

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIIY VA O‘RTA TA‘LIM
VAZIRLIGI**

**ABU RAYHON BERUNIY NOMIDAGI TOSHKENT DAVLAT
TEXNIKA UNIVERSITETI**

**PIROMETALLURGIYA JARAYONLARI
NAZARIYASI**

fanidan ma'ruza matni

Toshkent 2014

UDK 669.02/.09.001

Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi. Ma'ruza matnlari. Yusupxodjayev A.A., Aripjanova D.E., Mirzajonova S.B. – Toshkent: ToshDTU, 2014.

Ma'ruza matnida kimyo va fizik-kimyo qonuniyatlari, pirometallurgik jarayonlarining nazariyasi, qisqacha rivojlanish tarixi va uning asosiy bosqichlari, ixtirolar va tabiiy qonunlarning ta'siri, pirometallurgik usulda olinadigan metallarning metallurgik jarayonlaridagi fizik-kimyoviy o'zgarishlari metallurgik hisobotlarga asoslangan holda misollar keltirilgan. Hisobotlarga kerak bo'lgan informatsion materiallar va mustaqil ishlashga vazifalar berilgan.

Abu Rayhon Beruniy nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti ilmiy-uslubiy kengashi qarori asosida nashr etildi.

Taqrizchilar:

1. O'zMU, Kimyo fakulteti, "Noorganik kimyo" kafedrası professori, k.f.d., prof. Xodjayev O.F.
2. ToshDTU, Geologiya va konchilik ishi fakulteti, "Konchilik ishi" kafedrası dosenti, t.f.n. Umarova I.K.

@ Toshkent davlat texnika universiteti, 2014

MUNDARIJA

Kirish	5
1–ma’ruza. Pirometallurgiyada Me-O, Me-S sistemalaridagi fazalararo muvozanatlar.	8
2 – ma’ruza. Oksid, sulfid va galogenidlarning ajralish jarayonlarini termodinamikasi.	11
3 – ma’ruza. Eritma tashkil qiluvchi oksid va sulfidlarning ajralish jarayoni	16
4 – ma’ruza. Birikma ajralishining mexanizmi va kinetikasi	18
5 – ma’ruza. Metallarning oksidlanishi va sulfidlanishi kinetikasi va mexanizmi	22
6 – ma’ruza. Yuqori haroratli oksidlanish va o’zgaruvchan valentli metallarning oksidlanishi	25
7 – ma’ruza. Metallarning oksidlanish yo’li bilan tozalash asoslari	28
8 – ma’ruza. Sulfidlarning oksidlanishi va sulfid-oksidi sistemasidagi muvozanatlar	32
9 – ma’ruza. Eritma holatdagi sulfidlarni oksidlanishi	35
10 – ma’ruza. Sulfidlarning oksidlanishining kinetikasi va mexanizmi	38
11 – ma’ruza. Tiklanish jarayonlari	42
12 – ma’ruza. Tabiiy gaz bilan oksidlarning tiklanishi. Uchadigan metall oksidlarining tiklanishi.	46
13 – ma’ruza. Eritmali tizimlarda oksidlarning tiklanishi	48
14 – ma’ruza. Qattiq uglerod bilan oksidlarning tiklanishi	50
15 – ma’ruza. Metallotermitiya. plazmali tiklanish.	53
16 – ma’ruza. Oksidlarni tiklanish jarayonini mexanizmi va kinetikasi	57
17 - ma’ruza. Kimyoviy reaksiyalarning kinetikasi. Gomogen reaksiyalarning kinetikasi	60
18 – ma’ruza. Geterogen reaksiyalarining kinetikasi	63
19 – ma’ruza. Moddaning suyuq holati	68
20 – ma’ruza. Shlak sistemalarining holat diagrammalari. Ikki komponentli oksid sistemalarining holat diagrammalari	71
21 – ma’ruza. Oksid sistemalarini uch komponentli diagrammalari	73

22 – ma’ruza. Shlak eritmalarning yopishqoqligi	77
23 – ma’ruza. Shlak eritmalarining fizika-kimyoviy xususiyatlari	80
24 – ma’ruza. Suyuq shteyn va sulfidli eritmalarni tuzilishi va fizika-kimyoviy xususiyatlari	85
25 – ma’ruza. Suyuq shlak va shteynlarga statistik termodinamikani qo’llash. moddalarning aktivligi	88
26 – ma’ruza. Metallarni shlak bilan chiqib ketish va uni kamaytirish usullari	93
27 – ma’ruza. Metallarni shlak bilan mexanik isrofi	97
28 – ma’ruza. Kondensatsiyalangan fazalarda kontakt xodisalar	102
29 – ma’ruza. Metallarni durlash usullari bilan tozalash.	106
30 – maruza. Bug’lanish va kondensatsiyalash asoslari. Oddiy modda va eritmalarning bug’lanish termodinamikasi	110
31 – ma’ruza. Metallarni haydash jarayonining nazariya asoslari	114
32 – ma’ruza. Rektifikatsiya	117
33 – ma’ruza. Bug’lanish va kondensatsiyalanish jarayonlarining mexanizmi va kinetikasi	122
34 – ma’ruza. Eritmaning qaynashi	124
Adabiyotlar	126

KIRISH

Metallurgiya kursining nazariy o'qitilishi shu soha talabalari uchun metallar olish texnologik fanining sikllarini o'rganishdan boshlanadi. Bu kurslar fundamental (fizika, kimyo, fizikaviy kimyo) va texnologik fanlarning orasidagi holatni egallaydi.

Mustaqil ilmiy fanining metallurgiya jarayonlarini nazariyasiga asos soluvchisi akademik A.A.Baykov hisoblanadi.

A.A.Baykov 1908 yil Peterburg politexnika institutida bu kursni birinchi marotaba kiritgan.

Metallarni ishlab chiqarishda ruda yoki konsentratlar boshlang'ich xomashyo bo'lib hisoblanadi. Tog' jinsi ruda deb aytiladi, toki geologik jarayonlar natijasida bitta yoki bir necha qimmatli elementlarning tarkibi uni yer ostidagi o'rta tarkibidan ancha balandroq bo'lsa.

Ruda faqat geologik mazmunga emas, balki iqtisodiy mazmunga ham egadir. Ruda deb berilgan aniq sharoitlarda iqtisodiy nuqtai nazardan metall yoki metall guruhini samarali ishlab chiqarilishi mumkin bo'lgan tog' jinsiga aytiladi.

Sanoatda kon mahsulotlaridan metallarni ajratib olish uchun pirometallurgik, gidrometallurgik va elektrometallurgik usullardan foydalaniladi.

Pirometallurgik usul deb fizikaviy kimyo jarayonlarini amalga oshirilishi yuqori harorat va ko'pincha barcha moddalar suyuq holatiga o'tkazib yuborish yo'li bilan o'tadigan bosqichlar qabul qilingan.

Har bir metallurgik jarayonining so'nggi maqsadi - tog' jinsining tashkil etuvchi moddasini qimmatbaho modda qiluvchidan ajratib olib, metallarni elementar holatda, yoki birikmalar turidan olishdir.

Pirometallurgiyada uchraydigan jarayonlarni shartli ravishda quyidagi asosiy guruhlariga bo'lish mumkin:

1. Ajratish va disproporsiolanish.
2. Tiklanish.
3. Metallotermiya.
4. Oksidlanish.
5. Oksid yoki metallarni sulfidlash.
6. Xlorlash.
7. Eritish
8. Fazalarning likvatsiya orqali bo'linishi.
9. Sublimatsiya va bug'lanish.

Gidrometallurgik jarayonlar esa asosan ikki bosqichga bo'lingan. Birinchisida metall yoki birikmaning suyuq xolatga o'tkazish. Buning

uchun suv yoki boshqa noorganik erituvchi moddalar qo'llanishi mumkin. Bularga oddiy eritish, tanlab eritish va boshqa usullar kiradi. Ikkinchi bosqichida esa suyuq xolatda bo'lgan metall ionlarining sof xolatga o'tkazishdir. Buning uchun sorbsiya, cho'ktirish, sementatsiya, ion flotatsiyasi, ekstraksiya, elektroliz va bir qancha boshqa usullar qo'llanishi mumkin.

Mendeleyev davriy sistemasida keltirilgan hamma metallarni ikkita katta guruhlariga bo'lish mumkin: qora va rangli metallar. Qora metallarga: temir, marganes va shu metallar asosida olingan har xil quymalar kiradi. Qolgan hamma metallar ranglidir. Rangli metallarni o'zi bir necha nim guruhlariga bo'linadi: og'ir, noyob, kamyob va yengil metallardir.

Og'ir rangli metallar guruhiga: mis, ruh, qo'rg'oshin, nikel, qalay va boshqalar, hammasi bo'lib 18 ta element kiradi.

Yengil rangli metallarga kiradi: alyuminiy, magniy, kremniy va boshqalar, hammasi bo'lib 13 ta element.

Nodir rangli metallarga: oltin, kumush, platina va platinoitlar kiradi, hammasi bo'lib 8 element.

Noyob rangli metallar esa o'z qatorida bo'linadi:

1) qattiq eriydigan metallar: volfram, molibden, titan, niobiy, tantal, sirkoniy hammasi bo'lib 6 ta element.

2) kamyob yerli metallar: lantan va lantanoidlar, hammasi bo'lib 16 element.

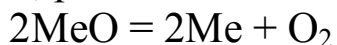
3) radioaktiv metallar: uran, radiy va boshqalar, hammasi bo'lib 16 ta element.

Ushbu klassifikatsiyani asosiga metallarni yaqin fizik-kimyoviy xususiyatlari va ularni ishlab chiqarishdagi texnologik jarayonlarining o'xshashligi olingan.

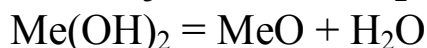
Metallarni olishda dastlabki xomashyo bo'lib rudalar olinadi. Rudalarda metallar sof, oksid yoki sulfid holatlarda uchraydi. Sof holatda uchraydigan metallar juda kam (oltin, kumush, simob). Bu metallarni ajratib olishda ularni va tog' jinslarini har xil fizika-kimyoviy xususiyatlari asos qilib olingan. Masalan: oltinning zichligi 19,3 tog' jinsini zichligi esa 3-4 g/sm³. Bunday katta farq oltinni gravitatsiya usuli bilan ajratib olishga imkon yaratadi.

Rangli metallurgiyada metallar asosan sulfid holatlarda uchraydi. Metallni ajratib olish uchun sulfidni kuydirib, oksid holatidan sof metall olish mumkin. Qora metallurgiyada esa asosan metall oksidlari qo'llaniladi. Bulardan metallni ajratib olish uchun har xil texnologik

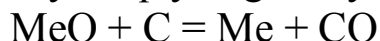
jarayonlar qo'llanadi. Masalan, parchalanish reaksiyasi:



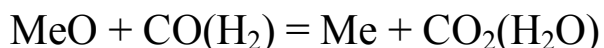
Har bir metall oksidi past haroratlarda mustahkam kimyoviy birikma hosil qiladi. Lekin yuqori haroratlarda oksidlar o'zini tashkil etgan moddalarga ajralishi mumkin. Har bir oksid uchun o'ziga xos harorat borki, bu haroratdan boshlab (normal atmosfera bosimida) oksid ajralib, metall va kislorodga parchalanadi. Agarda metall birikmasi karbonat MeCO_3 yoki gidrat Me(OH)_2 bo'lsa, past haroratlarda bu birikmalar quyidagi reaksiya bo'yicha parchalanadi:



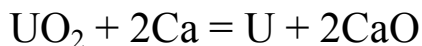
Oksid holatidan metallni tiklanish jarayoni yordamida olish mumkin. Sanoatda keng tarqalgan tiklovchi moddalar: qattiq uglerod, uglerod oksidi, vodorod va tabiiy gazdir. Masalan: qattiq uglerod yordamida tiklanish reaksiyasi quyidagicha yoziladi:



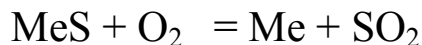
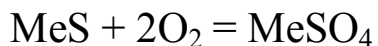
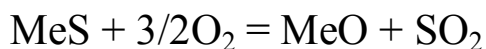
Gazli tiklanishlar esa:



Qimmatbaho nodir metallarni metallotermiya jarayoni yordamida olish mumkin. Metallotermiya deb metallni oksid yoki birikmalaridan boshqa metall yordamida olishga aytiladi. Jarayonning sharti-tiklovchi metallning kislorodga tortilish kuchi tiklanuvchi moddaning kislorodga tortilish kuchidan afzalroq bo'lishi kerak. Buni baholash uchun Gibbs energiyasidan foydalanish mumkin: qanchalik metall birikmasini paydo bo'lishda Gibbs energiyasining qiymati manfiyroq bo'lsa, shuncha birikma mustahkam bo'ladi. Masalan; metallotermiya yordamida uran olish reaksiyasini keltiramiz:



Agarda metall rudada sulfid holatida bo'lsa, uni ajratib olish pirometallurgik yoki gidrometallurgik jarayonlar orqali o'tishi mumkin. Pirometallurgik jarayonda ko'pincha birinchi bosqichda sulfid kuydirilib sulfat, oksid yoki metall ajralib chiqish reaksiyalari bo'yicha oqib o'tadi. Ushbu reaksiyalar:



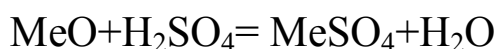
Har bir sulfid uchun o'ziga xos harorat va oltingugurt angidridining parsial bosimi borki, bunday sharoitda oksid, sulfat yoki sof metall paydo bo'ladi.

Pirometallurgiyada keng tarqalgan jarayonlardan biri, bu metallarni eritib ajratib olishdir. Masalan; misni konverterda olish reaksiyasini keltiramiz:

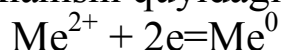


Ushbu reaksiya yallig' yoki boshqa erituvchi pechlarda nihoyatda katta tezlik bilan oqib o'tadi va xomaki mis olish bilan tugallanadi.

Gidrometallurgik jarayonda tanlab eritish reaksiyasi umumiy xolda quyidagicha yoziladi:



Metalning ion holatidan tiklanishi quyidagicha bo'lishi mumkin:



1 – ma'ruza.

PIROMETALLURGIYADA ME-O, ME-S SISTEMALARDAGI FAZALARARO MUVOZANATLAR.

1.1. Qattiq oksid va sulfidlarning qisqacha tavsifnomasi

Pirometallurgiyada asosan qattiq birikmalarning ikki guruhlar bilan ish olib boriladi – bular oksidlar va sulfidlardir.

Oksidlar - yer tubidagi eng keng tarqalgan birikmalar guruhidir. Buni ifodalash uchun uchta sababni keltirish mumkin:

- a) kislorod - litosferada bosh elementdir (og'irligi bo'yicha 49%);
- b) yer atmosferasi - oksidlantiruvchi ($p_{\text{O}_2} = 0,210^5 \text{Pa}$);
- v) Me-O aloqa energiyasi ko'p metallar uchun ancha baland.

Sulfidlarni mis, qo'rg'oshin, ruh, nikel, molibden metallurgiyasida uchratamiz.

Oltingugurtning tavsifi:

$$t_{\text{er}} = 119^\circ\text{C}; \quad t_{\text{qaynash}} = 4446^\circ\text{C}$$

Sulfidlarda oltingugurt ikki valentlidir.

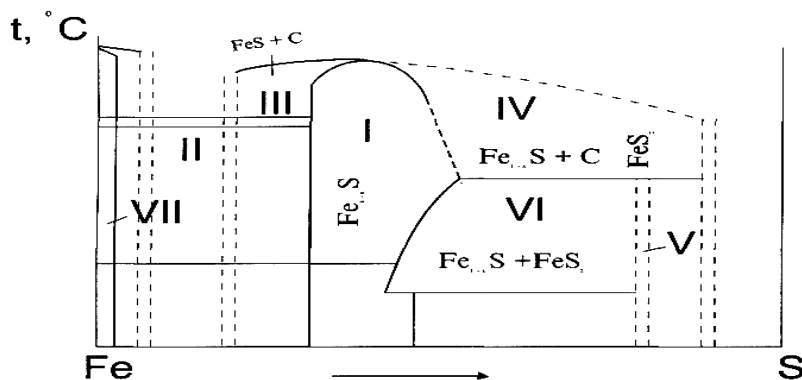
Ruda va pirometallurgik ishlab chiqarishda qattiq mahsulotlar erkin, sulfid va oksidlar shaklida bo'lishlari mumkin. Undan tashqari, ular boshqa oksidlar bilan murakkab birikmalar shaklida ham uchrashlari mumkin. Masalan: Cu_2O -kuprit: CuO -tenorit: ZnO -sinkit va boshqalar. Pirometallurgiyada uchraydigan silikatlar (asosli va kislotali oksidlardagi kislorod miqdorining nisbatligiga qarab) bo'linadi: 2MeO

SiO_2 - monosilikat yoki ortosilikat (olivinar); MeO SiO_2 - bisilikat yoki metosilikat (piroksenlar). Tarkibida bir necha kislotali va asosli oksidlar mavjud bo'lgan murakkab minerallar ham uchraydi. Ko'pincha mineral tarkibiga namlik ham kiradi. Oksidlarning qattiq eritmalardagi alohida birikmalarining turg'un harorat chegarasi tenglik holat diagrammalari bilan aniqlanadi.

1.2. Fe-S - sistemasining fazali diagrammasi

Temir sulfidlari sulfidli rudalar va shteynlarning asosiy tashkil qiluvchisidir. Bu sistemada bitta turg'un kimyoviy birikma paydo bo'ladi. (FeS , 1-faza) -pirrotin va bitta turg'unmas birikma (Y faza)-pirit- FeS_2 (1.1-rasm).

Aniq aytganda, birikmalarning tarkibi, masalan oksid yoki sulfidlarning unga yozilgan kimyoviy formulaga to'la javob bermaydi.

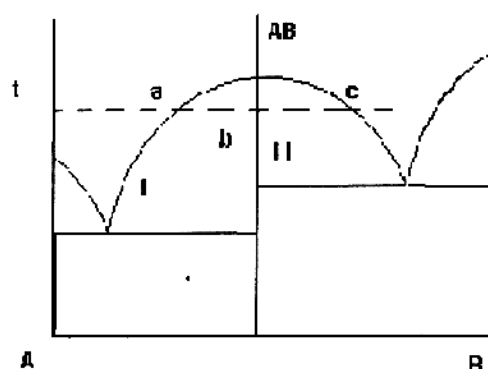


1.1-rasm. Fe-S sistemaning diagrammasi.

Birikmaning yonida, albatta, katta yoki kichik gomogen mintaqasi mavjud. Shu holatni tasdiqlash uchun eng sodda ikki komponentli holat diagrammasidan foydalansak bo'ladi.

Qabul qilaylik - AB aniq kimyoviy stexiometrik birikma bo'lsin. Shunda, t haroratda I mintaqada muvozanatda a -tarkibli suyuqlik, v -tarkibli kristallar va gaz fazalari mavjuddir. II mintaqada esa muvozanatda v -tarkibli kristallar, s -tarkibli suyuqlik va gaz fazasi muvozanat holatda bo'lishi lozim. Bundan kelib chiqadiki, bir paytda v tarkibli kristallar a va s tarkibli suyuqliklar bilan muvozanatda bo'lishi lozim va ularning ustidagi gazli fazalarning tarkiblari bir xil bo'lishi kerak. Agar ushbu xulosani to'g'ri deb topsak, u holatda aqlga to'g'ri kelmaydigan muvozanat sistemasi bo'ladi. Shunday qilib, aniq xulosa qilish kerakki, AB birikmaning o'ziga xos gomogen mintaqasi bo'lishi lozim. (1.2-rasm).

Temir sulfidning formulasi Fe_{1-x}S , bu kristallik temir atomlarining oltingugurt atomlariga nisbatdan x -o'lchamga kamligini bildiradi.



1.2- rasm. Bitta kimyoviy birikmali sistemaning holat diagrammasi.

Uchuvchan moddalar (sulfid, oksid, xlorid va boshqalar) ishtirokidagi sistemalar muvozanatini ko'rib chiqilsa, gazli fazaning tarkibida uchuvchan moddaning parsial bosimini hisobga olish kerak. Shuning uchun fazalar qoidasini quyidagi shaklda yozish kerak.

$$C = K - F + 2$$

Bu yerda:

C - erkinlik darajasi soni, ya'ni, erkin omillarning soni, qaysi sistemadagi fazalar soni o'zgarmagan holda, aniq bir masofada o'zgarishlari mumkin.

K - moddalar soni, ya'ni tashkil qiluvchi qismlarning eng kam soni, ular yordamida har bir fazaning tarkibini aniqlash mumkin:

F-fazalar soni-sistemaning qismlari, bir-biridan bo'lim chegarasi bilan ajralib turadi.

Fazalar qoidasiga muvofiq, pirrotin (I) mintaqasi ichidagi har bir nuqtaga oltingugurtning aniq keltirilgan muvozanat bosimi tegishli bo'ladi. I mintaqada sistema ikki erkinlik darajasiga ega ($C=2-2+2=2$). Lekin E nuqtaga qattiq fazaning tarkibi va harorati muayyan. Demak, erkinlikning bu ikkita darajasi ishlatildi, shuning uchun sistema ustidagi oltingugurtning bosimi aniq bo'lishi lozim.

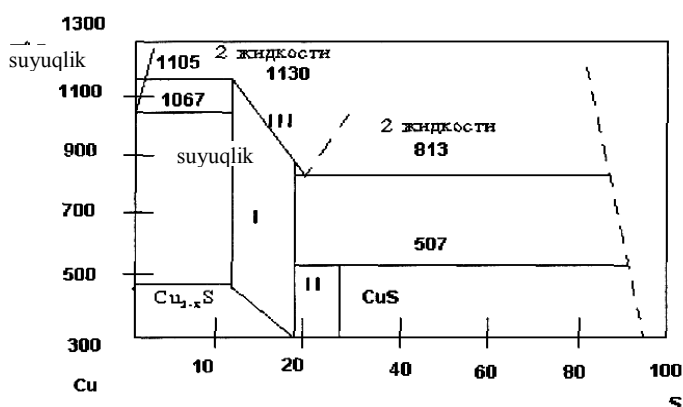
Bosimning o'z-o'zidan o'zgarishi sistemaning holatini aniqlaydigan nuqta holatining siljishiga olib keladi, ya'ni muvozanatning buzilishi, natijada kimyoviy reaksiyaning oqib o'tishi boshlanadi.

II, III, IV va V mintaqalar bittadan erkinlik darajasiga ega, bu sistemalar monovariantlilar. Bu shuni bildiradiki, har xil haroratga shu mintaqalarda doimiy fazalar tarkibi va oltingugurtning muvozanat bosimi javob beradi.

Sistemaning tarkibini aniqlaydigan to'g'ri bo'lmagan (bir tekisda emas) nuqtaning izoterma bo'yicha siljishiga ko'ra muvozanatdagi

fazalar soni, muvozanat bosimi ham o'zgarmaydi, faqat fazalarning qiymat nisbatligi o'zgaradi, ular richag qoidasi bo'yicha hisoblanadi.

Tenglik holatdagilar: III mintaqada-pirrotin, suyuqlik va bug'; IV mintaqada pirrotin, suyuqlik va bug'; V mintaqada-pirrotin, suyuqlik, pirit va bug' (1.1-rasm). Diagrammadan foydalanish yo'li: faraz qilaylik, pirrotinni sulfidlash yo'li bilan pirit olish kerak. Buning uchun diagramma bo'yicha jarayonni 745°C dan kamroq haroratda o'tkazish kerak. Shunda yetarli vaqt o'tgach (oltingugurt bug'larining mavjudligida) pirrotin piritga aylanishi kerak.



1.3-rasm.Cu-S sistemaning muvozanat diagrammasi.

Mis - oltingugurt sistemada ikkita kimyoviy birikma mavjud: past sulfid Cu_{2-x}S va eng baland sulfid CuS . CuS kovellin turg'unmas kimyoviy birikmalarga kiradi, 507°C da u parchalanadi. Cu_{2-x}S keng gomogen mintaqasini tashkil qiladi. X ni qiymati 0÷0,22 oralig'ida o'zgaradi.

III mintaqada Cu_{2-x}S uchun erish haroratining maksimumi 1130°C ga javob beradi. Kimyoviy birikmaning chap va o'ng tomonlarida ikkita monotexnik mintaqalar mavjud.

2 - ma'ruza

OKSID, SULFID VA GALOGENIDLARNING AJRALISH JARAYONLARINI TERMODINAMIKASI.

2.1. Ajralish jarayonining umumiy tushunchalari

Yuqori haroratli pirometallurgiya jarayonlarda odatdagi sharoitlarda turg'un metall oksidi va sulfidlari tashkil qiluvchi elementlarga ajralishi mumkin. Bu jarayonning to'la oqib o'tishi sirtqi omillar bilan qanday aniqlansa (bosim va harorat) birinchi navbatda, kimyoviy aloqaning kuchi va harakteriga bog'liqdir. Oksid, sulfid va galogenidlar uchun

ajralish va elementlardan tashkil qilinishi bir xil qonuniyliklarga bo'ysunadi, shuning uchun shu birikmalarning termik ajralish jarayoni birgalikda ko'riladi.

Qoidaga binoan, oksid yoki sulfidarni ajralishi issiqlikni singdirilishi bilan oqib o'tadi. Ikki valentli metall oksidining termik ajralishi, tarkibi bo'yicha gomogen mintaqasining metallik tomoniga javob beradigan reaksiya bo'yicha o'tadi:



Mavjud fazalar va ularning agregat holatiga qarab uchta xodisalar ma'lum:

1. Ikki mahsulot oksid va metall quyuqlantirilgan fazalarda joylashgan va jarayonning oqib o'tishida fazalar tarkibi o'zgarmaydi.
2. Oksid va metall o'zaro o'zgaruvchan eritmani tashkil qiladi.
3. Oksid va metall qaysidir kislorodga nisbatan inertli, o'zga eritmada eriydi. Pirometallurgiyada keng yoyilgan birinchi hodisada batafsilroq to'xtaymiz.

2.2. Tarkibi o'zgarmas kondensatsiyalangan fazalar paydo bo'lishi bilan birikmalarning ajralishi

Ko'rilayotgan sistemada moddalar soni ikkiga, fazalar soni esa uchga teng. Shunda sistemaning erkinlik darajasi birga teng bo'ladi (fazalar qoidalariga muvofiq):

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

Bu shuni bildiradiki, shunday muvozanatli sistemaning holatini to'la tasvirlash uchun bitta ko'rsatgich yetarli.

Qoidaga asosan, termodinamikada sistema holati R va T ko'rsatgichlari bilan tasvirlanadi, lekin ulardan bittasi bog'liqli bo'ladi. Shunda ko'rilayotgan sistemada umumiy bosim kislorodni parsial bosimiga teng bo'ladi va haroratni funksiyasi bilan aniqlanadi:

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

Birikmalarning ajralish reaksiyasi endotermikdir. Issiqlikni sirtidan keltirilishi moddaning qo'shimcha parchalanishiga olib keladi. Bu jarayon sistemadagi tobora o'sib borayotgan kislorodni parsial bosimi yangi muvozonat holat tashkil qilguncha oqib o'tadi.

Aksincha esa, agar sistemani bosimi ko'tarilsa, ajralish reaksiyasining muvozanati chap tomonga suriladi (Le-Shatele prinsipi bo'yicha).

Umumiy holda ajralish reaksiya muvozanatining o'zgarmas doimiyligi

$$K = \frac{p_{O_2} - \alpha^2 Me}{\alpha^2 MeO}$$

Agar Me va MeO kondensatsiyalangan shaklda bo'lsa:

$$K = p_{O_2}$$

$p_{O_2}=f(T)$ fundamental funksiyasining matematik ko'rinishini aniqlash uchun izobar tenglamasidan foydalansa bo'ladi:

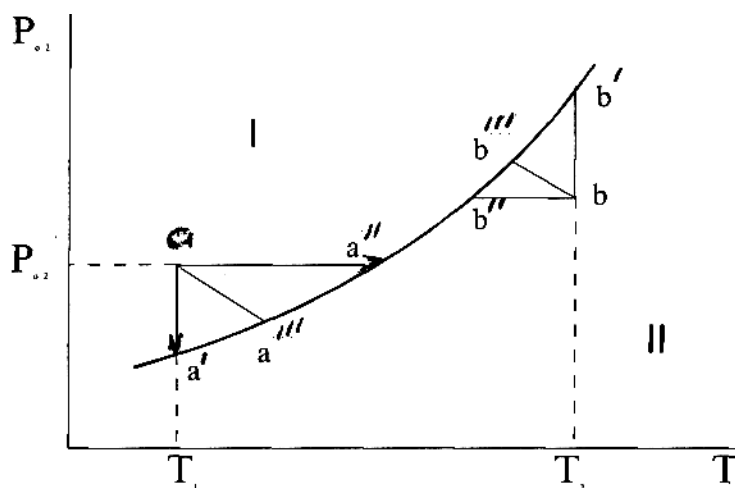
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

bunda, tegishli o'zgarishlardan so'ng:

$$\ln p_{O_2} = \frac{\Delta H}{RT} + const$$

shaklda yoziladi.

Ko'rilayotgan sistemaning holat tenglamasi grafikli logarifmik egri chiziq bilan tasvirlasa bo'ladi (2.1-rasm).



2.1-rasm. Ajralish jarayonida P_{O_2} ni haroratga bog'liqligi.

P_{O_2} - T -diagrammasining maydoni ikki mintaqaga bo'lingan. Logarifmik egri chiziq, muvozanat bosimini tasvirlovchi nuqtalarning geometrik joyini ko'rsatadi.

Agar dastlabki daqiqada atrof muhit atmosferasida kislorodni bosimi T_1 haroratda muvozanat bosimdan ko'p bo'lsa ($P_{O_2} > P'_{O_2}$) sistema muvozanat holatdan chiqqan bo'ladi. Sistemaning erkin energiyasi pasayishiga va yangi muvozanat holatga o'tishiga intilishi kislorodni metall bilan o'zaro bog'lanish hisobiga o'tadi, aniqrog'i I maydon oksidning mavjud bo'lish mintaqasi bo'ladi (P'_{O_2} - kislorodni sistemada boshlang'ich bosimi, P_{O_2} - kislorodni muvozanat bosimi).

Agar sirtqi bosim birga teng bo'lmasa, ajralish reaksiyasining izobar potensialini o'zgarish tenglamasi quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G = RT (\ln P_{O_2} - \ln P_{O_2})$$

Agarda $P_{O_2} > P_{O_2}$, unda $RT > 0$, u holatda $\Delta G > 0$. Termodinamikaga muvofiq, ajralish reaksiyasi berilgan sharoitlarda o'ringa ega emas.

Aksincha, teskari reaksiya amalga oshiriladi, ya'ni metallni kislorod bilan oksidlanishi oqib o'tadi. Metallning oksidlanishida paydo bo'ladigan issiqlikni chiqarib turishda (izotermik sharoitlarda) sistemaning muvozanat holatga o'tishi grafikda aa¹-to'g'ri chiziq bilan tasvirlash mumkin. Agar doimiy bosim saqlanishida jarayon o'tsa (izobar sharoitlari), sistemaning muvozanat holatiga o'tishi «aa¹¹» yo'lidan boradi.

Agar shu sharoitlarning bittasi ham aniq saqlanmasa, sistemaning muvozanat holatiga o'tishi qaysidir bir troektoriya «aa¹¹¹» bilan aniqlanadi.

Agar T_2 haroratda kislorodning parsial bosimi muvozanat qiymatidan kam bo'lsa ($P_{O_2} > P'_{O_2}$), reaksiyaning ΔG ni qiymati salbiy bo'ladi. Bu shuni bildiradiki, sistemada oksidning ajralish jarayoni oqib o'tadi. Bunday sharoitlarga qarab muvozanat holatga o'tish jarayoni vv¹, vv¹¹ yoki vv¹¹¹ kesmalarda amalga oshiriladi.

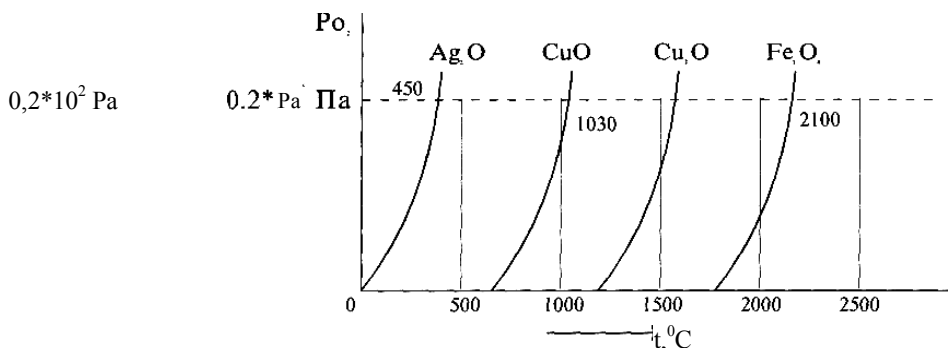
2.3. Moddalarni ajralish jarayonini haroratga bog'liqligi

Aniq berilgan haroratda oksidning ajralish jarayonida chiqayotgan kislorodning muvozanat bosimi ajralish tarangligi deb aytiladi. Sulfid va xloridlar ham har bir aniq, haroratda o'ziga xos Rs_2 , Rs_{12} ga egadir. Bu qiymatlar moddaning muhim tavsifi bo'lib xizmat qiladi. U moddaning mustahkamlik o'lchami bo'ladi va uning turg'unlik mintaqasini aniqlaydi. Birikma mustahkamligini baholash uchun ajralishning tarangligi haqidagi tushunchani qo'llasa bo'ladi. Masalan: oksidning ajralish tarangligining haroratga bog'liqligidan shu ma'lumki, havo atmosferasida $R_{O_2} = 0,21 \times 10^5 \text{ Pa}$ (0,21 atm) eng turg'un oksid -bu Fe_3O_4 (5-rasm).

Oksidlarni ajralish davrida kislorodni parsial bosimi atrof muhitdagi R_{O_2} ni normal qiymatiga teng bo'lgan ($p_{O_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (0,21 atm)) sharoitlarida, oksidlarning ajralish jarayoni o'z o'rniga ega bo'ladi. Bu davr Ag_2O uchun 450°C keladi, CuO uchun 1030°C da, Fe_3O_4 uchun esa -2100°C da bo'ladi.

Adabiyotda oksid, sulfid va xloridlar birikmalarining ajralish tarangligining haroratga bog'liqligi mavjud. Bu bog'liqliklar metallni

erkin holat yoki birikma turlarida mavjudlik ehtimolligini baholashga imkon yaratadi. Nodir metallarda birikmalarning ajralish tarangligi past haroratlarda katta bir o'lchamni tashkil etadi, shuning uchun ular tabiatda erkin holatda uchraydilar.



2.2-rasm. Oksidlarning ajralish tarangligining haroratga bog'liqligi.

Metallni kislorod, oltingugurt va xlorga standart sharoitda elementlardan paydo bo'lish kuchini o'lchash uchun izobar-izotermik potentsiali (ΔG) dan foydalanish maqsadga muvofiq desak bo'ladi. Oksid paydo bo'lishida izobar-izotermik potentsiali (yoki Gibbs energiyasi) quyidagi tenglama orqali aniqlanishi mumkin:

$$\Delta G = RT(\ln Kp^1 - RT\ln Kp)$$

bunda Kp^1 - sistemaning boshlang'ich holatini tasvirlovchi o'lcham.

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

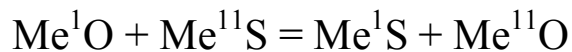
$$Kp = 1/p_{O_2}$$

Bunda metallning kislorodga tortilish kuchini quyidagi tenglama orqali aniqlasa bo'ladi:

$$\Delta G = RT \ln (1/p_{O_2})$$

Moddalarning 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 kuchini farqligiga asos bo'ladi.

Oliy oksid, sulfid yoki galogenidlar ajralishda birinchi navbatda ularning past valentli birikmalarga bo'linishi amalga oshadi. Oliy birikmalarning ajralishida qanday fazalar paydo bo'lishi haqidagi ma'lumotlarni holat diagrammasidan olish mumkin.

3 - ma'ruza

ERITMA TASHKIL QILUVCHI OKSID VA SULFIDLARNING AJRALISH JARAYONI

Agar birikma va metall bir biri bilan yoki o'zga inertli moddalar bilan eritmani tashkil qilsa, ikkita kondensatsiyalangan faza o'rniga bitta faza paydo bo'ladi. Shunday sistemada erkinlik darajasining soni ikkiga teng:

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

Birikmaning ajralish tarangligi faqat harorat emas, tarkib funksiyasi ham bo'lib hisoblanadi:

$$P_{\text{O}_2} = f(T, N) \quad (1)$$

$$\text{bunda, } N_{\text{MeO}} + N_{\text{Me}} = 1$$

Bu holda reaksiya tenglamasi:



bunda: $[\text{Me}]$ - eritmadagi metallning miqdori.

(MeO) - eritmadagi oksidning miqdori.

Metall va oksidni eruvchanlik xususiyati cheklangan deb qabul qilamiz va yakunlovchi miqdorni to'yingan eritmalarda $[\text{Me}]_{\text{te}}$ va $(\text{MeO})_{\text{te}}$ deb belgilaymiz. (3.1) reaksiya uchun

$$K = \frac{[p_{\text{Me}}]^2, p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{MeO}})^2} \quad (3)$$

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

[3] tenglamadan,

$$p_{\text{O}_2} = \frac{K(p_{\text{MeO}})^2}{p_{\text{Me}}^2} \quad (4)$$

Genri qonuniga binoan, eritma ustidagi modda bug'ining muvozanat bosimi uning eritmadagi molyar qismiga proporsionaldir. To'yingan

eritma ustidan modda bug'ining bosimi toza modda bug'ning bosimiga teng (P°_{Me} , P°_{MeO}).

Buni quyidagicha yozamiz:

$$\frac{p^1_{Me}}{p_{Me^0}} = \frac{[Me]}{[Me]_{t.e.}} \text{ va } \frac{p^1_{MeO}}{p^0_{MeO}} = \frac{[MeO]}{[MeO]_{t.e.}}$$

$$p^1_{Me} = p^0_{Me} \frac{[Me]}{[Me]_{t.e.}} \text{ va } p^1_{MeO} = p^0_{MeO} \frac{[MeO]}{[MeO]_{t.e.}} \quad (5)$$

[3.4] va [3.5] eritmalaridagi oksid ajralishi tarangligining qiymatini [3] sistemaga quyib, quyidagi formulani chiqaramiz:

$$p_{O_2} = \frac{K(p^0_{MeO})^2 (MeO)^2 [Me]^2 t.e.}{(p^0_{Me})^2 (MeO)^2 t.e. [Me]^2} \quad (6)$$

Agar Me va MeO qaysidir bir eritmada erib ketsa, umumiy ifoda [6] oksidlarning ajralish tarangligini ana shu holda aniqlaydi. Unda nisbat

$$\frac{K(p^0_{MeO})}{[p^0_{Me}]} = K_o \quad (7)$$

aniqrog'i, moddalar ajralishning o'zgarmas doimiylikiga teng. Endi quyidagi tenglamani yozsak bo'ladi:

$$p_{O_2} = K_o \frac{\{[Me]_{t.e.}\}^2}{[Me]} * \frac{\{(MeO)\}^2}{(MeO)t.e.} = K_o \frac{a^2_{MeO}}{a^2_{Me}} \quad (8)$$

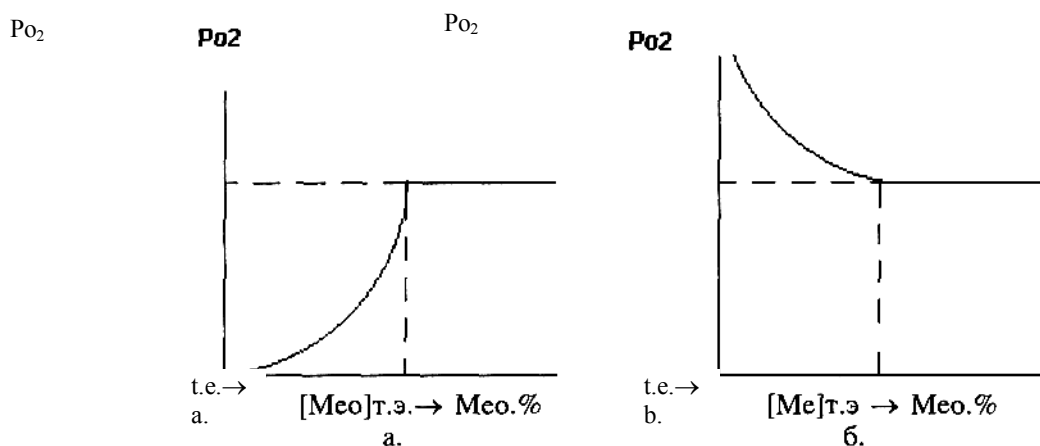
bunda: a_{meo} va a_{ne} - eritmada oksid va metallning faolligi.

Agar Me kondensatsiyalangan fazada qolsa, eritmada esa faqat oksid mavjud bo'ladi, unda ifoda [3] osonlashadi, chunki $[Me]_{t.e.}/[Me] = I$, shunda

$$p_{O_2} = K_o \frac{[(MeO)]^2}{(MeO)t.e.} \quad (9)$$

(3.9) tenglamadan shu ma'lumki, oksid ajralishining muvozanat tarangligi uning eritmada miqdoriga bevosita bog'lanadi. Eritmada

oksid miqdori qancha kam bo'lsa, shuncha ajralishning tarangligi kam, shuncha oksid mustahkam va uni metallga tiklanishi murakkab. Miqdorlikni oshirishda muvozanat bosimning oshishi faqat P_{O_2} ni kondensatsiyalangan erimagan oksidga xos qiymatigacha o'sib boradi. Grafikli bu bog'lanish 6-rasmda ko'rsatilgan.



3.1- rasm. Oksid ajralish tarangligining MeO ni shlakdagi (a) va Me ni eritmadagi (b) miqdoriga bog'liqligi.

Bu bog'liqlik pirometallurgiya tajribasida katta ahamiyatga ega. Masalan, rangli metallar oksidlarini yuqori haroratli tiklanishida, jarayon shuncha yengil o'tadi, qancha eritmada oksid miqdori yuqori bo'lsa. Agar eritmada ajralish davrida paydo bo'lgan metall mavjud bo'lsa, oksid esa kondensatsiyalangan fazada qoladi, unda (9) tenglama quyidagicha o'zgaradi:

$$p_{O_2} = K_o \frac{([Me]_{t.e.})}{[Me]} \quad (10)$$

Shu tenglamadan ma'lumki, paydo bo'lgan metall inertli eritmada erigandan so'ng, oksidning ajralish tarangligi har doim metallni kondensatsiyalangan fazadagi tarangligidan katta yoki teng.

Paydo bo'lgan metallni eritmaga chiqarilishi oksidlarning to'laroq, tiklanishini ta'minlaydi.

4 - ma'ruza

BIRIKMA AJRALISHINING MEXANIZMI VA KINETIKASI

4.1. Ajralish jarayonining mexanizmi

Qattiq holatdagi birikmalar ajralishi topokimyoviy reaksiyalar guruhiga kiradi, bu guruhlarda bitta qattiq modda ajralishi ikkinchi

qattiq modda va gaz paydo bo'lishi bilan oqib o'tadi.

$$Q_1 = Q_2 + \text{Gaz}$$

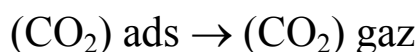
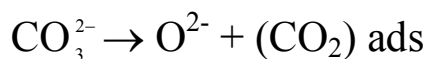
To'g'ri oqimda ajralish jarayoni uchta bosqichdan iboratdir:

1. Ustki qatlamda adsorbsiyalangan gaz molekulasini va birikmalarda Me-MeX qattiq, eritmalarining paydo bo'lishi bilan kuzatib boriladigan bevosita ajralishdan;

2. Yangi fazaning paydo bo'lishi va bo'lim chegarasida kristallarning kimyoviy aylanishlari;

3. Gazli molekulalarning desorbsiyasi va diffuziyalari.

Masalan, oksid yoki sulfidlar ajralishida birinchi bosqich bo'lib elektronlarni O^{2-} yoki C^{2-} anionlardan metall kationlariga o'tishi bilan kuzatiladi, kelgusida atomlardan gazli molekulalar paydo bo'ladi. Karbonat ajralishining birinchi bosqichi kislorod anionini CO_3^{2-} - kompleks anionidan ajralib chiqishi bilan bog'liq:



Moddalarning ajralishi uchun birikma zarralari eski aloqalarni targ'ib etishi va yangisining paydo bo'lishiga kerakli bo'lgan quvvat jamg'armasini yig'ishlari kerak. Anionlar atomizatsiyasi yakka holda emas, kationlar o'rtasida o'tgani uchun oxirgilarning tabiati ajralish jarayonining faollik quvvatiga muhim ta'sir etadi.

Anionlarning bo'linishi kristallning hajmida emas, sirtida o'tishi yengilroq bo'lishi kerak. Modda tarkibida anion kationlarning ko'p soni bilan o'ralganligiga qaramay, ularning deformatsion harakati har tomonlama bu kuchlarning tenglanishiga olib keladi.

Kristall sirtida esa deformatsiya aniq, ko'rsatilgan, assimetrik, bir tomonlama xarakterga ega, bu jarayonning quvvatlik to'simini pasaytiradi. Sirtida jarayonni oqib o'tishiga kislorod va oltingugurt gazlarning atrof muhitga o'tishini yengilligi va ustidagi nuqsonlarning ko'p soni mavjudligi ham ta'sir qiladi.

Yangi fazaning paydo bo'lishi-ajralishning ikkinchi bosqichi bo'lib, baland haroratda oqib o'tadi. Ajralishning birinchi daqiqalarida yangi fazaning paydo bo'lishi kuzatilmaydi, chunki yangi faza otandosh oksid yoki sulfidga cheklangan holda eriydi. To'yinishning oxirgi chegarasiga yetgandan so'ng, qattiq eritmalaridan metalning ajralib chiqishi va yangi fazaning kurtagi paydo bo'lishi amalga oshiriladi. Chamasi, kurtakning o'sish jarayoni sistemaning termodinamik potensialini pasayishi bilan

oqib o'tgan holda amalga oshiriladi.

Eski faza negizida yangi zarralar paydo bo'lishi, zarraoraliq, aloqa simmetriyasini buzadi va otandoshning mintaqali deformatsiyasiga olib keladi va kuchlanish holatini chiqaradi. Bo'lim sirti birligiga keltirilgan kuchlanish energiyasi fazaoraliq tarangligi - a bilan tasvirlanadi. Kuchlanish holatining paydo bo'lishida dastlabki sistemaning termodinamik potensialining eng past qiymati javob beradi:

$$G_0 - G = \Delta G = m\Delta G' + S\sigma$$

Shunday sistemaning Gibbs energiyasining o'zgarishi - ΔG ikkita qo'shuvchilardan tashkil topgan: $m\Delta G'$ - bir dona molekula hajmida o'zgarishlar ΔG^1 (t-yangi fazaning molekulalar soni) va taranglik quvvati $-S\sigma$).

Sulfid yoki oksid otandoshiga kiritilgan yangi fazaning V hajmi va S sirti zarrachalari molekulalar soni bilan bog'langan. Shunday bitta kurtak hajmi sharsimon zarrachalar uchun $Y=4/3Pch^3$ (bunda, ch - kurtak radiusi). Bu holda molekulalar sonini formula bo'yicha aniqlasa bo'ladi:

$$m = V/V_m$$

bunda: V_m - bir dona molekula bilan to'ldirilgan hajm.

$$Shunda = aV_m^{2/3} * m^{2/3}$$

termodinamik potensialining o'zgarishi esa:

$$\Delta G = m\Delta G' + aV_m^{2/3} * m^{2/3} \sigma$$

bunda: a - doimiy koeffitsient.

Ko'pincha yangi fazaning paydo bo'lishida sistemaning termodinamik potensialining o'zgarishini kimyoviy potensiallar o'zgarishlari orqali ifodalanadi. Masalan: ko'p turli kurtak paydo bo'lishi holati uchun:

$$\Delta G = (\mu_2 - \mu_{1,3,4,5})nl^3 + 6l^2 \sigma$$

bunda: 1- kubning qirra o'lchami:

μ_2 - metallni toza fazada yoki to'yingan eritmadagi kimyoviy potentsiali:

$\mu_{1,2,3,4}$ - metallni oksid yoki sulfid eritmalaridagi to'yinishi me'yorida kimyoviy potentsiallari

$$\mu_5 > \mu_4 > \mu_3 > \mu_1$$

n - hajm birligidagi yangi fazaning molekulalar soni.

Kimyoviy potensialni $\mu_1 = dG/dn$ qiymati moddaning bir fazadan ikkinchisiga o'tishiga bog'liq. Agar $\mu_1 > \mu_2$ bo'lsa, modda birinchi

fazadan ikkinchisiga muvozanat holatida o'tadi.

Sulfid va oksidlarning ajralish jarayonining uchinchi bosqichi-qattiq moddadan ajralib chiqqan gazli molekulalarining desorbsiyasi va diffuziyasidir. Agar qattiq moddaning sirtida paydo bo'ladigan O_2 va 3_2 molekulalarni ko'p vaqt davomida yo'qotilmasa, ajralish jarayoni to'xtatiladi.

Gaz turli kislorod va oltingugurt molekulalari kristallni ustida adsorbsion kuchlar bilan ushlanib turadilar. Paydo bo'lgan gaz turli molekulalarning Me va Meo (MeS) qattiq moddalar zarrachalari bilan bog'langan kuchlari, birinchi yaqinlikda, molekulalar o'lchami va kimyo sorbsion ilovasiga bog'liq. Kislorod molekulalarida atomoraliq, masofasi, oltingugurtning atom-oraliq, masofasiga nisbatan kamroqdir. Demak oltingugurtning molekulalarini qattiq moddadan yo'qotilishi, kislorodga nisbatan tezroq bo'lishi kerak.

4.2. Ajralish jarayonining kinetikasi.

Ajralish reaksiyasining umumiy tezligi quyidagi formula

$$V = K (R_o - R)$$

bo'yicha aniqlanadi.

bunda: R_o - gazning muvozanat bosimi.

R - oqimdagi gazning aniqlangan bosimi.

Gaz bosimining umumiy oshishi ajralish jarayonini yuqoriroq haroratlarga ko'taradi.

Termik parchalanish reaksiyaning tezlashtirilishi, reaksiya hududining kengayishi bilan shartlangan. Yangi fazaning paydo bo'lishidan so'ng reaksiya markazlari ancha qisqartiriladi. Chunki chegaradagi zarrachalar katta reaksiya qobiliyatlariga ega. Demak, bo'lim sirti qancha katta bo'lsa, shuncha ajralish tezligi baland bo'ladi. Parchalanish jarayonida bo'lim sirti reaksiya fronti kristallining ustinini ushlab turishidan so'ng ham o'sishi mumkin.

Moddaning ajralish jarayoni kinetik, diffuzion yoki o'tkazgich mintaqasida amalga oshirilishi mumkin. Eksperimental ma'lumotlarga ko'ra, jarayon tartibini baholash uchun har xil tenglamalardan foydalanadilar. Ko'pincha Kazeyev-Kalmagorov tenglamasi qo'llaniladi.

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \quad (11)$$

yoki

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = kt \quad (12)$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k\sqrt{t} \quad (13)$$

(12) va (13) tenglamalar (11) tenglamani ayrim hollarini ko'rsatadi. Qiymati $n < 1$ bo'lsa, jarayonni diffuzion mintaqasiga o'tishini ko'rsatadi.

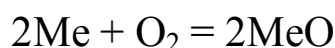
Shuning bilan metallik sistemalarda moddalarning ajralish kinetikasiga bir qator omillar ta'sir qiladi: harorat, gazli fazalarning tarkibi, moddalar tuzilishi va ularning fizik mohiyati.

5 - ma'ruza

METALLARNING OKSIDLANISHI VA SULFIDLANISHI KINETIKASI VA MEXANIZMI

5.1. Metallarning oksidlanish kinetikasi

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



Bu jarayon ajralish jarayoniga teskari, shuning uchun ajralish jarayonini tasvirlaydigan termodinamik ma'lumotlar oksidlanish jarayonlarini ko'rib shiqishda to'la qo'llanishi mumkin. Faqat termodinamik ishoralar teskari belgilar bilan olinadi. Agar birikmalar ajralishida issiqlik sistema bilan yutilib ketsa oksidlanish reaksiyasi esa, aksincha, ekzotermikdir. Metall oksidlanish jarayoni quyidagi bosqichlardan o'tadi:

- 1) Qattiq (suyuq) - gaz bo'lim sirtiga kislorodni diffuziyasi;
- 2) Bo'lim sirtiga kislorodni adsorbsiyasi;
- 3) Kuyindi qatlami orqali ta'sir qiluvshi moddalarning diffuziyasi;
- 4) Qattiq moddalarining tuzum va otandoshning o'zgarishlari bilan bog'liqli kristal kimyoviy aylanishlar.

Metallurgiyada oksidlanish va sulfidlanish jarayonlari bilan eritmalarni tozalash reaksiyalarida, oksidlangan nikel rudalarni eritishda, metallarni sulfidlash texnologiyasida, oltingugurt bilan tozalashda, temir olish va boshqalarda uchraydi.

Ko'pincha adabiyotlarda metallar oksidlanish jarayonining tezligini umumiy nusxa og'irligi, yoki vaqt birligida quyindi enligini o'sishi orqali aniqlanadi. Empirik yo'li bilan aniqlangan oksidlanishning hamma murakkab holatlari reaksiya tezligining bir nisha tenglamalari bilan ko'rsatilishi mumkin:

$$1) \text{ Tezlikning chiziqli bog'liqligi: } \Delta m = K_1 t \quad (14)$$

$$2) \text{ Parabolik bog'liqlik; } (\Delta m)^2 = K^2 \quad (15)$$

$$3) \text{ Logarifmik bogliqlik } \Delta m = K_4 \lg(at+b) \quad (16)$$

$$4) \text{ Kubli bog'liqlik } (\Delta m)^3 = K_3 t \quad (17)$$

$$\text{yoki teskari logarifmik bog'liqlik } \frac{1}{\Delta m} = A - K_4 \lg t \quad (18)$$

Metallarning oksidlanish (sulfidlanish) jarayonlari, ajralish jarayoniga o'xshab, kinetik o'tkazgich yoki diffuzion tartiblarda oqib o'tishlari mumkin. Qaysi tartiblarda jarayonning oqib o'tishini aniqlash uchun [14-18] kinetik tenglamalardan foydalanish kerak bo'ladi.

Oqim markazidan oksidlantiruvchining tashqi diffuziya ta'siri oqimi tezligini oshirish yo'li va uning turbulentligini ko'paytirish bilan yengil bartaraf qilsa bo'ladi.

Oksid qatlam strukturasi 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.

Metallda zich yoki g'ovak oksid qatlamining paydo bo'lish sharoitlarini ko'rib chiqamiz. Zich oksid qatlami shunday sharoitlarda paydo bo'ladi, qachonki, uning molyar hajmi metallni molyar hajmiga taxminan teng bo'lsa. Agarda shu davrda metall va oksidlarni kristallik tuzilishi yaqin bo'lsa, oksid qatlami metall sirtiga juda zich yopishgan bo'ladi va uni bevosita kislorod bilan aloqadan saqlaydi. Bu holatda massa o'tkazish asosan oksidni kristallik strukturasi orqali kuzatiladi.

Agar paydo bo'ladigan oksidning molyar hajmi reaksiyaga kirgan metallning molyar hajmidan kam 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 uni oksid hajmlarining nisbatliklarini keltiramiz.

Metall va uni oksid hajmlari quyidagi nisbatliklarda bo'lsa: $V_{Me_x} O_y < V_{Me}, V_{Me} O_y >> V_{Me}$, unda metall sirtida zich parda tashkil qilinmaydi. Diffuzion to'sqinliklarga uchramasdan kislorod metall sirtiga yengil yotadi. Bu hollarda ustki parda enligi oksidlanish tezligiga muhim ta'sir qilmaydi.

5.1-jadval

Metallar molyar hajmining oksidlar molar hajmiga nisbati

Me	Me _x O _y	$\frac{V_{Me}}{V_{Me_x} O_y}$
Cd	CdO	0,825
Al	Al ₂ O ₃	0,78
Ni	NiO	0,61
K	K ₂ O	2,23
Ca	CaO	1,56
Mo	MoO ₃	0,30
W	WO ₃	0,30

Shunday jarayonni nolli tartib reaksiyasi deb ko'rsatsa bo'ladi:

$$\frac{d\delta}{dt} = K \quad (19)$$

(6.7) ni integrallashdan so'ng

$$\delta = Kt + \text{const} \quad (20)$$

bu oksidlanishning shiziqli qonuniyligiga mos keladi. Shu sharoitlarda oksidlanish jarayoni ko'pincha kinetik tartibda amalga oshiriladi.

Oksidlanishning boshlang'ich davri jarayonning birinchi bosqichi bo'lib, kislorodni metall sirtida adsorbsiyasi bo'ladi. Metall sirtida kislorodning adsorbsiya tezligi past haroratlarda ham ancha baland bo'ladi va bir soniyada oqib o'tadi. Kislorodning bosimini ko'paytirish sistemadagi tezlikni bir oz kamaytiradi, lekin baribir 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, kerakli sharoitlarning mavjudligi (gazli fazaning $\text{Po}_2^1 \text{Po}_2$ oksid ajralishining tarangligidan) xemosorbirlangan kislorodni oksid strukturasiga o'tishiga olib keladi.

5.2. Metallarning oksidlanish mexanizmi

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

Past harorat va yuqori haroratli oksidlanish jarayonida birinchi bosqish bo'lib yupqa parda paydo bo'ladi va jarayonning umumiy kinetikasi yupqa pardalar paydo bo'lish bosqichidagi qonuniyliklarga bo'ysunadi.

Metallar oksidlanishi kinetikasining tajriba ma'lumotlariga ko'ra logarifmik, teskari logarifmik yoki kubli qonunlarga bo'ysunadi.

Emperik bog'liqlarning nazariy tushuntirishlari Kabrer va Mott ishlarida keltirilgan. Shu nazariyaga muvofiq yupqa oksid pardasi paydo bo'lishining birinchi bosqichi bo'lib metall sirtida katta tezlik bilan o'tadigan kislorodning xemosorbsiyasi bo'ladi. Past haroratlarda yupqa oksid pardasi orqali miqdorning gradienti natijasida ionlar diffuziyasi (fizika qonunlariga binoan) murakkablasgan. Shu vaqtda oksidning yupqa qatlami elektronlar o'tishi uchun yengillasadi. Bu jarayon termoelektron emissiyasining ta'siri yoki tunelli effekt natijasida oqib o'tadi. Metallning erkin elektronlari xemosorbirlangan kislorodga o'tadi va boshqacha aytganda uni ionlaydi. Metall sirtidan elektronlarning o'tishi metall dan oksid chegarasida metall kationlarning paydo bo'lishiga olib keladi. Demak, kislorod anionlari oksid-gaz bo'lim sirtida to'planadi, metall kationlari esa metall-oksid chegarasida paydo bo'ladi. Oksidlangan parda hajmida ikkilamchi elektr qatlami paydo bo'ladi va uning enligi 5×10^{-9} ni tashkil qiladi. Bu qatlamning hajmida 1B kuchli potensial paydo bo'ladi va maydonning kuchlanishi 10^7 B/sm ni tashkil qiladi. Shunday maydon kationlarning yo'naltirilgan siljishiga sharoit yaratadi. Demak, past haroratlardagi oksidlanishning mexanizmi asosan elektr kushlanish orqali oqib o'tadi va miqdor gradientining ahamiyati deyarli kam bo'ladi.

6 - ma'ruza

YUQORI HARORATLI OKSIDLANISH VA O'ZGARUVCHAN VALENTLI METALLARNING OKSIDLANISHI

6.1. Yuqori haroratli oksidlanish

Qalinligi δ_{kr} (10^{-8} - 10^{-7} m) dan katta bo'lgan qalin pardalar paydo bo'lishi metallar oksidlanishning qonuniyliklariga ta'sir qiladi. Metall oksidlanishida enli qatlam paydo bo'lish nazariyasini Bagner ishlab shiqqan.

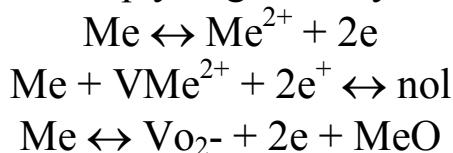
Jarayonning umumiy tezligi bu holda diffuziya jarayonlari tezligi bilan aniqlanadi. Metallar oksidlanishi bir qator bosqishlarda, minimum quyidagicha kechadi:

1) Fazalar bo'lim chegarasidagi kimyoviy reaksiyalar (nometall molekulalarni ajralishi, oksid-gaz bo'lim chegarasida paydo bo'lgan atomlar xemosorbsiyasi, xemosorbirlangan ionlarni oksid otashdoniga kiritilishi, metallning metall fazasidan oksid kristallik otasdoniga o'tishi, uni ionlash va boshqalar).

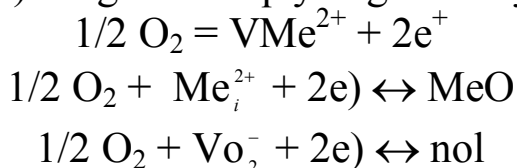
2) Kristallik kurtaklarining paydo bo'lish jarayonlari:

3) Kationlar, anionlar diffuziyasi yoki metall oksidi qatlamidan boshqacha yo'nalishda o'tadigan birgalik diffuziyasi:

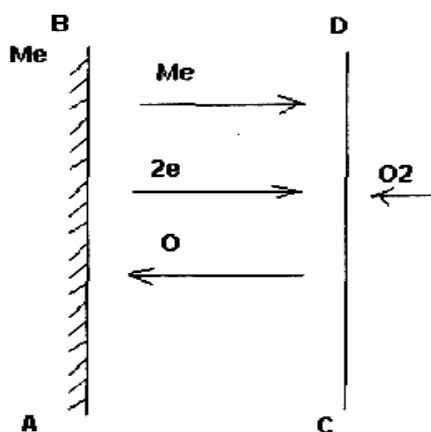
Oksidning yarim o'tkazgichligini hisobga olgan holda, oraliq chegaralarida quyidagi jarayonlar amalga oshishi mumkin (6.1-rasm). Metall-oksidi (AB) chegarasida quyidagi reaksiyalar bo'lib o'tadi:



Oksid-kislorod (CD) chegarasida quyidagi reaksiyalar kechadi:



Bu yerda: VMe^{2+} - ikki valentli metall kationining vakansiyasi; e^- - elektr zaryadli teshik; Vo_2^- - kislorod anionining vakansiyasi; e^- - elektron.



6.1-rasm. Metalning kislorod bilan oksidlanish jarayoni.

Oksid-kislorod chegarasida kislorodning xemosorbsiya jarayonida oksidning kristallik otandoshdagi elektronlar ishlatiladi. Oksid-kislorod fazaoraliq chegarasida elektronlar sarflanadi.

Bagner 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 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 shuni bildiradiki ion, elektron, teshik va nuqsonlar miqdori oksid qatlamining sirtqi va ichki tomonida doimiydir,

diffuziyalangan modda miqdorining o'zgarishi vaqt bo'yicha o'zgarmaydi.

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

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

bu yerda: $\Delta m / g$ - nusxa og'irligining maydon birligiga ko'payishi:
 K - o'zgarish doimiylik.

Masalan, 1000°C misni kislorod bilan oksidlanish doimiylikining qiymati

$$K = 2,2 \times 10^{-9} \text{ 1/sm.s ga teng.}$$

6.2. O'zgaruvchan valentli metallarning oksidlanishi

O'zgaruvchan valentli metall oksidlanayotgan jarayonda paydo bo'lgan 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. Faqat ularning eniligi farq qiladi.

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

$$(dm/dt)_{\text{Cu}_2\text{O}} = (q/\delta_{\text{Cu}_2\text{O}}) * 6,5 * 10^{-9}$$

CuO fazasida esa

$$(dm/dt)_{\text{Cu}_2\text{O}} = (q/\delta_{\text{CuO}}) * 2,5 * 10^{-12}$$

Statsionar holatda o'tkazilish tezligi ikkala oksidlangan fazalarda teng. Demak, berilgan haroratda qatlamlar enligining nisbatligi quyidagicha bo'lishi kerak:

$$(\delta_{\text{CuO}}/\delta_{\text{Cu}_2\text{O}}) = 2,5 * 10^{-12} / 6,5 * 10^{-9} = 4 * 10^{-4}$$

Shuning uchun, 1000°C da kislorod atmosferasida misning oksidlanishida kuyindi qatlami Cu_2O dan tuzilgan, umumiy qalinligining hammasi bo'lib 0,5% ni CuO tashkil qilgan.

Me_2O va MeO oksidlar qatlamining zishligi va ularni molekula og'irliklarini hisobga olgan holda, oksidlanish tezligini umumiy ko'rinishini chiqarish mumkin:

$$-(dm/dt)_{\text{Me}_2\text{O}} = (M_{\text{MeO}}/p_{\text{MeO}} \cdot \delta_{\text{MeO}}) - (dm/dt)_{\text{MeO}} = (M_{\text{MeO}} \cdot K_{\text{MeO}}/p_{\text{MeO}} \cdot \delta_{\text{MeO}})$$

bu yerda: M - molekulyar og'irligi;

ρ - zichligi;

K- tegishli oksidning paydo bo'lish tezligining o'zgarmas doimiyligi;

δ - tegishli oksidning enligi.

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

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

bu yerda: $z = (m_{\Sigma} - m_{Me_2O}) / M_{Me_2O} (m_{\Sigma} - \text{kislorodni gramm-atomda umumiy sarfi})$;

m_{Me_2O} - kislorodning Me_2O paydo bo'lishida sarflanishi.

Suyuq fazalarda oksidlanish holatlari ancha murakkab bo'lishi mumkin. u qonuniyatlar maxsus kurslarni o'tishda ko'rib shiqiladi.

7 - ma'ruza

METALLARNING OKSIDLANISH YO'LI BILAN TOZALASH ASOSLARI

Har xil metallarning kislorodga tortilish kuchini farqligi shu metallarning oksidlanish orqali tozalash uchun qo'llanishi mumkin. Bu jarayonda shunday sharoitlar yaratiladiki, qachon zararli metallar oksidlanib uni asosiy metallardan ajratib olinadi.

Bunda asosiy metall qisman oksidlanadi. Agar aralashma oksidi asosiy metallarda erimasa, u metall sirtiga suzib chiqadi va uni vannadan chiqariladi. Tozalash uchun kerakli sharoitlarni vannadan havo o'tkazish yo'li orqali yaratiladi. Vanna kislorod bilan kerakli miqdorda to'yinadi. Eritmadagi aralashma asosan vannadagi mavjud bo'lgan kislorod hisobiga oksidlanadi. Homaki metallar (Cu, Pb) 97-99% asosiy metallga ega, qolganlari-aralashmalar, qolganlari ko'pincha erigan holatda uchraydi.

Metallarning yuqori haroratda oksidlanish orqali tozalanishlari maxsus pechlarda amalga oshiriladi. Kislorodga ko'proq tortilish kuchiga ega bo'lgan aralashmaning (Me^I) asosiy metall (Me) dan oksidlanish orqali tozalanish jarayonini termodinamik sharoitlarini ko'rib chiqamiz.

Oksidlanish orqali tozalanish jarayoni mumkin bo'ladi, qachonki $Po_{2(MeO)} > Po_{2(MeO)}$ boshqa so'z bilan aytganda, asosiy metall oksidini

uchish qobiliyati aralashma oksidi uchish qobiliyatidan ko'proq bo'lsa.

Shuning uchun, asosiy metall oksidning ajralish tarangligini oshirishni yagona yo'li - bu metall eritmasida uning miqdorligini ko'paytirish kerak bo'ladi. Odatda bu havo yoki kislorod bilan metallni vannada to'yintirish natijasida amalga oshiriladi.

Suyuq vannani kislorod bilan to'yintirilishi faqat uni chegaraviy erish qobiliyati etilguncha amalga oshirish mumkin. Masalan, 1200°C 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:

$$P^{1}_{O_2} = K^1 (Me^1O)^2 / [Me^1]^2$$

Shu tenglamadan aniq ko'rinib turibdiki, $P^{1}_{O_2}$ ni qiymatini pasaytirish va aralashmani to'la ajratib olish uchun shlakdagi MeO ni faolligini maksimal pasaytirish kerak. Bunga shu yo'l bilan yetishish mumkin, agar Me^1O bilan boyitilgan shlakni peshdan uzluksiz shiqarib turilsa. Muvozanatga yetishish davrida asosiy metall va aralashma oksidlarining ajralish tarangliklari bir biriga teng bo'ladi. Shuning natijasini quyidagicha yozsak bo'ladi:

$$[Me^1] = K (Me^1O) / \sqrt{P_{O_2}}$$

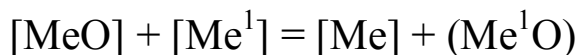
Shu tenglamaga ko'ra tozalangan metalda aralashmaning minimal miqdorligini olish uchun vannada kislorodni aktivligini maksimal ravishda oshirish kerak. Bu o'sha sharoitlarda amalga oshirilsa, xomaki metallda asosiy metall oksidi bilan to'yinadi va shlakda MeO ni qiymatini minimal miqdoriga amalga oshiriladi.

Vaqtning birinchi daqiqalarida, kinetik qiyinchiliklar natijasida va aralashmani kam miqdoriga bo'lgani uchun, vannada shunday sharoitlar paydo bo'ladiki, qachon birinchi navbatda asosiy metallni oksidlanishga olib keladi.

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

Aralashmaning vannadan maksimal (olinishi) chiqarilishi eritmani kislorod bilan to'yingan holatda bo'ladi. Aralashmalarning oksidlanishi bu sharoitlarda tez o'tadi. Metall vannasida cho'kmasdan qolgan aralashmalar oksidlarning mayda parchalarini ajratishda qiyinshiliklar

uchrashi mumkin. Shu parchalarni ajratib olish uchun metall va shlak vannalarini aralashtirish maqsadga muvofiq bo'lar edi. Masalan: aralashtirish havo, inertli gaz yoki uglevodorod bilan o'tkazilishi mumkin. Vanna eritmasidagi haqiqiy aralashmaning eng ko'p miqdorligi quyidagi reaksiya muvozanati bilan aniqlanadi:



Xomaki metaldan aralashmalar shu reaksiyaning muvozanat holatga kelganigacha chiqarilishi mumkin. Muvozanat holatni aniqlash uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$K = [\text{Me}] (\text{Me}^1\text{O}) / [\text{MeO}] [\text{Me}^1]$$

Haroratning jarayonga ta'siri bir xil emasdir. Bir tomondan, oksidlanish orqali tozalashning asosiy reaksiyasi ekzotermikdir. Le-Shatele qoidasiga binoan, haroratning ko'tarilishi muvozanatni chap tomonga siljishini ta'minlaydi, bu tozalash natijalariga salbiy ta'sir qiladi. Ikkinchi tomondan, haroratning ko'tarilishi bir qator holatlarda MeO ni metalda yuqori eruvchanligini ta'minlaydi, Me¹O esa - shlakda, bu aralashmalarning yakunlovchi miqdorini pasaytirishi kerak. Har bir aniq holatda bu savol alohida xulosani talab qiladi.

Xomaki metallar, ko'pincha kislorodga har xil tortilish kuchlariga ega bo'lgan bir necha aralashmalarni o'ziga oladi. Aralashmalarni xomaki metaldan ajralib chiqishining ketma-ketligi faqat ularni kislorodga tortish kuchi emas, ularning miqdoriga ham bog'liqdir. Masalan, agarda bitta aralashmani kislorodga tortilish kushi ko'proq bo'lib uni miqdorligi kam bo'lsa, boshqa aralashma (miqdori ko'proq bo'lgani) birinchi qatorda ajralib chiqishi mumkin. Bunday qonuniyat miqdorlikning tenglashgan xolatigacha bo'lishi mumkin. Undan keyin, baribir aralashmalarning chiqishi ularning kislorodga bo'lgan tortilish kuchiga asoslanadi.

Odatda aralashmalar birgalikda oksidlanadi, lekin har xil darajada. Bu termodinamik tavsifga bog'liqdir. Aralashmalarning birga oksidlanishiga vannaning joylaridagi kislorodning miqdori ham ta'sir qiladi. Asosiy metall va aralashma oksidlarining ajralish tarangligi tenglik sharoitidan aralashmalarning yakunlovchi miqdorini aniqlasa bo'ladi.

$$(p_{\text{O}_2}^{1/2}) = \frac{a_{\text{Me}^1\text{O}}}{K' a_{\text{Me}^1}} = \frac{a_{\text{Me}^1\text{O}}}{K'' a_{\text{Me}^1}} = \frac{a_{\text{Me}^1\text{O}}}{K'' a_{\text{Me}^1}} \quad (21)$$

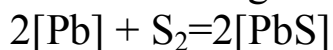
Jarayon murakkablashadi, agar MeO kamroq, Me¹O esa, aksincha,

metalda juda eruvchanlik bo'lsa va agar Me'O metalda eriydigan boshqa aralashmalar bilan turg'un birikmalarni tashkil qilsa.

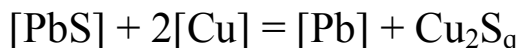
$$K=[Me](Me^1O)/[MeO][Me^1]$$

formula bo'yicha metaldagi aralashmalarning yakunlovchi miqdorini hisoblab chiqsa bo'ladi. A.N.Volskiy ma'lumotlariga ko'ra, misda qolgan temirning yakunlovchi miqdori 0,0011% ni tashkil qiladi, nikelniki esa -0,13%. Bir qator holatlarda metaldagi aralashmalarning yakunlovchi miqdorini pasaytirish uchun paydo bo'layotgan 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 oksidlanish orqali tozalash jarayonini misolida qo'rg'oshinni misdan ajratib olishni keltirsa bo'ladi. Jarayon asosida oltingugurtni qo'rg'oshinga va misga har xil tortilish kuchiga ega bo'lganligi olingan. Misning olovli tozalanish holatiga o'xshab, birinshi navbatda asosiy metallni sulfidlanishi amalga oshiriladi



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



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

Reaksiya muvozanati mis va qo'rg'oshin sulfidlarini ajralish tarangliklarining teng bo'lishi bilan aniqlanadi:

$$p_{S_2(PbS)} = p_{S_2(CuS)}$$

Reaksiya paytida $p_{S_2(PbS)}$ ni qiymati kamayadi, $p_{S_2(CuS)}$ niki esa o'zgarmaydi. Yuqorida ko'rsatilgan iboralar bo'yicha qo'rg'oshinda misning yakunlovchi miqdorini quyidagi formula bilan aniqlasa bo'ladi

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

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

8 - ma'ruza

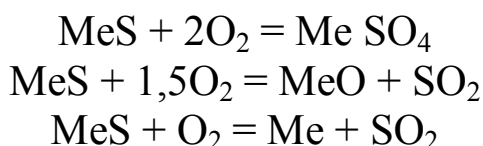
SULFIDLARNING OKSIDLANISHI VA SULFID-OKSID SISTEMASIDAGI MUVOZANATLAR

8.1. Qattiq sulfid oksidlanishining termodinamikasi

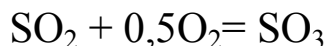
Metallurgiyada sulfidlar oksidlanish jarayonlari maxsus o'ringa ega. Rangli metall zahiralarning ko'pchiligi bu sulfidli rudalardir. Boyitish jarayonida rudalardan o'z tarkibida 5-40% oltingugurt bo'lgan konsentrat ajratib olinadi. Metallurgik qayta ishlashda rudadan hamma begona aralashmalar asta-sekin chiqarib tashlanadi, shu hisobda oltingugurt ham. Oltingugurtning chiqarib tashlash jarayoni qoidadagidek texnologik nuqtai nazarda eng oddiy operatsiya - baland haroratlarda sulfidlarni havodagi kislorod bilan oksidlantirish yo'li bilan amalga oshiriladi. Shunda oltingugurt-kislorod birikmalar (SO_2 , SO_3), S_2 elementlar shaklida yoki boshqa moddalar bilan birikmalar turida chiqarib tashlanadi.

Pirometallurgiya tajribasida oltingugurtni shixtadan yoki maxsus operatsiyalarda (oksidli kuydirish, aglomeratsiya, shiteynlarni konvertirlanishi) yoki boshqa asosiy jarayonlar oqib o'tishida ajratib olsa bo'ladi.

Gazli fazaning kislorodi bilan sulfidlarning oksidlanishi quyidagi sxemalarning biridan amalga oshiriladi:



Shunda quyidagi reaksiya ham bo'lishi mumkindir

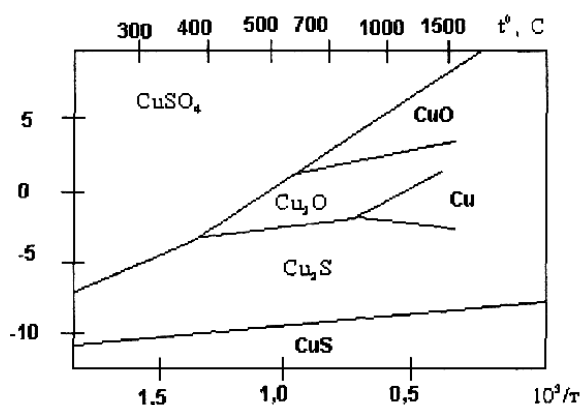
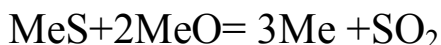


Sharoitlarga qarab, sulfid oksidlanishning yakunlovchi mahsulotlari sulfid, oksid yoki metall bo'lishi mumkin. Gazli faza SO_2 , SO_3 , va O_2 dan tuzilgan. Me-S-O sistemada 3 ta komponent bor, fazalar soni 3 ga teng, bu sharoitlarda erkinlik darajasining soni 2 ga teng bo'ladi. Demak, sistemaning muvozanat holati ikkita o'zgaruvchan ko'rsatgichlar bilan aniqlanadi. Bu erkin ko'rsatgichlar sifatida harorat va gazning bosimi olinadi (odatda p_{SO_2}). $p_{\text{SO}_2} / p_{\text{SO}_2}$ nisbatligi ham olinishi mumkin. Me-S-O sistemasida mumkin bo'lgan kimyoviy reaksiyalar diagrammada ko'rinishi mumkin. 8.1-rasmda Cu-S-O sistemasining holat diagrammasi keltirilgan. Huddi shunday diagrammalar Ni-S-O;

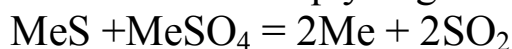
Pb-S-O; Zn-S-O va boshqa sistemalariga tuzilgan.

Me-S-O sistema diagrammalarini tahlil qilganda bir xil umumiy qoidalarni ko'rib chiqish mumkin. Masalan, p_{SO_3} / p_{SO_2} nisbatligini oshib borishi (p_{O_2} ni oshib borishi) sistemadagi kislorodli birikmalarning turg'unliklari oshadi. Hamma ko'rilayotgan metallarni sulfatlari past haroratlarda va yuqori p_{SO_3} / p_{SO_2} nisbatligida turg'unroqdir. Sulfidlarning mustahkamlik hududi asosan kislorodni parsial bosimiga bog'liqdir, chunki unga p_{SO_3} / p_{SO_2} nisbatni qiymati aniqlanadi. Har bir sistemaga aniq, bir haroratdan keyin metallarni mustahkamlik mintaqalari boshlanadi. Yuqori haroratda va p_{O_2} ni katta qiymatida Me-S-O sistemada turg'un birikma-oksiddir hosil bo'ladi. Me-S-O holat diagrammasi sistemadagi mumkin bo'lgan hamma kimyoviy reaksiyalarni aniqlab berish mumkin.

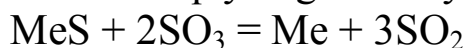
Me-S-O o'zi bilan ush komponentli sistemani hozir qiladi va uni mumkin bo'lgan kimyoviy reaksiyalarni uchburchak diagrammasida ko'rib chiqsa bo'ladi (8.1-rasm). Buning uchun uchburchak diagrammasida modda birikmalariga xos bo'lgan nuqtalarni bir-biri bilan bog'laymiz. Chiziqlar uchrashgan nuqta mumkin bo'lgan kimyoviy reaksiyalarni dastlabki komponent va mahsulotlarni ko'rsatadi. Moddalarning tarkibi va soni umumiy yelka qoidasi bo'yicha topilishi mumkin. Masalan n nuqtada quyidagi reaksiya oqib o'tishi mumkin:



8.1-rasm. Cu-S-O sistemasini termodinamik diagrammasi.
m nuqta aralashmalari tarkibi uchun quyidagi reaksiya kechadi:



aralashmaning l nuqtasi uchun quyidagi reaksiya kechadi:



Kesib o'tish nuqtalari (n, m, l) to'g'ri chiziqni kesimlarga bo'ladi.

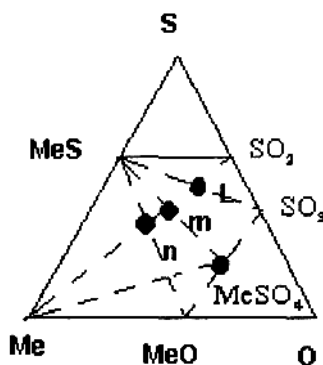
Bir-biri bilan bog'lanishda paydo bo'lgan birikmalar turg'unligining harorat chegaralari haqida ishonchli ma'lumotlarni birikmalarning standartli erkin quvvatini hisoblashni baza asosida olish mumkin. Shunday diagrammalar sulfid, oksid va sulfatlar uchun mavjud



Reaksiya (22) 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, ishqoriy va ishqoriy yer metallarning sulfatlari eng turg'un hisoblanadi, og'ir rangli metallar sulfatlari esa beqarordir.

Umuman, birikmalarning bu sinfi isitilishida oksid va sulfidlarga nisbatdan ancha yengil ajraladi. Og'ir rangli metallarning sulfatlari 400-800°C harorat oralig'ida oksidlanishi termodinamik potensialining kamayishi bilan tasvirlanadi. Harorat 400-700°C oralig'ida oksidlarga nisbatan sulfatlarning paydo bo'lishi ehtimolligi ko'proq. Harorat oshib borishi bilan reaksiyalarning muvozanati o'zgaras doimiyliklari kamayib boradi.



8.2-rasm. Me-S-O sistemaning termodinamik diagrammasi.

Metall sulfidlarni oksidlanish bo'yicha bir necha termodinamik ko'rsatkichlarini keltiramiz.

**Bir necha sulfidlarning oksidlanish termodinamik
ko'rsatkichlari**

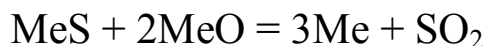
Reaksiya tartibi	Sulfid	673K $\Delta G^*_{4,18}$ kJ/mol	673K IgK	773 ΔG *4,18 kJ/mol	773K IgK	873 K $\Delta G^*_{4,18}$ kJ/mol	873K IgK
9.1.	CuS	- 121,3	38,4	- 113,9	32,1	- 107,6	
	FeS	- 142,1	46,2	-133,4	37,6	- 124,7	
	ZnS	-	-	123,4	34,9	- 115,8	
9.2.	Cu ₂ S	- 77,4	25,1	- 74,9	20,9	- 71,8	17,9
	FeS	- 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
	FeS	- 37,4	12,1	-36,7	10,3	-36,0	9,0
	ZnS	-	-	-27,5	7,8	-28,2	7,1

9 - ma'ruza

ERITMA HOLATDAGI SULFIDLARNI OKSIDLANISHI

Ko'p sulfatlar 1100°C va undan yuqori haroratlarda termodinamikli doimiy emas, shuning uchun eritmadagi sulfid va shteynlarning oksidlanishi metall va oksid xosil qilish bilan oqib o'tadi. Oksidlanish jarayonida metall hosil bo'lish ehtimolligini termodinamika yo'li bilan baholash mumkin.

Metall quyidagi reaksiya natijasida hosil bo'lishi mumkin



Shu reaksiya uchun

$$K_1 = p_{\text{SO}_2}$$

Bu reaksiya muvozanatini uchta reaksiya muvozzantlarini bir-biriga qo'shilgan holatda qabul qilsa bo'ladi bular: sulfid, oksid va oltingugurt angidridining ajralish reaksiyalaridir. Birinchi muvozanatni p_{s_2} ta'rifini tasvirlaydi, ikkinchisi esa - $p_{o_2} \cdot \text{SO}_2$ ajralish reaksiyasi $\text{SO}_2 = 1/2\text{S}_2 + \text{O}_2$.

$$K_2 = \frac{(p_{s_2})^{1/2} \cdot p_{o_2}}{p_{\text{SO}_2}}$$

Bundan

$$p_{SO_2} = \frac{p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}}{K_2}$$

Reaksiya ishtirokchilarining termodinamik ko'rsatkichlarini va SO₂ning ajralish reaksiya muvozanatining o'zgarmas doimiyligini bilgan holda, har qaysi haroratda MeS va MeO bir-biri bilan o'rin olish reaksiyasining amalga oshirilishining termodinamik ehtimolligini hisoblab chiqish mumkin. K₂ muvozanat o'zgarmas doimiylig qiyamatini tenglama orqali aniqlanadi:

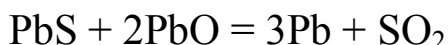
$$\lg K_2 = \frac{\lg p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}}{p_{SO_2}} = -\frac{18215}{T} + 1,39 \lg T - 0,61 \cdot 10^{-3} T + 0,68 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,2$$

Agar $p_{SO_2} > p_{SO_2}$ (sirtqi texnologik agregatdagi SO₂ni parsial bosimi) bo'lsa, bir-biri bilan aloqa bog'lashlari mumkin. Umuman, sulfid oksid bilan o'zaro aloqa bog'lanishi bilan har xil metallarni olish mumkin. Lekin, har bir metall uchun o'ziga xos harorat borki, bu haroratdan boshlab MeS va MeO orasidagi reaksiya ehtimolligi bo'ladi va metall olinadi. Bu turli reaksiyalar metallni kislorod va oltingugurtga tortilish kuchi qancha kam bo'lsa, shuncha oson o'tadi (Cu, Pb, Bi, Sb). Ajralish tarangligining katta qiymatlari past haroratlarda ham SO₂ ni yuqori bosimini ta'minlaydi. Masalan, hisobotlar va eksperimental ma'lumotlarga ko'ra

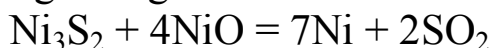


reaksiyasi 750°C da boshlanadi. 1100°C da $p_{SO_2} = 1,01 \cdot 10^6$ Pa, 1300°C da esa $1,7 \cdot 10^7$ Pa ga yetadi.

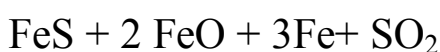
Reaksiya



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 faqat yuqori haroratlarda oqib o'tishi mumkin (~1600°C dan boshlab).



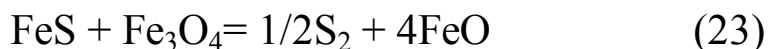
Reaksiya natijasida metallik temirni olish juda qiyin, chunki 1500°C da uning

$$p_{SO_2} = 0,1 \cdot 10^3 \text{ Pa dan kam bo'ladi.}$$

Oksid (sulfat) sulfidlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirish ehtimolligi

Me-S-O diagrammalar bo'yicha topilishi mumkin.

Metallurgiyada temir sulfidini magnetit bilan reaksiyaga kirishi juda katta ahamiyatga ega



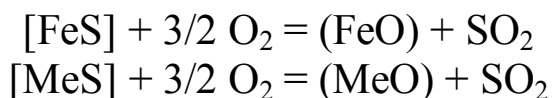
Metallurgik jarayonlarda kislorodning ortiqcha miqdorida paydo bo'layotgan vyustit magnetitga oksidlanadi. Uch valentli temir pirometallurgik jarayonlarda katta salbiy ahamiyatga ega. Uning borligi sirt tarangligi, fazalararo tortilishlarini kamaytiradi, shlaklarni zichligini oshiradi. Yuqori miqdorlikda magnetit shlakdan qattiq shaklda ajralib chiqadi va eritmani yopishqoqligini oshiradi. Bu xodisa esa metallarni isrofgarchilikka olib keladi va texnologik tartibni buzadi.

$$(23) \text{ reaksiya uchun: } K_1 = \frac{p_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{FeO}}^4}{a_{\text{FeS}} a_{\text{Fe}_2\text{S}_4}} \quad (25)$$

$$24 \text{ reaksiya uchun: } K_1 = \frac{(a_{\text{FeO}}^4) 10 p_{\text{SO}_2}^{1/2}}{(a_{\text{Fe}_2\text{O}_4})^3 a_{\text{FeS}}} \quad (26)$$

23 va 24 reaksiyalar 1100°C-1325°C oralig'ida kechadi. Reaksiyalarning to'liq o'tishiga faqat harorat emas balki shlakning tarkibi ham katta ahamiyatga ega. Masalan, har xil flyuslarni qo'shish vyustitni aktivligini kamaytirib magnetitni to'liq parchalanishiga olib kelishi mumkin.

Rangli metallurgiya sanoat shteynlari bir nechta sulfid eritmalaridan tashkil topgan. Masalan, mis shteyni, temir va mis sulfiddaridan, mis nikel shteyni esa mis nikel, temir va kobalt sulfidlaridan tuzilgan. Ana shunday murakkab sulfid eritmalarini oksidlanish termodinamikasini ko'rib chiqamiz. Shuni hisobga olish kerakki, har bir metall kislorod va oltingugurtga o'xshamas tortilish kuchiga ega. Temir va rangli metall sulfidlarini bir paytda oksidlanishlari quyidagi reaksiyalar orqali oqib o'tishi mumkin:

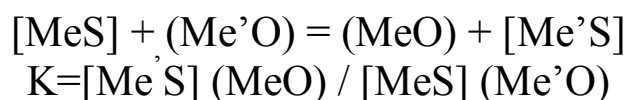


Komponentlarni aktivligini hisobga olgan holda, Abdeyevning ma'lumotlariga ko'ra bu reaksiyalarning bir paytda oqib o'tishligi sulfidlarning quyidagi miqdor nisbatligida bo'lishi mumkin:

Harorat °C	[Cu ₂ S]/[FeS]	[NiS]/[FeS]	[ZnS]/[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 konverterlashda ruh juda yengil oksidlanishi mumkin va temir oksidlari bilan shlak fazasini tashkil qiladi. Nikel sulfidi qiyinroq oksidlanadi. Temir sulfidi to'la oksidlanmasa mis sulfidi oksidlanmaydi.

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



Misni oltingugurtga, temirni esa kislorodga yuqori tortilish kuchlari misni shteynga, temirni shlakga 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. Agarda Gibbs energiyasini qiymati yuqori manfiy bo'lsa, unda reaksiya o'ng tomonga siljigan bo'ladi va hamma to'rtta reaksiya ishtirokchilari muvozanatda bo'ladi. Masalan: 1200°C da Cu₂O va FeS larning reaksiyasini muvozanat doimiyligi 10⁴ga teng.

Muvozanat doimiyligining katta qiymatligi reaksiyani keskin chapdan o'ngga surilganligini baholaydi va shlak eritmasida rangli metallning kam miqdorligini ko'rsatadi.

10 - ma'ruza

SULFID OKSIDLANISHINING KINETIKASI VA MEXANIZMI

10.1. Sulfidlar oksidlanishining kinetikasi

Sulfidlarni oksidlanishi reaksiya davomida katta hajmda issiqlik ajralib chiqadigan geterogen ekzotermik jarayondir. Issiqlik kimyoviy reaksiyaning bo'lim chegarasida ajralib shiqadi.

Har bir sulfidning o'ziga xos alanga olish harorati bor. Issiqlik ajraladigan reaksiya hududning harorati gazli oqim va atrof muhitning

haroratlaridan farq qiladi. Vaqt birligida ajraladigan issiqlikning soni kimyoviy reaksiyaning tezligi bilan aniqlanadi. Reaksion hududdan issiqlikning tarqalishi issiqlik o'tkazish sharoitlariga bog'liqdir. Issiqlik o'tkazishning tezligi sulfid sirtining harorati va gazli oqim markazidagi haroratlar orasidagi ayirmaga to'g'ri proporsionaldir.

$$g = a(t_1 - t_2)^{1,25} + v(t_1^4 - t_2^4)$$

t_1 - sulfid sirtini harorati;

t_2 - gaz oqim markazini harorati;

a va v doimiyliklar.

Ma'lum sharoitlarda, vaqt birligida ajralib chiqayotgan issiqlikning soni $-Q_1$, modda hajmiga tarqalayotgan issiqlik sonidan $-Q_2$ ko'proq bo'ladi. $Q_1 > Q_2$ tengsizlik sulfidning alanga olish sharoitlariga javob beradi. Shu haroratga yetishishi bilan berilgan oqim tezligida oksidlanish shunday tez ketadiki, ajralib chiqqan issiqlik modda massasining tez isitilishiga va reaksiyon moddaning hamma jinsi bo'yicha o'z-o'zidan tarqalishiga yetarli bo'ladi. Sulfidlarning alanga olish harorati bir qator omillarga bog'liqdir: sulfidlarning tuzilish xususiyatlari, tarkiblanish darajasi, dislokatsiya miqdorligi va sirtidagi boshqa zarracha o'lchami, issiqlik singdiruvchanligi, oksidlanayotgan modda va jarayon mahsulotlarining zichligi va boshqa fizik-kimyoviy xususiyatlari. Sulfidlarning mayda zarrachalari past haroratda alanga oladi. Sulfidning issiqlik o'tkazish va zichligi qancha yuqori bo'lsa, shuncha uning alanga olish harorati baland bo'ladi.

Bir necha sulfid minerallarning alanga olish haroratini keltiramiz (10.1-jadval).

10.1-jadval

Sulfid minerallarning alanga olish haroratlari

Zarracha o'lchamlari, 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

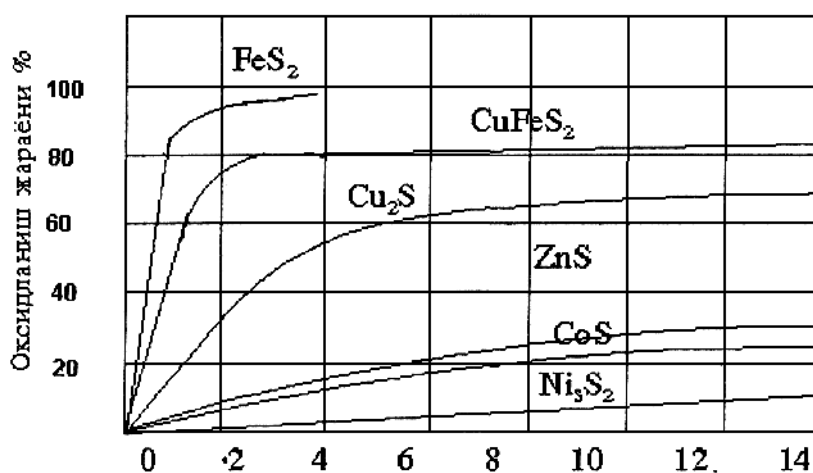
Havo namlanishi alanga olish haroratini bir oz pasaytirishiga olib keladi, havoda oltingugurtli gazni miqdorligini oshishi, aksincha, alanga olish haroratini ko'paytiradi.

Yuqori darajali sulfidlar ko'p nuqsonli tizimga ega (pirit) va past darajali sulfidlarga nisbatan (pirrotin) pastroq haroratlarda alanga oladi. Sulfid oksidlanishi quyidagi bosqichlardan oqib o'tadi:

- 1) Gaz oqimi markazidan kislorodni sulfid sirtiga diffuziyasi;
- 2) Sulfid sirtiga kislorodni xemosorbsiyasi;
- 3) Sulfid oksidlanishining bevosita kimyoviy reaksiyasi;
- 4) Sulfid yoki oksid hajmidan reaksiyon zonasiga kation yoki anionlarning diffuziyasi;
- 5) Geterogen chegaradan reaksiyani gaz maxsulotlarini desorbsiyasi.

Bu bosqichlarning har biri, o'z navbatida, alohida pog'onalaridan tuzilishi mumkin. Tashqi sharoitlarga qarab, sulfid va paydo bo'ladigan oksidlarni tuzilish strukturasi bog'liq bo'lgan holatda, jarayon diffuzion, kinetik yoki o'zgaruvchan tartibda o'tadi.

Bir necha sulfidlarni kuydirish kinetik ma'lumotlarini keltiramiz (10.2-rasm).



10.2-rasm. Sulfidlarni havo kislorodi bilan oksidlanish jarayonini kinetik chiziqlari

Jarayonni qanday tartibda o'tishi reaksiyani kinetik energiya qiymatidan aniqlash mumkin. Bir necha sulfidlarni kuydirish reaksiyasini aktivlik energiyasini keltiramiz (10.2-jadval).

Sanoatda qo'llanadigan harorat oraligidagi sulfidni kuydirishning
aktivlik energiyasi

Sulfidlar	Harorat, °C oraligi	E, kD j/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	12,6

Ushbu 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 reaksiyalari 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:

$$V = K e^{-E/RT} \cdot P_{O_2}$$

Haroratning o'zgarmas sharoitida jarayon tezligi P_{O_2} ga to'g'ri proporsionaldir:

$$V = K_1 \cdot P_{O_2}$$

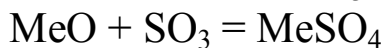
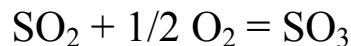
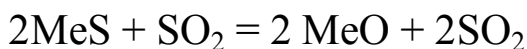
Xuffe fikri bo'yicha, kislorodni gaz oqimidagi miqdoriga bog'liq bo'lgan xemosorbsiyani o'zgaruvchan tezligi bilan tushuntirish mumkin.

10.2. Sulfidlarning oksidlanish mexanizmi

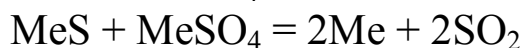
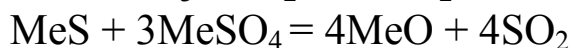
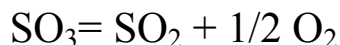
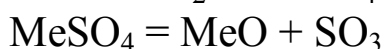
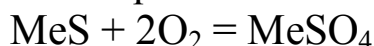
Adabiyotda sulfidlar oksidlanishning ikkita ehtimollik mexanizmi uchraydi-oksidli va sulfatli nazariyalar. Ikkala nazariya tarafdorlari kimyoviy reaksiyaning birinchi bosqichi bo'lib kislorodni sulfid sirtida xemosorbsiyasini qabul qilishadi.

Oksid nazariyasiga muvofiq, xemosorbsiya rivojlanishi jarayonida

sulfid sirtidagi kislorod tegishli metallarning oksidlanishiga olib keladi. Paydo bo'lgan oksid oltingugurt angidridi bilan reaksiyaga kirib sulfat paydo qilishi mumkin. Sxemada buni quyidagicha keltirish mumkin:



Sulfat nazariyasining tarafdorlari xemosorbsiya natijasida kislorod molekulalari atomlarga parchalanadi deb hisoblayli. Reaksiya natijasida sulfat, oksid yoki metall hosil bo'lishi mumkin. Sxemani quyidagi bosqichlardan o'tadi deb tasovvur qilish mumkin:



10.3. Eritmadagi sulfidlarni oksidlanishining alohida xususiyatlari

Suyuq sulfidlarning oksidlanishi bir qator alohida xususiyatlarga ega:

- 1) Oksid va sulfid eritmalarining bir-birida yuqori eruvchanligi;
- 2) Me-S-O sistemasini ikkita suyuqlikga qatlamlanishining keng mintaqasining mavjudligi;
- 3) Suyuq sulfidlar oksidlanishining bir qancha yuqori tezliklari;
- 4) Suyuq holatdagi moddalar diffuziyasi koeffisientlarining birmuncha baland qiymatlari;
- 5) Oksidlanish jarayonida paydo bo'ladigan gaz mahsulotlarini atrof muhitga o'tishini osonligi.

11- ma'ruza

TIKLANISH JARAYONLARI

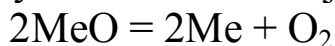
11.1. Oksidlarni gaz bilan tiklanish jarayonlarining termodinamikasi

Metallurgiyada tiklanish jarayonlari juda keng tarqalgan: temirni rudadan bevosita olish, qo'rg'oshin aglomeratini shaxtali pechda eritish, shlaklarni f'yuminglash, oksidlarni velts-pechda tiklash, o'tli jarayon mobaynida xomaki misni tozalash, metallotermiya usullari bilan noyob va radioaktiv metallarning olinishi va boshqalardir. Tiklanish ob'ektlari

oksid va ularning qattiq yoki suyuq eritmalari, galogenid va sulfidlar bo'ladi. Tiklovchilar sifatida sanoat ishlab chiqarishida quyidagilarni ishlatadilar: vodorod, uglerod oksidi, metan, qattiq uglerod, kalsiy karbidi, elektr toki va har xil boshqa aktivroq metallardir.

Tiklanish jarayonlariga elektronlarni yutib olish reaksiyalari kiradi.

Eng oson tiklanish reaksiyasi - bu oksidni ajralish jarayonidir:



Agarda sistemada $\text{Po}_2 < \text{Po}_2$ (tashqi) sharoit bo'lsa, metall shu reaksiya orqali olinishi mumkin. Ammo, bu reaksiyani amalga oshirish juda ham qiyin. Hozirgi zamonaviy texnikada dastgohlar yordamida kimyoviy tiklanish samarali o'lib borilmoqda.

Vodorod yoki CO yordamida oksidlarning tiklanish reaksiyasi umumiy turda quyidagicha yozilishi mumkin:



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

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P \quad \text{yoki} \quad P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P \quad (2)$$

$$K = P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{CO}_2) / P_{\text{H}_2}(\text{CO}) = f(T) \quad (3)$$

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

$$P_{\text{H}_2} = \frac{P}{100} \cdot (\% \text{H}_2); \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P}{100} \cdot (\% \text{H}_2\text{O}) \quad (4)$$

$$(\% \text{H}_2) + (\% \text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ tengligini yodda tutib}$$

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

Tiklanish jarayonining amalga oshirilish ehtimolligi reaksiyaning termodinamik potentsiali bilan aniqlanadi:

$$\Delta G = RT \{ \ln[100 - (\% \text{H}_2)] / (\% \text{H}_2) - \ln[100 - \% \text{H}_2] / (\% \text{H}_2) \} \quad (5)$$

bu yerda $(\%H_2)'$ - dastlabki gazning miqdori;

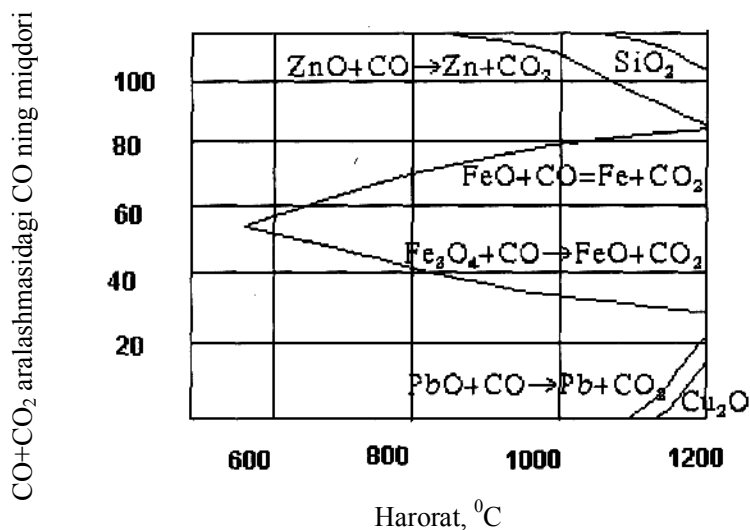
$\%H_2$ - muvozanatli gazning miqdori.

Agar $\Delta G < 0$ bo'lsa tiklanish jarayoni ro'y beradi, $\Delta G > 0$ - oksidlanish amalga oshiriladi, $\Delta G = 0$ bo'lsa sistema muvozanat holatida bo'ladi.

(11.1) tenglamadan ma'lumki, ΔG ni qiymati umumiy bosim P ga bog'liq emas. Shunday sistemani **monovariantli** deb atasak bo'ladi.

Shuning bilan, haroratni aniqlab bersak, biz belgilangan gaz fazasini P_{H_2} va P_{H_2O} (P_{CO} va P_{CO_2}) muvozanatli miqdorlik nisbatligini olamiz va aksincha, har bir muvozanatli sharoitlarda tiklovchi gazning nisbatligiga o'zgarmas xarorat javob beradi.

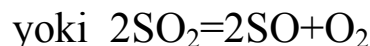
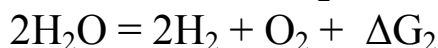
11.1-rasmda xaroratga bog'liq bo'lgan bir necha oksidlarning tiklanish reaksiyasini gaz fazasidagi muvozanat miqdorligi keltirilgan.



11.1-rasm. CO bilan oksidlarni tiklanish reaksiyasini muvozanatli gaz tarkiblari.

Diagrammaning pastki qismida kislorodga kam tortilish kuchiga ega bo'lgan metall oksidlari joylashgan (Cu, Pb), yuqori qismida-kislorodga baland tortilish kuchiga ega bo'lgan metall oksidlari joylashgan (Zn, Si). Birinchilarni tiklash uchun gazli fazada CO ni muvozanatlik miqdori bir necha foizdan oshmaydi, qachonki ikkinchini esa faqat CO dan tuzilgan gazli faza bilan tiklash mumkin bo'lganda.

Termodinamik nuqtai nazardan tiklanish jarayonini oksidning ajralish reaksiyasi va kislorod bilan gaz shaklidagi tiklovchi moddaning o'zaro bog'langan deb ko'rib chiqsa bo'ladi.



Reaksiyaning muvozanat xolati gazli fazaning o'zgarmas tarkibi bilan tasvirlanadi. Yuqorida keltirilgan uchta reaksiya uchun muvozanatning o'zgarmas doimiyliklari quyidagicha yozilishi mumkin:

$$K_{p1} = P^1_{\text{O}_2}; K_{p2} = (P^2_{\text{H}_2(\text{CO})} \cdot P^{11}_{\text{O}_2}) / P^2_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)}$$

$$K_{p3} = P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{CO}_2) / P_{\text{H}_2}(\text{CO})$$

Uchinchi tiklanish reaksiya muvozanatining o'zgarmas doimiyligi ikkilangan koeffisientlarsiz yozilgan. Hamma uchta reaksiya uchun muvozanat sharoiti bo'lib oksid va H₂O (yoki CO₂) ajralishida chiqayotgan kislorodni parsial bosimining tengligi bo'lishi kerak:

$$P_{\text{O}_2}^1 = P_{\text{O}_2}^{11}$$

$$\text{Unda: } P_{\text{O}_2}^1 = K_{p2} \cdot P^2_{\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)} / P^2_{\text{H}_2(\text{CO})}$$

Endi metall oksidini gaz bilan tiklanish reaksiyasini muvozanat o'zgarmas doimiyligini shunday tasvirlasa bo'ladi:

$$K_{p3} = P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{SO}_2) / P_{\text{H}_2}(\text{CO}) = \sqrt{P_{\text{O}_2}^1} / K_{p2} = \sqrt{K_{p1}} / K_{p2}$$

P_{O₂}¹ ni qiymati oksidning xususiyatlariga bog'liq va tegishli harorat bilan aniqlanadi. P_{O₂}¹ ni qiymati qancha kam bo'lsa, shuncha oksid turg'unroq bo'ladi, shuncha muvozanatning o'zgarmas doimiyligi kamroq bo'ladi va shuncha oksid qiyinroq tiklanadi.

Suv bug'i va CO₂ larni ajralish reaksiyalarining o'zgarmas doimiyliklari empirik formulalar bo'yicha hisoblanishlari mumkin:

$$1gK_{\text{H}_2\text{O}} = 1g(P_{\text{H}_2}^* P_{\text{O}_2}) / P_{\text{H}_2\text{O}}^2 = -26232/T + 6,08$$

$$1gK_{\text{CO}_2} = 1g(P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}) / P_{\text{CO}_2}^2 = -29072/T + 8,81$$

Shu tenglamalar asosida hisoblangan ajralish reaksiyalarining muvozanatli o'zgarmas doimiyliklari quyidagicha:

T.K.	500	800	1000	1500	2000
1gK _{N₂O}	- 37,74	-	- 20,19	- 11,52	- 7,056
1gK _{SO₂}	- 49,93	- 27,81	- 20,43	- 10,60	- 5,73

Keltirilgan ma'lumotlar H_2O va CO_2 yuqori haroratlargacha turg'un birikma bo'lishlarini ko'rsatib turibdi.

Metallurgiyada vodorod qiyin eriydigan metal oksidlarining (Mo, Fe) tiklanishlarida, Ni bilan CO larni toza holatda olish uchun ishlatiladi. Karbon oksidiga nisbatdan vodorod ancha qimmatroqdir. Shuning uchun vodorod faqat nodir va noyob metallar olishida qo'llanadi.

Bodorod yoki karbon oksididan foydalanish darajasi tiklanishda hech qachon 100% yetmaydi. Nazariya bo'yicha foydalanish darajasi -L tiklanishning reaksiya muvozanatining o'zgarma doimiyliigi bilan aniqlanadi:

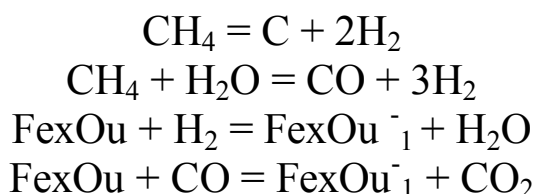
$$L = \%H_2 \cdot 100 / (\%H_2O + \%H_2) = K \cdot 100 / (1 + K)$$

12 - ma'ruza

TABIIY GAZ BILAN OKSIDLARNING TIKLANISHI. UCHADIGAN METALL OKSIDLARINING TIKLANISHI.

12.1. Tabiiy gaz bilan tiklanish reaksiyalari

Oksidlarning tiklanishida tabiiy gazdan keng foydalanish mumkin. Fe-O-S-N sistemada ko'p sonli reaksiyalar oqib o'tishi mumkin, lekin asosiylar bo'lib:



Metan past haroratlarda ham ($600-900^\circ C$), qattiq katalizator ishtirokida, termik yo'li bilan parchalanadi.

Yuqorida ko'rsatilgan to'rtta reaksiyalar bilan tasvirlangan Fe-O-S-N sistemasi murakkab yoki birlashgan muvozanatlarga kiradi. Shu holat uchun gazli fazada muvozanatli Rn_2 , Rn_2O , Rso va Rsn_4 aniqlash uchun to'rtta reaksiyalarning muvozanat doimiylik tenglamalari tuziladi:

$$\begin{aligned} K_1 &= P_{H_2} / P_{CH_4} & K_2 &= P_{CO} \cdot P_{H_2} / P_{CH_4} * P_{H_2O} \\ K_3 &= P_{H_2O} / P_{H_4} & K_4 &= P_{CO_2} / P_{CO} \end{aligned}$$

Tenglamalar sistemasini eshib quyidagini xosil qilamiz:

$$P_{CO} = K_2 \cdot K_3 / K_1; \quad P_{CO_2} = K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 / K_1;$$

$$P_{H_2O} = K_3 \cdot P_{H_2};$$

$$P_{CH_4} = P_{H_2} / K_1$$

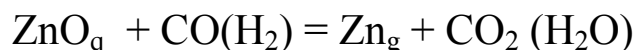
1050K dan yuqori haroratlarda CH_4 parchalanish darajasi 100% yaqinlashadi. Termodinamik tahlil shuni ko'rsatdiki, tabiiy gaz judayam samaradorli tiklovchi modda bo'lishi mumkin.

12.2. Uchadigan metall oksidlarining tiklanishi

Ko'p rangli metallar (Hg, Cd, Zn, Pb va boshqalar) oddiy pirometallurgiya haroratlarida ($800-1300^\circ C$) katta uchuvchanlik xususiyatiga ega. Shuning uchun bu guruhdagi metall oksidlari gazli tiklanish muvozanatini ko'rib shiqilganda, o'zgarmas doimiylik tenglamasiga bug'dagi metallning muvozanatli bosimi kiritilishi kerak.

Namuna sifatida CO va H_2 yordamida ZnO ni tiklanish reaksiyasini ko'rib shiqamiz. Ruh oksidi juda baland haroratlarda eriydi ($1975^\circ C$), metall esa past haroratda eriydi va $907^\circ C$ qaynab chiqadi. Ruh oksidining ajralishida gazli fazada faqat ruh bug'lari va kislorod ishtirok etadi:

$907^\circ C$ dan baland haroratda ZnO ni gazli tiklanish reaksiyasini shunday yozsa bo'ladi:



Shu reaksiyaning muvozanat o'zgarmas doimiyligi:

$$K_p = P_{Zn} \cdot P_{SO_2} / P_{SO}$$

yoki

$$K_p = P_{Zn} \cdot P_{H_2O} / P_{H_2}$$

Agarda o'zgarmas muvozanat doimiyligini haroratga bog'liqligi aniq bo'lsa, u holatda analitik vositalari bilan muvozanat gaz tarkibini aniqlasa bo'ladi. Svetkov ma'lumotlariga ko'ra, vodorodli tiklanishda erkin quvvatning qiymatini formulalar bo'yicha aniqlasa bo'ladi:

$$\Delta G = 60900 - 39,7 T$$

karbon oksidi bilan tiklanishda:

$$\Delta G = 52300 - 32,05 T$$

Shu tenglamalardan gazli tiklanish reaksiyalari uchun Kr ni haroratga bog'liqligini aniqlasa bo'ladi. Muvozanatli gaz fazasining tarkibini hisoblash uchun quyidagi nisbatni ishlatish kerak:

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

Bu bog'liqliklar tiklanish reaksiyalari uchun tenglamalarining stexiometrik nisbatligidan kelib chiqadi, hamda quyidagi bog'lovshilardan foydalanish kerak:

$$P_{\Sigma} = P_{Zn} + P_{CO} + P_{CO_2} \text{ yoki } P_{Zn} = P_{Zn} + P_{H_2O} + P_{H_2}$$

Shu tenglamalarni birgalikda eshib, quyidagini olamiz:

$$P_{Zn} = -Kp \pm \sqrt{P_{\Sigma}} * Kp + Kp^2$$

Shu tenglamadan foydalanib Yu.B.Svetkov $P_{\Sigma} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ sharoitiga gazlarning parsial muvozanat tarkibini hisoblab chiqdi. Shu ma'lumotlarga ko'ra, quyidagi qiymatlar aniqlandi,

T.K.	900	1100	1300
lgP_{Zn}	-1,6	0,0	1,8

Ruh oksidi faqat yuqori haroratlarda samarali tiklanadi. Sistemada umumiy bosimni kamayishi tiklanish jarayonini takomillashtiradi. Tiklanish jarayoniga tiklovchi gazning yuqori miqdorligi talab qilinadi. Masalan, 700°C da muvozanatli gaz tarkibida 96% CO bo'lishi kerak.

13 - ma'ruza

ERITMALI TIZIMLARDA OKSIDLARNING TIKLANISHI

Amaliy pirometallurgiya jarayonlarda alohida quyuqlantirilgan fazada oksidlar bilan ish olib borish kam ushraydi. Boshqa oksid eritmalarida (silikat, alyuminat va boshqalar) erigan oksidlarni tiklanishi ko'proq uchraydi. Paydo bo'ladigan metall ham boshqa metall oksidi yoki sulfid eritmasida hozir bo'ladi. Bu holda tiklanish reaksiyasi quyidagicha yozilishi kerak:



Bu reaksiyalar uchun muvozanat o'zgarmas doimiyligi quyidagiga teng bo'ladi:

$$K^1 = P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{Me}} / P_{\text{CO}} \cdot a_{\text{MeO}};$$

$$K^{11} = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{Me}} / P_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{MeO}}$$

Bu tenglamadan ma'lumki, gazli fazada CO_2/CO muvozanat nisbatligi:

$$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = K^1 \cdot a_{\text{MeO}}/a_{\text{Me}}$$

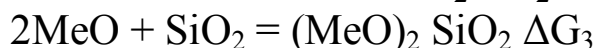
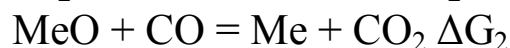
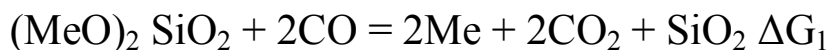
Bu nisbatlik, oksidni eritmadagi aktivligi oshib borishi va metallni aktivligi kamayishi bilan oshib boradi. Masalan, oksidni shlak eritmasida tiklanishi jarayonida miqdorlik kamayib borishi bilan gaz tiklovchi moddaning miqdorligi oshib borishi kerak. Bu sharoitlarda oksidni tiklanishi qiyinroq oqib o'tadi. Oksidni to'la tiklash har doim mumkin bo'la olmaydi. CO yoki vodorodni tiklanuvchi oksidni miqdorligi kamayib borishi bilan oshib borishi kerak. Bu holatda kerak bo'lmagan oksidlarni ham tiklanishi mumkin bo'lib qoladi. Shu sababli

oksidlarni aralashmasini tiklanayotganda toza metall olish mumkin emas.

Metall va oksidni eritmadagi aktivligi metallurgiyada nihoyatda katta ahamiyatga ega. Shuning uchun metallurglar oldinroq boyitilgan xomashyo bilan ishlashga harakat qilishadi. Oksidni eritmada aktivligini oshirish uchun maxsus qo'shmalar kiritiladi: masalan shlakga kalsiy oksidini.

Oddiy tiklovchi modda bilan harorat oralig'ida tiklanishi termodinamik nuqtai nazaridan mumkin bo'lmasa, metall har xil quyma shaklda olinadi. Masalan, shu jarayon bo'yicha alyuminiy quymalari olinadi.

Murakkab birikmalar turiga kirgan oksidlarni tiklanish jarayonini ko'rib shiqilganda, Gibbs energiyasini aniqlashda quyidagilarni esda tutish kerak. Masalan:



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

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

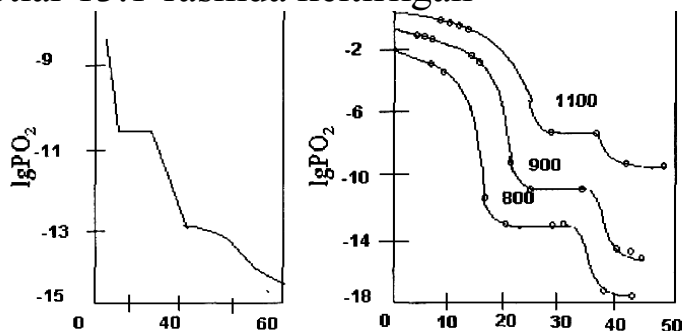
Shu tenglamalardan ma'lumki:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 - \Delta G_3$$

Demak, erkin oksidga nisbatdan, murakkab birikmadagi oksidning tiklanishi qiyinroq oqib o'tadi, unga ko'proq tiklovchi gazning miqdorligi kerak bo'ladi.

Metallurgiyada ferritlarni ($\text{MeO-Fe}_2\text{O}_3$) tiklanish termodinamikasi bo'yicha ma'lumotlar katta ahamiyatga ega.

Shu ma'lumotlar 13.1-rasmda keltirilgan



13.1- rasm. Nikel (a) va mis (v) ferritlarini tiklanish jarayonini kislorod parsial bosimiga bog'liqligi.

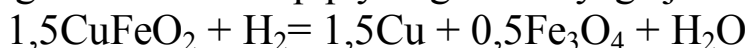
a) tiklanish darajasi,% b) tiklanish darajasi,%

Tiklanish darajasi 17% bo'lgunicha, reaksiyaning mahsuloti bo'lib 1 valentli misni ferriti bo'ladi. Gazli faza bilan muvozanatda o'zgaruvchi tarkibga ega bo'lgan shpindell bo'ladi, qaysiki temir va CuFeO_2 ga boyitiladi.

Bu bosqishda tiklanish reaksiyasi:



Ikkinchi gorizontall chiziq quyidagi reaksiyaga javob beradi:

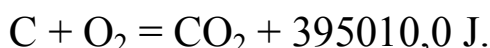


Gazli faza bilan muvozanatda uchta kondensatsiyalangan faza bo'ladi. Erkinlik darajasi 1ga teng, kislorodni muvozanat bosimi faqat haroratni funksiyasidir. Oxirgi chiziq bu magnetitni vyustitgacha tiklanish reaksiyasiga tegishlidir.

14 - ma'ruza

QATTIQ UGLEROD BILAN OKSIDLARNING TIKLANISHI

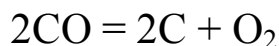
C-O_2 sistemada standart sharoitlarda quyidagi reaksiyalar o'tishi mumkin:



Bu reaksiyalarni oqib o'tish termodinamik ehtimolligini har xil haroratlarda diagrammadan ko'rish mumkin (14.1-rasm).

Haroratning oshishi bilan uglerodning ziyodlik va kislorodni yetishmovchilik sharoitlarida CO ni paydo bo'lish ehtimoligi CO_2 ga nisbatdan, ko'proqdir. CO_2 nihoyatda turg'un birikma bo'lgani sababli, CO samaradorli tiklovchi gazdir.

Yaxshi tiklovchi modda bo'lib qattiq uglerod ham qo'llanishi mumkin. Jarayon davrida paydo bo'layotgan CO ni turg'unligini quyidagi reaksiyani o'zgaras doimiyligini qiymati orqali aniqlasa bo'ladi.



$$\lg K_{\text{co}} = \lg P_{\text{O}_2} / P_{\text{CO}}^2 = -11620/T - 9,0$$

Har xil harorat uchun Buduar reaksiyasini (14.1) muvozanat o'zgaras doimiyligini quyidagi tenglama orqali aniqlasa bo'ladi:

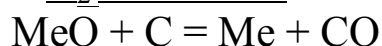
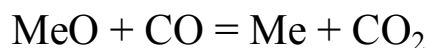
$$\lg K = \lg P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} = -40800/4,575 T + 4,864 \lg T - 0,34 \cdot 10^{-2} T + 0,627 \cdot 10^{-6} T^2 - -0,47 \cdot 10^{-10} T^3 - 2,926$$

Tenglama orqali hisoblangan muvozanat doimiyligi quyidagidir:

T,K	800	900	1000	1100	1200	1300
$\lg K = \lg \frac{R^2_{so}}{R_{so_2}}$	-2,05	-0,78	+0,22	+1,04	+1,73	+2,30

Haroratning oshishi Buduar reaksiya muvozanatini CO paydo bo'lish tomoniga siljaytiradi. Bunday xulosa Le-Shatele qoidasidan kelib shiqadi, shunki bu reaksiya endotermikdir. Past haroratlar aksincha CO ni uglerod va CO₂ ga parchalanishiga olib keladi.

Oksidlarni qattiq uglerod bilan tiklanish jarayonini ikki bosqichli deb ko'rilsa bo'ladi:



Tiklanish reaksiyasini shunday ko'rib chiqilishida biz ikkita reaksiyaning birlashgan muvozanati bilan ish olib boramiz: oksidni gazli tiklanishi va Buduar reaksiyalari bilan. Tiklanish jarayonining amalga oshirilishi shu holda mumkinki, kanon gazli fazaning CO ni parsial bosimi (Pco) berilgan oksidning muvozanatli CO parsial bosimidan (Pco) ko'proq, bo'ladi. Shu vaqtda qattiq uglerodning gazlashtirish reaksiyasi uchun gazli fazaning Pco si Buduar reaksiyasining muvozanati Pco ga qaraganda kam bo'lishi kerak.

Ko'rinib turibdiki, shu ikkita reaksiyalarning birgalikda o'tib borishi, har bir oksidga mos haroratda ro'yobga oshishi mumkin. Ko'rilyotgan sistema uchta moddadan (Me, C, O) va turtta fazalardan (Me, MeO, C, gaz) iborat. Bunday sistemaning erkinlik darajasining soni birga teng. Muvozanat holatda harorat CO ning miqdorini va bu sistemadagi umumiy bosimni aniqlaydi.

Qattiq uglerod ishtirokida oksidlarni tiklanish reaksiyasining boshlanish haroratini reaksiya muvozanatining o'zgarmas doimiyligiga tenglamalari bilan aniqlasa bo'ladi:

$$K_1 = P_{so_2} / P_{so} = f(T)$$

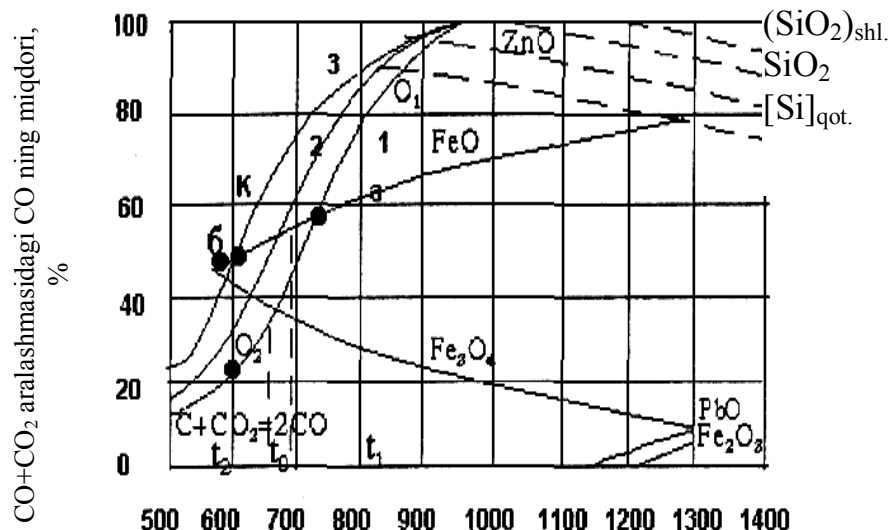
$$K_2 = P_{co}^2 / P_{co_2} = f(T)$$

$$P_{co} + P_{co_2} = P$$

Bu tenglamalarning birgalikda yechilishi 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 grafikli usulini ko'rib shiqamiz



14.2-rasm. Haroratga bog'liq, bo'lgan oksidni 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

Qattiq uglerod bilan oksidlarning tiklanish reaksiyasini muvozanati shu xolda kelishi mumkin, qachonki ikkita birinchi bosqichlari ham muvozanatlashgan bo'lsa. Me-S-SO-SO₂ sistemaning umumiy birlashgan muvozanati tiklanish va gazlashtirish reaksiyalarning muvozanatli grafiklarini kesishgan nuqtasi bilan aniqlanadi. Shuning bilan sistemaning muvozanatli holatiga faqat bitta harorat javob beradi. Masalan, FeO ni tiklanish muvozanati uchun bu t_0 harorat bo'ladi, gazli fazaning muvozanatli tarkibi esa "O" nuqta bilan aniqlanadi. Balandroq haroratda, masalan $t_1 = 800^\circ\text{C}$, Buduar reaksiyasi uchun muvozanatli gazli aralashmaning tarkibi ("O" nuqta), FeO tiklanish reaksiyasiga nisbatan balandroq bo'ladi. Shuning uchun $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ tiklanish jarayoni oqib o'tadi. Gazli aralashmaning muvozanatli tarkibi "a" nuqtaga intiladi. Berilgan sistemada ikkita birlashgan reaksiyalar shungacha oqib o'tadiki, qachonki yoki oksid yoki qattiq uglerod oxirigacha sarf bo'lguncha, aniqrog'i, bu reaksiya bitta fazaning tomom bo'lguncha oqib o'tadi.

Uglerodni ortiqcha miqdorligida oksid to'liq tiklanadi, gazli

fazaning yakunlovchi tarkibi esa "O" nuqtasiga intiladi va shunga mos keladi. Uglerodni kamligida esa oksid to'liq tiklanmasdan qoladi, gazli fazaning yakunlovchi tarkibi "a" nuqtaga javob beradi.

FeO ni tiklanishi $t_2 = 600^\circ\text{C}$ haroratda amalga oshmaydi, chunki Buduar reaksiyasi bo'yicha CO ni muvozanatli miqdori past ("O" nuqta). Tiklanish reaksiyasi oqib o'tishi uchun gazning tarkibi ("v" nuqta) bo'lishi lozim. Agar sistemada bir necha oksidlar va uglerod mavjud bo'lsa, o'zaro eritmani tashkil qilmagan holatda, birinchi navbatda yengil tiklanadigan oksid reaksiyaga kiradi. Shunda reaksiya oxirigacha bitta fazaning sarf bo'lishigacha oqib o'tadi. (Masalan Cu_2O yoki C).

Qattiq uglerod ishtirokida oksidlarning tiklanish reaksiyasi gazli fazaning hajmi o'zgarishi bilan oqib o'tadi. Shuning uchun sistemani sirtqi bosimini o'zgarishi reaksiyaga ta'sir qiladi. Le-Shatale qoidasiga binoan, bosimning pasayishi bilan qattiq uglerodni gazlashtirish reaksiyasini ahamiyatini oshishiga olib keladi. Aksincha, bosimni o'sishi birlashgan reaksiyalarning muvozanatini ancha yuqori haroratlarda tomoniga suradi.

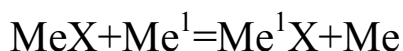
15 - ma'ruza

METALLOTERMIYA. PLAZMALI TIKLANISH.

Metallarni birikmalaridan boshqa elementga asosiy metallga nisbatan kattaroq tortilish kuchiga ega bo'lgan, metall bilan tiklanish jarayonini metallotermiya deyiladi.

Metallotermiya asosan shu hollarda qo'llanadi, qachonki odatdagi tiklovchi moddalardan foydalanish sistemaning termodinamik xususiyatlarining ta'sirida samaradorli bo'lmaydi (masalan $\Delta G_{\text{MeO}} < \Delta G_{\text{SO}_2}$ yoki $\Delta G_{\text{MeO}} < \Delta G_{\text{N}_2\text{O}}$). Vaqti-vaqti bilan o'z tarkibida uglerod bo'lgan tiklovchi moddani qo'llash tiklanayotgan metall bilan keraksiz karbidlarni tashkil qilishlari mumkin bo'lib qoladi. Shuning uchun tiklovchi modda hisobidan boshqa metallni qo'llash maqsadga muvofiq bo'ladi, chunki metallning ugleroddan tozalanishi yechilmas masala bo'lib hisoblanadi.

Metallotermiyaning umumiy sxemasi:



Jarayonning amalga oshirilishining sharoiti - reaksiyaning

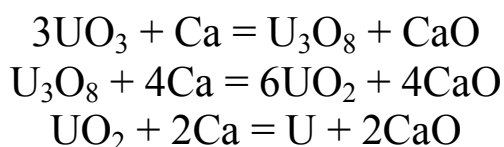
termodinamik potensialining salbiy qiymati ($\Delta G < 0$, $\Delta G_{\text{me}^1\text{x}} < \Delta G_{\text{mex}}$). ΔG_{ni} haroratga bog'liq bo'lgan qiymatlari Gibbs energiyasi diagrammalarida keltirilgan. Masalan Al, Si, Ca, Mg boshqa metallarga nisbatan kislorod, xlor, ftorlarga kattaroq tortilish kuchiga egadir. Shuning uchun ular tiklovchi modda hisobidan qo'llanishlari mumkin.

Metallotermiya tiklanayotgan metall va metall-tiklovchi bilan bir-birida minimal erishini talab qiladi. Shunda jarayon samaradorli bo'ladi va keyingi metallni tozalashda ortiqcha sarf harajatlari bo'lmaydi.

Keyingi texnologik talab-metallurgik reaksiyaning yuqori darajada issiqlik ajralib chiqishidir. Boshqa xolatda yetmaydigan issiqlikni sirtidan keltirishga to'g'ri keladi.

Metallotermiyani uran, tantal, niobiy va boshqa nodir metallarni olishda qo'llaniladi. Uran kislorod bilan uchta oksid birikmasini tashkil etadi: UO_3 , U_3O_8 , UO_2 .

Birinchi ikkita oksidning tiklanishi vodorod yordamida amalga oshishi mumkin. Uranning dioksidi murakkab birikma bo'lib hisoblanadi. ($\Delta G^\circ \text{UO}_2 = -1067,08 \text{ kDj/mol}$). Uranga nisbatan kislorodga ko'proq tortilish kuchiga juda kam metallar ega, shular qatorida kalsiy ham bor. Shuning uchun uran dioksidini tiklashda kalsiy qo'llanishi mumkin. Jarayon davrida oqib o'tadigan reaksiyalar:



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

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

Uran oksidi va kalsiylardan tuzilgan shixtani germetik tigelga yuklaydilar. Metallarni oksidlanishini oldini olish niyatida tigelga argon yoki geliy beradilar. Tigel 700°C haroratgacha elektr pechida isitiladi. Metallotermik reaksiyasining oqib o'tishi haroratning 1300°C ko'tarilishiga olib keladi. Shu haroratda uran eriydi va jarayon paytida kalsiy oksidining pardasi bilan sirtidan yopilgan metallning alohida tomchilari paydo bo'ladi. Vaqti-vaqti bilan, shu pardani olib tashlash uchun shixtaga CaSi_2 qo'shiladi. Bu kalsiy xloridi CaO ni pardasini eritadi va tomchilarni kattalashishiga yordam beradi.

Jarayonning yakunida, uranni kalsiy birikmalaridan ajratib tashlash

uchun moddalarni mineral kislotasi bilan qayta ishlanadi.

Metallotermiyaning noyob metallar ishlab chiqarishda ham ishlatadilar.

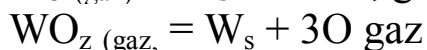
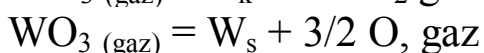
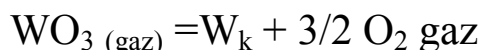
15.1. Plazmali tiklanish

Plazma deb – moddani to'liq yoki qisman elektron va ionlarga parchalanadigan holatiga aytiladi. Zamonaviy texnika rivojlanishi natijasida past haroratli plazmani olish mumkin bo'ladi (3000-50000 K). Bunday yuqori haroratga plazmatronda energiyani kichik hajmda to'plash orqali yetiladi.

Plazmatron umumiy holatda o'zi bilan yoy kamerasini tasavvur qiladi, qaysidan katta tezlik bilan gaz oqimi o'tadi. Shunday yuqori haroratlarda plazmatrondan bergan modda nihoyatda kichik vaqt davomida to'liq ionlashadi.

Pirometallurgik jarayonda plazmadan foydalanish misolida volfram uch oksidini tiklanish jarayonini ko'rib shiqamiz. Metallik volframni zamonaviy olish texnologiyasi bosqichlardan iboratdir: rudani boyitish, boyitmani kislotaga bilan parchalash, texnikaviy volfram kislotasini olish, volfram oksidini tozalash va nihoyat volfram ush oksidini vodorod bilan tiklash.

Plazma metallurgiyasi yordamida volfram angidrididan bevosita kukunli yoki kompakt metall olish mumkin. 2000-10000 K da quyidagi reaksiyalar oqib o'tadi:



6000 K dan yuqori haroratda volfram angidridi to'liq metall va kislorodga parchalanadi. Bu holatda metallik volfram olingan mahsulotni tezda sovitish orqali olish mumkin. Bu sharoitlarda yangi olingan metall qayta oksidlanishiga yo'l qo'yilmaydi.

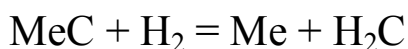
Plazmali haroratlarda oksidlarni tiklanish termodinamikasi oddiy sharoitlarda tiklanayotgan jarayonlar termodinamikasidan ajralib turadi. Yuqori haroratlarda reaksiya natijasida paydo bo'layotgan oksidlar o'zlari murakkab birikma qatoriga kirishmaydi. Masalan 4000 K da CO₂ yoki H₂O to'liq, birikmalarga parchalanadi. Bolfram angidridini parchalanishi esa taxminan 6000 K oqib o'tadi. Shuning uchun uglerod

oksidi va vodorod tiklovchi modda hisobida qo'llanishi mumkin emas. CO ni mustahkam mintaqasi 7500 K gacha, shu sababli shu haroratgacha uglerod yoki metan tiklovchi modda hisobida qo'llanishi mumkin.

Zamonaviy plazmatronlarda moddalarni yuqori harorat mintaqasida bo'lishi 10^{-2} - 10^{-4} sek. tashkil qiladi. Plazmali tiklanish esa hammasi bo'lib $5 \cdot 10^{-5}$ sek.da yakunlanadi. Plazmali koinot va oftob nurlari orqali metallarni olish - bu metallurgiya ning kelajagidir.

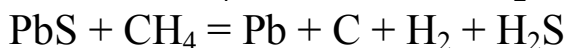
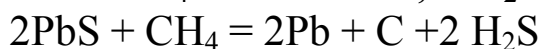
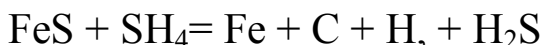
15.2. Metallarni sulfidlardan tiklanishi

Rangli metallarni ko'pchiligini rudalari sulfid holatda uchraydi. Termodinamik hisobotlar shuni ko'rsatadiki, agarda tiklovchi modda vodorod, metan yoki kalsiy karbidi bo'lsa, pirometallurgik haroratlarda metallarni sulfiddan bevosita tiklasa bo'ladi. Masalan, temir va mis sulfidlari vodorod bilan 1050-1100°C da 3 soat davomida to'liq tiklanadi. Haroratning oshishi jarayonni tezlashtirishga olib keladi. Jarayonning asosiy reaksiyasi:



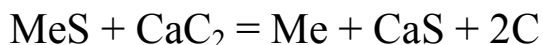
Agarda jarayon davrida ajralib shiqayotgan H_2C ni kalsiy oksidi bilan bog'lansa, reaksiya pastroq haroratlarda (600°C) da oqib o'tishi mumkin.

Temir, qo'rgoshin va ruh sulfidlarini metan yordamida tiklanish reaksiyalari quyidagichadir:



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

Metall sulfidlarni kalsiy karbidi bilan tiklash quyidagi reaksiya orqali o'tadi:



qo'rg'oshin va ruh sulfidlari juda ham onson tiklanadi, temir va mis sulfidlari esa qiyinroq. Ruh va qo'rg'oshin sulfidlari 1200°C da 60 minutda to'liq tiklanadi. Agarda tiklovchi modda hisobida CO, C yoki CH_4 qo'llansa, 1200-1300°C da sulfidlar eritmadan ham katta tezlik

bilan tiklanadi. Bunday jarayonlar boyitilgan shiteynlarni olishda va shlaklarni qayta ishlashda qo'llanishlari mumkin.

16 – ma'ruza

OKSIDLARNI TIKLANISH JARAYONINI MEXANIZMI VA KINETIKASI

Qattiq, oksidlarning tiklanish jarayonining tezligi bir necha omillarga bog'liq. Jarayon kinetikasiga sirtqi omillar qanday ta'sir qilsa (harorat, bosim, tiklovchi moddaning xususiyatlari, aerodinamik sharoitlar), shunday oksidning fizik-kimyoviy xossalari, tuzilishining nuqsonligi, mineralogik tarkib, fizika-kimyoviy tavsifi, satxining holati va boshqalar ta'sir qiladi. Gaz bilan oksidlarni tiklanishi murakkab, ko'p bosqishli jarayonlar soniga kiradi.

Bu jarayonlarda ketma-ket birlashgan zanjirlar o'ziga xos kinetik qonuniyliklar bilan har xil fizik-kimyoviy tabiatga ega.

Jarayonning boshqaruvshi bosqishini bilish uchun uni matematik modelini tuzib tahlil qilish kerak.

Gaz bilan oksidli tiklanish jarayonini kinetik qonuniyliklarini eng to'la matematik tasvirini S.T. Rostovsev ishlab chiqqan. Bu nazariyaga asosan, oksidni tiklanishi uchta birin-ketin o'tadigan bosqichlardan tuzilgan:

- 1) kimyoviy reaksiya natijasida oqib o'tadigan kristallokimyoviy o'zgarishlar;
- 2) moddaning ichki diffuziyasi;
- 3) gaz almashuv tashqaridagi diffuziyasi.

Bitta reaksiya zona uchun Rostovsev quyidagi tenglamani taqdim etadi.

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

bunda t - tiklanish davri, sek;

q - 1 sm³ rudani to'la tiklashga sarflanadigan tiklovchining soni, mol/sm³.

ΔN - muvozanatga nisbatdan tiklovshining ortiqsha miqdorligi;

K - kristallokimyoviy aylanishlarning tezlik muvozanati;

W - tiklanish darajasi.

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki tiklanishning tezligi namunani o'lchamlariga va diffuzion almashuvlariga bog'liq emasdir.

Yuqorida aytilganidek, Rostovsevni modeliga 3 ta birin-ketin

o'tadigan pog'onalar asos qilib olingan. Har bir pog'ona o'zini hisobida bir necha bosqichlardan o'tadi. Shu pog'ona va bosqichlarni o'rganish jarayonning mexanizmni yoritib beradi.

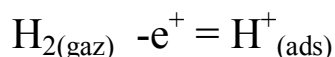
Metall oksidlarini gaz bilan tiklanish jarayonini mexanizmiga e'tibor qilamiz. Zamonaviy nazariyalar G.I. Chufarovni adsorbsion-katalitik mexanizmiga asoslangan. Bu nazariyaga asoslanganda, tiklanish jarayoni bir necha bosqichlardan o'tadi:

1. Tiklovchi gazning reaksiya sirtga adsorbsiyasi;
2. Adsorbsiyalangan tiklovchi moddaga oksidni kislorodi oqib o'tadigan kimyoviy reaksiya. Shu reaksiya davrida oksidga mos kristallo-kimyoviy tuzilish metallga xos bo'lgan tuzilishga aylanib o'tadi.

3. Gaz shaklidagi reaksiya mahsulotini desorbsiyasi.

Muvozanatni har bir bosqichini ajrab turgan xususiyatini ko'rib chiqamiz. Vodorod 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 elektronlarning soni ko'payib, manfiy zaryad paydo bo'ladi.

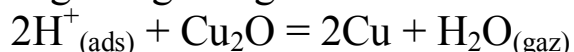
Namuna hisobida mis yarim oksidini vodorod bilan tiklanish jarayonini ko'rib chiqamiz. Xemosorbsion akt elektronni vodoroddan oksidga o'tishiga olib keladi:



Xemosorbirlangan vodorodni musbat zaryadi Cu_2O-H^+ chegarasidan mis ionlarini kristallning hajmiga siljitadi. Ushbu siljishda mis ionlarini vakansiyasi to'ladi, ajralib chiqayotgan kislorod anioni esa adsorbirlangan vodorod bilan birlashadi:



Mis ion vakansiyasi kamayib borgandan so'ng, mis ionlarining kimyoviy potentsiali metall kurtaklarini paydo qilishga yetarli bo'lib qoladi. Bu tiklanishni ikkinchi bosqichi oksidni tarkibi gomogen mintaqasini metallik chegarasiga kelganda bo'ladi:

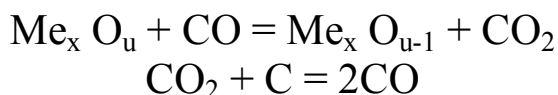


Reaksiyaning bunday yozilishi vakansiyalarni to'lishi va sirtidagi hamma teshiklarni yo'q bo'lishini xisobga oladi. Mis ionlarini diffuziyasini tezligi elektron almashuviga nisbatdan kamroq bo'lgani sababli, mis kristallari $Cu_2O - H_2$ chegarasidan kristall hajmiga dendrit shakliga o'sib boradi.

Qattiq uglerod bilan oksidlarni tiklanish mexanizmi bir necha

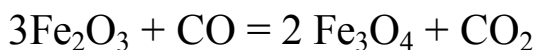
sxemalardan iboratdir.

Sxema 1. Uglerod bilan oksidni tiklanishi ikki bosqichdan iboratdir:



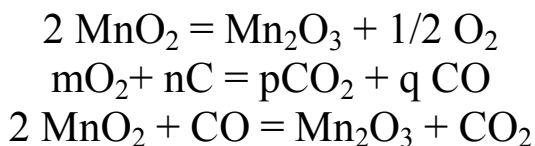
Bunday sxemani oqib o'tishiga reaksiyaga kiruvchi moddalarning tezligi ularning kontaktligiga bog'liq emasligidir. Dastlabki xomashyoni umuman ajratib qo'yishsa ham, jarayonning tezligi bari-bir yuqoridir. Jarayonning boshqaruvchi pog'onasi bo'lib oksidni tiklanishi emas, uglerodni gazlashtirishdir. Bunday sxema qattiq va murakkab oksidlarni yuqori haroratda tiklanishida uchrab turadi (Fe_3O_4 , FeO , Cu_2O , NiO va boshqalar).

Sxema 2. Gematitni (Fe_2O_3) qattiq uglerod bilan tiklanishi shunday past haroratlarda boshlanadiki, qaysilarda uglerodning gazlashtirish reaksiyasi umuman oqib o'tmaydi. Buni quyidagi reaksiyani musbat issiqlik effekti bilan tuchuntirish mumkin:



Reaksiya jarayonida ajralib chiqayotgan issiqlik uglerodni gazlashtirish uchun sarflanadi. Fe_2O_3 - gaz fazalararo chegarasida qo'shimcha energiya xosil bo'ladi va CO_2 molekulalarini aktiv holatga o'tkazadi. Oksid bilan CO_2 ni kontakt chegarasida grafitga qisman energiyani oqib o'tishiga olib kelishi mumkin. Bunday sharoit tiklanish reaksiyasini oqib o'tishiga imkon yaratadi. Bu sxema ekzotermik reaksiyalar uchun xarakterlidir.

Sxema 3. Mustahkam bo'lmagan oksidlarning tiklanish mexanizmi. Metallurgiyada uchrab turadigan oksidlar: PbO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , CuO murakkab birikmalar guruhiga kirmaydi. Bu oksidlar past haroratlarda tiklanadi ($320-370^\circ\text{C}$). Bunday haroratlarda uglerodni gazlashtirish reaksiyasi umuman oqib o'tmaydi. Bunday oksidlarning tiklanish mexanizmi quyidagisha keltirilishi mumkin:



Tiklanish jarayoni o'ziga noiloj oksidni ajralish bosqichini kiritadi. Uglerodni borligida ajralib chiqayotgan kislorod bog'lanadi va ajralish jarayoniga yordam beradi. Paydo bo'layotgan CO tiklanish reaksiyasiga oqib o'tishiga madadkor bo'ladi.

Sxema 4. Uchadigan oksidlarni tiklanish mexanizmi ularni gaz holatiga o'tib qattiq uglerod bilan reaksiyaga kirishi bilan ajralib turadi.

Bu sxemada tiklovchi modda oksidga emas, aksincha, oksidni tiklovchiga diffuziyasi bilan oqib o'tadi.

Sxemalarning ko'pligi jarayonni murakkabligini ko'rsatib turadi. Har xil sharoitlarda oksidni uglerod bilan tiklanishi bitta yoki bir paytda o'tadigan bir necha sxemalar bilan oqib o'tishi mumkin. Har bir sxemaning ustivorligini aniqlash uchun reaksiyaning fizika-kimyoviy xususiyatlarini o'rganib, ularni tahlil qilish lozim.

17 - ma'ruza

KIMYOVIY REAKSIYALARNING KINETIKASI. GOMOGEN REAKSIYALARNING KINETIKASI

Kimyoviy reaksiyalarning oqib o'tishini termodinamik qonuniyatlari bilan aniqlasa bo'ladi. Reaksiya natijasida mustahkam mahsulot olish uchun ularning energiya quvvati dastlabki xomashyo moddalarining energiya quvvatidan ziyodroq bo'lishi kerak. Buni baholash uchun Gibss energiyasining qiymati o'zgarishi bilan o'lchash mumkin:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Kimyoviy aloqalar va termodinamika qonuniyatlari reaksiyaning oqib o'tish imkoniyatini ko'rsatadi va aniq bir sharoitlarda qanday mahsulot paydo bo'lishini aniqlaydi. Termodinamika nuqtai nazaridan imkon bo'lgan kimyoviy reaksiyalar amaliyotda har doim o'tavermaydi. Masalan: oddiy sharoitda hamma organik moddalar havo kislorodida oksidlanishi kerak. Agar bu reaksiya ketsa unda yer yuzida inson yashash imkoniyati bo'lmaydi, chunki oksil uglerod dioksid va suvga oksidlanadi. Bunday reaksiya ketadi, lekin uning tezligi judayam kam. Reaksiyani tezlatish uchun unga qo'shimcha sharoitlar tug'dirish kerak. Kimyoviy reaksiyalarning tezligini kinetika o'rganadi.

Amaliyotda judayam kam uchraydigan holat qachonki dastlabki reagentlarning atomlari bir-biri bilan uchrashib mahsulot molekulalariga o'tadi. Ko'pincha reaksiya birin-ketin yoki parallel oqib o'tadigan bir qator bosqichlardan iboratdir. Bosqichlarning yig'indisi qaysilardan kimyoviy reaksiya oqib o'tadi, ana shu reaksiyaning mexanizmi deb nomlanadi. Kimyoviy reaksiyaning tezligini moddalarni miqdorligi bilan bog'lovchi tenglama kinetik tenglama deb aytiladi. Ko'p holatlarda kimyoviy reaksiyaning tezligi quyidagi tenglama bilan baholanadi:

$$V = K (C_1^{n_1} C_2^{n_2}) \quad (1)$$

Har xil reaksiyalarning tezligini bir-biri bilan solishtirish uchun

miqdorlikning darajasida joylashgan n larni qiymatini topish kerak. Darajadagi n_1 va n_2 lar birinchi va ikkinchi moddalarning darajasidir. Ularning yig'indisi esa: $n = n_1 + n_2$ umumiy reaksiyaning tartibidir.

Kinetik tenglamaning darajasiga qarab reaksiyalar birinchi, ikkinchi va uchinchi tartiblarga klassifikatsiyalanadi. Adabiyotda kasr va nolli tartiblar ham uchraydi. Birinchi, ikkinchi va uchinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalarini ko'rib chiqamiz.

Birinchi tartibli reaksiya uchun ($A \rightarrow V$) quyidagi tenglamadan foydalanamiz

$$V = - KC / Kt = KC \quad (2)$$

Reaksiyaning tezligi parchalanayotgan A moddaning miqdorigiga bevosita bog'liqdir. Ayirma belgisi A moddaning miqdorigini kamayishini ko'rsatib turibdi. A moddaning miqdorigini vaqt bo'yicha kamayishini aniqlash uchun differensial tenglamani integrallash kerak. Chegaraviy ko'rsatkichlar hisobida olamiz:

$$t = 0 \text{ teng bo'lganda } C = C_0;$$

$$-\int_{C_0}^C dc/c = \int_0^t k dt \quad (3)$$

$$\ln (C_0/C) = kt \quad (4)$$

$$k = 1/t (\ln(C_0/C)) \quad (5)$$

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (6)$$

Ikkinchi tartibli reaksiya uchun:

$$V = - dc / dt = KC^2 \quad (7)$$

Bu differensial tenglamani integrallash quyidagi yakunlovchi formulani beradi:

$$1/C - 1/C_0 = kt \quad (8)$$

Uchinchi tartibli reaksiya uchun

$$V = - dc/dt = KC^3 \quad (9)$$

Differentsiya tenglamani integrallash quyidagi natijani beradi:

$$K = 1/2t (1/C^2 - 1/C_0^2) \quad (10)$$

Umumiy ko'rinishda reaksiyaning tezligi quyidagi tartibda beriladi

$$Kn - 1/(n-1)t [(1/C^{n-1}) - (1/C_0^{n-1})] \quad (11)$$

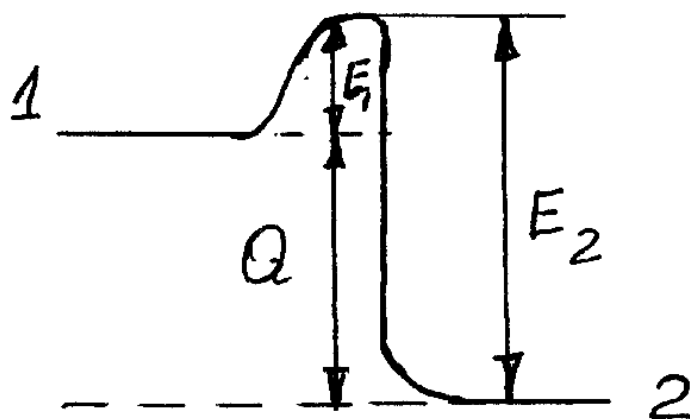
Kimyoviy reaksiya oqib o'tishi uchun reagentlarning molekulari bir-biri to'qnashishi kerak. Bu shart judayam kerakli, lekin yetarli emas. Gap shundaki, har bitta molekularning to'qnashishi kimyoviy reaksiyani o'tishiga olib kelmaydi. Masalan: 500°C da 1 m^3 hajmda bir

sekundda gaz molekulari bir-biri bilan milliard marta to'qnashadi. Agarda oddiy to'qnashuv kimyoviy reaksiya uchun yetarli bo'lganda, ushbu reaksiya bir zumda yakunlanar edi. Amaliyotda esa bunday voqea deyarli uchramaydi. Har qanday to'qnashuv reaksiya emas uchun yetarli emasdir. Reagent atom va molekulari bir-biri bilan mustahkam birlikda bog'langandir. Bu bog'lanishni uzib olish uchun va yangi mahsulot molekularini yaratish uchun qandaydir quvvat sarflanishi kerak. Sarflangan quvvat keyinchalik qaytadan ajralib chiqadi, lekin bu quvvatsiz reaksiyaga o'tmaydi. Bu quvvatni aktivatsiya quvvati deb aytiladi. Bunday jarayonni tepalikdan uchib tushish jarayoniga o'xshatish mumkin (17.1-rasm). Birinchi tepalikdan ikkinchi, pastroqda joylashganga uchib tushish uchun, oldin kichkina tepalikka ko'tarilishi lozim.

To'g'ri E_1 va aksincha E_2 reaksiyalar aktivlik energiyasining farqligi issiqlik effektiga tengdir.

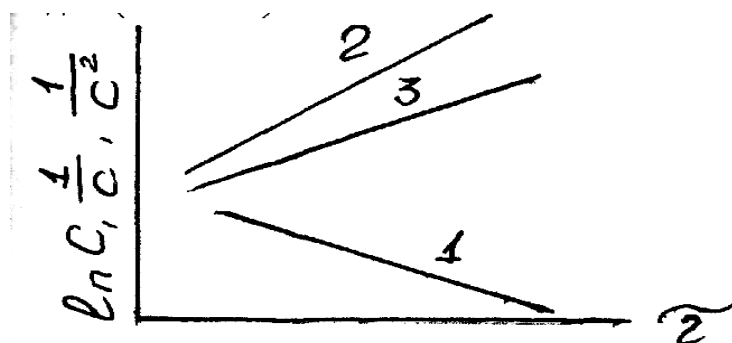
$$E_2 - E_1 = Q \quad (12)$$

Faqat aktivlik energiyasidan ziyodroq energiyasi bor molekular kimyoviy reaksiyaga kirishi mumkin.



17.1-rasm. Aktivlik energiyasini tasvirlovchi chizma.

Aktivlik energiyalarni va reaksiyalarini tartiblarini aniqlash uchun har xil usullar qo'llanadi. Eng keng tarqalgan-grafikli usuldir. Bu usul bo'yicha reaksiyaga kirayotgan moddalarni miqdorligini vaqt birligida o'zgarishlarini aniqlab, har xil tartibli reaksiyalar chizmalari bilan solishtiradi. Qaysi chizma to'g'ri yo'l bo'lsa, reaksiya o'nta tartibga to'g'ri keladi (17.2-rasm).



17.2-rasm. Kimyoviy reaksiyalarni tartibini aniqlash usullari.

1. tartibli reaksiya uchun $\ln c = F(\tau)$; 2. tartibli reaksiya uchun $1/c = F(\tau)$;

3. tartibli reaksiya uchun $1/c^2 = F(\tau)$

Yana bir grafikli usul - qaysiga asoslanib reaksiyaning tezligi quyidagi tenglama bilan tasvirlanadi:

$$V = -dc/dt = kc^n \quad (13)$$

Bu tenglamani logarifmlash quyidagini beradi:

$$\ln V = \ln k + n \ln c$$

bu to'g'ri chiziqli tasvirlovchi tenglamadir.

Ana shu to'g'ri chiziqli abtsissa o'qi burchakligi reaksiyaning tartibini aniqlaydi.

$$\operatorname{tg} \alpha = n \quad (14)$$

Kimyoviy reaksiyaning tezligi haroratga ham bog'liqdir. Bu bog'liqlik Arrhenius tenglamasi bilan o'lchanadi

$$d \ln k / dt = E / RT^2 \quad (15)$$

Bu tenglamaning integrallash beradi

$$\ln K = -E / RT + A \quad (16)$$

Bunda: A - integrallash doimiyligi. Bundan xulosa $\ln K$ ni $1/T$ ga bog'liqligi to'g'ri chiziq bilan tasvirlanadi. Bu to'g'ri chiziqli abtsissa o'qiga burchagi E/R ni aniqlaydi.

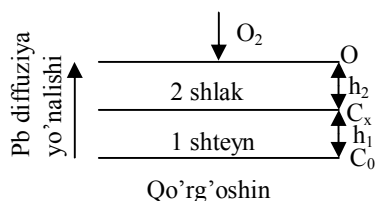
18 – ma'ruza

GETEROGEN REAKSIYALARINING KINETIKASI

Ko'pincha pirometallurgik reaksiyalar geterogendir, ya'ni har xil fazalarda joylashgan moddalar orasida oqib o'tadi. Kamida geterogen jarayon uchta bosqichdan iboratdir: 1) reaksiyaga kiradigan moddalarning fazalararo chegarasiga diffuziyasi, 2) kimyoviy

reaksiyaning oqib o'tishi, 3) jarayon mahsulotlarining reaksiyaga o'tadigan joydan siljishi. Har bir bosqich o'z qatorida bir qancha pog'onalardan tuzilishi mumkin.

Geterogen jarayonning umumiy qonuniyatlarini ko'rib chiqamiz. Murakkab jarayon bir qator parallel yoki birin-ketin o'tadigan bosqichlardan tuzilishi mumkin. Birin ketin o'tadigan jarayon misol tariqasida metallni (masalan qo'rg'oshinni) kislorod bilan oksidlanish reaksiyasini ko'rib chiqamiz. Metall ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklarning (shteyn 1, shlak 2) ostida joylashgan (18.1-rasm).



18.1-rasm. Birin-ketin o'tadigan geterogen jarayonning tasviri.

Jarayonni statsionar deb qabul qilamiz. Statsionar jarayonda reaksiyaga kirayotgan moddaning miqdori vaqtga bog'langan emas, ya'ni har xil fazalardagi miqdori jarayon davomiyligida o'z qiymatini saqlaydi.

Fikning birinchi qonuniga binoan, moddaning oqimi miqdorlikning gradientiga bevosita bog'liqdir:

$$P = -D(dc/dx) \quad (17)$$

Bunda P-modda oqimi, $\text{kg/m}^2 \text{ sek}$.

D - diffuziya koeffitsienti, $\text{m}^2 \text{ sek}$.

qc/qx - diffuziya yo'nalishdagi miqdorlik gradienti, $\text{kg/m}^3 \text{ m}$.

Miqdorlik gradienti yo'qolsa, modda oqimi ham to'xtaydi. Bizning misolimizda qo'rg'oshin zarrachalarining shteyn orqali oqimi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$P_1 = D_1 (C_o - C_x/h_1) = \beta_1(C_o - C_x) \quad (18)$$

Bunda: D_1 - qo'rg'oshinni shteyndagi diffuziya koeffitsienti; C_o metallni shteyn bilan chegarasidagi miqdorligi; C_x qo'rg'oshinni shteyn-shlak fazalararo chegarasidagi miqdorligi.

$\beta_1 = D_1/h_1$ - massa o'tkazgich koeffitsienti.

Shlak hajmidan qo'rg'oshinning diffuzion oqimi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$P_{11} = (D_2/h_2)(C_x - 0) = \beta_2 C_x \quad (19)$$

Shlak-gaz chegarasida qo'rg'oshinni miqdorligi 0 ga teng deb qabul qilamiz

Umumiy oqimning qiymati quedagicha bo'ladi:

$$P = \beta C_o. \quad (20)$$

Statsionar sharoitlarda har xil fazalardagi oqimlar tengdir $P=P_1=P_{11}$

Unda quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\beta_1(C_o - C_x) = \beta_2 C_x \quad (21)$$

Bu yerdan qo'rg'oshinni shteyn-shlak chegarasidagi miqdorligini aniqlasak bo'ladi

$$C_x = \beta_1 C_o / (\beta_1 + \beta_2) \quad (22)$$

C_x ni qiymatini P_{11} ga qo'yamiz.

$$P_{11} = \beta_2 C_x = \beta_1 * \beta_2 * C_o / (\beta_1 + \beta_2) \quad (23)$$

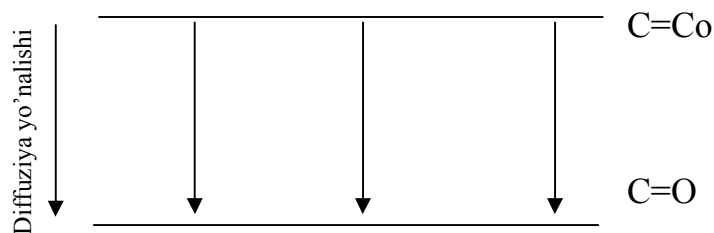
$P = \beta C_o$ va $P = P_{11}$ hisobga olgan holatda olamiz:

$$\beta = \beta_1 \beta_2 / (\beta_1 + \beta_2) \text{ yoki } 1/\beta = 1/(\beta_1 + 1/\beta_2) \quad (24)$$

Massa o'tkazish koeffitsientining aksariyati qarshilik koeffitsient deb nomlanadi. Birin-ketin o'tadigan jarayonlarda umumiy qarshilik $1/\beta_1$ bosqichlardagi qarshiliklarning yig'indisiga tengdir.

Agarda qarshilik koeffitsientlardan bittasi boshqalarga nisbatan o'ta katta bo'lsa, shu bosqich umumiy jarayonning tezligini aniqlaydi. Xulosa: agar geterogen jarayon bir necha birin-ketin o'tadigan bosqichlardan iborat bo'lsa, jarayonning umumiy tezligi eng sekin o'tadigan bosqichning tezligi bilan aniqlanadi.

Bir qator parallel o'tadigan geterogen jarayonini ko'rib chiqamiz (masalan metall sulfidlarini oksidlanishi, yoki oksidlarni sulfidlanishi va boshqalar). Reaksion chegaraga gazlarning diffuziyasi g'ovak yoki kapillyar orqali o'tadi. O'rta me'yordagi haroratlarda (700-1000°C) jarayonning tezligi asosan gaz moddasining miqdorligiga bog'liqdir. Metall oksidini sulfidlanishi bir qator parallel o'tadigan jarayonlar orqali amalga oshiriladi (18.2-rasm).



18.2-rasm. Parallel o'tadigan geterogen jarayonning tasviri.

Parallel o'tadigan jarayonda yig'indi va umumiy sistemaning qarshiligi quyidagi tenglama bilan aniqlasa bo'ladi:

$$P = P_1 + P_{11} + P_{111} \quad (25)$$

Demak, umumiy oqimning qiymatini aniqlasa bo'ladi:

$$P = \beta_1 C_o + \beta_2 C_o + \beta_3 C_o \quad (26)$$

Parallel o'tadigan jarayonlarda umumiy massa o'tkazish koeffitsienti alohidagi bosqichlarning massa o'tkazish koeffitsientining yig'indisiga tengdir.

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 \quad (27)$$

Parallel bosqichlardan iborat bo'lgan geterogen reaksiyaning tezligi eng tez o'tadigan pog'onaning tezligi bilan aniqlanadi.

Geterogen kinetikasini muhim vazifasi-metallurgik jarayonni tartibini va boshqaruvchi pog'onasini aniqlashdir. Ko'pincha tartibni aniqlashda tajribadan olingan natijalardan foydalaniladi. Kinetik tartibda o'tadigan pirometallurgik jarayonning ajralib turgan xususiyatlarini ko'rib chiqamiz. Masalan-sulfidni havo kislorodi bilan oksidlanish jarayonini qabul qilamiz. Havo-oqim tezligi katta, jarayonning haroratini esa past deb. Kislorod sulfid bilan kimyoviy reaksiyaga kirishi uchun unda yetarli darajada quvvat bo'lishi kerak. Past haroratlarda gaz molekulalarning ozgina qismi aktivlangan holatda bo'ladi. Bunday vaziyatda jarayonning umumiy tezligi eng sust o'tadigan kimyoviy reaksiya bilan ta'riflanadi.

Shunday qilib oksidlanish jarayoni kinetik tartibda oqib o'tadi. Harorat oshishi bilan aktivlangan molekulalarning soni ko'payadi va umumiy tezlik oshib boradi. Bu jarayonni quyidagi tenglama bilan ta'riflansa bo'ladi

$$V = V_{kin} = A \exp (-E/RT) \quad (28)$$

Kinetik tartibda o'tadigan metallurgik jarayonlarning ajralib turadigan xususiyatlari: 1) reaksiyaning tezligi gaz oqimiga bog'liqlik emasligi; 2) harorat o'sishida reaksiya tezligining zudlik bilan oshishi; 3) ko'p uchraydigan jarayonning avtokataletik xarakteri.

Metallurgik jarayonlarning ko'p qismi tashqi yoki ichki diffuziyalar bilan bog'langandir. Sulfidlarni oksidlanishi yuqori haroratda o'tadi, bunday sharoitlarda kimyoviy reaksiyalarning tezliklari yuqori bo'ladi, kislorodni bo'lim sirtiga diffuziyasi esa past tezliklar bilan o'tadi. Tashqari massa o'tkazish bilan bog'langan geterogen jarayonlarning ajralib turadigan xususiyatlari: 1) massa o'tkazish koeffitsienti β oqimni tezligiga bog'liqdir; 2) diffuzion qarshilik $1/\beta$ jarayonning vaqtiga bog'liq emas; 3) jarayonni to'xtatib qaytadan yangilasa, reaksiya o'sha ko'rsatkichlar bilan oqib o'taveradi. 4) jarayonning tezligi deyarli haroratga bog'liq emas.

Agarda kimyoviy reaksiyani aktivlik energiyasi diffuzion energiyasidan ko'proq bo'lsa, reaksiyaning umumiy tezligi moddalarni siljishiga bog'liq bo'ladi va quyidagi tenglama bilan ta'riflanadi:

машиностроение

$$V - V_{\text{diff}} = DS((C_1 - C_0) / x) \quad (29)$$

Bunda C_0 kimyoviy reagentni qattiq moddani sirtidagi miqdorligi. C_1 shu reagentni qattiq moddadan x masofasidagi miqdorligi; S - chegaraviy sirt. Ichki diffuziya bilan aniqlanadigan geterogen jarayonning ajralib turadigan xususiyatlari: 1) jarayonning tezligi gazning harakatiga bog'liq emas. 2) jarayonning tezligi qattiq moddaning g'ovakligiga bog'liqdir. 3) diffuzion qarshilik vaqt bilan o'sib boradi.

Agarda kimyoviy reaksiya va diffuziyalarni tezliklari yaqin bo'lsa, u sharoitlarda jarayon o'zgaruvchan tartibda oqib o'tadi deyiladi. Amaliyotda hamma geterogen jarayonlar o'zgaruvchan tartibda o'tadi, bunda kinetik tartibda boshlanib diffuzion mintaqasiga aylanib o'tadi.

Geterogen jarayonning mexanizmi va tartibini baholashda analitik usuldan foydalanadi. Bu usulda yarim empirik kinetik tenglamalar keng qo'llanadi:

$$d\alpha/dt = k\alpha^a(1-\alpha)^b \quad (30)$$

Bunda α dastlabki moddaning parchalanish yoki o'zgarish darajasi; T - vaqt; k - reaksiyaning tezlik konstantasi; a va b gomogenlik faktorini ta'riflaydigan doimiy raqamlar.

Bu kinetik tenglamani har xil variantlari bor. Masalan a va b birga

teng yoki undan kam bo'lsa:

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (31)$$

Bunda: n va a bir-biri bilan quyidagicha bog'langandir
 $(n - 1)/n = a$

Qabul qilingan, agar n birga teng, yoki ziyodroq bo'lsa jarayon kinetik tartibda o'tadi. n ni qiymatini kamayishi jarayonni diffuznoy mintaqaga o'tishini ta'riflaydi. Agarda n taxminan 0,5 teng bo'lsa, jarayon to'liq diffuzion mintaqada o'tadi.

Moddaning parchalanish yoki o'zgarish darajasini belgilaydigan tenglamani ikki marta logarifmlashtirsak quyidagini olamiz:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg K_1 + n \lg t \quad (32)$$

bunda

$$\lg K_1 = \lg K + \lg \lg e$$

Bu tenglamadan foydalanib grafikli tajribadan olingan raqamlar yordamida n ni qiymatini topsak bo'ladi. Buning uchun abtissa o'qida $\lg t$ ni, ordinata o'qida $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ qo'yilsa, to'g'ri chiziq kelib chiqadi. Shu to'g'ri chiziqni burchak qiymati P ni ta'riflaydi.

19 – ma'ruza

MODDANING SUYUQ HOLATI

19.1. Metallurgiyada shlak eritmalari

Shlakli eritma deb ruda yoki oraliq mahsulotlarning pirometallurgiya usuli bilan qayta ishlab chiqarish natijasida paydo bo'ladigan oksidlarning murakkab eritmalari aytiladi. Shlak tog' jinslar va ataylab qo'shiladigan flyus oksidlaridan paydo bo'ladi va foydali moddalarni ajratib olish uchun xizmat qiladi.

Pirometallurgiyada shlakli eritmalarining ahamiyati juda katta. Yuqori haroratlarda shlaklarda muhim kimyoviy jarayonlar oqib o'tadigan. Shuning bilan pirometallurgiya jarayonlarning termodinamika va kinetikasi bir qator hollarda shlaklarni fizika-kimyoviy xususiyatlariga bog'liq. Xomashyoda qimmatbaho metallarning odatdagicha kam va tog' jinslar moddalarning baland miqdorligi natijasida, pirometallurgik jarayonlar shlaklarning ko'p chiqishi bilan ta'riflaydi (vaqti-vaqti bilan 100-120% dastlabki xomashyo hajmidan). Shlaklar xususiyatlari bilan metallurgik dastgohlarning ishlab chiqarish unumdorligi, yoqilg'ining sarflanishi, metallarning isrofgarchiligi, xomashyoni qayta ishlash tannarxi va boshqa ko'rsatkichlar aniqlanadi.

Jarayonning bir qatorida shlaklar olingan metallni oksidlanishdan saqlaydigan muhim himoyachi vazifani bajaradi. Yuqori haroratlarda o'tadigan elektrometallurgik jarayonlarda shlakli eritmalar qarshilik elementlari funksiyalarini bajaradi. Vaqti-vaqti bilan shlakli eritmalarini suyuq metallar aralashmalardan ajratish uchun ishlatadilar.

Fazalar orasida moddalarning taqsimlanishi qonuniga asosan, shlakli eritmalarda albatta bir qancha xomaki metall yoki uni sulfidi mavjuddir.

Shlakda metallarning kam miqdorigiga qaramay (0,1-1,5 %) ularni yuqori hajmda chiqishi natijasida, chiqindi bilan qimmatbaho moddani nobudgarchiligini ko'p bo'lishiga olib keladi.

Metallurgiyada xomashyoga sarflar umumiy sarflarni 50-80 %ni tashkil qiladi, shuning uchun metallurgik shlaklar bilan metallarni nobudgarchiligini pasaytirish muammosi asosiylardan biri bo'lib ular hisoblanadi.

Metallurgik shlaklarni asosini tashkil qiladigan muhim oksidlari bo'lib: SiO_2 , FeO , Fe_3O_4 ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), CaO , MgO , Al_2O_3 bo'ladi. Undan tashqari ularning tuzumiga ishqorli metallar, ZnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , V_2O_5 , MnO oksidlari ham kiradi. Suyuq shlaklarda sulfidlarning ma'lum soni eriydi - asosan FeS . Bir qator shlaklarda oltingugurtning miqdorigi 2-3 % yetadi. Misol tariqasida bir qator metallurgik jarayonlarning shlak tarkiblarini keltiramiz; %; (19.1-jadval).

19.1.-jadval.

Metallurgik jarayonlarning shlak tarkiblari

Jarayon	Shlakning miqdorigi, % (og'irlik bo'yicha)						
	SiO_2	CaO	FeO	Al_2O_3	ZnO	MgO	S
Yallig' pechda mis konverterlarini eritish	33-50	2-12	34-45	8-8	8-8	0,5-2,0	0,7
Shteynlarni konverterlash	18-28	1-3	65-70	1-5	-	0,5-10	0,5-2,0
Qo'rg'oshin eritmasini shixtali eritish	18-25	6-20	23-38	3-6	10-20	0,5-10	1,0-1,5
Po'latni yoyli pechda eritish	10-20	40-50	15-20	2-3	-	2-4	0,5-1
Po'latni marten pechda eritish	36-38	30-35	3-10	10-12	-	8-10	1-3
Cho'yanni domna pechda eritish	28-32	30-35	12-18	10-15	-	2-3	1-2

Metallurgik tajribada, tarkibiga qarab, shlaklarni nordon va asoslilarga bo'linadi. Nordon shlaklarga kremniy va alyuminiy oksidlarining yig'indisi 40 % dan ko'progi kiradi. Asoslilariga esa SiO_2 va Al_2O_3 larni yig'indisi 40 % dan kam miqdorli shlaklar kiradi.

Metallurgiyada stexiometrik nisbatliklar nordonlik yoki asoslilik darajasi bilan tasvirlanadi. Nordonlik darajasi deb kremniy, alyuminiy, fosfor, titan va boshqa nordon oksidlarga kiradigan kislorod gramm atomlarining yig'indisini asoslilik oksidlariga kiradigan kislorodni gramm atomlarini nisbatligi tushuniladi.

$$n = \frac{\sum \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3}{\sum \text{MeO}} \quad (33)$$

Nordonlik darajasiga qarab shlaklar nomlanadi:

1. Monosilikatlar deb: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ bularda $n = 1$
2. Bisilikatlar deb: $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; $0,5 \text{ CaO}$, $0,5 \text{ FeO} \cdot \text{SiO}_2$ bularda $n = 2$

Tarkibi bo'yicha shlakning nordonlik darajasini hisoblash uchun foizlarda ko'rsatilgan tarkibni molekular tarkibga aylantirish kerak.

Molekular tarkibdagi berilgan foizlarni stexiometrik tenglama bilan yozish, keyin esa nordonlik darajasini hisoblash kerak.

Masalan, 44% SiO_2 , 36% FeO va 10% CaO miqdorli shlakni nordonlik darajasini hisoblab chiqish kerak bo'lsa, qo'yidagi hisobotlarni o'tkazamiz:

SiO_2 uchun; $44/60 = 0,73$ mol yoki $0,73 \times 2 = 1,46$ kislorodni g-atomi

FeO uchun; $36/72 = 0,5$ g - atom

CaO uchun; $=10/56 = 0,17$ g – atom shunday qilib, asosli oksidlar bilan:

$0,5 + 0,17 = 0,67$ g - atom kislorod bog'langan. Bu holda $n = 1,46 / 0,67 = 2,1$

Asosiylik darajasi yoki shlakning asosiyliigi, deb asosiy oksidlar moyilligining sonini kremnezem mollari soniga nisbatligi aytiladi.

Masalan. $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ tarkiblar uchun asosiylik darajasi 2 ga teng; $\text{CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$; $0,5\text{FeO} \cdot 0,5 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ tarkiblari uchun $n = 0,5$ ga teng.

19.2. Oksidli eritmalarining tuzilishi

Hozirgi davrda umumiy tushunishni oksidli eritmalar tuzilishining ionli nazariyasi oldi. Ionli nazariyaga muvofiq, shlakni tuzuvchi moddalar eritmada ionli ajralish holatida mavjuddir. Shunday ekan, elektrolitlar eritmalariga mos hamma muhim elektr kimyoviy hodisalar

ham shlakli eritmalarga mosdir. Masalan, suyuq silikatlarining bir qatori uchun elektrolizda Faradey qonuni kuzatiladi, bir necha silikatlarining erishida elektr o'tkazgichning keskin o'zgarishi aniqlangan, metal (sulfid)-shlak chegarasida elektropilyar hodisalarning mavjudligi ta'riflangan.

Ionli nazariyaga binoan, shlakni eng oddiy kation va murakkab anionli komplekslardan tuzilgan deb aytsa bo'ladi.

Shlakli eritmalarini tashkil kiluvchi ionlar o'zining empirik tasvirlari bilan teng baholi emas. Bu ionlarning har xil effektiv zaryadlar va ularning o'lchamlariga bog'liq. Kationning "kuch" kriteriyasi bo'lib ionli potentsial o'lchami xizmat qilishi mumkin.

Hamma kationlarni ikki katta guruhga bo'lsak bo'ladi. Birinchi guruh kation-modifikatorlar kiradi. Ularga kationlarning kislorod bilan aloqaligi ionli xarakteri bilan ajralib turadi. Bu ishqorli va ishqor-tuproqli ma'danlar va boshqa kationlardir. Al, Ti va boshqa turli ko'p zaryadli kuchli kationlar, qaysiki kislorod bilan aloqasi katta darajada kovalentlidir, kationlarning ikkinchi guruhi-to'r to'quvchilarga kiradi.

Umumiy holda eritilgan silikatlarni murakkab mikro xilma xil ionli va bir qator sharoitlarda yarim o'tkazgich xususiyatlarga ega bo'lgan suyuqlik kabi tasvirlash mumkin.

20 – ma'ruza

SHLAK SISTEMALARINING HOLAT DIAGRAMMALARI. IKKI KOMPONENETLI OKSID SISTEMALARINING HOLAT DIAGRAMMALARI

Pirometallurgiyada shlakli eritmalarining ko'pchiligi silikatlar guruhiga kiradi. Fazali o'zgarishlar davrida tushunchani, asosan, oddiy silikatlarni erish harorati haqidagi holat binarli diagrammalaridan olish mumkin.

A va B komponentlarning aralashtirganda qattiq yoki suyuq eritmalar paydo bo'lishi mumkin. Qattiq eritmalar har xil elementlarni atom yoki ionlarini aralashtirganda umumiy kristal panjara tashkil qilganda paydo bo'ladi. Qattiq holatda ikkita moddaning bir-birida chegarasiz erishi kamdan-kam uchraydi. Bunga asosiy sabab elementlarni aralashganda har xil elektron tuzilishidir. Metallurgiyada ko'proq oksidlar qattiq holatda cheklangan eruvchanligi uchraydi. Bunday eritmalarga silikatlarni $n \text{ MeO} \cdot m \text{ SiO}_2$, shpinel fazalarni ($\text{Me}^1 \text{ Me}^{11} \text{O}_3$ va boshqalar) kiritish mumkin.

Moddaning suyuq holatiga o'tish davrida uzluksiz eruvchanlikga ega bo'lgan eritmalarni xosil bo'lish imkoniyati ko'payadi. Qattiq va suyuq moddalarning tuzilishida ko'p o'xshashlik bo'lishi bilan, suyuq holatdagi vakansiyani miqdorligi ko'payishi, cheklashtiruvchi energetik omilning ta'sirini kamaytiradi.

Shlaklarni asosiy tashkil qiluvchi binarli oksid sistemalari judaxam kam holatlarda uzluksiz qattiq eritmalar qatorini eritma tashkil qiladi. Misol hisobida quyidagi komponentlardan tuzilgan shlak sistemalarini keltirish mumkin: $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$; MgO-NiO ; MgO-FeO ; CaO-MnO va boshqalardir.

Metallurgiyada ko'pchilik shlak eritmaları silikatlar qatoriga kiradi, fazalar o'zgarishi to'g'risidagi ma'lumot, oddiy silikatlarni erish harorati va boshqa shu sistemaga mos xususiyatlarni binarli holat diagrammalaridan olish mumkin.

Binarli silikatlarga mos bo'lgan umumiy xususiyat - bu diagrammaning o'rta qismida (40-70% SiO_2) bitta, yoki bir nechta evtektikalarni mavjudligidir. Ushbu evtektikalar dastlabki SiO_2 va Me_xO_y larga nisbatan pastroq erish haroratiga egadirlar.

Bir qator binarli evtektikalar uchun bitta yoki bir nechta mustahkam kimyoviy birikmalar bo'lishi kuzatiladi. Masalan, quyidagi mustahkam kimyoviy birikmalar mavjuddir: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ va boshqalardir. Metallurgiyada shlaklarni asoslovchi CaO-SiO_2 va FeO-SiO_2 sistemalarni batafsilroq ko'rib chiqamiz.

Sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. Qattiq holatda ikkita murakkab kimyoviy birikma borligi bilan ajralib turadi: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (erish harorati = 1540°C) va $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (erish harorati 2130°C). Erkin kaltsiy va kremniy oksidlarini erish haroratlari 2570 va 1713°C tashkil qiladi.

Bu kimyoviy birikmalardan tashqari, sistemada yana ikkita kimyoviy birikma paydo bo'ladi: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ va $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Bu birikmalar cheklangan harorat masofasida mustahkamdir. $2\text{CaO} \cdot \text{CuO}_2$ birikmaning likvidus chizigini o'tkir formasi $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ birikmaga nisbatan murakkabligini ko'rsatadi.

Ikki komponentli diagrammalardagi gorizontall chiziqlar 3 ta kondensatsiyalangan va bitta gaz fazalarning muvozanat holatini ta'riflaydi. Bunday sharoitlarda sistemaning erkinlik darajasi 0 ga teng (ion variant sistema). Fazalar sonini o'zgarmaydigan, haroratni hech qanday o'zgartirish mumkin emas ($S=Q-F+2=2-4+2=0$). Masalan, 1200°C da tarkibida 55%- SiO_2 bo'lsa muvozanatda tridimit (kristallik tuzilishi) - $\text{SiO}_2 - \alpha\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - gaz fazasi bo'ladi.

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ holat diagrammasini CaO va kremniy oksidlarini paydo bo'lish erkin diagrammasi bilan solishtirish qiziqarlidir.

Ushbu diagrammada ordinata o'qida eritma paydo bo'lish erkinlik energiyasini 4,575 Tga nisbatligi joylashtiriladi ($\text{AO}/4,575 \text{ T}$). Solishtirish shuni ko'rsatadiki, sistemada eng kam quvvatga ega bo'lgan $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ birikma mustahkamdir. $\text{AO}/4,575 \text{ T}$ ni tarkibga bog'likligi holat diagrammasidagi maksimum formasi bilan yaxshi taqqoslanadi. (Yuqori haroratlarda eritma katlamlanish tarkiblarida Raul qonunidan musbat siljish ko'riladi ($N \text{ SiO}_2 > 0,9$)).

Ma'lumki Raul qonunida binoan musbat siljish sistemani mustahkam jihatidan chiqishi va eritmani mustaqil tarkiblarga qatlamlanishida olib keladi.

Holat diagrammalari sistemadagi eng past erish haroratga ega bo'lgan tarkiblarni aniqlab beradi. Bu metallurglarga past erish haroratga ega bo'lgan tarkiblarni tanlab texnologik maqsadlarni yechishga imkon yaratadi. Temir silikatlar va oksidlari metallurgiyada asosiy shlak tuzuvchi elementlarga kiradi. Temir oksidlari shlaklarni elektr o'tkazuvchanligi, yopishqoqligi, metall isrofgarchiligi va boshqa muhim xususiyatlarni aniqlovchi moddadir. Temir bir nechta kislorod bilan birikmalar hosil qiladi. Bu xususiyat kislorodni eritmalarda har xil aktivligini hosil qiladi va eritmalarini termodinamik xususiyatlarini o'zgartiradi.

$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ sistemasida fazalar o'zgarishlarini ko'rish uchun diagrammani ko'rib chiqamiz.

Binarli silikatlar erish diagrammalariga xos xususiyati bo'lib sistemani o'rta mintaqasida bitta yoki bir necha evtektika mavjudligi bo'ladi. Ushbu evtektika SiO_2 va MexO boshlang'ich oksidlarga nisbatdan ancha past erish haroratlarga ega.

Binarli silikat sistemalar qatori uchun bitta yoki bir necha turg'unli kimyoviy birikmalarning mavjudligi mos keladi. Masalan, quyidagi turg'unli kimyoviy birikmalar ma'lum: $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{MgO} \cdot \text{SiO}$ va boshqalar.

21 - ma'ruza

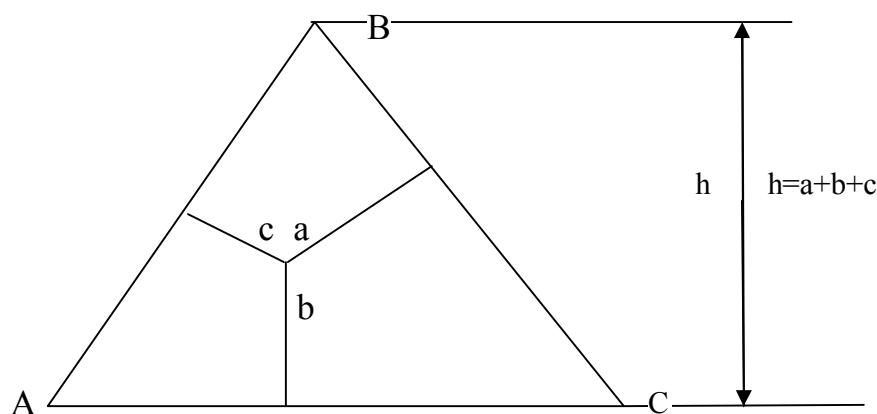
OKSID SISTEMALARINI UCH KOMPONENTLI DIAGRAMMALARI

Teng tomonli uchburchak diagrammalarda uch komponentli sistemalarni qandaydir bir xususiyatni tarkibga bog'liqligi ko'rsatiladi

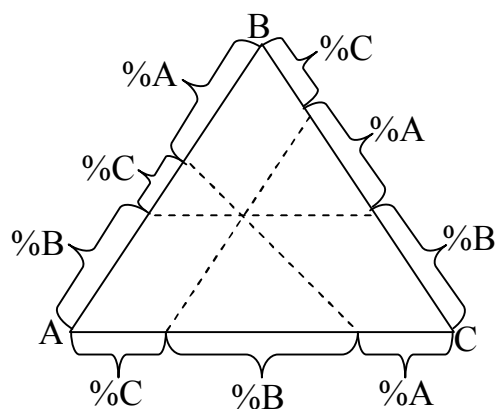
(erish harorati, yopishqoqlik, zichlik va h.k.). Uchburchakning o'qlarida sistemaning komponentlari joylashgan A, B va C. Uchburchakning tomonlarida A, B va C; A va C lardan tuzilgan ikki komponentli tarkiblar joylashgan. Uchburchakning ichida esa hamma uch komponentli sistemalar o'rin olgan.

Uch komponentli quymalarni tarkibini aniqlashda teng tomonli uchburchakning ma'lum bo'lgan geometrik xususiyatlaridan foydalaniladi (21.1 va 21.2-rasm).

Berilgan nuqtadan uchburchakning tomonlariga tushirilgan perpendikulyarlarning yigindisi uchburchakning balandligiga teng (21.1-rasm), yoki uchburchakning tomonlarini parallel o'tkazilgandan keyin kesimlarining yig'indisi uchburchakning tomoniga teng (21.2-rasm). Uchburchakning balandligi yoki tomonini 100 % ga teng deb qabul qilsak, eritma tarkibidagi komponentni miqdorligini perpendikulyar yoki kesim bilan aniqlasa bo'ladi.



21.1-rasm. Uch komponentli diagrammani gorizontaal maydonga proyeksiyasi.



21.2-rasm. Uch komponentli diagrammada tarkibini aniqlash.

Uchburchakning tomonini 100% gat eng deb qabul qilish qulayroqdir. Bunda uch komponentli sistemadagi miqdorlikni aniqlash uchun berilgan nuqtadan o'qdan qarama-qarshi turgan tomonga parallel chiziq o'tkazish kerak. Yon tomondagi kesimlar komponentni izlayotgan miqdorligini aniqlaydi. Uch komponentli diagrammalar shlaklarni likvidus chiziqlarini aniqlashga, eritmani durlanish yo'llarini, fazalar ajralib chiqish ketma-ketligini va durlanish haroratini aniqlashda qo'llash mumkin. 10-rasmda uch komponentli $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sistemasini holat diagrammasida keltirilgan. Bu sistema qora metallurgiyada shlaklarni asos qiluvchidir. Uch burchakning ichida ikkita mustahkam kimyoviy birikmalar bor: A - anortit, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (yer ish harorati 1550°C) va V-gelinit $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

SiO_2 (erish harorati 1590°C). Birikmalar 8 ta 2 va uch komponentli evtektikalar hosil qiladi. Bu evtektikalar eng past erish haroratlariga egadir. Kremniy dioksidi burchagi oldida (diagrammaning yuqori qismida) uch komponentli sistemani qatlamlanish mintaqasi bordir. Diagrammada bu mintaq shtrixlangan. Diagrammadagi likvidus chizig'idagi o'qlar, eritmani sovitishda durlanish yo'lini ta'riflaydi. O tarkibdagi eritmani durlanish yo'llari 11-rasm keltirilgan. Ushbu rasmda $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ diagrammasini bir qismi tasvirlangan.

Diagrammadagi O nuqta joylashgan mintaqada A kimyoviy birikmasi mavjuddir. Eritmani harorati pasayishda (tarkibi O ga mos) taxminan 1450°C eritmada qiyin eriydigan A birikmaning durlari ajralib chiqadi. Bu holatda sistemada muvozanatda A durlari va suyuqlik bo'ladi. Eritmada A durlari kamayishi bilan qilgan suyuqlikning tarkibi KOA chizig'i bo'yicha o'zgaradi. Eritmaning sovish davrida suyuqlikning tarkibi N nuqtaga yaqinlashadi, qaysi AON to'g'ri chiziqni yee₁ ikki komponentli evtektika chizig'i bilan uchrashgan nuqtaga javob beradi.

O nuqtadagi tarkib sonini NA chiziqni uzunligiga teng deb qabul qilamiz. Unda richag qoidasiga binoan, 1300°C dan pastroq haroratda durlarning ajralib chiqqan soni OM kesimga to'g'ri keladi. N tarkibdagi suyuqlikning qolgan soni esa, OA to'g'ri chiziq kesimi bilan belgilanadi. Sovitishning davomida N tarkibli eritmada ikki komponentli E evtektikasi ajralib chiqadi. Ushbu evtektika qo'shni mintaqalarda joylashgan A tarkibdagi kimyoviy birikma va CaO-SiO_2 lardan iborat bo'lgan.

Qolgan suyuqlikning miqdorligi N nuqtadan ye nuqta tomon o'zgaradi (bu o'zgarish E chizig'ida joylashgan).

Ikki komponentli evtektikani kristallanish harorati bu holatda o'zgaradi, chunki sistema mono variantdir. Fazalarning soni har bir harorat uchun richag qoidasi bo'yicha aniqlash mumkin. Nuqta ye uch komponentli evtektikaga javob beradi, qaysida ushbu sistemaning eng past erish harorati uchraydi - 1165°C.

Ushbu haroratgacha suyuqlik sovutilganda eritma to'liq uch komponentli evtektika to'rida kristallanadi. Bu evtektika quyidagi kimyoviy birikmalardan iboratdir: A, SiO₂ va CaO·SiO₂.N tarkibdagi eritmani sonini E kesim bilan qabul qilsak, u vaqtda ikki komponentli evtektikaning soni Me chiziq bilan aniqlanadi, uch komponentli evtektikaning soni esa N E chiziqning uzunligi bilan belgilanadi. Shunday qilib O nuqtali eritmaning kristallanish yakunida A tarkibli kristallar, ikki komponentli va uch komponentli evtektikalar mavjuddir. Uch komponentli evtektikaning kristallanishi o'zgarmas haroratda o'tadi, chunki sistema nonvariantlidir.

Temir oksidi bo'lgan uch komponentli diagrammalar rangli metallurgiyada uchraydigan shlakrlarning asosidir. FeO - Fe₂O₃ - SiO₂. Eng past erish haroratiga ega bo'lgan tarkiblar SiO₂ - 25-30 % ga javob beradi.

Shlaklarning bu tarkiblari mis shteynini konveytrlashda va boshqa metallurgik jarayonlarda uchraydi. Bu sistemalar ancha kam o'rganilgan chunki bularga havodagi kislorodni portsial bosimi katta ta'sir qiladi.

Faza tarkibi va erish haroratga kislorodni portsial bosim ta'sirini o'rganish katta ahamiyatga ega. Masalan 1250°C qizitilgan eritmaning tarkibi FeO - SiO₂ tomonida joylashib 20% li kremniy dioksidiga javob beradigan bo'lsin. Unda kislorodni portsial bosimini 10⁻⁷ dan 10³ Pa gacha ko'tarilishi figurativ nuqtani FeO - Fe₂O₃ tomoniga parallel chiziq bo'yicha siljishga olib keladi va 10³ Pa izobarasi bilan to'qnashadi. Bunda nuqta magnetitni kristallanish mintaqasida bo'ladi. Yangi holatdagi kristallanish harorati 1480°C javob beradi. Shlak geterogen holatiga o'tib, oddiy metallurgik jarayonlarda uni eritish imkoniyati bo'lmaydi.

Bu diagrammalardan shunday xulosa qilish mumkinki, agarda shlakda temir oksidlari bo'lsa, ularni o'ta oksidlanishiga yo'l qo'yish mumkin emas. Eritmani oksidlanishi judayam tez o'tadi-sistemada kislorodni biroz bosimini ko'payishi eritmada uch valentli temirni ko'payishiga olib keladi. Rangli metallurgiyani amaliyoti shuni ko'rsatadiki, konverter shlaklarda magnetitni miqdorligi 20 % gacha ko'tariladi. Metallurgiyada ko'p uchraydigan uch komponentli

sistemalarni diagrammali tuzilgan. Bu diagrammalardan foydalanib eng past haroratlarda eriydigan tarkiblarni aniqlab amaliy ish olib borish mumkin.

Al_2O_3 va CaO larni shlakka qo'shilishi ularni kristallanish haroratini pasaytiradi, MgO ni qo'shimcha berish esa aksincha ko'paytiradi.

22 – ma'ruza

SHLAK ERITMALARNING YOPISHQOQLIGI

Metallurgik ishlab chiqarishda shlaklarning yopishqoqligi katta ahamiyatga ega. Yopishqoqlikning qiymatiga metallurgik reaksiyalarni kinetika va eritmalaridagi massa o'tkazish jarayonlari bog'liqdir. Yopishqoqlik metallarni shlak bilan isrofgarchiligiga katta ta'sir qiladi, chunki bu omilga likvatsiya orqali fazalarni bo'linishi bog'liqdir.

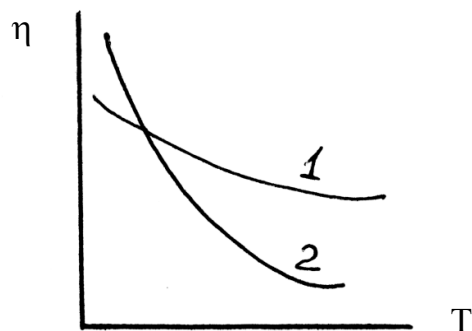
Yopishqoqlik oqim mexanizmini ko'rib chiqqanda shuni aniqlash mumkinki, yopishqoqlik koeffitsientining qiymati birinchi darajada eritmadagi moddalarning o'lchamlariga bog'liqdir.

Shlak eritmalarida eng katta birliklar bu kremniy kislorod komplekslardir. Ularni tuzilishi va o'lchamlari shlakni yopishqoqlik oqimini tarkibga bog'liqligini aniqlovchi xususiyatdir. Shlak qanchalik nordonroq bo'lsa, shunchalik kremniy kislorod komplekslarini o'lchamlari kattaroq bo'ladi va ularni yopishqoqligi xam oshadi. Shlakdagi boshqa kislotali oksidlar (Al_2O_3 , R_2O_5 , TiO_2) miqdorligini oshishi, yopishqoqlik qiymatini o'sishga olib keladi. Frenker ko'rsatganidek, yopishqoqlik haroratga eksponenta qonuni bilan bog'langandir:

$$\eta = V \exp (E_n / R t) \quad (34)$$

bunda: V - eksponenta oldidagi doimiy koeffitsient; E_n - yopishqoqlik oqimini aktivlik energiyasi.

Har xil shlaklar uchun harorat oshishi bilan eritmani yopishqoqligini kamayishi xarakterlidir. Shlak eritmalarini yopishqoqligiga haroratga bog'liqligi har xildir. Amaliyotda metallurgik shlaklar nordon ($>40\% \text{SiO}_2$) va asosli ($<40\% \text{SiO}_2$) guruhlariga bo'linadi: nordon shlaklarda, yirik kremniy kislorod anionlarini kam harakatchanligi kristallizatsiya jarayonini qiyinchilik bilan o'tishiga olib keladi. Buning natijasida likvidus harorati yetib kelganda shlak o'zini o'ta sovutilgan eritma kabi ta'riflaydi. Shlakning yopishqoqligi haroratning pasayishi bilan asta sekin ko'payib boradi (22.1-rasm, 1-chiziq).



22.1-rasm. Nordon (1) va asosli (2) shlak yopishqoqliklarini haroratga bog'liqligi.

Kremniy dioksidini miqdorligi kam bo'lgan asosli shlaklar o'zlarini mutlaqo boshqacha tutadilar. Bunday eritmalarda kremniy-kislorod anionlari oddiy turkimida mavjuddir. Shlaklarning harakatchanligi yuqori. Likvidus harorati yetilganda, shlak tezlik bilan kristallanadi va eritmadan qiyin eriydigan moddalar ajralib chiqadi. Shlakning geterogen holatiga o'tishi yopishqoqlikni zudlik bilan o'sishiga olib keladi (22.1-rasm, 2-chiziq).

Moddani eritmada siljishi uchun kerakli bo'lgan energiyani aktivlik energiyasi deb aytiladi. Uni qiymati suyuqlikning tuzuvchilarni o'lchamlaridan va siljayotgan moddaning turiga bog'liqdir. Shlakning yopishqoqligi va aktivlik energiyasiga asosan shlakning nordonligi ta'sir qiladi. Nordonlik oshishi bilan kremniy kislorod komplekslarini o'lchamlari kattalashadi va u bilan yopishqoqlik ham oshadi. Masalan, suyuq kvartsning aktivlik energiyasi judayam katta (600 kDj/mol), uning yopishqoqligi esa millionlar paskalni tashkil qiladi. Shunday katta yopishqoqlik kremniy dioksidini erigandan keyin o'zini qattiq uch tarafli turini saqlashini qo'shimcha tasdiqlaydi.

Uch tarafli turni buzilishidan keyin eritmani yopishqoqligi ham kamayadi. Binarli silikatlarning aktivlik energiyasi, agarda ularda 12 % Me_2O yoki 20% MeO bo'lsa, 140 va 240 kJ/molga kamayadi. Agarda eritmaga 2 valentli metall oksidi qo'shilsa bir valentli metall oksidiga nisbatan, yopishqoqlik va aktivlik energiyasi yuqoriroq bo'ladi. Bu ikki valentli metalni kislorod bilan ko'prik aloqa tuzishi bilan bog'liqdir. Eritmaga bir valentli metall oksidi qo'shilsa bunday ko'priklar kuzatilmaydi.

Bir xil zaryadli kationlar yopishqoqlikni kiymatiga taxminan o'xshash ta'sir qiladi. Lekin baribir yopishqoqlikni pasaytirishga qanday oksid qo'shilishi katta ahamiyatga ega. Real metallurgik jarayonlarning

harorat o'zgarish masofasi judayam kaltadir. Bir tomondan metallurgik agregatlarni o'tga chidamli futerovkasini mustahkamligi, ikkinchi tomondan, quvvatning sarfi va bir qator boshqa omillar bilan bog'liqdir.

Shuning uchun qattiq eriydigan magniy oksidini ko'shish, eritmani likvidus chizig'idan harorat o'sishiga deyarli ta'sir qilmaydi va shlak to'liq erish qobiliyatiga ega emasdir. Agarda vyustit ko'shilsa, shlakni umumiy erish harorati pasayib, uning harorati oshib yopishqoqlikni qiymatini pasayishiga olib keladi.

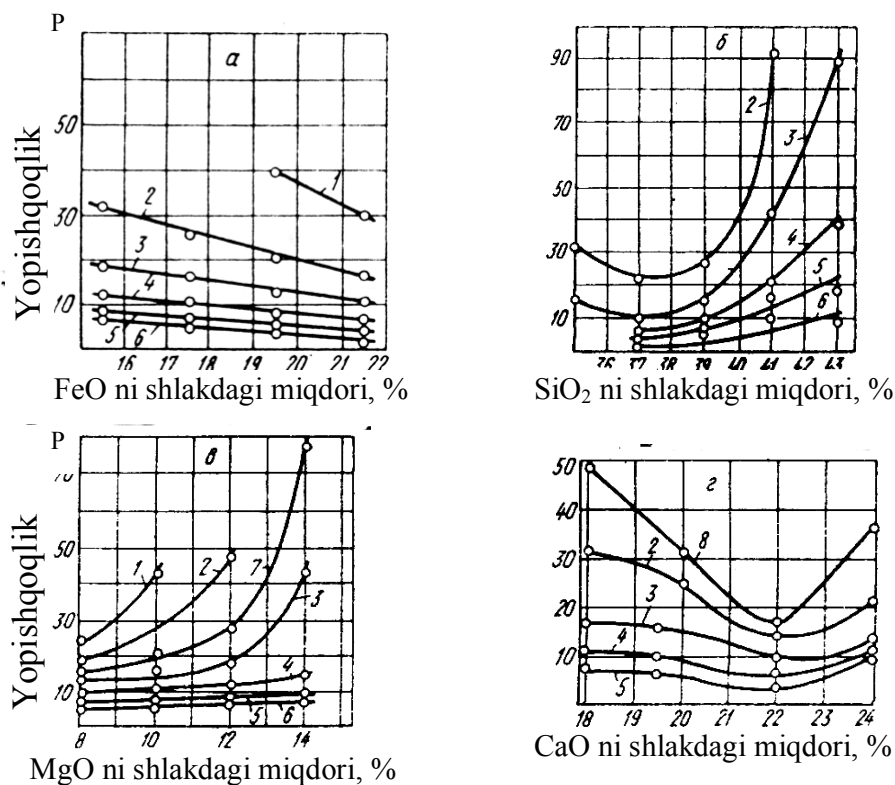
Amaliyotda har xil jarayonlar uchun o'ziga mos yopishqoqlik qiymatlari aniqlangan. Masalan, shaxtali erishga bu qiymat $1 - 2 \cdot 10^4$ Pa, yallig' pechda eritish uchun yopishqoqlikni qiymati $1 - 1,5 \cdot 10^3$ Pa tashkil qiladi.

Agarda shlaklarda 50%dan ziyodroq SiO_2 bo'lsa, ularning yopishqoqligi $1 \cdot 10^3$ Pa dan ko'proq bo'ladi. Yopishqoqlikni qiymatini kamaytirish uchun uning tarkibiga ohak, yoki temir rudali flyuslar qo'shiladi (CaO , FeO). Kompleks tashkil qiluvchi kationlar (Al^{4+} , Al^{3+}) eritmani yopishqoqligini oshirishadi.

Shlak eritmasiga ikki valentli metall oksidini qo'shish, (temir, magniy va kaltsiy) agarda eritma gomogen tarkibida qolsa yopishqoqlikni kamaytiradi. Agarda oksid qo'shilganda erish harorati ohsa va undan qiyin eriydigan modda ajralib chiqsa, shlakning yopishqoqligi o'sadi.

Hozirgi davrda asosiy pirometallurgik jarayonlar uchun shlak eritmalarini yopishqoqligi yaxshi o'rganilgan. Metallurgiyaga muhim bo'lgan $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ sistemasini uch komponentli yopishqoqlik diagrammasi tuzilgan (22.2-rasm).

Erish harorati va quymani yopishqoqligi orasida bir-biriga bog'liqligi ko'rinib turibdi. Oson eriydigan shlak, bir xil o'lchash haroratida (1300°C), kamroq yopishqoqlikga ega. Bu diagramma metallurgiklar uchun optimal shlak tarkibini tanlashga imkon yaratadi. Masalan, mis ishlab chiqarishda, shlakning tarkibi quyidagicha bo'lishlari mumkin: 30-40 % SiO_2 , 10-30 CaO va 25-45 FeO . Bunday eritmani tarkiblari yopishqoqlikning past qiymatlariga javob beradi.



1-1100⁰C; 2-1150⁰C; 3-1200⁰C; 4-1250⁰C; 5-1300⁰C; 6-1350⁰C;
7-1175⁰C; 8-1135⁰C

22.2-rasm. Oksidlangan nikel rudalarni shaxtali pechda eritish jarayoni shlaklarining yopishqoqlik izotermalari.

Pirometallurgik jarayonlarning amaliyotida ko'pincha geterogen shlak eritmalari bilan ish olib borishga to'g'ri keladi. Metallurgik jarayon haroratlarida, bir xil oksidlarning erishi cheklangandir. Masalan, Fe₃O₄, ZnO, MgO, Cr₂O₃ metallurgik agregatlarning haroratlarida erish qobiliyatlari cheklangandir. Miqdorligi ko'payganda ular qattiq modda turida ajralib chiqadi. Enshteyn qoidasiga binoan, bunday geterogen shlaklarning yopishqoqligi o'sadi:

$$\eta = \eta_0(1+2,5 \varphi) \quad (35)$$

bunda η_0 - gomogen eritmaning yopishqoqligi

φ - dispergerlangan qattiq moddaning hajmini sistemaning umumiy hajmiga nisbatligi.

23 - Ma'ruza

SHLAK ERITMALARINING FIZIKA-KIMYOVIY XUSUSIYATLARI

23.1. Shlak eritmalarining sirt tarangligi

Pirometallurgik jarayonlarda shlak eritmalarini sirt tarangligi katta ahamiyatga ega. Ko'pchilik metallurgik jarayonlar aralashmaydigan fazalarning chegaralari mavjud bo'lgan geterogen sistemalarda oqib

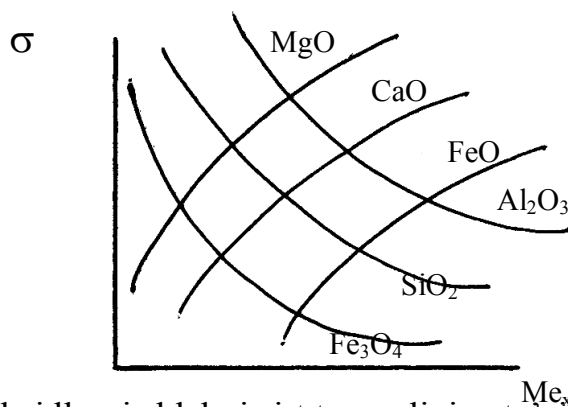
o'tadi.

Sirtning xususiyatlari va ularni chegarada bir-biri bilan kimyoviy aloqalari ko'pincha texnologik jarayonlarning ko'rsatkichlarini aniqlaydi. Masalan, shteyn-shlak chegarasidagi sirt tarangligiga kurtak o'lchamlari va eritmadagi tomchilarni koalistsiya jarayoni. Flyus va o'tga chidamli materiallarni shlak bilan namlanishi va shu bilan bog'liq bo'lgan, shlakni flyus bilan o'zaro bog'lanish kinetika va olovbardosnlikni buzilishi jarayonlaridir.

Sirt xususiyatlari ko'pincha pirometallurgik jarayonlarning tezligiga va chuqurligiga ta'sir qiladi, bularning ichida shlak eritmasini ko'pirishi va metallardan gazlarni ajralib chiqishida ham.

Sirt tarangligi va suyuqlikda o'zaro aloqa bog'lanish tabiatida o'xshashlik uchraydi. Masalan, molekular aloqa kuchsiz molekular bog'lanish bilan ro'yobga oshiriladi va ularning sirt tarangligi kamdir ($20-30 \text{ erg/sm}^2$), ionli eritmalarida sirt tarangligi ko'proqdir ($100-200 \text{ erg/sm}^2$). Energetik nuqtai nazardan, kuchli kationlarga ega bo'lgan eritmalar, qaysilarda aralashgan ionokovalentli aloqalar mavjuddir, sirt tarangligi $200-400 \text{ erg/sm}^2$ oralig'ida o'zgaradi. Metallurgik shlaklar suyuqlikning ana shu guruhiga kiradi. Metallik guruxlarda kuchli aloqalar mavjuddir, sirt tarangligi $1200-1300 \text{ erg/sm}^2$ tashkil qiladi.

Asosiy shlak hosil qiluvchi oksidlarni sirt tarangligiga ta'siri 23.1-rasmda keltirilgan.



23.1-rasm. Oksidlarni shlakni sirt tarangligiga ta'sirini sxematik tasnifi.

Ionlar Al^{3+} va Si^{4+} kompleks uzgaruvchi kation guruhiga kirishadi, ularning miqdorligi ko'payganda kremniy kislorod va alyumosilikat kompleks ionlarning hajmida aloqalarni kuchlanishi kuzatiladi. Kompleks birikmalarining o'lchamlari oshib boradi va shu bilan birga sirt tarangligi kamayadi va asosiy eritmaning massasi bilan bog'lanish kuchsizlanadi. Eritmaga ion modifikatorlarni qo'shilganda sirt tarangligini oshishi kremniy kislorod komplekslarini buzilishi bilan

bog'liqdir. Shlakning nordonligi va ayniqsa uning tarkibida kremniy dioksidini miqdorligi, asosiy ahamiyatga ega. Kationlarning ahamiyati deyarlik o'xshashdir. Lekin uch komponentli shlakda kaltsiy oksidini boshqa metall oksidlariga almashtirish butun eritmani sirt tarangligini oshishiga olib keladi. Kationlar qatorida sirt tarangligi ion potentsiali oshishi bilan o'sadi:

$$\delta \text{ va } ^2 + < \delta \text{sr}^{2+} < \delta \text{o}^{\prime} \text{a}^{2+} < \delta \text{mg}^{2+} .$$

Shlak eritmalarini asosini FeO-CaO-SiO₂ sistema tasnkil qiladi.

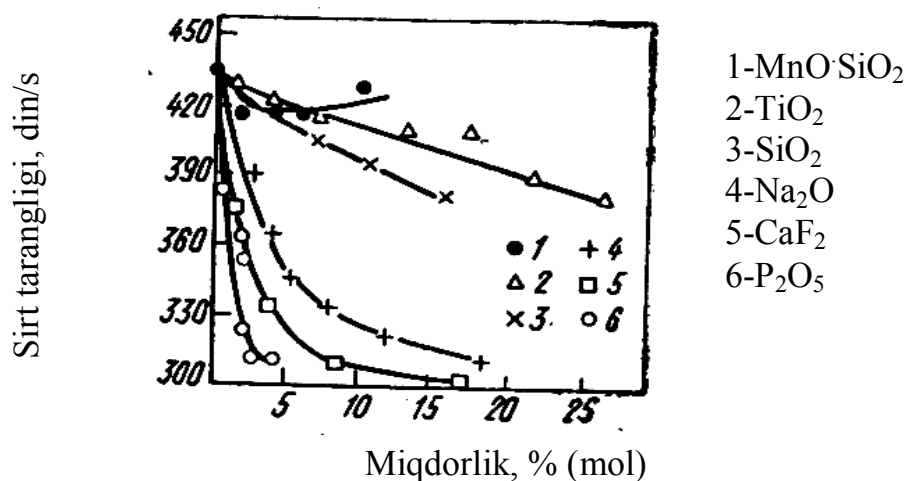
Bu sistemada sirt tarangligi miqdorlikning keng mintaqada o'zgarishida deyarlik kam o'zgaradi (385-460 erg/sm²). Bunga sabab-eritmada kationlarni anionlar bilan o'zaro aloqasi bir-biriga o'xshashdir. Shlakda kremniy dioksidini miqdorligini o'sishi shlakni sirt tarangligini pasayishiga olib keladi, chunki kompleks anionlarning strukturasi murakkablashadi.

Sirt tarangligining qiymatiga eritmada aktiv moddalarning mavjudligi katta ta'sir qiladi. Gibbs qoidasiga muvofiq adsorbtsiyani qiymati quyidagi tenglama orqali aniqlanadi:

$$G = a/RT \cdot d\sigma/da \quad (36)$$

bunda G - adsorbtsiya, mol/sm²; a - aktivlik; σ - sirt tarangligi, erg/sm².

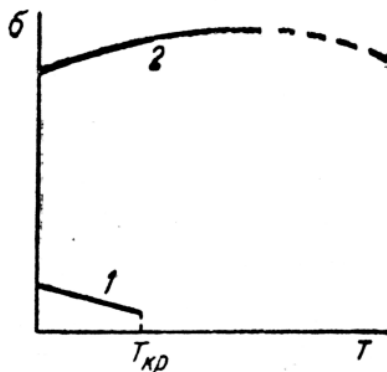
O'zini qo'shnilari bilan kuchsiz aloqaga ega bo'lgan kation va anionlar sirt qatlamiga siqib chiqariladi. Shlaklarda shunday komponentlarga ishqor metallarning kationlari, oltingugurt, ftor va bir qator boshqa moddalarning anionlari kiradi. 23.2-rasmda bir qator aktiv moddalarni ko'p komponentli shlakni sirt tarangligi ta'siri ko'rsatilgan.



23.2-rasm. 27% CaO, 36% FeO, 6% Fe₂O₃, 31% SiO₂ tarkibli shlakka 1350°C da birikmalarning sirt tarangligiga ta'siri.

Sirt tarangligini haroratga bog'liqligi suyuq shlakning tuzilishlarini ajralib turadigan xususiyatlarini ko'rsatadi. Sirt tarangligi harorat o'sishi bilan o'zini o'zgaruvchan tartibda tutadi.

Bir tomondan harorat o'sishida kremniy kislorod komplekslarini o'lchamlari kamayadi va ichki aloqalar bo'shashadi, bu sirt tarangligining o'sishiga olib keladi (23.3-rasm).



23.3-rasm. Metallurgik shlak (2) va molekular suyuqlik (1) larning sirt tarangligini haroratga bog'liqligi.

Ikkinchi tomondan hamma komplekslar ajralishgandan so'ng kationlarning harakatchangligi o'sadi va shu nuqtadan boshlab shlaklar normal suyuqlik qonuniyatlarga bo'ysunadi.

Haroratning o'ta o'sishi sirt tarangligining kamayishiga olib keladi.

23.2. Suyuq shlaklarning zichligi.

Zichlik yoki uning aksari molar hajm, metallurgik eritmalarining muhim fizika-kimyoviy tasnifidir. Molar hajm V tenglama orqali topiladi: $V = M/\rho$, sm^3

bunda: M - molekular massa, g; ρ - zichlik, g/sm^3

Bir nechta komponentlardan tuzilgan ideal aralashmasini molar hajmini topsak bo'ladi:

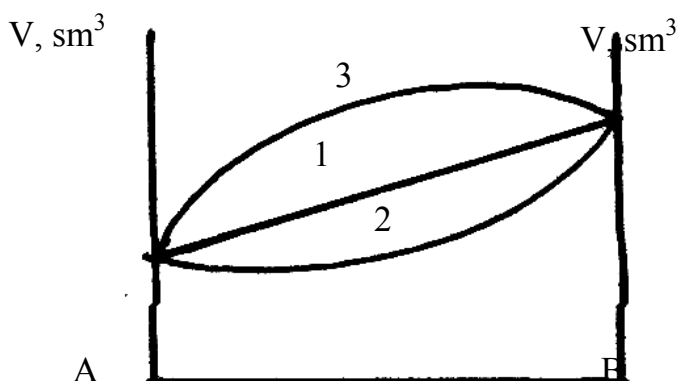
$$V = N_1 V_1 + N_2 V_2 + \dots + N_n V_n$$

bu tenglamadan ko'rinib turibdiki molar hajm additiv qoidasiga bo'ysunadi.

Shunday qilib ikki komponentli ideal eritma uchun A komponentdan V komponentga o'tish davrida molar hajmning o'zgarishi to'g'ri chiziq bo'yicha o'tadi (23.3-rasm, 1-chiziq).

Additivlikdan siljish eritmani birikmalarini bir-biri bilan aloqa qilishni ko'rsatadi. Masalan, manfiy siljayish aloqalarni kuchaytirib modda birikmalarini bir-biri bilan yaqinlashishga olib keladi va struktura zichroq bo'ladi (23.4-rasm, 2-chiziq).

Moddalararo masofa ko'payishi, aloqa energiyasini kamayishi qaysidir fazalarni qatlamlanish oldidan uchrasni, musbat siljishni yaqqol ko'rsatib turuvchi ko'rsatkichdir.



23.4-rasm. AV eritmasidagi additiv qoidasidan siljayishlari.

Moddaning erish haroratida zichlikning keskin o'zgarishi, tuzilish struktura to'g'risidagi qiziq informatsiyani berishi mumkin.

Masalan, qattiq kvartsni zichligi $2,3 \text{ g/sm}^3$ teng. Eritilgandan keyin suyuq kvartsning zichligi deyarlik o'zgarmaydi - $2,2 \text{ g/sm}^3$. Molar hajmining kam o'zgarishi eritish davrida suyuqlikda qattiq moddaga xos murakkab struktura setkasi saqlab qolinishini isbotlaydi.

Zichlikni aniqlash bir qator amaliy metallurgik ishlab chiqarishda muhim ahamiyatga ega. Bu qiymatni bilish metallurgik dastgohni hajmini hisoblashda, fazalarni likvatsion bo'linishda va bir qator boshqa jarayonlarda qo'llaniladi. Shlaklarning zichligi katta solishtirma og'irlikka ega bo'lgan oksidlarni (Fe_3O_4 , FeO , ZnO , BaO) qo'shishda oshib boradi va yengil komponentlarni (CaO , MgO , SiO_2) qo'shilishida esa aksincha- kamayadi.

Namuna sifatida bir necha shlaklarni, tarkibiga qarab zichligini keltiramiz:

	SiO_2	CaO	FeO	CaO	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{g/sm}^3$
Yallig' pechda eritish	33-42	2-12	34-45	5-8	1200-1300	2,8-3,3
Shteynni konvertorlash	20-28	1-3	65-70	1-5	1200-1300	3,5-4,5

Harorat oshishi bilan shlakning zichligi proporsional kamayadi. Taxminan hisobotlar uchun qabul qilish mumkin: harorat har 100°C ga

oshganda, zichlik 0,2 - 0,3 g/sm³ ga kamayadi.

Shlak eritmalaridagi diffuziya koeffitsientlari 50-100 marta, qattiq moddada qiymatlarga nisbatan, ko'proqdir. Masalan, ikki valentli kaltsiyni diffuziya koeffitsienti qattiq kremniy dioksidida 800°C teng $3,110^{-8} \text{sm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$; eritmada esa 1000°C da teng $3,0 \cdot 10^{-6} \text{sm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$. Buni suyuq holatda vakansiyalar miqdorini ko'payishi va qaysilardan kationlarni siljishini osonroq o'tishi bilan tushuntirish mumkin. Tipik kation to'rva to'qarlar (Al, Si), kation modifikatorlarga nisbatan (Ca, Ni) kamroq koeffitsient diffuziyasiga egadir. Harorat oshishi bilan ionlarni eritmadagi diffuziyasi quyidagi tenglama bo'yicha oshadi:

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

bunda E - diffuziyaning aktivlik energiyasi (kJ/mol).

D_0 - $1/T \rightarrow 0$ sharoitlarda diffuziyani belgilovchi eksponenta oldidagi omil (sm²/sek).

24 - ma'ruza

SUYUQ SHTEYN VA SULFIDLI ERITMALARNI TUZILISHI VA FIZIKA-KIMYOVIY XUSUSIYATLARI

Sulfidli eritmalar rangli metallurgiyada katta ahamiyatga ega sulfidli rudalar mis, nikel, qo'rg'oshin va bir qator rangli metallarni olishda asosiy xom ashyo xisoblanadi. Qora metallurgiyada ham sulfidlar uchraydi va ularning mahsulotlarda taqsimlanishi jarayoniga katta ta'sir qiladi. Bir qator texnologik jarayonlarning birinchi bosqichda sulfidlarning erishi va kremniy, kaltsiy, alyuminiy va boshqa metall oksidlarini ajratib olishdan iboratdir. Qimmat metallar og'irroq faza bo'lgan shteynlarda to'planadi. Bazi jarayonlarda oksidlar sulfidlanib shteyn fazasiga o'tkaziladi. Tiklanuvchi jarayonlarda metallashgan shteynlar olish imkoniyati bor. Ruda yoki konsentratlarni qayta ishlashda olinadigan shteynlarning tarkib namunalari 24.1-jadvalda keltirilgan.

24.1-jadval

Pirometallurgik ishlab chiqarishdagi shteynlarning tarkiblari

Jarayon	Shteynning tarkibi, % (og'irlik bo'yicha)						
	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	S	O ₂
Mis konsentratni yalik pechda eritish	30-50	15-40	-	0,5-1,0	1-5	22-26	2-3
Oksidlangan nikel rudasini pechda	55-65	0,1-0,3	12-20	-	-	15-22	0,5-2

eritish							
Mis nikel rudasini elektr pechda eritish	50-60	5-10	5-13	-	-	25-28	1-2
Qo'rg'oshin aglomeratini shaxtali pechda eritish	20-40	10-30	-	10-20	5-10	13-22	3-6

Shteyn o'zi bilan har xil metallar sulfidlarini eritmasini tashkil qiladi. Shteynda bir kancha metal oksidlari erigandir (asosan temir oksidlari).

Shteynlarni tuzilishida asosan moddalar orasida kovalentli aloqa keng tarqalgan. Buni isboti namunasida quyidagi omillardan ko'rish mumkin.

1) eritilgan sulfidlardan elektroliz yordamida elektrodalarda metall olish mumkin emas; 2) Suyuq sulfidlarni elektr o'tkazish qiymati ion sistemalariga nisbatdan ancha ko'proqdir; 3) Elektr o'tkazishning harorat koeffitsienti suyuq sulfidlarning stexiometrik tarkibiga bog'liqdir; 4) oltin gugurt yetishmagan sharoitlarda elektr o'tkazishning harorat koeffitsienti manfiydir, bu esa metallarga xos xususiyatdir. Oltingugurt ko'proq bo'lsa, elektr o'tkazishning harorat koeffitsienti aksariga aylanadi va bu xususiyat yarim o'tkazgich xossalarga mosdir.

Shteynlarning muhim bir xususiyati - ularni erish haroratidir. Erish harorati o'ziga xos diagrammalardan aniqlanishi mumkin. Metallurklar shteynlarni erish haroratini aniqlaganda ularni optimal tarkibini tanlab, berilgan harorat masofasida pech agregatlarini avariyasiz ishlashini ta'minlaydi. Sulfidlar o'zi bilan metallarni oltin gugurt bilan kimyoviy birikmasini tasavvur qiladilar. Ularning qatoriga Cu_2S , FeS , PbS va boshqalar kiradi. Bir qator sulfidlar uchun murakkab binarli sistema diagrammalari tuzilgan.

Bu sistemada dastlabki sulfidlardan tashqari hech qanday boshqa kimyoviy birikmalar yo'q. Taxminan 50 % (og'irlik bo'yicha) Cu_2S va 950°C da sistemada V evtektikasi mavjuddir. Diagrammaning ikkala tomonida qattiq eritmalarga xos keng mintaqalar bordir, ayniqsa, Cu_2S tomonidan kengroqdir (mintaqa e_2 CAHR). FeSni Cu_2S da evtektika haroratida erishqoqligi 36-50 % tashkil qiladi, Cu_2S ni CuS da esa 8-18 %.

Mis va temirlarni yuqori sulfidlari mustahkam emasdir va baland haroratlarda parchalanadi. Cu_2S - FeS chizig'idan o'ngroq joylashgan

eritmalar oltingugurt ajralib chiqishi bilan parchalanadi. Suyuq holatda sistemada keng qatlamlanish mintaqasi mavjuddir. Qatlamlanish mintaqasini to'g'ri chiziq - qanotlar kesib o'tadi. Kanodlar deb fazali diagrammada muvozanatda turgan nuqtalarni birlashtiradigan va geterogen mintaqalaridan o'tgan chiziqlarga aytiladi. Masalan, 1200°C a- tarkibli suyuqlik ikki eritmaga qatlamlanadi; bittasi-metallik misga yaqin, ikkinchisi esa 50 % mis tarkibli eritmadir. Aralashmaydigan fazalarning soni richag qoidasi bo'yicha aniqlanadi. Qatlamlanish mintaqasi tashqaridan modda kiritilsa (masalan, uglerod) kengayadi. Bunda aralashmalarning o'zgarish holati yuz beradi.

Sistemada ikkita uch komponentli nuqtalar mavjuddir: mis burchagiga yaqin joylashgan, uch komponentli peritektika (ye nuqta) va ye_1 nuqtaga javob beradigan uch komponentli evtektikadir.

Cu - Fe - S diagrammasi tuzuvchilarning bir-biri bilan kimyoviy reaksiyada qatnashadigan sistemalariga kiradi. Masalan ko'rilayotgan sistemada quyidagi reaksiya oqib o'tishi mumkin:



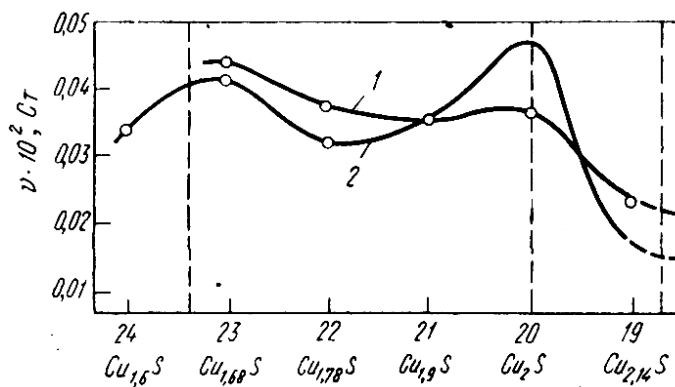
Keltirilgan diagrammalardan ko'rinib turibdiki, hamma shteyn eritmaları oksid suyuqliklariga nisbatan, kamroq erish haroratiga egadir. Bu omil shlak bilan kontaktda bo'lgan shteynlarni erish va kristallanishda katta ta'sir qiladi. 21-rasmdan ko'rish mumkinki, metallashgan shteynlar bir tomondan qatlamlanish chizig'i, ikkinchi tomondan Sg_2S - FeS chizig'i bilan cheklangan kichik mintaqada joylashgan. Bu chiziqdan tashqarida amaliyotda uchramaydigan eritmalar uchraydi. Sulfidlar deyarli katta hajmda metallarni o'zida eritadi. Ularning tarkiblari Cu_2S - FeS chizig'idan pastroq mintakada joylashgan.

Bundan shuni xulosa qilish kerakki, shteynlarni transportirovka qilish va saqlash uchun metallik, himoya qilinmagan, dastgohni qo'llash man etiladi. Mostovich qoidasiga binoan, metallashgan shteynlarda oltingugurtning tarkibi 25 % ga yaqindir (oddiy shteynlarga o'xshagan holat). Bunday qoida metallurgik hisobotlarda keng qo'llaniladi.

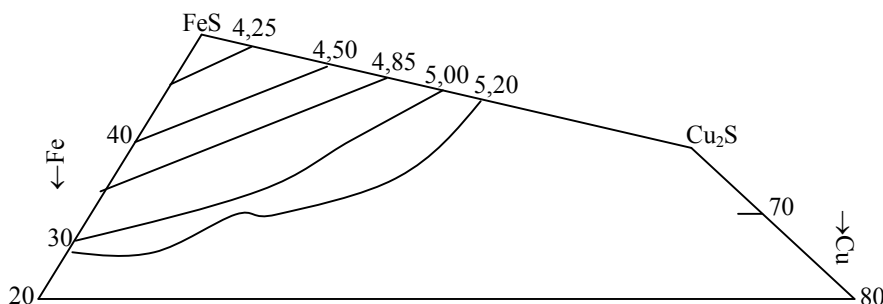
Sulfidli eritmalarining yopishqoqligi, silikatlarga nisbatan ancha kamroqdir. Ayniqsa, kam yopishqoqlik bilan temirli eritmalar ajralib turadi. Shuning uchun shteynlar kichkina g'ovaklarga oson kirib ketadi. Sulfidlarni yopishqoqligi oltingugurtning miqdori oshib borishi bilan kamayib boradi.

Eritmalarining zichligi fazalarning bo'linishida katta ahamiyatga ega. qanchalik zichlikning farqi katta bo'lsa, shuncha shlak bilan shteynni

bo'linishi osonroq o'tadi. 24.1-rasmda Cu - Fe - S sistema eritmasining zichlik diagrammasi keltirilgan.



24.1-rasm. Cu - S sistemasini yopishqoqlik izotermasi.



24.2-rasm. Cu - Fe - S sistema eritmasining zichlik diagrammasi.

Diagrammadagi raqamlar 1300°C g/sm^3 da zichlikni ta'riflaydi, ko'rinib turibdiki, shteynlarni zichligi mis tarkibi o'sishi bilan 4,25-5,20 gacha oshib boradi. Keltirilgan ma'lumotlardan metallurglar keng foydalanib, metallurgik jarayonni oqilona tartibda o'tkazishlari mumkin.

25 – ma'ruza

SUYUQ SHLAK VA SHTEYNLARGA STATISTIK TERMODINAMIKANI QO'LLASH. MODDALARNING AKTIVLIGI

Suyuq shlak va shteynlar o'zi bilan gomogen eritmalarini tashkil qiladi va ularda statistik termodinamikani hamma qonunlari qo'llanishi mumkin. Muhim termodinamik xarakteristikalar bo'lib, moddalarni eritmadagi aktivligi va koeffitsient aktivligidir. Ergan moddani erituvchi bilan o'zaro aloqa bog'lanishi miqdorlik funktsiyasini

amaliyotda o'lchanganligi, nazariya orqali topilgandan farq qiladi. Bu aktivlik qiymati deb nomlangan. Aktivlik moddani miqdorligi bilan quyidagicha bog'langan:

$$a = \gamma N \quad (38)$$

bunda a - aktivlik;

N - miqdorlik (odatda molekular qismda);

γ - aktivlik koeffitsienti.

Har qanday shlak yoki shteyn fazalar ishtirokidagi o'rnatilgan termodinamik muvozanatlarni hisoblashda shu xususiyat bilan foydalanish lozimdir. Masalan, metallni tiklanish darajasini hisoblashda reaksiyaning konstantasini aniqlashda miqdorlik o'rniga aktivlikdan foydalanish kerak:



$$K = (\text{Pso}_2 \cdot \alpha_{\text{me}}) / (\text{Pso} \cdot a_{\text{meo}}) \quad (40)$$

Eritma holatiga o'tganda moddalar o'zini individual xususiyatlarini yo'qotishadi va suyuqlikning qismi bo'lib qoladilar. Suyuqlikning umumiy energiyasi shaxsiy moddalarning qo'shgan energiyalari va eritma qismlarini bir-biri bilan aloqa energiyalaridan tuziladi.

Termodinamikani ikkichi qonuniga binoan, eritma paydo bo'lganda sistema energiyasini o'zgarishi quyidagicha belgilanadi:

$$\Delta G = \Delta N - T\Delta S \quad (41)$$

Bunda: ΔN - eritma hosil bo'lishida ajralib chiqadigan issiqlik;

ΔS - eritma hosil qilish entropiyasi;

Eritma hosil qilishdagi ajralib chiqqan issiqlik, murakkab suyuqlik tashkil qilishdagi ko'rsatkichlardan biridir. Agarda birikmalar yaqin fizika-kimyoviy xususiyatlarga ega bo'lsa (MnO-FeO), aralashma hosil bo'lishdagi ajralib chiqadigan issiqlikning qiymati 0 ga tengdir. Bunday birikmalar qattiq yoki suyuq holatda oson eritma hosil qilishadi. Aksari kation-modifikator va kation-to'rva to'quvchi metall oksidlarini aralashishda katta hajmda issiqlik ajralib chiqadi.

Aktivlikning hisoblash usuli bilan aniqlashda suyuq shlakning fizikaviy modelidan foydalanish kerak. Oldin shlak eritmasining tuzilishida molekular nazariyadan foydalanilganda, shlak tarkibidagi oksidlarining aktivligi quyidagicha hisoblangan. Masalan, qo'rg'oshin

oksidini shlakdagi umumiy miqdorligi analitik usul bilan topilgan:

$$\Sigma \text{PbO} = (\text{PbO})_{\text{Fe}_{203}} + (\text{PbO})_{\text{SiO}_2} + (\text{PbO}) \quad (42)$$

bunda: $(\text{PbO})_{\text{Fe}_{203}}$ - qo'rg'oshin ferritiga bog'langan PbO ni miqdorligi;

$(\text{PbO})_{\text{SiO}_2}$ - qo'rg'oshin silikatiga bog'langan PbO ni miqdorligi;

(PbO) - kimyoviy bog'lanmagan qo'rg'oshin oksidini miqdorligi.

Qo'rg'oshin oksidining aktivligi umumiy miqdorlikdan emas, faqat erkin PbO ni miqdorligi bilan aniqlanadi. Erkin qo'rg'oshin oksidini miqdorligi kristallangan shakllardan kimyoviy usul bilan aniqlanadi. Ammo silikat eritmada molekular birikmalar yo'q mineral kristallari esa ikkilamchi birikmalar deb qabul qilinadi.

Kojeurov statistik termodinamika qonunlarini suyuq shakllardagi moddalarining aktivligini aniqlashda qo'llagan. Buning uchun u regulyar ion eritmalarini modelini ishlab chiqqan. Oddiy regular eritmalarda bir va har xil zarracha moddalarning bir-biri bilan aloqasi deyarlik yo'qdir. Bunday eritmalarda qandaydir guruhlar yo'qdir. Eritma faqat kation modifikator va kation-to'r to'qimalardan tuzilgan deb qabul qilinadi. Kationlar kislorod anioni bilan o'ralgan deb Kojeurov quyidagi tenglamani tuzdi

$$RT \ln \gamma_g = \sum_{xi} Q_{ig} + E_{xi}^{\kappa} Q_{gi} - E \sum_{ij}^{k-1} Q_{ij} \quad (43)$$

bunda: γ_g - moddani aktivlik koeffitsienti

Q_{ig} ; Q_{gi} ; Q_{ij} - va g, q va i, i va j lardan iborat bo'lgan aralashmaning energiyasi.

X_{ixj} - kation oksidlarini mol qismlari. Oksidni mol qismlari quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$x_i = v_i n_i / \sum v_i n_i \quad (44)$$

bunda: v_i - oksidni kimyoviy formulasidagi kationlarning soni
 n_i - shlakdagi oksid mollarini soni

Binarli sistema uchun bu tenglama soddalashtiriladi:

$$\ln \gamma_i = x_{1,2}^2 Q_{1,2} / RT \quad (45)$$

Asosli shlaklar uchun (28 % SiO_2 gacha) tajriba va keltirilgan tenglama yordamida qilingan hisobotlar o'xshashlik natijalarni ko'rsatdi. Binarli MeO- SiO_2 sistemali nordon shlaklar uchun Kojeurov tavsiya qilingan tenglama quedagicha:

$$RT \ln \gamma_1 = Q_{1,2} N_2^2 + q (3N_2 - 1 - 6N_1 N_2) (3N_2 - 1) \quad (46)$$

bunda: $Q_{1,2}$ - Me - O - Si guruhlar tashkil qilishidagi issiqlik effekti q - Me - O - Si aloqa paydo bo'lishi va majburiy polimerizatsiyada ajralib chiqqan issiqlik;

$N_1 N_2$ - komponentlarni mol qismlari;

O.A.Yesin va boshqalar tajriba orqali ajralib chiqayotgan issiqliklarni (Q, q) eng muhim binarli silikatlar uchun qiymatlari aniqlaganlar, kDj:

	Q	Q
CaO-SiO ₂	-186	+204
MgO-SiO ₂	-145	+165
FeO- SiO ₂	-12	+56
PbO-SiO ₂	0	+38

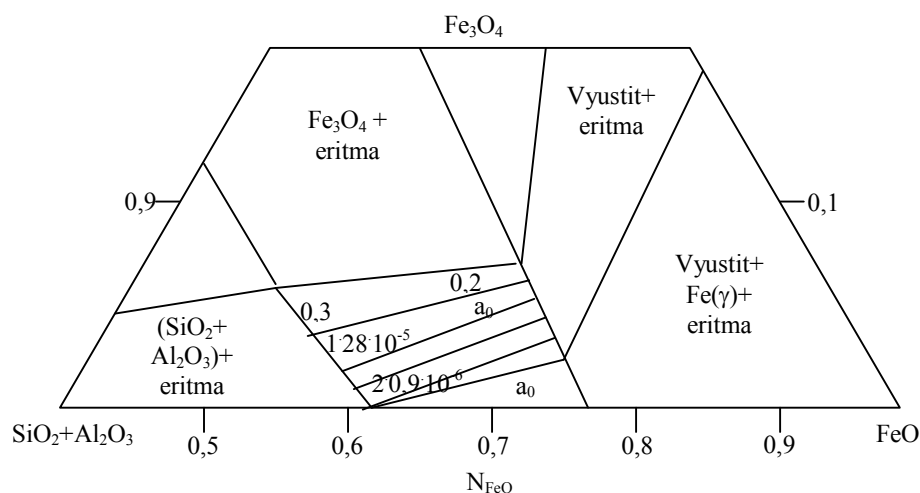
Shu avtorlarning o'zi uch komponentli sistema uchun (CaO + MgO) N_1 , (FeO+Fe₂O₃) yoki (SiO₂) N_3)quyidagi tenglamani 1600°C uchun tavsiya qilishdi:

$$\lg \gamma_2 = - (0,81 - 0,2 N_3) (I-N_1) - 0,5 N_3^2(1-2 N_1) + 9,7 N_2 N_3 - 19,4 N M_3^2 \quad (47)$$

Tavsiya qilingan modellarda suyuq shlaklarning strukturasidagi defektlar umuman hisobga olinmagan. Amaliyotda bu defektlar aktivlik koeffitsientiga va eritmani boshqa termodinamik tavsiflariga katta ta'sir qiladi, shuning uchun bugungi kunda eng ishonchli deb tajriba orqali topilgan aktivlikni qiymatlarini hisoblash kerak.

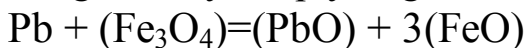
Metallurgiyada FeO – Fe₂O₃ (Fe₃O₄) – SiO₂ lardan tuzilgan sistema katta ahamiyatga ega. Bu sistemani diagrammasi 25.1-rasmda keltirilgan.

Bu sistemada gomogenli shlak eritmasi deyarlik kichkina mintaqada gomogenligini saqlab turadi. Diagrammada kislorodni portsial bosim qiymatlari ham keltirilgan. Shlak eritmalarida magnetitni aktivligi uni molar qismidan ancha kattaroqdir, bu ideal sistemadan musbat siljayishini isbotidir. Olingan ma'lumotlardan foydalanib, shlak fazasida oqib o'tadigan ko'p kimyoviy reaksiyalarni hisobot qilish mumkin. Misol tariqasida qo'rg'oshinni silikat eritmasida erishini ko'rib chiqamiz. Jarayonning reaksiyasi $Pb + (Fe_3O_4) \rightleftharpoons (PbO) + 3 (FeO)$. Hisobotlarning natijalari 25.1-jadvalda keltirilgan.



25.1-rasm. 1200°C da FeO–Fe₂O₃ (Fe₃O₄) – SiO₂ sistemada komponentlarni aktivlik diagrammasi.

Bu sistemada gomogenli shlak eritmasi diuyarlik kichkina mintaqada gomogenligini saqlab turadi. Diagrammada kislorodni portsiyal bosim qiymatlari ham keltirilgan. Shlak eritmalarida magnetitni aktivligi uni molar qismidan ancha kattaroqdir, bu ideal sistemadan musbat siljayishini isbotidir. Olingan ma'lumotlardan foydalanib, shlak fazasida oqib o'tadigan ko'p kimyoviy reaksiyalarni hisobot dilish mumkin. Misol tariqasida qo'rgo'shinni silikat eritmasida erishini ko'rib chiqamiz jarayonning reaksiyasi quyidagicha;



Hisobotlarning natijalari 25.1-jadvalda keltirilgan.

25.1-jadval

Qo'rg'oshinni gaz fazasidagi kislorodni portsiyal bosimiga bog'liq bo'lgan erish qobiliyati

$P_{1/2}$, at O ₂	$\alpha \text{ Fe}_3\text{O}_4$	$\alpha \text{ FeO}$	(PbO)ni shlakdagi tarkibi, %	
			Hisobot	Tajriba
$3,05 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,28	1,26	0,72
$2,25 \cdot 10^{-5}$	0,13	0,30	0,47	0,55
$1,95 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,37	0,36	0,33
$1,53 \cdot 10^{-5}$	0,103	0,35	0,27	0,30
$3,06 \cdot 10^{-6}$	0,025	0,42	0,03	0,06

PbO ni miqdorligi quyidagi nisbatlikdan hisoblangan.

$$(\text{PbO}) = K \cdot \alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / \alpha_{\text{FeO}}^3$$

bunda: K-reaksiyani muvozanat konstantasi.

Keltirilgan raqamlarni yaqinligi temir oksidini aktivligi to'g'risidagi olingan ma'lumotlarni ishonchligini isbotlaydi. Bu ma'lumotlar ko'p pirometallurgik jarayonlarning hisoblashda go'llanishi mumkin.

26 - ma'ruza

METALLARNI SHLAK BILAN CHIQIB KETISH VA UNI KAMAYTIRISH USULLARI

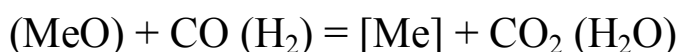
26.1. Metallarni shlak bilan chikib ketishi;

Metalluriyada pirometallurgik ishlab chiqarish olingan mahsulotga nisbatan ko'p hajmda shlak paydo bo'lishi bilan ajralib turadi. Ba'zi vaqtlarda qimmat sanoat mahsulotiga nisbatan shlaklarniig hajmi 10 marta ko'proqdir. Shlakda qimmat metallarning miqdorligi deyarli ko'p bo'lmasa ham (0,1 - 2,0 %), chiqindi bilan foydali moddaning umumiy isrofi juda ham kattadir.

Metallarni sanoat shlaklari bilan isrofgarchilikni kamaytirish muammosini ychishda, suyuq sanoat eritmalaridagi moddalar turlari to'g'risida aniq axborotga ega bo'lishi kerak.

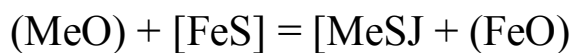
Hozirgi davrda eng muhim pirometallurgik jarayon shlaklarida metallarni qaysi formada borligi to'g'risida ob'ektiv informatsiya yig'ilgandir. Qabul qilingan qoidaga binoan, sanoat shlaklarida metallar uch xil shaklda bo'lishi mumkin: 1) kimyoviy 2) fizikaviy 3) mexanik.

Kimyoviy isroflar o'zi bilan rangli metall oksidlarini tiklanish yoki sulfidlanish reaksiyalarini oqib o'tishi bilan bog'liqdir:



$$K_1 = \alpha_{Me} * P_{CO_2} / \alpha_{Me} * P_{CO} \text{ yoki}$$

$$K_2 = \alpha_{Me} * P_{H_2O} * \alpha_{Me} * P_{H_2} \quad (49)$$



$$K_3 = \alpha_{MeS} * a_{FeO} / a_{MeO} * a_{FeS}$$

Rangli metallni eritma holatdagi isrofi (a_{MeO}) bunda reaksiyaning termodinamikasi bilan aniqlanadi. Sanoat sharoitlarida reaksiya ko'pincha muvozanat holatiga bo'lmaydi, bu esa metallarni shlak bilan kimyoviy isrofini ko'payishiga olib keladi.

Fizikaviy isroflar metall yoki sulfidlarni shlakda erishi bilan bog'liqdir va moddani ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan fazalarda taqsimlanish qonuni bilan ta'riflanadi. 1chi va 2 chi isrof turlari o'zlarini

fazalararo chegarasidan o'tish mexanizmi bilan ajralib turadi. Shlak eritmalarini ion tuzilishi asosida, ikkala isroflik metallarni eritmada ion holatida uchratadi.

Shlakda metall atomlarining uchrashi judaham kam xolatdir, chunki o'zgaruvchan ionlarning katta miqdorligi (Fe^{3+} , Cr^{3+} , As^{5+} va boshqalar) ularni ionlaydi. Shlak bilan metallni kimyoviy va fizikaviy isrofi bitta elektrokimyoviy nom bilan birlashtirsa bo'ladi.

Mexanik isroflar fazalarni chala bo'linishida va suyuq shteyn yoki metallni mayda zarrachalarini shlakda aralashib qolishi bilan bog'liqdir. Katta eksperiment va nazariya asosida ko'pchilik pirometallurgik jarayonlar uchun elektrokimyoviy va mexanik isroflarning nisbatligi aniqlangan.

Bu ma'lumot 26.1-jadvalda keltirilgan.

26.1-jadval

Shlakda metallarni elektrokimyoviy va mexanik isroflarini nisbatlari.

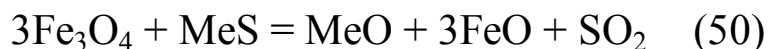
Shlaklar	Isroflik		
	umumiy, %	mexanik, %	elektrokimyoviy, %
Mis konsentratini shaxtali eritish	0,3 - 0,4 Cu	70-75 Cu	25-30 Cu
Yallig' pechda eritish	0,3-0,5 Cu	80-65 Cu	20-35 Cu
Mis shteyini konverterlash	1,5-3,0 Cu	40-50 Cu	50-60 Cu

Agarda jarayon neytral yoki tiklanish atmosferasida o'tsa (kislorodning past portsial bosim sharoitlarida), mexanik isroflik umumiy isrofgarchilik balansini asosiy qismini tashkil qiladi. Aksincha, agarda texnologik jarayon oksidlantiruvchi atmosferadan o'tsa, elektrokimyoviy isroflar asosiy ahamiyatga egadir. Shunday qilib, sanoat dastgohlarining atmosferasi metallni shlakga erigan holatda o'tishini asosiy omillaridan biridir.

Pso_2 yoki PH_2o larni gaz fazasida miqdorligining ko'payishi, tiklanish reaksiyasining muvozanatini shlakdagi metall oksidini aktivligi (miqdorligi)ni ko'payishiga olib keladi. Undan tashqari, kislorodning partsial bosimining oshishi, shlakda uch valentli temirning miqdorligini

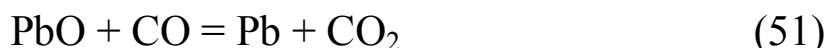
o'sishiga olib keladi, chunki rangli metallurgiyada hamma shlaklar temirli eritmalardir.

O'z qatorida bunday hodisa temirning yuqori darajali oksidlarini metall sulfidlari bilan kimyoviy reaksiyaga kirishiga olib kelishi mumkin. Reaksiyaning umumiy ko'rinishi:



Shunday qilib, gaz fazasida kislorodni partsial bosimining oshishi, shlakda uch valentli temir va metall ionlarini oshib borishiga olib keladi. Kislorodning partsial bosimini oshishi sistema strukturasini buzilishi va temir vakansiyasini ko'payishiga olib keladi. Bu hodisa metallarni silikat eritmasida erish qobiliyatini oshiradi, chunki og'ir rangli metallarning kationlari temir vakansiyalarida joylashib oladi.

Elektrokimyoviy isroflarning qiymatiga harorat katta ta'sir qiladi. Masalan, quyidagi reaksiyaning muvozanat konstantasi



Harorat oshishi bilan kamayadi va qo'rg'oshinni shlakda isrofini ko'paytiradi (26.2-jadval).

26.2-jadval

$\text{PbO} + \text{CO} - \text{Pb} + \text{CO}_2$ reaksiyaning termodinamik ko'rsatkichlari.

Harorat, °C	Pb ²⁺ ni shlakdagi miqdorligi, %	ΔG, kJ/mol	ΔS, kJ/mol, grad.	ΔH, kJ/mol	K * 10 ⁻³
1150	0,15	- 76	4,7	- 69,3	0,453
1200	0,20	- 72,7	- 2,46	- 76,3	0,340
1250	0,23	- 69,7	- 9,6	- 84,4	0,272
1300	0,29	- 67,6	- 16,2	- 93,0	0,235
1350	0,31	- 67,1	-	-	0,219

Muvozanat nisbatliklarini o'zgarishi Le-Shatelye qonunini yana bir isbotini ko'rsatadi, chunki qo'rg'oshin oksidini shlakdagi tiklanish-endotermik reaksiyadir. Huddi shunday ko'rinishlar rangli metallarni oksidi va temir sulfidlarini almashinuv reaksiyalarining oqib o'tishida ham ko'rinadi.

Quyidagi reaksiya uchun: $(\text{FeO}) + [\text{MeS}] = (\text{MeO}) + [\text{FeS}]$ muvozanat konstantasi hisoblangan va natijalari 26.2-jadvalda keltirilgan.

(FeO)+[MeS]=(MeO)+[FeS] reaksiya konstantasiga haroratning ta'siri

Metall	K ₁		
	1250 ⁰ C	1300 ⁰ C	1350 ⁰ C
Co	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Cu	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
Ni	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$

Haroratning oshishi shlakdagi erigan rangli metallarni miqdorligini ko'payishiga olib keladi. Sanoat shlaklarida metallarni elektrokimyoviy isroflikka shteynning tarkibi ham katta ta'sir qiladi. Aylanuvchi reaksiyaning muvozanati $(\text{FeO}) + [\text{MeS}] = (\text{MeO}) + [\text{FeS}]$ shteynda rangli metallni miqdori oshishida noiloj shlakdagi erigan metallning miqdorini ko'payishiga olib keladi.

Agarda metall sulfidi shlakga eritish yo'li bilan o'tsa:



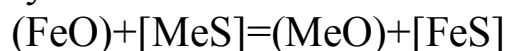
taqsimlanish qonuniga binoan, shteynning rangli metall bilan boyitilishi, erigan metallning shlakdagi miqdoriga ta'sir qiladi. Masalan; PbS-FeS eritmasida qo'rg'oshinni taqsimlanishini ko'rib chiqamiz. Bunda shteynning harorati 1300°C bo'lib gaz tarkibidagi moddalarning parsial bosimining nisbatligi $P_{\text{SO}} : P_{\text{SO}_2} = 3:1$ deb qabul qilinadi.

Qo'rg'oshin sulfidini eritmada miqdori oshib borishi bilan shlakda qo'rg'oshinni miqdorligi oshib boradi va erigan oltingugurtning miqdori kamayib boradi:

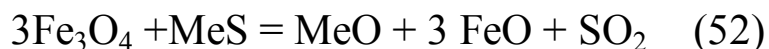
PbS ni eritmadagi miqdori, %	100	91,5	80	70	60	40	20
	Shlakdagi miqdori %						
Pb	14	1,24	1,16	1,0	0,88	0,53	0,34
S	0,32	0,43	0,45	0,58	0,63	0,64	0,64

Oxirgi vaziyat temir sulfidini, qo'rg'oshin sulfidiga nisbatan, shlakda katta erish qobiliyati bilan bog'liqdir. Bu jarayonni quyidagi almashuv tariqasida ko'rish mumkin: $[\text{FeS}] = (\text{FeS})$ huddi shunday ko'rinishlar mis, nikel va polemetallik shteynlarga mosdir.

Shlakda erigan rangli metallarning miqdoriga shlakning tarkibi ham katta ta'sir qiladi. Reaksiyada asosan:



Shlakdagi temir oksidini miqdori oshishi, muvozanatni chap tomonga suradi, ya'ni shlakda erigan rangli metallar ko'payadi. Undan tashqari temir oksidini shlakdagi miqdorini oshishi, eritmadagi uch valentli temirning ko'payishiga olib keladi. Bu esa, quyidagi reaksiyaning muvozanatini o'ng tomonga surilishiga olib keladi:



Metallni shlak bilan isrofiga har xil omillarning ta'sirini o'rganib, metallurglar oqilona tarkib va haroratni tanlab, jarayonning optimal variantida olib borishiga imkon yaratadi.

27 - ma'ruza

METALLARNI SHLAK BILAN MEXANIK ISROFI

Ko'pchilik sanoat jarayonlarida mexanik isrof rangli metallarni shlak bilan isrof bo'lmasligini asosiy qismini tashkil etadi. Mexanik isrof shlak fazasidan, eritmani metallurgik agregatda bo'lish davrida, shteyn yoki metall fazasiga o'tmagan har xil o'lchamlarga ega bo'lgan tomchilar bilan ta'riflangandir.

Shunday tomchilarni sanoat shlaklarida o'lchamlari 0,5 mkm dan 0,2 mm gachadir. Tomchilarning asosiy qismi 10-100 mkm bilan o'lchanadi. Shteyn tomchilarning eng yuqori o'lchami quyidagi tenglama orqali hisoblasa bo'ladi

$$V = 2/9 ((\rho_1 - \rho_2) r^2 g) / \eta_2 / (3(\eta_1 + \eta_2) / (3\eta_1 + 2\eta_2)) \quad (53)$$

bunda: V - tomchini cho'kish tezligi, sm/sek.

g - og'irlikni tezlanish kuchi, g.sm/sek²

ρ_1 va ρ_2 - ko'proq va kamroq zichlikka ega bo'lgan suyuqliklarni zichliklari, g/sm³

η_1 va η_2 - ko'proq va kamroq zichlikka ega bo'lgan suyuqliklarning yopishqoqligi, P.

r - cho'kayotgan tomchining radiusi, sm

Agarda shlak vannaning chuqurligini 50 sm, shlak eritmasining yopishqokligini 5pz, shteyn fazasiniki esa 0,1 pz, zichliklarning farqini 3 g/sm³ga teng deb qabul kilsak, keltirilgan formula asosida har xil tomchilarning cho'kish vaqtini hisoblasak bo'ladi. Mis-nikel shteynlari uchun A.N.Popkov shunday hisobotlarni qilgan va natijalari 27.1-jadvalda keltirilgan.

Sanoat pechlarida eritma 2 - 2,5 soatdan ko'p bo'lmaydi. Bundan xulosa -shteynlarning 0,1 mm dan yirikroqlari cho'kma fazasiga o'tadi,

bundan maydaroqlari esa shlakda qoladi. Eritmani yopishqoqligini oshishi, shlak va shteynning zichlik farqining kamayishi va shlak vannasini chuqurligini ko'payishi shteyn tomchilarini cho'kishiga qiyinchilik yaratadi va isrofni ko'paytiradi.

27.1-jadval

Har xil o'lchamlarga ega bo'lgan tomchilarning cho'kish vaqti

Tomchilar, mm	1,0	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Cho'kishning tezligi, sm/sek	0,49	0,123	0,099	0,049	0,0012	$\frac{0,000}{2}$	0,00005	$12 \cdot 10^{-6}$
50 sm chuqurlikka cho'kish vaqti	1 min 42 sek.	6 min 48 sek.	42 min 30 sek.	2 soat 50 min.	11 soat 33min.	2,9 sutka	11,6 sutka	48 sutka

Shteyn yoki metall tomchilarni shlakdagi eng kichkina o'lchami (0,5 mkm) kichik moddalarning mustahkamligi bilan aniqlanadi. Kichik zarrachalar o'ta yuqori sirt energiyasi bilan ajralib turadi, buning natijasida ular katta erish qobiliyatiga ega. Erish qobiliyati va shu jarayonning tezligi katta farqli bo'lgani uchun mayda zarrachalar o'zgarmas harorat sharoitlarida katta tomchilarga o'tishadi. Bunday jarayonning qonuniyati Gibbs-Tomson qoidasidan kelib chiqadi:

$$\ln (C_1/C_0) = 2 \sigma M / RT r \rho \quad (54)$$

bunda: $C_1 r$ - radiusli tomchi sirtidagi moddaning o'ta to'yingan miqdori;

C_0 - suyuq fazadagi moddaning to'yingan miqdori;

σ - fazalararo tortishuv;

m - molekulyar massa;

ρ - fazadagi moddaning zichligi.

Mayda tomchilarda parlanish kuchliroq bo'ladi va (katta tomchilarga nisbatan) gaz fazasida ko'proq miqdor uchraydi. Bu shlak hajmida diffuzion oqimida paydo bo'lishiga sabab bo'ladi. Shunday qilib, kichkina o'lchamga ega bo'lgan tomchilar, katta tomchilar hajmiga o'tadi. Buning natijasida suyuq shlakda eng kichkina imkon bo'lgan, tomchi bu 0,5 mkm.dir.

Yuqorida keltirilgan formuladan shuni ko'rish mumkinki, shteyn tomchilarining shlakda tezroq cho'kishi uchun quyidagi omillar

ko'maklashadi: 1) shlakning yopishqokligini kamayishi; 2) suyuq shlak va shteynni zichlik gradiyentini oshishi; 3) metallurgik agregatda shlakni balandligini kamayishi; 4) shteyn yoki metallni shlak eritmasida o'lchamlarini kattalashishi.

Oxirgi omilni qo'llash effektivroqdir, chunki zarrachaning radiusi tenglamaga kvadratda bo'ladi. Afsuski, kichkina tomchilarning kattalashishi (koalistsensiya), agarda maxsus chora tadbir ko'rilmasi juda ham kamdir.

Eritmada kichkina tomchilarning kattalashishiga qiyinchiliklar tug'ilishida bir necha sabablar bor: 1) shlakda mavjud bo'lgan shteyn yoki metall tomchilarida bir xil elektron zaryadlar bordir. Tomchining sirtida ikkilamchi elektron qatlamining mavjudligi moddalarning yaqinlashishiga va bitta katta tomchiga aylanishiga xalaqit beradi; 2) shlak fazasida shteynning miqdorligi deyarli kam, shuning uchun mayda tomchilarning bir-biri bilan to'qnashish ehtimolligi juda ham past. 3) shlakdagi mavjud bo'lgan shteyn yoki metallik tomchilarni deyarli o'lchamlari bir xil (10-100 mkm). Buning natijasida ularning xarakatlanish tezligi yaqin, shuning uchun ularning to'qnashishi cheklangan; 4) Shlak-shteyn fazalaro chegarasida adsorbirlangan qatlamlar o'zlarini fizikaviy xususiyatlari bilan asosiy eritma massasidan ajralib turadi. Shlakning adsorbirlangan qatlami yuqoriroq yopishqoq va mexanik zichlik bilan tavsiflanadi, bu koalistsentsiyaning qiyinlashtiradi.

Shlakdagi shteyn yoki metallik tomchilarni koalistsensiyasiga bir nechta usul bilan ta'sir qilish mumkin. Bularning asosiysi bo'lib kontaktda bo'lgan fazalarni tarkibini o'zgartirishdir. Bu tarkibni o'zgartirish fazalararo taranglikni oshirishdir. Qancha fazalararo taranglik ko'proq bo'lsa, tomchilarning o'lchamlari yuqoriroq bo'ladi. Erkin energiyasining kamayishi fazalararo tortilishiga bevosita bog'liqdir:

$$dF = \sigma_{1-2} dS \quad (55)$$

bunda: dF jarayon davrida erkin energiyasining o'zgarishi; σ_{1-2} - fazalararo taranglik; dS fazalararo sirtning birligi.

Shunday qilib sistemada fazalararo taranglikning oshishi shteyn tomchilarining o'lchamlarini kattalashishiga olib keladi. Tomchilarning o'lchamlarining kattalashish kinetikasiga ta'sir qiluvchi boshqa omil-shteynni shlak bilan majburiy turbulent aralashtirishdir. Tajriba shuni ko'rsatdiki, uch daqiqali aralashtirish eng mayda tomchilarning miqdorligini ikki marta kamayishiga olib keldi. Shlakda har qanday

o'ldamga ega bo'lgan zarrachalarning borligi, ularning har xil tezlik bilan siljishiga olib keladi va to'qnashish imkoniyatini oshirib boradi. Koalistensiya to'laroq o'tishiga haroratning oshishi yaxshi ta'sir qiladi. Undan tashqari, bu jarayonning oqilona o'tishiga metallurgik agregatning gaz atmosferasini tiklovchiligi musbat ta'sir qiladi.

Tiklovchi atmosfera magnetitni miqdorligini kamaytirib, ikkilamchi elektron qatlamning tuzilishiga ancha o'zgarish kiradi. Fazalararo tortilishning ko'payishi (yopishqoqlikning ko'payishiga qaramasdan), mayda zarrachalarning koalistensiyasiga yaxshi ko'maklashadi va buning natijasida metallarning mexanik isrofi kamayadi. Bu xulosalar quyidagi chizmada yaxshi ko'rinib turibdi.

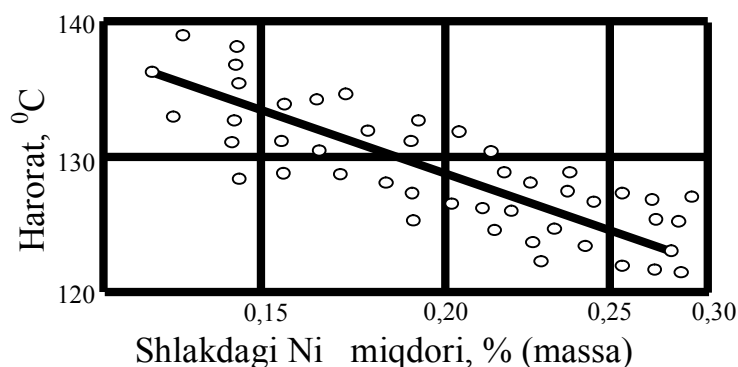
Temir oksidlari va shu qatorda magnetit erituvchi pechlarga konverter shlaki bilan yuklanadi. Konverter shlaki o'z hajmida katta miqdorda rangli metallarni eritadi va erituvchi agregatlarga ana shu moddalarni ajratib olish maqsadida qo'shiladi. Faqat metalni ajratib olish to'liq o'tmaydi, chunki magnetitni tiklash va zarrachalarning koalistensiyasiga kerakli sharoitlar tuzilmagan. Shuning uchun konverter shlakini alohida texnologik jarayonda qayta ishlash maqsadga muvofiq bo'ladi.

Magniy va aluminiy oksidlari metallarni shlak bilan isrofini kamaytirishda musbat ta'sir qiladi. Ularni eritmada miqdorligini ko'payishi rangli metallarning erishini kamaytiradi va metallurgik sistemalarda fazalararo tortishuvni ko'paytiradi. Bu oksidlarning miqdorligini o'ta ko'payishi shlakning yopishqokligining oshib borishiga olib keladi va bu umumiy jarayonga salbiy ta'sir qilishi mumkin.

Rangli metallarni shteyndagi miqdorligini ko'payishi elektr kimyoviy va mexanik isroflarlarini oshiradi. Shuning uchun metallurgik jarayonni olib borish shteynning optimal tarkibiga tanlash tavsiya qilinadi. Shuni esda tutish kerakki, shteyndagi metallarni kam miqdorligi ularni keyingi qayta ishlashda ko'p xajmda konverter shlaki ajralib chiqishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun har doim metallarni isrofini minimumga tushiradigan shteynni tarkibi bilan ishlash kerak.

Shlak bilan metalni isrofiga jarayonning harorat tarkibi katta ahamiyatga egadir. Haroratning oshishi yopishqoqlikning kamayishiga, fazalararo tortishuvning esa ko'payishiga olib keladi. Bu ikkala sabab mexanik isrofini kamaytiradi. Haroratning o'sishi rangli metallarni erishqokligini ko'payishiga qaramay, haroratning yig'indi effekti bari bir

manfiydir. 27.1-rasmda nikelni shlak bilan isrofiga haroratning ta'siri ko'rsatilgan.



27.1-rasm. Sanoat shlaklari bilan nikelni isrofiga haroratning ta'siri.

Metallarni shlak bilan isrofiga metallurgik pechning gaz atmosferasi ham katta ta'sir qiladi. Gaz fazasini oksidlantirish qobiliyati ko'payganda temirni uch valentli holatgacha oksidlanishi oshadi. Bu o'z holatida rangli metallarning shlakda erishini o'ta ko'paytiradi va fazalararo tortilishni kamaytiradi. 27.2-jadvaldan misni shlak bilan isrofiga pech atmosferasini ta'siri ko'rsatilgan.

27.2-jadval

Pech atmosferasini shlak bilan misni isrofiga ta'siri

Gazning tarkibi, % (og'irlik bo'yicha)		Misning miqdori, % (og'irlik bo'yicha)	
CO ₂	O ₂	shlakda	shteynda
17,6	1,0	0,41	54,1
17,6	1,4	0,55	56,1
16,4	3,0	0,71	56,3
14,0	6,0	1,16	55,2
12,0	7,0	1,27	54,2

Keltirilgan natijalar shuni ko'rsatib turibdiki, yoqilg'ining yondirilishi va pech hajmiga ikkilamchi havoni kirishini oldini olishga katta e'tibor qaratish kerak. Oksidlantiruvchi gaz bilan shlak eritmasini kontaktiga iloji boricha to'sqinlik yaratish kerak.

Hamma ko'rilgan chora tadbirlarga qaramay, shlaklarda rangli metallarning miqdori bari-bir katta bo'lib qoladi. Shuning uchun pechdan tashqarida qo'shimcha texnologik jarayolar qo'llash maqsadga muvofiq bo'ladi. Bunday jarayonlarda ham elektrokimyoviy ham mexanik isrofnı kamaytirishga intilinadi.

28 - ma'ruza

KONDENSATSIYALANGAN FAZALARDA KONTAKT XODISALAR

Ko'pchilik pirometallurgik jarayonlar geterogen sistemalarda oqib o'tadi. Bunda yaqin kontaktda har xil tuzilish va xususiyatlarga ega bo'lgan qattiq yoki suyuq fazalar yondoshadi. Bu ruda yoki bo'sh tog' jinsni hosil qiladigan minerallar, shlak va shteynlar, metal va shlaklar bo'lishlari mumkin. Har bitta alohida olingan faza o'zini energetik tavsifi bilan ajralib turadi va bu tavsif birikmani yoki eritmani elektron tuzilishi bilan bog'liqdir. Agarda o'ziga xos kimyoviy potentsialga ega bo'lgan kondensatsiyalangan fazalarni kontaktga keltirilsa, termodinamika qonunlariga binoan, sistema yangi energetik muvozanat holatga keladi. O'zgarish davrida kontakt chegarasida ikkala fazalarning sirt qatlamida qaytarilmas o'zgarishlar ro'y beradi.

Oksidlantiruvchi - tiklovchi kimyoviy reaksiya elektronlarni siljishi bilan bog'ldiqdir. Shuning uchun kondensatsiyalangan fazalarni kontakt chegarasidagi elektr xodisalarni o'rganish, pirometallurgik reaksiyalarning kinetika va mexanizmlarni o'rganishda katta ahamiyatga egadir. Masalan, ruh sulfidini kislorod bilan oksidlanishi ZnS ning sirtida rux oksidi qatlami paydo bo'lishi bilan oqib o'tadi. Gaz - ZnO va ZnO - ZnS kontakt chegaralarida hamma elektronlarni qayta taqsimlanishi ro'y beradi va buning natijasida kuydirish jarayoni oqib o'tadi.

Rangli metallurgiyada aralashmaydigan eritmalar yoki qattiq fazalardagi kontakt chegaralari quyidagi xodisalar bilan ta'riflanishlari mumkin: 1) metall - metall; 2) metall-yarim o'tkazgich; 3) metall-ion o'tkazgich; 4) yarim o'tkazgich-yarim o'tkazgich; 5) yarim o'tkazgich-ion o'tkazgich; 6) ion o'tkazgich-ion o'tkazgich. Keltirilgan variantlar cheklovchi xodisalaridir. Tabiiy minerallar yoki metallurgik eritmalar ko'pincha aralashma o'tkazgichlarga egadir va ularda ion va elektron o'tkazishlar uchraydi.

28.1. Yarim o'tkazgich va metallarni kontakt chegarasi

Pirometallurgiyada metall - yarim o'tkazgich fazalararo chegara bilan tez-tez uchrashga to'g'ri keladi, chunki ko'p oksid va sulfidlar o'zi bilan yarim o'tkazgichni tashkil qiladi. Moddaning hajmidagi elektronning quvvati vakuumda joylashgan alohida elektron quvvatidan

kamroqdir. Elektronni kondensatsiyalangan fazadan vakuumga o'tkazish uchun ish bajarish kerak.

Ishni bajarishga sarf qilinadigan energiya elektronni chiqish ishi deb aytiladi. Bir necha elektron chiqish namunalari: K-2,15; Zn - 3,74; Pb - 4,02; Fe - 4,47; Cu - 4,47; CaO - 1,8-2,4; Cu₂ - 5,15; FeO - 3,85; SiO₂ - 5,0, shlak (tarkibiga qarab) 1,22 - 2,22.

Metall va yarim o'tkazgichning kontaktlarida elektron xodisalarini ko'rib chiqamiz. Qabul qilaylik, metalldan chiqish ishi (φ_m) yarimo'tkazgichdan (φ_{ya}) ko'proqdir. Kontaktning birinchi daqiqalarida elektronlar ikki tomonga qarab siljiydi, faqat $\varphi_m > \varphi_{ya}$ ko'proq bo'lgani sababli, yarim o'tkazgichni tarkib etib metallga yetib borayotgan elektronlarning oqimi, aksincha oqimga nisbatan, ko'proq bo'ladi. Buning natijasida quyidagini yozishimiz mumkin: $I_{ya} > I_m$, ya'ni elektr oqimi yarim o'tkazgichdan metallga qarab ko'proq bo'ladi. Buning natijasida yarim o'tkazgichda elektronlar kamayadi va u musbat zaryadga ega bo'ladi, metallning sirtida esa elektronlar to'planadi va manfiy zaryad paydo bo'lishiga olib keladi. Bo'linish sirtida U potentsiallar ayirmasi paydo bo'ladi. Elektronlarni yarim o'tkazgichdan metalga oqib o'tishi ikkita moddaning kimyoviy potentsiallari tenglashishigacha ro'y beradi.

Metall va yarim o'tkazgichning potentsial ayirmasining muvozanat qiymati kontakt potentsial deb aytiladi:

$$U_0 = \varphi_o / e = (\varphi_m - \varphi_{ya}) / e \quad (56)$$

Metall va yarim o'tkazgichning cheraga sirtida ikkilamchi elektrik qatlami paydo bo'ladi. Bu qatlam kondensator shaklida xizmat qiladi. Kondensatorning planstinalari orasi r ga teng bo'ladi. Bunda elektrik maydonining kuchlanishi bo'ladi:

$$E = U_0 / r = \varphi_o / \varphi_o / er = (\varphi_m - \varphi_{ya}) / re;$$

Elektrik nazariyadan ma'lumki kondensator uchun $E = 4P \varepsilon^{-1}$, ε - bunda ε - zaryadning sirdagi zichligi. Bundan zaryadning zichligini aniqlashga tenglama keltiramiz:

$$\varepsilon^{-1} E / 4P = (\varphi_m - \varphi_{ya}) 4Pe^2 g \quad (57)$$

ε -zichlik hosil qiluvchi elektronlarning soni topiladi:

$$N_n = \varepsilon / e = (\varphi_m - \varphi_{ya}) / 4Pe^2 g \quad (58)$$

28.2. Metall (yarim o'gkazgich) - ion o'tkazgichning kontakt chegarasi

Rangli metallar pirometallurgiyasida metall (yarim o'tkazgich) - ion o'tkazgich kontakt chegarasi metall yoki shteynni shlak bilan chegarasi shaklda keltirilgan. Elektrokimyodan ma'lumki, metallni o'z tuzi eritmasiga solinsa, metallni panjarasidagi kationlarning kuchi va ionlarni eritmadagi energiyasi nisbatligiga qarab, kationlarni metalga o'tishi, yoki ionlarni eritmadan metalga cho'kishi ro'y beradi. Zaryadlangan moddalarni noekvivalent bir fazadan boshqasiga o'tishi, bo'lim chegarasida zaryadlarning miqdorlik gradientini paydo bo'lishiga olib keladi.

Xuddi shunga o'xshash xodisalar metallurgik eritmada ham uchray turadi. Ikkilamchi elektr qatlamining paydo bo'lishida metall kationlari va turli shlak eritmasidagi ionlar ishtirok etishadi. Zaryadlangan moddalarning bir fazasidan boshqasiga noekvivalent o'tishi, metall zanjiridagi katioilarning aloqa quvvati va shlak eritmasidagi ionlarning kuchlarini nisbatligiga bog'liqdir. Suv eritmalariga o'xshab, pirometallurgik sistemalarda o'zini kuchlanish qatorini kashfiyot qilish mumkin. Bunda shartli O shaklda kislorodni shlakdagi normal potentsiali qabul qilinadi - ε°_0 . Bunda ε°_{me} ni qiymatini oksidlarni elementlardan tashkil bo'lishida o'zgaradigan termodinamik ma'lumotlardan hisoblasa bo'ladi:

$$\Delta G^0 = - 4F(\varepsilon^{\circ}_0 - \varepsilon^{\circ}_{Me}) \quad (59)$$

bunda: F - Faradey soni. Shu hisobotlarning bir qancha natijalari 28.1-jadvalda keltirilgan.

28.1-jadval

Shlaklar uchun 1500°C va ε°_0 sharoitlarida taxminan kuchlanish qatori

Reaksiya	ΔG 1500°C kJ	elektrod jarayon	ε°_0 , V
$2Ca + O_2 = 2CaO$	- 850	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	- 2,21
$Si + O_2 = SiO_2$	-525	$Si^{4+} + 4e \rightarrow Si$	- 1,41
$4/3 Al + O_2 = 2/3 Al_2O_3$	-655	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,94
$2Fe + O_2 = 2FeO$	-292	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,79
$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$	-122	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	-0,31

Keltirilgan hisobotlardan kationlarni bir fazadan ikkinchisiga o'tishi va ikkilamchi elektr qatlamini tashkil bo'lish taxminini keltirish mumkin. Masalan, agar kontaktda suyuq temir va kaltsiy, magniy, kremniy oksidlaridan tashkil topgan shlak bo'lsa, jadval ma'lumotlaridan shuni xulosa qilish mumkinki, ikkilamchi elektrik qatlami paydo bo'lishida, (Ca^{2+} , Mg^{2+} va Si^{4+} tiklanishi va temirga o'tishiga nisbatan) temir ionlarini shlaka o'tish ehtimoli ko'proqdir. Anna shu sababli shlakda metalni kislorodga tortilish kuchi qancha ko'proq bo'lsa, shu kationlar razryadlanib, ularni shlakdan metalga o'tishi kamroqdir.

Metall va shlak eritmaları bir-birida cheklangan erish holatiga ega. Ikkita aralashmaydigan fazalar orasida har doim bir-biriga tortilish mavjuddir. Bu tortilish chegaraga joylashgan moddalarning bir-biri bilan aloqa qilishi bilan bog'liqdir. Aralashmaydigan fazalarni bo'lish uchun tortilish kuchini bartaraf qiladigan ish sarf qilish kerak. Bu ish adgeziya ishi deb aytiladi (W_a) va Dyupre tenglamasi bilan aniqlanadi:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2} \quad (60)$$

bunda : σ_1 va σ_2 - alohidagi fazalarni sirt tarangligi;

$\sigma_{1,2}$ - fazalararo tortilish.

Ikki suyuqlikning to'liq aralashmaydigan holatda adgeziya ishi 0 ga teng (Antonov qoidasiga binoan $\sigma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2$).

Fazalarning bir-birida aralashish qobiliyati ko'paygan sari adgeziya ishi oshadi va fazalararo tortilish kamayadi. Fazalar bir-birida to'liq aralashganda, fazalararo chegara yo'qoladi va bir turli suyuqlikning ajratishga sarflanadigan ish - Kogeziya ishi deb nomlanadi - W_k

$$W_k = 2\sigma \quad (61)$$

Kontaklangan fazalarning tuzilishlarini yaqinlashishi komponentlarning fazalararo chegaradan o'tishini ko'paytiradi, fazalararo tortilishi kamayadi va adgeziya ishi o'sib boradi. Masalan, sulfidlarni temir silikatli eritmalar bilan fazalararo tortilishi, tarkibiga bog'liq bo'lib, 20-200 erg/sm² tashkil qiladi. Shteyn-shlak sanoat sistemalarida fazalarni taranglik 30-70 erg/sm², adgeziya ishi esa 650-700 erg/sm² tashkil qiladi. Shunday qilib fazalararo tortilish pirometallurgik jarayonlarida katta ahamiyatga ega. Fazalararo tortilish qiymatidan kontaktlanayotgan fazalarni bir-birida erish qobiliyatini baholash mumkin. Metall (shteyn) va shlakni tez va to'liq bo'linishida fazalararo taranglik muhim rol o'ynaydi. Mayda tomchilarning

koalistensiya jarayonida erkin energiyasining kamayishini quyidagi tenglama orqali aniqlasa bo'ladi:

$$-dF = a_{1,2} dS \quad (62)$$

bunda dS bo'linish sirtining o'zgarishi.

Shunday qilib, qanchalik fazalararo tortilish kuchi ko'proq bo'lsa, shuncha mayda zarrachalarning kattalashishi va shlak shteynni bo'linishi tezroq o'tadi, metallarni shlak bilan isrofi kamayadi. Eritmalarni fazalararo tortilishini shlak tarkibini o'zgartirish yo'li bilan boshqarsa bo'ladi.

29 - ma'ruza

METALLARNI DURLASH USULLARI BILAN TOZALASH.

29.1. Metallarni likvatsiya orqali tozalash

Metallarni likvatsiya orqali tozalash quyidagilarga asoslangan:

- 1) haroratning pasayishida aralashmani eritmadagi erish qobiliyati kamaygani sari ajralib chiqishi.
- 2) qotishmani eritishda aralashmalarning suzib chiqishi;
- 3) Tozalanayotgan metallda erimaydigan va aralashma bilan qiyin eriydigan birikmalar hosil qilinishi.

Keltirilgan jarayonlar tozalashni birinchi bosqichini hosil qiladi. Ikkinchi bosqichi bo'lib olingan geterogen sistemalarni ikkita mustaqil mahsulotga bo'linishidir. Ajralib chiqayotgan faza qoidadagidek dastlabki eritmadan ajralib chiqadigan zichlikka ega bo'lgani sababli, bo'linish fazalarni qatlamlanishi orqali o'tadi.

Likvatsion jarayonlarni misni qo'rg'oshindan tozalash namunasida ko'rib chiqamiz.

Homaki qo'rg'oshin tarkibida 2,4 % gacha mis bo'lishi mumkin. Misol tariqasida qo'rg'oshinni tarkibida taxminan 1% mis bo'lgan eritmani tozalanishini ko'rib chiqamiz. Tozalashning 1-bosqichida haroratni 450-500°C gacha pasaytiriladi (T_h). Haroratning pasayishida misning erish qobiliyati kamayganligi sababli, T_a haroratdan boshlab dastlabki eritmadan, mis durlari ajralib chiqadi. T_v haroratda muvozanatda ikkita faza bo'ladi: suyuq svinets (v^1) va mis kristallari. Ajralib chiqqan qattiq fazaning soni richag qoidasiga binoan topiladi:

$$q_q = q_s (vv^1/vv^{11}) \quad (63)$$

bunda q_q va q_c - qattiq va suyuq fazalarning soni; vv^1 va vv^{11} - holat diagrammasidagi kesimlar.

Misning zichligi ($\rho_{\text{Cu}} \approx 9000 \text{ kg/m}^3$) qo'rg'oshin zichligidan ($\rho_{\text{pb}} \approx 10500 \text{ kg/m}^3$) kamroq bo'lgani sababli, ajralib chiqqan mis kristallari qo'rg'oshin sirtiga suzib chiqadi. Harorat $450\text{-}500^\circ\text{C}$ gacha soviganda, Pb misdan yana to'laroq tozalanadi. Harorat $330\text{-}340^\circ\text{C}$ gacha pasaytiriladi. Bu haroratda (Ts) qattiq mis bilan muvozanatda misni kamroq bo'lgan (nuqta C^1) qo'rg'oshin bo'ladi.

Suzib chiqqan mis alohida qatlam hosil qiladi va bu qatlamda deyarli katta hajmda qo'rg'oshin aralashadi. Paydo bo'lgan qattiq qobiqda 70-90 % Pb bordir. Yuqorida keltirilgan texnologik jarayonlar natijasida misni qo'rg'oshindagi miqdori 0,006 % gacha tushiriladi, ya'ni $\sim 340^\circ\text{C}$ eng kam erish qobiliyatiga ega bo'lgan nuqtagacha. Amaliyotda muvozanat holat yetilmagani sababli, misning qoldiq miqdori 0,1 - 0,7 % ni tashkil qiladi.

Metallarni likvatsiya orqali tozalashda umumiy qoidalari bo'lib kurtaklarni paydo bo'lishi, ularni o'sishi va fazalarni zichlik bo'yicha bo'linishidir. Kristallarning o'sishi issiq va massa o'tkazish, yoki molekulalarni kristallarga qo'shish reaksiyasi jarayonlari bo'yicha boshqarilishlari mumkin.

Massa o'tkazish jarayoni quyidagi tenglama bilan keltiriladi: $I = K_m(N_o - N_s)$

bunda: I - molekulyar oqim, g/sm^2 ;

K_m - massa o'tkazish koeffitsienti, sm/sek ;

N_o va N_s - moddaning hajmi va sirdagi miqdorliklari, g/sm^3 .

Ajralib chiqqan kristall va eritmani solishtirma og'irliklari farq qilgani sababli, fazalar bo'linadi. Qatlamlanishga talab qilingan vaqt zarrachani cho'kish yoki suzib chiqish tezligiga bog'liqdir. Birinchi ko'rinishda bu tezlik Stoks tenglamasi bilan aniqlanadi:

$$V = 2/9g \frac{(\rho_1 - \rho_2)r^2}{\eta} \quad (64)$$

bunda: V - moddaning harakatlanishida chiziqli tezlik, sm/sek ;

ρ_1 va ρ_2 - zarracha va eritmani zichliklari, g/sm^3 .

r - zarrachaning radiusi, sm ;

η - dinamik yopishqoqlik, g/sek .

Amaliyotda eritma o'zi bilan suspenziyani hosil qiladi va bu atrof muhitda modda murakkab harakatlanishga egadir. Moddalar bir-biri bilan ishqalanadi va to'qnashadi. Undan tashqari, zarrachalar har xil shakl va o'lchamlarga egadir. Shuning uchun har doim o'rtacha cho'kish tezligini kriterial tenglama yordamida hisoblash kerakdir.

29.2. Yo'naltirilgan durlanish va zonali eritish

Yo'naltirilgan durlanish va zonali eritish usullari bilan metallarni tozalash aralashmani durlangan va suyuq fazalardagi har xil miqdorlikligiga asoslangandir.

Aralashmani qattiq va suyuq fazalardagi muvozanat miqdorligi taqsimlanish koeffitsienti bilan tavsiflanadi:

$$K_o = C_k / C_c$$

Bunda: C_k va C_c - aralashmaning qattiq va suyuq metall fazalardagi miqdorliklari. Metalni aralashmadan tozalash uchun yo'naltirilgan durlanish tashkil qilinadi, chunki faqat shu sharoitlarda quymani har xil aralashma miqdorligiga ega bo'lgan qismlariga bo'lish mumkin. Qattiq fazada diffuziyani hisobga olmagan holda, uchta tartib ajratib chiqish mumkin: 1) suyuqlikda to'liq aralashish (miqdorlik hamma nuqtada tengdir). 2) suyuqlikning qisman aralashtirish; 3) aralashtirishning bo'lmasligi.

Aralashmaning maksimal bo'linishi faqat to'liq aralashuv sharoitida bo'ladi va quyidagi tenglama bilan tavsiflanadi:

$$C = K_o C_o (1-g)^{K_o-1} \quad (65)$$

bunda: C - aralashmaning qattiq fazadagi miqdorligi;

C_o - eritmadagi dastlabki miqdorlik;

K_o - muvozanatli taqsimlanish koeffitsienti;

g - dastlabki suyuqlikning durlangan qismi.

Agarda to'liq aralashtiruv sharoiti va qattiq fazadagi diffuziya shartlari bajarilmasa, aralashmaning taqsimlanishi kamroq bo'ladi. Bu xodisa uchun effektiv taqsimlanish koeffitsienti kiritiladi - K .

Effektiv va muvozanat taqsimlanish koeffitsientlari bir-biri bilan quyidagi tenglama orqali bog'langandir:

$$K = 1/(1 + [1/K_o - 1] \exp(-\delta f/D)); \quad (66)$$

bunda: f - durlanish sirtini harakatlanish tezligi, sm/sek;

D - aralashmaning eritmadagi diffuziya koeffitsienti, sm^2/sek ;

δ - chegaradagi diffuzion qatlamning enligi, sm;

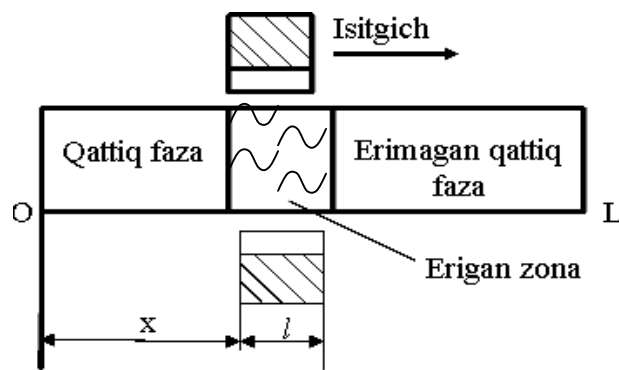
Oxirgi tenglama δ/d ni qiymatini aniqlashga imkon yaratadi. Agarda shu tenglamani quyidagi shaklda keltirsak:

$$\ln(1/k - 1) = \ln(1/k_o - 1) - \delta f/D \quad (67)$$

va quyidagi koordinatalarda: $\ln(1/k - 1)f$ dan bog'liqligini shaklda grafik keltirsak, to'g'ri chiziqning burchagi δ/D ga tengdir, ordinatada paydo

bo'lgan kesim esa $-\ln(1/k_0 - 1)$ ga tengdir. Shuning uchun K_0 va δ/d aniqlash uchun har xil tezlikda va bir xil aralashtirish sharoitlarida bir nechta yo'naltirilgan durlanishni o'tkazish kerakdir. Normal durlanish effektiv usul bo'lishi mumkin, agarda farqlikning qiymati $(1-k) > 0,5$ bo'lsa.

Zonali eritishning sxemasi 29.1-rasmda keltirilgan.



29.1-rasm. Zonali eritishning sxemasi.

Qotishma uzunligi bo'yicha deyarli katta bo'lmagan eritilgan zona harakatlanadi. Eritilgan zonaning bir tomonlama harakatlanishi bir necha marotaba takrorlanadi. Eritilgan zona harakatlanish tomoniga aralashma $k < 1$ bo'lsa birga siljishadi, qarshi tomonga esa - agarda $k > 1$ bo'lsa.

Aralashmaning taqsimlanish darajasi eritilgan zonaning uzunligi, quymaning o'lchamlari, zonaning siljish tezligi, aralashmaning aralashtirish intensivligi va aralashmani taqsimlanish koeffitsientiga bog'liqdir. Bu taqsimlanish quyidagi tenglama bilan aniqlanadi

$$C/C_0 = 1 - (1-k) \exp(-kx/l) \quad (68)$$

bunda: C_0 va C aralashmaning dastlabki va qattiq fazadagi miqdorliklari, g/sm^3 ;

K - taqsimlanish koeffitsienti;

x - durlanish nuqtasi boshlashuncha masofa;

l - eritilgan zonaning uzunligi.

Bu tenglama quymaning butun uzunligi bo'yicha to'g'ridir, faqat ikkita chekkasidan tashqari.

Harakatlanish sonini ko'payishi aralashmaning ajralib chiqish darajasini cheksiz ko'paytirmaydi, faqat muvozanat sharoitida taqsimlanishiga olib keladi. Aralashmaning muvozanat taqsimlanishi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$C_{(x)} = A \exp(Vx) \quad (69)$$

30 - maruza

BUG'LANISH VA KONDENSATSIYALASH ASOSLARI. ODDIY MODDA VA ERITMALARNING BUG'LANISH TERMODINAMIKASI

Bug'lanish va kondensatsiyalash jarayonlari ko'p pirometallurgik operatsiyalarda uchraydi. Bir xil metall va ularning birikmalari yuqori haroratda bug' holatiga o'tadi. Haroratning pasayishida bu metallar suyuq yoki qattiq modda hisobida kondensatsiyalanadi. Deyarlik past haroratlarda Hg, Zn, Pb, Sb, Cd va boshqa metallar katta uchuvchanlikka egadir. Metallurgik amaliyotda bu metallarning xususiyati ularni ajratish uchun qo'llanadi. Bug' - kondensatsiyalangan fazaga aylanish Klauzius-Klayperon tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$dp/dT = q/(T \Delta V) \quad (70)$$

bunda: T - harorat, K

p – bug'ning bosimi, Pa.

q - aylanish issiqligi, l.atm/mol;

$\Delta V = V_n - V_{k.f}$ - moddaning kondensatsiya fazasidan ($V_{k.f}$) bug' fazasiga (V_n) o'tgandagi hajmning o'zgarishi, l/mol.

Bu tenglama amaliyotda muhim bo'lgan bug'ni bosimini haroratga bog'liqligini aniqlab beradi. Agarda harorat kritik nuqtasidan ancha baland bo'lsa, bug'ni hajmiga nisbatan kondensatsiyalangan fazaning hajmini hisobga olmasa ham bo'ladi va ΔV o'rniga V ni yozamiz. Bug'ni ideal holatda deb qabul qilsak, ya'ni $V_n = RT/p$, unda tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$1/p * dp/dT = q/RT^2 \quad (71)$$

by tenglamani integrallash beradi:

$$\ln p = \int q/RT^2 dT + C \quad (72)$$

yoki o'nlik logarifmda

$$\lg p = 1/2,3R \int q/RT^2 dT + i \quad (73)$$

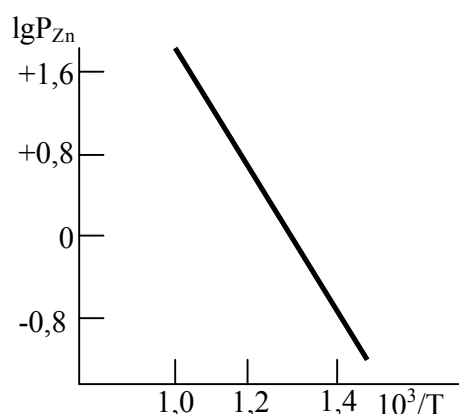
bug'ni bosimini aniqlash uchun kimyoviy doimiylik deb nomlangan i ni qiymatini va q ni haroratga bog'liqligini bilishimiz kerak. Masalaning birinchi yechimida bug' va suyuqlikning issiqlik yutish qobiliyatini teng deb qabul qilamiz. Bunda (73) oxirgi tenglama quyidagi shaklda bo'ladi:

$$\ln p = - q/2,3 RT + i \quad (74)$$

Ko'p amaliy masalalarni yechishda erish va sublimatsiya jarayonlarining issiqligini bilish kerakdir. Bevosita kalorimetrik o'lchov metallar uchun ancha qiyin muammodir. Ko'pincha bu kerakli raqamlarning bosimini haroratga bog'liqligidan aniqlanadi. Buning uchun $\ln p = f(T^{-1})$ grafigini chizish kerak va (14.5) tenglamani yangi shaklda yozish kerak:

$$d \ln p / d(1/T) = q/R \quad (75)$$

To'g'ri chiziqlarning burchagi asosida q ni qiymati topiladi (30.1-rasm).



30.1-rasm. Ruh bug'i bosimini haroratga bog'liqligi (sm.b. mm)

Metall – bug' bosimini haroratga bog'liqligi bir komponentli sistema s holat diagrammasini tuzishga imkon yaratadi.

Ushbu diagrammada OA chizig'i suyuqlikning ustidagi bug' bosimini haroratga bog'liqligini aniqlaydi; OV chizig'i esa - qattiq moddaning ustidagi bug'ning bosimi. OV chizig'ining nishab burchagi (dp/dT) OA chizig'iga nisbatdan ko'proqdir. Buni qattiq – bug' fazalararo o'tishida ajralib chiqayotgan issiqlikni suyuq - bug' fazalararo o'tishiga nisbatan ko'proqligini belgilaydi. Bu ikkita raqamning ayrimi erish issiqligiga tengdir. OS chizig'i qattiq - suyuq fazalararo o'tishida bug'ni bosimini haroratga bog'liqligini ko'rsatadi.

Holat diagrammasida bug'-suyuqlik va qattiq fazalarning mintaqalari bor. Fazalar qoidasiga binoan ushbu mintaqalarda erkinlik darajasining soni 2 ga teng. Bundan kelib chiqadiki, ikkita parametr bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda o'zgaradi va fazalar soni, baribir ikkiga teng bo'lib qolaveradi. Masalan, parametrlari (P, T) bo'lgan birinchi nuqta uchun harorat doimiy holatda $T = \text{const}$ ($t.1^1$) bosimni o'zgartirish

mumkin. $P = \text{const}$ sharoitida haroratni o'zgartirish mumkin (n.1¹¹), yoki bir paytda ham haroratni ham bosimni ($m. 1^{111}$) o'zgartirish mumkin, lekin baribir nuqta bir bug' mintaqasida qoladi, ya'ni fazalar soni o'zgarmaydi.

OA chizig'i suyuqlik – bug' sistemasining muvozanatiga javob beradi. Fazalar qoidasiga binoan $C=1$. Haqiqatdan ham, agar nuqta 2 da o'zgarmas bosim sharoitida haroratni o'zgartirsak $p = \text{const}$ (n.2¹), bosimni $2^{1-} 2^{11}$ kesimga o'zgartirish shart bo'ladi. Uch fazali muvozanat nuqtasida (O) fazalar sonini o'zgartirmasdan bironta parametrni o'zgartirish mumkin emas, chunki bu nuqtada $C=0$. Yuqorida aytilganlar diagrammaning boshqa mintaqalari va chiziqlariga ham tegishlidir.

Holat diagrammasida keltirilgan fazalarning muvozanat holatidan tashqari, muvozanatsiz fazalar ham bo'lishlari mumkin. Ma'lumki, suyuqlikning erish haroratidan pastroqgacha o'ta sovitish mumkin. O'ta sovitilgan suyuqlik ustidagi bug'ni parametrlari diagrammada OA¹ chizig'i bilan tasvirlanadi. Ko'rinib turibdiki T_3 haroratda o'ta sovitilgan suyuqlikning ustidagi bug'ning bosimi (n.3¹) bug'ning qattiq faza tepasidagi bug'ning bosimidan (n.3) ko'proqdir. Shuni esda tutish kerakki nomuvozanat i fazani ustidagi bug'ning bosimi har doim muvozanat sharoitida bo'lgan bosimdan ko'proqdir, shuning uchun har doim nomuvozanat fazaning muvozanatga o'tishga energetik intilishlar bor. Lekin bu jarayonning tezligi o'ta sekin bo'lishi mumkin (masalan oyna-o'ta sovitilgan suyuqlik).

Agarda suyuqlikning ustida egri sirt chizig'i bo'lsa, ya'ni eritma mayda tomchi, yoki qattiq moddaning g'ovaklarida joylashgan bo'lsa, bug'ning muvozanat bosimi silliq sirt ustidagi bosimdan katta darajada o'xshamasligi mumkin.

Agarda suyuqlikni usti tekis holatda bo'lmasa, eritmaga qo'shimcha kapillyar kuchi ta'sir qiladi. Agarda suyuqlik moddaning g'ovaklarini namlashtirmasa bu bosim musbatdir, agarda suyuqlik g'ovakni namlasa aksincha manfiydir. Qo'shimcha bosimning qiymati Laplas tenglamasi bilan ifodalanadi;

$$p = 2\sigma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (76)$$

bunda: p - kapillar bosim, din/sm^2 ;

σ - sirt tarangligi, erg/sm^2 ;

$(1/r_1 + 1/r_2)$ - sirtning egriligi;

$(r_1 \text{ va } r_2)$ - ikkita perpendikular maydonlarida sirtning egrilik radiuslari, sm/sm .

Agarda suyuqlik sferik shaklda bo'lsa, $r_1 = r_2$ va $\rho = 2\sigma/r$.

$r = r_0 \exp(pV_m/RT)$ hisobga olsak:

bu yerda: p - bug'ning suyuqlik ustidagi bosimi;

p_p - bug'ning bosim ostidagi tarangligining qiymati;

ρ - suyuqlikka ta'sir qilayotgan bosim.

V_m - suyuqlikning molyar hajmi; T - harorat, K ; R - gaz doimiyligi.

P ni qiymatini tenglamaga qo'yib olamiz:

$$\rho = \rho_0 \exp(+ (2\sigma V_m / RT r)) \quad (77)$$

bunda «-» chiqib turgan meniskga ta'sir, «+» cho'kkan meniskga ta'sir.

Eritmani ustidagi bug'ning tarkibi suyuqlikning tarkibidan farq qiladi. Ideal eritmalarida bug' har doyim osonroq uchuvchan komponent bilan boyitilgandir. Eritma va bug'ning tarkiblari bir-biri bilan Raul qonuni bilan bog'langandir:

$$\rho_i = \rho_i^o N \quad (78)$$

bunda ρ_i - eritma ustidagi komponentning bosimi

ρ_i^o - toza komponentni ustidagi parning bosimi;

N - mol qismi.

Eritma ustidagi umumiy bosim hamma komponent bosimlarining yig'indisiga teng:

$$\rho_{um} = \sum \rho_i = \rho_i^o N_1 + \rho_2^o N_2 + \dots + \rho_n^o N_n \quad (79)$$

Raul qonuniga bo'ysunmaydigan real eritmalar uchun, eritma ustidagi komponentlarni partsial usuli quyidagi tenglamadan aniqlanadi:

$$\rho_i = \rho_i^o * \alpha_i = \rho_i^o \gamma_i N_i \quad (80)$$

$$\beta = \rho_1 / \rho_2 = (\rho_1^o \gamma_1 N_1 / \rho_2^o \gamma_2 N_2) \quad (81)$$

Agarda bitta komponentni bug'dagi partsial bosimi aniq bo'lsa, Gibbs -Dyugem tenglamasi yordamida ikkinchi komponentni partsial bosimi topilishi mumkin:

$$\ln \rho_v = (-N_A / N_v) \int d \ln \rho_v + C \quad (82)$$

bu tengnlama ko'pincha grafitli integrallanadi va C doimiyligi chegaraviy sharoitlaridan aniqlanadi, masalan: agarda $N_B = 1$

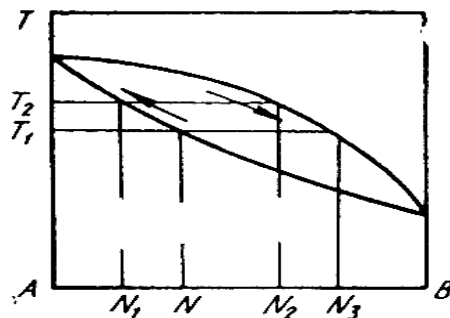
$$\rho_v = \rho_v^o$$

31 – ma’ruza

METALLARNI HAYDASH JARAYONINING NAZARIYA ASOSLARI

Ikki komponentli eritmani bo’linish jarayonini ko’rib chiqamiz. Buning uchun qaynash harorati-tarkib diagrammasidan foydalanamiz (31.1-rasm).

Dastlabki eritma tarkibini N deb qabul qilamiz. T_1 haroratgacha qizitilganda, V -osonroq uchadigan komponentga boyitilgan N_3 tarkibli bug’ paydo bo’ladi. Buning natijasida qolgan eritma qamroq uchadigan A komponentga boyitiladi va haydash jarayonida uning tarkibi o’q yo’nalishi bo’yicha o’zgaradi, harorat esa T_2 gacha ko’tariladi. Bunda bug’ N_2 tarkibga ega bo’ladi. Shunday qilib, bug’ning yengil uchadigan komponent bilan maksimal boyitilishi jarayonning boshida uchraydi. Haroratning oshish davrida va toza A komponentga yaqinlashganda, suyuqlik va bug’ tarkiblarning farq kamayadi va bo’linish darajasi pasayadi. Lekin baribir V komponentni qoldiq suyuqlikda, dastlabkiga nisbatan, kamroq bo’ladi.



31.1-rasm. Eritmani haydashda bug’ va suyuq faza tarkiblarini o’zgarishi

Diagrammadan ko’rinib turibdiki, qayta haydashni faqat N_3 N mintaqasida maqsadga muvofiqdir, chunki undan tashqarisida V komponentning bug’dagi miqdori dastlabki eritmaga nisbatan kamroq bo’ladi. Shuning uchun effektiv qayta haydash qandaydir o’rtacha bosqichda to’xtatilishi kerak. Agarda undan keyin kondensat va qoldiqni qayta haydalsa, komponentlarni qo’shimcha bo’linishlarini olish mumkin. Buning natijasida toza komponent olinguncha jarayonning qayta-qayta o’tkazib olib borilishi mumkin. Moddalarni qayta haydash usuli bilan komponentlarning bo’linishi metallurgiyada tez-tez uchraydi: masalan, ruhni boyitmadan chiqarish, po’lat,

qo'rg'oshin va qalaylarni vakuum yordamida tozalash, mis va boshqa metallarni aralashmalardan tozalash va bir qator boshqa jarayonlardir.

Molekular disstillyatsiya jarayonlari juda ham kam uchraydi, chunki ular uchun yuqori darajada vakuum bo'lishi shartdir. Bu vakuumning chuqurligi 10^4 mm.sm.us.(molekulalarning erkin harakatlanishi taxminan bu sharoitlarda 0,5 m tashkil qiladi).

Distilyatsiya uchun bug'ning yopishqoqlik oqimi xosdir va bu jarayon quydidagi tenglama orqali ta'riflanadi:

$$\omega_n = \beta_x (p_n^\circ - p) \text{ yoki } \omega_n = a (p_n^\circ - p); \quad (83)$$

bunda: $p = P_n + P_{kol}$ - sirt ustidagi bosim yig'indisi;

P_n - bug'ning partsial bosimi;

P_{kol} - gazning qoldiq bosimi.

Bug'lanishning yopishqoqlik tarkibida jarayonning tezligi, asosan, bug'ni suyuqlik sirtidan kondensatsiyalanadigan mintaqaga o'tishi bilan bog'langandir. Ularni hisoblashda bug'ning bosim gradientini, gazning qoldiq bosimi va sistemaning geometriyasini hisobga olish kerak. Umumiy holatda statsionar jarayonda bug'lanishning tezligini bug'lanish va kondensatsiyalash jarayonining bir xil tezlik o'tish sharoitida olish mumkin.

Parning diffuziya tezligini differensial tenglama yordamidakeltirish mumkin:

$$\omega_d RT_d / MDp = - qp / (p - qp) \quad (84)$$

bunda: ω_d - metall parining diffuziya tezligi, g/(sm².s);

M - parning molekulyar massasi, g/mol;

P - par va gazniig bosimining yig'indisi, din/sm²;

T_d - bug'lanish harorati, K;

dp - dx masofasida par bosimining o'zgarishi.

Disstillyatsiya o'ta nomuvozanat jarayon. Shuning uchun parning bug'lanish sirtidagi haqiqiy bosimi (P_p) muvozanatga (P_p^0) nisbatdan kamroqdir, kondensatsiya sirtida esa - aksincha parning haqiqiy bosimi (p_k) muvozanatiga (P_k^0) nisbatdan ko'proqdir. Apparat hajmida bug'lantiruvchi va kondensatorgacha bo'lgan masofada parning haqiqiy bosimi P_a chizig'i bo'yicha o'zgaradi. Sistemada umumiy bosim o'zgarmas bo'lgani uchun ($p=p_a+p_q$), qoldiq gazning bosimi dastgoh hajmida o'zgaruvchan bo'lib p_h chizig'i bilan tasvirlanadi. Uning qiymati bug'lanish sirtida eng kam va kondensatsiya yuzida esa eng ko'pdir. Shuni aytish kerakki, disstillyatsiya davrida dastgohlar bilan

o'lchanadigan bosim bu qoldiq gazlarning bosimidir (p_{qoldiq}). Diffuziya tenglamasini izotermik jarayon uchun integrallash quyidagini beradi:

$$\omega_d \ln (p-p_k) / (p-p_i) \quad (85)$$

Bu yerda: ω_d - diffuziyani tezligi izotermik sharoitlarga mos keladi. Amaliyotda esa disstilyatsiya jarayoni ko'proq adiabatik sharoitlarida o'tadi. Adiabatik jarayon uchun integrallash quyidagini beradi

$$\omega_d = h \ln (P_k / (P_k - p_i^\circ + 2\omega_d d/a + a_k p_i^\circ / a)) \quad (86)$$

$$\text{yoki } p_i^\circ = P_k + (a_k p_k^\circ / a) + (2\omega_d / a) - P_k e^{-\omega_d h} \quad (87)$$

Bug'lanish sirtida bug'langan va kondensatsiyalangan atomlarning energiyasi bir xildir va bug'lanish harorati bilan aniqlanadi - T_p

$$(a = \alpha (M/2\pi RT_p)^{3/2}) \quad (88)$$

Amaliyot nuqtai nazaridan, qayta haydalayotgan eritmani par fazasi tarkibini o'zgarishi muhimdir. Bu oson uchuvchan aralashmaning ajralib chiqqan vaqtini aniqlashga imkon yaratadi va qoldiqni tarkibidagi kam uchuvchan moddalarning miqdorligini belgilaydi. Hozirgi paytda hisobotlar tahminan qilinadi. Buning asosida eritmalarini Raul qonuniga bo'ysunadi deb qabul qilinadi va moddalarning aniqlangan haroratda bug'lanish tezligi o'zgarimas deb qabul qilinadi. Hisoblarda uchuvchan komponentning bug'lanishi va qizitilgan dastgohda moddalarning qo'shimcha bo'linishi hisobga olinmaydi. Kinetikani yoritadigan asosiy tenglama Rele tomonidan yaratilgan:

$$\ln(G_o/G_t) = \int dy/(x-y) \quad (89)$$

bunda: G_o va G_t dastlabki va t daqiqagacha qolgan eritmani massasi. x va y moddani eritmada va par fazasidagi foiz miqdor.

Raul qonuniga bo'ysunadigan eritmalar uchun Rele tenglamasi boshqa shaklda yozilishi mumkin:

$$\ln(N_b/N_b^{(0)}) = (\omega_b/\omega_A) \ln(N_A/N_{A(0)}) \quad (90)$$

bunda: ω_a va ω_v - moddalarning molyar bug'lanish tezligi;

$N_{A(0)}$ va $N_{b(0)}$ - moddalarning dastlabki eritmada molyar qismlari;

N_A va N_b - tanlab olingan vaqtdagi moddalarning molyar qismlari. Foizli og'irlikda tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$\lg(G_1/G_0) = (\omega_a/\omega_A - \omega_v) \{ (\omega_v/\omega_d) \lg CX_1/X_0 - 100 - X_1 \} \\ \lg((100 - X_0 - X_1)/(100 - X_0)) \} \quad (91)$$

bunda: X_0 va X_j - A moddani eritmada dastlabki va T vaqtga mos bo'lgan foizlik miqdorligi;

G_0 va G - eritmani dastlabki va T vaqt o'tgan daqiqaga mos soni.

Molekular tartibda qayta haydashda moddalarning bug'lanish tezligining nisbatliklari aniqlanadi:

$$\omega_A/(\omega_A - \omega_V) = (P_A M_A^{3/2}/((P_A M_V^{1/2}) - (P_V M_A^{1/2}))) \quad (92)$$

$$\omega_A / \omega_V = (P_V/P_A) * (M_A/M_V)^{1/2} \quad (93)$$

Amaliy nuqtai nazardan eritmani tarkibi, harorat, qizitish tezligi va boshqa omillarning ta'sirini bilish katta ahamiyatga ega. Qayta haydashning tezligi dastlabki eritmani tarkibiga bog'liqdir. Qanchalik onson uchadigan moddaning miqdor ko'p bo'lsa, shuncha uchish tezligi yuqoridir, bug'lanish tezligiga qizitish quvvati ta'sir qiladi. Qizitish quvvatining o'zgarmas sharoitida, oson uchadigan komponentning miqdor kamayib borish davrida eritmaning harorati oshadi. Buning natijasida bugni bosimi oshadi, lekin oson uchadigan moddaning miqdor kamayishi tezlikni ham pasayishiga olib keladi. Shunday qilib, bug'lanish tezligi o'z- o'zini boshqaradi. Jarayonning oxirida harorat tezlik bilan ko'tariladi. Haroratning tezlik bilan ko'tarilishi qayta haydashning yakunini belgilaydi.

Bug'lanish tezligiga kondensatsiyalanish harorati ham ta'sir qiladi. Boshqa sharoitlarni hisobga olmagan holda, qanchalik kondensatsiyalanish harorati kam bo'lsa, shuncha bug'lanish tezligi yuqori bo'ladi. Metalning bug'lanishiga uning sirtidagi holati ham rol o'ynaydi. Metallning sirtida oksid qatlami va qiyin eriydigan moddalarning to'planishi distsillyatsiya tezligini kamaytiradi.

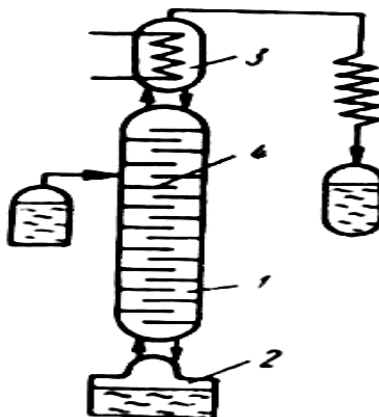
Kondensatsiyalash haroratiga qarab metalni suyuq yoki qattiq fazalarga o'tkazish mumkin. Shuni aytib o'tish kerakki, bug'lanish va kondensatsiyalanish haroratlari jarayonning issiqlik balansiga deyarli ta'sir qilmaydi. Asosiy ulushni bug'lanish issiqligi kiritadi ($> 80\%$). Bug'larni kondensat holatiga o'tishda moddalarning qo'shimcha bo'linishi yuz beradi. Bunday jarayonga yuqori harorat talab qilinadi va bunda aralashmaning qayta bug'lanish tezligi kondensatsiyalanish tezligiga teng yoki yuqoriroq bo'lishi kutiladi.

32 – ma'ruza

REKTIFIKATSIYA

Rektifikatsiya bu ko'p marta takrorlangan haydash jarayonidir. Rektifikatsiya dastgohlarida asosan nasadka va tarelka shaklidagi

rektifikatsion kolonnalar qo'llanadi. Tarelkali (barbotaj) kolonnani tuzilishini ko'rib chiqamiz (32.1-rasm).



32.1-rasm. Rektifikatsion dastgohning sxemasi.

1-kolonna; 2- kub; 3- deflikmator; 4-ta'minlovchi tarelka.

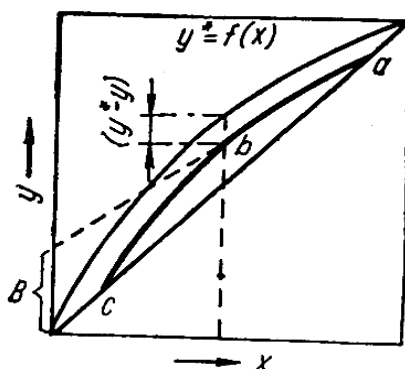
Barbotaj kalonna vertikal truba shaklda. Bu truba ma'lum masofalar oralig'ida gorizontal tarelkalar bilan moslangan. Tarelkalar har xil konstruksiyalik bo'lishlari mumkin. Ularning vazifasi eritma va bug'ni belgilangan yo'nalishda siljitishdir. Bu siljitishda eritma bilan bug' ko'p marta bir-biri bilan aloqada bo'ladi. Eritma kolonna bo'yicha tepadan pastga qarab harakatlanadi va yuqoridagi tarelkadan pastga oqib tushadi. Har bitta tarelkada o'zini eritma qatlami bordir. Par esa pastdan tepaga qarab xarakatlanadi va har bitta tarelkada eritma xajmidan o'tadi. Dastgohning pastki qismida qaynatuvchi, yoki kub bordir. Uning vazifasi-kalonnadan oqib tushgan suyuqlikning par holatiga o'tkazishdir. Yuqori qismida deflegmator joylashgan. Uning vazifasi bug'ni kondensatsiyalash va kondensatning qismini (flegmani) kalonnaga qayta yuklashdir.

Uzluksiz ishlayotgan kolonnalarda dastlabki aralashma dastgohning o'rta qismiga - ta'minlovchi tarelkaga yuklanadi. Ta'minlovchi tarelka kolonnani ikki qismga bo'ladi: yuqori qism – bug'larni boyitadigan, ya'ni kam bug'lanadigan modda bilan boyituvchi va pastki qism suyuqlikni kamaytiruvchi va qaynatuvchiga faqat yuqori bug'lanish xususiyatiga ega bo'lgan moddani tushirishdir. Kolonnaning yuqori qismidan kam qaynaydigan komponent ajratib olinadi, uning nomi rektifikator, kubdan esa yuqori qaynaydigan komponent olinadi.

Agarda kolonna uzluksiz ishlasa, unda dastlabki xomashyo kubga yuklanadi. Kolonnani o'zi dastgohning yuqori qismida ishlaydigan shaklda xizmat qiladi.

Rektifikatsiya davrida fazalararo moddalarning almashuvi oqib o'tadi va bunda bug' kam qayniydigan modda bilan boyiydi, eritma esa yuqori qaynaydigan modda bilan. Jarayonning oqib o'tishiga muvozanatdan tashqari bo'lgan holat ko'maklashadi.

Muvozanat va haqiqiy moddaning miqdorini diagrammada bug'ning tarkibi (u)- eritmaning tarkibi (x) diagrammasi bilan tasavvir qilsa bo'ladi (32.2-rasm).



32.2-rasm. Rektifikatsion kolonnani muvozanat va ishchi chiziqlari.

Muvozanat chizig'i $u^*=f(x)$ termodinamik funksiyalari orqali topiladi. Haqiqiy miqdorlikni aniqlaydigan ishchi chiziqlar kolonnaning modda balansidan topiladi. Asosiy tenglama quyidagi shaklda keltirilgan:

$$y = (1/G) \cdot x + ((y_k - (1/G) \cdot x_k) \quad (94)$$

bunda: 1 va G - suyuq va bug' fazalarining sarfi;

y, x va y_k , x_k - moddaning bug', suyuq fazalardagi davriy va shu moddaning o'zini kolonnaning yuqori qismdagi miqdor.

Rektifikatsiyaning asosiy tushunchalaridan biri - flegma sonidir. Flegma soni o'zi bilan flegmaning sonini, distilyat sonini nisbatligi bilan aniqlanadi ($R=F/P$). Tenglamaga flegma sonini kiritsak kolonnaning mustahkamlash qismi uchun ishchi chiziq formulasini olamiz:

$$y = R/(R+1) \cdot x + x_p / (R+1) \quad (95)$$

bunda: x va x_p - moddaning eritmadagi davriy va distillyatdagi miqdorligi. Bunda bug'ning va distilyatning tarkibi bir xil deb qabul qilingan. Distilyatning aniqlangan tarkibidan ishchi chiziqning joylanishi faqat flegma soniga bog'liqdir, chunki u o'qidan olingan kesim: $B=x_p/(R+1)$ agarda distillyat olinmasa va flegma soni juda xam katta bo'lsa, $B=0$ va ishchi chiziq diagrammaning diaganali bilan bir

xildir. Distilyatning ajratib olish ko'payishi bilan flegma soni kamayadi va ishchi chiziq soat o'qi kabi aylanadi. Flegma sonining optimal qiymati katta ahamiyatga ega, chunki unga dastgohning o'lchamlari va issiqlikning sarfi bog'liqdir. Shunday qilib R qiymatiga kapital va ekspluatatsion sarf harajatlari bog'liqdir.

Texnika-iqtisodiy hisobotlarda flegmaning ortiqcha soni koeffitsienti kiritiladi va bu son ishlab turgan flegma sonini minimal qiymatiga nisbatligidir:

$$\beta_R = R_D / R_{\min} \quad (96)$$

Ko'pchilik vaziyatlarda bu koeffitsientning qiymati 1,04-1,50 oralig'ida bo'ladi. Kolonnaning pastki qismida suyuqlikning soni flegmadan ko'proqdir, chunki unga ta'minlovchi tarelkadagi aralashma qo'shiladi. Agarda bir k/mol distilyatga to'rg'ri keladigan ta'minlovchi suyuqlikning $f=F/P$ deb belgilasak, kolonnaning pastki qismga moslangan ishchi chiziqning tenglamasini kattarib chiqarsak bo'ladi:

$$y = ((R+f)/(R+1)) * x + ((1+f)/(R+1)) * x_n \quad (97)$$

bunda: x_n - moddaning kolonna pastki qismidagi miqdori.

Massa almashuv apparatning asosiy hisoblardan biri - uni balandligini aniqlashdir. Balandlikni quyidagi tenglama yordamida aniqlash mumkin:

$$H = (G/(K_y a S)) * (y_K - x_n) / \Delta y_{yp} \quad (98)$$

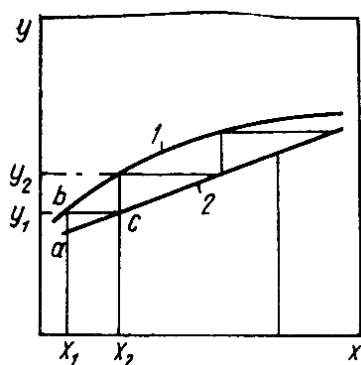
bunda: H - dastgohning balandligi, m;

K_y - massa o'tkazishning hajmiy koeffitsienti, m/sek;

S - kolonnaning sirt kesimi, m^2 ;

a - bitta nasadkani solishtirma sirti, m^2 / m^3 ;

Pog'onali kontakt bo'lgan dastgohlarda balandlikni analitik va grafik usullari bilan topiladi. Oxirgi paytgacha nazariya bosqichlari tushunchalaridan foydalanilgan. Nazariy tarelkalarining soni deb dastgohning bir qismini ajratib olingani aytiladi. Ushbu qismda miqdorlik muvozanat holatida deb qabul qilinadi. Muvozanat tarelkalarining soni grafik usul bilan topilishi mumkin (32.3-rasm).



1-muvozanat chizig'i;

2 –ishchi chiziq.

32.3-rasm. Rektifikatsion kolonnani nazariya tarelkalar sonini aniqlash.

Birinchi tarelkadagi miqdorlikni x_1 (ishchi chiziqda «a» nuqta) deb qabul qilamiz. Moddaning bug' fazadagi muvozanat miqdorligi y_1 bo'ldi muvozanat chizig'ida «h» nuqta va ishchi chiziqda «s» nuqta). Bosqich «axs» nazariya miqdorlik o'zgarishlarini belgilaydi. Bu qurilmalarni ishchi va muvozanat oralig'ida davom ettirib miqdorlikni o'zgarish bosqichlarining sonini topamiz. Keltirilgan misolda muvozanat tarelkalarining soni $(n_t)=2,4$.

Nazariya bosqichlardan sonini haqiqiy sonlardan o'tishga kolonnadan foydalanish koeffitsienti kiritiladi:

$$\eta = \eta_t/p_d \quad (99)$$

Bunda p_d haqiqiy tarelkalarining soni.

Tarelkalardan foydalapish koeffitsienti fazalarning xususiyatlari va harakatlanish xarakteriga bog'liqdir va 0,3-0,8 oralig'ida o'zgaradi. Odatda uni amaliyot nuli bilan topiladi. Haqiqiy tarelkalarining soni zamonaviy anatilik yoki grafik usullari bilan topiladi.

Analitik usul. Agarda kolonnani bitta bosqichini effektivligi aniq bo'lsa, haqiqiy bosqichlarniig soni quyidagi tenglama yordamida topiladi:

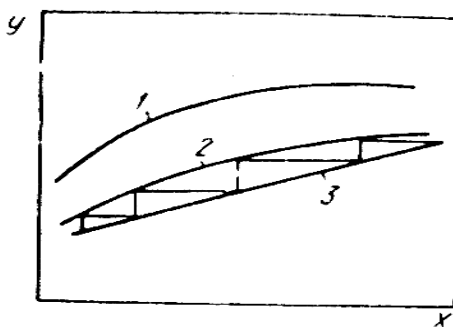
$$p_d = (\lg (A(1-\varphi)/ (A-\varphi))/\lg ((1-E_y (1-1/A))) \quad (100)$$

bunda: p_d - haqiqiy bosqichlarning soni;

E_y - bitta bosqichning effektivligi;

φ - ajratib olish koeffitsienti.

Grafik usul. Bu usul kinetik chiziq qurish orqali amalga oshiriladi.



32.4-rasm. Rektifikatsion kolonnaning haqiqiy tarelkalarining sonini aniqlash:
1-muvozanat chizig'i; 2-kinetika chiziq; 3-ishchi chiziq.

Bu usuldan foydalanishda E_y yoki E_x ni qiymatini bilish kerak. Bosqichlarning haqiqiy soni ishchi va kinetik chiziqlar oralig'idagi keltirilgan qurilmalar orqali topiladi.

33 – ma'ruza

BUG'LANISH VA KONDENSATSIYALANISH JARAYONLARINING MEXANIZMI VA KINETIKASI

Bug'lanish va kondensatsiyalangan faza o'sishini o'rganishda asosiy e'tibor kelayotgan molekulani kondensatsiyalangan faza sirti bilan o'zaro ishiga qo'yiladi. Vaqt birligida ma'lum kondensatsiyalangan faza bilan to'qnashayotgan molekulalarning soni teng:

$$I = (2\pi mkT)^{-1/2} p = xp \quad (101)$$

Bu yerda; I - sirt bilan to'qnashayotgan molekulalar oqimi, $1/(sm^2/s)$;

m - bitta molekulaning massasi, g;

k - Boltsman doimiyligi, erg/grad;

T - absolyut harorat, K;

r – bosim, din/ sm^2 .

$$x = (2\pi mkT)^{-1/2} \quad (102)$$

Agarda to'qnashayotgan molekulalarning $(1-\beta)$ qismi kondensatsiyalanmasdan, aksincha, gaz fazasiga qaytib ketsa, kondensat fazasiga o'tgan molekulalarning oqimi quyidagicha bo'ladi:

$$I = \beta xp \quad (103)$$

bunda: β - orqaga qaytarish koeffitsienti.

Qabul qilinganki β ni umumiy bosimga bog'liqlik emasligi. β ni qaytarish koeffitsienti deb nomlansa, amaliyotda bu qaytarilmaydigan molekulalarning qismidir. Hozircha bir bosqichli jarayonni ko'rib chiqyaamiz, ya'ni sirtga tushayotgan molekulalar bevosita kondensatsiyalangan fazaga o'tadi. Bu faqat suyuqlik bilan ish olib borilganda uchrashishi mumkin.

Agarda kondensatsiyalangan fazaning ustidagi bug'ning bosimi to'yingan (p_t) faza bosimiga teng bo'lsa, bu holatda dinamik muvozanat ro'y beradi. Bug'lanayotgan va kondensatsiya fazasiga o'tgan molekulalarning soni bir-biriga tengdir va uning o'lchami - $\beta x p$ ga teng. Bug'ning haqiqiy bosimidan qat'iy nazar, sirtdan ajralib chiqayottan molekulalarning soni to'yingan bug' bosimining soniga tengdir - $\beta x p_t$. Agarda bug'ning bosimi muvozanat qiymatidan ajralib tursa, yig'indi oqim eritma tarkibiga o'tgan molekulalarning va sirtni tashkil etayotgan molekulalarning ayirmasiga tengdir:

$$I = \beta x p - \beta x p_H = \beta x (p - p_H) \quad (104)$$

Shunday qilib, agarda $(p - p_H) < 0$ bo'lsa bug'lanish ro'y beradi, $(p - p_H) > 0$ – aksincha bo'lsa kondensatsiyalanish.

Bug'ning kristallik fazasida kondensatsiyalanish ikki bosqichli jarayondir. Hamma sirt bilan to'qnashayotgan molekulalarning β qismi adsorbirlangan qatlamda qoladi. Qolgan molekulalar esa gaz fazasiga qaytariladi. β adsorbirlangan molekulalarning ayrim soni yana bug'lanadi va faqat kam qismi kristal panjaraga kiradi.

Shunday qilib bu holatda to'liq kondensatsiya koeffitsientini quyidagi tenglama bilan aniqlasa bo'ladi:

$$I = \alpha x (p - p_t) \quad (105)$$

Odatda α koeffitsienti bosimga nisbatan doimiy bo'lmaydi. Shuni nazarda tutish kerakki strukturadagi defektlar zarrachani o'sishiga katta ta'sir qiladi.

To'liq kondensatsiyalanish va metalni erkin bug'lanishi uchun α ni qiymati 1 ga tengdir. Ko'p no metallar uchun erkin bug'lanish koeffitsienti 0,2 - 1,0 oralig'ida joylashgan. Bu koeffitsientni qiymati past haroratlarda 1 ga yaqinlashadi va ko'pincha qaynash haroratiga yetish davrida kichkina qiymatlarga ega bo'ladi. To'plangan tajriba bo'yicha, kristallarning kondensatsiyalanishi bug'lanishga nisbatan sekinroq o'tadi deyishga asos bermaydi. Bu koeffitsientning qiymatiga aktivlik energiyasi katta ta'sir qiladi. Taxminan $\alpha = 1$ teng bo'lganda

aktivlik energiyasi deyarli katta emas. Koeffitsientning bir xil modalar uchun kichik qiymatlari aktivlangan jarayon bilan bog'lanishi mumkindir. Shunday qilib, bug'langan holatda qaytarilgan molekulalarning past portsial bosimi ushlab turiladi.

Shu paytgacha bug'lanish - kondensatsiyalanish jarayonlarini biz tayyor faza bor deb ko'rib chiqayapmiz. Kondensatsiyalangan faza tayyor holatda bo'lmagan vaziyatda, bug'ning kondensatsiyalanishini ko'rib chiqish katta amaliy ahamiyatga ega.

Metastabil mintaqasining borligi kurtak paydo bo'lishida qiyinchiliklar bilan bog'liqdir. Har qanday o'ta to'yinishga o'ziga xos kurtakning kritik diametri borki, ana shundan qaysidan boshlab tomchining o'lchamlari o'sib boradi. Qanday qilib kurtak paydo bo'lishi mumkin? Gomogen sharoitda kurtak bug'da zichlikning fluktuatsiya natijasida paydo bo'lishi mumkin. Bug'ning hajmida gomogen kurtak paydo bo'lishidan tashqari zarracha dastgohning devorida yoki boshqa moddaning sirtida paydo bo'lishi mumkin. Geterogen sharoitida kurtak ancha osonroq paydo bo'ladi. Buning natijasida diagrammadagi AB chizik faqat termodinamik muvozanat bilan belgilansa, A^1B^1 chizig'i tajribaning fizikaviy sharoitlari va boshqa moddaning chang bo'lishi bilan aniqlanadi. Yuqorida aytilgan hamma xulosalar bug'ning qattiq fazaga kristallanishiga ham tegishlidir. Agarda bug'dan kristall o'sib borsa, jarayon ikki bosqichda o'tib boradi: birinchi bosqichda bug'dan chiqqan molekulalar adsorbirlangan qatlamni tashkil qilishadi, ikkinchi bosqichda esa adsorblangan molekulalar qattiq moddaning kristallariga o'tadi.

34 – ma'ruza

ERITMANING QAYNASHI

Eritmaning qaynash haroratida suyuqlikning ustidagi bug'ning bosimi tashqari bosimga tengdir. Tashqari bosim o'zgarishida qaynash xarorati ham o'zgaradi. Suyuqlikning pufakcha paydo bo'lishi uchun, uni sirtiga nisbatdan ko'proq qizishi kerak. Bu suyuqlikning gidrostatik bosimini va pufakchadagi kapillyar bosimni bartaraf qilishga kerakdir. Shunday qilib pufakchadagi paydo bo'lgan bosim teng bo'lishi kerak:

$$P_p = P_{\text{tash}} + hpg + 2\sigma/r \quad (106)$$

$$hpg = P_{\text{tash}} + \Delta P \quad (107)$$

bunda: P_p - pufakchadagi bosim, din/sm^2 ;

P_{tash} - tashqaridagi bosim, din/sm^2 ;

$h\rho g$ - gidrostatik bosim (h - pufakcha paydo bo'lgan chuqurlik, sm; ρ - eritmaning zichligi, g/sm³; g - erkin tushishning tezligi, sm/sek²), din/sm²;

$2\sigma/r$ - kapillyar bosim (σ - sirt tarangligi, erg/sm²; r - pufakchaning radiusi, sm), din/sm².

Tashqi bosimning kamayishida ΔP ni qiymati o'sib boradi va o'sha chuqurlikda pufakcha paydo bo'lishi uchun suyuqlikni qo'shimcha qizdirish zarurdir.

Metallarda yuqori issiqlik o'tkazish xususiyati bo'lgani sababli, katta harorat gradientini olish qiyindir. Undan tashqari, metallarning bug'lanishi ko'pincha bosimning kamayishida uchrab turadi, shuning uchun metallar uchun qaynash suyuqlikning sirtidan bug'lanish shaklda uchraydi.

Tashqari bosimning o'ta kamayishida shunday daqiqa paydo bo'lishi mumkinki, bunda molekulaning erkin harakatlanishi dastgohning o'lchamlari bilan yaqinlashadi. Bu bug'lanishning molekulyar tartibi deb ataladi, bug'lanish tashqi bosimga bog'liq bo'lmay qoladi. Bug'lanishning tezligi faqat haroratga bog'liqdir. Molekular tartibda bug'lanishning tezligi Lengmur tepglamasmi bilan yoziladi:

$$\omega = \beta P_H^o (M/2\pi RT)^{1/2} \quad (108)$$

bunda: ω - molekular tartibdagi bug'lanishning tezligi, g/sm² sek;

P_H^o - belgilangan haroratda bug'ning muvozanat bosimi, din/sm²;

β - qaytarilish koeffitsienti;

M - molekular ogirlik, g/mol;

R - universal gaz doimiyligi, erg/mol.grad.

Adabiyotlar

1. Вольский А.М., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. М. Металлургия. 1993 г. 384 с.
2. Ваньюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пиromеталлургических процессов. М. Металлургия. 1997 г. 504 с.
3. Юсупходжаев А.А. Пиromеталлургия жараёнларининг назарияси. 1-қисм. Тошкент. ТошДТУ. 1999 й. 68 б.
4. Юсупходжаев А.А. Оғир рангли металллар металлургияси. Тошкент. ТошДТУ. 2000 й. 112 б.
5. Есин О.А., Гельд П.Б. Физическая химия пиromеталлургических процессов. Часть 1. Свердловск. 2002. 671 с.
6. Погорелый Д.Е. Теория металлургических процессов. М. Металлургия. 2001 г. 370 с.
7. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. М. Металлургия. 2002 г. 230 с.
8. Казашков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М. Металлургия. 1998 г. 286 с.
9. Лукашенко Е.Е., Погодаев А.М., Сладкова И.А. Сборник примеров и задач по теории процессов цветной металлургии. М. Металлургия. 2001 г. 174 с.

Muharrir: Sidiqova K.