(日本化学会誌, 1977, (3), p. 433~434)

クロム鉄鉱よりクロム酸イオンの水熱抽出および クロム鉄鉱さいの水熱無害化

(1976年10月12日受理)

山崎 伸道*・松岡 清**

1 緒 言

現在、クロム鉄鉱からクロム酸塩への冶金方法として、炭酸ナトリウム、石灰などとロータリーキルンで酸化燃焼する乾式方法が採用されているが、工場内における安全管理のための6価クロムの微粉処理（空気中への飛散防止）、排出される鉄鉱さい中に残存する6価クロムによる環境汚染を防止するための鉄鉱さいの無害化処理など難点が残されている。

アルカリあるいはアルカリ土類金属元素は、水熱条件下で容易に溶出され、湿式冶金としても十分適用され得る^{1)~7)}。またタンダステン、ウランなどの高い原子価をとる元素についても、比較的容易に水熱抽出される⁸⁾。

クロムは、タンダステンやウランと同様にクロム酸イオンとして比較的安定な高原子価状態をとるので、湿式酸化(水熱酸化)によって容易に抽出されることが予想される。したがって、高压酸素ガスを導入することのできる小型オートクレーブを使用してクロム鉄鉱からの6価クロムへの水熱酸化抽出の可能性を検討した。また水の臨界状態付近では、通常還元雰囲気であり、6価の残存するクロム鉄鉱さいを還元雰囲気下の水熱条件を利用して、比較的毒性の少ない3価のクロムとすることを試みた。

2 実験方法

実験に使用したクロム鉄鉱およびクロム鉄鉱さい⁹⁾の成分分析値を表1に示す。

試料は、クロム鉄鉱を乳パチで粉碎し100メッシュ以下にふるいわけたものを使用した。乾燥試料1gを5N NaOHあるいは1N HNO₃ 5mlとともにガス導入方式の小型オートクレーブ¹⁰⁾内に注入し、酸素ガスを100kg/cm²で直接導入し、密封後回転式電気炉中で所定時間加熱した。かきまぜは、電気炉回転にともない内容物とともに入れられたインコネル製ボールの上下動によって行なわれるため、再現性のある値が得られる。加熱かき

まぜ後は、オートクレーブを送風機によって冷却し、内容物を水で洗出し、濾過した。この洗出濾液中に含まれる6価クロム分を、原クロム鉄鉱に含まれる全クロム分に対する抽出率として算出した。濾液中の6価クロムの分析は、JIS K-0101によった。なお残留物中のクロム量については、過酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合融剤を使用し、赤熱融解後、温湯による温浸処理で水溶性成分としたのち、JIS K-0101にしたがって定量を行なった。

3 結果および考察

酸あるいはアルカリ水熱条件下で、酸素ガスを使用し、クロム成分を酸化した場合の水溶液中に溶出した6価クロムの割合変化

Table 1 Chemical constitution of chromite and its slag

Chromite		Chromite slag	
Component	Content (%)	Component	Content (%)
Cr ₂ O ₃	50.1	Total Cr	3.7
SiO ₂	4.2	Cr(VI)	0.8
FeO	13.5	CaO	36.9
Al ₂ O ₃	12.7	Fe ₂ O ₃	14.6
MgO	11.6	Al ₂ O ₃	8.84

Fig. 1 The extraction ratio of Cr(VI) from chromite under hydrothermal conditions

Solvent : 5 ml, Sample : 1g,
Inner volume of micro-autoclave : 12 ml,
O₂ gas pressure : 100 kg/cm²
○ : 5N NaOH, 50 min, ● : 5N NaOH, 5 min,
◐ : 1N HNO₃, 5 min

- * 高知大学文理学部付属水熱化学実験所, 780 高知市朝倉
 ** 高知大学文理学部化学教室, 780 高知市朝倉
 1) 山崎重明, 高知大学研究報告, 第1号, 18(1951).
 2) 山崎重明, 工化, 54, 704(1951).
 3) 山崎重明, 高知大学研究報告, 第2号, 41(1952).
 4) 山崎重明, 同上, 47(1952).
 5) 山崎重明, 高知大学学術研究報告, Vol.1, No.5(1952).
 6) 山崎重明, 同上, Vol.1, No.26(1952).
 7) 山崎重明, 同上, Vol.2, No.1(1953).
 8) 山崎重明, 私信, 未発表.
 9) 日本電工株式会社徳島工場より入手.
 10) 山崎伸道, 水熱化学実験所報告, Vol.1, No.3, 15(1974).

Fig. 2 The extraction ratio of Cr(VI) from chromite slag under hydrothermal conditions

Water: 5 ml, Sample: 1g,

Inner volume of micro-autoclave: 12 ml

Without oxygen gas

○: 5 minutes, ●: 80 minutes

を図1に示す。アルカリ水熱条件下では、酸水熱条件下にくらべ抽出率は高く、より酸化されやすいことが推察される。またアル

カリ条件下の抽出率は 200°C から増大しはじめ、350°C で 70% となり、より高温ではさらに増大することが期待される。反応時間にともなう抽出率の変化から、低温・長時間の反応よりも、高温・短時間の反応を選択すべきであると考え、今後は 400~500°C における抽出条件を検討したい。

乾式法により副生した鉍さいを試料とし、酸素ガスを用いず、純水のみで水熱処理を行なった場合、洗出液と母液中に溶出した 6 価クロム量の変化を図2に示す。溶出 6 価クロム (残存 6 価クロム) は、温度増加にともない直線的に減少し、80 分間 350°C で水熱処理した場合、6 価クロム残存率は 0% となった。

以上の結果から、クロム鉄鉍の湿式酸化ならびに鉍さいの湿式還元 of the two combined by the new chromium refining method can be established, and the environmental pollution problem in the current dry method can be prevented. In other words, the use of alkaline water leaching and piping system, and the use of water alone for water leaching and piping system combined, the shortening of reaction time, the continuous treatment can be carried out by the completely non-polluting system. High temperature wet oxidation can be carried out by the continuous treatment piping system. In this case, the wet oxidation system of Zimmermann¹¹⁾ can be applied directly to practical use with high possibility.

11) F. J. Zimmermann, *Chem. Eng.*, 25, 117 (1958).

Hydrothermal Extraction of Cr(VI) Ion from Chromite and Hydrothermal Innocentization of Chromite Slag

Nakamichi YAMASAKI and Kiyoshi MATSUOKA

The Research Laboratory of Hydrothermal Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Kochi University, Kochi-shi 780 Japan

The hydrothermal oxidizing of chromite was suggested as the possible new wet metallurgical method of chromium.

One gram of chromite sample and 5 ml of solvent was added into the micro-autoclave (12 ml of inner volume) with ball for stirring and induced 100 kg/cm² of O₂ gas and then was heated in a revolving furnace at temperatures between 150 to 350°C.

Cr(VI) ion in the eluted yellow solution was determined by colorimetric analysis. The extraction ratio of Cr(VI) ion from chromite was 70% under conditions of 350°C, 50 minutes. But at above this temperature, higher extraction ratio of Cr(VI) ion from chromite is expected.

Besides, the chromite slag containing Cr(VI) ion of few percents was reduced perfectly under hydrothermal condition, at 350°C, for 80 minutes. And then, it was expected that the hydrothermal process is applicable as the harmless wet metallurgy of chromite.