

クロム酸ナトリウムの製法に関する研究

Manufacturing Processes of Sodium Chromate

柏瀬 弘之

Hiroyuki KASHIWASE

1 はじめに

元素としてのクロム(Cr)は1789年にフランスの化学者ヴォークランによって紅鉛鉍という鉍物中から発見されたが、この新元素は各種の有色化合物を形成することからギリシャ語のChroma(色)に因んでクロム(Chromium)と命名された¹⁾。紅鉛鉍は $PbCrO_4$ を主成分とする鮮紅色の鉍物であり、その粉碎物は古くから高価な絵の具用顔料として用いられていた。クロム元素発見後間もなく、クロムは各地に産するクロム鉄鉍(Chromite)中に存在することが明らかとなり、クロム化合物の製造が試みられるようになったが、当初の目的物はもっぱら高価なクロム酸鉛顔料であった。

1820年頃からは、羊毛繊維の染色の際の媒染剤として重クロム酸カリウムが使われるようになり、また1880年頃からはクロム塩による皮なめしが企業化されるようになった。やがて、染料工業やサッカリン製造などに大量の重クロム酸塩が酸化剤として使用されるようになり、ク

ロムめっきに無水クロム酸が使われるようになった。

日本化学工業株式会社(以下当社)の創業者棚橋寅五郎は、1908年頃から重クロム酸カリウムの製造研究に着手し、他社に先駆けて国産化に成功したが、クロム塩類の事業はこれらの重要な用途の出現を契機として拡大し、やがて主力製品へと発展した。

以下に、私が従事したクロム酸ナトリウムの製法に関する基礎研究の概要を記す。元来地味な活動である基礎研究が持つ製造技術の一環としての意義と役割をご理解頂ければ幸いである。

2 クロム塩類の製造系統

今日では、工業製品としての主なクロム化合物は重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム、無水クロム酸、酸化クロム、塩基性硫酸クロムなどであり、いずれもクロム酸ナトリウムを経由して造られている(図1)。

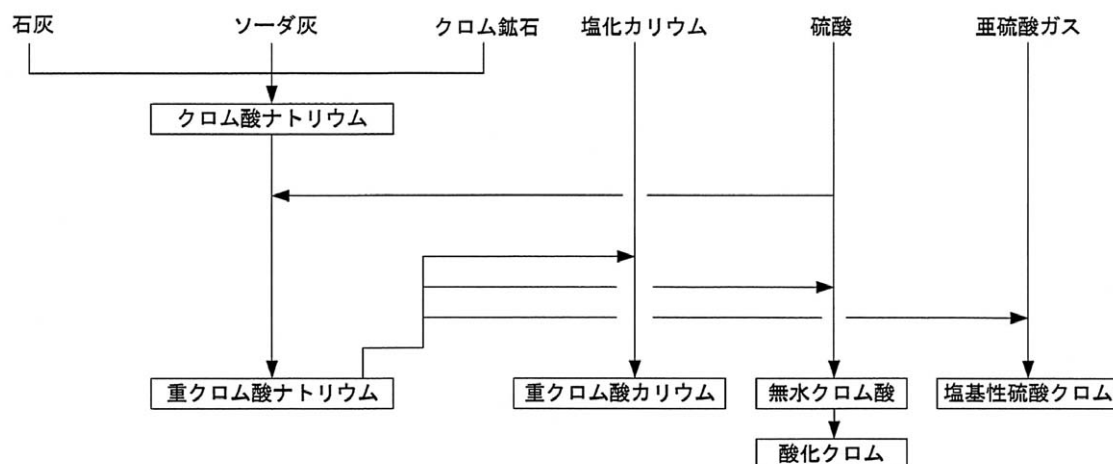


図1 クロム塩類製造系統図

3 クロム酸ナトリウムの製法と課題

3.1 製法

クロム酸ナトリウムの一般的な製法²⁾を図2に示す。

すなわち、クロム鉱石(クロム鉄鉱)を粉碎したのち、これに適量のソーダ灰、石灰、および希釈剤を混合する。これらの混合物は酸化性雰囲気でのキルン中で1000-1200の温度でばい焼する。キルンからのばい焼物は水で浸出し、残滓を分離してクロム酸ナトリウムの溶液として回

収する。

このような製造工程において、ソーダ灰の一部は水酸化ナトリウムで置き換えることもできる。石灰は鉱石中の Al_2O_3 や SiO_2 成分がソーダ灰と反応して水溶性のアルミン酸塩や珪酸塩となって浸出液中へ移行するのを防ぐための添加剤である。また希釈剤は、ばい焼に際して融体が生成して炉の作業が困難になるのを防ぐために添加する不活性物質であり、通常浸出残滓の一部を乾燥粉碎したものが使われる。

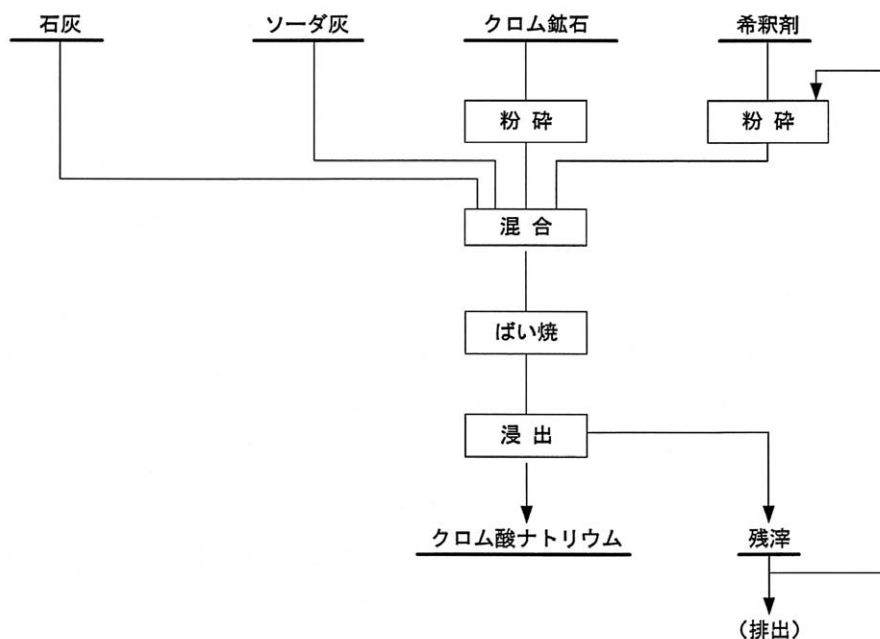


図2 クロム酸ナトリウムの製造工程

3.2 課題

クロム酸ナトリウムを製造する上での重要な課題としては、次のものが指摘される。

(1) クロム鉱石の評価と選定

クロム鉱石の化学組成は産地によって著しく相違するため、その鉱石の産地や種類によって、ばい焼工程での反応性やクロム収率が大幅に相違することになる。このため、使用する鉱石を選定する際は、 Cr_2O_3 成分の含有率のみでなく、他の各成分の含有率やばい焼工程でのそれらの影響をも考慮して評価し、総合的に有利なクロム鉱石を選定する必要がある。

(2) 最適ばい焼条件の設定

ばい焼工程では、なるべく高いクロム収率を効率よく達成することが重要である。このため、従来は、使用するクロム鉱石の産地や種類毎に、先ず各原料の最適配合

比や最適温度・時間などを見出すための予備的なばい焼実験が試行錯誤的に繰り返行われた。しかし、多くの場合実験結果の再現性が不十分で、常に高い収率が得られる条件を確保することは困難であった。

(3) 環境問題への対応

1971年にはクロム鉱滓に関する記事が新聞に載り、公害問題として騒がれたのを契機として、クロム鉱滓の無害化処理法の確立やクロム酸ナトリウム製造工程そのものの根本的な見直しなどが必要となった。

4 基礎実験とシミュレーション

4.1 基礎実験

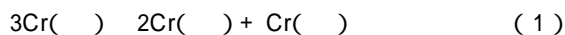
上記の課題に基礎研究の面で取り組むことになり、まずばい焼工程中に行われるすべての反応内容を把握するため、クロム鉱石および石灰中に含まれる主な成分

(Cr₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, MgO, CaO)に対応する試薬を用意し、その2種以上を合わせた混合物を1000 以上に加熱して、どのような反応が起こるかを生成物のX線回折などによって詳細に検討した。

さらに、同様の実験をソーダ灰を添加した系についても行った。これらの実験から、反応生成物としては単なる化合物ばかりでなく、ある種の固溶体も生成することが判明した。それらの知見は、浸出残滓やクロム鉍滓中に含まれる物質の内容をX線回折によって確認する際にも大いに役立った。この点、下記の2つの事項は予想外の成果であった。

(1)従来のクロム鉍滓のX線回折図中には、幾つかの未知の回折線が含まれていたが、詳細な検討の結果、それは9CaO・4CrO₃・Cr₂O₃(以下「9.4.1」)という特別な組成の一種のクロム酸カルシウムであることが判明した。そこで、確認のためにこの化合物自体を新たに合成し、そのX線回折図と性質を調べた。

回折図は鉍滓中の未知のものと合致し、鉍滓中に「9.4.1」が存在することが確認された。色はCr₂O₅という5価クロムの化合物と同様に黒であり、平均原子価の点からも5価クロムの化合物であることが明らかであった。この化合物を多量の水に添加しておくと、液は次第に黄色を帯び、CrO₄²⁺の濃度が徐々に増大することから、水中で次の不均化反応が起こったと考えらる。



従来、クロム鉍滓を如何に多量の水で洗浄しても、その後の6価クロムの溶出を完全に無くすることができなかったが、この主な理由は、洗浄後も存在する「9.4.1」が、(1)式の反応によって6価クロムを徐々に放出するためであることが判明した。

(2)海外の主なクロム塩メーカーの鉍滓を入手しその内容を調べたが、それらの中にCaO成分を殆ど含まない特別な鉍滓があることが注目された。その鉍滓には上記の「9.4.1」が殆ど存在せず、無害化し易いことが明らかとなった。そこで、石灰を配合せずに行うクロムばい焼工程を非石灰法と名付け、当社でもその技術を追試し確認することになった。

4.2 シミュレーション

従来のクロムばい焼に関する研究は、大部分が試行錯誤的なばい焼実験の繰り返しによるものであり、再現性や信頼性の面で必ずしも充分でなく、実験の成果を生産

現場の実績に反映させることが困難であった。

再現性を低下させる主な原因としては、希釈剤として原料系に配合される浸出残滓がばい焼工程でリサイクルされるために、その組成がリサイクルの経歴如何で変動し易いことが考えられた。そこで、なるべくそれらの影響の少ない条件でばい焼実験を行って再現性のある実験結果を蓄積するとともに、より合理的で普遍性のある技術の確立を目指して次のようなシミュレーション³⁾の方法を考案し、種々の机上実験を試みた。

4.2.1 反応内容

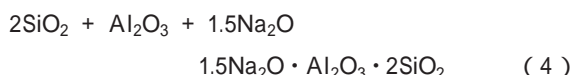
上記の基礎実験などで得られた知見から、高温のばい焼工程では次の諸反応が行われるものと想定した。すなわち、まずソーダ灰の分解反応(2)によって、Na₂Oの融体が生成する。



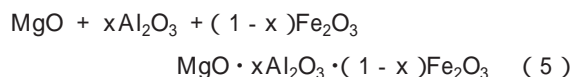
このNa₂Oの大部分と空気中の酸素は、クロム鉍石の主体であるクロマイトMg(Fe)O・Cr(Fe, Al)₂O₃の構造を破壊し、遊離したCr₂O₃成分と(3)式の反応によってクロム酸ナトリウムを生成する。



このときの鉍石の分解率をBとすれば1-Bは未反応鉍石としてそのまま残留する。一方、鉍石に伴うすべてのSiO₂成分は、遊離したAl₂O₃成分の一部およびNa₂Oと優先的に(4)式のように反応し、アルミノ珪酸塩を生成する。



また、遊離したMgO, Fe₂O₃および残部のAl₂O₃成分は(5)式の反応によって一種のスピネル型固溶体を生成するが、Al₂O₃成分の固溶体率xには限度X_mがあり、多くの場合x < 0.5の値となる。



この段階でもAl₂O₃成分が余剰になると、その分は(6)式の反応によって水溶性のアルミン酸塩を生成する。



なお、配合した Na_2O 成分の一部は未反応のまま残留することがあるので、その比率をアルカリ残留率 UAA として表す。この未反応分が生じる原因としては、限られたばい焼時間や鉬石の粒度などの影響でクロム鉬石の分解反応が不十分となる場合が考えられる。

上記の諸反応が同時にしかもゆるやかに連続的に進行するものとすれば、ソーダ灰として配合した Na_2O から UAA 相当の Na_2O を差し引いた反応性アルカリ UA の値も反応の進行にともなって減少してゆき、やがてゼロとなって反応が停止する。

4.2.2 計算方法

以上の諸反応に対応する化学量論的な物質収支から、各

工程における各物質およびその各成分の数量関係を数式化した。この数式を利用すれば、原料配合など任意の設定条件に対応する各物質および各成分の数量を具体的に算出することができる。

これらの計算はパソコンで行うのが便利であり、BASIC による幾つかの演算プログラムを作成した。例えば、非石灰法に関するプログラム「NC-302」は、クロム鉬石の組成、ソーダ灰の配合率、ソーダ灰濃度、 x 、UAA などの値を入力することにより、定常サイクルでのクロム収率、ソーダ収率、アルミナ溶出率、浸出残滓の組成・数量などを算出し表示する(図3)。

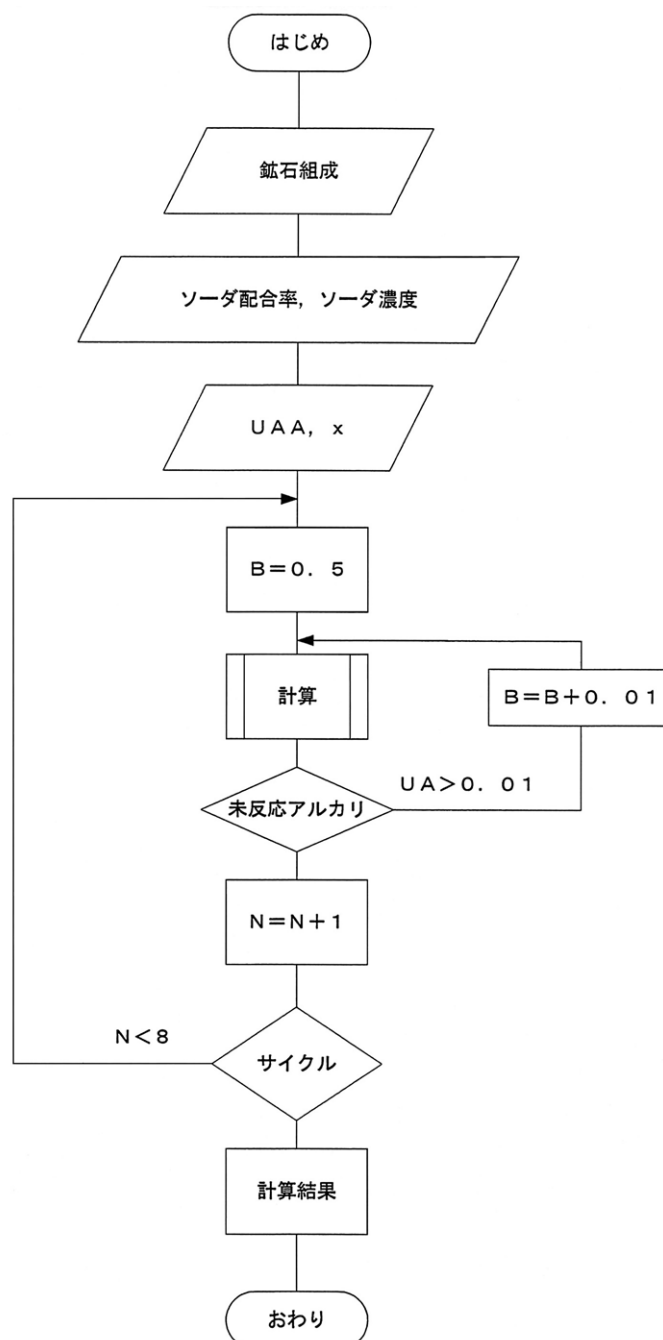


図3 プログラム「NC-302」の流れ図

また、非石灰法に関するプログラム「NC-304」は、クロム鉱石に MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ などの何れかの成分を段階的に添加して使用する場合の、定常サイクルでのクロム収率、残滓発生量などを算出するプログラムである。

このようなシミュレーションのプログラムは、まず非石灰法について作成し、石灰法や下記の硝酸塩法についても作成した。

4.2.3 計算結果

表1は、非石灰法に関するプログラム「NC-302」による計算結果の一例である。

この表には同じ条件で注意深く行っただい焼実験の結

果も記されている。ただし、表中の UAA と x の値としては、ばい焼実験の数値と対比しながら適合性の良いものを試行錯誤的に選び採用した。また図4は、非石灰法に関するプログラム「NC-304」による計算結果の一例である。

図4から、Fe₂O₃ や MgO 成分の添加はクロム収率への影響が少ないが、Al₂O₃ や SiO₂ 成分はクロム収率を極端に低下させることが明らかである。また排出残滓の量は、SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO の順に増大傾向が著しくなっている。これらの値は、どのような組成の鉱石が有利であるかを示唆しており、鉱石の事前評価に役立つものと考えられる。

表1 「NC-302」による計算結果の例

No.	1		2		3	
鉱石の種類	A		B		C	
Cr ₂ O ₃ (%)	46.26		52.11		45.14	
Fe ₂ O ₃ (%)	26.25		14.31		34.68	
Al ₂ O ₃ (%)	14.17		7.75		10.22	
MgO(%)	11.00		17.07		6.28	
SiO ₂ (%)	0.90		5.82		5.84	
条件						
ソーダ配合率	1.0		1.1		1.1	
ソーダ濃度(%)	18		13		18	
ばい焼温度()	1200		1200		1000	
ばい焼時間(hr)	1		1		0.5	
結果						
	実測	計算	実測	計算	実測	計算
クロム収率(%)	82.7	82.8	84.8	85.0	94.2	94.2
ソーダ収率(%)	82.7	82.8	77.1	77.3	85.6	85.6
アルミ溶収率(%)	12.4	12.4	1.2	0.8	7.9	7.6
排出残滓量(kg)		820		692		760
UAA		0.13		0.13		0.02
x		0.40		0.17		0.26

注)排出残滓量は重クロム酸ナトリウム 1t 当りの値。

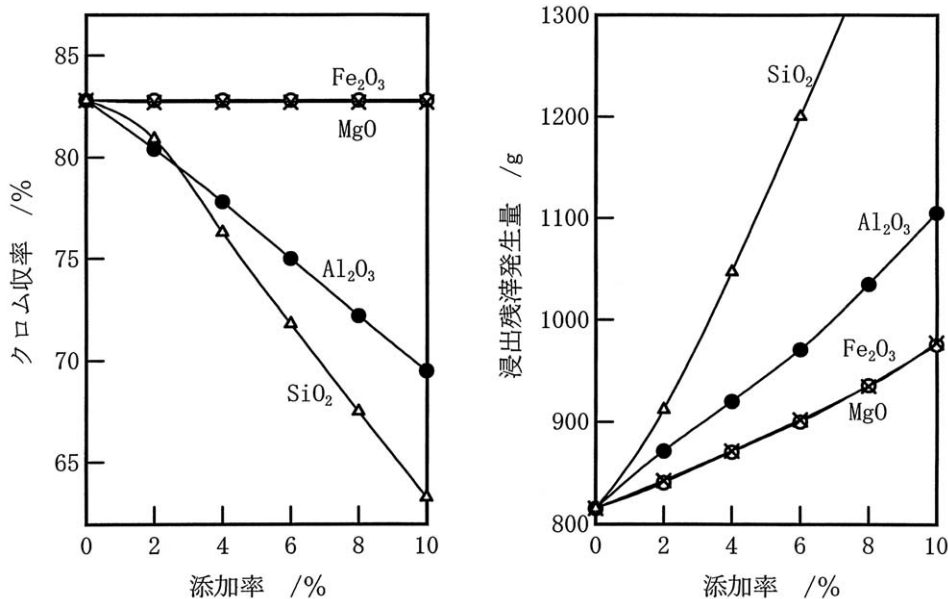


図4 プログラム「NC-304」による計算結果の例
 クロム鉱石:A, ソーダ配合率=1.0, UAA=0.13, x=0.40

5 硝酸塩法⁴⁾⁻⁹⁾

1971年9月には、東北大学岡部教授の発案になる硝酸塩法によるクロム酸ナトリウムの製造に関する研究に着手し、最適反応条件の把握、反応機構の解明などを行った。

この方法は、キルンによるばい焼の方法ではなく、攪拌機付きの反応容器中でクロム鉱石を硝酸ナトリウムを含む大量の水酸化ナトリウムの溶融塩と反応させるという独特なものであり、次の利点を期待した。

(1) 100%に近い高いクロム収率が得られる。

(2) 浸出残渣の発生量が少なくまた組成が単純であるため、鉱滓の無害化処理が容易でその有効利用にも適する。

しかし、反応工程で多量の水酸化ナトリウムの融体を使用するため、反応終了後、クロム酸ナトリウムと多量の水酸化ナトリウムを互いに分離・回収する工程が必要となる。そこで、これらの点を考慮して図5に示すようなクロム酸ナトリウムの製造工程⁹⁾を考案した。

浸出液中には Al_2O_3 成分がアルミン酸塩の形で溶存するので、これを除去するために SiO_2 含有物質を添加し反応させて、不溶性のアルミノ珪酸塩として分離・除去する。また、浸出液を濃縮してクロム酸ナトリウムの結晶を析出させ母液から分離する必要があるため、析出工程の基礎となる $[Na_2O-CrO_3-H_2O]$ 系、 $[Na_2O-CrO_3-Al_2O_3-H_2O]$ 系などの多成分系の溶解度⁸⁾を測定するとともに、 $[Na_2O-CrO_3-Al_2O_3-H_2O]$ 4成分系の水溶液を濃縮する場合の結晶析出挙動についても実験・検討を行った。さらに、連続反応装置を組み立て、長時間運転して各成分の

各工程での物質収支を把握し、硝酸塩法の総合的な特徴を確認した。

これらの検討の結果、上記の2つの利点は十分に確認されたが、その反面、硝酸塩法は特殊な反応装置を必要とするばかりでなく、反応後の工程が複雑であり、濃縮工程でのエネルギー消費も大で、工程全般としては経済的に必ずしも有利でないことが判明し、その工業化は実現していない。

謝 辞

重クロム酸カリウムは、古くからマッチの頭薬、染色、皮なめし、顔料、電池などに用いられてきました。やがてクロムメッキ用の無水クロム酸や、皮なめし剤としての塩基性硫酸クロム、メッキ研磨剤用の酸化クロムなどが大量に使用されるようになってクロム塩類の事業は発展を遂げました。最近では顔料用酸化クロムや磁気テープ研磨用酸化クロムなどのハイテク製品も生産されております。

この間、製造設備の改良や増設あるいは環境問題への対応など多くの試練を乗り越えて、クロム塩類の事業を今日の姿にまで築き上げた創業者をはじめ多くの人達の創意と努力に敬意を表するとともに、今後、それらの事業の根幹となるクロム酸ナトリウムの製造技術が更に完成度を高め、クロム塩事業が一層発展することを願っております。

この研究の遂行に際して多大のご理解とご協力を頂いた関係者の皆さんに、心から感謝の意を表します。

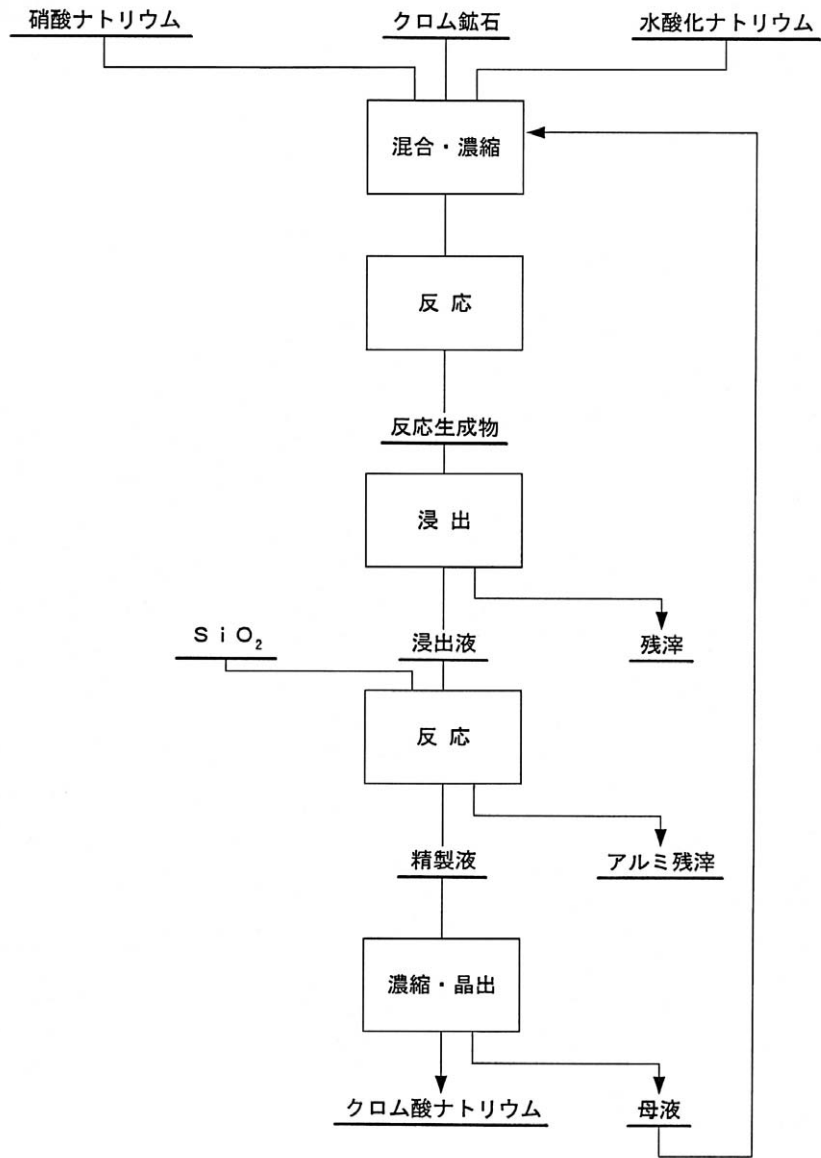


図5 クロム酸ナトリウムの製造工程(硝酸塩法)

文 献

- 1) 柴田雄次, “無機化学” 岩波書店(1951), p.403.
- 2) Kirk Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology 2ndEd. Vo1.5”, (1964).
- 3) 柏瀬弘之, 社内報文「NC法のシミュレーションについて」,(1982), 他.
- 4) 柏瀬弘之, 佐藤源一, 成田栄一, 岡部泰二郎, 日化, 1974, 54.
- 5) 柏瀬弘之, 佐藤源一, 熱海孝司, 岡部泰二郎, 日化, 1974, 469.
- 6) 柏瀬弘之, 佐藤源一, 成田栄一, 岡部泰二郎, 日化, 1974, 1224.
- 7) 柏瀬弘之, 三田宗雄, 今高司, 岡部泰二郎, 日化, 1975, 1491.
- 8) 柏瀬弘之, 佐藤源一, 森下敏彦, 森充玄, 日化, 1976, 1205.
- 9) 柏瀬弘之, 佐藤源一, 森下敏彦, 森充玄, 日化, 1976, 1211.



著 者

氏名 柏瀬 弘之

Hiroyuki KASHIWASE

元主席研究員