

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

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

NOYOB METALLAR METALLURGIYASI

**5310300- Metallurgiya bakalavriat ta‘lim yo‘nalishi talabalari uchun
uslubiy qo‘llanma**

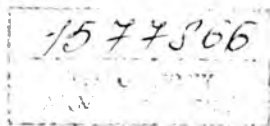
Toshkent - 2014

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

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

NOYOB METALLAR METALLURGIYASI

5310300- Metallurgiya bakalavriat ta'lim yo'nalishi talabalari uchun
uslubiy qo'llanma



Toshkent - 2014

Valiyev X.R., Aribjonova D.E. Noyob metallar metallurgiyasi. 5310300-Metallurgiya bakalavriat ta'lim yo'nalishi talabalari uchun uslubiy qo'llanma. -Toshkent: ToshDTU, 2014. 138 b.

5310300-Metallurgiya yo'nalishida ta'lim olayotgan bakalavriat bosqichi talabalariga "Noyob metallar metallurgiyasi" kursi o'quv rejada tasdiqlangan bo'lib malakaviy kadr tayyorlashdagi zarur fanlardan biridir.

"Noyob metallar metallurgiyasi" kursida talabalar noyob metallarning turlari, ularning sinflanishi va tasnifi, respublikamizda tutgan o'rni shuningdek noyob metallar rudalari va xomashyolari, ularning ishlab chiqarish usullari va texnologiyalari, ishlab chiqarishda qo'llaniladigan asosiy dastgohlarning tuzilishi va ishlash prinsiplari bilan tanishtiriladi.

Abu Rayhon Beruniy nomidagi Toshkent davlat texnika universitetining ilmiy – uslubiy kengashi qarori bilan chop etildi.

Taqrizchilar:

1. O.F.Xodjayev – O'zMU, k.f.d., prof., "Analitik va anorganik kimyo" kafedrası dotsenti.
2. S.R.Xudoyarov – ToshDTU, t.f.n., dots, "Metallurgiya" kafedrası mudiri.

Kirish

Har qanday mamlakatning iqtisodiy va mafkuraviy salohiyati unda mavjud tabiiy boylik, energiya resurslari va shu mamlakat egasi bo'lgan har bir insonning bu boyliklardan oqilona foydalanishga yo'naltirilgan munosabati bilan belgilanadi desak mubolag'a bo'lmaydi.

Yurtboshimiz I.A. Karimov o'zining «O'zbekiston XXI asr bo'sag'asida» nomli asarida ta'kidlab o'tganidek, O'zbekiston zaminida mavjud bo'lgan boyliklarga ega davlatlar jahon xaritasida ko'p emas. O'zbekiston o'z yer osti boyliklari bilan haqli ravishda faxrlanadi – bu yerda mashhur Mendeleyev davriy sistemasining deyarli barcha elementlari topilgan.

Hozirgi kunda mustaqil respublikamiz o'zida ishlab chiqarilayotgan qora, rangli, qimmatbaho va noyob metallari bilan dunyo bozorida yetakchi o'rinlarni egallab kelmoqda.

Zamonoviy texnika noyob metallarsiz tasavvur etish qiyin, jumladan noyob metallar yuqori sifatli po'latlar ishlab chiqarishda, mashinasozlikda, kimyo texnologiyasida, meditsinada, qishloq xo'jaligida va sanoatning boshqa soxalarida keng qo'llanilib kelmoqda. Respublikamizda noyob metallar Olmaliq tog' metallurgiya kombinatida, Navoiy kon metallurgiya kombinatida va O'zbekiston qattiq qotishmalar va o'tga chidamli metallar kombinatida ishlab chiqarilib, dunyo bozorida o'z mahsulotlari bilan respublikamiz valyuta zaxirasini boyitib kelmoqda.

1. Noyob metallarning tasnifi, sinflanishi va ishlab chiqarish texnologiyalari

1.1. Noyob metallar ishlab chiqarish tarixi.

XX asr boshlariga kelib ilgari qo'llanilmagan kimyoviy elementlarning sanoat miqyosida ishlatilishi katta ahamiyat kasb eta boshladi. Bu elementlarni birlashtirib «Noyob elementlar», keyinchalik esa «Noyob metallar» deb yuritila boshlandi.

D.I.Mendeleyev tomonidan tuzilgan davriy tizimning barcha guruhida Noyob metallar joylashganini ko'rish mumkin. Ular o'zining fizik-kimyoviy xossalari bilan boshqa elementlardan katta farq qiladi va sanoat miqyosida qo'llashning bir qator xususiyatlariga ko'ra, Noyob metallar guruhiga kiritilgan

Noyob metallarning kashf etilishi, asosan, XVIII asr oxirlari va XIX asr boshlariga to'g'ri keladi. Shu bilan birga, ularni ishlab chiqarishda qo'llash uchun ham ma'lum bir vaqt kerak bo'lgan. Noyob metallar yer qobig'ida kam uchrashi va tarqoq holda bo'lgani uchun ularni sanoat miqyosida ajratib olish davri murakkab tarzda kechgan. Noyob metallarni amalda qo'llash va ularning texnologiyasini ishlab chiqish, asosan, XIX va XX asrlarga to'g'ri keladi.

Demak, «Noyob metallar» tushunchasi kam yoki texnikada butunlay ishlatilmagan metallar bilan bog'liq bo'lgan. Hozirgi vaqtda esa zamonaviy texnikaning asosiy qismi Noyob metallardan iborat ekanligini ko'rish mumkin. Ayrim sanoat ishlab chiqarish turlarini Noyob metallarsiz tasavvur qilib bo'lmaydi. Quyidagi 1-jadvaldan ko'rinib turganidek, sanoat miqyosida ishlab chiqariladigan 70 xil metallarning 41 xili noyob metallar guruhini tashkil qiladi.

«Noyob metallar» deb nomlangan metallar guruhining hosil bo'lishi nazariy jihatdan ishlab chiqilgan elementlar sinfiga mansub bo'lmay, balki turli xil ilmiy qarashlarga ham bog'liqdir.

Noyob metallar tabiatda kam tarqalgan. Yer qobig'ida joylashgan elementlarning miqdorini tahlil qilish natijasida ularning miqdoriy foizi Amerika olimi Klark tomonidan aniqlangan.

Akademik A.E. Fersman elementlarning o'rtacha miqdorini aniqlashni «KLARK» o'lchovi bilan yuritishni taklif qilgan. Elementlarning yer qobig'idagi miqdori turlicha ekanligi ko'rinib turibdi. Eng ko'p tarqalgan 9 ta elementning miqdori 98,13% ni tashkil qilgan holda, qolgan barcha elementlarning miqdori 1,87% ni tashkil etmoqda. Jadvaldan Noyob metallarning barchasi yer qobig'ida juda kam ekanligini ham aniqlash

mumkin. Noyob metallarning ayrimlari yer qobig'ida tarqoq holda joylashgani uchun ular juda kam bo'lib, asosan boshqa metallarning minerallari bilan birga uchraydi. Masalan, galliy, qalay, margumush va simobga nisbatan ko'p bo'lgani bilan uning minerali uchramaydi. Galliy faqat boshqa minerallar tarkibida bo'ladi.

1— jadval

Metallurgiya sanoatida ishlab chiqarilishi yo'lga qo'yilgan metallar (Noyob metallar ajratilib ko'rsatilgan)

Davriy tizimlar guruhlar	Elementlarning belgilanishi	Umumiy miqdori	Noyob metallar soni
I	Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au	8	3
II	Be, Mg, Ca, Sr, Ra, Zn, Cd, Hg	9	2
III	Al, Sc, Y, La, Ga, Yb, Tl	7	6
IV	Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb	6	4
V	V, Nb, Ta, As, Sb, Bi	6	3
VI	Cr, Mo, W, Se, Te, Po	6	5
VII	Mn, Re	2	1
VIII	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	9	-
Lantanoidlar	58 (Ce) dan 71 (Lu)	14	14
Aktinoidlar	Th, U, Pu	3	3
	Jami	70	41

Shunday qilib, yer qobig'ida elementlarning joylashishi noyob metallar guruhlanishining asosiy belgilaridan biri bo'lsa, ularni ishlab chiqarish va sanoatdagi qo'llanilishi asosiy ma'nosi kasb etadi.

1.2. Noyob metallarning sinflanishi

Noyob metallar o'zining fizik-kimyoviy xossalari bir-biriga yaqinligi, ularni xomashyolardan ajratib olish hamda ishlab chiqarish usullarining o'xshashligi va boshqa turli xususiyatlari bo'yicha beshta guruhga bo'linadi.

I. Yengil Noyob metallar. Ularga litiy, rubidiy, seziiy, berilliy elementlari kiradi. Yengil Noyob metallar zichliklarining katta-kichikligi (litiiy — 0,5; berilliy — 1,85; rubidiy — 1,55; seziiy — 1,87) hamda kimyoviy faolligi bilan ajralib turadi. Shuning uchun yengil Noyob

metallarning kimyoviy birikmalari (oksidlari, xloridlari) mustahkam bo'lib, ularni metall holiga qaytarish murakkab jarayon hisoblanadi. Bu metallarni olishda ularning tuzlari eritmasi elektroliz qilinadi, yoki metallotermik usul qo'llaniladi.

2. Qiyin eriydigan Noyob metallar. Ularga titan, sirkoniy, gafniy, vanadiy, niobiy, tantal, molibden, volfram va boshqa elementlar kiradi. Bu elementlarning hammasi davriy tizimining 4,5 va 6 – guruhlarida joylashgan bo'lib, bir elementdan qo'shni qavatdagi elementga o'tganda, ichki elektronlari qayta taqsimlanish xususiyatiga ega. Shuning uchun metallar atom tuzilishining bu xususiyatlari ularning fizik va kimyoviy xossalari o'zgarishiga olib keladi.

Ular bir – biridan o'zlarining qattiqlikligi (masalan, titan – 1680°C haroratda suyuqlansa, volfram – 3400°C) hamda korroziyaga chidamliligi bilan farq qiladi. Kimyoviy xossalari bilan esa bu metallar o'zlarining o'zgaruvchan valentliklari bilan farqlanadi. Hamma qiyin eriydigan metallar yuqori haroratda suyuqlanadigan va metallmaslar bilan kimyoviy barqaror birikmalar (karbidlar, nitridlar, boridlar, sitsilidlar) hosil qiladi. Bu moddalar katta amaliy ahamiyatga egadir. Shuning uchun qiyin suyuqlanuvchi metallar sanoatda po'latlarni ligirlashda, karbidlari qattiq qotishmalar hosil qilishda hamda elektrotexnika va vakuum elektrotexnikasida ishlatiladi.

3. Tarqoq Noyob metallar. Ularga galliy, indiy, talliy, germaniy, selen, tellur, reniy elementlari kiradi. Tarqoq Noyob metallar izomorf aralashma holida turli metall minerallari tarkibida kam miqdorlarda uchraydi. Shuning uchun ular metallurgiya va kimyoviy korxonalarning chiqindilaridan ajratib olinadi.

Masalan: galliy aluminiy minerallarida (boksidlarda) uchraydi. Shuning uchun galliy aluminiy korxonalari chiqindilaridan olinadi. Indiy, talliy va germaniy rux konsentratlari va boshqa sulfidli minerallarning tarkibida uchraydi. Ular sulfidli xomashyolarni qayta ishlash jarayonida ajratib olinadi. Germaniy ko'mir yoqilishi natijasida hosil bo'lgan kullar tarkibida bo'ladi, reniy elementi esa molibdenli xomashyolarni qayta ishlash orqali ajratib olinadi.

Demak, tarqoq Noyob metallar xomashyo bazasi turli-tuman bo'lib, ular kuydirish o'choqlarining kullarida, rux-qo'rg'oshin korxonalarining keklari va kukunlarida, sulfat kislotasi zavodlari qoldiqlarida, yongan ko'mir kullarida va boshqa turdagi chiqindilar tarkibida uchraydi.

4. Noyob yer metallari. Ularga skandiy, ittriy, lantan va lantanoidlar kiradi. Lantanoid fizik-kimyoviy xossalari bir-biriga yaqinligi

shundan iboratki, ularning tashqi elektron qavatlarini tuzilishi bir xilligi bilan farq qiladi va bir elementdan ikkinchi elementga o'tganda 4-f qavatdagi elektronlarning to'yinishi bilan sodir bo'ladi.

Shuning uchun ma'dan xomashyolarida bu elementlar bir-biri bilan birgalikda bo'ladi. Bu metallarni ajratishda avval ular aralash oksidlar holda olinadi. So'ng ularni bir-biridan zamonaviy usullar bilan ajratiladi.

5. Radioaktiv Noyob metallar. Ularga hamma radioaktiv elementlar: poloniy, radiy, aktiniy va aktinoidlar kiradi. Bu metallarni ishlatish sohasi va ular bilan ishlash texnologiyasi radioaktivlik xususiyatlari bilan bog'liq bo'ladi. Aktinoidlar xarakteri elektronlarni bir elementdan ikkinchisiga o'tishda 5-f qavatdagi elektronlarning o'zaro joylashuviga bog'liq.

Radioaktiv Noyob metallar ma'dan xomashyolarida birgalikda va ularda Noyob yer metallari ergashgan holda uchraydi. Tabiiy va ayrim sun'iy radioaktiv metallar atom energiyasi ishlab chiqarish sanoatida katta rol o'ynaydi.

1.3. Noyob metallarning ishlab chiqarish texnologiyalarining o'ziga xosligi

Noyob metallar ishlab chiqarish texnologiyasi—ishlatiladigan xomashyoning xususiyatiga, metallarning fizik–kimyoviy xossalari hamda ishlab chiqariladigan mahsulotlarga bo'lgan talablarga bog'liq.

Ma'lumki, ma'danlarda noyob metallarning miqdori juda kam bo'lgani sababli ular boyitiladi. Noyob metallar bo'lgan rudalarning tarkibi juda murakkab: ular volfram — molibdenli, titan — niobiy — antalli, uran—vanadiyli, litiy — seziyli, volfram — surmali, sirkoniy — niobiyli bo'lishi mumkin. Bundan tashqari, Noyob metallar kimyoviy korxonalarning hamda rangli va qora metallurgiya zavodlarining chiqindilari tarkibida ham bo'ladi. Shuning uchun bu xomashyolarni kompleks ravishda ishlash va undan asosiy mahsulotlarni ajratib olish katta ahamiyat kashf etadi.

Boshlang'ich mahsulot tarkibi murakkab bo'lganligi uchun undan toza holda mahsulotni ajratib olishga bo'lgan talab yuqoridir, chunki asosiy mahsulotning tarkibida boshqa moddalarning miqdori yuzdan, mingdan, ayrim hollarda o'n mingdan bir foizini tashkil qilishi mumkin. Ayrim metallarning xossalari bir-biriga yaqinligi Noyob metallarni sof holda olishda katta qiyinchiliklarni vujudga keltiradi (masalan, gafniy va sirkoniy, niobiy va tantal kabi yer metallarini ajratishda). Shuning uchun xomashyolarni qayta ishlashda ularni aralashmalardan tozalash va sof birikmalarini olish asosiy naqsadlardan biri deb hisoblanadi.

Noyob metallarning hech birini ajratilgan holda xomashyodan eritib olib bo'lmaydi. Avvalo, ruda konsentratlarida ularning birikmalari hosil qilinadi va ulardan asosiy mahsulotlar ajratib olinadi.

Ruda konsentratlarini qayta ishlash asosan uch bosqichda amalga oshiriladi, ya'ni:

- a) konsentratlarni parchalash;
- b) kimyoviy toza birikmalar olish (tuzlari yoki oksidlari);
- d) toza kimyoviy birikmalardan metallar olish.

Birinchi bosqichning asosiy maqsadi — minerallarni parchalash, ularni asosiy massadan ajratib olish hamda eritma yoki cho'kmada miqdorini oshirish. Bunga pirometallurgiya (kuydirish, oksidlash, suyultirish yoki quruq haydash va boshqalar) yoki gidrometallurgiya (kislotalar yoki ishqorlarda erishi) usullari orqali erishiladi.

Ikkinchi bosqich esa hosil qilingan kimyoviy birikmalarni ajratish va tozalashdan iborat bo'lib, bunga cho'ktirish, durlash (kristallash), ekstraksiya va ion almashinish jarayonlari orqali erishiladi.

Uchinchi bosqichda vodorod yoki uglerod ishtirokida yuqori haroratda qaytarish jarayonlari natijasida sof noyob metallar olinadi.

Qaytarish usuli asosan uch guruhga bolinadi:

- qotirish (sementatsiya) yoki elektroliz qilish usuli bilan metallarni suvli eritmalaridan ajratish: bu usulda galiy, indiy va talliy, reniy olinadi;

- yuqori haroratda oksid yoki tuzlarni vodorod, uglerod oksidi yoki uglerod yordamida qaytarish: bunda volfram, molibden, reniy, germaniy kabi metallar ajratib olinadi;

- oksid yoki tuzlarni metallar bilan qaytarish yoki suyultirilgan muhitda elektroliz qilish: bunda — tantal, niobiy, vannadiy, titan, litiy, berilliy, noyob yer metallari — toriy, uran singari metallar olinadi.

Qiyin eriydigan ko'pchilik noyob metallar avvalo kukun holiga keltiriladi, so'ng yuqori haroratda suyultirilib metallarning quymasi hosil qilinadi. Galiy, indiy, talliy va reniy metallarini ularning suvli eritmalaridan olish mumkin, qolgan metallar pirometallurgiya usulida olinadi.

2. QIYIN ERIYDIGAN NOYOB METALLAR

Volfram va molibden metallurgiyasi

2.1. Volframning xossalari va ishlatilish sohalari

Volfram (Wolfram) W, A= 183,85. Volfram yer po'stlog'ining 0,007 foizini tashkil etadi, uni 1771- yilda Sheyele topgan. Volframning beshta tabiiy va 12 ta sun'iy izotopi ma'lum.

Volfram xossalari va uning birikmalarini xususiyatlari.

Volfram davriy sistemaning VI guruhiga kiradi. Tashqi ko'rinishi bilan volfram po'latga o'xshaydi. Volfram kumushday oq yaltiroq metallidir. Volframning fizik-mexanik xossalari 1.1. – jadvalda keltirilgan.

1.1. – jadval.

Volframning fizik – mexanik xossalari

T/r	Xossalari	Volfram
1.	Atom raqami	74
2.	Atom massasi	183,92
3.	Zichligi, g/sm ³	19,3
4.	Erish temperaturasi, °C	3395+15
5.	Qaynash temperaturasi, °C	5930
6.	Solishtirma issiqlik sig'imi 20-100°C, /(g·°C)	0,13
7.	Solishtirma elektroqarshilik, Om · sm	5,5
8.	Qattiqligi, HV, MPa	2000 – 4000

Volframning beshta tabiiy izotopi va 12 ta sun'iy izotopi ma'lum. Volfram havoda barqarordir, faqat qattiq qizdirilganda oksidlanadi. Kukun holiday volfram esa nam havoda oksidlanadi. Volfram xlorid, sulfat va nitrat kislotalarda, hatto zar suvida ham erimaydi, faqat HNO₃ da va zar suvida yuzaki oksidlanadi. Volfram nitrat kislota bilan florid kislota aralashmasidagina eriydi. Volframga ishqor qo'shib, kislorod ishtirokida qizdirilganda ishqor bilan reaksiyaga kirishadi.

Volfram birikmalarining xossalari.

Oksidlari. Sistemada W – O birikmalarida to'rtta oksid tanilgan. Bular WO_3 (volfram angidridi), WO_2 , oraliq oksidlar $W_{18}O_{49}$ (yoki $WO_{2,72}$) va $W_{20}O_{58}$ (yoki $WO_{2,90}$)

WO_3 - limon – sariq rangli kristalli kukundir. Zichligi 7,2-7,4 g/sm³. Erish temperaturasi ~1470 °C. Qaynash temperaturasi 1700–2000 °C. Volfram angidridi suvda juda kam eriydi. va asosan mineral kislotalarda eriydi..

WO_2 - jigar rangli kukundir. Zichligi 10,9–11,1 g/sm³. Erish temperaturasi ~1270 °C. Qaynash temperaturasi 1700 °C. Volfram (III) oksidi bilan vodorodning 575–600 °C qayta tiklanishidan volfram (II) oksidi hosil bo'ladi.

Oraliq oksidlar $WO_{2,90}$ va $WO_{2,72}$ volfram (III) oksidi bilan vodorodning 300–350 °C qayta tiklanishidan hosil bo'ladi.

$WO_{2,90}$ – ko'k rangli kukundir va $WO_{2,72}$ – binafsha rangdir.

Volframat kislota va ularning tuzlari

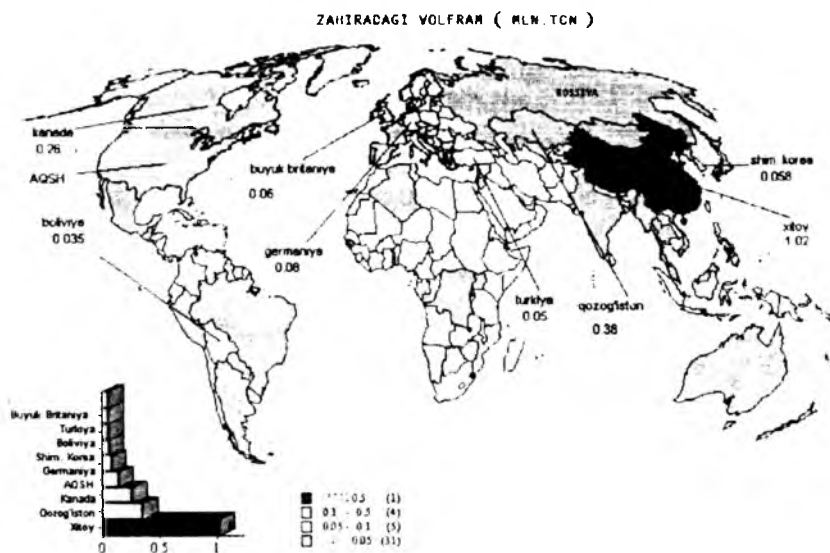
Volframat kislota H_2WO_4 ham suvda g'oyat oz eriydigan, och sarq rangli kuchsiz kislotaadir. K, Na volframatlar rangsiz tuzlar bo'lib, suvda yaxshi eriydi.

Volfram uy haroratida xlorid, azot, sulfat va fosfor kislotalarda erimaydi, lekin harorat ko'tarilishi bilan uning erishi oshib boradi. Sovuq, holatdagi ishqorlarda volfram erimaydi, ammo suyuq holdidagi ishqor, havo ta'sirida volframni oksidlaydi va volframatlar hosil qiladi. Bu jarayon oksidlovchilar ($NaNO_3$, $NaNO_2$, $KClO_3$, RO_2) ishtirokida volframatlarni hosil bo'lishi tezlashadi.

Volframning o'ziga xos fizik xususiyatlari (qiyin eruvchanligi, kimyoviy bardoshliligi va yuqori mexanik mustahkamligi, qizdirilganda yorug'likni chiqarishi) legirlangan po'lat, o'ta qattiq va kislotaga bardoshli qotishmalar, karbidlar, boritlar va ko'pgina sohalar uchun maxsus materiallar ishlab chiqarishda keng qo'llanishiga sabab bo'ldi. Volframning asosiy qo'llanish sohaları - metallarga ishlov berishda, konchilik ishlarida, qurilishda karbid holida kesuvchi va ishqalanishga chidamli materiallar ishlab chiqarishni kiritish mumkin.

Volfram zaxiralari dunyoning 58 davlatida aniqlangan bo'lib, asosiy qismi osiyoda joylashgan. Yirik zaxiraga ega davlatlar qatoriga Xitoy, Qozog'iston, Kanada, AQSH, Germaniya, Janubiy Koreya, Boliviya, Turkiya, Angliya (umumiy zaxiraning 82 %) kiradi (1.1–rasm).

MDH davlatlarida 95 kon aniqlangan bo'lib, 56,2 % Qozog'istonda, 40,1% Rossiyada, 2,4 % O 'zbekistonda, 1,2% Qirg 'izistonda , 0,1% Tojikistonda joylashgan (1.2-jadval).



2.1-rasm. Dunyo bo'yicha volfram zaxiralari, mln t hisobida

2.2 – jadval.

MDH davlatlarida molibden ishlab chiqarishning ahvoli

Davlatlar	Konlar soni	WO ₃ ning o'rtacha miqdori, %	MDH ning umumiy zaxirasidagi miqdori, %
Qozog 'iston	7	0,134	56,2
Rossiya	76	0,122	40,1
O 'zbekiston	4	0,482	2,4
Qirg 'iziston	4	0,38	1,2
Tojikiston	3	0,90	0,1

O'zbekistondagi volfram zaxiralari Ingichka, Yaxton, Qoratepa va Qo'ytosh konlarida joylashgan. O'zbekistonda 2000-yilgacha ikkita kon mavjud edi: Ingichka (yiliga 500 ming t ruda) va Qo'ytosh (yiliga 165 ming t ruda). Bu rudalar 1956-yilda Chirchiq shahrida ishga tushirilgan O'zbekiston qiyin eruvchi va o'tga chidamli mataeriallar kombinatida qayta ishlanadi. Bu ikki kon kombinatning 40 % talabini qondirib, qolgan qismi Rossiya (Primoriya va Lermontov kombinatlari) dan keltirilgan. 1998-yilda kombinat quvvatini 1/3 qismi, 1999-yilda 20 % ishladi. 2001-yildan volfram ishlab chiqarish to'xtatildi

2.2. Volfram boyitmalarini qayta ishlash usullari

Volfram elementi yer qobig'ida kam tarqalgan element bo'lib uning klark bo'yicha og'irligi $1 \cdot 10^{-4}$ % ni tashkil qiladi. U tabiatda erkin holda uchramaydi.

Tabiatda volframning 15ga yaqin minerallari topilgan bo'lib, ulardan asosan volframit va sheelit minerallari amaliy ahamiyatga ega.

Temir volframati (FeWO_4) va marganes volframati (MnWO_4) larning qattiq eritma holdagi izomorf aralashmalariga **volframatlar** deyiladi. Har ikkala tuzning kristall panjaralari bir xil tuzilishga ega bo'lganligi uchun va marganes atomlari kristall panjara tugunlarida bir-biriga almasha oladi. Agarda volframat minerali marganes volframati 20% dan kam bo'lsa, mineral ferberit, 80% dan kam bo'lsa, gyubnerit deb ataladi. Ko'rsatilgan tarkib aralashmasidagi minerallarni volframatlar deyiladi. Ular rangi qora, jigar rang, yoki qizil-jigar rangli bo'lishi mumkin. Bu minerallarning zichligi $7,1-7,9 \text{ g/sm}^3$, qattiqligi 5–5,5 ni tashkil qiladi. Volframit minerallarida WO_3 ni miqdori 76,3–76,6 % ni tashkil qiladi. Mineral magnit xsusiyatiga ega.

Sheelit toza holdagi kalsiy volframatini (CaWO_4) tashkil kiladi. Mineral oq-sariq rangli bo'lib, zichligi $5,9-6,1 \text{ gr/sm}^3$, qattiqligi 4,5 – 5ga teng. Sheelit minerali tarkibida qisman povelit (CaMoO_4) bo'lib, unga ultrabinafsha nur ta'sir qilinsa havo rangda nurlanishi mumkin. Mineraldagi molibdenning miqdori 1% dan ko'p bo'lsa, sariq rangli nurlanish hosil bo'ladi. Sheelitda magnit xususiyati yo'q.

Volfram minerallariga quyidagilar ham kiradi. Ular quyidagilardan iborat: volfram oxrasi yoki tungstit – $\text{WO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}$;

kuprotungstit – $\text{CuWO}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}$;

shtolsit– PbWO_4 ;

chillagit– $3\text{PbWO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$;

ferritunstit– $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

tungstenit—WS₂.

Volfram rudalarini boyitishdan maqsad, ularning boyitmalarini olish bo'lib, uning tarkibida 55–5% WO₃ bo'ladi.

Volfram rudalaridan boyitmalar olishda quyidagi boyitish usullari ishlatiladi, ya'ni gravitatsion, flotatsion, magnitli va elektrostatik separatsiyalash hamda kimyoviy boyitish usullari qo'llaniladi.

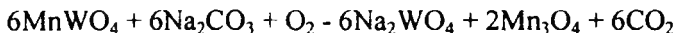
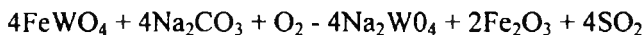
Gravitatsion boyitish usuli volframit rudalaridan volfram olishning asosiy usuli bo'lib hisoblanadi. Sheelit rudalarini bu usul bilan boyitish natijasida volframni ajralishi 70% dan oshmaydi, chunki sheelit rudalari maydalanish xisobiga jarayon davomida chiqindidagi shlak (axlat)ga o'tib ketadi va uning ancha qismi yo'qotiladi. Shuning uchun sheelit rudalarini flotatsiya usuli bilan boyitish yo'lga qo'yilgan bo'lib, flotatsiya jarayonining boshqaruvchi reagent sifatida—soda, suyuq shisha, kollektor sifatida—olein kislotasi, natriy oleati, suyuq sovun; ko'pik hosil qiluvchi sifatida—sosna yog'i, terpienol, texnik krezol va boshqa reagentlar qo'shiladi.

Flotatsiya jarayoni ishqorli muhitda pH=10–11 da olib boriladi.

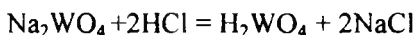
Ayrim hollarda sheelit rudalarini boyitishda gravitatsiya va flotatsiya usullarini qo'shib amalga oshiriladi.

Boyitish yo'li bilan sheelit rudasi tarkibidagi molibdendan qutilib bo'lmaydi. Shuning uchun sheelit boyitmaları gidrometallurgik usul bilan qayta ishlov berilgandan keyin ajratib olinadi. Xuddi shunday sheelit boyitmaları tarkibidagi boshqa chikindilar yoki aralashmalar ma'lum miqdoriga keltiriladi, so'ng ular gidrometallurgik qayta ishlash yordamida ulardan tozalanadi.

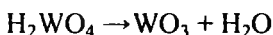
Toza volfram olish uchun volframning boyitilgan rudasi, masalan, volframit konsentratiga soda qo'shib qizdiriladi:



So'ngra suv ta'sir ettirilib, Na₂WO₄ eritmaga o'tkaziladi, Fe₂O₃-va Mn₃O₄ suvda erimaydi va cho'kma holida qoladi. Keyin Na₂WO₄ ga HCl ta'sir ettirilib, H₂WO₄ olinadi:



Bunda H_2WO_4 sariq tusli cho'kma holida tushadi so'ngra u qizdirilib, WO_3 olinadi:



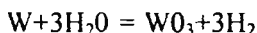
WO_3 vodorod bilan qaytarilib, volfram olinadi.

Volfram kumushday oq yaltiroq metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 19,3 ga teng; $t_c = 3400^\circ\text{C}$, $t_{qav} = 5930^\circ\text{C}$. Volfram havoda barqarordir, faqat qattiq qizdirilganda oksidlanadi. Kukun holidagi volfram esa nam havoda oksidlanadi. Volfram xlorid, sulfat va nitrat kislotalarda, hatto zar suvida ham erimaydi, faqat HNO_3 da va zar suvida yuzasi oksidlanadi. Volfram nitrat kislota bilan florid kislota aralashmasidagina eriydi. Volframga ishqor qo'shib, kislorod ishtirokida qizdirilganda ishqor bilan reaksiyaga kirishadi.

Volframat kislota H_2WO_4 ham suvda g'oyat oz eriydigan, och sariq rangli kuchsiz kislota. K, Na volframatlar rangsiz tuzlar bo'lib, suvda yaxshi eriydi.

Volfram o'z birikmalarida 4, 5 va 6 valentli bo'ladi. Eng muhim birikmalariolti valentli volfram birikmalaridir. WO_3 — kislotali oksiddir, u sariq tusli qattiq modda bo'lib, suvda juda oz eriydi, ishqorlarda erib, volframat kislotaning tuzlari — volframatlar hosil qiladi.

2000°C haroratda azot bilan volfram nitridini - WH, $600\text{—}700^\circ\text{C}$ da esa volfram suv bug'i bilan quyidagi jarayon asosida boradi:



Qattiq ko'mir va ko'mirli gazlar (CO_2 , CH_4 , C_2H_2) bilan $800\text{—}1000^\circ\text{C}$ haroratda volfram WC va W_2C karbidlarini hosil qiladi.

Sovuq holatdagi ishqorlarda volfram erimaydi, ammo eritma holidagi ishqor havo ta'sirida volframni oksidlaydi va volframatlar hosil qiladi. Bu jarayonda oksidlovchilar (NaNO_3 , NaNO_2 , KClO_3 , PbO_2) ishtirokida volframatlarni hosil bo'lishi tezlashadi.

Volfram barcha metallar orasida eng yuqori haroratda suyuqlanadigan bo'lganidan, elektr lampalarning tolasi volframdan ishlanadi. Buning uchun volfram olmosli teshiklardan tortilib juda ingichka tolaga aylantiriladi. Turli radiolampalarning, rentgen naylanrning ba'zi qismlari, vodorod yondirgichining elektrodleri volframdan ishlanadi. Volframning eng ko'p qismi (90% ga yaqini) po'lat tayyorlashga ketadi. Buning uchun volf am rudasining konsentratleri ko'mir yoki alum'niy bilan qaytariladi;

bunda temir bilan volfram qotishmasi - ferrovolfram hosil bo'ladi, keyin undan turli po'latlar tayyorlanadi. Vanadiy va xrom qo'shilgan volframli po'latlardan tezkesar parmalar yasaladi.

W qo'shilgan po'latlar aviatsiya va avtomobil sanoatida hamda konstruktiv qotishmalar tayyorlashda ishlatiladi.

"Pobedit" nomli qotishma, asosan, volfram karbiddan iborat bo'lib (tarkibida kobalt ham bor) qattiqligi 9,9 ga yetadi (olmosning qattiqligi 10 ga tengdir). U chinni, shisha, cho'yan va po'latlarni kesish hamda tarashlashda ishlatiladi. Toshkent viloyatidagi O'tga chidamli va qattiq qotishma ishlab chiqarish zavodi. Hamdo'stlik mamlakatiaridagi eng katta zavodlardan biridir.

2.3. Volfram boyitmalarini parchalash texnologiyalari

Volfram konsentratlarini qayta ishlashdagi asosiy mahsulot volfram (III)-oksidi bo'lib, volfram karbidi va volframni metall holida olish uchun xizmat qiladi. Sanoatda volfram konsentratlari qayta ishlashning bir qancha texnologik usullari ma'lum.

Qaysi texnologik usulni qollash xomashyoning turiga, ishlab chiqarish miqyosiga, volfram (III)-oksidining texnologik talablariga va uning fizikaviy sifatiga hamda xomashyoning qanday usul bilan keltirilishiga, ya'ni uning tannarxiga bog'liq bo'ladi.

Konsentratlarni qayta ishlash quyidagi uch bosqichda amalga oshiriladi:

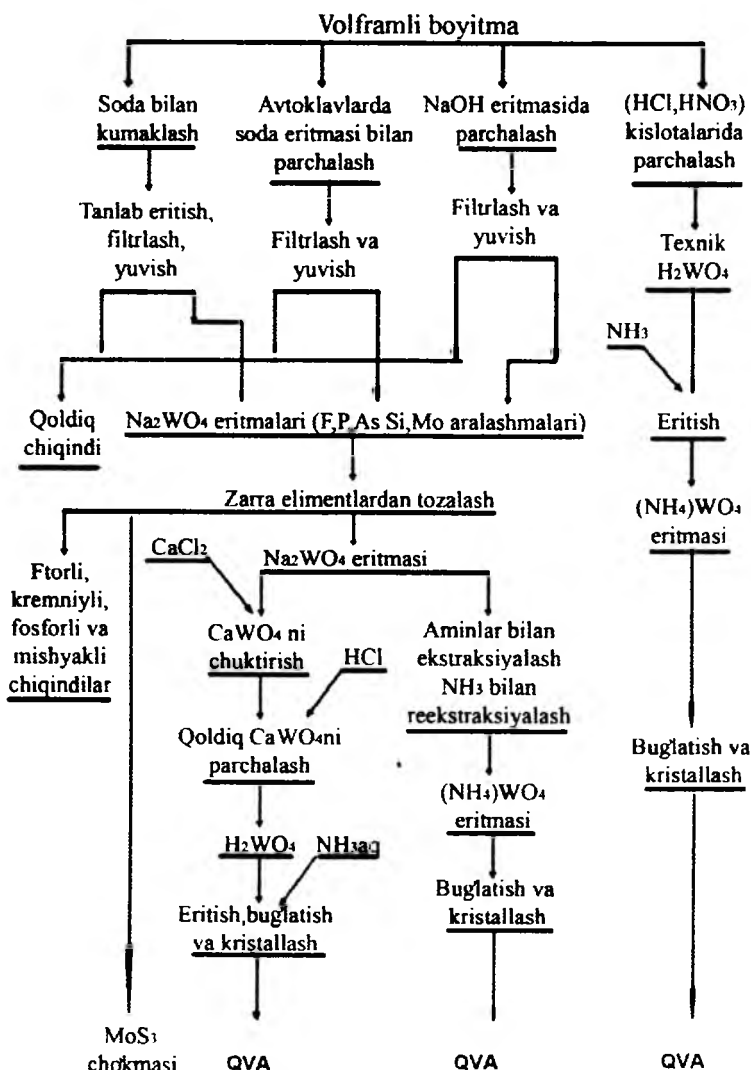
- konsentratlarni parchalash;
- texnik volfram kislotasini olish;
- texnik kislotani aralashmalardan tozalash.

Bunda quyidagi texnologik parchalash usullari ishlatiladi. Volframit va sheelit konsentratlari kuydiriladi, yoki soda bilan suyultirilib, suvda ishqorlanadi yoki avtoklavda sodaning suvli eritmasi bilan qayta ishlanadi. Ayrim hollarda volframit konsentratlari natriy gidroksidining suvli eritmasi bilan qayta ishlov beriladi. Sheelit konsentratlari esa kislotalar bilan parchalanadi.

Bu usullarning hammasida ishqorli reagentlar (soda, o'yuvchi natriy) qo'llanganda, natriy volframitning suvli eritmasi hosil bo'ladi va undan texnik volfram kislotasi yoki volfram birikmalari hosil qilinadi.

Volfram konsentratlarini kislotalar bilan parchalashda volfram kislotasi cho'kmada hosil bo'ladi va aralashmalardan tozalanadi. Quyida

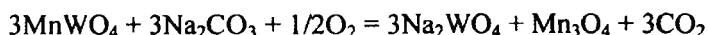
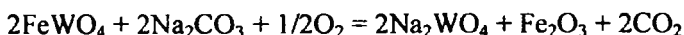
parchalash texnologik usullaridan ayrimlarini ko'rib chiqamiz (2.2. - rasm).



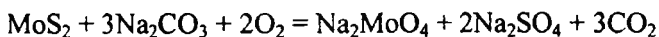
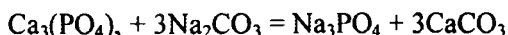
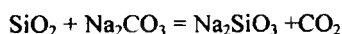
2.2. - rasm. Volfram boyitmalarini qayta ishlash sxemasi.

Sodali kuydirish texnologiyasi. Sodali kuydirish texnologiyasi sanoatda eng ko'p qo'llaniladigan parchalash texnologiyasi hisoblanadi. Bu usulda quyidagi texnologik jarayonlar boradi va uning texnologik tizimi 1.3. – rasmda berilgan.

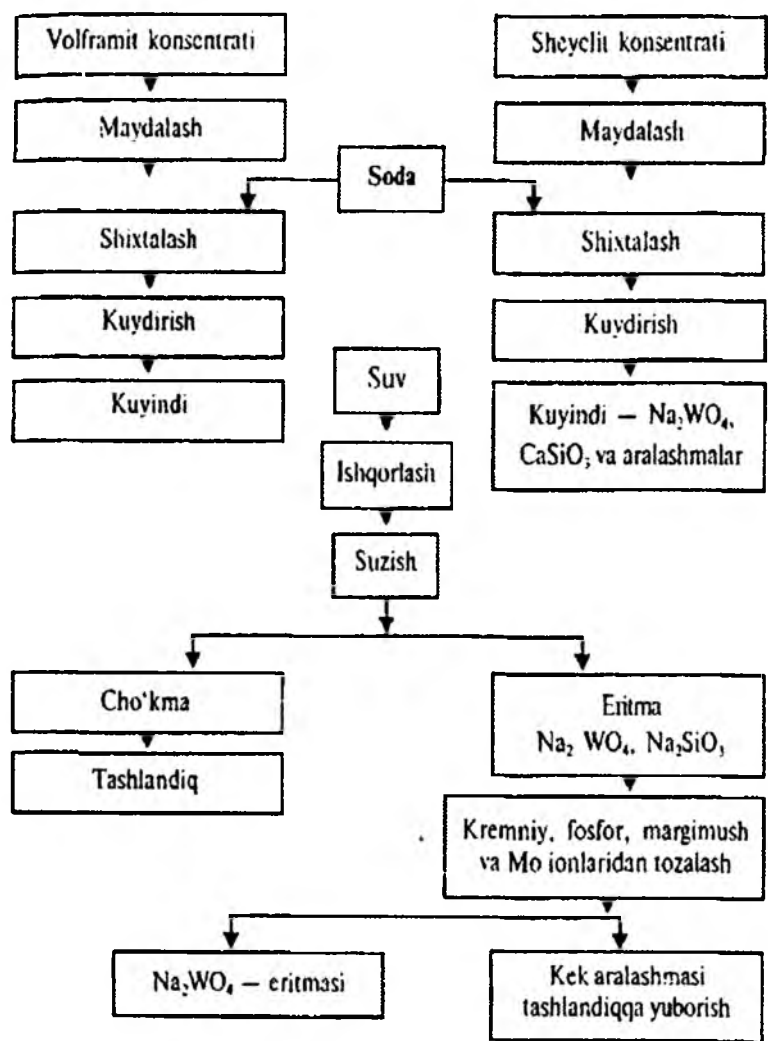
Kuydirish volframit konsentrati kislorod ishtirokida soda bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



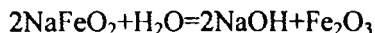
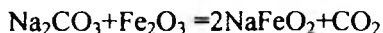
Reaksiya qaytmas bo'lib, CO_2 uchib chiqadi va Mn va Fe to'liq oksidlanadi. Bu jarayon $800\text{—}900^\circ\text{C}$ haroratda ro'y beradi. Reaksiya to'liq borishi uchun sodaning miqdori 10—15% nazariy jihatdan ko'p olinadi. Konsentrat tarkibidagi boshqa elementlarni ham oksidlashga sarf bo'ladi. Temir va manganesning oksidlash jarayonini tezlatish uchun 1—4 % miqdorda o'g'it solinadi. Konsentrat tarkibidagi boshqa elementlarni ham oksidlashga sarf bo'ladi. Temir va manganesning oksidlash jarayonini tezlatish uchun 1-4 % miqdorda o'g'it solinadi. Konsentrat tarkibidagi kremniy, fosfor, margimush, molibden va boshqa moddalar ham sodajitf'sirida eruvchan tuzlarni hosil qiladi, ya'ni:



Shixtadagi ortiqcha soda temir oksidi bilan reaksiyaga kirishib, natriy ferritlarini hosil qiladi va u oqavali ishqorlash jarayonida ishqor hosil bo'lishi bilan boradi.



2.3. – rasm. Volfram konsentratlarini kuydirish texnologiyasi.

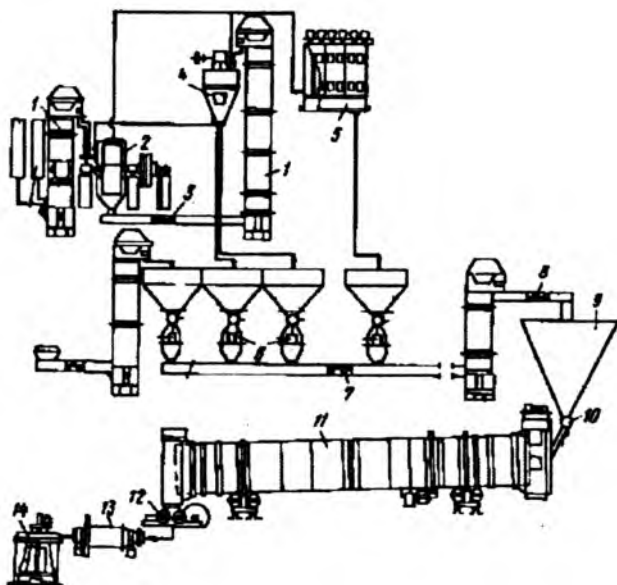


800—900°C haroratli o'zgarishda yuqoridagi reaksiya moddalar aralashmasi xamirsimon eritma holida bo'ladi va uni quyindi deyiladi. Bu quyindining tarkibi — natriy volframat, temir oksidi va ferriti, marganes oksidlari va aralashmalarning natriyli tuzlari, ortiqcha soda va reaksiyaga kirishmasdan qolgan volframit mineralidan iborat bo'ladi.

Sanoatda bu jarayonlar maxsus ishlangan to'xtovsiz yoki davrli aylanuvchi o'choqlarda amalga oshiriladi. Bunday o'choqlarda volframit konsentratlarining parchalanishi 98—99%ni tashkil qiladi. Sanoatda qo'llaniladigan aylanuvchi pechlarning uzunligi 20—25 m bo'lib, uning ichi shamot g'ishtlari bilan o'ralgan bo'ladi. Ichki diametri 1,8—2 m 2—3° qiya holida o'rnatiladi. Bu o'choqlardagi harorat mazut, generator gazlarini yoqish bilan amalga oshiriladi. O'choqlarning aylanish tezligi daqiqada 0,5 dan 2 gacha bo'ladi. Quyidagi 1.4. — rasmda wolfram boyitmalarini soda ishtirokida kuydirish texnologiyasining apparatlar zanjir sxemasi keltirilgan.

Masalan: uzunligi 20 m va tashqi diametri 2,2 m, qiyaligi 3° bo'lgan pechlar bir kecha-kunduzda 20—22% WO₃ bo'lgan konsentratli 25 tonna shixtani qayta ishlab chiqara oladi. Pechlarlarda hosil bo'lgan quyindi suvli tegirmonlarda bo'tana holiga keltirilib, ishqorlash tizimiga yuboriladi.

Ishqorlash. Quyindini suv bilan ishqorlash jarayoni 80—90° C haroratda to'xtovsiz yoki davrli ishlovchi aylantirgichli jihozlarda amalga oshiriladi. Qizdirish jarayoni qizdirilgan bug'lar bilan olib boriladi va natriy volframatni to'liq eritmaga o'tkazish uchun ishqorlash 2—3 bosqichda olib boriladi. Natijada natriy volframat va suvda eruvchi tuzlar aralashmasi eritmaga o'tadi. Ishqorlash jarayonlari maxsus barabanli jihozlarda olib boriladi, volfram 98—99% eritmaga o'tadi. Natriy volframat eritmasining zichligi 1,26 dan 1,40 gr/sm³ oralig'ida bo'lib, eritmada WO₃ miqdori 190—270 gr/l gacha bo'lishini ko'rsatadi. Ishqorlash va suzish jarayonidan so'nggi quruq holdagi chiqindilar konsentratning boshlang'ich miqdorining 30—40% ni tashkil qiladi. Chiqindilardagi WO₃ ning miqdori 1,5—2% dan oshmasligi kerak, agar 2% dan ko'p bo'lsa, bunday chiqindilar (ya'ni, shixtalar) jarayonga qaytariladi.



2.4. – rasm. Soda bilan wolframli boyitmalarni uzliksiz ko‘machlash jarayonining apparatlar zanjir sxemasi:

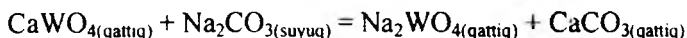
1 – shixtani yanchuvchi dastgohga etkazuvchi elevator; 2 – yopiq siklda havo separatorlari bilan ishlovchi sharli tegirmon; 3 – shnek; 4 – havoli separator; 5 – yengli filtr; 6 – avtomatik dozator; 7 – harakatlantiruchi shnek; 8 – shnekli aralashtirgich; 9 – shixtalarni saqlovchi bunker; 10 – ta‘minlovchi; 11 – barabanli pech; 12 – valikli tegirmon; 13 – sterjenli tegirmon – tanlab erituvch dastgoh; 14 – aralashtirgichli reaktor.

2.4. Sheelit boyitmalarini parchalash texnologiyasi amaliyoti

Ko‘pchilik sanoat korxonalarida sheelit konsentratini parchalash orqali volfram olinadi. Bunda quyidagi texnologik usullar qo‘llaniladi: soda bilan parchalash, sodaning suvli eritmasi bilan avtoklavda parchalash va kislotalar bilan parchalash. Bu texnologik jarayonlarni alohida-alohida ko‘rib chiqamiz.

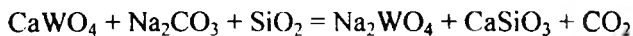
Soda bilan parchalash texnologiyasi

Bu jarayon quyidagi reaksiya asosida olib boriladi:

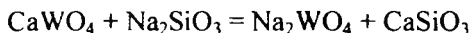
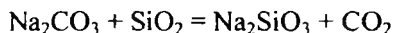


Bu reaksiya to'liq oxirigacha borishi reaksiyaning muvozanat konstantasiga bog'liq, ya'ni jarayon 20°C haroratda $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{Na}_2\text{WO}_4]=0,78$ ga teng bo'lib, jarayon davomida to'liq sheelit konsentratini parchalash uchun, ya'ni 294 g Na_2WO_4 hosil qilish uchun reaksiya bo'yicha 106 gr Na_2CO_3 olish kerak. Lekin jarayonni oxiriga yetkazish uchun eritmada ko'p miqdorda soda $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/294=0,78$ yoki $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,78 \cdot 294=230$ gr kerak bo'ladi. Shunga ko'ra reaksiya to'liq borishi uchun sodaning umumiy miqdori $230+106=336$ grammni tashkil qilishi kerak. Bu sodaning stexiometrik jihatdan 3,17 marta ko'p sarflanishini ko'rsatadi.

Shuning uchun bu jarayonda soda minimal qiymatidan ko'proq olinishi kerak. Bu reaksiyada cho'ktirish jarayonini to'liq olib borish uchun ma'lum miqdorda kvarts qumi hamda qisman chiqindilardan qo'shish lozim. Unda shixtada kechadigan jarayon quyidagi reaksiyalar ko'rinishida bo'ladi:



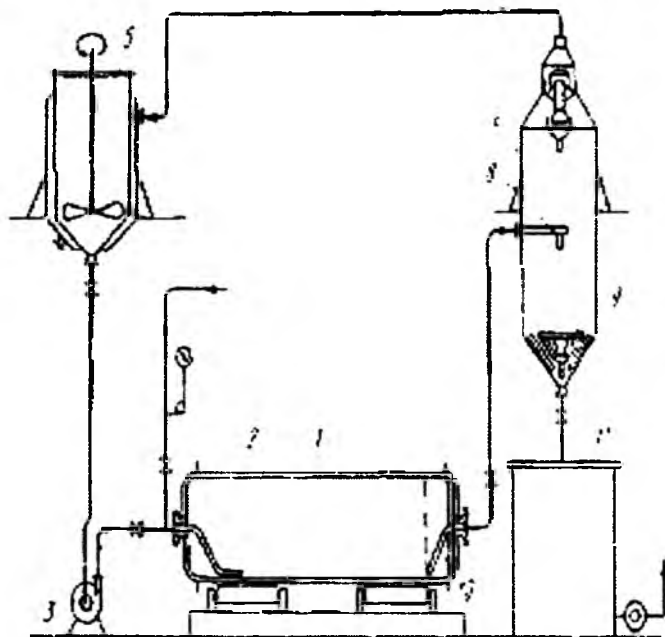
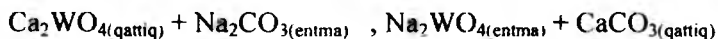
Bu reaksiya ikki bosqichda boradi, ya'ni



Ko'rinib turibdiki, sheelitni sodali parchalashda shixtaning tarkibi maydalangan sheelit konsentrati 50–100% miqdorda ko'p bo'lgan Na_2CO_3 kvarts qumi va chiqindilardan iborat bo'lishi kerak.

Demak, bu texnologik jarayonda ko'p miqdorda soda sarflashga to'g'ri keladi. Bu esa olingan mahsulot tannarxiga ta'sir qiladi. Shuning uchun hozirgi vaqtda sheyelit konsentratini parchalashda boshqa usullardan foydalaniladi.

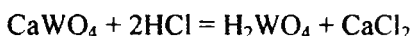
Bu texnologik jarayon quyidagi 1.5., 1.6. – rasmlar orqali amalga oshiriladi va unda ushbu reaksiya sodir etadi:



2.5. – rasm. Gorizontal ravishda aylanuvchi avtoklav qurilmasi:

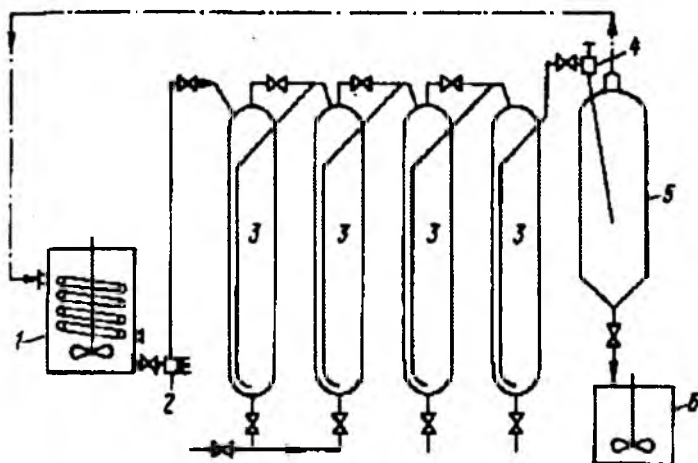
1 – avtoklav; 2 – bo'tana yuklovchi quvur; 3 – bo'tanani tortuvchi nasos; 4 – manometr; 5 – bo'tanani isitgich – reaktor; 6 – o'zi bug'latgich; 7 – tomchilatib ajratgich; 8 – o'zi bug'latgichga bo'tana kirish joyi; 9 – avtoklav; 10 – bo'tanani chiqaruvchi quvur; 11 – bo'tanani yig'uvchi dastgoh.

Kislota bilan parchalash. Sheelit konsentratini kislotalar bilan parchalash texnologiyasida quyidagi reaksiya ketadi:



Asosiy moddalari bilan bir qatorda, ko'p miqdorda boshqa moddalar ham hosil bo'ladi.

Jarayonni olib borish uchun xlorid kislotasining miqdori nazariy hisoblanganiga qaraganda, taxminan 250% ko'p miqdorda olinadi va qisman 0,2–0,5% miqdorda Na_2CO_3 solinadi. Tayyorlangan eritma ustiga maydalangan sheelit konsentratini solib, uni aralashtirib turiladi. Jarayon harorati 70–80°C da bo'lib, bu jarayon 6–8 soat davom etadi.



2.6. – rasm. Uzlüksiz ravishda ishlovchi avtoklav qurilmasining sxemasi:

1 - dastlabki bo'tanani isituvchi reaktor; 2 – porshnli nasos; 3 – avtoklavlar; 4 – drossel; 5 – o'zi bug'latgich; 6 – bo'tana ekgich.

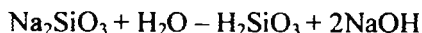
Oqibatda, cho'kmada volfram kislotasi hosil bo'lib, u bilan birga parchalanmasdan qolgan sheelit minerali, qum tuproq va boshqa moddalar bo'ladi. Natijada, texnik volfram kislotasi olinadi. Uni issiq suv bilan bir necha marta yuvib tashlanadi. Olingan texnik volfram kislotasi tarkibida 2–3% chiqindilar bo'lgani sababli, tozalash uchun yuboriladi.

Volfram kislotasining tarkibida 0,2–0,3% kalsiy, natriy, silikat kislotasi (H_2SiO_3), molibden kislotasi (H_2MoO_4) bo'ladi. Volfram kislotasining yuzasi yutilgan (sorbsiyalangan) temir, margimush, aluminiy, fosfor, margimush birikmalari hamda boshqa bir qancha moddalar bilan iflangan bo'ladi. Shuning uchun volfram kislotasi tozalash lozim.

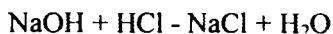
2.5. Natriy volframat eritmalarini tozalash

Natriy volframat eritmasi tarkibida kremniy, fosfor, margumush, molibden va oltingugurtning natriyli tuzlaridan iborat aralashmalari bo'lib, ular volfram kislotasining tozaligiga ta'sir qiladi. Shuning uchun natriy volframat eritmasi bu ionlardan tozalanishi shart.

Kremniydan tozalash. Volfram eritmasini kremniydan tozalashdan avval eritmaga HCl qo'shib neytrallanadi. Neytrallash jarayonida qizdirilgan volfram eritmasiga tomchilatib, xlorid kislotasi qo'shiladi va bu eritmadan olingan alikvotni fenofthalin indikator yordamida tekshirib boriladi. Eritma pH —8—9 bo'lganda natriy silikat tuzi gidrolizlanadi, ya'ni:



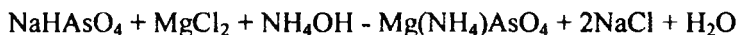
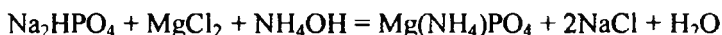
Bu eritma qizdirilsa, H_2SiO_3 cho'kmaga tushadi va uni suzish orqali ajratib olinadi. Ko'pincha neytrallash uchun HCl o'rniga NH_4Cl ishlatiladi, suvli eritmada gidrolizlanib, HCl ni hosil qiladi, u esa NaOH ni neytrallashga olib keladi, ya'ni:



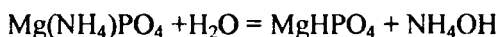
Bu esa hosil bo'ladigan muhitning o'zgarishini kamaytiradi, NH_4OH ni qo'llash fosfor va margimushni tozalash jarayonini olib borishni yaxshilaydi.

Margimush va fosfordan tozalash. Margimush va fosforni natriy volframati eritmasidan tozalashda ular magniy va arsenatlar holdida cho'kish mumkin. Shuning uchun ham asosan kam eruvchi ammoniy-magnezitli fosfat va arsenat tuzlarini hosil qilish orqali tozalash eng qulay usuldir: $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarining 20°C da suvda eruvchanligi 0,053 va 0,038% ni tashkil qiladi, agar eritmada Mg^{++} va NH_4^+ ionlari ko'proq bo'lsa, bu tuzlarning eruvchanligi yanada kamayadi.

Cho'ktirish reaksiyasi:



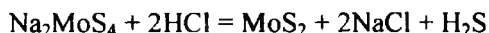
Lekin hosil bo'lgan $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ va $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ tuzlari suvli eritmada gidrolizga uchrashi hamda suvda yaxshi eruvchi tuzlarni hosil qilishi mumkin:



Reaksiyadan ko'rinib turibdiki, cho'ktirish jarayonini to'liq amalga oshirish uchun uni ko'proq miqdordagi NH_4OH ga qo'shish bilan olib borish kerak ekan. Shu bilan birga, cho'ktirish jarayoni ancha past haroratda olib borilishini taqozo etadi, hamda MgCl_2 , NH_4Cl va NH_3 ni nazariy jihatdan ancha ko'p miqdorda ishlatishni talab qiladi.

Molibdendan tozalash. Agarda natriy volframat eritmasida molibdenning miqdori 0,3 g/l dan ko'p bo'lsa, unda tozalash jarayoni, volfram kislotasi hosil qilish jarayonida amalga oshiriladi.

Sanoatda molibdendan tozalash jarayoni asosan molibden sulfidini hosil qilishga asoslangan bo'lib, buning uchun eritmaga Na_2S qo'shiladi, molibdenning sulfo tuzlari hosil bo'ladi. Eritmaga xlorid kislotasini qo'shib, lining muhitini pH - 2,5–3 gacha olib borilsa, eritmadagi hamma molibden MoS_2 holida cho'kmaga tushadi, ya'ni:



Bu jarayon quyidagicha amalga oshiriladi: Na_2S eritmaga qo'shilgandan so'ng eritma pH -3 gacha neytrallanadi (kong'ir qizil indikator qog'ozida nazorat qilib turiladi). Eritma 1—2 soat qizdirilgandan so'ng jigarrang molibdenning sulfo tuzlari va u bilan birga — 1% ga yaqin volfram cho'kmaga tushadi. Molibdenni ionlaridan tozalash texnologiyasi margimush va fosfordan tozalangandan so'ng bajariladi.

2.6. Volfram uch oksidini olish texnologiyalari

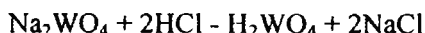
Natriy volfram eritmasi turli birikmalar holida olinadi. Amalda quyidagi usullar qo'llaniladi:

1. Volfram kislotasini to'g'ridan-to'g'ri ajratish.
2. Kalsiy volframat holida cho'ktirish, uni kislotalarda parchalash.
3. Natriy parovolframat va volframatlar holida durlash (kristallash).

Bu usullar orasida to'g'ridan-to'g'ri volfram kislotasi hosil qilish eng oddiy usul hisoblanadi. Lekin bu usulda kolloid birikmalar beruvchi dispers cho'kmalar hosil bo'lishi texnologik qiyinchiliklarni tug'diradi.

Bu usul mayda zarrachali volfram kislotalari olishda ishlatiladi. Ikkinchi usul ishlab chiqarish amaliyotida keng qo'llaniladi, chunki unda, asosan, yuviladigan volfram kislotasi olinadi. Uchinchi usul ishlab chiqarishda oxirgi mahsulotlarni ishlatishga qarab qo'llaniladi.

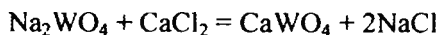
Volfram kislotasini cho'ktirish. Bunda, asosan, xlorid kislotasi ishlatiladi, ya'ni:



Cho'kmaning hosil bo'lishi boshlang'ich eritmaning konsentratsiyasiga, haroratiga hamda cho'ktirish usuliga bog'liq bo'ladi. Agarda eritmalar oddiy sovuq holida bo'lsa, oq rangli volfram kislotasining kolloid cho'kmasi hosil bo'ladi. Qaynatilgan xlorid kislotasiga natriy volframatni 80—90°C gacha isitilgan eritmasi qo'shilsa, sariq rangli oson yuviladigan dag'al volfram kislotasini olish mumkin. Katta zarrachali volfram kislotasi hosil bo'lishi, eritmani xlorid kislotasiga quyish tezligiga bog'liq bo'ladi, chunki kristallarning (durlarni) o'sishi cho'kma zarrachasining kattaligini ifodalaydi.

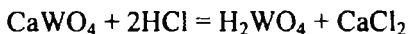
Hosil bo'lgan volfram kislotasi cho'kmasi natriy xloriddan va erigan aralashmalardan yuvib tashlanadi. Bunda avval isitilgan distillangan suv bilan dekontaksiyalanadi, so'ng 1% li HCl yoki NH₄Cl eritmasi bilan yuviladi, chunki bu holatda volfram kislotasi yaxshi cho'kma hosil qiladi.

Kalsiy volframat holida cho'ktirish. Bu usulda quyidagi reaksiya boradi:



Kalsiy volframatni cho'ktirish jarayoni va uni to'liq cho'ktirish eritmadagi natriy volframatning konsentratsiyasiga hamda eritmaning ishqoriy muhitda bo'lishiga bog'liq bo'ladi. Natriy volframat eritmasi qizdirilib, zichligi .1,14—1,16 (ya'ni, 120—130g/l) gacha keltiriladi, ishqor miqdori 0,3—0,7% gacha borishi kerak.

Agarda ishqor miqdori 0,3% dan kam bo'lsa, eritmadagi volfram to'liq cho'kmaydi, ishqor miqdori 0,7% dan ko'p bo'lsa, cho'kish jarayoni sekinlashadi, hajmi kattalashadi va cho'kmadagi chiqindilar miqdori normadan oshiq bo'ladi. So'ng xlorid kislotasi eritmasi bilan ishlov beriladi, unda quyidagi reaksiya hosil bo'ladi:



2.7. Molibden xossalari va ularning ishlatilish sohalari.

Molibden (Molybdenum) Mo, A = 95,94. Molibden yer po'stlog'ining 0,001 foizini tashkil etadi. Uni 1778 – yilda Sheele topgan. Molibdenning 7 ta tabiiy izotopi ma'lum, 11 ta sun'iy izotopi olingan.

Minerallari, rudalari va ruda boyitmalari. Molibdenning 20 yaqin mineralari aniqlangan. Shularning 4 tasi ishlab chiqarishda ahamiyatga egadir.

1. Molibdenit MoS_2
2. Povellit CaMoO_4
3. Molibdit $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$
4. Vulfenit PbMoO_4

Molibdenit MoS_2 – ishlab chiqarishda eng keng tarqalgan mineral hisoblanadi. Molibdenit – yumshoq qo'rg'oshinli kulrang mineraldir. Tashqi ko'rinishi grafitga o'xshaydi. Zichligi MoS_2 4,7–4,8 g/sm³, qattiqligi 1–1,5 teng.

Povellit CaMoO_4 – oq rangdan kulranggacha turlanadi. Zichligi CaMoO_4 4,35–4,52 g/sm³, qattiqligi 3,5 teng.

Molibdit $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ – bu mineralning tarkibi o'zgaruvchan, shuning uchun quyidagi formula bilan ifodalanadi: $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MoO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Molibdit molibden olish uchun sezilarli darajada xizmat qiladi. Masalan: Koloradodagi Klaymaks konida 25% yaqin molibden molibditdan olinadi.

Vulfenit PbMoO_4 – qo'rg'oshin oksidi konlarida uchratishimiz mumkin. Aralashmalarning tarkibiga qarab mineral sariq, to'q qizil, yashil yoki kulrang bo'lishi mumkin. Zichligi PbMoO_4 6,7–7 g/sm³, qattiqligi 2,5–3 teng.

Rudalari. Molibden elementi yer qobig'ida kam tarqalgan element bo'lib uning klark bo'yicha og'irligi $3 \cdot 10^{-4}$ %ni tashkil qiladi. Molibden boyitmasi ruda tarkibida kamdir.

Molibden rudalarining bir qancha turlari ajratiladi:

1. Oddiy molibden - kvarsli rudalari.
2. Molibden –volframit -kvarsli rudalari.
3. Mis-molibden rudalari.

Rudalarni boyitish. Molibden rudalarini boyitishda asosiy boyitish usuli bu flotatsiyadir. Gravitatsiya usulida boyitish cheklangan holda ishlatiladi. Magnitli boyitish ba'zan temirni olish uchun ishlatiladi

Molibdenit oson flotasiyalanadigan mineraldir. Oddiy molibden - kvarsli rudalarini boyitish qiyin emas. Ruda tarkibidan 90% mineralni ajratib beradi. Bu jarayonda quyidagi reagentlar ishlatiladi: sosna yog'i, kerosin, transformator yog'i.

Molibden –volframit -kvarsli rudalarini boyitishda gravitatsiya (volframit boyitmasini olishda) va flotatsiya (molibdenit boyitmasini olishda) usullarida boyitiladi.

Sulfidli mis-molibden rudalarini boyitishda flotatsiya qo'llaniladi. Avval mis-molibden boyitmalari olinadi. Keyin mis va molibden bir-biridan ajratiladi.

Molibdenning fizik – mexanik xossalari 1.3. – jadvalda keltirilgan.

Molibdenning fizik – mexanik xossalari

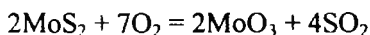
1.3.- jadval.

T/r	Xossalari	Volfram
1.	Atom raqami	42
2.	Atom massasi	95,95
3.	Zichligi, g/sm ³	10,2
4.	Eriq harorat °C	2620±10
5.	Qaynash harorat °C	4800
6.	Eriq issiqlik sig'imi, kal/g	50
7.	Solishtirma issiqlik sig'imi (20-100 °C) kal/(g · °C) quyidagi haroratlarda	0,065
8.	Issiqlik o'tkazish sig'imi (20 °C) kal/(sm · s · °C.)	0,35

Molibden qiyin eriydigan metallar tarkibiga kiradi. Molibdenning 7 ta tabiiy izotopi ma'lum va 11 ta sun'iy izotopi olingan. Molibden

kumushday oq va yaltiroq metall, kukun xolidagi kul rangdir.

Sof molibden olish uchun MoS_2 yondirilib, MoO_2 hosil qilinadi:



Keyin MoO_3 vodorod bilan qaytarilib, Mo olinadi. Aluminotermiya usuli bilan ham molibden olish mumkin.

Molibden o'z birikmalarida 2, 3, 4, 5 va 6 valentli bo'ladi, eng ahamiyatli va barqaror birikmalari 6 valentli molibden birikmalaridir.

Molibden oksidi — MoO_3 , yuqorida aytilganidek, MoS_2 yondirilganida yoki molibden qizdirilganda hosil bo'ladi. U oq kukun bo'lib, suvda oz eriydi, ammo konsentrlangan qaynoq sulfat va xlorid kislotalarda, shuningdek ammiakda yaxshi eriydi.

MoO_3 ga muvofiq keladigan kislota molibdat kislota N_2MoO_4 dir. N_2MoO_4 — oq kukun bo'lib, suvda juda oz eriydi. Uning tuzlari molibdatlar deb ataladi. Molibdatlar rangsizdir. N_2MoO_4 da amfoterlik xossalari bor, u ishqorlarda va ammiakda erib, molibdatlar hosil qiladi, kislotalarda ham eriydi; kuchsiz kislotalarda eriganda Mo_2O_7 tuzlari, kuchli kislotalarda eriganda esa MoO_2^{2+} molibdenli tuzlari hosil bo'ladi. Ko'pgina molibdatlar kompleks birikmalar bo'lib, tarkibi murakkabdir. Ulardan ammoniy molibdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ analitik kimyoda fosfat bilan ionini topish va fosfat miqdorini aniqlash uchun ishlatiladi. Ammoniy molibdatning nitrat kislotaladagi eritmasi fosfat bilan reaksiyaga kirishganda $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tarkibi sariq cho'kma hosil bo'ladi. Molibden o'simliklar uchun zarur bo'lgan mikroelemendir. O'simliklarning azot, fosfor va kalsiyni o'zlashtirishida molibdenning ahamiyati katta.

Masalan, molibden dukkakli o'simliklar va azot bakteriyalar faoliyatini oshiradi, ya'ni azotning bog'lanishiga yordam beradi. Molibden o'simliklar orqali hayvon organizmiga ham o'tadi, ammo molibdenning ortiqcha miqdoridan o'simliklar ham, hayvonlar ham kasallanadi.

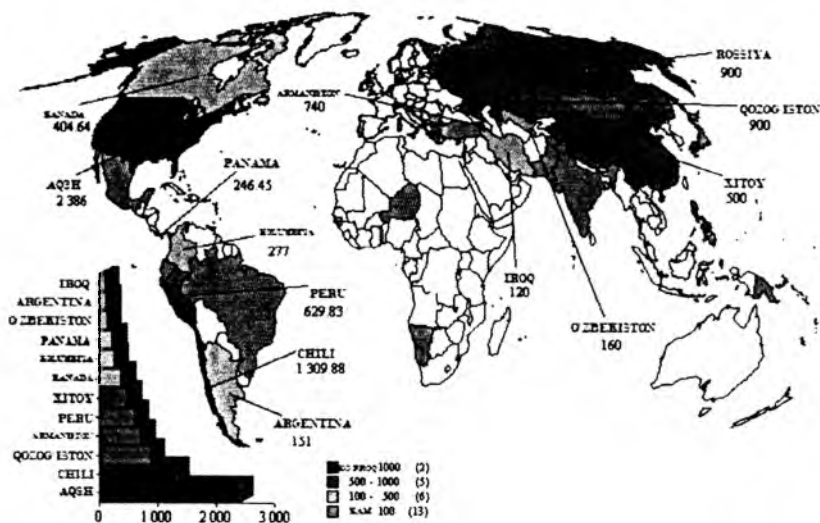
Bu usulda bir qancha kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lib, ular yuqori haroratda olib boriladi. Oksidlash jarayonida:

- a) molibdenit minerali molibden uch oksidga oksidlanadi;
- b) molibden uch oksidi molibdenit bilan birikadi;
- d) boyitma tarkibidagi mis, temir va boshqa elementlar oksid yoki sulfatligacha oksidlanadi;
- e) hosil bo'lgan molibden uch oksidi metan oksidlari, sulfatlari va ularning karbonitlari bilan birikishi mumkin.

O'zbekistondagi molibdenning hamma zaxirasi (1.7.–rasm) Olmali

tumanidagi porfirli molibden-mis konlari, kolmakir, dalniy va sariq cho'qqida jamlangan. Bu yerda molibden mis ishlab chiqarishda yo'ldosh metall sifatida olinadi. Nisbatan uncha katta bo'lmagan zaxira qo'ytosh konida jamlangan.

MOLIBDEN ZAXIRALARI (MIO TONNA)

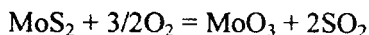


2.7. – rasm. Molibden zaxiralarini dunyo bo'yicha tarqalishi

2.8. Molibden boyitmalarini oksidlovchi kuydirish

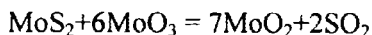
a) Molibdenning oksidlanishi.

Bu jarayon 500°C da kislorod ishtirokida boradi:



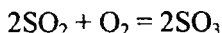
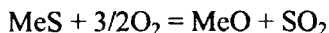
b) MoO_3 ni MoS_2 bilan birikishi.

Bu jarayon kam havoli muhitda harorat $600-700^{\circ}\text{C}$ da bo'lganda, ya'ni

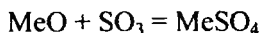


bo'lib, harorat 600°C da va 60 minutdan so'ng bu reaksiyani 45 %, $+700^{\circ}\text{C}$ da esa 90% reaksiyaga kirishadi.

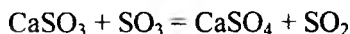
b) Boshqa metall sulfidlarining oksidlanishi.
Ya'ni



So'ng

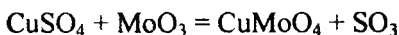
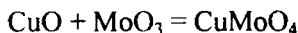
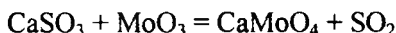


hosil bo'ladi, reaksiya tarkibidagi

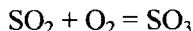


holida reaksiyaga kirishadi.

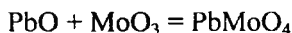
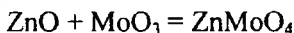
g) molibden uch oksidining sulfidlari, karbonitlari, metall oksidlari
hosil bo'lishi uchun harorat 500-600°C da hosil bo'la boshlaydi, ya'ni



bunda avval



hosil bo'ladi



Ferromolibden tuzi esa havosi so'rib olingan idishda hosil bo'ladi,
buni havoli joyda qizdirilsa, unda Fe_2O_3 va MoO_3 ham oksidlanib
parchalanadi.

Yuqorida ko'rsatilgan texnologiyadan ma'lumki, kuydirish jarayoni va konsentrat tarkibiga qarab oksidlashdan so'ng ishqorlash natijasida ajratib olingan chiqindilar tarkibida 5%dan 25% gacha molibden bo'ladi. Bu chiqindilar molibden, temir, kalsiy molibdatlari, molibden ikki oksidi va oksidlanmay qolgan molibdenitlardan iborat bo'ladi. Qisman suv bilan yuvilmaydigan MoO_4^{2-} ioni temir gidroksidi yuzasiga yutilgan holda bo'ladi. Chiqir-tili tarkibida temir oksidi va gidroksidi, kremnazem, ayrim.

hollarda volfram (1—5% atrofida) sheelit yoki volframit minerali ko'rinishida boladi.

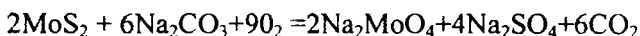
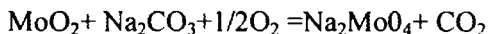
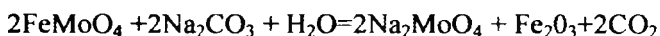
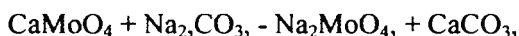
Bunday chiqindi tarkibidagi molibdenni ajratib olish uchun quyidagi usullardan foydalaniladi:

1.Sodali kuydirish.

2.Soda eritmasi bilan avtoklavda ishqorlash.

3.Kislotalar bilan parchalash.

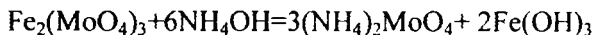
Soda bilan parchalash. Bunda kul holidagi soda bilan aralashtirilib xamirsimon massa hosil qilinadi. Uni o 'choqqa quyilib 700—750°C da 6—8 soat qizdiriladi:



Bu olingan kuyindi suv bilan ishqorlanadi. Eritmadagi cho'kma temir molibdati natriy molibdatidagi eritmadan ajratib olinadi. Cho'kmaga tushgan temir molibdati ammiak bilan parchalanadi va hosil bolgan molibdat ammiak shakliga qaytariladi.

Eritmadagi temir molibdati temir xloridi yordami (pH=3,4—5) da cho'kmaga tushiriladi. Hosil bo'lgan cho'kmada Fe_2O_3 va MoO_3 bo'lib, u $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ tarkibiga to'g'ri kelmaydi.

Eritma filtrpressda tozalanadi. Qoldiq cho'kma ammiakli suv bilan ishqorlanadi, ya'ni:



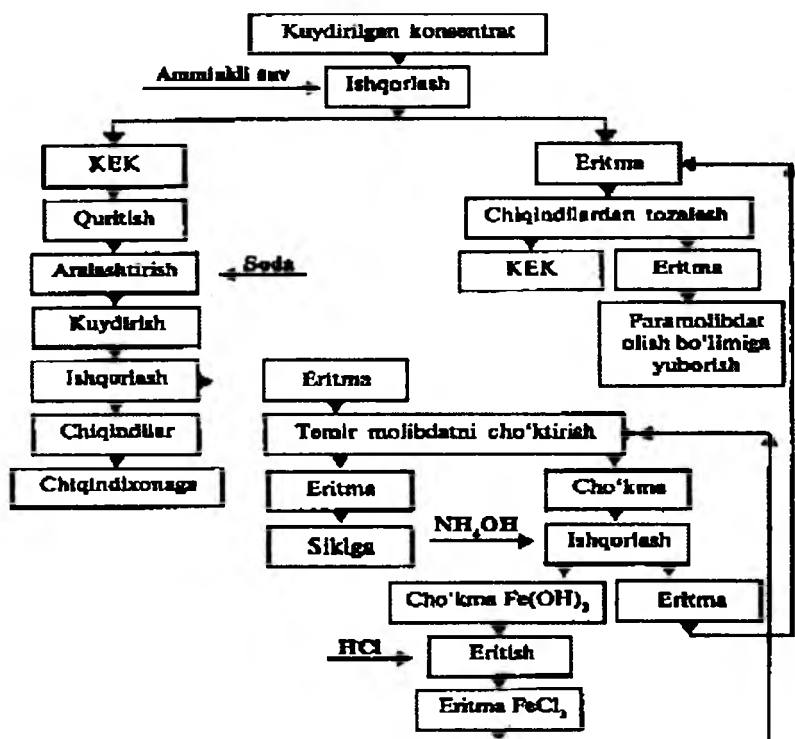
hosil bo'ladi.

Chiqindilardan molibden olish texnologiyasi 2.8.—chizmada berilgan. Chiqindilar tarkibidagi molibdenni ajratib olish bilan birga, uni umumiy miqdori 93—94% ni tashkil qiladi. Tashlandiq chiqindilarda 1—1,5% molibden bo'ladi.

2.9. Molibden boyitmalarini gidrometallurgik parchalash

Agar molibden chiqindi tarkibida CaMoO_4 va molibdatlar holida bo'lib, unda MoO_2 va MoS_2 ning miqdori juda kam bo'lsa, soda eritmasi bilan avtoklavda ishqorlash usulini qo'llash mumkin. U holda avtoklavdagi harorat $180\text{--}200^\circ\text{C}$ va bosim $12\text{--}15\text{atm.}$ da bo'ladi.

Kislotalar bilan parchalash (2.8.–rasm). Chiqindilar tarkibida



2.8. –rasm. Chiqindilardan molibden olish texnologiyasi.

volframning tarkibi 3–5% dan ko'p bo'lsa, ularni kislotalar bilan parchalash yaxshi natija beradi. Bu usulda chiqindilarga qayta ishlov berishda 30% li HCl aratashirilib, jarayon qizdirish bilan olib boriladi. Bunda chiqindi tarkibidagi hamma turdagi molibden birikmalari xlorid

kislotalarida yaxshi eriydigan molibden kislotalari holda eritmaga o'tadi. Xuddi shu tarzda eritmaga temir, mis, kalsiy va aralashmalar ham erib o'tadi. Chiqindi tarkibidagi sheelit va volframit holdagi volfram qisman eriydi. Kislotalarida erimay (parchalanmay) qolgan volfram, SiO_2 , MoO_2 , MoS_2 , cho'kmada qoladi. Nordon aralashmani (pulpani) ammiakli suv bilan $\text{pH}=2,5-3$ gacha neytrallansa, temir molibdati molibden kislotalari bilan aralashgan holda polimolibdatlar bilan birga cho'kmaga tushadi. Eritmada esa kalsiy, qisman temir, mis va boshqa aralashmalar qoladi.

Cho'kma filtrlangandan so'ng uni $580-600^\circ\text{C}$ da MoO_2 va MoS_2 lar bilan birga oksidlanadi. Hosil bo'lgan kuyindi ammiakli suv bilan ishqorlanadi. Bunday usulda chiqindilar tarkibidagi molibdenni ajratib olish $80-85\%$ ni tashkil qiladi.

2.10. Kuydirish jarayonining amaliyoti.

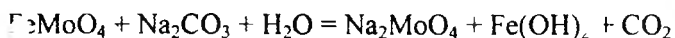
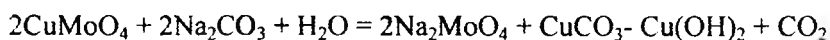
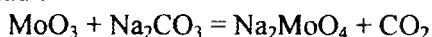
Mis-molibdenli rudalar boshqa turdagi va organik moddalari bo'lgan konsentratlar bo'lib, ularning tarkibi molibden bilan bir qatorda, ko'p miqdorda temir, mis va boshqa aralashmalardan tashkil topgan bo'ladi. Bunday konsentratlarda molibden molibdenit holda bo'lmasdan, povellit va molibdit shaklida ham bo'lishi mumkin.

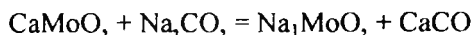
Boshqa turdagi konsentratlarda molibdenning miqdori taxminan 5% dan 20% gacha bo'lib, uning tarkibida mis va temir juda ko'p bo'ladi.

Masalan, mis-molibden rudalarini boyitish natijasida olinadigan boshqa turdagi konsentratlarning tarkibi taxminan quyidagicha bo'ladi: $15-20\%$ Mo, $3-5\%$ Cu, $12-13\%$ SiO_2 , $10-15\%$ Fe, $20-25\%$ S dan iborat. Tarkibida povellit bo'lgan boshqa turdagi molibden konsentratida $5-6\%$ molibden bo'ladi. Bunday konsentratlar asosan oksidlash jarayoni va soda eritmasi bilan ishqorlash, ulardan texnik kalsiy molibdati olishga asoslangan bo'lib, uning texnologik jarayoni 2.9.- chizmadagi ko'rinishga ega bo'ladi.

Bu konsentratlar oksidlash jarayonidan so'ng sodali eritma bilan ishqorlanadi. Chunki kuyindi tarkibidagi hamma molibdatlar oson parchalanadi.

Ishqorlash. Soda eritmasi bilan ishqorlash natijasida quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi:





Ishqorlash jarayoni 80–100% soda eritmasi bilan 4–5 bosqichda qarama-qarshi yo‘nalishda olib boriladi. Bu tarzda jarayon sodadan unumli foydalanish va eritmani $\text{pH}=8\text{--}8,7$ larga olib keladi. Hosil bolgan eritma filtrlanib bo‘lganidan so‘ng uning tarkibidagi molibden 1 litrda 50–70 grammni tashkil qiladi va bu eritma kalsiy molibdat holida cho‘kmaga tushirish uchun yuboriladi.

Kalsiy molibdatni cho‘ktirish. Cho ‘ktirish uchun kalsiy xlorid eritmasidan foydalaniladi. Cho‘ktirish jarayoni eritmani 80–90°C qizdirib olib boriladi. Kalsiy molibdatning to‘liq cho‘kishi eritmani pH iga, kalsiy xloridning miqdoriga va eritmadagi molibdenning miqdoriga bog‘liq bo‘ladi. Kalsiy molibdenni 97–98% cho‘ktirish jarayoni kuchsiz ishqoriy sharoitda, 10–15% kalsiy xloridi ko‘proq holda olib boriladi.

Hosil bo‘lgan oq mayda kalsiy molibdat kristallari sulfatlardan suv bilan yuvib tashlanadi va 600–700°C da qizdiriladi. Filtrlab olingan nordon eritma tarkibida taxminan 1% atrofida molibden qoladi, uni ionitlardan adsorbsiyalab ajratib olinadi. Ionitlardan ammiakli eritmadagi molibdenni konsentratsiyasi 50–70 g/l ni tashkil qiladi.

2.11. Kuydirilgan molibden boyitmalarini gidrometallurgik usulda qayta ishlash

Molibden oksidi – MoO_3 , yuqorida aytilganidek, MoS_2 yondirilganda yoki Mo qizdirilganda hosil bo‘ladi. U oq kukun bo‘lib, suvda oz eriydi, ammo konsentrlangan qaynoq sulfat va xlorid kislotada, shuningdek, ammiakda yaxshi eriydi.

MoO_3 ga muvofiq keladigan kislota molibdat kislota H_2MoO_4 dir. H_2MoO_4 – oq kukun bo‘lib, suvda juda oz eriydi. Uning tuzlari molibdatlar deb ataladi. Molibdatlar rangsizdir. H_2MoO_4 da amfoterlik xossalari bor u ishqorlarda va ammiakda erib, molibdatlar hosil qiladi, kislotalarda ham eriydi; kuchsiz kislotada eriganda Mo_2O_7 tuzlari, kuchli kislotada eriganda esa MoO_2^{+2} molibdenil tuzlari hosil bo‘ladi. Ko‘pgina molibdatlar kompleks birikmalar bo‘lib, tarkibi murakkabdir. Ulardan ammoniy molibdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ analitik kimyoda fosfat ionini topish va fosfat miqdorini aniqlash uchun ishlatiladi. Ammoniy molibdatning nitrat kislotadagi eritmasi fosfat bilan reaksiyaga kirishganda $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tarkibli sariq cho‘kma hosil bo‘ladi. Mo o‘simliklar uchun zarur bo‘lgan mikroelementdir. O‘simliklarning azot, fosfor va kalsiyni o‘zlashtirishida Mo ning ahamiyati katta.

Masalan, Mo dukkakli o' simliklar va azotobakteriyalar faoliyatini oshiradi, ya'ni azotning bog'lanishiga yordam beradi. Mo o' simliklar orqali hayvon organizmiga ham o'tadi, ammo Mo ning ortiqcha miqdoridan o' simliklar ham, hayvonlar ham kasallanadi.

Molibden konsentratlarini qayta ishlash usullari. Ferro-molibden va turli tozalikdagi molibdenning kimyoviy birikmalari — molibden uch oksidi, paramolibdat ammoniy, molibdat natriy va molibdat kalsiy kabi moddalarni olish uchun molibdenit konsentratlari asosiy xomashyo bazasi hisoblanadi.

Korxonalarda qanday va qaysi modda olishdan qat'iy nazar, avval molibdenit konsentratlari oksidlash va gidrometallurgik ishlov berish jarayonlari olib boriladi. Oksidlash jarayoni natijasida ko'p aralashmalar kuyindi hosil qiladi. Hosil bo'lgan kuyindidan molibden uch oksidi olish uchun foydalaniladi. Bu moddani olish uchun uchirish usuli yoki gidrometallurgik usul qo'llaniladi.

Hozirgi vaqtda molibden konsentratlarini parchalashda asosan gidrometallurgik usullar qo'llanib kelinmoqda.

Ularga quyidagi usullar kiradi:

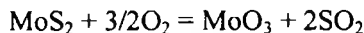
- 1.Molibdenit minerallarini kislotalar bilan parchalash.
- 2.Molibdenit kislorod bilan ishqorli eritmalarini bosim ta'sirida oksidlash.
- 3.Gipoxlorat natriyni ishqorli eritmasi bilan ishlov berish.

Molibdenit konsentratini oksidlash. Bu usulda bir qancha kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lib, ular yuqori haroratda olib boriladi. Oksidlash jarayonida:

- a) molibdenit minerali molibden uch oksidiga oksidlanadi;
- b) molibden uch oksidi molibdenit bilan birikadi;
- d) konsentrat tarkibidagi mis, temir va boshqa elementlar oksid yoki sulfat holigacha oksidlanadi;
- e) hosil bo'lgan molibden uch oksidi metall oksidlari, sulfatlari va ularni karbonitlari bilan birikishi mumkin.

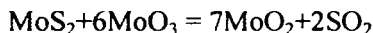
Molibdenning oksidlanishi.

Bu jarayon 500°C da kislorod ishtirokida boradi.

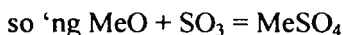
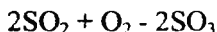
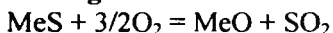


MoO₃ ning MoS₂ bilan birikishi.

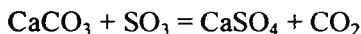
Bu jarayon kam havoli muhitda harorat 600—700°C bo'lganda kechadi, ya'ni:



Harorat 600°C da 60 daqiqadan so'ng bu reaksiyani 45 %, 700°C da esa 90% reaksiyaga kirishadi.

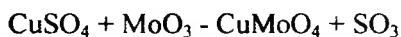
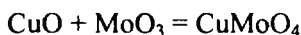
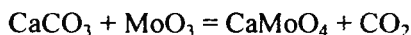
Boshqa metall sulfitlarining oksidlanishi. Ya'ni:

hosil bo'ladi, reaksiya tarkibidagi

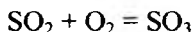


holida reaksiyaga kirishadi.

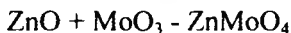
Molibden uch oksidining sulfidlari, karbonitlari, metall oksidlari 500—600°C li haroratda hosil bo'la boshlaydi, ya'ni:



bunda avval:



hosil bo'ladi:



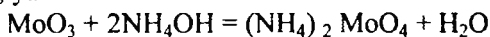
Ferromolibden tuzi esa havosi so'rib olingan idishda hosil bo'ladi. Uni havoli joyda qizdirilsa, unda Fe₂O₃ va MoO₃ ham oksidlanib parchalanadi.

Toza MoO₃ ishlab chiqarish texnologiyasi. Bu texnologik usulni amalga oshirishda jarayon yuqori bosim 'a olib boriladi, chunki bosim

oshgan sari yuqori haroratda MoO_3 bug'lari hosil bo'lib, ular chang zarrachalari holida uchib chiqa boshlaydi. Bu usulni bug 'latish (vozgonka) bilan haydash deyiladi. MoO_3 ning jarayoni $900 - 1100^\circ\text{C}$ harorat oralig'ida yaxshi boradi. Bu haroratda mineral tarkibidagi temir oksidi, kremniy oksidlari bug'lanmaydi. Bu jarayonni amalga oshirish uchun aylanuvchi elektr o'choqlarda kvartsdan tayyorlangan qozonchalarga (tigel) qizdirilgan molibdenit minerali quyiladi. Bu o'choqlar 35°C da egilgan bo'lishi kerak. Qozonchalar $900 - 1100^\circ\text{C}$ qizdirilganda, minerallar suyuqlanadi va bu qozonchalaming ustidan to'xtovsiz ravishda havo yuborib turiladi. Bu havo hosil bo'lgan MoO_3 bug 'larini olib ketib turadi va ular o'z yo'lida qopli elaklardan o'tkazib turiladi va ushlab qolinadi.

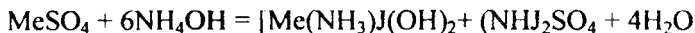
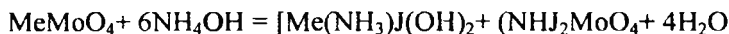
Bu usulda olingan MoO_3 99,95% miqdorida ajralib chiqadi hamda nihoyatda boshqa moddalardan sof holatda bo'ladi.

Bundan tashqari, boshqa kimyoviy usullar bo'lib, bunda molibdenit konsentrati yuqori haroratda qizdiriladi. Hosil bo'lgan kuyindi ammiak bilan ishqorlanadi, ya'ni:



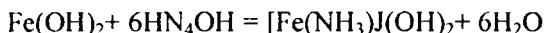
Konsentrat tarkibidagi CaMoO_4 , MoO_2 hamda molibdenit ammiakda erimaydi va chiqindi tarkibida qoladi.

Qizdirish natijasida hosil bo'lgan molibden tuzlari, mis va rux sulfidlari (xuddi shunday nikel ham) ammiakli suvda yaxshi eriydi va ular komplekslar holida eritmaga o'tadi:



Ferromolibdat ammiakli suvda parchalanadi, lekin bu reaksiya juda sust boradi. Shuning uchun ular molibdenit zarrachalari yuzasida gidroksid va gidrooksillar holida yupqa pardalar hosil bo'lishiga olib keladi hamda ular molibdenitlarning erishini kamaytiradi.

Eritmada hosil bo'lgan Fe^{+2} valentli birikmalari esa yaxshi eriydi hamda temirning ammiakli komplekslarini hosil qiladi:



Bu usulda olingan molibdenning miqdori 80–95% ni tashkil qiladi. Chiqindilarning miqdori 10% dan 30% gacha bo'lib, unda qoladigan

molibden miqdori 5% dan 25% gacha bo'lishi mumkin. Shuning uchun bu chiqindilar yana texnologik qayta ishlashga yuboriladi.

Texnologik jarayon davomida quyidagilar suv bilan yuvilib turadi. Natijada uning tarkibidagi MoO_3 qisman suvda eruvchan bo'lgani uchun, uning miqdori suvli eritmada 3–5 g/l ni tashkil qiladi va bu eritma texnologik tizimga qaytariladi.

Ishlab chiqarish korxonalarida kuyindilar (molibdenit kuyindilari) 8—10 % ammiak bilan ishqorlanadi va bu jarayon 3–4 marta amalga oshiriladi. Bundan maqsad molibdenni to'liq olishdir.

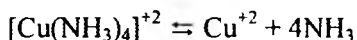
Birinchi va ikkinchi ishqorlangan eritmalarini bir-biriga qo'shib, temir va mis ionlaridan tozalash uchun yuboriladi.

Qolgan ishqorlash natijasida hosil bo'lgan eritmalar esa texnologik qismning boshlang'ich qismiga yuboriladi. Har qaysi ishqorlash bosqichidan so'ng eritma elakdan o'tkaziladi va cho'kma suv bilan yuviladi. Suv bilan yuvilgan eritma tizimga qaytariladi, ya'ni, yana qayta ishlashga yuboriladi.

Eritmani mis va temir ionlaridan tozalash

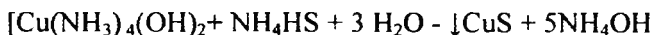
Ammiak bilan ishqorlash natijasida kuydirilgan molibden konsentrati tarkibidagi molibden bilan birga mis, temir, rux, nikel, ishqoriy yer metallari ionlari bilan birga SO_4^{2-} ionlariga qo'shilib eritmaga o'tadi. Eritma tarkibida mis va temir ionlarining miqdori boshqa ionlarga qaraganda miqdor jihatidan ko'p bo'lganligi uchun ularni tozalash kerak bo'ladi. Yuqorida ko'rsatilgan boshqa ionlar miqdor jihatidan juda kam foizni tashkil qiladi.

Mis va temir ionlarini sulfidlar holida cho'ktirish uchun eritmadagi kompleks ionlari parchalanib, ya'ni:

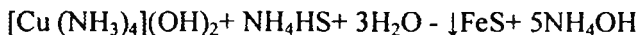


hosil bo'ladi.

Mis ioni (Cu^{++}) bilan (NH_4)₂S quyidagi holatda reaksiyaga kirishadi:



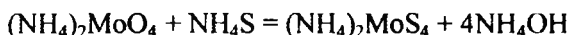
Xuddi shunday usulda FeS ham cho'kmaga tushadi:



Eritmaga qo'shilayotgan ammoniy sulfidini nazorat qilib turish kerak bo'ladi, chunki eritmaga qo'sh'lgan ortiqcha ammoniy sulfidi eritmadagi

molibden bilan sulfotuzlarni hosil qilib, asosiy mahsulotning ifloslanishiga olib keladi.

Bu reaksiya quyidagicha boradi:



Ammiakli cho'kmaga ammoniy sulfidi taqsimlab quyiladi, so'ng to'liq cho'kma hosil bo'lishi tekshirilib ko'riladi. Eritmada sulfid ionlarini tekshirish uchun eritmadan ozroq olib, unga rux nitrat eritmasi ta'sir ettiriladi. Agarda eritmada ortiqcha sulfid ionlari bo'lsa, rux molibdat ionini oq cho'kmasi hosil bo'ladi. Bu reaksiyalar orqali eritmalardagi ortiqcha sulfid ionlari bor yoki yo'qligi aniqlanadi. Eritmadagi ortiqcha sulfid ionlarini yo'qotish kuyindini ishqorlashda hosil bo'lgan ammiakli eritmalardan qo'shish bilan amalga oshiriladi. Mis va temirning sulfidlarini cho'ktirish jarayoni maxsus yasalgan uskunalarda olib boriladi.

2.12. Qo'sh molebdat ammoniyini termik parchalash.

Ammiakli eritmadan molibdenni ajratib olish

Ammiakli eritmalardan molibdenni ajratib olishda 2 ta variant qo'llanadi:

1. Bug'latish.

2. Neytrallash usullari.

Bug'latish usuli. Bu usulda eritma mis va temir ionlaridan tozalash uchun filtrlanadi. Hosil bo'lgan eritma qizdiriladi. Eritmani qizdirish davomida qisman ammiak ajralib chiqadi. Undan so'ng quyidagi reaksiya bo'yicha paromolibdat ammoniy hosil bo'la boshlaydi, ya'ni



Nordon molibdat tuzlarining hosil bo'lishining oldini olish uchun bug'latish jarayoni ozroq erkin holdagi ammiak bo'lgan (4–6 g/l) hamda eritmani aralashtirgan holda olib borish kerak bo'ladi. Chunki eritmada bir xil qizish hosil bo'lishi kerak.

Tarkibida 120–140 g/l MoO_3 ($d=1,09–1,12$) bo'lgan eritmani bug'latish jarayoni, avval zichligi 1,20–1,23 bo'lguncha olib boriladi va uni tindirish uchun quyiladi, so'ng filtrlanadi. Unda qolgan mis va temir sulfidlari cho'kmaga tushadi. Undan ajratib olingandan so'ng asosiy bug'latish jarayoni davom ettiriladi. Bug'latish natijasida eritmaning zichligi 1,38–

1,40 (400 g/l MoO_3)ga teng bo'lganda, issiq eritma filtrlanadi va ular kristallizatorlarda yig'iladi. Kristallizatorlarga solingan eritma aralashtirilib sovitilishi natijasida paromolibdat ammoniy – $3(\text{NH}_4)_2\text{O} - 7\text{MoO}_3 - 4\text{H}_2\text{O}$ holdagi mayda kristallari hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan bu kristallar sentrifugada ajratib olinadi va distillangan suv bilan yuvib tashlanadi. Kristallardan ajratib olingan paromolibdat ammoniy ionlari kristallanadi va bu kristallash jarayoni bir necha marta amalga oshiriladi. Birinchi kristallashda 50—60% hosil bo'ladi.

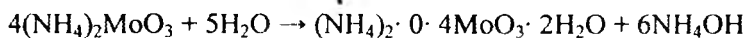
Birinchi va ikkinchi bosqichdagi paromolibdat ammoniy kristallar yuqori tozalikka ega bo'lgan tuzlardan iborat bo'ladi.

Oxirgi bosqichda qolgan nordon eritmani quruq holiga kelguncha bug'latiladi va 350—400°C da qizdirilib, hosil bo'lgan MoO_3 ni iflos holda ishqorlash bo'lmiga qaytariladi.

Bu bug'latish jarayoni uzoq vaqt davom etuvchi va ikkinchi hamda undan so'nggi bug'lashda olinadigan kristallar toza bo'lgani uchun korxonalarda kam ishlatiladi.

Neytrallash usuli. Bu usulda molibden polimolibdat holda ajratib olinadi. HCl bilan neytrallash natijasida ammoniy molibdat eritmasining pH muhiti va harorati o'zgarishiga qarab turli tarkibdagi polimolibdat ajralib chiqa boshlaydi.

Ishlab chiqarish korxonalarida polimolibdat tuzlarini cho'ktirish uchun eritmadagi MoO_3 konsentratsiyasi 280–300 g/l bo'lishi kerak. Polimolibdatni cho'ktirish uchun eritma 55–65°C da qizdiriladi va unga asta-sekin xlorid kislotasi (pH=2–3) aralashtirilib turiladi. Natijada, 96–97% molibden 2 molekulali suvli tetromolibdat holda cho'kadi. Gidrolizlanish reaksiyasi natijasida cho'kma hosil bo'ladi.

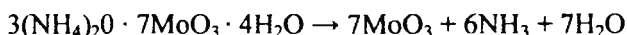


Cho'kma tezda filtrlanib ajratib olinadi. Chunki kristallarning nordon eritma bilan ko'proq turishi natijasida suvsiz tetromolibdat $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ hosil bo'lib, uni filtrlash ancha qiyinlashadi. Uni filtrlab, yuvilgandan so'ng kristallar tarkibida volfram ionlaridan tashqari boshqa ionlar (Cu, Ni, Zn, Sb, Ag, Mg, P, S) bo'lmaydi. Bundan tashqari cho'kmada 0,2–0,4 % gacha xlor ionlari qoladi. Shuning uchun, olingan polimolibdat kristallari qayta kristallanadi. Buning uchun kristallar 3–5% li ammiakli eritma bilan 70–80°C da ishlov beriladi. Zichligi 1,41 – 1,42 gacha bo'lgan toyingan eritma hosil bo'lgandan so'ng uni 15–20°C gacha sovitiladi. Shunda eri' nadagi 50–60% molibden paromolibdat amme iy

$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 - 4\text{H}_2\text{O}$ holida kristallga aylanadi. Eritmada qolgan molibden qayta kristallashda ishlatiladi.

Eritma qayta ishlanishi natijasida undagi aralashmalar miqdori oshib boradi va qolgan nordon eritmada 3–4% Mo bo‘lib, bu eritmani pH=2 ga keltirilgan holda uzoq saqlanadi. Oqibatda turli tarkibli amorf holdagi polimolibdat kristallari cho‘kmaga tushadi va ular aralashmadan tozalash bo‘limiga yuboriladi. Oxirgi nordon eritmadagi molibdenning miqdori 1% atrofida bo‘ladi va bu eritmadan molibden ionitlar bilan sorbsiya qilish orqali ajratib olinadi.

Molibden uch oksidini olish. Molibden uch oksidi molibden kislotasi yoki paramolibdat ammoniyni qizdirish orqali olinadi.

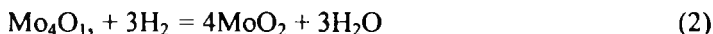


Molibden kislotasi 500–550°C haroratda o‘zidagi suvni yo‘qotadi. Paramolibdat ammoniy esa 250–280°C da to‘liq parchalanadi.

Bu jarayonlarni olib borish uchun korxonalarda molibden kislotasini qizdirish o‘chog‘ida 450–500°C haroratda qizdiriladi.

Molibden uch oksidini vodorod ishtirokida qaytarish. Molibden uch oksidi vodorod, uglerod, uglerodli tuzlar va metallotermik yo‘l bilan qaytariladi. Ishlab chiqarishda asosan vodorod bilan qaytarish usuli ko‘p qo‘llaniladi.

Molibden uch oksidini qaytarish uch bosqichda boradi:



Bu reaksiyalar uchun muvozanat konstantasi – suv bug‘i parsial bosimi bilan vodorod gazi parsial bug‘ bosimlarining nisbati orqali ifodalanadi:

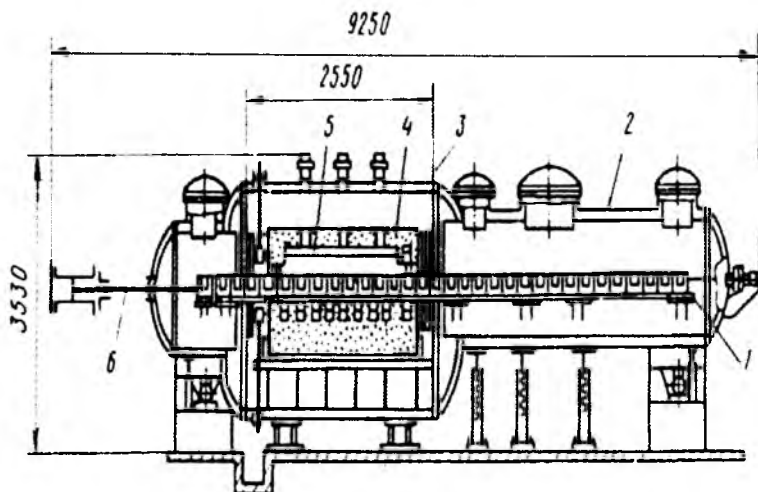
$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$$

(1) va (2) reaksiyalar uchun 400–700°C harorat oralig'ida muvozanat konstantasi molibden uch oksidini qaytarish volfram uch oksidini qaytarishga qaraganda birmuncha yuqori qiymatga ega bo'ladi.

Demak, bir xil sharoitda $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ o'tish harorati $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2$ o'tish haroratidan past haroratda borishini ko'rsatadi. (3) reaksiya esa molibden uchun muvozanat konstantasi volframga qaraganda neytral qiymatga ega, demak, MoO_2 ning metall holigacha qaytarilishi yuqori haroratda sodir bo'ladi. Shunga ko'ra, birinchi bosqichda qaytarilish jarayoni past haroratda, taxminan 450–550°C da, oxirgi bosqichdagi qaytarilish jarayoni esa 1000–1100°C da amalga oshiriladi.

Ishlab chiqarish sharoitida molibden uch oksidini qaytarish jarayoni 2 yoki 3 bosqichda olib boriladi.

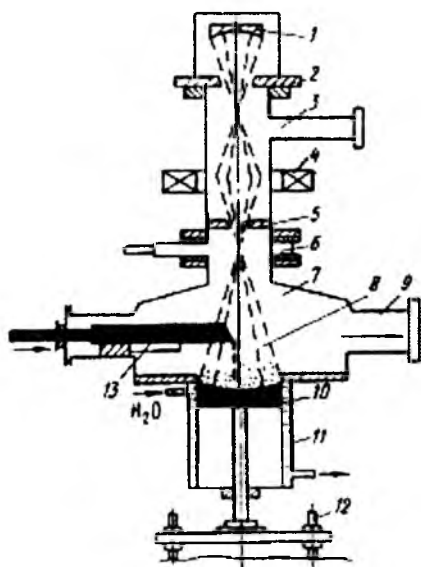
Birinchi bosqichda ($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$) harorat 450°C dan 650°C oralig'ida, ikkinchi bosqichda ($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$) 650°C dan 950°C gacha davom etadi. Lekin oraliqda molibden oksidini 0,7–2% qaytarilmasdan qoladi. Shuning uchun qo'shimcha uchinchi bosqichda qaytarilish 1000–1100°C da olib boriladi va to'liq molibdenning metall holidagi poroshogi hosil bo'ladi.



2.10.– rasm. Molibden kukunlarini vakuumli pechlarda uzluksiz ravishda ko'machlash sxemasi:

1 – grafitli konteynerlar; 2 – sovutish kamerasi; 3 – kuydirish kamerasi; 4 – issiqlik izolyatsiyasi; 5 – grafitli isitgich; 6 – gidrosilindrlil tebratgich.

Birinchi va ikkinchi qaytarilish jarayoni 9–11ta xromnikeldan yasalgan po‘lat quvurli o‘choqlarda, 1000–1100°C esa xromnikel po‘lat quvurlari nixromli elektr qizdirgichlar bilan qoplangan o‘choqlarda olib boriladi.



2.11.–rasm. Molibden va volfram metallarini erinish uchun elektron nurlar yordamida eritish pechining sxemasi:

1 – katod elektrod pushkasi; 2 – anod; 3 – vakuumsistemasining quvuri; 4 – elektromagnet linza; 5 – diafragma; 6 – to‘sin; 7 – eritish kamerasi; 8 – elektron nurlar; 9 – vakuum sistemasining quvuri; 10 – eritilayotgan metall kukuni; 11 – suv bilan sovutiluvchi mis kristallizatori; 13– eritilayotgan xomashyo.

3. TANTAL VA NIOBIY METALLURGIYASI.

3.1.Tantal va niobiy xossalari.

Tantal (Tantalum) Ta, A= 180,948. Tantal yer po‘stlog‘ining 2,4-10⁻⁵ foizini tashkil etadi, tabiatda ancha kam tarqalgan. Tantal 1802–yilda topilgan. Tantalning ikkita tabiiy izotop bor: Ta¹⁸¹ (99,988%),

Ta¹⁸⁰ (0,0112%); uning o'n yetti sun'iy radioaktiv izotoplari olingan.

Tabiatda tantal minerallari niobiy minerallari bilan birga uchraydi va ular tantaloniobatlar deb ataladi. Bu minerallarning tarkibida temir, marganes, vol 'fram, surma, uran va boshqa radioaktiv elementlar ham uchraydi.

Tantal konlari Avstraliyada, Afrikada, Janubiy Amerikada, Oltoy va Sibirdadir.

Tantal kul rang tusli yaltiroq og'ir va yassilanuvchan metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 16,6 ga teng; $t_c = 2850^\circ\text{S}$, $t_{\text{kav}} = 5300^\circ\text{S}$. Havo va suv ta'siriga, shuningdek turli kimyoviy ta'sirlarga ancha chidaydi. Kukun holidagi tantal qizdirilganda yaxshi yonadi. Barqarorlik jixatidan uni asl metallarga o'xshash deyish mumkin tantal anchagina qimmat turadi. U kislotalarda va ishqor eritmalarida erimaydi; HNO_3 bilan HF aralashmasida va suyuqlantirilgan ishqorlarda eriydi; gazlarni yaxshi adsorbsiyalaydi.

Tantalning 2, 3, 4 va 5 valentli birikmalari ma'lum, lekin ulardan eng muximlari 5 valentli tantal birikmalaridir.

Tantal oksidi— Ta_2O_5 suvda va kislotalarda erimaydigan, lekin HF da eriydigan oq moddadir. T 3265 ga ishqor va ishqoriy metall karbonatlari qo'shib qizdirilganda tantalat kislota tuzlari—tantalatlar, masalan, Na_3TaO_4 , K_3TaO_4 xosil bo'ladi.

Tantal korroziyaga chidamli bo'lgani uchun uning qotishmalari xirurgiyada, ayniqsa, suyak xirurgiyasida ishlatiladi. Tishni davolashda ishlatiladigan asboblari tayyorlashda, radiotexnikada va rentgen apparatlari tayyorlashda ham tantaldan foydalaniladi.

Niobiy (Niobium) Nb, $A=92,906$. Niobiy yer po'stlog'ining $3 \cdot 10^{-5} \%$ ni tashkil etadi. Tabiatda ancha kam tarqalgan. Uning tabiatda hamisha tantalit $\text{Re}(\text{TaO}_3)_2$ ga aralashgan holda uchraydigan kolumbit $\text{Re}(\text{NbO}_3)_2$ deb ataluvchi minerali bor. Niobiy birinchi marta 1801– yilda topilgan va kolumbit deb atalgan edi, ammo uning tarkibida tantal borligi aniqlangandan keyin, niobiy deb ataldi. Niobiy so'zi afsonaviy qaxramon Tantalning qizi Niobiyning nomidan olingan, tabiiy Ita va sun 'iy 17 ta izotopi ma'lum.

Niobiy kul rang tusli yaltiroq metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 8,6 ga teng; $t_c = 2415^\circ\text{C}$, $t_{\text{kav}} = 3700^\circ\text{C}$. Odatdagi haroratda niobiya havo va suv ta'sir etmaydi, u kislotalarda ham, ishqor eritmalarida ham erimaydi, HNO_3 bilan HF aralashmasida va suyuqlantirilgan ishqorlarda eriydi; vodorodni yaxshi yutadi. 2, 3, 4 va 5 valentli niobiy birikmalari beqaror, 5 valentli niobiy birikmalari esa

barqarordir.

Nb_2O_5 — oq tusli modda, amfoter ammo uning kislotalik xossalari ortiqroq. U ishqorlar yoki ishqoriy metall karbonatlari bilan reaksiyaga kirishib, niobitlar hosil qiladi. Niobit kislotalari erkin holda olinmagan.

Niobiy ham, vanadiyga o'xshash, po'latlarning maxsus navlarini tayyorlashda ishlatiladi. Bunday po'latlar korroziyaga chidamli va mexanik jixatdan pishiq bo'lganidan, choklari payvandlanadigan qismlar shunday po'latlardan ishlanadi. Niobiydan elektrotexnikada ham keng foydalanilmoqda.

Tantal va niobiy davriy sistema V-guruhida joylashgan bo'lib, fizik va kimyoviy xossalari bilan bir-biriga juda yaqin turadi.

Ular o'zlarida gazlarni yaxshi yutish qobiliyatiga ega bo'lganliklari uchun radiolampalarda keng vakuum hosil qilishda ishlatiladi. Tantal va niobiy metallari «issiq armaturalar» - anodlar, to'rlar, katod qizitkichlari kabi elektoron lampalari va kuchli generatorlarning lampalari tayyorlanadi.

Hozirgi vaqta ulardan elektrolitik kondensatorlar kichik va ixcham bo'lib, katta xajmga va yuqori izolyatsiya qarshiligini namoyon qiladi, hamda ularni $-80^{\circ}C$ dan $+200^{\circ}C$ daraja haroratda ham ishlatsa bo'ladi. Kichik hajmdagi kondensatorlarga uzatuvchi radiostansiyalarida, radar qurilmalarida va boshqa har xil priborlarda ishlatish mumkin.

Kimyoviy mashinasozlikda tantal va niobiy metallari o'zini kislotali hamda boshqa muhitlarda ishlatiladigan konstruksion uskunlarini korroziyadan saqlashda, shu apparatlarni tayyorlashda ishlatiladi.

Tantal va niobiy kondensatorlar, isituvchilar, apparatlarni o'rovchilarda, aylantiruvchilar (meshalkalar) va boshqa qismlarni tayyorlashda ishlatiladi.

Tabiiy ipak olishda filerlar tayyorlashda qo'llaniladi.

Atom texnikasida tantal va niobiy konstruksion materiallarda ishlatiladi, chunki, ular eritish harorati yuqoriligi, yaxshi qayta ishlash mumkinligi, korroziyaga karshiligi va o'zining neytronlar issiqligini kichik sig'imda torta olish qobiliyati bilan ajratib turadi.

Niobiy $900^{\circ}C$ haxaroratda ham uran bilan reaksiyaga kirishmaydi, shuning uchun uni energiya beruvchi reaksiyalarda issiqlikdan saqlovchi va izolyatsiya qiluvchi material sifatida qo'llaniladi.

O'tga chidamli va qattiq qotishmapar ishlab chiqarishda tantal va niobiydan tayyolangan qotishmalar asosida reaktiv dvigatellarini gaz chiqaruvchi trubalarni yasashda ishlatiladi. Ulardan tayyorlangan turli xildagi qotishmalaridan reaktiv dvigatellarning ko'p qismlarini tayyorlashda qo'llaniladi, masalan, quvurlarni parraklarini, qanotlarining

oldini, raketa va samolyotlarni - burun uchlarini va raketalarni ulashda ishlatiladi. Niobiy va uni qotishmalari 1000-1200°C haroratlarda ishlatish mumkin.

Tantal va niobiyni karbidlari, qo'shib tayyorlangan materiallarini po'lat qoquvchi moslamalar uchun ishlatiladi. Shu bilan birga turli xildagi po'latlar olishda ishlatiladi. Tantal va niobiy qo'shib tayyorlangan po'latlar korroziyaga qarshi mustahkam, issiqqa chidamli xamda instrumentlar va magniyli po'latlar olishda ishlatiladi.

Bulardan tashqari tantal va niobiy tibbiyotda (simlari va listlari)–suyak va plastik jarrohlikda (suyaklarni ulashda, bosh suyaklarini singan bulaklarini ulashda hamda ularni tikishda) qo'llaniladi. Bulardan yasalgan materiallar tirik organizmga zararsizdir.

Organik kimyoda niobiy va tantal asosan moddalarni sintez qilishda katalizator sifatida ishlatiladi.

3.2.Tantal va niobiyning asosiy rudalari va boyitmalari

Asosiy rudalari va boyitmalari. Yer qobig'idagi niobiyning miqdori 10^{-3} %, tantal $2 \cdot 10^{-4}$ % ni tashkil qiladi. Ular tabiatda birga uchraydi, shuning uchun ular 100 dan ortiq, minerallar tarkibiga kiradi. Niobiy va tantal minerallarini ikki guruhga bulish mumkin:

1. Tantaloniobatlar – tantal va niobiy kislotalari vakili. Bu tantali va kolimbit minerallardir.

2. Titano (tanitalo) – nisbatlar – tantal, niobiy (tantal) kislota tuzlari. Bu guruxning hamma minerallarida noyob yer elementlari bo'ladi.

Guruh minerallaridan piroxlor, loporit, kopit, bitofit va boshqalar asosiy minerallardir.

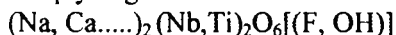
Quyida tantal va niobiyning asosiy minerallari xaqida to'xtalib o'tamiz.

Tantlit–kolimbit. Uning tarkibi (Fe, Mn) [(Ta, Nb)₆] formula bilan ifodalanadi. Demak bu, mineral izomorf holidagi to'rtta tuzdan tashkil topgan: Fe(TaO₃)₂, Mn(TaO₃)₂, Fe(NbO₃)₂, Mn(NbO₃)₂.

Agarda mineral tarkibida niobiy ko'p bo'lsa, u kolibit, tantal ko'p bo'lsa tanitalit deyiladi. Unda 82–86% tantal va niobiy umumiy miqdorda bo'ladi. Bulardan boshqa bu guruh minerallariga: fergysonit–ittri, erbi va seriy elementlari tantobolitlari; samarskit–kalsiy, temir, ittri va seriy elementlari tantaloniobatlar, stibiotantalit – surma tantanolitlari kiradi.

Piroxlor-ikkinchi guruh minerali bo'lib, o'zining kimyoviy tarkibining murakkabligi bilan ajralib turadi. U niobiy va titan kislotalarini

natriy, kalsiy va noyob yer elementlari [KEE] tuzlaridan iborat bo'lib, uning umumiy formulasi quyidagicha:



Xuddi shunday tarkibli, faqat niobiy o'rinda tantal bo'lib, uni mikrolit deyiladi. Bu ikki mineral tabiatdan birga keladi va uni tarkibi murakkab va o'zgaruvchan bo'ladi.

Piroxlor mineralariga koppit minerali (niobiy, kaltsiy, natriy va seziy) ham kiradi.

Loparit minerali kimyoviy tabiati bilan natriy, kalsiy va KEening titanoniobiylaridir. Uning formulasi $(\text{Na, Ca, Ce} \dots)_2(\text{Ti, Nb})_2\text{O}_6$ bo'lib, unda: 39,2–40% TiO_2 , 32–34% $(\text{KEE})_2\text{O}_3$, 8–10% $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$, 4,2–5,2% SaO , 7,8–9% Na_2O , 2–3,4% SrO , 0,2–0,7% K_2O , 0,2–0,7% ThO_2 miqdorda bo'ladi.

Tantal va niobiy boyitmalari asosan rudalarini gravitasiya usulida boyitib olinadi. So'ng flotasiya usuli bilan boyitiladi.

Olingan tantalli boyitmalari: I navligida 60–65% Ta_2O_5 va 10% dan kam bo'lmagan Nb_2O_5 ; II navligida esa 40% dan kam bo'lmagan Ta_2O_5 bo'ladi. Kolumbit boyitmasini I navligida - 60% Nb_2O_5 , II navligida 50% Nb_2O_5 kam bo'lmaydi.

Piroxlor rudalarini boyitish natijasida olingan boyitmalarida 37% dan kam bo'lmagan $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$ loporitli rudalarni boyitmalarida 8% dan kam bo'lmagan $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$ dan iborat bo'ladi.

Tantal va niobiyli xomashyolarni asosiy ishlab chiqaruvchilari Braziliya, Kongo, Nigeriya, Mozambik, Avstraliya, AQSH, Norvegiya, Germaniya davlatlari va Rossiya hisoblanadi.

3.3. Tantal va niobiyni qayta ishlash texnologiyalari.

Ruda konsentratlariga 3 xil kimyoviy birikmalar: $(\text{Ta}_2\text{O}_5\text{Nb}_2\text{O}_5)$ oksidlari, xlorli birikmalari va $(\text{K}_2\text{TaF}_7$ hamda $\text{K}_2\text{NbF}_7)$ fluorli tuzlarining komplekslari holida ishlov beriladi.

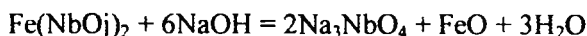
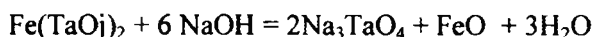
Bu moddalarni ishlab chiqarishda ularning texnologik chizmasi konsentratlarning mineralogik va kimyoviy tarkibiga qarab tanlab olinadi. Tantalit va kolumbit ruda konsentratlari kislotalarda erimaydi, parchalanmaydi. Shuning uchun ularni parchalashda ishqorlar (KOH , NaOH) bilan kuydirish yoki plavik kislotasida parchalash usuli qo'llaniladi.

Titan-tantal-niobiy guruh minerallari (loporit, piroxlor), tantalit va kolumbitga nisbatan niobiyning mustahkamligi kam bo'lgani uchun ularni kislotalar (HF va H_2SO_4) bilan parchalash mumkin, lekin ularning tarkibi juda murakkab tuzilishga ega.

Tantalit-kolumbit konsentratini natriy ishqori bilan qayta ishlash texnologiyasi.

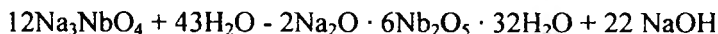
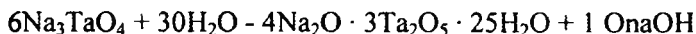
Bu texnologik usul ko'p tarqalgan bo'lib, tantalit-konsentratlarini qayta ishlashga asoslangan. Unda quyidagi asosiy jarayonlar bo'ladi.

Qattiq suyultma va uni suv bilan ishlash. Bu jarayon natijasida:

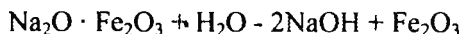


Xuddi shunday reaksiyani $\text{Mn}(\text{TaOj})_2$ va $\text{Mn}(\text{NbO}_3)$, lar bilan ham yozish mumkin.

Eritмага suv bilan ishlov berilganda:



Texnologik jarayonda eritmadagi kislorod ishtirokida FeO va MnO bilan birga, Fe_2O_3 va Mn_2O_3 lar ham hosil bo'ladi. Temir oksidlari eritmada $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ferit holida bo'ladi va suv bilan ishlov berilganda parchalanadi:

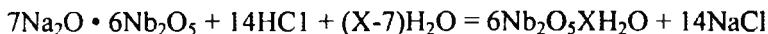
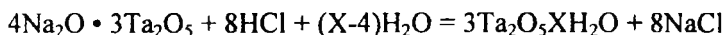


Ishqor bilan eritma hosil qilishda aralashmalarda kremniy (SiO_2), qalay (SnO_2), volfram, aluminatlar natriy gidrooksidi bilan eruvchan natriy tuzlarini (Na_2SiO_3 , Na_2SnO_3 , Na_2HCO_3 , NaAlO_2) hosil qiladi. Titan esa titanat natriy Na_2TiO_3 yoki erimaydigan $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ hosil qilib, tantal va niobiy bilan cho'kmada qoladi.

Agar jarayon ishqorning miqdori birmuncha ortiqcha holida olib borilsa, natriy niobiy yoki tantalatlar cho'kmada to'liq qoladi. 7% li natriy ishqori eritmasida natriy niobiy $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 90°C da 7,1 g/l eriydi. Shuning uchun jarayon 5% dan kam bo'lmagan ishqor bilan amalga oshiriladi.

Hosil bo'lgan suvli eritma tindiriladi va cho'kmani birinchi marta 5% li NaOH bo'lgan issiq suv bilan yuviladi, chunki bunda tantal va niobiy eritmaga o'tib ketmaydi.

Cho'kmani kislota bilan parchalash. Cho'kma qizdirilgan xlorid kislotalari (20% li) bilan parchalanadi va tantal hamda niobiyni gidratlangan oksidlari hosil bo'ladi:



Kislota erib temir va marganes oksidlarini, ularning xloridlarini hosil qiladi.



Titanat natriy kislotalarda eritib, titan kislotalarini hosil qiladi. H_2TiO_3 qisman eriydi, asosiy qismi cho'kmada tantal va niobiy bilan qoladi.

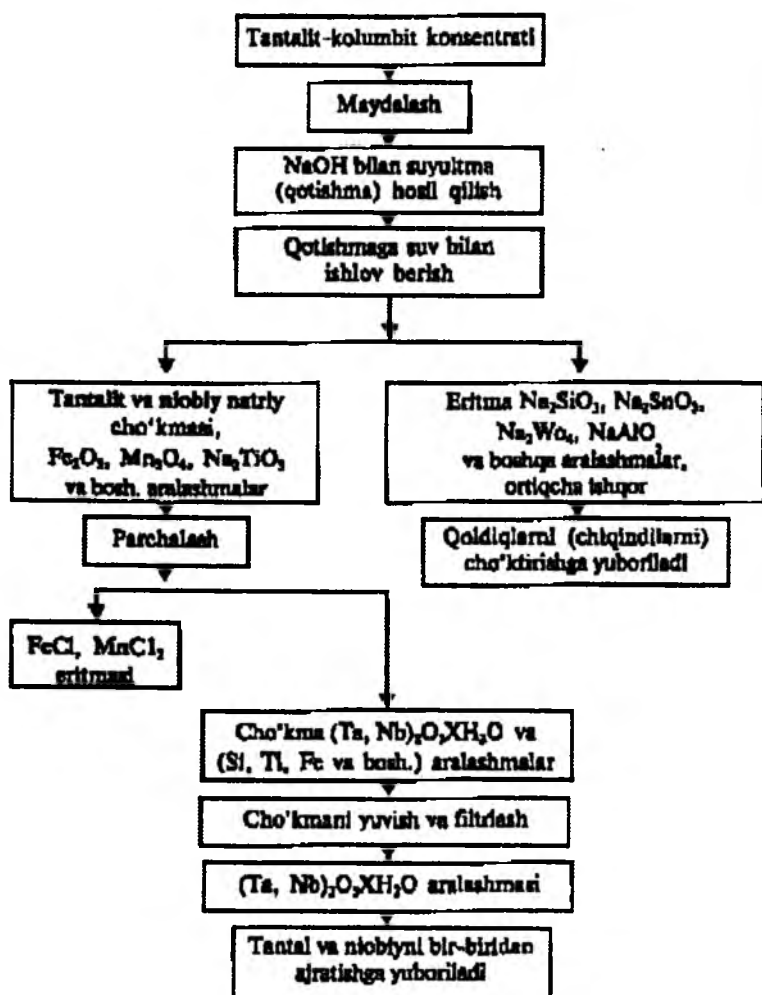
Cho'kma temir va marganes tuzlaridan issiq suv bilan yuvib tashlanadi. Yuvilgan cho'kma filtrlanadi va 100—120°C darajada quritiladi. Quritilgan gidratlangan tantal kukunida 20—25% gacha suv bo'ladi. Olingan bu kukunni tarkibi 96-99% $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$, 0,1-0,5 SnO_2 ; 0,5% gacha SiO_2 , 0,5-1% TiO_2 ; 1% gacha $\text{FeO} + \text{MnO}$ lardan iborat bo'ladi. Hosil bo'lgan oksid aralashmasi toza birikmalar olish uchun yuboriladi. Uning texnologik jarayoni 2.1.—chizmada berilgan.

Tantal va niobiyni ajratish va ularni aralashmalardan tozalash texnologiyasi

Tantal va niobiy elementlarining fizik-kimyoviy xossalari bir-biriga juda yaqin bo'lganligi uchun ularni ajratish juda murakkab jarayondir. Sanoat ishlab chiqarishida ularni ajratish uchun ikki usul qo'llaniladi.

1. Organik erituvchilar bilan ekstraktsiyasi.
2. Kompleks flor tuzlarining kasrli durlash usuli.

Bulardan tashqari korxonalarda xloridli birikmalarning turlicha uchishiga qarab, tanlab qaytarilishiga (besh valentli xlorid niobiyni eng past valent xloridlarigacha) va ion almashuvchi smolalarda yutish qobiliyatiga qarab, ajratiladi. Ion almashinish jarayoni toza tantal va niobiy olishda ishlatiladi.

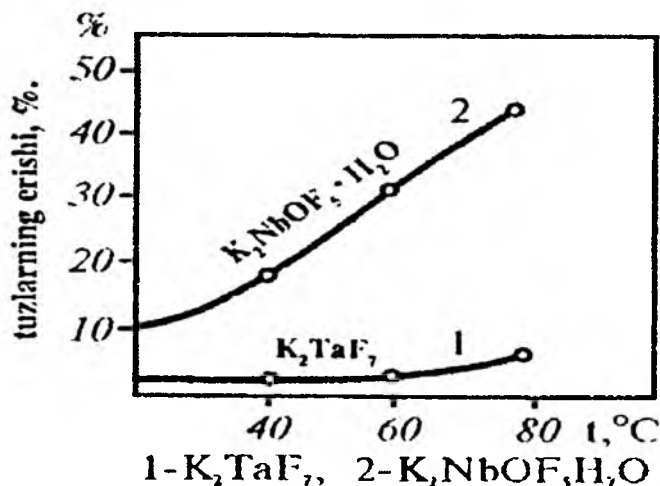


3.1. - rasm. Tantalit – kolumbit konsentratlariga ishqor bilan ishlov berish texnologiyasi.

Ftor-kompleks tuzlarini kasrli durlash (kristallash) texnologiyasi. Bu usulda asosan ftortantal kaliy - K_2TaF_7 va ftorok-siniobiy kaliy - $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ larni har xil erishlariga qarab ajratiladi. Bu moddalarning

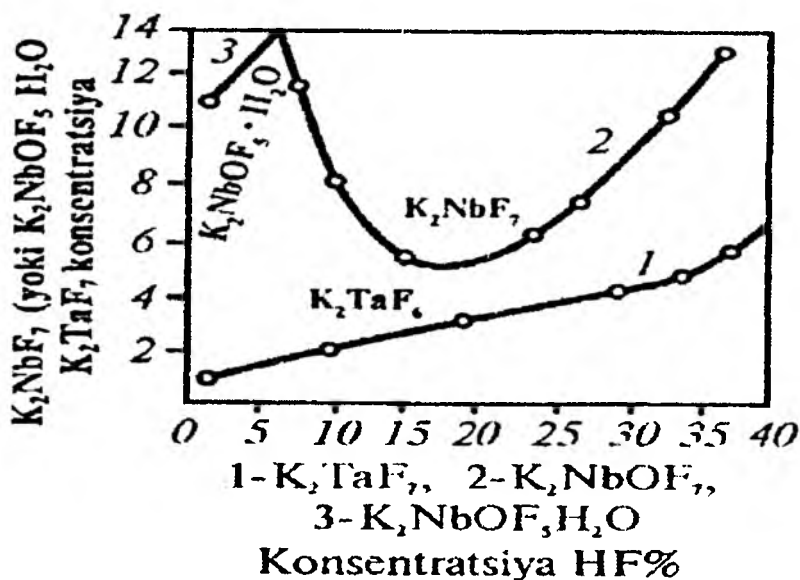
kristall (dur) tizimi tarkibi har xil tuzilishda bo'lishi ham katta ahamiyatga ega.

2.2.—2.3. rasmdagi grafiklarda bu tuzlarni plavik kislota da erishi harorat bilan bog'liqligi hamda kislota konsentratsiyasining o'zgarishi ko'rsatilgan.



3.2.- rasm. Kaliy ftortantalat ftoroksiniobat tuzlarining 1 % li plavik kislota si va harorat o'zgarishi grafi gi.

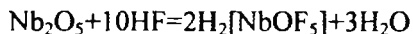
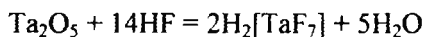
Ko'rinib turibdiki (2.2. – rasm, 1–grafik), agar 1%-li HF kislota si da turli haroratlarda tuzlarning erishi kuzatilsa, olingan niobiy tuzining erishi 10—12 marta ortiqligini aniqlash mumkin. 2–grafikda plavik kislota konsentratsiya si o'zgarishi bilan ko'rsatilgan bo'lib, unga ko'ra tuzlarning optimal sharoiti - 7% HF kislota si ga to'g'ri keladi.



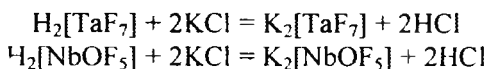
3.3. – rasm. Turli konsentratsiyali plavik kislotalarda tantal va niobiyning storli komplekslarining ($25^{\circ}C$ da) erishi.

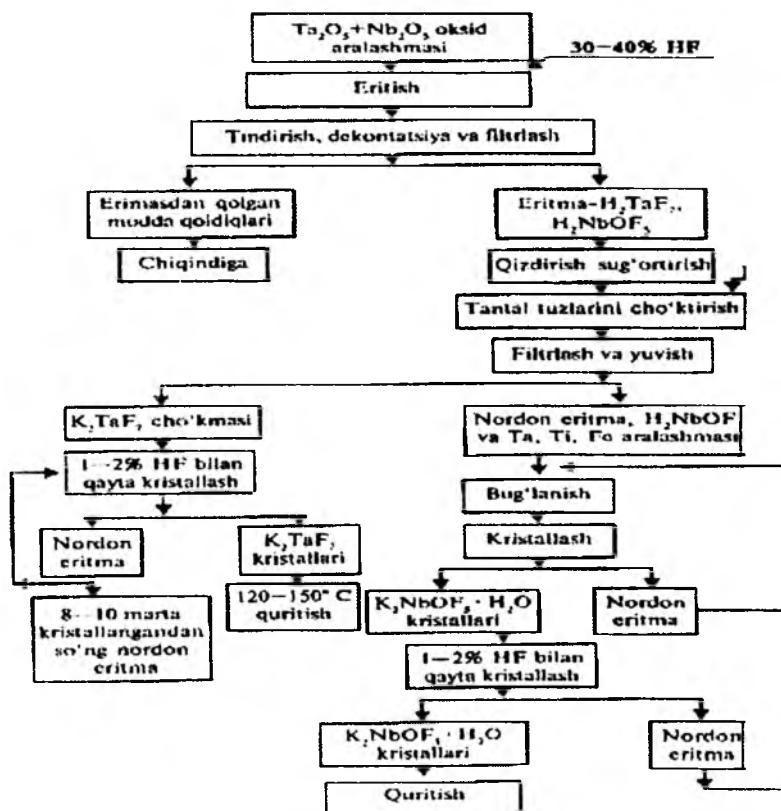
Demak, aniqlangan (2.3. – rasm) optimal sharoitlarda ularni kasrli kristallash orqali ajratib olish mumkinligi ko'rsatiladi. Nazariy asoslarga suyanganda, tantal va niobiy oksidlari quyidagicha texnologik chizma orqali kasrli kristallash usuli bilan ajratib olinadi. Buning uchun ho 'l yoki $100-120^{\circ}C$ da quritilgan tantal va niobiy oksidlari aralashmasi konsentratlangan (35–40%) plavik.kislotasida eritiladi (13- rasm).

Unda:



Eritish jarayoni $70-80^{\circ}C$ da olib boriladi. Eritma tindiriladi, so'ng paxtadan yoki perxlorvinil gazlamali filtrdan o'tkaziladi. Hosil bo'lgan eritmaga KCl yoki K_2CO_3 solib, tantal va niobiyning kompleks tuzlari cho'ktirib olinadi.





2.4. – rasm. Tantal va niobiyning fluor kompleks tuzlarini olish texnologiyasi.

Erismadan tantal tuzining kristallarini sovitish va filtrlash bilan ajratib olinadi. Kremniy 50% gacha titan va qisman niobiy (5–6% Nb) fluorli tuzlar holida, tantalni fluorli tuzi bilan birga cho'kmaga tushadi.

K_2TaF_7 kristallarini tozalash uchun qo'shimcha kristallanadi, unga 1–2% HF berish bilan, olingan tantalit fluor kaliy tuzida 0,1–0,3% niobiy, – 0,2 % temir, 0,01–0,02% gacha titan bo'ladi.

Filtrlangan qolgan eritma bug'latilib, uni sovitiladi va $K_2NbOF \cdot H_2O$ tuz kristallari ajratib olinadi. Bu ham qayta kristallash orqali tozalanadi.

Ekstraksiyalash usuli

Oxirgi yillarda gidrometallurgiyada ekstraksiya jarayoni ko'p ishlatilib kelmoqda. Bu jarayon suvli eritmalaridan modda va modda birikmalarini organik erituvchilardan foydalanib ajratib olishga asoslangan. Suvli va organik erituvchi bir-biriga qo'shilganda suvli eritmadagi moddalarning har ikki faza bo'yicha tarqalishi – ekstraksiya deyiladi. Ma'lum vaqtdan so'ng har ikki faza o'rtasida muvozanat qaror topadi. Muvozanat vaqtidagi moddalarning taqsimlanishi – taqsimlanish koeffitsiyenti (D) bilan tavsiflanadi. Organik fazadagi modda konsentratsiya bilan suvli fazadagi modda konsentratsiyalar nisbati orqali aniqlanadi:

$$D = (S_{org}) / (S_{suvl})$$

Taqsimlanish koeffitsiyenti erituvchining tabiatiga, ajratib olinadigan moddalarning konsentratsiyasiga, eritmaning muhitiga, haroratga va eritmadagi boshqa moddalarning bor yoki yo'qligiga bog'liq bo'ladi.

Organik fazaga asosan suvli fazadan dissotsiatsiyalanmagan moddalar o'tadi. Agarda suvli eritmada ikkita modda bo'lsa, ularning ajralishi taqsimlanish koeffitsiyentlari nisbati orqali ifodalanadi va bu qiymat ajralish koeffitsiyenti deyiladi (β): $\beta = (D_1) / (D_2)$.

Bu qiymat ikki moddaning samarali ajralishini ko'rsatadi. Agarda P ning qiymati 2 va undan katta bo'lsa, unda ikkita moddani ekstraksiya usuli bilan ajratish mumkinligini ko'rsatadi. Organik erituvchilar sifatida organik birikmalar: efirlar, ketonlar, spirtlar, aminlar va uglevodorodlar ishlatiladi.

Erituvchilar ajratib olinishi kerak bo'lgan moddalarga nisbatan ekstraksiyalash qobiliyati va undan moddalarni qaytarish hamda suvda kam eruvchanlik xususiyatiga ega bo'lishi va qovushqoqligi kam bo'lishi kerak.

Texnika xavfsizligi bo'yicha uchuvchan bo'lmasligi, zararsiz va qiyin yonuvchi bo'lishi kerak. Bulardan tashqari, organik erituvchi mineral kislotalarga qarshiligi va uni tanlashda unga nisbatan qiymati past bo'lishi kerak.

Ekstraksiya jarayonida ikki turdagi asboblarda ishlatiladi: kolonnali va aralashtirib-tindiruvchi. Kolonna turidagi ekstraktorlarda organik erituvchilar bilan suvli eritmalar bir-biriga qarama-qarshi yo'nalgan bo'ladi va bir-biri bilan to'qnashadi. Ekstraktorning kolonnalari ikki xil usulda yasaladi. Birinchisi, kolonnalar, to'qnashish amalga oshishi uchun

temir halqachalar (nasadkalar) bilan to'ldiriladi. Ikkinchisi, kolonnalarda bir-biriga yaqin teshik tarelkalar o'rnatiladi.

Har ikki holda ham eritmalarning tortish kuchi ishga tushib, to'qnashish sodir bo'ladi.

Hozirgi vaqtda ekstraksiya jarayoni deqsinish (pulsatsiya) usulida olib boriladi. Bu usulning samaradorligi nasadkali va teshik tarelkali kolonnalarda olib boriladigan ekstraksiya jarayoniga nisbatan 2—3 barobar ko'p.

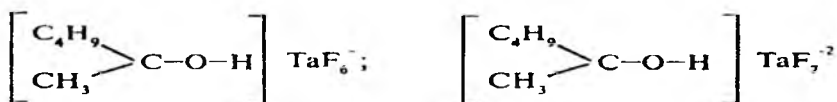
Aralashtirib-tindiruvchi asbob bir-biriga ulangan xonalaridan iborat bo'ladi. Gorizontallik ikki bo'limdan iborat aralashtiruvchi xonada aralashtirib turuvchi uskuna o'rnatilgan bolib, organik va suvli fazalar aralashtirib boriladi.

2.1. —jadval.

Ekstragentlarning fizik xossalari

Xossasi	Metilizobutylketon	Tributylfosfat
Kimyoviy formulasi	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PO}$
Qaynash darajasi	115,6°C	177—178; 289°C parchalanadi
Zichligi	0,80	0,97
Qovushqoqligi	0,546	3,45
Uchqun hosil qilish darajasi	~27°C	~145°C
Suvda eruvchanligi	1,7—2,2	0,6

Ekstraksiya qilinganda quyidagi komplekslarni hosil qiladi:



Aralashtiruvchi uskuna ishlaganda nasos yordamida yengil faza bilan og'ir fazalar aralashib, gorizontallik joylashgan bo'limlar orqali tinishga o'tadi va u yerda bir-biridan ajratib olinadi. Aralashgan og'ir va yengil fazalardagi suyuqlik balandligi va nisbati avtomatik ushlab turiladi.

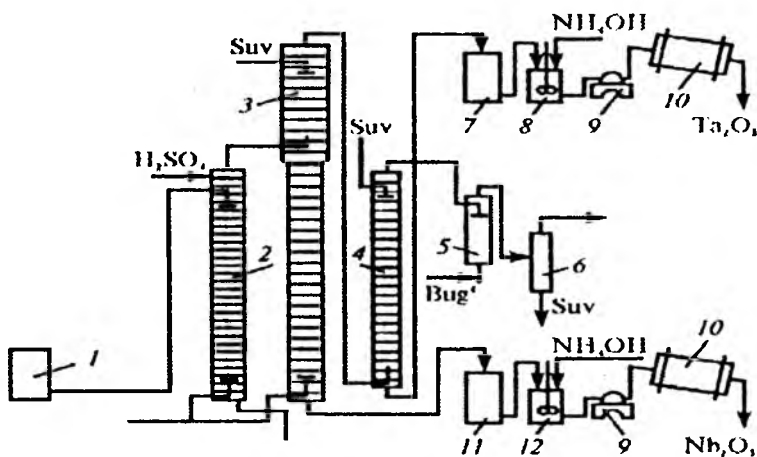
Tantal va niobiyni ekstraksiya usulida ajratish va aralashmalardan tozalashda metilizobutylketon va tributylfosfat ishlatiladi. Tributylfosfat

metilizobutylketonga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi va yonadi.
Kamchiligi-zichligi va qovushqoqligining kattaligi.

Ularning ayrim xususiyatlari 2.1. –jadvalda keltirilgan.

Demak, tantal va niobiy kislotali fluor komplekslari metilzobutylketon bilan oksoniy tuzlarining kompleks birikmalarini hosil qiladi. Bunda kislotalarning vodorodi ketondagi kislorod bilan o'zaro birikadi. Bu oksoniy tuzlari organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Tantal va niobiyning florli komplekslar ekstraksiyasi taqsimlanish koeffitsiyenti eritmadagi plavik kislotasining konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, plavik kislotasining eritmadagi konsentratsiyasi 4 mol/X kam bo'lgan qiymatlarida niobiy ekstraksiyalanmaydi.



2.4-rasm. Ekstraksiya usulida tantal va niobiyni ajratib olish texnologiyasi.

1– plavik kislotada eritilgan konsentrat eritmasi; 2–tantal vaniobiyni birgalikda ekstraksiyalash kolonnasi; 3– niobiyni reekstraksiya qilish kolonnasi; 4– tantalni reekstraksiya qilish kolonnasi; 5 va 6– bug ‘ bilan haydash uskunasi; 7– tantalni yiguvchi moslama; 8 – Ta_2O_5 ni cho ‘ktirish uskunasi; 9 - filtrlar; 10–qizdirish o‘choqlari; 17– Nb_2O_5 to ‘plovchi moslama; 12 – Nb_2O_5 ni cho‘ktirish uskunasi.

Agarda plavik kislotasining yuqori konsentratsiyasiga ozroq sulfat kislota qo'shib, ekstraksiya jarayoni olib borilsa, unda tantal va niobiyning hammasi organik fazaga o'tadi, eritmada esa Fe, Mn, Ti, Sn kabi aralashmalar qoladi, chunki bu moddalar yuqori konsentratsiyalarda ekstraksiyalanmaydi. Shunday qilib, ekstraksiya usulida tantal va niobiy ajratish uch bosqichdan iborat bo'ladi.

1. Tantal va niobiyni birga ekstraksiya qilgan holda aralashmalardan (Fe, Mn, Ti, Sn, Si va boshqa.) tozalash.
2. Organik fazadan suv bilan reekstraksiya qilib niobiyni olish.
3. Suv yoki ammoniy florit tuzlarni suvli eritmalari (mas. NH_4F) bilan reekstraksiya qilib, tantalni ajratish.

Ekstraksiya qilish uchun tantal va niobiy oksidlari 0,074 mm gacha maydalanib, 40% li HF kislotada eritiladi. Eritma yaxshi hosil bo'lishi uchun u qizdiriladi va aralashtirib turiladi. Hosil bo'lgan eritma 17 mol/l bo'lgunga qadar suyultiriladi va filtrlanadi. Bu toza eritma qo'zg'aluvchi ekstraksiya kolonnasining ustki qismidan yuboriladi, ostki qismidan esa ekstragent MIBK (metilizobutylketon) yuboriladi.

Organik qismida tantal va niobiy, suvli qismida esa aralashmalar qoladi. Aralashmalar miqdorini kamaytirish uchun kolonnaning yuqori qismidan asosiy eritma bilan birga suyultirilgan sulfat kislotasi ham yuboriladi. Hosil bo'lgan organik erituvchi reekst-raksiya kolonnasining o'rta qismiga yuboriladi, suv bilan niobiyni reekstraksiya qilish vaqtida niobiy bilan birga plavik kislotasining ko'p miqdori suvli fazaga o'tadi.

Bu esa qisman tantalning ham suvli fazaga o'tishiga olib keladi. Tantal suvli fazaga o'tishni yo'qotish niobiyning suvli fazasi kolonnaga berilayotgan toza MIBK bilan uchrashadi va suvli eritmadagi tantalning organik fazasi o'zi bilan olib ketadi. Kolonnaning ostidan chiquvchi suvli eritmada faqat niobiy bo'ladi. Qolgan organik eritma keyingi reekstraksiya kolonnasiga yuboriladi va undan tantal reekstraksiya qilinadi. Reekstraksiya qilingan niobiy suv bug'i bilan haydaladi va organik faza ekstraksiya qismiga qaytariladi. Suvli eritmalarga ammiakli suv qo'shib, tantal va niobiylarni cho'ktirib olinadi. Cho'kmalar vakuum-filtrlarda tozalanadi va gardishli o'choqlarda qizdirilib, oksidlari olinadi. Oksidlar tarkibidagi aralashmalar miqdori 2.2.-jadvalda ko'rsatilgan.

Tantal va niobiy oksidlari aralashmasining tarkibi.

Element	Oksidlarning miqdori %	
	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
Zn	<0,05	<0,05
Ta	<0,03	-
Nb	-	<0,03
F	0,06	0,06
Fe	<0,03	<0,01
Ti	<0,015	<0,015
Si	0,01	0,01
W	<0,01	<0,01
Mi	0,005	0,005
Cu	<0,004	<0,004
Al	0,02	0,02
Mg, Co, Zn, Cr, Mn, Sn, V,	<0,002	<0,002
Cd	<0,005	<0,0005
B	0,0001	<0,0001

Tantal va niobiy xloridlarini rektifikatsiyalash usuli. Xloridli tuzlarni tanlab qaytarish ionitlarda sorbsiyalash usullaridan bo'lib, bular moddalarni olish sharoitiga qarab qo'llaniladi. Ionitlar bilan ajratish usulidan EOE-10P anioniti qo'llaniladi, uning ($=\text{NH}$) va ($=\text{N}$) kabi faol guruhlari bo'lib, ionli almashinishi $\text{TaF}_7^{2-} > \text{TiF}_6^{2-} > \text{NbF}_7^{2-}$ qator bo'yicha o'zgaradi. Ularni ionitlardan ajratib olishda avval niobiy, titan, so'ng tantal ionitdan desorbsiya qilib olinadi. Anionitning dinamik yutish hajmi nisbiy bo'yicha 10, tantal bo'yicha 7 va titan bo'yicha 5 mg-ekv/g ni tashkil qiladi.

3. VANNADIY, TITAN, SIRKONIY VA GAFNIY METALLURGIYASI

3.1. Vannadiy, titan, sirkoniy va gafniy xossalari va ishlatilishi.

Kimyoviy birikmalarini ishlab chiqarish

Vanadiy (Vanadium) V, A = 50,942. Bu element tabiatda ko'p tarqalgan, lekin juda tarqoq holda uchraydi. U yer po'stlog'ining 0,02 foizini tashkil etadi. Vanadiy 1830-yilda topilgan; uning birikmalari rang-

barang bo'lgani uchun qadimgi skandinav go'zallik xudosi Vanadis nomi bilan atalgan.

Tabiatda vanadat kislotalaning turli tuzlari - vanadatlar, masalan, $Pb_5(VO_4)_3Cl$ uchraydi. Ular Afrika, AQSH, Rossiya (ba'zi temir rudalar bilan), Qozog'iston, O'zbekiston (qo'rg'oshin kon)da bor. Vanadiyning patronit V_2S_5 , ferganit $V_3(VO_4)_2 \cdot 6H_2O$ kabi minerallari ma'lum. Uning 2 tabiiy va 7 sun'iy izotopi olingan.

Vanadiy rudasiga H_2SO_4 , $NaOH$ yoki Na_2CO_3 ta'sir ettirib, undagi vanadiy V_2O ga yo kalsiy vanadat yoki ferrovanadatga aylantiriladi, so'ngra uglerod yoki Al bilan qaytarib, vanadiy olinadi.

Vanadiy kulrang tusli qattiq metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 5,87 ga teng, $t_c = 1720^\circ C$, $t_f = 3400^\circ C$.

U odatdagi sharoitda havo va suv ta'siriga ancha chidaydi. Zar suvi va nitrat kislota kabi oksidlovchilarda, shuningdek, HF da eriydi. Yuqori haroratlarda kislorod va azot bilan birikadi. Uning hamma birikmalari zaharlidir.

Vanadiyning VO , V_2O_3 , VO_4 , V_2O_5 kabi oksidlari bor. VO , V_2O_3 qora rangda bo'lib, asos xossalariga ega, VO_2 ko'k rangda bo'lib, amfoter xususiyatiga ega.

V_2O_5 esa qizg'ish-sariq tusda bo'lib, kislotali oksiddir. VO ga muvofiq keladigan $V(OH)_2$, VCl_2 , VSO_4 kabi birikmalar ma'lum.

VO_3 ga muvofiq keladigan tuzlar binafsha, V_2O_3 ga muvofiq keladigan tuzlar yashil, VO_2 ning birikmalari esa havorang tusda bo'ladi.

VO_2 ko'k tusli modda bo'lib, amfoter oksiddir, ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib, vanaditlar hosil qiladi. Vanaditlarning suvda eriydiganlari, masalan, kaliy va natriy vanaditlar $K_2[V_4O_9] \cdot 7H_2O$, $Na_2[V_4O_9] \cdot 7H_2O$ holida kristallanadi.

VO_2 ni kislotalarda eritib, VCl_4 , $V(SO_4)_2$ lar hosil qilib bo'lmaydi, chunki ular eritmada gidrolizlanib ketadi va $VOCl_2$, $VOSO_4$ shaklida kristallanadi. VO ni vanadil ioni deb, $VOSO_4$ ni esa vanadil sulfat deb ataladi.

Vanadiyning eng barqaror, ko'p uchraydigan, ko'p ishlatiladigan va eng muhim birikmalari 5 valentli vanadiy birikmalari, ya'ni V_2O_5 ga muvofiq keladigan birikmalardir. Vanadiyning 2, 3, 4 valentli birikmalari oson oksidlanib, 5 valentli birikmalarga aylanadi. VaO_5 ning ozroq amfoterlik xossalari bo'lsa-da, u asosan, kislotali oksid, ya'ni angidriddir, P_2C_5 ga o'xshash, VaO_5 ga ham muvofiq keladigan meta, orto va pirokislotalar bor.

Bu kislotalarning tuzlari oson hosil qilinadi; natriy va kaliy vanadatlar suvda yaxshi eriydi, boshqa ko'pgina vanadatlar suvda erimaydi. Vanadiy qo'shilgan temir rudalaridan olinadigan va ferrovanadiy deb ataladigan qotishmadan vanadiyli po'lat tayyorlanadi. Tarkibida 0,1—0,2% V bo'lgan po'latlar mayda kristalli, pishiq va elastik bo'ladi. Ulardan, ko'pincha, avtomobil va samolyot dvigatellarining detallari ishlanadi.

Va_2O_5 yaxshi katalizatoridir. Masalan, H_2SO_4 ishlab chiqarishda katalizator sifatida temir, qalay oksidlari bilan birga V_2O_5 ishlatiladi. Vanadiy birikmalaridan shisha sanoatida, tibbiyotda va fotografiyada foydalaniladi.

Sirkoniy (Zirconium) Zr, A = 91,22. Sirkoniy tabiatda ko'p tarqalgan element, yer po'stlog'ining 0,025% ini tashkil etadi va nihoyatda tarqoq holda uchraydi. Sirkoniyni muhim minerallari badaleit ZrO_2 va sirkon $ZrSO_4$ - Sirkoniy rudalari Donbassda bor.

Sirkoniy 1787-yilda topilgan. U kulrang yaltiroq metall, kukun holida esa qora rangda bo'ladi; sirkoniyni kimyoviy xossalari titanga o'xshaydi. Odatdagi sharoitda unga suv va havo ta'sir etmaydi, yuqori haroratda birmuncha faol bo'ladi; suyultirilgan kislotalar va ishqorlar unga ta'sir etmaydi. HF da va zar suvida erimaydi. Uning asoslilik xossalari titannikidan ortiq. 2 va 3 valentli sirkoniy birikmalari titannikiga qaraganda ko'proq beqarordir. Demak, sirkoniy o'z birikmalarida hamisha 4 valentlidir.

ZrC_2 – suvda erimaydigan va nihoyatda qiyin suyuqlanadigan oq modda ($t_c = 2680^\circ C$). Sirkoniy tuzlari eritmasiga ishqorlar ta'sir ettirilganda oq iviq cho'kma - sirkoniy gidroksid hosil bo'ladi. Bu gidroksid kolloid holga o'tadi, kislotalarda eriydi, ishqorlarda erimaydi. Ishqorlar va ishqoriy metall karbonatlari bilan qizdirilganda sirkonatlarini, ya'ni sirkonat kislota tuzlarini hosil qiladi. Bularning tarkibi M_2ZrO_3 , M_4ZrO_4 bilan ifodalanadi. Sirkonatlarining suvda eriydiganlari gidrolizlanadi.

Zr^{4+} tuzlarning eritmalari ham gidrolizlanadi va titanilga o'xshash, sirkonil ZrO^{+2} ionlarini hosil qiladi. Sirkonil xlorid $ZrOCl_2$ bunga misol bo'la oladi.

Sirkoniy po'latning turli navlarini tayyorlashda ishlatiladi. ZrO_2 o'tga chidamli idishlar, shishalar, moy bo'yoq va emallar tayyorlashda ishlatiladi.

ZrC dan qimmatbaho toshlarni tarashlash va shishalarni kesishda foydalaniladi. ZrN ham g'oyat qattiq va qiyin suyuqlanuvchan moddadir ($t_s = 2950^\circ C$).

Gafniy (Hafnium) Hf, A = 178,49. Gafniy yer po'stlog'ining $4-10^{-4}$ foizini tashkil etadi. U xossalari jihatidan sirkoniya o'xshaydi va ko'pincha, sirkoniy minerallarida aralash holda uchraydi, shu sababli uning mavjudligi keyin bilingan, faqat davriy qonun va davriy sistema kashf etilgandan keyingina bilingan va 1923- yilda topilgan.

Gafniy birikmalarining xossalari ham sirkoniy birikmalarining xossalari o'xshab ketadi.

Gafniy elektrotexnika va radiotexnikada ishlatiladi.

Titan (Titanum) Ti, A=47,90. Titan tabiatda juda ko'p uchraydi, u yer po'stlog'ining 0,61 foizini tashkil etadi. Uning eng muhim minerallari ilmenit — FeTiO_3 va rutil — TiO_2 dir. Titan hayvon va o'simliklar organizmi uchun muhim mikroelementdir. Titan 1791- yilda topilgan. Uning 5 ta barqaror izotopi bor; sun'iy yoi bilan bir qator radioaktiv izotoplari olingan.

Titan titanomagnetitlar deb ataladigan minerallar tarkibiga kiradi.

Titan TiO_2 dan Mg bilan, TiCl_4 dan Na bilan qaytarish orqali va elektroliz usuli bilan olinadi.

Titan kul rang tusli, yaxshi yassilanuvchi metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 4,5 ga teng; $T_c = 1660^\circ\text{C}$. Kukun holidagi titan to'q kul rang bo'ladi hamda vodorod, kislorod va azot kabi gazlarni yaxshi adsorbsiyalaydi. Titan odatdagi darajada havoda barqaror, lekin qizdirilganda havoning kislorodi bilan ham, azoti bilan ham birikadi.

Titan odatdagi haroratda suvga chidaydi, qizdirilganda esa suvdan vodorodni siqib chiqaradi. Yuqori haroratda galogenlar, oltingugurt, uglerod, kremniy va fosfor bilan oson birikadi.

Titan suyultirilgan HCl da, isitilganda erib, TiCl_3 hosil qiladi, konsentrlangan HNO_3 da oksidlanib, titanat kislota hosil qiladi. Titan HF da, ayniqsa, zar suvida va $\text{HF} + \text{HNO}_3$ da yaxshi eriydi.

2 va 3 valentli titan birikmalari nihoyatda beqaror va kuchli qaytaruvchidir, ya'ni tez oksidlanib, 4 valentli holga o'tadi.

Titan kislorod oqimida qizdirilsa, titan (IV)-oksid TiO_2 hosil bo'ladi. TiO_2 oq tusli modda bo'lib, qizdirilganda sarg'ayadi; suvda va suyultirilgan kislotalarda erimaydi, konsentrlangan H_2SO_4 da eriydi. TiO_2 nihoyatda o'tga chidamlidir. U 1825°C da suyuqlanadi.

TiO_2 amfoter bo'lib, uning kislotalik va asoslik xossalari g'oyat kuchsiz, ammo asoslik xossalari kislotalik xossalariidan sal ortiqroq.

TiCl_2 ga muvofiq keladigan gidroksid — $\text{Ti}(\text{OH})_4$ stannat kislota o'xshash — α va β — shakllarda bo'ladi. TiO tuzlari gidroliz qilinsa, — $\text{Ti}(\text{OH})_4$ a shaklda, oq amorf cho'kma holida hosil bo'ladi. Bu modda

kislotalarda oson eriydi, ammo ishqorlarda qariyb erimaydi. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ning α - shakli eskirganda yoki qizdirilganda β - shaklga aylanadi. Bu mayda kristall bo'lib, konsentrlangan qaynoq H_2SO_4 da va HF da eriydi.

TiO_2 ga ishqorlar yoki ishqoriy metall karbonatlari qo'shib qizdirilganda, titanat kislota tuzlari - titanatlar hosil bo'ladi. Ular M_2TiO_3 va M_4TiO_4 kabi bo'lishi mumkin. Bu tuzlarning ko'pchiligi suvda erimaydi, eriydiganlari esa kuchli tarzda gidrolizlanadi. To'rt valentli titan tuzlari ularga qaraganda barqarordir, lekin shunday bo'lsada, ular ham birmuncha gidrolizlanadi va TiO — titanil ionlarini hosil qiladi. Masalan, titanil sulfat — TiOSO_4 , titanil xlorid - TiOCl_2 va hokazo.

Titan temirga qaraganda ancha pishiq, yengil hamda korroziyaga chidamli bo'lganligi uchun keyingi vaqtlarda metallurgiya sanoatida uning ahamiyati ortib bormoqda.

Tovushdan tez samolyotlar, kemalar, raketalar uchun titan qotishmalari ishlatiladi. Uning ko'pgina boshqa qotishmalari, masalan, ferrotitan mustahkam qotishma bo'lib, po'latlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Titan po'latning mustahkamlik va korroziyaga chidamlilik kabi mexanik xossalarini oshirib, sifatini yaxshilaydi. Po'latga titan qo'shishning yana bir ahamiyati bor. Po'lat quyilganda, undagi kislorod va azotni titan oson biriktirib oladi, shuning uchun po'lat zich va mustahkam bo'lib qotadi. TiO_2 titan va uning birikmalari olinadigan asosiy moddadir. TiO_2 moyli oq bo'yoqlar, qiyin suyuqlanuvchi va issiqqa chidamli shishalar, ko'zguga surtiladigan sir bo'yoqlar tayyorlash uchun ishlatiladi. TiCl - suyuq modda, undan titan ajratib olinadi. TiOSO_4 - titanil sulfat, bu modda kristallardan iborat bo'lib, titan va uning turli birikmalarini olishda ishlatiladi.

TiN nihoyatda qattiq va qiyin suyuqlanuvchi ($t_c = 2930^\circ\text{C}$) bo'lgani uchun qimmatbaho toshlarni tarashlash uchun olmos o'rnida ishlatiladi.

TiC ham qattiq va qiyin suyuqlanuvchi ($t_c = 3140^\circ\text{C}$) bo'lganligidan, qayroqtosh sifatida va shishalarni kesishda; yaxshi elektr o'tkazuvchi bo'lgani uchun yoy lampalar ko'mirini tayyorlashda ishlatiladi.

Titan azot kislotasining har qanday konsentratsiyasida - sovuq va qizdirilganda barqaror bo'lib, kislota yuzasida yupqa qatlam hosil bo'lishida ko'rinadi. Sulfat kislotasining 5% li eritmasida ham barqaror bo'lib, konsentratsiya oshishi bilan korroziya tezligi oshib, 40% lida maksimal va 60% da minimal qiymatga ega bo'ladi, 80% da esa yana oshadi va yana kamayadi. HCl 5—10% li eritmalarida barqaror bo'lib, konsentratsiya oshishi bilan uning korroziyasi oshib boradi. Lekin bu jarayor ozgina oksidlovchi qo'shish bilan (HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCO_4),

(mis, temir, tuzlar) korroziya kamaytiriladi. Titanning bir qancha oksidlari bo'lib, ular tabiatda 3 xil minerallar: rutil, anagaza va brukita holida, allotropik ko'rinishda uchraydi. Rutil eng asosiy barqaror oksid bo'lib, u suvda va suyultirilgan kislotalarda erimaydi. Konsentrlangan HCl, H₂SO₄ va konsentrlangan azot kislotalari qizdirilsa eriydi. Kislotali eritmalarida Ti⁺⁴ va TiO₂⁺² kationlarini hosil qiladi. TiO₃ oksidi poroshok bo'lib, uni TiO₂ 1100-1200°C da H bilan qaytarish orqali hosil qilinadi. 1350-1400°C da esa suvda kam eriydi. Qizdirilgan sulfat kislotasida Ti erib, II valentli sulfat tuzlarini hosil qiladi. TiO oksidi, bu oksid TiO ni Mg, Al, C lar bilan kamaytirib olinadi. TiO suvda erimaydi, H₂SO₄ va HCl kislotalarida H₂ chiqarish bilan boradi.

Titanlar - bu *orto* va *meto* titanlar bo'lib, ular TiO₂ ni ishqor bilan kuydirib olinadi. Na₄TiO₄, Na₂TiO₃ TiO₂:Na₂O > 1 nisbatida hosil qilinadi. Tabiatda esa CaTiO₃ - perovskit, temir titanati-FeTiO₃, ilmenit - silikatotitanat kalsiy - CaO · TiO₂: CO₂ -sfen va BaTiO₃ - titanat bariy holida uchraydi. Bundan tashqari, sulfat, xlorid, iodid, florid, karbid va nitridlar holida bo'ladi. TiOSO₄ yoki TiOSO₄ 2H₂O (lekin Ti(SO₄)₃ holida olinmagan).

Titanning ishlatilishi. Titan va u asosidagi qotishmalar kam og'irlikka ega bo'lib, mustahkam bo'ladi, shuning uchun aviatsiyada ishlatiladi. Masalan, 1 kg samolyot dvigateli og'irligini 8-10 marta kamaytiradi. Aviatsiyada porshen, shatun, klapanlarni yasashda ishlatiladi. Xuddi shunday reaktiv dvigatellarning agregatlari, kompressor diskleri, turbina kuraklari, roptor va boshqa narsalar yasaladi. Bundan tashqari dengiz kemalari, avtomobillar va temir yo'l transportlarida qo'llaniladi.

Po'latlar yasashda ham titan ishlatiladi.

Rangli metallarning qotishmasida ham 6-11% li Ti bo'ladi. Ko'proq titan-mis qotishmasi uchraydi. Aluminiyli bronzaning mustahkamligini oshirish uchun bronzaga 0,5 dan 1,55% gacha Ti qo'shiladi.

Qattiq va issiqqa chidamli qotishmalar. Bunga TiC karbit titan kiradi. Bundan qattiq titan volfram hosil qilinadi. Ularning tarkibi 10-40% TiC dan, 50% C dan va qolgani kobaltdan iborat bo'ladi. Titan karbididan issiqqa chidamli qotishmalar yasaladi va ulardan reaktiv agregatlarning trubalarini yasashda qo'llaniladi.

TiO oksidi oq pigment tayyorlashda ishlatiladi. TiO mashina qismlanni, kemalarning rezina tarkibiga qo'shishda, qog'oz ishlab chiqarishda, glazurlar, emallar tayyorlashda ishlatiladi. Qattiq dielektriklar va elektrodslarni qoplovchi sifatida ishlatiladi.

Titan minerallari, rudalari va ruda konsentratlari. Yer qobig'ida titan TiO_2 yoki titan kislotasi – titanlar holida uchraydi. 70 ga yaqin titan minerallari bo'lib, ulardan rutil, ilminit, perovskit va sfen ishlab chiqarish minerallari hisoblanadi. Bu 3 ta minerallardan rutil ko'proq sanoat xomashyosi hisoblanadi; $d=4,18-4,28$. Rutil olmos kabi yaltiroq, tiniq, ko'proq qizil-jigarrang, ayrim hollarda sarg'ishroq, ko'kishroq, siyoh va qora rangli bo'ladi. Rutil minerali tarkibida TiO_2 90–95% ni tashkil etadi. Ilminit-metatitanat temir (FeTiO_3) minerali ko'proq uchraydi; $d=4,56-5,21$, unda TiO_2 56,66% ni tashkil etadi. Bundan tashqari FeTiO_3 , MgTiO_3 va MnTiO_3 lar bo'lib, ular izomorf holida bo'ladi. Perovskit-titanat kalsiy (CaTiO_3) 58,7% TiO_2 va 41,3% CaO dan iborat. Sfen-titanosilikat kalsiy - $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ bo'lib, unda TiO_2 38,8% tashkil etadi. Bu mineral sariq tusli, zichligi $d=3,4-3,56$ dir. CaO ning bir qismini FeO va MnO ni tashkil qiladi.

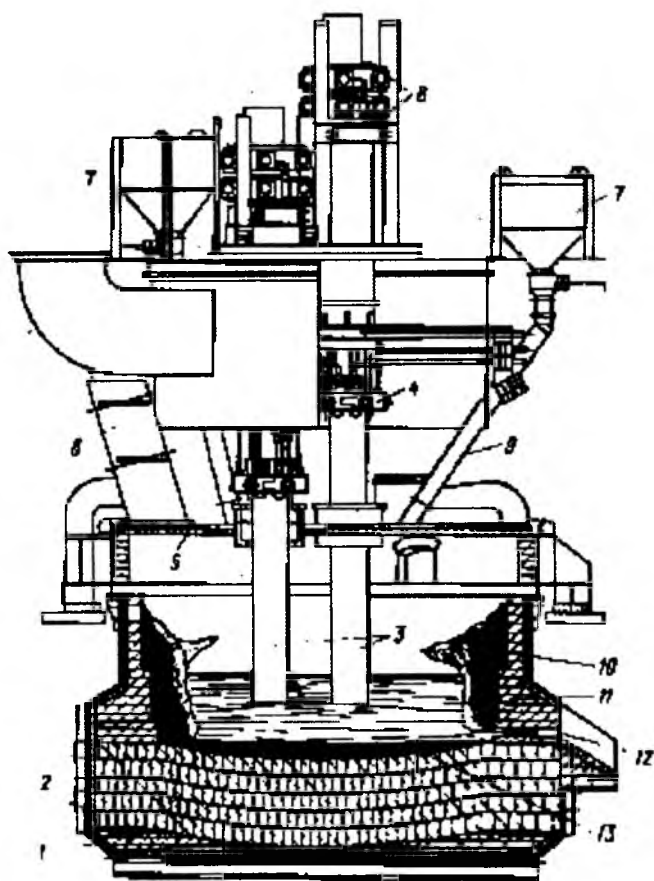
3.2. Titan boyitmalarini qayta ishlash

Titan boyitmalarini qayta ishlab, 3 xil asosiy mahsulotlar hosil qilinadi. Titan IV xloridi, TiO_2 va ferrotitan.

1. TiCl_4 – Ti olish uchun asosiy kimyoviy birikmadir. TiSi_4 ni olish uchun xloridlar yuqori tozalikda bo'lishi kerak. Bu moddalar olingandan so'ng, albatta, tozalanadi. Tozalangan TiCl_4 – tiniq, sariq suyuqlikdir.
2. TiO_2 – Titan (II) oksidining pigment navlarida (oq titan) 94–98% TiO_2 va qisman chiqindilar qo'shilgan bo'lishi mumkin, ular ma'lum bir fizik-kimyoviy xususiyat beradi. Pigmentning ayrimlariga anatazan qo'shiladi.
3. Ferrotitan - bu modda elektr pechlari yordamida ilminit konsentratlari tarkibidan alyuminotermik usul bilan olinadi. Bulardan tashqari ularning qotishmasida tarkibi 25-30% Ti, 5–8% Al, 3–4,65% SiO_2 bo'lib, qolganini temir tashkil qiladi.

Ilminitni qayta ishlash. 3.2. – chizma ilminit konsentratlari 42– 60% TiO_2 va 40–48%. $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ dan iborat bo'ladi. Ko'rinib turibdiki, bu aralashmalarda juda ko'p temir bo'lganligi uchun to'g'ridan-to'g'ri xlorlab bo'lmaydi. Chunki temir xloridlari jarayonni murakkablashtirib yuboradi. Temirdan qutilish uchun qaytadan eritiladi. Undan titan shlaki va chugun hosil bo'ladi (80–87%). Bundan titan va temir oksidlarini ajratib olish oksidlarning qattiqligiga bog'liq bo'ladi. Titan shlaki yuqori suyuqlanish

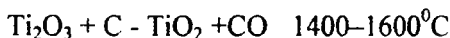
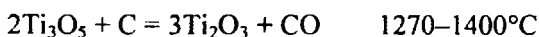
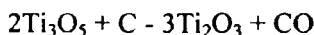
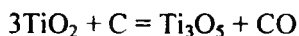
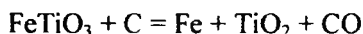
T^0 ga ega bo'lib (1500^0C), elektr yoy o'choqlarida qayta eritiladi.(3.1.-rasm)



3.1. – rasm. Titan shlaklarini eritishda qo‘llaniladigan 5 MVt quvvatli elektr yoy pechining sxemasi.

1 – pechning qobigi; 2 – futerovkasi; 3 – elektrodlar; 4 – tok ulanish uskunasi; 5 – pechning suv bilansovutish uskunasi (kessonlar); 6 shamollatuvchi quvirlar; 7– shixta berish bunkeri; 8 – eliktrodlarni ushlab turiah va harakatlantiraish uskunasi; 9 – shixtani uzatish tarnovi; 10 – garnissaj; 11 – shlak; 12 – maxsulot olish tuynigi (letka); 13 – cho‘yan.

Bunda asosan quyidagi reaksiyalar ro'y beradi. Bu reaksiyalar 1240°C gacha haroratda kechadi:



Reaksiyadan ko'rinib turibdiki, Ti_3O_5 , Ti_2O_3 oksidlar TiO_2 bilan har xil murakkab birikmalar hosil qiladi va ular bilan birga Fe, Al, Mg kabi metallar ham shlak holida qattiq birikmaga aylanadi. Ularni xlrlashga ko'p miqdorda xlor sarflashga to'g'ri keladi, shunda CaCl_2 , FeCl_3 tuzlari hosil bo'ladi. Bu eritish elektr yoy o'choqlarida amalga oshiriladi. Ularning quvvati 5000 – 10000 kvtni tashkil qiladi.

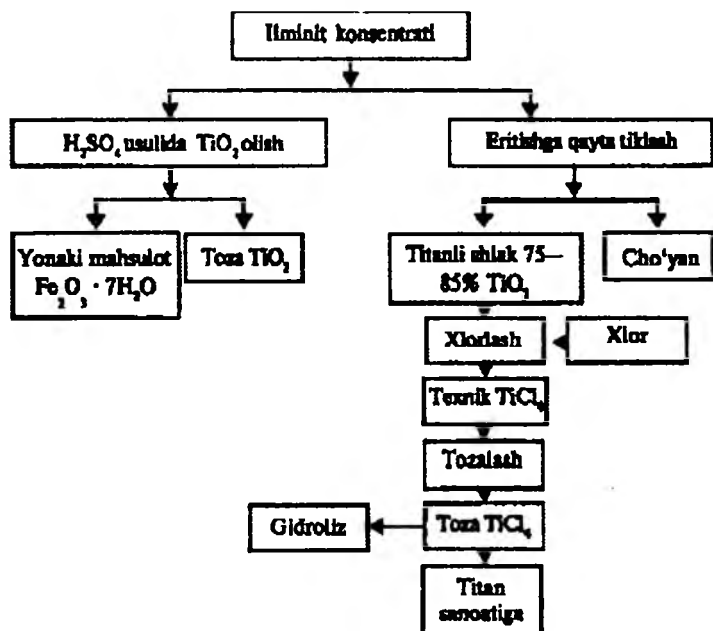
3.3. Kukun va g'ovak holdagi titan, cirkoniy va gafniy ishlab chiqarish.

Titan xloridini magniy bilan tozalash

TiCl₄ ishlab chiqarish texnologiyasi.

1. **Jarayonning kimyosi.** $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = 45 \text{ kkal}$. Bu reaksiya 800-1000°C da sekin boradi. Amalda 700–900°C da uglerod ishtirokida xlrlash yaxshi natija beradi. Bunda uglerod kislorod bilan CO , CO_2 , qisman fosgen (COCl_2) lar hosil qiladi, ya'ni:





3.2. - rasm. Ilminit konsentratlaridan TiCl₄ yoki TiO₂ ni olish.

Bu reaksiyada 600-800°C da COCl₂ hosil bo'lishi va bosimi kam bo'lganligi uchun asosan birinchi va ikkinchi reaksiyalar ro'y beradi.

2. Xlorlash. Ishlab chiqarishda 3 xil xlorlash usuli ishlatiladi:

- qo'zg'almas qavatlarda briketlangan shixtani xlorlash;
- tuz eritmalarida xlorlash;
- qaynovchi qavatlarda xlorlash.

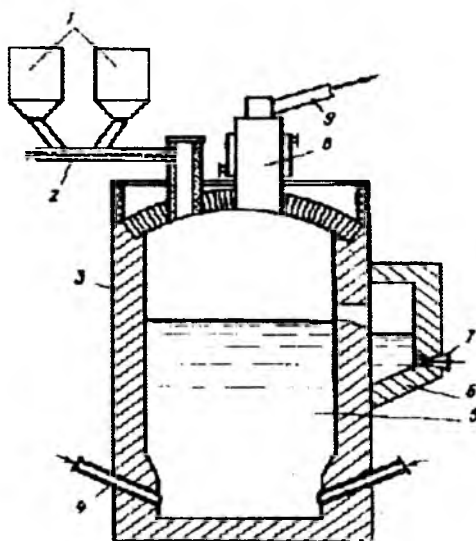
Qo'zg'almas qavatlarda xlorlash shaxta elektr o'choqlarda amalga oshiriladi. Avval maydalanadi, aralashma hosil qilinadi, briketlanadi. Shaxtaga yuboriladigan uglerodning miqdori xlorlanadigan moddaga va undagi Ti ga bog'liq bo'ladi.

Agar xlorlash jarayoni 800-900°C da olib borilsa, shlakdagi 80% TiO₂ miqdori uchun nazariy jihatdan 100 kg shlakka 24 kg uglerod sarf bo'ladi. Amalda 20-25% gacha maydalangan shlak ishlatiladi. TiCl₄ olish uchun nazariy hisobda 0,75 t xlor kerak bo'ladi. Amalda esa TiCl₄ ga 0,85-0,9 t xlor sarflanadi.

Bu usulda shlakdan olinadigan TiCl₄ ning miqdori 83-85% ni tashkil etadi.

Tuz suyultmalarda xlorlash. Bu usulda KCl va NaCl eritmalar hosil qilingan vannalardan maydaiangan koks shaxtalarga yuboriladi.

Apparatning pastki qismiga yuborilgan xlor panjaralar orqali tarqaladi. 700—800°C da jarayon yaxshi kechadi.



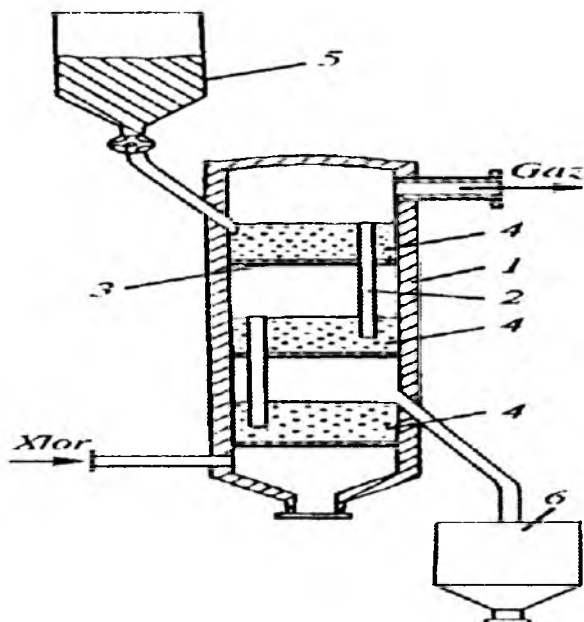
3.3. - rasm. Tuzli eritmalarda loparit konsentratlarini xlorlashda qo'llaniladigan xlorator: 1 – boyitma va koks; 2–shnekli oziqlantirgich; 3–shamotli g 'ishtlardan terilgan xlorator; 4–furmalar; 5– eritma; 6–maxsulot eguvchi qism; 7– mahsulot chiqarish tuynigi; 8–gaz harakatlanish tuynigi; 9–kondensat chiqarish tuynigi;

Titan ishlab chiqarish usullari *

TiCl₄ ni Mg yoki Na ishtirokida qaytarish. Bu usulda jarayon 800–900°C olib boriladi.



Bunda po'latdan yasalgan germetik apparatlar olinib, uning ichi inert gazlar (argon yoki geliy) bilan to'ldirilgan bo'ladi. Bu apparatning ostki qismida suyultirilgan magniy eritmasi bo'lib, unga titan to'rt xloridning bug'i yuboriladi. Reaksiya ekzotermik bo'lib, 1 kg titan 2545 kkal yoki 1 mol TiCl₄ 122 kkal issiqlik chiqaradi, bu esa reaksiya o'zidan-o'zi borishi uchun yetarli bo'ladi. Ushbu jarayon juda murakkab va to'liq o'rganilmaganligi uchun ishlab chiqarishda kam ishlatiladi.



3.4. – rasm. Qaynovchi qatlamlarda xlorlash.

1. Shaxta o'chog'i (pechi); 2–Yuqori kameralardan pastki kameralarga oquvchi quvur; 4–Taqsimlovchi panjara; 5–Qaynovchi qavatlar; 6– Shaxta bunkeri; 7– Xlorlanmagan va uchuvchi xlorbug'uvchi uskuna.

Korxonalarda natriy bilan qaytarish magniy bilan qaytarish usuliga qaraganda ko'proq qulayliklarga ega:

1.Natriy past eritish haroratiga (98°C) ega bo'lgani uchun trubalarda qizishi osonroq va uni reaktorlarga uzatish birmuncha qulay.

2. TiCl_4 bilan natriyni qaytarish reaksiyasini katta tezlikda amalga oshirish mumkin, ya'ni uni qo'llash (ishlatish) koeffitsiyenti 100% ga teng (magniyda 70–90% ni tashkil qiladi). Natriy bilan to'liq qaytarish natijasida natriy xloridni ajratmasdan (to'kmasdan) olib borish mumkin, bu esa apparatlarning konstruksiyasini ixchamlashtirishga olib keladi.

3.Natriy xlorid magniy xloridga nisbatan kam suvni o'ziga tortadi, bu esa jarayonda elementlar natriyni bo'lmasligini hamda hosil boladigan

shlaklardan titanni osonlik bilan ajratishda arzon va oddiy suv bilan ishqorlash usulini qo'llashga imkon beradi.

4. Natriy bilan qaytarish natijasida olingan titan kukuni, magniy bilan qaytarishdan olingan titan gubkaga nisbatan qulay bo'lib, undan tayyorlanadigan qotishmalar strukturasida bir xil tuzilishga ega bo'ladi.

Bu usul quyidagi kamchiliklarga ega: 1 kg titan uchun ko'p miqdorda qaytaruvchi va shlakni hosil bo'lishi, bu esa katta hajmda apparatlar qo'llashga, texnika xavfsizligiga qattiq rioya qilishga undaydi, chunki natriy boshqa metallarga qaraganda juda faol metall hisoblanadi. Kamchiliklar amalda, texnika xavfsizligiga rioya qilgan holda, bu usulni ishlatish mumkinligini ko'rsatadi. Yuqorida ko'rsatilgan bir qancha boshqa usullardan ham korxonalarda sharoitga qarab foydalaniladi.

3.4. Sirkoniy va gafniy xloridini magniy bilan tozalash

Sirkoniy va uning birikmalarining xususiyatlari. Kullanilishi.

ZrC_2 - suvda erimaydigan va nihoyatda kiyin suyuqlanadigan oq modda ($t_c = 2680^\circ C$). Sirkoniy tuzlari eritmasiga ishqorlar ta'sir ettirilganda oq iviq, cho'kma - sirkoniy gidroksid xosil bo'ladi. Bu gidroksid kolloid holga oson o'tadi, kislotalarda eriydi, ishqorlarda erimaydi. Ishqorlar va ishoriy metall karbonatlari bilan kizdirilganda sirkonatlarini, ya'ni sirkonat kislota tuzlarini xosil qiladi. Bularning tarkibi M_2ZrO_3 , M_4ZrO_4 bilan ifodalanadi. Sirkonatlarining suvda eriydiganlari gidrolizlanadi.

Zr^{+4} tuzlarining eritmalarini ham gidrolizlanadi va titanitga o'xshash, sirkonil ZrO^{+2} ionlarini hosil qiladi. Sirkonil xlorid $ZrOCl_2$ bunga misol bo'la oladi.

Sirkoniy po'latning turli navlarini tayyorlashda ishlatiladi. ZrO_2 o'tga chidamli idishlar, shishalar, moy buyoq va emallar tayyorlashda ishlatiladi.

4. TARQOQ NOYOB METALLAR

ERITMALARDAN RENIY METALLINI AJRATISH.

KUKUN VA G 'OVAK HOLIDA RENIY METALLINI ISHLAB CHIQRISH

4.1. Eritmalardan reniy metallini ajratish.

Molibden chiqindilaridan reniyni olish usullari. Reniy quyidagi chiqindilardan—chaglarni suvli ishqorlashda hosil bo'lgan eritmalardan

yoki kislotali eritmalar tarkibidan ajratib olinadi. U quyidagi jarayonlar asosida amalga oshiriladi:

—kam eriydigan birikmalar holida cho'ktirish (KReO_4 , Re_2S_7);

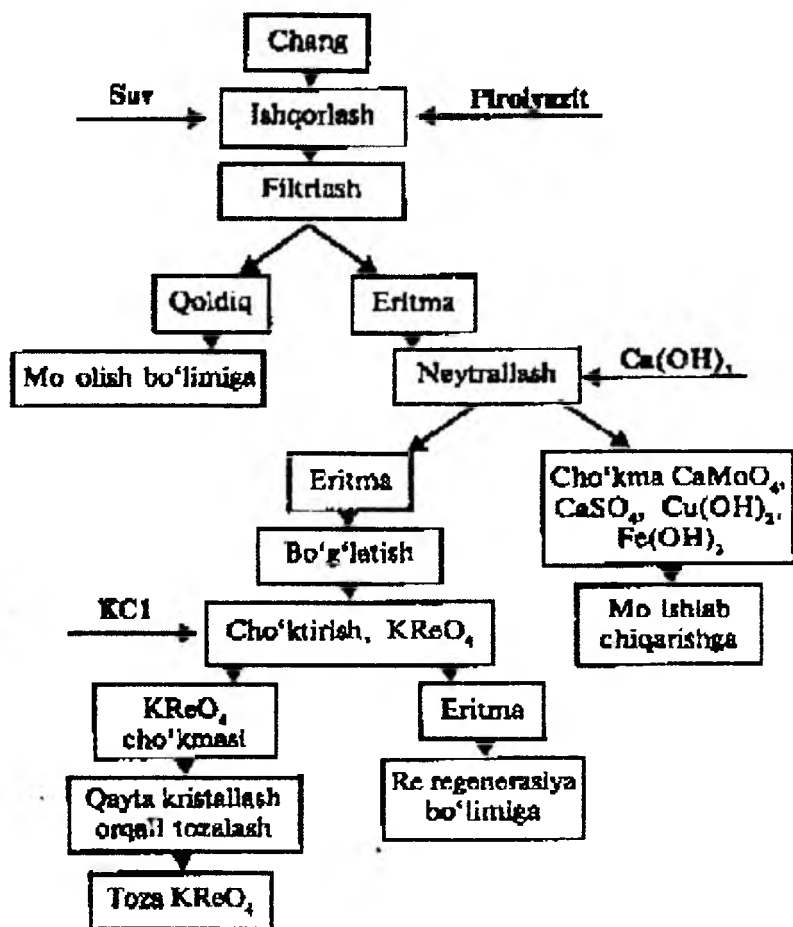
—ionitlarda yoki ko'mirda sorbsiyalash;

—organik erituvchilarda ekstraksiya qilish usullari bilan ajratib olinadi.

Elektrofiltrlarning changlaridan reniyni ajratib olish texnologiyasi. Elektrototalagichlarda ushlab qolingang changlar 0,4–1,5% gacha reniy va molibden birikmalari (MoO_3 va MoS_2) dan iborat bo'ladi. Changlar issiq suv bilan ikki marta ishqorlanadi. Unda q:s = 1:2,5–3 nisbatda bo'lib, maydalangan pirolizit MnO_2 eritmaga qo'shiladi. Natijada reniyni kichik birikmalarining oksidlanishi osonlashadi. Eritma cho'kmadan tozalanib ajratib olinadi. Eritma 0,5–0,6 g/l Re, 8–10 g/l Mo, 20–30 g/l H_2SO_4 hamda CuSO_4 va $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lardan iborat bo'ladi. Hosil bo'lgan eritmadan molibden, mis va temirni ajratib olish uchun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bilan pH=11–12 gacha neytrallab, uni 60–70°C gacha qizdiriladi. Oqibatda CaMoO_4 , CaSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cho'kmaga tushadi. Cho'kmada reniy miqdori juda kam bo'ladi. Eritmadagi reniyni konsentratsiyasi 15–20 g/l bo'lguncha qaynatiladi va issiq eritma ustiga kaliy xlorid eritmasidan solib 1 litr eritma uchun 50–60 g/l, so'ng sovutiladi. Unda 98–99% perangat reniy cho'kmaga tushadi, eritmada esa 0,02–0,5 g/l Re qoladi. Qolgan reniyni sorbsiyalash orqali ajratib olinadi. Uning texnologik chizmasi 4.1.–chizmada keltirilgan.

Bu usulda olingan texnik reniy ketma-ket qayta durlash bilan tozalanib olinadi. Kaliy perrangat tuzi 90–100°C da 100 g/l, 20°C da esa 10 g/l suvda eriydi. Demak, qayta durlash natijasida, taxminan 90% hosil bo'ladi, uni 5°C gacha sovutib, 95%ni ajratib olish mumkin. Qayta durlash texnologik chizmasi 4.1.–chizmada keltirilgan.

Qayta durlash natijasida kaliy perrangat 85% miqdorda ajratib olinadi.



4.1. – rasm. Peranat reniyni changlardan ajratib olish texnologiyasi.

Eritmalar tarkibidan reniyni sorbsiyalash usuli

Molibdenit konsentratlari qayta ishlangandan so'ng nordon eritma qoladi va uning tarkibida quyidagi moddalar bo'ladi (g/l hisobida):

Re — 0,015 — 0,04

Mo — 0,4 — 0,9

Cl — 27 — 30

SO₄²⁻ — 15 — 35

ClO₃ — 0,7 — 1,3

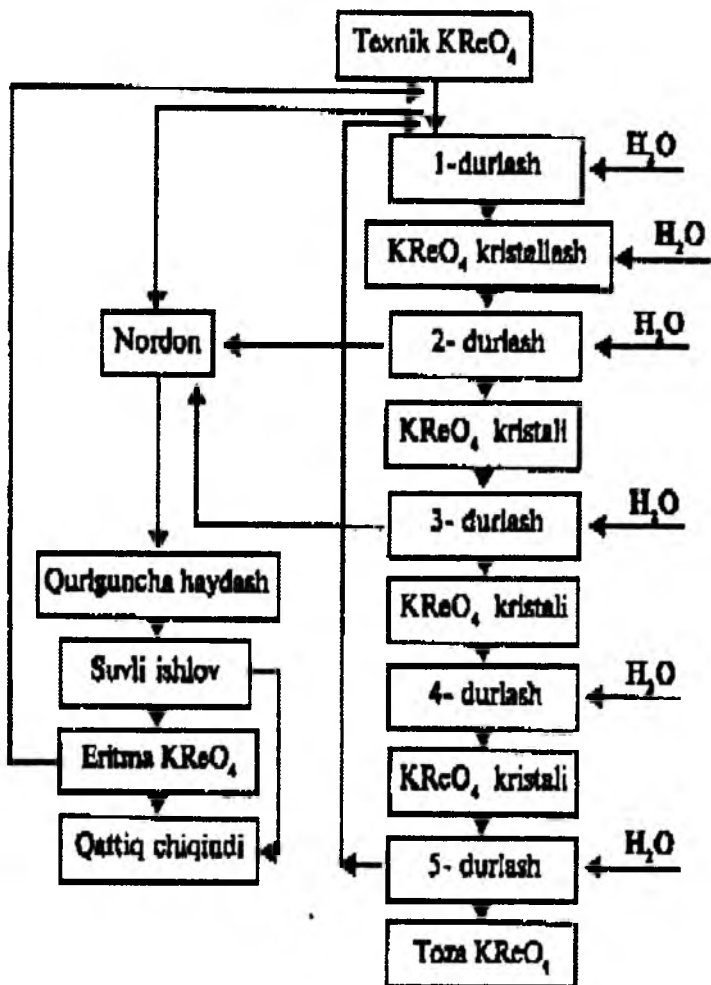
Na — 28 — 35

PH — 8,5 — 8,7

Bunday eritmadan: molibden anionli smolalar bilan, reniy faollashtirilgan ko'mir bilan sorbsiyalanadi (4.2.-chizma). Jarayonni olib borish uchun eritmaga pH=3 bo'lguncha kislotaga qo'shiladi va qizdiriladi. Qizdirish natijasida eritmadagi soda tarkibiga kiruvchi uglerod (II) oksidi gaz holida chiqib ketadi. Sovitilgan — tozalangan eritma SO₄²⁻ AH—1 formulada ifodalanadigan anionit bilan to'ldirilgan kolonkadan o'tkaziladi. Anionit zarrachalarining diametri 0,15—0,6 mm bo'ladi. Eritmada molibden ionlari kuchsiz kislotali sharoitda [Mo₄O₁₃]²⁻ ion holida (izopolikislota) ionitga yutiladi. Ionitda molibden bo'yicha yutilish hajmi 20% ni tashkil qiladi. Ionitda filtrlash tezligi 1 soatda 1 hajm ionitda 5 hajm eritma o'tkaziladi. Smola to'yingandan so'ng ammiak bilan desorbsiya qilinadi. Ionit esa qaytadan SO₄²⁻ formulaga o'tkaziladi.

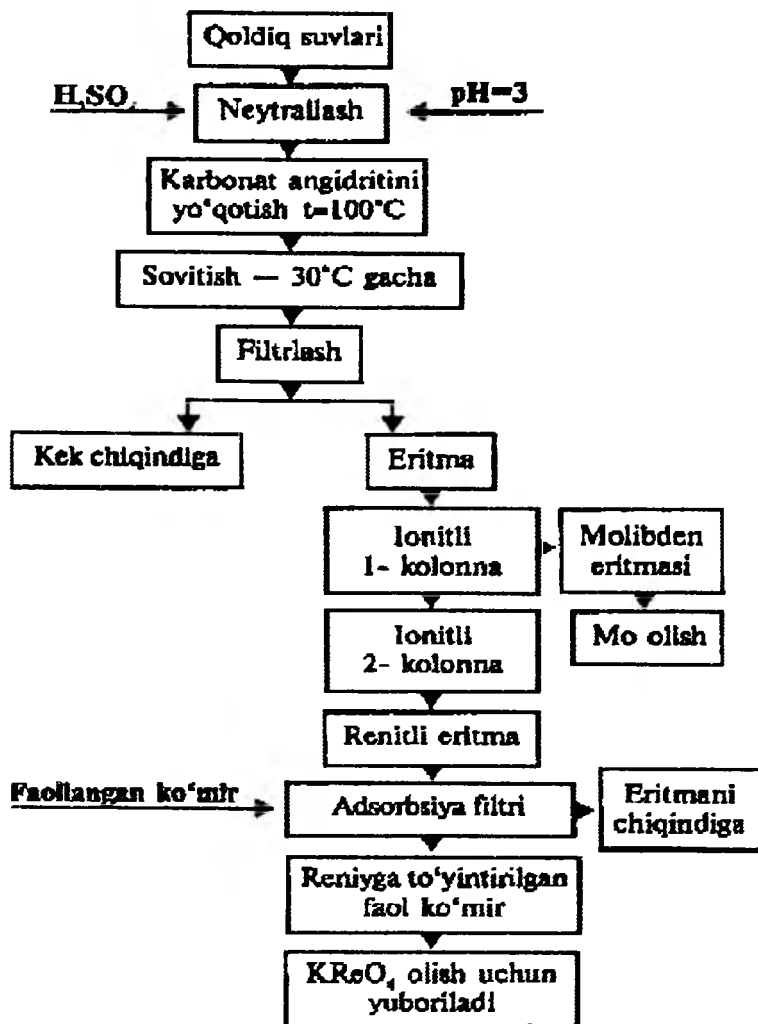
Kuchsiz kislotali muhitda AH—1 anioniti ReO₄ ionini yutmaydi. Shuning uchun filtratda 15—40 mg/l ReO₄⁻ va 10—20 mg/l molibden qoladi. Bu eritma KAD markali (zarrachalari 0,1—0,8 mm bo'lgan) faollangan ko'mirdan o'tkaziladi va Re bilan Mo ko'mirda yutiladi.

Yutilgan molibden va reniy Na₂CO₃ eritmasi bilan desorbsiya qilib ajratib olinadi. Buning uchun, avval 1% li Na₂CO₃ ning sovuq eritmasi ko'mirdan o'tkaziladi, natijada molibden to'liq desorbsiyalanadi. So'ng Na₂SO₃ eritmasini 90°C gacha qizdirib ko'mirdan o'tkaziladi va reniy eritmaga to'liq desorbsiyalanadi. Eritmadagi reniyning konsentratsiyasi 200—400 mg/l ni tashkil qiladi, uning miqdorini oshirish uchun qaytadan ko'mirda sorbsiyalanadi. Hosil bo'lgan tozalovchidan reniyni KCl qo'shib, kaliy perranat holida cho'ktirib olinadi.



4.2. – rasm. Kaliy perranatinini qayta durlash orqali tozalash texnologiyasi.

Hozirgi vaqtda yangi markadagi ionitlar qo'llanilib kelinmoqda. AB-17ON turlardagi aniollar ishlatilmoqda.



4.3. – rasm. Reniyni sorbsiyalash texnologiyasi.

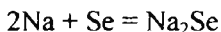
4.2. Selen va tellur metallurgiyasi. Eritmalardan selen va tellur elementlarini ajratish texnologiyasi.

Bu elementlar oltingugurtning analoglari bo'lib, kimyoviy xossalari jihatidan bir-biriga juda o'xshab ketadi. Tabiatda ularning turli birikmalari oltingugurt birikmalari bilan, qo'rg'oshin, simob, mis va kumush metallari bilan birga uchraydi. Ular sulfat kislota sanoatida qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'ladi va misni elektroliz qilish yo'li bilan tozalashda elektrolitda cho'kib qolgan shlakdan ajratib olinadi.

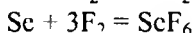
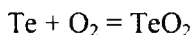
Selen va tellurning bir necha allotropik shakl o'zgarishi bor: amorf selen qizil tusli, amorf tellur esa qo'ng'ir tusli kukunlardir. Ularning durlash shakl o'zgarishlari amorf shakl o'zgarishlariga qaraganda barqarordir.

Bu elementlar hozircha uncha ko'p ishlatilmaydi. Selen o'zgaruvchan elektr tokini o'zgarmas elektr tokiga aylantiruvchi asboblarda – to'g'rilagichlar tayyorlashda, shisha sanoatida, kauchukni vulkanizatsiya qilishda va fotografiyada ishlatiladi. Selenning elektr o'tkazuvchanligi nur ta'sirida oshadi. Uning shu xossasi tufayli undan optik va elektr signal asboblari, termoelementlar va televizorlar tayyorlashda foydalaniladi. Tellur, asosan, rangdor metallarning maxsus qotishmalarini tayyorlashda ishlatiladi. Qo'rg'oshinga ozgina tellur qo'shib tayyorlangan qotishmadan yasalgan sim elastik, kimyoviy reagentlarga chidamli va mustahkam bo'ladi.

Bu elementlar havoda buzilmaydi, suvda va suyultirilgan kislotalarda erimaydi, faqat konsentrlangan nitrat kislota, zar suvida va konsentrlangan ishqorlar eritmasidagina eriydi. Bu elementlar ham oksidlovchi-qaytaruvchilardir. Kuchli qaytaruvchilar ta'sirida oksidlovchilardir:



Aksincha, kuchli oksidlovchilar ta'sirida qaytaruvchilar bo'ladi, bu vaqtda ular 4^+ yoki 6^+ valentlikkacha oksidlanadi:



Selen bilan tellur qizdirilganda ko'pchilik metallar bilan bevosita birikib, sulfidlarning analoglari bo'lgan selenidlar va telluridlar hosil qiladi: K_2Se , K_2Te . Bu tuzlarga suyultirilgan kislota ta'sir ettirib, H_2S ning analogi bo'lgan vodorod selenid — H_2Se va vodorod tellurid — H_2Te hosil qilinadi. Ular suvda erib, H_2S dan ko'ra kuchliroq kislotalar hosil qiladi. Bu kislotalar H_2S ga qaraganda kuchliroq qaytaruvchilar hamdir.

Bu elementlar havoda (yoki kislorodda) yonib, selenit angidrid SeO_2 , va selenat angidrid SeO_3 , tellurit angidrid TeO_2 va tellurat angidrid TeO_3 hosil qiladi. Bu angidridlar ham SeO_2 va SO_3 singari, suvda erib, tegishli kislotalar hosil qiladi. Masalan, H_2SeO_3 — selenit kislota, H_2TeO_3 — tellurit kislota. Selenit va tellurit kislotalar H_2SeO_8 ga qaraganda kuchsizroq kislotalardir. Birikmalarda oltingugurt S^{6+} ga oson, to'rt valentli oltingugurtga esa qiyin aylanadi. Shuning uchun S^{4+} birikmalarining qaytarish xossalari oksidlash xossalaridan kuchliroqdir. Se^{4+} va Te^{4+} ning birikmalarida bu homing aksi kuzatiladi. Ular musbat olti valentlikka (Se^{6+} va Te^{6+} ga) juda qiyinlik bilan, faqat kuchli oksidlovchilar vositasidagina, neytral atomga (nol valentlikka) esa oson aylanadi. Shunga ko'ra, Se^{4+} va Te^{4+} ning birikmalari uchun oksidlash xossalari xarakterlidir.

TeO_3 oksid tellurat kislota H_2TeO_4 (kuchsiz kislota) hosil qiladi.

Bu kislota kuchli oksidlovchidir. Ular oq tusli, suvda yaxshi eriydigan kristall moddalardir. Selenit va selenat, tellurit va tellurat kislotalar va ularning tuzlari selenit va selenatlar, tellurit hamda telluratlar sulfit va sulfat kislota, sulfit va sulfatlarga o'xshab ketadi.

Poloniy elementi radioaktiv modda bo'lib, uning xossalari uncha yaxshi tekshirilgan emas. Biz bu elementga to'xtalib o'tirmaymiz.

Qo'llanilish sohalari

Hozirgi vaqtda selen va tellur elektro - radiotexnikada, metallurgiyada, kimyo sanoatida va turli sohalarda qo'llanilmoqda.

Elektrotexnika va radiotexnika. Yorug'lik nurini tebranish intensivligiga juda sezgir bo'lganligi sababli Selen fototranzistorlarda, termo-elektrik qurilmalarda, quyosh batareyalarida va luminatsion lampalarda qo'llaniladi. Qo'rg'oshin, qalay, simob va kadmiy telluridlarda infraqizil nurlarni olishda hamda detektor radiatsiyalarida qo'llaniladi. Selen va tellur simlari yarim o'tkazgichlarni legirlashda qo'llaniladi.

Metallurgiyada. Tellur va selen metall uglerodli va zanglamaydigan po'latlarni mexanik ishlovga berilish qo'lliyatini yaxshilaydi. Tellur

po'lat va cho'yan olishda ularda azotning yutilishini kamaytiradi va quyish davrida metalning g'ovaklilik darajasini pasaytiradi. Qo'rg'oshinga 0.1-0.5 % tellurni qo'yilishi qabellar qobig'i va kimyoviy dastgohlarning qoplamalarini korroziyaga bardoshligini orttiradi.

Shisha sanoati. Signal lampalarini tayorlashda selen pushti rangdan to'q qizil rangacha bo'lgan shisha olishda qo'llaniladi. Shishaga tellurning qo'yilishi jigarrangni beradi. TeO_2 asosida infraqizil nurlarni to'liq uzunligini keng intervalida o'tkazuvchi shisha olinadi. Selen va tellur keramika, glazur va emallar uchun pigmentlar tarkibiga kiradi.

Kimyo sanoati. Selen ba tellur rezina sanoatida vulkanizator va tezlashtiruvchi sifatida qo'llanilib, rezinaning elastikligini va mustahkamligini oshiradi. Keyingi yillarda selen va tellur kimyo sanoatida va farmaseftikada moddalarni oksidlanishda, gidratlashda, galogenlashda va boshqa jarayonlarda katalizator sifatida qo'llaniladi. Selen va tellur moylash materiallarni oksidlanish xususiyatini kamaytirib, uni turg'unligini orttiradi.

4.3. Germaniy homashyolari va germaniy boyitmalarini olish.

Germaniyning asosiy xossalari.

Germaniy (Germanium) Ge, A = 72,59. Tabiatda germaniy nihoyatda tarqoq holda uchraydi, yer po'stlog'ining $2 \cdot 10^{-4}$ % ni tashkil etadi. Uning argirodit $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$ va germanit $6\text{CuS} \cdot \text{GeS}_2$ kabi minerallari bor, lekin ular oz uchraydi va ko'pincha, rudalarda, masalan, turli silikatlar, karbonatlar va sulfidlarda, shuningdek toshkumirlarda aralash holda uchraydi.

1871-yilda D. I. Mendeleev o'zining davriy qonuni asosida germaniyni xamda uning fizik va kimyoviy xossalarini, hatto, bir qator birikmalarining xossalarini ham nixoyatda katta aniqlik bilan oldindan aytib berdi. 1885-yilda nemis olimi K. Vinkler bu elementni topdi va uni amalda tekshirib, D. I. Mendeleyev aytganlari haqiqatan ham to'g'ri ekanligini tasdiqladi. Bu narsa davriy qonun tabiatning obyektiv qonuni ekanligini isbotladi.

Germaniyning atom og'irliklari 70, 72, 73, 76 bo'lgan barqaror 5 ta izotopi bor, o'n uchta sun'iy izotopi olingan. Germaniy suvga chidamli, havoda odatdagi temperaturada barqaror, och kul rang tusli, yaltiroq va mo'rt metallidir. Germaniy qizdirilgan kislorod, oltingugurt va galogenlar bilan yaxshi birikadi. U HCl va suyultirilgan H_2SO_4 da erimaydi, konsentrlangan qaynoq H_2SO_4 , HNO_3 va zar suvida eriydi. Germaniyga ishqorlar kam ta'sir etadi. Germaniyning metallik va metallmas xossalari t ravardir.

Germaniy o'z birikmalarida 2 va 4 valentli bo'ladi, lekin 4 valentli germaniy birikmalari barqarordir. Ikki valentli germaniy birikmalar oson oksidlanib, 4 valentli germaniy birikmalariga aylanadi.

Uglevodorod va kremnevodorodlarga o'xshash, $\text{Ge}_n \text{N}_{2n+2}$ tipidagi germanovodorodlar ham ma'lum. Germaniyni vodorod bilan hosil qilgan monogerman GeH_4 , digerman Ge_2H_6 va trigerman Ge_3H_8 birikmalari olingan. Germaniyni magniyli qotishmasiga kislotalar ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan vodorodga aralash holda GeH_4 ham chiqadi. Germaniyni GeCl_2 , GeBr_2 , GeJ_2 , GeJ_4 , GeCl_4 , GeF_4 , GeBr_4 kabi birikmalari bor. Ikki valentli germaniy galogenidlari beqarordir. SHJ_3 , SNSI_3 ga o'xshash, GeHJ_3 va GeHCU ham ma'lum. GeO qora tusli, GeO_2 esa oq, tusli kristall moddadir. Ular ishqorlarda eriydi. GeO kislotalarda ham eriydi, GeO_2 esa erimaydi. Germaniyni yoki GeS_2 ni kislorodda yondirib, GeO_2 hosil qilish mumkin; bu modda suvda oz eriydi.

GeO ga muvofiq keladigan gidroksid— H_2GeO_2 jigar rang tusli, GeO_2 ga muvofiq keladigan gidroksid— H_2GeO_3 esa oq tusli moddadir.

H_2GeO_3 kuchsiz kislota, suvda bir oz eriydi, kislotalarda erimaydi. Ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib, K_2GeO_3 , Na_2GeO_3 kabi germanatlar xosil qiladi. Na_2O va K_2O ga GeO_2 qo'shib qizdirish usuli bilan Na_2GeO_3 va K_2GeO_3 lar olish mumkin. Bular suvda yaxshi eriydi va gidrolizlanadi. Boshqa germanitlar suvda erimaydi. H_2GeO_2 ga muvofiq keladigan K_2GeO_2 va Na_2GeO_2 germanitlar deb ataladi, ular beqaror bo'lganidan tez oksidlanadi va suvda kuchli gidrolizlanadi.

Germaniy haqida umumiy tushuncha va ishlatilishi

Germaniyga bo'lgan qiziqish yarim o'tkazgich elektron texnikasi rivojlanishi bilan kuchaydi. Germaniy ishlab chiqarish 1945–1950-yillarda yo'lga qo'yildi.

Germaniy uy haroratida sinuvchan bo'lib, 550°C dan yuqorida deformatsiyalanish xossasiga ega. Germaniy kremniy kabi yarim o'tkazgich elektronikasida qo'llashda qo'l keladi.

Germaniyni elektr o'tkazuvchanlik xususiyati. Ma'lumki, ko'pchilik moddalar elektr o'tkazuvchanligi xususiyatiga ko'ra uch guruhga bo'linadi.

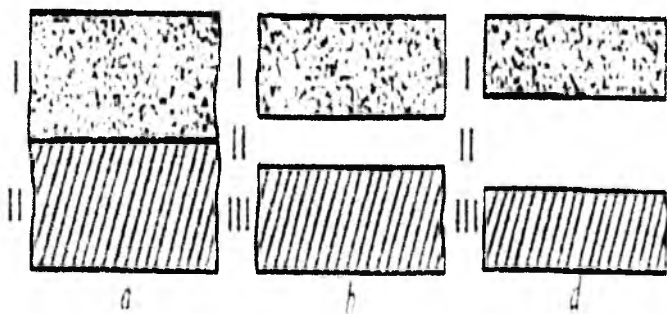
I-guruh o'tkazgichlar. Bunga elektr tokini yaxshi o'tkazuvchi moddalar (metallar va ularning qotishmasi) kiradi. Ularning elektr o'tkazuvchanligi 10^4 – 10^5 om·smoralig'ida bo'ladi.

2-guruh izolyatorlar. Bunga elektr tokini butunlay o'tkazmaydigan moddalar (kvorux, slyuda, asbest va boshqalar) kiradi. Ularning elektr o'tkazuvchanligi $10^{14}—10^{15}$ om·sm ga teng.

3-guruh yarim o'tkazgichlar. Bunday moddalarga (kremniy, germaniy, selen, tellur va boshqalar) kiradi. Ularning elektr o'tkazish qobiliyati o'tkazgichlar bilan izolyatorlar oralig'ida bo'ladi, ya'ni $10^2—10^{10}$ om·sm ga teng.

Yuqorida ko'rsatilgan 3-guruh moddalarning elektr o'tkazuvchanligi elementlarning elektronlari joylashuvi nazariyasi (zona nazariyasi) orqali tushuntiriladi. Ma'lumki, atomdagi elektronlar aniq energetik pog'onalarda (kvantlangan pog'onalarda) joylashgan bo'ladi. Elektronlarning bir pog'onadan boshqa pog'onaga ko'chishi ularning zaxiradagi energiyalarining o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Tashqi qavatda joylashgan elektronlar valent elektronlari deyiladi.

Har qanday qattiq moddaga bir butun elektron tizimi deb qarash mumkin, chunki qattiq moddalarning energetik pog'onalariga ayrim olingan atomlarning energetik pog'onalari sifatiga qarash mumkin. (Holbuki, atomning energetik pog'ona energiyasi son jihatdan qattiq modda energetik pog'onasi energiyasidan farqli bo'lsa-da). Shunga ko'ra, har bir qattiq modda ma'lum darajada yoki to'liq elektronlardan: o'tkazuvchi yoki harakatlanuvchi bo'laklardan iborat bo'ladi. Bu ikki bo'laklar taqiqlangan chegaralari (zonalar) bilan ajralgan bo'lib, oraliq masofasi o'tkazuvchanlikning qiymatini ko'rsatib beradi. Quyidagi 4.4.-rasmdan ko'rinib turibdiki, o'tkazuvchanlik, yarim o'tkazuvchanlik va izolyatorlar taqiqlangan zonani qiymati bilan farq qiladi.



4.4.- ras. Energiya zonalar.

a—o'tkazuvchanlik; b—yarim o'tkazuvchanlik; d—izolyatorlar. I—o'tkazuvchanlik zonasi; II—taqiqlangan zona; III—to'yingan (valent) zona.

O'tkazuvchilarda taqiqlangan bo'lim (zona) butunlay bo'lmaydi, shuning uchun hamma to'yingan bo'linmadagi elektronlar o'tkazuvchilar bo'limiga osonlik bilan o'tadi. Izolyatorlarda esa taqiqlangan bo'lim keng bo'lib, elektronlarning III bo'limdan I bo'limga o'tishi uchun juda katta energiya kerak bo'ladi, buning esa iloji yo'q. Shuning uchun bunday moddalarda o'tkazuvchanlik ma'lum qiymatga ega bo'ladi. Yarim o'tkazuvchilarda taqiqlangan bo'lim qisqa bo'lib, III bo'limdan I bo'limga elektronlarning o'tishi uchun kam energiya sarf qilinadi, ya'ni jismni yoritish, isitish, elektr quvvati berish va h.k. kerak bo'ladi.

Yarimo 'tkazuvchilarda o'tkazuvchanlik ikki xil bo'ladi—elektron va teshikli. Har ikkala holda ham, o'tkazuvchanlik ayrim valent bog'larini (issiqiik, yorug'lik ta'sirida) buzilishi natijasida ro'y beradi. Agar jismga elektr maydon ta'sir ettirilsa, undagi erkin ionlar ma'lum yo'nalish bo'yicha elektr tokini hosil qiladi. Bunday o'tkazuvchanlik elektron o'tkazuvchanlik deyiladi.

Boshqa turdagi o'tkazuvchanlikda tashqi ta'sir natijasida valent bo'limdagi bitta elektron ajralib chiqadi va uning o'rni bo'shab qoladi, bu «teshilgan holat» deyiladi. Elektron musbat zaryadlanadi. Hosil bo'lgan teshikli o'rinlarga boshqa elektronlar kelib joylashishi mumkin va bu jarayon ketma-ket davom etadi. Bunday o'zgarishlar, issiqiik ta'siridagi tebranishlar natijasida sodir bo'ladi. Bu esa yangi teshikchalarni hosil qiladi. Elektr toki ta'sirida esa aniq yo'nalishi bo'lgan teshikchalar sodir bo'lib, musbat qiymatli bo'ladi, buni musbat qiymatlangan teshikli o'tkazuvchanlik deyiladi.

Germaniyning qo'llanilishi. Germaniy yarimo o'tkazuvchanlik elektron texnikasida ko'p ishlatiladi. Germaniy kristall tok to'g'rilagichlar (diodlar) va kristall tok ko'targichlar (triodylar) yasashda ishlatiladi. Diodlar va triodylar oddiy elektron chiroqlarga qaraganda bir qancha afzalliklarga ega. Masalan, ular uchun elektr quvvati vakuum lampalariga qaraganda kam sarflanadi, ishlash muddati ham ancha ko'p, chunki tebranish va urilishlarga mexanik barqarorligi ancha mustahkam, hajmi bilan ham ajralib turadi.

Germanitdan yasalgan tok to'g'rilagichlar va ko'targichlarning bu xususiyatlari murakkab hisoblash mashinalari, telemexanikada, radar uskunalarini ishlatishda ancha qulayliklar yaratadi.

Hozirgi vaqtda germaniy asosida yasalgan to'g'rilagichlar radiotexnikadan tashqari 1000—10000 a va undan yuqori tok kuchiga ega bo'lgan yuqori quvvatli o'zgaruvchan toklarni to'g'rilovchilar olishda ishlatilmoqda.

Germaniydan diod va triodlar yasashdan tashqari, termisterlar ham tayyorlanadi. Ular haroratni aniq o'lchashga yordam beradi, ya'ni har qanday o't quvurlar, har xil mexanizmlarning haroratini avtomatik signallashtirishda va boshqarishda qo'llaniladi. Germaniy fotoelementlar va termoelementlar tayyorlashda ham ko'p ishlatiladi.

Germaniyning asosiy xomashyolari. Germaniy turli sulfidli, silikatli minerallar tarkibida uchraydi. Mis, temir, rux, qo'rg'oshin sulfidlarining aralashmalarida germaniy 0,001 dan 0,0001% miqdorgacha bo'ladi. Tabiatda germaniy quyidagi minerallar tarkibida ko'p uchraydi.

Argerodit Ag_3GeS_6 – unda $\text{Ge} = 5\text{--}7\%$ ni tashkil qiladi.

Germanitning taxminiy formulasi $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Zn})(\text{As}, \text{S})_4$. Unda $\text{Ge} - 6\text{--}8\%$, $\text{Fe} - 6\text{--}8$, $\text{Ga} - 0,5\text{--}0,8\%$ dir.

Reniyerit $(\text{Cu}, \text{Fe})_3(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{Sn})(\text{S}, \text{As})_4$ bo'lib, undagi $\text{Ge} - 6,37\text{--}7,8\%$ tashkil etadi. Bundan tashqari germaniyni asosiy manbayi ko'mir hisoblanadi va unda 0,001–0,01% gacha Ge bo'ladi. Ko'mir yoqilganda qancha kam kul hosil bo'lsa, bunday ko'mirlarda shuncha ko'p germaniy bo'ladi. Ayniqsa, metamorfli (masalan, antratis), ya'ni kam kul hosil qiluvchi ko'mirlarda ko'proq uchraydi.

Sulfidli xomashyolarni qayta ishlashda germaniyning holati

Polimetall holidagi sulfid rudalarini boyitish natijasida rux, mis yoki mis-rux konsentratlari tarkibida germaniy yig'ilib, o'zining xomashyodagi formasiga bog'liq bo'ladi. Germaniy sulfidli aralashmalarda izomorf yoki germanit hamda reniyerit minerali holidagi bo'lishi mumkin.

Rux ishlab chiqarish sanoatida rux konsentratlari avval oksidlanish jarayoni, so'ng aglomeratsion usul bilan kuydiriladi. $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ haroratda aglomeratsion kuydirish natijasida margimush, qo'rg'oshin, kadmiy moddalarining bir qismi, germaniyning esa ko'proq qismi gaz chang holatida uchib chiqadi. Ular elektr filtrlar yoki chang yutkichlarda ushlab qolinadi. Retorta o'choqlarida ruxni distillyatsiya qilishda germaniy yuqori haroratda qaynash xususiyatiga ega bo'lgani uchun, retorta qoldiqlari tarkibida qoladi. Undagi germaniyning miqdori 0,01 dan 0,1% gacha bo'lishi mumkin.

Gidrometallurgik rux ishlab chiqarish sanoatida esa germaniy ishqorlash natijasida hosil bo'ladigan keklarda bo'ladi. Rux sulfat eritmalarini elektroliz qilib olish uchun beriladigan eritmadagi germaniyning miqdori 0,1 mg/l dan oshmasligi kerak, chunki elektrolitik usul bilan olinayotgan ruxning miqdori kamaytirib yuboradi.

Rux keklarini (ishqorlash chiqindilari) bug'lash (velts jarayon) usuli bilan olingan germaniy oksidlar holida yig'iladi. GeO uchuvchanligi bilan ajralib turadi. Shunday qilib, rux ishlab chiqarish sanoatida hosil bo'ladigan aglomeratsiya changlari, retorta qoldiqlari va rux kuyindilarini ishqorlashda hosil bo'ladigan keklari germaniyaning xomashyosi hisoblanadi.

Shuningdek, mis ishlab chiqarish sanoatiga qarashli shaxta, karyerlarda nurli eritish o'choqlarida hosil bo'lgan changlar hamda bug'lanish natijasidagi fyuning shlaklari germaniy uchun xomashyo hisoblanadi. Shlaklarda germaniyaning miqdori changdagiga qaraganda ko'proq bo'ladi.

4.4. Ko'mirlarni qayta ishlashda germaniyaning holati

Agar ko'mir to'liq yoqilsa, germaniyaning asosiy miqdori hosil bo'luvchi shlak va kullarda qoladi. Masalan, tarkibida 0,009% germaniy bo'lgan ko'mir yoqilsa, unda germaniy quyidagicha taqsimlanadi:

- shlaklarda—51,7%;
- kullarda —19,0 %;
- changlarda — 0,25% ;
- germaniyaning turli gazlar bilan yo'qolishi — 29,0%.

Agar ko'mir kam havo ishtirokida yoqilsa (gazogenerator asboblari), germaniyaning tarqalishi boshqacha bo'ladi, ya'ni 75% uchuvchan gaz va changlarda, 25% shlak va kullarda bo'ladi. Jarayonning bu holda kechishi qaytarilish muhitda uchuvchan GeO (monokis) hosil bo'lishidir. Chang va kuyindilarda hosil bo'lgan germaniy ayrim vaqtlarda 0,1% ni tashkil qiladi. Masalan, ishlab chiqarish korxonalarida GeO_2 ning miqdori 0,29–1,24% ni tashkil qiladi, changlarda esa GeO_3 0,38–0,75% miqdorda bo'ladi.

Koksakimyoviy zavodlarda germaniy ammiakli suvlarda va smolali mahsulotlarda bo'lishi mumkin.

Har xil turdagi xomashyolardan germaniyni ajratish. Boshlang'ich xomashyoning tarkibiga qarab, germaniyga boy konsentratlardan mahsulotlarni tayyorlashda turli usullar qo'llaniladi. Korxonalarda asosan boyitilgan mahsulotlardan texnik germaniy IV-xloridi ishlab chiqariladi, so'ng u tozalanadi.

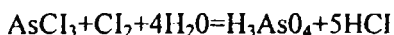
Tarkibida germaniy bo'lgan mahsulotlarga birlamchi ishlov berish usullari

1. Eritmalardan germaniy ajratib olish usuli asosan sulfidli material uchun qo'llaniladi. Bunday usulda avval material kuydiriladi, so'ng uni sulfat kislotasi bilan ishqorlanadi, unda qo'rg'oshin ajralib chiqadi (PbSO_4 holida). Sulfatli eritmaga rux changi qo'shilib qotirilsa, germaniy mis va margimush bilan birga cho'kmaga tushadi, eritmada esa kadmий va boshqa metallar qoladi.
2. Germaniy sulfidi (GeS) yoki monokisi (GeO) holida uchirish usuli germaniyni ruda konsentratlaridan, changlar tarkibidan yoki boshqa xomashyolardan ajratib olishda qo'llaniladi. Bunda sulfidlashda oltingugurt yoki pirit ishlatiladi.
3. Sulfatlash usulida mahsulot sulfat kislotasi bilan $450\text{--}500^\circ\text{C}$ qizdirilib, olingan mahsulot kuchsiz sulfat kislotasi bilan ishqorlanadi va eritmada germaniy ajratib olinadi. Bu usulda mahsulot tarkibidagi margimushning asosiy qismi qizdirish natijasida As_2O_3 holida uchib ketadi.
4. Natriy ishqori bilan suyultirish usulida eritmada natriy germanat hosil bo'lib, uni suv bilan ishqorlash natijasida suvda eruvchi moddalar qatorida eritmaga o'tadi. Hosil bo'lgan eritmada, ma'lum pH muhiti oralig'ida gidratlangan germaniy ikki oksidi ajratib olinadi.
5. Qaytaruvchilar bilan suyultma hosil qilish usuli mis yoki temir qotishmalari tarkibidagi germaniyni boyitishga asoslangan bo'lib, qotishmani xlorid kislotasida qayta ishlash orqali undan germaniy ajratib olinadi.

Konsentratlardan texnik germaniy IV xloridini olish

Tarkibida 2—10% germaniy bo'lgan boyitilgan mahsulotlarga xlorid kislotasi bilan yuqorida ko'rsatilgan usullardan foydalanilgan holda ishlov beriladi. Xlorid kislotasining qaynash haroratida tarkibida germaniy bo'lgan mahsulotga ishlov berilsa, GeCl_4 distillyatsiyaga uchrab, kondensatorlarda ushlab qolinadi va unda bo'lgan ko'pchilik elementlardan (Fe , Cu , Cd , Zn , Pb , Si va boshqalar) ajratiladi. GeCl_4 bilan birga margimush ham uchib chiqadi (AsCl_3 ning qaynash harorati 130°C). Demak, GeCl_4 bilan birga AsCl_3 ham distillyatsiyaga uchraydi.

Margimushni eritmadan ajratish uchun As^{+3} dan As^{+5} gacha xlor bilan oksidlash kerak. Unda quyidagi reaksiya kechadi:



va margimush kislotasi hosil bo'lib, u eritmada qoladi. Kondensatlangan GeCl_4 esa aralashmalardan tozalash uchun yuboriladi.

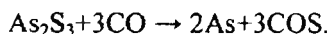
Rux konsentratini aglomerik kuydirishda hosil bo'ladigan changlardan germaniyni ajratib olish. Oksidlash natijasida hosil bo'lgan kuyindiga ko'mir va flyuslarni qo'shib, aglomeratsion kuydirish $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ da amalga oshiriladi. Bunda uchib chiqqan germaniy changlari qo'rg'oshin va kadmiy bilan boyitiladi. Hosil bo'lgan chang sulfat kislotasi bilan ishqorlanadi. Eritmaga Cu, Cd, Zn, As, Ge o'tadi va qo'rg'oshin — PbSO_4 holida ajraladi. Eritmaga ma'lum miqdorda rux changi berilib qotiriladi. Kadmiyning asosiy qismi eritmada qoladi va kadmiy olish uchun yuboriladi. Hosil bo'lgan cho'kma (qotma) H_2SO_4 eritiladi va yana qayta qotiriladi, germaniy miqdori $4\text{--}7\%$ bo'lgan konsentrat hosil qilinadi.

Bu germaniy konsentratini quritiladi va kuydiriladi. Kuyindiga konsentrlangan xlorid kislotasi qizdirilib ishlov beriladi. So'ng germaniy IV-xloridi distilyatsiya qilinadi va muz bilan sovutilgan kondensatorlarda margimush hamda xlorid kislotasi bilan birga ushlab qolinadi.

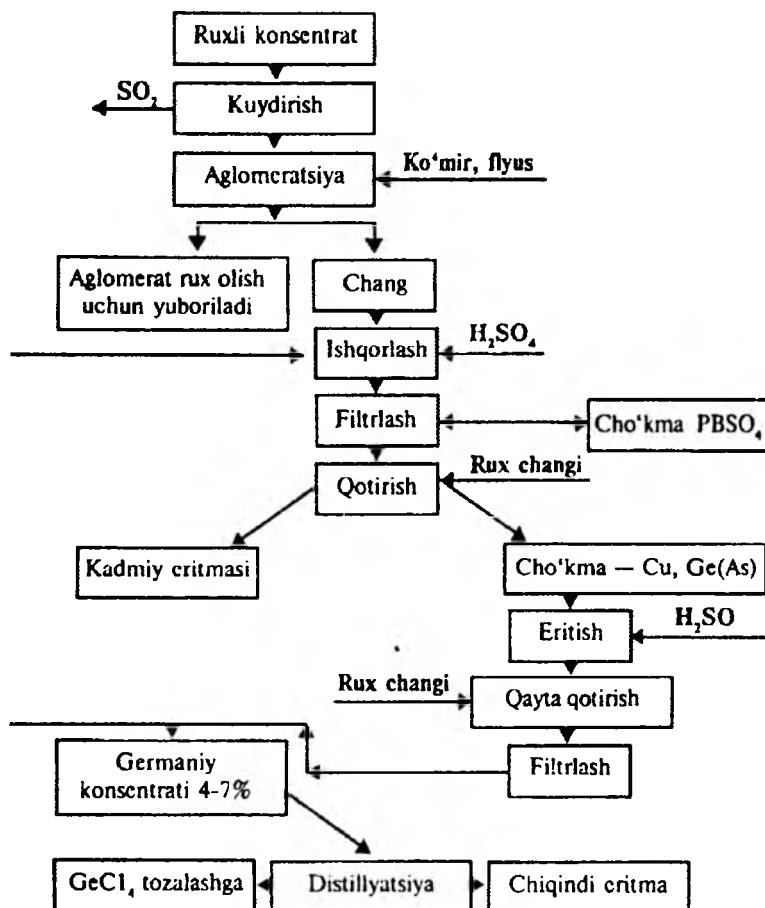
GeCl_4 to'yingan xlorid kislotasida kam eriganligi uchun kondensatorlarda ikkita qavat hosil bo'ladi: ostki qavatda GeCl_4 boyisa, yuqori qavatda HCl bo'ladi. Margimush esa ustki va ostki qavatlarda o'zaro taqsimlangan holda bo'ladi. Hosil bo'lgan germaniy IV-xloridi tozalash uchun yuboriladi.

Bundan tashqari, germaniy mis konsentratlaridan ham ajratib olinadi. Ma'lumki, mis-rux-qo'rg'oshin rudalari tarkibida germaniy germanit yoki reniyerit minerallari bilan uchraydi. Bu rudalarni flotatsiya usulida boyitish natijasida quyidagi tarkibli mis konsentratlari hosil qilinadi, ya'ni konsentratning o'rtacha tarkibi $0,25\%$ Ge, 25% Pb, $27,8\%$ Cu, $7,92\%$ Zn, $7,5\%$ As, $22,2\%$ S, $2,3\%$ Fe.

Bunday konsentratlardan germaniyni ajratib olishda monosulfid germaniy holida bug'latish usuli qo'llanilib, jarayon neytral yoki qaytaruvchi atmosferada konsentratlarni qizdirish orqali amalga oshiriladi. Harorat 800°C H_2 va CO atmosferasi Cu Ge $90\text{--}93\%$. Neytral atmosfera muhitida esa $90\text{--}93\%$ Ge ni bug'latish 1000°C olib boriladi. $800\text{--}900^\circ\text{C}$ CO atmosferasida qo'rg'oshin haydalmaydi. Margimush germaniy bilan haydaladi va (SO) atmosferada quyidagi reaksiya bo'yicha qaytariladi.



Elementar holdagi margimush oson haydaladi va kondensatlanadi. COS — karbonilsuld kondensatorlardan chiqish jarayoni SO_2 va CO_2 gacha yoqib yuboriladi. Olingan GeS kuydiriladi va uni xlorid kislotasida eritib, GeCl_4 olinadi (4.5. – rasm).



4.5.– rasm. Germaniy olish texnologiyasi.

Mis konsentratlarni shaxtada eritish (suyultirish)da ajralib chiquvchi changlardagi germaniy sulfatlash orqali ajratib olinadi. Bu jarayon kuydirish, sulfat kislotasida ishqorlash, margimushni oksidlash va cho'ktirish hamda germaniyga boyitilgan mahsulot olishdan iborat bo'ladi. Natijada olingan germaniyli mahsulot xlorid kislotasi bilan ishlov berilib, germaniy IV-xloridi olinadi.

Korxona gaziari changlaridan germaniyni ajratib olish

Ishlab chiqarishdagi gaz, chang qora kuyasidan germaniyni ajratib olishda to'g'ridan-to'g'ri xlorid kislotasi qo'llaniladi. GeCl_4 ni distillyatsiya qilish orqali yoki changlarni sulfat kislotasi bilan ishqorlash va undan germaniyni ajratish usuli birmuncha yaxshi natija berishi mumkin. Agarda eritma tarkibida germaniy kam bo'lsa, uni organik birikmalar ishlatib, masalan, tanin bilan cho'ktirib olish mumkin. Agarda eritmada germaniyning miqdori ko'p bo'lsa, unda eritmada germaniy disulfidi yoki rux changi bilan qotirilib, ajratib olinadi. Germaniy kislotalar bilan parchalanmaydigan birikmalar holida bo'lganda uni kislota bilan gazlardagi changlardan ajratish darajasi kamayib ketadi. Bunday holda pirometallurgiya jarayonlari bilan parchalash usuli qo'llaniladi. Bunda ikki usuldan foydalaniladi:

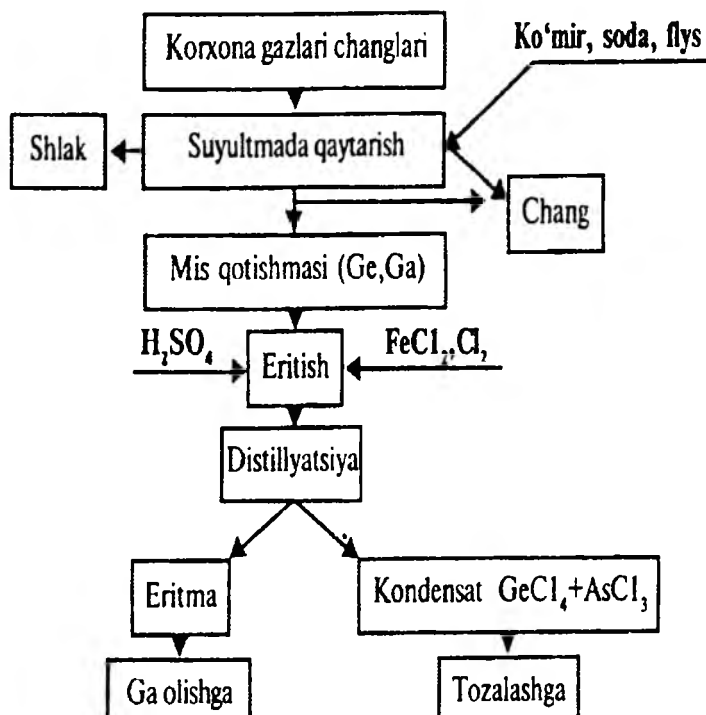
1. Eritmada qaytarish jarayoni 0,3–1,24% GeO_2 va 0,38– 0,75% Ga_2O_3 bo'lgan korxona gazlaridagi changdan germaniyni ajratib olishda qo'llaniladi. Changda germaniydan tashqari SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O bo'ladi. Changlarni suyultmada qaytarish jarayonida suyultmaga mis oksidi, ko'mir, soda, kvars qumi, glinazyom kuyindi qo'shimchalari solinib eritiladi.

Bunda 90% Ge va 50–60% Ga suyultmaga qotishma holida o'tadi. Bu qotishma o'rtacha miqdorda 3–4% Ge va 1,5–2% Ga dan iborat bo'ladi. Qotishmada bundan tashqari margimush, temir, qisman oltingugurt va boshqa aralashmalar bo'ladi.

Olingan germaniy qotishmasi temir xloridning suvli eritmasida xlor ishtirokida eritiladi va erish jarayonini tezlashtiradi. Eritmada hosil bo'lgan GeCl_4 distillyatsiya qilinadi. Distillyatsiya davomida unga tomchilab konsentrlangan xlorid kislotasi berib boriladi. GeCl_4 bilan birga oksidlangan bir qism AsCl_3 va HCl ham haydala boshlaydi. Olingan germaniy IV-xloridi tozalash uchun yuboriladi. Eritmada germaniyni haydash (distillyatsiya) usulidan so'ng galliy ajratib olinadi.

Uning texnologik sxemasi quyida 4.6. – rasmda keltirilgan.

2. Ishqorda eritish. Chang natriy ishqori bilan po‘lat qozonlarda suyultiriladi va suv bilan ishqorlanadi. Eritmaga germaniy, galliy, silikat va alyuminiy natriy o‘tadi. Eritmadagi kremniy va aluminining asosiy og‘irlik qismlarini ajratib olish uchun xlorid kislotasi bilan NaOH ni 0,2 n boyiguncha neytrallanadi. Hosil bo‘lgan $\text{Al}(\text{OH})_3$ va H_2SiO_3 cho‘kmalari filtrlab olingandan so‘ng eritma pH–5 bo‘lguncha neytrallanadi, $(\text{Ge}(\text{OH})_3$ va $\text{Ga}(\text{OH})_3$) germaniy va galliy gidroksidi holida cho‘kmaga tushadi va cho‘kma filtrlab ajratib olinadi. Gidrooksid galliy va germaniy xlorid kislotada eritilib, uni disulfid germaniy GeS_2 holida cho‘ktirib olinadi (H_2S ning konsentratsiyasi 4–5 n bo‘lishi kerak). Ayrim texnologik chizmalarda kam eruvchan magniy germanatlarni hosil qilish orqali ajratib olinadi.



4.6. – rasm. Korxona gazlari va changlaridan germaniyni olish texnologik sxemasi.

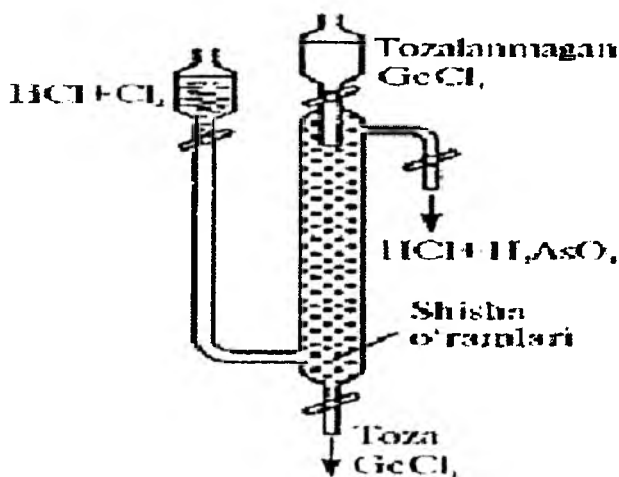
4.5. Germaniy dioksidi va germaniy olinishi. Germaniy boyitmasini tozalash va monokristall olish.

Germaniy IV xloridni tozalash usullari

Yarim o'tkazgich elektronikasi uchun yuqori darajada toza bo'lgan germaniy olish kerak bo'ladi. Shuning uchun asosiy kimyoviy mahsulot bo'lgan germaniy birikmalari aralashmalarda tozalanib olinadi, bunda ayniqsa uning tarkibidagi margimushdan tozalash katta ahamiyatga ega.

Germaniy xloridini aralashmalardan tozalashda distillyatsiya usulidan foydalaniladi, chunki boshqa elementlarning xloridlari, germaniy xloridining qaynash haroratidan yuqori turadi. Yuqori tozalikka ega bo'lgan germaniy to'ri xlorid olish uchun rektifikatsiya yoki xlorid kislotasi bilan ekstraksiya usuli ishlatiladi.

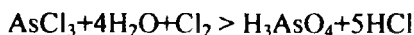
Rektifikatsiya usulida tozalash. Bu usulda germaniy xloridni tozalashda nasadkali kolonkalaridan foydalaniladi. Kolonkalar kvars (pireks) shishalarida yasalgan bo'lib, uning nasadkasi kvarsli spiral (o'ramlar) dan iboratdir (diametri 1,5 mm sim o'ramining diametri 4–5 mm ni tashkil qiladi). Kolonkaning balandligi 1220 mm va diametri 25,4 mm bolib, 40 ta tarelka (bo'lak) lardan tashkil topgan. Kolonkani harorati 84°C , rektifikatsiya usulida tozalangan margimush miqdori 0,02–0,002% gacha yetadi.



4.7. – rasm. Germaniy IV xloridini margimushdan tozalash.

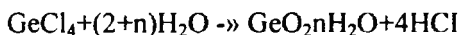
Rektifikatsiya kolonkasi mis bo'lakchalari bilan to'ldirilgan bo'ladi. Rektifikatsiya kolonnasida eritma distillyatsiya qilingani natijasida germaniy va margimushning xloridlari bug' holida qaynab ko'tariladi. Hosil bo'lgan bug'lar mis bo'lakchalari bilan o'zaro reaksiyaga kirishib, margimushning kimyoviy birikmasi — mis arsenidlarini (Cu_3As_2) hosil qiladi. GeCl_3 ning bug'lari qanchalik ko'p mis bilan ushlansa, shuncha ko'p miqdorda Cu_3As_2 hosil bo'ladi, GeCl_4 shuncha ko'proq tozalanadi va uni 0,0001% gacha tozalash mumkin bo'ladi. Kolonkadagi distillyatsiya jarayoni 12–15 soat davom etgandan so'ng undan germaniy xloridi haydash orqali ajratib olinadi.

Xlorid kislotasi bilan ekstraksiya usulida tozalash. Konsentrlangan xlorid kislotasida GeCl_4 va AsCl_3 laming har xil erishi, ularni xlorid kislotasi bilan ekstraksiya usulida ajratib olishga erishish mumkinligini ko'rsatdi. Agar ekstraksiya jarayoni Cl_2 gazi bilan to'yintirilgan xlorid kislotasida amalga ohsa margimushdan tozalash samarali bo'lishi mumkin. Unda eritmadagi AsCl_3 oksidlanib, margimush kislotasi hosil bo'lishiga olib keladi, ya'ni:



Xlomi xlorid kislotasiga konsentratsiyasi ko'p bo'lishi uchun ekstraksiya jarayoni 0°C yoki undan ham pastroq haroratda olib boriladi. Agarda ekstraksiya jarayoni xlor gazi bilan to'yingan 37,4% li HCl da ikki bosqichda amalga oshirilsa, eritmadagi margimushning boshlang'ich miqdori 0,01% dan $2,4 \cdot 10^{-5}\%$ gacha, to'rtta bosqichda ekstraksiya qilinsa taxminan $1,7 \cdot 10^{-5}$ gacha kamaytirish mumkin. Ekstraksiya jarayonini to'xtovsiz usulda amalga oshirish uchun nasadkali kolonkalardan foydalaniladi (uni ko'rinishi 4.7. -rasmda ko'rsatilgan). Kolonka shishada ishlanib, uni ichiga spiral holidagi shishachalar solingan bo'ladi. Eritmadagi yengil faza ($\text{HCl} + \text{Cl}_2$) kolonkani ostki qismidan, tozalanishi kerak bo'lgan og'ir faza (germaniy to'rt xloridi) kolonkani yuqori qismidan berib boriladi. Tozalangan GeCl_4 kolonkadan to'xtovsiz ravishda ostki qismidan olib turiladi.

Germaniy ikki oksidining olinishi. Germaniy ikki oksidi germaniy ishlab chiqarishning asosiy xomashyosi hisoblanadi. Uni olish uchun tozalangan GeCl_4 ni gidroliz qilinadi.

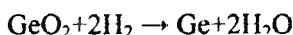


Gidroliz qilish uchun olinadigan suv nihoyatda toza bo'lishi kerak. Buning uchun avval suv faollangan ko'mirli kolonkadan o'tkaziladi. Bunda suvning tarkibidagi organik moddalar va kolloid zarrachalar ushlab qolinadi. So'ngra suv ketma-ket anionitli va kationitli kolonkalardan o'tkaziladi, unda suvdagi kation (Mg^{+2} , Ca^{+2})lar va anionlar (HCO_3^{-2} , SO_4^{-2}) ushlab qolinadi. Bunday tozalangan suvning solishtirma qarshiligi 5-106 $\text{onr}^1 \text{snr}^1$ bo'lishi kerak. Germaniy xloridini gidroliz qilishda (perkis yaramaydi) shisha yoki plastmassadan (polietilen) yasalgan asboblari ishlatiladi. Suvga GeCl_4 ma'lum tezlikda va ma'lum darajada qo'shiladi, chunki gidroliz natijasida eritmada 5n HCl miqdorda bo'lib turishi kerak. Gidroliz oldin tez, so'ng sekin boradi. Reaksiyani oxirigacha olib borish uchun uni aralashtirib turish lozim bo'ladi.

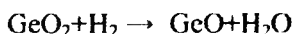
Olingan GeO_2 filtrlanadi, tozalangan suv va spirtida yuviladi, so'ng 150–200°C da quritiladi. Natijada GeO_2 butunlay suvsizlanadi. Quritish jarayoni kvardsdan ishlangan likopchalarda mufel o'choqlarida amalga oshiriladi.

Germaniy olish

Germaniy ikki oksidni vodorod bilan qaytarish natijasida germaniy olinadi:



Bu reaksiya ikki bosqichda kechadi:



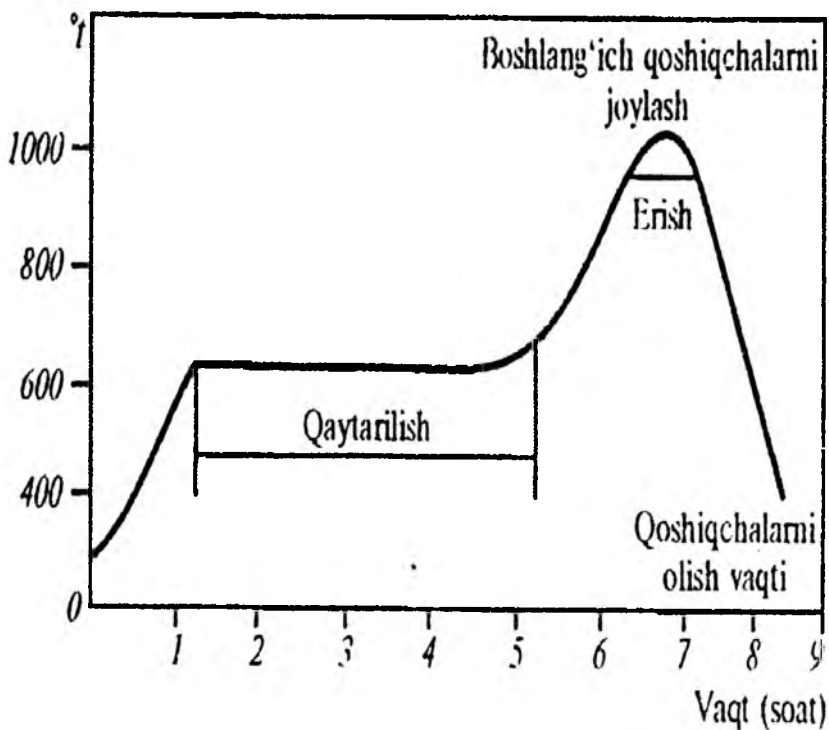
Reaksiya natijasida hosil bo'ladigan monokis germaniy 700°C dan yuqori haroratda uchishi mumkin. Shuning uchun jarayon 600–685°C haroratda olib boriladi. GeO_2 ni vodorod bilan qaytarish kvarts yoki grafitdan yasalgan trubali elektr o'choqlarda olib boriladi (4.8. – rasm).

Qaytarish jarayoni tamom bolgandan so'ng, jarayon harorati 1000°C gacha ko'tariladi, bundan maqsad, hosil bo'lgan germaniy kukunini

suyultirishdir. So'ng uni o'choqlardan tortib olinadi. Shu bilan germaniy birinchi tozalash usulidan o'tkazilgan bo'ladi.

Agarda jarayon to'xtovsiz borsa, unda grafit quvur o'choqlarda va grafitli qoshiqchalarda amalga oshiriladi.

GeCl_4 ni aralashmalardan (AsCl_3) tozalash uchun rektifikatsiya usuli ishlatiladi va distillyatsiya qilingan toza holdagi GeCl_4 gidroliz qilinib, sof germaniy ikki oksidi olinadi.



4.8. – rasm. GeO_2 ni qaytarish sharoiti va undagi germaniyli qoshiqchanning pechda harakatlanishi.

Germaniy chiqindilarini qayta ishlash texnologiyasi

Yarimo o'tkazgichlar (diod va triodlar) tayyorlashda germaniyning monokristall holdagi quymalaridan mayda yupqa plastinkalar kesib olinadi. Bu plastinkalar $1 \times 1 \times 0,5$ mm o'lchamli bo'lishi kerak. Plastinkalar silliqilanadi (shlifovka), yuzasida hosil bo'lgan oksid qatlamlari va har xil ifloslari ma'lum moddalar (travial) bilan tozalanadi. Plastinkalar tayyorlashda har xil kesilgan, singan, silliqilanishda chiqqan kukunlar va ma'lum moddalar bilan tozalashda hosil bo'lgan eritmalaridan iborat ko'p miqdordagi germaniy qoldiqlari qoladi.

Amalda quyilmalardan plastinka tayyorlash uchun faqat uning 20% ishlatiladi, qolgan 80% esa chiqindiga chiqadi. Shuning uchun chiqindi holdagi shlak, uning maydalangan bo'laklari qayta ishlov berish uchun yuboriladi. Bundan tashqari, eritmadagi germaniy kislotada ohorlab yuvilgandan so'ng germaniy magniy germaniti yoki boshqa birikmalari holda cho'ktirib olinadi.

Germaniy chiqindilari maxsus uskunalarda quritiladi, so'ng azot atmosferasi ishtirokida suvsizlantiriladi. Olingan har xil chiqindi birikmasi eritiladi va elaklardan o'tkaziladi. Hosil bo'lgan bo'lakchalarga haydash uskunasida ishlov beriladi, qo'pol bo'lakchalar esa 500°C haroratda xlor bilan maxsus xlorlash uskunasida xlorlanadi va har ikkala usuldagi ishlov berishda hosil bo'lgan eritmalar kondensatlash uskunasiga yuborilib, ulardan GeCl_4 olinadi. Hosil bo'lgan GeCl_4 gidrolizlanadi. So'ng Cl_2 gazi bilan to'yingan xlorid kislotasida ishlov berilib, undan GeCl_4 ni ajratib olinadi.

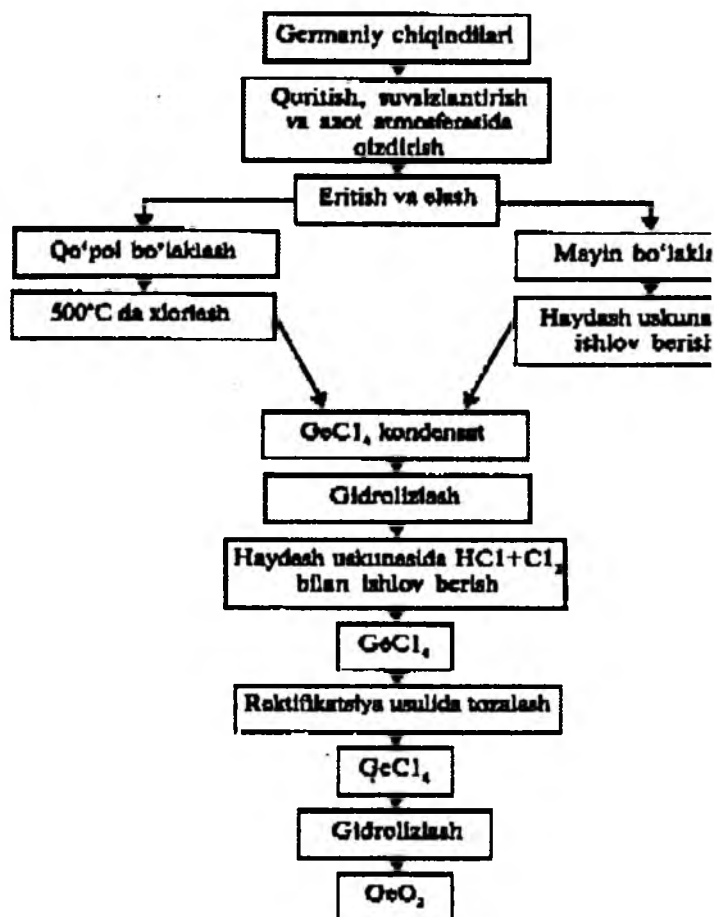
GeCl_4 ni aralashmalardan (AsCl_3) tozalash uchun rektifikatsiya usuli ishlatiladi va distillyatsiya qilingan toza holdagi GeCl_4 gidroliz qilinib, sof holdagi germaniy ikki oksidi olinadi.

Sulfidli xomashyolarni qayta ishlashda germaniyning holati.

Polimetal holdagi sulfid rudalarini boyitish natijasida rux, mis yoki mis-rux boyitmalari tarkibida germaniy yig'ilib, uzining xomashyodagi formasiga bog'liq bo'ladi. Germaniy sulfidli aralashmalarda izomorf yoki germanit hamda renierit minerali xolida bo'lishi mumkin.

Rux ishlab chiqarish sanoatida rux boyitmalari avval oksidlanish jarayoni, so'ng uni aglomerik usul bilan kuydiriladi. $1200-1300^{\circ}\text{C}$ xaroratda aglomeratsiya kuydirish natijasida mishyak, qo'rg'oshin va kadmiy moddalarini bir qismi germaniyni ancha gaz (chang) holda uchib chiqadi. Ular yig'ilib elektr filtrlarda yoki chang yutgichlarda ushlab qolinadi. Retorta o'choqlarida ruxni distillyatsiya qilish usulida germaniy

yuqori haroratda qaynash xususiyatiga ega bo'lgani uchun retorta qoldiqlari tarkibida qoladi. Ulardagi germaniyni miqdori 0,01 dan 0,1% gacha bo'lishi mumkin.



4.9.- rasm. Germaniy IV oksidi chiqindilardan olish.

Gidrometallurgiya rux ishlab chiqarish usulida esa germaniy ishqorlash natijasida hosil bo'ladigan keklarda bo'ladi. Rux sulfat eritmalarini elektroliz qilib olish uchun berilgan eritmada germaniyni miqdori 0,1 mg/l dan oshmasligi kerak, chunki elektrolitik usul bilan olinayotgan ruxning miqdorini kamaytirib yuboradi.

Rux keklarini (ishqorlash chiqindilarini) bug'latish (velts jarayon) usuli bilan olingan germaniy oksidlar holida yig'iladi. Bu esa GeO ning uchuvchanligi bilan xarakterlanadi. Shunday qilib, germaniyni xomashyosi rux ishlab chiqarish sanoatida hosil bo'ladigan aglomeratsiya changlari, retort qoldiqlari va rux kuyindilarini ishqorlashda hosil bo'ladigan keklari hisoblanadi.

Mis ishlab chiqarish sanoatida germaniy uchun xomashyo quyidagilardir. Shaxtalar va nurli eritish o'choqlarida va karerlarda hosil bo'lgan changlar, hamda bug'lanish natijasidagi fyuning shlaklari hisoblanadi. Har doim shlaklarda germaniyni miqdori changdagiga qaraganda ko'proq bo'ladi, lekin germaniy changlarda yig'ilishi, shlaklarga yig'ilishiga qaraganda ko'p bo'ladi.

Ko'mirlarda qayta ishlashda germaniyni holati

Agar ko'mir to'liq, yoqilsa, germaniy asosiy miqdori hosil bo'luvchi shlak va kullarda qoladi. Masalan: 0,009% germaniy bo'lgan ko'mir yoqilsa unda germaniy quyidagicha tarqaladi:

- shlaklarda 51,7 %
- kullarda 19,0 %
- changlarda 0,25 %
- germaniyni turli gazlar bilan yo'qolishi 29,0 %

Agar ko'mirni kam havo ishtirokida yoqilsa (gazogenerator asboblari), germaniyni tarqalishi boshqacha bo'ladi ya'ni unda germaniyni 75% uchuvchan gazlar (changlar)da va 25% shlak va kullarda bo'ladi. Jarayonni bu holda borishi qaytarilish muhitda uchuvchan GeO (monokis) xosil bo'lishidir. Germaniyni changlarda va kuyindilarda hosil bo'lishi ayrim vaqtlarda 0,1% tashkil qiladi. Masalan: ishlab chiqarish korxonalarida GeO_2 ni miqdori 0,29–1,24% ni tashkil qiladi, changlarda esa 0,38–0,75% GeO_3 dan iborat.

Koksakimyoviy zavodlarida esa germaniy ammiakli suvlarda va smolali mahsulotlarda bo'lishi mumkin.

5. GALLIY, TALLIY, INDIY, SELEN VA TELLUR METALLURGIYASI

5.1. Galliy, indiy va talliy ishlab chiqarish texnologiyasi.

Galliy (Gallium) Ga $A=69,72$. Galliy yer po'stlog'ining $1 \cdot 10^{-4}$ foizini tashkil etadi. Tabiatda rux sulfid va boksidlarga qo'shilgan holda uchraydi. Toshko'mirning ba'zi navlarida galliy bo'ladi. Galliyni 1871- yilda D. I. Mendeleyev aytgan va hamma xossalarini davriy qonun asosida juda aniq ko'rsatib o'tgan. Galliyni 1875- yilda fransuz olimi Lekok de Buabodran ZnS ni spektral analiz qilib topgan va Fransiyaning qadimgi nomi sharafiga galliy deb atagan. Galliyni 2 ta tabiiy va 14 ta sun'iy izotopi bor.

Galliy birikmalarini elektroliz qilish yoki oksididan vodorod orqali qaytarish yo'li bilan sof galliy olinadi.

Galliy kumushday oq metallidir. U quruq havoda barqaror bo'ladi. Ammo xlor va brom bilan oson birikadi, kislorod, oltingugurt va yod bilan esa qizdirilganda birikadi. Galliy kislotalarda ham, ishqorlarda ham eriydi. Suvga chidamli bo'ladi. Galliy oson suyuqlanadi ($t_c=30^\circ C$) va ehtiyotlik bilan saqlansa, suyuq holatda uzoq vaqt turadi. Qaynash harorati yuqori bo'lgani uchun ($t_{qay}=20700^\circ C$) u yuqori haroratlar o'lchanadigan kvars termometrlarini to'ldirishda ishlatiladi. Suyuq galliy shishani ishlab chiqarishda qo'llaniladi, shu xossasidan foydalanib, undan ko'zgular tayyorlanadi. U yarimo'tkazgichdir.

Galliy oksid Ga_2O_3 suvda erimaydigan oq moddadir. Galliy tuzlariga ishqorlar ta'siridan $Ga(OH)_2$ hosil bo'ladi. Galliy gidroksid amfoter gidroksiddir, ya'ni u kislotalarda ham, ishqorlarda ham eriydi. Ga^{+3} ioni rangsiz bo'ladi, uning xlorid, sulfat va nitratlari suvda eriydi. Galliy birikmalari simob va margimushdan ham zaharliroqdir.

5.2. Indiyning xossasi va ishlatilishi

Indiy o'z xossasiga ko'ra 1,2 va 3 - valentli birikmalar beradi. Unga birikganча kislorodli oksid birikmalari, xlorli, sulfatli birikmalari ma'lum. Indiy sof va birikma xolida ajratilib olinadi.

Indiy (Indium) In , $A = 114,82$. Indiy yer pustlog'ining $10^{-5} \%$ ni tashkil etadi. Indiy birinchi marta 1863 yilda olingan; uning spektrida indigo (nil) rangiga o'xshash ko'k chiziqli bo'lgani uchun indiy deb atalgan.

Indiy birikmalari metall sulfidlarda qo'shimcha xolda uchraydi va shu metallarni ajratib olishda qolgan chiqindilaridan yig'iladi. 2 ta tabiiy va 35 ta sun'iy izotopi bor.

Indiy xam uz birikmalarini elektroliz qilish yoki oksidlaridan vodorod yordamida qaytarish yo'li bilan olinadi.

Indiy yaltiroq va juda yumshoq oq metall bo'lib, quruq havoda barqarordir; suvda erimaydi, kislota va ishqorlarda eriydi. Xlor va brom bilan oson birikadi, kislorod, oltingugurt va yod bilan esa qizdirilganda birikadi.

Indiy oksid InO_3 kislotalarda eriydigan och sariq moddadir. Indiy tuzlariga ishqorlar ta'sir ettirilsa, indiy gidroksid Ip(ON)_3 oq iviq cho'kma xolida xosil bo'ladi. Bu gidroksid amfoter gidroksiddir, ya'ni u kislotalarda ham ishqorlarda kam eriydi.

In nomi rangsiz bo'ladi sulfat, xlorid va nitratlari suvda eriydi.

U asosan qoplamalar hosil qilishda, qotishmalar ishlab chiqarishda va yarim o'tkazgich elektronikasi ko'p ishlatiladi.

Indiydan yasalgan qoplamalar korroziyaga karshi materiallar olishda (samolyotlarni podshipniklarini qoplashda), hamda nurlanishni kuchaytiruvchilarni qoplashda (masalan reflektorlarni) ishlatiladi. Indiyli qoplashlar elektrolitik usulda amalga oshiriladi. Qoplamalar hosil qilingandan so'ng uni yuqori temperaturada, ya'ni indiy suyuqlanish haroratidan yuqorida qizdiriladi, bunda indiy qoplangan yuzani ichki qismlariga diffuziyalanib ko'chmaydigan qavat hosil qiladi.

Indiyli qoplamalar o'zidan kuchli yashil nur tarqata olish xususiyatiga ega bo'lgani uchun, ularni reflektorlar tayyorlashda qo'llaniladi.

Indiy qo'shib tayyorlangan uning qotishmalari metallarni, shishalarni, keramika va kvars materiallarni bir-biriga ulashda ulovchi modda sifatida ishlatiladi. Masalan, In-Sn-Cd-Bi, In-Pb-Sn, In-Pb qotishmalari ishlatiladi.

Vakuum texnikasida 50% In va 50% Sn qotishmasi shishani shisha bilan ulashda ulovchi modda sifatida ishlatiladi. Yengil suyuqlanuvchan indiyli qotishmalar yong'in haqida darak beruvchi qo'ng'iroqlarini hosil qilishda, ya'ni unda 18,4% In, 40,7% Bi, 22% Pb, 10,6% Sn, 8,16% Cd li qotishma ishlatiladi.

Shu bilan birga indiyli qotishmalardan 19% In, 71% Ag va 10% Cd yasalgan yadro texnikasida boshqaruvchi sterjen sifatida, 54-62 In, 8-16% Cd, qolgan Bi li qotishmasi esa issiqlik beruvchi neytronlarni ushlovchilar sifatida ishlatiladi.

Yarimo 'tkazgichlar elektronikasida esa indiy metalli germaniy yarimo 'tkazgichlarni quvvatini oshirib berish xususiyatiga ega ekan. Shuning uchun toza xolidagi indiy aralashmasi bo 'lgan germaniyli yarimo'tkazgichlar hosil qilinishda juda katta ahamiyatga ega.

Indiyni ayrim birikmalari sulfid oksidi, selenid, tellurid, antimonid, arsenid va boshqalar yarimo 'tkazgichlar sifatida ishlatiladi.

Bundan tashqari ulardan termoelementlar tayyorlashda ham ishlatlsa bo'ladi.

Indiyni asosiy xomashyolari.

Indiyning o'zining asosiy minerallari uchramaydi, lekin sulfidli rux minerallarida, hamda rux va qo 'rg 'oshin sulfostanat va sulfoantimonat xolida uchraydi. Quyidagi boshqa moddalarni minerallarida indiy eng ko'p miqdorda: klendrit – $Pb_6Sb_2Sn_6S_{12}$ da 0,1 dan 1% In, frankeitda – $Pb_6Sb_2Sn_6S_{12}$ da 0,1% In va staninda $CuFeSnS_4$ da 0,1 In bo 'ladi.

Indiy ishlab chiqarishning asosiy xomashyo bazasi turli ishlab chiqarish chiqindilari va yarim ishlab chiqarish mahsulotlari hisoblanadi. Bularga asosan rux va qo'rg'oshin ishlab chiqarish korxonalarini chiqindilari va yarim mahsulotlari kiradi.

5.3. Rux va qo'rg'oshin ishlab chiqarishda indiyni ajratib olish usullari

Pirometallurgik usul

Rux boyitmalarini 850–950°C kuydirilganda indiyning asosiy qismi rux kuyindilari tarkibida qoladi. Ular ikki usulda - pirometallurgiya va gidrometallurgiya usulida ajratib olinadi.

Bu usulda qaytarish jarayoni 1200–1300°C xaroratda retorta pechlarida rux kuyindisi qizdirilib, ko'mir ishtirokida olib boriladi. Qaytarish jarayonida rux distilyasiyaga uchrab, suyuq holida cho'kmaga tushadi. Retorta pechlarida aglomerat yoki qotirilgan (briketlangan) holidagi rux kuyindilari qaytarilganda (1200–1300°C da) 60–70 % indiy rux bilan distillyasiya bo 'ladi va undan 10–15% In qoldiqlari retorta pechlarida qoladi. Qolgan qismi esa bug'lanish natijasida chang holatida boshqa chiqindilarga taqsimlanadi. Shuning uchun, indiyni asosiy xomashyosi pirometallurgiya sanoatidagi birikmalarni kokslash natijasida hosil bo'lgan changlarda va rektifikasiya usulida tozalangan ruxlarda buladi.

Gidrometallurgiya usuli

Bu usulda rux kuyindilari kuchsiz sulfat kislotasida ishqorlanishi, sulfatli eritmalarni aralashmalardan tozalash (Su, Cd, Co, C1) va eritmalardan ruxni elektrolitik usulda ajratib olish bosqichlaridan iborat bo'ladi. Kuyindilar neytral yoki kislotali sharoitda ishqorlanadi. Ishqorlash natijasida indiy asosiy miqdori kuyindini eritmaydigan bo'laklarida qoladi, bunga sabab neytrallash natijasida $n_pN=5,2$ bo'lganda rux gidrooksid holida ajrala boshlaydi. Ma'lumki indiy gidrooksidi $n_pN=4,67-4,85$ bo'lganda to'liq cho'kmaga tushadi. Demak, hosil bo'ladigan ruxni cho'kmasida indiy va boshqa metallar ham ajralib chiqadi. Kislotali ishqorlarda esa ruxni asosiy massasi eritmada, cho'kmada esa indiy, galliy, germaniy va boshqa moddalar kek holida qo'rg'oshin sulfati bilan birga qoladi. Indiy ma'lum qismi neytral ishqorlarda sulfatli eritmalar tarkibida bo'ladi, chunki mis – kadmiy keklarda indiyning bor ekanligi aniqlangan. Demak, mis va kadmiyning bir qismi sementlashuvi natijasida indiy mis – kadmiy keklarda saqlanib qoladi.

Rux qoldiqlarini qattiq holidagi shixtalari buglatish yoki suyuq shlaklar jarayonlarda ishlov beriladi. Ushlangan buglar (ruh, kurgoshin, kadmiy va boshqa oksidlar) 40–65% Zn, 4-8% Pb, 0,3–0,4% Cd dan iborat bo'ladi. Bularda Ga, In, Ge metallari ham yig'ilib boradi. Indiyning miqdori 0,001–0,1% gacha bo'ladi. Shuning uchun gidrometallurgik usulida indiy yoki uning asosiy xomashyosi bug'latilgan vozgonlar va Su – Cd keklardan ajratib olinadi.

Quyidagi texnologik sxema gidrometallurgiya usulida indiy olish ko'rsatilgan.

5.4. Indiy tozalash

Olingan indiyda quyidagi aralashmalar - Cd, Pb, Al, Zn, Sn, Cu, Fe, Te va boshqalar bo'ladi. Indiy yarimo'tkazgich elektronikasi ishlatish uchun uni tozalashga katta ahamiyat beriladi va amalda quyidagi tozalash usullari qo'llaniladi.

- 1) tanlab sementlash;
- 2) elektrokimyoviy usullar;
- 3) kimyoviy usullar.

Tanlab sementlash usuli

Bunda indiy sulfat kislotada eritiladi, so'ng elementlarni normal potentsiallarini turli qiymatiga asoslanib aralashmalar sementlanadi. Masalan, qalay indiy plastinalarida sementlab olinadi. agar jarayonni uzoq, vaqt (70–100 soat) sementlovchi metall qo'shib ushlansa, qalayning miqdorini 0,003 g/l gacha kamaytirish mumkin.

Taliy va kadmiydan tozalashda quyma rux plastinalarida sementlanadi va juda oz miqdorda indiy bilan birga talliy va kadmiy ajralib chiqadi. Bu usul ancha murakkabligi uchun hozirgi vaqtda boshqa usullar ishlatilmoqda.

Elektrokimyoviy usullar

Elektrokimyoviy tozalash indiy eruvchan anod sifatida ishlatilib, eritmadagi Sn, Pb, Su elementlari shlakda qolsa, qolgan elementlar esa eritmada qoladi. Bu usul bilan indiyni tozalashda elektrolit eritma holida har xil tarkibli elektrolit eritmaları taklif qilingan bo'lib, ulardan: - 40 - 60 g/l In, 100 g/l xayvon kley va pH=2-2,5. Qushilgan kley katodda qattiq cho'kma hosil qilishga yordam beradi. Anod sifatida paxtadan to'kilgan gazmol polotnalaridan iborat bo'lib, qo'rg'oshin, mis qalay zarrachalarini katodga o'tkazib yubormaydi. Katodlar toza xolidagi indiy yoki alyuminiy podnos – bo'laklaridan iborat bo'ladi.

Elektroliz jarayoni 100 a/m^2 va 2 volt kuchlanishda olib boriladi. Bu elektrolitik tozalashni ikki marta amalga oshirilsa 99,995–99,9999% toza indiy olinadi.

Kimyoviy tozalash usuli

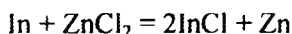
Ishqorli qavatdagi po'kakli indiyni eritish orqali tozalanganda aralashmadagi Pb, Zn, Sn, Al, Ga larni bir qismi yo'qotiladi. Eritish jarayoni po'latli tigel (kazon) larda 320–350°C olib boriladi.

Agarda eritish jarayoni 250°C ZnCl_2 va NH_4Cl tuzlarini 3:1 nisbatdagi eritma qavatlarida amalga oshirilsa indiyni sof tozalikda olish mumkin. Bu usulda tuzli eritmaga talliy quyidagi reaksiya bo'yicha o'tadi:



Tuzli eritmada talliyning hammasi, qisman indiy bo'ladi. Qolgan ikkinchi asosiy qismiga eritmaga (shlakka) kaoliniy bilan indiy birga o

‘tadi. Shlakdan esa toza holida indiy ajratib olinadi, chunki u shlakda InCl - monoxlorid holida bo‘ladi, ya’ni:



Demak, indiy tuzli eritmaga dixlorid indiy holida va sof indiy bilan birikib monoxlorid indiyga aylanadi.

Undan toza indiy olish uchun va kadmiydan tozalash uchun jarayon disproporsiyalash natijasida shlakdan ajratib olinadi, ya ‘ni



6. KAMYOB YENGIL METALLAR METALLURGIYASI.

6.1. Berilliy ishlab chiqarish texnologiyasi.

Bu metallarga berilliy, litiy, seziy va rubidiy elementlari kiradi. Bulardan quyida asosan berilliyni ko ‘rib chiqamiz.

Berilliy (Beryllium) Be, A = 9,0122. Berilliy nodir elementlardan bo‘lib, u yer qobig ‘ining 4—10⁴ foizini tashkil etadi. 1798 - yilda berilliyning oksidi topilgan va tekshirilgan. O ‘zi esa sof holda 1828- yilda olingan. Tabiatda uning bitta barqaror izotopi ma‘lum; sun‘iy yo‘li bilan esa Be^7 , Be^8 , Be^{10} izotoplari olingan. Berilliy erkin holda uchramaydi, balki minerallar tarkibiga kiradi. Bu minerallardan ko‘proq uchraydigani berilliy alumosilikat ($\text{Be}_3 \text{Al}_2 (\text{SiO}_3)_6$) dir. U berill deb ataladi. Qo‘shimchalariga qarab, berillning rangi xira oq, havo rang, yashil, tillarang yoki pushti bo‘ladi. Ba ‘zan uning tiniq, go‘zal kristallari uchraydi va ular javohirlar qatoriga kiradi. Tarkibida Fe^{++} bo‘lgan berill havorang bo‘lib, *akvamarin* deb ataladi. Xrom oksidi qo‘shilgan berill yashil tusli bo‘lib, *zumrad* deb ataladi. Agar berillda Fe^{+++} qo‘shimchasi bo‘lsa, u tillarang tusli bo‘ladi va *geliodor* deb ataladi. *Vorobevit* deb ataladigan berillda esa Cs^+ , Rb^+ , Mn^+ qo‘shimchalari bo‘ladi; ularning ham tiniq kristallari qimmatbaho toshlardir.

Berill mineralidan dastavval berilliy xlorid yoki berilliy oksiftorid olinadi so‘ngra ular elektroliz qilinib, berilliy metalli ajratib olinadi.

Berilliy och kulrang tusli qattiq metall bo'lib, oynani chiza oladi. Odatdagi haroratda mo'rt bo'ladi, qizdirilganda esa yassilanuvchan holatga o'tadi.

Berilliy yengil metallidir, uning solishtirma og'irligi (s. o.) 1,9 ga teng; $t_c = 1284^\circ\text{C}$, $t_{\text{qay}} = 2970^\circ\text{C}$. Yaxlit berilliy suv va havo ta'siriga chidamli, chunki uning sirtida zich oksid parda hosil bo'ladi va bu parda uni oksidlanishdan saqlab turadi. Ammo qizdirilganda, ayniqsa, kukun holida kislorod, xlor, azot va ko'pgina metallmaslar bilan oson birikadi. Berilliy kislotalarda oson erib, vodorodni siqib chiqaradi, natijada berilliy (Be") tuzlari hosil bo'ladi. Berilliy ishqorlarda ham erib, berillatlar hosil qiladi. Demak, berilliyda amfoterlik xossalar bor. Berilliy sanoatda atom va raketa texnikasida hamda har xil qotishmalar tayyorlashda ishlatiladi.

Berilliy atom massasining kichikligi, undan yadro reaktorlaridagi neytronlar tezligini kamaytiruvchi materiallar tayyorlashda juda katta samara berishi aniqlangan. Bu materiallar neytronlarning tezligini kamaytirishda vodorod, deyteriy, grafit va kislorodlardan ham yuqori turishi mumkin ekan.

Bundan tashqari, berilliy neytronlarni qaytaruvchi hamdir, shuning uchun undan yadro reaktorlarining yoqilg'i zonalarida hosil bo'ladigan nurlanishning oldini oluvchi ekranlar uchun materiallar hamda konstruksion materiallari sifatida foydalanish mumkin.

Berilliyning neytronlarni kamaytiruvchi va qaytaruvchi hamda konstruksion materiallar sifatida ishlatilishi neytronlar bilan nurlanishdan saqlaydi va radioaktivlikning yo'qolishiga olib keladi.

Berilliy yengil metall bo'lgani uchun undan ayrim transportlarning yadro reaktorlarini tayyorlash katta qulayliklarga olib keladi, masalan, kemalar, samolyotlar va suv osti kemalari uchun.

Berilliy yadro yoqilg'isida issiqlik chiqaruvchi sifatida qo'llash, uning haroratini $500-600^\circ\text{C}$ ga ko'tarishga imkon beradi. Berilliyini alfa zarrachalar bilan nurlanish xususiyatidan foydalanib, ularni radio-berilliyli va poloniy-berilliyli neytronlar manbayi sifatida qo'llash mumkin. Geyger hisoblagichlarining oynalari (tirqishlari)ni yasashda berilliy folgalar ishlatiladi.

Metall berilliydan tashqari uning oksid va karbidlari ancha arzon material sifatida atom texnikasida ko'p qo'llaniladi.

Berill $600-700^\circ\text{C}$ haroratda ham yaxshi solishtirma modul egiluvchanlik xossaga ega bo'lganligi uchun, reaktiv samolyotlarning qo'zg'aluvchan qismlarini ulashda, raketalami va o'zi boshqariluvchi s'aryadlarning burun (old) qismlarini yasashda ishlatiladi. Berilliy yuqori

issiqliklarga chidamli bo'lganligi sababli, undan qattiq reaktiv yoqilg'ilar tarkibiga qo'shib ishlatiladi. Masalan, bor va berilliy birikmalari ichida borigidrat berilliy $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ ning issiqlik o'tkazuvchanligi eng yuqori bo'lib, 16100 kkal/kg ni tashkil qiladi. Metall holidagi berilliy esa 15000 kkal/kg issiqlik o'tkazishga ega.

Uning asosiy qotishmasi mis bilan qo'shib yasalgan berilliy bronzasidir (0,5–5,0 Be%). Berilliy qotishmalari o'zining qattiqligi va tashqi zarbaga chidamliligi bilan ajralib turadi hamda berilliy ko'pchilik metallar bilan qotishmalar hosil qiladi.

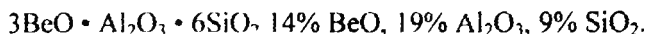
Berilliyga mis qo'shilganda hosil bo'lgan qotishmalar o'zining mexanik xususiyatlari bilan ajralib turadi: qattiqligi 400 kg/mm^2 , uzilish qarshiligi $120\text{--}130 \text{ kg/mm}^2$, egilish bo'yicha charchash qarshiligi $30\text{--}32 \text{ kg/mm}^2$ ni tashkil qiladi.

Berilliy bronzalarining yuqori mexanik xususiyatlari, keng miqyosda mashinalarning asosiy qismlarini yasash va ishlatish imkonini beradi. Masalan, mashina prujinalari, klapanlari, podshipniklar, har xil uskunalarining qismlarini, soat mexanizmlarini, telefon va telegraf apparatlarining qismlarini tayyorlashda ishlatiladi. Berilliy bronzalari tashqi zarba berilganda, urilganda hosil bo'ladigan uchqunlarni hosil qilmaydi. Shuning uchun berilliy bronza qotishmalaridan yasalgan zubila, bolg'alar va boshqa asboblari asosan ayrim yengil metallar, yonuvchan materiallar bilan ishlashda, shaxta sharoitida va yong'in chiquvchi sexlarda ishlatiladigan asboblarni ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Berilliy oksidlarining yuqori haroratda suyuqlanishi va qattiqligi. Yuqori issiqlik o'tkazuvchanligi, yuqori elektrga qarshiligi, issiqqa chidamliligi o'tga chidamli materiallar yasashda qo'l keladi. Shuning uchun Be oksidlaridan tigellar, trubalar yasashda, pechlarni futerovka qilishda, grafitli ligellarning ustki qismini bo'yashda, rentgen texnikasida, elektrolizda va katalizda qo'llanilmoqda.

6.2. Berilliy rudalari va minerallari. Berilliy oksidini olish usullari

Berilliyning 30 dan ortiq Be minerallari uchraydi. Ularning asosiylari berilliy, ya'ni:



Qattiqligi: 7,5; 02,08–3,91.

Fenokit minerali — silikat berilliy $\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2 + (\text{Be}_2(\text{SiO}_3)_3)$ 45% Be, 54,5% SiO_2 . Qattiqligi: 7,5; S—2,96–3 g/s³.

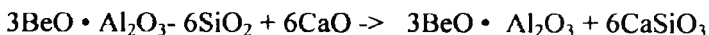
Gelvin $\text{Mn}_2(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2$ 13,6 % BeO va 15% gacha Fe, Zn va boshqalar bor. Qattiqligi: 6–6,5 d=3,16–3,36 g/sm³.

Hozirgi vaqtda berilliy 2 xil – florit va sulfatli usullarda ajratib olinadi.

Berilliy konsentratlarini qayta ishlash usullari. Berilliy konsentratlari asosiy berilliy oksidi olish va undan suvsiz xlorid hamda florid berilliy tuz holida ajratib olishga asos bo'ladi. Chunki bu tuzlarni elektroliz yoki magneterik qayta ishlab, berilliy metall olinadi. Hozirgi vaqtda berilliy 2 xil – florit va sulfatli usulda ajratib olinadi.

Sulfatli usul. Ohak bilan kuydirish sulfatli usulning ko'rinishidir. Bu usul besh bosqichdan iborat bo'lib, ularga kuydirish, sulfatlash, ishqorlash, bug'lash va durlash, quritish va qizdirish kiradi (6.1. - расм).

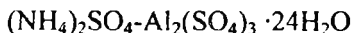
Kuydirish (suyultirish). Berill konsentratini ohak bilan 2:1 nisbatda aylanuvchi elektr o'choqlarida 1500— 1600°C da kuydiriladi. Berill konsentratini kuydirilganda alyuminat berilliy hosil bo'ladi. Uni H_2SO_4 va CaSiO_3 bilan ishlash osonlashadi.



Sulfatlash. Yuqori kuydirishda hosil bo'lgan (suv bilan) zo'ldirli tegirmonda maydalanib (0,1—0,074 mm) konsentrlangan kislotasi H_2SO_4 bilan sulfatlashga yuboriladi. Bu jarayon po'lat reaktorlarida yoki 63% H_2SO_4 bilan avtoklavda o'tkaziladi. Jarayon qizdirish uchun unga suv qo'shib turiladi, chunki suv qo'shilganda issiqlik ajralib chiqadi.

Ishqorlash. Sulfatlash jarayonida hosil bo'lgan Al, Be, Mg va Ca sulfatlari issiq suv bilan aylantirish orqali ishqorlanadi. Undan so'ng qattiq holdagi CaSO_4 va H_2SiO_3 tozalanadi va tozаланган aralashmaning tarkibida (eritma) 32 kg/l BeO, 35 g/l Al_2O_3 va 2-3 g/l Fe_2O_3 bo'ladi.

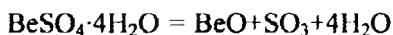
Bug'lash va durlash. Jarayonda eritmaning zichligi 1,32g/l bo'lguncha bug'latiladi va uni kristallizatorlarga yuboriladi. U yerda $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (25% ortiqcha qilib) qo'shib, undan alyuminiy achchiqtoshlari cho'ktirib olinadi.



Buni ajratib olish uchun eritma 15°C gacha sovutiladi, so'ng qaynatiladi. Cho'kmaga 250 g/l BeSO_4 va 60 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eritmasi bilan ishlov beriladi. Natijada aralashmadan 750g/l konsentratsiyali BeSO_4 sulfatlari ajratib olinadi.

Eritmada qolgan Al va Be sulfatlari orqali kalsiy sulfatlarining eruvchanlik xossasi aniqlanadi: 20°C da 2 g/l CaSO_4 eriydi. Eritma bug'latilsa, CaSO_4 ning eruvchanligi kamayadi va $\text{CaSO}_4\cdot\text{Al}$ achchiqtoshlari bilan to'liq cho'kmaga tushadi. BeSO_4 ajratib olinadi.

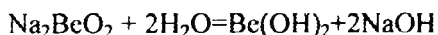
Quritish va qizdirish. $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristallari sentrifugada siqilib qizdiriladi.



Bu jarayonni aylanuvchi trubasimon pechlarda $1000\text{--}1050^{\circ}\text{C}$ da olib boriladi. Natijada BeO hosil bo'ladi. Berillining tarkibida 0,1% Fe_2O_3 va Al_2O_3 , 0,08% CO_2 va 0,2% SiO_2 bo'ladi.

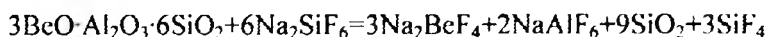
Hozirgi vaqtlarda yoyli pechlarda olish ancha osonligi isbotlab berilgan. Buning uchun berilliy konsentrati 1700°C da yoyli pechlarda suyultirib, uni suv bilan tozalanadi va H_2SO_4 qo'shib qaynatiladi.

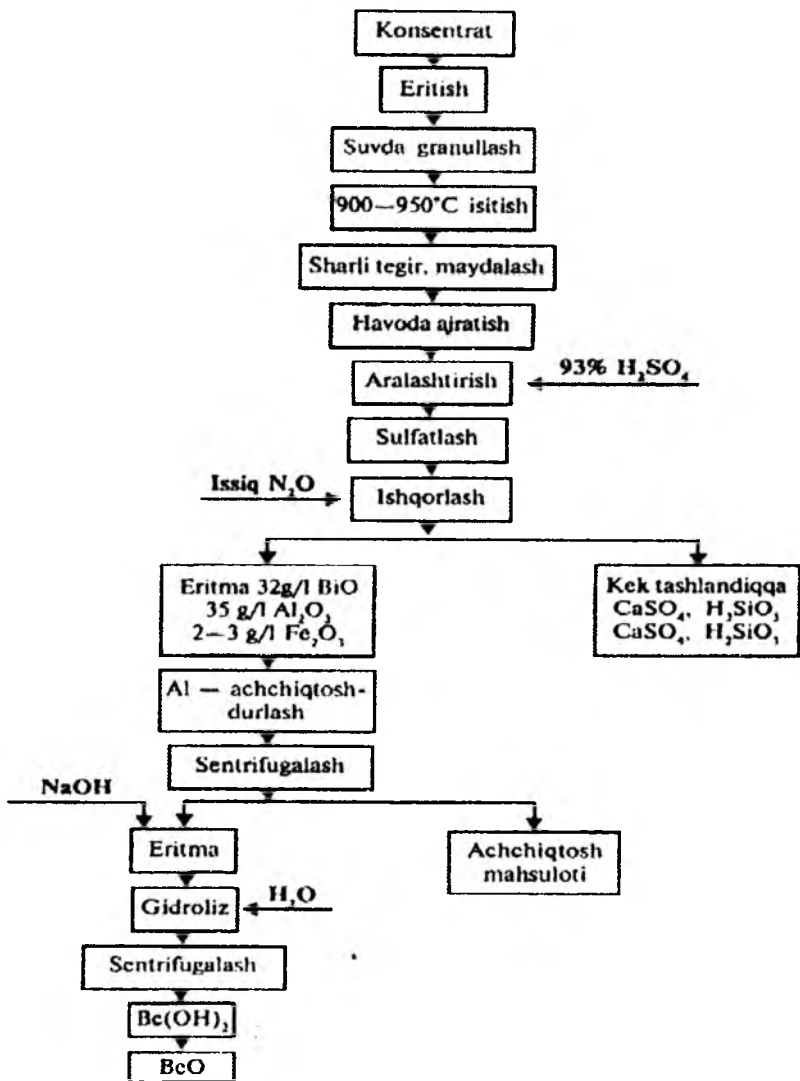
Aylanma gazli pechlarda esa bu jarayon 900°C da kechadi va oqibatda 90% berilliy eruvchan shaklga o'tadi. Uni qayta ishlash ham yuqoridagi tartibda olib boriladi. Bu usulning asosiy farqi shundaki, aluminiy achchiqtosh holida ajratib olingandan so'ng, gidroliz usulida Be ajratib olinadi. Uning reaksiyasi mana shu tarzda yuz beradi:



Eritmadagi boshqa element ionlarini ushlab qolish uchun unga EDTA (etilendiamintetrauksus kislota) qo'shiladi. Cho'kmaga tushgan $\text{Be}(\text{OH})_2$ ni H_2SO_4 eritib, BeSO_4 holida ajratib olinadi. Sulfatli usulda berilliy olish texnologiyasi 6.1.-chizmada berilgan.

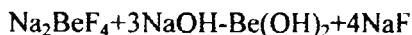
Ftoridli usul bilan BeO olish. Buning uchun konsentrat kremneflor natriy ishlatiladi:





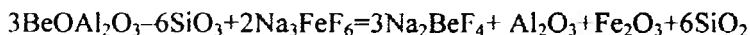
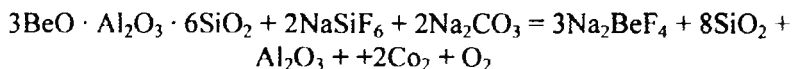
6.1. – rasm. Sulfatlash usuli bilan berilliy oksidini olish.

Bu reaksiyada flor berillat natriy suvda eriydi, shuning uchun ishqorlab berilliy ajratib olish qulay. Bu usul quyidagicha boradi: berilliy konsentrati maydalanib, kremniyflor natriy bilan aralashtirilgach, 1:1 nisbatda shixta tayyorlanadi va aylanuvchi yoki mufel o'choqlarida 700–750°C da kuydiriladi. Kuydirilgan moddalar o'tkir bug' bilan qizdirilib, suvda ishqorlanadi. Eritmada Na_2BeF_4 va qisman H_2SO_4 , Al_2Si va Fe bo'ladi, lekin ularning asosiy qismi cho'kmada qoladi. Cho'kma ajratilib, kek tashlanadi, 82–88% berilliyli eritmaga esa 40–50°C issiq bug' bilan 20% NaOH qo'shib, $\text{Be}(\text{OH})_2$ ajratib olinadi.

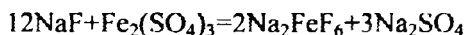


Bu holatda NaOH ni ortiqcha qo'shish mumkin emas, chunki berillat natriy holida berilliy eritmaga o'tib ketadi. Hosil bo'lgan $\text{Be}(\text{OH})_2$ ikki-uch soat tindirilib, so'ng ajratib olinadi. 70–80°C li suv bilan yuvib tashlanadi. Keyin H_2SO_4 eritiladi, eritma $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan tozalanadi va $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristallanadi.

Bundan tashqari, berilliy konsentratini natriy kremniy floriga soda va temir krioliti Na_2FeF_6 ni qo'shish bilan, qisman Na_2SiF_6 kamaytirish orqali ishlov berish chizmasi bor. U quyidagi reaksiya bilan amalga oshadi:



Bu usulni qo'llaganda, qimmatbaho Na_2SiF_6 ning miqdori ancha kam ishlatiladi, chunki reaksiya davomida ajralgan NaF bilan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ reaksiyaga kirishib, Na_3FeF_6 ni hosil qiladi:



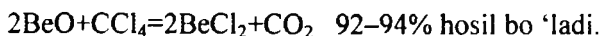
Bu usul bilan 60% Na_3SiF_6 ni temir kriolit bilan almashtirish orqali erishiladi. Hamda 92% eruvchan berilliy birikmasi hosil bo'ladi.

Berilliy oksiddan berilliy xloridini olish texnologiyasi.

Bu jarayonni I.V. Avdeyev XIX asr o'rtalarida o'rgangan bo'lsa, keyinchalik uni V. I. Spitsin, A. I. Belyayev va A. B. Novoselovalar mukammallashtirdilar. Bu jarayon BeO ga gaz holidagi xlor ko'mir ishtirokida yuz beradi. Unda $\text{BeO} + \text{C} + \text{Cl}_2 = \text{BeCl}_2 + \text{CO}$

reaksiya 600°C da boshlanadi, $900\text{--}950^\circ\text{C}$ da yumshoq boradi.

Agar xlor gazi o'miga CCl_4 ishlatilsa, jarayonning haroratini kamaytirish mumkin. Shuningdek, ko'mir qo'shishning ham keragi qolmaydi, texnologiya ancha osonlashadi, $650\text{--}700^\circ\text{C}$ da boradi.



BeO tarkibidagi Fe, Al, Si oksidlari xlorlanish haroratida ($900\text{--}950^\circ\text{C}$) xlorlanib, ular ham xuddi BeCl_2 ga o'xshab gaz holatiga o'tadi. Bu aralashmalarning sovish haroratlari har xil bo'lgani uchun birinchi galda BeCl_2 kondensatlanadi va undan so'ng Fe, Al, Si xloridlari kondensatlanadi, ularning xloridlar qaynash temperaturasi bilan bog'liqligi quyidagicha ketadi:

Xloridlar	BeCl_2	FeCl_3	AlCl_3	SiCl_4
-----------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Qaynash t°si	492	319	183	58
--------------	-----	-----	-----	----

Lekin bunda toza holda BeCl_2 ni olib bo'lmaydi, shuning uchun uni qayta haydash orqali tozalab olinadi.

Quruq holidagi BeO (50% BeO) yog'och ko'mir bilan yopishqoq modda qo'shib briket qilinadi va 150 kg/sm^2 bosimdan briketlar 1000°C da kokslanadi. Keyin shaxta elektropechlarida xlorlanadi. Xlorli Be, Al, Fe, Si nikelli yig'ichlarda yig'iladi va uni vodorodli po'lat mufel pechlarida $500\text{--}550^\circ\text{C}$ da haydaladi. Sovitish yo'li bilan metall xloridlari gazlari kondensatsiya qilinib, yuqoridagi jadvalga asosan tozalanadi.

BeCl_2 elektrolizi. Elektroliz jarayoni $\text{BeCl}_2 + \text{NaCl} = 1:1$ nisbatda berilliy metallini erish haroratidan past haroratda olib boriladi. $\text{BeCl}_2 + \text{NaCl} = 1:1$ nisbati evtektik nuqtaga yaqin (58,7 $\text{BeCl}_2 + 41,3\%$ NaCl) bo'lib, 215°C da eriydi. BeCl_2 ning ajralish potentsiali evtektik tarkibida quyidagi haroratlarda bilan bog'langan:

Harorat: $^\circ\text{C}$	420,	600,	700
---------------------------	------	------	-----

Ajralish kuchlanishi:	2,08,	1,99,	1,93
-----------------------	-------	-------	------

Elektroliz jarayoni qopqoqli nikel tigellarida (balandligi 800 mm, diametri 500 mm) olib boriladi. Tigel katod, grafit anod ($d=100$, $h=1200$ mm) sifatida ishlatiladi. Elektrolit eritmasining harorati 350°C bo'lib, 10 ta

elektrolizyordagi amalga oshiriladi. Bu hamma elektrolizyordagi 40–50 volt kuchlanish va 500 amper tok kuchini tashkil qiladi.

Ajralib chiqayotgan xlor gazi tigelning qopqog'idagi quvur orqali chiqarib yuboriladi. Berilliy elektroliz natijasida tikelni devorlarida sumalakcha shaklida yopishib qoladi. Ularni ajratib olinadi, presslarda siqib elektrolitlardan tozalanadi, sovitiladi hamda uni suv bilan berilliy xlorididan yuvib tashlanadi. Undagi alyuminiy oksididan esa ishqor eritmasi bilan yuvilib tashlanadi. Hamda hosil bo'lgan berill oksidlari kuchsiz azot kislotasi eritmasi bilan yuviladi. Sumalakchalardagi berilliyning miqdori 99% ni tashkil qiladi.

7. KAMYOB YER METALLAR METALLURGIYASI

7.1. Kamyob yer metallarining xossasi va ishlatilishi

Kamyob yer elementlari (KYEE) 14 elementdan iborat. Ularga davriy tizimning VI davrida joylashgan seriydan (tartib raqami 58) lyuteriygacha (tartib raqami 71) bo'lgan elementlar kiradi.

Bu guruh elementlarga lantan va undan keyin keluvchi elementlar hamda ularning analogi bo'lgan III guruh elementi skandiy itrid ham kiradi. Kamyob elementlar (lantanoidlar) 2 kichik guruhga bo'linadi: seriy [(La), Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu] va ittriy [Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu (Y)] larga bo'linadi. Bunday 2 ta kichik guruhga bo'linish asosan lantanoidlar ichki xususiyatlari ayrim xossalari davriy o'zgarishi tufaylidir.

Masalan: ularning har ikki guruhchasining ham valentliliklari barqarorligi hamda ionlarning rangi ham davriy o'zgaradi. Birinchi guruh eritmadagi ionlarning rangi ikkinchi guruhdagi ionlarning rangi bilan teskari davriy ravishda bir xil o'zgaradi. Shu bilan birga, magniy xossalari ham davriy xarakter orqali o'zgarish beradi. Shunday qilib, ayrim xossalari davriy ravishda o'zgarib boradi.

Lantanidlarining sirtqi qavatlarida ikkitadan, sirtidan ikkinchi qavatlarida esa 9 tadan elektron bor.

Demak, lantanidlarining barchasida sirtidan birinchi va ikkinchi qavatlar bir xildir.

Bu elementlarning farqi faqat sirtidan uchinchi qavatdadir, bu qavatdagi elektronlar soni 18 dan 32 gacha ortib boradi. Sirtidan birinchi va

ikkinchi qavatlarini bir xil bo'lganligi uchun ular bir-biriga nihoyatda o'xshaydi.

Lantanidlar o'z xossalari jihatidan skandiy, ittriy bilan lantan orasida turadi va 14 ta lantanid bilan bu uch element (hammasi bo'lib 17 element) siyrak-yer elementlari deb yuritiladi.

Lantanidlarning qariyb hammasi uch valentlidir, faqat seriy, prazeodim va terbiygina to'rt valentli bo'la oladi; samariy, yevropiy va itterbiy esa ikki valentli ham bo'lishi mumkin.

Lantanidlar tabiatda lantanga va ittriyga aralashgan holda nihoyatda oz miqdorda uchraydi. Masalan, lyunatsit mineralida lantan, seriy va ko'pgina lantanidlar bor. Lantanidlarning ko'pi hozirgacha ayrim va toza holda olinmagan, ko'plari spektral analiz va ba'zilar rentgen analiz yo'li bilan topilgan. Xossalari o'xshash bo'lganidan ularni bir-biridan ajratish qiyin. Seriy, prazeodim, neodim, yevropiy va samariy kabi bir necha lantanidlar ajratib olingan. Ularning ba'zilar lantanga, ba'zilar esa ittriyga ko'proq o'xshaydi. Ularda skandiy guruhi elementlaridagi kabi asos xossalari bor. Lantanidlarning ko'pchiligi odatdagi haroratda, ba'zilar esa qizdirilgan suvda parchalanadi va kislotalarda eriydi. Lantanidlarning oksidlari o'tga chidamli bo'ladi va suvda erimaydi, ularda asos xossalari bor, gidroksidlari suvda oz eriydi, ishqorlarda erimaydi, lekin kislotalarda eriydi. Bu elementlardan ba'zilarining oksidlari va ionlari rangli bo'ladi; masalan, neodim oksidi havorang tusda, Eu, Tb, Er oksidlari pushti, Tu, Pr oksidlari yashil, Sm, No, Dy oksidlari sariq tusda, Ce, Gd, Yb oksidlari esa rangsizdir. Ularning tuzlari gidrolizlanmaydi, xlorid, sulfat, nitrat, florid, fosfat, karbonat va oksalatlar suvda eriydi.

Kamyob yer elementlarining qo'llanish sohalari. Kamyob yer metallari texnikaning turli sohalarida ishlatiladi: qora va rangli metallurgiyada, shisha va keramika sanoatida, kimyoviy sanoatda, tibbiyotda, qishloq xo'jaligida. Shu bilan birga, juda ko'p boshqa sohalarda ularning birikmalari va qotishmalari ishlatiladi.

Qora va rangli metallurgiyada ular po'lat, chugun, rangli metallarning qotishmalariga qo'shiluvchi asosiy komponentlar sifatida qo'llaniladi. Bunda asosan ferrosariy yoki lantanoidlarni qotishmalari yengil metall yoki seriy va lantan qo'shilgan qotishmalardan foydalaniladi hamda KYEE ning oksidlari ham ishlatiladi.

KYEE larning qo'shilishi korroziyalanmaydigan va tez qirquvchi po'latlarning sifatini yaxshilashga yordam beradi. O'tga chidamli va elektrotexnika sanoati uchun zarur bo'lgan kremniyli po'latga qo'shilganda uning mexanik xossalarini yaxshilaydi; ishlov berishni

osonlashtiradi, harorat rekristallanishini oshiradi. Ishlab chiqarishda 1 tonna po 'lat olish uchun 0,9 dan 2,25 kg gacha mish–metall qo'shiladi. Seriy yoki mishmetall qo'shilganda po'latni oltingugurt va azotdan tozalab, chidamli qiladi. 0,35% mishmetall nixromga qo'shilsa, uning 1000°C haroratdagi ishlash qobiliyati 10 marta oshadi.

Seriy guruhidagi (70–75% KYEE va 25–30% Fe) metallardan ko'p miqdorda qo'shib tayyorlangan temir qotishmalari chaqmoqtoshlarning kremniylarini hamda artilleriyada yonib iz qoldiruvchi tarkibi sifatida ishlatiladi. Buning uchun magniy va qalayga qo 'shilgan mishmetall yoki mis–metall qotishmasi ishlatiladi.

Alyuminiy va magniy qotishmalariga KYEE lardan qo'shilsa, ularning yuqori haroratda ishlashini yaxshilaydi. Mis aluminliyli va miskremniyaluminiyli qotishmaga 0,05 dan 0,35% gacha seriyli qotishmasi qo'shilgan aralashma esa, aviadvigatellarning turli qismlarini yasash uchun ishlatiladi. Bundan tashqari, magniy qotishmasining 0,5 dan 4% Zn, 0,6–0,7% Ir va 1,25–2,25% KYEE lari qo'shib tayyorlangan qotishmalari aviatsiyada qarshilikni yenguvchi materiallar sifatida ishlatiladi.

Shisha va kulolchilik sanoatida KYEE lar eng ko'p ishlatiladi.

Shisha tayyorlashda qo'shilgan lantanoidlar ularning ultrabinafsha va infraqizil nurlarni yaxshi yutishini oshiradi. 2—4% Ce_2O_3 qo 'shib tayyorlangan shishalardan payvand qilishadi va shishalarni eritishda foydalaniladigan ko'zoynaklarda ishlatiladi. Atom texnikasida radioaktiv nurlanishga qarshi seriy qo'shilgan shishalar ishlatiladi. Ayrim lantanoidlarning oksidlari, masalan La_2O_3 dan qo 'shib tayyorlangan shishalar fotoapparat va periskoplarda, Nd_2O_5 qo 'shib tayyorlangan shishalar esa fotometrlarda, nikola prizmasi va boshqa priborlar uchun ishlatiladi.

KYEE larning oksidlaridan shishalarni nursizlantirish va ularni bo'yashda foydalaniladi. Masalan, CeO_2 ozgina miqdori shishani nursizlantiradi. 1% qo'shilgan seriy shishaga sariq rang, ko'prog'i esa jigarrang beradi. Neodim oksidi tiniq qizil rang, praziodim oksidi yashil rang, neodim va praziodim oksidlarining aralashmasi havo rang beradi.

Lantanoid oksidlari optika sanoatida shishalarni silliqlashda ishlatiladigan abraziv sifatida qo'llaniladi. Bu maqsad uchun turli kattalikdagi seriy oksidi («poliriy» deyiladi) poroshok kukunlari eng yaxshi silliqlovchi material hisoblanadi. Kulolchilik sanoatida KYEE farforlarni bo'yashda, glazur bo'yoqlarida, emal hamda ularning tiniqligini o'zgartishda qo'llaniladi.

Atom texnikasida. Atom texnikasida gadoloni, samariy yevropiy lantanoidlari neytronlar issiqligini ushlashda, oksidlari (KYEE) esa yadro reaktorlari va atom dvigatellarida qoplash uchun ishlatiladigan keramikalarning tarkibini tashkil qiladi.

Lantan tuzlari yadro reaktorlarida urandan olinadigan plutoni va neptuniy elementlarini eritmalardan ajratishda cho'ktiruvchilar sifatida ishlatiladi.

Elektrovakuum, rentgen texnikasi va radiotexnikada ishlatiladi.

KYEElar elektrovakuum texnikasida changlanmaydigan gaz yutuvchilar tarkibiga qo'shib ishlatiladi. Masalan, gaz yutuvchi – SETOning materiali aluminiy va toriyli mishmetall qotishmasi bo'lib, uni 80% toriy, 14,5% mishmetall va 5,5% aluminiy tashkil qiladi. Toriy vodorodni faol yutsa-da, lekin seriy va lantanga nisbatan faolsiz azotni ham yutadi.

Neodim oksidi elektron priborlarida dielektrik sifatida qo'llaniladi.

Tulliy elementi neytronlar bilan nurlantirilgandan so'ng uni atom reaktorlarida Y – nur taratuvchi bo'ladi. Natijada hosil bo'lgan Tu^{170} izotopi tibbiyotda qo'llaniladigan rentgen apparatlarini portativ generatorlari va defektoskoplar tayyorlashda qo'llaniladi. Shunday apparatlarni bir yil davomida ishlatish uchun 0,1–0,2 g tulliy oksidi sarflanadi. Uni qaytadan neytronlar bilan nurlantirib, yana ishlatish mumkin. Prometey Pm^{147} izotoplaridan «mikrobatareya» tayyorlashda foydalaniladi. Bu batareyalar kichik priyomniklarda, quloq apparatlarida hamda sun'iy yo'ldosh va raketa apparatlarida qo'llaniladi.

Elektr yoritish texnikasida. Bu sohada KYEE laming fitorli birikmalarida, projektorlarning va kino olishda ishlatiladigan yorituvchi apparatlarning ko'mirli elektrodlarida qo'llaniladi. CeF_3 elektrodning markaziy qismida pilik sifatida ishlatiladi.

Kimyoviy yengil sanoatda. KYEE lar bu sanoatda loklar, bo'yoqlar tayyorlashda va yorug'lik beruvchilarning tarkibiga (lyuminoferlar) qo'shiladi. Ammiak sintez qilishda katalizator va organik kimyoda oksidlash jarayonlarida hamda reaktivlar va fotorengentlar tayyorlashda ishlatiladi. Lantanoid birikmalaridan ko'pchiligi terilarni bo'yashda va oshlashda, to'qimachilik sanoatida suv o'tkazmaydigan matolar olishda qo'llaniladi.

Qishloq xo'jaligida KYEE lar har xil zararkunandalarga qarshi qo'llaniladigan preparatlar (insektofuntisizlar), mikro o'g'itlar hamda o'simliklarning o'sishini tezlashtiruvchi moddalar tayyorlashda ishlatiladi.

KYEE laming xomashyolari. Lantanoidlar yer yuzasida katta miqdorda bo'lib, 0,01% tashkil qiladi, ya'ni ularning miqdori taxminan

misni miqdori bilan baravarlashadi. Eng ko'p tarqalgan KYEE larga La, Ce va Nd kiradi. Atom tartib raqami toq bo'lgan KYEening miqdori o'ziga yaqin turgan juft KYEEga qaraganda kam bo'ladi. KYEElarning 250 dan ortiq minerallari bo'lib, ulardan 60–65 tasi asosiy KYEE minerallari hisoblanadi va ularda KYEE laming umumiy miqdori 5–8% ni tashkil qiladi. Kimyo tabiatiga ko'ra bu minerallar – sulfatlar, xloridlar, karbonatlar, floridlar, forkarbonatlar, silikatlar va silikatitanatlar, niobotan-talitlar, titanonibatlar holida bo'ladi.

Ularning minerallarida ma'lum miqdorda toriy, uran elementlari bo'ladi.

Sanoat ishlab chiqarishida asosan monotsit, bastnezit, loparit va boshqa minerallar qo'llaniladi.

Monatsit minerali pegmatit va ayrim gneys hamda granitlarda uchraydi. Bu mineral seriyli guruhchaga kiradi. Tog' jismlarini parchalaganda kukunlar hosil bo'ladi. Kukunlarda monotsit minerali 1 % ga yaqin. Undan tashqari ilmenit, sirkon, magnetit va boshqa minerallar ham bo'ladi. Gravitatsiya va magnitli boyitish usulida olingan monatsit konsentratlarda 58–65% R_2O_3 bor. Bu konsentratdan toriy bilan birga lantanoidlar ajratib olinadi.

Monatsit konsentratining taxminiy tarkibi quyidagicha bo'ladi:

$S(KYEE)_2O_3 + Y_2O_3$ 58–65 $Boshqa(KYEE)_2O_3 + Y_2O_3$ 1–2

Ce_2O_3 –21–30 ThO_2 – 3,5–6,5

La_2O_3 –16–48 U_3O_8 – 0,15–0,3

Pr_2O_3 –3–4 P_2O_5 –26–30

Nd_2O_3 –10–12 Fe_2O_3 –0,5–0,8

Cm_2O_3 –1–1,5 TiO_2 – 0,2–1,7

SiO_2 –1–2

Sanoat minerallaridan yana biri murakkab tarkibli loparit mineralidir. Loparit rudalari oson boyitiladi va undan olingan loparit konsentrati 80–90% tashkil qiladi. Ularga qayta ishlov berishda lantanoidlar bilan niobi, tantal va titanni ham ajratib olib chiqadi.

Ittriy guruhiga esa eng boy minerallar – fergyusonit va ksenotim minerallari kiradi.

7.2. Tarqoq noyob metallarini ajiratib olish texnologiyasi. Monotsit konsentratini qayta ishlash texnologiyasi

Monatsit KYEE va toriy ishlab chiqarish uchun asosiy xomashyo bo'lib hisoblanadi va uni qayta ishlash natijasida ikkita mahsulot hosil bo'ladi: toriy konsentrat va KYEE lari bo'lgan texnik aralashma.

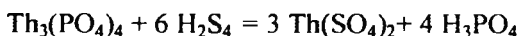
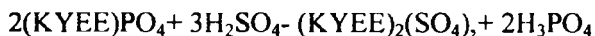
Monatsit konsentratini sanoat miqyosida ikki usul bilan qayta ishlanadi:

- sulfat kislotasida parchalash;
- natriy ishqori eritmasida parchalash.

Sulfat kislotasi bilan parchalash texnologiyasi. Monotsit konsentratini taxminan 0,15–0,1 mm maydalangandan keyin, 180–200°C da konsentrlangan sulfat kislotasi bilan parchalash, konsentratning tarkibiga bog'liq bo'ladi. 1 tonna konsentrat uchun taxminan 1,5–2 tonna sulfat kislotasi sarflanadi, ya'ni nazariy hisoblashdagi 2,5–3 barobar ko'p bo'lishi kerak. Chunki sulfat kislotaning bir qismi bug'lanish natijasida yo'qoladi. Parchalash 2–4 soat davom etadi va jarayon po'lat yoki cho'yandan yasalgan uskunalarda olib boriladi.

Uchib chiqayotgan kislota bug'lari skrubber yoki elektrotozalagichlarda ushlab qolinadi.

Parchalanishning asosiy reaksiyalari quyidagicha:



Titan minerallari — ilminit va rutil ham parchalanib, titan sulfatlarini hosil qiladi.

Parchalash jarayonidan so'ng olingan massa sovuq suv bilan ishqorlanib eritiladi. Bunda 1 kg parchalangan konsentratga 10 litr suv ishlatiladi, bu esa KYEE lari sulfatlarini va toriyni eritmaga o'tishiga yordam beradi. Ishqorlash jarayoni so'nggida harorat 20–25°C dan ko'p bo'lmasligi kerak, chunki harorat ko'tarilishi bilan KYEE larning sulfatlarini eruvchanligi ortib boradi. Entmadan qolgan qoldiqda SiO₂, sikron, kassiterit va reaksiyaga kinshmay qolgan monatsit, shu bilan birga, qisman toriy va uranning parchalanishidan hosil bo'lgan radioaktiv mahsulotlar ham bo'ladi.

Hosil bo'lgan qattiq moddalar eritmadan tindirilib va tozalanib olinadi, sovuq suv bilan yuviladi.

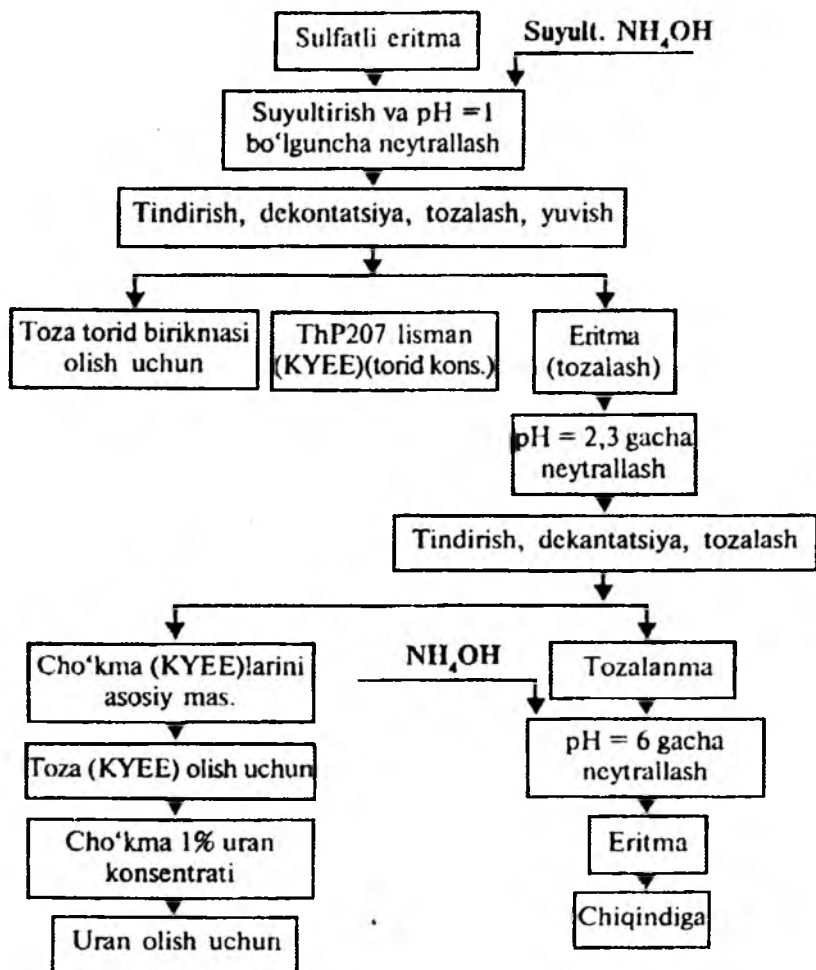
Eritmada kremniyning kislotasi kolloidlangan bo'lgani uchun tozalanishni qiyinlashtiradi. Shuning uchun eritma yog'och qirindilari bilan tozalanadi.

Eritmada kamyob yer elementlari, toriy, fosfor kislotasi, ortiqcha sulfat kislotasi, titan, temir va boshqa aralashmalar bo'ladi. Shu bilan birga, tozalanayotgan eritmada toriyning parchalanishidan hosil bo'lgan mezatoriy (rady izotopi) bo'ladi. Buni yo'qotish uchun eritmaga bariy xloridi qo'shiladi va sulfat radiy hosil bo'lib, cho'kmaga tushadi.

7.3. Toriy va KYE larni sulfatli eritmalardan ajratib olish

Bunda, asosan, bosqichma-bosqich neytrallash usuli qo'llaniladi. Bu usul turli muhitda toriy fosfati va KYEElar fosfat tuzlarni cho'kma hosil qilishiga asoslangan. Toriyning fosfat tuzlari pH=2,3 da cho'kmaga tushadi. Bartarflash jarayoni suyultirilgan ammiak entmasi bilan olib boriladi. Avval toriyni ajratish uchun sulfatli entmaga ammiak eritmasi asta-sekin aralashtirilib pH=7 bo'lguncha betaraflanadi va hosilani qaynaguncha isitiladi. Shunda 99% toriy yomon eriydigan pirofosfat toriy $\text{ThP}_{207-2\text{H}}$ O holidagi ajratib chiqadi. Neytrallash jarayoni oxirida KYEElarning eritmadagi umumiy konsentratsiyasi 2% dan oshmasligi kerak chunki kam eriydigan (KYEE)larni ikkilamchi sulfatli va ammoniylari eritmada cho'kmasdan qolishi lozim. Shunga qaramasdan toriy bilan birga 5–8% lantanoidlar cho'kmaga o'tib ketadi. Eritma chokmadan tozalab ajratib olingandan so'ng unga ammiak qo'shib pH=2,3 bo'lguncha neytrallanadi. Bunda eritmadagi asosiy KYEElarni nordon fosfatlar-(KYEE) $_2(\text{HPO}_4)_3$ holidagi cho'ktiriladi. Tindirilib va filtrlab olingandan keyin, cho'kma toza KYEElar olish uchun yuboriladi.

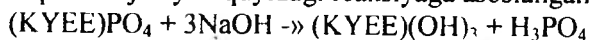
Tozalanmada qisman KYEE va uran bo'ladi. Uni pH=6 qadar neytrallab uranni gidrooksidi va qolgan KYEElari bilan birga cho'kma tushiriladi. Cho'kmaning tarkibida 1% uran bo'lgan konsentrat hosil bo'ladi, uni uran olish uchun yuboriladi. Bu texnologik jarayon 7.1. – chizmada berilgan.



7.1. – rasm. Monatset konsentratini sulfatlash usulida parchalash texnologiyasi.

Natriy ishqori bilan parchalash

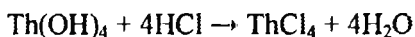
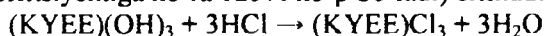
Oxirgi yillarda monatsit mineralini natriy ishqori bilan parchalash uslubi ishlatilmoqda. Bu jarayon quyidagi reaksiyaga asoslangan.



Jarayon to'liq borishi uchun 0,044 mm bo'lgan konsentratga 45% li NaOH eritmasi solinadi (ya'ni, 1kg monatsit uchun 1,5 kg NaOH), uni 140°C da 3 soat davomida qizdiriladi. Agarda harorati 200°C ga ko'tarilsa, unda monatsitning hammasi to'liq parchalanadi, lekin hosil bo'lgan cho'kma qisman degidratatsiyaga uchrab, kislotalarda yomon eriydigan gidroksidlar hosil bo'ladi. Bu usulning asosiy kamchiligi NaOH ning ko'p sarf qilinishidir. Keyingi vaqtda olib borilgan ilmiy ishlarga ko'ra, agar jarayon 130°C da qizdirilgan zo'ldir tegirmonlarida olib borilsa, unda sarflanadigan ishqor miqdorini 150%gacha kamaytirish va maydalash bilan parchalash bitta uskunada amalga oshishi mumkinligi ko'rsatib berildi. Bu texnologik jarayon 7.2. – chizmada berilgan.

Hosil bo'lgan suyultma sanoat suvlari NaOH konsentrati 30% li bo'lguncha suyultiriladi. Natriy fosfat kristallashmasligi uchun uni 100–110°C qizdirilib, 1 soatdan so'ng tozalanadi. Cho'kma (gidratlar) suv bilan P₂O₅ ni miqdori 0,4% gacha tushguncha yuvib tashlanadi. Tozalanma Na₃PO₄ va ortiqcha NaOH bug'latish apparatida bug'latiladi va durlanadi, trinatriyfosfat – Na₃PO₄ –12H₂O holida, NaOH esa ishlab chiqarishga qaytariladi.

Cho'kma–KYEE gidrooksidlari va boshqalar konsentrlangan HCl da (stixometrik koeffitsiyentiga ko'ra 125% ko'p bo'ladi) eritiladi.



Keyin uni suv bilan suyultiriladi. Eritmadan qolgan moddalar tozalab ajratib olinadi. Hosil bo'lgan xlorid kislotali eritma suyultiriladi va pH=5,8 bo'lguncha, NaOH bilan neytrallanadi. Bunda eritmadagi hamma toriy gidrooksidi cho'kmaga tushadi. Bu bilan birga, uranning asosiy qismi (99,3%) va KYEElar ham cho'kadi. Toriy konsentrati toza toriy olishga yuboriladi.

Toriy konsentratining taxminiy tarkibi:

Th – 36,4

KYEE –7,45

U – 0,74

Fe – 2,21

Ti – 6,73

Si – 4,74

P – 0,44

Cl – O

Kislotalada erimasdan qolgan qoldiq – 23

Fitratdan natriy ishqori bilan KYEE gidroksidlari cho'ktiriladi.
Quritilgan lantanoid oksidlarining tarkibi:

Th – 0,05

KYEE – 73

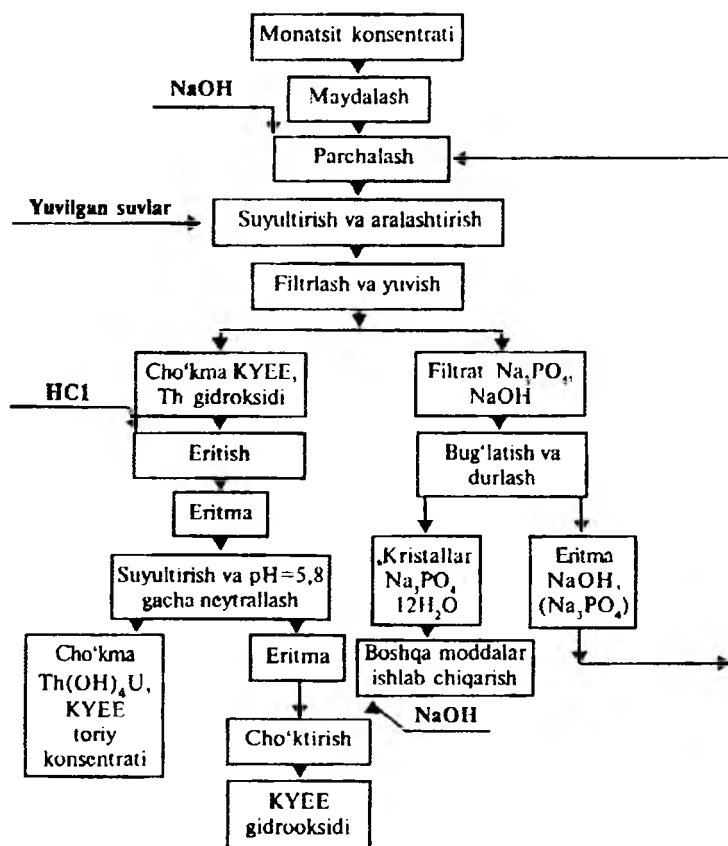
U – 0,005

Fe – 0,02

Si – 0,4

P – 0,1

Cl – 7,9



7.2.– rasm. Monatsit konsentratini ishqor bilan parchalash texnologiyasi.

Bu usulning afzalligi: fosfor birinchi bosqichlardayoq toriy va lantanoidlardan ajralib chiqadi, natijada chiqindi hamda foydali natriyfosfat mahsuloti hosil bo'ladi.

Kamchiligi: ko'p ishqor sarflanishi va parchalanish darajasining kamroq ekanligi.

7.4. KYE larini ajratish usullari

KYEE lari kasrli kristallash va cho'ktirish usullari ko'p bosqichli, ortiqcha mehnat talab qiladigan jarayondir. Hozirgi vaqtda bu usullarning o'miga ionitlar bilan sorbsiyalash va ekstraktsiya usullar qo'llanilmoqda. Shuning uchun ion almashinish va ekstraktsiya usullarini ko'rib chiqamiz.

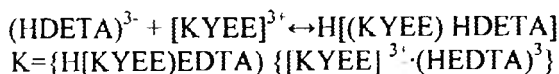
Ion almashinish usuli bilan ajratish. Bu usulda lantanoidlar ajratib olish uchun kuchli kislotali kationidlarda KU-2 islatiladi. KU-2 stirol bilan divinilbenzolni polimerizatsiya qilish natijasida hosil qilingan bo'lib, SO_3H faol guruhga ega bo'ladi.

Lantanoidlarning ionidda yutilishi lantandan (La^{3+}) lyutitsiyga (Lu^{3+}) tomon kamayib boradi. Chunki gidratlangan ionlarning o'lchami tartib bo'yicha kamayadi. Ammo KYEE laming ionitlari bir-biriga juda yaqin bo'lgani uchun ion almashtirish usulida ularni ajratish yaxshi samara bermaydi. KYEE larni ajratishda desorbsiya usulini qo'llash esa samaraliroqdir. Bunda desorbsiya jarayonini organik birikmalar bilan KYEE laming komplekslarini hosil qilishi, hamda hosil bo'ladigan komplekslarni barqarorligiga qarab, ajratish mumkinligini kuzatamiz.

Shunga ko'ra lantanoid anionlari komplekslari barqarorligi tartibida desorbsiyalashiga ko'ra har bir sorbsiyalangan zonadan o'tib, ma'lum bir tartib bilan ajraladi. Desorbsiya qilish (yuvish) uchun turli organik birikmalar ishlatiladi. Masalan, nitrilotriuksus kislotasi (HTA) va etilendiamintetrasirka kislotasi (EDTA). Bulardan oxirgisi xromotografik usul bilan KYEE larni ajratishda ko'proq qo'llaniladi. EDTS a — aminokislotalar sinfiga kiradi. Bu modda to'rt asosli kislota bo'lib, ikkita azot bilan bog'langan bo'ladi.

Uch valentli lantanoidlari EDTA bilan qisqichsimon kompleks hosil qilib, unda azot atomi bilan lantanoid atomlari koordinatsion bog' hosil qiladi.

Bu komplekslarni barqarorlik konstantasi quyidagicha topiladi:



Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, KYEE laming tartib raqami oshgan sari barqarorlik konstantasi ham lantan va lyuseniyaqarab oshib boradi (7.2. –grafik). KYEE laming bir-biriga yaqin ikki element orasidagi barqarorlik konstantasi qiymati o'rtacha 2,4 marta farq qiladi. Demak, bundan EDTA kislotasi ionitlardan KYEE lami yuvish uchun eng yaxshi reagent ekanligini ko'rsatadi. KYEE lami bir-biridan ajratib olishda, birinchi kolonna ionit bilan to'yintirish uchun xizmat qiladi, qolganlari esa ajratish uchun xizmat qiladi. Yuvish jarayonida kolonnalarda sorbsiyalash zonalari hosil bo'ladi.

Kolonnalardagi ionitlar avval NH_4^+ yoki $\text{Na}^+(\text{NH}_4^+ \text{ yoki } \text{Na}^+ \text{ shaklli})$ ionlar bilan zaryadlanadi. Ajratish kolonnalaridagi ionitlar Cu^{2+} formasida bo'ladi.

Bunda Cu^{2+} ionlari ionlarni ajralishida sekinlatuvchi rolini bajarib, EDTA bilan komplekslari lantanoidlarnikidan mustahkam bo'ladi. Shuning uchun KYEE lar ionitdan elyuanit bilan ajralishi oson bo'ladi va ularning EDTA bilan ajralib chiqqani esa hosil qiladigan komplekslarni barqarorlik tarkibi bo'yicha amalga oshadi. Ko'pincha yuvish (elyuanit) uchun $\text{pH} = 4\text{--}8,5$ ga teng bo'lgan eritma ishlatiladi. Neytrallashtirish uchun NH_4OH qo'ilaniladi.

Demak, elyuanit EDTA ning ammoniy tuzlarini tashkil qiladi. $[\text{NH}_4(\text{KYEEEDTA})\text{nH}_2\text{O}]$ va kam eruvchi $\text{Lu}_2 (\text{EDTA})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ komplekslari bo'lib, 0,5–1 %li EDTA eritmasi ishlatiladi. Yuqori konsentratsiyali eritma bilan yuvish yaxshi natija bermaydi va uning ishlash sharoiti buziladi.

Oz miqdorli konsentratsiyali elyuanit ishlatishdan maqsad, KYEE lar kam miqdorda ishlatilishidir.

Yuqib olingan tozalanmalar ayrim-ayrim bo'laklar holida yig'iladi, unda birinchi bo'lakda mis ionlarining hammasi, so'ng KYEE laming bo'laklari ular komplekslarining barqarorligiga qarab ajralib chiqishini kuzatish mumkin.

Quyidagi 7.3. –rasmda KYEE lardan uchtasini: terbiy, yevropiy va samariylarni ajralishi ko'rsatilgan. Ko'rinib turibdiki, avval terbiy, so'ng yevropiy va oxirida samariy elementlari yuvilib – ajralib chiqadi.

EDTA eritmasini regeneratsiya qilish uchun unga $\text{pH} = 0,5\text{--}1$ gacha kislota qo'shiladi.

Natijada lantanoidning kompleks birikmalari buzilib, eritmaga kam eruvchi EDTA cho'kma tushadi. Shunday qilib, xromotografik usul bilan KYEE lar bir-biridan ajratib olinadi.

Ekstraksiya usuli. KYEE larni ekstraksiya usulida ajratib olish lantanoidlarning taqsimlanish koeffitsiyentlari organik va suvli eritmalarda metallarning taqsimlanishiga bog'liq boladi. Amalda, ko'pincha, TFB ekstragent sifatida ishlatiladi.

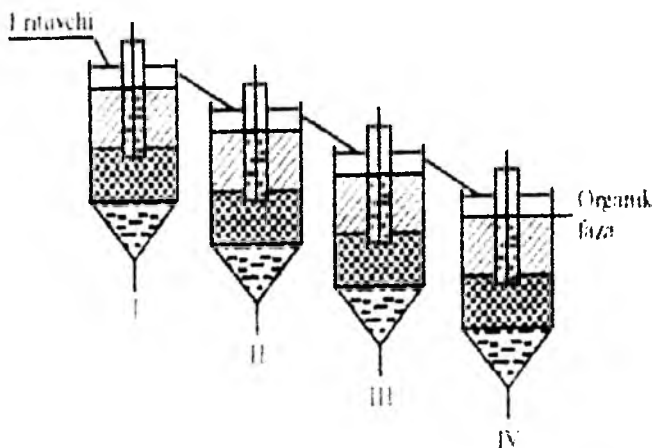
U quyidagicha kompleks ionlarini hosil qiladi — KYEE $(Na_3)_3-3TBF$. Eritmadagi lantanoidlarning konsentratsiyasi oshishi bilan taqsimlanish koeffitsiyenti ham oshib boradi. Ekstraksiya usulida ajratish ikki usulda olib boriladi.

1. Bir-biriga qarama-qarshi ishlovchi ekstraktor kolonnalarida yoki aralashtirib — tindirib ishlovchi asboblarda organik va suvli bosqichlarning ajralishiga qarab bo'linadi.
2. Birinchi faza qo'zg'aluvchi, ikkinchi faza esa to'xtalmasdan harakatlanuvchi uskunalarda amalga oshirish.

Birinchi usulda boshlang'ich aralashma ikkita fraksiyaga ajraladi. Chunki aralashma bir qancha elementlar aralashmasidan iborat bo'lib, u bir necha marotaba, ya'ni bir necha bosqichda ($n-1$) gacha ekstraksiya qilinadi. Bu yerda n — ajralishi kerak bo'lgan elementlar soni.

Ikkinchi usulda esa birini ekstraktorga boshlang'ich aralashmalar eritmasi quyiladi, qolgan hamma ekstraktorlarda azot kislotasi eritmasi solinadi.

So'ng tizimga organik faza (TBF) yuboriladi, u ekstraktor tizimlaridan birin-ketin oqib o'ta boshlaydi. Bu jarayon yuqoridagi 7.3. -rasmdagidek o'tadi.



7.3. - rasm. Yarim teskari oqimda ekstraksiyalash I, II, III, IV suvli eritma fraksiyalari: 1 – aralashtirish kamerasi; 2– ‘indirish kamerasi.

Buning natijasida organik faza bilan suvli fazalarning o'zaro to'qnashishi sodir bo'lib, fazalararo elementlarning ta'sirlanish muvozanati qaror topadi.

Birinchi ekstraktorlarda tartib raqami kichik bo'lgan element, oxirgi ekstraktorda esa tartib raqami katta bo'lgan element ekstraksiyalanadi. Shunday qilib, bir marta ekstraksiya qilinish natijasida lantanoidlar har bir fraksiyalarda ajralib chiqqan boshlaydi. Bu yarim qarama-qarshi usuli kam konsentratsiyali eritmalar uchun yaxshi natija beradi.

Agarda ikki fazalarning ham konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, ya'ni nitrat lantanoidlarining konsentratsiyasi 100–200 gr/l (KYEE_2O_3) va TBF suyultirilmagan bo'lsa, unda aralashtirib tindiruvchi ekstraktorlardan foydalaniladi.

Ekstraksiya usuli katta samarali ishlab chiqarish usuli bo'lib, amalda bu usul keng miqyosda qo'llaniladi.

Niodin proziodim ekstraksiya yoki xromotografik usul ham qo'llaniladi. Keyingi fraksiyalardan ajratib olingan samariy va yevropiy qorishmasi natriy yoki simob bilan aralashtirish usulida ajratiladi. Qolgan uchinchi fraksiyadan elementlarni ajratib olishda esa ion almashinish yoki ekstraksiya va qaytarish usuli bilan ishlatiladi. Bu usulning eng zamonaviy usuli ekstraksiya hisoblanadi.

7.5. KYE larning umumiy ajratish usullari

Hozirgi vaqtda ajratishning turli usullari qo'llaniladi. Shunday usullardan biri 7.4. – rasmda keltirilgan. Elementlarni ajratib olish uchun boshqa aralashmalardan tozalangan KYEE larning gidroksidlari olinadi.

Avval oksidlash usuli bilan seriy konsentrati ajratib olinadi. So'ng azotli eritmalaridan lantan konsentrati cho'ktirib olinadi (kasrli cho'ktirish yoki kristallash orqali). Qolgan elementlar ham shu usulda bir qancha fraksiyalardan ajratib olinadi.

Lantanidlar (lantanoidlar). Davriy tizimning tartib raqamlari 58–71 bo'lgan elementlari xossalari jihatidan lantanga o'xshash bo'lgani uchun lantanidlar deb ataladi va davriy tizimi jadvalining pastiga alohida joylashtiriladi (7.1. –jadval). Lantanidlarning sirtqi qavatlarida ikkitadan, sirdan ikkinchi qavatlarida esa to'qqiztadan elektron bor. Demak, lantanidlarning barchasida sirdan birinchi va ikkinchi qavatlar bir xildir. Bu elementlarning farqi faqat sirdan uchinchi qavatdadir. Bu qavatdagi

elektronlar soni 18 dan 32 gacha ortib boradi. Sirtidan birinchi va ikkinchi qavatlar bir xil bo'lgani uchun ular bir-biriga nihoyatda o'xshaydi.

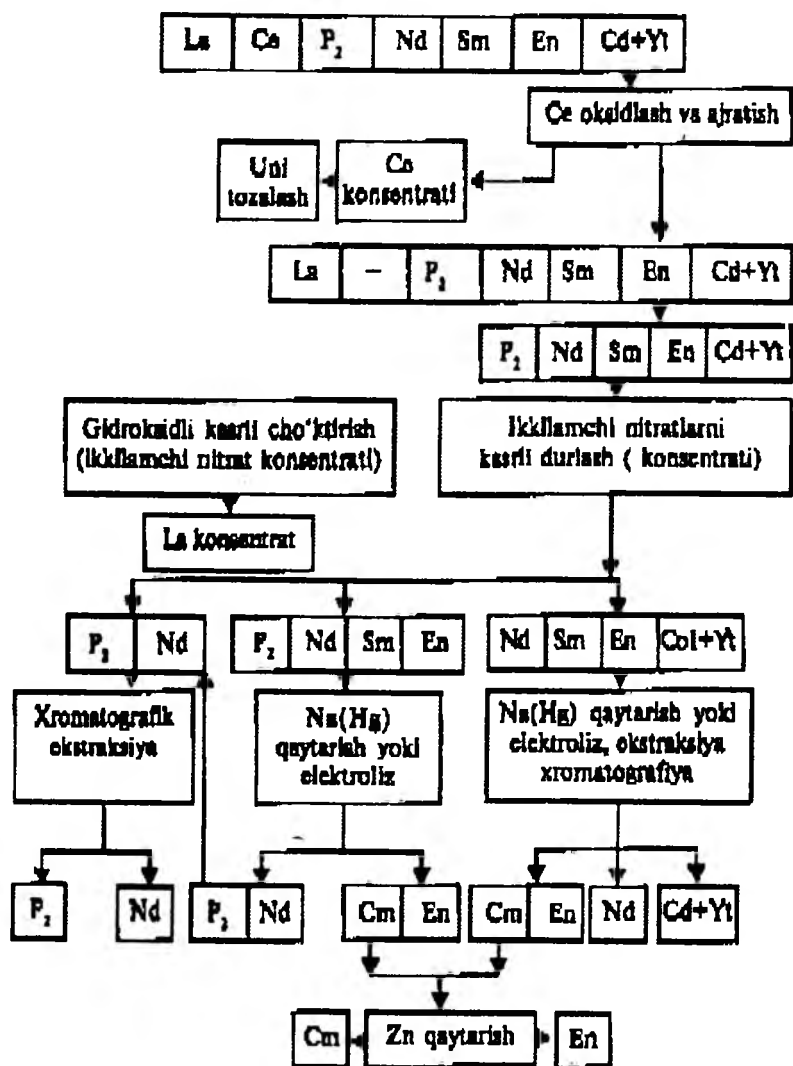
7.6. Skandiy saqlovchi boyitmani qayta ishlas va skandiy olish texnologisi.

Lantanidlar (lantanoidlar). Davriy tizimning tartib raqamlari 58—71 bo'lgan elementlari xossalari jihatidan lantanga o'xshash bo'lgani uchun lantanidlar deb ataladi va davriy tizimi jadvalining pastiga alohida joylashtiriladi (5-jadval). Lantanidlarning sirtqi qavatlarida ikkitadan, sirtidan ikkinchi qavatlarida esa to'qqiztadan elektron bor. Demak, lantanidlarning barchasida sirtidan birinchi va ikkinchi qavatlar bir xildir. Bu elementlarning farqi faqat sirtidan uchinchi qavatdadir. Bu qavatdagi elektronlar soni 18 dan 32 gacha ortib boradi. Sirtidan birinchi va ikkinchi qavatlar bir xil bo'lgani uchun ular bir-biriga nihoyatda o'xshaydi.

Lantanidlar o'z xossalari jihatidan skandiy, ittriy bilan lantan orasida turadi va 14 ta lantanid bilan bu uch element (hammasi bo'lib 17 element) siyrak yer elementlari deb yuritiladi.

Lantanidlarning qariyb hammasi uch valentlidir. Faqat seriy, prazeodim va terbiy to'rt valentli ham bo'la oladi; samariy, yevropiy va itterbiy esa ikki valentli ham bo'lishi mumkin. Lantanidlar tabiatda lantanga va ittiriya aralashgan holda nihoyatda oz miqdorda uchraydi. Masalan, lyunasit mineralida lantan, seriy va ko'pgina lantanidlar bor. Lantanidlarning ko'pi hozirgacha ayrim va toza holda olinmagan, ko'plari spektral analiz va ba'zilar rentgen analiz yo'li bilan topilgan. Xossalari o'xshash bo'lganidan ularni bir-biridan ajratish qiyin.

Seriy, prazeodim, neodim, yevropiy va samariy kabi bir necha lantanidlar olingan. Ularning ba'zilar lantanga, ba'zilar esa ittiriya ko'proq o'xshaydi. Ularda skandiy guruhdagi elementlardagi kabi, asos xossalari bor. Lantanidlarning ko'pchiligi odatdagi haroratda, ba'zilar esa qizdirilganda suvni parchalaydi va kislotalarda eriydi. Lantanidlarning oksidlari o'tga chidamli bo'ladi va suvda erimaydi, ularning asos xossalari bor. Gidroksidlari suvda oz eriydi, ishqorlarda esa erimaydi, lekin kislotalarda eriydi. Bu elementlardan ba'zilarining oksidlari va ionlari rangli bo'ladi; masalan, neodim oksidi havo rang tusda; Eu, Tb, Er oksidlari pushti; Tu, Rr oksidlari yashil; Sm, Ho, Dy oksidlari sariq tusda; Se, Gd, Yb oksidlari esa rangsizdir. Ularning tuzlari gidrolizlanmaydi, xlorid, sulfat, nitrat, florid, fosfat, karbonat va oksalatlar suvda eriydi.



7.4.- rasm Skandiy saqlovchi boyitmani qayta ishlash va skandiy olish texnologiyasi.

Lantanidlar orasida hozircha ko'proq amaliy ahamiyatga ega bo'lgani seriydir. Gaz lampalarining turlarida 98% toriy oksidi va 2% seriy oksidi bo'ladi, ular turlarning ravshan shulalanishiga yordam beradi. Fotografiyada ishlatiladigan magniy kukuniga ozgina seriy nitrat qo'shiladi. Seriy shisha va chinnilarni bo'yash uchun ishlatiladi. Tarkibida seriy bo'lgan temir, aluminiy va magniy qotishmalaridan chaqmoqtoshlar tayyorlanadi.

Sc 1879- yilda Skandinaviyada olingan. Ammo shundan 8 yil ilgari, ya'ni 1871- yilda D.I. Mendeleyev davriy qonun asosida bu elementning mavjudligini va uning xossalari oldindan aytib bergan hamda uni «ekabor» (borga o'xshash) deb atagan edi. Ittiry 1794-yilda Shvetsiyada, lantan 1839- yilda, aktiniy esa 1899- yilda topilgan. Bular siyrak elementlar bo'lib, bir necha xil minerallar bilan birga uchraydi, Ac esa U (uran) rudalariga aralash holda bo'ladi. Bu elementlarning sirtqi qavatida 2 tadan, sirdan ikkinchi qavatida esa to'qqiztadan elektron bor. Ular uch valentli elementlardir (7.2. -jadval).

7.2. -jadval

Skandiy, ittiry, lantan va aktiniy elementlarining xossalari

Eleme	CO.	t_c	t_q	Valentlil
Skandi	4,26	50°C	2400°C	IH
Ittiry Y	5,866	1720°	(2500)	III
Lantan	6,2	826"	1800°C	HI
Aktini		1700°		III

Bu elementlar orasida eng ko'p tekshirilgani va bir qadar amaliy ahamiyatga ega bo'lgani lantandir. Aktiniy lantanga o'xshaydi. Bu elementlar alyuminiy kabi uch valentli birikmalar hosil qilsa ham, ammo xossalari jihatidan ishqoriy metallarga o'xshaydi. Bu elementlarning oksidlari suvda amalda erimaydi, ammo suvni biriktirib olib, gidroksid hosil qiladi. Ularning gidroksidlarida asos xossalari bor, ammo $Al(OH)_3$ kabi amfoter emas, ya'ni ishqorlarda erimaydi. Skandiy guruhi elementlarining oksidlari oq kukun holida bo'ladi va ular gidroksidlari hamda karbonatlarini qizdirish yo'li bilan olinadi. Bu elementlarning oksidlari suv bilan birikkanda gidroksidlar hosil qiladi. Tuzlari eritmasiga ishqor yoki NH_3 ta'sir ettirib ham oq iviq cho'kma holidagi gidroksidlar

hosil qilish mumkin. Gidroksidlari suvda oz eriydi. Asos xossalari lantanga tomon ortib boradi, shuning uchun $\text{Sc}(\text{OH})_3$ kuchli asos.

$\text{Y}(\text{OH})_3$ kuchsizroq asos, $\text{Sc}(\text{OH})_3$ undan ham kuchsiz asosdir, unda bir oz amfoterlik xossalar bor.

Sc, Y, La ionlari rangsiz bo'ladi; ularning xlorid, yodid, bromid, nitrat va atsetatlari suvda yaxshi eriydi; florid, karbonat va fosfatlari esa oz eriydi.

Bu elementlarning ichida eng ko'p tekshirilgani lantandir. Lantan suyuqlashtirilgan LaCl_3 ni elektroliz qilish yo'li bilan olinadi. Lantan oq tusli metall bo'lib, ikki izotopdan iborat. Sun'iy yo'l bilan lantaning 17 ta radioaktiv izotopi olingan. Lantan kimyoviy jihatdan faol element bo'lib, suvni parchalaydi, havoda oksidlanadi, yondirilganda shiddatli yonadi. Lantan oksidi La_2O_3 optik shisha va sir tayyorlashda foydalaniladi.

8. RADIOAKTIV KAMYOB METALLAR METALLURGIYASI

8.1. Uran ishlab chiqarish texnologiyasi.

Uran va uning birikmalarini xususiyatlari

Uranning tuzlari elektroliz qilinib uran olinadi. U havo rang tovlanadigan oq metallidir; solishtirma og'irligi 18,3 ga teng; $T_c = 1138^\circ\text{C}$; suvga ta'sir etadi. Uran kislotalarda erib, tuzlar hosil qiladi, ishqorlarda esa erimaydi; kislorod, oltingugurt, uglerod, azot va galogenlar bilan qizdirilganda birikadi. Uran o'z birikmlarida 2, 3, 4, 5 va 6 valentli bo'lib, eng barqaror birikmalari 6 valentli birikmalaridir. UO_2 jigar rang tusli, UO_3 esa qizg'ish-sariq, tusli modda. Uran tabiatda, ko'pincha, shu ikkala oksidining birikmasi $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3 = \text{U}_3\text{O}_8$ holida uchraydi va uran uranati $\text{U}(\text{UO}_4)_2$ deb ataladi. U_3O_8 isitilganda suvda erib, uranat kislotasi H_2UO_4 hosil qiladi; uranat kislotada, amfoterlik xossalari bor, lekin uning asoslik xossalari ortiqroq, bo'lgani uchun ishqorlar ta'siridan deyarli erimaydi, kislotalarda erib, uranil UO_2 tuzlarini hosil qiladi.

Shuning uchun H_2UO_4 ko'pincha, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ shaklida yoziladi. Uranil tuzlarining ko'pchiligi suvda eriydi. Uranil tuzlari eritmasiga ishqorlar ta'sir ettirilsa, uranatlar va diuranatlar hosil bo'ladi. Uranatlar, odatda, MgUO_4 holida emas, balki diuranat $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$ holida bo'ladi. Ular suvda erimaydi. Uranning hamma birikmalari zaxarlidir; Uranning ko'pgina tuzlari kompleks birikmalar hosil qiladi. Uning 15 ta izotopi ma'lum, xammasi radioaktiv.

Uranning radioaktivligi aniqlanishi bilan radioaktivlik jarayoni va radioaktiv elementlar topila boshlandi. Uranning yarim yemirilish davri 4500000000 yilga teng. Tabiiy uran uch izotopdan iborat: U^{238} 99,27% , U^{235} 0,72% va U^{234} .

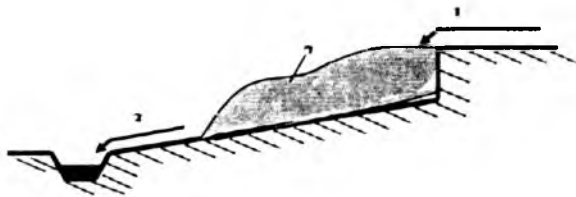
Uranatlar sabza rang tusli bo 'lganidan shisha va chinni bo'yog'i sifatida, shuningdek sarg'ish-jigar rang fotosuratlar olishda ishlatilar edi, hozir esa urandan, asosan, atom energiyasi olishda foydalaniladi.

Uyumda tanlab eritish usuli

Uyumda tanlab eritish asosan tarkibida metall kam bo'lgan tashlandiq rudalardan metallni ajratib olish uchun qo'llaniladi. Jarayon quyidagicha olib boriladi:

- tanlab eritish maydoni tanlanadi va tayyorlanadi;
- tayyorlangan maydonga ruda uyuladi;
- uyum ustidan ma'lum muddat davomida eritma sepib turiladi.

Uyum qatlamidan sizib o'tgan eritmani bir joyga yig'ishni ta'minlash maqsadida maydon bir tomonga qarab yotiqroq ($1-2^{\circ}$) qilib rejalashtiriladi. Tayyorlangan maydonga ruda uyuladi. Bu jarayon uyumda tanlab eritish usulining eng asosiy qismi hisoblanadi. Uyum hosil qilish shunday o'tkazilishi kerakki, unda ruda tekis, yumshoq va eritma qatlamdan oson o'tadigan bo'lsin.



8.1. – rasm. Uyumli tanlab eritish sxemasi:

1–erituvchi eritma; 2–ruda massasi; 3–boyigan eritma.

Uyum hosil qilish ekskavatorsimon yuklovchi mashinalar, buldozerlar, o'zi ag'daruvchi mashinalar yordamida amalga oshiriladi. Uyum ustida og'ir mashinalarni yurishi maqsadga muvofiq emas.

Uyumning yumshoqligini va uning suyuqlik o'tkazuvchanligini yaxshilash uchun ruda tasniflanishi, mayda zarrachalari yiriklashtirilishi ijobiy natija beradi. O'lchami o'ta katta bo'lgan bo'laklar albatta maydalanishi kerak. Uyumni eng ko'p tarqalgan shakli to'rtburchakli kesik

piramidadir. Uning balandligi 3 m dan 15 m gacha, og'irligi 100–200 ming tonnagacha bo'ladi.

Eritma uyumga changlatib beruvchi forsunkalar yordamida sepiladi. Eritmani uyum ustidan sepish tezligi rudaning xossalariga, jumladan suyuqlik o'tkazuvchanlik qobiliyatiga bog'liq. Eritma ruda qatlamidan o'tib, maxsus tayyorlangan xovuzga to'planadi va undan metallni ajratib olish qurilmasiga o'tkaziladi. Eritmadan metallni ajratib olish uchun sementatsiya, ekstraksiya va boshqa usullar qo'llanishi mumkin. Metallni ajratib olgandan so'ng, eritma ikkinchi yig'uvchi xovuzchaga to'planadi. U yerdan eritma tarkibiga kerakli reagentlar qo'shiladi va u yana uyumga sepish uchun yuboriladi. Tanlab eritish maromi har xil bo'lishi mumkin. Masalan, balandligi 15–20 m, kengligi 40–50 m va uzunligi 60–70 m bo'lgan uyumga bir kecha-kunduz eritma sepilib turiladi, keyin uch kecha-kunduz eritma berilmaydi. Eritmani sarfi 1t rudaga 0,3–0,5 m³ni tashkil kiladi. Tanlab eritishning umumiy davomiyligi 120–150 kun. Bunda 60–75 % metall eritmaga o'tadi.

Uyumda tanlab eritish, uning katta kichikligiga, suyuqlik o'tkazuvchanligiga, eritilayotgan birikma yoki metall erish tezligiga qarab bir necha kun, oylab, hatto yillab davom etishi mumkin. Tanlab eritish jarayoni tamom bo'lgandan keyin uyum yaxshilab suv bilan yuvilishi kerak. Katta hajmdagi uyumga ishlov berilib bo'lgandan keyin, u chiqindixonalarga ko'chirilmay, o'z o'rnida qoladi. Uning yoniga yangi uyum hosil qilinadi. Uyumda tanlab eritish usuli oddiy, kam xarj, sifatsiz ashyolardan metall ajratib olishga qulay. Ammo ko'p vaqtni talab qiladi va metallni to'liq ajratib olishga imkon yo'q.

8.2. Uranni yer ostida tanlab eritish usuli

Yer ostida tanlab eritish usuli eski shaxtalarda qolib ketgan rudalardan, yangi, xali ishga tushirilmagan, oddiy qazib olish usullari iqtisodiy samara bermaydigan (zaxirasi kam yoki metallga kambag'al bo'lgan) konlardan metallarni ajratib olish uchun qo'llaniladi. Bu usulning afzalligi – ma'lum chuqurlikda yotgan foydali qazilma qazib olinmaydi, maydalanib yanchilmaydi va boyitish shartlari bajarilmasdan to'g'ridan-to'g'ri yer ostida tanlab eritiladi. Metall eritmaga o'tgandan song, uni yer yuzasiga chiqarib olinadi. Konning joylashishiga, rudaning tarkibiga, fizik xossasiga, suyuqlik o'tkazuvchanligiga qarab tanlab eritish jarayonlari har xil usullar bilan olib boriladi. Agar, eski shaxtada qolib ketgan metallarni tanlab eritish uchun shaxtaning ma'lum bi qismi ikki tomondan suyuqlik

o'tmaydigan qilib berkitiladi va u eritma bilan to'ldiriladi. Ma'lum muddatdan so'ng eritma yer yuzasiga tortilib chiqarilib undan metall ajratib olinadi. Yangi, xali ishga tushirilmagan konlarda yer ostida tanlab eritish jarayonini o'tkazish uchun ruda qatlamigacha burg'ulab quduqlar qaziladi. Bir guruh quduqlar orqali ruda qatlamiga eritma yuborilib, boshqa bir guruh quduqlardan eritma tortib olinadi.

Tabiatda rangli metallarni sufidli va boshqa birikmalarni oksidlab, erituvchi xolatga o'tkazuvchi bakteriyalar mavjud. Bakteriyalarni bu xususiyatlarini rudalardan metall olishda qo'llash maqsadga muvofiqdir. Ayniqsa rentabelligi juda past bo'lgan shaxtalarda (bunday shaxtalarda 5 dan 20 foizgacha ruda zaxiralari bo'ladi) rudadan metall ajratib olishda «**biometallurgiya**» ni imkoniyati cheksiz.

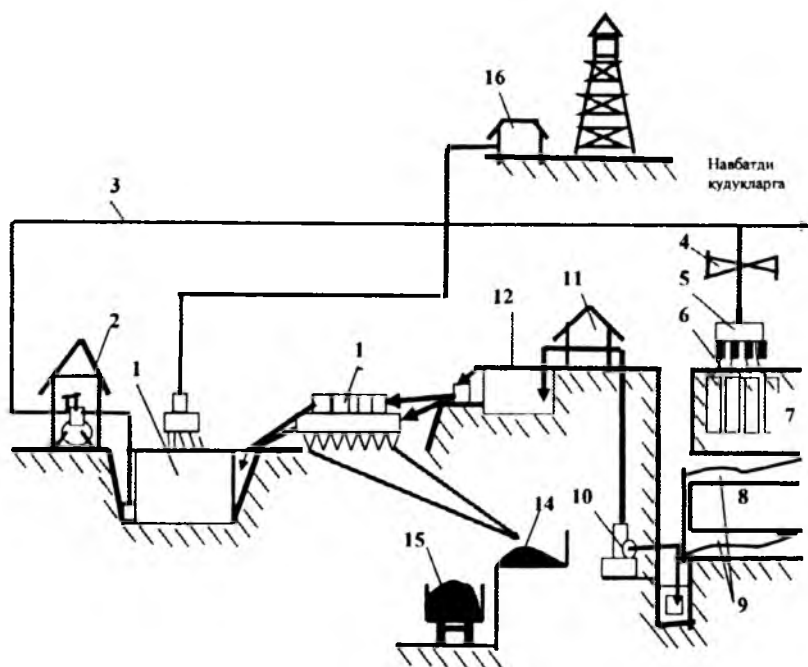
Izlanishlar shuni ko'rsatdiki, xalkopiritdan misni bakteriyalar yordamida eritish, kimyoviy usulda nisbatan taxminan 100 marta tez bo'ladi. Bakteriyalar yordamida eritishni samaradorligi, bir kancha xorijdagi mis ishlab chikaruvchi korxonalar amaliyotida chiqindi va bo'sh jinsli rudalardan qayta ishlashda ham qo'llash maksadga muvofiqligi isbotlangan.

Metall sulfidlarini oksidlashga yordam beruvchi bakteriyalar kon oldi ko'lmak suvlaridan, kon jinslaridan topiladi va maxsus shart-sharoitlar yaratilib ko'paytirilib, eritish sharoitiga moslashtirilgan bakteriyalar olinadi.

Mikroorganizmlarni ko'paytirish uchun maxsus moslamalar inkubatorlar barpo qilinadi. Bu yerda ularni ko'paytirish uchun kerakli sharoitlar harorat, nordon muhit, bioqo'shimchalar, havo mavjud. Shu bilan birga past haroratga, yuqori konsentrasiyali tuzli eritmalarga va boshqa sharoitlarga chidamli mikroorganizm va shtammlar olish ustida ilmiy izlanishlar olib borilmoqda.

Bakteriyalarni yashashi uchun yaxshi sharoit yaratilsa ular juda tez ko'payadi. Bakteriyalarning ko'payishi ularning teng ikkiga ko'payishi hisobiga bo'ladi. Bunday bo'linish xar 20–30 minutda ro'y beradi. Hisoblarga qaraganda, 36 soat ichida bitta bakteriyaning hosil bo'linishidan hosil bo'lgan bakteriyalar bir qator qilib terilsa, ularning uzunligi 40000 km ga teng bo'ladi.

Ayniqsa oxirgi yillarda metallurgiya sanoatida hosil bo'layotgan oqova suvlarni yuqori darajada tozalashda biotexnologiyani qo'llash imkoniyati yuqori baholanmoqda.



8.2.– rasm. Bakteriyalar yordamida yer ostida tanlab eritish moslamasini sxemasi:

- 1–bakteriyalarni regeneratsiyalash hovuzchasi;
- 2–nasos uskunasi;
- 3–ruda katlamiga erituvchi yuboriladigan quvur;
- 4–zadvijka;
- 5–kollektor;
- 6–egiluvchan shlangalar;
- 7–erituvchi yuborish uchun quduklar;
- 8–ruda katlami;
- 9–shaxta gorizontlari;
- 10–boyigan eritmalarni sementatsiyaga haydash nasosi;
- 11–kuzatish va tahlil qilish punkti;
- 12–eritmalarni tindirgich;
- 13–sementatsiyalash vannasi yoki novi;
- 14–misni kuritish va saklash joyi;
- 15–tashish telejkasi;
- 16–kompresor stansiyasi.

8.3. Tanlab eritishdan olingan uran eritmalarini sorbsiyalash jarayoni

Gidrometallurgik jarayonlar sanoatda ko'pgina rangli metallar ishlab chiqarishda keng qo'llanilmoqda. Ular nisbatan past (300°C dan yuqori bo'lmagan) haroratda suyuq, ko'p hollarda suvli muhitda o'tkaziladi. Hidrometallurgik jarayonlarni bugungi kunda keng ishlatilayotganiga quyidagi yutuqlarini sabab qilib ko'rsatish mumkin:

- minimal issiqlik va energetik xarajatlar bilan nisbatan yuqori bo'lmagan haroratlarda (300°C haroratgacha) kambag'al va boyitish qiyin bo'lgan rudalardan metallarni (ayrim hollarda ruda katlamini o'zidan – mis, uranni yer ostida tanlab eritish) tanlab ajratib olish imkoniyati;
- atmosferani zaharli gazlar bilan zararlanishni yoqlig'i;
- xizmat ko'rsatuvchi personallar uchun nisbatan yaxshi sanitar-gigienik sharoitlarni mavjudligi.

Gidrometallurgik jarayonlar texnologiyasining asosiy bosqichlari quyidagilar:

- 1) ruda maxsulotini qayta ishlashga tayyorlash;
- 2) ajratib olinishi kerak bo'lgan metallni eritmaga o'tkazish – tanlab eritish;
- 3) eritmani va qattiq cho'kmani bir-biridan ajratish;
- 4) eritmani zararli qo'shimchalardan kimyoviy usulda tozalash;
- 5) eritmadan metallni ajratib olish.

Gidrometallurgik jarayonlarning asosiy ko'rinishlari tanlab eritish jarayoni, eritmalarini keraksiz qo'shimchalardan tozalash va eritmalaridan metallarni cho'ktirish hisoblanadi.

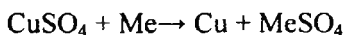
Tanlab eritish – qayta ishlanayotgan materialga ko'p hollarda gazsimon reagent – kislorod, vodorod va boshkalar ishtirokida erituvchi ta'sir ettirib, ajratib olinayotgan komponentni eritmaga o'tkazish (eritish) jarayonidir.

Tanlab eritish natijasida keraksiz qo'shimchalar bilan ifloslangan ajratib olinayotgan **metall eritmasi** va asosan keraksiz jins komponentlari hamda qiyin qaytariladigan birikmalardan iborat **erimagan qoldiq** (kek) olinadi.

Erituvchi sifatida suv, kislota, ishqor yoki tuz eritmaları ishlatiladi. Erituvchi arzon, qayta ishlanayotgan materialga nisbatan yaxshi ta'sir qiladigan, texnologik jarayon borayotganda qayta tiklanish imkoniga ega bo'lishi kerak.

Eritmalarni keraksiz qo'shimchalardan tozalashdan maqsad eritmalaridan cho'ktirish vaqtida ajratib olinayotgan metallga qo'shimchalarni tushmasligi yoki cho'ktirish jarayoniga salbiy ta'sirning oldini olish hisoblanadi.

Tanlab eritish eritmalarini keraksiz qo'shimchalardan tozalash uchun kimyoviy birikmalar ko'rinishida noorganik va organik reagentlar yordamida cho'ktirish, gidroliz, durlash yoki sementasiya usullari ishlatiladi. Durlash vaqtida eritmani to'yinishi, masalan, undan suv bug'latib chiqarilishi natijasida keraksiz qo'shimcha cho'kma ko'rinishida cho'kadi. Sementasiya usulida cho'ktirish eritmadan bir metallni unga nisbatan faol bo'lgan metall bilan siqib chiqarishga asoslangan. Sementasiya usulida tozalashga sulfatli eritma tarkibidan misni rux yoki nikel bilan siqib chiqarish usuli misol bo'la oladi:



Eritmalardan metallarni erkin holda cho'ktirish suvli eritmalarini elektroliz, cho'ktirish yoki bosim ostida, hamda kimyoviy birikmalar ko'rinishida gazsimon qaytaruvchilar yordamida amalga oshirish mumkin.

Rangli metallar gidrometallurgiyasida (ayniqsa noyob va nodir metallar metallurgiyasida) sorbsiya va ekstraksiya jarayonlari keng tarqalmoqda. Bu jarayonlarni qo'llashdan maqsad quyidagi masalalarni yechish hisoblanadi:

- tanlab eritishda olingan eritmadan qimmatli metallni tarkibi bo'yicha keyingi qayta ishlash jarayonlariga qulay bo'lgan boshqa eritmaga o'tkazish;

- suyultirilgan eritma va bo'tanadan metallni jamlab olish;

- eritmalaridan metallni samarali ajratib olish va uni keraksiz qo'shimchalardan tozalash;

- sorbsiya bilan birlashtirilgan tanlab eritish.

Ion almashinuv jarayonlari ayrim qattiq birikmalarni (ionitlar) eritmalar bilan ta'sirlashuvi natijasida eritmadan ion yutib olish va ionit tarkibidan o'shanday zaryadli va o'shancha miqdordagi ionlarni almashishga asoslangan. Ionit sifatida ko'pincha yuqori sig'imli, kimyoviy barqaror, mexanik mustaxkamlikka ega, yuqori molekulyarli sintetik birikmalar (smolalar) ishlatiladi.

8.4. Toriy ishlab chiqarish texnologiyasi

Toriy va uning birikmalarining xususiyatlari.

Toriy yer pustlog'ining $1 \cdot 10^{-3}$ prosentini, uran esa $2 \cdot 10^{-5}$ prosentini tashkil etadi. Uranning eng muhim rudalari- uranit U_3O_8 va karnotit $K_2O \cdot U_3O \cdot V_2O_5 \cdot 3N_2O$ dir. Toriyning muhim minerallari torianit ThO_2 bilan torit $ThSiO_4$ dir. Uran rudalarida toriy oz miqdorda protaktiniy va nihoyatda oz miqdorda neptuniy va plutoniya bo'ladi.

Bular orasida eng yaxshi tekshirilgani uran va toriy edi. Ammo ularning ko'pchiligi atom energiyasidan foydalannish nuqtai nazaridan katta ahamiyatga ega va hozir nihoyatda ko'p tekshirilmoada. Davriy sistemaning barcha elementlari orasida hozir eng ko'p tekshirilgani plutoniya deyish mumkin.

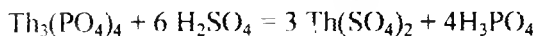
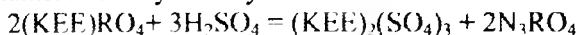
Bu elementlarining hammasi og'ir metallar, yadrolari beqaror bo'lganidan radioaktivdir. Ularning bir necha izotopi ham bor.

Toriy tuzlarini elektroliz qilib toriy olinadi. U tuz ta'siriga chidamli, kul rang tovlanadigan oq metallidir. Toriy kislotalarda eriydi, ishqorlarda esa erimaydi, kislorod, oltingugurt, uglerod, azot va galogenlar bilan qizdirilganda birikadi. Toriy o'z birikmalarida 2, 3 va 4 valentli, eng barqaror birikmasi 4 valentli birikmasidir. ThO_2 suvda erimaydi. $Th(OH)_4$ ham suvda erimaydi, unda asos xossalari borligidan kislotalarda erib, Th tuzlarini hosil qiladi. Th rangsiz bo'ladi, tuzlarining eritmaları esa gidrolizlanadi. Toriyning nitrat va sulfatlari suvda yaxshi eriydi, fosfat va oksalatları esa oz eriydi. Toriyning sulfat va nitratları ko'pgina kompleks birikmalar hosil qiladi, bu kompleks birikmalar yaxshi tekshirilgan. Toriyning radioaktivligini 1898— yilda Mariya Kyuri topgan.

Toriy ilgari gaz lampalarining turlarini tayyorlash uchun ishlatilar edi. Hozir esa toriydan atom energiyasi olishda foydalanilmoqda.

Monosit konsentratı taxminan 0,15–0,1 mm maydalangandan keyin, 180–200°Cda konsentrlangan sulfat kislotasi bilan parchalash konsentratni tarkibiga bog'liq bo'ladi. 7 tonna konsentrat uchun taxminan 1,5–2 tonna sulfat kislotasi sarflanadi, ya'ni nazariy hisoblashdagi 2,5–3 barobar ko'p bo'lishi kerak. Chunki sulfat kislotani bir qismi bug'lanish natijasida yo'qoladi. Parchalash 2–4 soat davom etadi va jarayon po'lat yoki cho'yandan yasalgan uskunalarda olib boriladi. Uchib chiqayotgan kislota bug'lari skrubber yoki elektrofiltrlarda ushlab qolinadi.

Parchalanishni asosiy reaksiyalari:



Titan minerallari – ilminit va rutil ham parchalanib titan sulfatlarini hosil qiladi.

Parchalash jarayonidan so'ng olingan massa sovuq suv bilan ishqorlanadi (eritiladi). Bunda 1 kg parchalangan konsentratga 10 litr suv ishlatiladi, bu esa (KEE) lari sulfatlari va toriyni eritmaga o'tishiga yordam beradi. Ishqorlash jarayoni so'ngida harorat 20–25°Cdan ko'p bo'lmasligi kerak, chunki harorat ko'tarilishi bilan KEE larning sulfatlari yuqori temperaturada eruvchanligi ortib boradi. Eritmadan qolgan qoldiqda SiO₂, sikron, kassiterit va reaksiyaga kirishmay qolgan monasit bo'ladi. Shu bilan birga qisman toriy va uranni parchalanishida hosil bo'lgan radiaktiv mahsulotlardan ham iborat bo'ladi.

Hosil bo'lgan qattiq moddalar eritmadan tindirilib va filtrlab olinadi va u sovuq suv bilan yuviladi.

1. Степанов Б.А. Металлургия редких металлов. -Ташкент, 2000.
2. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. -М: Металлургия 2004.
3. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. -М: Металлургия, 2005.
4. [HTTP://WWW.INFOGEO.RU/METALLS/EX;](http://WWW.INFOGEO.RU/METALLS/EX;)
5. <http://picanal.narod.ru/ximia/42.htm>.
6. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. - М: Металлургия, 2001.
7. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. -М: Металлургия, 2000.
8. Плющев В.Е., Безукладников Ф.Б., Малышин В.М. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. – М: Химия, 2003.

KIRISH	3
1.NOYOB METALLARNING TASNIFI, SINFLANISHI VA ISHLAB CHIQUARISH TEXNOLOGIYALARI.	4
1.1. Noyob metallar ishlab chiqarish tarixi.	4
1.2. Noyob metallarning sinflanishi	5
1.3. Noyob metallarning ishlab chiqarish texnologiyalarining o'ziga xosligi	7
2. QIYIN ERIYDIGAN NOYOB METALLAR.	
Volfram va molibden metallurgiyasi.	
2.1.Volframning xossalari va ishlatilish sohalari	9
2.2.Volfram boyitmalarini qayta ishlash usullari	12
2.3.Volfram boyitmalarini parchalash texnologiyalari	15
2.4.Sheyelit boyitmalarini parchalash texnologiyasi amaliyoti	20
2.5.Natriy volframat eritmalarini tozalash	24
2.6.Volfram uch oksidini olish texnologiyalari	25
2.7.Molibden xossalari va ularning ishlatilish sohalari	27
2.8.Molibden boyitmalarini oksidlovchi kuydirish.	30
2.9.Molibden boyitmalarini gidrometallurgik parchalash	33
2.10.Kuydirish jarayonining amaliyoti	34
2.11.Kuydirilgan molibden boyitmalarini gidrometallurgik usulda qayta ishlash	36
2.12.Qo'sh molebdat ammoniyni termik parchalash	41
3. TANTAL VA NIOBIY METALLURGIYASI.	
3.1.Tantal va niobiy xossalari	60
3.2.Tantal va niobiyning asosiy rudalari va boyitmalar	66
3.3.Tantal va niobiyni qayta ishlash texnologiyalari	68
4. VANNADIY, TITAN, SIRKONIY VA GAFNIY METALLURGIYASI.	
4.1. Vannadiy, titan, sirkoniy va gafniy xossalari va ishlatilishi. Kimyoviy birikmalarini ishlab chiqarish	72
4.2. Titan boyitmalarini qayta ishlash	78
4.3. Kukun va g'ovak holdidagi titan, sirkoniy va gafniy ishlab chiqarish. Titan xloridini magniy bilan tozalash	80
4.4. Sirkoniy va gafniy xloridini magniy bilan tozalash	85
4.5. Germaniy dioksidi va germaniy olinishi. Germaniy boyitmasini tozalash va monokristall olish.	91

5. GALLIY, TALLIY, INDIY, SELEN VA TELLUR METALLURGIYASI	98
5.1. Galliy, indiy va talliy ishlab chiqarish texnologiyasi	
5.2. Indiyning xossasi va ishlatilishi	98
5.3. Rux va kurgoshin ishlab chiqarishda indiyini ajratib olish usullari.	
Pirometallurgik usul	100
5.4. Indiyini tozalash	101
6. KAMYOB YENGIL METALLAR METALLURGIYASI	
6.1. Berilliy ishlab chiqarish texnologiyasi	103
6.2. Berilliy rudalari va minerallari. Berilliy oksidini olish usullari	105
7. KAMYOB YER METALLAR METALLURGIYASI	
7.1. Kamyob yer metallarining xossasi va ishlatilishi	111
7.2. Tarqoq noyob metallarini ajratib olish texnologiyasi.	
Monotsit konsentratini qayta ishlash texnologiyasi	116
7.3. Toriy va KYE larni sulfatli eritmalaridan ajratib olish	117
7.4. KYE larni ajratish usullari	121
7.5. KYE larning umumiy ajratish usullari	124
7.6. Skandiy saqllovchi boyitmani qayta ishlash va skandiy olish texnologiyasi	125
8. RADIOAKTIV KAMYOB METALLAR METALLURGIYASI	
8.1. Uran ishlab chiqarish texnologiyasi. Uran va uning birikmalarini xususiyatlari	128
8.2. Uranni yer ostida tanlab eritish usuli	130
8.3. Tanlab eritishdan olingan uran eritmalarini sorbsiyalash jarayoni	133
8.4. Toriy ishlab chiqarish texnologiyasi	135
Adabiyotlar	137
Mundarija	138

Muharrir Sidikova K.A.
Musahhih Adilxodjayeva Sh.M.

Bosishga ruhsat etildi 16.05.2014 y. Bichimi 60x84 1/16.
Shartli bosma tabog'i 8,15. Nusxasi 50 dona. Buyurtma № 284.

TDTU bosmaxonasida chop etildi. Toshkent sh, Talabalar ko'chasi 54.