

435
669(075)
1091

METALLURGIYA NAZARIYASI ASOSLARI

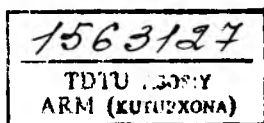
**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI**

O'RTA MAXSUS, KASB-HUNAR TA'LIMI MARKAZI

A. A. YUSUF XO'JAYEV, S. R. XUDOYOROV

METALLURGIYA NAZARIYASI ASOSLARI

Kasb-hunar kollejlari uchun o'quv qo'llanma



**„Voris-nashriyot“
Toshkent — 2007**

*Oliy va o'rta maxsus, kasb-hunar ta'limi ilmiy-metodik
birlashmalari faoliyatini muvofiqlashtiruvchi
Kengash tomonidan nashrga tavsiya etilgan.*

O'quv qo'llanma kasb-hunar kollejlari 3520150 — metallurgiya yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan o'quvchilar uchun mo'ljallangan bo'lib, ikkita bobdan iborat. Birinchi bobda pirometallurgik jarayonlar: oksid, sulfid va galogenidlar birikmalarining dissostilanishiga oid mavzular; ikkinchi bobda esa gidrometallurgik jarayonlar: eritmalar, gidrometallurgik jarayonlar asoslari, tanlab eritish, ekstraksiya, ionalmashinuv va metallarni eritmalaridan ajratib olish jarayonlariga oid mavzular yoritilgan.

Qo'llanmadan oliy o'quv yurtlarida tahsil olayotgan talabalar va ishlab chiqarishda shu soha mutaxassislari ham foydalanishlari mumkin.

Taqrizchilar: **E. A. IGAMBERDIYEV** — Olmaliq sanoat kasb-hunar kolleji direktori;
L. SH. SHOXO'JAYEV — DoshDTU geologiya va konchilik ishi fakulteti „Kon elektromexanikasi“ kafedrası mudiri, t.f.n., dotsent;
O. R. XOJAYEV — Olmaliq sanoat kasb-hunar kollejining maxsus fanlar o'qituvchisi;
A. M. MUTALOV — Navoiy Davlat konchilik instituti Olmaliq kon-metallurgiya fakulteti konchilik ishi va kon-elektromexanikasi kafedrası mudiri.

KIRISH

Metallurgiya sanoatning rudadan va tarkibida metall bo'lgan materiallardan metall ishlab chiqarish, shuningdek, metallarga, ularning vazifasiga ko'ra, ma'lum shakl berish sohasidir; boshqacha aytganda metall ishlab chiqarish jarayonlarini o'z ichiga olgan fanlar majmuasidir.

Metallurgiya quyidagi jarayonlarni o'z ichiga oladi: yerdan qazib olingan rudaga, undan metallni ajratib olish uchun ishlov berish, rudadan metallni va tarkibida metall tutgan materiallarni ajratib olish; metallni aralashmalardan tozalash; metall qotishmalari ishlab chiqarish; metall va uning qotishmalariga termik (issiqlik) va kimyoviy-termik ishlov berish; keyinchalik ishlatishga qulay bo'lishi uchun metallga bosim ostida ishlov berib, ma'lum shaklga keltirish.

Ruda (ma'dan) tarkibida metall yoki boshqa qandaydir foydali minerallarning miqdori, yer ostidan sanoat miqyosida qazib olish uchun iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiq darajada ko'p bo'lgan moddalardir.

Metallurgik jarayonlar nazariyasi fanining asoschisi rus akademigi A. A. Baykov hisoblanadi. U birinchi bo'lib Peterburg politexnika institutida 1908-yildan shunday kursni o'qita boshlagan.

Mendeleyev davriy sistemasining 104 ta elementidan 80 tasi metallardir. Metallarni 2 ta guruhga: qora va rangli metallarga bo'lish qabul qilingan. Qora metallarga temir (va uning qotishmalari), shuningdek, marganes, vanadiy va xrom kiradi. Qolgan barcha metallar rangli metallar guruhiga mansub.

Metallarni ishlab chiqarishda ruda yoki konsentratlar asosiy xomashyo bo'lib hisoblanadi.

Rangli metallarning o'zi quyidagi kichik guruhlariga bo'linadi:

1. Og'ir rangli metallar. Ulardan asosiylari mis, qo'rg'oshin, nikel, rux, qalaydir. Bu guruhga jami 18 ta (og'ir rangli metallar va ularning yo'ldoshlari) element kiradi.

2. Yengil rangli metallar. Ulardan asosiylari —

magniy, aluminij juda ko'p miqdorda olinadi. Yengil metallarga, odatda, ishqoriy, ishqoriy noyer metallar, kremniy va galliy ham kiradi, jami 13 ta element.

3. Nodir metallar: oltin, kumush, platina va plantanoidlar (osmiy, iridiy, rodiy, ruteniy, palladiy), jami 8 element.

4. Noyob metallar, ular anchagina elementlar guruhini o'z ichiga olib, quyidagi kichik guruhlariga bo'linadi:

— qiyin suyuqlanadigan (eriydigan) metallar: volfram, molibden, titan, tantal, niobiy, sirkoniy (6 ta element);

— kam uchraydigan yer metallari: lantan, itiriy va lantanoidlar (16 ta element);

— radioaktiv metallar: radiy, uran, poloniy, toriy, aktiniy va aktanoidlar, trans uran elementlar (16 ta element).

Ushbu klassifikatsiyaning asosi qilib bir tomondan ularning fizik-kimyoviy xususiyatlarining umumiyligi, ikkinchi tomondan tabitda tarqalishi hamda ishlab chiqarish usullarining umumiyligi olingan.

Rudaning qimmatli komponentlari quyidagi tiplarga bo'linadi:

— tug'ma rudalar, ular tarkibida metallar va elementlar sof (erkin) xolda (oltin, kumush, mis, oltingugurt va b.) uchraydi;

— sulfidli rudalar, metallar turli xil minerallar tarkibida, jumladan metallning oltingugurt bilan birikmasi ko'rinishida uchraydi (misli, qo'rg'oshinli, ruxli, mis-ruxli va boshqa rudalar);

— oksidli rudalar, bu rudalarda metall oksidlar yoki gidratlar (misli, nikelli, temirli rudalar) ko'rinishida uchraydi.

Odatda rudalarni qayta ishlash texnologik sxemasi boshida rudalarni mexanik boyitish usullaridan foydalaniladi. Boyitish natijasida tarkibida qimmatli metallar ko'p bo'lgan konsentratlar olinadi.

Rangli metallurgiyada foydalaniladigan barcha jarayonlarni shartli ravishda uch guruhga bo'lish mumkin.

1. Pirometallurgik jarayonlar. Bunda fizik-kimyoviy jarayonlar yuqori temperaturada va ko'pincha material hamma massasining erishi bilan kechadi.

2. Gidrometallurgik jarayonlar. Bu jarayonlar past temperaturalarda (20—200°C) kechadi.

3. Elektrometallurgik jarayonlar. Bunda kimyoviy reaksiyalar (oksidlanish, qaytarilish) elektrodalarda, ularda elektr potentsiali hosil qilish evaziga kechadi.

Pirometallurgiyada uchraydigan jarayonlarni shartli ravishda

quyidagi asosiy guruhlarga bo'lish mumkin:

- dissotsiatsiya va disproporsiyalanish;
- qaytarilish;
- metallotermiya;
- oksidlanish;
- oksidlar yoki metallarning sulfidlanishi;
- xlorlash;
- suyuqlantirish va eritish;
- fazalarning likvatsion bo'linishi;
- sublimatsiya (qattiq jismning bevosita bug'ga aylanishi).

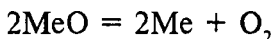
Gidrometallurgik jarayonlar esa, asosan, ikki bosqichdan iborat:

1 - bosqichda metall yoki birikma suyuq holatga o'tkaziladi. Bu maqsadda suv yoki boshqa noorganik erituvchi moddalar qo'llaniladi. Suyuq holatga o'tkazish oddiy eritish, tanlab eritish va boshqa usullardan iborat.

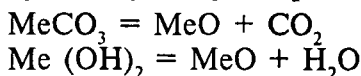
2 - bosqichda suyuq holatdagi metall ionlari sof holatga o'tkaziladi. Bu maqsadda sorbsiya, cho'ktirish, sementatsiya, ion flotatsiyasi, ekstraksiya, elektroliz kabi usullar qo'llaniladi.

Rangli metallurgiyada metallar, asosan, sulfidlar holatida uchraydi. Metall sulfid kuydirilib, oksid holatiga o'tkaziladi va sof metall olish mumkin.

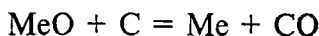
Qora metallurgiyada esa, asosan, metall oksidlaridan foydalaniladi. Bunda har xil texnologik jarayonlar qo'llaniladi. Masalan, parchalanish reaksiyasi:



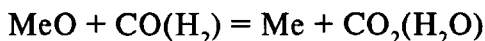
Metall oksidi past haroratlarda mustahkam kimyoviy birikma hosil qiladi. Lekin yuqori haroratlarda oksidlar tashkil etuvchilarga ajralishi mumkin. Har bir oksid uchun o'ziga xos harorat mavjud. Ayni haroratda (normal atmosfera bosimida) metall oksid metall va kislorodga parchalanadi. Agar birikma metall karbonat MeCO_3 yoki metall gidrat $\text{Me}(\text{OH})_2$ bo'lsa, ular past haroratlarda quyidagi reaksiya bo'yicha parchalanadi:



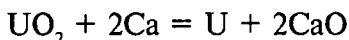
Metall oksididan metalni qaytarilish jarayoni orqali olish mumkin. Sanoatda qaytaruvchi moddalar sifatida: qattiq uglerod, uglerod oksidi, vodorod va tabiiy gazdan keng foydalaniladi. Masalan, qattiq uglerod yordamida qaytarilish reaksiyasi quyidagicha kechadi:



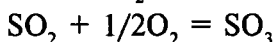
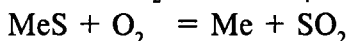
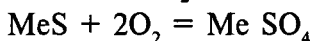
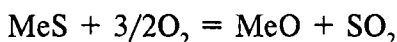
Gaz yordamida qaytarilish esa quyidagicha kechadi:



Qimmatbaho nodir metallarni metallotermiya usulida olish mumkin. *Metallotermiya* deb, metalni uning oksid yoki birikmalaridan boshqa metall yordamida olishga aytiladi. Bunday usulda metall olish jarayonida jarayonning sharti — qaytaruvchi metalning kislorodga tortilish kuchi qaytaruvchi moddaning kislorodga tortilish kuchidan yuqori bo'lishi kerak. Buni baholash uchun Gibbs energiyasidan foydalanish mumkin, ya'ni metall birikmasining paydo bo'lishida Gibbs energiyasining qiymati qancha manfiy bo'lsa, birikma shuncha mustahkam bo'ladi. Misol tariqasida metallotermiya yordamida uran olish reaksiyasini keltiramiz:

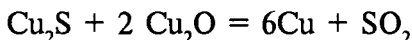


Agar metall ma'dan tarkibida sulfid holatida bo'lsa, uni pirometallurgiya yoki gidrometallurgiya usulini qo'llab ajratib olish mumkin. Pirometallurgiya usulida sulfid kuydirilib sulfat, oksid yoki metall ajralib chiqish reaksiyalari quyidagicha kechadi:



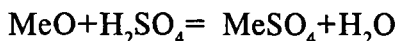
Har bir sulfid uchun o'ziga xos harorat va oltingugurt angidridining parsial bosimi mavjudki, bunda tegishli metall oksid, metall sulfat yoki sof metall hosil bo'ladi.

Pirometallurgiyada keng tarqalgan usullardan biri, bu metallarni eritib ajratib olish usuli hisoblanadi. Misol tariqasida misni konverterda olish reaksiyasini keltiramiz:

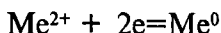


Ushbu reaksiya yalliq yoki boshqa erituvchi pechlarda juda katta tezlikda ketadi va xomaki mis olish bilan tugallanadi.

Gidrometallurgiya usulida tanlab eritish reaksiyasi umumiy holda quyidagicha yoziladi:



Metalning ion holatidan qaytarilishi quyidagicha:



1.1. Me—O, Me—S sistemalaridagi fazalararo muvozanat

1.1.1. Qattiq oksid va sulfidlarning qisqacha tavsifi

Pirometallurgik jarayonlar, yuqorida qayd qilganimizdek yuqori temperaturada kechishi bilan boshqa jarayonlardan farq qiladi, ya'ni kuydirish, suyuqlantirish (eritish) diotilyasiya va h.k.

Pirometallurgiyada, asosan qattiq birikmalarning ikki guruhi bilan ish olib boriladi, ya'ni oksidlar va sulfidlar.

Oksidlar yer qobig'ida eng keng tarqalgan birikmalardir. Buni quyidagidan ko'rish mumkin:

— kislorod — litosferada bosh element (og'irligi bo'yicha 49%);

— yer atmosferasi — oksidlantiruvchi ($p_{O_2} = 0,210^5 \text{ Pa}$);

— Me — O bog'lanish energiyasi ko'p metallar uchun juda yuqori.

Rangli metallar pirometallurgiyasida metallarning oksidlari bilan bir qatorda ularning sulfidlarini ham qayta ishlashga to'g'ri keladi. Sulfid rudalar ayniqsa mis, nikel, molibden, rux va qo'rg'oshin metallurgiyasida keng tarqalgan. Bu rudalarda yuqorida qayd etilgan elementlar quyidagi birikmalarda uchraydi: xolkopirit CuFeS_2 ; xalkozin Cu_2S ; kovellin CuS ; sfalerit ZnS ; galenit PbS va boshqalar.

Oltimgugurtning suyuqlanish temperaturasi $t_{\text{suyuq}} = 119^\circ\text{C}$, u $444,6^\circ\text{C}$ va 460 mm simob ustunida qaynaydi. Metall sulfidlarda oltimgugurt ikki valentlidir.

Ruda va pirometallurgik ishlab chiqarishning qattiq mahsulotlarida oksidlar erkin holda va boshqa oksidlar bilan murakkab birikmalar shaklida ham uchrashi mumkin. Masalan, mis ko'pincha oksid rudalarda kuprit (Cu_2O) va tenorit (CuO) minerallari; rux — rux oksidi (ZnO — sinkit); qalay — kassiyterit (SnO_2); temir — gematir (Fe_2O_3) va hokazo ko'rinishida uchraydi.

Rangli metallar metallurgiyasida ko'pincha silikatlar bilan ishlashga to'g'ri keladi. Kislorod konsentrasiyasining nisbatiga ko'ra silikatlar quyidagi eritmalar bo'linadi: $2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ — monosilikat yoki ortosilikat (olivinlar); $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ — bisilikat yoki metasilikat (piroksen)lar. Tarkibida bir necha kislotali va asosli oksidlar bo'lgan murakkab minerallar ham uchraydi. Minerallar tarkibida namlik ham bo'ladi. Oksidlar qattiq eritmalaridagi alohida birikmalarning

turg'un harorat chegarasi tenglik holat diagrammalari bilan aniqlanadi.

1.1.2. Fe—S sistemasining faza diagrammasi

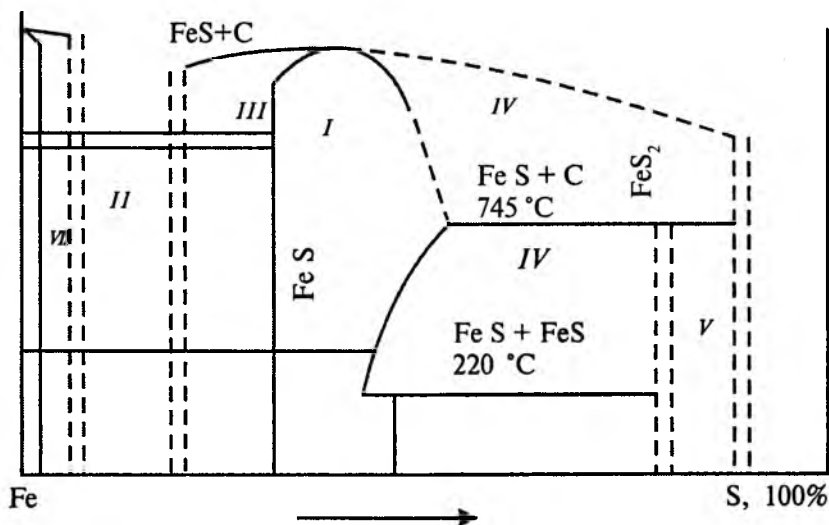
Temir sulfidlar sulfidli rudalar va shteynlarning asosiy tashkil etuvchlaridir. Bu sistemada bitta turg'un kimyoviy birikma (FeS , I-faza), pirrotin va bitta turg'unmas birikma (pirit FeS_2 , V faza) hosil bo'ladi (1- rasm).

Aniq aytganda, birikmalarning tarkibi, masalan oksid yoki sulfidlarning unga yozilgan kimyoviy formulasiga to'la javob bermaydi, chunki takrorlanadigan oddiy munosabatlar to'liq aniq emas.

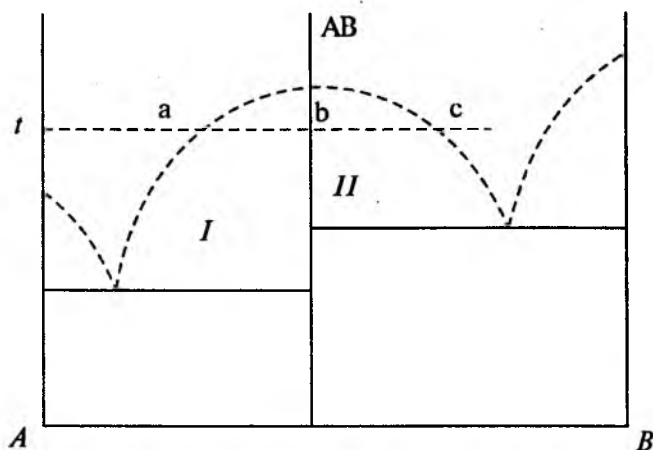
Birikmaning yonida, albatta, katta yoki kichik gomogen sohasi mavjud. Shu holatni tasdiqlash uchun eng sodda ikki komponentli holat diagrammasidan foydalanish mumkin.

Aytaylik AB aniq kimyoviy stexiometrik birikma bo'lsin (2-rasm). Unda t_1 haroratda I sohada a -tarkibli suyuqlik, b tarkibli kristallar va gaz fazalar muvozanat holatda bo'ladi. II sohada esa shu b -tarkibli kristallar, c tarkibli suyuqlik bilan muvozanat holatida bo'lishi lozim. Bundan bir paytda b tarkibli kristallar a va c tarkibli suyuqliklar bilan muvozanatda bo'lishi va ularning ustidagi gaz

$t, ^\circ\text{C}$



1- расм. Fe — S sistema diagrammasi.



2-rasm. Bitta kimyoviy birikmali sistemaning holat diagrammasi.

fazalarining tarkiblari bir xil bo'lishi kelib chiqadi. Agar ushbu xulosani to'g'ri deb topsak, u holda aqlga to'g'ri kelmaydigan muvozanat sistemasi kelib chiqadi. Shunday qilib, AB birikmaning o'ziga xos gomogen soha bo'lishi lozim degan xulosaga kelinadi.

Temir sulfidning formulasi $Fe_{1-x}S$, bundan kristall panjarada temir atomlari soni oltingugurt atomlariga nisbatdan x qiymatga kam degan xulosaga kelish mumkin.

Uchib ketadigan moddalar (sulfidlar, oksidlar, xloridlar va boshqalar) ishtirokidagi sistemalar muvozanatini ko'rib chiqishda gazli fazaning tarkibini yoki uchadigan moddaning parsial bosimini e'tiborga olish lozim. Shuning uchun fazalar qoidasini quyidagi shaklda yozish kerak:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (1.1)$$

bu yerda: C — erkinlik darajasining soni, ya'ni erkin omillar soni, u sistemada fazalar soni o'zgarmaganda, ma'lum chegaralarda o'zgarishi mumkin;

K — komponentlar soni, ya'ni tashkil qiluvchi qismlarning eng kam qiymati; uning yordamida har bir fazaning tarkibini aniqlash mumkin;

Φ — fazalar soni — bir-biridan bo'linish chegarasi bilan ajralgan sistemaning qismlari.

Fazalar qoidasiga muvofiq, pirrotin (1) bahasi ichidagi (1-

rasmga qarang) har bir nuqtaga oltingugurtning aniq keltirilgan muvozanat bosimi tegishli bo'ladi. Fazalar qoidasiga muvofiq I chegarada sistema ikkita erkinlik darajasiga ega ($C = 2 - 2 + 2 = 2$). Lekin E nuqta uchun qattiq fazaning tarkibi va harorati xosdir. Demak, erkinlikning bu ikkita darajasidan foydalanilgan. Shuning uchun sistema ustida oltingugurtning aniq belgilangan bosimi bo'lishi lozim.

Bosimning o'z-o'zidan o'zgarishi sistemaning holatini aniqlaydigan nuqta holatining siljishiga, ya'ni muvozanatning buzilishiga olib keladi, natijada kimyoviy reaksiya boshlanadi.

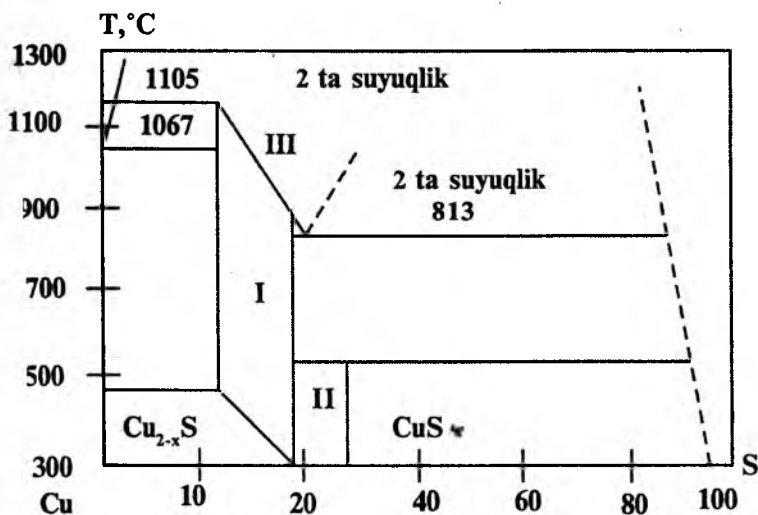
II, III, IV va V sohalar bittadan erkinlik darajasiga ega, ya'ni bu sistemalar bir variantlidir. Bu shu sohalarida har bir haroratga fazalarning doimiy tarkibi va oltingugurtning muvozanat bosimi javob beradi demakdir.

Sistemaning tarkibini aniqlaydigan shakldor nuqtaning izoterma bo'yicha siljishida muvozanatdagi fazalarning tarkibi ham, soni ham, muvozanat bosimi ham o'zgarmaydi, faqat fazalarning son qiymatlarining nisbatligi o'zgaradi; uni richag qoidasi bo'yicha osin hisoblash mumkin.

III sohada pirrotin (temir qirrasining tarkibi), suyuqlik va bug'; IV sohada pirrotin (oltingugurt qirrasirining tarkibi), suyuqlik va bug'; V sohada pirrit, VI sohada — oltingugurt qirradi pirrotini, temir qirradi pirriti va bug' bo'ladi (1-rasmga qarang). Diagrammadan foydalanish uchun, faraz qilaylik, pirrotinni sulfidlash yo'li bilan pirit olish kerak. Buning uchun diagramma bo'yicha jarayonni 745°C dan kamroq haroratda o'tkazish kerak. Bunda oltingugurt bosimini biroz oshirish kifoya; bir ozdan so'ng hamma pirrotin piritga o'tadi

Mis — **oltingugurt** sistemasida ham ikkita kimyoviy birikma mavjud (3 - rasm): past sulfid Cu_{2-x}S va yuqori sulfid CuS . Misning yuqori sulfidi CuS — kovellin turg'unmas kimyoviy birikmalarga kiradi, 507°C da u to'liq parchalanadi; 120°C da polimorf o'zgarishga uchraydi. Misning past sulfidi ancha keng gomogen soha hosil qiladi. Cu_{2-x}S formuladagi x ning qiymati 1,78 — 2,00 oralig'ida o'zgaradi.

Misning suyuq sulfidi tarkiblarning tor sohasida (3-rasm, III soha) mavjud bo'ladi. Cu_{2-x}S uchun maksimum erish haroratiga 1130°C javob beradi. Kimyoviy birikmaning chap va o'ng tomonlarida ikkita monomineral sohalar mavjud. Cu—S evtetikaning erish



3 - расм . Cu-S системанинг мувозанат диаграммаси.

temperaturasi 1067°C.

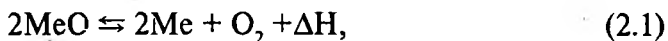
§ 1.2. Oksid, sulfid va galogenidlarning dissotsilanish jarayonlari termodinamikasi

1.2.1. Dissotsilanish jarayoni haqida umumiy tushuncha

Pirometallurgiya jarayonlarida yuqori temperaturalarda odatdagi sharoitlarda turg'un metall oksidi va sulfidlari tashkil qiluvchi elementlarga ajralishi mumkin. Bu jarayonning to'liq o'tishi tashqi omillar bilan ham (bosim va harorat), birinchi navbatda, kimyoviy bog'lanish kuchi va harakteriga bog'liq holda, ushbu birikmalarning tuzilish xususiyatiga qarab ham aniqlanadi. Oksid, sulfid va galogenidlar uchun dissotsilanish va birikmalarning elementlardan tashkil topishi bir xil qonuniyatga bo'ysunadi. Shuning uchun shu birikmalarning termik dissotsilanish jarayoni birgalikda ko'rib chiqiladi.

Tajribalardan ma'lumki, oksid yoki sulfiddarning termik dissotsilanishi issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi. Ikki valentli metall oksidining termik dissotsilanishi misolida ko'rib chiqamiz.

Agar modda tarkibi gomogen soha chekkasiga mos kelsa va dissotsiyada quyidagi reaksiya ketsa:



u holda modda tarkibi, umuman olganda, hattoki nisbatan uncha yuqori bo'lmagan temperaturalarda ham o'zgarishsiz qolmaydi, chunki fazalarning o'zaro bir-birida erishi temperatura o'zgarishi bilan o'zgarib boradi.

Mavjud fazalar va ularning agregat holatiga qarab, uchta holat kuzatilishi mumkin:

1. Ikkala mahsulot — oksid va metall kondensirlangan fazalarda joylashgan va jarayon kechayotganda fazalar tarkibi o'zgarmaydi.

2. Oksid va metall o'zaro o'zgaruvchan tarkib eritmalarini tashkil qiladi.

3. Oksid va metall kislorodga nisbatan inert bo'lgan qandaydir tashqi eritkichda eriydi.

Pirometallurgiyada keng yoyilgan birinchi holat haqida batafsilroq to'xtalib o'tamiz.

1.2.2. Birikmalarning o'zgarimas tarkibli kondensatsiyalangan fazalar hosil qilib dissotsilanishi

Ko'rilayotgan sistemada komponentlar soni ikkiga, fazalar soni esa uchga teng. Shunda sistemaning erkinlik darajasi birga teng (fazalar qoidasiga muvofiq) bo'linadi:

$$C = K - F + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

Bu bunday muvozanat sistemasining holatini to'la tasvirlash uchun bitta ko'rsatkich yetarli, demakdir.

Qoidaga muvofiq, termodinamikada sistema holati P va T parametrlar bilan tasvirlanadi, lekin ulardan bittasi bog'liq parametrdir. Bog'liq parametr sifatida, odatda, temperatura qabul qilinadi. Ko'rilayotgan sistemada umumiy bosim kislorodning parsial bosimiga teng bo'ladi va temperatura funksiyasi bilan aniqlanadi:

$$P_{\text{umum}} = p_{\text{O}_2} = f(T) \quad (2.2)$$

Birikmalarning dissotsilanish reaksiyasi endotermikdir. Issiqlikning sirtidan keltirilishi moddaning qo'shimcha parchalanishiga olib keladi. Bu jarayon sistemadagi tobora o'sib borayotgan kislorodning parsial bosimi yangi muvozonat holati o'rnatilguncha davom etadi.

Aksincha, agar sistemada bosim ko'tarilsa, dissotsilanish reaksiyasining muvozanati chap tomonga siljiydi (Le-Shatelyc prinsiri bo'yicha).

Umumiy holda dissotsilanish reaksiyasining muvozanat konstantasi quyidagicha yoziladi:

$$K = \frac{p_{O_2} \cdot a_{Me}^2}{a_{MeO}^2} \quad (2.3)$$

Agar a_{Me} va a_{MeO} doimiy bo'lsa, u holda

$$K = p_{O_2} \quad (2.4)$$

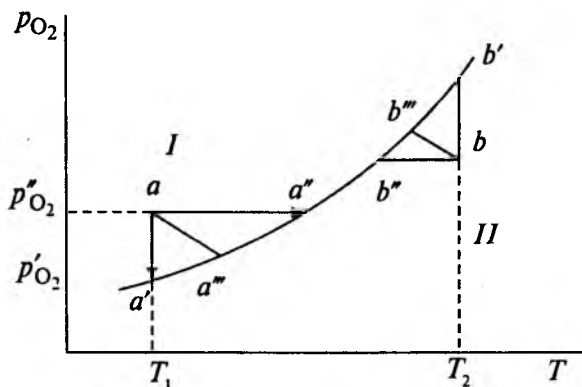
(2.2) fundamental funksiyasining matematik ko'rinishini aniqlash uchun izobar tenglamadan foydalansa bo'ladi:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.5)$$

Amalda ΔH va C_p kichik temperatura intervalida temperaturaga juda kam bog'liq deb hisoblanib, formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$\ln p_{O_2} = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \quad (2.6)$$

Ko'rilayotgan sistemaning holat tenglamasi logarifmik egri chiziq bilan tasvirlanadi (4-rasm).



4 - rasm. Dissotsilanish jarayonida p_{O_2} ning temperaturaga bog'liqligi.

$p_{O_2} - T$ diagrammasining maydoni ikki sohaga bo'lingan. Logarifmik egri chiziq muvozanat bosimini tasvirlovchi nuqtalarning geometrik o'rnini ko'rsatadi.

Agar ayni holatda ko'rilyotgan izolasiyalangan sistemada og'zi kavsharlangan ampuladagi kislorodning bosimi T haroratda muvozanat bosimi ($p_{O_2} > p'_{O_2}$) dan ko'p bo'lsa, sistema nomuvozanat holatida bo'ladi. Sistemaning erkin energiyasi pasayishiga va yangi muvozanat holatiga o'tishiga intilishi kislorodning metall bilan o'zaro bog'lanishi hisobiga bo'ladi, ya'ni I maydon oksidlanish sohasi bo'ladi (p'_{O_2} — kislorodning sistemadagi boshlang'ich bosimi, p_{O_2} — kislorodning muvozanat bosimi). Agar sirtqi bosim birga teng bo'lmasa, dissotsilanish reaksiyasining izobar potensialining o'zgarish tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\Delta G = RT(\ln p'_{O_2} - \ln p_{O_2}) \quad (2.7)$$

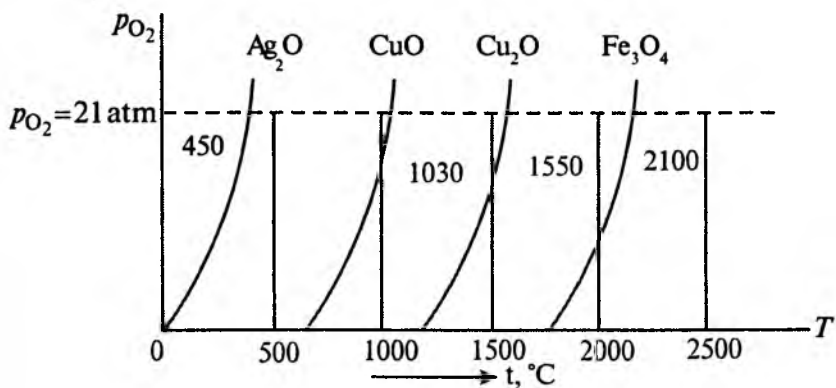
$p'_{O_2} > p_{O_2}$, $RT > 0$ bo'lgani uchun $\Delta G > 0$ bo'ladi. Termodinamikaga muvofiq, dissotsilanish reaksiyasi ayni sharoitda ketmaydi, aksincha, teskari reaksiya amalga oshadi, ya'ni metall kislorod bilan oksidlanadi. Metalning oksidlanishida paydo bo'ladigan issiqlikning ajralishida (izotermik sharoitlarda) sistemaning muvozanat holatga o'tish grafisini aa' to'g'ri chiziq bilan tasvirlash mumkin. Agar jarayon doimiy bosim saqlanadigan sharoitda o'tsa (izobar sharoitlar), sistema muvozanat holatiga aa'' chiziq bo'ylab o'tadi.

Agar shu sharoitlarning birortasi ham aniq saqlanmasa, sistema muvozanat holatiga qandaydir aa''' trayektoriya bo'yicha o'tadi.

Agar T_2 haroratda kislorodning parsial bosimi muvozanat qiymatidan past bo'lsa ($p_{O_2} > p^*_{O_2}$), reaksiyaning ΔG qiymati manfiy bo'ladi. Bu shuni bildiradiki, sistemada oksidning dissotsilanish jarayoni kechadi. Bunda jarayon sharoitiga qarab muvozanat holatga o'tish jarayoni bb' , bb'' yoki bb''' kesmalarda ifodalanadi.

1.2.3. Dissotsilanish jarayonining temperaturaga bog'liqligi

Berilgan temperaturada p_{O_2} ning tenglik qiymati yuqorida aytganimizdek, oksidlarning dissotsilanish bikirligi deb aytiladi.



5-расм. Айрим оксидлар диссоциланish bosimining temperaturaga bog'liqlik egri chiziqlari.

Sulfid va xloridlar ham har bir harorat uchun o'ziga xos p_{S_2} , p_{Cl_2} larning dissotsilanishi bikirlik tenglik qiymatiga egadir. Bu qiymatlar moddaning muhim tavsifi bo'lib xizmat qiladi. U moddaning mustahkamlik o'lchami bo'ladi va uning turg'unlik sohasini belgilaydi. Birikma mustahkamligini baholash uchun dissotsilanishning bikirliqi haqidagi tushunchani qo'llasa bo'ladi. Masalan, oksidning dissotsilanish bikirligining haroratga bog'liqligidan shu narsa ma'lumki, havo atmosferasida $p_{O_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ($0,21 \text{ atm}$) eng turg'un oksid Fe_3O_4 dir (5-rasm).

Oksidlarning dissotsilanish davrida kislorodning parsial bosimi atrof muhitdagi p_{O_2} ning normal qiymatiga teng bo'lgan ($p_{O_2} = 21 \text{ atm}$) sharoitlarda, oksidlarning dissotsilanish jarayoni o'z o'rniga ega bo'ladi. Bu davr Ag_2O uchun $450^{\circ}C$ da, CuO uchun $1030^{\circ}C$ da, Fe_3O_4 uchun esa — $2100^{\circ}C$ da bo'ladi.

Adabiyotlarda oksid, sulfid va xloridlar birikmalarining dissotsilanish bikirligining temperaturaga bog'liqligi berilgan. Bu bog'liqliklar metalning erkin yoki birikma temperaturada mavjud bo'lish ehtimolini baholashga imkon yaratadi. Nodir metallarda birikmalarining dissotsilanish bikirliqi past temperaturalarda katta bir o'lchamni tashkil etadi, shuning uchun ular tabiatda erkin holatda uchraydi.

Metalni standart sharoitlarda kislorod, oltingugurt va xlor elementlaridan paydo bo'lish reaksiyasini ifodalashda izobar potensialning (ΔG) pasayishidan foydalanish maqsadga muvofiq. Oksidlanish

reaksiyalarining izobar potentsialini (yoki Gibbs energiyasini) quyidagi tenglama orqali aniqlash mumkin:

$$\Delta G = RT(\ln K_p - RT \ln K_p), \quad (2.8)$$

bunda K_p — sistemaning boshlang'ich holatini tasvirlovchi o'lcham.

Sistemaning standart boshlang'ich holatiga ΔG o'lchamlarini taqqoslash uchun sistemada kislorod yoki oltingugurt bug'larining $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm) bosimi qabul qilingan. Agar metall va oksid kondensatsiyalangan fazalarda bo'lsa, metall oksidlanish reaksiyasining muvozanat o'zgarmas doimiyligi quyidagicha yoziladi:

$$K_p = 1/p_{\text{O}_2} \quad (2.9)$$

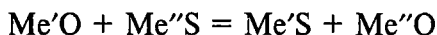
U holda metalning kislorodga tortilish kuchini quyidagi tenglama orqali aniqlasa bo'ladi:

$$\Delta G = RT \ln (\ln 1 - p_{\text{O}_2}^{-1}) = -RT \ln p_{\text{O}_2}^{-1}, \quad (2.10)$$

bunda p_{O_2} — oksidning dissotsilanish bikirligi.

Moddalarining bir-biriga kimyoviy o'xshashligini taqqoslash uchun ΔG ning qiymatini har doim O_2 yoki S_2 1 mol soniga keltirish kerak.

Kislorodning metallarga bog'lanishi oltingugurtga nisbatan ancha yuqori. Shuning uchun reaksiya:



ketishi metalni kislorod va oltingugurtga tortilish kuchining farqliligiga asos bo'ladi.

Yuqori oksid, sulfid yoki galogenidlarning dissotsilanishida birinchi navbatda ularning past valentli birikmalarga parchalanishi amalga oshadi. Yuqori birikmalarning dissotsilanishida qanday fazalar paydo bo'lishi haqidagi ma'lumotlarni holat diagrammasidan olish mumkin.

1.3. Eritmalar hosil qiluvchi oksid va sulfidlarning dissotsilanishi

Agar birikma va metall bir-biri bilan yoki o'zga inert modda bilan eritma hosil qilsa, ikkita kondensatsiyalangan faza o'rniga bitta faza paydo bo'ladi. Bunday sistemada erkinlik darajasi ikkiga teng:

$$C = K - \Phi + 2 = 2 + 2 - 2 = 2$$

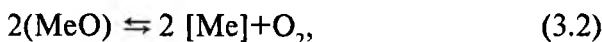
Birikmaning dissotsilanish bikirligi faqat temperaturaning emas, tarkibning ham funksiyasi hisoblanadi:

$$p_{O_2} = f(T, N), \quad (3.1)$$

bunda

$$N_{MeO} + N_{Me} = 1.$$

Bu holda reaksiya tenglamasi:



bunda:

[Me] — eritmadagi metalning konsentratsiyasi,
(MeO) — eritmadagi oksidning konsentratsiyasi.

Metall va oksid uchun erituvchilar kislorodga nisbatan deb qabul qilamiz. Metall va oksidning eruvchanligi cheklangan deb qabul qilamiz va to'yingan eritmalarida chekli konsentratsiya $[Me]_{Te}$ va $(MeO)_{Te}$ deb belgilaymiz. Reaksiya (3.2) uchun

$$K = \frac{[p_{Me}]^2 \cdot p_{O_2}}{(p_{MeO})^2}, \quad (3.3)$$

bunda: p_{Me} va p_{MeO} — T haroratli sistemada metall va oksid bug'larining muvozanat parsial bosimlari.

[3.3] tenglamadan:

$$p_{O_2} = \frac{K(p_{MeO})^2}{(p_{Me}^2)} \quad (3.4)$$

Genri qonuniga binoan, eritma ustidagi modda bug'ining muvozanat bosimi uning eritmadagi molyar qismiga proporsionaldir. To'yingan eritma ustidagi modda bug'ining bosimi toza modda bug'ining bosimiga teng (p_{Me}, p_{MeO}).

Buni quyidagicha yozamiz:

$$\frac{p'_{Me} = [Me]}{p^*_{Me} [Me]_{T.E}} \text{ ba } = \frac{p'_{MeO} (MeO)}{p^*_{MeO}} = \frac{(MeO)}{(MeO)_{T.E}} \quad (3.5)$$

$$\frac{p'_{Me}}{[Me]_{T.E}} = p^*_{Me} \frac{[Me]}{[Me]_{T.E}} \text{ ba } p'_{MeO} = p^*_{MeO} = \frac{[Me]}{[Me]_{T.E}} \quad (3.6)$$

[3.5] va [3.6] eritmalaridagi oksid dissotsilanishi bikirligining qiymatini [3.4] sistemaga qo'yib, quyidagi formulani chiqaramiz:

$$p_{O_2} = \frac{K(p^{\circ}_{MeO})^2 (MeO)^2 [Me]_{T.E}}{(p^{\circ}_{MeO})^2 (MeO)^2_{T.E} [Me]^2} \quad (3.7)$$

Agar Me va MeO qaysidir bir eritmada erib ketsa, umumiy ifoda [1.7] oksidlarning dissotsilanish bikirligini ana shu holda aniqlaydi. Unda nisbat

$$\frac{K(p^{\circ}_{MeO})^2}{[p^{\circ}_{Me}]^2} = K_o \quad (3.8)$$

ya'ni, eritmalar hosil qilmaydigan moddalar dissotsilanishning konstantasiga teng, u holda quyidagi tenglamani hosil qilamiz:

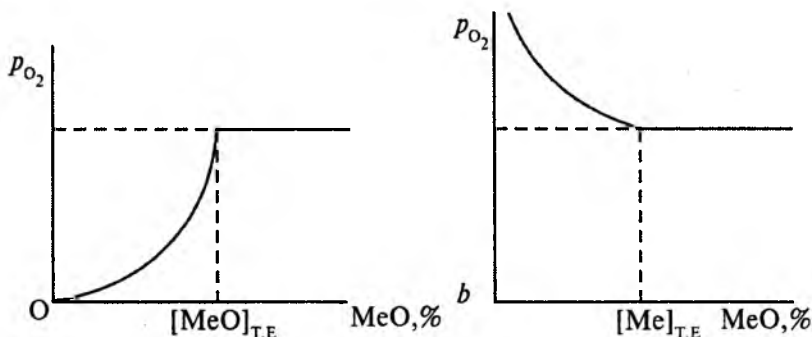
$$p_{O_2} = K_o \left\{ \frac{[Me]_{T.E}}{[Me]} \right\}^2 \left\{ \frac{(Me)_{T.E}}{(MeO)_{T.E}} \right\}^2 = K_o \frac{a^2_{MeO}}{a^2_{Me}}, \quad (3.9)$$

bunda: a_{MeO} va a_{Me} — eritmada oksid va metallning faolliigi.

Agar metall kondensatsiyalangan fazada qolsa, eritmada esa faqat oksid mavjud bo'ladi, unda ifoda (3.4) onsonlashadi, chunki $[Me]_{T.E} / [Me] = 1$, ya'ni

$$p_{O_2} = K_o \left[\frac{(MeO)}{(MeO)_{T.E}} \right]^2 \quad (3.10)$$

(3.10) tenglamadan shu narsa kelib chiqadiki, oksid dissotsilanishining muvozanat tarangligi uning eritmada miqdoriga bevosita bog'liq ekan. Eritmada oksid miqdori qancha kam bo'lsa, dissotsilanish bikirligi shuncha kam, oksid ham shuncha mustahkam



6- rasm. Eritmali sistemada oksid dissotsilanish bikirligining shlakli suyuqlanmada MeO konsentratsiyasiga (a) va suyuqlanmada Me ga bog'liqligi (b).

va uning metalga qaytarilishi murakkab bo'ladi. Konsentrasiya oshirilganda tenglik bosimi kondensirlangan erimagan oksidga xos p_{O_2} qiymatigacha o'sib boradi. Grafik tarzda bu bog'lanish 6- rasmda ko'rsatilgan.

Bu bog'liqlik pirometallurgiya tajribasida katta ahamiyatga ega. Masalan, rangli metallar oksidlarini baland haroratda tiklanishida eritmada oksid miqdori qancha yuqori bo'lsa, jarayon shuncha yengil kechadi. Agar eritmada dissotsilanish davrida metall mavjud bo'lsa, oksid kondensatsiyalangan fazada qoladi, u holda (3.10) tenglama quyidagicha o'zgaradi:

$$p_{O_2} = K_o \left(\frac{[Me]_{T.э}}{[Me]} \right)^2 \quad (3.11)$$

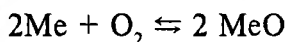
Tenglamadan ma'lumki, paydo bo'lgan metall inert eritmada erigandan so'ng, oksidning dissotsialanish bikirligi har doim ham metalning kondensatsiyalangan fazadagi bikirligidan katta yoki teng bo'ladi.

Hosil bo'lgan metalning eritmaga chiqarilishi oksidlarning to'laroq qaytarilishini ta'minlaydi.

1.4. Metallarning oksidlanishi va sulfidlanishi

1.4.1. Metallarning oksidlanish kinetikasi

Qandaydir metall sirtida kislorod yoki oltingugurt bug'larining bosimi oksid (sulfid) dissotsilanishi bikirligidan balandroq bo'lsa, sistemaning muvozanat holatiga intilishi oksidlanish (sulfidlanish)ga olib keladi. Jarayon izotermik, izobarik yoki o'zgaruvchan sharoitlarda oqib o'tishi mumkin:



Bu jarayon — dissotsilanish jarayoniga teskari, shuning uchun dissotsilanish jarayonini tasvirlaydigan termodinamik ma'lumotlar oksidlanish jarayonlarini ko'rib chiqishda to'la qo'llanishi mumkin. Bunda termodinamik funksiyalar teskari ishora bilan olinadi. Agar birikmalar dissotsilanishida issiqlik sistema bilan yutilib ketsa, oksidlanish reaksiyasi ekzotermikdir. Metall oksidlanish jarayoni quyidagi bosqichlardan o'tadi:

- 1) gaz oqimi yadrosiga kislorodning diffuziyasi;
- 2) bo'linish sirtiga kislorodning adsorbsiyalanishi;

3) kuyindi qatlam orqali ta'sir qiluvchi moddalarning diffuziyasi;

4) qattiq moddalarning struktura va panjarasi o'zgarishlari bilan bog'liq bo'lgan kristall- kimyoviy o'zgarishlar.

Metallurgiyada oksidlanish va sulfidlanish jarayonlari bilan eritmalarni tozalash reaksiyalarida, oksidlangan nikel rudalarini eritishda, metallarni sulfidlash texnologiyasida, oltingugurt bilan tozalashda, temir olish va boshqalarga duch kelinadi.

Ko'pincha adabiyotlarda metallar oksidlanish jarayonining tezligini umumiy namuna yoki vaqt birligida kuyindi og'irligining o'sishi orqali aniqlanadi. Empirik yo'l bilan aniqlangan oksidlanishning hamma murakkab holatlarining reaksiya tezligi bir necha tenglamalar bilan ko'rsatilishi mumkin:

1. Tezlikning chiziqli bog'liqligi:

$$\Delta m = K_1 t \quad (4.1)$$

2. Parabolik bog'liqlik: $(\Delta m)^2 = K_2 t$ (4.2)

3. Kubsimon bog'liqlik: $(\Delta m)^3 = K_3 t$ (4.3)

4. Logarifmik bog'liqlik: $\Delta m = K_4 \lg(at + b)$ (4.4)

$$\text{yoki teskari logarifmik bog'liqlik: } \frac{1}{\Delta m} = A - K_4 \lg t \quad (4.5)$$

Metallarning oksidlanish (sulfidlanish) jarayonlari dissotsilani jarayoniga o'xshab kinetik o'tkazgich yoki diffuziyali tartiblarda oqib o'tishi mumkin. Jarayonning qanday rejimda kechishini aniqlash uchun [5.1-5.5] kinetik tenglamalardan foydalaniladi.

Oksidlantiruvchining tashqi diffuziya ta'sirini oqim markazidan oqimning tezligini oshirish va uning turbulენტligini ko'paytirish yo'li bilan oson bartaraf qilsa bo'ladi.

Oksid qatlami strukturasida makroskopik nuqsonlarsiz, zich bo'lishi mumkin, bu diffuziyani murakkablashtiradi va jarayonni diffuzion tarkibga o'tkazishi mumkin. Teshikli va g'ovak oksid qatlami oksidlantiruvchini metall sirtiga keltirilishiga to'sqinlik qilmaydi. Bu holda ko'pincha jarayon kinetik tartibda amalga oshiriladi.

Metalda zich yoki g'ovak oksid qatlamining paydo bo'lish sharoitlarini ko'rib chiqamiz. Zich oksid qatlam uning molyar hajmi metalning molyar hajmiga taxminan teng bo'lganda paydo bo'ladi. Agar shu paytda metall va oksidlarning kristall tuzilishi yaqin bo'lsa, oksid qatlami metall sirtiga juda zich yopishgan bo'ladi va uni bevosita kislorod bilan bog'lanishdan saqlaydi. Bunda massa o'tkazish, asosan, oksidning kristall strukturasida orqali kuzatiladi.

Agar paydo bo'ladigan oksidning molyar hajmi reaksiyaga kirgan metalning molyar hajmidan kichik bo'lsa, unda oksid qatlami metall sirtiga zich yopishgan bo'lmaydi, metall sirti ochiq bo'lib, jarayon kinetik tartibda o'tishi mumkin. Bu iborani tasdiqlash uchun bir necha metall va uning oksid hajmlarining nisbatlarini keltiramiz.

1 - jadval

Metallar molyar hajmining oksidlar molyar hajmiga nisbati

Me	Me_xO_y	$\frac{V_{Me}}{V_{Me_xO_y}}$
Cd	CdO	0,825
Al	Al_2O_3	0,78
Ni	NiO	0,61
K	K_2O	2,23
Ca	CaO	1,56
Mo	MoO_3	0,30
W	WO_3	0,30

Metall va uning oksid hajmlari quyidagi nisbatliklarda bo'lsa: $V_{Me_xO_y} < V_{Me}$, $V_{Me_xO_y} \gg V_{Me}$, unda metall sirtida zich parda hosil bo'lmaydi. Diffuzion to'sqinliklarga uchramasdan kislorod metall sirtiga osongina keladi. Bunda ustki parda qalinligi oksidlanish tezligiga bog'liq emas.

Bunday jarayonni nolinchi tartib reaksiyasi deb ko'rsatsa bo'ladi:

$$\frac{d\delta}{dt} = K, \quad (4.6)$$

(5.6) ni integrallashtirishdan so'ng

$$\delta = Kt + \text{sonst}, \quad (4.7)$$

bu oksidlanishning chiziqli qonuniyatiga mos keladi. Bunday sharoitlarda oksidlanish jarayoni ko'pincha kinetik tartibda amalga oshiriladi.

Kislorodning metall sirtida adsorbsiyasi oksidlanishning boshlang'ich davri jarayonining birinchi bosqichi bo'lib hisoblanadi. Metall sirtida kislorodning adsorbsiya tezligi past haroratlarda ham ancha baland bo'ladi va bir sekundda oqib o'tadi. Kislorodning

bosimini oshirish sistemadagi tezlikni biroz kamaytiradi, lekin bunda tezlik juda baland bo'lib qolaveradi. Baland bosimli holatlarda sirtning to'ldirilish darajasi gazli fazaga bog'liq bo'lmaydi.

Ma'lum bir vaqt o'tishi bilan zarur sharoit yaratilganda (gazli fazaning p'_O, p_{O_2} oksid dissotsilanish bikirligidan katta) xemosor-birlangan kislorodning oksid strukturasi ga o'tishiga olib keladi.

1.4.2. Metallarning oksidlanish mexanizmi

Metallar past va yuqori haroratlarda oksidlanishi mumkin, faqat ularning mexanizmi har xil bo'ladi.

Past va yuqori haroratli oksidlanish jarayonida yupqa parda paydo bo'lishi birinchi bosqich bo'lib hisoblanadi va jarayonning umumiy kinetikasi yupqa pardalar paydo bo'lish bosqichidagi qonuniyliklarga bo'ysunadi.

Metallar oksidlanishi kinetikasi, tajriba ma'lumotlariga ko'ra, logarifmik, teskari logarifmlik yoki kubsimon qonuniyatlarga bo'ysunadi. Emperik bog'liqliklarning nazariy izohlari N. Kabrer va N. Mott ishlarida keltirilgan. Shu nazariyaga muvofiq yupqa oksid parda paydo bo'lishining birinchi bosqichi bo'lib metall sirtida katta tezlik bilan o'tadigan kislorodning xemosorbsiyasi hisoblanadi. Past haroratlarda yupqa oksid parda orqali konsentratsiya gradiyenti natijasida ionlar diffuziyasi (fizika qonunlariga binoan) murakkablashgan. Shu vaqtda oksidning yupqa qatlami orqali elektronlar o'tishi onsonlashadi. Bu jarayon termoelektron emissiyasi ta'siri yoki tunelli effekt natijasida kechadi. Metallning erkin elektronlari xemosorblangan kislorodga o'tadi va boshqacha aytganda, uni ionlaydi. Metall sirtidan elektronlarning o'tishi metall-oksidi chegarasida metall kationlarining paydo bo'lishiga olib keladi. Demak, kislorod anionlari oksid — gaz bo'linishida sirtida to'planadi, metall kationlari esa metall — oksid chegarasida paydo bo'ladi. Oksidlangan parda hajmida ikkilamchi elektr qatlami paydo bo'ladi va uning eni $5 \cdot 10^{-9}$ m ni tashkil qiladi. Bu qatlamda IV kuchlanishli potensial paydo bo'ladi va maydonning kuchlanishi 10^7 V/sm ni tashkil qiladi. Shunday maydon kationlarning yo'naltirilgan siljishiga sharoit yaratadi. Demak, past temperaturalardagi oksidlanishning mexanizmi, asosan elektr kuchlanish orqali oqib o'tadi va miqdor gradiyentining ahamiyati juda kam bo'ladi.

1.5. Yuqori temperaturada oksidlanish va o'zgaruvchan valentli metallarning oksidlanishi

1.5.1. Yuqori temperaturada oksidlanish

Qalinligi δ_{kr} (10^{-8} — 10^{-7} m) dan katta bo'lgan qalin pardalar paydo bo'lishi metallar oksidlanishining qonuniyatlariga ta'sir qiladi. Metall oksidlanishida enli qatlam paydo bo'lish nazariyasini K. Vagner ishlab chiqqan.

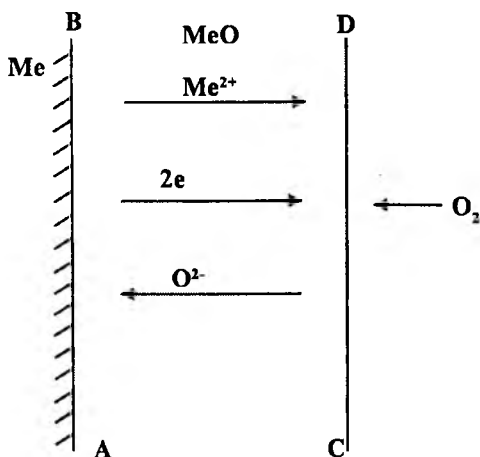
Jarayonning umumiy tezligi bu holda diffuziya jarayonlari tezligi bilan aniqlanadi. Metallar oksidlanishi bir qator bosqichlarda, minimum quyidagicha kechadi:

1. Fazalar bo'linishi chegarasidagi kimyoviy reaksiyalar (nometall molekulalarning ajralishi, oksid—gaz bo'linish chegarasida paydo bo'lgan atomlar xemosorbsiyasi, xemosorblangan ionlarning oksid panjaralariga kiritilishi, metalning metall fazadan oksid kristall panjarasiga o'tishi, uning ionlanishi va boshqalar);

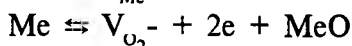
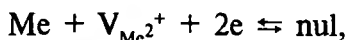
2. Kristall kurtaklarining paydo bo'lish jarayonlari.

3. Kationlar, anionlar diffuziyasi yoki metall oksidi qatlamidan boshqa yo'nalishda birgalikda o'tadigan diffuziya.

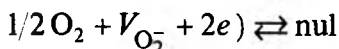
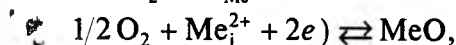
Oksidning yarim o'tkazuvchanlik xususiyatini hisobga olgan holda, oraliq chegaralarida quyidagi jarayonlar amalga oshishi mumkin (7- rasm). Metall-oksidi (AB) chegarasida quyidagi reaksiyalar bo'lib o'tadi:



7- rasm. Metalning kislorod bilan oksidlanish jarayoni.



Oksid-kislorod (CD) chegarasida quyidagi reaksiyalar kechadi:



Bu yerda $V_{\text{Me}^{2+}}$ — ikki valentli metall kationining vakansiyasi; e^+ — elektr zaryadli teshik; $V_{\text{O}_2^-}$ — kislorod anionining vakansiyasi; e — elektron.

Oksid—kislorod chegarasida kislorod xemosorbsiya jarayonida oksidning kristall panjarasidagi elektronlardan foydalaniladi. Oksid-kislorod fazaoraliq chegarasida elektronlardan foydalaniladi.

Vagner gipotezasiga binoan, qalin (10^{-8}m) kompakt oksid qatlami paydo bo'lish bosqichida neytral atomlar emas, ion va elektronlar diffuziyalanadi. Oksid qatlami hajmidagi oksidlanishda zaryadlar to'planmaydi, sistema umuman elektr jihatdan neytraldir. Agar hajmda elektr toki nolga teng bo'lsa, oksid qatlamida tok yuritgichlarning ekvivalent miqdori bir-biriga qarama-qarshi yo'nalishda diffuziyalanishi kerak. Masalan, kation va anion (elektronlar) bir yo'nalishda, anion va teshiklar ikkinchi yo'nalishda. Bu ion, elektron, teshik va nuqsonlar miqdori oksid qatlamining sirtqi va ichki tomonida doimiyligini bildiradi, diffuziyalangan modda miqdori vaqt bo'yicha o'zgarmaydi.

Qalin kompaktli oksidlangan pardalar mavjudligida metall oksidlanishi parabolik qonuniyatga bo'ysunadi:

$$(\Delta m/q)^2 = Kt \quad (5.1)$$

bu yerda: $\Delta m/q$ — maydon birligiga massaning ortishi;

K — o'zgarmas doimiylik — konstanta, $\text{g}^2\text{sm}^{-4}\text{sek}^{-1}$.

Masalan, 1000°C da misning kislorod bilan oksidlanish doimiyligi:

$$K = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ 1/sm.sek}$$

1.5.2. O'zgaruvchan valentli metallarning oksidlanishi

O'zgaruvchan valentli metall oksidlanayotganda paydo bo'ladigan kuyindi bir necha qatlamdan iborat bo'ladi. Masalan,

mis bir va ikki valentli bo'lishi mumkin. Shuning uchun mis oksidlanayotgan vaqtda paydo bo'layotgan kuyindi ham bir yoki ikki qatlamdan iborat bo'ladi. Ular faqat qalinligi bilan farq qiladi.

Mis oksidlanishining umumiy tezligi metall oksidida diffuziyasi bilan cheklanadi va sistema p_{O_2} ga bog'liq emas. K.Vagner ma'lumotlariga ko'ra, 1000 °C da Cu_2O faza ichida misning o'tkazilish tezligi dm/dt , g-atom / sek:

$$(dm/dt)_{Cu_2O} = (q/\delta_{CuO}) \cdot 6,5 \cdot 10^{-9} \quad (5.2)$$

CuO fazada esa

$$(dm/dt)_{Cu_2O} = (q/\delta_{CuO}) \cdot 2,5 \cdot 10^{-12}. \quad (5.3)$$

Statsionar holatda o'tkazish tezligi ikkala oksidlangan fazalarda teng. Demak, berilgan temperaturada qatlamlar qalinligining nisbati quyidagicha bo'lishi kerak:

$$(\delta_{CuO} / \delta_{Cu_2O}) = 2,5 \cdot 10^{-12} / 6,5 \cdot 10^{-9} = 4 \cdot 10^{-4} \quad (5.4)$$

Shuning uchun, 1000°C da kislorod atmosferasida misning oksidlanishida kuyindi qatlami Cu_2O dan tuzilgan, umumiy qalinligining 0,5% ini tashkil qilgan CuO bilan qoplangan.

Me_2O va MeO oksidlar qatlamining zichligi va ularning molekula og'irliklarini hisobga olgan holda, umumiy oksidlanish tezligini chiqarish mumkin:

$$- (dm/dt)_{Me_2O} = (M_{Me_2O} \cdot K_{Me_2O} / \rho_{Me_2O} \cdot \delta_{Me_2O}) \quad (5.5)$$

$$- (dm/dt)_{MeO} = (M_{MeO} \cdot K_{MeO} / \rho_{MeO} \cdot \delta_{MeO}) \quad (5.6)$$

bu yerda: M — molekular og'irlik;

ρ — zichlik;

K — tegishli oksidning paydo bo'lish tezligi konstantasi;

δ — tegishli oksid qalini.

Bundan jami jarayon tezligi uchun ifoda shunday ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{Me_2O+MeO} = \frac{1}{2} \frac{z+1}{z} \frac{K_{MeO}}{m_z} \quad (5.7)$$

bu yerda: $z = (m_z - m_{Me_2O}) / M_{Me_2O}$ (m_z — kislorodning gramm-atomda umumiy sarfi);

m_{Me_2O} — kislorodning Me_2O paydo bo'lishidagi sarfi.

Suyuq fazalarda oksidlanish jarayoni ancha murakkab bo'lishi mumkin. Bu qonuniyatlar maxsus kurslarda o'qitiladi.

1. 6. Metallarni oksidlash yo'li bilan tozalash asoslari

Metallarning kislorodga har xil tortilish kuchidan metallarni oksidlash orqali tozalashda foydalanish mumkin. Bu jarayonda shunday sharoitlar yaratiladiki, metallardagi aralashmalar oksidlanib, asosiy metall oksidlanmay ajratib olinadi.

Natijada asosiy metall qisman oksidlansada, amalda aralashmalardan to'liq tozalanadi. Agar aralashma oksidi asosiy metallda erimasa, u metall sirtiga suzib chiqadi va uni vannadan chiqarib tashlanadi. Tozalash uchun vannadan havo o'tkazish orqali kerakli sharoit yaratiladi. Vanna kislorod bilan kerakli miqdorda to'yinadi. Eritmadagi aralashma asosan vannadagi mavjud kislorod hisobiga oksidlanadi. Xomaki suyuqlangan metallar (Cu, Rb) tarkibida 97—99% asosiy metall bo'ladi, qolganlari — aralashmalar, ular ko'pincha erigan holatda uchraydi.

Metallarni yuqori temperaturada oksidlash orqali tozalash maxsus pechlarda amalga oshiriladi. Kislorodga ko'proq tortilish kuchiga ega bo'lgan aralashmani (Me') asosiy metall (Me) dan oksidlash orqali tozalash jarayonining termodinamik sharoitlarini ko'rib chiqamiz.

Agar $p_{O_2(MeO)} \geq p_{O_2(M'O)}$, ya'ni asosiy metall oksidi dissotsiatsiyasining bikirligi aralashma oksidi dissotsiatsiyasining bikirligidan ortiq bo'lganda oksidlanish orqali tozalanish jarayoni mumkin bo'ladi.

Shuning uchun asosiy metall oksidining dissotsiatsiyasining bikirligini oshirishning yagona yo'li — bu metall eritmasida uning miqdorini ko'paytirishdan iborat. Odatda, bunga havo yoki kislorodni bosim ostida metall vannaga yo'naltirish orqali amalga oshiriladi.

Suyuq vannani kislorod bilan to'yintirish uni chegaraviy erish qobiliyatiga yetguncha amalga oshiriladi. Masalan, 1200°C da suyuq misda faqat 12,4% kislorod erishi mumkin.

Asosiy metall oksidining kislorod parsial bosimini oshirish bilan bir vaqtda aralashma oksidining muvozanat bosimini pasaytirishga harakat qilish kerak. Bu quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$p'_{O_2} = K'(Me'O)^2 / [Me']^2. \quad (6.1)$$

Shu tenglamadan aniq ko'rinib turibdiki, p'_{O_2} ning qiymatini kamaytirish va aralashmani to'la ajratib olish uchun shlakdagi MeO

ning aktivligini maksimal darajada pasaytirish kerak. Agar Me'O bilan boyitilgan shlak pechdan uzluksiz chiqarib turilsagina bunga erishish mumkin. Muvozanatga yetish davrida asosiy metall va aralashma oksidlarining dissotsilanish bikirligi bir-biriga teng bo'ladi. Uni quyidagicha yozsak bo'ladi:

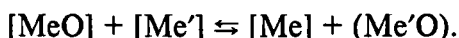
$$[Me'] = K(Me'O) / \sqrt{p_{O_2}} \quad (6.2)$$

Shu tenglamaga ko'ra, tozalangan metalda aralashmaning minimal miqdorligini olish uchun vannada kislorodning aktivligini maksimal ravishda oshirish kerak. Shunda xomaki metall asosiy metall oksidi bilan to'yinadi va shlakda MeO ning qiymati minimal darajada bo'lishiga erishiladi.

Birinchi daqiqalarda kinetik qiyinchiliklar va aralashma kam bo'lgani uchun, vannada shunday sharoitlar paydo bo'ladi, bunda birinchi navbatda asosiy metall oksidlanishi mumkin.

Asosiy metalning paydo bo'lgan oksidi metall eritmasida cheklangan holda eriydi. Oksidning vannada erishi eritma tarkibining hajm bo'yicha tekislashishiga olib keladi va kislorod har bir nuqtada bir xil miqdorda bo'ladi.

Eritma kislorod bilan to'yingan holatda aralashma vannadan maksimal chiqarib olinadi. Bunda aralashmaning oksidlanishi tez kechadi. Metall vannada cho'kmasdan qolgan aralashmalar oksidlarining mayda zarralarini ajratishda qiyinchilikka duch kelish mumkin. Shu zarralarni ajratib olishni tezlashtirish uchun metall va shlak vannalarini aralashtirish maqsadga muvofiqdir. Masalan, aralashtirish havo, inert gaz yoki uglevodorod bilan o'tkazilishi mumkin. Vanna eritmasidagi haqiqiy aralashmaning eng ko'p miqdori quyidagi reaksiya muvozanati bilan aniqlanadi:



Tozalanayotgan metaldan aralashmaning oksidlanish jarayoni sistemada muvozanat holat vujudga kalguncha davom etadi. Muvozanat holat almashinish reaksiyasi tenglik konstantasi bilan aniqlanadi:

$$K = [Me] \cdot (Me'O) / [MeO] [Me'] \quad (6.3)$$

Haroratning jarayonga ta'siri bir xil emas. Bir tomondan oksidlanish orqali tozalashning asosiy reaksiyasi ekzotermik. Le-Shatellye qoidasiga binoan, haroratning ko'tarilishi muvozanatni chap tomonga siljishini ta'minlaydi. Bu tozalash natijalariga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Ikkinchi tomondan haroratning ko'tarilishi bir qator

holatlarda MeO ning metalda, Me'O esa shlakda yuqori eruvchanligini ta'minlaydi. Bu aralashmalarning yakuniy konsentratsiyasini pasaytirishi kerak. Har bir alohida holat uchun bu savol alohida echimni talab qiladi.

Xomaki metallar, ko'pincha kislorodga har xil tortilish kuchiga ega bo'lgan bir necha aralashmalarni o'ziga oladi. Aralashmalarning xomaki metaldan ajralib chiqish ketma-ketligi faqat ularni kislorodga tortilish kuchigagina emas, ayni metalning eritmadagi konsentratsiyasiga bog'liq. Masalan, agar bitta aralashmaning kislorodga tortilish kuchi ko'proq bo'lib, uning konsentratsiyasi kam bo'lsa, birinchi navbatda boshqa aralashma (konsentratsiyasi yuqori) ajralib chiqishi mumkin.

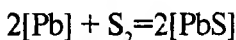
Odatda aralashmalar birgalikda oksidlanadi, lekin har xil darajada. Bu termodinamik tavsifga bog'liq. Aralashmalarning birga oksidlanishiga vannaning joylardagi kislorodning miqdori ham ta'sir qiladi. Asosiy metall va aralashma oksidlarining dissotsilanish bikirligi tenglik sharoitidan aralashmalarning chekli miqdorini aniqlasa bo'ladi. ($p_{O_2} = p'_{O_2} = p''_{O_2}$ va h. k.):

$$P_{O_2}^{1/2} = \frac{a_{Me'O}}{K a_{Me'}} = \frac{a_{Me'O}}{K' a_{Me'}} = \frac{a_{Me'O}}{K'' a_{Me'}} \quad (6.5)$$

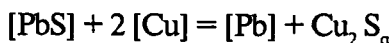
Jarayon murakkablashadi, agar MeO kamroq, Me'O esa, aksincha, metalda juda eruvchan bo'lsa va agar Me'O metalda eriydigan boshqa aralashmalar bilan turg'un birikmalarni tashkil qilsa.

$K = [Me](Me'O)/[MeO][Me']$ formula bo'yicha metaldagi aralashmalarning chekli miqdorini hisoblasa bo'ladi. A.N.Volskiy ma'lumotlariga ko'ra, misda qoldiq temirning chekli konsentratsiyasi 0,0011% ni tashkil qiladi, nikelniki esa 0,13%. Qator holatlarda metaldagi aralashmalarning chekli miqdorini kamaytirish uchun hosil bo'lgan aralashmalar oksidlarini murakkab kimyoviy birikmalarga o'tkazish foydali. Masalan, soda yoki kalsiy oksidini qo'shib mishyak va surmani murakkab birikmaga o'tkazish mumkin (Na_3AsO_4 , Na_3SbO_4).

Xomaki metallarni oksidlash orqali tozalash jarayoniga misol tariqasida qo'rg'oshinni misdan ajratib olishni keltirsa bo'ladi. Jarayonga oltingugurtning qo'rg'oshinga va misga har xil kuch bilan tortilishi asos qilib olingan. Misning olov yordamida tozalanishida ham birinchi navbatda asosiy metall sulfidlanadi:



340°C haroratda hosil bo'lgan PbS asosiy metalda erib ketadi. Oltingugurt bilan to'yingan eritmada mis va qo'rg'oshinning oltingugurtga har xil tortilish kuchiga ega bo'lishi natijasida quyidagi reaksiya amalga oshadi:



Qattiq mis sulfidi qo'rg'oshinga nisbatan yengilroq bo'lgani uchun sirtga qalqib chiqadi va u yerdan ajratib olinadi.

Reaksiya muvozanati mis va qo'rg'oshin sulfidlarini dissotsi-lanish bikirliklarining teng bo'lishi bilan aniqlanadi:

$$p_{\text{S}_2(\text{PbS})} = p_{\text{S}_2(\text{CuS})}$$

Reaksiya paytida $p_{\text{S}_2(\text{PbS})}$ ni qiymati kamayadi, $p_{\text{S}_2(\text{Cu}_2\text{S})}$ niki esa o'zgaraydi. Yuqoridagilar bo'yicha qo'rg'oshinda misning qoldiq konsentratsiyasini quyidagi formula bilan aniqlasa bo'ladi:

$$[\text{Cu}]_{\min}^{1/2} = \sqrt[4]{K / [\text{PbS}]}$$

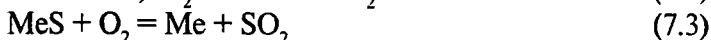
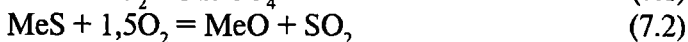
Agar asosiy metalning miqdori jarayon paytida kam o'zgaradi deb qabul qilsak, eritma qo'rg'oshin sulfidi bilan to'yingan holatda misning qoldiq miqdori foizning million bo'laklaridan oshmasligi kerak.

1.7. Sulfidlarning oksidlanishi va sulfid — oksid sistemasidagi muvozanatlar

Metallurgiyada sulfidlarning oksidlanish jarayonlari o'z o'rniga ega. Rangli metall zaxiralarining ko'pchiligi sulfidli rudalardir. Boyitish jarayonida rudalardan o'z tarkibida 5—40% oltingugurt tutgan konsentrat ajratib olinadi. Metallurgiyada qayta ishlashda rudadan hamma begona aralashmalar, shu hisobda oltingugurt ham asta-sekin chiqarib tashlanadi. Oltingugurtни chiqarib tashlash jarayoni qoidaga muvofiq texnologik nuqtai nazarda eng oddiy operatsiya-baland haroratlarda sulfidlarni havodagi kislorod bilan oksidlatish yo'li bilan amalga oshiriladi. Shunda oltingugurt—kislorod birikmalar (SO_2 , SO_3), S_2 elementlar shaklida yoki boshqa moddalar bilan birikmalar holida chiqarib tashlanadi.

Pirometallurgiya tajribasida oltingugurtни shixtadan yoki maxsus operatsiyalarda (oksidli kuydirish, aglomeratsiya, shteynlarning konvertirlanishi) yoxud boshqa asosiy jarayonlar davomida ajratib olsa bo'ladi.

Gazli fazaning kislorodi bilan sulfidlarning oksidlanishi quyidagi sxemalar bo'yicha amalga oshadi:

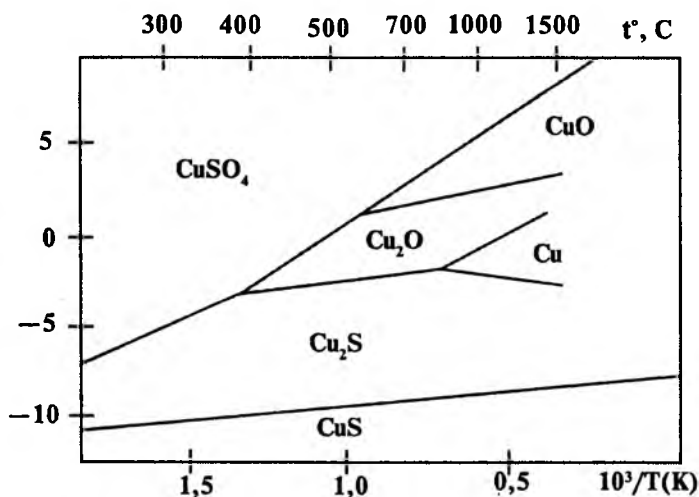


Bunda quyidagi reaksiya ham bo'lishi mumkin:

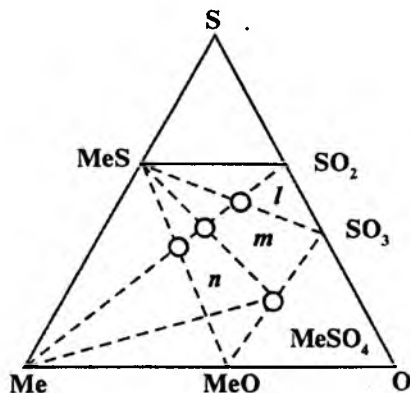


Sharoitga qarab, sulfid oksidlanishning oxirgi mahsulotlari sulfid, oksid yoki metall bo'lishi mumkin. Gazli faza SO_2 , SO_3 va O_2 dan tuzilgan. $\text{Me}-\text{S}-\text{O}$ sistemada 3 ta komponent bor, fazalar soni 3 ga teng, bu sharoitlarda erkinlik darajasining soni 2 ga teng bo'ladi; bunda sistemaning tenglik holati ikkita o'zgaruvchan parametr bilan aniqlanadi. Bu erkin ko'rsatkichlar sifatida harorat va gazning bosimi olinadi (odatda p_{SO_2}); $p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2}$ nisbatni ham olish mumkin. $\text{Me}-\text{S}-\text{O}$ sistemasida mumkin bo'lgan kimyoviy reaksiyalarni diagrammada ko'rish mumkin. Masalan, $\text{Cr}-\text{S}-\text{O}$ sistemasining holat diagrammasi (8-rasm). Xuddi shunday diagrammalar $\text{Ni}-\text{S}-\text{O}$; $\text{Rb}-\text{S}-\text{O}$; $\text{Zn}-\text{S}-\text{O}$ va boshqa sistemalariga ham tuzilgan.

$\text{Me}-\text{S}-\text{O}$ sistema diagrammalarini tahlil qilganda bir xil umumiy qoidalarni ko'rib chiqish mumkin. Masalan, $p_{\text{SO}_3}/p_{\text{SO}_2}$ nisbatligini oshib borishi (p_{O_2} ning oshib borishi) sistemadagi



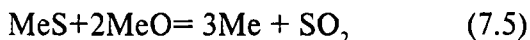
8- rasm. $\text{Cu}-\text{S}-\text{O}$ sistemasining termodinamik diagrammasi.



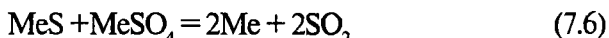
9- rasm. Me—S—O sistemasining termodinamik diagrammasi.

kislorodli birikmalarning turg'unliklari oshiradi. Hamma ko'rila-yotgan metallarni sulfatlari past haroratlarda va yuqori p_{SO_2}/p_{SO_3} nisbatligida turg'unroqdir. Sulfidlarning mustahkamlik xududi asosan kislorodning parsial bosimiga bog'liqlidir, chunki unga p_{SO_2}/p_{SO_3} nisbatining qiymati aniqlanadi. Har bir sistemaga aniq bir harorat-dan keyin metallarni mustahkamlik mintaqalari boshlanadi. Yuqori haroratda va p_{O_2} ning katta qiymatligida Me—S—O sistemada turg'un birikma bu oksiddir. Me—S—O holat diagrammasi sistemadagi mumkin bo'lgan hamma kimyoviy reaksiyalarni aniqlab berishi mumkin.

Me—S—O sistemaning holat diagrammasi, bu sistemalarda barcha mumkin bo'lgan reaksiyalarni aks ettirishning iloji bor. Sistemalarda mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan moddalar tarkibiga to'g'ri keladigan barcha nuqtalar birlashtirilsa, to'g'ri chiziqlar kesishgan nuqtalar yuz berishi mumkin bo'lgan reaksiyalarni ko'rsatadi (9-rasm). Moddalarning tarkibi va miqdori umumiy yelka qoidasi bo'yicha topilishi mumkin. Masalan n nuqtada quyidagi reaksiya ketishi mumkin:



m nuqta aralashmalari tarkibi uchun reaksiya:



aralashmaning l nuqtasi uchun quyidagi reaksiya kechadi:



Kesib o'tish nuqtalari (n, m, l) to'g'ri chiziqni kesmalarga bo'ladi. Bu kesmalar yelka qoidasiga binoan reaksiyaga kirishayotgan moddalar nisbatini va shu jarayon natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar nisbatini aniqlaydi. Reaksiyalarning termodinamik ehti-

molligi uchuvchan moddalarning muvozanatlovchi bosimi bilan baholanadi. Bu diagramma umuman olganda bir qator ehtimolliklar bilan tuzilgan. Shuning uchun ular shartli xarakterga ega.

Bog'lanishda paydo bo'ladigan birikmalar turg'unligining harorat chegaralari haqida ishonchli ma'lumotlarni birikmalarning standart erkin quvvatini hisoblash bazasi asosida olish mumkin. Shunday diagrammalar sulfid, oksid va sulfatlar uchun mavjud.



Reaksiya (8.8) uchun oltingugurt anhidridi va metall oksididan paydo bo'lgan metall sulfatlari uchun Gibbs energiyasining diagrammasi maxsus adabiyot va atlaslarda keltirilgan.

Berilgan ma'lumotlarga ko'ra ishqor va ishqoriy-yer metallarning sulfatlari eng turg'un hisoblanadi, og'ir rangli metallar sulfatlari esa eng turg'unmasdir.

Umuman olganda, birikmalarning bu sinfi isitilganda oksid va sulfidlarga nisbatan ancha oson ajraladi. Og'ir rangli metallarning sulfatlari 400—800°C oralig'ida oksidlanishi termodinamik potensialining kamayishi bilan ifodalanadi. Harorat 400—700°C oralig'ida oksidlarga nisbatan sulfatlarning paydo bo'lish ehtimoli ko'proq. Harorat ortib borishi bilan reaksiyalarning muvozanat o'zgarmas doimiyliklari kamayib boradi.

Rangli metallar turli sulfidlarining oksidlanishi u yoki bu jarayonlarining termodinamik kechishi ehtimolini ifodalovchi ayrim ko'rsatkichlar quyidagi jadvalda keltirilgan.

2-jadval

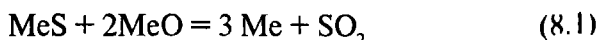
Ayrim sulfidlarning oksidlanish termodinamik ko'rsatkichlari

Reaksiya tartibi	Sulfid	673K, $\Delta G^{\circ} \cdot 4,18$ kJ/mol	673K, IgK	773K, $\Delta G^{\circ} \cdot 4,18$ kJ/mol	773K, IgK	873K, $\Delta G^{\circ} \cdot 4,18$ kJ/mol	873K, IgK
9.1	CuS	—	—	—	—	—	—
	FeS	— 121,3	38,4	— 113,9	32,1	— 107,6	—
	ZnS	— 142,1	46,2	— 133,4 123,4	37,6 34,9	— 124,7 — 115,8	—
9.2	Cu ₂ S	— 77,4	25,1	— 74,9	20,9	— 71,8	17,9
	FeS	— 89,4	29,1	— 87,3	24,6	— 85,0	21,2
	ZnS	—	—	— 92,1	26	— 90,3	22,6
9.3	CuS	— 68,6	22,3	— 70,1	19,8	— 72,8	16,2
	PeS	— 37,4	12,1	36,7	10,3	— 36,0	9,0
	ZnS	—	—	— 27,5	7,8	— 28,2	7,1

1.9. Eritma holatidagi sulfidlarning oksidlanishi

Ko'p sulfatlar 1100°C va undan yuqori haroratlarda termodinamik turg'un emas, shuning uchun eritmadagi sulfid va ahteynlarning oksidlanishi metall va oksid hosil qilish bilan bog'liq. Oksidlanish jarayonida metall paydo bo'lish ehtimolligini termodinamik yo'l bilan baholash mumkin.

Metall quyidagi reaksiya natijasida paydo bo'lishi mumkin.



Shu reaksiya uchun:

$$K_1 = p_{\text{SO}_2} \quad (8.2)$$

Bu reaksiya muvozanatini uchta reaksiya muvozanatlarini bir-biriga qo'shgan holatda qabul qilsa bo'ladi: bular sulfid, oksid va oltingugurt angidridining ajralish reaksiyalaridir. Birinchi muvozanatni p_{S_2} ta'rif tasvirlaydi, ikkinchisini esa — p_{O_2} . SO_2 ning dissotsilaniş reaksiyasi $\text{SO}_2 = 1/2 \text{S}_2 + \text{O}_2$.

$$K_2 = \frac{(p_{\text{S}_2})^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_2}} \quad (8.4)$$

bundan:

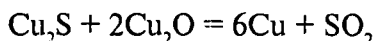
$$p_{\text{SO}_2} = \frac{p_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}}{K_2} \quad (8.5)$$

Reaksiya ishtirokchilarining termodinamik xarakteristikalarini va SO_2 ning dissotsilaniş reaksiyasi muvozanat konstantasini bilib, istalgan haroratda MeS va MeO larning o'zaro tasvirlanish reaksiyasining amalga oshish termodinamik ehtimolligini hisoblab chiqarish mumkin. Muvozanat konstantasi K_2 quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$\lg K_2 = \frac{\lg p_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_2}} = -\frac{18215}{T} + 1,39 \lg T - 0,61 \cdot 10^{-3} T + 0,68 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,2. \quad (8.6)$$

Agar $p_{\text{SO}_2} > p_{\text{SO}_2}$ (sirtqi texnologik agregatdagi SO_2 ning parsial bosimi) bo'lsa, o'zaro ta'sir ehtimoli bor. Umuman olganda sulfid bilan oksidning o'zaro ta'siri natijasida istalgan metalni olish

mumkin. Lekin har bir metall uchun o'ziga xos harorat mavjud, qaysiki MeS va MeO orasida reaksiya ketib metall olinadi. Bu reaksiyalar metallning kislorod va oltingugurtga tortilish kuchi kam bo'lsa, shunda oson kechadi (Su, Rb, Vi, Sb). Dissotsasiya birligining katta qiymatlari past haroratlarda ham SO₂ ning yuqori bosimini ta'minlaydi. Masalan, hisoblashlar va eksperimental ma'lumotlarga ko'ra:

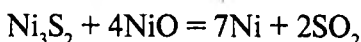


reaksiyasi 750°C da boshlanadi. 1100°C da $p_{\text{SO}_2} = 1,01 \cdot 10^6$ Pa, 1300°C da esa $1,7 \cdot 10^7$ Pa ga etadi

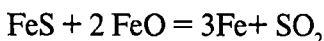
Reaksiya $\text{RbS} + 2\text{RbO} = 3\text{Rb} + \text{SO}_2$

ham oson kechadi. 900°C da p_{SO_2} $1,101 \cdot 10^5$ Pa ga yetadi. Haroratning oshishi bilan gazning muvozanatli bosimi keskin ko'tariladi.

Reaksiya:



Reaksiya faqat yuqori haroratlarda ketishi mumkin (~1600°C dan boshlab). Reaksiya:

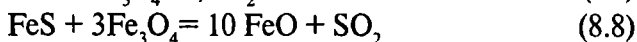


natijasida metall temirni olish juda qiyin, chunki 1500°C da uning

$$p_{\text{SO}_2} = 0,1 \cdot 10^3 \text{ Pa} \quad \text{dan pastroq.}$$

Oksid (sulfat) sulfidlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirish ehtimolligini Me—S—O diagramma bo'yicha topish mumkin.

Metallurgiyada temir sulfidning magnetit bilan reaksiyaga kirishi juda katta ahamiyatga ega:



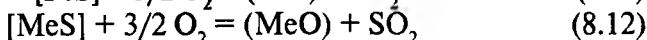
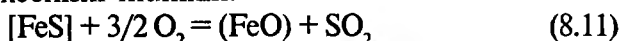
Uch valentli temir pirometallurgik jarayonlarda salbiy ahamiyatga ega. U mavjud bo'lganda sirt tarangligi, fazalararo tortilishlar kamayadi, shlakning zichligi ortadi. Yuqori konsentratsiyadagi magnetit shlakdan qattiq cho'kma holida ajralib chiqadi va eritmaning yopishqoqligini oshiradi. Bu hodisa metallning isrof bo'lishiga olib keladi va texnologik rejimni buzadi.

$$(9.7) \text{ reaksiya uchun: } K_1 = \frac{p_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{FeO}}^4}{a_{\text{FeS}} a_{\text{Fe}_2\text{S}_4}}, \quad (8.9)$$

$$(9.8) \text{ reaksiya uchun: } K_1 = \frac{(a_{\text{FeO}}^4) 10 p_{\text{SO}_2}^{1/2}}{(a_{\text{Fe}_2\text{O}_4})^3 a_{\text{FeS}}}, \quad (8.10)$$

9.7 va 9.8 reaksiyalar 1100°C — 325°C oralig'ida kechadi. Reaksiyalarning to'liq o'tishiga faqat harorat emas, shlakning tarkibi ham ta'sir qiladi. Masalan, har xil flyuslarni qo'shish vyustitning aktivligini kamaytirib, magnetitning to'liq parchalanishiga olib kelishi mumkin.

Rangli metallurgiya sanoati shteynlari bir nechta sulfid eritmalaridan iborat. Masalan, mis shteyni temir va mis sulfidlaridan, mis nikel shteyni esa mis nikel, temir va kobalt sulfidlaridan tashkil topgan. Shunday murakkab sulfid eritmalarining oksidlanish termodinamikasini ko'rib chiqamiz. Shuni hisobga olish kerakki, har bir metall kislorod va oltingugurtga turli tortilish kuchiga ega. Temir va rangli metall sulfidlarining bir paytda oksidlanishi quyidagi reaksiyalar orqali kechishi mumkin:



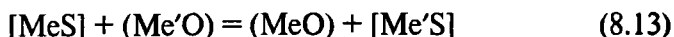
Komponentlarning aktivligini hisobga olgan holatda, Abdeyevning ma'lumotlariga ko'ra, bu reaksiyalarning bir paytda borishi sulfidlarning miqdoriy nisbatlarida bo'lishi mumkin (3-jadval).

3-jadval

Harorat, $^{\circ}\text{C}$	$[\text{Cu}_2\text{S}]/[\text{FeS}]$	$[\text{NiS}]/[\text{FeS}]$	$[\text{ZnS}] / [\text{FeS}]$
1000	$2,5 \cdot 10^4$	22,4	0,47
1100	$1,62 \cdot 10^4$	6,4	0,7
1200	$1,1 \cdot 10^4$	2,1	1
1300	$7,8 \cdot 10^3$	1,09	1,5

Shunday qilib, ko'p komponentli shteynlarni konvertirlashda rux juda yengil oksidlanishi mumkin va temir oksidlari bilan shlak fazasini hosil qiladi. Nikel sulfid qiyinroq oksidlanadi. Temir sulfid to'la oksidlanmaguncha mis sulfidi oksidlanmaydi.

Rangli metall yuqori konsentratsiyali bo'lgan shteynlarning oksidlanishida shlak eritmasiga asosiy metallarning oksidlari ham o'tadi. Agarda shu shlakni shteyn bilan qayta kontaktga keltirilsa, quyidagi almashuv reaksiyasi kechishi mumkin:



Bu reaksiyaning muvozanat konstantasi:

$$K = \frac{[\text{Me'S}] \cdot (\text{MeO})}{[\text{MeS}] \cdot (\text{Me'O})} \quad (8.14)$$

Misni oltingugurtga, temirni esa kislorodga yuqori tortilish kuchlari misning shteynga, temirning shlakka o'tishiga olib keladi. Bu reaksiyalar hech qachon oxirigacha bormaydi. Gibbs energiyasi 0 ga teng bo'lganda, sistema muvozanatga keladi va boshqa reaksiya ishtirokchilarining tarkiblari o'zgarmaydi. Agar Gibbs energiya-sining qiymati yuqori manfiy bo'lsa, unda reaksiya o'ng tomonga surilgan bo'ladi va muvozanatda hamma to'rtta reaksiya ishtirokchilari bo'ladi. Masalan, 1200°C da Cu_2O va FeS lar reaksiyasining muvozanat doimiyligi 10^4 ga teng.

Muvozanat konstantasining katta qiymati reaksiyaning keskin chapdan o'ngga siljishiga olib keladi va shlak eritmasida rangli metall konsentraesiyasining pastligini ko'rsatadi.

1.9. Sulfidlarning oksidlanish mexanizmi va kinetikasi

1.9.1. Sulfidlarning oksidlanish kinetikasi

Sulfidlarning oksidlanishi reaksiya davomida katta miqdorda issiqlik ajralib chiqadigan geterogen ekzotermik jarayondir. Issiqlik kimyoviy reaksiyaning bo'linish chegarasida ajralib chiqadi.

Har bir sulfid uchun o'ziga xos alanga olish harorati mavjud. Issiqlik ajraladigan reaksiya zonaning harorati gazli oqim va atrof muhitning haroratidan farq qiladi. Vaqt birligida ajraladigan issiqlik miqdori kimyoviy reaksiyaning tezligi bilan aniqlanadi. Reaksiya zonadan issiqlikning tarqalishi issiqlik o'tkazish sharoitlariga bog'liq. Issiqlik o'tkazish tezligi sulfid sirtining harorati va gazli oqim markazidagi haroratlar orasidagi ayirmaga to'g'ri proporsionaldir:

$$q = a(t_1 - t_2)^{1.25} + b(t_1^4 - t_2^4), \quad (9.1)$$

bunda: t_1 — sulfid sirtining harorati; t_2 — gaz oqim markazining harorati; a va b — doimiy kattaliklar.

Ma'lum sharoitlarda, vaqt birligida ajralib chiqayotgan issiqlik miqdori Q_1 , modda hajmiga tarqalayotgan issiqlik miqdori Q_2 dan ko'p bo'ladi. $Q_1 > Q_2$ tengsizlik sulfidning alanga olish sharoitlariga to'g'ri keladi. Shu haroratga yetishi bilan, berilgan oqim tezligida, oksidlanish jarayoni shunday tez ketadiki, ajralib chiqqan issiqlik miqdori modda massasining tez isishiga va reaksiya moddaning tarkibida o'z-o'zidan tarqalishi uchun yetarli bo'ladi. Sulfidlarning alanga olish harorati qator omillar: sulfidlarning tuzilish xusu-

siyatlari, tartiblanish darajasi, dislokatsiya miqdorligi va sirtidagi boshqa zarrachalar o'lchami, issiqlik singdiruvchanligi, oksidlanayotgan modda va jarayon mahsulotlarining zichligi hamda boshqa fizik-kimyoviy xususiyatlarga bog'liq. Sulfidlarning mayda zarrachalari past haroratda alanga oladi. Sulfidning issiqlik o'tkazuvchanligi va zichligi qancha yuqori bo'lsa, uning alanga olish harorati shuncha baland bo'ladi.

4-jadval.

Ayrim sulfid minerallarning alanga olish harorati

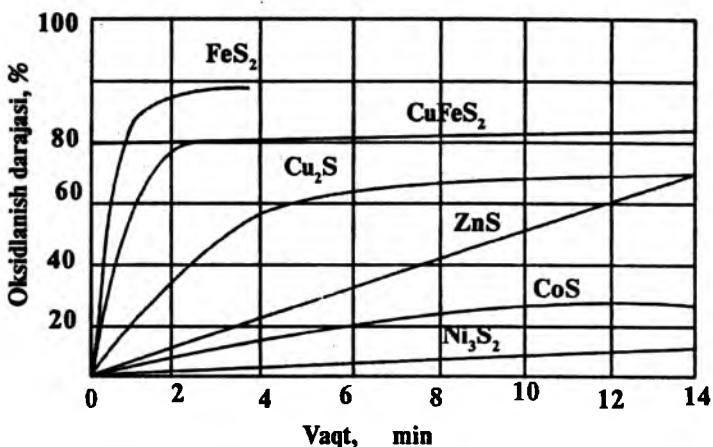
Zarracha o'lchami, mm	Alanga olish harorati, °C				
	xalkopirit	pirit	pirrotin	sfalerit	galenit
+ 0,0 – 0,05	280	290	330	554	505
+ 0,0 – 0,075	335	345	419	605	697
+ 0,075 – 0,10	357	405	444	623	710
+ 0,10 – 0,15	364	422	460	637	720
+ 0,15 – 0,20	375	423	465	646	730
+ 0,20 – 0,30	380	424	471	646	730
+ 0,30 – 0,50	385	426	475	646	735
+ 0,50 – 1,00	395	426	480	646	740
+ 1,0 – 2,00	410	428	482	646	750

Havoning namligi alanga olish haroratining biroz pasayishiga olib keladi, havoda oltingugurtli gaz konsentratsiyasining oshishi, aksincha, alanga olish haroratini oshiradi.

Yuqori darajali sulfidlar, qoidadaga muvofiq, ko'p nuqsonli tizimga ega (pirit) va, past darajali sulfidlarga nisbatan (pirrotin) pastroq haroratlarda alanga oladi. Sulfidlarning oksidlanishi kamida quyidagi bosqichlardan iborat bo'ladi:

- 1) Oqim markazidan molekullarning gaz sulfid sirtiga o'tishi.
- 2) Kislorodning sulfid sirtiga xemosorbsiyasi.
- 3) Sulfid oksidlanishining bevosita kimyoviy reaksiyasi.
- 4) Sulfid yoki oksid hajmidan reaksion zonaga kation yoki anionlarning diffuziyasi.
- 5) Bo'linish chegarasining geterogen sirtidan gaz mahsulotlarining desorbsiyasi.

Bu bosqichlarning har biri, o'z navbatida, alohida pog'onalardan tashkil topishi mumkin. Tashqi sharoitlarga qarab, sulfid va paydo



10- rasm. Ayrim sulfidlarning havo kislorodi bilan oksidlanish jarayonining kinetik egri chiziqlari.

bo'ladigan oksidlarning tuzilish strukturasi bog'liq bo'lgan holatda, jarayon diffuzion, kinetik yoki o'zgaruvchan tartibda o'tadi (10-rasm).

Jarayonning qanday tartibda o'tishini reaksiyaning kinetik energiyasi qiymatidan aniqlash mumkin. Bir necha sulfidlarning kuydirish reaksiyasi aktivlik energiyasi 5-jadvalda keltirilgan.

5-jadval

Sanoatda qo'llanadigan harorat oralig'idagi sulfidlarning oksidlanish aktivlik energiyasi

Sulfidlar	Harorat, °C	E, kkal/mol
Pirit	500 — 700	34,02 — 44,8
Yarim oltingugurtli mis	600 — 750	31,50—34,02
Xalkopirit	600 — 750	37,2 — 44,1
Sfalerit	600 — 750	184,8 — 193,2
Kadmiy sulfidi	645 — 845	159,6 — 163,8
Nikel sulfidi	700 — 900	107,8
Kobalt sulfidi	600 — 800	102,4
Reniy disulfidi	420 — 600	8,4
Molibden sulfidi	400 — 650	13,6
Reniy sulfidi	530 — 750	

Shu ma'lumotlarga ko'ra, sanoatda qo'llanadigan harorat oralig'ida faqat rux va kadmiy sulfidlari kinetik tartibda oksidlanadi, kobalt va nikel sulfidlari—o'zgaruvchan tartibda, qolganlari esa — diffuzion tartibda oksidlanadi.

Rux va kadmiy sulfidlarning qattiq holatdagi oksidlanish reaksiyalarining kinetikasini ko'rib chiqamiz. Harorat oshishi bilan ikkala sulfidlarning oksidlanish tezligi tobora oshib boradi. Gazli oqimda kislorod miqdorini qattiq sulfid oksidlanish tezligiga ta'sirini quyidagi tenglama orqali aniqlasa bo'ladi:

$$v = Ke^{-IE/RT} \cdot p_{O_2} \quad (9.2)$$

Harorat o'zgarmas sharoitda jarayon tezligi p_{O_2} ga to'g'ri proporsionaldir:

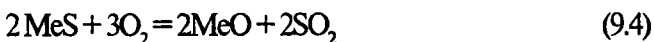
$$v = K_1 p_{O_2} \quad (10.3)$$

K. Xauffe fikriga ko'ra, kislorodning gaz oqimidagi konsentratsiyasiga bog'liqlikni xemosorbsiyaning tezligi bilan tushuntirish mumkin.

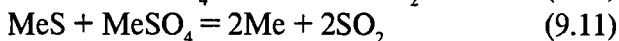
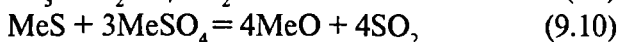
1.9.2. Sulfidlarning oksidlanish mexanizmi

Adabiyotlarda sulfidlar oksidlanishining ikkita ehtimoliy mexanizmi uchraydi: oksidli va sulfatli nazariyalar. Ikkala nazariya tarafdorlari kimyoviy reaksiyaning birinchi bosqichi bo'lib kislorodning sulfid sirtida xemosorbsiyasi deb hisoblahadi.

Oksid nazariyasiga muvofiq xemosorbsiyaning rivojlanish jarayonida sulfid sirtidagi kislorod tegishli metallarning oksidlanishiga olib keladi. Paydo bo'lgan oksid oltingugurt angidridi bilan reaksiyaga kirishib sulfat paydo qilishi mumkin. Sxemada bu quyidagicha bo'ladi:



Sulfatli nazariyaning tarafdorlari esa, xemosorbsiya natijasida kislorod molekullari atomlarga parchalanadi deb hisoblaydilar. Kislorod atomlari sulfid panjarasiga singadi. Oraliq birikmalar paydo bo'lgan holatda yakunlovchi mahsulot hisobida sulfat paydo bo'ladi. Reaksiya natijasida sulfat, oksid yoki metall hosil bo'lishi mumkin. Sxema quyidagi bosqichlardan o'tadi, deb tasavvur qilish mumkin:



Eritmadagi sulfidlarning oksidlanishida **o'ziga xos xususiyatlar** quyidagilardan iborat:

1) oksid va sulfid eritmalarining bir-birida yuqori darajada eruvchanligi;

2) $\text{Me}-\text{S}-\text{O}$ sistemasining ikkita suyuqlikka keng qatlamlanish sohasining mavjudligi;

3) suyuq sulfidlarning ancha baland tezlikda oksidlanishi;

4) suyuq holatdagi moddalar diffuziya koeffitsiyentlarining yuqori qiymatlari;

5) oksidlanish jarayonida paydo bo'ladigan gaz mahsulotlarining atrof muhitga oson o'tishi.

1.10. Qaytarilish jarayonlari

1.10.1. Oksidlarning gaz bilan qaytarilish jarayonlari termodinamikasi

Metallurgiyada qaytarilish jarayonlari juda keng tarqalgan: temirni rudadan bevosita olish; qo'rg'oshin aglomeratining shaxtali pechda eritish; shlaklarni f'yuminglash; oksidlarni velits-pechda qaytarish; o'tli jarayon mobaynida xomaki misni tozalash; metallotermiya usullari bilan noyob va radioaktiv metallarni olish va boshqalar. Qaytarilish ob'ektlari bo'lib oksid va ularning qattiq yoki suyuq eritmaları, galogenid hamda sulfidlar hisoblanadi. Qaytaruvchilar sifatida sanoatda quyidagilar ishlatiladi: vodorod, uglerod oksidi, metan, qattiq uglerod, kalsiy karbidi, elektr toki va har xil boshqa aktivroq metallar.

Elektronlarni yutish reaksiyalari qaytarilish jarayoniga kiradi.

Eng onson qaytarilish reaksiyasi — bu oksidning ajralib chiqish jarayonidir:

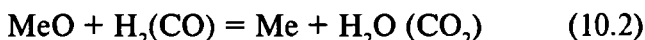


Agar sistemada $p_{\text{O}_2} < p'_{\text{O}_2}$ sharoit mavjud bo'lsa, metall shu reaksiya orqali olinishi mumkin (p'_{O_2} — reaksiya zona chegarasida

halorodning parsial bosimi). Ammo, bu reaksiyani amalga oshirish juda ham qiyin. Zamonaviy texnika davrida dastgohlar yordamida kimyoviy qaytarilish jarayoni samarali olib borilmoqda.

1.11.2. Uchmaydigan metall oksidlarining gaz yordamida qaytarilish reaksiyasi termodinamikasi

Vodorod yoki CO yordamida oksidlarning qaytarilish reaksiyasini umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



Sistema uch komponentli va uch fazalidir. Erkinlik darajalarining soni 2 ga teng. Sistemaning holatini aniqlaydigan to'rtta ko'rsatkichdan (p , T , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ yoki p_{CO} , p_{CO_2}) faqat ikkitasi ma'lum oraliqda, fazalar sonini o'zgartirmay, o'zgarishi mumkin. Qolganlari ularning funksiyalari bo'lib, quyidagi tenglamalardan aniqlanadi:

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} &= p \quad \text{yoki} \quad p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = p \\ K &= p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2} = f(T) \end{aligned} \quad (10.3)$$

Past bosimlarda sistemaning umumiy bosimi reaksiya muvozanatiga ta'sir qilmaydi. Bu Le-Shatellye qoidasidan kelib chiqadi, chunki ko'rilayotgan sistemada jarayon gazli molekulalar soni o'zgarmasdan amalga oshadi. Shunday xulosaga analitik yo'l bilan kelsak ham bo'ladi. Vodorod yordamida qaytarilish jarayoni uchun gazning parsial bosimini ularning hajm foizi orqali keltiramiz:

$$p_{\text{H}_2} = \frac{p}{100} \cdot (\% \text{H}_2); \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p}{100} \cdot (\% \text{H}_2\text{O})$$

$(\% \text{H}_2) + (\% \text{H}_2\text{O}) = 100$ tenglikni yodda tutib quyidagini chiqaramiz:

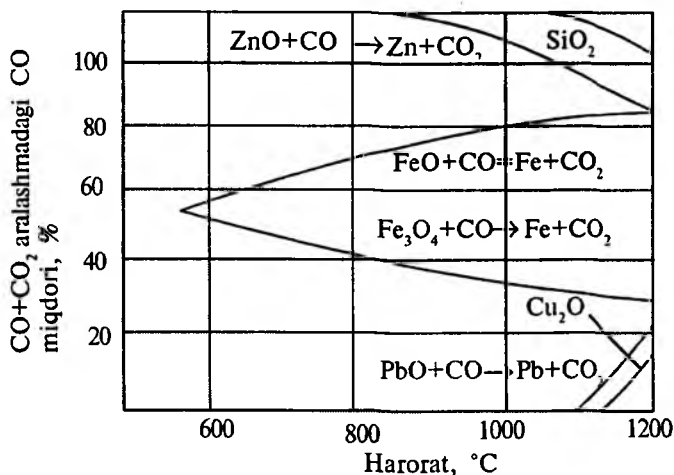
$$100 - (\% \text{H}_2) / (\% \text{H}_2\text{O}) = K = f(T).$$

Qaytarilish jarayonining amalga oshirilish ehtimolligi reaksiyaning termodinamik potentsiali bilan aniqlanadi:

$$\Delta G = RT \left\{ \ln \left[\frac{100 - (\% \text{H}_2)'}{(\% \text{H}_2)'} \right] - \ln \left[\frac{100 - (\% \text{H}_2)}{(\% \text{H}_2)'} \right] \right\}, \quad (11.4)$$

bu yerda $(\% \text{H}_2)'$ — dastlabki gazning konsentratsiyasi; $(\% \text{H}_2)$ — muvozanatdagi gazning konsentratsiyasi.

Agar $\Delta G < 0$ bo'lsa, qaytarilish jarayoni ro'y beradi, $\Delta G > 0$



11- rasm. CO ning CO₂ bilan aralashmasida metall oksidlarining uglerod oksid bilan qaytarilish reaksiyasi uchun CO muvozanat konsentratsiyasining haroratga bog'liqligi.

— oksidlanish amalga oshadi, $\Delta G = 0$ bo'lsa, sistema muvozanat holatida bo'ladi.

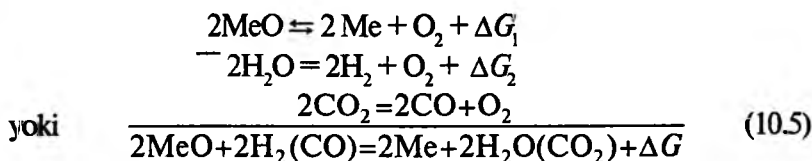
(11.4) tenglamadan ma'lumki, ΔG ning qiymati umumiy bosim p ga bog'liq emas. Shunday sistemani bir variantli deb atasak bo'ladi.

Shunday qilib haroratni belgilab, biz belgilangan gaz fazasini p_{H_2} va $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (p_{CO} va p_{CO_2}) muvozanatli konsentratsiyalari qat'iy nisbatini o'lamiz va aksincha, har bir muvozanat konsentratsiyasiga qat'iy o'zgarmas harorat to'g'ri keladi.

11.1-rasmda haroratga bog'liq bo'lgan bir necha oksidlarning qaytarilish reaksiyasining gaz fazasidagi muvozanat konsentratsiyalari keltirilgan.

Diagrammaning pastki qismida kislorodga kam tortilish kuchiga ega bo'lgan metall oksidlari (Su, Pb), yuqori qismida —kislorodga tortilish kuchi yuqori bo'lgan metall oksidlari joylashgan (Zn, Si). Birinchilarni qaytarish uchun gazli fazada CO ning muvozanat holatidagi miqdori bir necha foizdan oshmaydi, ikkinchisini esa faqat CO dan iborat gazli faza bilan qaytarish mumkin.

Termodinamik nuqtai nazardan qaytarilish jarayonini oksidning dissotsiylanish reaksiyasi va kislorod bilan gazsimon qaytaruvchi modda o'zaro bog'langan deb ko'rib chiqsa bo'ladi.



Reaksiyaning muvozanat holati gazli fazaning o'zgarish tarkibi bilan tasvirlanadi. Yuqorida keltirilgan uchta reaksiya uchun muvozanat konstantasini quyidagicha yozish mumkin:

$$K_{P_1} = p'_{\text{O}_2}; \quad K_{P_2} = \frac{p_{\text{H}_2(\text{CO})}^2 \cdot p'_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)}} \quad (10.6)$$

$$K_{P_3} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)}}{p_{\text{H}_2(\text{CO}_2)}} \quad (10.7)$$

Uchinchi qaytarilish reaksiyasining muvozanat konstantasi ikkilangan koeffitsiyentlarsiz yozilgan. Hamma uchta reaksiya uchun oksid va H_2O (yoki SO_2) dissotsiasiyasida chiqadigan kislorodning parsial bosimi muvozanat sharoiti bo'lib xizmat qiladi:

$$p'_{\text{O}_2} = p''_{\text{O}_2}$$

$$\text{unda} \quad p'_{\text{O}_2} = \frac{K_{P_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO})}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)}} \quad (10.8)$$

Bu yerdan metall oksidining gaz bilan qaytarilish reaksiyasi muvozanat konstantasini quyidagicha tasvirlasa bo'ladi:

$$K_{P_3} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)}}{p_{\text{H}_2(\text{CO})}} = \sqrt{\frac{p'_{\text{O}_2}}{K_{P_1}}} = \sqrt{\frac{K_{P_1}}{K_{P_2}}} \quad (10.9)$$

p_{O_2} ning qiymati oksidning xususiyatlariga bog'liq va tegishli harorat bilan aniqlanadi. p_{O_2} ning qiymati qancha kichik bo'lsa, oksid shuncha turg'unroq, muvozanat konstantasi shuncha kichik bo'lib, oksid shuncha qiyin qaytariladi.

Suv bug'i va CO_2 larning dissotsilanish konstantalarining son qiymatlari empirik formulalar bo'yicha hisoblanishi mumkin:

$$\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\lg(p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2})}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{26232}{T+6,08} \quad (10.10)$$

$$\lg K_{\text{CO}_2} = \frac{\lg(p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2})}{p_{\text{CO}_2}} = -\frac{29072}{T+8,81} \quad (10.11)$$

Shu tenglamalar asosida hisoblangan dissotsilanish reaksiyalari-ning temperaturaga bog'liq muvozanat konstantasining qiymati quyidagicha:

T, K	500	800	1000	1500	2000
$\lg K_{\text{H}_2\text{O}}$	-37,74	—	-20,19	-11,52	-7,056
$\lg K_{\text{CO}_2}$	-49,93	-27,81	-20,43	-10,60	-5,73

Ma'lumotlardan H_2O va CO_2 yuqori haroratlargacha turg'un birikma bo'lishi ko'rinib turibdi.

Metallurgiyada vodorod qiyin eriydigan metall oksidlarini (Mo, W, Re) tiklash va Ni bilan CO larning toza holatdagi kukunini olish uchun ishlatiladi. Karbon oksidiga nisbatan vodorod ancha qimmat. Shuning uchun vodorod faqat nodir va noyob metallar olishda qo'llanadi.

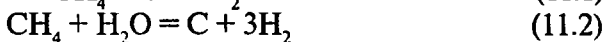
Vodorod yoki karbon oksididan foydalanish darajasi pirometallurgik qaytarilishda hech qachon 100% ga yetmasligini yodda tutish lozim. Nazariya bo'yicha foydalanish darajasi L qaytarilish reaksiyasining muvozanat konstantasi bilan aniq- lanadi:

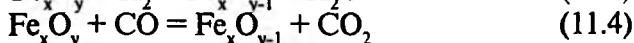
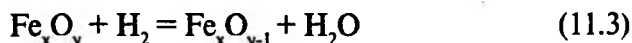
$$L = \frac{\% \text{H}_2}{\% \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2} \cdot 100 = \frac{K \cdot 100}{1 + K}. \quad (10.12)$$

1.11. Oksidlarning tabiiy gaz bilan qaytarilishi. Uchadigan metall oksidlarining qaytarilishi.

1.11.1. Tabiiy gaz bilan qaytarilish reaksiyalari

Oksidlarnish-qaytarilish jarayonlarida keyingi paytlarda tabiiy gazdan keng foydalanilmoqda. $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$ sistemada ko'p reaksiyalar bo'lishi mumkin, lekin asosiylari quyidagilar:





Metan past haroratlarda ham (600—900°C) qattiq katalizator ishtirokida termik yo'l bilan parchalanadi.

Yuqorida ko'rsatilgan to'rtta reaksiya bilan tasvirlangan Fe—O—C—H sistemasi murakkab yoki birlashgan muvozanatlarga kiradi. Ko'rib o'tilayotgan holat uchun gaz fazada muvozanatni p_{H_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CO} va p_{CH_4} aniqlash uchun to'rtta reaksiyalarning muvozanat konstantalari tenglamalari tuziladi:

$$K_1 = p_{\text{H}_2}^2 / p_{\text{CH}_4} \quad K_2 = p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2 / p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_3 = p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_4} \quad K_4 = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$$

Tenglamalar sistemasini yechib quyidagini hosil qilamiz:

$$p_{\text{CO}} = K_2 K_3 / K_1; \quad p_{\text{CO}_2} = K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 / K_1;$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = K_3 \cdot p_2; \quad p_{\text{CH}_4} = p_{\text{H}_2}^2 / K_1$$

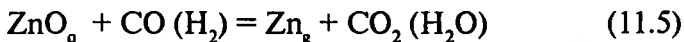
1050 K dan yuqori haroratlarda CH_4 parchalanish darajasi 100% ga yaqinlashadi. Termodinamik tahlil shuni ko'rsatdiki, tabiiy gaz juda samarali qaytaruvchi modda bo'lishi mumkin ekan.

1.11.2. Uchadigan metall oksidlarining qaytarilishi

Ko'p rangli metallarning (Hg, Cd, Zn, Pb va boshqalar) oddiy pirometalurgiya haroratlarida (800—1300 °C) uchuvchanlik xususiyati yuqori bo'ladi. Shuning uchun bu guruhdagi metall oksidlarining gaz bilan qaytarilish muvozanati ko'rib chiqilganda, muvozanat konstantasi tenglamasiga bug'dagi metalning muvozanat bosimi kiritilishi kerak.

Misol tariqasida CO va H_2 yordamida ZnO ning qaytarilish reaksiyasini ko'rib chiqamiz. Rux oksidi juda baland haroratda (1975°C), metall esa past haroratda eriydi va 907°C da qaynab chiqadi. Rux oksidining dissotsiylanishida gaz fazada faqat rux bug'lari va kislorod ishtirok etadi:

907°C dan baland haroratda ZnO ning gaz yordamida qaytarilish reaksiyasini shunday yozsa bo'ladi:



Ayni reaksiyaning muvozanat konstantasi: $K_p = p_{\text{Zn}} p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$

yoki $K_p = p_{\text{Zn}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$

Agarda muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi aniq bo'lsa, u holda analitik vositalarni qo'llab gaz fazasining muvozanat tarkibini aniqlasa bo'ladi. Svetkov ma'lumotlariga ko'ra, vodorod yordamida qaytarishda erkin quvvatning qiymatini quyidagi formulalar bo'yicha aniqlasa bo'ladi:

$$\Delta G = 60900 - 39,7 T, \quad (11.6)$$

karbon oksidi bilan qaytarishda:

$$\Delta G = 52300 - 32,05 T. \quad (11.7)$$

Shu tenglamalardan gaz yordamida qaytarilish reaksiyalari uchun K_p ning haroratga bog'liqligini aniqlasa bo'ladi. Gaz fazaning muvozanat tarkibini hisoblash uchun quyidagi nisbatdan foydalanish kerak:

$$p_{Zn} = p_{CO} \text{ yoki } p_{Zn} = p_{H_2O}$$

Bu bog'liqliklar qaytarilish reaksiyalari uchun tenglamalarning stexiometrik nisbatidan kelib chiqadi, quyidagi bog'lovchilardan foydalaniladi:

$$p_z = p_{Zn} + p_{CO} + p_{CO_2} \text{ yoki } p_2 = p_{Zn} + p_{H_2O} + p_{H_2}$$

Bu tenglamalarni birgalikda yechib, quyidagini olamiz:

$$p_{Zn} = -K_p \pm \sqrt{p_z \cdot K_p + K_p^2}. \quad (11.8)$$

Shu tenglamadan foydalanib Y.V.Svetkov $p_z = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ sharoit uchun gazlarning parsial muvozanat tarkibini hisoblab chiqdi. Shu ma'lumotlarga ko'ra, quyidagi qiymatlar aniqlandi:

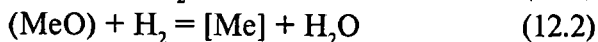
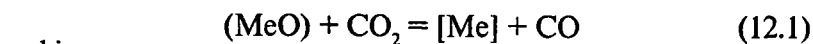
T.K.	900	1100	1300
$\lg p_{Zn}$	-1,6	0,0	1,8

Rux oksidi faqat yuqori haroratlarda samarali qaytariladi. Sistemada umumiy bosimning kamayishi qaytarilish jarayonini takomillashtiradi. Qaytarilish jarayoni uchun ko'p miqdorda qaytaruvchi gaz talab qilinadi. Masalan, 700°C da muvozanat gaz sohasida 96% CO bo'lishi kerak.

1.12. Eritmali sistemalarda oksidlarning qaytarilishi

Amalda pirometallurgiya jarayonlarida alohida konsentrlangan fazada oksidlar bilan ish olib borish ancha kam uchraydi. Boshqa

oksid eritmalarida (silikat, aluminat va boshqalar) erigan oksidlarning qaytarilishi ko'proq uchraydi. Hosil bo'lgan metall ham boshqa metall oksidi yoki sulfid eritmasida paydo bo'ladi. Bunda qaytarilish reaksiyasi quyidagicha yoziladi:



Bu reaksiyalarning muvozanat konstantasi quyidagiga teng:

$$\left. \begin{aligned} K' &= \frac{p_{\text{CO}_2} a_{\text{Me}}}{p_{\text{CO}} a_{\text{MeO}}} \\ K'' &= \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{Me}}}{p_{\text{H}_2} a_{\text{MeO}}} \end{aligned} \right\} \quad (12.4)$$

Bu tenglamadan ma'lumki, gazli fazada CO_2/CO muvozanat nisbati: $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = K' \frac{a_{\text{MeO}}}{a_{\text{Me}}}$.

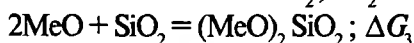
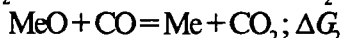
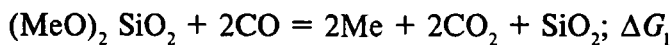
Bu nisbat, oksidning eritmadagi aktivligi oshib borishi va metalning aktivligi kamayishi bilan ortib boradi. Masalan, oksidning shlak eritmasida qaytarilishi jarayonida konsentratsiyaning kamayib borishi bilan gaz qaytaruvchi moddaning miqdori oshib borishi kerak. Bunday sharoitda oksidning qaytarilishi qiyinroq kechadi. Oksidni to'la qaytarish har doim ham mumkin bo'lavermaydi. Qaytarilayotgan oksidning konsentratsiyasi kamayib borishi bilan CO yoki vodorodning muvozanat qiymati oshib borishi kerak. Bunda kerak bo'lmagan oksidlar ham qaytarilishi mumkin. Shu sababli oksidlarning aralashmasi qaytarilayotganda toza metall olish mumkin emas.

Metall va oksidning eritmadagi aktivligi metallurgiyada nihoyatda katta ahamiyatga ega. Shuning uchun metallurglar oldindan boyitilgan xomashyo bilan ishlashga harakat qilishadi. Oksidning eritmadagi aktivligini oshirish uchun maxsus qo'shilmalar kiritiladi, masalan, shlakka—kalsiy oksidini.

Oddiy qaytaruvchi modda bilan harorat oralig'ida termodinamik nuqtai nazardan qaytarilish jarayoni mumkin bo'lmasa, metall har xil quyma shaklida olinadi. Masalan, shu jarayon bo'yicha aluminiy quymalarini olish mumkin.

Murakkab birikmalar turiga mansub oksidlarning qaytarilish jarayoni ko'rib chiqilganda, Gibbs energiyasini aniqlashda quyida-

gilarni yodda tutish kerak. Masalan:



$$\Delta G_1 = 2\Delta G_{\text{CO}_2} - 2\Delta G_{\text{CO}} - \Delta G_3$$

$$\Delta G_2 = 2\Delta G_{\text{CO}_2} - 2\Delta G_{\text{CO}}$$

Tenglamalardan:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 - \Delta G_3 \quad \text{kelib chiqadi.} \quad (12.5)$$

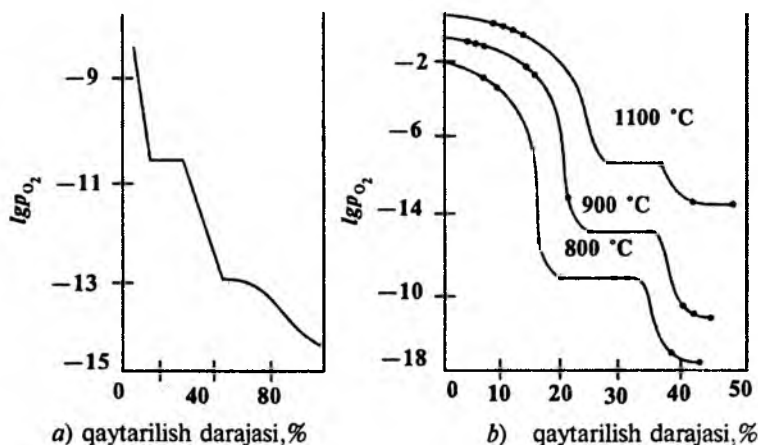
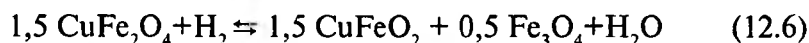
Demak, erkin oksidga nisbatan murakkab birikmadagi oksidning qaytarilishi qiyinroq kechadi, unga ko'proq qaytaruvchi xususiyati yuqoriroq bo'lgan gaz aralashmasi zarur.

Metallurgiyada ferritlarning $(\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ qaytarilish termodinamikasi bo'yicha ma'lumotlar katta ahamiyatga ega.

Bu ma'lumotlar 12- rasmda keltirilgan.

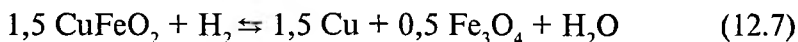
Qaytarilish darajasi 17% bo'lgunicha, reaksiya mahsuloti bo'lib, bir valentli mis ferriti xizmat qiladi. Gazli faza bilan o'zgaruvchi tarkibga ega bo'lgan shpinell muvozanatda bo'ladi, u temir va CuFeO_2 bilan asta-sekin boyitiladi.

Bu bosqichda qaytarilish reaksiyasi:



12-rasm. Nikel (a) va mis (b) ferritlar qaytarilish jarayonining kislorod parsial bosimiga bog'liqligi.

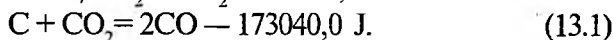
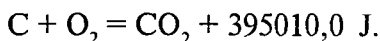
Ikkinchi gorizontaal chiziq quyidagi reaksiyaga mos keladi:



Gazli faza bilan uchta kondensatsiyalangan faza muvozanatda bo'ladi. Sistemaning erkinlik darajasi birga teng, kislorodning muvozanat bosimi faqat haroratning funksiyasidir. Oxirgi chiziq bu magnetitning vyustitgacha qaytarilish reaksiyasiga mos keladi.

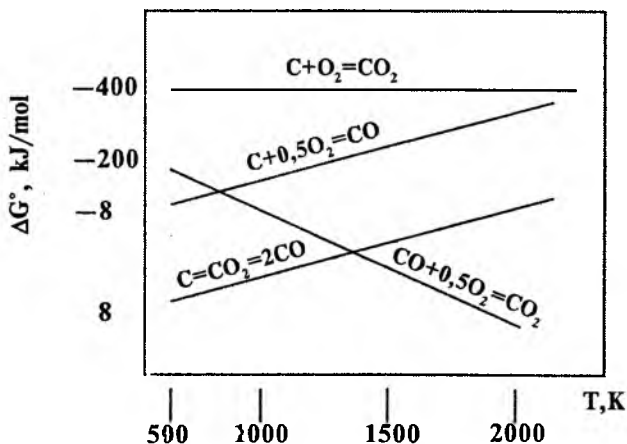
1.13. Qattiq uglerod ishtirokida oksidlarning qaytarilishi

C — O₂ sistemasida standart sharoitlarda quyidagi reaksiyalar bo'lishi mumkin:



Bu reaksiyalarning borish termodinamik ehtimolligini har xil haroratlarda, diagrammadan ko'rish mumkin (13-rasm).

Haroratning oshishi bilan uglerodning ortiq va kislorod etishmagan sharoitlarda CO ning paydo bo'lish ehtimolligi CO₂ ga nisbatan ko'pdir. CO₂ nihoyatda turg'un birikma bo'lgani sababli CO samarali qaytaruvchi gaz hisoblanadi.



13-rasm. C—O₂ sistemasida reaksiyalarning haroratga bog'liqligi.

Qattiq uglerod ham yaxshi qaytaruvchi modda bo'lib qo'llanilishi mumkin. Jarayon paytida paydo bo'layotgan CO ning turg'unligini quyidagi reaksiyani muvozanat konstantasining qiymati orqali aniqlash mumkin:



$$\lg K_{\text{CO}} = \lg R_{\text{O}_2} / R_{\text{CO}}^2 = -11620/T - 9,0 \quad (13.3)$$

Har xil harorat uchun Buduar reaksiyasining (14.2) muvozanat konstantasini quyidagi tenglama orqali aniqlasa bo'ladi:

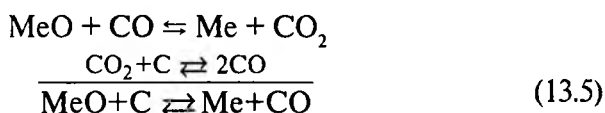
$$\lg K = \lg p_{\text{SO}}^2 / p_{\text{CO}_2} = -40800/4,575 T + 4,864 \lg T - 0,34 \cdot 10^{-2} T + 0,627 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,47 \cdot 10^{-10} T^3 - 2,926 \quad (13.4)$$

Ayrim haroratlar uchun bu konstantaning logoritm qiymati quyidagicha:

T, K	800	900	1000	1100	1200	1300
$\lg K = \lg p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$	-2,05	-0,78	+0,22	+1,04	+1,73	+2,30

Haroratning ko'tarilishi Buduar reaksiyasi muvozanatini CO paydo bo'lishi tomonga siljitadi. Bunday xulosa Le-Shatele qoidasidan kelib chiqadi, chunki bu reaksiya endotermikdir. Past haroratlar aksincha, CO ni uglerod va CO₂ ga parchalanishiga olib keladi.

Oksidlarni qattiq uglerod bilan qaytarilish jarayonini ikki bosqichli deb qarash mumkin:



Qaytarilish reaksiyasini bunday ko'rib chiqishda biz ikkita reaksiyaning birlashgan muvozanati bilan ish olib boramiz: oksidning gazsimon qaytarilishi va Buduar reaksiyalari. Gaz fazasining parsial bosimi (p_{CO}) berilgan oksidning muvozanatli CO parsial bosimidan (p'_{CO}) ortiq bo'lganda qaytirilish jarayoni amalga oshishi mumkin. Bu vaqtda qattiq uglerodni gazlashtirish reaksiyasi uchun gaz fazasining bosimi p'_{CO} Buduar reaksiyasi muvozanat bosimi p_{CO} dan past bo'lishi kerak.

Ko'rinib turibdiki, bu ikkita reaksiya birga borishi, har bir oksidga mos haroratdagina ro'yobga chiqishi mumkin. Ko'rilyotgan sistema uchta komponentdan (Me, C, O) va to'rtta fazadan (metall, metall oksid, uglerod, gaz) iborat. Bunday sistemaning erkinlik

darajasi birga teng. Muvozanat holatida harorat CO ning miqdorini va sistemadagi umumiy bosimni aniqlaydi.

Qattiq uglerod ishtirokida oksidlarning qaytarilish reaksiyasining boshlanish haroratini oksidlarning metan yordamida qaytarilish usuli bilan aniqlasa bo'lad. Ayni xol uchun oksidlarning qaytarilish reaksiyasi muvozanat konstantali va uglerodni gazlashtirish reaksiyalari, shuningdek bog'liqlik tenglamalari xosdir:

$$K_1 = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}} = f(T) \quad (13.6)$$

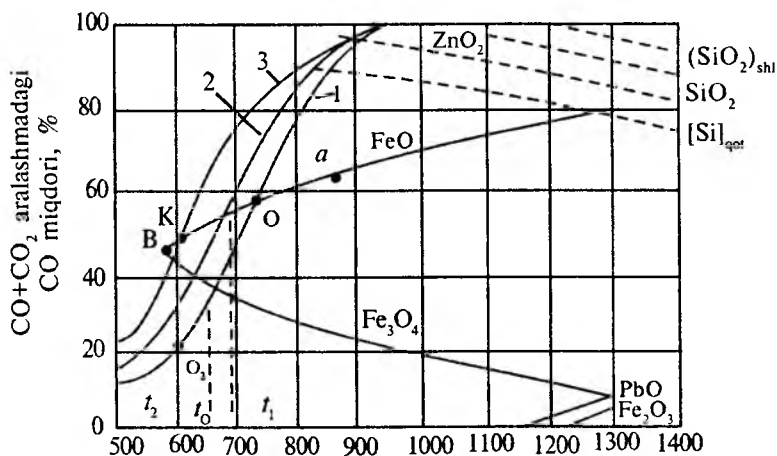
$$K_2 = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} = f(T) \quad (13.7)$$

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = p \quad (13.8)$$

Bu tenglamalarning birgalikda echilishi berilgan haroratlar uchun hamma uchta noma'lum o'lchamlarni aniqlashga (p_{CO} , p_{CO_2} va p) imkon yaratadi.

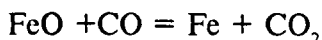
Birlashgan muvozanatlar uchun termodinamik bog'liqliklarni aniqlanishining grafik usulini ko'rib chiqamiz.

Ikkita birinchi bosqich ham muvozanatlashgan bo'lsa, qattiq uglerod bilan oksidlarning tiklanish reaksiyasi muvozanati shu holga kelishi mumkin. Me—C—CO—CO₂ sistemasining umumiy birlashgan muvozanati tiklanish va gazlashtirish reaksiyalarining muvozanat grafiklarining kesishgan nuqtasi bilan aniqlanadi.



14- rasm. Haroratga bog'liq holda oksidning CO bilan tiklanish va Buduar reaksiyalari uchun muvozanat grafiklari: 1 — $1,05 \cdot 10^5$ Pa; 2 — $0,05 \cdot 10^5$ Pa; 3 — $0,02 \cdot 10^5$ Pa.

Shunday qilib sistemaning muvozanat holatiga faqat bitta harorat javob beradi. Masalan, FeO ning tiklanish muvozanati uchun bu harorat t_0 bo'ladi, gazli fazaning muvozanatli tarkibi esa «O» nuqta bilan aniqlanadi. Balandroq haroratda, masalan $t_1 = 800^\circ\text{C}$ da Buduar reaksiyasi uchun muvozanat holatidagi gazli aralashmaning tarkibi («O» nuqta), FeO ning tiklanish reaksiyasiga nisbatan balandroq bo'ladi. Shuning uchun tiklanish jarayoni ketadi:



Gazli aralashma muvozanati tarkibi «a» nuqtaga intiladi. Berilgan sistemada ikkita birlashgan reaksiya FeO yoki C tugamaguncha davom etadi, ya'ni reaksiya bitta faza tomom bo'lguncha davom etishi lozim.

Uglerod ortiqcha miqdorda bo'lsa, oksid to'liq qaytariladi, gazli fazaning oxirgi tarkibi esa O nuqtaga mos keladi. Uglerod kam bo'lganda oksid to'liq qaytarilmaydi, gazli fazaning oxirgi tarkibi a nuqtaga mos keladi.

$t_2 = 600^\circ\text{C}$ da FeO qaytarilmaydi, chunki Buduar reaksiyasi bo'yicha CO ning muvozanat miqdori kam (O_2 nuqta). Qaytarilish reaksiyasi ketishi uchun gazning miqdori b nuqtaga mos bo'lishi lozim. Agar sistemada o'zaro eritma hosil qilmagan bir necha oksid va uglerod mavjud bo'lsa, birinchi navbatda oson qaytariladigan oksid qaytariladi. Shunda reaksiya oxirigacha, bitta faza tugaguncha boradi (Masalan, Cu_2O yoki C).

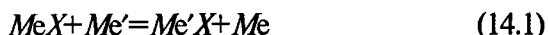
Qattiq uglerod ishtirokida oksidlarning qaytarilish reaksiyasi gaz fazasining hajmi o'zgarishi bilan ketadi. Shuning uchun sistema sirtqi bosimining o'zgarishi reaksiyaga ta'sir qiladi. Le-Shatalye qoidasiga binoan, bosim pasayganda qattiq uglerodni gazlashtirish reaksiyasining ahamiyati ortadi. Aksincha, bosim ortishi bilan umumiy reaksiyalarning muvozanati ancha yuqori haroratlar tomonga suriladi.

1.14. Metallotermiya. Plazmali qaytarilish

1.15.1. Metallotermiya

Metallar birikmalarining boshqa metallar bilan qaytarilish jarayoni *metallotermiya* deyiladi. Eunda qaytarilayotgan metalga nisbatan asosiy metall kattaroq tortilish kuchiga ega bo'ladi.

Metallotermiya, asosan, qaytaruvchi moddalardan foydalanish sistemaning termodinamik xususiyatlari ta'sirida samarali bo'lgan (masalan, $\Delta G_{\text{MeO}} < \Delta G_{\text{CO}_2}$ yoki $\Delta G_{\text{MeO}} < \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$) hollarda qo'llanadi. Ba'zan tarkibida uglerod bo'lgan qaytaruvchi modda qo'llanilganda qaytarilayotgan metallar keraksiz karbidlarni hosil qilishi mumkin. Qaytarilayotgan metalni ugleroddan tozalashning iloji yo'q. Birikmalarni boshqa metallar yordamida qaytarishning umumiy sxemasi:



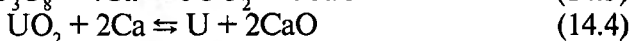
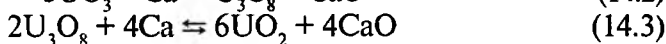
Jarayon amalga oshishi uchun majburiy sharoit bu reaksiya termodinamik potensialining salbiy qiymatidir ($\Delta G < 0$; $\Delta G_{\text{meix}} < \Delta G_{\text{me'x}}$). ΔG ning haroratga bog'liq qiymatlari Gibbs energiyasi diagrammalarida keltirilgan. Masalan, Al, Si, Ca, Mg va boshqa metallarga nisbatan kislorod, xlor, fluorlarga kattaroq tortilish kuchiga egadir. Shuning uchun ular qaytaruvchi modda sifatida qo'llanilishi mumkin.

Metallotermiya qaytarilayotgan metall va qaytaruvchi metall bir-birida minimal erishini talab qiladi. Shunda jarayon samarali bo'ladi va navbatdagi metalni tozalashda ortiqcha sarf harajatlar bo'lmaydi.

Keyingi texnologik talab-metallurgik reaksiyada yuqori issiqlik effekti hisoblanadi. Aks holda yetishmagan issiqlikni tashqaridan kiritishga to'g'ri keladi.

Metallotermik qaytarish jarayoni uran, tantal, niobiy va boshqa nodir metallar olishda qo'llaniladi. Uran kislorod bilan uch xil birikma hosil qiladi: UO_3 , U_3O_8 , UO_2 .

UO_3 va U_3O_8 vodorod yordamida qaytarishni mumkin. Uran dioksid murakkab birikma hisoblanadi. Juda kam metallar uranga nisbatan kislorodga ko'proq tortilish kuchiga ega. Shular qatorida kalsiy ham bor. Shuning uchun uran dioksidini tiklashda kalsiy yordamida qaytarilish bosqichma-bosqich o'tadi:



Oxirgi reaksiya uchun 1200°C da ΔG^0 ning qiymati:

$$\Delta G^0_{1200} = 2\Delta G^0_{\text{CaO}} - \Delta G^0_{\text{UO}_2} = -955,8 + 856,9 = -98,9 \text{ kJ.} \quad (14.5)$$

Uran oksidi va kalsiydan tuzilgan shixta germetik tigelga solinadi. Metallar oksidlanishining oldini olish uchun tigeldagi shixta usti argon yoki geliy bilan to'ldiriladi. Tigel 700°C haroratgacha elektr pechida qizdiriladi. Metallotermik reaksiya paytida harorat 1300°C gacha ko'tariladi. Shu haroratda uran eriydi va jarayon paytida sirtidan kalsiy oksidi pardasi bilan qoplangan metalning alohida tomchilari paydo bo'ladi. Vaqti-vaqti bilan shu pardani olib tashlash uchun shixtaga CaCl_2 qo'shiladi. Bu kalsiy xloridi CaO pardasini eritadi va tomchilarni kattalashishiga yordam beradi.

Jarayon oxirida uranni kalsiy birikmalaridan ajratib olish maqsadida moddalar mineral kislota bilan qayta ishlanadi.

Metallotermiya noyob metallar ishlab chiqarishda ham qo'llaniladi.

1.14.2. Metallarning plazmali qaytarilishi

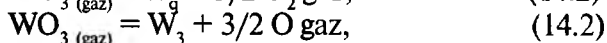
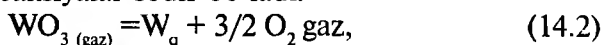
Plazma deb — moddaning molekulalari to'liq yoki qisman elektron va ionlarga parchalangan holatiga aytiladi. Zamonaviy texnika rivojlanishi natijasida past haroratli plazma olish imkoni mavjud (3000—50000 K). Bunday yuqori haroratga plazmatronda energiyani kichik hajmda to'plash orqali erishiladi.

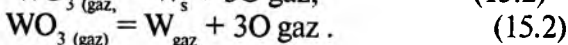
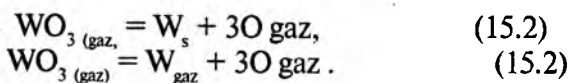
Plazmatron umumiy holatda yoysimon kamera bo'lib, unda gaz yoyrazryad zonasidan yuqori tokda katta tezlik bilan oqib o'tadi. Bunday yuqori haroratda plazmatronga berilgan modda nihoyatda qisqa vaqt davomida to'liq ionlashadi.

Pirometallurgik jarayonda plazmadan foydalanish misolida volfram uch oksidining qaytarilish jarayonini ko'rib chiqamiz. Volfram metalni zamonaviy usulda olish texnologiyasi quyidagi bosqichlardan iborat:

- rudani boyitish;
- konsentrantni kislota bilan parchalash;
- texnik volfram kislotasini olish;
- volfram oksidini tozalash;
- volfram uch oksidini vodorod bilan qaytarish.

Plazma metallurgiyasi yordamida volfram angidrididan bevosita kukun yoki kompakt holidagi metall olish mumkin. 2000—10000 K da quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi:





6000 K dan yuqori haroratda volfram angidridi metall va kislorodga to'liq parchalanadi. Bunda volfram metalini mahsulotni tezda sovitish orqali olish mumkin. Bunday sharoitda yangi olingan metalning qayta oksidlanishiga yo'l qo'yilmaydi.

Plazmali haroratlarda oksidlarning tiklanish termodinamikasi oddiy pirometallurgik qaytarilish jarayonlaridan farq qiladi. Yuqori haroratlarda reaksiya natijasida hosil bo'layotgan gazsimon oksidlar beqaror bo'ladi. Masalan, 4000 K da CO_2 va suv bug'i tarkibiy qismlarga to'liq parchalanadi. WO_3 6000 K da dissotsatsiyalanadi. Shuning uchun uglerod oksidi ham vodorod ham qaytaruvchi modda sifatida qo'llanilishi mumkin emas. CO ning termodinamik mustahkamlik sohasi 7500 K gacha yetadi. Shu sababli shu haroratgacha uglerod yoki metandan qaytaruvchi modda sifatida foydalanish mumkin.

Zamonaviy plazmatronlarda metalning yuqori harorat chegarasida bo'lishi $10^{-2} - 10^{-4}$ sek ni tashkil qiladi. Plazmali qaytarilish esa jami $5 \cdot 10^{-5}$ sek da yakunlanadi. Plazmali qaytarish hali amalda keng qo'llanilmayapti.

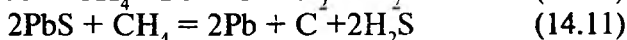
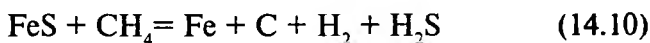
1.14.3. Metallarni sulfidlardan qaytarish

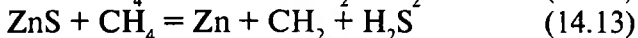
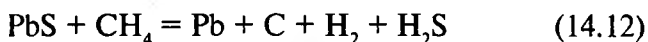
Rangli metallarning ko'pchiligi sulfidli rudalar tarkibida bo'ladi. Termodinamik hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, agar qaytaruvchi modda sifatida vodorod, metan yoki kalsiy karbidi qo'llanilsa, pirometallurgik haroratlarda metallarni sulfidlardan bevosita qaytarib olish mumkin. Masalan, temir va mis sulfidlari vodorod bilan 1050—1100°C da 3 soat davomida to'liq qaytariladi. Haroratning oshishi jarayonni tezlashtirishga olib keladi. Jarayonning asosiy reaksiyasi:



Agar jarayon davrida ajralib chiqayotgan H_2S kalsiy oksidi bilan yutilsa, reaksiya pastroq haroratlarda (600°C) da ham ketishi mumkin.

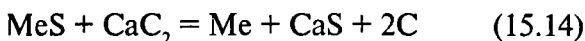
Temir, qo'rg'oshin va rux sulfidlarini metan yordamida qaytarilish reaksiyalari quyidagilar:





Taxminan 1400 K haroratda ushbu reaksiyalarning Gibbs energiyasi salbiy qiymatlarga ega bo'ladi.

Metall sulfidlarning kalsiy karbidi bilan qaytarilishi quyidagi reaksiya orqali o'tadi:



Qo'rg'oshin va rux sulfidlari juda onson qaytariladi, temir va mis sulfidlari esa qiyinroq. Rux va qo'rg'oshin sulfidlari 1200°C da 60 minutda to'liq qaytariladi. Agar qaytaruvchi modda sifatida CO, C yoki CH₄ qo'llanilsa, 1200—1300°C da sulfidlar eritmadan ham katta tezlikda qaytariladi. Bunday jarayonlar boyitilgan shteynlarni olishda va shlaklarni qayta ishlashda qo'llanilishi mumkin.

1.15. Oksidlarning qaytarilish jarayoni mexanizmi va kinetikasi

Qattiq oksidlarning qaytarilish jadalligi bir necha omillarga bog'liq. Jarayon kinetikasiga sirtqi omillar qanday ta'sir qilsa (harorat, bosim, qaytaruvchi moddaning xususiyatlari, aerodinamik sharoitlar), shunday oksidning fizik-kimyoviy xossalari, tuzilish nuqsonlari, mineralogik tarkibi, fizik-kimyoviy tavsifi, sathining holati va boshqalar ham shunday ta'sir qiladi. Oksidlarning gaz bilan qaytarilishi murakkab, ko'p bosqichli jarayonlar qatoriga kiradi.

Bu jarayonlarda ketma-ket tutash zanjirlar o'ziga xos kinetik qonuniyat bilan har xil fizik-kimyoviy tabiatga ega bo'ladi.

Jarayonning boshlang'ich bosqichini bilish uchun uning matematik modelini tuzib tahlil qilish kerak.

Gaz bilan oksidlarning qaytarilish jarayoni kinetik qonuniyatining to'la matematik modelini S.T. Rostovsev ishlab chiqqan. Bu nazariyaga asosan oksidning tiklanishi uchta bosqichdan iborat:

1) kimyoviy reaksiya natijasida bo'ladigan kristall-kimyoviy o'zgarishlar;

2) moddaning ichki diffuziyasi;

3) gaz almashinuv tashqarisidagi diffuziya.

Bitta reaksiya zona uchun Rostovsev quyidagi tenglamani taklif qiladi:

$$t = (q/K \cdot \Delta N) \cdot \ln 1/(1-W). \quad (15.1)$$

Bunda: t — tiklanish davri, sek;

q — 1sm^3 rudani to'la qaytarish uchun sarflanadigan qaytaruvchilar soni, mol/ sm^3 .

ΔN — muvozanatga nisbatan qaytaruvchining ortiqcha miqdori;

K — kristall-kimyoviy o'zgarishlar muvozanat tezligi ;

W — tiklanish darajasi.

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, qaytarilish tezligi namuna o'ichamiga va diffuzion almashuvlarga bog'liq emas.

Har bir bosqich yana kichik bosqichlardan iborat. Shu bosqichlar jarayonning mexanizmini yoritib beradi.

Metall oksidlarini gaz bilan qaytarish jarayonining mexanizmiga e'tibor qilamiz. Zamonaviy nazariyalar G.I.Chufarovning adsorb-sion-katalitik mexanizmiga asoslangan. Bu nazariyaga muvofiq, qaytarilish jarayoni bir necha bosqichlarda sodir bo'ladi:

1. Qaytaruvchi gazning reaksiya sirtga adsorbsiyasi;

2. Adsorbsiyalangan qaytaruvchi moddaga oksidning kislorodi o'tadigan kimyoviy reaksiya. Shu reaksiya davrida oksidga mos kristall-kimyoviy tuzilish metalga xos bo'lgan tuzilishga o'zgaradi.

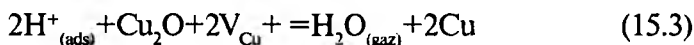
3. Gazsimon reaksiya mahsulotining desorbsiyasi.

Muvozanatning har bir bosqichini ajratib turgan xususiyatini ko'rib chiqamiz. Vodorodning elektronga tortilish kuchi kam bo'lishi sababli, oksid sirtiga adsorbsiyalanganda donorlik qiladi. Oksid sirtida H^+ iondan tashkil topgan musbat zaryad paydo bo'ladi. Elektronda ana shu davrda elektronlar soni ko'payib, manfiy zaryad paydo bo'ladi.

Misol tariqasida mis yarim oksidining vodorod bilan qaytarilish jarayonini ko'rib chiqamiz. Xemosorbsion akt elektronni vodorod-dan oksidga o'tishiga olib keladi:

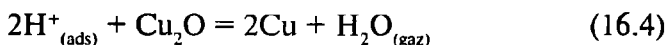


Xemosorbirlangan vodorodning musbat zaryadi $\text{Cu}_2\text{O} - \text{H}^+$ chegarasidan mis ionlarini kristalning hajmiga siljitadi. Bu siljishda mis ionlarining bo'sh o'rinlari to'ladi, ajralib chiqayotgan kislorod anioni esa adsorbirlangan vodorod bilan birlashadi:



Mis ionining bo'sh o'rni kamayib borgan sayin, mis ionlarining kimyoviy potentsiali metall kurtaklarini hosil qilishga yetarli bo'lib

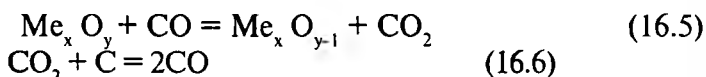
qoladi. Bu qaytarilishning ikkinchi bosqichi oksidning tarkibi gomogen sohaning metallik chegarasiga kelganda yuz beradi:



Reaksiya bo'sh o'rinlarning to'lishi va sirdagi hamma teshiklarning yo'q bo'lishini hisobga olib, bunday yoziladi. Mis ionlari diffuziyasini tezligi elektron almashuvga nisbatan kamroq bo'lgani sababli mis kristallari $\text{Cu}_2\text{O} - \text{H}_2$ chegarasidan kristall hajmiga dendrit shakliga o'sib boradi.

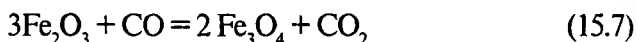
Qattiq uglerod bilan oksidlarning qaytarilish mexanizmi bir necha sxemadan iborat.

1-sxema. Uglerod bilan oksidning qaytarilishi ikki bosqichdan iborat:



Bunday sxemada reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tezligi ularning kontaktiga bog'liq emas. Dastlabki xomashyo umuman ajratib qo'yilsa ham jarayon tezligi bari-bir yuqori bo'laveradi. Oksidning qaytarilishi emas, uglerodni gazlashtirish jarayonni boshqaruvchi bosqich hisoblanadi. Bunday sxema qattiq va murakkab oksidlarning yuqori haroratda qaytarilishida uchrab turadi (Fe_3O_4 , FeO , Cu_2O , NiO va boshqalar).

2-sxema. Gematitning (Fe_2O_3) qattiq uglerod bilan qaytarilishi shunday past haroratlarda boshlanadiki, bunda uglerodni gazlashtirish reaksiyasi umuman ketmaydi. Buni quyidagi reaksiyaning musbat issiqlik effekti bilan tushuntirish mumkin:

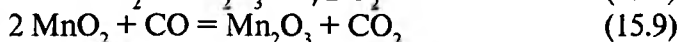
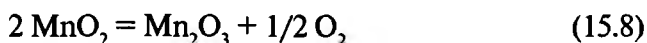


Reaksiya jarayonida ajralib chiqayotgan issiqlik uglerodni gazlashtirish uchun sarflanadi. Fe_2O_3 — gaz fazalararo chegarasida qo'shimcha energiya hosil bo'ladi va CO_2 molekulalarini aktiv holatga o'tkazadi. Oksid bilan CO_2 ning kontakt chegarasida grafitga energiyaning qisman kelishiga sabab bo'lishi mumkin. Bunday sharoit qaytarilish reaksiyasining ketishiga imkon beradi. Bu sxema ekzotermik reaksiyalar uchun xosdir.

3-sxema. Mustahkam bo'lmagan oksidlarning qaytarilish mexanizmi.

Metallurgiyada uchrab turadigan oksidlar: PbO_2 , MnO_2 ,

Co_3O_4 , CuO murakkab birikmalar guruhiga kirmaydi. Bu oksidlar past haroratlarda qaytariladi ($320\text{--}370^\circ\text{C}$). Bunday haroratlarda uglerodni gazlashtirish reaksiyasi umuman bo'lmaydi. Bunday oksidlarning qaytarilish mexanizmi quyidagicha:



Uglerod mavjudligida ajralib chiqayotgan kislorod bog'lanadi va dissosisilanish jarayoniga yordam beradi. Hosil bo'layotgan CO qaytarilish reaksiyasi ketishiga yordam beradi.

4-cxema. Uchadigan oksidlarning qaytarilish mexanizmi ularning gaz holatiga o'tib qattiq uglerod bilan reaksiyaga kirishishi bilan ajralib turadi. Bu sxemada qaytaruvchi modda oksidga emas, aksincha, oksidning qaytaruvchi diffuziyasi bilan o'tadi.

Sxemalarning ko'pligi jarayonning murakkabligini ko'rsatib turadi. Har xil sharoitlarda oksidning uglerod bilan qaytarilishi bitta yoki bir paytda o'tadigan bir necha sxemalar bilan o'tishi mumkin. Har bir sxemaning ustivorligini aniqlash uchun reaksiyaning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganib ularni tahlil qilish lozim.

II-bob. GIDROMETALLURGIYA

Sanoatda, yuqorida aytganimizdek, kon mahsulotlaridan metallarni ajratib olish uchun gidrometallurgiya va pirometallurgiya usullaridan foydalaniladi.

Gidrometallurgiya deb, suvli eritmalar yordamida kon mahsulotlaridan metall yoki uning birikmalarini ajratib olish jarayonlariga aytiladi.

Hozirgi vaqtda ko'pgina metallar bevosita yoki bilvosita gidrometallurgiya jarayonlari yordamida olinmoqda va yil sayin ularning salmog'i oshib bormoqda. Bunga sabab, gidrometallurgiyaning pirometallurgiyaga nisbatan bir qancha afzalliklarga egaligidir. Jumladan:

— oddiy qurilmalar yordamida kam xarajat bilan past haroratda har qanday kon mahsulotlaridan (ruda va boyitmalardan) metallarni tanlab eritish mumkin;

— konning o'zida tanlab eritish jarayonini amalga oshirish mumkin;

— sorbsiya, ekstraksiya va ionlashuv jarayonlarini sanoatda qo'llanilishi hisobiga iqtisodiy jihatdan samarador;

— ekologik jihatdan sofi, mehnat sharoiti afzal.

2.1. Eritma haqida tushuncha, uning xossalari. Konsentratsiya

Ikki yoki bir necha moddadan iborat bir jinsli (gomogen) bir fazali sistemalar *eritma* deb ataladi. Eritma eruvchi va erituvchi moddadan iborat. Eritmaga o'tgan modda o'z xususiyatini yo'qotib, eritmaning a'zosi (komponenti) bo'lib qoladi. Eruvchi modda erituvchining ichida mayda zarralar, molekulalar va ionlar holda tarqalgan bo'ladi.

Eritmaning xossalari erituvchida erigan moddaning miqdoriga-konsentratsiyasiga bog'liq. Eritmalarning konsentratsiyasini bir qancha usullardan foydalanib ifodalash mumkin. Texnikada eritmaning konsentratsiyasi foizlarda ifodalanadi. Buning uchun 100 g eritmada bo'lgan eruvchi moddaning miqdori hisoblanadi. Masalan, 10% li 100 g eritma tayyorlash uchun 10 g eruvchi va 90 g erituvchi olinadi.

Eritmaning konsentratsiyasini 1 litr eritmada bo'lgan eruvchi moddaning gramm-molekulalari soni bilan ham ifodalash

mumkin. Agar 1 litr eritmada 1 gramm-molekula eruvchi modda bo'lsa, bunday eritma *molyar* eritma deyiladi. Agar eritmaning 1 litrida 1 gramm-ekvivalent modda erigan bo'lsa, bunday eritmalar *normal* eritma; agar 1000 g erituvchida 1 gramm-molekula modda erigan bo'lsa, bunday eritma *molyal* eritma deyiladi. Eritmaning molyalligi haroratning o'zgarishi bilan o'zgarmaydi.

Amalda konsentratsiyaning g/l (bir litr eritmada erigan moddaning grammlari soni) va g/100 g (100 gramm eritmada erigan moddaning grammlar soni) o'lchov birliklaridan foydalaniladi.

2.1.1. Gidrometallurgiyada qo'llaniladigan asosiy jarayonlar

Xomashyolardan metallarni gidrometallurgiya usullarini qo'llab ajratib olishda turli jarayonlar kechadi. Ular quyidagilardan iborat:

- tanlab eritishga yuboriladigan mineral zarrachalarni qisman yoki to'liq ochish maqsadida rudaga dastlabki mexanik ishlov berish: maydalash, yanchish, sinflarga ajratish;

- suvli eritmalarda qiyin eriydigan minerallarni eriydigan holatgacha o'tqazish: sulfatlovchi, xlorlovchi, oksidlovchi kuydirishlar; avtoklavlarda oksidlash, kimyoviy birikmalar bilan parchalash;

- tanlab eritish — metalni eritmaga o'tqazish, ya'ni chanlarda tanlab eritish, avtoklavlarda tanlab eritish, uyumda va yer ostida tanlab eritish;

- tarkibida metall saqlovchi eritmalarini erkin jins qoldiqlaridan ajratib olish maqsadida suvsizlantirish va yuvish — quyuvlash-tirish, filtrlash;

- metall saqlovchi eritmalaridan metallni ajratib olishga tayyorlash — kislorodsizlantirish;

- metall va uning birikmalarini eritmalaridan ajratib olish — elektr yordamida cho'ktirish (oltin, kumush, mis, rux), kam eriydigan birikmalar holatida cho'ktirish, ion almashuvchi smolalar yordamida sorbsiyalash, ekstraktsiya, sementatsiya, durlanish va h.k. usullar.

Ko'rinib turibdiki, kon mahsulotlaridan metallarni gidrometallurgiya usuli bilan ajratib olish ko'p bosqichli murakkab

jarayondir. Har bir bosqich esa o'z navbatida turli tarmoqlarga bo'linadi va ma'lum fizik hamda kimyoviy qonuniyatlarga bo'ysunadi. Bu qonuniyatlarning amaliy tadbiqini o'rganish va ularni rivojlantirish gidrometallurgiya jarayonlari nazariyasi fanining vazifasi hisoblanadi.

2.2. Gidrometallurgiya jarayonlari asoslari

2.2.1. Tanlab eritish

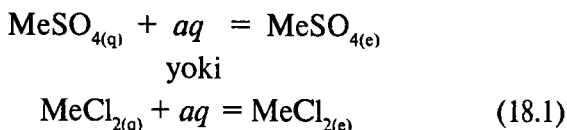
Kon mahsulotlari (ruda va boyitma) tarkibida metallar tug'ma (Au, Ag, Pt) yoki har xil birikmalar holida (MeS , MeO , MeCO_3 va boshqalar) ham bo'ladi. Bundan tashqari, ularning tarkibida keraksiz birikmalar (SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , FeS , FeO va boshqalar) ham bo'lishi mumkin. Kerakli metalni keraksiz moddalardan gidrometallurgiya usuli bilan ajratib olish uchun kon mahsulotlari maxsus sharoitda, maxsus kimyoviy modda (reagent)ning suvdagi eritmasi bilan aralashtiriladi. Bunda kerakli metall yoki uning birikmasi reagent bilan reaksiyaga kirishib, suvda yaxshi eriydigan modda hosil qiladi hamda metall eritmaga o'tadi, keraksiz birikmalar esa o'z holicha qoladi. Bu jarayon — *tanlab eritish* deb ataladi.

Tanlab eritish jarayoni murakkab jarayon bo'lib, metalni to'liq eritmaga o'tkazish uchun ma'lum vaqt va maxsus sharoit (harorat, bosim, aralashtirish shiddati) talab qilinadi.

Tanlab eritiladigan moddaning xususiyati va kimyoviy tarkibiga qarab, erituvchi moddaning qimmatbaho komponent bilan ta'sirlashuv mexanizmi turlicha bo'lishi mumkin.

Oddiy tanlab eritish

Oddiy erish holati metall qattiq fazada suvda eruvchi holatda mavjudligida kuzatiladi. Tanlab eritish natijasida qattiq fazadagi moddalar kimyoviy tarkibini o'zgartirmasdan eritmaga quyidagi sxema bo'yicha o'tadilar:



bu yerda aq — erituvchi (suv).

Og'ir rangli metallarni sulfatlovchi yoki xlorlovchi kuydirishdan so'ng suvda tanlab erishini misol tariqasida keltirish mumkin.

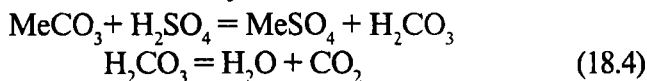
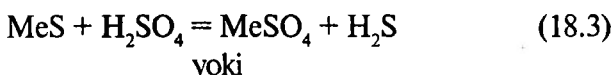
Almashuv reaksiyalari bilan boradigan tanlab eritish (erish)

Bu turdagi tanlab eritishning uch turi mavjud:

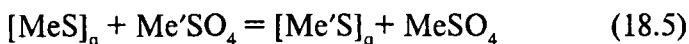
1. Metall oksidining kislota bilan ta'sirlashuvi natijasida eruvchan tuz va suv hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar. Masalan, oksidlovchi kuydirish natijasida hosil bo'lgan rux kuyindilarini tanlab eritish.



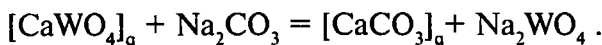
2. Birikma anionlarining gaz fazasiga o'tishi bilan MeS, MeCO₃ turidagi qiyin eruvchi birikmalarning erishi.



3. Ajratib olinadigan metalning (Me) qiyin eruvchi birikmasi ikkinchi metalning (Me') eruvchan tuzi bilan ta'sirlashishi bilan boradigan tanlab eritish. Bu turdagi tanlab eritish natijasida ikkinchi metalning kam eruvchi birikmasi va birinchi metalning eruvchan tuzi hosil bo'ladi.



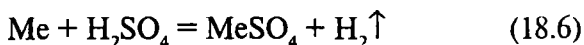
Bu turdagi tanlab eritishga sheyelitni avtoklavlarda soda bilan eritish misol bo'la oladi:



Metalning oksidlanishi bilan boradigan tanlab eritish

Bu turdagi tanlab eritishning ham uch xil ko'rinishi mavjud:

1. Kislotaning vodorodi qaytarilishi hisobiga metalning oksidlanishi:



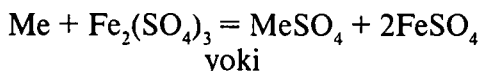
Bu mexanizm bo'yicha barcha elektromanfiy metallarning erish reaksiyasi boradi.

2. Havo kislorodi hisobiga metalning oksidlanishi:



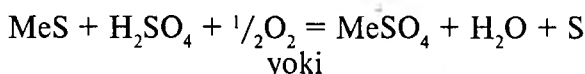
Bu jarayon elektr-musbat metallarning erishida kuzatiladi.

3. Jarayonga qo'shiladigan oksidlovchi moddalar hisobiga metalning oksidlanishi quyidagicha:

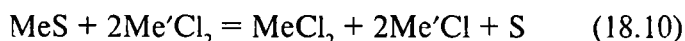


Anionning oksidlanishi bilan boradigan tanlab eritish (erish)

Qator hollarda erimaydigan metall birikmalarini eritmaga o'tqazish uchun metallni erimaydigan birikma holatiga bog'lagan anionni va metalning o'zini bir vaqtning o'zida oksidlash lozim:

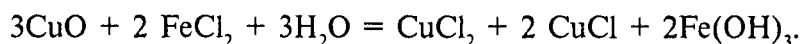


shunindek, past valentlikkacha tiklanish xususiyatiga ega bo'lgan ionlar bilan anionlarni oksidlash:



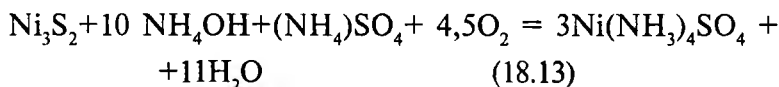
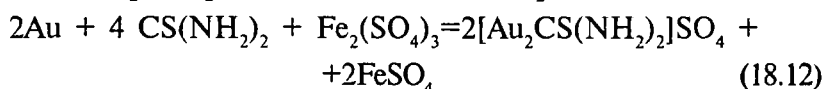
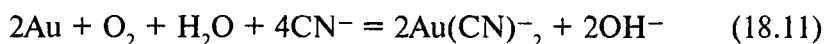
Metalning tiklanishi bilan boradigan tanlab eritish (erish)

Bunday tanlab eritish ajratib olinadigan metall bir necha oksidlanish darajasiga ega bo'lgan ionlarni hosil qilganida kuzatiladi. Masalan, tarkibida oksidlanish darajasi yuqori bo'lgan metall bor erimaydigan birikma, metalning tiklanishi natijasida past oksidlanish darajasiga o'tganda eruvchan holatga o'tadi:



Kompleks hosil qilish bilan tanlab eritish (erish)

Bu turdagi tanlab eritish jarayonini quyidagi reaksiyalar orqali ifodalash mumkin:



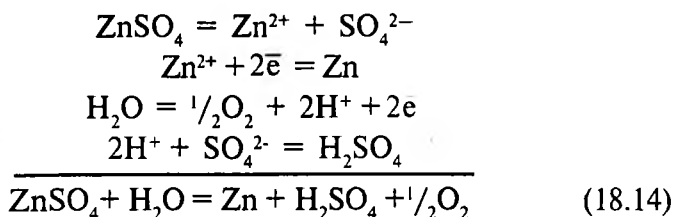
Tanlab eritiladigan metalni kompleks birikmaga o'tqazish jarayonining tanlovchanligini oshiradi va metalning erituvchida erish eozligini oshiradi.

Tanlab eritish jarayonini quyidagi belgilar bilan tavsiflash numkin: tanlovchanlik, geterogenlik (tanlab eritish jarayonida kki va undan ortiq fazalar ishtirok etadi), ko'p bosqichli va ajratib olinadigan moddaning fizik-kimyoviy xususiyatlari.

2.2.2. Erituvchilarni tanlash va sinflarga ajratishsh

Gidrometallurgiya jarayonlarida metalni qattiq fazadan suyuq fazaga o'tqazish uchun turli xildagi erituvchilarning (ajratib olinadigan moddaga qarab) suvdagi eritmasi ishlatiladi. Erituvchi moddalarni tanlashda quyidagi kriteriyalarni inobatga olish kerak:

- tanlab eritish tabiati (kimyoviy yoki fizik tanlab eritish);
- erituvchining narxi;
- tanlab eritish jarayonida qo'llaniladigan dastgohga erituvchining ta'siri (korroziya);
- jarayonning tanlovchanligi;
- erituvchining xususiyatini qayta tiklash imkoniyati (masalan, rux kuyindisini sulfat kislotasi bilan tanlab eritishda, sulfat kislotasi ruxni elektr cho'ktirish jarayonida xususiyatlarini qayta tiklaydi);



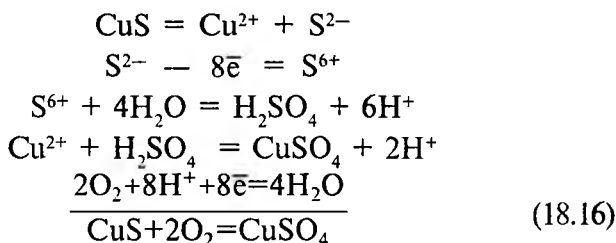
— modda zarralarining kam miqdorda erishi (erituvchi modda konsentratsiyasining pastligi, eritishning minimal harorati, tanlab eritishning qisqa vaqt davom etishi).

Erituvchilarni quyidagi sinflarga ajratish mumkin:

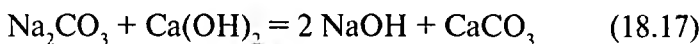
Suv — sulfatlovchi yoki xlorlovchi kuydirish mahsulotlarini tanlab eritishda qo'llaniladi. Masalan, MoS_2 boyitmalarini ko'p tubli yoki qaynar qatlam pechlarida kuydirishda gaz fazasiga o'tgan Re_2O_7 ni tanlab eritish



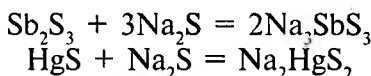
yoki avtoklavlarda sulfidlarga ishlov berish natijasida olingan sulfatlarni tanlab eritish



Tuzlarning suvdagi eritmalari. Bunga aluminiy minerallarining soda eritmalari bilan tanlab eritish misol bo'ladi:



Yana bir misol simob va surma sulfidlarini tanlab eritish:



Kislotalar:

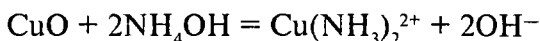
sulfat kislota H_2SO_4 — mis va rux gidrometallurgiyasida keng tarqalgan erituvchi. Masalan, misni malaxit mineralidan tanlab eritish



— xlorid HCl va nitrat HNO_3 kislotalar — volfram va molibden gidrometallurgiyasida qo'llaniladi;

— ishqorlar — natriy gidroksid va ammoniy gidroksidi volfram va molibden gidrometallurgiyasida hamda oksidlangan mis minerallarini tanlab eritishda qo'llaniladi.

Masalan, CuO — tenorit mineralini tanlab eritish:



2.3. Kimyoviy termodinamika haqida qisqacha ma'lumot

Harakat materiyaning mavjudlik shakli bo'lib, energiya moddalar harakatining o'lchovidir. Energiya har xil: issiqlik, yorug'lik, mexanik va boshqa ko'rinishlarga ega.

Issqlik energiyasi bilan boshqa xil energiyalar orasida bo'ladigan munosabatlarni o'rganadigan fan *termodinamika* deb ataladi. Kimyoviy jarayonlarni termodinamika nuqtai nazaridan tekshirish masalasi kimyoviy termodinamikaning mazmunini tashkil qiladi.

Kimyoviy termodinamikada quyidagi tushuncha va atamalar qo'llanadi. *Sistema* — tashqi muhitdan ajralgan deb faraz qilinadigan jism yoki jismlar guruhi. Sistemani tashkil qiluvchi moddalar bir-biriga ta'sir qilib turadi. Agar sistema bilan tashqi muhit orasida modda va energiya almashinuvi bo'lmasa, bunday sistema *izolyatsiyalangan* sistema deyiladi.

Termodinamika qonunlari:

1. Energiya yo'qdan bor bo'lmaydi va yo'qolib ham ketmaydi, u bir turdan ikkinchi xil turga o'tadi, xolos. Masalan, biror jismga berilgan issqlik Δq jism ichki energiyasining (haroratning) ΔU ortishiga va tashqi ish (ΔA) bajarilishiga sarf bo'ladi, ya'ni:

$$\Delta q = \Delta U + \Delta A \quad (19.1)$$

2. Izolatsiyalangan har qanday sistema o'zicha muvozanat holatiga o'tish uchun intiladi.

3. Harorat mutloq nolgacha pasaytirilganda kimyoviy jihatdan bir jinsli har qanday moddaning entropiyasi nolga yaqinlashadi. Boshqacha qilib aytganda, mutloq nolga yaqin haroratda kimyoviy reaksiyaning issqlik samarasi amalda kimyoviy jarayonning eng yuqori ishiga teng bo'ladi.

$$Q = A \quad (19.2)$$

Entropiya — jism va modda, molekula va atomlarning tartibsiz harakati darajasining o'lchovidir. U S bilan belgilanadi. Mutloq nol haroratda (-273°C) moddalarning entropiyasi nolga teng.

Umuman, entropiya jismda qancha foydasiz energiya borligini ko'rsatadigan kattalik bo'lib, jismning holatiga bog'lik funksiyadir. Jismning holati o'zgarganda uning entropiyasi ham o'zgaradi.

Ichki energiya — U harfi bilan belgilanadi. Sistemaning ichki energiyasi uning umumiy energiyasi bilan o'lchanib, sistemaning faqat kinetik energiyasi hisobga olinmaydi. Demak, sistemaning ichki energiyasi undagi molekulalarning o'zaro tortilish va itarilish energiyasi, ilgarilanma va aylanma harakat energiyasi, molekula ichida, atom va atomlar guruhining tebranish energiyasi, atom

yadrosida bo'lgan energiya va hokazo energiyalar yig'indisiga teng.

Jisimdagi ichki energiyaning mutloq qiymatini o'lchab bo'lmaydi. Ichki energiyaning kamayishi yoki ko'payishinigina aniqlash mumkin.

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (19.3)$$

bu yerda: ΔU — ichki energiyaning o'zgarish qiymati, bu qiymat sistemaning dastlabki (U_1) va oxirgi (U_2) holatiga bog'liq.

Erkin energiya. Ichki energiyaning faqat ma'lum qismi ishga aylanishi mumkin. Jism energiyasining ishga aylanishi mumkin bo'lgan qismi uning erkin energiyasi, ishga aylana olmaydigan qismi esa bog'langan energiyasi deb ataladi.

$$U = F + Q'. \quad (19.4)$$

bu erda: U — jismning ichki energiyasi; F — erkin energiya; Q — bog'langan energiya.

Erkin energiya jismda potensial energiya ko'rinishida bo'ladi. Jism ish bajarganda uning erkin energiyasi kamayadi. Masalan, dastlab jismning erkin energiyasi F_1 , jism ma'lum ish bajargandan keyin uning erkin energiyasi F_2 bo'lsin, u holda o'zgarmas hajmda bo'ladigan qaytar izotermik jarayon natijasida bajarilgan eng ko'p ish F_1 va F_2 orasidagi ayirmaga teng bo'ladi:

$$A_v = F_1 - F_2 = -\Delta F. \quad (19.5)$$

O'zgarmas bosimda sodir bo'ladigan qaytar izobarik jarayon vaqtida bajarilgan ishning qiymati dastlabki va oxirgi izobarik potentsiallar G_1 va G_2 orasidagi ayirmaga teng:

$$A_r = G_1 - G_2 = \Delta G \quad (19.6)$$

Sistomadagi erkin energiyaning kamayishi izometrik qaytar jarayonda bajarilishi mumkin bo'lgan eng ko'p ishning o'lchovidir. Bu ish esa, o'z navbatida, moddalarning kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyati (kimyoviy moyilligi) o'lchovidir.

Bog'langan energiya $Q = T\Delta S$ tenglama bilan ifodalanadi, bu yerda ΔS — jarayon vaqtida entropiyaning o'zgarishi.

Sistemaning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishi jarayonida o'zgarishi mumkin bo'lgan ichki energiya miqdori bilan o'zgargan erkin va bog'langan energiyaning o'zaro munosabatini quyidagi tenglamalar orqali ifodalash mumkin.

O'zgarmas hajmda boradigan jarayonlar uchun

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (19.7)$$

O'zgarish bosimda boradigan jarayonlar uchun

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (19.8)$$

Jarayon davomida sistema erkin energiyasining o'zgarish qiymati ΔG Gibbs energiyasi deb ataladi; ΔH — entalpiya o'zgarishi. *Entalpiya* — son jihatdan o'zgarish bosimda olib borilayotgan jarayonning teskari ishora bilan olingan issiqlik samarasiga teng.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga ko'ra, o'z ixtiyoriga tashlab qo'yilgan, izolatsiyalangan sistemada erkin energiyasi kamayadigan jarayonlarga sodir bo'lishi mumkin.

Kimyoviy potensial. Eritmalarda sodir bo'layotgan termodinamik o'zgarishlarni izohlash uchun kimyoviy potensial degan tushuncha qo'llaniladi va u E harfi bilan belgilanadi.

$$E = \Delta G / n. \quad (19.9)$$

Eritma Gibbs energiyasining qiymati eritmadagi moddalar kimyoviy potentsiallarining shu moddalar mollari soniga ko'paytmasining yig'indisiga teng ($G = \sum n_i$).

Modda kimyoviy potentsialining qiymati, shu moddaning qaysi fazada turganligiga, holatiga, tabiatiga, haroratga, bosimga va konsentratsiyasiga hamda sistemadagi boshqa moddalar konsentratsiyalariga bog'liq bo'ladi.

2.4. Tanlab eritish termodinamikasi

2.4.1. Reagent sarfi bilan muvozanat konstantasi orasidagi bog'lanish

Metalni birikmalardan eritmaga o'tkazish uchun qancha erituvchi modda kerak bo'lishi, undan qancha ortiqcha miqdorda olish kerakligi va erituvchining minimal sarfi reaksiyaning muvozanat konstantasi qiymati bilan aniqlanadi. Masalan, volframni sheyelit mineralidan soda eritmasi bilan tanlab eritish jarayoni:



Bu reaksiyaning konsentratsion muvozanat konstantasi quyidagicha yoziladi:

$$\frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{M}}}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{M}}} = K_c \quad (20.1)$$

Reaksiya muvozanatlashgandan keyin sarflanmay qolgan erituvchining miqdori:

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{M}} = \frac{1}{K_c} [\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{M}}$$

Demak, 1 g-atom volfram uchun sodaning ortiqcha sarfi

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{ort}} = \frac{1}{K_c}.$$

Shunday qilib, sheyelitdagi 1 g-atom volfram uchun sodaning umumiy sarfi $1 + \frac{1}{K}$ g-molga teng bo'ladi.

2.4.2. Muvozanat konstantasini tajriba yo'li bilan aniqlash

Tanlab eritish reaksiyasining muvozanat konstantasini tajriba yo'li bilan aniqlash uchun ikki xil usul qo'llaniladi.

1. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar ma'lum sharoitda (bir xil haroratda) aralashtiriladi va vaqt o'tishi bilan bu moddalarning va reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarning eritmadagi konsentratsiyalarining o'zgarishini tahlil qilib, kuzatib boriladi. Ma'lum vaqtdan keyin, moddalar konsentratsiyasi o'zgarmas qiymatni oladi.

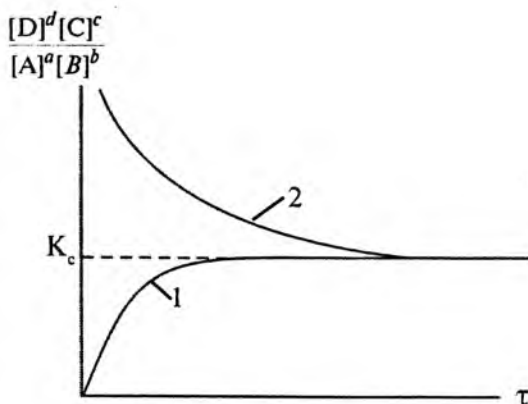
Masalan, quyidagi ko'rinishdagi reaksiya uchun muvozanat konstantasi quyidagicha aniqlanadi:



$$K_M = \frac{a_D^d \cdot a_C^c}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_D^d \cdot \gamma_C^c}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_c \frac{\gamma_D^d \cdot \gamma_C^c}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \quad (20.2)$$

Bu yerda K_M — haqiqiy (chin) muvozanat konstantasi, K_c — konsentratsion muvozanat doimiyligi, a — moddaning faolligi, γ — faollik koeffitsiyenti.

2. Muvozanat konstantasining qiymati, reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarni suvda eritib topiladi.



15-rasm. Konsentratsion muvozanat konstantasi (K_c)ni aniqlash:
1 — to'g'ri reaksiya, 2 — teskari reaksiya.

Ikkala usulda ham moddalar konsentratsiyalarining nisbatida muvozanat qaror topadi (15- rasm).

2.4.3. Muvozanat konstantasini hisoblash usullari

Konsentratsiya va termodinamika muvozanat konstantalarining qiymati bir-biriga juda yaqin bo'lgani uchun reagentlarning boshlang'ich sarfini hisoblash uchun K_c o'rniga K_m dan foydalanish mumkin. Shuning uchun reagent sarfini taxminiy hisoblashlarda chin muvozanat konstantasining qiymatlarini ishlatga bo'ladi, K_m ni esa uning termodinamik qiymatlari orqali hisoblash bo'ladi. Ma'lumki T haroratda Gibbs energiyasining o'zgarishi ΔG^0 va chin muvozanat konstantasi K_m orasidagi bog'liqlikni quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin:

$$\Delta G_0 = - RT \ln K_m. \quad (20.3)$$

Gibbs energiyasining o'zgarishi Gibbs-Geymgols tenglamasining entalpiyasi va entropiyasi o'zgarishiga bog'liq:

$$\Delta G^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (20.4)$$

Gibbs energiyasining qiymatini agar standart ΔH_{298}^0 va S_{298}^0 qiymatlar va haroratning issiqlik sig'imiga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, hisoblash mumkin.

Gidrometallurgiya jarayonlari nisbatan past haroratlarda olib borilganligi sababli, ΔH_T^0 va ΔS_T^0 ning qiymatlari moddalarning standart holatdagi qiymatlariga juda yaqin bo'ladi, shuning uchun hisoblashlar quyidagicha olib boriladi:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} \quad (20.5)$$

bunda

$$\Delta H^0_{298} = \sum \Delta H^0_{298 \text{ (maxs)}} - \sum \Delta H^0_{298 \text{ (dast)}} \quad (20.6)$$

$$\Delta S^0_{298} = \sum \Delta S^0_{298 \text{ (maxs)}} - \sum \Delta S^0_{298 \text{ (dast)}} \quad (20.7)$$

Yoki reaksiyaga kirishuvchi va reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalarning ΔG^0_{298} qiymatlari ma'lum bo'lsa,

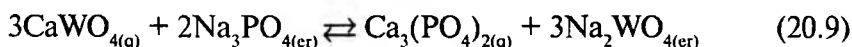
$$\Delta G^0_{298} = \sum \Delta G^0_{298 \text{ (maxs)}} - \sum \Delta G^0_{298 \text{ (dast)}} \quad (20.8)$$

tenglama bilan hisoblash mumkin.

Hisoblashlar natijasida olingan reaksiyaning Gibbs energiyasi qiymati manfiy bo'lsa, bu reaksiya o'z-o'zidan ketadi, agar musbat bo'lsa, bu reaksiya teskari tomonga yo'nalgan bo'ladi.

Kam eriydigan qattiq modda hosil qilish bilan boradigan reaksiyalarning muvozanat konstantasini hisoblash.

Kam eriydigan qattiq modda hosil qilish bilan boradigan reaksiyalarning muvozanat konstantasini ularning eruvchanlik ko'paytmasi yordamida hisoblash mumkin. Masalan:



bu yerda: $3\text{CaWO}_{4(q)}$ va $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(q)}$ — suvda juda kam eriydigan moddalar.

Ushbu reaksiyani ion shaklida yozsak:

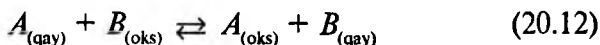


Tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasi $L_{\text{CaWO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{WO}_4^{2-}}$; $L_{\text{CaCO}_3} = a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{CO}_3^{2-}}$ bo'lsa, reaksiyaning muvozanat konstantasi quyidagi tenglama orqali ifodalasak bo'ladi:

$$K_m = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{L_{\text{CaWO}_4}}{L_{\text{CaCO}_3}} \quad (20.11)$$

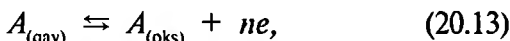
Reaksiyaning muvozanat konstantasini elektr-kimyoviy potentsiallar qiymati yordamida hisoblash.

Agar tanlab eritish jarayoni oksidlanish va qaytarilish reaksiyasi bilan boradigan bo'lsa, u holda bu jarayonning muvozanat konstantasini elektr-kimyoviy potentsiallar qiymatlari orqali hisoblash mumkin. Masalan:



A — modda qaytarilgan holdan oksidlangan holga, B — modda esa oksidlangan holdan qaytarilgan holga o'tyapti.

Bu jarayonni alohida-alohida quyidagicha yozish mumkin:



Har bir elektrodning potentsiali standart vodorod elektrodiga nisbatan quyidagicha aniqlanadi:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{oks}}{a_{qay}}, \quad (20.15)$$

bu yerda: φ^0 — elektrodning standart potentsiali,
 n — reaksiyada qatnashayotgan elektronlar soni,
 F — Faradey soni, $F = 96500 \text{ J(B·g·ekv)}$.

Oksidlanish (20.13) va qaytarilish (20.14) reaksiyalari borayotgan elementning elektr yurituvchi kuchi quyidagicha aniqlanadi:

$$E = \varphi_{II} - \varphi_I = (\varphi_{II}^0 - \varphi_I^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A(oks)} a_{B(qay)}}{a_{A(qay)} a_{B(oks)}} \quad (20.16)$$

Muvozanat qaror topgandan keyin elektron almashish jarayoni to'xtaydi va $\varphi_{II} = \varphi_I$ yoki $\varphi_{II} - \varphi_I = 0$ bo'ladi, u holda tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\varphi_{II}^0 - \varphi_I^0 = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{A(oks)} a_{B(qay)}}{a_{A(qay)} a_{B(oks)}} \right)_{\text{muvozt.}} \quad (20.17)$$

tenglamadagi $\left(\frac{a_{A(oks)} a_{B(qay)}}{a_{A(qay)} a_{B(oks)}} \right)_m = K_m$ va $\varphi_{II}^0 - \varphi_I^0 = E^0$ bo'lganligi sababli, quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$RT \ln K_m = - nFE^0 \quad (20.18)$$

$$\Delta G^0 = - nFE^0 \quad (20.19)$$

bu yerda E^0 — elementning elektr yurituvchi kuchi, uning qiymatini potentsiallar jadvalidan topish mumkin.

2.5. Tanlab eritish usullari va dastgohlari

Kon mahsulotlaridan kerakli metalni tanlab eritmaga o'tkazish uchun, asosan, ikki xil usuldan foydalaniladi:

1. Metallni ashyolar qatlamidan erituvchi modda eritmasi ma'lum tezlik bilan sizdirib o'tqaziladi (bu usulni oddiygina *sizdirib o'tqazish* deb ataladi).

2. Juda mayda yanchilgan ashyolar eritma bilan ma'lum vaqt davomida majburiy aralashtiriladi. Bu usul *aralashtirish* usuli deb ataladi.

Birinchii usulga chanda, uyumda, yer ostida tanlab eritish usullari kiradi.

Ikkinchii usul aralashtirish usuliga qarab mexanik aralashtirish; murakkab aralashtirishlarga bo'linadi.

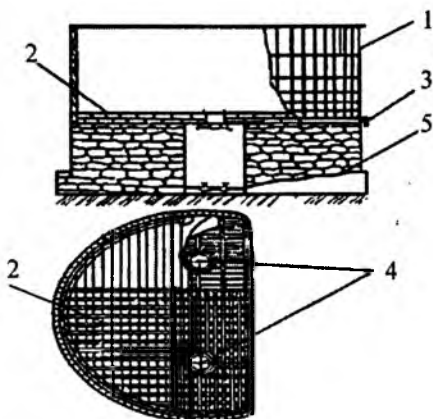
2.5.1. Sizdirib o'tqazish usuli

Sizdirib o'tqazish usuli, asosan, zichligi kamroq bo'lgan rudalardan metalni ajratib olishda qo'llaniladi. Bunda eritma ruda g'ovaklariga oson kirishi va uning qatlamidan tezroq sizib o'tishi kerak. Bu usulning asosiy ko'rsatkichlaridan biri bo'lib eritmaning ruda qatlamidan sizib o'tish tezligi hisblanadi.

Agar eritma $v < 2$ sm/soat tezlikda sizib o'tsa, yomon, $v > 3,0$ sm/soatda — qoniqli, $v > 5$ sm/soatda — yaxshi o'tkazuvchi qatlam deb hisoblanadi. Sizib o'tish tezligini oshirish uchun rudalar o'lchamlari bo'yicha tasniflanib, so'ngra tanlab eritish dastgohlariga bo'shroq qilib joylashtiriladi.

Chanda tanlab eritish. Sizdirib o'tqazish usulida tanlab eritish uchun doirasimon yoki to'g'ri to'rt burchak shaklidagi idishlar — chandan foydalaniladi (16- rasm).

Channing tubidan yuqoriroqda temirdan yasalgan panjara o'rnatilgan. Panjaraning usti mato bilan qoplangan. Doirasimon chanlarning diametri 12—14 metrgacha, balandligi 2—4 m bo'ladi. To'g'ri to'rtburchaksimon channing o'lchamlari: uzunligi $l = 25$ m, kengligi $b = 15$ m gacha bo'lib, sig'imi 800—900 t. gacha



16-rasm. Tanlab eritish chani:

a — yondan ko‘rinishi,
b — ustdan ko‘rinishi: 1 — chan;
 2 — panjara; 3 — metall tarkibli
 eritmalarni chiqaradigan jo‘mrak;
 4 — qoldiqlar chiqarib tashlana-
 digan tuyruk; 5 — fundament.

boradi. Chan qattiq ashyo bilan to‘ldirilgandan so‘ng unga qattiq moddani ko‘mib turgunga qadar eritma quyiladi. Ma‘lum vaqtdan so‘ng eritma channing pastki qismida o‘rnatilgan jo‘mrak orqali chiqarib yuboriladi. Rudadan metall to‘liq eritmaga o‘tmagan bo‘lsa, chan yangi eritma bilan to‘ldiriladi.

Tanlab eritish tamom bo‘lgandan so‘ng, qattiq faza toza suv bilan bir necha marta chayiladi. Channing tubidagi qoldiq maxsus tuyruk orqali chiqarib yuboriladi. So‘ngra yangi ruda bilan to‘ldiriladi.

Chanda tanlab eritish juda sodda, kam xarajat talab qiladi va aylanuvchi qismlari yo‘qligi sababli dastgohlarni ta‘mirlashga hojat yo‘q. Ammo dastgohlarning qo‘polligi va jarayon uzoq vaqt davom etishi bu usulning kamchiligi hisoblanadi.

Tanlab eritish chaniga solinadigan ruda qatlaminining qalinligi (*h*) uning eritmani o‘tqazish tezligiga qarab tanlanadi, agar $v = 2$ sm/soat bo‘lsa, $h = 0,75$ m; $v = 3 - 4$ sm/soat bo‘lsa, $h = 1,5$ m; $v = 7-8$ sm/soat bo‘lsa, $h = 2,2$ m; $v > 8$ sm/soat bo‘lsa, $h = 2,5$ m.

Channing o‘lchamlarini quyidagi tenglamalar orqali aniqlasa bo‘ladi:

$$\text{channing balandligi } H = 1,2h + 0,25 \text{ m} \quad (21.1);$$

$$\text{channing foydali hajmi } V = \frac{q}{m_v} \quad (21.2),$$

bu yerda: q — channing sig‘imi, m_v — mahsulotning hajmiy og‘irligi:

$$\text{channing diametri } D = \sqrt{\frac{4V}{\pi H}} \text{ m.}$$

2.5.2. Uyumda tanlab eritish

Uyumda tanlab eritish usuli, asosan, tarkibida metall kam bo'lgan tashlandiq rudalardan metalni ajratib olishda qo'llaniladi.

Jarayon quyidagicha olib boriladi:

- tayyorlangan maydonga ruda uyuladi;
- uyum ustidan ma'lum muddat davomida eritma sepib turiladi.

Maydon har xil usullar bilan tayyorlanishi mumkin, jumladan, buldozer yordamida tekislangan maydonga qalinligi 0,2 m bo'lgan beton yotqiziladi va uning usti 0,2 m qalinlikda kislota o'tqazmaydigan bitumli asfalt bilan qoplanadi. Asfalt ustidan qum, so'ng granit toshlar yotqiziladi. Bular asfaltni buzilib ketishdan saqlaydi.

Ba'zi bir konlarda tekislangan maydonga 0,6 m qalinlikda tuproq to'kilib, zichlanadi. Tuproq ustiga qum qatlami yotqizilgandan so'ng 3 — 5 mm kattalikdagi tog' jinslari to'kiladi.

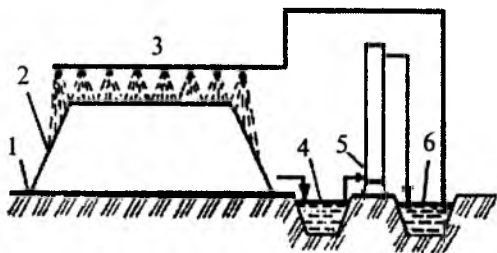
Ba'zi hollarda tekislanib, zichlangan maydonga polixlorvinil plyonka to'shalib, uning ustiga qum, so'ng toshlar yoki beton yotqiziladi.

Ba'zi yerlarda, tayyorlangan maydon atrofi ma'lum balandlikda beton devor bilan o'ralgan bo'lib, u uyumning sochilib ketishidan saqlaydi va ruda bilan eritmaning ko'proq kontaktda bo'lishini ta'minlaydi.

Uyum qatlamidan sizib o'tgan eritmani bir joyga yig'ilishini ta'minlash maqsadida maydon bir tomonga qarab qiyaroq (1—2°) qilinadi.

Tayyorlangan maydonga ruda uyuladi. Bu jarayon uyumda tanlab eritish usulining eng asosiy qismi hisoblanadi. Uyum hosil qilish shunday o'tqazilishi kerakki, unda ruda tekis, bo'shroq va eritma qatlamidan oson sizib o'tadigan bo'lsin.

Uyumni eng keng tarqalgan shakli — kesik piramidadir (17-rasm). Uning balandligi 3 metrdan 15 metrgacha, og'irligi 100-200 ming tonnagacha yetadi.



17 - rasm. Uyumda tanlab eritish sxemasi:

1 — maxsus maydon;
2 — uyum; 3 — eritma-
larni sachratib beruvchi quril-
ma; 4, 6 — yig'uvchi hovuz-
lar; 5 — eritimadan metalni
ajratib olish qurilmasi.

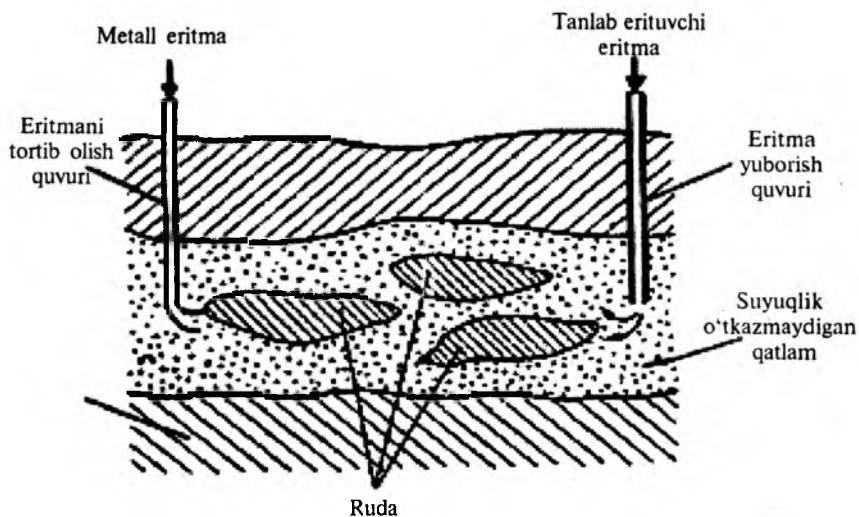
Eritma uyumga sachratib beruvchi forsunkalar yordamida sepiladi.

Eritma ruda qatlamidan o'tib, maxsus tayyorlangan yig'uvchi hovuzga to'planadi va undan metalni ajratib olish qurilmasiga o'tkaziladi. Eritmadan metalni ajratib olish uchun sementatsiya, ekstraktsiya va boshqa usullar qo'llanilishi mumkin. Metalni ajratib olgandan so'ng, eritma ikkinchi yig'uvchi hovuzchaga to'planadi. U yerdan eritma tarkibiga kerakli reagentlar qo'shiladi va u yana uyumga sepish uchun yuboriladi. Tanlab eritish maromi har xil bo'lishi mumkin. Masalan, balandligi 15 — 20 m, kengligi 40 — 50 m va uzunligi 60 — 70 m bo'lgan uyumga bir kecha-kunduz davomida eritma sepilib turiladi, keyin 3 kecha-kunduz davomida shunday qoldiriladi. Eritma sarfi 1 t rudaga 0,3 — 0,5 m³. Tanlab eritish umumiy davomiyligi 120— 150 kun. Bunda 60 — 75 foiz metall eritmaga o'tadi.

Uyumda tanlab eritish, rudaning katta kichikligiga, suyuqlik o'tqazuvchanligiga, eritilayotgan birikma yoki metalning erish tezligiga qarab bir necha kun, oylab, hatto yillab davom etishi mumkin. Tanlab eritish jarayoni tamom bo'lgandan keyin uyum yaxshilab suv bilan yuvilishi kerak.

2.5.3. Yer ostida tanlab eritish

Yer ostida tanlab eritish usuli eski shaxtalarda qolib ketgan rudalardan, yangi hali ishga tushirilmagan, oddiy qazib olish usullari iqtisodiy samara bermaydigan (zaxirasi kam yoki metalga kambag'al bo'lgan) konlardan metallarni ajratib olishda qo'llaniladi. Bu usulning afzalligi — ma'lum chuqurlikda yotgan foydali qazilma qazib olinmaydi, maydalanib yanchilmaydi va boyitish ishlari bajarilmasdan to'g'ridan-to'g'ri yer ostida tanlab eritiladi. Metall eritmaga o'tgandan so'ng, uni yer yuzasiga chiqarib olinadi. Konning joylashishiga, rudaning tarkibi, fizik xossalari, suyuqlik o'tqazuvchanligiga qarab tanlab eritish jarayonlari har xil usullarda olib boriladi. Agar eski shaxtada qolib ketgan (ko'pincha shaxtada 34—40% foiz metall shaxta devorlarida ustun vazifasini bajarish uchun qoldirilgan rudalarda qolib ketadi) metallarni tanlab eritish uchun shaxtaning ma'lum bir qismi ikki tomonidan suyuqlik o'tmaydigan qilib berkitiladi va eritma bilan to'ldiriladi. Ma'lum muddatdan so'ng eritma yer



17- rasm. Yer ostida tanlab eritish sxemasi.

yuzasiga tortib chiqarilib, undan metall ajratib olinadi. Yangi, xali ishga tushirilmagan konlardan yer ostida tanlab eritish jarayonini o'tqazish uchun ruda qatlamgacha burg'ilab quduqlar qaziladi. Bir guruh quduqlar orqali ruda qatlamiga eritma yuborilib, boshqa guruh quduqlar orqali eritma tortib olinadi (18-rasm).

Eritmani so'rib olish uchun qazilgan quduqlarning diametri eritma yuborish quduqlaridan kattaroq bo'ladi.

Quduqlar qazilgandan so'ng devorlari qulab tushmasligi uchun ularga quduq balandligiga teng uzunlikdagi quvurlar tushiriladi. quvurlar po'latdan yoki plastmassadan yasalishi mumkin. Eritma yuboriladigan quvurning pastki qismi (uchi) yopiq (konussimon) bo'lib, ma'lum balandlikkacha uning devorlarida teshikchalar bo'ladi. Eritmani tortib oluvchi quvurning ikkala tomoni ochiq bo'lib, unga diametri kichikroq bo'lgan ikkinchi quvur tushiriladi. Ichki quvurning pastki qismi devorlarida teshikchalar bo'lib, ularga to'r suzgich o'rnatiladi.

Eritmani yer osti suvlari bilan suyultirmaslik va uni oqib ketishdan saqlash maqsadida tanlab eritish maydoni chegarasidan tashqarida qazilgan quduqlar orqali sementli eritma yuborilib, yer osti suvlari oqimi to'siladi.

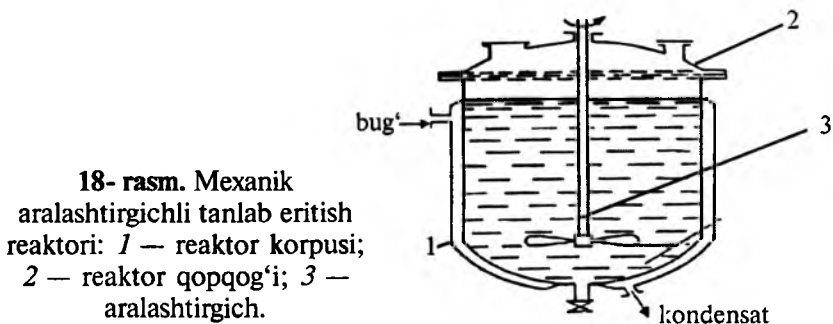
Metall eritmasini yer ostidan tortib olish uchun har xil tuzilishga ega bo'lgan nasoslar va aeroliftlardan foydalanadi.

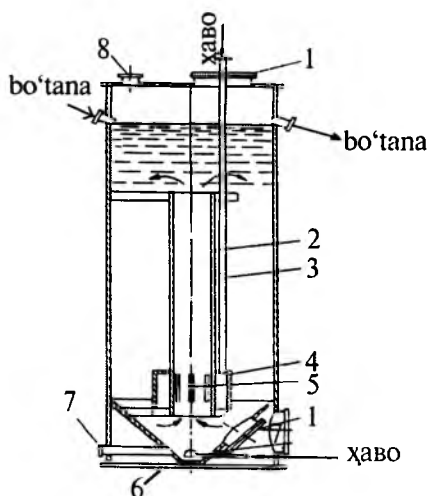
2.5.4. Aralashtirish usulida tanlab eritish

Aralashtirish usulida, asosan, metalga boy bo'lgan ashyolar (boyitmalar) va tarkibida nodir metallar bo'lgan rudalar tanlab eritiladi. Buning uchun xomashyo 1,0 mm dan 0,074 mm (hatto 0,043 mm gacha) kattalikda yanchib tuyiladi. Kukunsimon xomashyo erituvchi suyuqlik bilan ma'lum nisbatlarda bo'tana tayyorlashga beriladi (Bo'tana suyuq va qattiq moddalarning aralashmasi). Bo'tana holga keltirilgan xomashyo tanlab eritish dastgohiga uzatiladi. Bo'tana dastgohda ma'lum muddat davomida (0,5—(2—3), hatto 24 soatgacha) aralashtirilib turiladi.

Metall to'liq eritmaga o'tgandan so'ng, erimay qolgan qoldiq eritmadan ajratib olinadi. Aralashtirish usuli bilan tanlab eritish sizdirib o'tqazish (chanda, uyumda, yer ostida) usuliga nisbatan bir qancha afzalliklarga ega. Jumladan, jarayon qisqa muddatda o'tadi; metall to'liq ajratib olinadi, tanlab eritish jarayonini boshqarish va buning uchun shart-sharoitlar (harorat, bosim, muhit va hokazo) yaratish oson. Ammo maydalash, yanchish, jarayonlariga ko'p mehnat va mablag' sarflanadi.

Aralashtirish usulida tanlab eritish uchun turli dastgohlardan foydalaniladi. Ularning vazifasi eritilayotgan modda bilan erituvchining ma'lum vaqt davomida va maxsus sharoitda o'zaro kontaktda bo'lishini ta'minlashdan iborat. Tanlab eritish dastgohlari har xil shakldagi idishlar bo'lib, isitish, aralashtirish, yuklash va mahsulotlarni chiqarib yuborish moslamalariga ega. Ular muhitga chidamli materiallardan yasaladi. Tanlab eritish dastgohlarining eng ko'p tarqalgan turlaridan biri mexanik aralashtirgichli va bug' bilan isitishga mo'ljallangan reaktorlardir (19-rasm). Ular yumaloq tubli silindrsimon idish bo'lib, devori ikki qavat qilib ishlangan.





20- rasm. Pnevmatik tanlab eritish dastgohi (pachuk):

1 — ta'mirlash uchun tuynuk; 2 — aerolift; 3 — siqilgan havo berish quvuri; 4 — havo g'ilofi; 5 — teshikchalar; 6 — havo taqsimlagich; 7 — dastgohni bo'shatish shtuseri; 8 — havo chiqarish quvuri.

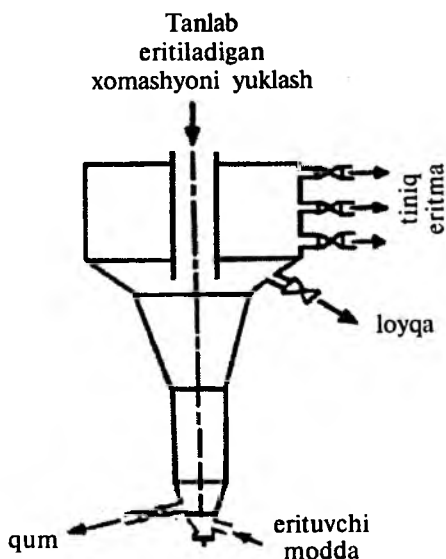
Devorlar orasidagi bo'shliqqa bug' yuborilib, idish ichidagi material isitiladi. Aralashtirish idishning markaziga o'rnatilgan parrakli o'qning aylanishi hisobiga bajariladi.

Reaktorning tashqi devori issiqlik o'tqazmaydigan material bilan o'ralgan. Bunday reaktorlarning hajmi 10—20 m³, aralash-tirgichning aylanish tezligi 220—330 ayl/min.ni tashkil etadi.

Qovushqoqligi uncha katta bo'lmagan suyuqliklarni aralashtirish uchun pnevmatik aralashtirish usulidan foydalaniladi. Bu maqsadda siqilgan havodan foydalaniladi. Ko'pincha siqilgan havo yordamida aralashtirish uchun aerolift prinsipidan ham foydalaniladi (20- rasm).

Havo kompressor yordamida markaziy quvurga uzatiladi. Markaziy quvurda havo, suyuqlik va qattiq zarrachalarning aralashmasi hosil bo'ladi. Markaziy quvurdagi aralashmaning zichligi apparatning boshqa qismida joylashgan bo'tana zichligidan kam bo'ladi. Zichliklar o'rtasidagi farq natijasida butun massa harakatga keladi.

Keyingi vaqtlarda tanlab eritish jarayoni samaradorligi yuqori bo'lgan „qaynovchi qatlam“ deb ataluvchi dastgohlarda o'tkazilyapti (21-rasm). Bu dastgohda eritma bilan qattiq zarracha bir-biriga nisbatan qarama-qarshi tomonga harakat qiladi. Dastgohning o'lchami balandligi bo'yicha har xil, shu sababli eritma pastki qismdan katta tezlik bilan yuqoriga qarab harakatlanadi va dastgohning yuqori keng qismida eritmaning harakat tezligi kamayadi.



21-rasm. "Qaynovchi qatlam" dastgohi.

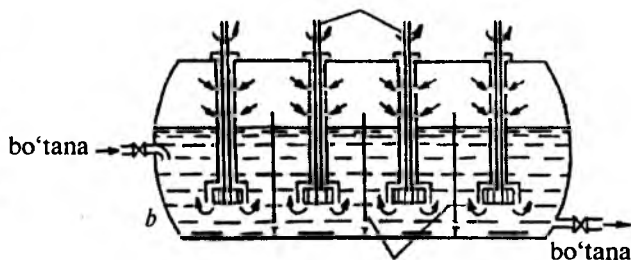
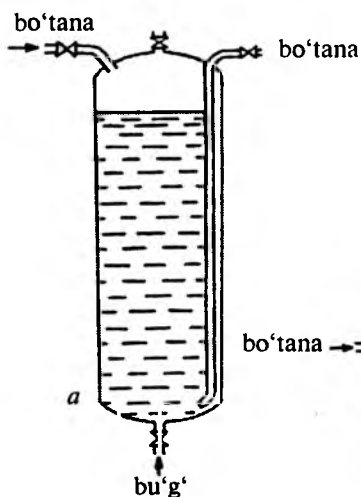
Yuqori harorat va bosimda bajariladigan jarayonlar uchun zich yopiladigan idishlar — avtoklavlardan foydalaniladi (22- rasm).

Avtoklavlarda o'tqaziladigan jarayonlar ikkiga bo'linadi:

— gazsimon reagentlarsiz boradigan jarayonlar;

— gazsimon reagentlar ishtirokida o'tadigan jarayonlar.

Birinchi holda avtoklavning vazifasi jarayonni 100°C dan yuqori haroratda olib borishni ta'minlashdan



22- rasm. Avtoklavlar:

a — vertikal avtoklav; b — ko'p kamerali gorizontal avtoklav.

iborat. Sistemani isitish va aralashtirish uchun esa avtoklavga bevosita bug‘ yuboriladi.

Ikkinchi holda avtoklavning vazifasi gazsimon reagentlarning eritmadagi kerakli konsentratsiyasini ta‘minlash va yuqori haroratni tutib turishdan iborat. Sistemani isitish uchun bug‘dan, aralashtirish uchun esa bug‘ va gazsimon reagentdan foydalaniladi.

2.5.6. Aralashtirgichli tanlab eritish dastgohlarining o‘lchamlarini aniqlash

Dastgohning o‘lchamlarini aniqlash uchun dastlab quyidagi ko‘rsatkichlar aniqlab olinadi:

bo‘tananing kunlik hajmi:

$$Q = \frac{A}{\delta} + U \text{ m}^3, \quad (21.4)$$

dastgohning foydali hajmi:

$$V_f = \frac{Q\tau}{24n} \text{ m}^3, \quad (21.5)$$

dastgohning to‘liq hajmi (to‘ldirish koeffitsiyenti 0,85 bo‘lganda):

$$V_t = \frac{Q\tau}{(0,85 \cdot 24n)} \text{ m}^3, \quad (21.6)$$

dastgohning diametri:

$$D = \sqrt{\frac{Q\tau}{16nH}} \text{ m}. \quad (21.7)$$

Bu yerda: A — sexning qattiq xomashyo bo‘yicha kunlik ish unumi, t;

δ — qattiq xomashyoning solishtirma og‘irligi, t/m³;

U — eritmaning hajmi, m³;

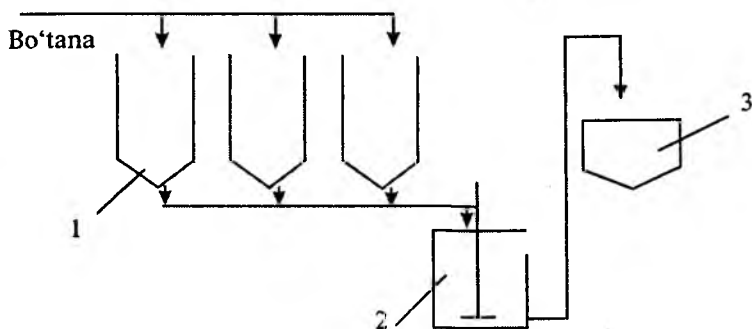
n — dastgohlar soni;

τ — aralashtirish muddati, soat;

H — dastgohning ichki balandligi.

2.5.7. Tanlab eritish maromi va dastgohlar sonini aniqlash

Tanlab eritish jarayonlari davriy va uzluksiz marom (rejim)da olib borilishi mumkin. Davriy maromda olib boriladigan jarayonlar quyidagicha amalga oshiriladi:



23- rasm. Davriy tanlab eritish:

1 — aralashtirish usulida tanlab eritish dastgohi; 2 — yig'uvchi dastgoh;
3 — filtr (tanlab eritish jarayoni suyuq va quyuq mahsulotlarini ajratib olish uchun).

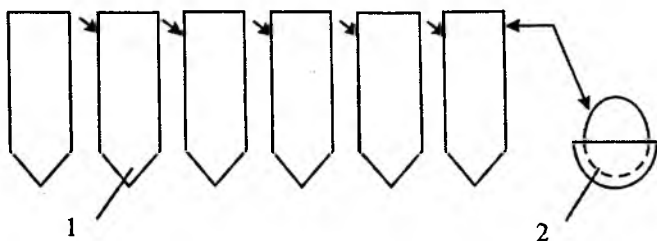
reaksiyaga kirishuvchi moddalar — ruda (boyitma) va eritma dastgohga bir vaqtda yuklanadi;

- ma'lum vaqt davomida ishlov beriladi;
- dastgoh mahsulotdan bo'shatiladi;
- xomashyoning yangi partiyasi yuklanadi (23- rasm).

Bu usul ishlab chiqarish hajmi kichik bo'lgan korxonalarda qo'llaniladi.

Uzluksiz maromda olib boriladigan jarayonlarda qattiq xomashyo bilan suyuqlik aralashtirib bo'tana holda tanlab eritish dastgohiga uzluksiz beriladi va mahsulotlar undan uzluksiz chiqarilib turiladi. Buning uchun ketma-ket o'zaro bog'langan dastgohlardan foydalaniladi (24 - rasm).

Uzluksiz tanlab eritish qattiq xomashyo bilan suyuqlikning harakat yo'nalishiga qarab to'g'ri oqimli yoki qarama-qarshi oqimli jarayonlarga bo'linadi.

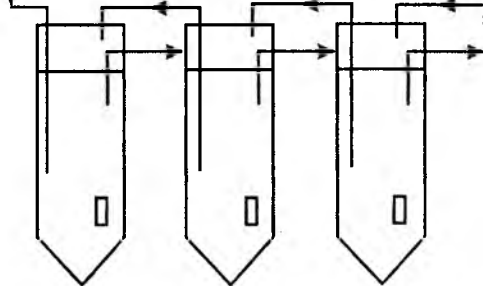


24 - rasm. Uzluksiz tanlab eritish:

1 — aralashtirish usulida tanlab eritish dastgohi; 2 — filtr (tanlab eritish jarayonining suyuq va quyuq mahsulotlarini ajratib olish uchun).

Tanlab eritiladigan
qattiq modda

Tanlab erituvchi
suyuqlik



25- rasm. Uzlüksiz qarama-qarshi oqimli tanlab eritish sxemasi.

To'g'ri oqimli uzluksiz jarayonda ikkala faza ham birinchi dastgohga uzatilib oxirgisidan chiqarib turiladi. Ya'ni qattiq modda bilan suyuqlik bir tomonga qarab harakatlanadi. Qarama-qarshi oqimli jarayonlarda qattiq xomashyo birinchi dastgohga yuklanadi, suyuqlik esa oxirgi dastgohga uzatiladi. Qattiq xomashyolar birinchi dastgohdan oxirgisiga, eritma esa oxirgisidan birinchisiga qarab harakatlanadi (25- rasm). Bu usulda tanlab eritish samarali o'tadi, chunki yangi eritma eruvchi modda konsentratsiyasi oz qolgan qattiq faza bilan uchrashadi va metalning eritmaga to'liq o'tishiga imkon beradi. Ammo qarama-qarshi oqimli jarayon murakkab bo'lib, har bir dastgohdan chiqqan maxsulotni fazalarga ajratish talab qilinadi.

2.6. Ekstraksiya va ionalmashinuv jarayonlari

Kon mahsulotlari tanlab eritilganda metall eritmaga ion holda o'tadi. Eritmadan metalni ajratib olish uchun har xil jumladan, elektroliz, gazlar, metallar yordamida qaytarib cho'ktirish yoki kam eriydigan birikma holida cho'ktirish usullaridan foydalaniladi. Bu usullar yuqori konsentratsiyali eritmalar uchun samaralidir.

Agar tanlab eritilgandan so'ng o'ta suyultirilgan eritmalar hosil bo'lsa, ulardan metalni ajratib olish uchun oldin ekstraksiya yoki ionalmashinuv jarayonlari yordamida yuqori konsentratsiyali eritma olinib, so'ngra yuqorida aytilgan usullarning biridan foydalaniladi.

Kon mahsulotlaridan gidrometallurgiya yo'li bilan metall ajratib olish texnologiyasida ekstraksiya va ionalmashinuv jarayonlari

o'rta bo'g'in jarayon hisoblanib, ular yuqori konsentratsiyali eritma olishda, xossalari bir-biriga yaqin bo'lgan birikmalarni bir-biridan ajratishda, tozalashda qo'llaniladi.

2.6.1. Ekstraksiya jarayonlari. Umumiy tushunchalar va ekstraksiya jarayonlari atamalari

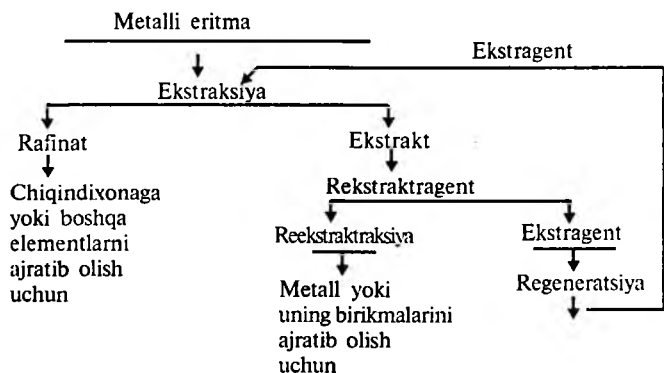
Ekstraksiya (suyuq ekstraksiya) deb, moddalar (metall birikmalar)ni suvli eritmadan suv bilan aralashmaydigan suyuq organik fazaga o'tqazish jarayoniga aytiladi. Organik fazadan metall birikmalarini suv fazasiga o'tqazish **reekstraksiya** deb ataladi.

O'ta suyultirilgan eritmadan ekstraksiya-reekstraksiya yo'li bilan yuqori konsentratsiyali eritma olish **ekstraksiya jarayonlari** deb ataladi (26- rasm).

Hozirgi kunda gidrometallurgiyada ekstraksiya jarayonlari uran, indiy, talliy, germaniy, tellur kabi moddalarni ajratib olish va tozalashda; misni ajratib olishda, kobalt va nikelni bir-biridan ajratishda; volframni ajratib olishda va platina guruhiga mansub metallarni ajratib olish va tozalashda qo'llaniladi.

Ekstraksiya jarayonida quyidagi tushuncha va atamalar qo'llaniladi.

Ekstragent — eritmadan ajratib olinishi kerak bo'lgan metall ioni yoki molekulasi bilan birikma hosil qiluvchi va hosil qilgan birikmasi boshqa biror organik suyuqlikda erish xossasiga ega bo'lgan organik modda. Bularga organik kislotalar, spirtlar, efirlar va boshqalar kiradi.



26- rasm. Metalni eritmadan ekstraksiya usulida ajratib olish.

Suyultirgich — eksragentni suyultirish uchun xizmat qiluvchi, suvda erimaydigan suyuq organik modda (kerosin, ksilol, uayt-spirit va boshqalar).

Faollantirgichlar — eritmadagi metall ioni bilan oson ekstraksiyalanuvchi molekula yoki kompleks hosil qiluvchi anorganik moddalar.

Ekstrakt — ekstraksiyadan keyingi organik faza.

Rafinat — ekstraksiyadan keyingi suvli faza.

Reekstrakt — reekstraksiyadan keyingi suvli faza.

Regeneratsiya — ekstragentning dastlabki xossalarini qayta tiklash jarayoni.

Ekstraksiya jarayonining miqdoriy ko'rsatkichlarini ifodalash uchun moddaning taqsimlanish koeffitsienti (D), ajratish koeffitsienti (β), taqsimlanish doimiyligi (K_d) va ajralish (ekstraksiya) darajasi (E) kabi tushunchalardan foydalaniladi.

Taqsimlanish koeffitsienti deb, sistema muvozanatlashgan vaqtda moddaning organik fazadagi umumiy konsentrasiyasini suvli fazadagi konsentrasnyasi nisbatiga aytiladi.

$$D = \frac{\sum C_{\text{org}}}{\sum C_{\text{suv}}} = \frac{C_{1(\text{org})} + C_{2(\text{org})} + C_{3(\text{org})} + \dots + C_{i(\text{org})}}{C_{1(\text{suv})} + C_{2(\text{suv})} + C_{3(\text{suv})} + \dots + C_{i(\text{suv})}} \quad (22.1)$$

Bu yerda, C_{suv} , C_{org} — moddaning suvli va organik fazalardagi har xil birikma holidagi konsentratsiyalari.

Agar modda organik va suvli fazalarda faqat bir xil birikma holida bo'lsa, taqsimlanish koeffitsiyenti quyidagi ko'rinishda yoziladi.

$$D = K_d = \frac{C_{1(\text{org})}}{C_{1(\text{suv})}} \quad (22.2)$$

Bu yerda K_d — taqsimlanish doimiyligi.

Taqsimlanish doimiysi K_d muvozanat konstantasi K_m bilan quyidagicha bog'langan.

$$K_d = K_m \frac{\gamma_{\text{org}}}{\gamma_{\text{suv}}} \quad (22.3)$$

Bu yerda: K_m — muvozanat konstantasi; γ_{suv} va γ_{org} — moddaning suvli va organik fazalardagi faollik koeffitsiyentlari.

O'ta suyultirilgan eritmalar uchun $\gamma_{\text{suv}} = \gamma_{\text{org}} = 1$ va $K_d = K_m$.

Ajratish koeffitsenti (β) — ikkita o‘zaro ajratilayotgan moddalar taqsimlanish koeffitsientlarining nisbati:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad (22.4)$$

Moddalarni bir-biridan ekstraksiya yo‘li bilan ajratib olish uchun $\beta \geq 2$ bo‘lishi kerak.

Ajratish (ekstraksiya) darajasi (E) — moddaning umumiy miqdoridan organik fazaga o‘tgan qismi, foiz hisobida:

$$E = \frac{C_{org} \cdot 100}{C_{org} + C_{suv}} = \frac{\frac{C_{org}}{C_{suv}} \cdot 100}{\frac{C_{org}}{C_{suv}} + 1} = \frac{D \cdot 100}{D + 1}.$$

Suv va organik fazalarning har hil hajmlarida:

$$E = \frac{C_{org} V_{org} 100}{C_{org} V_{org} + C_{suv} V_{suv}} = \frac{C_{org} 100}{C_{org} + C_{suv} \frac{V_{suv}}{V_{org}}} = \frac{100 D}{D + \frac{V_{suv}}{V_{org}}}.$$

Bu yerda: C_{org} va C_{suv} — moddaning organik va suvli fazalardagi konsentratsiyalari; V_{org} va V_{suv} — organik va suvli fazalarning hajmlari.

2.6.2. Ekstragentlarga nisbatan qo‘yiladigan talablar va ularning turlari

Sanoatda samarali foydalanish uchun ekstragent quyidagi xossalarga ega bo‘lishi kerak:

- yuqori ekstraksiyalash va tanlovchanlik xususiyati yuqori;
- suvli eritmalarda erimasligi va barqaror (oksidlanmaslik, qaytarilmaslik, gidrolizlanmaslik) bo‘lishi;
- suvli eritmaga nisbatan zichligi farq qilishi (kam yoki yuqori);
- kam qovushqoqlikka ega bo‘lishi, zaxarsiz, bug‘lanmasligi, alanganlamasligi;
- arzon va suyultiruvchida oson erishi lozim.

Sanoatda foydalanilayotgan ekstragentlarni, ularning metall ionlari bilan birikish xususiyatlariga qarab, betaraf va ionalmashuvchi ekstragentlarga bo‘lish mumkin.

Betaraf ekstragentlarga tarkibida elektron-donor xususiyatli faol atomi bo'lgan organik birikmalar kiradi; kislorodli (faol atomi-O), azotli (faol atomi -N), fosforli (faol atomi — P) va oltingugurtli (faol atomi — S). Betaraf ekstragentlar metall ionlari bilan koordinatsion (donor-akseptorli) bog' hosil qiluvchi organik moddalardir.

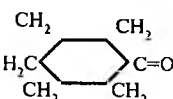
Ikkinchi guruh ekstragentlarga organik kislotalar va asoslar hamda ularning tuzlari kiradi. Ular suvli eritmada o'zlarining kation va anionlarini eritmadagi boshqa bir xil ishorali kation yoki anionga almashtirish xususiyatiga ega.

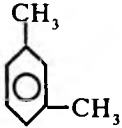
Ionalmashuvchi ekstragentlar, almashuvchi ionlarning turiga qarab, kationalmashuvchi va anionalmashuvchilarga bo'linadi.

Ekstraksiya jarayonlari, qo'llanilayotgan ekstragentning turiga qarab betaraf ekstragentlar bilan ekstraksiyalash, ionalmashuvchi ekstraksiya va kation almashuvchi ekstraksiyalarga farqlanadi.

6-jadvalda sanoatda keng qo'llaniladigan bir necha ekstragentlar va suyultirgichlarning fizik xususiyatlari keltirilgan.

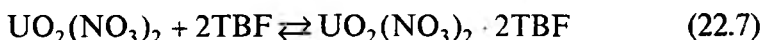
6-jadval

Estragent	Formulasi	Molekular og'irligi	Zichligi	Harorat, °C		Suvdagi eruvchanligi, %
				Qay-nash	Alangalanish	
Tributilfosfat (TBF)	$(C_4H_9O)_3PO$	266,32	0,977	289	145	0,6
Metilizobutilketon (MIBK)	$CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - C_4H_9$	100,15	0,80	115	27,2	1,7 - 2,2
Metilfenilketon (atsetofen)	$CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - C_6H_5$	120,15	1,02	202,3	105,0	Juda kam
Siklagesanon		98,14	0,95	155,6	33,9	≈2,4

Trioktilamin (TOA)	$(C_8H_{17})_3N$	353	$\approx 0,805$	≈ 340	≈ 145	$\approx 1,0$
Oktil spirti	$C_8H_{17}OH$	130,22	0,82	196,3	—	0,06
Ksilol-meta		106,16	0,86	139,1	27	$\approx 0,02$
Kerosin	—	—	0,78—0,82	210—250	≈ 27	—
Uayt-spirt	—	—	—	150—190	25,6	—

2.6.3. Betaraf ekstragentlar bilan ekstrasiyalash

Betaraf ekstragentalar bilan ekstratsiyalashga tributilfosfat (TBF) ekstragenti bilan uranilnitratni ekstraksiyalash tenglamasi misol bo'lishi mumkin:



Betaraf ekstragentlar bilan ekstraksiyalash jarayonining muvozanatini quyidagi misolda ko'rib chiqamiz:



Suvli eritmada Me^{n+} ning va suyultirgichda TBF ning kam konsentratsiyalarida (suyultirilgan eritmalar $\gamma_{Me^{n+}} = \gamma_{TBF} = 1$) reaksiyaning muvozanat doimiyligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$K_C = \frac{[Me(NO_3)_n \cdot qTBF]_{org}}{[Me^{n+}]_{suv} [NO_3^-]^n [TBF]_{org}^q} \quad (22.9)$$

$$\frac{[Me(NO_3)_n \cdot qTBF]_{opz}}{[Me^{n+}]_{cya}} = D$$

bo'lgani uchun

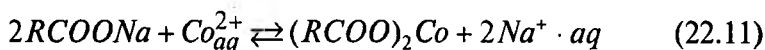
$$K_C = \frac{D}{[NO_3^-]^n [TBF]_{opz}^q} \quad \text{bo'ladi.} \quad (22.10)$$

2.6.4. Kationalmashinuv ekstraksiya

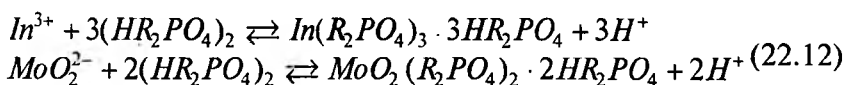
Organik kislotalar va ularning tuzlari bilan eritmalardan metall kationlarini ekstraksiyalash *kationalmashinuv ekstraksiya* deyiladi.

Ekstraksiyaning mexanizmi, ajratib olinadigan metall kationi, ekstragentning kationi bilan almashishidan tashkil topgan. Bunga misol qilib quyidagi tenglamalarni keltirish mumkin:

a) kobalt kationini yog' kislotasining natriyli tuzi bilan ekstraksiyalash



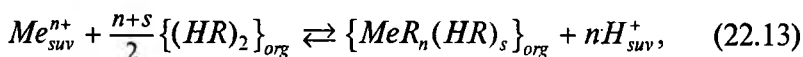
b) indiy va molebdenil kationlarini di-2-etilgeksilfosfor (D-2-EGFK) kislotasi bilan ekstraksiyalash



bu yerda R — radikaldagi uglerod atomlarining soni, 7—9.

Kationalmashinuv ekstragentlar bilan ekstraksiyalash jarayonining muvozanatini quyidagi misolda ko'rib chiqamiz.

Organik kislotalar bilan kationlarni ekstraksiyalash quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



bu yerda s — qo'shimcha solvatlangan kislota molekulasini;
 $(HR)_2$ — kislota juftlashgan molekulasini.

Tenglamaning konsentratsion muvozanat doimiyligi:

$$K_C = \frac{[MeR_n(HR)_s]_{org} [H^+]_{suv}^n}{[Me^{n+}]_{suv} [(HR)_2]_{org}^{\frac{n+s}{2}}} \quad (22.14)$$

bu tenglamada

$$\frac{[MeR_n(HR)_s]_{org}}{[Me^{n+}]_{suv}} = D$$

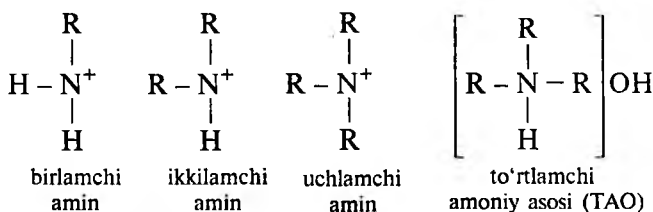
bu holda

$$K_C = D \frac{[H^+]_{suv}^n}{[(HR)_2]_{org}^{\frac{n+s}{2}}} \quad \text{bo'ladi.} \quad (22.15)$$

2.6.5. Anionalmashinuv ekstraksiya

Gidrometallurgiyada ishlatiladigan anionalmashinuvchi ekstragenlarning hammasi aminlar sinfiga tegishli (organik asoslar).

Aminlar — amiakning hosilasidir. Alkil radikaliga almashgan amiakdagi atomlarining soniga qarab, ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarga bo'linadi. Aminlarga to'rtlamchi amoniy asoslari va ularning tuzlari ham kiradi:



bu yerda R — uglevodorod radikali.

Aminlar sanoatda ko'p qo'llaniladi. Ulardagi uglevodorod radikalidagi uglerod atomlarining soni 7 dan 9 gacha.

To'rtlamchi amin asoslarining tuzlari metall anionlarini quyidagi mexanizm bo'yicha ekstraksiyalaydi:

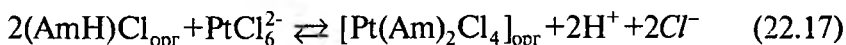


bu yerda n — metall anionining zaryadi;

m — TAO tuzi anionining zaryadi;

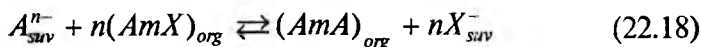
Y — kislota anioni.

Kationalmashinuv ekstraksiyaga quyidagi tenglamani misol tariqasida ko'rsatsak bo'ladi:



Anionalmashinuv ekstragentlar bilan ekstraksiyalash jarayonining muvozanatini quyidagi misolda ko'rib chiqamiz.

Anionalmashinuv ekstraksiyasida sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlarni quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin:



Reaksiyaning muvozanat doimiyligi

$$K = \frac{[\text{AmA}]_{\text{org}} [X^-]_{\text{suv}}^{n-}}{[A^{n-}]_{\text{suv}} [\text{AmX}]_{\text{org}}^{n-}} \quad (22.19)$$

bu tenglamada

$$\frac{[AmA]_{org}}{[A^{n-}]_{suv}} = D,$$

bu holda

$$K = D \frac{[X^-]_{suv}^{n-}}{[AmX]_{org}^n} \quad (22.20)$$

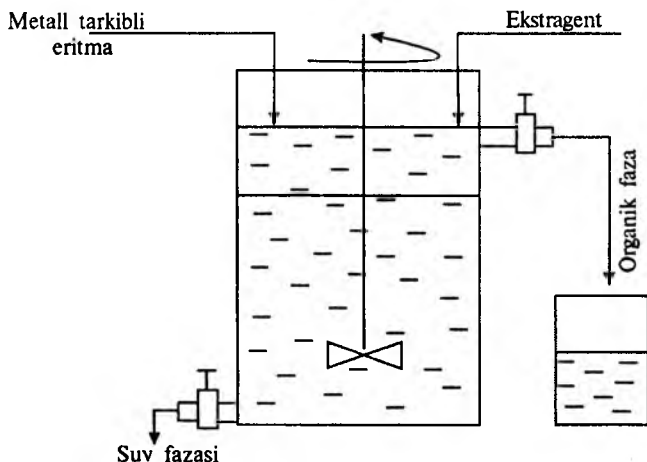
bo'ladi.

2.7. Ekstraksiya jarayonini amalga oshirish usullari va dastgohlari

Ekstraksiya jarayoni ikki xil — davriy va uzluksiz usullarda olib borilishi mumkin. Qaysi bir usulni tanlash, asosan, taqsimlanish koeffitsientining qiymatiga va eritmaning miqdoriga (zavod quvvatiga) bog'liq.

Agar D ning qiymati katta va metalli eritmaning hajmi nisbatan kichik bo'lsa, davriy usul tanlanadi.

Davriy usulda ekstraksiyalash uchun (ekstraktor) ekstraksiya jarayoni olib boriladigan dastgoh ma'lum hajmdagi eritma bilan to'ldirilib, unga aniq miqdordagi ekstragentning bir ulushi qo'shiladi va 5—10 minut davomida aralashtiriladi. So'ngra aralashtirgich to'xtatilib, fazalar ajralgunga qadar kutiladi. Organik faza yengil bo'lganligi sababli u eritmaning yuqori qismida yig'iladi va maxsus jo'mrak yordamida boshqa idishga o'tqaziladi (27 - rasm).



25- rasm. Davriy ekstraksiya jarayonini amalga oshirish usul dastgohi.

Dastgohda qolgan eritmaga ekstragentning yangi bir ulushi qoʻshilib, jarayon qaytariladi va, kerak boʻlsa, jarayon uchinchi, toʻrtinchi va hokazo marta qaytarilishi mumkin. Metall toʻliq organik fazaga oʻtkazilgandan keyin suvli faza chiqindixonaga yoki undan boshqa moddalarni ajratib olish uchun, yigʻilgan organik faza reekstratsiyaga joʻnatiladi.

Taqsimlanish koeffitsienti kichik qiymatga ega boʻlib, eritmaning xajmi katta boʻlgan hollarda undan metallni ajratib olish uchun uzluksiz ekstraksiya usulini qoʻllash maqsadga muvofiqdir.

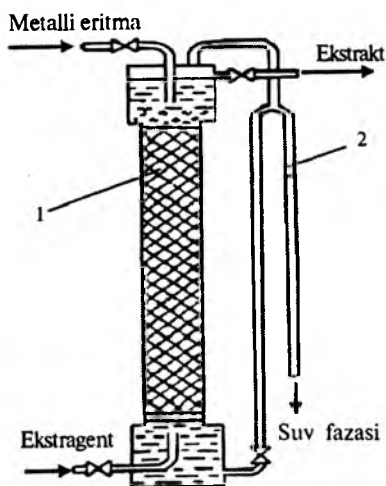
Uzluksiz ekstraksiya toʻsiqli (uchlikli) yoki likopchali pulsatsiyalanuvchi kalonnalarda, aralashtiruvchi-tindiruvchi va markazga intilma ekstraktorlarda olib boriladi. 28- rasmda uchlikli ekstraksiyalash kolonnasining chizmasi koʻrsatilgan.

Ekstraksiyalash ustunlari vertikal quvurdan iborat boʻlib, uning maʼlum qismi yumaloq (yoki choʻzinchoq) shakldagi (sopol, chinni yoki poʻlat) soqqalar bilan toʻldirilgan. Ustunning bu qismi uchlik deb ataladi. Uchlikning vazifasi eritma va organik suyuqlikni parchalab, ularning kontakt sirtini kattalashtirishdan iborat.

Ustunlarning pastki qismidan organik suyuqlik, ustki qismidan suvli eritma beriladi. Ogʻirlik kuchi hisobiga eritma yuqoridan pastga, organik modda esa yengil boʻlganligi sababli pastdan yuqoriga qarab harakatlanadi.

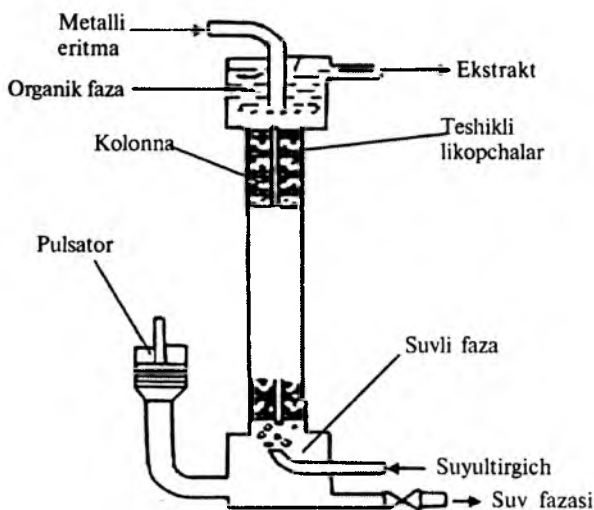
Vertikal quvurning uchliksiz yuqori qismida fazalar ajraladi va ekstrakt joʻmrak orqali ustundan chiqib ketadi. Suvli eritma esa sifon yordamida ustunning pastki qismidan boshqa dastgohga uzatiladi.

Sifon quvurdagi eritma balandligini bir hilda tutib turish uchun xizmat qiladi.



28- rasm. Uchlikli ekstraksiyalash kolonnasi:

1 — uchlikli kolonna; 2 — rafinatni kolonnadan chiqaruvchi



29- rasm. Likopchali ekstraktor.

Ekstraksiyalash ustuni ichiga uchlik oʻrniga bir-biridan maʼlum masofada bir qancha likopchalar oʻrnatilsa, bu dastgoh likopchali ustunlar deb ataladi (29- rasm).

Teshikchalar yuqoriga va pastga qarab egilgan qirqimlar boʻlib, bu qirqimlarning yoʻnalishi qoʻshni likopchalardagi qirqimlarning yoʻnalishiga qarama-qarshi joylashgan. Bu eritmaning parchalanishiga va unga aylanma-ilgarilama harakati bilan eritmani pastga qarab, organik suyuqlikni esa yuqoriga qarab harakatlanishiga imkon beradi. Likopchali quvurlarda ekstragent bilan metalli eritma juda yaxshi aralashadi.

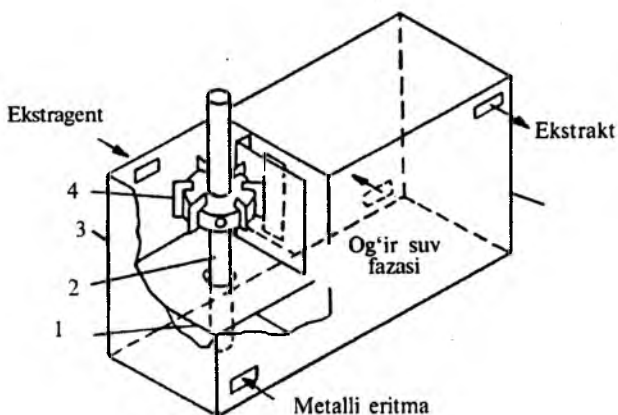
Uchlikli va likopchali quvurdagi eritmaga ilgarilanma-qaytma harakat (pulsatsiya) berilsa, bu dastgohlarning ish unumi 3— 4 marta ortishi mumkin. Pulsatsiya siqilgan havo (kompressor) yordamida amalga oshiriladi.

Eritmalardan metallarni ekstraksiya usulida ajratib olish uchun aralashtiruvchi — tindiruvchi ekstraktorlardan ham foydalaniladi.

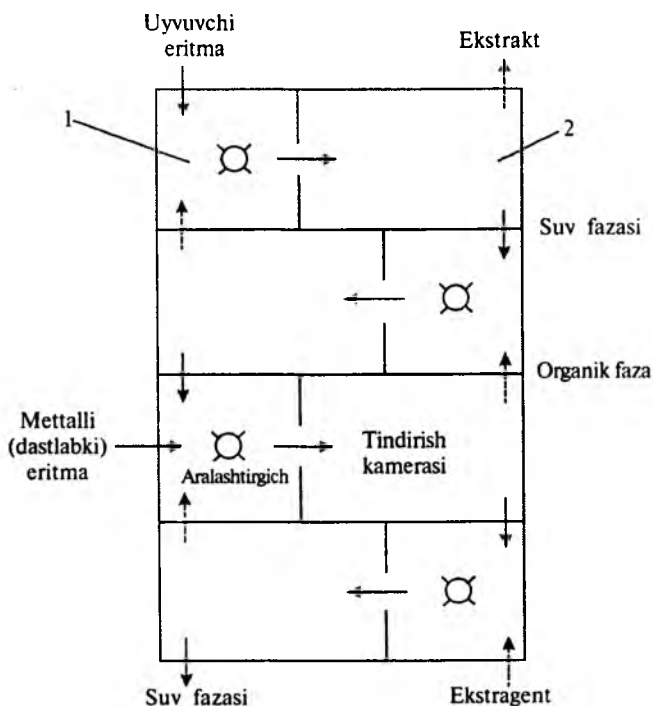
Aralashtiruvchi — tindiruvchi ekstraktorlar toʻrtburchak shaklidagi qutisimon dastgohdir (29- rasm).

Ekstraktorning ichki qismi katakchalarga boʻlingan (30- rasm).

Birinchi guruh katakchalar ekstragent bilan eritmani aralashtirish uchun, ikkinchi guruh katakchalar esa aralashmani tindirib, uni



30 - rasm. 1 — to'siq; 2 — val; 3 — aralashtirish kamerasi; 4 — turbina; 5 — tindirish kamerasi.



31- rasm. Aralashtiruvchi-tindiruvchi ekstraktorda olib boriladigan ekstraksiya jarayoni sxemasi: 1 — ekstragent va eritmani aralashtirish katakchalari; 2 — aralashmani tindirib, organik va suvli fazalarga ajratish katakchalari.

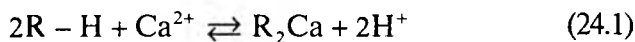
organik va suvli fazalarga ajratish uchun xizmat qiladi. Katakchalar bir-biriga tutashtirilib kaskad hosil qilingan. Metall eritma organik suyuqlikka qarama-qarshi yo'nalishda harakat qiladi. Yangi metalsiz organik faza konsentratsiyasi eng oz bo'lgan eritma bilan uchrashadi. Bu metalni eritmadan to'liq ajratib olishga imkon beradi.

Ko'p bosqichli jarayon uchun samaraliligi, beso'naqay bo'lsa ham, pastqam binolarga joylashtirish mumkinligi aralashtiruvchi —tindiruvchi ekstraktorning afzalliklari hisoblanadi. Aylanuvchi qismlarining ko'pligi, fazalarining sekin ajralishi bu dastgohning kamchiligi hisoblanadi.

Yuqorida zikr etilgan ekstraktorlarning ish unumi, asosan, organik va suvli fazalarning ajralish tezligiga bog'liq, chunki metall ionlarining organik fazaga o'tish tezligi katta bo'lib, 3 — 5 min.ni tashkil etadi.

2.8. Ionalmashinuv jarayonlari

Ionitlar deb ataluvchi qattiq moddalarning o'z ionlarini ishorasi bir xil bo'lgan eritmadagi ionlarga almashtirishi hisobiga eritmadan metall ionlarini ajratib olishga ionalmashinuv jarayoni deyiladi. Masalan:



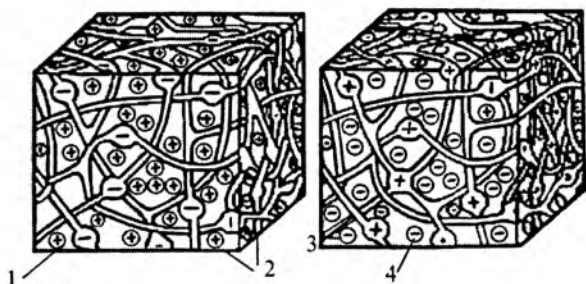
bu yerda: R-H va R-Cl bilan ionit fazasi belgilangan (R -ionitning karkasi).

Ionitlar o'zida ionogen guruhlari bo'lgan uch o'lchamli polimer yoki durlik to'ridan tashkil topgan. Ionogen guruhlari to'rga bog'langan ionlarning zaryadiga qarama-qarshi ishorali zaryadga ega bo'lgan erkin ionlardan iborat. Masalan, SO_3H ionogen guruhi bo'lib, SO_3^- — bog'langan N- erkin ion deyiladi.

Erkin ion eritmadagi ion bilan almashadi. Almashinuvchi ionlarning ishorasiga qarab, ionitlar kationitlar va anionitlarga bo'linadi. Agar ionitlar ham musbat, ham manfiy ishorali ionlarga almashtirish xususiyatiga ega bo'lsa, ular amfolitlar deb ataladi. Kationitning va anionitning modeli 31- rasmda ko'rsatilgan.

Ionitlar ekvivalent miqdorda ion almashtiradilar.

Tabiiy ionitlar — alyumosilikatlar va temir-alumosilikatlar suvni tozalash uchun ilgaridan qo'llanib kelingan. Sun'iy anorganik ionitlar — permutitlar va silikogellar hozir ham sanoatda foydalanib kelinmoqda.

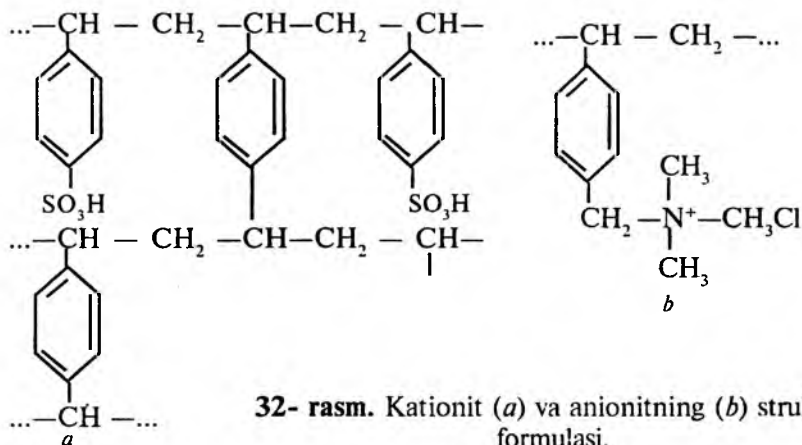


30- rasm. Kationit (a) va anionitning (b) modeli:
1,4 — bogʻlangan ionlar; 2,3 — erkin ionlar.

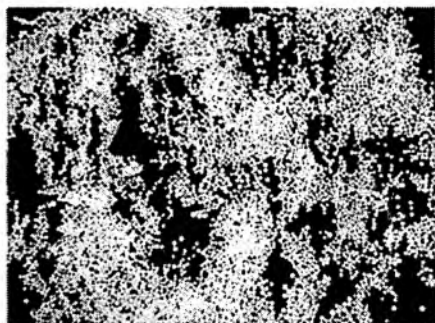
Hozirgi vaqtda gidrometallurgiyada qatron deb ataluvchi sunʼiy organik ionitlar keng tarqalgan. Qatronlar yordamida oʻta suyultirilgan eritmalardan metallarni ajratib olish, xossalari juda yaqin boʻlgan metallarni bir-biridan ajratish, ishlab chiqarish chiqindi suvlarini zaharli moddalardan tozalash mumkin.

Ionalmashuvchi sunʼiy qatronlarning qurilishi plastmassalar qurilishiga oʻxshash boʻlib, ularning tarkibiga ionnogen guruhlar kiritilishi ionitlarga elektr-kimyoviy faollik bagʻishlaydi. Qatronlar yuqori polimerli, uglevododorodlar zanjirining fazoviy turidan iborat boʻlib, bogʻlangan (kationitlarda $-\text{SO}_3^-$; $-\text{SOO}^-$; $-\text{PO}_3^{2-}$ va boshqalar, anionitlarda $-\text{NN}^{3+}$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$ va erkin ($-\text{Cl}$, $-\text{SO}_4^{2-}$, $-\text{Na}^+$, $-\text{H}^+$, $-\text{K}^+$ va boshqalar) ionlardan tashkil topgan (32- rasm).

Bogʻlangan ion bilan erkin ion birgalikda faol guruhni tashkil qiladi, masalan, $-\text{SO}_3\text{H}$, NH_3Cl va boshqalar. Katronning



32- rasm. Kationit (a) va anionitning (b) struktur formulasi.



33- rasm. Oltinni sianli eritmalardan sorbsiyalashda qo'llaniladigan AM-2B rusumli qatron.

ionalmashuv xususiyati faol guruhning dissotsatssiyalanish darajasiga bog'liq.

Sanoatda qatronlar 0,5 — 3,0 mm o'lchamda va yumaloq shaklda ishlab chiqariladi (33- rasm).

Hozirgi vaqtda qatronlarning nomlari sistemaga solinmagan. Xorijiy mamlakatlarda chiqariladigan qatronlar korxonaning nomi bilan ataladi. Ruschada qatronlarning nomi quyidagicha belgilanadi: birinchi harfi qatronning turini K — kationit, A — anionit, ikkinchi harfi esa qatronning kislotaliligini yoki asosligini bildiradi (KU — universal kationit, AM — makrog'ovakli anionit, ANKB — past asosli anionit va kuchsiz kislotali kationit va hokazo). MDH da va chet elda ishlab chiqariladigan hamda sanoatda qo'llaniladigan qatronlarning nomlari va qisqa tavsifi 7- jadvalda keltirilgan

7- jadval

Sanoatda qo'llaniladigan qatronlarning rusumlari va tavsifi

Qatron rusumi va uning analoglari	Tavsifi
Anionitlar	
AM Analoglari: Amberlite IRA-400; Dowex A-101; Varion AT-660; AB-17-8; Rossion-5	Kuchli asosli anionit. Gidrometallurgiyada uranni sulfat kislotali eritmalarda, molibdenni vismutni xlorid kislotasi eritmalarida qo'llaniladi
AM-2B Analoglari: Purolite A-100/2412; Amberlite IRA 93/92; Dowex 66; Levatit HP64; Rossion-12; AH-1810Π	Kuchsiz asosli anionit. Gidrometallurgiyada asosan oltinni sian eritmalaridan sorbsiyalashda qo'llaniladi

Qatron rusumi vauning analoglari	Tavsifi
Anionitlar	
AM Analoglari: Amberlite IRA-400; Dowex A-101; Varion AT-660; AB-17-8; Rossion-5	Kuchli asosli anionit. Girdometallurgiyada uranni sulfat kislotali eritmalaridan, molibdeni vismutni xlorid kislotali eritmalaridan qollaniladi
AM-2B Analoglari: Purolite A-100/2412; Amberlite IRA 93/92; Dowex 66; Levatit HP64; Rossion-12; AH-1810П	Kuchsiz asosli anionit. Gidrometallurgiyada asosan oltinni sian eritmalaridan sorbsiyalashda qollaniladi
AM-8 Analoglari: Amberlite IRA-400; Amberlite IRA-420C; Amberlite IRA-440 C; Varion AF-660; Permutit ESB-32; Zerolit FF1P	Kuchli asosli anionit. Gidrometallurgiyada chiqindi suvlarini turli anionlardan tozalashda qollaniladi.
AM(n) Analogi: Purolite A-500; Dowex MSA1; Amberlite IRA-900; Rossion -1n AB-17-10П	Kuchli asosli anionit. Gidrometallurgiyada uranni yer osti tanlab eritish eritmalaridan sorbsiyalashda qollaniladi.
AMП Analogi: Varion AP; Relit A-580; Permutit-SK	Kuchli asosli anionit. Gidrometallurgiyada uranni sorbsiyalashda, nikel elektrolitlarini ruxdan tozalashda qollaniladi.
Kationitlar	
KM-2П Analoglari: Varion K3M; Duolite C-464; Dowex MAC-3; KB-4	Kuchsiz kislotali kationit. Gidrometallurgiyada temirni eritmalaridan va rudali bo'tanalardan ajratib olishda, elektrolitlarni temirdan tozalashda qollaniladi.
KMD	Kuchsiz kislotali kationit. Gidrometallurgiyada uran va berriliyni eritmalaridan va bo'tanadan sorbsiyalashda qollaniladi.
KY-2-8H Analoglari: Purolite C-100; Varion KS; Amberlite IRA-120; Dowex HGR-1; KY-2-8	Sulfokislotali kationit. Gidrometallurgiyada temir va kalsiy ionlarini nordon muhitlardan va kamyob yer metallarini ajratib olishda (sorbsiyalashda) qollaniladi.
CF-1M Analoglari: CF-1; Varion KCO	Kuchsiz kislotali kationit. Metall ionlarini organik birikmalardan ajratib olishda qollaniladi.

2.9. Qatronlarning asosiy xususiyatlari

2.9.1 Qatronning shishishi

Sanoatda ishlab chiqarilayotgan ionitlarning o'lchami 0,5 — 3,0 mm (cho'zinchoq bo'lsa, 2—4 mm) atrofida. Qatron suvga tushirilganda ma'lum miqdordagi suvni shimib shishadi. Suvning qatron g'ovaklariga kirib borishi, uning ichidagi erkin ionlarning gidratlanishga bo'lgan moyilligi hisobiga yuz beradi. G'ovaklarga suv to'lgan sari qatronning fazoviy turi cho'zila boshlaydi va hajmi kattalasha boradi.

Shishish miqdorini belgilash uchun shishish koeffitsenti degan tushuncha qo'llaniladi. Shishish xususiyati shishgan qatronning solishtirma hajmini uning quruq holdagi solishtirma hajmiga bo'linganiga teng. Misol uchun, AM-2B quruq anionitning solishtirma og'irligi 0,42 g/sm³, shishgandan so'ng qatronning solishtirma og'irligi 1,1 g/sm³ teng. Qatronning shishish xususiyatini quyidagi tenglama orqali aniqlash mumkin:

$$K_{sh} = \frac{V_{sh}}{V_k} = \frac{1,1}{0,42} = 2,7. \quad (25.1)$$

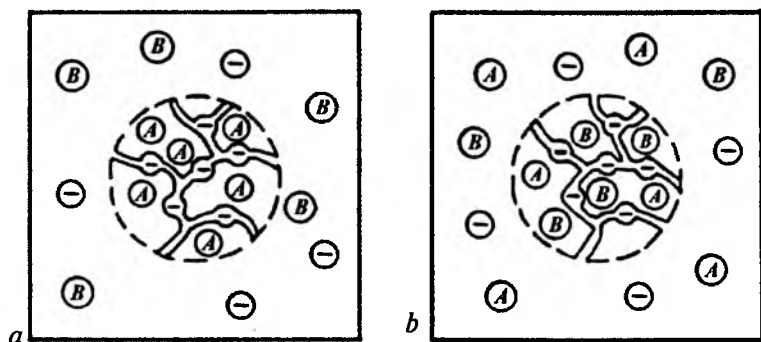
2.9.2 Qatronning ionalmashinuv sig'imi

Qatronlarning asosiy xususiyatlaridan biri, ularning ionalmashinuv sig'imidir. Ionalmashinuv sig'imi deb, 1g quruq qatronning eritmadan yuta oladigan ionlar miqdoriga aytiladi va u mg-ekv/g yoki mg/g bilan o'lchanadi.

Qatronning ionalmashinuv sig'imini ifodalash uchun to'liq almashinuv sig'imi (TAS), muvozanatdagi almashinuv sig'imi (MAC) va harakatdagi (ishchi) almashinuv sig'imi (HAS) degan tushunchalar qo'llaniladi.

To'liq almashinuv sig'imi deb, qatron tarkibidagi barcha erkin ionlarning o'rniga eritmadan ionit fazasiga o'tgan ionlar miqdoriga aytiladi va bu qiymat shu qatron uchun o'zgarmasdir.

Muvozanatdagi almashinuv sig'imi deb, ma'lum hajm va ma'lum konsentratsiyaga ega bo'lgan eritmadan muvozanat holatda ionit fazasiga o'tgan ionlar miqdoriga aytiladi. Bu miqdor o'zgaruvchan bo'lib, uning qiymati eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. MAS ni aniqlash uchun qatron namunasi konsentratsiyasi aniq bo'lgan eritmada to muvozanat qaror topgunga qadar ushlab turiladi, so'ng ionlar miqdori aniqlanadi.



34- rasml. Ionalmashinuv jarayonining sxematik tasviri:
a — ionit almashgungacha; *b* — ionit almashgandan so'ng.
 (A — ionit takibidagi almashinuvchi ion; B — eritmadagi
 almashinadigan ion).

Texnologik jarayonlarda eritma bilan ionit o'rtasida muvozanat qaror topishga ulgurmaydi, chunki muvozanatlanish uchun ko'p vaqt kerak. Bunday xollarda ishchi almashinuv sig'imi degan tushuncha qo'llaniladi.

Qatronning ishchi almashinuv sig'imini aniqlash uchun uning aniq miqdordagi qatlamidan uzluksiz, bir me'yorda konsentratsiyasi aniq bo'lgan eritma o'tkaziladi. Sizib o'tayotgan eritma miqdori va undagi modda konsentratsiyasi nazorat qilib boriladi.

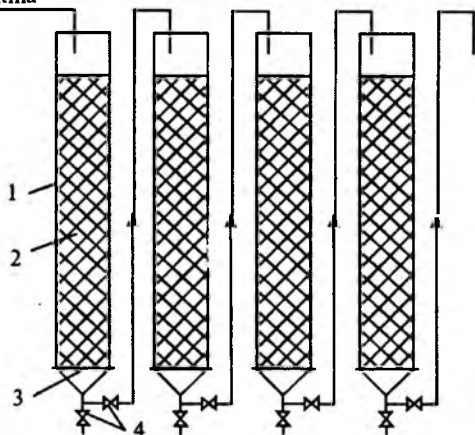
Ionalmashinuv jarayonining sxematik tasviri 34-rasmda ko'rsatilgan.

2.9.3. Ionalmashinuv jarayonlarini amalga oshirish usullari va dastgohlar

Ionalmashinuv jarayoni statik va dinamik usullarda olib borilishi mumkin.

Statik usul ma'lum hajmdagi toza va tiniq eritma bilan qatronning ma'lum miqdori biror idishda ionalmashinuv jarayoni muvozanatlashgunga qadar bir me'yorda aralashtirib turiladi, so'ngra fazalar g'alvir yordamida ajratiladi. Dastgohlarning oddiyligi, kam xarajat talab qilishi, ishlatilishi soddaligi bu usulning afzalligi hisoblanadi. Ammo unumdorligi past.

Dinamik usul sanoatda keng tarqalgan bo'lib, metall ionlarini bo'tanadan yoki qattiq zarrachalardan tozalangan, tiniq eritmalardan ajratib olishda foydalaniladi.



35- rasm. Metallarni ionalmashinuv usulida ajratib olish quvurlari batareyasi:

1 — quvur; 2 — ionalmashinuvchi qatron; 3 — suzgich;
4 — joʻmraklar.

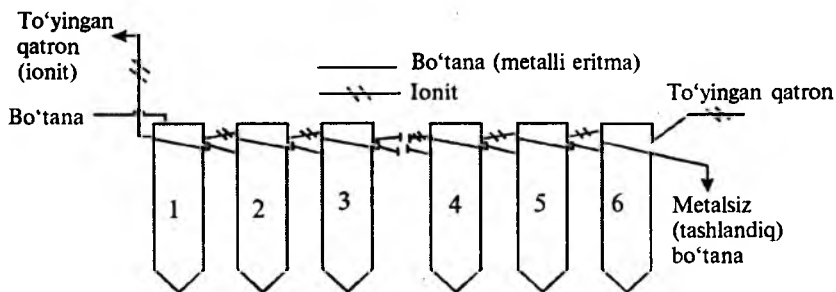
Tozalangan tiniq eritmadan metall ionlarini ajratib olish uchun eritma ketma-ket ulangan va qatron bilan toʻldirilgan vertikal quvurlardan uzluksiz oʻtkaziladi (35-rasm).

Eritmadagi metall ionlari dastlab 1- quvur (kolonna) qatronga yutila boshlaydi. Yutilmay qolgan ion esa keyingi quvurlarda yutiladi. Soʻngra yuqori konsentratsiyali eritma metalli qatron bilan uchrashadi, past konsentratsiyali eritma esa yangi, hali ishlatilmagan, konsentratsiyasi past boʻlgan qatron qatlamidan oʻtadi va oxirgi kollonnadan metalsiz eritma chiqarib yuboriladi.

Bu usul qatronning almashinuv sigʻimidan toʻliqroq foydalanish imkonini beradi. Umumiy almashinuv sigʻimining 80—85 % foydalanilgandan soʻng qatron toʻyingan hisoblanadi.

Sanoatda boʻtanadan metall ionlarini ajratib olish uchun 36-rasmda koʻrsatilgandek, qarshi oqim qoidasi qoʻllaniladi, yaʼni boʻtana birinchi dastgohga berilib, ohirgisidan chiqarib olinadi, qatron esa oxirgisiga berilib birinchisidan chiqarib olinadi.

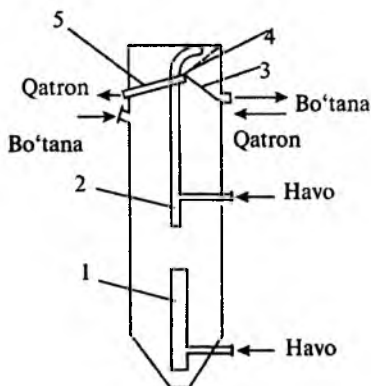
Bu usulda metalsiz qatron konsentratsiyasi eng oz eritma bilan uchrashadi va yutish jarayonida eritmadagi ionlar konsentratsiyasi belgilangan miqdorgacha kamaytiriladi. Har bir dastgohda toʻyinmagan qatron konsentratsiyasi yuqoriroq boʻlgan eritma bilan uchrashadi. Toʻyingan qatron birinchi dastgohdan chiqarib olinadi. Soʻngra yuvish uchun joʻnatiladi.



36 - rasm. Qarama-qarshi oqimda uzluksiz ishlaydigan dastgohlar.

Bo'tana siqilgan havo yordamida maxsus to'r qurilmada qatrondan ajralib, 1- dastgohdan ikkinchisiga, so'ngra uchinchisiga va hokazo o'tib borib oxirgi dastgohdan chiqindixonaga jo'natiladi. Bu usul oltin, uran va molibden sanoatida qo'llaniladi. Jarayon quyuq suyuq (q:s) nisbatligi 1:1 bo'lgan bo'tanada, 0,5 — 1,5 mm kattalikda qatron bo'lgan (bo'tana zarrachalarining kattaligi 0,1 mm), havo yordamida aralashtiriladigan 6—7 tasi ketma-ket ulangan dastgohlarda olib boriladi. Sorbsiya jarayonlarini amalga oshirish dastgohlari „pachuk“ deb nomlanadi (37- rasm).

Qatron donachalari metall ionlarini yutib og'irlashgani sababli, dastgohning pastki qismida to'planadi va qatronhaydagich aerolift



37- rasm. Sorbsiya jarayonini amalga oshirish dastgohi (pachuk):

1 — sirkulyator — tarkibida qatron bo'lgan bo'tanani aralashtirish moslamasi; 2 — aerolift — qatron va bo'tanani harakatlashtiruvchi moslama; 3,5 — tarnov; 4 — g'alvir — qatron va bo'tanani ajratishga mo'ljallangan moslama.

yordamida dastgohdan chiqarib olinadi. Ionalmashinuv jarayonlarini amalga oshirish usullaridan eng samaralisi jarayonni bo'tanada olib borishdir. Chunki bunda gidrometallurgiyada texnologik sxema ancha qisqaradi, eng ko'p vaqt va sarf-xarajat talab qiladigan bosqich — eritmani qattiq moddalardan ajratish jarayoni (quyultirish, suzish)ning hojati bo'lmaydi.

Ammo yutish jarayonida boshqa usullarga nisbatan qatron ko'p sarf bo'ladi. Bunga sabab qatron donachalari qattiq zarrachalar bilan to'qnashganda, ishqalanish natijasida, yemirila boradi, uning o'lchami kichiklashib g'alvirdan bo'tana bilan birga o'tib, chiqindixonaga tushadi; shu bilan birga qatronga yutilgan metall ham yo'qoladi.

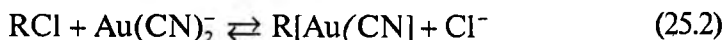
2.9.4. Qatrandan metalni ajratib olish va uning xossalarini qayta tiklash

Qatrandan metalni ajratib olish uchun uni kuydirib kuliga ishlov bersa ham bo'ladi. Ammo qatronning tannarxi juda yuqori bo'lganligi uchun uning yordamida olib boriladigan gidrometallurgiya jarayonlarining samaradorligi past bo'ladi. Chunki kuydirib yuborilgan qatronni qayta ishlatib bo'lmaydi. Qatron yordamida bajariladigan jarayonlarning samaradorligini oshirishning birdan-bir yo'li qatrandan ko'p marotaba foydalanishdir. Metalni qatrandan ajratib olish jarayoni desorbsiya, qatronning xususiyatini tiklash jarayoni esa regeneratsiya deb ataladi.

Qayta tiklash jarayoni qatronni biror eritma bilan yuvish (desorbsiya yoki ellyutlash) hisobiga olib boriladi. Qatronni yuvish uchun tayyorlangan eritmani „yuvuvchi“ (ellyuyent), qatronni yuvish natijasida olingan metalli eritmani esa „yuvindi“ (ellyuat, regenerat) deb ataladi. Yuvish jarayoni vertikal quvurlarda olib borilib, pastdan yuqoriga qarab qatron qatlamidan yuvuvchi eritma o'tqaziladi.

Sorbsiyalash va desorbsiyalash jarayonini oltinning sian kompleksini sorbsiyalash va desorbsiyalash reaksiyalari orqali ko'rsatsa bo'ladi:

Oltinning sianli kompleksi $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ kuchli asosli Cl^- ko'rinishidagi anionalmashinuvchi qatronga sorbsiyalanadi:



Oltinni qatrondan desorbsiyalash 8—9 % tiomochevinaning HCl (yoki H_2SO_4) kislotadagi eritmasida olib boriladi:



2.10. Metallarni eritmalaridan ajratib olish

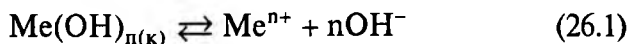
2.10.1 Metallarni kam eruvchan birikma holida cho'ktirish usulida ajratib olish

Gidrometallurgiyada eritmalaridan metallarni ajratib olish uchun ularni kam eruvchan birikmalar holida cho'ktirish usulidan keng foydalaniladi. Kam eruvchan birikmalarga quyidagilar kiradi:

1. Asoslar (masalan, $Al(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ yoki asosli tuzlar ($xMeSO_4 \cdot y Me(OH)_2$).
2. Sulfidlar (masalan, CuS , CoS , MoS_2 va xokazo).
3. Anorganik tuzlar ($AgCl$, $TiCl$, $CaWO$ va hokazo).
4. Organik tuzlar (oksalatlar, ksatogenatlar, kufferonatlar).

Asos va asosli tuzlarni cho'ktirish

Eritmadan metall ionlarini asos $Me(OH)_n$ yoki asosli tuz $Me(OH)_n \cdot MeAn$ holida cho'ktirish mumkin. Buning uchun eritmaga ishqor qo'shib, uning nordonligini kamaytirish kifoya:

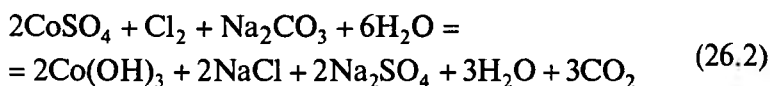


8 - jadval

Ayrim metallarni gidroksid holida cho'kish nordonlik qiymati

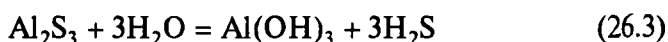
Metall	pH
Ti (IV)	0,5
Sn (IV)	0,1
Co (III)	1,0
Fe (III)	1,6
Al (III)	3,1
Cu (II)	4,5

Gidroksid holatida cho'ktirish jarayonini quyidagi reaksiya misolida ko'rsak bo'ladi:



Metallarni sulfid holida cho'ktirish

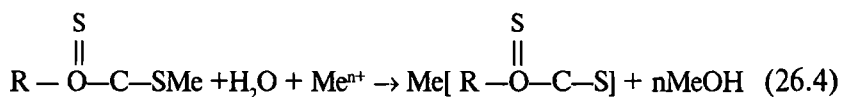
Sulfidlar orasida faqat ishqoriy metallarning sulfidlari suvda gidrolizlanib yaxshi eriydi. Ishqoriy yer metallarining sulfidlari hamda Al_2S_3 yoki Cr_2S_3 lar esa kam eriydi, ammo gidrolitik parchalanadi va cho'kmaga tushadi.



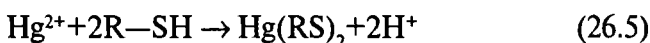
Metallarni organik reagentlar bilan cho'ktirish

Hozirgi vaqtda juda ko'p organik birikmalar mavjud bo'lib, sanoatda turli maqsadlarda foydalaniladi. Shulardan bir guruhi foydali qazilmalarni flotatsiya usulida boyitish uchun ishlatiladi va ular yig'uvchilar deb ataladi. Yig'uvchilar tarkibi va tuzilishiga qarab turlicha nomlanadi. Shulardan bir guruhi sulfidgirdrillar deb atalib, ularga ksantogenatlar, ditiyofosfatlar, ditiokarbomatlar va merkaptobeztiozol (kaptaks) kiradi.

Organik reagentlar bilan metallarni cho'ktirishni quyidagi reaksiyalar bilan ifodalasa bo'ladi:



yoki



Metallarni bir-biridan kam eruvchan birikmalar holida cho'ktirib ajratish

Birikmalarning eruvchanligi har xil bo'lib, u eritmaning tarkibi hamda pH ga bog'liq. Moddalarning bu xususiyati eritmadagi metallarni alohida-alohida kam eruvchan birikmalar holida cho'ktirishga yoki asosiy metallni ifloslantiruvchi yo'ldosh metallarni oldin cho'ktirib, keyin eritmani ulardan tozalashga imkon beradi.

Ammo amalda yoʻldosh birikma, maʼlum darajada asosiy metall birikmasi bilan birgalikda choʻkishi kuzatiladi. Bu ergashma choʻkish yoki birga choʻkish hodisasi deyiladi. Agar eritma ham asosiy metalga, ham yoʻldosh metalga toʻyingan boʻlsa va ikkala metall birikmalari bir vaqtda choʻkmaga tushsa, bu hodisa” birga choʻkish deb ataladi.

Agar eritma asosiy metalga toʻyingan boʻlib, yoʻldosh metalga toʻyinmagan boʻlsa va yoʻldosh metall asosiy metall birikmasi bilan birga choʻkmaga tushsa, bu hodisa ergashma choʻkish deyiladi.

2.10.2. Eritmalardan metallarni durlash yoʻli bilan ajratib olish

Eritmalardan erigan moddaning dur holida ajralib chiqishi *durlanish* deyiladi. Durlar — qirralari har xil geometrik shakldagi bir jinsli qattiq moddalardir. Har bir kimyoviy birikmaning oʻziga xos dur shakli boʻlib, boshqalardan simmetriya oʻqlarining soni va joylashishi bilan farqlanadi. Bir birikmadan bir nechta dur shakllarining hosil boʻlishi polimorfizm deyiladi.

Durlanish jarayonida sharoitga qarab bir modda tarkibida har xil miqdorda suv molekullari boʻlgan durlar hosil boʻladi. Bunday durlar gidratlar (suvli durlar) deb ataladi.

Durlanish jarayoni quyidagi bosqichlardan iborat:

- oʻta toʻyingan eritma hosil boʻlishi;
- dur pushti (durlanish markazi) ning hosil boʻlishi;
- durning oʻsishi;
- qayta durlanish.

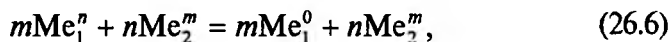
Oʻta toʻyingan eritmalarni ikki xil usul bilan olish mumkin:

- 1) erituvchining bir qismini bugʻlatib yuborish;
- 2) eritmani sovutish yoʻli bilan durlanayotgan moddaning eruvchanligini kamaytirish.

Erituvchining bir qismini bugʻlatib yuborib oʻta toʻyingan eritma hosil qilib, keyin undan oʻzgarmas haroratda dur olish — izotermik durlanish deb, eritmani sovutish yoʻli bilan durni choʻktirish — izogidrik durlanish deb ataladi.

2.10.3. Metall ionlarini metallar bilan qaytarish (sementatsiya)

Eritmadagi metall ionlarini boshqa bir metall bilan qaytarib cho'ktirish jarayoni *sementatsiya* deb ataladi. Sementatsiya jarayoni qaytaruvchi va qaytariluvchi metallar orasida o'tadigan elektorkimyoviy reaksiyaga asoslangan:



bu yerda m va n — ionlarning zaryadi.

Sementatsiya gidrometallurgiyada asosan metalli eritmalarni begona ionlardan tozalashda (masalan, rux sulfat eritmasini mis, kadmiy va talliy ionlaridan) va eritmadan asosiy metalni ajratib olishda (misni temir yordamida, oltinni rux yordamida cho'ktirishda) foydalaniladi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. М., „Металлургия“, 1993.
2. Эсин О. А., Гелд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Свердловск. 1992.
3. Вольский А. В., Сергеевская Э.С. Теория металлургических процессов. М., „Металлургия“, 1988.
4. Погорелий Д. Э. Теория металлургических процессов. М., „Металлургия“, 1991.
5. Филиппов С. И. Теория металлургических процессов. М., „Металлургия“, 1982.
6. Казачков Э.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М., „Металлургия“, 1988.
7. Лукашенко Э. Э., Погодаев А. М., Сладкова И. А. Сборник примеров и задач по теории процессов цветной металлургии. М., „Металлургия“, 1981.
8. Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: „Металлургия“, 1987.
9. Abdurahmonov S. A. Hidrometallurgiya jarayonlari nazariyasi va dastgohlari. Navoiy, 2001.
10. Маслениский И. Н., Чугаева Л. В. Металлургия благородных металлов. М., „Металлургия“, 1987.
11. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., Химия, 1980.
12. Бочаров В. А., Игнаткина В. А. Технология обогащения золотосодержащих руд и россыпей. Химическое обогащение золотосодержащего сырья М., Учёба, 2003

MUNDARIJA

Kirish	3
--------------	---

I-bob. Pirometallurgiya

1.1. Me—O, Me—S sistemalaridagi fazalararo muvozanat...	7
1.2. Oksid, sulfid va galogenidlarning dissotsilanish jarayonlari termodinamikasi	11
1.3. Eritmalar hosil qiluvchi oksid va sulfidlarning dissotsilanishi	16
1.4. Metallarning oksidlanishi va sulfidlanishi	19
1.5. Yuqori temperaturada oksidlanish va o'zgaruvchan valentli metallarning oksidlanishi	23
1.6. Metallarni oksidlanish yo'li bilan tozalash asoslari	26
1.7. Sulfidlarning oksidlanishi va sulfid — oksid sistemasidagi muvozanatlar	29
1.8. Eritma xolatidagi sulfidlarning oksidlanishi	33
1.9. Sulfidlarning oksidlanish mexanizmi va kinetikasi	36
1.10. Qaytarilish jarayonlari	40
1.11. Oksidlarning tabiiy gaz bilan qaytarilishi. Uchadigan metall oksidlarining qaytarilishi	44
1.12. Eritmali sistemalarda oksidlarning qaytarilishi	46
1.13. Qattiq uglerod ishtirokida oksidlarning qaytarilishi	49
1.14. Mtallotermiya. Plazmali qaytarilish	52
1.15. Oksidlarning qaytarilish jarayoni mexanizmi va kinetikasi	56

2-bob. Gidrometallurgiya

2.1. Eritma haqida tushuncha, uning xossalari. Konsentratsiya....	60
2.2. Gidrometallurgiya jarayonlari asoslari.....	62
2.3. Kimyoviy termodinamika haqida qisqacha ma'lumot	66
2.4. Tanlab eritish termodinamikasi	69
2.5. Tanlab eritish usullari va dastgohlari	74
2.6. Ekstraksiya va ionalmashinuv jarayonlari	84
2.7. Ekstraksiya jarayonini amalga oshirish usullari va dastgohlar..	92
2.8. Ionalmashinuv jarayonlari	96
2.9. Qatronlarning asosiy xususiyatlari	100
2.10. Metallarni eritmalardan ajratib olish	105
Adabiyotlar	109

YUSUF XO'JAEV ANVAR ABDULLAYEVICH,
XYDOYAROV SULEYMON RASHIDOVICH

METALLURGIYA NAZARIYASI ASOSLARI

*Kasb-hunar kollejlari uchun o'quv
qo'llanma*

„VORIS-NASHRIYOT“ MChJ

TOSHKENT—2007

Muharrir *D. Abbosova*
Badiiy muharrir *Sh. Rahimqoriyev*
Kompyuterda sahifalovchi *M. Avazova*

Original-maketdan bosishga ruxsat etildi 14. 08.2007. Bichimi 60x90^{1/16}.
Kegli 11 shponli. Tayms garn. Ofset bosma usulida bosildi. Shartli b. t. 7,0.
Nashr. t. 6,33. 1000 nusxada bosildi. Buyurtma № 111.

«Voris-nashriyot» MChJ, Toshkent, Shiroq ko'chasi, 100.

«Sano-Standart» bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent, Shiroq ko'chasi, 100.

34.3
Yu91

Yusufxo'jaev A. A. Xudoyorov S. R.

Metallurgiya nazariyasi asoslari: Kasb-hunar kollejlari uchun o'quv qo'l./A.A. Yusufxo'jaev, Xudoyorov S. R. O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta-maxsus ta'lim vazirligi, O'rta maxsus, kasb-hunar ta'limi markazi. - T.: „Vorix“ MCHJ, 2007. 112 b.

ББК 34.3я722

2435=

“VORIS NASHRIYOTI”

ISBN 978-9943-304-28-4



9 789943 304284