

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 115131

Int. Cl. B 03 b Kl. 1 a-33
 C 22 b 1/02 40 a-1/02

Patentsøknad nr. 136 349 Inngitt 18. juni 1960
Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 5. august 1968
Prioritet begjært fra: 18/6-59, USA nr. 821 091.

Haalmer Corporation, 613, 15th St., N.W. Washington, Columbia, USA.

Oppfinner: George E. Green, 3316 North Bentley Avenue, Tucson, Ariz. 85716, USA.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for å anrike kromittmalm.

Nærværende oppfinnelse vedrører det mineral, som er kjent som kromitt, og i alle malmer eller konsentrater av vilkårlig finhetsgrad som benevnes kromitt og som hovedsakelig består av oksydene av krom, jern, magnesium og aluminium i varierende mengder, og oppfinnelsen har til formål å fremskaffe en forbedret fremgangsmåte for å ekstrahere en del av jernet fra kromittmineralet uten nevneverdig å senke krominnholdet, og vedrører således i virkeligheten en økning i forholdet krom : jern til en høyere verdi enn det forhold i hvilket de opprinnelig foreligger.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Den vanlige kjemiske formel for kromitt er $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ og rent kromitt bør teoretisk inneholde 68 pst. kromoxyd og 32 pst. jernoxydul. Rent kromitt forekommer ikke i naturen, da en del av kromet og en del av jernet i alle naturlige

forekomster er erstattet med aluminium og magnesium. For kromitt av metallurgisk kvalitet kreves et kromittmateriale inneholdende et minimum på omtrent 45 pst. Cr_2O_3 og et forhold krom : jern på minst 3 : 1. Metallurgisk kromitt av denne art er den type som kreves for tilvirkning av legeringer av krom. De sterkt industrialiserte land har ingen kommersielle forekomster av denne kvalitet. Det finnes mange forekomster i mange land hvor forholdet krom : jern er 2 : 1 eller 2,5 : 1, og hvor krominnholdet etter mekanisk konsentrering skulle være tilstrekkelig høyt, hvis en del av jernet kunne fjernes uten minskning av krominnholdet.

Tidligere undersøkelser har såvidt vites hovedsakelig vært rettet på forsøk på å lute ut en del av jernet ved meget fin maling fulgt av utlufting under trykk ved høye temperaturer og under lange tidsperioder med sterke, dyre oppløsningsmidler. På grunn av omkostningene ved

behandling ved slike metoder har det ikke vært mulig å oppnå økonomiske resultater, og det tap av kromitt, som alltid har oppstått, har ikke bare vært et ytterligere hinder for anvendelsen av slike prosesser, men har også delvis gjort den forbedring i forholdet krom : jern som ellers ville vært oppnådd, illusorisk.

I U.S. patent nr. 2 123 240 er foreslått en fremgangsmåte for foroxydasjon og reduksjon av kromittmalmer i den hensikt å fremstille ferrokrom som har et krominnhold på opp til 90 pst. og et meget lavt carboninnhold. Ved denne fremgangsmåte reduseres jernet til metallisk jern og skilles magnetisk fra de kromholdige forbindelser i malmen. Denne fremgangsmåte har imidlertid aldri oppnådd praktisk anvendelse og er beslektet med nærværende fremgangsmåte bare ved at den beskriver foroxydasjonstrinn.

Ved nærværende fremgangsmåte for økning av forholdet krom : jern er det blitt mulig å senke jerninnholdet til økonomisk ønskelig verdi uten tap av mere enn 1 pst. av krominnholdet med anvendelse av relativt små mengder billige reagenser, som er tilgjengelige overalt, og da jernutluting utføres ved lufttemperatur, ved atmosfæretrykk og i løpet av noen minutter, kan prosessen gjennomføres kontinuerlig i stedet for satsvis.

Da kromtapene ved fremgangsmåten etter oppfinnelsen er ubetydelige, beror hele fjerningen av jern på fordelene av det forbedrede forhold krom : jern, og da krom-, aluminium- og magnesiumoxyder angripes relativt svakt under prosessen, er alle anvendte reagenser nesten 100 pst. effektive med hensyn til fjerning av jern.

Formelen for kromitt anses vanligvis å være $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Punktummet mellom jernoxyd-komponenten og kromoxyd-komponenten angir at det foreligger to radikaler (et radikal er en gruppe av atomer som opptrer som en enhet), som i viss henseende er løst forbundet. FeO er vanligvis oppløselig i vanlige reagenssyrer uten vanskeligheter, og da kromitt kan males meget fint og røres om i lange tidsperioder i svovelsyre av varierende styrke uten nevneverdig spaltning eller uten oppløsning av vesentlige mengder jern, beskyttes FeO tydelig i kromitt av Cr_2O_3 -radikalet. FeO synes også å være beskyttet mot reduksjon, da kraftig oppvarming av kromitt i en reduserende atmosfære gjør den bare ubetydelig mere mottagelig mot angrep av svovelsyre av vilkårlig styrke. På den annen side synes FeO ikke å ha så sterk beskyttelse mot oxydasjon, da prøver av kromitt med en størrelse på 10 mesh, som er fuktet og deretter tørket langsomt, forandrer farve fra glinsende svart til mattbrun farve. Slikt tilfeldig luftoxydert kromitt kan gjøres merkbart magnetisk ved oppvarming til rødvarme i en reduserende atmosfære.

Det har vist seg at kromittmalmer av vilkårlig kvalitet og vilkårlig forhold krom : jern kan oxyderes helt ut ved røstning ved omtrent 700°C under lufttilgang og stadig omrøring. Den tid som kreves for total oxydasjon beror på lufttilgangen, omrøringens effektivitet og den maksimale partikkelstørrelse. Materialer av størrelsesordenen 6 mm kan oxyderes, men det foretrek-

kes å anvende minus 10 mesh kromitt, da minus 10 mesh materialer gir hurtigere oxydasjon enn grovere størrelser og mindre støv enn finere størrelser. Med en god lufttilførsel og god omrøring i et tynt lag er 30 minutter tilstrekkelig for oxydasjon, men ved gjennomføring av forsøk med manuell omrøring foretrekkes det å anvende 3 timers oxydasjonstid når man undersøker andre variable enn oxydasjonstidens lengde.

Da man går ut fra at $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ og oxyderer ved 700°C , antas det at jernet etter oxydasjon må foreligge i form av Fe_2O_3 . Denne slutning bestyrkes av det forhold, at det oxyderte produkt er umagnetisk, angripes bare meget svakt av svovelsyre av vilkårlig styrke og oppviser den lille vektsøkning som kreves for å styrke en slik antagelse. Da der finnes to jernatomer i Fe -radikalet, må formelen for det oxyderte kromitt skrives $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, da forholdet mellom krom og jern ikke er endret. Det foretrekkes å skrive den nye

konstellasjon på følgende måte: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$

Formelen for oxydasjonsreaksjonen er følgende:

$$4(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3) + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Cr}_2\text{O}_3$$

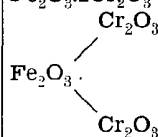
Det har vist seg at jernet i det oxyderte produkt lett kan reduseres ved å utsette det for en reduserende atmosfære, fortrinnsvis en atmosfære med høyt innhold av kullmonoxyd eller hydrogengass, ved en temperatur på omtrent 1200°C . For laboratorieforsøk foretrekkes å blande minus 10 mesh oxydert produkt med omtrent 15 pst. av sin egen vekt av minus 10 mesh vanlig lavverdig bituminøst kull og redusere satsen i 4 timer ved 1200 — 1260°C i 30 g's digler av ildfast leire. Anvendelsen av 15 pst. kull betyr teoretisk et stort overskudd, men 30 g's diglene er bare omkring 15 cm høye og følgerlig drives meget CO_2 av til atmosfæren. Effektiviteten av reduksjonsmidlet beror på den anledning det har til kontakt, og et langt og smalt rør er derfor meget effektivere. Like stor reduksjon er blitt oppnådd med meget mindre kull når man har arbeidet med et rør av ildfast leire, som har en indre diameter på 7,5 cm og er 45 cm langt. Det er også oppnådd meget tilfredsstillende reduksjoner i jernrør, med en diameter på 2,5 cm og 37 cm lange og 7,5 cm i diameter og samme lengde. Jernrøret tar ikke del i noen reaksjon og korroderer ikke på innsiden, men krystalliserer snart og brykkes opp på utsiden på grunn av den direkte oppvarming. Ved en installasjon i stor målestokk bør reduksjon oppnåes tilfredsstillende i en rotasjonsovn og muligens på en herd av den såkalte Fluo-Solids-type for størrelser som er tilstrekkelig fine for fluidisering. Hvis en ovn anvendes, kan reduksjonsmidlet ikke utvinnes fra kull, matet inn i malmen, men må mates som en gass til ovnens utløpende for å strømme i motstrøm mot kromittens bevegelse. En fordel ved å anvende en roterende ovn, som også skulle kunne oppnåes ved visse andre typer av apparater, ligger i det forhold at de varme avløpsgasser fra ovnen kan anvendes som varmekilde for den tidligere oxydasjon, og den varme oxyderte kro-

mitt kan tilsettes direkte i reduksjonsapparatet uten nevneverdige varmetap.

Når kull eller andre hydrocarboner anvendes som kilde for reduksjonsmidlet og reduksjonen gjennomføres i et rørformet kar, hvor i det minste den ene ende har en åpning, slik at det ikke oppstår noe trykk, kommer jernet i kromitten delvis til å forreduseres til syreoppløselig form. Slik reduksjon inntreffer i en viss utstrekning ved alle temperaturer mellom 500°C og smeltetemperaturen for kromitt (omkring 1500°C), men reduksjoner ved lav temperatur er langsomme og overflatiske. Det foretrekkes å anvende reduksjonstemperaturer på 1200—1260°C for minus 10 mesh materiale ved anvendelse av kull eller andre hydrocarboner som kilde for reduksjonsmidlet i et relativt langt, smalt kar og en reduksjonstid på 4 timer ialt.

Formelen for reduksjonstrinnet kan skrives på følgende måte: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{CO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{FeO} \cdot 6\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$. Det foretrekkes å vise reaksjonene på en måte som bedre demonstrerer årsakene til at omleiringen av kromittmolekylet er mulig. I $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ kan en reduksjon av jernradikalet bare skje ved dannelse av metallisk Fe. For å forandre jernet til lettoppløselig form kreves oksydasjon til Fe_3O_4 . Dette kan ikke skje direkte fordi direkte oksydasjon fører til det høyeste vanlige oksydasjonstrinn, nemlig Fe_2O_3 . Når jernet oksyderes til Fe_2O_3 , må det nødvendigvis bli to Cr_2O_3 -radikaler på hvert Fe_2O_3 -radikal for at antallet i hvert av de tilstedeværende atomer skal

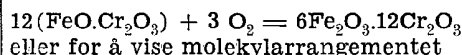
være i likevekt. I stedet for å skrive formelen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ foretrekkes det å skrive den



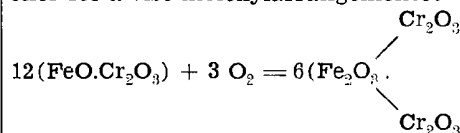
Mens et kromholdig radikal van-

ligvis beskytter dets respektive jernholdige radikal fra angrep, foreligger nå et nytt molekylarrangement i hvilket to kromholdige radikaler er mettet ved å dele et jernholdig radikal. Når således det jernholdige radikal reduseres til et lavere oksydasjonstrinn, forblir bare halvparten av jernet som FeO for å tilfredsstille de nettopp oppståtte fordringer hos molekylet med et forhold av et jernradikal : to kromradikaler. Hele gruppen av likninger kan i likevektsform skrives på følgende måte:

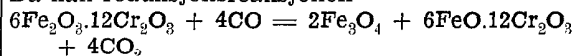
Ved oksydasjon.



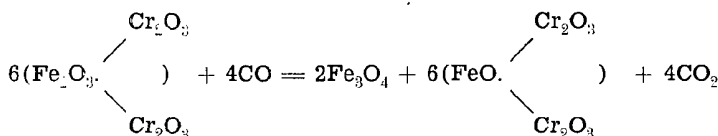
eller for å vise molekylarrangementet



Da kan reduksjonsreaksjonen



skrives



hvor hvert FeO-radikal er tilstrekkelig til å tilfredsstille to Cr_2O_3 -radikaler, hvorav muligheten vises for det forhold at jernet kan bringes til å gå over til et oksydasjonstrinn høyere enn det opprinnelige FeO. Det er funnet at det er mulig ved anvendelse av tilstrekkelig mengde reduksjonsmiddel å forårsake en mere drastisk omleiring av samme system ved å bringe et FeO-radikal til å tilfredsstille mere enn to Cr_2O_3 -radikaler, men når man gjør dette kreves kraftigere utlutningsprosesser for å ekstrahere alt det tilgjengelig jern og utvinningen av kromitt synker sterkt.

I kromittmalm som er redusert på foran beskrevne måte, er omtrent halvparten av det opprinnelige jerninnhold uten ytterligere maling lett oppløselig i fortynnet svovelsyre eller i svovelsyrling (en oppløsning av SO_2 -gass i vann), mens Cr_2O_3 knapt angripes i det hele tatt, vanligvis i en grad mindre enn 1 pst. av det forekommende Cr_2O_3 . Hvis ferrisulfat settes til fortynnet svovelsyre, er ikke mere jern oppløselig enn når fortynnet svovelsyre anvendes alene, og jernutlutningen blir ikke hurtigere. Dette anses å bevise at bare lite av jernet er redusert til metallisk Fe og størrelsen av de vekstforandringer som inntreffer under reduksjonen bestyrker ytterligere denne slutning. Da det reduserte pro-

dukt er meget magnetisk overfor en håndmagnet, må det dannede syreoppløselige jern ha formen av magnetitt, Fe_3O_4 .

For de fleste kromittmalmer viser det seg etter reduksjonstrinnets avslutning at 10—15 pst. av produktet ikke er så magnetisk overfor en håndmagnet som resten av produktet. Denne fraksjon på 10—15 pst., som er mindre magnetisk, viser seg ved analyse å ha lavere innhold av såvel jern som krom enn hoveddelen av produktet og er noe mindre magnetisk på grunn av forskjellen i sammensetning og ikke på grunn av manglende reduksjon. Forholdet krom : jern er vanligvis også høyere i denne fraksjon enn den er i den mere magnetiske del, hvilket medvirker til å kompensere det forhold, at jernet i den mindre magnetiske fraksjon er mere motstandskraftig mot etterfølgende utlutning.

En prøve av kromittmalm av ukjent opprinnelse ble knust til en størrelsesorden på minus 10 mesh, oxydert i luft ved manuell omrøring i tre timer ved 750°C, blandet med 15 pst. av sin egen vekt av minus 10 mesh kull og redusert i et jernrør med en diameter på 7,5 cm og en lengde på 37 cm, hvilket rør var lukket i den ene ende og forsynt med en reduksjonsanordning av en størrelsesorden på 7,5 cm x 2,5 cm i sin annen ende. Reduksjonen ble gjennomført ved 1200°C

i en butanfyrt ovn i tre timer. 100 g av det reduserte produkt ble separert med en håndmagnet til 85 g meget magnetisk korn og 15 g mindre magnetisk korn. En analyse viste følgende innhold i de respektive fraksjoner.

Produkt	Gram	% Cr	% Fe	Cr : Fe-forhold
Kraftig magnetisk	85	24,98	12,04	2,07 : 1
Mindre »	15	22,74	8,85	2,57 : 1

Ved etterfølgende utlutning ble forholdet i meget magnetiske fraksjon økt til 3,16 : 1 og det utlutede produkt viste et vektstap som var 3,9 ganger så stort som det vektstap som oppvistes ved det mindre magnetiske produkt, i hvilket forholdet bare ble økt til 2,78 : 1.

En undersøkelse av kromittpartiklene etter reduksjonens avslutning, under mikroskop, viser et antall rette brune linjer, som synes å følge de blottlagte kanter av skilleplan og et mindre antall små grovt sirkelformede brunaktige flekker. Etter at utlutning av jern er fullført, viser en undersøkelse av partiklene under mikroskopet at de brunaktige linjer og flekker er forsvunnet, og etterlater åpne hull eller kratere. Denne vandring av jern gjør den etterfølgende utlutning meget hurtigere. Det har vist seg at kromitt som er redusert på denne måte og til denne tilstand, tillater ekstrahering av omtrent halvparten av sitt jerninnhold ved lufttemperatur og ved atmosfæretrykk og uten noen ytterligere maling til mindre størrelser, ved utlutning med svovelsyre av 33½ volumprosent styrke i en time ved atmosfæretrykk og atmosfæretemperatur, ved utlutning med svovelsyre av 10 volumprosent styrke under betraktelig lengere tidsperioder eller ved utlutning med svovelsyrling (en oppløsning av 6 vektst. SO₂-gass i vann) under tidsperioder på 20 minutter til 4 timer, avhengig av det prosentinnhold jern som skal fjernes. Svovelsyrling med 3 pst. styrke krever noe lengere utlutningstid enn når 6 pst. SO₂ anvendes, hvis alt det oppløselig jern skal fjernes. Svovelsyrling med 6 pst.s styrke løser opp like meget eller mere jern på kortere tid enn svovelsyreoppløsning av hvilken som helst styrke når begge anvendes ved lufttemperatur.

Maling av redusert kromitt til finere størrelse, som f. eks. minus 100 mesh, og anvendelse av oppvarmet, fortynnet svovelsyre påskynder utlutningen i en viss grad, men det foretrekkes å utlute med svovelsyrling av 6 pst.s styrke eller nær 6 pst. ved lufttemperatur, uten maling til finere størrelse enn den ved hvilken kromitten reduseres, av økonomiske årsaker. Med den riktige omrøring under utlutningen for å sikre stadig kontakt av hver partikkel med umettet utlutningsoppløsning er 20 minutters utvaskningstid rikelig til å bringe tilstrekkelig med jern i oppløsning til nesten å fordoble det opprinnelige forhold krom : jern, og utvinningen av krom fra den ikke angrepne rest er nesten 100 pst., vanlig-

vis vel over 99 pst., når utlutningen gjennomføres med svovelsyrling ved lufttemperatur.

Når fortynnet svovelsyre anvendes med svak oppvarming f. eks. til 100°C, løses bare litt mere krom. Ved høye konsentrasjoner av svovelsyre anvendt ved høyere temperaturer, spesielt hvis dette skjer under trykk, går større mengder krom tapt når høyere temperaturer anvendes og når trykket økes, men ved foreliggende fremgangsmåte er slike anvendelser av varme og trykk, med etterfølgende tap av krom, fullstendig unødvendig. Det foretrekkes å anvende svovelsyrling av 6 pst.s konsentrasjon eller så nær 6 pst. som er praktisk mulig, som jernutlutningsoppløsningsmiddel, tilførsel av oppløsningsmidlet i motstrøm til malmens bevegelse, slik at det friske oppløsningsmiddel tilføres den i lengst tid behandlede malm og det eldste oppløsningsmiddel, som har lite gjenværende SO₂, innvirker på den friskeste malm. På denne måte er nesten 100 pst. av svoveldioxydet blitt anvendt for oppløsningen av jern og det er ikke nødvendig å regenerere oppløsningsmidlet. Det uforbrukte oppløsningsmiddel kan bortskaffes uten skadelige damper eller fri syre og uten noe tap, bortsett fra vannomkostningene. SO₂-oppløsningen kan tilberedes ved røstning av pyritt (eller andre sulfider) og innføring av den dannede SO₂-gass i vann på vanlig måte. Hvis det forbrukte oppløsningsmiddel skulle regenereres med SO₂-gass, skulle ferrisulfat og svovelsyre dannes ved den kjente auto-oxidasjonsprosess, og da disse har vist seg å være dårligere enn svovelsyrling for formålet, bør man av økonomiske årsaker anvende motstrømsbehandling, slik som beskrevet, og med bortskaffelse av forbrukt utlutningsmiddel. Ved røstning av 3 tonn pyritt fåes tilstrekkelig SO₂ til med de fleste kromittmalmer å bringe 100 tonn kromitt til metallurgisk kvalitet hva angår forholdet mellom krom og jern.

Den hovedsakelige kontroll av den ønskede grad av potensiell jernekstrahering ligger i den mengde reduksjonsmiddel som tillates å komme i kontakt med kromittpartiklene ved reduksjonstemperaturer. Full utnyttelse av tilgjengelig kulloxyd fordrer høyere temperaturer enn hva full utnyttelse av hydrogengass gjør. Meget tilfredsstillende sluttforhold krom : jern kan oppnåes med hvilke som helst kromittmalmer med en 99 pst.s kromittutvinning, hvis alt for kraftig reduksjon unngås. Optimal reduksjon varierer med enkelte malmer, men opprinnelig forhold krom : jern kan fordobles i alle tilfeller uten at kromittapene overstiger 1 pst.

En 1 kg's sats av minus 10 mesh kromitt av ukjent opprinnelse, hvilken var blitt konsentrert ved tyngdeseparering til et produkt med en analyse på 24,3 Cr og 12,05 pst. Fe med et forhold Cr : Fe på 2,02 : 1, ble røstet i en elektrisk ovn i tre timer ved omtrent 700°C med fri lufttilgang men uten nevneverdig trekk. Satsen ble rørt om manuelt under røstningen. Etter oksidasjonstidens slutt ble satsen tatt ut, avkjølt og blandet med 20 pst. av sin egen vekt av minus 10 mesh lavverdig bituminøst kull. Blandingen ble holdt i et jernrør med en indre diameter på 2,5 cm og en lengde på 35 cm. Den ene ende av røret ble lukket mens den andre enden fikk stå åpen. Fra

kold tilstand ble denne sats oppvarmet til omtrent 1200°C i løpet av 30 minutter og holdt ved denne temperatur i 2½ time. Etter en tre timers reduksjonstid ble satsen bråkjølt i vann. En del kull som ikke var fullt ut forbrukt, ble vasket fra kromitt. Kromitten var i sin helhet meget magnetisk overfor en håndmagnet. Halvparten av det reduserte kromittprodukt ble malt til minus 100 mesh i en håndmørt og den annen halvpart forble ved minus 10 mesh. Følgende utlutningsforsøk ble utført med de reduserte produkter:

Utlutningsforsøk	Mesh	Vekt g	Tid	Oppløsningsmiddel	Temperatur	Omrøring
1	÷100	10	3 tim.	1 : 2 H ₂ SO ₄	100 °C	ja
2	÷100	10	16 tim.	1 : 2 H ₂ SO ₄	20 °C	Ja
3	÷100	10	20 min.	6% SO ₂ i vann	20 °C	Ja
4	÷100	10	22 tim.	6% SO ₂	20 °C	Nei
5	÷ 10	10	3 tim.	1 : 2 H ₂ SO ₄	100 °C	Ja

De utlutede satsar ble filtrert, tørket, veiet og analysert på krom og jern. Utbyttet av krom beregnet på at krom ikke fantes i filtratet.

Resultat

Utlutningsforsøk	Vekt	% Cr	% Fe	Cr : Fe-forhold	% Cr-utbytte
1	9,26	26,27	6,43	4,09 : 1	99,37%
2	9,35	26,34	6,49	4,06 : 1	99,42%
3	9,47	26,16	7,49	3,49 : 1	99,58%
4	9,06	26,33	7,76	3,39 : 1	99,60%
5	9,38	26,37	7,20	3,66 : 1	99,52%

10 g av minus 10 mesh materialet ble deretter utlutet i 4 timer med 6% SO₂ i vædlig oppløsning ved 20 °C under et trykk på 3,515 kg pr. cm². 10 g minus 10 mesh materiale ble utlutet i 4 timer med 1 : 2 H₂SO₄ ved 20 °C under et trykk på 3,515 kg pr. cm². Ingen omrøring ble anvendt i disse forsøk.

Resultat

Utlutningsforsøk	Vekt	% Cr	% Fe	Ce : Fe-forhold	% Cr-utbytte
Med SO ₂	9,50	25,72	7,75	3,32 : 1	99,26
Med 1 : 2 H ₂ SO ₄	9,55	25,65	7,53	3,41 : 1	99,25

Åpenbart ble disse utlutninger mindre fremmet av det anvendte trykk enn de ble skadet av det forhold at ingen omrøring kunne utføres.

1 kg minus 10 mesh kromitt av ukjent opprinnelse, som var blitt konsentrert ved tyngde-separering til et produkt med en analyse på 24,30 pst. Cr, 12,05 pst. Fe og 2,04 pst. SiO₂ med et Cr : Fe-forhold på 2,02 : 1 ble oxydert ved røstning i 3 timer ved svak rødgjødning på en jernplate på oversiden av en butanfyrt ovn med fri lufttilgang og uavbrudt manuell omrøring. Etter den tre timers lange oxydasjonstid ble satsen avkjølt og blandet med 20 pst. av sin egen vekt med minus 10 mesh lavverdig bituminøst kull. Kromittkullblandingen ble holdt i et rør av ildfast leire med en indre diameter på 7,5 cm og en lengde på 35 cm. Rørets ene ende ble lukket og den annen ende ble delvis lukket med ildfast sement, idet en åpning på 2,5 cm for avgang av gass og for senere tømning fikk være igjen. Satsen i røret ble deretter oppvarmet fort — i løpet av mindre enn 15 minutter — til 1260°C og holdt ved denne temperatur i 4 timer. Meget av kullet ble iaktatt brennende innen kromitten var blitt oppvarmet. Etter de fire timers reduksjonstid ble satsen ikke bråkjølt, men fikk bare kjøle langsomt i luft. Etter at satsen var blitt kald ble den oppdelt i to halvpartar, av hvilke den ene forble ved minus 10 mesh, mens den annen sats ble malt til minus 100 mesh i en skivemølle. Flere utlutningsforsøk ble utført, hvorved de utlutede rester ble filtrert, tørket, veiet og analysert, og filtratene ble analysert på krom for bestemmelse av kromutbyttet.

Utlutningsforsøk	Vekt	Mesh	Oppløsningsmiddel	Tid	Temp.
a	10	÷ 10	1 : 2 H ₂ SO ₄	3 tim.	100 °C
b	50	÷ 10	6% SO ₂	20 min.	20 °C
c	50	÷ 10	6% SO ₂	5 tim.	20 °C
d	50	÷ 10	1 : 2 H ₂ SO ₄	20 min.	20 °C
e	50	÷ 10	1 : 2 H ₂ SO ₄	4 tim.	20 °C
f	10	÷100	1 : 2 H ₂ SO ₄	3 tim.	100 °C
g	50	÷100	6% SO ₂	20 min.	20 °C
h	50	÷100	6% SO ₂	4 tim.	20 °C
i	50	÷100	1 : 2 H ₂ SO ₄	20 min.	20 °C
j	50	÷100	1 : 2 H ₂ SO ₄	4 tim.	20 °C
k	50	÷100	6% SO ₂	5 min.	20 °C
l	50	÷100	1 : 2 H ₂ SO ₄	5 min.	20 °C
m	10	÷100	3% SO ₂	20 min.	20 °C
n	25	÷ 10	1 : 5 H ₂ SO ₄ + 10 g Fe(SO ₄) ₃	4 tim.	20 °C
o	25	÷ 10	6% SO ₂ er- stattet med frisk SO ₂ etter 20 min.	20 min. +20 min.	20 °C

Resultat

Utlutningsforsøk	Restens vekt	% Cr	% Fe	Cr : Fe-forhold	% Cr-utbytte
a	9,39	26,13	7,47	3,50 : 1	99,37
b	47,80	25,90	7,90	3,28 : 1	99,68
c	47,68	25,93	7,72	3,26 : 1	99,83
d	48,10	25,79	8,26	3,12 : 1	99,72
e	47,96	25,79	8,14	3,17 : 1	99,71
f	9,09	26,41	6,62	3,99 : 1	98,79
g	47,31	26,10	7,35	3,55 : 1	99,82
h	47,12	26,20	7,25	3,61 : 1	99,63
i	47,36	26,10	7,47	3,49 : 1	99,69
j	48,66	26,34	6,93	3,80 : 1	99,13
k	48,46	25,65	8,63	2,97 : 1	99,86
l	48,43	25,51	8,87	2,88 : 1	99,77
m	9,68	25,75	8,51	3,03 : 1	99,62
o	23,86	26,07	8,24	3,16 : 1	99,65
n	23,95	26,14	8,01	3,26 : 1	99,68

Disse forsøk viser et Cr : Fe-forhold høyere enn 3 : 1 i samtlige tilfeller bortsett fra «k» og «l», i hvilke utlutningstiden var avkortet til 5 minutter. De viser at mens varm 1 : 2 H₂SO₄ er det mest effektive oppløsningsmiddel er kald utlutning like effektiv med SO₂ som 1 : 2 H₂SO₄, at ferrisulfat ikke er til noen fordel og at, mens minus 10 mesh materialet ikke utlutes like fort som 100 mesh, er utlutning av 10 mesh tilfredsstillende i utlutningsperioder av så kort varighet som 20 minutter.

1 kg minus 10 mesh kromitt av ukjent opprinnelse, som var blitt konsentrert ved tyngde-separering til et produkt med en analyse på 22,87 pst. Cr, og 10,53 pst. Fe med et forhold krom : jern på 2,17 : 1 uten forutgående oksidasjon, ble blandet med 20 pst. av sin egen vekt av minus 10 mesh lavverdige bituminøst kull og holdt i et rør av ildfast leire med en indre diameter på 7,5 cm og en lengde på 25 cm. Den ene enden ble stoppet til og den annen enden ble lukket delvis etterlatende en sirkelformet åpning på 2,5 cm. Denne sats ble oppvarmet til 1200°C og redusert i fire timer i en butanfyrt ovn. Satsen ble deretter bråkjølt i vann, befridd for uforbrukt kull og tørket. 50 g av den reduserte kromitt ble utluttet i 20 minutter med 1 : 2 H₂SO₄ ved 100°C. Den utlutede rest veide 48,81 g, og den oppviste ved analyse 24,94 pst. Cr og 9,18 pst. Fe, hvilket tilsvarer et Cr : Fe-forhold på 2,72 : 1. Slutningen er at forutgående oksidasjon er nødvendig, og den eneste årsak til at noen endringer i forholdet ble oppnådd her var sannsynligvis luftoksidasjon nærværende i den gamle prøve før behandling og/eller noen oksidasjon som inntraff i satsen i de tidligere trinn av den tilsluttede reduksjonsperiode.

En prøve av kromitt av ukjent opprinnelse bestående av partikler med en størrelse på fra 6 mm ned til 10 mesh ble sikket for å eliminere alt plus 6 mm og alt minus 10 mesh. Den beholdte

minus 6 mm, plus 10 mesh materialet, som ved analyse oppviste 22,87 pst. Cr, og 10,53 pst. Fe med et Cr : Fe-forhold på 2,17 : 1, ble underkastet en oksyderende røstning ved 700—750°C i 3 timer under manuell omrøring på en jernplate på overflaten av den butanfyrt ovn. Etter den tre timers lange oksidasjonstid ble satsen avkjølt og blandet med 20 pst. av sin egen vekt av minus 10 mesh kull. Blandingen ble holdt i et 7,5 cm's rør og redusert i butanovnen i 4 timer ved 1200°C. Etter den fire timers lange reduksjonstid ble satsen bråkjølt i vann, vasket ren for uforbrukt kull og tørket. Den reduserte kromitt ble oppdelt i to halvdel, den ene halvdel ble pulverisert til minus 100 mesh i en skivemølle og den annen halvdel forble ved plus 10 — minus 6 mm for utlutningsforsøk. Alle forsøk ble utført i rysteflasker.

Utlutningsforsøk	Gram	Mesh	Oppløsningsmiddel	Tid	Temp.
a	25	+10-6 mm	6% SO ₂	20 min.	20 °C
b	25	+10-6 mm	6% SO ₂	4 tim.	20 °C
c	25	+10-6 mm	1 : 2 H ₂ SO ₄	20 min.	20 °C
d	25	+10-6 mm	1 : 2 H ₂ SO ₄	4 tim.	20 °C
e	25	+100	6% SO ₂	20 min.	20 °C
f	25	+100	6% SO ₂	4 tim.	20 °C
g	25	+100	1 : 2 H ₂ SO ₄	20 min.	20 °C
h	25	+100	1 : 2 H ₂ SO ₄	4 tim.	20 °C
i	25	+100	1 : 2 H ₂ SO ₄	4 tim.	20 °C
j	25	+100	1 : 5 H ₂ SO ₄ ×10 g Fe ₂ (SO ₄) ₃	4 tim.	20 °C

Resultat

Utlutningsforsøk	Restens vekt	% Cr	% Fe	Cr : Fe-forhold
a	24,71	23,48	9,31	2,52 : 1
b	24,41	23,91	8,84	2,70 : 1
c	24,77	23,35	9,78	2,39 : 1
d	24,50	23,64	9,05	2,61 : 1
e	24,12	24,25	8,40	2,89 : 1
f	24,14	24,25	8,46	2,87 : 1
g	24,02	24,32	8,48	2,87 : 1
h	23,97	24,72	8,30	2,98 : 1
i	24,40	24,04	9,55	2,52 : 1
j	23,90	24,79	8,54	2,90 : 1

Krom ble funnet i utlutningsoppløsningene i denne serie bare som spor. Skjønt de her oppnådde endrede forhold er under det ønskede forhold 3 : 1, er resultatet betegnende for den overraskende grad av oksidasjon og reduksjon som kan fremkalles ved relativt grove størrelser.

En 5 kg's prøve av stykkformet kromitt betegnet «Dr. Iten's High Grade Specimens» ble knust til minus 10 mesh-størrelse. Proven oppviste ved analyse 40,56 pst. Cr. og 10,28 pst. Fe

svarende til et Cr : Fe-forhold på 3,95 : 1. 1 kg av minus 10 mesh materialet ble underkastet en oxyderende røstning i 3 timer ved 750°C på en jernplate på overflaten av en butanfyrt ovn under stadig manuell omrøring. Etter 3 timers oxydasjonstid ble satsen avkjølt og blandet med 16 pst. av sin egen vekt av minus 10 mesh lavverdig kull. Blandingen ble holdt i to 30 g's digler av ildfast leire, som ble dekket med løst anbragte porselenslokk. Satsene ble redusert ved oppvarming til 1260°C i fire timer i den butanfyrt ovn. Etter reduksjonstidens slutt, når porselenslokkene ble fjernet, var hvert lokk på sin underside dekket med et lag av elementært kull, hvilket påviste tapet av reduksjonsmiddel som inntreffer i et kar av diglenes dimensjoner.

Satsene fra de to digler ble bråkjølt i vann, forenet, vasket fri for uforbrukt kull og tørket. Det reduserte produkt ble derpå oppdelt i to halvpartar, av hvilke den ene ble pulverisert til minus 100 mesh i en håndmorter, mens den annen forble ved minus 10 mesh for utlutningsforsøk.

Utlutningsforsøk	Gram	Mesh	Oppløsningsmiddel	Tid	Temp.
a	10	÷ 10	1 : 2 H ₂ SO ₄	30 min.	100 °C
c	25	÷ 10	6% SO ₂	20 min.	20 °C
d	25	÷ 10	1 : 2 H ₂ SO ₄	20 min.	20 °C
e	25	÷ 10	1 : 2 H ₂ SO ₄	4 tim.	20 °C
b	10	÷ 100	1 : 2 H ₂ SO ₄	30 min.	100 °C
f	25	÷ 100	6% SO ₂	20 min.	20 °C
g	25	÷ 100	1 : 2 H ₂ SO ₄	20 min.	20 °C
h	25	÷ 100	1 : 2 H ₂ SO ₄	4 tim.	20 °C

Resultat

Utlutningsforsøk	Restens vekt	% Cr	% Fe	Cr : Fe-forhold	% Cr-utbytte
a	9,64	42,27	8,41	5,03 : 1	99,16
c	24,55	41,79	9,09	4,60 : 1	99,34
d	24,56	41,56	9,09	4,57 : 1	99,30
e	24,33	42,06	8,62	4,88 : 1	99,33
b	9,30	43,02	7,92	5,43 : 1	98,83
f	24,10	42,34	8,29	5,11 : 1	99,13
g	24,17	41,65	8,29	5,02 : 1	99,09
h	23,00	42,61	8,04	5,30 : 1	98,47

Dette forsøk ble gjennomført mere som en kvalitativ prøve enn for å oppnå eksakte kvantitative resultater, og disse resultater ville ha blitt meget bedre hvis de i reduksjonstrinnet anvendte kar hadde vært relativt lengere og smale enn de korte digler som ble anvendt. Ved hensyntagen til tillatelige feil ved analyse er det tydelig, at svovelsyring (en oppløsning av 6 pst. SO₂-gass i vann) er like bra eller bedre enn meget høyere konsentrasjoner av H₂SO₄ når utlutningen gjennomføres ved lufttemperatur og

utlutningstiden er begrenset til de korte tider som kan anvendes i en kontinuerlig prosess.

En stor prøve av kromittmalm, betegnet «Lumne Chromite» ble knust til minus 10 mesh størrelse og konsentrert ved tyngdeseparering til et konsentrat med en analyse på 28,34 pst. Cr, 12,38 pst. Fe og 2,40 pst. SiO₂, svarende til et Cr : Fe-forhold på 2,29 : 1. Dette minus 10 mesh konsentrat ble underkastet en oxyderende røstning i tre timer ved svak rødvarme på en jernplate på overflaten av den butanfyrt ovn under stadig manuell omrøring. Etter tre timers oxydasjonstid ble satsen avkjølt og blandet med 16 pst. av sin egen vekt av minus 10 mesh lavverdig kull. Blandingen ble helt i to 30 g's digler av ildfast leire og dekket med løst passende porselenslokk. De to digler ble anbragt i den butanfyrt ovn og oppvarmet til 1260°C. Den ene digel ble tatt ut etter to timers reduksjonstid og satsen ble bråkjølt i vann. Den annen digel ble fjernet etter fire timers reduksjonstid og dens sats bråkjølt i vann. Hver av satsene ble vasket fri for gjenværende uforbrukt kull, tørket og oppdelt i to halvpartar. Den ene halvpart av hver sats ble malt til minus 100 mesh i en håndmorter og den annen halvpart forble ved minus 10 mesh for utlutningsforsøk.

Utlutningsforsøk etter 2 timers reduksjonstid

Utlutningsforsøk	Gram	Mesh	Oppløsningsmiddel	Utlutningstid
1	25	÷ 10	1 : 2 H ₂ SO ₄	16 tim.
2	25	÷ 100	1 : 2 H ₂ SO ₄	16 tim.
3	25	÷ 10	1 : 10 H ₂ SO ₄	16 tim.
4	25	÷ 100	1 : 10 H ₂ SO ₄	16 tim.

Resultat av utlutningsforsøk etter 2 timers reduksjonstid.

Utlutningsforsøk	Restens vekt	% Cr	% Fe	Cr : Fe-forhold	% Cr-utbytte
1	24,66	28,93	11,11	2,60 : 1	99,73
2	24,51	29,26	11,08	2,64 : 1	99,69
3	24,50	29,26	11,14	2,63 : 1	99,71
4	24,29	29,46	11,31	2,60 : 1	99,72

Utlutningsforsøk etter 4 timers reduksjonstid.

Utlutningsforsøk	Gram	Mesh	Oppløsningsmiddel	Utlutningstid
5	25	÷ 10	1 : 2 H ₂ SO ₄	16 tim.
6	25	÷ 100	1 : 2 H ₂ SO ₄	16 tim.
7	25	÷ 10	1 : 10 H ₂ SO ₄	16 tim.
8	25	÷ 100	1 : 10 H ₂ SO ₄	16 tim.

Resultat av utlutningsforsøk etter 4 timers reduksjonstid.

Utlutningsforsøk	Restens vekt	% Cr	% Fe	Cr : Fe-forhold	% Cr-utbytte
5	23,90	29,49	9,38	3,14 : 1	99,08
6	23,50	29,86	9,03	3,31 : 1	98,91
7	23,81	29,73	9,35	3,18 : 1	99,11
8	23,53	30,16	9,20	3,28 : 1	99,00

Tydeligvis var to timers reduksjonstid ikke tilstrekkelig under de foreliggende betingelser. 1 : 10 (beregnet på volum) H_2SO_4 er like effektiv som 1 : 2 H_2SO_4 ved utlutningstider på 16 timer. Jernekstraheringen er også nesten like tilfredsstillende ved 10 mesh som ved 100 mesh ved anvendelsen av 16 timers utlutningstid.

En stor prøve av stykkformet kromittmalm betegnet «Silli Chromite» ble knust til minus 10 mesh og konsentrert ved tyngde-separering til et produkt med en analyse på 28,54 pst. Cr, 11,86 pst. Fe og 2,26 pst. SiO_2 , svarende til et Cr : Fe-forhold på 2,41 : 1. 1 kg av dette konsentrat ble underkastet en oxyderende røstning på en jernplate på overflaten av den butanfyrt ovn i tre timer ved svak rødvarme og under stadig manuell omrøring. Etter tre timers oxydasjonstid ble satsen avkjølt og blandet med 16 pst. av sin egen vekt av lavverdig kull. Blandingen ble helt i to 30 g's digler av ildfast leire og dekket med løst pålagte porselenslokk. Disse ble oppvarmet i den butanfyrt ovn til 1260°C. Etter to timer ble den ene digel tatt ut og dens sats ble bråkjølt i vann. Temperaturen ble økt til 1370°C for de nærmeste to timer. Deretter ble den andre digel tatt ut og dens sats ble lesket i vann. De to satser ble vasket frie for gjenværende uforbrukt kull og deretter tørket. Hver av de to produkter ble oppdelt i to halvpartar av hvilke den ene ble malt til minus 100 mesh i en håndmørt, mens den andre halvpart ble etterlatt ved minus 10 mesh for utlutningsforsøk.

Utlutningsforsøk med 2 timers reduksjonstid.

Utlutningsforsøk	Gram	Mesh	Oppløsningsmiddel	Utlutningstid
1	25	÷ 10	1 : 2 H_2SO_4	16 tim.
2	25	÷ 100	1 : 2 H_2SO_4	16 tim.
3	25	÷ 10	1 : 10 H_2SO_4	16 tim.
4	25	÷ 100	1 : 10 H_2SO_4	16 tim.

Resultat av utlutningsforsøk med 2 timers reduksjonstid.

Utlutningsforsøk	Restens vekt	% Cr	% Fe	Cr : Fe-forhold	% Cr-utbytte
1	24,50	29,26	10,24	2,86 : 1	99,81
2	24,76	29,36	10,44	2,81 : 1	99,83
3	24,41	29,49	10,39	2,84 : 1	99,83
4	24,20	29,76	10,59	2,81 : 1	99,84

Utlutningsforsøk med 4 timers reduksjonstid.

Utlutningsforsøk	Gram	Mesh	Oppløsningsmiddel	Utlutningstid
5	25	÷ 10	1 : 2 H_2SO_4	16 timer
6	25	÷ 100	1 : 2 H_2SO_4	16 timer
7	25	÷ 10	1 : 10 H_2SO_4	16 timer
8	25	÷ 100	1 : 10 H_2SO_4	16 timer

Resultat av utlutningsforsøk med 4 timers reduksjonstid.

Utlutningsforsøk	Restens vekt	% Cr	% Fe	Cr : Fe-forhold	% Cr-utbytte
5	23,81	29,03	9,43	3,08 : 1	95,68
6	23,71	30,06	9,06	3,32 : 1	98,93
7	23,80	29,56	10,62	2,78 : 1	97,62
8	23,54	30,23	9,17	3,30 : 1	99,01

En reduksjonstid på to timer var under de herskende betingelser ikke tilstrekkelig. Fire timers reduksjonstid var tilstrekkelig, men den høyere temperatur som ble anvendt (1370°C) under de siste to timer førte tydeligvis til større kromtap og noe mindre jernoppløselighet. Det er iaktatt partiell smelting av kromitt ved temperaturer bare 30 eller 40° over den her oppnådde maksimale temperatur. En temperatur på 1260°C skulle være den øverste arbeidsgrense.

Patentkrav :

1. Fremgangsmåte for å anrike kromittmalm med et opprinnelig Cr : Fe-forhold mindre enn 3 : 1 til en kromittmalm av metallurgisk kvalitet med et endelig Cr : Fe-forhold større enn 3 : 1, hvor FeO og Cr_2O_3 er molekylært bundet både i den opprinnelige malm og den metallurgiske malm, karakterisert ved at malmen fin-

deles og den findelte malm oppvarmes i et temperaturområde på 700—750°C under oxyderende betingelser for å oxydere i det minste en del av $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ i malmen til $\text{Fe}_2\text{O}_3-2\text{Cr}_2\text{O}_3$, redusere i det minste en del av dette $\text{Fe}_2\text{O}_3-2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ved en temperatur på 1200—1370°C, fortrinnsvis 1200—1260°C til $\text{FeO-2Cr}_2\text{O}_3$ og ikke bundet Fe_3O_4 , mens Cr_2O_3 lates i det vesentlige uforandret, og ekstraherer ikke bundet Fe_3O_4 med et med dette reaksjonsdyktig kjemisk middel, hvorved forholdet mellom Cr og Fe økes.

2. Fremgangsmåte etter krav 1, karakterisert ved at reduksjonen utføres i en atmosfære av carbonmonoxyd.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 67 076.
Tysk patent nr. 423 620 (40 a-1/02), 704 397
(40 a-1/00), 823 349 (40 a-39/00).
U.S. patent nr. 2 123 240 (75-21), 2.197 146 (75-1).