

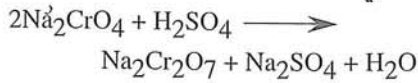
الكروم



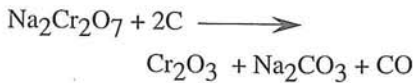
د. محمد شفيق اللثالي

تم اكتشاف فلز الكروم في الكروكوليت المعدني ($PbCrO_4$) في عام ١٧٩٧ م، وتم عزله بواسطة اختزال الأكسيد باستخدام الكربون في عام ١٧٩٨ م، وبعد نجاح الحصول عليه من الأكسيد طورت طريقة صناعية لإنتاج الكرومات بتحميص الكروميت ($FeCr_2O_4$) مع كربونات الصوديوم (Soda ash)، ومنها تم الحصول على الأكسيد. ومع بداية القرن التاسع بدأ إنتاج الفيروكروم (حديد، كروم)، والكروم بتقنيات مختلفة، حيث تم الحصول على الفيروكروم - على نطاق صناعي محدود - بتفاعل أكسيد الكروم (Cr_2O_3) مع الكربون في فرن كهربائي، بينما تم إنتاج الكروم بالاختزال الحراري لأكسيد الكروم بواسطة الألمنيوم والسيليكون.

(ب) تحويل أحادي كرومات الصوديوم الناتج إلى ثنائي كرومات الصوديوم وذلك بتفاعله مع حامض الكبريت وفق التفاعل التالي:



(ج) اختزال ثنائي كرومات الصوديوم إلى ثلاثي أكسيد الكروم بواسطة الكربون وفق المعادلة التالية:



يلي ذلك فصل الأكسيد عن كربونات الصوديوم المتشكلة أثناء التفاعل.

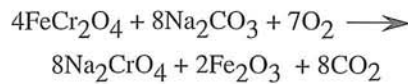
(د) الحصول على فلز الكروم بواسطة اختزال ثلاثي أكسيد الكروم بطريقتين هما:

- الاختزال بالألمنيوم: وتجرى هذه العملية في مفاعل مبطن بأكسيد الألمنيوم، حيث يمزج أكسيد الكروم مع مسحوق الألمنيوم عالي النقاوة ويسخن إما كهربائياً، أو بإشعال مزيج من مسحوق كلورات البوتاسيوم مع الألمنيوم، ويصاحب هذا التفاعل - طارد للحرارة - ارتفاع بدرجة الحرارة يصل إلى ٢٠٠٠ م، مما يساعد على فصل الخبث (Slag) عن فلز الكروم.

● من الكروميت

يتم استخلاص الكروم النقي من الكروميت وفق الخطوات التالية:

(أ) تسخين خام الكروميت عند درجات حرارة مرتفعة - تتراوح بين ٦٠٠ إلى ٩٠٠ م - مع كربونات الصوديوم بوجود الهواء، حيث ينتج أحادي كرومات الصوديوم وفق التفاعل التالي:



القيم	الخاصة الفيزيائية
٥١.٩٩٦١	الكتلة الذرية
٢٤	العدد الذري
١٨٥٧ م	درجة حرارة الانصهار
٢٦٧٢ م	درجة حرارة الغليان
٧.١٩ جم/سم ^٣	الكثافة (عند الدرجة ٢٠ م)
٢٢.٢٥ جول/مول كلفن	الحرارة النوعية (عند الدرجة ٢٥ م)
١٦.٩٢ كيلوجول/مول	الحرارة الكامنة للانصهار
	الحرارة اللاطية للتبخير
٢٤٤.٣ كيلوجول/مول	عند درجة الغليان
	المقاومية (Resistivity)
١٢.٩ × ١٠ ^{-٨} أوم.متر	عند الدرجة (٢٠ م)
	الناقلية الحرارية
١٧ واط / متر / كلفن	(عند الدرجة ٢٠ م)

● جدول (١) أهم الخواص الفيزيائية للكروم.

يوجد الكروم في الطبيعة مختلطاً مع بعض الفلزات مثل الحديد والمنجنيز والألمنيوم والسيليكون، وبالرغم من وجوده في العديد من الخامات المعدنية إلا أن خام الكروميت كان وما زال هو المصدر التجاري السائد الذي يستخدم للحصول على الكروم.

الخواص الفيزيائية والكيميائية

الكروم عبارة عن فلز صلب مقاوم للتآكل عند درجة حرارة الغرفة، ولذا فهو يستخدم في عمليات الطلي (التلبيس) الكهربائي كطبقة واقية لبعض أنواع الفلزات، وهو قابل للذوبان في الأحماض اللاعضوية (المعدنية) غير المؤكسدة، مثل حامض كلوريد الهيدروجين وحامض الكبريت، إلا أنه غير قابل للذوبان في الماء الملكي البارد أو حامض النيتروجين. يتفاعل الكروم عند درجات حرارة مرتفعة مع الهالوجينات والسيليكون والبورون والنيتروجين والأكسجين والكربون، ويبين الجدول (١)، أهم الخواص الفيزيائية للكروم.

إنتاج الكروم

يتم الحصول على الكروم بثلاث طرق رئيسية هي:

وجود محلول من رباعي أكسيد الكروم بتركيز ٣٠٠ جرام/لتر بالإضافة إلى ١٪ من حامض الكبريت .

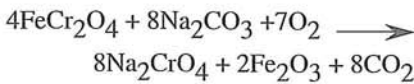
تستخدم طريقة الإختزال الكهروكيميائي لغرضين أساسيين هما الحصول على فلز الكروم وطلي المواد بهذا الفلز لأغراض الديكور.

مركبات الكروم

يشكل الكروم عدة مركبات كيميائية صناعية هامة ، منها مايلي:

● أحادي كرومات الصوديوم

يتم تحضير أحادي كرومات الصوديوم (Na₂CrO₄) ، بالتحميص المؤكسد القلوي (Alkaline Oxidative Roasting) للكروميت عند درجات حرارة تتراوح ما بين ١٠٠٠ - ١١٠٠ م بوجود كربونات الصوديوم وفقاً للتفاعل التالي:



حديد - شبيبة (NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O).

(ج) بلورة كروم - الشبيبة {NH₄Cr(SO₄)₂·12H₂O}.

(د) تحلل كروم - الشبيبة وتوضّع كهربائي للكروم المعدني .

وتجرى عملية التحلل الكهربائي في خلية مجهزة بمهبط من الصلب المقاوم للصدأ ، حيث تتشكل عليه طبقة من الكروم بسماكة ٣-٦ مم تتم إزالتها في نهاية عملية التحليل .

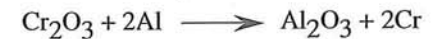
● الإختزال الكهروكيميائي

يمكن الحصول على الكروم من الإختزال الكهروكيميائي لسداسي أكسيد الكروم وذلك في خلية مجهزة بمهبط من الصلب المقاوم للصدأ وبمصعد من الرصاص ، حيث تتم عملية التحليل في



● خام الكروميت .

وتتم عملية الإختزال وتشكل فلز الكروم وفقاً للتفاعل التالي :



تعتمد نقاوة الكروم الناتج على نقاوة المواد المتفاعلة وبشكل خاص على نقاوة أكسيد الكروم ، ويتراوح أحياناً مردود الكروم في الطريقة الصناعية ما بين ٨٥-٩٠ ٪ ، وبنقاوة ٩٧-٩٩ ٪ وزناً ، وتكون الشوائب المرافقة لفلز الكروم غالباً من السيليكون والالمنيوم والحديد.

- الإختزال بالكربون : ويتم بمزج ثلاثي أكسيد الكروم مع الكربون في الفرن بنسب معينة ، وتسخينهما إلى درجة حرارة تتراوح بين ١٢٧٥-١٤٠٠ ، عند ضغط ٤٠ باسكال (٣، مم . زئبق) ، وتستمر عملية التسخين حوالي ١٠٠ ساعة ، وتتم عملية الإختزال وفق التفاعل التالي :

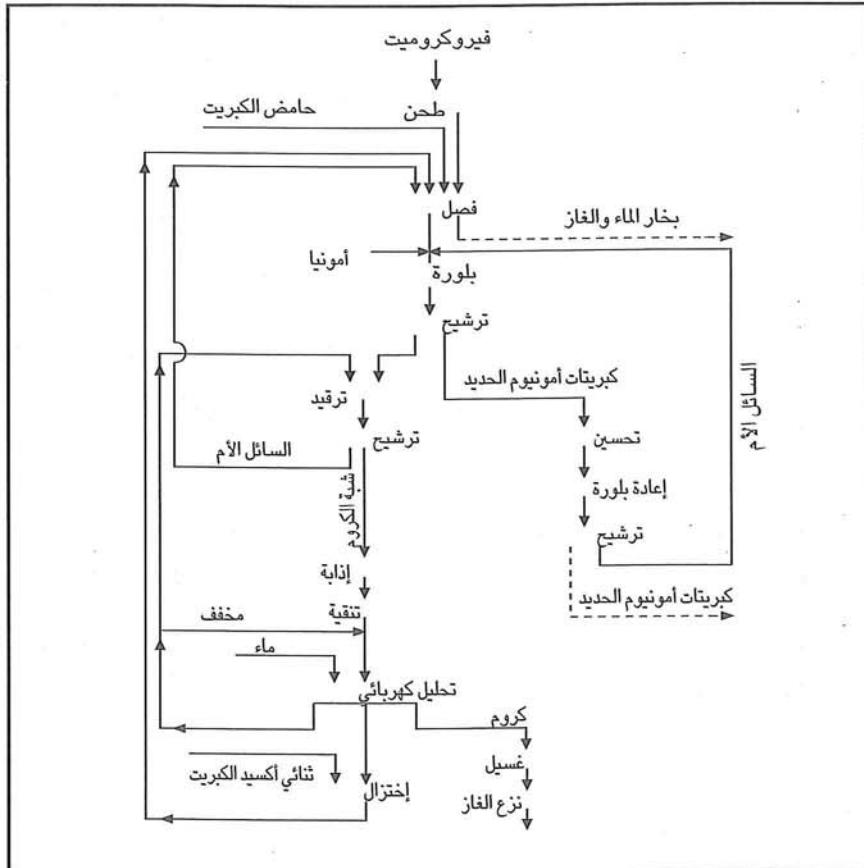


● التحليل الكهروكيميائي

يتم الحصول على الكروم من التحليل الكهروكيميائي، شكل (١) لمحاليل الكروم - الشبيبة (ألوم) - صناعياً وفق الخطوات التالية :

(أ) تحليل الفيروكروم - الناتج من إختزال الكروميت بالكربون - في مزيج من حامض الكبريت وكبريتات الأمونيوم.

(ب) فصل الحديد على شكل

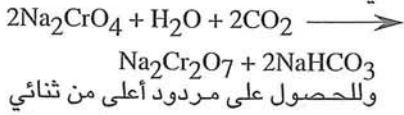


● شكل (١) إنتاج الكروم من الفيروكروميت بالتحليل الكهروكيميائي .

ثم يبرد إلى ٣٠-٤٠ م° ، فيتشكل على هيئة بلورات يتم فصلها بالترشيح باستخدام قوة الطرد المركزي .

يحتوي ثنائي كرومات الصوديوم الناتج على كبريتات الصوديوم كمنتج ثانوي يتم فصله في خطوة لاحقة .

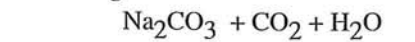
✳️ **ثاني أكسيد الكربون:** وتعد أكثر تعقيداً من طريقة حامض الكبريت ، وتتم بتفاعل بين أحادي كرومات الصوديوم وثنائي أكسيد الكربون بوجود الماء ، وفق المعادلة التالية :



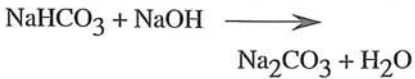
كرومات الصوديوم فإنه يجب استخدام محلول أحادي كرومات الصوديوم بتركيز يتراوح بين ٨٠٠-٩٠٠ جرام/لتر في سلسلة من المفاعلات الموصدة تحت ضغط يتراوح ما بين ٧٠٠-١٥٠٠ كيلو باسكال ، مع إضافة ثاني أكسيد الكربون على شكل غاز أو سائل في تيار معاكس لتيار الكرومات.

بعد ذلك تفصل كربونات هيدروجين الصوديوم (NaHCO₃) عن ثنائي كرومات الصوديوم وذلك بترشيحها إما مباشرة بعد تحرر الضغط لتجنب التفاعل المعاكس ، أو تحت ضغط معين . أما الجزء الباقي منها مع ثنائي كرومات الصوديوم فإنه يتم التخلص منه بتحويله إلى كربونات الصوديوم وذلك بطريقتين هما :

(أ) تحميص ثنائي كرومات الصوديوم - عند درجة حرارة ٢٠٠-٣٠٠ م°- وفق التفاعل التالي :



(ب) تفاعل كربونات هيدروجين الصوديوم مع هيدروكسيد الصوديوم كما في التفاعل التالي :



ومن ثم يتم الحصول على نقاوة أعلى من ثنائي كرومات الصوديوم بخطوة أخرى .

✳️ ثنائي كرومات البوتاسيوم والأمونيوم

يتم الحصول على ثنائي كرومات البوتاسيوم (K₂Cr₂O₇)

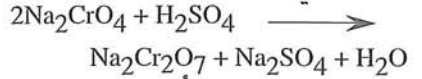
تحتوي نواتج التفاعل على أحادي كرومات الصوديوم بنسبة تصل إلى حوالي ٣٠٪ ، وبمردود يتراوح ما بين ٧٥-٨٥٪.

✳️ ثنائي كرومات الصوديوم

تحتوي ثنائي كرومات الصوديوم (Na₂Cr₂O₇) على كمية أكبر من الكروم مقارنة بأحادي كرومات الصوديوم ، ولذا فإنه يسهل الحصول عليها بنقاوة أعلى .

يتم الحصول على ثنائي كرومات الصوديوم من أحادي كرومات الصوديوم ، وذلك بتفاعله إما مع حامض الكبريت أو ثاني أكسيد الكربون ، وذلك على النحو التالي :

✳️ **حامض الكبريت :** ويتم التفاعل بينه وبين أحادي كرومات الصوديوم وفق المعادلة التالية :



وعند انتهاء التفاعل يُبخر محلول ثنائي كرومات الصوديوم الناتج إلى حوالي ٧٠٪ وزناً ، في حين تترسب وتُفصل معظم أو جميع كبريتات الصوديوم .

يستخدم محلول ثنائي كرومات الصوديوم الناتج إما كما هو في بعض الأحيان ، أو تستمر عملية تبخيره إلى أن يصل تركيزه إلى حوالي ١٦٠٠ جرام / لتر ،

يمكن الاستعاضة جزئياً عن كربونات الصوديوم بهيدروكسيد الصوديوم ، وفي بعض الأحيان تستخدم كربونات الكالسيوم بالرغم من تشكل كرومات الكالسيوم السامة ، وتتحول الشوائب مثل عناصر الألمنيوم والسيليكون والفاناديوم المصاحبة للخامات أثناء التحميص إلى ألومينات وسيليكات وفانادات الصوديوم على التوالي .

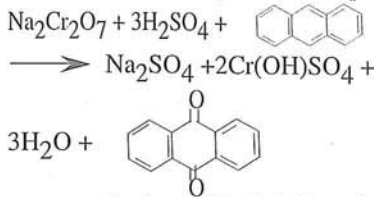
وقبل إجراء عملية التحميص يطحن خام الكروم جيداً إلى حبيبات صغيرة قطر الواحدة منها حوالي ٥،٠ مم ، كما تطحن أيضاً كربونات الصوديوم وتمزج معه .

يلي ذلك تحميص المزيج (خام الكروم وكربونات الصوديوم) في أفران دوارة مبطنة بالأجر ، حيث يغذى الفرن بالمزيج بشكل تيار معاكس لغازات التسخين (زيت ثقيل أو غاز طبيعي أو مسحوق الليجنيت) ليتم أكسدة ثلاثي أكسيد الكروم ، إلى سداسي أكسيد الكروم ، والحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي وحرق مواد التسخين ، وذلك من خلال التحكم في تدفق الهواء إلى داخل الفرن بحيث تحتوي غازات العادم الناتجة على ١٢-١٦٪ حجماً من الأكسجين ، وتستمر عملية تحميص المزيج في الفرن لمدة ٤ ساعات .

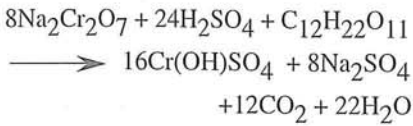


✳️ مسحوق ومحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم .

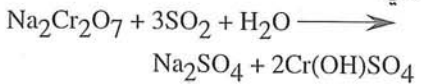
كما في التفاعل التالي :



(ب) اختزال ثنائي كرومات الصوديوم باستخدام المولاس (Molasses) وفقاً للمعادلة التالية :



(ج) اختزال ثنائي كرومات الصوديوم بواسطة ثاني أكسيد الكبريت، وذلك كما يلي:



سبائك وسيرميتات الكروم

تعد سبائك وسيرميتات (Cermets) الكروم من أهم مركبات الكروم في المجال الصناعي، ويمكن توضيحها على النحو التالي:-

السبائك

يستخدم الكروم على شكل الفيروكروم في صناعة الفولاذ (Steel)، كما يستخدم الكروم النقي المنتج من عمليات التحليل الكهربائي أو الاختزال الحراري - بواسطة الألمنيوم - في المواد السبائكية غير الحديدية، ومن أكثر هذه السبائك شيوعاً هي نيكل الأساس وكوبالت الأساس، التي تستخدم معظمها لأغراض معينة عند درجات حرارة مرتفعة.

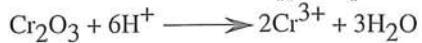
توجد أيضاً سبائك الكروم الأساس التي تحتوى على ٥٠-٦٠٪ كروم والباقي عبارة عن نيكل ونيوبيوم أو تيتانيوم. وتستخدم مثل هذه السبائك في صناعة الأجزاء المعرضة لدرجات حرارة عالية في الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية، كما أن لها استخدامات هامة في محطات توليد الكهرباء مثل دواعم أنابيب التبادل الحراري، ومكونات في محركات التوربينات الغازية، وقطع لتطبيقات معينة.

يعد سداسي أكسيد الكروم عاملاً مؤكسداً قوياً حيث يتحول عند تسخينه إلى ثلاثي أكسيد الكروم مع تحرر غاز الهيدروجين وفق التفاعل التالي :



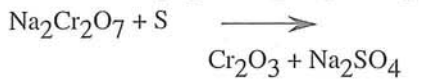
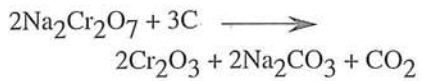
● ثلاثي أكسيد الكروم

ثلاثي أكسيد الكروم عبارة عن مادة صلبة خضراء داكنة اللون، كما أنه يعد من الأكاسيد المترددة (Amphoteric)، حيث تتفاعل مع الأحماض لتعطي أيونات الكروم، كما تتفاعل مع المحاليل القلوية المركزة لتعطي الكروميتات وذلك وفقاً للتفاعلين التاليين :



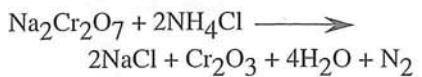
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6(\text{OH})^- + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$
يتم الحصول على ثلاثي أكسيد الكروم بطريقتين هما :

(أ) اختزال ثنائي كرومات الصوديوم بمواد عضوية أو بالفحم أو الكبريت وفق تفاعلين طاردين للحرارة هما:



ويجرى هذان التفاعلان بشكل مستمر في أفران خاصة، وبعد انتهاء التفاعل يغسل المزيج الناتج بواسطة الماء، لإزالة النواتج الذوابة، ثم يرشح السائل ويجفف، للحصول على ثلاثي أكسيد الكروم الذي تصل نقاوته في هذه الحالة إلى ٩٩٪.

(ب) تفاعل ثنائي كرومات الصوديوم مع أملاح الأمونيوم مثل، كلوريد الأمونيوم أو كبريتات الأمونيوم وفق المعادلة التالية :

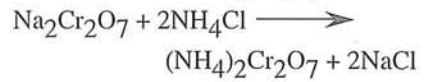
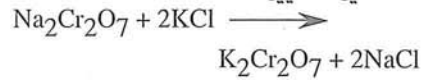


● كبريتات الكروم

يمكن الحصول على كبريتات الكروم الأساسية {Cr(OH)SO₄} من ثنائي كرومات الصوديوم بعدة طرق من أهمها مايلي:

(أ) كمنتج ثانوي من عملية أكسدة ثنائي كرومات الصوديوم بوجود الانتراسين،

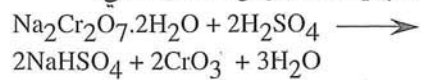
والأمونيوم {(NH₄)₂Cr₂O₇}، من تفاعل ثنائي كرومات الصوديوم مع أملاح كلوريد البوتاسيوم أو الأمونيوم وفق التفاعلين التاليين :



ففي التفاعل الأول - على سبيل المثال - يمزج محلول من ثنائي كرومات الصوديوم (بتركيز يتراوح بين ٤٠٠-٤٥٠ جرام/لتر)، مع محلول من كلوريد البوتاسيوم (بتركيز ٢٠٠ جرام/لتر)، وتسخين المزيج إلى درجة حرارة الغليان، يرشح كلوريد الصوديوم المتشكل من المحلول الساخن، ثم يبرد المحلول فتترسب كرومات البوتاسيوم.

● سداسي أكسيد الكروم

يتم الحصول على سداسي أكسيد الكروم (CrO₃) - يسمى أيضاً بحامض الكروميك- من تفاعل ثنائي كرومات الصوديوم ثنائية التميء مع حامض الكبريت المركز وفق التفاعل التالي:



يمكن أن يتم التفاعل السابق في محلول مائي مركز لكرومات الصوديوم ثنائية التميء أو في حالتها المنصهرة. وفي الحالة الأخيرة تمزج كرومات الصوديوم مع حامض الكبريت، مع إرسال المزيج إلى فرن تسخين دوّار حيث يتم فيه - على التوالي - تبخير الماء وانصهار كبريتات هيدروجين الصوديوم عند درجة حرارة ١٧٠م، وانصهار سداسي أكسيد الكروم عند درجة حرارة ١٩٨م، وتكون درجة الحرارة في هذه الحالة حرجة، حيث يتفكك سداسي أكسيد الكروم عند درجات حرارة أعلى من ذلك. وبعد انتهاء التفاعل يتم فصل المزيج السائل في مرقد حيث يسحب سداسي أكسيد الكروم من الأسفل ويحول إلى مادة صلبة بالتبريد، بينما تسحب كبريتات هيدروجين الصوديوم (NaHSO₄) من الأعلى.

يذوب سداسي أكسيد الكروم في الماء بصورة جيدة مشكلاً حامض الكروميك، الذي يستخدم لتنظيف الأدوات الزجاجية المخبرية.



● استخدام مركبات الكروم في الصناعات الجلدية .

(هـ) **الراوتر الألومينية** (Wrought Aluminium): وتحتوي على كميات قليلة جداً من الكروم (٠,١ - ٠,٣٪) بالإضافة إلى عناصر سبائكية أخرى مثل المغنيسيوم والمنجنيز، وكذلك سبائك الصب الألومينية التي تحتوي على (٠,٠٥ - ٠,٤٪) من الكروم، وفي كلا النوعين السابقين من هذه السبائك يستخدم الكروم لمقاومة التآكل ولتحسين الخواص الفيزيائية لهما.

استخدامات الكروم ومركباته

مما سبق يتضح أن للكروم ومركباته عدة استخدامات صناعية هامة يمكن تلخيصها فيما يلي:

- السبائك الحديدية وغير الحديدية.
- الأصباغ التي تستخدم في الدهانات والأحبار.
- دباغة الجلود.
- معالجة المياه (مانع للتآكل).
- مثبتات للتآكل الفلزي.
- الطلي (التلبيس) الكرومي.
- مسحوق التنعيم والتلميع.
- طين حفر آبار الزيت.
- أشربة لحام الالكترودات.
- مهابط أنابيب الأشعة السينية.
- عمليات النزاع الأيوني تحت الفراغ.

مقاومة لدرجات حرارة مرتفعة والأكسدة والتآكل الساخن .

ومن أهم السبائك الكرومية الأخرى مايلي:

(أ) **نيكل - كروم**: وتتميز بمقاومة كهربائية نوعية عالية، ومقاومة جيدة للأكسدة، ومن أفضل أنواع هذه السبائك هي تلك التي تحتوي على ٢٠٪ كروم، ومن أشهرها السبيكة التجارية نيكروم التي تتكون من ٧٨٪ نيكل، ٢٠٪ كروم، ١,٥٪ سيلكون، و ٠,١٪ كالسيوم، و ٠,٥٪ سيزيوم.

(ب) **نيكل - حديد - كروم**: وتتميز بمقاومة جيدة للتآكل، والاحتفاظ بخواص ميكانيكية جيدة عند درجات الحرارة العالية، ومن أهم هذه السبائك هي سبيكة الأنونيل (٦٠٠)، وتتركب من ٧٦٪ نيكل، و ٧٪ حديد، و ١٦٪ كروم.

تستخدم السبائكتان السابقتان في عدة تطبيقات صناعية هامة في الصناعات البتروكيميائية، والعمليات الكيميائية، والمعالجة الحرارية.

(ج) **كوبالت - كروم**: وتتراوح نسبة الكروم بها بين ٢٥ - ٣٠٪ وتتميز بمقاومة عالية للتآكل، وصلادة مرتفعة عند درجات الحرارة العالية (٧٠٠ - ٨٠٠م)، كما أنها تتميز بمقاومة جيدة للتحات الميكانيكي.

تستخدم سبائك الكوبالت - كروم في صناعة زعانف محركات الطائرات والتربينات العادية، وكمادة مغلقة لحلقات العادم في محركات الطائرات، وفي مكونات الأفران وأجهزة المعالجة الحرارية، وبعض مكونات الغلايات وأوعية التفاعل.

(د) **سبائك الكروم - نحاس**: حيث تضاف كميات سبائكية من الكروم إلى النحاس تتراوح ما بين ٠,٣٪ - ١,٢٪ وذلك لإكسابه مقاومة شد عالية. وتستخدم مثل هذه الأنواع من السبائك في بعض الصناعات مثل رؤس المساري لأغراض اللحام في صناعة السيارات، وأجزاء التماس الدوارة، والحلقات، وبعض التطبيقات الكهربائية الأخرى.

● السيرميتات

تقسم السيرميتات - أنظمة من الخزف وفلز الكروم - إلى ثلاثة أنواع هي:

- ١- سيرميت (LT-1) ويحتوي على ٧٧٪ كروم، و ٢٣٪ أكسيد ألومينا (الألومينا).
 - ٢- السيرميت (LT-1B) ويحتوي على ٥٩٪ كروم، و ١٩٪ أكسيد ألومينا، و ٢٠٪ موليبدينوم، و ٢٪ أكسيد تيتانيوم.
 - ٣- السيرميت (LT-2) ويحتوي على ٢٥٪ كروم، و ١٥٪ أكسيد ألومينا، و ٦٠٪ تنجستين.
- تتميز الأنواع السابقة من السيرميتات - بصفة عامة - بثبات حراري، ومقاومة للتآكل عاليين جداً، إلا أن كلاً من (LT-1) و (LT-1B) يتمتعان بمقاومة سحق عالية