総説

Review

亜鉛電解プロセスの新技术*

平 藤 哲 司¹ 高 須 登 実 男² 今 井 力³
福 中 康 博⁴ 富 樫 林 太 郎⁵ 草 野 峰 晴⁶

New Technologies for Zinc Electrowinning Process

by Tetsuji HIRATO^a, Tomio TAKASU^b, Tsutomu IMAI^c,

Yasuhiro FUKUNAKA^d, Rintaro TOGASHI^e and Mineharu KUSANO^f

a. Associate Professor, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan (Corresponding author : E-mail hiratou@mtl.kyoto-u.ac.jp)

b. Associate Professor, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology

c. General Manager, Technical Dept, Toho Zinc co.Ltd.

d. Associate Professor, School of Energy Science, Kyoto Univesity

e. Senior Metallurgist, Kosaka Smelting & Refining Co., Ltd.

f. Duputy Director, Technical Department, Japan Mining Industrial Association

New technologies for zinc electrowinning process were reviewed as part of the mission of the "Committee for the Surveillance Study on the Development of Innovative Non-Ferrous Metal Smelting Technologies in the 21st Century" (Alias: The Oishi Committee) at the Mining and Materials Processing Institute of Japan (MMIJ). Since more than 85% of the world's zinc is produced by means of the roast-leach-electrowin process, demand for technological innovation in zinc electrowinning continues to increase. Based on a survey of literature published mainly in the recent ten years, the committee reviewed the effect of additives and impurities, which play a very important role in zinc eletrowinning particularly at high current densities. Furthermore, some challenging technologies such as hydrogen anode and spouted bed cathode that may lead to an innovation in zinc eletrowinning technology in future, and some basic thermodynamic researches are also introduced in this article.

KEY WORDS : Zinc, Electrowinning, Metal Production Process, New Technologies, Literature Review

1. は じ め に

亜鉛製錬では焙焼-浸出-電解採取による生産が全生産量の85%を越えている¹⁾²⁾。また、亜鉛資源の有効利用、環境への配慮、さらには、硫黄が供給過剰状態であることから、リサイクル率の増加が指向されている。これらのことから、幅広い原料に対応し、より効率の高い技術が求められている。

亜鉛あるいは銅電解に関しては、これまでも、日本鉱業振興会研究助成による研究として、福島らによる銅・鉛・亜鉛の電解における添加剤の機構解明に関する研究(平成8-10年度)や、柘植らによるニカワの分析方法の確立に関する研究(平成11-13年度)がある。

本稿は、21世紀における革新的非鉄金属製錬技術の開発に関する調査研究委員会において行ったこれまでの調査結果について報告するものであり、今後の技術開発への足掛かりとすることを目的として、亜鉛電解プロセスの現状について基礎的事項を含めて整理し、特に高速電解で重要な問題となる添加剤および不純物の

影響に関して最近の研究を紹介するとともに、革新的技術として、水素アノード、噴流床(Spouted Bed)カソード、塩化物浴を用いた亜鉛電解採取を取り上げ、また、従来あまり取り上げられなかった技術や基礎研究として、アノード反応を利用した電池用二酸化マンガン製造の試み、亜鉛電解液の熱力学的解析およびそれに関してフッ化物を用いる電解液からのマグネシウムの分離法についても述べる。

2. 添 加 剤

亜鉛電解採取における添加剤としては、表面の平滑化のためにニカワが、電解ミスト発生の抑制のために大豆カスが用いられる。浴に添加されたこれらの高分子は経時的に分解し、劣化するが、ゼラチンやポリエチレングリコールを用いて、高分子添加剤の分子量と添加剤効果の関係が報告されている³⁾。硫酸浴にくらべよりデンドライト析出が深刻となる塩化物浴では、これらの天然由来の高分子化合物以外に、第4アンモニウム塩、中でも塩化テトラブチルアンモニウム(TBACl)が表面の平滑化に有効であることが知られており⁴⁾⁵⁾、これらは硫酸浴においても有効である。これに関して、硫酸浴中でも、第4アンモニウム塩⁶⁾⁷⁾、ピリジン系化合物⁸⁾⁹⁾、ラウリル硫酸ナトリウム¹⁰⁾¹¹⁾などの添加剤の電流効率や電析形態に与える影響が調べられている。ピリジン系化合物の添加は単独では、電流効率、表面性状とも低下するものの、アンチモン(III)との併用効果により、いずれも改善される。ラウリル硫酸ナトリウムは単独添加でも電流効率、表面性状とも向上させ

* 2003年7月9日受付 9月24日受理

1. 普通会員 工博 京都大学大学院助教授 工学研究科 材料工学専攻

2. 普通会員 博士(工学) 九州工業大学助教授 工学部 物質工学科

3. 普通会員 東邦亜鉛(株) 技術開発本部 技術部長

4. 普通会員 工博 京都大学大学院助教授 エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻

5. 普通会員 小坂製錬(株) 技術部長

6. 普通会員 日本鉱業協会 技術部 部長代理

[著者連絡先] E-mail: hiratou@mtl.kyoto-u.ac.jp (京大・平藤)

キーワード: 亜鉛, 電解採取, 金属生産プロセス, 新技术, 文献調査

る効果がある。ラウリル硫酸ナトリウムを添加していない浴では、極微量のアンチモン(III)でも電流効率の低下、表面性状の悪化をもたらすが、ラウリル硫酸ナトリウムが共存すると、電流効率は向上し、表面性状は改善される。また電析物中にはアンチモンの析出は認められなかった。分極曲線を測定したところ、アンチモン(III)のみが存在するときはカソード分極は減少し、ラウリル硫酸ナトリウムのみが存在するとカソード分極は増大したが、両者が存在すると亜鉛電析に適切な条件でバランスした¹¹⁾。第4アンモニウム塩では塩化トリエチルベンジルアンモニウム(TEBA)の添加は、ニカワにくらべて電流効率の向上、エネルギー消費の減少、表面性状の改善をもたらした⁷⁾、亜鉛の再溶解も減少させる¹²⁾。オルトフェニレンジアミンはわずか3ppm存在するだけで著しい電流効率の低下をもたらした。リグニンスルホン酸ナトリウムは10ppm存在しても、電流効率、表面性状ともに特に悪影響はなかった¹³⁾。

ニカワの分解とその活性度の迅速な測定法は、銅電解液に関して報告されているが¹⁴⁾¹⁵⁾、これらは亜鉛電解においても参考となる。

3. 電解液中の不純物

亜鉛電解の不純物はカソードへの析出挙動と水素過電圧から次の4種類に分類される^{16a)}。(1) Znより著しく卑なNa, K, Mg, Al, Mnなどはカソードに析出せず電流効率には大きな影響を与えないが、電解液の抵抗を増すため電力消費量を増すことになる。(2) Znより貴な、水素過電圧の大きいCdやPbなどはZnと一緒に析出し、カソードZnの純度を下げる。(3) Znより貴、水素より卑であり、水素過電圧の小さいFe, Co, Niなどは析出しにくい、一度析出するとその部分の水素過電圧が低下して、H₂の発生が起こり電流効率を下げる。(4) 水素より貴であり、水素過電圧の小さいCu, As, Sb, Ge, TeなどはZnと一緒に析出し、水素過電圧を下げ、H₂の発生を促進し、電流効率を低下させる。不純物が電析に及ぼす影響に関しては、不純物を含む電解浴からの臨界電流密度と不純物自体のカソードを用いた臨界電流密度による分類も提案されている¹⁷⁾。また界面インピーダンス測定による不純物(Ni²⁺, Co²⁺, Ge⁴⁺, Pb²⁺)の影響に関する反応過程のデータも報告されている^{18)~21)}。カソード反応のみならず、アノード反応速度に対する不純物(Mn²⁺, Co²⁺)の影響も検討されている²²⁾。陽イオン交換膜を用いて、アノード部とカソード部に分けることによって、ニッケルイオンの影響を弱められることが報告されている¹²⁾。

不純物の除去には次のような方法が用いられる^{16b)}。焼鉍浸出液にMnO₂の添加あるいは空気により、Fe²⁺をFe³⁺に酸化すると同時にZnOで中和し、Fe(OH)₃を沈澱分離し、同時にAs, Sb, Geなどを共沈除去する。清澄中性液の浄液には種々の方法があるが金属亜鉛粉末を用いる置換沈澱法を主体とすることには変わりはない。第1段の置換で沈澱銅を採取するが、この際CoやNiの除去も完全にするため、亜鉛末とともに亜硝酸または亜アンチモン酸を加え80℃程度に昇温する。第2段および第3段ではCdを置換採取する。Coを α -nitroso- β -naphtolと反応させて溶解度の小さい有機化合物として除く場合には、試薬の使用量を少なくするためCu, Cdを亜鉛末で完全に除去した液に加えCoの除去を行う。浄液における、反応生成物や反応速度、亜鉛末の効果的な添加方法、有機物添加剤による阻害効果が紹介されている¹⁾。

さらに電解採取時には清澄度の高い液を必要とするため、効率的なろ過のために加圧式のフィルタープレスが多用されている。ここで問題となるフィルター詰りに関して、その原因となる

物質を特定するために鉱物学的な検討が報告されている²³⁾。また、より高純度の亜鉛を得るためには溶媒抽出法、イオン交換法などの適用も検討されている。

4. 高速電解

亜鉛電解の高速化、すなわち高電流密度化ができれば、生産性の向上および夜間電力利用率の向上が期待できる。電流密度が高いほど電流効率は高くなるが、浴電圧上昇によるエネルギー効率の低下が起こる。

電解液の電気伝導度を上げるために酸濃度を高くし高電流密度で電解する高酸法(Zn濃度80kg/m³, H₂SO₄濃度200-220kg/m³, 電流密度1000A/m²が行われたが、酸濃度が高いと不純物の影響が大きいことなどから、酸濃度を低くし、低電流密度で電解するようになり、最近ではZn濃度50-60kg/m³, H₂SO₄濃度150-180kg/m³, 電流密度500A/m²で行われることが多い^{16a)}。

高電流密度での電解を実現するためには、不純物の影響に関する基礎的なデータおよび析出形態に影響を与える添加剤の検討が必要であろう。

5. 革新的電解技術

高速電解を実現するため、従来と異なる電解槽や電解反応を利用するいくつかの試みが提案されている。

金属粒子から成る流動床電極をカソードに用いることは、単位体積あたりの電極表面積を大きくすることができ、高速電解に適している。析出金属が酸に溶解しない銅電解では効果的であるが、亜鉛電解では電極と接触していない粒子が酸溶解するため、電流効率の低下をもたらす。塩化物浴²⁴⁾および薄い硫酸浴²⁵⁾を除いて満足な結果は得られていなかった。これに関して、より粒子密度を高め、電極との接触時間を長くし、噴流によって粒子の流動性を保つ噴流床(Spouted Bed)電極(Fig.1)の適用が提案されている^{26)~28)}。この噴流床電極は比較的粗な亜鉛粒子で満たされた容器と電流を供給するためのアルミニウムの円筒から成っている。噴流は容器の底から垂直に吹き込まれ、粒子は円筒内をすばやく上昇し、上部で噴水のように広がり周縁部に落ちる。落ちた粒子は徐々に下に下がり、再び吹き上げられる。円筒内を上昇する間

Fig. 1 Schematic diagram of a cylindrical spouted bed²⁷⁾.

粒子は電極と接していないが、この時間を短くすることによって、酸溶解による亜鉛の損失を最小限に抑えている。カソード室の断面を方形に改良した電解槽を用いて、初期亜鉛濃度 150-100kg/m³、電流密度 3500A/m² で電流効率 91-92%、エネルギー消費 3kWh/kg-zinc という結果を得ている。

水素酸化反応をアノード反応とする高速電解が提案されている²⁹⁾³⁰⁾。従来の亜鉛電解のアノード反応は鉛アノード上での酸素ガス発生反応であるが、この反応は理論分解電圧が大きくまた過電圧も大きい。アノード反応を水素酸化反応とすることにより、理論分解電圧は 1.23V 低下し、白金触媒を用いる水素ガス拡散電極をアノードとすることにより過電圧も小さくなる。また、この電極は寸法が安定なので極間を数 mm に縮められ、電極間の溶液抵抗を小さくできる。カソードとして回転アルミ円盤電極（直径 1m）を用いて連続的に亜鉛を剥離することにより、連続運転を可能にし、Zn 濃度 60kg/m³、H₂SO₄ 濃度 160-180kg/m³、電流密度 5000A/m²、極間距離 4mm で電流効率 90% を実現している。セル電圧は 1.8V で、エネルギー消費は 1.65kWh/kg-zinc、水素ガス消費量は 0.38m³/kg-zinc である³⁰⁾。この方法では、水素ガスのコストが問題になるが、アノード由来の不純物を避けることができ、高純度亜鉛など付加価値の高い亜鉛の製造では考慮に値するだろう。また、将来、水素ガスの製造コストが著しく下がれば、重要な技術となろう。

塩化物浴は、ZnCl₂ の溶解度が高いことおよび液の粘性が低くイオンの拡散係数が大きいことから、溶液の電気伝導度が高く、また亜鉛析出の限界電流も大きくなること、さらに、アノード反応が塩素ガス発生となり、寸法安定性電極の使用により過電圧が小さくなることから、高速電解に適している。また、浸出力が強く ZnFe₂O₄ を浸出できることから、電炉ダストからの亜鉛の回収にも利用できる。塩化物浴からの亜鉛電解採取においても、高濃度の塩化亜鉛 (18-35wt%) の電解浴から、電流密度 2200-2500A/m² で、90% の電流効率が達成されている⁴⁾。塩化物浴の欠点のひとつは、アノードで発生する塩素ガスがカソードに拡散するのを防ぐため、隔壁を用いる必要があることであるが⁵⁾、電解槽に窒素ガスや空気を吹き込み塩素ガスを槽外に追い出すことにより、隔壁を用いずに 90% 程度の電流効率を達成している³¹⁾³²⁾。低電流密度での塩化物浴からの電解採取のため、陽イオン交換膜を用い、アノード浴を硫酸塩溶液にした電解も報告されており、ZnCl₂ 濃度 0.5M、HCl 濃度 2M、電流密度 500-1000A/m² で、電流効率 85-96% を得ている³³⁾。

6. アノード反応を利用した電池用二酸化マンガン製造の試み

アノードに電解酸化化学成長する二酸化マンガン電池用に適するものにする試みが、東邦亜鉛（株）安中製錬所でなされた。通常の亜鉛電解で生成する MnO₂ はクラフト状、泥状で β -MnO₂ といわれ、電池用に適するものは緻密で固く γ -MnO₂ といわれている。電池用二酸化マンガンの製法は電解でアノードに厚さ 30mm ほど析出させた後、剥離 -pH 調整 -微粉砕する。電解条件は、アノードに Pb、Ti、カーボン、カソードにカーボンを使用、温度 90 ~ 95°C、電流密度約 100A/m² が通常である。この高温、低電流密度という厳しい条件で亜鉛がカソードに電着可能かをテーブル試験した。

予備試験で基本的な条件選定試験を行い、次のような結果を得た。Pb アノードの使用はカソード Zn 中の Pb 品位高をもたらし、カーボンアノードを使用すると、Sb、Ge、As などの不純物の溶出によりカソード Zn が電着しなかった。Ti アノードは 100A/m² という低電流密度では表面が不動態化せず使用可能であった。カソード Zn は電着してから 5 ~ 6 時間後に剥離してしまうが、通常

の亜鉛電解で 2 時間ほど予備電着させたものを使用すれば剥離はなくなった。

この結果に基づき、電解条件とし、アノード Ti、カソード Zn 電着 Al、温度 90°C、電流密度 100A/m²、液組成 (Mn 30kg/m³、Zn 30kg/m³、H₂SO₄ 20kg/m³) で、20 日間の連続試験を行った。Mn、Zn 源として金属 Mn、1 種酸化亜鉛を使用した。その結果、アノード電流効率 92%、カソード電流効率 90%、槽電圧 2.2V を得た。アノード表面で MnO₂ は 1 日厚さ 1mm ほど電解酸化化学成長する。内部孔の少ない緻密で固い γ -MnO₂ が得られた。電池特性は JIS K 1467 に従い、I.C.No1 サンプルを比較対象として 4、10、40 Ω 連続放電試験を行い、同等以上の結果を得た。カソード Zn は剥離することなく電着した。表面は比較的平滑であった。

7. 電解液の熱力学的解析

亜鉛電解採取の電解液では、亜鉛より卑な金属の硫酸塩は、浸出、浄液工程で取り除かれることなく蓄積し、工程内を循環する間に次第にその濃度は高くなる。その結果、電解液は濃度 0-50kg/m³ 程度の MgSO₄ を含んでいる。このような濃厚水溶液においては、水の活量は塩の溶解度や電解液の電気伝導度に影響を与える重要な因子である。

これに関し、ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O 三成分系および MgSO₄-H₂SO₄-H₂O 三成分系の高濃度領域の水の活量を等圧法で測定するとともに、得られた水の活量データより ZnSO₄-MgSO₄-H₂SO₄-H₂O 四成分系の水の活量値を推定した報告がある³⁴⁾。ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O 系および MgSO₄-H₂SO₄-H₂O 系の水の等活量線は Zdanovskii 則に従い、また一部測定された ZnSO₄-MgSO₄-H₂O 系の水の等活量線も Zdanovskii 則に従った。これらのデータに基づき、ZnSO₄-MgSO₄-H₂SO₄-H₂O 系の水の等活量面を推定し、実測値と比較したところ 1% 以内の精度で両者は一致した。

また、水の活量値と電解液の電気伝導度の関係を明らかにした報告もある³⁵⁾³⁶⁾。水溶液中に存在する化学種間の平衡計算から求めた水素イオン濃度と、Robinson-Bower 式を拡張した計算式から求めた水の活量値を用いて、ZnSO₄-MgSO₄-H₂SO₄-H₂O 系の電気伝導度を統一的に整理している。

一般に、亜鉛電解液からのマグネシウムの分離は、電解液に炭酸カルシウム（石灰）を加え、亜鉛を塩基性硫酸塩もしくは水酸化物として、カルシウムを石膏として析出させることによって行われている。亜鉛の塩基性硫酸塩、水酸化物は希硫酸により溶解され亜鉛電解工程に戻され、生成石膏は建材用石膏ボードやセメントの原料に利用される。これに関して、フッ化マグネシウムの選択的析出を利用する新しいマグネシウムの分離法が提案された³⁷⁾。この方法では、浄液された電解液にフッ化亜鉛水溶液を添加しフッ化マグネシウムを選択的に析出させ、得られたフッ化マグネシウムは水酸化ナトリウム水溶液を用いて水酸化マグネシウムとして回収する。残されたフッ化ナトリウム水溶液を亜鉛アノードと不活性カソードから成る隔膜セルを用いて電解することにより、フッ化亜鉛および水酸化ナトリウムを再生する。この方法を用いた場合、亜鉛電解採取液に残留するフッ化物が電解採取プロセスに悪影響を及ぼす可能性がある。これに関して、この系の熱力学的解析がなされ、電解液に残留するフッ化物濃度が溶液 pH および温度の関数として報告されている³⁸⁾。

8. おわりに

革新的技術として取り上げたプロセスは、いずれも電解槽やアノード反応、電解液が現行のそれらとは大きく異なり、容易には取り入れられないであろう。しかしながら、亜鉛製錬を取り巻く

環境は変化しており、幅広い原料に対応し、より効率の高いプロセスの開発は必要である。また、銅電解の延長線上に、ULSI の銅配線技術が生まれたように、亜鉛電解採取で得られた技術が新たな分野で発展することも期待できる。その時のためにも、直近の操業の改善のみならず、基礎研究データの蓄積も怠らず、また海外の研究にも注意を払う必要がある。

References

- 1) Y. Umetsu and K. Watanabe: Proc. MMIJ Fall Meeting, (1999), Vol.D, D1-2.
- 2) Y. Umetsu: Proc. MMIJ Fall Meeting, (2001), Vol.CD, D6-2.
- 3) T. Ohgai, H. Fukushima, T. Akiyama, N. Baba: Shigen-to-Sozai, **115**(1999)700-705.
- 4) B.K. Thomas and D.J. Fray: Trans. Inst. Min. Metall., **91**(1982), C105-C111.
- 5) D.J. MacKinnon, J.M. Brannen and V.I. Lakshmanan: J. Appl. Electrochem., **9**(1979), 603-613.
- 6) B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh: J. Appl. Electrochem. **29**(1999), 1229-1235.
- 7) B.C. Tripathy, S.C. Das, G.T. Hefter: J. Appl. Electrochem. **28**(1998), 915-920.
- 8) S.C. Das, P. Singh, G.T. Hefter: J. Appl. Electrochem., **27**(1997), 738-744.
- 9) S.C. Das, P. Singh, G.T. Hefter: J. Appl. Electrochem. **26**(1996), 1245-1252.
- 10) B.C. Tripathy, S.C. Das, G.T. Hefter: J. Appl. Electrochem. **27**(1997), 673-678.
- 11) B.C. Tripathy, S.C. Das, V.N. Misra: Hydrometallurgy, **69**(2003), 81-88.
- 12) Y. Stefanov, and I. Ivanov: Hydrometallurgy, **64**(2002), 193-203.
- 13) A.M. Alfantazi and D.B. Dreisinger: Hydrometallurgy, **69**(2003), 99-107.
- 14) M.D. Saban, J.D. Scott and R.M. Cassidy: Metall. Trans. B, **23B**(1992), 125-133.
- 15) C. Desjobert, B. Serpaud, X. Mendiboure and J. Menet: Analusis, **23**(1995), 457-462.
- 16) A. Yazawa ed.: *Hitetsukinzokuseiren*, (Nihonkinzokugakkai, Sendai, 1980), a)pp.237-238, b)pp.273.
- 17) H. Fukushima, T. Akiyama, T. Ohgai: Shigen-to-Sozai, **110**(1994), 967-972.
- 18) C. Cachet and R. Wiart: J. Electrochem. Soc., **141**(1994), 131-140.
- 19) T. Dobrev, C. Cachet and R. Wiart: J. Appl. Electrochem. **28**(1998), 1195-1203.
- 20) R. Ichino, C. Cachet and R. Wiart: Electrochim. Acta **41**(1996), 1031-1039.
- 21) R. Ichino, C. Cachet and R. Wiart: J. Appl. Electrochem. **25**(1998), 556-564.
- 22) C. Cachet, C. Le Pape-Rerolle, R. Wiart: J. Appl. Electrochem. **29**(1999), 813-820.
- 23) T.T. Chen and J.E. Dutrizac: JOM, **55**(2003), No.4, 28-31.
- 24) N.E. Tuffey, V. Jiricny, J.W. Evans: Hydrometallurgy, **15**(1985), 33-54.
- 25) M. Dubrovski and J.W. Evans: Trans. Inst. Mining Metall., **94**(1985), C121-124.
- 26) J.C. Salas-Morales, J.W. Evans, O.M.G. Newman, P.A. Adcock: Metall. Mater. Trans. B, **28B**(1997), 59-68.
- 27) A. Verma, J.C. Salas-Morales, J.W. Evans: Metall. Mater. Trans. B, **28B**(1997), 69-79.
- 28) J.W. Evans, A. Roy, C. Alle: Zinc-Lead 2000, (Pittsburgh, USA, 2000), pp.831-844.
- 29) A. von Roenak: Lead - Zinc '90, (Anaheim, California, USA, C1990), pp.641-652.
- 30) N. Furuya and T. Sakakibara: J. Appl. Electrochem. **26**(1996), 813-820.
- 31) H. Majima, E. Peters, Y. Awakura and K. Tsugui: Metall. Trans. B, **21B**(1990), 251-258.
- 32) T. Hirato, S. Inamine, S. Ukai and Y. Awakura: Zinc & Lead '95, (Sendai, Japan, 1995), pp.360-369.
- 33) D.S. Baik and D.J. Fray: J. Appl. Electrochem. **31**(2001), 1141-1147.
- 34) T. Hirato, J. Kawauchi and Y. Awakura: Proc. MMIJ Fall Meeting, (1995), Vol.T, p.11.
- 35) H. Majima, E. Peters, Y. Awakura and S.K. Park: Metall. Trans. B, **18B**(1987), 41-47.
- 36) H. Majima, E. Peters, Y. Awakura, S.K. Park and M. Aoki: Metall. Trans. B, **19B**(1988), 53-58.
- 37) J.L. Booster, A. Van Sandwijk and M.A. Reuter: Minerals Engineering, **13**(2000), 517-526.
- 38) J.L. Booster, A. Van Sandwijk, M.A. Reuter: Minerals Engineering, **14**(2001), 411-422.