



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(第2報) : 固定層抽出に於ける粒径および流速の影響について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-29 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	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3182">http://hdl.handle.net/10258/3182</a>

# クロム 鉍石焼成物よりクロム酸 ソーダの抽出 (第2報)

固定層抽出に於ける粒径および流速の影響について

杉田治八郎・本田重司

## Extraction of Sodium Chromate from Chrome Ore Roast (II) Effects of Particle Size and Water Flow Rate in Fixed-Bed-Type Extraction

Jihachiro Sugita and Shigeji Honda

### Abstract

As a continuation of the previous report of the mechanism of solid-liquid extraction of chrome ore roast, attempts were made here to investigate the effects of particle size and water flow rate on the fixed-bed-type extraction of sodium chromate from chrome ore roast. The measured variables were particle and bed characteristics, water flow rate, exit concentration and water temperature. The results obtained were summarized as followed:

The extraction rate of particles around 16-32 mesh in size were higher than any others for the same flow rate of water, especially in the case of extraction at 40°C. For the 30 min.-extraction of solid particles of 16-32 and 32-60 mesh in size at 40° and 60°C, Reynolds number and  $j_M$  factor could be well correlated by the following empirical equation:

$$j_M = 0.02 (N_{Re})^{-1}$$

### 1. 緒 言

クロムの工業的用途は、耐火煉瓦、無機薬品および冶金用に大別され、何れの場合も  $[M^{II}O \cdot M_2^{III}O_3]$  なるスピネル型クロム鉍石を原料として居り、無機薬品および冶金用には  $Cr_2O_3$ : 40% 以上の高品位クロム鉍が要求される。我が国に於けるクロム鉍の生産量は僅少で、殆んど中国地方と北海道に限られて産出する。中国地方では低品位鉍が得られ、専ら耐火煉瓦用に向けられる。北海道に於いては、日高縦断山脈西側蛇紋岩系中に北部で砂鉍、南部で塊状鉍として産出し、何れも高品位ではあるが比較的高価格のため、日高国八田鉍山の月産数十トン程度が無機薬品用に利用されているに過ぎない。我が国で消費されるクロム鉍の大部分は、ソ連、フィリピン、東南アジア、南阿連邦等からの輸入に俟っているのが現状である<sup>1,2</sup>。

前報に述べた如く<sup>3</sup>、無機薬品用クロム塩については、一般にクロム酸ソーダおよび重クロム酸ソーダを経て種々の二次的化合物が製出されるが、前記一次品の製法には、クロム鉍石

の高温反応により可溶性クロム塩に変じたのち浸出する方法と、フェロクロムの電解によるものとの2法があり、我が国では特別の場合を除き浸出法が用いられ、C. C. D. 法による多段抽出が未だに多用されている。

従来、溶解または吸収に於ける充填層内物質移動について多数の理論式および実験式が提出されているが、多孔体内可溶性固体の層内拡散移動に関する研究は殆んど見られない。筆者らは、クロム鉱石焼成物の浸出法の改良並びに一般固液系抽出機構の解明のための一段階として、球状焼成物からなる固定充填層について低 Reynolds 数域での抽出試験を行ない、つぎに述べることを知り得た。

## 2. 実験方法

実験装置は第1図に示す如くで、第2槽からの溢流水で予熱された水道水を第1槽を経て第2槽へ送り、両槽で所定温度に調整後抽出管内を上昇流せしめて抽出を行なう。

抽出管底部には目の大きさ  $40\sim 50\ \mu$  の硝子多孔板を熔著し、この上に任意層高に試料を充填、上端を 200 mesh 銅網で抑えて層の膨脹を防いだ。抽出管内径は 4.75 cm, 溢流側管迄の高さは約 10 cm である。

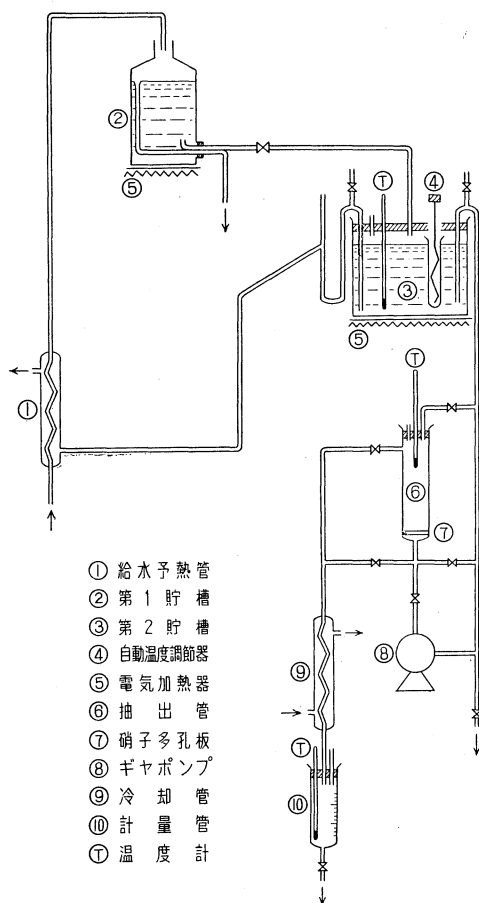
計量管では、抽出開始後 10 分迄 2 分毎、40 分迄 5 分毎、以下 90 分迄 10 分毎にサンプリングおよび流速測定を行なった。なお、30 分毎に受器を取り替え、積算抽出率の確認に利用した。

抽出液は、濃厚液に限り 5 cc, 他は 15 cc を取り、18 N- $H_2SO_4$  5 cc を加えて水で稀釈、0.1 N  $-(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot KMnO_4$  滴定を行ない、前報に述べた方法で抽出率を算出した。本実験に使用した試料の化学組成は第1表の如くである。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 粒径の影響

9~16, 16~32, 32~60, 60~100, 100~200 mesh の5種類の粒径について、平均空塔速度 55~57 cc/min, 抽出温度  $40^\circ$  および  $60^\circ C$  で球状焼成物 20 g の上昇流抽出試験を行ない、第2表-1,



- ① 給水予熱管
- ② 第1貯槽
- ③ 第2貯槽
- ④ 自動温度調節器
- ⑤ 電気加熱器
- ⑥ 抽出管
- ⑦ 硝子多孔板
- ⑧ ギャボンブ
- ⑨ 冷却管
- ⑩ 計量管
- ⓧ 温度計

第1図 実験装置

第1表 試料の化学組成

試料	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FeO (%)	CaO (%)	MgO (%)
焼成物	21.97	3.98	6.22	11.50	28.85	9.57
クロム原鉱	55.51	3.98	9.40	12.52	—	15.28

(註) 分析方法は日本電気冶金法による。

第2表-1 粒径別抽出液濃度の時間的变化

実験番号	粒径 (mesh)	重量 (g)	抽出温度 (°C)	流速 (cc/min)
B-8	9 ~ 16	20.2577	40	55.3
B-5	16 ~ 32	19.9616	"	52.6
B-14	60 ~ 100	20.2149	"	54.8
B-15	100 ~ 200	20.0776	"	54.7
B-10	9 ~ 16	20.1290	60	56.8
B-9	16 ~ 32	20.1675	"	55.0
B-74	60 ~ 100	20.1412	"	57.3
B-13	100 ~ 200	20.1925	"	54.9

第2表-2

抽出時間 (min)	20g 換算試料抽出液 15 cc 当りの 0.1 N-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ・FeSO <sub>4</sub> 消費量 (cc)							
	B-8	B-5	B-14	B-15	B-10	B-9	B-74	B-13
2	101.72	108.31	112.98	90.15	90.32	119.05	114.28	94.10
4	107.43	61.33	58.02	42.55	60.91	64.05	54.28	49.45
6	25.65	33.17	26.28	24.68	29.41	31.42	20.86	22.04
8	11.42	16.85	10.78	12.55	15.30	16.44	9.03	10.77
10	5.88	8.35	4.51	6.38	7.84	8.99	3.57	5.29
15	1.63	2.38	0.56	1.71	3.94	2.74	0.59	1.03
20	1.88	0.92	0.18	—	1.60	1.45	0.15	0.23
25	0.42	0.30	0.09	0.68	0.52	0.93	0.13	0.14
30	0.40	0.49	0.08	0.54	0.43	0.67	0.03	0.12
35	0.22	0.41	0.13	0.57	0.19	0.51	0.12	0.10
40	0.23	0.23	0.12	0.43	0.14	0.31	0.09	0.04
50	0.15	0.19	0.08	0.37	0.12	0.30	0.04	0.13
60	0.11	0.13	0.10	0.15	0.06	0.24	—	0.05
70	0.02	0.10	0.10	0.07	0.02	0.13	0.11	0.15
80	—	—	0.12	0.13	0.04	0.16	0.02	0.04
90	0.08	0.99	0.13	0.06	0.33	0.18	0.02	0.01

2の結果を得た。

これより、抽出初期に於ける液濃度並びに抽出速度が極めて大きく、抽出開始後40°Cで約30分迄、60°Cで約20分迄に著しい濃度変化が見られるが、以後略々様な微量抽出の継続することが知られる。なお、第2表中の抽出時間は、抽剤が抽出管底部へ流入を開始した時からの数値を以て示した。本表結果から抽出液濃度の時間的变化曲線を描き、積算抽出率の時間的变化を図計算から求め第3表の結果を得た。

第3表 抽出時間に対する積算抽出率変化

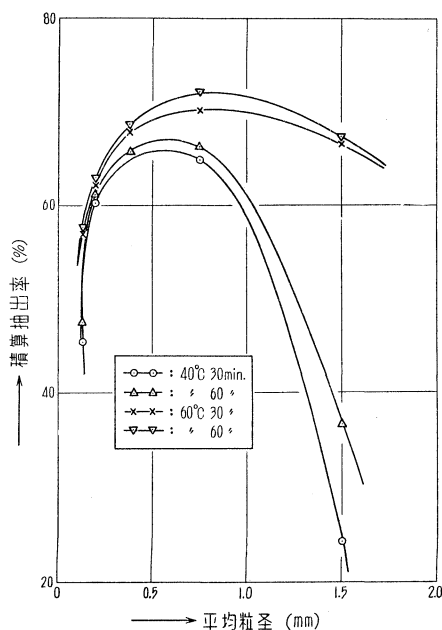
実験番号	粒径(mesh)	温度(°C)	抽出時間 (min) および積算抽出率 (%)							
			5	10	15	20	25	30	60	90
B-8	9 ~ 16	40	15.89	22.47	23.40	23.75	23.93	24.05	36.16	36.67
B-5	16 ~ 32	"	37.85	58.46	62.46	63.79	64.32	64.76	65.97	66.20
B-6	32 ~ 60	"	—	—	—	—	—	—	65.68	75.93
B-14	60 ~ 100	"	40.40	56.07	58.24	59.18	59.84	60.22	60.73	61.14
B-15	100 ~ 200	"	24.79	39.58	42.52	43.88	44.89	45.51	47.58	48.30
B-10	9 ~ 16	60	48.50	61.43	64.48	65.70	66.15	66.50	67.23	67.78
B-9	16 ~ 32	"	40.13	60.80	65.44	67.58	69.09	70.07	72.03	72.54
B-77	32 ~ 60	"	—	—	—	—	—	67.90	68.51	74.35
B-74	60 ~ 100	"	43.20	59.15	60.94	61.62	62.06	62.24	62.68	62.69
B-13	100 ~ 200	"	35.83	51.08	53.87	54.90	55.58	56.03	57.45	57.83

いま、抽出時間30分および60分に於ける粒径対積算抽出率の相関曲線を求めれば第2図の如くである。本抽出に関しては、つぎの拡散式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right) - u \frac{\partial C}{\partial Z}$$

が適用されるが、第2図結果から16~32 mesh附近で抽出率は最大となり、更に粒径の増大するに伴ない、上式右辺第4項で示される抽剤の層内流動による影響が多孔体内拡散によるものより次第に大きく現われて抽出率が減少し、また極めて小粒径となれば、層内拡散路の閉塞および有効表面積の減少等により本第4項が支配的になるものと考えられる。特に40°Cでその効果が顕著に見られる。

つぎに、多孔体内抽出可能物に対し抽出されず

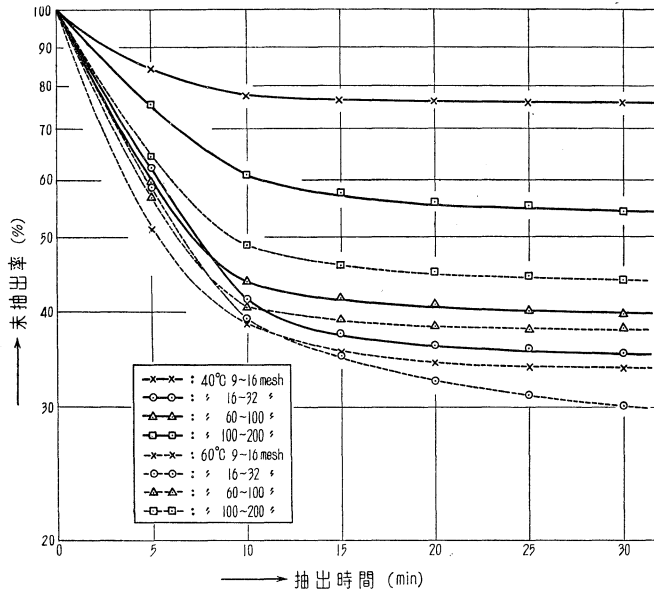


第2図 粒径による積算抽出率変化

に残留するものの百分率  $E$  の対数を取り、その時間的变化を求め第3図を得た。抽出の極めて初期を除き、各条件下略々平行する直線群が得られ、Brier<sup>4),5)</sup>, Armstrong<sup>6)</sup> 等の指摘する如く本抽出についても

$$E \propto \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \exp \left[ -\frac{D\theta}{L^2} \right]$$

なる一般式の略々適用し得ることが示唆される。



第3図 粒径別未抽出率の時間的变化

### 3.2 流速の影響

16~32, 32~60 mesh の2種類の粒径について、40° および 60°C で  $N_{Re} : 0.1 \sim 3$  の範囲に對し 3.1 と同様の方法で抽出試験を行ない第4表の結果を得た。この実験範囲では温度よりも寧ろ粒径の影響が大きく、16~32 mesh の抽出率が極めて良好である。両粒径について空塔速度 60~80 cc/min 迄は著るしく抽出率が上昇するが、これ以上の流速では余り変化しない。これは Withrow の云う如く<sup>7)</sup> 比較的低速部分で逆方向拡散の影響が現われるためと考えられる。

第4表結果から、抽出時間 30 分に於ける物質移動  $j_M$  因子と  $N_{Re}$  の相関々係を求めると第5表および第4図の如くである。空間率  $\epsilon$  については、粒子形状を完全球形と見做し、粒子群容積の測定結果から算出したもので、充填層単位容積当り表面積  $a$  についても同様である。ここで平均粒子密度は 3.2481 g/cm<sup>3</sup> である。拡散係数  $D$  については実測値が得られぬため、すでに述べた如くして粒径および温度別未抽出率  $E$  を求め、つぎの Newman<sup>8)</sup> の式に適用し

第4表 積算抽出率に対する流速の影響

実験 番号	粒 径 (mesh)	温 度 (°C)	流 速 (cc/min)	抽出時間 (min) および 積算抽出率 (%)		
				30	60	90
B-87	16 ~ 32	40	27.60	62.34	62.89	63.16
B-5	"	"	52.60	64.77	65.97	66.20
B-84	"	"	75.22	68.49	68.97	69.24
B-86	"	"	118.06	68.80	69.69	69.69
B-88	"	"	179.42	68.89	68.89	68.89
B-89	"	"	241.16	71.39	76.04	77.75
B-90	"	"	287.08	68.76	68.76	68.76
B-43	32 ~ 60	"	9.93	28.90	49.53	55.51
B-39	"	"	19.37	55.71	62.61	65.45
B-6	"	"	55.40	53.56	65.68	75.93
B-34	"	"	76.39	64.83	65.44	—
B-37	"	"	103.27	66.85	66.95	69.51
B-45	"	"	112.65	64.94	65.35	66.03
B-91	"	"	199.47	64.45	66.26	66.26
B-82	16 ~ 32	60	9.82	53.97	68.96	71.08
B-96	"	"	29.70	73.71	74.43	74.75
B-9	"	"	55.00	70.09	72.03	72.54
B-80	"	"	85.66	73.92	74.87	75.18
B-75	"	"	112.53	71.42	72.14	72.82
B-78	"	"	116.46	71.25	71.69	71.69
B-42	32 ~ 60	"	10.09	43.76	58.58	60.70
B-41	"	"	19.06	60.22	64.52	65.00
B-40	"	"	22.98	60.60	63.81	64.05
B-77	"	"	55.76	65.14	66.88	67.56
B-12	"	"	56.20	67.90	68.51	74.35
B-44	"	"	92.79	65.11	65.69	66.00
B-36	"	"	120.63	66.24	66.34	67.16

て  $D$  を算出した。

$$E = \frac{800}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[ \frac{-(2n-1)^2 \pi^2 D \theta}{D_P^2} \right]$$

なお、温度  $T$  [°K] に於ける抽剤粘度を  $\mu_w$ 、溶質分子容を  $V$  として Wilke の  $T/D\mu_w$  対  $V$  線図および Othmer の  $D=14.0 \times 10^{-5} / \mu_w^{0.6} V^{0.6}$  式を用いて拡散係数を求めると<sup>9),10)</sup>

Wilke : 26°C  $0.859 \times 10^{-7}$  (濃度 10.62%)

〃  $0.701 \times 10^{-7}$  (〃 14.81%)

Othmer: 20°C  $0.534 \times 10^{-7}$

40°C  $0.676 \times 10^{-7}$

これは、平均粒径  $\bar{D}_p$ : 0.0375 cm について第5表に求めた数値と甚だ近似して居り、Newman 式に基づく数値を用いても左程支障がないと思われる。

抽出物の飽和溶液濃度  $C_s$  は、溶液 100 cc について 40°C: 18.601 g, 60°C: 20.467 g である。

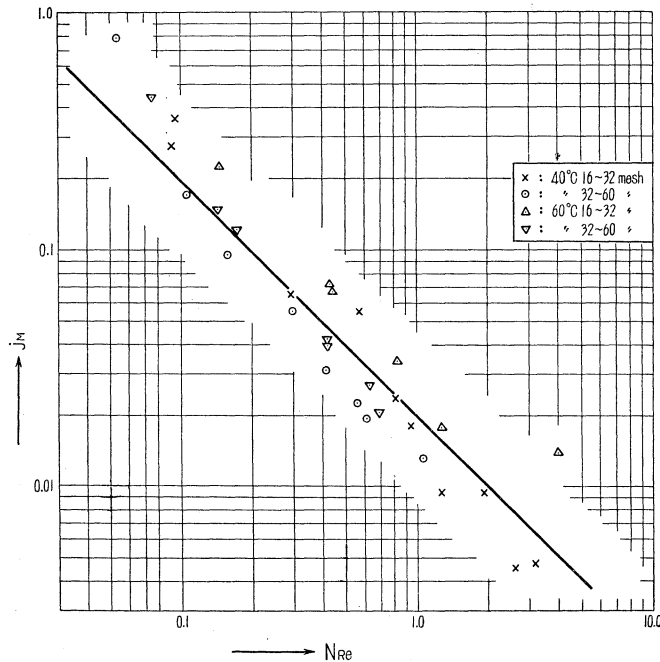
第4図から、30分抽出に於いて粒径および温度に無関係につきの実験式が得られた。

$$j_M = 0.02 (N_{Re})^{-1}$$

ここで

$$j_M = \frac{k_L}{\bar{u}} (N_{Sc})^{2/3}, \quad k_L = \frac{\bar{u}}{aZ} \ln \frac{C_s}{C_s - C}$$

これを Wilhelm<sup>11)</sup> その他による充填塔に於ける溶解、吸収に関する多数の data の相関と比較すれば、 $N_{Re}$  の指数は略々2倍で、係数値が甚だ小さく、固液抽出に於いては  $j_M$  の  $N_{Re}$  による変化の極めて大きいことが知られる。このことに関しては更に広範囲の  $N_{Re}$  域について検討を進めたいと考えている。



第4図 抽出時間30分に於ける  $N_{Re}$  対  $j_M$



第5表 抽出時間30分に於ける諸数値

Run No.	$D_P$ ( $\times 10^2$ )	$t$	$\bar{a}$ ( $\times 10^3$ )	$N_{R_e}$ ( $\times 10$ )	$D$ ( $\times 10^7$ )	$\epsilon$	$Z$	$\frac{\bar{a}}{aZ}$ ( $\times 10^5$ )	$\ln \frac{C_s}{C_s - C}$ ( $\times 10^2$ )	$k_L$ ( $\times 10^6$ )	$(N_{S_c})^{2/3}$ ( $\times 10^{-2}$ )	$j_M$ ( $\times 10$ )
B-76	7.50	40	8.12	0.92	1.987	0.5050	1.158	22.93	4.40	10.090	2.21	2.746
B-83	"	"	8.41	0.95	2.209	"	"	23.75	6.20	14.720	2.08	3.640
B-87	"	"	26.23	2.97	2.434	"	"	74.07	1.19	8.810	1.95	0.655
B-5	"	"	50.00	5.66	2.646	"	"	141.19	1.09	15.380	1.84	0.566
B-84	"	"	71.50	8.09	2.995	"	"	201.91	0.50	10.090	1.70	0.240
B-85	"	"	83.51	9.45	3.267	"	"	235.82	0.40	9.430	1.60	0.181
B-86	"	"	112.22	12.70	3.033	"	"	316.90	0.20	6.340	1.68	0.095
B-88	"	"	170.55	19.31	3.042	"	"	481.62	0.20	9.630	1.68	0.095
B-89	"	"	229.24	25.95	3.299	"	"	647.35	0.10	6.470	1.59	0.045
B-90	"	"	272.89	30.89	3.023	"	"	770.61	0.10	7.710	1.69	0.048
B-43	3.75	"	9.44	0.53	0.105	0.4919	1.422	13.67	3.42	4.662	15.80	7.803
B-39	"	"	18.41	1.04	0.479	"	"	26.66	2.02	5.386	5.76	1.685
B-33	"	"	27.67	1.56	0.807	"	"	40.07	1.62	6.492	4.06	0.953
B-6	"	"	52.66	2.98	0.441	"	"	76.26	0.63	4.804	6.08	0.555
B-34	"	"	72.61	4.11	0.663	"	"	105.15	0.46	4.837	4.64	0.309
B-37	"	"	98.16	5.56	0.708	"	"	142.16	0.34	4.833	4.58	0.227
B-45	"	"	107.08	6.06	0.666	"	"	155.07	0.29	4.497	4.62	0.194
B-91	"	"	189.61	10.73	0.653	"	"	274.59	0.19	5.217	4.71	0.130
B-82	7.50	60	9.33	1.46	1.797	0.5050	1.158	26.35	4.13	8.813	2.38	2.248
B-81	"	"	26.93	4.23	1.879	"	"	76.05	1.09	8.289	2.32	0.714
B-96	"	"	28.15	4.42	3.571	"	"	88.22	1.66	14.640	1.51	0.684
B-9	"	"	52.28	8.21	3.156	"	"	147.63	0.74	10.930	1.64	0.343
B-80	"	"	81.42	12.79	3.597	"	"	229.92	0.43	9.887	1.50	0.182
B-79	"	"	89.33	14.03	2.757	"	"	252.26	0.36	9.081	1.79	0.152
B-75	"	"	106.97	16.80	3.308	"	"	302.07	0.34	10.270	1.59	0.153
B-78	"	"	110.70	17.39	3.289	"	"	312.61	0.32	10.000	1.59	0.144
B-42	3.75	"	9.59	0.75	0.291	0.4919	1.422	13.89	3.82	5.305	8.02	4.436
B-41	"	"	18.12	1.42	0.564	"	"	26.24	1.97	5.170	5.17	1.475
B-40	"	"	20.93	1.72	0.571	"	"	31.63	1.66	5.250	5.11	1.228
B-77	"	"	52.80	4.16	0.669	"	"	76.76	0.63	4.836	4.58	0.418
B-12	"	"	53.22	4.20	0.733	"	"	77.36	0.65	5.029	4.34	0.408
B-35	"	"	79.48	6.25	0.617	"	"	115.10	0.38	4.374	4.86	0.267
B-44	"	"	87.87	6.93	0.669	"	"	127.73	0.32	4.087	4.58	0.212
B-36	"	"	114.67	9.01	0.693	"	"	166.07	0.27	4.484	4.50	0.176

## 4. 結 言

クロム鉱石焼成物からなる固定充填層のクロム酸ソーダ浸出について、粒径および流速の影響を検討しつぎのことを知り得た。

1. 同一流速では、16~32 mesh 附近の粒子について最大の抽出率が見られ、特に低温で粒径の影響が顕著である。恐らくは、多孔体内外に於ける拡散速度の大小によるものと考えられる。

2.  $N_{Re}$ : 0.1~3, 16~32 および 32~60 mesh, 40° および 60°C で、30分抽出についてつぎの実験式を得た。

$$j_M = 0.02(N_{Re})^{-1}$$

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の諸氏、ならびに実験を援助された井門学、神農文男、舘崇、千葉義之、林洋明、藤坂明の諸氏に厚く謝意を表わすとともに、本研究費の一部を北海道科学研究費補助金によったことを附記し深謝の意を表する。

(昭和36年10月2日 日本化学会北海道支部北見大会講演)

## 使用記号

$a$	: 充填層単位容積当り表面積	[cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]
$C$	: 抽出液濃度	[g/cc]
$C_s$	: 抽質飽和濃度	[g/cc]
$D$	: 拡散係数	[cm <sup>2</sup> /sec]
$\bar{D}_P$	: 平均粒径	[cm]
$E$	: 未抽出物百分率	[-]
$j_M$	: 物質移動 $j$ 因子	[-]
$k_L$	: 液境膜物質移動係数	[cm/sec]
$L$	: 拡散距離	[cm]
$n$	: 正整数	[-]
$N_{Re}$	: Reynolds 数, $\bar{D}_P \bar{u} \rho / \mu$	[-]
$N_{Sc}$	: Schmidt 数, $\mu / \rho D$	[-]
$r$	: 球半径	[cm]
$t$	: 抽出温度	[°C]
$\bar{u}$	: 平均空塔速度	[cm/sec]
$V$	: 抽質分子容	[cc/g-mol]
$Z$	: 層高	[cm]
$\epsilon$	: 空間率	[cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
$\theta$	: 抽出時間	[sec]
$\mu, \mu_w$	: 流体粘度	[g/cm·sec]
$\rho$	: 流体密度	[g/cm <sup>3</sup> ]

(昭和37年4月30日受理)

## 文 献

- 1) 番場猛夫: 鈴木醇教授還暦記念論文集, 441 (1956)

- 2) 国連統計部：世界統計年鑑, 158 (1956)  
通産大臣官房調査統計部：本邦鋳業の趨勢, 60, 216, 300, 622 (1958)
- 3) 杉田治八郎, 本田重司：室工大研報 **3**, 627 (1961)
- 4) King, C. O., Katz, D. O. and Brier, J. C.: Am. Inst. Chem. Engrs. **40**, 533 (1944)
- 5) Yang, H. H. and Brier, J. C.: A. I. Ch. E. Journal **4**, 453 (1958)
- 6) Piret, E. L., Ebel, R. A., Kiang, C. T. and Armstrong, W. P.: Chem. Eng. Progr. **47**, 405, 628 (1951)
- 7) Dryden, C. E., Strang, D. A. and Withrow, A. E.: Chem. Eng. Progr. **49**, 191 (1953)
- 8) Reddick, H. W. and Miller, F. H.: Advanced Mathematics for Engineers 3rd ed., 316 (1955)
- 9) 佐藤一雄：物性定数推算法 3版, 308, 315 (1961)
- 10) 日本化学会：化学便覧 481, 862 (1958)
- 11) McCune, L. K. and Wilhelm, R. H.: Ind. Eng. Chem. **41**, 1124 (1949)