



Title	三価のクロム電解製錬の基礎的研究
Author(s)	和田, 良澄; Wada, Ryocho; 岩崎, 健一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 17, 139-150
Issue Date	1957-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40615
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_139-150.pdf



三価のクロム電解製錬の基礎的研究

和田 良 澄

岩 崎 健 一

(昭和32年9月30日受理)

Fundamental Studies on Electrowinning of Chromium

Ryocho WADA

Kenich IWASAKI

Abstract

To utilize the low grade chromite ore which is produced in Hokkaido, refining of the trivalent chromium electrolyte has been studied.

At first, preliminary removal of iron from sulphate solution was studied. When mixed solution of chromic and ferrous sulphate is held at 2°C during 5hr., iron content is reduced to about 28 g/l. In this case, most effective concentration of the chromium in the mixed solution is 80~85 g/l Cr. Next, photoelectric spectrophotometric analysis was made. Absorption spectrums of green and violet salts have almost the same tendency. Both curves cross at 304 m μ , 407 m μ and 520 m μ and specific extinctions show large differences in the range of 420~480 m μ and 600~640 m μ .

From the results, mixed ratio of green salt to violet salt is quantitatively obtained by use of 625 m μ wave length, and without oxidation of chromium to the hexavalent state, trivalent chromium can quantitatively be analysed with co-existence of ferrous, ferric and ammonium sulphate.

The violet salt almost entirely changes to the green salt at about 50~60°C. The change from the green to the violet salt is measured by ageing treatment of the solution at 20°C during 20 days. This change is almost not affected by the concentration of the chromium. But P_H of the solution has large influence and this change becomes rapid and large, with increase of the P_H value. The velocity of this change becomes almost saturated in about 10 days.

Ferro-chrome is dissolved by sulphuric acid and after preliminary removal of the iron, ammonium sulphate is added to the solution. After ageing, chromium-ammonium-alum crystallize out. Recovery of the alum increases with increase of P_H of the solution, however, when the P_H of the solution becomes more than 2, iron content of the alum rapidly increases. The recovery of the alum which includes less than 1% iron, is about 40%.

§1. 緒 言

クロムは不銹鋼等の合金成分元素及び鍍金として広く使用されているが、最近高純度金属クロムの研究が進められた結果常温に於いても延性をもつ事が見出され^{1),2)}、その耐蝕性が優秀である事と相まつて将来耐熱合金の基礎金属として重要視されるに至つた。

北海道に於いては此のクロムの資源として、クロム鉄鉱の埋蔵量多く高品位のものは各方面に利用されているが、30%程度の低品位鉱の産出も可なり量の量に達しているにもかかわらず、殆んど活用されていない状態であるので此の低品位鉱の利用の一方法として電解製錬法に依る金属クロムの抽出の基礎的研究を目的として本研究を行つた。

クロム鉱から電解に依つてクロムを抽出する方法としては六価電解³⁾⁻⁵⁾と三価電解⁶⁾⁻⁷⁾とが可能であるが、前者はクロム鉄鉱をアルカリ熔融してクロム酸ソーダを作り、これより無水クロム酸を作つてこれを電解する方法であつて、これは主としてクロム鍍金に利用されているがこの場合クロムは六価であるので、理論所要電気量が大きい上に電流効率は10~15%程度で極めて悪く、工業的な金属クロムの抽出法としては不利である。然るに後者の場合には理論所要電気量がクロム酸電解の場合の半分である上に電流効率が60%程度⁸⁾でCr⁺⁶の場合より遙かに優れている。

三価の電解に用いる電解液の製造法としてはクロム鉄鉱をアルカリ熔融してクロムを六価に酸化し、これを還元して三価の電解液を作る方法とクロム鉄鉱を直接硫酸処理し、又は一度フェロクロムに還元後硫酸処理して電解液を作る方法とが考えられる。後者は前者に比して経済的にはるかに優れているが、後者の方法の最も大きな困難は同時に溶し出された鉄の除去の問題である。而して若しこの三価のクロム塩の脱鉄の問題がうまく解決すれば、低品位鉱よりクロム金属の工業的電解採取⁹⁾が可能になり得るわけである。故に本研究は三価の鉄、クロム硫酸溶液よりの脱鉄法としての結晶分離精製法を検討して工業的に有利に三価の純硫酸クロム塩を得る方法を求める事を目的として、高炭素フェロクロムを硫酸にて溶解し、クロムを硫酸クロムとして溶し出し、同時に溶し出される硫酸鉄の分離除去及び硫酸アンモニウムに依る、クロムアンモニウム明礬結晶の分離回収を試みたものである。

§2. フェロクロムの硫酸溶解

フェロクロムを硫酸溶解する際の硫酸濃度とクロムの溶出率、溶出時間、及び鉄の溶出等の関係を求めるために Table 1 示す高炭素フェロクロムを用いて硫酸溶解を行つた。

此の試料を鉄乳鉢にて粉碎し60 mesh 篩下を使用した。溶出しに際しては1000 cc フラスコ中に試料100.0 gr を入れ、種々の濃度の硫酸500 cc を加え sand bath 上にて5時間加熱溶解した。液量は蒸発分を補つて常に一定に保つた。溶解結果を Table 2, Fig. 1 及び Table 3, Fig. 2 に示した。

Table 1. Chemical composition of high carbon ferro-chrome.

Cr	Fe	C	Si	Mn	P
62.08%	22.71%	8.93%	0.96%	0.29%	0.03%

Table 2. Influence of concentration of sulphuric acid and leaching time upon the concentration of the chromium in the leaching solution.

Concentration of H ₂ SO ₄ (%)	Leaching time				
	1hr. (g/l)	2hr. (g/l)	3hr. (g/l)	4hr. (g/l)	5hr. (g/l)
20.4	6.2	17.4	26.1	28.6	32.3
35.6	25.3	42.3	45.8	52.1	63.4
43.0	43.4	67.0	86.8	91.9	101.8
49.5	63.4	100.5	108.1	113.0	114.1
56.0	88.1	106.7	115.4	116.5	117.5

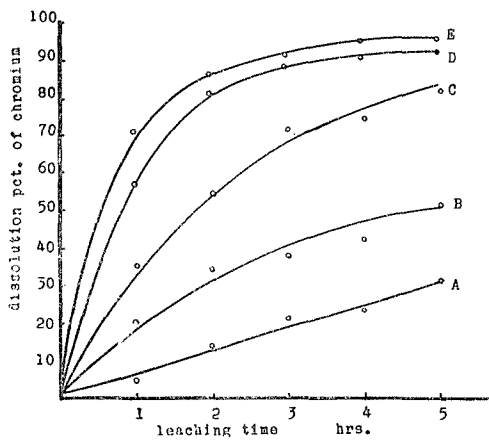


Fig. 1. The change of dissolution pct. of chromium vs. leaching time.
 A: 20.4% H₂SO₄, B: 35.6%, C: 43.0%,
 D: 49.5%, E: 56.0%.

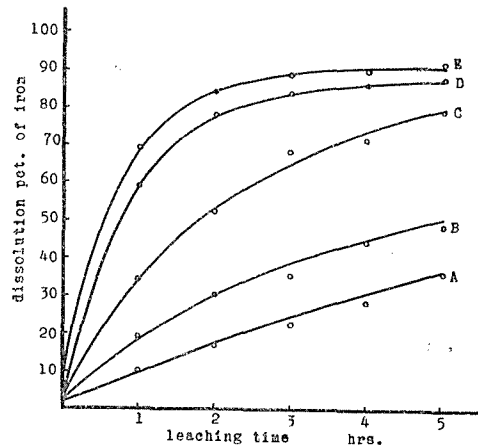


Fig. 2. The change of dissolution pct. of iron vs. leaching time.
 A: 20.4% H₂SO₄, B: 35.6%, C: 43.0%,
 D: 49.5%, E: 56.0%.

Table 3. Influence of concentration of sulphuric acid and leaching time upon the concentration of the iron in the leaching solution.

Concentration of H ₂ SO ₄ (%)	Leaching time				
	1hr. (g/l)	2hr. (g/l)	3hr. (g/l)	4hr. (g/l)	5hr. (g/l)
20.4	5.5	7.8	12.2	15.5	19.9
35.6	10.5	16.7	19.5	23.3	26.1
43.6	18.8	28.8	37.6	39.8	43.5
49.5	32.7	42.9	41.2	47.7	48.6
56.0	38.3	46.6	49.4	49.9	50.4

溶解に際してクロムは二価で溶けるが、直に三価に酸化される。鉄は冷却後も大部分二価としてとどまっている。液は濃緑色を呈し、クロムの濃度増加に伴ない粘性が極めて大となり、クロム約 100 g/l 以上の溶出液に於いては 60°C 以下で濾過が極めて困難であつた。上記の図及び表に示す如く -60 mesh のフェロクロムの硫酸溶解に於いては、クロムの溶解率 90% 以上にするには 50% H₂SO₄ 中にて 4 時間加熱する事が必要である。溶出曲線より見て硫酸濃度は 50% 以上にする事は不利である。此の濃度はフェロクロムの溶解に必要な硫酸量の 282% に相当する。理論量の硫酸 (20.4% H₂SO₄) の場合には溶解率は 23% 程度である。クロム及び鉄の溶け出しには何等の差が認められず、溶出曲線は全く同一の傾向を示している。

§ 3. 硫酸鉄, 硫酸クロム混合液より鉄の結晶分離

硫酸溶液からのクロムと鉄の分離法としては P_H を調節して鉄を水酸化物として分離する方法、アルコールによる硫酸クロムの結晶分離法⁶⁾、フェロシアン塩の使用による鉄の沈澱分離法⁶⁾、イオン交換剤の使用による方法⁷⁾等が考えられるが、本実験に於いては溶液の冷却に依る FeSO₄ · 7H₂O の結晶晶出法により溶解中の鉄の濃度を低下させる方法を試みた。

フェロクロム浸出液より Table 4 に示す如き各種の液を作つた。そして各液を 200 cc 宛採

Table 4. Concentration of iron and chromium in the solution.

No.	1	2	3	4	5	6	7
Concentration of Cr. (g/l)	60.3	70.5	80.1	85.5	99.2	110.1	112.2
Concentration of Fe. (g/l)	26.5	31.5	35.4	38.1	42.5	49.8	53.8

取し此れを 2°C に 5 時間冷却し溶液より FeSO₄ · 7H₂O の結晶を晶出させ濾過し、濾過後晶出結晶を少量の水にて洗い常温にて乾燥し分析にかけた。又濾液も分析を行いこれより溶液の組成変化、脱鉄率を求めた。結晶晶出後の濃度を Table 5 に示す。No. 6, No. 7 の液に於いては溶

Table 5. Concentration of chromium and iron in filtrate.

No.	1	2	3	4	5	6	7
Concentration of Cr. (g/l)	60.7	70.9	82.3	89.2	108.7	—	—
Concentration of Fe. (g/l)	26.5	28.8	28.4	29.3	32.5	—	—

液全体が結晶晶出して凝固状態になり分離が不可能であつた。クロム濃度と脱鉄率との関係を Fig. 3 に示す。

又分離した FeSO₄ · 7H₂O 中のクロム含有率を Fig. 4 に示す。この図に於いて No. 6, No. 7 の液については凝固物について分析した結果を記入した。以上の結果より硫酸第一鉄の結晶晶出による脱鉄の限度は 28.4 g/l である。そして溶液中のクロム濃度は鉄の濃度の低下につれて大となるが此れは FeSO₄ · 7H₂O の結晶晶出に伴ない結晶水がとられる為であると思われる。

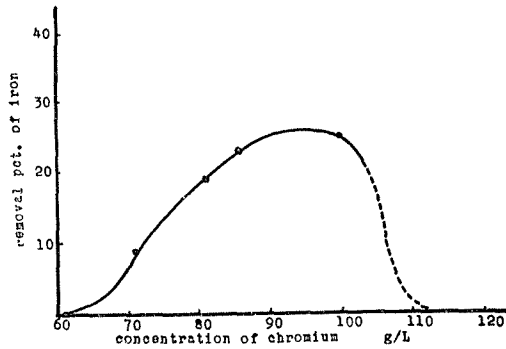


Fig. 3. Removal pct. of iron from the solution vs. concentration of chromium.

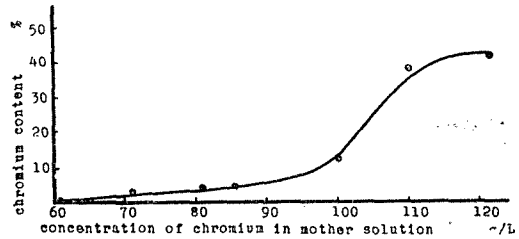


Fig. 4. Chromium contents in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystal.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の溶解度は 0°C で 31.46 g/l である事が知られている。この場合 28.49 g/l 迄脱鉄出来るのは SO_4^{2-} のために硫酸第一鉄の溶解度が減少したものと考えられる。脱鉄はクロム濃度の高い程、従つて鉄の濃度の高い溶液程有効に行なえるわけであるが、クロム濃度 100 g/l 以上の溶液では $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の結晶が green chromium の粘性の為に分離出来なくなり實際上脱鉄は不可能である。従つて最もクロムの損失が少なく有効に脱鉄が行なえるのはクロム濃度 $80 \sim 85 \text{ g/l}$ の溶液である。

§ 4. Violet salt と Green salt の分離定量

三価のクロム塩には Violet salt と Green salt の二つの type の塩が知られている。この Violet salt を含む水溶液は常温 (20°C 以下) に於いては紫色を呈し安定であるが、此の溶液を加熱すると溶液は緑色になり得られる塩が Green salt である。硫酸クロムの溶液ではこの変化は 50°C 以上になると急速に起り、 100°C に於いては数分間に起る。此の変化は吸熱的变化 (-23.15 cal/mol)⁹⁾ で加熱に伴ない $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)_2]$ の構造と考えられる Violet salt が Green salt 又は Modified sulphate と云われる分子構造のものに変化するものと考えられ $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SO}_4)_2]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_3]$ 、で示される 3 種の type の構造⁹⁾ を有していると考えられている。Violet salt の Green salt への変化は極めて温度変化に敏感で急速であるが Green salt の Violet salt への変化は常温に於いては Violet salt が安定なる形にもかかわらず極めて遅く、徐々に Violet salt に変化し、その存在比が平衡関係で定まり温度、濃度、 P_H 値が此の平衡関係の因子と考えられる。此の Green salt と Violet salt の間の変化はクロム回収率、溶出溶液の Ageing 等に重要な関係があるので溶液中の Violet salt と Green salt の分離定量法を日立製分光光度計を用いて研究した。

先ず Violet salt と Green salt の分子吸光曲線を $200 \sim 800 \text{ m}\mu$ の範囲で求めた。Violet salt の溶液としてはクロムアンモニウム明礬 $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ を 10°C の蒸留水に溶解して $\text{Cr}^{+++} 0.0109 \text{ mol}$ の溶液としこれを用いた。又 Green salt の溶液はこの液を 10 分間

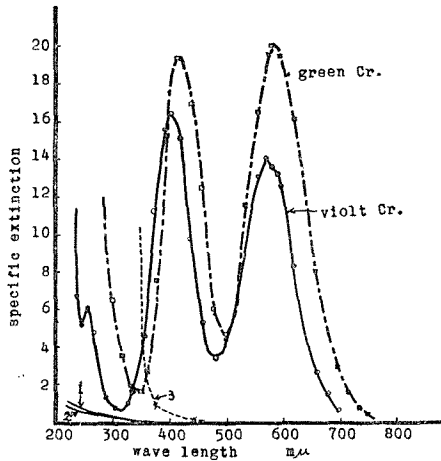


Fig. 5. Specific extinctions of green and violet salts of chromium, FeSO_4 , $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
 1. $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2. FeSO_4
 3. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

加熱沸騰させて作った。両塩の各波長に於ける分子吸光係数を Fig. 5 に示す。

この図に見る如く肉眼では非常に異なつた色に見えるにもかかわらず、測定波長全域に対して両者の吸光曲線の形状は大體同一の傾向を有し、Green saltの方がViolet saltよりも吸光量が大である事がわかる。更に波長 $340 \text{ m}\mu$, $407 \text{ m}\mu$, $520 \text{ m}\mu$ 附近で両吸光曲線は交りこれ等の波長に於いてViolet saltとGreen saltは同一の分子吸光係数を示す。又波長 $420 \sim 480 \text{ m}\mu$ 及び $600 \sim 640 \text{ m}\mu$ の間に於いては両者の分子吸光係数の差が大であり、且つ吸光曲線が概ね平行になつている。この結果にもとづきViolet saltとGreen saltの分離定量を行なうためには両者の分子吸光係数の差が大きい部分を利用する事が好ましい。故に上記の

$420 \sim 480 \text{ m}\mu$ 及び $620 \sim 640 \text{ m}\mu$ の波長範囲の利用が考えられるが前者は後に述べる如く Fe^{++} 又は Fe^{+++} の吸光の影響を受け易く、従つて $620 \sim 640 \text{ m}\mu$ の波長範囲についてViolet saltとGreen saltとの吸光がBeerの法則を満足するか否かをしらべた。Violet saltとGreen saltの混合液としてTable 6に示す如き各種の液を作つてこれについて各液の吸光値を $620 \text{ m}\mu$, $625 \text{ m}\mu$, $630 \text{ m}\mu$, $635 \text{ m}\mu$ 及び $640 \text{ m}\mu$ の各波長で測定した結果をTable 6に記入した。

Table 6. Extinctions of the solutions at various wave length.

No.	1	2	3	4	5	6	7	
$\frac{\text{Violet chromium}}{\text{Total chromium}} \times 100$	100%	90%	70%	60%	40%	10%	0%	
Wave length	$620 (\text{m}\mu)$	0.103	0.106	0.124	0.131	0.146	0.153	0.166
	625 ''	0.095	0.100	0.113	0.120	0.135	0.154	0.160
	630 ''	0.085	0.091	0.101	0.107	0.122	0.145	0.150
	635 ''	0.078	0.083	0.094	0.100	0.114	0.140	0.142
	640 ''	0.070	0.076	0.084	0.086	0.100	0.206	0.133

又 $620 \text{ m}\mu$, $625 \text{ m}\mu$, $630 \text{ m}\mu$ の波長を用いた場合の分子吸光係数とViolet salt-Green saltの混合比との関係をFig. 6に示す。

図に示される如く $625 \text{ m}\mu$ の波長を用いた場合、各溶液の分子吸光値とViolet salt-Green saltの混合比とは殆んど直線的関係が成立する。そしてこの関係より $625 \text{ m}\mu$ に於ける吸光値からViolet salt-Green saltの混合比を求めれば、その誤差は $\pm 5\%$ 以内であり、液の組成が

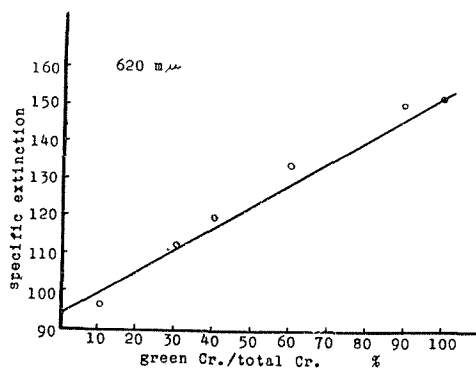


Fig. 6—(a)

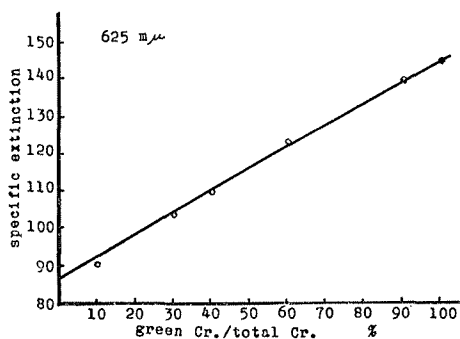


Fig. 6—(b)

Violet 側に大になるに従い誤差は大になる傾向を有している。

次にクロムを六価に酸化する事なく三価のままです速に定量する方法について研究を行った。Fig.5 に示す如く Violet salt と Green salt の分子吸光係数は波長 340 m μ , 407 m μ , 520 m μ 附近に於いて大体同一の値を有している。これを利用すればクロムを Violet salt, Green salt の混合三価溶液のまま、定量し得る可能性がある。所で 340 m μ , 407 m μ 附近に於いては共存

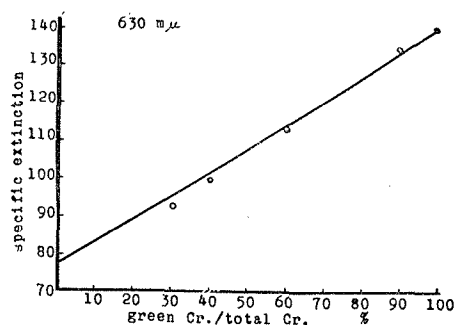


Fig. 6—(c)

Fig. 6 (a)-(c). Specific extinctions at various wave length.

する Fe²⁺ 及び Fe³⁺ の吸光の影響があるが 520 m μ 附近ではこの影響は考慮する必要がないのでこの附近の波長を使用した。試料は 0.109 mol Cr³⁺/l の Violet salt と Green salt の溶液を混合して種々の混合比の液を作った。この各液を波長 510 m μ , 515 m μ , 520 m μ , 525 m μ , 530 m μ で測定し Table 7 に示す如き吸光値を得た。この表に見られる如く特に 520 m μ に於いては Violet salt-Green salt の混合比にかかわらず良い一致が見られる。従つてこれにもとづき 520 m μ に於いて種々の濃度の硫酸クロム溶液の吸光値を求め分子吸光係数を決定した。この結果

Table 7. Extinctions of the solutions at various wave length.

No.	1	2	3	4	5	6	
$\frac{\text{Violet chromium}}{\text{Total chromium}} \times 100$	100%	80%	66%	50%	20%	0%	
Wave length	510 (m μ)	0.065	0.057	0.058	0.062	0.059	0.061
	515 "	0.070	0.065	0.066	0.068	0.066	0.068
	520 "	0.078	0.074	0.075	0.077	0.076	0.078
	525 "	0.087	0.086	0.085	0.087	0.086	0.080
	530 "	0.098	0.099	0.095	0.100	0.099	0.103

Table 8. Specific extinction of the trivalent chromium.

Concentration of chromium mol	Extinction ϵ	Specific extinction E/mol
0.001445	0.096	66.4
0.002206	0.149	67.7
0.008023	0.052	64.8
0.008604	0.060	69.7
0.009808	0.068	69.3
	mean	67.8

を Table 8 に示す。

所で実際の溶出液中には $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ の他に FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が共存する。又クロムをクロムアンモニウム明礬として回収する際に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加するし、電解液中にも硫酸を含んでいるのでこれらの塩類の吸光に及ぼす影響をしらべた。即ち種々の濃度の第一鉄、第二鉄、硫酸を単独に或いは混合して加えて 240~700 $\text{m}\mu$ の範囲にわたつて吸光値を測定した結果 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は吸光曲線に何等の影響も示さない事を知つた。そして FeSO_4 の分子吸光曲線は 400 $\text{m}\mu$ 以上の濃度に対しては吸光を示さず $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の分子吸光曲線は 380 $\text{m}\mu$ 以下に於いて極めて大きい吸光値を示すが 500 $\text{m}\mu$ 以上の波長に対しては殆んど吸光を示さない。故に 520 $\text{m}\mu$ を用いるクロム分析には影響を及ぼさない。特に溶液中の鉄の大部分は前述の如く Fe^{2+} の形で含まれているのでクロムの分析にはこれらの塩の共存は考慮する必要のない事を確めた。尚 FeSO_4 及び $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の分子吸光曲線は Fig. 5 に示した。

§ 5. 硫酸クロムの Violet salt-Green salt の変化

① 温度による変化

Violet salt は加熱により急速に Green salt に変化する事が知られているが各温度でどの程度変化するかを定量的に求めたものはないのでこれを前節に示した分析法により定量的に求めるためこの実験を行つた。クロムアンモニウム明礬を 10°C の蒸溜水に溶解し 0.413 g/l Cr の溶液を作り、この溶液を蒸発を防ぎつつ種々の温度に 30 分間宛保ち直に 10°C に冷却し 625 $\text{m}\mu$ にて吸光値を測定し分子吸光係数を求めた。この結果を Fig. 7 に示す。この図に見られる如くこの変化は 50~65°C の間で殆んど完了する。そして各温度に対して Violet \rightleftharpoons Green salt の平衡関係が存在する様に思われる。

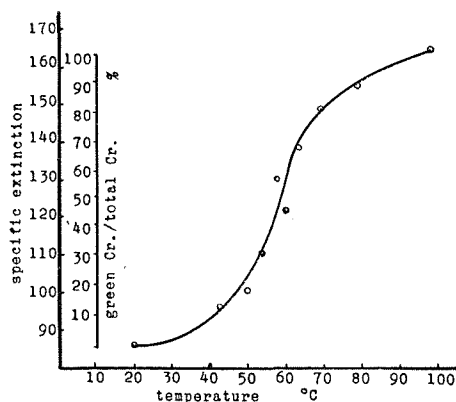


Fig. 7. Change from violet salt to green salt by the change of heating temperature.

② クロム濃度の影響

次いで Green salt→Violet salt の変化に対するクロム濃度の影響について実験を行つた。実験に使用した溶液はフェロクロムの硫酸溶出液から Table 9 に示す如き各種の液を作りこれ

Table 9. Concentration of chromium and iron in the solutions.

No.	1	2	3	4
Concentration of Cr. (g/l)	52.1	40.8	24.3	12.7
Concentration of Fe. (g/l)	27.3	21.5	13.1	9.2

を加熱して全く Green salt に変化させて後冷却し冷却後液の P_H を $Ba(OH)_2$ 飽和溶液及び H_2SO_4 を用いて 0.8 に調整して使用した。各液を $20^\circ C$ にて 20 日間 Ageing させ、その変化を光電比色計を用いて波長 $625 m\mu$ で吸光値を測定しこれより Green salt→Violet salt の変化を求めた。この結果を Fig. 8 に示す。これよりクロム濃度が変化しても Green salt→Violet salt の変化に対しては余り大きな影響を及ぼさない事がわかる。即ちクロム濃度 25% の変化に対して Green salt-Violet salt の存在比について約 4% の変化しかあたえない事が示された。

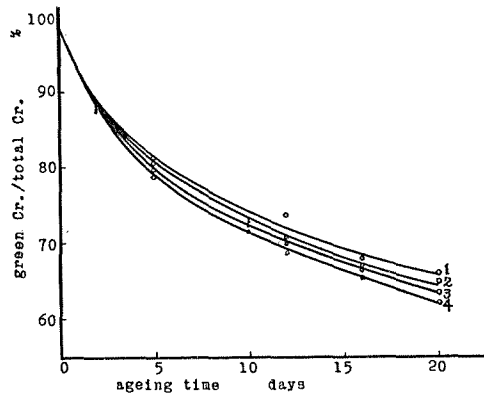


Fig. 8. Influence of concentration of chromium upon the change from green salt to violet salt by ageing.

③ P_H 値の影響

42.1 g/l Cr, 13.7 g/l Fe の硫酸溶液を $100^\circ C$ に加熱して硫酸クロムを Green salt に変え冷却後 $H_2SO_4(1:1)$ 及び $Ba(OH)_2$ 飽和溶液にて P_H を 0.7, 1, 1.5, 2, 3.9, にした。生成した $BaSO_4$ の沈澱を充分沈ませた後上澄みをピペットにて取り出し Green salt-Violet salt の存在量を測定した。Agein は前の実験と同じく $20^\circ C$ で 20 日間行つた。この結果を Fig. 9 に示す。この図に見られる如く液の P_H が大になる程 Ageing の効果が大である。 P_H が 2 以上では特に変化が急激に起る。 Green salt から Violet salt への変化ははじめの 10 日間は激しく起るがその後はあまり変化せず曲線は飽和に近づいた事を示し

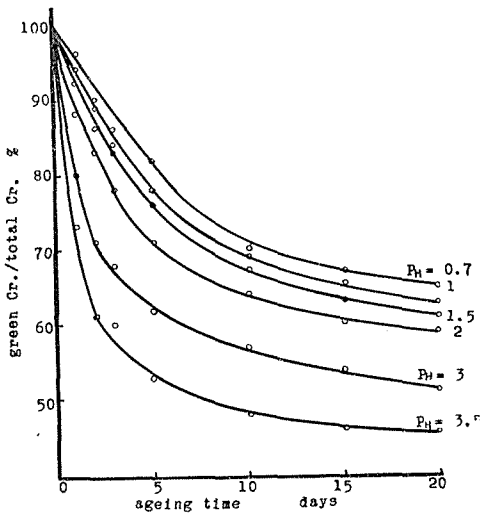


Fig. 9. Influence of P_H of solution upon the change from green salt to violet salt.

ている。そしてこの P_H の範囲の液では 20°C に於いてこの変化率は $35\sim 50\%$ 程度である。

§ 6. 硫酸に依るクロムアンモニウム明礬の晶出

フェロクロムを硫酸処理して得られた硫酸クロム、硫酸鉄混合溶液よりクロムをクロムアンモニウム明礬 $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ として回収する為めの条件を求めるために本実験を行つた。即ちフェロクロムを硫酸に溶かして後、硫酸第一鉄の結晶を晶出させ 78.5 g/l Cr , 33.7 g/l Fe の溶液を得てこれにクロムアンモニウム明礬として晶出に必要な $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 量の 50% 過剰の硫酸を加え 80°C に 5 分間加熱した。この時の溶液中のクロムの 96.5% が Green chromium として存在する事をたしかめた。冷却後

この液を稀釈し 61.4 g/l Cr , 26.3 g/l Fe の溶液とした。この液を分取してそれぞれ $\text{NH}_4\text{OH}(40\%)$ 又は $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$ とによつて液の P_H を 0.7 , 1 , 1.5 , 2 , 2.5 の液としこれを 20°C に 10 日間保つてクロムアンモニウム明礬を晶出させた。その後液を濾過し得られた明礬及び濾液を分析した。クロムアンモニウム明礬としてのクロムの回収率と母液の P_H との関係を Fig. 10 に示す。回収した明礬を空気中にて乾燥し分析した結果

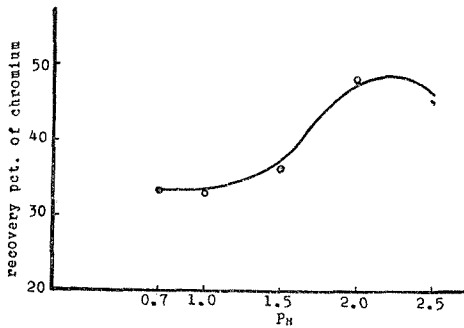


Fig. 10. Recovery pct. of chromium vs. P_H of solution.

Table 10. Concentration of chromium and iron in the alums.

P_H of mother solution	0.7	1	1.5	2	2.5
Cr. (%)	9.8	11.2	8.9	10.9	11.3
Fe. (%)	0.7	0.8	0.96	0.95	3.8

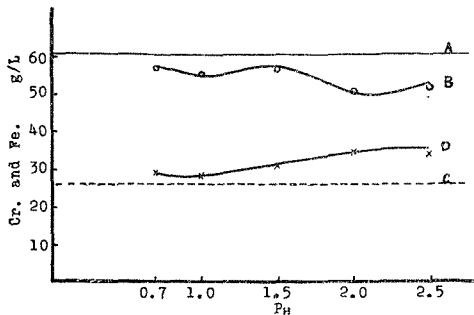


Fig. 11. Concentration of chromium and iron in filtrate.

- A : Concentration of Cr. before ageing.
- B : " after ageing.
- C : Concentration of Fe. before ageing.
- D : " after ageing.

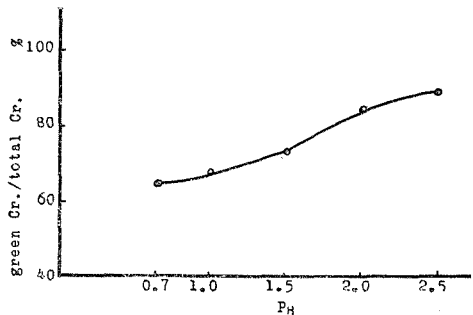


Fig. 12. Pct. of green salt against total chromium in filtrate.

を Table 10 に示す。又濾液の分析結果を Fig. 11 に示す。この濾液中の Green salt の百分率を Fig. 12 に示す。

クロムアンモニウム明礬のクロム含有量はその分子式からは 10.4% であるが、Table 10 に示す如く分析値は 9~11% であつてこの分子式から幾分はばをもつた値になつている。この明礬の回収率は Fig. 9 の結果からも予想される様に P_H が高くなると共に増大している。しかし明礬中の鉄の含有量は Fig. 13 に示す如く P_H 2 以上では急に増大する傾向があるので P_H をあまり高めるわけには行かない。 P_H が高くなつて鉄の含有量が增大するのは鉄の水酸化物の吸着する為めと考えられる。濾液中の鉄の濃度は Fig. 11 に見る如く幾分増加し、クロムの濃度は幾分減少している。しかしあまり大きく低下していない。これは明礬の晶出によりクロム濃度は低下するが一方結晶水がとられる為め、液の濃度が増大する為め、この両方の作用が打消し合つてこの様な結果になつたものと思われる。濾液中の Green salt の百分率は Fig. 12 に示す如く相当高くこれは更に Ageing を繰返せば明礬として折出する Violet salt へ変化するものと考えられる。得られた明礬中の鉄の含有量は、このままでは電解液として使用するには適当でなく再結晶して更に純粋にする必要がある⁵⁾が、この再結晶はすでにクロムが Violet の形になつているので容易に行い得る筈である。

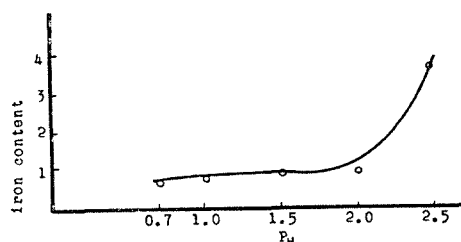


Fig. 13. Iron content in the alums.

§7. 結 言

本道には低品位クロム鉄鉱が多量存在するがこれ等は殆んど活用されていない。一方金属クロムは耐熱合金の基礎金属として次第にその重要性を認められて来つた。ここに於いて未利用資源の利用の見地から、この低品位鉱から有利に金属クロムを製造する一つの方法として、三価のクロム電解によるクロムの電解採取を考えた。三価のクロム電解製錬は硫酸塩電解により工業的規模で遂行し得る事が知られて居り、結局ここで問題となるのは低品位鉱から電解液たる硫酸クロム塩の製造行程である。この際にクロムを一度六価の形にすれば容易に純粋なクロム塩が得られるが、この方法は経済的に見て成立たない。従つて三価のクロム溶液のまま不純物特に鉄を除去する事が必要であつて、これを研究する事を目的として本研究を行つた。硫酸クロム、硫酸鉄溶液より硫酸第一鉄として鉄を結晶晶出させて除去する方法について実験を行い、混合溶液を 2°C に 5 時間処理する事により約 28 g/l Fe 脱鉄し得る事を確めた。この時のクロムの濃度としては 80~85 g/l の溶液が適当であつた。

分光光電光度計を用いてクロムの Green salt と Violet salt の分離定量を試みた。両塩の吸光曲線は 304 m μ , 407 m μ , 520 m μ 附近で交り、420~480 m μ 及び 600~640 m μ の間で両者の差が大きい。この結果にもとづき 625 m μ の波長を用いて Green salt-Violet salt の混合比を

定量的に求め得る事を見出し、又 520 m μ の波長を用いて第一鉄、第二鉄、硫酸の共存の下でクロムを六価に酸化することなくクロムを分光定量する事が出来る事を見出した。Violet salt と Green salt の間の変化を上記の定量法により求めた結果、硫酸クロムに於いては Violet salt は 50~60°C の間で殆んど Green salt に変化する事がわかつた。次に Green salt から Violet salt への変化を溶液 20°C に 20 日 Ageing して実験した結果、この変化は溶液中のクロム濃度に依存するがこの影響はあまり大きくない。しかし溶液の P_H には大いに影響し、 P_H が大になるとこの変化は早く又値は大きくなる。変化の速度は大體 10 日間で飽和する様な傾向を示す。以上の結果にもとづいてフェロクロムを硫酸に溶解して得られた溶液を一次脱鉄し、この中に硫酸を理論量の 1.5 倍添加して、クロムの電解液の原料たるクロムアンモニウム明礬の結晶を晶出させた。その結果明礬の回収率は P_H が高くなる程増大するが P_H 2 以上になると結晶に混入する鉄の含有量が急に増大する。鉄の含有量を 1% 以下に止める時、クロムアンモニウム明礬は約 40% の回収率が得られる。

終りに臨み本研究に対し終始御指導を賜つた幸田成康教授に心からなる感謝を捧げるものである。尚本研究費の一部は北海道庁よりの北海道科学研究助成金によつて賄われた事を記して謝意を表す。

文 献

- 1) H. L. Wain, F. Henderson and T. M. Johnstone: Journal of the Institute of metals 83, 133, 1954/55 及びここに挙げられている報文.
- 2) H. B. Goodwin, R. A. Gilbert, C. M. Schwartz and C. T. Greenidge: Journal Electrochemical Soc. 100, 152 (1953). 及びここに挙げられている報文.
- 3) R. R. Lloyd, W. T. Rawles and R. G. Feeney: Trans. electrochem. Soc. 89, 443 (1946).
- 4) R. R. Lloyd, J. R. Rosenbaum, V. E. Homme and L. P. Davis: Trans. electrochem. Soc. 94/3, 122 (1948).
- 5) R. R. Lloyd, J. R. Rosenbaum, V. E. Homme, L. P. Davis and C. C. Merrill: Trans. electrochem. Soc. 97, 150 (1950).
- 6) 和田・岩崎: 未発表.
- 7) 和田・長崎: 未発表.
- 8) A. H. Sully: Chromium (1954).
- 9) J. W. Mellor: A Comprehensive treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. XI, p. 439.