塩酸酸性エッチング廃液からの鉄イオンの 選択的沈殿除去*

中 澤 廣¹ 宮 本 鎮 郎² 佐 藤 敏 人³

[UDC 66.065]

Selective Precipitation of Iron Ion from a Hydrochloric Waste Etch

by Hiroshi NAKAZAWA¹, Tetsuo MIYAMOTO² and Hayato SATO³

1. Faculty of Engineering, Iwate University, Ueda, Morioka 020
2. Mitsubishi Plastics Industries Ltd.

A hydrochloric waste etch at a printing plant contained 176 g/l of Fe^{3+} , 44 g/l of Fe^{2+} , 40 g/l of Ni, 0.3 g/l of Co, 0.8 g/l of Mn, and the pH of the 1:10 dilution of it was 1.2. The selective removal of iron ion as iron hydroxide from it was investigated in order to recover Ni, Co and Mn.

At first, the precipitation behavior of various metal ions in the artificial waste etch that contained 2.2 g/l of Fe^{3+} , 0.4 g/l of Ni, 3 mg/l of Co and 8 mg/l of Mn was examined using sodium hydroxide, calcium hydroxide and calcium carbonate as a neutralizing reagent. The coprecipitation of Ni, Mn and Co with ferric hydroxide was observed when sodium hydroxide or calcium hydroxide was added. However, calcium carbonate caused ferric ion to precipitate with less coprecipitation of other metal ions. It could be explained in terms of low solubility of calcium carbonate and the buffer effect of desolved carbon dioxide.

When the 1:10 dilution of the hydrochloric waste etch was aerated for 30 minutes using a Denver type flotator after adding 50 g/l of calcium carbonate, iron ion was precipitated selectively. In this case the filtration rate was very low, but the addition of sodium sulfate with calcium carbonate reduced the filtration time and increased the volume of the filtrate.

KEY WORDS: Waste Etch, Selective Precipitation, Coprecipitation, Calcium Carbonate, Ferric Ion, Nickel Ion

1. 結 言

塩化第2鉄溶液は、銅、ステンレススチール、ニッケル合金等の金属板を精密加工するためのエッチング液として用いられている。しかし、使用を繰り返すことにより被処理金属成分が蓄積し、 Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元され、腐食力が低下し、廃液となる。このエッチング廃液は多量のFeのほか有価金属イオン(Ni, Co, Mn等)を含んでいるが、現在、主に中和処理されており、再資源化およびスラッジの無公害化と生成量の軽減の点から有価金属イオンの回収が望まれる。このエッチング廃液は組成がマンガンノジュール浸出液(Cu, Ni, Co, Mn, Feを含む)と類似しており、マンガンノジュール浸出液からの金属イオンの回収方法が参考になる。マンガンノジュール浸出液からの金属イオンの回収方法については、芝田ら¹⁾の分別沈殿と溶媒抽出を併用した方法、藤井ら²⁾³⁾の分別沈殿とアミン錯体化を併用した方法、高橋ら⁴⁾⁵⁾のイオン浮選を用いた方法などが報告されている。イオン浮選以外の方法では、まずFeを水酸化鉄として分離しており、このとき他の金属イオンの共沈を抑えることが重要である。

本研究は、塩酸酸性エッチング廃液からの有価金属イオンの回

収を目的として多量に存在するFeを水酸化鉄として選択的に除去する方法について検討した。まず、人工廃液を用いて水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムで中和実験を行い、各金属イオンの沈殿挙動を調べ、その相違について検討した。また、エッチング廃液を用いて中和実験を行い、沈殿物のろ過特性の改善を試みた。

2. 試料および実験方法

実験に用いたエッチング廃液は印刷工場からのもので日本ケミテック(株)から提供されたものである。人工廃液は、市販特級試薬の $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて、エッチング廃液の1/100の濃度に調整し、実験系を単純にするためFeはすべて Fe^{3+} とした。表1にエッチング廃液および人工廃液の組成を示した。エッチング廃液のpHは低

Table 1 Metal contents of a hydrochloric waste etch and an artificial waste etch.

	Hydrochloric waste etch	Artificial waste etch
Ni g/l	40	0.4
Co g/l	0.3	0.003
Mn g/l	0.8	0.008
$\text{Fe}^{1)}$ g/l	220	2.2
Fe^{2+} g/l	44	0
pH	1.2 ²⁾	1.8

1) total Fe

2) pH of a 1:10 dilution

* 1989年4月20日受付 12月14日受理 昭和63年度資源・素材学会東北支部秋季大会にて一部発表

1. 正会員 工博 岩手大学助教授 工学部資源開発工学科

2. 岩手大学大学院工学研究科資源開発工学専攻(現 三菱樹脂(株))

3. 正会員 岩手大学助教授 工学部資源開発工学科

キーワード: エッチング廃液, 選択的沈殿, 共沈, 炭酸カルシウム, 第2鉄イオン, ニッケルイオン

すぎて測定できないため、10倍希釈液のpHを示した。実験方法は以下のとおりである。人工廃液の中和実験は、人工廃液100mlに種々の量の中和剤を一度に添加し、マグネチックスターで10分間攪拌した後、No.5Cのろ紙でろ過した。ろ液のpHと各金属イオンの濃度を測定し、初期金属イオン濃度と中和実験後の金属イオン濃度の差より沈殿率を算出した。エッチング廃液の中和実験は、セル容量500mlのデンバー型浮選機^{a)}(回転数1200 rpm)を用い、エッチング廃液300mlをセルに入れ、種々の量の中和剤を一度に添加し、空気を導入し攪拌した。所定時間攪拌後、日本理化学器械(株)製ユニポンプUP 2型で吸引した直径11 cmのプフナーポートにより、No.5Cのろ紙でろ過し、ろ過時間、ろ液量、ろ液のpHおよび金属イオン濃度を測定した。Ni, Mn, Coの濃度の測定は原子吸光法で、Feはo-フェナントロリン法⁶⁾により行った。中和剤として、市販1級試薬の水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムを用い、水酸化カルシウムと炭酸カルシウムはスラリー状にして添加した。

3. 実験結果および考察

まず、基礎的なデータを得る目的で人工廃液を用いて中和実験を行った。図1, 2, 3は、中和剤として水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムを用いた場合のpHと各金属イオンの沈殿率の関係を示したものである。また、人工廃液と同濃度の各金属イオンの単独溶液の中和実験の結果も示した。中和剤として水酸化ナトリウムを用いた場合、 Fe^{3+} の単独溶液では約pH3.3でFeはほとんど水酸化鉄として沈殿し、Ni, Co, Mnの単独溶液ではpH 7以上においてそれぞれの水酸化物が生成し沈殿率が急激に増加する。人工廃液では、水酸化鉄の沈殿はpH 4.3付近で完了するが、Ni, Co, Mnもそれぞれ20%, 17%, 21%沈殿しており、これらの金属イオンが水酸化第2鉄に共沈しているものと考えられる。水酸化カルシウムを用いた中和実験では、水酸化ナトリウムの場合に比べ、人工廃液においてNi, Co, Mnの沈殿するpHが酸性側に移行しており、Feの沈殿が完了するpH 3.9においてNi, Co, Mnはそれぞれ18%, 28%, 42%沈殿しており、Feの選択的な沈殿除去は不可能と考えられる。炭酸カルシウムを用いた中和実験では、pH 4.2でFeはほとんど沈殿し、Ni, Mn, Coの沈殿率は単独溶液の場合に比べ若干高くなっているが、いずれも約3%であり、Ni, Mn, Coの共沈が少なくFeの選択的な沈殿除去が可能である。人工廃液ではFeが沈殿するpH領域が単独溶液の場合に比較して中性側に移行している。塩化第2鉄溶液に種々の濃度のNiを添加し中和実験を行ったところ、Ni濃度の増加に従いFeが沈殿するpH領域が中性側に移行しており、人工廃液でのFeの沈殿するpH領域の変化は含有量の多いNiの影響によるものと考えられる。

次に、中和剤による金属イオンの沈殿挙動の相違を検討する目的で種々の実験を行った。共沈の原因として吸着、吸蔵、化合物の生成、固溶体の生成、後沈殿があげられており⁷⁾、まず、水酸化第2鉄へのNi, Co, Mnの吸着について検討を行った。実験は塩化第2鉄溶液(Fe^{3+} 2.2 g/l) 100mlを200mlビーカーにとり水酸化ナトリウムでpHが約6になるように中和し水酸化第2鉄を生成させた後、Ni, Co, Mnを濃度が人工廃液と同じになるように添加し、水酸化ナトリウムおよび塩酸で種々のpHに変化させた。10分間マグネチックスターで攪拌した後、ろ過しろ液のpH、金属イオン濃度を測定した。その結果を図4に示した。Ni, Co, MnはpH 4.5~5.5の領域ではあまり沈殿しないが、pH 6付近から沈殿率が急激に増加する。共沈の原因として、吸着、吸蔵、混晶形成、固溶体の形成などが考えられるが、このことより、人工廃液を水

Fig. 1 Effect of pH on the precipitation behavior of metal ions in the artificial waste etch and in each solution of Co, Ni, Mn and Fe^{3+} with NaOH as a neutralizing reagent.

Fig. 2 Effect of pH on the precipitation behavior of metal ions in the artificial waste etch and in each solution of Co, Ni, Mn and Fe^{3+} with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as a neutralizing reagent.

Fig. 3 Effect of pH on the precipitation behavior of metal ions in the artificial waste etch and in each solution of Co, Ni, Mn and Fe^{3+} with CaCO_3 as a neutralizing reagent.

Fig. 4 Effect of pH on the adsorption of Ni, Co and Mn on the surface of ferric hydroxide.

a) Fe^{2+} の空気酸化を行うため、デンバー型浮選機を用いた。

Table 2 Effect of the dropping speed of 0.5N NaOH on the precipitation of metal ions.

Dropping time of 0.5N NaOH		70 sec	32 min
pH		5.3	5.5
Precipitation %	Ni	83.0	0
	Co	91.1	22.0
	Mn	67.0	27.2
	Fe ³⁺	100.0	100.0

酸化ナトリウムで中和したときのpH 5付近でのNi, Co, Mnの沈殿率の急激な増加は、生成した水酸化第2鉄への吸着によるものではないと考えられる。

吸着や吸蔵による沈殿物の不純化を小さくするため、適当に希薄な沈殿剤の溶液を徐々に攪拌しながら添加することが行われており⁸⁾、ビューレットを用いて0.5N水酸化ナトリウムの滴下速度を調節し、19ml^{b)}を70秒あるいは32分かけて滴下し、中和実験を行った。水酸化ナトリウムの滴下は人工溶液をマグネチックスターラで一定の速度で攪拌しながら行った。その結果を表2に示した。水酸化ナトリウムの添加を徐々に行うとFe以外の金属イオンの沈殿率が低下し共沈が起り難くなることが認められた。このことより、炭酸カルシウムは溶解度が小さく中和反応が緩やかに進行し共沈が少いものと考えられる。

藤井⁹⁾は、マンガノジュール硫酸浸出液からFeを水酸化鉄として除去することを目的として硫酸酸性擬似溶液(Fe, Cu, Ni, Co, Mnを含む)を用いて、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウムで中和実験を行い、金属イオンの沈殿特性を検討し、炭酸ナトリウムを用いた場合、共沈が起らずFeの沈殿除去が可能であることを明らかにし、これは炭酸ガスが発生しながらpHが緩やかに増加し、Fe等の沈殿が徐々に生成していくためと推察している。炭酸カルシウムを人工廃液に添加すると炭酸ガスが発生しており、溶存する炭酸ガスの影響について検討するため、人工廃液100mlを200mlピーカにとり、木下式ボールフィルターを用いて炭酸ガスで所定時間エアレーション(流量約1l/min)したのち、水酸化ナトリウムで中和実験を行った。その結果を図5に示した。エアレーションしない場合のろ液のpHは5.2、エアレーションした場合のそれは7.2~7.5である。Feの沈殿率はエアレーション時間に関係なく一定だがNi, Co, Mnの沈殿率はエアレーション時間が3分まで急激に減少し、さらにエアレーション時間が長くなると緩やかに減少する傾向が認められた。図6は、炭酸ガスで3分間エアレーションした後、水酸化ナトリウムで中和実験を行った場合のpHと金属イオンの沈殿率の関係を示した

Fig. 5 Effect of the aeration time with CO₂ on the precipitation behavior of metal ions.

b) 予備実験により、ろ液のpHが5付近になるように0.5N水酸化ナトリウム添加量を決めた。

Fig. 6 Precipitation behavior of metal ions in the artificial waste etch aerated with CO₂ for 3 minutes as a function of pH adjusted with NaOH.

ものである。Ni, Co, Mnの沈殿率はpH 6付近から急激に増加しはじめ、炭酸ガスを流通させない場合(図1)にくらべ、Ni, Co, Mnの沈殿率が急激に増加するpH領域が中性側に移行し、炭酸カルシウムで中和した場合と類似な傾向を示した。人工廃液に炭酸ガスを3分間流通させ水酸化カルシウムで中和した場合も、Ni, Co, Mnの沈殿率が急激に増加するpH領域が中性側に移行することが認められた。

図7に、人工廃液および3分間炭酸ガスでエアレーションした人工廃液を1N水酸化ナトリウムで中和したときの中和曲線を示した。炭酸ガスを流さない場合はFeに対する当量点付近(添加量12ml)からpHは急激に増加するが、炭酸ガスでエアレーションした人工溶液ではpHが緩やかに増加した。炭酸ガスは水にとけると次のような形で存在する。

式(1)の反応で生成するH₂CO₃濃度はCO₂に比べ小さいため、式(2)の見かけの解離定数は

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{total}}} = 10^{-6.35}^{10)}$$

ただし、[CO₂]_{total}は遊離炭酸濃度([CO₂] + [H₂CO₃])である。

また、式(3)の解離定数は

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.25}^{11)}$$

となる。図7において、炭酸ガスでエアレーションした人工廃液では遊離炭酸濃度が高く、緩衝作用が大きいためFeに対する当量点以上水酸化ナトリウムを添加しても、式(1)および(2)の反応が右方向に進行し、pH 5.5~6.5の領域でpHが緩やかに増加するものと考えられる。図8は、人工廃液および炭酸ガスで3分間エアレ

Fig. 7 Relation between the amount of 1N NaOH and pH in the artificial waste etch and in the artificial waste etch aerated with CO₂ for 3 minutes.

Fig. 8 Change in pH value in the artificial waste etch and in the artificial waste etch aerated with CO_2 for 3 minutes with time in the case of the addition of 12 ml of 1N NaOH.

Fig. 9 Effect of the amount of CaCO_3 on the precipitation of metal ions in the 1:10 dilution of the hydrochloric waste etch.

Fig. 10 Effect of the agitation time on the precipitation of metal ions in the 1:10 dilution of the hydrochloric waste etch.

ーションした人工廃液に1N水酸化ナトリウムを12ml (Feに対する水酸化ナトリウムの当量比1.01) 添加した場合のpHの経時変化を示したものである。どちらの場合も水酸化ナトリウムの添加直後、pHは瞬間的に11付近まで増加するが、炭酸ガスでエアレーションした人工廃液ではpH 4付近まで低下しその後pHは緩やかに増加し、エアレーションしない場合に比べpHが低いことが認められた。炭酸ガスのエアレーションにより遊離炭酸濃度が増加し溶液の緩衝作用が大きくなり、水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムを添加しても、pHが緩やかに上昇し中和反応が徐々に進行するため共沈が小さいものと考えられる。以上のことより、炭酸カルシウムによるFeの比較的良好な選択沈殿は、炭酸カルシウムの溶解度が小さいことと遊離炭酸濃度の増加による緩衝作用により中和反応が緩やかに進行するためと考えられる。

以上の人工廃液の結果より、中和剤として炭酸カルシウムを用いるとFeの選択的な沈殿除去が可能と考えられるので、エッチング廃液を用いて中和実験を行った。エッチング廃液および2倍希釈液を用いて炭酸カルシウムで中和実験を行ったが、炭酸ガスが激しく発生し、廃液が浮選セルからオーバーフローしたため、以後の実験ではエッチング廃液の10倍希釈液を用いて実験を行った。

図9は、エッチング廃液の10倍希釈液を用い、500mlセル容量のデンバー型浮選機により10分間空気攪拌を行った場合の各金属イオンの沈殿率と炭酸カルシウム添加量の関係を示したものである。炭酸カルシウムの添加量が30g/lでは、pHは1.6で各金属イオンの沈殿率は低いが、添加量の増加とともにFeの沈殿率が急激に増加し、添加量が50g/lではFeの沈殿率は92%で、残存しているFeは Fe^{2+} であった。エッチング廃液の全Fe濃度の約20%は Fe^{2+} として存在しており、炭酸カルシウム添加量の増加(pHの増加)とともに Fe^{2+} の酸化が進行しやすくなるものと考えられる。Ni, Co, Mnの沈殿率は、炭酸カルシウム添加量の増加とともにゆるやかに増加し、炭酸カルシウム添加量50g/lでNi, Co, Mnの沈殿率はそれぞれ14%, 12%, 17%である。

図10は、10倍希釈液を用いて、炭酸カルシウム添加量を50g/lとし、空気攪拌時間を変えて行った中和実験の結果を示したものである。空気攪拌時間の増加とともにFeの沈殿率が増加し、30分の空気攪拌ではFeの沈殿率は98%となる。これは、空気攪拌時間の増加とともに $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応が進行するためと考えられる。Ni, Mn, Coの沈殿率は15分以上空気攪拌しても変化しない。以上より、10倍希釈液を用いた場合、炭酸カルシウム50g/l添加し30分空気攪拌することによりFeの比較的良好な選択的沈殿除去が可能と考えられる。しかし、この条件で生成した水酸化鉄はゲル状構造のためろ過特性が良好でなく、ろ過時間は20分でろ液量は約180mlと少なく、Ni, Co, Mnの回収率はそれぞれ51, 52, 49

%であった。そこで、高分子凝集剤を用いてろ過特性の改善を試みた。10倍希釈液に炭酸カルシウムを50g/l添加し、30分空気攪拌した後、高分子凝集剤セパランAP30を1, 3, 5mg/l添加しろ過を行ったが、ろ過特性は改善されなかった。

大山ら¹²⁾は、硝酸第2鉄、塩化第2鉄、硫酸第2鉄溶液を炭酸カルシウムで中和し、硫酸第2鉄溶液では他にくらべ沈殿物の沈降速度が大きく、安定容積も非常に小さいことを報告している。そして、これは、生成した石膏に水酸化鉄が凝集して、そのゲル状構造が断ち切られるためと推察している。そこで硫酸ナトリウムを添加し硫酸イオン濃度を変化させて沈殿物のろ過特性の改善を試みた。実験は10倍希釈液300mlに種々の量の硫酸ナトリウムを添加した後、炭酸カルシウムを50g/l添加し、デンバー型浮選機で30分空気攪拌を行った後、ろ過しろ過速度を測定した。その結果を図11に示した。硫酸イオン添加量が11.5g/lではろ過時間は20分であるが、硫酸イオン添加量が16.5g/l, 22g/lではろ過時間がそれぞれ16分と5分に短縮された。表3は、硫酸イオンを添加しない場合と硫酸イオン添加量が22g/lの場合の中和実験の結果を

Fig. 11 Effect of the amount of SO_4^{2-} on the filtration time of the 1:10 dilution of the hydrochloric waste etch neutralized with CaCO_3 .

Table 3 Results of neutralization tests in the presence and in the absence of SO_4^{2-} (CaCO_3 50 g/l, agitation time 30 min).

SO_4^{2-}	g/l	0	22
pH		3.8	3.7
Filtration time, min		20	5
Volume of filtrate, ml		180	280
Precipitation %	Ni	15.0	11.5
	Co	13.0	13.9
	Mn	17.7	8.1
	Fe^{3+}	99.1	98.6
	Fe^{2+}	92.5	90.7

示したものである。硫酸イオンの添加により, Ni, Mnの沈殿率が減少し, ろ過時間が短縮されまたろ液量も約1.6倍となり, Ni, Co, Mnの回収率はそれぞれ83, 80, 86%に増加した。

今回は10倍希釈液を用いて実験を行ったが, 中和槽の構造を工夫すればより高濃度のエッチング廃液の処理も可能と考えられる。また, 今後はろ液に含まれるNi, Co, Mnの分離について検討を進めたい。

4. 結 論

エッチング廃液からの有価金属イオン(Ni, Co, Mn)の回収を目的として, 多量に存在するFeを水酸化鉄として選択的に除去する方法について検討し, 次のような知見が得られた。

(1) エッチング廃液の1/100の濃度に調整した人工廃液を用い, 中和剤として水酸化ナトリウム, 水酸化カルシウム, 炭酸カルシウムを用い中和実験を行い, 各金属イオンの沈殿挙動を調べ, 炭酸カルシウムを用いると, 共沈が少なく, Feの比較的良好な選択的沈殿除去ができることが明らかになった。これは, 炭酸カルシウムの溶解度が小さいことと遊離炭酸濃度が増加しpH緩衝作用が大きくなることから中和反応が緩やかに進行するためと考えられる。

(2) エッチング廃液の10倍希釈液では, 炭酸カルシウム50 g/l添加し, 30分の空気攪拌によりFeはほとんど除去され, Ni, Co, Mnの沈殿率は15%, 13%, 18%であった。生成した沈殿物のろ過

特性は良好でないが, 硫酸イオンを22 g/l添加することによりNi, Co, Mnの沈殿率を高めることなくろ過時間が短縮され, ろ液量も増加した。

最後に, エッチング廃液を提供くださった日本ケミテック(株)の関係各位に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 芝田隼次・西村山治: 日本鉱業会, 94 [1089], 815~821 (1978)
- 2) 河野好美・溝田忠人・藤井雄二郎: 日本鉱業会, 102 [1183], 585~590 (1986)
- 3) 河野好美・溝田忠人・藤井雄二郎: 日本鉱業会, 104 [1207], 587~592 (1988)
- 4) 高橋克侑・若松貴英・久保 進・渡辺孝司: 浮選, 28 [4], 163~169 (1981)
- 5) 高橋克侑・若松貴英・山崎健一: 浮選, 29 [2], 65~70 (1982)
- 6) JIS規格: 工場排水試験方法, JIS-K0102, 137 (1974) 日本規格協会
- 7) 日本化学協会編: 新実験化学講座, 1, 307 (1978) 丸善(東京)
- 8) ibid, 308
- 9) 藤井雄二郎・溝田忠人・河野好美・城添正弘・村上文男: 日本鉱業会誌, 101 [1171], 531~536 (1985)
- 10) Harned, H. S. and Davies, R. Jr.: J. Amer. Chem. Soc., 65, 2030 (1943)
- 11) McInness, D. A. and Belcher, D.: J. Amer. Chem. Soc., 55, 2630 (1933)
- 12) 大山 正・下飯坂潤三・臼井進之助: 東北鉱山, 4, 21~26 (1958)

METALLURGICAL REVIEW

資源・素材学会の
英文誌

OF MMIJ

VOL.6 NO.1 APRIL 1989

(年間2冊発行)

1冊定価2,000円

(消費税別)

送料 260円

MMIJ

The Mining and Materials Processing Institute of Japan

C O N T E N T S

Review

Topics of Nonferrous Metallurgy in Japan - 1988 -

Takeshi AZAKAMI ----- 1

Scientific paper

Statistical Thermodynamics of Ferrite Slags, Part 1: Activities of CaO, FeO, FeO_{1.5}, CuO_{0.5}, CoO, NiO, PbO and ZnO at 1523 to 1573 K.

Meguru NAGAMORI, Yoichi TAKEDA and Akira YAZAWA ----- 6

Statistical Thermodynamics of Ferrite Slags, Part 2: Sulfidic and Oxidic Dissolution of Ag, Cu, Ni, Pb, Pd, Zn and Other Minor Elements in the CaS-CaO-FeO-FeO_{1.5} Melts.

Meguru NAGAMORI, Kimio ITAGAKI and Akira YAZAWA ----- 22

The Rate Controlling Step for the Reduction of Zinc Oxide Calcine Briquetted by Utilizing Coking Coal as a Binder and a Reducing Agent.

ZHANG Chuan-fu, Ryokichi SHIMPO, Iwazo ASAKURA, Osamu OGAWA and PENG Rong-qie ----- 38

Gas Equilibrium Computation by "Monotone Theorem" - Nested Iterations Technique Combination.

Shigeatsu NAKAZAWA and Takeshi AZAKAMI ----- 46

Computer Calculation of Phase Diagrams of Si-N-Cl-H, Si-C-Cl-H, and Al-N-Cl-H Systems for Syntheses of Si₃N₄, SiC and AlN.

Akio FUWA, Yutaka SHIMIZU, Toshiyasu OHASHI and Tadashi KOBAYASHI ----- 62

The Separation of Fine Dickite and Quartz by Pressure Type Flotation.

Itsuji YOSHIKAWA, Miki NOZAWA, Isao MATSUOKA and Junzo SHIMOIZAKA ----- 77

Technical Report

Mitsubishi Process - Prospects to the Future and Adaptability to Varying Conditions.

Takeyoshi SHIBASAKI, Kiyoshi KANAMORI and Satoru KAMIO ----- 89

Stripping of Fe(III) from D2EHPA with Mineral Acid in the Presence of Reduction Agents.

Junichi SHIBATA, Makoto SANO and Sanji NISHIMURA ----- 105

News

The 1989 Spring Meeting of MMIJ ----- 115

Call for papers to the Rare Metals '90 ----- 146

—VOL.6 NO.2 NOVEMBER 1989の目次は次号—

▶購読ご希望の方は, 本会へお申込み下さい◀