



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



クロム鉱石焼成物よりクロム酸ソーダの抽出： 試料の性状について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 杉田, 治八郎, 本田, 重司 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3149

クロム鉱石焼成物よりクロム酸ソーダの抽出

試料の性状について

杉田治八郎・本田重司

Extraction of Sodium Chromate from Chrome Ore Roast — Properties of Chrome Ore Roast and Its Extract —

Jihachiro Sugita and Shigeji Honda

Abstract

The present writers attempted to study the mechanism of solid-liquid extraction of chrome ore roast more easily reproducible than such natural organic substances as sugar beets or oil-bearing seeds. At first, before the continuous extraction tests, the properties of chrome ore roast and its extract were investigated and the following results were obtained:

The chrome ore, which was used in this case, was imported from U. S. S. R. having chromite structure rich in aluminium and magnesium. The longer leaching of the spherical roast increases the content of almost water insoluble matter in the extract and the specific gravities of chrome ore, roast, extract and residue are not so different from each other. The concentration of extracted liquor can be conveniently measured by means of $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ - KMnO_4 titration method and 1 g of water soluble matter at 40°C in the extract is equivalent to 183.92 cc of 0.1 N- $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, FeSO_4 solution. The result from the preliminary upward-stream extraction in fixed bed shows that the decrease of concentration of extracted liquor is very remarkable at the beginning, but after two or three hours it proceeds very slowly towards the complete extraction which may be achieved in a few hundred hours.

1. 緒 論

工業的固一液系抽出機構に関する研究は、主として甜菜、大豆等の有機天然資源を対象として行なわれて来多数の報告が発表されているに拘わらず、被抽出固体の内部構造が複雑多岐であること、ならびに外部形状の不定、長期保存の不可、同一性状試料の再現調製が困難であること等から、液一液系抽出に対する研究に比して極めて遅れているのが現状である。筆者はさきにタンニン樹皮の熱水抽出について研究を行なったが、このものについても前述の難点を免がれず、満足すべき結果を得ることが出来なかった。

抽質が液体の場合は、適当な不溶性多孔体への充填により被抽出物を人工的に再現する方法も一部行なわれているが^{1,2)}。固体抽質については多孔性骨骸内へ熔融充填後、冷却により膨脹係数差に基因する不完全充填状態が出現し、更には抽質を含まぬ死空隙の存在も予想せられ

本法の採用は不適當と考えられる。

之等のことから、再現性ならびに入手の比較的容易な試料として、工業薬品用クロム塩製造に際して現用される抽出原料に着目、固一液系抽出に関する研究を続行した。我が国に於ける工業薬品用クロム塩の製造に関しては、金属クロム製出に見られる如き電解法は鉄興社山形工場に於いてのみ採用され、他の日本電気冶金栗山工場、日本化学小松川工場、三井金属鉱山竹原精錬所に於いてはすべて焼成クロム鉱石の抽出から出発しているのが現状である。最近に於ける本邦年間クロム塩生産量は増加の一途を辿り^{3,4)}、主要塩たる重クロム酸ソーダ、重クロム酸カリ、無水クロム酸、酸化クロムの4者について夫々1956年度7,430 t, 1,715 t, 2,439 t, 516 t, 単体クロム換算総量4,820 tであったが、1,959年度には7,203 t, 1,575 t, 3,842 t, 786 t, クロム換算総量5,607 tに達し、総量に於いて約16.5%の増加が見られる。之等に対する原料鉱石はすべて輸入に俟って居り、しかも大部分のクロム塩収量の多寡を左右する抽出方法については、所謂連続向流清澄法による低能率浸出法が現在もなお踏襲されて居り⁵⁾改良の余地を多数残している。

原子力工業の発展に伴いウラン抽出の問題が脚光を浴びているが、合成品にて代えることの出来る有機資源は別としても、逐年涸渇しつつある一般無機資源の浸出に当り、固一液抽出機構の解明は極めて普遍的且つ重要な役割を果たすものと考えられる。本報では、クロム酸ソーダ連続抽出試験に必要な基礎資料を得るべく種々の検討を試み、次に述べることを知り得た。

2. 実験および考察

2.1 クロム鉱石および焼成物の組成

ソ連産クロム鉱石の褐色微粉末に対して炭酸ソーダ(純度96.08%)、生石灰(純度93.00%)および浸出残渣(Cr:14.81%, CaO:38.99%)を夫々44.07%, 22.59%, 23.16%, 10.18%の割合で混合し、回転炉中約4時間、反応帯温度約1100°Cで焼成した略々球状の第一焼成物を試料に供した。その化学組成および粒度分布は第1表、第2表に示す如くである。

クロム鉱石分析法については、JIS規格制定準備中であるため、本報では日本電気冶金栗山工場法⁶⁾(以下日電冶法と称する)およびスコット法⁷⁾による分析結果を示した。

第1表 クロム原鉱および焼成物の化学組成

試料	分析方法	Cr ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	失灼熱損 (%)
焼成物	日電冶法	25.98	3.48	4.94	4.58	26.71		7.81	
クロム原鉱	日電冶法	57.26	3.20	10.95	12.76	痕跡	13.90		2.37
クロム原鉱	スコット法	56.24	3.17	20.53	9.95	1.05	7.85	1.21	

第 2 表 焼成物の粒度

～ 5 mesh	5～9 mesh	9～16 mesh	16～32 mesh	32～ mesh
69.87%	18.79%	7.56%	2.66%	1.10%

両法について、Cr に対しては略々同一分析法を採用しているが、他成分に対しては日電冶法は Na_2O_2 熔融法を用い、 SiO_2 分離後アンモニヤアルカリ性で Cr, Ni 等を除去、30% NaOH で Fe を再沈澱分離、のち再びアンモニヤアルカリ性で Al を沈澱させる。之に対してスコット法は、 Na_2CO_3 と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で熔融を行ない、挾雑する不純物を出来るだけ除去すべく比較的煩雑な操作を繰り返し、Cr, Ni, Pt 等は $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, H_2S で除き、Fe を cupferron で沈澱後 Al を再沈澱する。両法を比較した場合、日電冶法は操作は簡単であるが各成分の分離が不完全で若干の誤差を免がれ難い。併し乍ら第 1 表に見られる如く、Fe 分離についてスコット法を併用すれば、簡易法として充分採用し得るものと考えられる。なおスコット法では、Fe 定量に Zimmermann-Reinhardt 法をすすめているが、還元剤としての Zn はアマルガム化した方が反応緩徐で好都合である⁸⁾。また試料熔融法としては、 Na_2O_2 を使用するのが最も容易であるが、使用 Ni 坩堝より熔出した Ni のため以後の分析は稍々阻害せられ、 Na_2CO_3 と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の混合物では熔融が比較的困難で反覆熔融を必要とする。

本分析結果から、供試クロム 鉱石は Al および Mg に富む Chromite の構造を有していることが知られる。

焼成物粒度については、大部分が 5 mesh 以上であることが知られるが、そのごの抽出試験からも知られる如く大粒径物の抽出率は極めて低く、本実験に対する供試の対象外としたため測定は 5 mesh 迄にとどめた。

2.2 単一熱水抽出試験

ボールミルにて細粉化した焼成物 (–100 mesh) について、ソックスレー抽出器を用い約 150～200 時間熱水抽出を行ない、抽出物含有率平均 44.6% の結果を得、9～16 mesh の未粉碎試料についても略々同一値を得た。抽出の終点は、極めて鋭敏な diphenyl carbazide の酸性エタノール溶液を用いてクロム反応の殆んど認められなくなるに至った点を以てした。

本試験により、極めて長時間に亘って完全抽出が達成せられ、内部拡散抵抗の甚だ大きいことが知られる。なおまた、抽出の進行と共にカルシウム塩等水に難溶性(酸には易溶)のものが徐々に溶出して壁面に堆積するのが見られ、今一旦得られた完全抽出物を集めて乾燥し、再び 25 倍量の水を加えて時折攪拌、2 時間 40°C に保つてのち直ちに濾別、可溶性物と不溶性物に分け抽出残渣と共に分析に供し、第 3 表の結果を得た。

第3表 抽出物化学組成

種類	Cr (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)
抽出残渣	2.78	7.54	17.07	6.13	19.88	26.67	0.43
可溶性物	30.21						
不溶性物	6.74	1.20	0.54	3.50	35.52	6.69	—

之より、焼成物骨骸中の若干の Al および相当量の Ca, Mg, Mn が抽出液中へ移行していることが知られる。可溶性物中の Cr 含量は 94.14% の Na₂CrO₄ に相当し、(NH₄)₂C₂O₄ による別途沈澱試験結果から 1.48% の Ca 類が溶解していることが知られた。不溶性物中の Cr 含量は 20.23% の CaCrO₄ に相当し、残余の Ca, Mg 等は炭酸塩等の形で存在しているのではないかと考えられる。

2.3 溶解度および比重

可溶性物の水に対する溶解度は、30~50°C に於いて平均 13.52% で余り変化なく、同一温度に於ける純 Na₂CrO₄ の溶解度⁹⁾ に比して小さいが、恐らくは試料乾燥時共存する不溶性物と難溶性の塩を作るためではないかと考えられる。-100 mesh の焼成物について、比較的難溶性溶剤をえらび、各 30 cc を用いて 20°C、5 時間溶解試験を行ない

acetone 0.200, benzene 0.037, ethanol 0.034, n-hexane 0.018 [g/100 cc]

の結果を得、極性の小さいパラフィン系の n-hexane には殆んど溶解しないことが知られた。つぎに粗製 n-hexane を酸、アルカリ、過マンガン酸カリ処理後脱水した 66.5~67.5°C 溜分に市販流動パラフィンを適量加え、各種比重測定を行ない第4表の結果を得た。

d_{20}^{20} :

第4表 比重

n-hexane+liq. paraffin	焼成物(-100 mesh)	抽出物	可溶性物	不溶性物	抽出残渣
0.80003	3.2481	2.8699			
0.80280			3.1959	2.5496	
0.79855					3.0571

但し n-hexane: 0.6633 liq. paraffin: 0.8812

ここに示した物質の比重は大凡そ 2.5~3.2 の範囲にあり、その比重差は僅少で流動層に於ける分別等は仲々に困難であることが知られる。なお、本表に於ける抽出物中の不溶性物含有率は 9.54% で、試料焼成物に対する可溶性物含有率は 40.3% となる。

2.4 抽出液濃度に対する相当滴定価

抽出率の算定には、刻々に変化する抽出液濃度を重量法または容量法を用いて随時知る方法が考えられるが、Na₂CrO₄ を主体とする抽出物は乾燥に当り表面被膜が堅く且つ速やかに生

長し、被膜内水分の発散は極めて困難で仲々に恒量を得られぬため、止むを得ぬ場合を除き重量法を用いるのは不適當と考えられる。之に対して、2.2 にすでに述べた不溶性物の溶出は、極めて長時間の抽出を行なう場合を除いては殆んど無視出来ることから、抽出物中の Cr を対象として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による酸化還元滴定法を用い、予め空試験によって求めて置いた濃度相当滴定価から任意滴定値に相應する濃度を求める簡便な容量法を、以後の抽出試験に採用した。

抽出物濃度 0.1~1.5% 程度の溶液 200 cc を作り、18 N- H_2SO_4 、3 N- HNO_3 、6 N- HCl の何れか 10 cc で酸性とし、不溶性物についても完全に溶解せしめ、その 15 cc について 0.1 N 試薬による滴定を行ない第 5 表の結果を得た。

第 5 表 抽出濃度相当滴定価

被 滴 定 物	濃 度 (g/100 cc)	使用した酸	0.1 N- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ 消費量 (cc)	被滴定物 1 g 当り 0.1 N- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ 相当量 (cc)	
可 溶 性 物	0.0943	HCl	2.53	178.81	
	0.2980		8.06	180.36	
	0.4959		13.37	179.79	
	0.9933		26.52	178.02	
	1.4864		39.71	178.10	
	0.2729		H_2SO_4	7.60	185.69
	0.4835	13.35		184.09	
	0.9486	26.12		183.57	
	1.3917	38.06		182.32	
	0.2729	HNO_3		7.66	187.16
	0.4835			13.49	186.03
	0.9486			26.17	183.92
	1.3917		38.41	184.00	
不 溶 性 物	0.0490	HNO_3	0.92	125.29	
	0.0940		1.54	109.28	
	0.1545		2.86	123.41	
抽 出 物 (不溶性物 9.141%)	0.1682	HCl	4.61	182.64	
	0.2776		7.36	176.83	
	0.5315		13.95	174.95	
	0.7610		19.25	168.64	

不溶性物および抽出物に於ける結果値に若干の偏差が見られるが、略々実験誤差の範囲内にあると見做すことが出来る。本表の結果から、可溶性物、不溶性物、抽出物各 1 g 当りの 0.1 N- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ 平均相当量は夫々 183.92 cc, 113.95 cc, 175.76 cc となる。ここに示した抽出物中の不溶性物含有率は平均 9.14% で、得られた相当滴定価を各含有量に乗じて加算すれば

177.4 cc となり、前記した抽出物相当滴定価に略々等しいことが知られ、今後の抽出率計算に之等数値を適用しても支障がないと考えられる。

なお以上の酸化還元滴定に於いて、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 の 3 種の酸を用いて空試験を行ない、酸消費量比は 1:1.0059:1.0063 で殆んど全く差異がないことを知った。

2.5 連続抽出予備試験

すでに述べた如き性状を有するクロム鉱石焼成物について固定充填層を作り、水による抽出試験を行ない大略の抽出機構を検討した。

内径 25 mm、長さ 180 mm の垂直円筒状保温抽出管を使用し、下部中央より所定温度の水を 120 mm だけ上昇流せしめて抽出を行ない、側部に設けた枝管より抽出液を溢流排出する。本抽出管内温度分布については、補正温度計を用い、管中央部に t_0 、管側壁より 10 mm 離れた円周上溢流端への最近部、中央部および最遠部に t_1 、 t_2 、 t_3 の温度計を管軸に平行に挿入、深度を変えて温度の変化を調べたが、何れの場合も最大温度差 1°C 程度で管の構造から見て懸念される不等温状態は無視出来ることが知られた。例えば貯槽内供給水温度 44.0°C、約 50 cc/min の上昇流では第 6 表の如き温度分布が見られた。

第 6 表 抽出管内温度分布

液面よりの深さ (mm)	温 態 計 位 置			
	t_0 (°C)	t_1 (°C)	t_2 (°C)	t_3 (°C)
15	—	40.2	39.7	39.2
50	—	40.4	40.3	39.9
100	40.2	40.8	40.4	40.1

供給水貯槽温度 44.0°C

また可溶性物を約 0.5% および 1.0% 含む溶液 [$0.1 N-(NH_4)_2 SO_4 \cdot FeSO_4$ 消費量 2.53 cc および 12.32 cc] を抽出管内に容れ、下部より平均流速 50 cc/min で純水を導入、溢流する稀釈液について濃度の変化を検討した結果、両者について夫々約 8 分および 10 分で滴定消費量が 1 cc 以下となり、本抽出管内液置換速度は比較的早く、管内試料の抽出速度を略々正確に知り得ると考えられる。

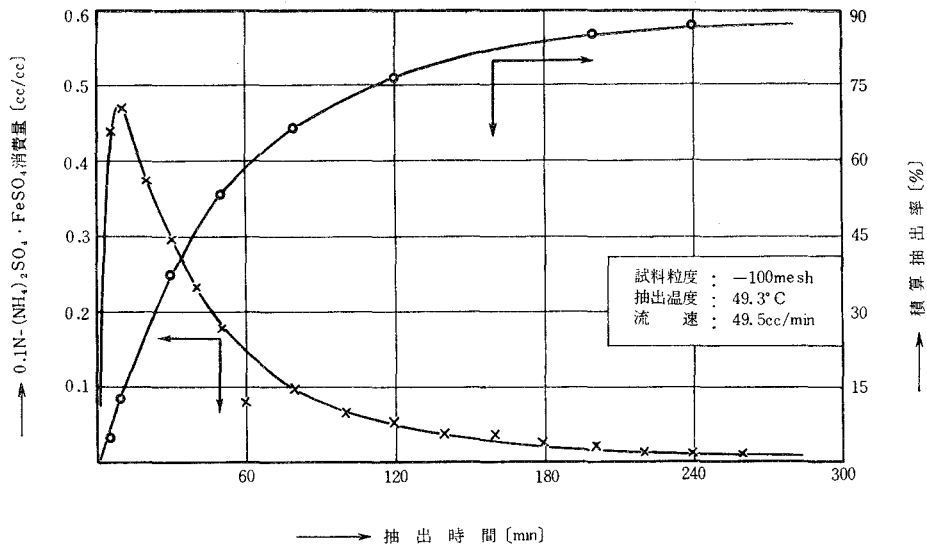
つぎによく乾燥した -100 mesh の試料約 20 g を No. 84 円筒濾紙内に入れ、温度および流速が一定となった抽出管内に装入して抽出試験を行ない第 7 表の結果を得た。更に、抽出液 1 cc 当り $0.1 N-(NH_4)_2 SO_4 \cdot FeSO_4$ 消費量の時間的変化を描き、平均流速 49.5 cc/min、試料中可溶性分含有率 40.3%、可溶性物 1 g 当り $0.1 N-(NH_4)_2 SO_4 \cdot FeSO_4$ 消費量 183.92 cc として積算抽出率の時間約変化を求めると第 1 図の如くなる。

第7表 抽出予備試験結果

試料 19.8457 g

抽出時間 (min)	抽出温度 (°C)	回収温度 (°C)	流速 (sec/50 cc)	抽出液 15 cc の 0.1 N-(NH ₄) ₂ SO ₄ · FeSO ₄ 消費量 (cc)	毎時間に於ける抽出液 15 cc の 0.1 N-(NH ₄) ₂ SO ₄ · FeSO ₄ 平均消費 量 (cc)
5	49.2	24.0	60.3	6.68	
10	49.4	24.0	61.3	7.14	
20	49.0	24.3	60.6	5.60	
30	49.0	24.7	59.7	4.36	
40	48.8	24.1	60.7	3.48	
50	48.3	24.8	60.8	2.69	
60	48.7	25.0	59.7	1.22	4.16
80	48.7	21.7	61.1	1.47	
100	49.0	21.6	62.9	0.96	
120	49.0	21.6	59.7	0.76	1.27
140	49.5	21.5	60.4	0.57	
160	49.4	21.3	60.3	0.47	
180	48.7	22.5	60.6	0.41	0.46
200	49.0	22.3	60.1	0.27	
220	50.2	22.1	60.4	0.20	
240	50.8	22.1	60.1	0.17	0.34
260	50.0	23.5	61.4	0.15	
280	49.8	23.5	61.2	—	

平均抽出温度 49.3°C 平均流速 49.5 cc/min



第1図 抽出液濃度および積算抽出率の時間的变化

之等の結果から、試験開始直後に急速な抽出が行なわれるが、約1時間で稍々緩慢となり大凡そ3時間以降は極めて微量の抽出が継続進行する。5時間を経てなお積分抽出率は90%を超えず、完全抽出は極めて長時間ののち達成せられることが推察され、2.2の実験結果と合せ、表面部に比し焼成物深奥部に於ける拡散抵抗が著るしく大きいことが知られる。恐らくは、不溶性隔壁の崩壊等により新たな拡散抵抗が現出したり、拡散路を全く有しないで隔壁内に包蔵されていた可溶物が隔壁部不溶物の溶出と共に徐々に拡散を始めることなどに起因するのではないかと考えられる。

3. 結 論

クロム鉱石焼成物の連続熱水抽出試験を行なうに先立ち、試料の性状について検討を試み次の諸点を知った。

1. 供試クロム鉱石はAlおよびMgに富むChromite構造を有して居り、その焼成物について長時間の熱水抽出を行なえば難溶性物質の溶出が漸次著るしくなるが、通常抽出に際しては無視出来る。各試料の全分析に当って、Fe分析法を改善すれば簡易な日電治法を用いても大きな支障は認められない。

2. 抽出液濃度の決定には酸化還元滴定法を用いるのが好都合であり、0.1N-(NH₄)₂SO₄・FeSO₄の相当滴定価は可溶性物および不溶性物1g当り夫々183.92ccおよび113.95ccである。

3. クロム鉱石、焼成物および抽出物間の比重差は僅少である。

4. クロム鉱石焼成物の熱水抽出は、初期に於ける抽出液濃度変化著るしく、2~3時間後より極めて緩徐な抽出状態に移行し、大きい内部拡散抵抗のため完全抽出は甚だ長時間を経て達成される。

最後に、本研究に終始御協力下さった日本電気冶金栗山工場長野沢房雄氏、ならびに実験を援助された萩原稔、松橋芳男両工学士に厚く謝意を表わす。

(昭和36年4月3日 日本化学会第14年会講演)

(昭和36年5月1日受理)

文 献

- 1) Piret, E. L., Ebel, R. A., Kiang, C. T. and Armstrong, W. P.: C. E. P. **47**, 405, 628 (1951)
- 2) Boucher, D. F., Brier, J. C. and Osburn, J. O.: T. A. I. C. E. **38**, 967 (1942)
- 3) 日本工業薬品協会: 月報 (1953~1959)
- 4) 加里塩懇和会: 月報 (1953~1959)
- 5) Ullmann, F.: Enzyklopädie der Technischen Chemie, III, 2 Aufl., 379 (1929)
- 6) 日本電気冶金栗山工場: クロム鉱石分析法, 1 (社報, 1960)
- 7) Scott, W. W.: Standard Methods of Chemical Analysis, I, 5th ed., 295, 475, 491 (1938)
- 8) Kolthoff, I. M. and Belcher, R.: Volumetric Analysis, III, 11, 76 (1957)
- 9) Mellor, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, XI, 244 (1935)