資 料

めっき排水有効処理の展望(2)

A Survey of Utilization of Waste Water in Electroplating Industries (2)

ローランド・カンメル*, ハンス・ウィルヘルム・リーバー**

Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Roland Kammel* and Prof. Dr.-Ing. Hans Wilhelm Lieber**

山内睦文***・沖 猛雄****訳

Chikabumi YAMAUCHI*** and Takeo OKI**** (translator)

4. 沈 殿 法

沈殿法とは溶液中に含まれている物質を新しい固体として生成させ分離することであり、いろいろの目的に用いられている。溶液中に含まれているイオンは、例えば、その酸化状態を変えることにより沈殿させることができる。Sn²⁺イオンの酸化やCu²⁺イオンのCu⁺イオン、あるいはCu⁰への還元などはこの例である。溶解している物質はその活量を変化させることにより沈殿させることができる。このような沈殿法を晶出と呼ぶ。晶出法としては、溶液を加熱したり冷却する方法、溶媒を除去する方法、別の溶媒あるいは同種イオンを持つ物質を添加する方法、またこれらの手段を適当に組み合わせる方法、などによって行なわれる。溶解している物質は気体、液体、固体の沈殿剤を添加することによっても溶液から分離することができ、このような方法は化学沈殿と呼ばれる。

4-1 沈殿の動力学

上述したどの方法でもまず過飽和の溶液がつくられる。

この溶液から固体が分離晶出することにより過飽和の状態が消失する速度、すなわち晶出速度は核生成と結晶成長が起こる条件に依存する⁷³⁻⁷⁵⁾。図15によれば、核生成速度は温度と過飽和度の上昇とともに指数関数的に増大する。結晶成長が拡散支配の場合には、図16からわかるように、結晶子の大きさは溶解度と過飽和度に依存して指数関数的に変化する。沈殿した有価物質は溶液か

ら分離し、回収しなければならないので、結晶子の成長速度が核生成速度を上回るように沈殿条件を選択することが必要である。速すぎない沈殿速度で得られた固体は一般に沈降性や濾過性がよい。

4-2 酸化状態の変更による沈殿

異なる酸化状態を有する金属塩の溶解度に大きな差があることのよく知られた例として、亜鉛、鉄、銅などの化合物を挙げることができる。亜鉛や三価の鉄の塩は容易に加水分解して沈殿する。

二価の銅イオンを一価の銅イオンあるいは金属銅にまで還元することにより、希薄溶液から銅を沈殿させることは工業的にも大きな意義を持つようになってきた^{73, 76)}。塩化第二銅が銅と作用すると、次式にしたがって難溶性の塩化第一銅が生成する。

一価の銅の水酸化物は存在しないので、石灰との反応では次式により酸化第一銅が生ずる。

酸素酸の第一銅の塩は容易に不均化反応を起こし、沈殿生成物と硫酸との反応の場合には銅粉末と硫酸銅が生ずる。

最近の研究によれば、亜硫酸水素ナトリウムや亜硫酸アモモニウムのような可溶性亜硫酸塩を添加することにより、硫酸銅溶液から種々異なる亜硫酸銅、その中でもとくにChevreuls塩(CuSO₃·Cu₂SO₃·2H₂O)を沈殿させることができる⁷⁷⁾。亜硫酸ガスで飽和した水へのChev-

*Institut für Metallurgie-Metalhüttenkunde, Technische Universität Berlin, (Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12)

**Fachbereich 3 (Chemie), Technische Fachhochschule, (Luxemburger Straße 10, 1000 Berlin 65)

***名古屋大学工学部金属工学教室 (〒464 名古屋市千種区不老町)

****名古屋大学工学部金属工学教室 (〒464 名古屋市千種区不老町)

reuls塩の25°Cにおける溶解度は非常に小さく、銅含有量は2g/l以下になるが、溶液が238g/lのアセトニトリルを含んでいると、80g/lまで上昇する。第一銅イオン1モル当たり最低3モルのアセトニトリルを含有している溶液に硫酸銅溶液を添加すると室温にて次式により酸性の第一硫酸銅溶液が生ずる。

この溶液を加熱してアセトニトリルを蒸留除去すると、硫酸第一銅は不均化反応を起こして、銅粉末と硫酸銅になる。

硫酸銅はまたオートクレーブで温度を150°Cにすると、亜硫酸アンモニウムにより次式にしたがって還元することができる⁷⁷⁾。

高圧で還元する場合には、 H_2 、 CO 、 SO_2 のような気体還元剤を使用することができる。 SO_2 の使用に当たっては、

から考えて、pH値を低下させると SO_3^{2-} イオン濃度の減少を引き起こすので、銅含有溶液の酸性度がとりわけ重要となる。第二銅イオンが次式で表わされる第一銅イオンの段階を経由して、

金属銅に還元される速度は溶液の SO_3^{2-} 濃度に依存し、しかもその反応が不均化反応 $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ に比べて遅いので、図17からもわかるように、pH値がますます重要な意味を持つことになる⁷⁸⁾。還元剤として H_2 を使用する場合には早い還元速度が得られるが、この場合

にもやはり溶液のpH値が低いと反応が遅くなる。 CO による還元は酸性溶液中ではもっとも起こりにくい⁷⁸⁾。銅のほかは銀塩溶液やアンモニアルカリニッケル塩溶液も H_2 で還元される。

4-3 溶解度の減少による沈殿

溶解している物質は、その溶解度を減少させ固相として析出させることによって溶液から分離することができる。溶解成分の飽和溶解度は温度の指数関数で表わされ、一定圧力、一定温度の下では一定である⁸¹⁾。溶解熱が正の場合には飽和溶解度は温度の上昇とともに増加するが、逆の場合には減少する。それゆえ、金属塩の溶解度は場合に応じて溶液を冷却したり加熱することにより減少させることができる。次にこれに関する実施例について詳述する。

濃度 C 、活量 a 、活量係数 f_a の間には $a = f_a \cdot c$ の関

図16 結晶子の平均体積と濃度依存性

V_w = 核成長速度, $\bar{V}$ = 結晶子の平均体積

図15 三次元核生成速度ならびに溶液の過飽和度と温度への依存性

V_k = 核生成速度, K, K_1, K_2 = 定数, ψ : 格子エネルギー, k = ボルツマン定数, T = 絶対温度, C = 濃度, C_s = 飽和濃度, S = 過飽和度

図17 還元時間による銅沈殿率の変化

温度140°C, 初濃度6—8g/l Cu^{2+} , SO_2 分圧=5バール, 酸含有量=1ないし2wt-%; H_2 と CO 還元の時では中性溶液

係があるから、ある塩がイオン間相互作用により溶解物質の活量係数を減少させる場合には、このような電解質、例えばある中性塩の添加により、物質の溶解度を増加させることができる。しかし、添加物質が分離すべき物質と同種イオンをもつ場合には溶解度の減少が起こる(図18)⁸²⁾。

溶解度に対する温度の影響は物質によって非常に異なる。例えば、硝酸カリウムの溶解度は0°Cと80°Cの間で約1000%増加するが、食塩では10%しか変化しない⁷³⁾。したがって、高温飽和 KNO_3 溶液では冷却によりきわめて有効に晶出させることができるが、これに反して食塩溶液ではこの手段は有効でない。それゆえ、食塩は溶液を蒸発濃縮することによってはじめて完全に晶出させることができる。もう一つの方法は溶媒に無関係有機物を添加して溶解能を減少させることである。

次に、晶出による固体の分離で重要な方法を実施例に基づいて説明する。

4-4 冷却による晶出

溶液が冷却される場合には、熱は常圧あるいは減圧下での水の蒸発により、あるいは対流や熱伝導に基づく放熱により除去される。除熱速度は過飽和度を決定し、晶出粒子の大きさの分布や晶出収率は本質的には溶液のかくはんの強さに依存する。

冷却結晶槽を用いて湿式冶金法の電解溶液から銅およびニッケル塩が、また硫酸酸洗液から硫酸鉄が分離・回収されている⁸³⁾。もっとも簡単な場合には、晶出装置は一つの槽からできていて、その中に冷却蛇管を浸せきさせると、そのまわりに硫酸鉄が七水塩として析出してくる。冷却中溶液をかくはんすると、懸濁液を生じ、遠心力により結晶を酸性溶液から連続的に分離することができる。

鉄を含有する酸はまた下から空気を吹き込み、上から

晶出塔に液を装入して冷却することもできる⁸³⁾。塔内に取り付けの受け板を軟質ゴムにすると、晶出した七水塩の除去が容易になる。

酸洗液は真空蒸発によっても有効に冷却することができるが^{59, 83, 84)}、このような方法で予備冷却し、その後多段式晶出塔にて漸次減圧にして徐冷すると、好都合な晶出条件が得られ、七水塩の結晶が容易に分離、晶出する。

4-5 加熱による晶出

鉄を含有する硫酸溶液を56.6°C以上に加熱すると、硫酸鉄は七水塩ではなく、四水塩として晶出し、64.4°C以上では一水塩が生成する⁵⁹⁾。金属硫酸塩の溶解度に関する研究は100°C以下の温度で行なわれたものが大部分である。高温領域に及ぶ最近の測定^{85, 86)}によれば、鉄、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、カドミウムなどの金属硫酸塩の溶解度は温度の上昇とともにはじめ増加するが、さらに加熱すると、最終的には非常に低い値にまで低下する(図18)。結晶水を持たずに結晶する硫酸カドミウムを除けば、その他の硫酸塩は高温では一水塩として晶出する。上述の金属塩の溶解度が高温で非常に低いことを利用して、オートクレーブにて晶出を行なえば、冷却による従来の晶出法に比べて、残留濃度をより低くすることができる。加熱エネルギーには各工場から供給される排熱を利用すればよい。

4-6 同種イオン添加による晶出

硫酸含有量の上昇とともに硫酸銅の溶解度が減少する(図19)ことからわかるように、ある金属塩溶液にその金属塩と同種の陰イオンを持つ酸を添加することにより、その金属の残留濃度を低下させることができる。この溶解度積に基づく方法は鉄で富化された硫酸酸洗液の再生に利用されている⁸³⁾。

4-7 溶媒除去による晶出

図18 水溶液における金属硫酸塩の溶解度に及ぼす温度の影響

図19 25°Cにおける $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解度の硫酸濃度依存性

蒸発により塩を含有する溶液から溶媒（主として水）の一部を除去すると、晶出に好都合な条件が得られる。酸洗液ではそれに結晶水の少ない金属塩を添加して結晶水の多い塩を晶出させることによって脱水することができる⁸³⁾。二つの混合溶媒における塩の溶解度が異なる場合には、溶液に溶解度を減少させるような溶媒を加えることにより、晶出を行なわせることができる。酸洗液にアセトンを添加すると95%の硫酸鉄を析出させることができる⁸³⁾のはその一例である。

4-8 化学沈殿

難溶性化合物をつくる陽イオンや陰イオンを溶液に加えて不純物を分離したり、有価物質を回収したりすることができる。加水分解による沈殿もこの部類に属するが、水酸化物を生ずるので、ここでの検討ではこの方法を除外する。

4-9 気体沈殿剤

NH_3 , CO_2 , SO_2 , H_2S などが考えられるが、ここでは H_2S のみを取り上げる。金属硫化物の溶解度積がそれぞれ異なり、沈殿が pH に著しく依存することを利用して、溶液から個々の金属イオンを分離したり、金属を完全に沈殿させることができる⁸⁷⁾。沈殿条件が正しく設定されれば、硫化物は汙過により溶液からうまく分離することができ、酸化加圧浸出によってこれをさらに硫酸塩に転化することができる。銅、ニッケル、亜鉛のような二価の陽イオンの場合には、

にしたがって当量の酸を生ずる。銅、ニッケル、亜鉛はそれぞれ、 $\text{pH} > 1.5$, $\text{pH} > 2.5$, $\text{pH} > 4$ でもっとも効果的に沈殿するので⁸⁷⁾、沈殿操作中 pH を調節しなければならない。三価の鉄は H_2S では沈殿せず、二価の鉄イオンに還元される。

硫化物の酸化浸出では、

により、金属硫酸塩濃縮溶液を得ることができ、これから、例えば、電解によって金属を回収することができる。

4-10 溶液沈殿剤

銅の沈殿については硫化物のほかに炭酸塩溶液、さらにはヒドラジンのような還元剤をも考慮することができる⁸⁸⁾。銅の還元や塩化第一銅としての沈殿についてはすでに説明した通りである。一価の銅がシアン溶液中で錯体として存在する場合には、酸を加えることにより、シアン化銅として沈殿させることができる⁸⁹⁾。この時生じた遊離の青酸はアルカリ溶液に吸収させる。

銀シアン溶液も同じようにして処理される。酸の添加により第一シアン化銀錯体が分解し、シアン化銀が沈殿

する。遊離した青酸はカセイソーダ溶液に吸収させる⁹⁰⁾。

洗浄液からのニッケルの回収では炭酸塩として沈殿させる方法が行なわれるようになった。沈殿を洗浄後酸にて再溶解し、晶出法か、電解法でニッケルを回収する⁹¹⁾。

バリウムおよび鉛のクロム酸塩も難溶性であるが、このような方法で排水からクロム酸塩を沈殿させる方法は何んら意味がない。

金属を含有する酸ならびにシアン化物含有の金属塩溶液を再生する目的で開発された新しい方法によれば、酸性溶液をアルカリ性シアン化物含有溶液と注意深く混合することにより、金属イオンを難溶性シアン化物として沈殿させることができる。沈殿は汉過、熱処理後湿式法で処理される⁹²⁾。

4-11 固体沈殿剤

水酸化カルシウムや塩化第一銅を装入して懸濁させると、反応に先行してまず溶解過程が進行するので、固体沈殿剤を用いたにもかかわらずイオン反応が起こる。イオン交換樹脂も化学反応するアンカーイオンが樹脂のマトリックスに固定されるから広義の固体沈殿剤である。活性炭、シリカゲルや特定の水酸化物のような吸収剤も異種イオンと化学量論的には結合しないが、やはり固体沈殿剤とみなすことができる。

4-12 セメンテーション

金属 Me_1 のイオンが金属 Me_2 から電子を奪って金属の形に還元され、 Me_2 がイオンの形に酸化されるように、酸化度の交換により金属の沈殿を生ずることをセメンテーションという。この場合には、陽極過程、

で供給された n コの電子 e^- が陰極過程、

で消費される。両過程は金属 Me_2 の表面上の異なる場所と同時に起こる。セメンテーションの全過程は両過程の和で表わされる：

このような酸化・還元過程は溶液中において金属 Me_1 と Me_2 の間に電位差が存在し、金属 Me_1 の方がより高い電位を持っている場合に起こる。個々の金属の電位 e_{Me} はネルンストの式、

$$e_{\text{Me}} = e^0_{\text{Me}} + (RT/nF) \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

(e^0_{Me} = 金属の標準電極電位, R = 気体定数, T = 絶対温度, n = 酸化度, F = ファラデー定数, $a_{\text{Me}^{n+}}$ = 金属イオンの活量) からわかるように、電位列の位置と溶液中の金属イオンの活量に依存する。

金属イオンの活量は、例えば錯体形成により強く影響されるのでこの原理を応用してセメンテーションを促進させたり、遅延させたりすることができる。銅は硫酸溶液中では銅上にセメンテーションするが、銅が錯イオンとして存在するアルカリ溶液中ではこの酸化還元過程は

起こらない⁹⁸⁾。

4-13 セメンテーションの動力学

E_{Me_1} と E_{Me_2} の電位差が大きいほど、セメンテーション速度（セメンテーション電流）も大きい。しかし、総括酸化還元過程はいくつかの素過程（ Me_1 金属イオンの金属 Me_2 表面への移動、電子の移行、金属イオンの還元と金属 Me_1 原子の格子への組み込み、金属 Me_2 イオンの形成、このイオンの表面からの離脱と溶液内部への移行）を経由して進行するので、セメンテーション速度はこのうちでもっとも遅い素過程によって支配される⁹⁴⁾。

金属 Me_1 イオンを含有している溶液と金属 Me_2 間の相対運動が小さい場合には一般に相境界における物質移動が律速段階になるが、かくはんが激しい場合にはセメンテーション速度は酸化・還元反応そのもののに依存する。

金属 Me_2 上に金属 Me_1 が析出すると、混成電位が形成され、金属 Me_2 が金属 Me_1 により完全に被覆されると、金属 Me_1 の平衡電位が生じ、セメンテーションは事実上停止する。

セメンテーションでは、金属 Me_2 の表面積を大きくするために、塊状ではなく、削りくずや粉末の形で装入する。金属 Me_1 が金属 Me_2 上に密に固着して析出すると、析出物の厚さは μm の何分の1かにすぎない。大きな電位差がある時に生ずるスポンジ状の析出では、陽極過程が完全に封鎖されるまでにはかなりの時間を要するので、析出物の厚さも厚くなる。酸性溶液中で発生する

図20 振動ミルを用い pH = 4 で硫酸銅溶液に粒状鉄を加えて銅をセメンテーションさせた時の時間変化〔文献98〕による

水素による金属 Me_1 イオンの還元のような副反応は、それが金属 Me_1 の析出形態を決める場合には、溶液の成分と同じようにセメンテーションの経過に影響を及ぼす。

4-14 セメンテーションによる溶液の再生

異種金属イオンを含む亜鉛浴については、亜鉛粉末の添加により効果的に浄液することができる。この方法によりまた亜鉛シアン浴から銅を分離することができ、さらにクロム酸イオンを三価のクロムイオンに還元することができる⁹⁵⁾。酸性亜鉛浴に加えられた亜鉛粉末は銅、鉛、カドミウムのような電氣的に貴な金属イオンを沈殿させる⁹⁶⁾。同様にしてカドミウム浴に含まれる異種金属イオンをカドミウム粉末の添加により分離することができる。ニッケル陽極溶液に含まれる銅イオンもニッケル粉末の添加により相当量セメンテーションにて除去することができ、例えば 3g/l から 3mg/l に減少させることができる⁹⁷⁾。

4-15 セメンテーションによる金属の回収

セメンテーションによる金属の分離では、当量の陽極として作用する金属が溶液中に溶解する。浴の再生の場合にはこの金属の溶解は何んら短所とはならない。排水から金属イオンを分離しなければならない場合には、その問題は金属 Me_1 と Me_2 の間のイオンの交換の問題に置き換えられる。金属 Me_1 をセメンテーションにより容易に溶液から分離することができ、そして金属 Me_2 イオンも溶液から簡単な方法で分離析出させることができるか、あるいは溶液が始めから金属 Me_2 イオンを含んでいる場合にはこの方法は有利である。

4-16 銅のセメンテーション

酸性溶液からの銅のセメンテーションはその量からして世界的にみても技術的に大きな意義を有する⁷⁶⁾。還元にはスポンジ鉄、脱亜鉛ブリキくず、鉄くず、粒状鉄鉄などが使われる。本来のセメンテーション反応

のほかに、三価の鉄イオンが存在するとその還元、

により、また遊離の酸が存在する腐食反応、

により、鉄が過剰に消費される⁹⁸⁾。

セメンテーションは、樋、沈殿容器、バレル、円錐形漏斗あるいは最近の研究によれば、振動ミルで行なわれる。操作条件によりセメンテーションでの鉄の消費は数百%異なり、振動ミルを用いると 60°C で従来法に比べてセメンテーション速度が 100 倍以上となる。初期濃度により異なるが、室温でさ数分後に 1mg/l Cu まで下げることができる(図20)。この場合、鉄の消費量はほとんど化学量論量に等しい⁹⁹⁾。

4-17 貴金属のセメンテーション

金採取にとってシアン化物浸出はもっとも重要な方法

であり、セメンテーションにより溶液から金を分離することができるので、この方法についても少し触れてみたい。金シアン錯塩として 25mg/l までの金を含有している脱気処理後のシアン化物溶液に亜鉛粉末を加えてセメンテーションすることにより、金を 0.015mg/l まで下げることができる⁹⁹⁾。

に並行して、水素による還元反応

も起こるであろう。この水素は次に示す種々の副反応により生ずる。

シアン化物溶液に少量の鉛あるいは銅イオンを添加すると、亜鉛表面上に局部電池が形成され水素の発生が促進されるので、金の還元速度が大きくなる。

シアン化物溶液中での金属亜鉛による銀のセメンテーションも同じようにして起こる。塩化銀も亜鉛により同様にセメンテーションすることができる。

還元剤として亜鉛の代りに鉄を使用することもできる。

水への塩化銀の溶解度は僅少であるが、この反応は事実上完全に右へ進行する¹⁰⁰⁾。

銀を溶解しやすい複塩 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の形で含有している定着液からの銀のセメンテーションにも海綿鉄を使用することができる¹⁰¹⁾。

4-18 その他の金属のセメンテーション

セメンテーションによる鋼上へのニッケルの析出分離はすでに長年行なわれてきている¹⁰²⁾。しかし、この反応速度は高温でないと十分な大きさをもたないので、排水処理の場合にはこの方法はあまり念頭におかれていない⁹⁴⁾。

塩化物溶液中の鉛も同様に鉄でセメンテーションすることができるが、この反応も高温でないと十分な速度で進行しない。鉄の代りに亜鉛でセメンテーションすると、鉛は低温でも十分速い速度で析出する¹⁰⁰⁾。

文 献

- 73) Matz, G. : Kristallisation, in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 2, S. 672-682. Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin.
- 74) Gerlach, J. : Kinetik. 6. Metallurgisches Seminar der GDMB, 1977.
- 75) Junghanß, H. : Chemische Fällprozesse. Erzmetall 22 (1969) Beiheft, S.B 14-B 18.
- 76) Schackmann, H. : Entwicklungstendenzen in der Hydrometallurgie unter Normaldruck. Erzmetall 22 (1969) Beiheft, S. B 5-B 13.
- 77) Parker, J., und D.M. Muir : Copper from Copper Concentrates via Solutions of Cuprous Sulfate in Acetonitrile-Water Solutions, in : Extractive Metallurgy of Copper, Bd. 2, S. 963-973. The Metallurgical Society of AIME, New York, 1976.
- 78) Rahmel, W. : Beiträge zur Metallgewinnung durch Druckreduktion mit Schwefeldioxid. Dissertation, TU Berlin, 1959.
- 79) Knacke, O., F. Pawlek, und W. Rahmel : Druckreduktion von Kupfersulfat mit Schwefeldioxid in wäßriger Lösung. Erzmetall 13 (1960) Nr. 9, S. 424-429.
- 80) Gerlach, J. : Grundlagen der Metallherstellung durch Druckaufschluß und Druckreduktion. Habilitationsschrift. TU Berlin, 1962.
- 81) Schwabe, K. : Physikalische Chemie. Bd. 1, S. 347-350. Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- 82) Isakov, V.T. : The Electrolytic Refining of Copper. S. 61. Technicopy Ltd., Stonehouse, Glos., 1973.
- 83) Sierp, F. : Die gewerblichen und industriellen Abwässer. 2. Aufl., S. 522-535.
- 84) Jedlicka, H. : Rückgewinnung von Beizsäuren. in : L. Hartinger, Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 2, S. 288-290. Carl Hanser Verlag, München, 1977.
- 85) Bruhn, G. : Untersuchungen über die Löslichkeiten von Salzen und Gasen in Wasser und wässrigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb 100°C. Dissertation, TU Berlin, 1964.
- 86) Eguchi, M., und A. Yazawa : The Solubilities of Some Metal Sulfates in Water at High Temperatures. Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai, Japan
- 87) Tuominen, T., und P.O. Grönqvist : Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel in der Hydrometallurgie. Erzmetall 22 (1969), Beiheft, S. B 81-B 86.
- 88) Lancy, L.E. : Anlagen zur Direktentgiftung, in L. Hartinger, Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 2, S. 117. Carl Hanser Verlag, München, 1977.
- 89) Habashi, F. : Ionic Precipitation, in : Principles of Extractive Metallurgy, Bb. 2, S. 204. Verlag Gordon & Breach, New York. 1970.
- 90) Hartinger, L. : Fällungsverfahren, in Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 2, S. 310. Carl Hanser Verlag. München, 1977.

- 91) Crowle, V. : Water Conservation and Nickel Recovery. Metal Finishing Journal, 1972.
- 92) Cochran, A. A., und L. C. George : The Waste—Plus-Waste Process for Recovering Metals from Electroplating and Other Wastes. Plating and Surface Finishing 1976, Nr. 7, S. 38–43.
- 93) Tafel, V. : Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Bd. 1, S. 536. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1951.
- 94) Sareyed-Dim, N.A., und F. Lawson : Cementation of Nickel onto iron. Trans. AIME 260 (1976) Sept., S. 274–281.
- 95) Dettner, H.W. : Zink, in Dettner-Elze : Handbuch der Galvanotechnik, Bd. 2, S. 301. Carl Hanser Verlag, München. 1966.
- 96) Tafel, V. : Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Bd. 2, S. 566. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1953.
- 97) Tafel, V. : Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Bd. 3, S. 109. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1954.
- 98) Esna-Ashari, M., E. Kausel, R. Nissen und P. Paschen : Schwingmühle als Hochleistungsreaktor für Kupferzementation. Erzmetall 30 (1977) Nr. 6, S. 262–266.
- 99) Tafel, V. : Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Bd. 1. S. 40–46. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1951.
- 100) Habashi, F. : Precipitation by Metals, in : Principles of Extractive Metallurgy, Bb. 2 : Hydrometallurgy, S. 230–238. Verlag Gordon & Breach, New York, 1970.
- 101) Die Silberrückgewinnung in der Fotografie. Druckschrift E 0475/96 377 der Kodak AG, Stuttgart.
- 102) Immel, W. : Austausch-Vernicklungsverfahren. Galvanotechnik 61 (1970) Nr. 3, S. 215–217.

次 号 予 告

<巻 頭 言>

発展的な表面技術

玉 井 康 勝 (東 北 大)

<研 究>

陽極酸化アルミニウムの大気腐食促進試験法

松 下 静 夫 (製 科 研)
他 1 名

亜鉛の腐食抑制作用におよぼすタンニン物質の種と純度の影響

渡 辺 孝 (新 日 鉄)
他 2 名

硫酸銅めっき液とホウフッ化銅めっき液の限界電流密度
及び拡散定数

小 西 三 郎 (大阪府工研)
他 3 名

<研究ノート>

アルマイト処理工程中の廃液処理法と有効利用

糸 井 康 彦 (宇 都 宮 大)
他 1 名

<講 義>

——材料学シリーズ(1)——

鉄鋼材料概論(1)

田 中 良 平 (東 工 大)

<資 料>

日本の電気めっき技術

石 田 武 男 (大 阪 工 大)
他 2 名

めっき排水の有効処理の展望(3)

山 内 睦 文 (名 大)
他 1 名

<Interfinish 80のページ>