

電解金属クロムについて

松 村 東 市
萩 谷 順 一

On the Electrolytic Chromium Metal

Tohichi MATSUMURA
Junichi HAGIYA

1. ま え が き

クロムは合金元素として優れた耐摩耗性と強靱性の改善効果を有するとともに、耐蝕性と耐熱性の改善効果にも優れ、鋼の添加合金元素として広く利用されている。

従来鋼の添加用にはフェロクロムが使用されているが、最近耐熱性、耐蝕性、耐摩耗性がより高度に要求される金属材料の需要が高まるにつれて純度の高いクロムがニッケル、コバルト、モリブデン、ニオブ等とともに特殊合金元素として重要性を増してきた。このため99%以上の金属クロムの製錬技術の開発が活発に行われるようになった。

実際に金属クロムをこの目的でもって製造しようとするところみは古く、高温で酸化クロムを炭素で還元する方法（炭素還元法）があった。しかし当時は真空技術も未開発で、クロムは酸素との親和力が強いために還元雰囲気下で反応を進める必要があり、過剰の炭素を加えたためにクロムは安定な炭化物を生成し、得られた金属クロムの炭素含有量が高くなってしまった。炭素は鋼又は合金の性質に有害で、如何にして炭素を低くするかが課題となった。

19世紀後半にアルミニウムを用いて金属酸化物を還元して金属を得る研究が活発になり、1898年に H. Goldschmidt¹⁾ によってアルミニウム発熱法 (Aluminothermit process) が発表され20世紀初頭に酸化クロムをアルミニウムで還元して工業的に金属クロムを得る方法が確立された。このテルミットクロムにはアルミニウムの含有量が高く、クロムの耐熱性を害するため、より高度の耐熱性を要求されるスーパーロイに添加するクロムとしてより純度の高い金属クロムの製造のための研究が盛んとなり、電解法が注目されるようになった。

電解によってクロムを遊離させたのは、1854年 R.

Bunsen²⁾ が塩化クロム溶液の電解を行った報告がはじめてであるが、工業的には1920年 S. J. Sargent によってクロム酸に硫酸を加えた浴組成で電解して金属クロムを得る方法が提唱され、工業的電着法として主としてめっきとして装飾や表面硬化用途に開発され今日でも広く実用されている。しかしクロム酸浴は6価クロムから電解還元を行うため電流効率が著しく低く、金属クロムを製造する場合の経済性の面で問題となり、3価クロムの電解による金属クロムの製造法の研究が1930年代に再び注目されるようになった。米国鉱山局は第二次世界大戦によって一時研究を中断されたが、クロム明ばん浴による電解によって工業的規模で金属クロムを採取する方法に成功し、1954年に Electrometallurgical Co. の Marietta, Ohio 工場において電解金属クロムの生産を開始した。現在は Union Carbide Corporation, Ltd. の Marietta 工場で年間 3,000 tons の生産を行っている。本邦においても同時期に電解金属マンガン製造技術を基礎にして当社山形工場で電解法による金属クロムの製造研究が進められ1956年に生産を開始した。

現在、世界の金属クロムの生産量は年間 10,000 tons と推定され、そのうち電解法によるものは米国 U. C. C. と当社の 6,000 tons で、残り 4,000 tons は英国、西独、フランス等のテルミットクロムである。ソ連が電解法による金属クロムの生産を行っている模様であるが市場には現われていない。

最近の航空、宇宙、原子力工業の開発が進むにつれて更に純度に対する要求が厳しくなり、製錬技術の開発に平行して二次加工の精製技術も進み 99.9—99.99% 純度の金属クロムも生産されるようになった。

今後は更に高温、高速の応用分野が拡大され、合金の性質も高度化してくるとクロム本来の性質をよく活用する分野が広がり添加合金元素としてばかりではなくクロ

ムをベースとした合金の開発が行われることと思う。

2. 金属クロムの歴史

クロムの歴史は1765年にロシアの地質学者 M. Pallas がシベリヤの Ekaterinburg の近郊の Beresof 鉱山で鮮紅色の紅鉛鉱 Crocoite (PbCrO_4) を発見し、絵具の顔料として用いたことにはじまる。クロム元素の発見は18世紀も終りの1797年にフランスの化学者 L. N. Vauquelin がシベリヤの紅鉛鉱を溶解、濾過、晶出等の化学処理を繰返して、黄、赤、緑等の種々の鮮かな色彩を呈する化合物を得て、これらの化合物の中にある金属元素をギリシャ語の色を意味する語「chroma」より Chromium と名付けた。以後金属クロムを単体で得ようとするころみが多くなり、クロム元素の発見者である Vauquelin も1798年に酸化クロムと炭素を混ぜて加熱して金属クロムを得ている。1819年には英国の M. Faraday が鉄とクロムの結合によって鉄の耐熱性が増すという研究を発表し、1821年にはフランスの Berthier が耐酸用材料として高クロム鋼を研究したりして、天然に広く分布しているクロム鉄鉱 Chromite ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) を炭素等の還元材で還元して金属クロムを得る方法がクロム鋼の発展とともに開発されてきた。しかし19世紀中期までは非効率な坩堝法によってフェロクロムのクロム分を高める研究が行われてきたが、1870年頃フランスの Fremy によって高炉によるフェロクロムの製錬が行なわれた。しかし高炉ではクロム鉄鉱の還元に必要な高温が得られず、スラグの流動性も悪いため高クロム分の製品は得られなかった。1893年には Moissan が電気炉を用いて Cr 60%、C 6% のフェロクロムを製造して以来工業的に製鋼用クロム源として生産されるようになった。

一方、このような鋼の合金添加用とするフェロクロムの開発とともに金属クロムを単独で得ようとするころみが行われ、1854年には Bunsen が塩化クロム溶液を電解して金属クロムを実験室的に得て、クロムの電解採取の可能性を示唆した。また1859年には F. Wohler は塩化クロムを金属ジルコニウムで還元して金属クロムを得ている。しかし工業的に金属クロムを製造するようになったのは1898年に H. Goldschmidt がアルミニウム粉を還元材として酸化クロムと混合して、その発熱反応を利用して爆発的に金属クロムを得るテルミット法を開発してからである。

以後純粋な金属クロムの製錬法や用途の研究が進み、

鋼の添加金属元素として使用する他に電熱合金や超硬合金の研究が盛んになり、より高純度の金属クロムの製錬法や加工技術が注目されるようになった。

1854年に初めて Bunsen によって塩化クロム溶液の電解によるクロムの遊離が報告されて以来、電解によって金属クロムを得ようとするころみが多く行われたが工業的にはクロム酸の電気めっきによる装飾、表面硬化の域を脱しなかった。しかもクロム酸浴では6価クロムの電解で電流効率も低かった。従って効率のよい3価クロム浴から電解採取法が注目された。

米国鉱山局によって第二次世界大戦の中断を含めて長期の研究の末1954年にフェロクロムを原料としてクロム明ばんを作り、そのクロム明ばんを電解質として隔膜電解槽を用いて電解し99.2%以上の金属クロムを採取する電解製錬法が工業的スケールで確立され、現在は Union Carbide Corporation, Ltd. の Marietta 工場で年間3,000 tons の電解金属クロムが生産されている。本邦では当社山形工場で1956年に電解金属クロムの生産が開始され、順次増設を重ねて、1975年に年産3,000 tons の設備となった。

この他、ソ連のゼスタフォースタ合金鉄工場では3価クロム浴の電解による金属クロムの生産が行われたという報告もある。

3価クロム浴から電解採取した金属クロムはそのままの状態ではガス成分特に酸素が多く、これら有害ガス成分を除くためいろいろな脱ガス処理が行われるようになり、水素又は炭素によって高温で含有酸素を除去した脱ガス金属クロムが市販されている。

3. 鉱石

クロム含有鉱石は天然に広く分布している。鉄および非鉄製錬で一般に知られている金属元素の地殻表層における存在度を示すクラーク数* とその鉱石の一般的経済品位を Table 1 に示す。これから見るとクロムは比較的多く存在しポピュラーな金属の1つである。

クロム製錬の原料鉱石として最も重要なものはクロム鉄鉱 Chromite ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) のみである。この他 Crocoite (PbCrO_4), Phoenicochroite ($3\text{PbO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$), Jarapaicaite (K_2CrO_4), Chromitite ($(\text{Fe} \cdot \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$) 等がある。

クロム鉄鉱は $\text{MO} \cdot \overset{\text{I}}{\text{M}}_2\text{O}_3$ 型のスピネル構造の鉱石で純粋な組成は $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ に対応して Cr_2O_3 68%, FeO

* クラーク数 Clarke number.

F. W. Clarke (1924) が地表面下10マイル以上の地殻表層部における各元素の存在度の推定を行い含有量を重量%で示した。

Table 1 金属元素の存在度

| 元 素 | Al | Fe | Mn | Cr | Ni | Cu | Co | Zn | Pb |
|------------|------|------|-------|-------|------|------|--------------------|---------------------|----------------------|
| クラーク数順位 | 3 | 4 | 12 | 21 | 24 | 25 | 29 | 31 | 36 |
| クラーク数 (%) | 7.56 | 4.70 | 0.09 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 4×10^{-3} | 4×10^{-3} | 1.5×10^{-3} |
| 鉍石経済品位 (%) | 25 | 55以上 | 35—50 | 30—40 | 2—6 | 5—15 | 2—8 | 粗鉍 3—10 精鉍 50—60 | 粗鉍 2—3 精鉍 50—80 |

Table 2 クロム鉄鉍の分析例 (wt %)

| 産 地 | Cr ₂ O ₃ | FeO | Al ₂ O ₃ | MgO | SiO ₂ | Ratio Cr/Fe |
|----------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|------------------|-------------|
| ローデシヤ | 49.62 | 13.96 | 12.72 | 13.08 | 7.26 | 3.1 : 1 |
| ニューカレドニア | 58.28 | 15.10 | 11.17 | 12.58 | 0.81 | 3.4 : 1 |
| インド | 53.54 | 14.50 | 10.68 | 16.26 | 2.30 | 3.1 : 1 |
| ソ 連 | 58.72 | 12.50 | 8.47 | 15.06 | 5.72 | 3.7 : 1 |
| フィリピン | 53.43 | 14.72 | 12.24 | 13.68 | 1.57 | 3.0 : 1 |
| トルコ | 51.67 | 13.58 | 8.52 | 16.04 | 5.92 | 3.3 : 1 |

32%を含有するが、普通鉍石中にはFeOの一部がMgOまたはMnOに、Cr₂O₃の一部がAl₂O₃、Fe₂O₃により置換されているため実際にはCr₂O₃が60%を越すものは希れで、Cr₂O₃の含有率は45—60%である。冶金用の鉍石はおよそCr₂O₃ 48%以上でCr:Feの比率が3:1以上であり、SiO₂は5%以下、Al₂O₃+MgO 25%以下であることが必要である。クロム鉍石の主なる産地とそれら鉍石の分析例をTable 2に示す。

フェロクロムの製造には鉍石そのままか選鉍処理をした精鉍を使用するが、純金属を得るには一般に鉍石を処理してクロムを抽出分離し、適当なクロム化合物としてから還元する。高純度クロムを得るには抽出分離したクロム化合物の純度を高めることと、還元の際に不純物の混入がないような方法を用いなければならない。しかしクロム鉄鉍は前述のごとくスピネル構造を有してそのままでは難溶性であるため金属クロムの製錬にあたって鉍石からクロム分の抽出方法を決定する必要がある。

4. 抽出法

クロム鉄鉍の処理法としてアルカリ溶解法と酸溶解法の2つに大別することができる。前者は鉍石をアルカリ溶融してCr₂O₃を酸化してクロム酸塩としてクロム分のみ水に抽出する方法でFe、Mg、Alの酸化物はスラグ組成に結合して抽出残渣として残る。後者は酸化溶解法と還元溶解法があり、酸化溶解法はクロム鉄鉍のスピネル構造を破壊するため適当な酸化剤を加えて濃硫酸に溶解

する方法で、溶解液中にはCrの他にFe、Mg、Al等が溶解しているのでこれら不純物を除去する必要がある。還元溶解法はクロム鉄鉍を酸に可溶性金属状にまず還元してから酸に溶解する方法で、還元の際にFeはCrとともに金属に還元されるのでCrとともに酸に溶解するためFeの除去が必要である。

この他、クロム鉄鉍を塩素または塩化水素ガスを作用させて塩化クロムとして得る塩化法等がある。

[1] アルカリ溶解法

クロム鉄鉍を乾燥して微粉碎し、ソーダ灰と酸化焙焼してCr₂O₃をクロム酸ソーダとして水に抽出する。その際少量のAl₂O₃、SiO₂はアルミン酸ソーダ、珪酸ソーダとしてクロム酸ソーダとともに抽出されるがFe分は完全に抽出残渣に残り除去することができる。溶解したアルミナおよび珪酸は抽出液に酸を加えてpHを調整することによって加水分解させて水酸化物として沈澱し別する。この方法によって得られるクロム化合物の純度は高く、クロム酸塩、重クロム酸塩、無水クロム酸が直接得られる他、これらの塩類、酸化物を処理して酸化クロムをはじめいろいろのクロム化合物を調整して金属クロムの製造中間物とする。

クロム鉄鉍から酸化焙焼法によってクロム酸ソーダ、重クロム酸ソーダ、無水クロム酸および酸化クロムを製造する工程をFig. 1に示す。これは焙焼、抽出、濃縮結晶、分離の4つの工程に大別することができる。

(1) 焙焼工程

クロム鉄鉍、ソーダ灰、消石灰および充填剤として抽

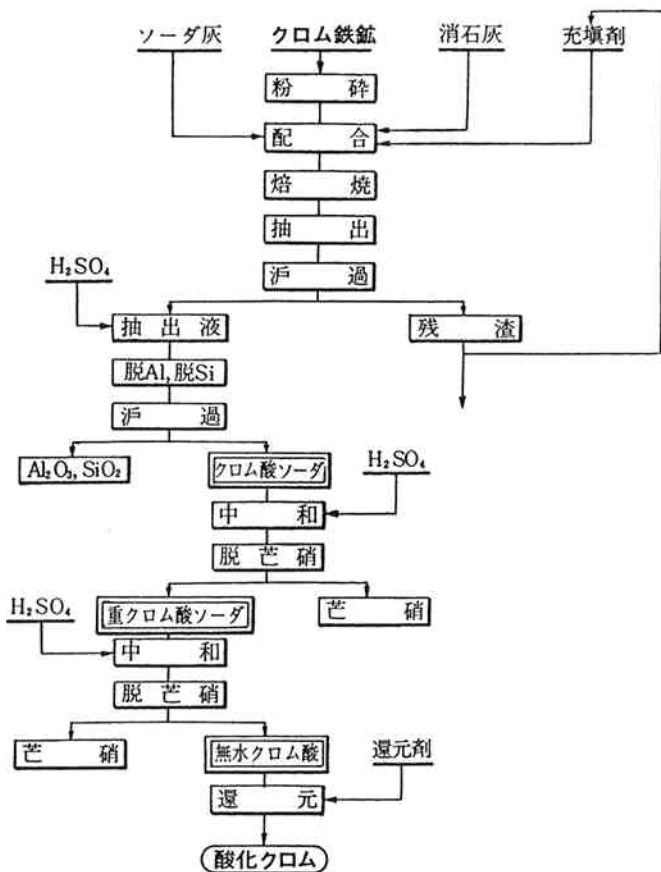
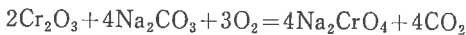


Fig. 1 アルカリ溶解法

出残渣の一部をよく混合してロータリーキルン中で1,000°C 程度の高温で空気を十分に供給しながら焙焼すると

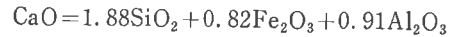


の反応によって可溶性のクロム酸ソーダとなる。

ソーダ灰は上の反応式より求められる計算量の 100~120% を添加する。充填剤としてはドロマイト、ボーサイト等を使用する報告もあるが、通常は焙焼鉱を抽出した残渣を乾燥して粉碎したものが使用される。充填剤を添加する意味は原料のソーダ灰の融点が 792°C で 865°C では分解するし、生成したクロム酸ソーダの融点が 792°C で焙焼温度の 1,000~1,100°C の範囲では当然液相となり、配合原料や焙焼生成物のバインダーとして働き装入物が塊状になり反応率を低下したり、キルンの内壁に付着してキルンを閉塞してしまうのを防止するためである。消石灰は鉱石中の Al₂O₃, SiO₂ および FeO が溶融点を下げ反応を阻害し、また Al₂O₃ と SiO₂ はソーダ灰と結合してソーダ灰を消費するので、これら酸化物を固定するために加えるもので、2CaO·SiO₂, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, 5CaO·3Al₂O₃ 等を形成してソーダ灰を有効にクロムと反応させる³⁾。

消石灰の添加量は実際には経験的に行われているが G. N. Bogachov の研究⁴⁾によれば次の実験式が提案されている。

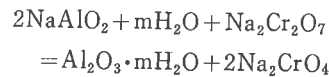
それによると CaO の使用量は



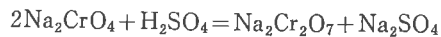
にて計算される CaO 量の 1.3—1.8 倍がよいという。式中の SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ は鉱石中のそれぞれの含有量であらわされる。

(2) 抽出工程

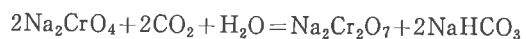
キルンから出た焙焼鉱は水でクロム酸ソーダを抽出する。この際少量のアルミン酸ソーダおよび珪酸ソーダが溶液中に入る。これらは H₂SO₄ を加えて抽出液の pH を 9 程度にすると加水分解を起して Al₂O₃·mH₂O および SiO₂·nH₂O となって沈澱するので濾別する。H₂SO₄ の代わりに Na₂Cr₂O₇ を加える方法がある。その反応は



の式に従って起り、NaAlO₂ の加水分解が迅速に行なわれるという。最近ではクロム酸溶液の精製にはイオン交換樹脂が用いられ Amberlite IR-120 が最も有効でクロム酸の酸化力にもよく耐えるので、めっき液の精製に使用されているので抽出液中の金属不純物の除去に応用されれば操作は簡単になる。脱 Al, 脱 Si したクロム酸ソーダの溶液は H₂SO₄ を加えて中和すると



の反応によって重クロム酸ソーダとなる。重クロム酸ソーダにするために H₂SO₄ の代わりに CO₂ を用いる方法も行なわれている。



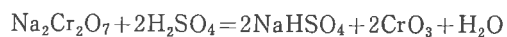
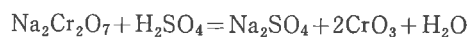
この際副生する NaHCO₃ は焙焼工程に使用されるが、この反応は加圧下で行なうのでそのための設備も必要でまた反応性も余り良好でない。

(3) 濃縮結晶工程

得られた重クロム酸ソーダの溶液は希薄なので濃縮して同伴している芒硝を晶出させて分離する。脱芒硝した溶液はさらに濃縮して Na₂Cr₂O₇·2H₂O の結晶を得る。

(4) 分離工程

重クロム酸ソーダより無水クロム酸を得るには重クロム酸ソーダ濃厚溶液に濃硫酸を加えて



の反応により無水クロム酸の結晶を析出させて分離する。

これらのクロム酸化物より Cr₂O₃ を得るには硫黄または炭素のような還元剤を加えて加熱する。硫黄を還元剤

として使用すると得られる Cr_2O_3 に硫黄が混入する恐れがあるので、 CrO_3 を加熱分解させて Cr_2O_3 を得る方法も行なわれている。またクロム酸溶液を H_2SO_4 の存在にて SO_2 またはメタノール等の還元剤で還元して硫酸クロムを得、これを電解して金属クロムを得るために使用したり、さらにアルカリを加えて水酸化クロムを沈澱させて分離後、焙焼して Cr_2O_3 とする方法も行なわれる。

〔2〕 酸溶解法

(1) 酸化溶解法

普通クロム鉄鉱は硫酸には難溶性であるが、1902年に Chemische Fabrik Griesheim Elektron⁵⁾ によって MnO_2 のごとき酸化剤を加えてスピネル構造を破壊するためオートクレーブで加圧し高温に加熱して溶解抽出する方法が提案された。その後ソ連でも1938年に K. I. Losev 等⁶⁾ が MnO_2 、 PbO_2 を酸化剤として用いる方法を、また1940年には CrO_3 を用いて溶解する方法⁷⁾ を研究した。

クロム鉄鉱を200メッシュ以下に粉碎して濃硫酸(75%)に鉱石の10%程度の CrO_3 を触媒として加えて140—160°Cで溶解すると、85—95%程度のクロム抽出率が得られる。溶解液には添加した CrO_3 の5—10%は残留するので還元剤で還元してから未溶解残渣を濾過する。鉱石中の Fe, Al, Mg も溶解して抽出液中に混入する。この抽出液は溶解時100°C以上の温度で処理されているので、得られる硫酸クロムは非結晶性の緑色塩(後述)を形成しているので $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加して3°C程度に急冷し、Fe, Al, Mg を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ との複塩として結晶化しクロムと分離する。この際冷却に長時間を要するとクロムイオンは結晶性の紫色変態になって $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と複塩を形成して Fe, Al, Mg の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 複塩の結晶に混りロスとなる。

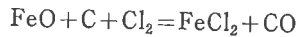
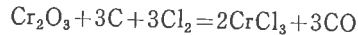
(2) 還元溶解法

クロム鉄鉱を炭材およびフラックスと混合して電気炉で還元して高炭素フェロクロム(Cr 68—70%, C 4—6%)を得る。鉱石中の Al_2O_3 、 SiO_2 および MgO はフラックスと結合してスラグとして分離される。得られた高炭素フェロクロムは粉碎し易いのでボールミルで20メッシュ程度に粉碎してから H_2SO_4 溶液に溶解する。この方法では電気炉で Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 等はスラグとして除去されているので、溶解液中にはこれらの不純物の混入は少量で、主に鉄が介在しているので酸化溶解法の場合に比べて不純物の除去は容易である。溶解液は未溶解残渣を濾過してから $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と急冷して鉄その他の金属不純物を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ との複塩の形で結晶として分離

する。

〔3〕 塩化法

クロム鉄鉱と炭素の混合物を加熱しておいて塩素ガスまたは塩化水素ガスを通じると Fe と Cr の塩化物ができる。Fe の塩化物は Cr の塩化物に較べて低温度で蒸留するので Fe の少い塩化クロムを得ることができる。



塩素気流中では塩化クロムは約700°Cで昇華する。又一方クロム鉄鉱を炭素で還元してフェロクロムとし、これに塩素を作用すると350°C附近で FeCl_2 が生成し、それから650°Cでは CrCl_3 が生成する。この他フェロクロムを塩酸で溶解して塩化クロムと塩化鉄として投出し、Feを分離して CrCl_3 を得る方法も考案されている。

5. 金属クロム製造法

金属クロムの製造法には乾式法と湿式法があり、前者には酸化物、塩化物を還元剤で還元する方法や、窒化物、沃化物を熱分解する方法があり、後者には水溶液電解による方法と熔融塩電解による方法がある。これらの製造法のうち工業的に実施されている方法は酸化物の Al, Si 還元によるテルミット法とクロム明ばん溶液の電解による電解法である。

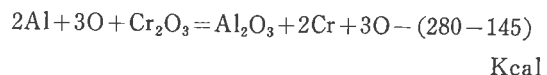
〔1〕 酸化物の還元

(1) アルミニウム還元法

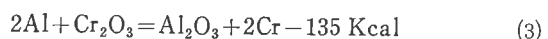
アルミニウムで金属酸化物を還元して金属を得る方法は、19世紀末に H. Goldschmidt によって Aluminothermic Process として開発され初めて工業的量产で金属クロムが製造された方法である。この反応の進行を決定する要素として考えるべき量は、反応温度におけるクロムと酸素およびアルミニウムと酸素を結合するとき放出されるエネルギーの量、すなわち生成自由エネルギー ΔF であって、生成自由エネルギーを求める実験式からそれぞれの反応系の2,000°Kにおける生成自由エネルギーを計算し、テルミット反応についての生成自由エネルギーの変化を求めると



(1), (2)式から



すなわち



となり、2,000°Kにおけるテルミット反応(3)式の自由エネルギーの変化は135 Kcalで、反応は自由エネルギー

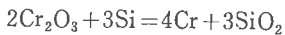
の減少の方向、すなわち右辺クロムの生成の方向に向かって進行する。

また、この反応は発熱反応であるが、常温から出発したのでは金属とスラグを十分分離するだけの発熱がないので、理論配合物を 500~600°C に予熱するか、Cr₂O₃ のとき酸化剤を添加して反応熱の増加をはかる方法がとられる。

Cr₂O₃ と Al 粉末は理論量混合され予熱した容器に装入して 500°C 附近に加熱される。反応容器は鋼製で耐火物の内張りをする。内張りの耐火物は普通マグネシヤが用いられる。着火は BaO₂ と Al 粉末または Mg 粉末との混合物が用いられる。着火と同時に発熱反応により反応混合物は高温になり装入物に反応が伝播していき金属クロムとスラグになる。この製造法によって比較的ガス不純物の少い純度の高い金属クロムが得られる。金属クロム中の不純物は主に Al と少量の Fe で C は低い。これは低炭素、低鉄を必要とする非鉄合金に使用される。テルミットクロムの代表分析例は Table 5 に他の方法で製造されたものと比較して示す。この方法は Al 粉末と酸化クロムを反応容器内で反応させるだけで金属化の設備費が小さく生産の調整が容易である。

(2) シリコン還元法

この方法は次の反応式にもとづいて行なわれる。



アルミニウムを使用する場合に較べて発熱量が少く反応の持続性がないので加熱する必要がある。このため炭素電極を使用した開放型アーク炉が用いられ、炉はマグネシヤ内張りした鋼製のものでスラグの除去に便利のように傾注できるようにしてある。操業の際は、Cr₂O₃ と Si の主原料と CaO と螢石のフラックスをよく混合して炉中のスラグを通して均一な速度で装入する。炭素電極に装入物が触れると製品中の炭素が高くなるので電極に接触しないように注意して投入する。この他金属中の炭素を低くするため高いアーク電圧を必要とし、電極先端で 200~240V にする。これには単相 2 本電極あるいは 3 相 3 本電極の炉が用いられる。このような高電圧ではアークを生じるので作業員は長い間アークにさらされないように保護する必要がある。スラグの塩基度は CaO/SiO₂ で 1.00~1.75 とする。この組成のスラグは一般に崩壊する。操作は均一速度で装入物を補給して定期的にスラグを排出する。金属熔融物は耐火物容器に鑄込む。鑄型から取出した金属クロムは表面にスラグを附着しているのでサンドブラストで除去して適当な大きさに砕いて製品とする。その分析例は Table 5 に示す。

(3) 炭素還元法

炭素で還元した金属クロムはクロムと炭素の親和力が大きいので、得られる金属には炭素が多く含まれるので特殊合金の加炭剤として製造される。

一方、真空技術の開発により真空炉で Cr₂O₃ と C を理論量配合して、生成 CO を排気して金属クロムを製造する方法が考案されている。この反応は固相反応なので、Cr₂O₃ 粉末に C を均一に混合する必要がある、能率のよい操業を行うために大型の炉が必要である。

(4) その他の還元法

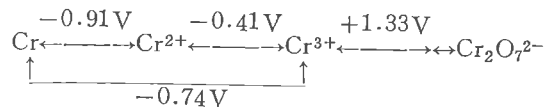
その他クロム酸化物を Mg, Na, Ca および H₂ を還元剤に用いて還元する方法が考えられているが、実用的ではない。

6. 電 解 法

最近ジェットエンジンやガスタービン用の超硬合金、耐熱合金、耐蝕合金に金属不純物の少い純度の高い金属クロムの需要が増大してきて、工業的に低原子価浴の水溶液電解による金属クロムが生産されるようになった。

電解法には水溶液電解と熔融塩電解の 2 法があるが、工業的には前者のみで、水溶液電解には 6 価クロム溶液からと、3 価クロム塩溶液から電解採取する方法があるが、金属クロム製錬としては 3 価クロム浴の電解が主力である。

クロムの標準単極電位および標準酸化還元電位は次のように与えられている。



このように Cr²⁺ イオンよりも Cr³⁺ イオンの方が安定で Cr²⁺ ⇌ Cr³⁺ の平衡電位の値はクロムが亜鉛 (Zn/Zn²⁺, -0.763V) に近い卑な金属であることを示しており、H₂/H⁺ ± 0V からみて水溶液電解では H⁺ イオンの放電が優先してしまい、Cr³⁺ → Cr の放電反応は起り得ないところである。クロムは亜鉛に較べて水素過電圧は小さい (Zn 0.7V, Cr 0.32V), この関係はクロムの水溶液電解による析出が困難で、またクロムの析出には多量の水素の放電を伴い電流効率が低くなることを示している。このため亜鉛のような酸性浴を用いることは不利となるので、できるだけ pH の高いところで電解を行う必要があるが Fig. 2 の電位-pH 図が示すように pH が 4 以上になると水酸化物を沈澱するから pH の調整が難しい。すなわち電解にともなう水素の放電は水素イオン濃度を小さくし塩基性塩の沈澱を生じ易くするので (NH₄)₂SO₄ を加えて液に緩衝性を与える必要がある。

結局 3 価クロム塩の電解液にはクロムアンモニウム明

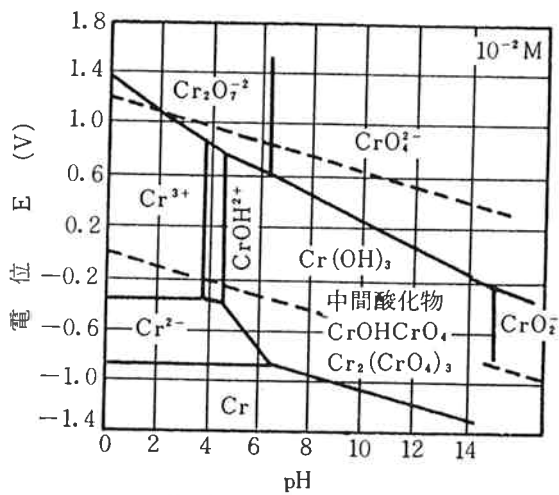


Fig. 2 Cr-H₂O系の電位-pH図

ばん $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を利用する。

〔1〕 3価クロム塩浴の電解

3価クロム塩はいろいろあるが、最初に R. Bunsen が CrCl_3 溶液を 6.7 A/dm^2 の陰極電流密度で電解して金属クロムを得たが、前述のごとくクロムの析出は水素イオンの放電が優先して効率よく電解を行なうことが難しいため約100年程は工業的な製造法は確認されなかった。

米国鉱山局の R. R. Lloyd 等⁸⁾ によって硫酸クロムから金属クロムを電解採取する組織的な、長期にわたる研究がクロム明ばん浴による電解法として1954年に工業化された。

前述のごとく、クロムの電気化学的性質は標準単極電位の序列では Cr/Cr^{3+} は亜鉛と鉄との中間に位し、イオン化傾向もかなり大きく、従って水素イオン濃度が高い

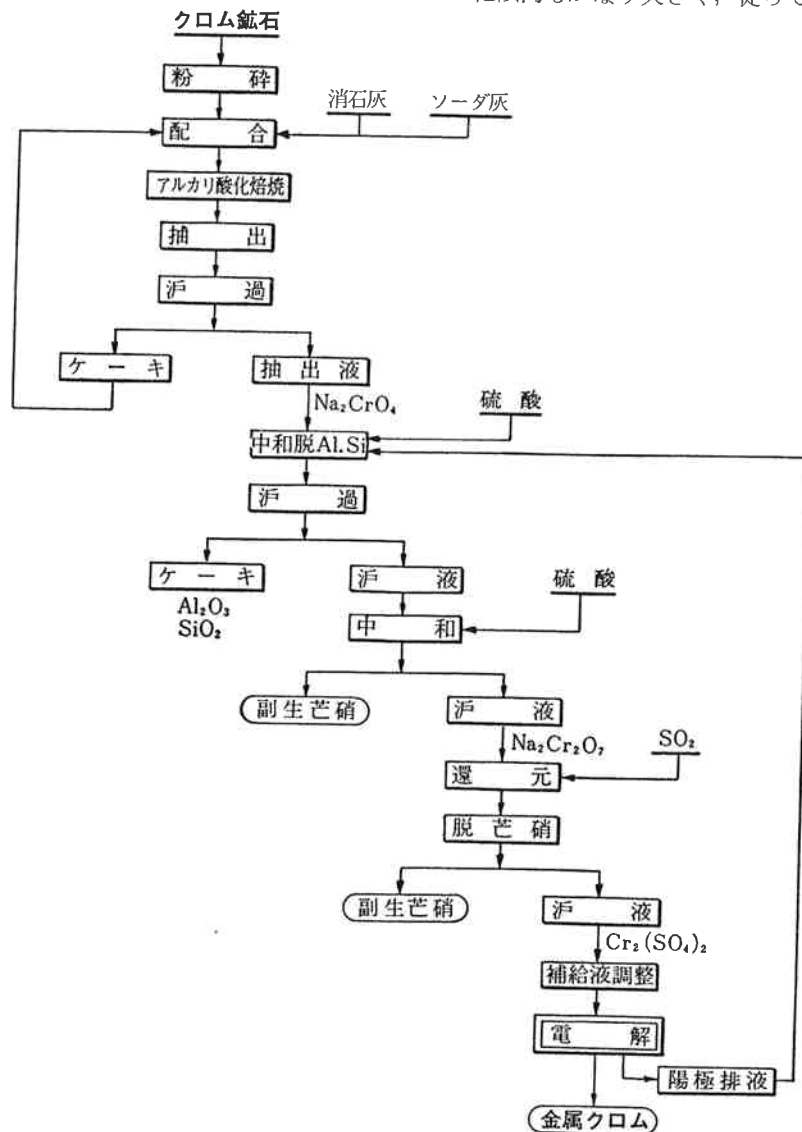


Fig. 3 アルカリ焙焼法電解クロム製造フローシート

れることが特長である。この方法から電解金属クロムを得る工程を Fig. 3 に示す。

(2) 酸化溶解法

クロム鉄鉱のスピネル構造を CrO₃ 等の酸化剤を加えて濃硫酸に溶解してクロム抽出する方法で、この場合は電解で生成する陽極排液の H₂Cr₂O₇ を酸化剤として循環使用する。その製造工程を Fig. 4 に示す。この方法では溶解に際して鉱石中の Mg, Al 等の不純物が同時に溶解してくるのでこれらを鉄とともに除去するために (NH₄)₂SO₄ を加えて複塩として精製を繰返す必要があり、実用性の点で次の還元溶解法に劣る。

(3) 還元溶解法

この方法はフェロクロム製造工程、溶解工程、除鉄工程、クロム明ばん製造工程、電解工程に大別される。

1) フェロクロム製造工程

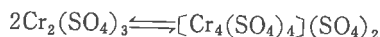
これは電気炉でクロム鉄鉱を炭素で還元してフェロクロムを製造する。鉱石中には SiO₂, Al₂O₃, MgO 等があるので適当量の CaO をフラックスとして加えてこれらをスラグとして除去する。フェロクロムは溶解し易くするため粉碎するので高炭素のものを製造する。その品位は Cr 67—70%, C 4—6%, Si 1% 程度である。

2) 溶解工程

高炭素フェロクロムはボールミルで 100 メッシュ程度に粉碎する。これを硫酸、電解陽極排液の 6 価クロムを還元した硫酸溶液、クロム明ばん母液で 100°C 以上の温度で溶解する。得られた溶液は Cr₂(SO₄)₃ と FeSO₄ の混合液で、未溶解の非金属残渣を濾過する。

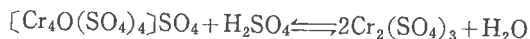
3) 除鉄工程

3 価のクロム塩には紫色塩と緑色塩の 2 つの変態があることが知られている。紫色塩の溶液は常温で紫色を呈して安定であるが、加熱すると溶液は緑色になり緑色塩となる。Cr₂(SO₄)₃ 溶液ではこの変化は 50°C 以上になると急速に起り 100°C においては数分間で起るといわれている。この変化は吸熱的变化で加熱に伴い [Cr₂(H₂O)₁₂](SO₄)₃ の構造と考えられる紫色硫酸クロムが、硫酸根がクロムと結合した緑色塩 [Cr₂(H₂O)₁₀SO₄](SO₄)₂, [Cr₂(H₂O)₈(SO₄)₂]SO₄, [Cr₂(H₂O)₆(SO₄)₃] になるといわれる。また H. G. Denhan によればこの間の変化は



紫色塩 緑色塩

によってあらわされるともいわれる。一方, A. Recoure によれば緑色塩は [Cr₄O(SO₄)₄]SO₄ の構造を有しているとして紫色塩に変化するためには



に示されるごとく H₂SO₄ 1 分子を必要とするという。いづれにしてもこの緑色塩は硫酸根がクロムとかたく結合して (NH₄)₂SO₄ と複塩を形成し難い性質をもっている。従って高炭素フェロクロムを溶解して得た Cr₂(SO₄)₃ は 100°C 以上の温度に長時間処理されているので緑色塩となり、非結晶性のためこの溶液に (NH₄)₂SO₄ を加えて急冷するとクロムは複塩を形成せず、FeSO₄ のみが (NH₄)₂SO₄ と結合して硫酸第一鉄アンモニウム FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O の結晶を晶出する。これを分離してフェロクロム溶解液よりクロムと鉄を分離する。分離した硫酸第一鉄アンモニウムの結晶は再結晶して附着クロムを回収し、結晶は肥料として用いる。

4) クロム明ばん製造工程

除鉄した Cr₂(SO₄)₃ の溶液はまだ Fe 5 g/l 程度含んでおり、この溶液を電解したのではクロム中に鉄が多く含まれるのでこの溶液からクロムを純粋な状態で得るには、クロム明ばんの結晶で分離して再結晶して完全に不純物を除去してから電解に供給する。クロム明ばんの結晶を得るには溶解、除鉄で非結晶性の緑色硫酸クロムになっている溶液を紫色塩に変化させる必要がある。この変化には常温で長時間熟成することが必要である。このため溶解除鉄溶液をシクナーで 10 日以上 20—30°C に保ち、熟成して紫色塩に変えてクロム明ばんを晶出させる。この際 Cr₂⁺ イオンが存在すると紫色変態への変化が促進されるので電解での陰極液を溶液に加える方法で熟成期間を短縮することが行われる。この結晶を分離した母液はフェロクロムの溶解に循環させる。結晶は水に溶解して再結晶を行い含まれる不純物を除いて電解に供する。

5) 電解工程

クロム明ばんを水に溶解して電解補給液を作る。クロムの電解を良好に行なうには陰極液の pH の調整が必要で、陽極に副生する H₂SO₄ やクロム酸を陰極液に混らないように隔膜で両極を仕切った電解槽を使用する。pH の調整は隔膜を通して陽極室に流れる陰極液の量を調整して行われる。陰極室の液面は陽極室の液面より高く保つように補給および排出量を加減するとともに隔離

Table 3 クロム明ばん浴組成 (単位 g/l)

| | Cr | | | | NH ₃ | H ₂ SO ₄ |
|-----|------|------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|
| | 全 Cr | Cr ⁺⁶ | Cr ⁺³ | Cr ⁺² | | |
| 補給液 | 132 | 0 | 132 | 0 | 43.2 | — |
| 陰極液 | 40 | 0 | 17 | 23 | 90.0 | — |
| 陽極液 | 22 | 20 | 2 | 0 | 18.0 | 200 |