.5 のいずれの pH においても、Cu に対して H₂S を約 1.2 当量流通することによって、 $C/C_0 < 0.01$ を示した。すなわち、CuS の溶解度積はきわめて低い値 ($K_{sp} = 10^{-35}$) であることから、この pH 範囲では Cu の硫化反応は pH に関係なく起きると考えられる。Zn の硫化実験は、pH = 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 の 4 点で行い、このときの模擬液中の Zn の残留率 C/C_0 を図 3 (b) に示す。本図より、Zn は Cu の硫化物生成 pH 範囲である pH = 1.5 および 2.5 では硫化反応は起こら

Fig. 3 Concentration changes of Cu, Zn and Ni in filtrate of simulated single-metal component plating wastewater with different additions of H₂S and at different pH values.

ず、 $\text{pH}=4.5$ の時点で H_2S を約1.2当量流通することによって、 $C/C_0 < 0.01$ を示した。また、Niは $\text{pH}=4.5$ 、 5.5 ± 0.1 、 6.5 ± 0.2 の3点で硫化実験を行い、このときに得られた結果を図3(c)に示す。本図より、NiはZnの硫化物生成 pH である $\text{pH}=4.5$ では硫化反応は起こらず、 $\text{pH}=6.5 \pm 0.2$ に到達した時点で、 H_2S を約1.2当量流通することによって $C/C_0 < 0.01$ を示した。

これらの実験結果で得られたろ液中の金属濃度は、先に求めた計算結果と比較して高い濃度で検出されている。木成らも同様の方法で算出した結果、理論値と一致しないことを報告しているが⁴⁾、理由としては固液分離操作($0.45\mu\text{m}$ ろ紙ろ過)で微細な硫化物粒子がろ紙を透過していることなどが原因として考えられるので今後検討したい。

ここで、各種金属模擬液に H_2S を1.2当量で流通することにより、Cu、Zn、Niの金属残留率は $C/C_0 < 0.01$ となったことから、金属模擬液への H_2S 吸収量のうち約83%が金属の硫化反応に使われたものと考えられる。なお、本研究では H_2S による金属模擬液の硫化実験後に、反応器入口から N_2 標準ガスを流通させ、このとき反応器出口から流出する H_2S 量を測定したところ、17%前後の回収量であったことから、模擬液中には物理的に吸収された未反応の H_2S が残存しているものと考えられる。

3.2 H_2S 処理で生成する固体沈殿物の分析

図4に、3.1項の硫化実験によって得られた、単一金属模擬液からの生成沈殿物のX線回折結果を示す。このときの各種金属の硫化実験は図3で示した各種単一金属の硫化物生成条件と pH の関係を考慮して、Cuでは $\text{pH}=1.5$ 、Znでは $\text{pH}=4.5$ 、Niでは $\text{pH}=6.7 \pm 0.2$ で行った。図4より、CuとZnに対しては CuS および ZnS の生成を認めた。一方、Niでは、おもなピークとして Ni_7S_6 および NiS_2 の生成が認められているが、その他にも同定できていない化合物が生

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of filtrated cake ; pH condition : Cu : 1.5, Zn : 4.5, Ni : 6.5~7.0.

成していると考えられる。自然界には NiS_2 、 Ni_2S 、 Ni_3S_2 、 Ni_6S_5 などの多硫化物が存在することから¹¹⁾、本実験系においても一部、このような化合物が生成していることが考えられる。

3.3 Cu、Zn、Ni 混合模擬液の H_2S 処理による金属の選択分離

Cu、Zn、Ni 三成分混合模擬液からの各種金属を選択的に分離するために、3.1項で明らかにした各種金属の硫化反応に対する pH 条件を用いて以下のように検討した。まず、一段目の操作において、ZnとNiが硫化物を生成しない $\text{pH}=1.5$ でCuの硫化物化を試みた。二段目の操作において、ZnとNiの分離に対して、Niが硫化反応を起こさない $\text{pH}=4.5$ において、Znの硫化反応操作を行った。さらに、三段目の操作では、最終残存物であるNiの硫化物生成 pH 範囲の $\text{pH}=6.7 \pm 0.2$ の条件で硫化反応操作を行った。

図5に、 H_2S 流通量比 R と金属残留率 C/C_0 の関係を示す。本図より、単一金属模擬液の H_2S を用いた硫化処理実験によって決定したCu、Zn、Niの硫化物生成 pH に対する最適 pH 条件の下での硫化処理により、各種金属は選択的に硫化反応を起こしている様子が認められる。このとき、各金属に対して H_2S を約1.3当量流通することによって、Cu、Zn、Niのろ液中の残留濃度はいずれも $1 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ 以下に低減した。なお、図3に示したように、単一金属模擬液の H_2S 処理では、各金属に対して H_2S を約1.2当量流通することによって、ろ液中の残留金属濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ 以下に低減した。しかしながら、三成分混合模擬液の H_2S 処理では、 H_2S を1.2当量流通した時点でガスの流通を停止すると、模擬液中のCu、Zn、Ni濃度はいずれも $1 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ 以下までは低減しなかった。すなわち、三成分混合模擬液の場合、Cuの硫化において、ZnおよびNiも少量ながら硫化物化することから、これらの硫化反応で消費される H_2S が含まれているためと考えられる。同様に、Znの硫化反応においてもNiの一部が硫化するため、これに相当する H_2S 量が余分に消費されたと考えられる。

この理由として、多くの物質が共存している場合の沈殿生成においては、一般に特定物質のみが析出、沈殿することはまれであり、単独に存在するときには沈殿しない条件でも、

Fig. 5 Concentration changes of Cu, Zn and Ni in filtrate of simulated mixed-metal wastewater with different additions of H_2S .

Fig. 6 Yield of metal recovery from filtrated cake. (a) H₂S, (b) Na₂S

他の沈殿に誘発されて沈殿する共沈現象が起きたためと考えられる。共沈現象は、担体沈殿物への金属イオンの吸着あるいは沈殿生成のとき沈殿に包み込まれることによるものであるといわれている¹²⁾。

3. 4 H₂S ならびに Na₂S による金属の硫化処理の比較

H₂S を用いる金属の硫化処理と前報^{3),5)}で報告した Na₂S による硫化処理の比較検討を行った。ここで、Na₂S を用いる硫化処理では、前報^{5),7)}で報告した Cu, Zn および Ni の硫化反応に最適な pH 値 (Cu : pH=1.5, Zn : pH=2.5, Ni : pH=5.7±0.2) の下で硫化実験を行った。

Cu, Zn, Ni 三成分混合模擬液の H₂S 処理および Na₂S 処理で得られた沈殿物はいずれも王水によって再溶解し、Cu, Zn および Ni の濃度を測定した。図 6 に、pH を変化させて得られた Cu, Zn, Ni の沈殿物中に含まれる各種金属の乾燥重量割合 [(特定金属重量/全金属重量)×100] (以下、「選択率」と表示する)を示す。本図より、H₂S 処理および Na₂S 処理によって得られた Cu, Zn, Ni の選択率を比較すると、Cu では、H₂S 処理 : 95.5%, Na₂S 処理 : 93.1%, Zn では、H₂S 処理 : 87.4%, Na₂S 処理 : 77.2%, さらに Ni では、H₂S 処理 : 94.7%, Na₂S 処理 : 62.4% となった。これらの結果より、すべての金属に対して、硫化剤として H₂S を用いた方が Na₂S 処理に比べて高い選択率が得られることがわかった。

H₂S ならびに Na₂S による金属の硫化処理において、金属の選択率が異なる原因、および選択硫化の pH 条件が異なる理由を以下のように考察した。すなわち、本実験では Cu, Zn, Ni の硫化物生成において、各種金属の硫化物生成 pH の一番低い Cu から Zn, Ni の順で pH を調整している。一方、Na₂S は pH=12~13 のアルカリ性水溶液のため、Na₂S を混合模擬液に添加した直後は、Na₂S の液近傍は局所的に中性~アルカリ性を示すと考えられる。このとき、この pH 条件で硫化反応を起こす金属の一部が沈殿したのと考えられる。これに対して、H₂S による金属の硫化処理においては、以下の反応式に示すように、H₂S と金属が反応することによって水素イオン (H⁺) が生成し、模擬液の pH は低下する。

このことより、硫化物生成の高い金属に対しては、pH が

低下した環境下で反応が進むため、硫化物の生成が抑制されるものと考えられる。

4. 結 言

CuS, ZnS, NiS の溶解度積の差を利用して、これらの混合金属模擬液を三段階の pH 条件で H₂S 処理を行い、各金属硫化物を分離回収するための検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) Cu, Zn, Ni 単一金属模擬液の H₂S 処理では、各種金属の硫化物生成 pH 条件は、Cu : pH=1.5, Zn : pH=4.5, Ni : pH=6.7±0.2 となった。
- 2) Cu, Zn, Ni 混合模擬液の H₂S 処理によって、各種金属の選択率は、Cu : 95.5%, Zn : 87.4%, Ni : 94.7% となった。
- 3) Cu の硫化の際には、H₂S によって水溶液の pH が低く保たれるために、Zn と Ni は硫化反応を抑制する環境にあるが、Cu が共存している場合の沈殿生成においては、CuS の沈殿に誘発されて微量の共沈現象が起きる。また、Zn の硫化の際には、Ni は硫化反応を起こしにくい条件が保たれることにより Na₂S 処理に比べて Cu, Zn および Ni の選択率は高くなった。

謝 辞

本研究の一部は、平成 16 年度「住友財団環境研究」および平成 17 年度「鉄鋼業環境保全技術開発基金」の研究助成を受けて行ったものです。ここに謝意を表します。

Nomenclature

<i>A</i>	amount of H ₂ S consumed	[mol]
<i>C</i>	concentration of metal in filtrate	[mg/dm ³]
<i>C</i> ₀	initial metal concentration	[mg/dm ³]
<i>F</i>	amount of H ₂ S inlet	[mol]
<i>M</i>	amount of H ₂ S outlet	[mol]
<i>R</i>	molar ratio of H ₂ S to metal	[-]
<i>X</i>	content of metal in simulated plating wastewater	[mol]

(Received March 31, 2006 ; Accepted September 20, 2006)

文 献

- 1) 全国鍍金工業組合連合会編；平成 15 年度製造産業技術対策調査—めっきスラッジのリサイクルに関する実態調査, p. 12 (2004).
- 2) 銲金属表面技術協会編；めっきスラッジの無害化処理と有効利用に関する研究報告書 (1978).
- 3) T. Murakawa, H. Obata, N. Maeda, S. Mino and K. Kojima ; The Japan Society of Mechanical Engineering Proc. 5th Symposium of Environmental Engineering, 87 (1995) (in Japanese).
- 4) H. Kinari, S. Mizukami, H. Kawabata, M. Katayama and Y. Kameoka ; The Japan Society of Mechanical Engineering Proc. 6th Symposium of Environmental Engineering, 198 (1996) (in Japanese).
- 5) T. Fukuta, T. Ito, K. Sawada, Y. Kojima and H. Matsuda ; *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 30, (2), 227 (2004) (in Japanese).
- 6) T. Fukuta, T. Ito, K. Sawada, E. C. Bernardo, H. Matsuda and K. Yagishita ; *Asean Journal of Chemical Engineering*, 4, (2), 24 (2004).
- 7) T. Fukuta, H. Matsuda, Y. Kojima, F. Seto and K. Yagishita ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, 56, 607 (2005) (in Japanese).
- 8) K. Othmer ; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 19. Wiley, New York, 2nd ed., 375 (1969).
- 9) K. K. Mishra and M. L. Kapoor ; *Hydrometallurgy*, 75 (1978).
- 10) C. Oktaybas, E. Acma, C. Arslan and O. Addemir ; *Hydrometallurgy*, 129 (1994).
- 11) G. V. Samsonov and S. V. Drozdova ; *Handbook of Sulfides, Japan-Soviet Communication Soc.*, Tokyo, p. 202 (1974).
- 12) S. Okamoto and S. I. Okamoto ; *Yogyo-Kyokai-Shi*, 85, 518 (1977).

~~~~~