

Krom Cevherlerinin Sanayideki Yeri

Hüseyin SARIÇİMEN *

Özet :

Krom cevherlerinin ham madde olarak kullanıldığı metallurji, refrakter ve kimya sanayii kollarından bahsedilmiştir. Bu sanayii kollarında kullanılan cevherlerin özelliklerine ve kroma bağlı olarak üretilen maddelere değinilmiştir.

Memleketimizdeki sanayii tesislerinden örnekler verilmiştir.

Metalik kromyumun özelliklerine, üretim metodlarına ve önemli bileşiklerine de kısaca yer verilmiştir.

Abstract :

Metallurgical, chemical and refractory-material industries where chrome ore is consumed as main raw material have been broadly discussed. The specifications for the ores acceptable to these industries and the products made from them have been mentioned.

Examples from the chrome - ore - based - industries in Turkey have been given.

Properties, and important compounds of metallic chromium and its methods of preparation have been briefly outlined.

Giriş :

Periyodik tablonun 24. sırasını işgal eden kromyum (Cr) boyacılıktan çelik sanayiine kadar yaygın olarak kullanılması bakımından müstesna bir elementtir.

Memleketimizin, bu elementin arzındaki en yaygın minerali kromitçe zengin olduğu 19. asrın yarısından beri bilinen bir ha-

kikattir. Ne var ki, sanayide geniş kullanıma yeri olan kromit cevherlerini memleketimizde mamul hale getirecek tesisler henüz yeni, yeni kurulmaktadır. İstihsal edilen cevherlerin büyük bir kısmı yerli ve yabancı özel firmalar ve devlet eliyle sadece döviz geliri temini için Avrupa ve Amerika'ya sevkedilmektedir.

Bu makalede krom cevherlerinin önemini belirtmek gayesiyle sanayide nasıl ve hangi özelliklerinden dolayı faydalı olduğu anlatılmıştır. Metallurji, refrakter malzeme ve kimya sanayiinde kullanılan cevherlerin özellikleri, önemli bileşiklerin üretim metodları, ve Türkiye'deki ferro-krom ve refrakter malzeme sanayii tesislerinden bahsedilmiştir.

Makalede «krom» ve «kromyum» eş manâda metalik kromyum «C» ifade için kullanılmıştır. «Kromit» ise kromyumun tabiattaki tezahürü olan minerali ifade etmektedir.

1. Krom Cevherlerinin Sanayide Kullanılışı

Krom cevherlerini özellikleri ve sanayide kullanılışları bakımından üç grupta mütala edebiliriz.

1.1. Metallurji Sanayii

Bu sanayide kullanılan krom cevherlerinin vasıfları,

Cr_2O_3 tenörü 46 - 48 %,

Cr/Fe oranı 2-3/1,

SiO_2 8 % maksimum,

($Al_2O_3 + MgO$) 25 % den az olmalıdır.

Metallurji sanayii krom cevherlerinin en fazla harcandığı sanayi koludur. Fizikî

* Dr. Metallurji Yük. Müh., Eubank Üçköprü Maden İşletmeleri Müessesesi, Fethiye — MUĞLA.

özellik bakımından kullanılan cevherlerin sert, parça cevherler olması tercih edilirse de, konsantre krom tozları da kullanılabilir.

En iyi kaliteli metallurjik cevherler Türkiye, İran ve Rodezyada bulunmaktadır.

Metallurji sanayiinde krom, sıcaklığa ve korozyona tahammüllü alaşımların ve özel çeliklerin imalinde kullanılır. Kromun çeliğe karışımı ferro-krom şeklinde yapıldığından metallurji sanayiinde kullanılan krom cevherlerinin büyük bir kısmı muhtelif özellikte ferro-krom alaşımları yapımında harcanır.

Nikel (Ni) esaslı 25 %'e kadar krom ihtiva eden alaşımlar sıcaklığa, aşınmaya ve deterasyona dayanıklıdır. Meselâ, nikrom (60 % Ni, 25 % Fe, 15 % Cr) yüksek ergime derecesi ve yüksek elektrik rezistansı olan bir alaşımdır. Havada oksitlenmez. Elektrik isterinde çok kullanılır.

Bütün paslanmaz çelikler 11-30% arasında krom ve 0.07 % kadar nikel ihtiva ederler.

Krom, çeliğin sertliğini manyetik Özelliğin! ve hararete tahammülünü de geliştirdiğinden, kromlu çelikler zırlı levha, mermi çekirdeği, keski aletleri, transmisyona parçaları, yüksek sıcaklığa ve aşınmaya maruz makina aksamının- imalinde kullanılırlar.

Kobalt (Co) esaslı 35 %'ye kadar krom ihtiva eden alaşımlar kesme aletleri imalinde ve uçak sanayiinde kullanılır. Meselâ, stellite, krom, kobalt ve tungsten alaşımıdır. Yüksek hızla çalışan makina aksamının imalinde kullanılır.

Titanyum (Ti) esaslı krom alaşımları çeliklerin kuvvetlendirilmesinde, bakır (Cu) esaslı krom alaşımları çeliklerin sertleştirilmesinde faydalıdır.

1.1.1. Ferro-krom Üretimi

Ferro-krom üretiminde, ferro-kromun yüksek veya düşük karbonlu oluşuna göre değişik metodlar uygulanır. Ferro - krom çeşitleri karbon ve silikon muhtevalarına göre Tablo.1. de verilmiştir.

Tablo. 1. Ferro - krom çeşitleri ve meailik kromyum

Adı	Analiz	%	% C
Yük. Karbonlu Ferro - krom	Cr	67-70	4.5 maks.
	Si	1-2	5.0 •
			6.0 »
	Cr	66-69	7.0 ,
	Si	1-3	
	Cr	65-68	7.0 - 8.5
Düşük Karbonlu Ferro - krom	Si	t-3	
	Cr	68-73	0.020
	Si	0.20-1.0	0.025
	Cr	67-71	0.10
	Si	0.30-1.0	0.20
			0.50
Krom Şarjı			1.00
			1.50
			2.00
	Cr	50 - 55	
Si	6.0 mflks.	8.0 maks.	
S	0.03 maks,		

Ferro - krom Silikon	Cr	33-36	0.05 maks.
	St	45-48	
	Cr	39-41	0.05 maks.
	Si	42-45	
	Cr	46-51	0.05 maks.
	Si	30-34	
	Cr	52-57	0.05 maks.
	Si	23-27	
Ferro - silikon Krom	Cr	50-54 : Si 28-32	1.25 maks.
	Cr	88-91	
Metallik Kromyum	Fe	0.40 maks.	9-11
	Cr	99.80 min.	
Elektrolitik Kromyum	Cr	0.20 maks.	0.02 maks.
	Fe		

Düşük karbonlu ferro-krom üretiminde redükleme metallik silikonla yapılır. Reaksiyon için açık ark fırınları kullanılır. Redükleme esnasında hasil olan sitikayı (SiCfe) bağlayıp cürufa geçirmesi için kireç taşı (CC3CO3) kullanılır. Akışkanlık boksit ilâveyle sağlanır.

Son zamanlarda İsveç'i! üreticiler boksit yerine zengin alüminalı (Al2O3) refrakter cevher kullanmaktadır. Böylece üretimin daha ekonomik olduğunu iddia etmektedirler.

Union Carbide Company, U.S.A. düşük karbonlu ferro - krom üretimi için Simpleks prosesini ortaya atmıştır. Bu proseste katı hal fiziği ve vakum teknolojisi prensiplerine dayanarak yüksek karbonlu ferro - kromun karbonu alınmaktadır. Cüruf şeklinde bir kayıp mevzu bahis olmadığından krom kurtarma randımanı yüksektir. En büyük dezaavantajı Simpleks prosesinde diğerlerinden çok daha fazla kapitalin gerekmesidir.

Yüksek karbonlu ferro - krom üretimi daha çok batık elektrodlu ark fırınlarında yapılır. Bu fırınlar çelik muhafaza İçine karbon bloklar ve refrakter tuğlalarla örülmüş bir potaya benzerler. Fırının inşası, reaksiyon için gerekli elektrik enerjisine göre elektrod ebadları, elektrod arası mesafeler ve fırın ebadı hesaplanarak yapılmalıdır.

Üretimi etkileyen faktörler çok çeşitlidir. Ham maddeler istenilen kimyevî evsafata, uygun ebadda olmalı ve doğru oranda karıştırılmalıdır. Bazı hallerde fırına giren cevher, redükleyici ve cüruf yapıcı materyallerin yanısıra, iki veya üç ayrı cevherin karıştırılmasından meydana gelir. Çalışma yönünden ve i kt i saden böyle olması gerekebilir. Fırının çalışmasını kontrol eden diğer faktörler hammaddenin reaksiyon bölgesine giriş hızı ve reaksiyon bölgesinin sıcaklığıdır. Sıcaklık elektrodlardan geçen akım ve voltaja bağlı olduğu gibi elektrodların fırın şarjı içine gömülme derinliğiyle de ilgilidir. Bu faktörlerden birinin hatalı olması fırının çatışmasını aksatır. Mesul personelin teknik yönden fırındaki herhangi bir çalışma hatasını teşhis edebilecek ve gerekli tedbirleri alabilecek yetenekte olması lazımdır.

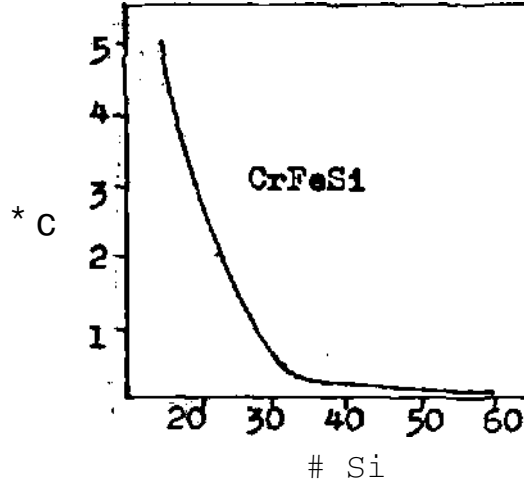
1.1.2. Etibank Ferro - krom Tesisleri!

Antalya Elektrometallurji Sanayii A.Ş. 1960 yılında inşasına başlanan, 1962'de karpit ve 1963'de ferro - krom üretimine başlayan bu tesisler başlangıçta sermayesinin % 50'si Etibank'a % 30'u Fransız Pechiney, % 10'u Fransız Companec firmalarına, % 5'i Ergani Bakır İşletmesine ve % 5'i Şark Kromları İşletmesine ait olarak kurulmuştur. 1970 yılında tamamı Etibank tarafından satın alınmıştır.

Antalya tesislerinde karpit düşük karbonlu ferro - krom ve bir ara ürün olarak silikoferro - krom üretilmektedir. Tesislerin kuruluşundan beri üretilen ferro - krom miktarı yıllara göre Tablo. 2. gösterilmektedir.

Ferro - krom üretimi tâdil edilmiş Perin metoduyla yapılır. Bu metotta eriyikten karbonun alınması ve krom cevherinin redüklenmesi silikotermik prosesle gerçekleşir. Proses, Şekil. 1a. dan anlaşılacağı gibi, silikon alaşımlarının karbon eritkenliğinin alaşım içindeki silikon miktarıyla ters orantılı olarak değişmesi gerçeğine dayanır.

Yıl	Ferro - krom İstihali (ton)
1963	3.351
1964	4.718
1965	7.382
1966	8.196
1967	8.471
1968	8.113
1969	8.414
1970	7.688



Eğrinin üst kısmı
[0J- 125/[Sij - 3,35

Eğrinin alt kısmı:
[ÇJ- 1V/Sij - 0,12

Sakil.1a. Ferro-kromun karbon eritgenliği ve silisyum muhtevast arasındaki münasebet

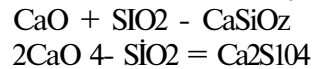
Prosesin akım şeması basitleştirilmiş olarak Şekil 2, de verilmiştir.

Üretimde iki adet ark fırını kullanılır. Fırınlardan birinde, açık ark fırınında, 48 % Cr₂O₃ tenörlü krom cevheriyle kireç taşı karışımı muamele edilir. 30 % Cr₂O₃ tenörlü zengin bir cüruf meydana gelir. Bu zengin cüruf bilâhare 25 % Si tenörlü silikoferro - kromla (Si Fe Cr₂) bir potaya aktarılarak karıştırılır. Redükleme reaksiyonları sonunda düşük karbonlu ferro - krom pota dibine çöker. Üstte biriken 14 % O₂O₃ tenörlü cü-

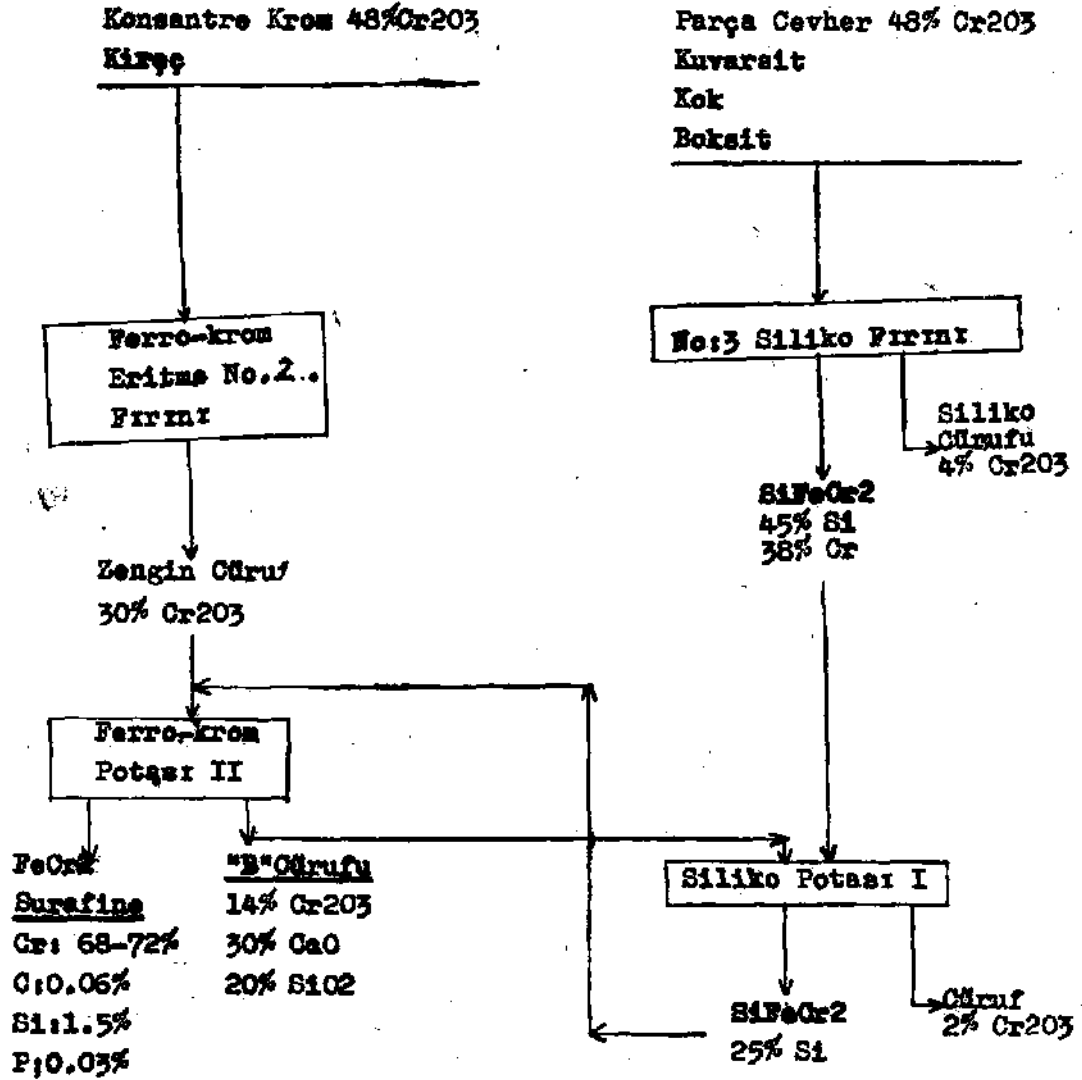
ruf ayrı bir potaya alınır ve ferro - krom pig kalıplara dökülür.

Redükleme reaksiyonları ekzotermiktir. Bu sebepten zengin cürufun eriyik halindeki veya katı silikoferro - kromla [SJFeCr₂] potada karıştırmış esnasında enerjîye lüzum kalmaz.

Kireç taşı cüruf içindeki krom kaybını önlemek için kullanılır. Aynı zamanda si likanın cürufa geçmesini sağlar ve krom oksitini redüklenmesini kolaylaştırır.



Şekil.2. Antalya Elektrometallurji Sanayii A.Ş. de materyal akış şeması



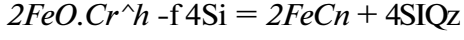
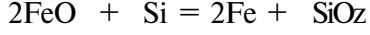
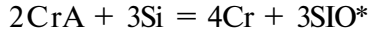
Hammaddeler t Konsantre, veya parça cevher 48\$ Cr2O3

Kireç taşı
Kuvarsit
Kok
Boksit

Kireç taç 1 - silikonun cürufa geçmesinde, bağlayıcı vazifesi
CÖrür TA kromun redflklenmesini kolaylaştırır

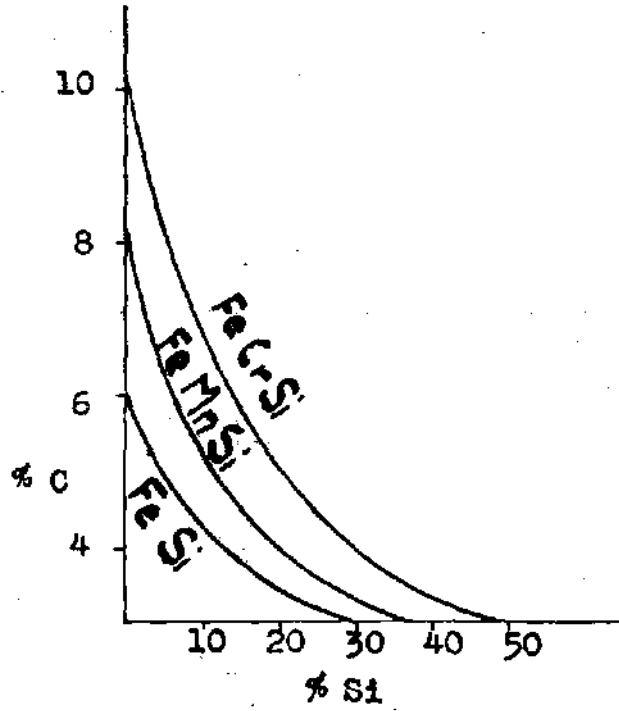
Sokflit - eriyiğe .akışkanlık kazandırır.

Silisyumun redüklenmesi ve ferro - kromun meydana gelişi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Şekil. 1b. de silisli alaşım eriyiklerinin silisyum muhtevalarına göre karbon eritkenliği görülmektedir.

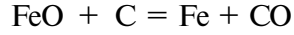
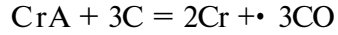
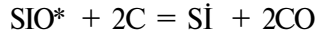
İkinci fırında, silko fırını tâbir edilen gömülü ark fırınında, 48 % Cr_2O_3 tenörlü parça cevher, kuvarsit, kok tozu, boksit ve odun kömürü karışımı 1650 - 1700°C da re-



Şelcilflb.Silisyum alaşımlarının karbon eritgenligi

aksiyona girer. Reaksiyon esnasında şarj içindeki FeO , CrO_2 ve SiO_2 ; oksitleri karbon tarafından redüklenir. 45 % Si tenörlü silikoferro - krom ($SiFeCr_2$) ve 4 % Cr_2O_3 tenörlü cürufla meydana gelir. Daha sonra siliko potasında zengin silikoferro - krom, ferro - krom elde edilmişinde hasil olan 14 % Cr_2O_3 tenörlü cürufla karıştırılarak 25 % Si 'li silikoferro - krom ve 2 % Cr_2O_3 tenörlü cürufla elde edilir. Bu, 25 % Si 'li silikoferro - krom önce bahsedildiği gibi, birinci ark fırınından gelen zengin cürufla karıştırılarak ferro - krom üretiminde kullanılır.

İkinci fırında meydana gelen redükleme reaksiyonları aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Antalya tesislerinde düşük karbonlu ferro - krom dört farklı karbon spesifikasyonuna göre üretilmektedir. Bunların karbon muhtevaları 0.06, 0.05, 0.04, ve 0.03 % C olup diğer ihtiva ettikleri unsurlar şöyledir.

	%
Krom (Cr)	68 — 72
Silis (Si)	0.2 — 1.5
Fosfor (P)	0.025 maksimum
Kükürt (S)	0.03
Azot (N)	0.05
Dane Ebadı	25 - 15 mm

Ara ürün olarak elde edilen silikoferro - kromun (SiFeCr) spesifikasyonu ise şöyledir.

	%
Krom (Cr)	37
Silis (Si)	44
Karbon (C)	0.05 maksimum
Fosfor (P)	0.03
Kükürt (S)	0.03
Demir (Fe)	17
Dane Ebadı	20 - 40 mm

Silikoferro - krom ve ferro - krom üretiminde kullanılan hammadde ve enerji miktarları 1970 yılı fiyatlarıyla beraber aşağıda gösterilmiştir.

SiFeCr ₂ Üretimi Hammaddeleri	1970 yılı Fiili [Kg/ton]	1970 Fiyatı TL/ton
Krom cevheri 48 % Cr ₂ O ₃	1293	762.22
Metaliurjik İthal koku	788	290.05
Kuarsit 98 % S fa	1649	107.25
Odun kömürü	154	83.13
Boksit	153	14.21
Demir çubuk (22 mm)	31	59.93
Söderberg	47	101.20
Enerji (Kwh)	7515	416.89
Ferro - krom Üretimi Hammaddeleri	1970 yılı Fiili (Kg/ton)	1970 Fiyatı TL/ton
Krom konsantre 48 % Cr ₂ O ₃	2184	1165.90
Kireç	1462	299.01
Söderberg	33	71.44
Silikoferro - krom	669	1494.49
Enerji (Kwh)	4275	236.93

*- **Elâzığ Ferro • krom Tesisler**] — Halen Elâzığ'da Guleman Kef dağı konsantratöründe yapılacak konsantre kromu da işleyerek yılda 25000 ton düşük karbonlu ve 25000 ton yüksek karbonlu ferro - krom üretiminin sağlayacak tesisler kurulmaktadır.

12. Refrakter Malzeme Sanayii

Kromit, kimyasal bakımdan nötr ve erime noktası yüksek bir mineraldir. Yüksek sıcaklıkta asitlik ve bazik ortamda mukavemetlidir. Bu özelliklerinden dolayı İza-

be fırınlarının iç yüzeylerinin örütmesinde kullanılan refrakter tuğla ve harçların imaline yarar. Genel olarak refrakter krom cevherlerinde aranan vasıflar şöyledir,

Cr₂O₃ tenörü 30 - 40 % arasında olabilir, Cr/Fe oranının 3/1 den düşük olmaması tercih edilir,

(Cr₂O₃ 4- Al₂O₃) miktarı 57 % den yüksek SiO₂ 5%'den düşük,
FeO 15%'den düşük.
CaO 2 %'den düşük olması istenir.

Refrakter karakterli krom cevherleri esas olarak Filipinler, Küba, Yunanistan, İran ve Türkiye'de çıkartılır. Piyasaya üç cins refrakter cevher arz edilmektedir.

- i. Küba ve Filipinler cevheri, düşük dereceli cevher,

Cr₂O₃ 30 - 32 %
[Cr₂O₃ + Al₂O₃] minimum 60 %
SiO₂ maksimum 5.5 %

- ii. Türkiye ve Rodezya cevheri» orta dereceli cevher,

Cr₂O₃ 40-44 %
SiO₂ 3- 5%
Al₂O₃ 15-20%

- iii. Türkiye ve İran cevheri, yüksek dereceli cevher,

Cr₂O₃ 48 - 52 %
SiO₂ 1.5 - 3 %
Al₂O₃ 15 - 20 %

Gevherde Cr₂O₃, SiO₂, MgO ve Al₂O₃ miktarlarının belirli sınırlar dahilinde değişmesi tuğla özelliklerini fazla etkilemez. Fakat FeO ve CaO miktarlarındaki değişimin etkisi çok önemlidir.

SiO₂ miktarı cevherin ferro - magnezian silikat yani gang mineralleri muhtevasına bir ölçü olarak alınabilir. Bu miktar 5 %'i aşarsa tuğlanın cüruf mukavemeti azalır. SiO₂ 3 %'den düşük olursa tuğlanın kırılma ve ufalanmaya karşı mukavemeti düşer. Optimum SiO₂ miktarı 3 - 5 % arası olarak tesbit edilmiştir.

Kireçli mineraller cevherin ergime derecesini düşürür. Dolayısıyla tuğlanın yüksek sıcaklığa tahammülü azalır. Cevherin CaO muhtevası 2 %'i geçmemelidir.

FeO miktarı fazla yüksek olan cevherler ise tuğla imaline uygun değildir.

Refrakter malzeme imalinde cevherlerin fiziki özellikleri de önemlidir. Cevherlerin parça iriliği, çeşitli bileşim ve empürilerin cevher içinde dağılımı ve cevherin sertliği de büyük önem arz eder. Kromitin cevher içinde iyi kristalli olması ve gang

minerallerinin kromtt kristalleri arasında daha küçük kristalli ve homojen bir şekilde dağılmış olması tercih edilir.

1.2.1 Konya Ateş Tuğlası Fabrikası

Fabrika Sümerbank tarafından bazik refrakter malzemeyi teşkil eden krom - magnezit ve dolomit tuğla ve harç imal etmek üzere kurulmuştur.

Kuruluş projesine göre tesisin mamulleri ve imalât kapasitesi şöyledir.

Mamuller	Yıllık Kapasite (ton)
Krom tuğlası	1000
Magnezit tuğlası	5000
Krom - magnezit tuğlası	4500
Katranlı magnezit tuğlası	4500
Bu tuğlalara ait harçlar	1500
Yekûn tuğla ve harç	16500
Sinter magnezit (ihraç için)	26000

Fabrikanın imâl edeceği tuğla kapasitesi bazik refrakter malzeme kullanan belli başlı sanayi tesislerinin ihtiyacı dikkate alınarak tesbit edilmiştir. Bu fabrikalar şunlardır :

Karabük Demir - Çelik Sanayii
Ereğli Demir - Çelik Sanayii
Çimento Sanayii
Bakır İzabe Sanayii
MKEK Kırıkkale Fabrikaları.

Tuğlaların imâli döner fırınlarda magnezitin sinterleştirilmesiyle başlar. Sinterleşme 1700°C sıcaklıkta olur. Fuel-oil ile ısıtılan fırınların kapasitesi günde 120 tondur. Döner fırından kaçan tozlar elektrofilit-reli toz tutucularında tutulup biriktelenerek imalâta iade edilir. Magnezit ve kromit ayrı ayrı şeritlerde işlenir.

Kırıcı, öğütücü ve eleklerden geçerek istenilen muhtelif dane ebadına göre fraksiyon silolarında ayrı ayrı siloların sinterleşmiş malzeme, tuğla harmanlarının ihtiyacına göre silolardan tartılarak alınır. Özel karıştırıcı ve koilerganglarda katran, sülfürlü ablanje, cam suyu, sülfürik asit gibi

bağlayıcı ve kimyevî maddelerle muamele edildikten sonra bir müddet dinlendirilir ve şekillendirme kısmına sevk edilir. Şekillendirme modern ve otomatik hidrolik preslerde ve hava tabancaları ile yapılır.

Pişirme iki adet tüne) fırında yapılır. Azami pişirme sıcaklığı 1700°C ve kapasite

tesisi 35 ton/gün olan pişirme fırınları fuel - oil ile ısıtılır.

Katranlı magnezit tuğlalarını pişirmek için ayrı bir tünel fırın mevcuttur.

Kuruluş projesine göre imal edilecek tuğlaların evsafı aşağıda verilmiştir.

%	Magnezit tuğlası	Krom - magnezit tuğlası	Kromit tuğlası
SiO ₂	2.0 - 5.0	4.0 - 6.0	4.0 - 6.0
TiO ₂	Maks. 0.4	maks. 0.4	maks. 0.4
Fe ₂ O ₃	2.0 - 5.0	10.0 - 14.0	12.0 - 15.0
MnO	Maks. 0.1	maks. 0.1	maks. 0.1
Al ₂ O ₃	1.0 - 3.0	12.0 - 18.0	16.0 - 20.0
CaO	1.0 - 2.0	1.0 - 2.0	1.0 - 2.0
Cr ₂ O ₃	—	27.0 - 30.0	36.0 - 40.0
MgO	85.0 - 90.0	30.0 - 36.0	13.0 - 20.0
Refrakterlik SK	41 - 42	41 - 42	40 - 42
Yük altında hararete tahammül derecesi	1650 - 1750°C	1550 - 1650°C	min. 1500°C
Zahiri özgül ağı.	min. 2.85	min. 2.90	2.9 - 3.0
% Porosite	20	mak. 22	22 - 24
Soğukta mukavemet kg/cm ²	min. 700	min. 250	300 - 500
Isı ile genişleme %	20 - 1000°C mak. 1.4 20 - 1400°C mak. 2.0	20 - 1000°C mak. 0.9 20 - 1400°C mak. 1.4	— —

1.3. Kimya Sanayii

Kimya sanayiinde kullanılan cevherlerin krom oksite nisbetle çok az yabancı bileşik ve gang ihtiva etmesi istenir. Bu cevherlerde aranan vasıflar genellikle şöyledir,

Cr₂O₃, 44-46% olabilir,
SiO₂ 8 %,
FeO 19 % olabilir,
Cr/Fe oranı 1.5/1'e kadar düşebilir.

SiO₂ ve Al₂O₃ zengin cevherler kimya sanayiinde istenmez. SiO₂ miktarının normal olarak 8 %'den düşük olması istenir.

Kimyasal evsafındaki cevherlerin hemen tamamını dünyaya G. Afrika temin eder. özellikleri;

O₂ 44%, SiO₂ 5%, fizikî evsafı: konsantre krom.

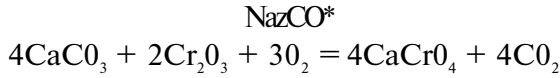
Bu evsafındaki krom cevherlerinin fiyatlarının çok düşük olması sebebiyle diğer üretici ülkeler rekabete girmemektedirler.

Kimya sanayiinde krom cevheri çeşitli kromat ve bikromatların ve krom ihtiva eden diğer kimyevî bileşiklerin imalinde kullanılır.

Kromlu bileşikler derilerin tabaklanmasında ve boya sanayiinde önemli yer işgal ederler. Saf krom parlaklığı ve korrozyona tahammülü sebebiyle kromajlama şeklinde çok yaygın olarak kullanılır.

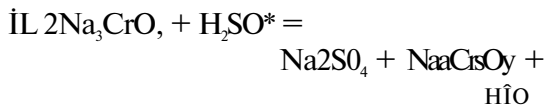
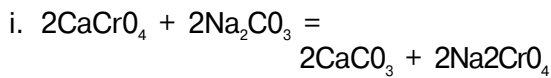
1.3.1. Kromatlar

Elde Edilmesi — Kromat ve b i kromatların imalinde krom cevheri kullanılır. Cevher kırılıp istenilen ebada öğütüldükten sonra kireç taşı veya CaO ve bir miktar sodyum karbonatla (Na⁺CO₃), karıştırılarak bir reverber fırında, kuvvetli hava cereyanında kalsine edilir. Kromit, kalsiyum kromata dönüşür. Reaksiyon şöyle ifade edilebilir;



Kalsine olmuş karışım su ve sülfürik asit eriyiğinde, bfr kap içinde dinlendirilir. Sodyum karbonat ilâvesi yapılır. Eriyikteki kalsiyum, kalsiyum karbonata dönüşerek dibe çöker. Çöken kalsiyum karbonat filtrasyonla eriyikten ayrılır ve eriyik yoğunlaştırılıp sülfürik asitle (H₂SO₄) asitliği ayarlandıktan sonra soğumaya bırakılır. Soğuma esnasında sodyum sülfat (Na₂SO₄) kristalleşerek eriyikten ayrılır. Geri kalan eriyik buharlaştırılarak kavuniçi renkli hidratlı sodyum b i kromat kristalleri elde edilir.

Eriyik içinde cereyan eden reaksiyonları aşağıdaki gibi yazmak mümkündür;



Sodyum bikromatla başlayarak potasyum kromat, potasyum bikromat gibi diğer kimyevî bileşikler elde edilir.

önemli Kromatlar

Pb, Zn ve Ba kromatlar suda erimezler. Boyacılıkta pigment olarak kullanılırlar.

BaCrO₄* — baryum kromat — sarı,
PbCrO₄ — kurşun kromat — krom sarısı,
ZnCrO₂ — çinko kromat — koruyucu boya imalinde kullanılır.

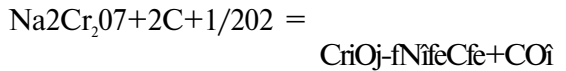
Kurşun kromat, PbCrO₄, potasyum bikromatın kurşun asetatla muamelesinden elde edilir. Işığa karşı ve alkollelere karşı dayanıklı değildir. Çok güzel kapatıcı olup baskıya iyi gelir.

1.3.2. Kromit Oksit (Cr₂O₃)

Yeşil bir toz olan kromik oksit suda erimez. Asitlerde yavaş yavaş eriyerek yeşil kromik tuzlarını meydana getirir. Boyacılıkta pigment olarak yeşil boya imalinde kullanılır.

Kromik oksitin elde edilmesinde iki esas metod vardır.

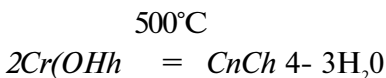
1. İki safhadan ibarettir. İlk safhada sodyum veya potasyum bikromat elde edilir. İkinci safhada bikromat kükürt veya karbonla açık hava fırınında indirgenir. Saf kromik oksit elde edilir. Reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.



2. Daha saf kromik oksit elde etmede kullanılan bir metoddur. Bu metodla elde edilen kromik oksit metaillik krom üretimi için alüminotermik prosesde rahatlıkla kullanılabilir.

Bikromatın elde edilişi esnasında fırında kalsine olmuş kireç taşı, krom cevheri ve Na₂CO₃den müteşekkil karışım Uç yapılır. Elde edilen sodyum - kromyum Uç liköründen kromyum hidroksit, Cr(OH)₃, cökeltir. Müteakiben bir döner fırında kavruktan kromyum hidroksitten kromik oksit, Cr₂O₃, elde edilir.

Reaksiyon şöyle olur;



1.3.3. Kromyum Eriyiklerinin Hidrometallurjisi

Krom sülfat eriyiğinin yüksek sıcaklıkta hidroliz edilmesiyle şu neticelere varılmıştır.

Oda sıcaklığında, menekşe renkli krom sülfat eriyiği dengesini muhafaza eder. Fakat eriyiğin sıcaklığı yükseltirise menekşe renkli eriyik birkaç dakika içinde yeşil renkli bir eriyiğe dönüşür. Yeşil eriyikte krom katyonları su ve bir kısım sülfat iyonlarıyla birleşerek kompleks katyon meydana getirmiş haldedir. Bundan dolayı* krom tuaiarından hazırlanmış eriyikler yüksek sıcaklıkta hidroliz edildiğinde, alüminyum ve demir tuzlarından hazırlanmış eriyiklerin hidrolizinden çok farklı sonuçlar elde edilir. Bu sonuçlardan anlaşıldığına göre herhangi bir liç liköründe bulunması muhtemel diğer elementler likörün bazikliğini ayarlayarak kromyum katyonlarından ayrılabilir.

T.R. Scott'un gösterdiğine göre krom sülfat eriyiğinden hidratlı yeşil kromik oksitin, yüksek sıcaklık hidroliz usulüyle, külliyetli miktarda elde edilmesi eriyiğin $S_3 : Cr_2O_3$ oranı 1.0 civarında olduğu ve reaksiyonun 180-200X civarında yapıldığında mümkün olmaktadır. Normal krom sülfatta $S_3 : Cr_2O_3$ oranı 1.58 dir.

$Cr(OH)_3$ — Su İçinde Dekompoze Olması

Shafer ve Roy'un bildirdiklerine göre $Cr(OH)_3$ 'ün su içinde dekompoze reaksiyonu şöyle seyreder,



60 - 500°C arasındaki dengeli krom bileşiği kromyum oksit - hidroksittir. Yani $CrOOH$ veya Cr_2O_3 .

2. Metallik Kromyum

2.1. Elde Edilmesi

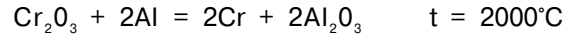
2.1.1. Gold Schmidt Alüminotermik Metod

Saf kromyum, kromik oksitin alüminyumla indirgenmesinden elde edilir. Reak-

siyon kâfi derecede ekzotermik olmadığından başlangıçta 900°C'ye kadar ısıtmak veya oksijen - alüminyum dengesini yükseltmek için oksitleyici ajanlar ilâve etmek gerekir. Bu dengeyi ayarlama potasyum veya sodyum bikromat kullanılabilir. Kristal suyu olmadığından potasyum bikromat tercih edilir.

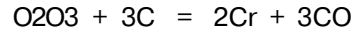
Bir pota içine yerleştirilmiş kromik oksit, alüminyum ve potasyum bikromat karışımının orta kısmına bir miktar baryum peroksit, BaO_2 , konur. Bir ucu baryum peroksit batan magnezyum şeritten fitille ateşleme yapılır. Baryum peroksitin reaksiyonda saflaştırma etkisi de vardır. Kromyum içindeki kükürt miktarını azaltır.

Reaksiyon sonunda saf krom potanın dibine çöker. Meydana gelen reaksiyonu aşağıdaki gibi yazabiliriz.



2.1.2. Elektrik Fırınında Karbonla İndirgeme

Kromyum büyük miktarda elde edilmesi bu metod la sağlanır. Kromik oksit ve karbon karışımına fi aks vazifesi görmesi için kireç taşı ve fluospar ilâve edilir. Reaksiyon şöyle olur;

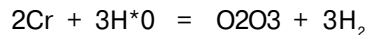


2.1.3. Elektroliz Metodu

Koruyuculuğu özelliğinden dolayı kromyum elektrolizle diğer metallerin üzerine kaplanır. Kromyum kaplanacak nesne evvelâ nikelle kaplanır. Daha sonra kromyum sülfat ve kromyum trioksit karışımı ilik bir banyoda katod olarak yerleştirilen bu nesne elektroliz sonunda kromyum la kaplanır. Banyonon anodu kurşun plâkadan yapılır.

2.2. Kromyumun özellikleri

Kromyum mavimsi beyaz renkte çok sert bir metaldir. Ergime noktası çok yüksektir. 1805°C. Çok yüksek sıcaklıkta yanarak kromik oksit hasil eder. Havada ısıtıldığında yüzeyi oksitlenir. Kızıl hararete su ile reaksiyona girer.



Seyrettik sülfürik asit ve hidroklorik asit içinde eriyerek mavi kromoz tuzlarını meydana getirir, CrSO_4 ve CrCl . Bunların havada oksitlenmesiyle yeşil renkli kromik tuzları hasıl olur, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4^*)$ ve CrCb .

Konsantre sülfürik asit kromyumunu eritir. Kromik sülfat ve kükürt dioksit hasıl olur. Seyrettik nitrik asit kromyumunu eritir, kromyum nitrat ve nitrojen oksit meydana getirir. Kromyum konsantre nitrik asitle reaksiyona girmez.

2.3. Kromyum Bileşiklerine Genel Bakış

2.3.1. Kromoz Bileşikleri

Kromoz bileşiklerinde krom iki değeri) olup, eriyik içinde uçuk mavi renkli Cr^{+2} iyonları verirler. Kolayca dört değerli kromik durumuna oksitlendikleri için bu bileşikler çok iyi redükleme ajanlarıdır.

Metallik kromyumun havasız bir ortamda eritilmesi veya kromik tuzlarının ve bikromatların çinko ve hidroklorik asitle karbondioksit atmosferi altında redüklenmesiyle elde edilirler.

Kromoz bileşiklerinden bazıları şunlardır.

CrO — siyah bir tozdur,
 CrCl_2 — kuruyken beyaz renklidir,
 CrSO_4 — K_2SO_4 ile birleşik tuz meydana getirir.

2.3.2. Kromik Bileşikleri

Kromyumun dengeli bileşikleridir. Bu bileşikler üç değerli kromyum iyonu, Cr^{+3} ihtiva ederler. Üç değerli kromyum bileşiklerinde,

a. mor hidro kristaller veya mor eriyik halindedirler. Eriyikleri muhtemelen hidratlı kromik iyonları $\text{Cr}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_6$ ihtiva ederler.

b. yeşil hidro kristal veya yeşil eriyik halindedirler. Eriyik içinde kromyum i-

yonları $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]^{+2}$ yapısında kompleks iyonlar meydana getirir.

Kromik bileşiklerden bazıları şunlardır; Cr_2O_3 — yeşil renkli bir tozdur, boyacılıkta kullanılır,

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ — kromik hidroksit,
 CrCl_3 — kromik klörör,
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4^*)$ — kromik sülfat,

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ — potasyum - kromyum alum, boyacılıkta ve dericilikte kullanılır,

Cr_2S_3 — kromik sülfür.

Kaynaklar

1. E. Zeki Aka, Etibank Bülteni, sayı. 1, 1971
2. N. Çiçek, ibid., sayı 2., 1971.
3. Sümerbank, Konya Ateş Tuğlası Projesi,
 1. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi, 1969, M.M. Odası.
4. F. Prescott, Intermediate Chemistry. Inorganic and Physical, Uni, Tutorial Press Ltd., London.
5. E. Shekarchi and H. E. Abendroth, Economics of Chrome, Cento Chrome Symposium, 1960, Ankara, sf. 232.
6. Fritz S. Levi, The marketing of chromite, ibid., sf. 257.
7. T.R. Scott, Hydrolysis of acid leach liquors at elevated temperatures. Unit Processes in Hydrometallurgy, Edit, by M.E. Wadsworth and F.T. Davis, Gordon and Breach, N.Y. 1964.
8. M.W. Shafer and R. Roy, Z. Anorg, Allgem. Chem., 276 (1954)
9. R.G. Robin, Warren Spring Laboratories Neşriyatı, LR.80(MST), June, 1968, England.