

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ**

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАҲБАР КАДРЛАРИНИ ҚАЙТА
ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ ТАШКИЛ ЕТИШ
БОШ ИЛМИЙ-МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ПЕДАГОГ
КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ
ТАРМОҚ МАРКАЗИ**

“Тасдиқлайман”

ТДТУ ҳузуридаги педагог кадрларни
қайта тайёрлаш ва уларнинг малакасини
ошириш тармоқ маркази директори
Н.Э.Авезов _____

“ ___ ” _____ 2015 йил

**ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ ЖАРАЁНЛАРИДА ИННОВАЦИОН
ТЕХНОЛОГИЯЛАР
МОДУЛИДАН ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА**

Ишлаб чиқди: т.ф.д. А.А.Юсупходжаев

ТОШКЕНТ -2015

МУНДАРИЖА

ИШЧИ ДАСТУР	3
МАЪРУЗА МАТНИ	8
1 - Мавзу: Пирометаллургия жараёнлари тавсифи, асосий турлари, технологиялари	8
2 - Мавзу: Пирометаллургия жараёнларида термодинамика қоидалари. Мувозанат холати	11
3- Мавзу: Парчаланиш жараёнида инновацион технологиялар	14
4-Мавзу: Моддаларни эритишда инновацион технологиялар	17
АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ МАЗМУНИ	20
1-Мавзу: Ме-О, Ме-С системалар фазалар қоидаси.....	20
2-Мавзу: Парчаланиш жараёнида ҳисоблар. Термодинамика қонунлари	22
3- Мавзу: Металларни ва сульфидларни оксидланишида ҳисоботлар	24
4-Мавзу: Суюқ сульфидларни оксидланиши ва тоза метал олишда замонавий технологиялар	26
5-Мавзу: Метал оксидларни тиклашда инновацион технологияларни ҳисоблаш	28
6-Мавзу. Металлотермия ва қаттиқ углерод билан тиклаш реакциялари асосида инновацион технологиялари.....	30
ТАҚДИМОТ МАТЕРИАЛЛАРИ	33

ИШЧИ ДАСТУР

I. Модулнинг мақсади ва вазифалари

“Пирометаллургия жараёнларида инновацион технологиялар” модулининг мақсади:

Пирометаллургик усул билан турли металлларни олиш технологияларини такомиллаштириш, янги технологиялар яратиш, олинган метални тозалаш, атроф-мухитни сақлаш ва хом – ашёдан комплекс фойдаланиш мақсадга мувофиқ.

“Пирометаллургия жараёнларида инновацион технологиялар” модулининг вазифаси:

- турли металл сақловчи хом ашёларни пирометаллургик усуллардан фойдаланиш;
- қайта ишлаш жараёнларининг замонавий аҳволини, пирометаллургик схемаларда қўлланиладиган янги усулларни ва дастгоҳларни, дунёда металл сақловчи хом ашёларни қайта ишлайдиган корхоналарнинг технологик схемаларини ўргатиш;
- замонавий техник ва технологияларга асосланган ҳолда янги схемалар ишлаб чиқиш;
- ишлаб турган корхоналарни технологиясини такомиллаштириш; хом – ашё ва технологияларни импортдан кечиб, маҳаллий замонавий технологиялар яратиш;
- Ўзбекистонда мавжуд бўлган турли захиралардан фойдаланишдир.

II. Модулни ўзлаштиришга қўйиладиган талаблар

Кутилаётган натижалар: Тингловчилар “Пўлат ишлаб чиқариш”, “Пўлат ва ферроқотишма электрометаллургияси” ва “Металларни бевосита хом ашёдан ажратиб олиш” модулини ўзлаштириш орқали куйидаги билим, кўникма ва малакага эга бўладилар:

Тингловчи:

- металл сақловчи хом ашёларни пирометаллургик усулларни қўллаб қайта ишлаш соҳасидаги республика миқёсидаги ижтимоий-иқтисодий ислохотлар натижалари, ҳудудий муаммолар ва фан, техника ва технология ютуқлари тўғрисидаги;
- пирометаллургик жараёнларнинг моҳияти тўғрисидаги;
- металл сақловчи хом ашёларни эритиш ва металл сақловчи эритмалардан металлларни ажратиб олиш технологик жараёнлари тўғрисидаги **билимларга эга бўлади.**

Тингловчи:

- турли металл сақловчи хом ашёларни эритиш жараёнида қўлланиладиган печларни тайёрлаш;
- пирометаллургик схемаларда металл сақловчи хом аёларни қайта ишлаш жараёнларнинг кетма-кетлигини аниқлаш;
- металл сақловчи руда ва бойитмаланинг моддий ва кимёвий таркибига асосланган ҳолда тегишли қайта ишлаш технологиясини танлаш ва технологик ҳисобларни бажариш **кўникмаларига эга бўлади.**

Тингловчи:

- эгаллаган билим ва кўникмаларга асосланган ҳолда металл сақловчи хом ашёларни пирометаллургик усуллардан фойдаланиб ишлаб чиқариш технологик жараёнларини ташкил этиш;
- металл сақловчи хом ашёларни пирометаллургик усуллардан фойдаланиб қайта ишлаш жараёнларининг муаммоларини ечиш **малакаларига эга бўлади.**

III. Модулнинг ўқув режадаги бошқа фанлар билан боғлиқлиги ва узвийлиги

“Пирометаллургия жараёнларида инновацион технологиялар” модули ўқув режадаги куйидаги фанлар билан боғлиқ: “Металлургияда энергия ва ресурс тежамкор технологиялар”, “Оғир рангли металлургияси”, “Пўлат ишлаб чиқариш”, “Пўлат ва ферроқотишма электрометаллургияси” ва “Темирни рудадан бевосита ажратиб олиш”.

IV. Модулнинг олий таълимдаги ўрни

Ўзбекистон Республикасида пирометаллургик жараёнларни қўллаб ишлайдиган бир қатор корхоналар мажуд, булар Олмалик кон-металлургия комбинати, Навоий кон-металлургия комбинати, Бекобод металлургия комбинати, Тошкент труба заводи, Тошкент иккиламчи метал қайта ишлаш корхонаси. ОКМК да пирометаллургик усулда рух бойитмаси қайта ишланади. НКМК да темир сақловчи рудалар 6 та пирометаллургик заводларида қайта ишланади. Бу корхоналарда замонавий технологиялардан фойдаланилади. Шуниндек Узметкомбинат 2 та пирометаллургик заводларида энг замонавий хорижий технологияларидан фойдаланилади. Шу сабабдан олий таълим ўқитувчиларининг малакасини оширишда “Пирометаллургия жараёнларида инновацион технологиялар” фани алоҳида аҳамиятга эга.

V. Модул бўйича соатлар тақсимоти

№	Модул мавзулари	Тингловчининг ўқув юклармаси, соат						
		Ҳаммаси	Аудитория ўқув юклармаси					Мустақил таълим
			Жами	жумладан			Мустақил таълим	
				Назарий	Амалий машғулот	Ўқучи машғулот		
1.	Металлургияда пирометаллургик жараёнларнинг ўрни	2	2	2				
2.	Пирометаллургия жараёнларининг термодинамикаси қонунлари. Мувозанат ҳолатлари	6	4	2		2	2	
3.	Парчаланиш жараёнида инновацион технологиялар	4	4			2	2	
4.	Моддаларни ёритишда инновацион технологиялар	6	6	4		2		
5.	Me-O, Me-C системалар фазалар қоидаси	2	2		2			
6.	Парчаланиш жараёнида ҳисоблар. Термодинамика қонунлари	2	2		2			
7.	Металларни ва сульфидларни оксидланишида ҳисоботлар	2	2		2			
8.	Суюқ сульфидларни оксидланиши ва тоза метал олишда замонавий технологиялар	2	2		2			
9.	Метал оксидларни тиклашда инновацион технологияларни ҳисоблаш	2	2		2			
10.	Металлотермия ва қаттиқ углерод билан тиклаш реакциялари асосида инновацион технологиялари	2	2		2			
	Жами:	30	26	8	12	6	4	

НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1 - Мавзу: Пирометаллургия жараёнлари тавсифи, асосий турлари, технологиялари

Режа:

1. Пирометаллургия жараёнларининг асосий тушунчалари.
2. Асосий пирометаллургик жараёнларнинг кешиши.
3. Метал турлари тўғрисида тушунча.

Саноатда кон маҳсулотларидан металлларни ажратиш олиш учун пирометаллургик, гидрометаллургик ва электрометаллургик усуллар. Ажратиш ва диспропорцияланиш. Ҳар бир металлургик жараёнлар. Моддалар суюқ ҳолатига ўтказиб юбориш йўли билан ўтадиган босқичлар. Пирометаллургияда учрайдиган жараёнларни шартли равишда асосий гуруҳлар.

2-Мавзу: Пирометаллургия жараёнларида термодинамика қоидалари. Мувозанат ҳолати

Режа:

1. Пирометаллургияда Me-O, Me-C системалардаги фазалараро мувозанатлар.
2. Қаттиқ оксид ва сульфидларнинг қисқача тавсифномаси
3. Fe-S - системасининг фазали диаграммаси

Пирометаллургияда асосан қаттиқ бирикмаларнинг икки гуруҳлари билан иш олиб борилиши. Оксидлар ва сульфидлардир. Руда ва пирометаллургик ишлаб чиқаришда қаттиқ маҳсулотлар эркин, сульфид ва оксидлар шакли. Пирометаллургияда учрайдиган силикатлар (асосли ва кислотали оксидлардаги кислород миқдорининг нисбатлигига қараб) бўлинади: $2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ - моносиликат ёки ортосиликат (оливинлар); $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ - бисиликат ёки метосиликат (пироксенлар). Бир неча кислотали ва асосли. Оксидлар қаттиқ эритмалардаги алоҳида бирикмаларининг турғун ҳарорат чегараси тенглик ҳолат диаграммалари.

3-Мавзу: Парчланиш жараёнида инновацион технологиялар

Режа:

1. Парчланиш жараёнининг механизми
2. Ажралиш жараёнининг кинетикаси

Қаттиқ ҳолатдаги бирикмалар ажралиши топокимёвий реакциялар гуруҳи. Тўғри оқимда ажралиш жараёни учта босқичлари. Устки қатламда адсорбцияланган газ молекуласи ва бирикмаларда Me-MeX қаттиқ эритмаларнинг пайдо бўлиши билан кузатиб бориладиган бевосита ажралишлар. Янги фазанинг пайдо бўлиши ва бўлим чегарасида кристалларнинг кимёвий айланишлари. Газли молекулаларнинг десорбцияси ва диффузиялари.

4-Мавзу: Моддаларни эритишда инновацион технологиялар

Режа:

1. Металларни тикланиши.
2. Термодинамик тикланиш жараёнида оксиднинг эриши

Темирни рудадан бевосита олиш, қўрғошин агломератини шахтали печда эритиш, шлакларни фьюминглаш, оксидларни вельц-печда тиклаш, ўтли жараён мобайнида хомаки мисни тозалаш, металлотермия усуллари билан ноёб ва радиоактив металлларнинг олиниши. Тикланиш объектлари оксид ва уларнинг қаттиқ ёки суюқ эритмалари, галогенид ва сульфидлар. Саноат ишлаб чиқаришида ишлатиладиган тикловчилар водород, углерод оксиди, метан, қаттиқ углерод, кальций карбиди, электр токи ва ҳар хил бошқа активроқ металллар..

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1-Мавзу: Ме-О, Ме-С системалар фазалар қайдаси

Режа:

1. Фазалар қайдаси тушунчаси.
2. Ме-О, Ме-С ларига оид масала ва мисоллар.

2-Мавзу: Парчаланиш жараёнида ҳисоблар. Термодинамика қонунлари

Режа:

1. Парчаланиш жараёнидаги ўзгаришлар.
2. Металлургияда термодинамика қонуниятларининг ўрни.

3-Мавзу: Металларни ва сульфидларни оксидланишида ҳисоботлар

Режа:

1. Фазалар қайдаси асосида мисол ва масалалар
2. Оксидланиш жараёнлари

4-Мавзу: Суюқ сульфидларни оксидланиши ва тоза метал олишда замонавий технологиялар

Режа:

1. Тоза метал олишда замонавий технологиялар
2. Суюқ сульфидларнинг оксидланиши.

5-Мавзу: Метал оксидларни тиклашда инновацион технологияларни ҳисоблаш

Режа:

1. Метал оксидларни тиклашда инновацион технологиялар

6-Мавзу: Металлотермия ва қаттиқ углерод билан тиклаш реакциялари асосида инновацион технологиялари

Режа:

1. Металлотермия жараёни
2. Углерод билан тиклаш реакцияларида мисоллар шаклида ечиш

МУСТАҚИЛ ИШИ МАВЗУЛАРИ

1. Ме-О, Ме-С системаларини ҳолат диаграммаларини таҳлил қилиш.
2. Моддаларни парчаланиш механизми ва кинетикасини ўрганиш
3. Метал ва сульфидларни оксидланиш қонуниятларини ўрганиш.
4. Метал оксидларини турли тикловчи моддаларин билан турли реакцияларини ўрганиш.
5. Модданинг суюқ ҳолатини таҳлили.
6. Қаттиқ моддаларни бўғланиш ва конденсациялаш жараёнини ўрганиш

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати Асосий адабиётлар

1. Ванюков А.В., Зайцев В. «Теория пирометаллургических процессов». М.: Металлургия. 2002. 378 б.
2. Вольский А.В. Сергиевская Е.М. «Теория металлургических процессов». М.: Металлургия. 2001. 396 б.
3. Санакулов К.С., Хасанов А.С. «Переработка шлаков медного производства». Ташкент.: Фан. 2007. 256 б.
4. Хасанов А.С. Физическая химия медного производства. Наваи. 176 б.

Қўшимча адабиётлар

1. Севрюков Н.Н. Общая металлургия. Москва. Металлургия. 2000. 467 б.
2. Ласкутов В.М. Расчеты по металлургии тяжелых светных металлов. М.: Металлургия, 2000. 376 б.

Интернет сайтлари

1. www.нгмк.уз
2. [хттп://www.елибрай.ру/меню_инфо.asp](http://www.елибрай.ру/меню_инфо.asp)
3. [хттп://мисис.ру](http://мисис.ру)
4. [хттп://www.мининг-журнал.ком](http://www.мининг-журнал.ком)
5. [хттп://www.миненет.ком](http://www.миненет.ком)

МАЪРУЗА МАТНИ

1 - Мавзу: Пирометаллургия жараёнлари тавсифи, асосий турлари, технологиялари

Режа:

1. Пирометаллургия жараёнларининг асосий тушунчалари.
2. Асосий пирометаллургик жараёнларнинг кечиши.
3. Метал турлари тўғрисида тушунча.

Таянч сўз ва иборалар: металлургия жараёнлари, инновацион технологиялар, концентратлар, геологик жараёнлар, тоғ жинси, руда, метал, флотация жараёнлари, электролиз жараёнлари, сублимация

Пирометаллургик усул деб физикавий кимё жараёнларини амалга оширишилиши юқори ҳарорат ва кўрхпинча барча моддалар суяқ ҳолатига ўтказиб юориш йўли билан ўтадиган босқичлар қабул қилинган.

Ҳар бир металлургик жараённинг сўнгги мақсади - тоғ жинсининг ташкил этувчи моддасини қимматбаҳо металлларни ажратиб олиб, металлларни элементар ҳолатда, ёки бирикмалар туридан олишдир.

Пирометалургияда учрайдиган жараёнларни шартли равишда қуйидаги асосий гуруҳларга бўлиш мумкин:

1. Ажратиш ва диспропорционланиш.
2. Тикланиш.
3. Металлотермия.
4. Оксидланиш.
5. Оксид ёки металлларни сульфидлаш.
6. Хлорлаш.
7. Эритиш
8. Фазаларнинг ликвация орқали бўлиниши.
9. Сублимация ва буғланиш.

Гидрометаллургик жараёнлар эса асосан икки босқичга бўлинган. Биринчисида металл ёки бирикманинг суяқ ҳолатга ўтказиш. Бунинг учун сув ёки бошқа ноорганик эритувчи моддалар қўлланиши мумкин. Буларга оддий эритиш, танлаб эритиш ва бошқа усуллар киради. Иккинчи босқичида эса суяқ ҳолатда бўлган металл ионларининг соф ҳолатга ўтказишдир. Бунинг учун сорбция, чўктириш, цементация, ион флотацияси, экстракция, электролиз ва бир қанча бошқа усуллар қўлланиши мумкин.

Менделеев даврий системасида келтирилган ҳамма металлларни иккита катта гуруҳларга бўлиш мумкин: қора ва рангли металллар. Қора металлларга: темир, марганец ва шу металллар асосида олинган ҳар хил қуймалар киради. Қолган ҳамма металллар ранглидир. Рангли металлларни ўзи бир неша ним гуруҳларга бўлинади: оғир, ноёб, камёб ва енгил металллардир.

Оғир рангли металллар гуруҳига: мис, руҳ, кўрғошин, никел, қалай ва бошқалар, ҳаммаси бўлиб 18 та элемент киради.

Енгил рангли металлларга киради: алюминий, магний, кремний ва бошқалар, ҳаммаси бўлиб 13 та элемент.

Нодир рангли металлларга: олтин, кумуш, платина ва платиноитлар киради, ҳаммаси бўлиб 8 элемент.

Ноёб рангли металллар эса ўз қаторида бўлинади:

1) қаттиқ эрийдиган металллар: вольфрам, молибден, титан, ниобий, тантал, сирконий ҳаммаси бўлиб 6 та элемент.

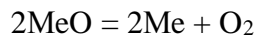
2) камёб ерли металллар: лантан ва лантаноиддар, ҳаммаси бўлиб 16 элемент.

3) радиоактив металллар: уран, радий ва бошқалар, ҳаммаси бўлиб 16 та элемент.

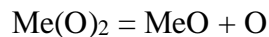
Ушбу классификацияни асосига металлларни яқин физик-кимёвий хусусиятлари ва уларни ишлаб чиқаришдаги технологик жараёнларининг ўхшашлиги олинган.

Металлларни олишда дастлабки хомашё бўлиб рудалар олинади. Рудаларда металллар соф, оксид ёки сульфид ҳолатларда учрайди. Соф ҳолатда учрайдиган металллар жуда кам (олтин, кумуш, симоб). Бу металлларни ажратиш олишда уларни ва тоғ жинсларини ҳар хил физика-кимёвий хусусиятлари асос қилиб олинган. Масалан: олтиннинг зичлиги 19,3 г/см³ тоғ жинсини зичлиги эса 3-4 г/см³. Бундай катта фарқ олтинни гравитация усули билан ажратиш олишга имкон яратади.

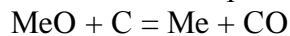
Рангли металлургияда металллар асосан сульфид ҳолатларда учрайди. Металлни ажратиш олиш учун сульфидни куйдириб, оксид ҳолатидан соф металл олиш мумкин. Қора металлургияда эса асосан металл оксидлари қўлланилади. Булардан металлни ажратиш олиш учун ҳар хил технологик жараёнлар қўлланади. Масалан, парчаланиш реакцияси:



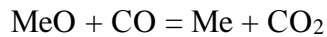
Ҳар бир металл оксиди паст ҳароратларда мустаҳкам кимёвий бирикма ҳосил қилади. Лекин юқори ҳароратларда оксидлар ўзини ташкил этган моддаларга ажралиши мумкин. Ҳар бир оксид учун ўзига хос ҳарорат борки, бу ҳароратдан бошлаб (нормал атмосфера босимида) оксид ажралиб, металл ва кислородга парчланади. Агарда металл бирикмаси карбонат MeCO_3 ёки гидрат $\text{Me}(\text{O})_2$ бўлса, паст ҳароратларда бу бирикмалар куйидаги реакция бўйича парчланади:



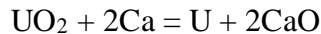
Оксид ҳолатидан металлни тикланиш жараёни ёрдамида олиш мумкин. Саноатда кенг тарқалган тикловчи моддалар: каттик углерод, углерод оксиди, водород ва табиий газдир. Масалан: каттик углерод ёрдамида тикланиш реакцияси куйидагича ёзилади:



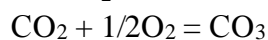
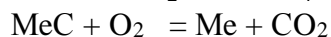
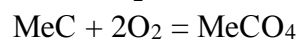
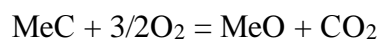
Газли тикланишлар эса:



Қимматбаҳо нодир металлларни металлотермия жараёни ёрдамида олиш мумкин. Металлотермия деб металлни оксид ёки бирикмаларидан бошқа металл ёрдамида олишга айтилади. Жараённинг шарт-тикловчи металлнинг кислородга тортилиш кучи тикланувчи модданинг кислородга тортилиш кучидан афзалроқ бўлиши керак. Буни баҳолаш учун Гиббс энергиясидан фойдаланиш мумкин: қанчалик металл бирикмасини пайдо бўлишда Гиббс энергиясининг қиймати манфийроқ бўлса, шунча бирикма мустаҳкам бўлади. Масалан: металлотермия ёрдамида уран олиш реакциясини келтирамиз:

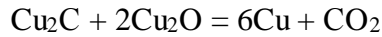


Агарда металл рудада сульфид ҳолатида бўлса, уни ажратиш олиш пирометаллургик ёки гидрометаллургик жараёнлар орқали ўтиши мумкин. Пирометаллургик жараёнда кўпинча биринчи босқичда сульфид куйдирилиб сульфат, оксид ёки металл ажралиб чиқиш реакциялари бўйича оқиб ўтади. Ушбу реакциялар:



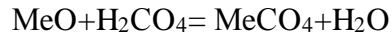
Ҳар бир сульфид учун ўзига хос ҳарорат ва олтингургурт ангидридининг парциал босими борки, бундай шароитда оксид, сульфат ёки соф метал пайдо бўлади.

Пирометаллургияда кенг тарқалган жараёнлардан бири, бу металлларни эритиб ажратиш олишдир. Масалан; мисни конвертерда олиш реакциясини келтирамиз:

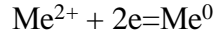


Ушбу реакция яллиғ ёки бошқа еритувши печларда ниҳоятда катта тезлик билан оқиб ўтади ва хомаки мис олиш билан тугалланади.

Гидрометаллургик жараёнда танлаб эритиш реакцияси умумий ҳолда қуйидагиша ёзилади:



Металлинг ион ҳолатидан тикланиши қуйидагиша бўлиши мумкин:



Ўз-ўзини назорат саволлар

1. Ҳозирги кунда олий таълим муассасаси ўқитувчиси фаолиятга қандай муҳим талаблар қўйилмоқда?
2. Таълим жараёнидаги инновациялар деганда нимани тушунасиз?

Адабиётлар рўйхати

1. Ванюков А.В., Зайцев В. «Теория пирометаллургических процессов». М.: Metallurgia. 2002. 378 б.
2. Вольский А.В. Сергиевская Е.М. «Теория металлургических процессов». М.: Metallurgia. 2001. 396 б.
3. Санакулов К.С., Хасанов А.С. «Переработка шлаков медного производства». Ташкент.: Фан. 2007. 256 б.
4. Хасанов А.С. Физическая химия медного производства. Наваи. 176 б.

2 - Мавзу: Пирометаллургия жараёнларида термодинамика қоидалари. Мувозанат ҳолати

Режа:

1. Пирометаллургияда Ме-О, Ме-С системалардаги фазалараро мувозанатлар.
2. Қаттиқ оксид ва сульфидларнинг қисқаша тавсифномаси
3. Fe-C - системасининг фазали диаграммаси

Таянч сўз ва иборалар: қаттиқ бирикмалар, метал оксиди, метал сульфиди, шлак, штейн, шихта, мувозанат системаси, газли фазалар, изотермик жараён, изобарик жараён, термопара

Пирометаллургияда асосан қаттиқ бирикмаларнинг икки гуруҳлари билан иш олиб борилади – булар оксидлар ва сульфидлардир.

Оксидлар - ер тубидаги энг кенг тарқалган бирикмалар гуруҳидир. Буни ифодалаш учун ушга сабабни келтириш мумкин:

- а) кислород - литосферада бош элементдир (оғирлиги бўйича 49%);
- б) ер атмосфераси - оксидлантирувчи ($p_{O_2} = 0,210^5 \text{ Па}$);
- в) Ме-О алоқа энергияси кўп металллар учун анча баланд.

Сульфидларни мис, кўрғошин, рух, никел, молибден металлургиясида ушратамиз.

Олтингургуртнинг тавсифи:

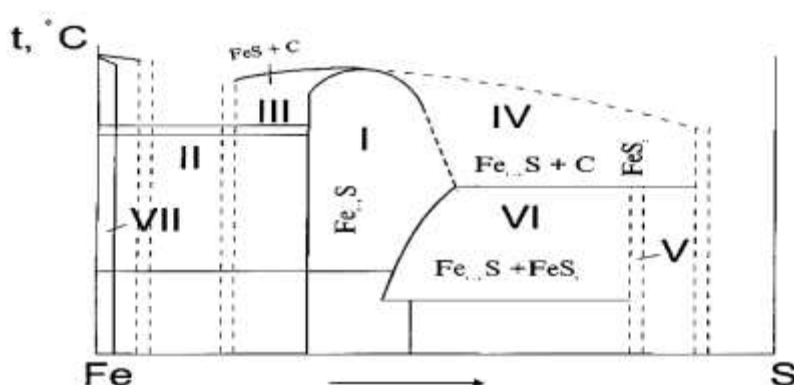
$$T_{\text{тер}} = 119^\circ\text{C}; \quad T_{\text{қайнаш}} = 4446^\circ\text{C}$$

Сульфидларда олтингургурт икки валентлидир.

Руда ва пирометаллургик ишлаб чиқаришда қаттиқ маҳсулотлар эркин, сульфид ва оксидлар шаклида бўлишлари мумкин. Ундан ташқари, улар бошқа оксидлар билан мураккаб бирикмалар шаклида ҳам учрашлари мумкин. Масалан: Cu_2O -куприт: CuO -тенорит: О-синкит ва бошқалар. Пирометаллургияда учрайдиган силикатлар (асосли ва кислотали оксидлардаги кислород миқдорининг нисбатлигига қараб) бўлинади: $2\text{MeO} \cdot \text{CuO}_2$ - моносиликат ёки ортосиликат (оливинлар); $\text{MeO} \cdot \text{CuO}_2$ - бисиликат ёки метосиликат (пироксенлар). Таркибида бир неча кислотали ва асосли оксидлар мавжуд бўлган мураккаб минераллар ҳам учрайди. Кўпинча минерал таркибига намлик ҳам киради. Оксидларнинг қаттиқ эритмалардаги алоҳида бирикмаларининг турғун ҳарорат чегараси тенглик ҳолат диаграммалари билан аниқланади.

Темир сульфидлари сульфидли рудалар ва штейнларнинг асосий ташкил қилувчисидир. Бу системада битта турғун кимёий бирикма пайдо бўлади. (FeS , 1-фаза) - пирротин ва битта турғунмас бирикма (V фаза)-пирит- FeS_2) (1.1-расм).

Аниқ айтганда, бирикмаларнинг таркиби, масалан оксид ёки сульфидларнинг унга ёзилган кимёвий формулага тўла жавоб бермайди.

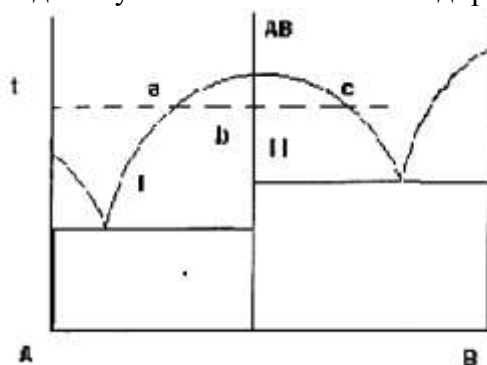


1.1-расм. Fe-S системанинг диаграммаси.

Бирикманинг ёнида, албатта, катта ёки кичик гомоген минтақаси мавжуд. Шу ҳолатни тасдиқлаш учун энг содда икки компонентли ҳолат диаграммасидан фойдалансак бўлади.

Қабул қилайлик - АВ аниқ кимёвий стехиометрик бирикма бўлсин. Шунда, т ҳароратда В минтақада мувозанатда а-таркибли суюқлик, в-таркибли кристаллар ва газ фазалари мавжуддир. III минтақада еса мувозанатда в-таркибли кристаллар, с-таркибли суюқлик ва газ фазаси мувозанат ҳолатда бўлиши лозим. Бундан келиб чиқадики, бир пайтда в таркибли кристаллар А ва С таркибли суюқликлар билан мувозанатда бўлиши лозим ва уларнинг устидаги газли фазаларнинг таркиблари бир хил бўлиши керак. Агар ушбу хулосани тўғри деб топсак, у ҳолатда ақлга тўғри келмайдиган мувозанат системаси бўлади. Шундай қилиб, аниқ хулоса қилиш керакки, АВ бирикманинг ўзига хос гомоген минтақаси бўлиши лозим. (1.2-расм).

Темир сульфиднинг формуласи $Fe_{1-x}S$, бу кристаллик темир атомларининг олтингургурт атомларига нисбатдан x -ўлчамга камлигини билдиради.



1.2- расм. Битта кимёвий бирикмали системанинг ҳолат диаграммаси.

Учувчан моддалар (сульфид, оксид, хлорид ва бошқалар) иштирокидаги системалар мувозанатини кўриб чиқилса, газли фазанинг таркибида учувчан модданинг парциал босимини ҳисобга олиш керак. Шунинг учун фазалар қоидасини қуйидаги шаклда ёзиш керак.

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

Бу ерда:

C - эркинлик даражаси сони, яъни, эркин омилларнинг сони, қайси системадаги фазалар сони ўзгармаган ҳолда, аниқ бир масофада ўзгаришлари мумкин.

K - моддалар сони, яъни ташкил қилувчи қисмларнинг энг кам сони, улар ёрдамида ҳар бир фазанинг таркибини аниқлаш мумкин:

Φ-фазалар сони-системанинг қисмлари, бир-биридан бўлим чегараси билан ажралиб туради.

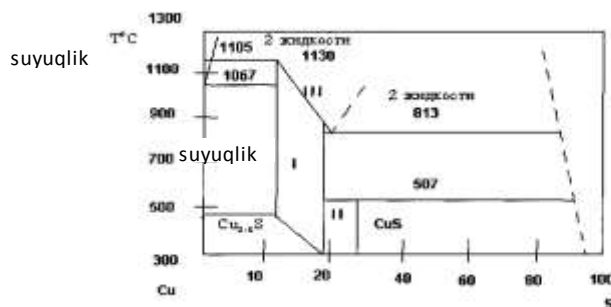
Фазалар қоидасига мувофиқ, пирротин (В) минтақаси ишидаги ҳар бир нуктага олтингургуртнинг аниқ келтирилган мувозанат босими тегишли бўлади. В минтақада система икки эркинлик даражасига эга ($C = 2 - 2 + 2 = 2$). Лекин Е нуктага қаттиқ фазанинг таркиби ва ҳарорати муайян. Демак, эркинликнинг бу иккита даражаси ишлатилди, шунинг учун система устидаги олтингургуртнинг босими аниқ бўлиши лозим.

Босимнинг ўз-ўзидан ўзгариши системанинг ҳолатини аниқлайдиган нукта ҳолатининг силжишига олиб келади, яъни мувозанатнинг бузилиши, натижада кимёвий реакциянинг оқиб ўтиши бошланади.

II, III, IV ва V минтақалар биттадан эркинлик даражасига эга, бу системалар моновариантдилар. Бу шуни билдирадики, ҳар хил ҳароратга шу минтақаларда доимий фазалар таркиби ва олтингургуртни мувозанат босими жавоб беради.

Системанинг таркибини аниқлайдиган тўғри бўлмаган (бир текисда эмас) нуктанинг изотерма бўйича силжишига кўра мувозанатдаги фазалар сони, мувозанат босими ҳам ўзгармайди, фақат фазаларнинг қиймат нисбатлиги ўзгаради, улар ричаг қоидаси бўйича ҳисобланади.

Тенглик ҳолатдагилар: III минтақада-пирротин, суюқлик ва буғ; IV минтақада пирротин, суюқлик ва буғ; V минтақада-пирротин, суюқлик, пирит ва буғ (1.1-расм). Диаграммадан фойдаланиш йўли: фараз қилайлик, пирротинни сульфидлаш йўли билан пирит олиш керак. Бунинг учун диаграмма бўйича жараёни 745°C дан камроқ ҳароратда ўтказиш керак. Шунда етарли вақт ўтгаш (олтингургурт буғларининг мавжудлигида) пирротин пиритга айланиши керак.



1.3-расм. Cu-S системанинг мувозанат диаграммаси

Мис - олтингургурт системада иккита кимёвий бирикма мавжуд: паст сульфид $Cu_{2-x}S$ ва энг баланд сульфид CuS . CuS ковеллин турғунмас кимёвий бирикмаларга киради, 507°C да у парчаланеди. $Cu_{2-x}S$ кенг гомоген минтақасини ташкил қилади. X ни қиймати 0÷0,22 оралиғида ўзгаради.

III минтақада $Cu_{2-x}S$ учун эриш ҳароратининг максимуми 1130°C га жавоб беради. Кимёвий бирикманинг чап ва ўнг томонларида иккита монотехник минтақалар мавжуд.

Ўз – ўзини назорат қилиш саволлари

1. Термодинамика коидаларида пирометаллургик жараёнларнинг ўзгариши?
2. Мувозанат ҳолатига таъсир этувчи омиллар.
3. Пирометаллургияда Me-O, Me-C системалардаги фазалараро мувозанатлар.
4. Қаттиқ оксид ва сульфидларнинг қисқаша тавсифномаси
5. Fe-C - системасининг фазали диаграммаси

Адабиётлар рўйхати

1. Ванюков А.В., Зайцев В. «Теория пирометаллургических процессов». М.: Metallurgy. 2002. 378 б.
2. Вольский А.В. Сергиевская Е.М. «Теория металлургических процессов». М.: Metallurgy. 2001. 396 б.
3. Санакулов К.С., Хасанов А.С. «Переработка шлаков медного производства». Ташкент.: Фан. 2007. 256 б.
4. Хасанов А.С. Физическая химия медного производства. Наваи. 176 б.

3- Мавзу: Парчаланиш жараёнида инновацион технологиялар

Режа:

1. Парчаланиш жараёнининг механизми
2. Ажралиш жараёнининг кинетикаси.

Таянч сўзлар ва иборалар: парчаланиш, кинетика, механизм, реакция, қаттиқ суюқ моддалар, катионлар, анионлар, атомизация, деформация, зарралар.

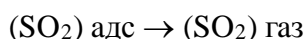
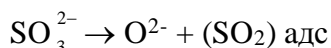
Қаттиқ ҳолатдаги бирикмалар ажралиши топокимёвий реакциялар гуруҳига киради, бу гуруҳларда битта қаттиқ модда ажралиши иккинчи қаттиқ модда ва газ пайдо бўлиши билан оқиб ўтади.

$$Q_1 = Q_2 + \text{Газ}$$

Тўғри оқимда ажралиш жараёни учта босқичдан иборатдир:

1. Устки қатламда адсорбцияланган газ молекуласи ва бирикмаларда Me-MeX қаттиқ, эритмаларнинг пайдо бўлиши билан кузатиб бориладиган бевосита ажралишдан;
2. Янги фазанинг пайдо бўлиши ва бўлим чегарасида кристалларнинг кимёвий айланишлари;
3. Газли молекулаларнинг десорбцияси ва диффузиялари.

Масалан, оксид ёки сульфидлар ажралишида биринчи босқич бўлиб электронларни O^{2-} ёки S^{2-} анионлардан металл катионларига ўтиши билан кузатилади, келгусида атомлардан газли молекулалар пайдо бўлади. Карбонат ажралишининг биринчи босқичи кислород анионини CO_3^{2-} - комплекс анионидан ажралиб чиқиши билан боғлиқ:



Моддаларнинг ажралиши учун бирикма зарралари эски алоқаларни тарғиб етиши ва янгисининг пайдо бўлишига керакли бўлган қувват жамғармасини йиғишлари керак. Анионлар атомизацияси якка ҳолда эмас, катионлар ўртасида ўтгани учун охиригиларнинг табиати ажралиш жараёнининг фаоллик қувватига муҳим таъсир етади.

Анионларнинг бўлиниши кристаллнинг ҳажмида эмас, сиртида ўтиши энгилрок бўлиши керак. Модда таркибида анион катионларнинг кўп сони билан ўралганлигига қарамай, уларнинг деформацион ҳаракати ҳар томонлама бу кучларнинг тенгланшига олиб келади.

Кристалл сиртида еса деформация аниқ, кўрсатилган, ассиметрик, бир томонлама характерга эга, бу жараённинг қувватлик тўсимини пасайтиради. Сиртда жараёни оқиб ўтишига кислород ва олтингугурт газларнинг атроф муҳитга ўтишини энгиллиги ва устидаги нуқсонларнинг кўп сони мавжудлиги ҳам таъсир қилади.

Янги фазанинг пайдо бўлиши-ажралишнинг иккинчи босқичи бўлиб, баланд ҳароратда оқиб ўтади. Ажралишнинг биринчи дақиқаларида янги фазанинг пайдо бўлиши кузатилмайди, шунки янги фаза отандош оксид ёки сульфидда чекланган ҳолда ерийди. Тўйинишнинг охириги чегарасига етгандан сўнг, қаттиқ эритмалардан металнинг ажралиб чиқиши ва янги фазанинг куртаги пайдо бўлиши амалга оширилади. Чамаси, куртакнинг ўсиш жараёни системанинг термодинамик потенциалини пасайиши билан оқиб ўтган ҳолда амалга оширилади.

Эски фаза негизида янги зарралар пайдо бўлиши, зарраоралиқ, алоқа симметриясини бузади ватандошнинг минтақали деформациясига олиб келади ва кушланиш ҳолатини чиқаради. Бўлим сирти бирлигига келтирилган кушланиш энергияси фазаоралиқ таранглиги - а билан тасвирланади. Кушланиш ҳолатининг пайдо бўлишида дастлабки системанинг термодинамик потенциалининг энг паст қиймати жавоб беради:

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

Шундай системанинг Гиббс энергиясининг ўзгариши - ΔG иккита қўшувишлардан ташкил топган: $m\Delta G'$ - бир дона молекула ҳажмида ўзгаришлар ΔG^1 (т-янги фазанинг молекулалар сони) ва таранглик қуввати $-S\sigma$.

Сульфид ёки оксид отандошига киритилган янги фазанинг V ҳажми ва S сирти заррашалари молекулалар сони билан боғланган. Шундай битта куртак ҳажми шарсимон заррачалар учун $V=4/3Rч^3$ (бунда, $ч$ - куртак радиуси). Бу ҳолда молекулалар сонини формула бўйича аниқласа бўлади:

$$m = V/V_m$$

бунда: V_m - бир дона молекула билан тўлдирилган ҳажм.

$$\text{Шунда} = aV_m^{2/3} * m^{2/3}$$

термодинамик потенциалнинг ўзгариши эса:

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

бунда: a - доимий коэффициент.

Кўпинча янги фазанинг пайдо бўлишида системанинг термодинамик потенциалнинг ўзгаришини кимёвий потенциаллар ўзгаришлари орқали ифодаланади. Масалан: кўп турли куртак пайдо бўлиши ҳолати учун:

$$\Delta G = (\mu_5 - \mu_{1,3,4,5})n\lambda^3 + b\lambda^2 \sigma$$

бунда: 1- кубнинг қирра ўлчами:

μ_5 - металлни тоза фазада ёки тўйинган эритмадаги кимёвий потенциали:

$\mu_{1,3,4,5}$ - металлни оксид ёки сульфид эритмаларидаги тўйиниши меъёрида кимёвий потенциаллари

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

n - ҳажм бирлигидаги янги фазанинг молекулалар сони.

Кимёвий потенциални $\mu = dG/dn$ қиймати модданинг бир фазадан иккинчисига ўтишига боғлиқ. Агар $\mu_1 > \mu_2$ бўлса, модда биринчи фазадан иккинчисига мувозанат ҳолатида ўтади.

Сульфид ва оксидларнинг ажралиш жараёнининг учинчи босқичи-қаттиқ моддadan ажралиб чиққан газли молекулаларининг десорбцияси ва диффузиясидир. Агар қаттиқ модданинг сиртида пайдо бўладиган O_2 ва S_2 молекулаларни кўп вақт давомида йўқотилмаса, ажралиш жараёни тўхтатилади.

Газ турли кислород ва олтингугурт молекулалари кристаллни устида адсорбсион кушлар билан ушланиб турадилар. Пайдо бўлган газ турли молекулаларнинг Me ва MeO (MeS) қаттиқ моддалар заррачалари билан боғланган кучлари, биринчи яқинликда, молекулалар ўлчами ва кимё сорбсион иловасига боғлиқ. Кислород молекулаларида атоморалиқ, масофаси, олтингугуртнинг атом-оралиқ, масофасига нисбатан камроқдир. Демак олтингугуртнинг молекулаларини қаттиқ моддadan йўқотилиши, кислородга нисбатан тезроқ бўлиши керак.

Ажралиш реакциясининг умумий тезлиги қуйидаги формула

$$V = K (R_0 - R)$$

бўйича аниқланади.

бунда: R_0 - газнинг мувозанат босими.

R - оқимдаги газнинг аниқланган босими.

Газ босимининг умумий ошиши ажралиш жараёнини юқорида хароратларга кўтаради.

Термик парчаланиш реакциянинг тезлаштирилиши, реакция ҳудудининг кенгайиши билан шартланган. Янги фазанинг пайдо бўлишидан сўнг реакция марказлари анча қисқартирилади. Шунки чегарадаги заррачалар катта реакция қобиляятларига ега. Демак, бўлим сирти қанча катта бўлса, шунша ажралиш тезлиги баланд бўлади. Парчаланиш жараёнида бўлим сирти реакция фронти кристаллининг устинини ушлаб туришидан сўнг ҳам ўсиши мумкин.

Модданинг ажралиш жараёни кинетик, диффузион ёки ўтказиш минтақасида амалга оширилиши мумкин. Экспериментал маълумотларга кўра, жараён тартибини баҳолаш

учун ҳар хил тенгламалардан фойдаланадилар. Кўпинча Казейев-Калмагоров тенгламаси қўлланилади.

$$\alpha = 1 - e^{-kt}$$

ёки

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = kt$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k\sqrt{t}$$

Қиймати $n < 1$ бўлса, жараёни диффузион минтақасига ўтишини кўрсатади.

Шунинг билан металллик системаларда моддаларнинг ажралиш кинетикасига бир қатор омиллар таъсир қилади: ҳарорат, газли фазаларнинг таркиби, моддалар тузилиши ва уларнинг физик моҳияти.

Ўз-ўзини назорат саволлар

1. Парчаланиш жараёнининг механизми
2. Ажралиш жараёнининг кинетикаси.
3. Қаттиқ ҳолатдаги бирикмалар ажралиши топокимёвий реакциялар
4. Тўғри оқимда ажралиш жараёни қандай босқислардан иборат?
5. Газли молекулаларнинг десорбцияси ва диффузиялари.

Адабиётлар рўйхати

1. Ванюков А.В., Зайцев В. «Теория пирометаллургических процессов». М.: Metallurgia. 2002. 378 б.
2. Вольский А.В. Сергиевская Е.М. «Теория металлургических процессов». М.: Metallurgia. 2001. 396 б.
3. Санакулов К.С., Хасанов А.С. «Переработка шлаков медного производства». Ташкент.: Фан. 2007. 256 б.
4. Хасанов А.С. Физическая химия медного производства. Наваи. 176 б.

4-Мавзу: Моддаларни эритишда инновацион технологиялар

Режа:

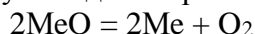
1. Металларни тикланиши.
2. Термодинамик тикланиш жараёнида оксиднинг ериши

Таянч сўзлар ва иборалар: тикланиш, металлотермия, радиоактив элементлар,

Металлургияда тикланиш жараёнлари жуда кенг тарқалган: темирни рудадан бевосита олиш, кўрғошин агломератини шахтали печда эритиш, шлақларни фьюминглаш, оксидларни велц-печда тиклаш, ўтли жараён мобайнида хомаки мисни тозалаш, металлотермия усуллари билан ноёб ва радиоактив металлларнинг олиниши ва бошқалардир. Тикланиш объектлари оксид ва уларнинг қаттиқ ёки суюқ эритмалари, галогенид ва сульфидлар бўлади. Тикловшилар сифатида саноат ишлаб чиқаришида қуйидагиларни иштатадилар: водород, углерод оксиди, метан, қаттиқ углерод, калсий карбиди, электр токи ва ҳар хил бошқа активроқ металллардир.

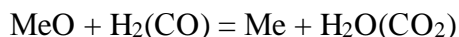
Тикланиш жараёнларига электронларни ютиб олиш реакциялари киради.

Энг осон тикланиш реакцияси - бу оксидни ажралиш жараёнидир:



Агарда системада $\text{Po}_2 < \text{Po}_2$ (ташки) шароит бўлса, металл шу реакция орқали олиниши мумкин. Аммо, бу реакцияни амалга ошириш жуда ҳам қийин. Ҳозирги замонавий техникада дастгоҳлар ёрдамида кимёвий тикланиш самарали ўлиб борилмоқда.

Водород ёки СО ёрдамида оксидларнинг тикланиш реакцияси умумий турда қуйидагича ёзилиши мумкин:



Система уч компонентли ва уч фазалидир. Эркинлик даражаларининг сони 2 га тенг. Системанинг ҳолатини аниқлайдиган тўртта кўрсаткишдан (P , T , P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ёки P , T , P_{CO} , P_{CO_2}) фақат иккитаси маълум оралиқда, фазалар сонини ўзгартирмай ўзгаришлари мумкин. Қолганлари уларни функциялари бўлиб, қуйидаги тенгламалардан аниқласа бўлади:

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P \quad \text{ёки} \quad P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P$$

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

Паст босимларда системанинг умумий босими реакция мувозанатига таъсир қилмайди. Бу Ле-Шателье қонидасидан келиб чиқади, шунки кўриляётган системада жараён газли молекулалар сони ўзгармасдан амалга ошади. Шундай ҳулосага аналитик йўл билан келсак ҳам бўлади. Водородли тикланиш жараёни учун газнинг парциал босимини уларни ҳажм фоизи орқали келтирамиз:

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

$$(\% \text{X}_2) + (\% \text{X}_2\text{O}) = 100 \text{ тенглигини ёдда тутиб}$$

$$100 - (\% \text{X}_2) / (\% \text{X}_2) = K = f(T) \text{ келтириб чиқарамиз.}$$

Тикланиш жараёнининг амалга оширилиш эҳтимоллиги реакциянинг термодинамик потенциали билан аниқланади:

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

бу ерда $(\% \text{H}_2)'$ – дастлабки газнинг миқдори;

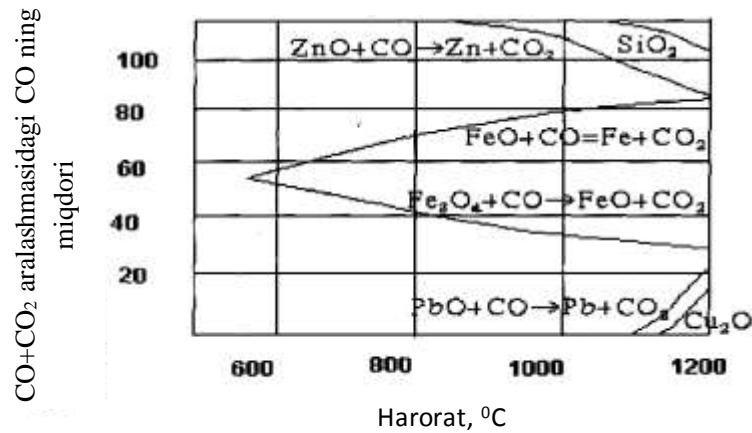
$(\% \text{H}_2)$ – мувозанатли газнинг миқдори.

Агар $\Delta G < 0$ бўлса тикланиш жараёни рўй беради, $\Delta G > 0$ -оксидланиш амалга оширилади, $\Delta G = 0$ бўлса система мувозанат ҳолатида бўлади.

(11.1) тенгламадан маълумки, ΔG ни қиймати умумий босим P га боғлиқ эмас. Шундай системани **моновариант**ли деб атасак бўлади.

Шунинг билан, ҳароратни аниқлаб берсак, биз белгиланган газ фазасини P_{H_2} ва P_{H_2O} (P_{CO} ва P_{CO_2}) мувозанатли миқдорлик нисбатлигини оламиз ва аксинша, ҳар бир мувозанатли шароитларда тикловчи газнинг нисбатлигига ўзгармас ҳарорат жавоб беради.

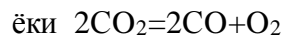
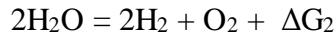
5.1-расмда ҳароратга боғлиқ бўлган бир неча оксидларнинг тикланиш реакциясини газ фазасидаги мувозанат миқдорлиги келтирилган.



5.1-расм. CO билан оксидларни тикланиш реакциясини мувозанатли газ таркиблари.

Диаграмманинг пастки қисмида кислородга кам тортилиш кучига ега бўлган металл оксидлари жойлашган (Cu, Pb), юқори қисмида-кислородга баланд тортилиш кучига ега бўлган металл оксидлари жойлашган (Zn, Cu). Биринчиларни тиклаш учун газли фазада CO ни мувозанатлик миқдори бир неча фоиздан ошмайди, қашонки иккинчини еса фақат CO дан тузилган газли фаза билан тиклаш мумкин бўлганда.

Термодинамик нуқтаи назардан тикланиш жараёнини оксиднинг ажралиш реакцияси ва кислород билан газ шаклидаги тикловчи модданинг ўзаро боғланган деб кўриб чиқса бўлади.



Реакциянинг мувозанат ҳолати газли фазанинг ўзгармас таркиби билан тасвирланади. Юқорида келтирилган учта реакция учун мувозанатнинг ўзгармас доимийликлари қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$K_{p1} = P^{1}_{O_2}; K_{p2} = (P^2_{H_2} (CO) \cdot P^{1}_{O_2}) / P^2_{H_2O} (CO_2)$$

$$K_{p3} = P_{H_2O} (CO_2) / P_{H_2} (CO)$$

Учинчи тикланиш реакция мувозанатининг ўзгармас доимийлиги иккиланган коэффициентларсиз ёзилган. Ҳамма учта реакция учун мувозанат шароити бўлиб оксид ва H_2O (ёки CO_2) ажралишида чиқаётган кислородни парциал босимининг тенглиги бўлиши керак:

$$P_{O_2} = P_{O_2}^{11_2}$$

Унда: $P_{O_2} = K_{p2} \cdot P_{H_2O} (CO_2) / P^2_{H_2} (CO)$

Энди металл оксидини газ билан тикланиш реакциясини мувозанат ўзгармас доимийлигини шундай тасвирласа бўлади:

$$K_{p3} = P_{H_2O} (CO_2) / P_{H_2} (CO) = \sqrt{P_{O_2}^1} / K_{p2} = \sqrt{K_{p1}} / K_{p2}$$

P_{O_2} ни қиймати оксиднинг хусусиятларига боғлиқ ва тегишли ҳарорат билан аниқланади. P_{O_2} ни қиймати қанча кам бўлса, шунча оксид турғунроқ бўлади, шунча мувозанатнинг ўзгармас доимийлиги камроқ бўлади ва шунша оксид қийинроқ тикланади.

Сув буғи ва CO₂ ларни ажралиш реакцияларининг ўзгармас доимийликлари эмпирик формулалар бўйича ҳисобланишлари мумкин:

$$1гК_{H_2O} = 1г(\Pi_{H_2} * \Pi_{O_2}) / \Pi_{H_2O} = -26232/T + 6,08$$

$$1гК_{CO_2} = 1г(\Pi^2_{CO} \cdot \Pi_{O_2}) / \Pi^2_{CO_2} = -29072/T + 8,81$$

Шу тенгламалар асосида ҳисобланган ажралиш реакцияларнинг мувозанатли ўзгармас доимийликлари қуйидагича:

Т.К.	500	800	1000	1500	2000
1гК _{H₂O}	- 37,74	-	- 20,19	- 11,52	- 7,056
1гК _{CO₂}	- 49,93	- 27,81	- 20,43	- 10,60	- 5,73

Келтирилган маълумотлар H₂O ва CO₂ юқори ҳароратларгаша турғун бирикма бўлишларини кўрсатиб турибди.

Металлургияда водород қийин эрийдиган метал оксидларининг (Mo, Fe) тикланишларида, Ни билан СО ларни тоза ҳолатда олиш учун ишлатилади. Карбон оксидига нисбатдан водород анча қимматроқдир. Шунинг учун водород фақат нодир ва ноёб металллар олишида қўлланади.

Водород ёки карбон оксиддан фойдаланиш даражаси тикланишда ҳеш қачон 100% етмайди. Назария бўйича фойдаланиш даражаси -Л тикланишнинг реакция мувозанатининг ўзгармас доимийлиги билан аниқланади:

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

Ўз-ўзини назорат саволлар

1. Металларни тикланишида қандай жараён кечади?
2. Термодинамик тикланиш жараёнида оксиднинг ериши қандай юзага келади?
3. Радиоактив элементларга нималар қиради?

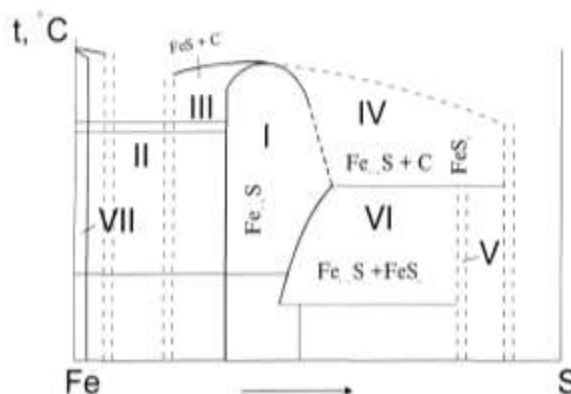
Адабиётлар рўйхати

1. Ванюков А.В., Зайцев В. «Теория пирометаллургических процессов». М.: Metallurgy. 2002. 378 б.
2. Вольский А.В. Сергиевская Е.М. «Теория металлургических процессов». М.: Metallurgy. 2001. 396 б.
3. Санакулов К.С., Хасанов А.С. «Переработка шлаков медного производства». Ташкент.: Фан. 2007. 256 б.
4. Хасанов А.С. Физическая химия медного производства. Наваи. 176 б.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ МАЗМУНИ

1-Мавзу: Ме-О, Ме-С системалар фазалар қондаси

Темир сульфидлари – сульфидли рудалар ва штейнларнинг асосий ташкил қилувчисидир. Бу системада битта турғун кимёвий бирикма пайдо бўлади. Бу бирикманинг номи – **пирротин** (1- фаза), формуласи – **FeS**. Бундан ташқари 745⁰ С шекланган ҳароратда мустаҳкам бўлган кимёвий бирикма – **пирит** (FeS₂, 2- фаза) ҳам мавжуддир (1- расм). Аммо 745⁰ С дан юқори ҳароратда пирит парчаланеди:



1- расм. Fe-S системасининг ҳолат диаграммаси.

Шуни айтиб ўтиш жоизки, назарияда кимёвий бирикманинг таркиби унга ёзиладиган формулага мос келмайди. Масалан, темир сульфидининг (яъни пирротиннинг) формуласи **Fe_{1-x}S** га тўғри келади. Бу кристал панжарада темир атомларининг олтингурут атомларига нисбатан **x** – ўлчамга камлигини билдиради. Демак, **x** – пирротиннинг кристаллик тузилишидаги темирнинг вакансиясидир. Бу еса стехиометрик бирикманинг тўлиқ бўлмаганини билдиради.

Стехиометрик бирикма шундай бирикмаки, уларнинг олинишида дастлабки элементлар уларнинг молекулар оғирлиги нисбатида олингандир.

Системанинг бошқа қисмларидан чегара сирт билан ажралган, улардан ўз термодинамик хоссалари ва кимёвий таркиби билан фарқ қиладиган қисми – **фаза (Ф)** дейилади. Бир фазадан иборат система – **гомоген система**, бир неча фазадан иборат система – **гетероген система** дейилади. Суюқ ва қаттиқ фазалар – **конденсатланган** (куюқлашган) **фазалар** дейилади.

Компонентлар сони (К) – системадан ажратиб олинганда мустақил мавжуд бўла оладиган моддалар (таркибий қисмлар) сонини билдиради. Масалан, NaCl нинг сувдаги эритмасида иккита – NaCl ва H₂O компонентлари мавжуд.

Системанинг термодинамик хоссасини аниқлаш учун зарур бўлган параметрларнинг энг кичик сони – **эркинлик даражаси** дейилади. **Эркинлик даражалари сони (С)**– фазлар сонини ўзгартирмасдан туриб, маълум чегарада ўзгартирилиши мумкин бўлган мустақил ўзгарувчи катталиклар параметрлари сонига тенг.

Гиббснинг фазалар қондаси гетероген системалар учун қўлланилади:

$$\varphi(\Phi, K, C) = 0$$

Унинг математик ифодаси қуйидагиларга тенг:

Агар система таркибида учувчан бирикмалар бўлса, у ҳолда бу система учун иккита параметр – босим ва ҳарорат аҳамият касб этади. Унинг ифодаси қуйидагича:

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

Бу ерда: С – системанинг эркинлик даражалари сони;

К – системадаги компонентлар сони;

Ф – системадаги фазалар сони.

Агар система фақат қаттиқ ва суюқ ҳолатлардан иборат бўлса, босим ўзгармас бўлгани учун эркинлик даражаси биттага камаяди ҳамда газ фазаси ҳисобга олинмайди. Унинг ифодаси эса қуйидагиша:

$$C = K - \Phi + 1$$

Намунавий масалалар ечиш

1-масала. Пирротиннинг формуласи $Fe_{1-x}S$ бўлиб, бу ерда Х – пирротиннинг кристаллик тузилишидаги темирнинг вакансиясидир. Агар шу вакансия 0,1 га тенг бўлса, бирикмадаги элементларнинг фоиз (%) таркиби қандай бўлади? ($M(Fe) = 56$ гр/мол; $M(S) = 32$ гр/мол.)

Йешиш.

1) $X = 0,1$ бўлса, у ҳолда $1 - X = 1 - 0,1 = 0,9$ мол Fe бўлади.

Демак, бу бирикманинг формуласи $Fe_{0,9}S$ га тўғри келади.

2) Ҳар бир ташкил қилувчи элементнинг массасини аниқлаймиз:

$$0,9 \cdot 56 = 50,4 \text{ гр Fe}$$

$$1 \cdot 32 = 32 \text{ гр S}$$

$$\text{Жами: } 50,4 + 32 = 82,4 \text{ гр } Fe_{0,9}S$$

3) Енди ҳар бир элементнинг масса улушини (%) аниқлаймиз:

$$82,4 \text{ — } 100\%$$

$$82,4 \text{ — } 100\%$$

$$50,4 \text{ — } x$$

$$32 \text{ — } x$$

$$X = 61,17 \% \text{ Fe}$$

$$X = 38,83 \% \text{ S}$$

Жавоб: бирикма таркибида 61,17 % Fe ва 38,83 % S бор.

2-масала. Пирротиннинг формуласи $Fe_{1-x}S$ га тўғри келганини билган ҳолда таркибида 41,67% - S, ва 58,33% - Fe бўлган пирротиндаги темирнинг вакансияси (X)ни топинг.

Fe нинг вакансияси (X) эса қуйидаги тенглама орқали топилади: $Fe_{1-x}S$ да

$$1 - X = 0,8$$

$$-X = 0,8 - 1$$

$$-X = -0,2$$

$$X = -0,2 : (-1)$$

$$X = 0,2$$

Жавоб: Пирротиндаги темирнинг вакансияси 0,2 мол.

3-масала. Углеродли пўлат олишда темир – углерод (Fe – C) системасида 1200 – 1300 °C ҳароратда аустенит ва феррит фазалари мавжуд бўлса, шу системанинг эркинлик даражаси сонини аниқланг.

Йешиш.

1) Дастлаб компонентлар ва фазалар сонини аниқлаб оламиз:

Компонентлар сони $K = 2$ та (Fe ва C);

Фазалар сони $\Phi = 2$ та (аустенит, феррит).

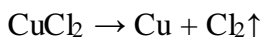
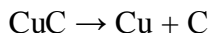
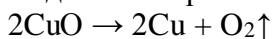
2) Олинган маълумотларни (1.3) формулага қўйиб қуйидагини аниқлаймиз:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Жавоб: Фазалар қоида-сига биноан, системада эркинлик даражаси сони 1 га тенг бўлиб, бу шу системани мувозанатга келтиришда битта параметр етарли эканлигини билдиради.

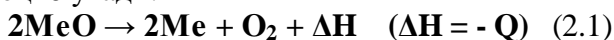
2-Мавзу: Парчаланиш жараёнида ҳисоблар. Термодинамика қонунлари

Пирометаллургиянинг юқори ҳароратли жараёнларида одатдаги шароитларда турғун металл оксиди ва металл сульфидлари уларни ташкил этувчи моддаларга паршаланади. Бундай кимёвий жараён – **парчаланиш жараёни** дейилади. Масалан, мис оксиди, мис сульфиди ва мис галогенидининг парчаланишини кўриб чиқамиз:



Бу жараённинг тўла оқиб ўтиши ташқи омиллар (босим ва ҳарорат)га, шунингдек, моддаларнинг табиатига ва активлигига бо-лиқдир.

Парчаланиш жараёнлари эндотермик жараёнлар ва бунда иссиқлик ютилади. Шунинг учун ҳам, парчаланиш жараёнларини оқиб ўтишида ҳароратни бошқариш катта аҳамиятга эга. Масалан, умумий ҳолда икки валентли металл оксидининг парчаланиш реакцияси қуйидагича оқиб ўтади:



Бу ерда: ΔH – реакциянинг энтальпияси, кж/мол;

Q – реакцияда ютилган иссиқлик миқдори, кж.

Реакция вақтида ажраладиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори реакция учун олинган моддалар ва реакция маҳсулотининг захира энергиясига бо-лиқ. Ўзгармас босимда ўлчанган бу нисбий энергия миқдори энтальпия (Q) деб аталади. Энтальпиянинг ўзгариши моллар сонини ҳисобга олиб ёзилади. Реакциянинг энтальпиясини топиш учун реакция маҳсулотлари энтальпияси йиғиндисидан реакция учун олинган дастлабки моддалар энтальпияси йиғиндисини айирилади:

$$\Delta\text{H} = \sum \Delta\text{H}_{\text{реак.мах.}} - \sum \Delta\text{H}_{\text{даст.модда.}}$$

Термокимёвий реакцияларда бу қийматларни билиш муҳимдир. Шунки бу кўрсаткишлар туфайли реакциянинг экзотермик ёки эндотермик турга тегишли эканлиги аниқланади. Агар эндотермик реакция турига тегишли бўлса, у ҳолда ҳароратни ошириш талаб этилади. Бу кўрсаткишлар аниқланиши кераклигининг қулай томони шундаки, ҳеч қандай тажриба ўтказмасдан туриб назарий жиҳатдан жараённинг берилган ҳароратда бориш-бормаслигини аниқлашга эришилади. Бу қийматлар стандарт маълумотномаларда келтирилган.

$2\text{MeO} = 2\text{Me} + \text{O}_2 + \Delta\text{H}$ кўринишдаги реакция учун умумий ҳолда ажралиш реакцияси мувозанатининг ўзгармас доимийлиги қуйидагига тенг:

$$K = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Me}}^2}{a_{\text{MeO}}^2}$$

Агар Me ва MeO конденсацияланган шаклда бўлса:

$$K = P_{\text{O}_2}$$

Бу ерда: K – реакциянинг мувозанат доимийси;

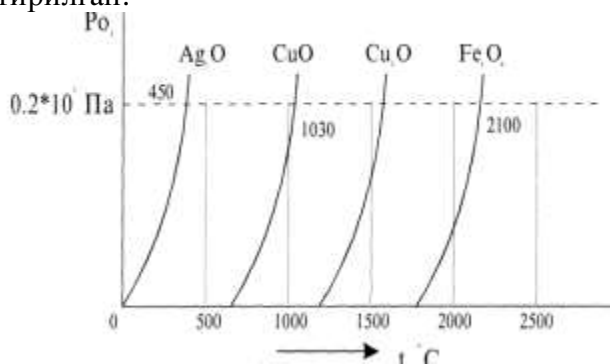
P_{O_2} – реакция натижасида ажралиб чиққан кислороднинг парциал босими; a_{Me} – реакциядаги металлнинг фаоллиги; a_{MeO} – реакциядаги металл оксидининг фаоллиги.

Оксидларнинг парчаланиш жараёни атроф-муҳитдаги кислороднинг парциал босимига боғлиқдир. Газлар аралашмаси кўрсатадиган умумий босимнинг бирор газ ҳиссасига тўғри келадиган қисми шу газнинг **парциал босими** деб аталади. Масалан, таркиби 21% кислород (O_2) ва 79% азот (N_2) бўлган ҳавонинг ўртача босими бир атмосферага (1 атм.) тўғри келса, унинг таркибидаги кислороднинг парциал босими 0,21 атм.га тенг. Азотники еса 0,79 атм.га тўғри келади. Парчаланиш жараёни оқиб ўтиши учун реакция натижасида ажралиб чиқаётган кислороднинг парциал босими атроф-муҳитдаги

кислороднинг парциал босимидан юкорирок бўлиши керак. Шундан кейингина парчаланиш жараёни оқиб ўтиши мумкин.

$$P_{O_2(\text{парчаланиш})} > P_{O_2(\text{атроф-мухит})}$$

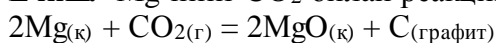
Агар аксинча ҳолат бўлса, яъни атроф-мухитдаги кислороднинг парциал босими юқори бўлса ($P_{O_2(\text{парчаланиш})} < P_{O_2(\text{атроф-мухит})}$), унда оксидланиш жараёни юз беради. Бундан кўринадики, оддий атмосферада парчаланиш даврида ажралиб чиқадиган кислороднинг парциал босими 0,21 атм.дан катта бўлсагина парчаланиш жараёни оқиб ўтади (яъни $P_{O_2(\text{парчаланиш})} > 0,21$ атм.). Атроф-мухитдаги кислороднинг парциал босими қанчалик камроқ бўлса, шунчалик моддаларнинг парчаланиши осонроқ бўлади. Масалан, космосда кислороднинг концентратсияси нолга тенг бўлгани учун унинг парциал босими ҳам нолга тенг бўлади. Шунинг учун космосда моддалар 0 °С да ҳам парчаланаверади. Аммо йер атмосферасида ундай емас. Уларнинг парчаланиши учун вакуумли шароит ёки ажралиб чиқётган кислороднинг парциал босимини ошириш талаб қилинади. Парциал босимни ошириш учун ҳароратни ошириш керак. Ҳар бир модданинг ўз парчаланиш ҳарорати мавжуддир. Бу ҳароратда моддалар қизиб уларнинг диссоциацияси (яъни дастлабки элементларга ажралиши) юз беради. Бунда ажралиб чиқётган кислороднинг парциал босими атроф-мухитдаги кислороднинг парциал босимидан ошиб кетади ва парчаланиш жараёни тўлиқ оқиб ўтади. Қуйида бази бир моддаларнинг оддий атмосферада парчаланиш ҳарорати келтирилган:



Парциал босимнинг ҳарор $t, ^\circ\text{C}$ қлиги.

1-масала. Магнийнинг (Mg) карбонат ангидрид (CO_2) билан реакциясининг стандарт энтальпиясини топинг.

Ечиш. Mg нинг CO_2 билан реакцияси тенгламасини тузамиз:



Маълумотномадан моддаларнинг стандарт энтальпияси берилган жадвалдан фойдаланиб MgO ва CO_2 учун ΔH_{298}^0 қийматини топамиз.

$$\text{MgO}_{(\text{к})} \Delta H_{298}^0 = - 601,8 \text{ кЖ/мол}$$

$$\text{CO}_{2(\text{г})} \Delta H_{298}^0 = - 393,5 \text{ кЖ/мол}$$

$$2 \text{ мол MgO} \text{ учун } \Delta H_{298}^0 = 2 \cdot (- 601,8 \text{ кЖ/мол}) = - 1203,6 \text{ кЖ}$$

$$1 \text{ мол CO}_2 \text{ учун } \Delta H_{298}^0 = 1 \cdot (- 393,5 \text{ кЖ/мол}) = - 393,5 \text{ кЖ}$$

Булардан фойдаланиб, (2.2) формула орқали реакциянинг энтальпиясини топамиз.

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{\text{реак.мах.}} - \sum \Delta H_{\text{даст.молда.}} = - 1203,6 \text{ кЖ} - (- 393,5 \text{ кЖ}) = - 1203,6 \text{ кЖ} + 393,5 \text{ кЖ} = - 810,1 \text{ кЖ}$$

Жавоб: Реакциянинг стандарт энтальпияси $\Delta H_{298}^0 = - 810,1 \text{ кЖ}$ га тенг. Энтальпиянинг (-) ишораси реакциянинг экзотермик эканлигини билдиради.

3- Мавзу: Металларни ва сульфидларни оксидланишида ҳисоботлар

Агар бирикма ва металл бир бири билан ёки ўзга инертли моддалар билан эритмани ташкил қилса, иккита конденсацияланган фаза ўрнига битта фаза пайдо бўлади. Шундай системада эркинлик даражасининг сони иккига тенг:

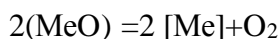
$$C = K - \Phi + 2 = 2 + 2 - 2 = 2$$

Бирикманинг ажралиш таранглиги фақат ҳарорат эмас, таркиб функцияси ҳам бўлиб ҳисобланади:

$$P_{O_2} = f(T, H)$$

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

Бу ҳолда реакция тенгламаси:



бунда:

[Me] - эритмадаги металлнинг миқдори.

(MeO) - эритмадаги оксиднинг миқдори.

Металл ва оксидни эрувчанлик хусусияти чекланган деб қабул қиламиз ва яқунловчи миқдорни тўйинган эритмаларда [Me]_{те} ва (MeO)_{те} деб белгилаймиз. Реакция учун

$$K = \frac{[P_{Me}]^2 \cdot P_{O_2}}{(P_{MeO})^2}$$

бунда: P_{Me} ва P_{MeO} - T ҳароратли системада металл ва оксид буғларининг мувозанат парциал босимлари.

тенгламадан,

$$P_{O_2} = \frac{K(P_{MeO})^2}{[P_{Me}^2]}$$

Генри қонунига биноан, эритма устидаги модда буғининг мувозанат босими унинг эритмадаги моляр қисмига пропорционалдир. Тўйинган эритма устидан модда буғининг босими тоза модда буғининг босимига тенг (P°_{Me} , P°_{MeO}).

Буни қуйидагича ёзамиз:

$$\frac{P^1_{Me}}{P_{Me}^{\circ}} = \frac{[Me]}{[Me]_{те}} \quad \text{ва} \quad \frac{P^1_{MeO}}{P_{MeO}^{\circ}} = \frac{(MeO)}{(MeO)_{те}}$$

$$P^1_{Me} = P^{\circ}_{Me} \frac{[Me]}{[Me]_{те}} \quad \text{ва} \quad P^1_{MeO} = P^{\circ}_{MeO} \frac{(MeO)}{(MeO)_{те}}$$

[3.5] ва [3.6] эритмаларидаги оксид ажралиши таранглигининг қийматини системага қуйиб, қуйидаги формулани чиқарамиз:

$$P_{O_2} = \frac{K(P_{MeO})^2 (MeO)_{те}^2 [Me]_{те}^2 \text{ т.е.}}{(P^{\circ}_{Me})^2 (MeO)_{те}^2 \text{ т.е.} [Me]_{те}^2}$$

Агар Me ва MeO қайсидир бир эритмада эриб кетса, умумий ифода оксидларнинг ажралиш таранглигини ана шу ҳолда аниқлайди. Унда нисбат

$$\frac{K(P^{\circ}_{MeO})}{[P^{\circ}_{Me}]^2} = K_0$$

аниқроғи, моддалар ажралишнинг ўзгармас доимийлигига тенг. Энди қуйидаги тенгламани ёзсак бўлади:

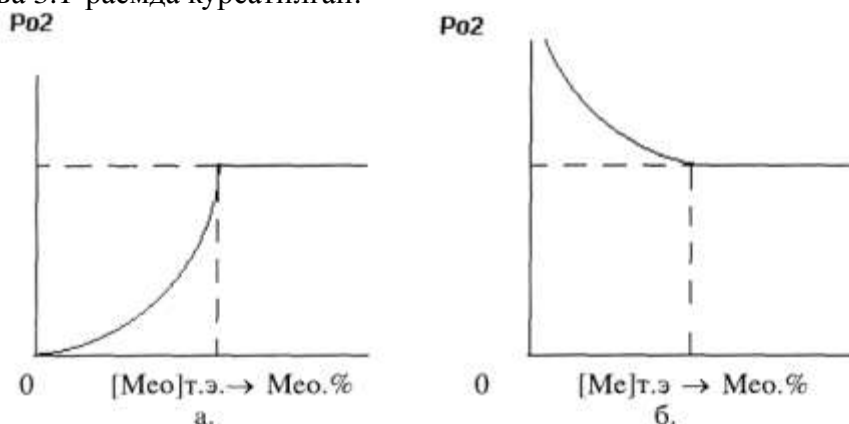
$$P_{O_2} = \frac{K_0 \{ [Me]_{те} \}^2 * \{ (MeO)_{те} \}^2}{[Me] (MeO)_{те} \cdot a^2_{Me}} = K_0 \frac{a^2_{MeO}}{a^2_{Me}}$$

бунда: a_{MeO} ва $a_{\text{не}}$ - эритмадаги оксид ва металнинг фаоллиги.

Агар Me конденсацияланган фазада қолса, эритмада эса фақат оксид мавжуд бўлади, унда ифода (3.4) онсонлашади, шунки $[\text{Me}]_{\text{т.э.}} / [\text{Me}] = I$, шунда

$$P_{\text{O}_2} = K_o \frac{[(\text{MeO})]_{\text{т.э.}}^2}{(\text{MeO})_{\text{т.э.}}}$$

тенгламадан шу маълумки, оксид ажралишининг мувозанат таранглиги унинг эритмадаги миқдорига бевосита боғланади. Эритмада оксид миқдори қанча кам бўлса, шунча ажралишнинг таранглиги кам, шунча оксид мустаҳкам ва уни металга тикланиши мураккаб. Миқдорликни оширишда мувозанат босимнинг ошиши фақат P_{O_2} ни конденсацияланган эримаган оксидга хос қийматигача ўсиб боради. Графикли бу боғланиш ва 3.1-расмда кўрсатилган.



3.1- расм. Оксид ажралиш таранглигининг MeO ни шлакдаги (а) ва Me ни эритмадаги (б) миқдорига боғлиқлиги.

Бу боғлиқлик пирометаллургия тажрибасида катта аҳамиятга эга. Масалан, рангли металллар оксидларини баланд ҳароратли тикланишида, жараён шунча енгил ўтади, қанча эритмада оксид миқдори баланд бўлса. Агар эритмада ажралиш даврида пайдо бўлган метал мавжуд бўлса, оксид эса конденсацияланган фазада қолади, унда тенглама куйидагича ўзгаради:

$$P_{\text{O}_2} = \frac{K_o([\text{Me}]_{\text{т.э.}})^2}{[\text{Me}]}$$

Шу тенгламадан маълумки, пайдо бўлган метал инертли эритмада эригандан сўнг, оксиднинг ажралиш таранглиги ҳар доим метални конденсацияланган фазадаги таранглигидан катта ёки тенг.

Пайдо бўлган метални эритмага шикарилиши оксидларнинг тўлароқ, тикланишини таъминлайди.

4-Мавзу: Суюқ сульфидларни оксидланиши ва тоза метал олишда замонавий технологиялар

Сульфидларни оксидланиши реакция давомида катта хажмда иссиқлик ажралиб чиқадиган гетероген экзотермик жараёндир. Иссиқлик кимёвий реакциянинг бўлим чегарасида ажралиб чиқади.

Ҳар бир сульфидга ўзига хос аланга олиш ҳарорати бор. Иссиқлик ажраладиган реакция зонанинг ҳарорати газли оқим ва атроф муҳитнинг ҳароратларидан фарқ қилади. Вақт бирлигида ажраладиган иссиқликнинг сони кимёвий реакциянинг тезлиги билан аниқланади. Реакцион зонадан иссиқликнинг тарқалиши иссиқлик ўтказиш шароитларига боғлиқдир. Иссиқлик ўтказишнинг тезлиги сульфид сиртининг ҳарорати ва газли оқим марказидаги ҳароратлар орасидаги айирмага тўғри пропорционалдир:

$$g = a (T_1 - T_2)^{1,25} + b (T_1^4 - T_2^4)$$

T_1 - сульфид сиртини ҳарорати;

T_2 - газ оқим марказини ҳарорати; a ва b доимийликлар.

Маълум шароитларда, вақт бирлигида ажралиб чиқаётган иссиқликнинг сони Q_1 , модда хажмига тарқалаётган иссиқлик сонидан Q_2 кўпроқ бўлади. $Q_1 > Q_2$ тенгсизлик сульфиднинг аланга олиш шароитларига жавоб беради. Шу ҳароратга етишиши билан, берилган оқим тезлигида, оксидланиш шундай тез кетадики, ажралиб чиққан иссиқлик модда массасининг тез иситилишига ва реакция модданинг ҳамма жинси бўйича ўз-ўзидан тарқалишига етарли бўлади. Сульфидларнинг аланга олиш ҳарорати бир қатор омилларга боғлиқдир: сульфидларнинг тузилиш хусусиятлари, тартибланиш даражаси, дислокация миқдорлиги ва сиртидаги бошқа зарраша ўлчами, иссиқлик сингдирувчанлиги, оксидланаётган модда ва жараён маҳсулотларининг зичлиги ва бошқа физика-кимёвий хусусиятларидан. Сульфидларнинг майда заррачалари паст ҳароратда аланга олади. Сульфиднинг иссиқлик ўтказиш ва зичлиги қанча юқори бўлса, шунча унинг аланга олиш ҳарорати баланд бўлади.

Бир неча сульфид минералларнинг аланга олиш ҳароратини келтирамиз (4.1 жадвал).

4.1-жадвал.

Сульфид минералларнинг аланга олиш ҳароратлари

Заррача ўлчамлари, мм	Аланга олиш ҳарорати, С				
	Халькопирит	Пирит	Пирротин	Сфалерит	Галенит
+ 0,0 - 0,05	280	290	330	554	505
+ 0,0 - 0,075	335	345	419	605	697
+ 0,075 - 0,10	357	405	444	623	710
+ 0,10 - 0,15	364	422	460	637	720
+ 0,15 - 0,20	375	423	465	646	730
+ 0,20 - 0,30	380	424	471	646	730
+ 0,30 - 0,50	385	426	475	646	735
+ 0,50 - 1,00	395	426	480	646	740
+ 1,0 - 2,00	410	428	482	646	750

Ҳаво намланиши аланга олиш ҳароратини бир оз пасайтиришига олиб келади, ҳавода олтингурутли газни миқдорлигини ошиши, аксинча, аланга олиш ҳароратини кўпайтиради.

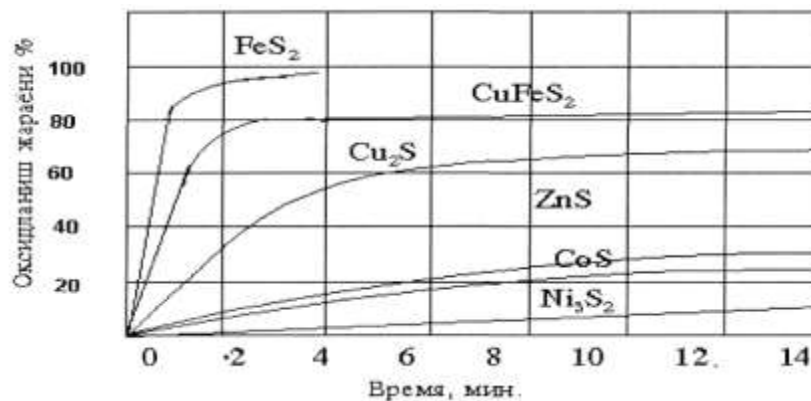
Юқори даражали сульфидлар, қоидадагидек, кўп нуқсонли тизимга ега (пирит) ва, паст даражали сульфидларга нисбатан (пирротин), пастроқ ҳароратларда аланга олади. Сульфид оксидланиши камида қуйидаги босқичлардан оқиб ўтади:

- 1) Газ оқими марказидан кислородни сульфид сиртига диффузияси;
- 2) Сульфид сиртига кислородни хемосорбцияси;

- 3) Сульфид оксидланишининг бевосита кимёвий реакцияси;
- 4) Сульфид ёки оксид хажмидан реакцион зонасига катион ёки анионларнинг диффузияси;
- 5) Гетероген чегарадан реакцияни газ махсулотларини десорбцияси.

Бу босқичларнинг ҳар бири, ўз навбатида, алоҳида поғоналардан тузилиши мумкин. Ташқи шароитларга қараб, сульфид ва пайдо бўладиган оксидларни тузилиш структурасига боғлиқ бўлган ҳолатда, жараён диффузион, кинетик ёки ўзгарувчан тартибда ўтади.

Бир неча сульфидларни куйдириш кинетик маълумотларини келтирамыз (10.1-расм).



4.1 - расм. Сульфидларни ҳаво кислороди билан оксидланиш жараёнини кинетик чизиклари
Вақт мин

Жараённи қандай тартибда ўтиши реакцияни кинетик энергия қийматидан аниқлаш мумкин. Бир неча сульфидларни куйдириш реакциясини активлик энергиясини келтирамыз (4.2 - жадвал).

4.2 - жадвал

Саноатда қўлланадиган ҳарорат оралиғидаги сульфид куйдиришнинг активлик энергияси

Сульфидлар	Ҳарорат, С оралиғи	E, кДж/мол'
Пирит	500 - 700°C	34,02 - 44,8
Ярим олтингургуртли мис	600 - 750	31,50 - 34,02
Халькопирит	600 - 750	37,2 - 44,1
Сфалерит	600 - 750	184,8 - 193,2
Кадмий сульфиди	645 - 845	159,6 - 163,8
Никель сульфиди	700 - 900	107,8
Кобальт сульфиди	600 - 800	102,4
Ренийни дисульфиди	420 - 600	8,4
Молибден сульфиди	400 - 650	13,6
Рений сульфиди	530 - 750	12,6

Шу маълумотларга кўра, саноатда қўлланадиган ҳарорат оралиғида фақат рух ва кадмий сульфидлари кинетик тартибда оксидланади, кобальт ва никель сульфидлари-ўзгарувчан тартибда, қолганлари эса - диффузион тартибда.

Рух ва кадмий сульфидларнинг қаттиқ ҳолатдаги оксидланиш реакцияларини кинетикасини кўриб чиқамиз. Ҳарорат ошиши билан иккала сульфидларнинг оксидланиш тезлиги тобора ошиб боради. Газли оқимда кислород миқдорини қаттиқ сульфид оксидланиш тезлигига таъсирини тенглама орқали аниқласа бўлади:

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

Ҳарорат ўзгармас шароитида жараён тезлиги P_{O_2} га тўғри пропорционалдир:

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

5-Мавзу: Метал оксидларни тиклашда инновацион технологияларни ҳисоблаш

Агар бирикма ва металл бир бири билан ёки ўзга инертли моддалар билан эритмани ташкил қилса, иккита конденсацияланган фаза ўрнига битта фаза пайдо бўлади. Шундай системада эркинлик даражасининг сони иккига тенг:

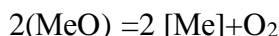
$$C = K - \Phi + 2 = 2 + 2 - 2 = 2$$

Бирикманинг ажралиш таранглиги фақат харорат эмас, таркиб функцияси ҳам бўлиб ҳисобланади:

$$P_{O_2} = \phi(T, H)$$

$$H_{MeO} + H_{Me} = 1$$

Бу ҳолда реакция тенгламаси:



бунда:

[Me] - эритмадаги металлнинг миқдори.

(MeO) - эритмадаги оксиднинг миқдори.

Металл ва оксидни эрувчанлик хусусияти чекланган деб қабул қиламиз ва яқунловчи миқдорни тўйинган эритмаларда [Me]_{те} ва (MeO)_{те} деб белгилаймиз. Реакция учун

$$K = \frac{[P_{Me}]^2 \cdot P_{O_2}}{(P_{MeO})^2}$$

бунда: P_{Me} ва P_{MeO} - T хароратли системада металл ва оксид буғларининг мувозанат парциал босимлари. Тенгламадан,

$$P_{O_2} = \frac{K(P_{MeO})^2}{[P_{Me}^2]}$$

Генри қонунига биноан, эритма устидаги модда буғининг мувозанат босими унинг эритмадаги моляр қисмига пропорционалдир. Тўйинган эритма устидан модда буғининг босими тоза модда буғнинг босимига тенг (P°_{Me} , P°_{MeO}).

Буни қуйидагича ёзамиз:

$$\frac{P^1_{Me}}{P_{Me}} = \frac{[Me]}{[Me]_{те}} \quad \text{ва} \quad \frac{P^1_{MeO}}{P^{\circ}_{MeO}} = \frac{(MeO)}{(MeO)_{те}}$$

$$P^1_{Me} = P^{\circ}_{Me} \frac{[Me]}{[Me]_{те}} \quad \text{ва} \quad P^1_{MeO} = P^{\circ}_{MeO} \frac{(MeO)}{(MeO)_{те}}$$

$$P_{O_2} = \frac{K(P_{MeO})^2 (MeO)^2 [Me]^2 \text{ т.е.}}{(P^{\circ}_{Me})^2 (MeO)^2 \text{ т.е.} [Me]^2}$$

Агар Me ва MeO қайсидир бир эритмада эриб кетса, умумий ифода оксидларнинг ажралиш таранглигини ана шу ҳолда аниқлайди. Унда нисбат

$$\frac{K(P^{\circ}_{MeO})}{[P^{\circ}_{Me}]^2} = K_0$$

аниқроғи, моддалар ажралишнинг ўзгармас доимийлигига тенг. Энди қуйидаги тенгламани ёзсак бўлади:

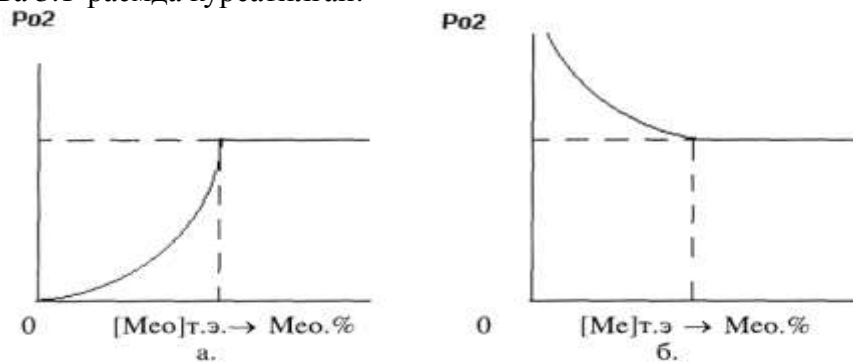
$$P_{O_2} = \frac{K_0 \{ [Me]_{те} \}^2 * \{ (MeO) \}^2}{[Me] (MeO)_{те.} a^2_{Me}} = K_0 \frac{a^2_{MeO}}{a^2_{Me}}$$

бунда: a_{MeO} ва a_{Me} - эритмадаги оксид ва металлнинг фаоллиги.

Агар Me конденсацияланган фазада қолса, эритмада эса фақат оксид мавжуд бўлади, унда ифода (3.4) осонлашади, шунки $[Me]_{те.} / [Me] = 1$, шунда

$$P_{O_2} = K_0 \frac{[(MeO)]^2}{(MeO)_{те}}$$

тенгламадан шу маълумки, оксид ажралишининг мувозанат таранглиги унинг эритмадаги миқдорига бевосита боғланади. Эритмада оксид миқдори қанча кам бўлса, шунча ажралишнинг таранглиги кам, шунча оксид мустаҳкам ва уни металга тикланиши мураккаб. Миқдорликни оширишда мувозанат босимнинг ошиши фақат P_{O_2} ни конденсацияланган эримаган оксидга хос қийматигаша ўсиб боради. Графикли бу боғланиш ва 3.1-расмда кўрсатилган.



5.1- расм. Оксид ажралиш таранглигининг MeO ни шлакдаги (а) ва Me ни эритмадаги (б) миқдорига боғлиқлиги.

Бу боғлиқлик пирометаллургия тажрибасида катта аҳамиятга ега. Масалан, рангли металллар оксидларини баланд хароратли тикланишида, жараён шунча енгил ўтади, қанча эритмада оксид миқдори баланд бўлса. Агар эритмада ажралиш даврида пайдо бўлган метал мавжуд бўлса, оксид еса конденсацияланган фазада қолади, унда тенглама қуйидагича ўзгаради:

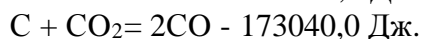
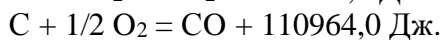
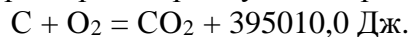
$$P_{O_2} = \frac{K_{O}([Me]_{т.э.})^2}{[Me]}$$

Шу тенгламадан маълумки, пайдо бўлган метал инертли эритмада эригандан сўнг, оксиднинг ажралиш таранглиги ҳар доим метални конденсацияланган фазадаги таранглигидан катта ёки тенг.

Пайдо бўлган метални эритмага чиқарилиши оксидларнинг тўлароқ, тикланишини таъминлайди.

6-Мавзу. Металлотермия ва қаттиқ углерод билан тиклаш реакциялари асосида инновацион технологиялари

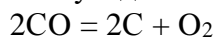
C - O₂ системада стандарт шароитларда қуйидаги реакциялар ўтиши мумкин:



Бу реакцияларни оқиб ўтиш термодинамик эҳтимоллигини, ҳар хил ҳароратларда, диаграммадан кўриш мумкин.

Ҳароратнинг ошиши билан углероднинг зиёдлик ва кислородни етишмовчилик шароитларида СО ни пайдо бўлиш эҳтимолиги СО₂ га нисбатдан, кўпроқдир. СО₂ ниҳоятда турғун бирикма бўлгани сабабли, СО самарадорли тикловчи газдир.

Яхши тикловчи модда бўлиб қаттиқ углерод ҳам қўлланиши мумкин. Жараён даврида пайдо бўлаётган СО ни турғунлигини қуйидаги реакцияни ўзгармас доимийлигини қиймати орқали аниқласа бўлади.



$$ИгК_{CO} = Иг P_{O_2} / P_{CO}^2 = -11620/T - 9,0$$

Ҳар хил ҳарорат учун Будуар реакциясини мувозанат ўзгармас доимийлигини қуйидаги тенглама орқали аниқласа бўлади:

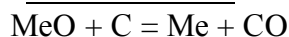
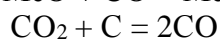
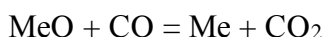
$$ИгК = Иг P_{CO}^2 / P_{CO_2} = -40800/4,575 T + 4,864 ИгТ - 0,34 \cdot 10^{-2} T + 0,627 \cdot 10^{-6} T^2 - -0,47 \cdot 10^{-10} T^3 - 2,926$$

Тенглама орқали ҳисобланган мувозанат доимийлиги қуйидагидир:

T, K	800	900	1000	1100	1200	1300
ИгК=Иг P _{CO} ² /P _{CO2}	-2,05	-0,78	+0,22	+1,04	+1,73	+2,30

Ҳароратнинг ошиши Будуар реакция мувозанатини СО пайдо бўлиш томонига силжайтиради. Бундай ҳулоса Ле-Шателье қонунидан келиб чиқади, чунки бу реакция эндотермикдир. Паст ҳароратлар аксинча, СО ни углерод ва СО₂ га парчаланишига олиб келади.

Оксидларни қаттиқ углерод билан тикланиш жараёнини икки босқичли деб кўрилса бўлади:



Тикланиш реакциясининг шундай кўриб чиқилишида биз иккита реакциянинг бирлашган мувозанати билан иш олиб борамиз: оксидни газли тикланиши ва Будуар реакциялари билан. Тикланиш жараёнининг амалга оширилиши шу ҳолда мумкин, канон газли фазанинг СО ни парциал босими (P_{CO}) берилган оксиднинг мувозанатли СО парциал босимидан (P¹_{CO}) кўпроқ бўлади. Шу вақтда қаттиқ углероднинг газлаштириш реакцияси учун газли фазанинг P_{CO} си Будуар реакциясининг мувозанати P_{CO} га қараганда кам бўлиши керак.

Кўриниб турибдики, шу иккита реакцияларнинг биргаликда ўтиб бориши, ҳар бир оксидга мос ҳароратда рўёбга ошиши мумкин. Кўрилаётган система учта моддадан (Me, C, O) ва туртда фазалардан (Me, MeO, C, газ) иборат. Бундай системанинг эркинлик даражасининг сони бирга тенг. Мувозанат ҳолатда ҳарорат СО нинг миқдорини ва бу системадаги умумий босимни аниқлайди.

Қаттиқ углерод ишигирида оксидларни тикланиш реакциясининг бошланиш хароратини реакция мувозанатининг ўзгармас доимийлига тенгламалари билан аниқласа бўлади:

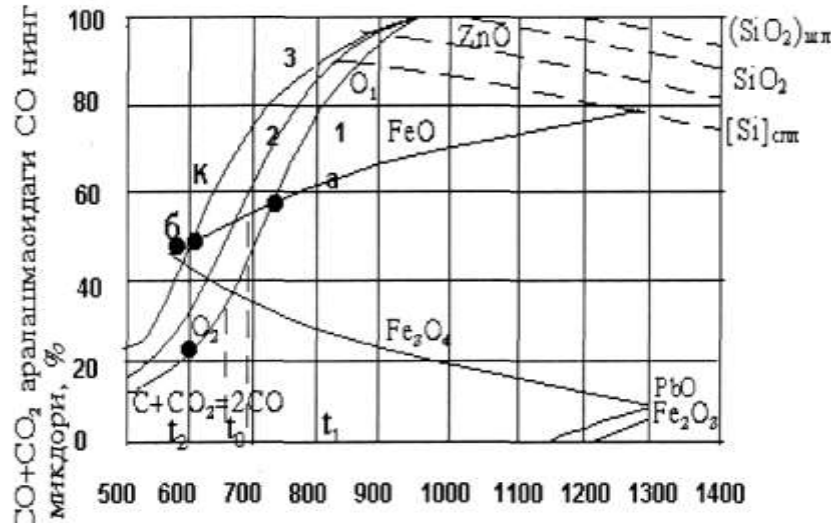
$$K_1 = P_{CO_2} / P_{CO} = \phi(T)$$

$$K_2 = P_{FeO}^2 / P_{CO_2} = \phi(T)$$

$$P_{CO} + P_{CO_2} = P$$

Бу тенгламаларнинг биргаликда ечилиши берилган хароратлар учун ҳамма учта номаълум ўлчамларни аниқлашга (P_{CO} , P_{CO_2} ва P) имкон яратади.

Бирлашган мувозанатлар учун термодинамик боғлиқликларни аниқланишининг графикли усулини кўриб чиқамиз



6-расм. Хароратга боғлиқ бўлган оксидни СО билан тикланиш ва Будуар реакциялари учун мувозанат графиклари:

1-1,05·10⁵ Па; 2-0,05·10⁵ Па; 3-0,02·10⁵ Па

Қаттиқ углерод билан оксидларнинг тикланиш реакциясининг мувозанати шу ҳолда келиши мумкин, қачонки иккита биринчи босқичлари ҳам мувозанатлашган бўлса. Ме-С-СО-СО₂ системанинг умумий бирлашган мувозанати тикланиш ва газлаштириш реакцияларнинг мувозанатли графикларини кесишган нуқтаси билан аниқланади. Шунинг билан системанинг мувозанатли ҳолатига фақат битта харорат жавоб беради. Масалан, FeO ни тикланиш мувозанати учун бу t₀ харорат бўлади, газли фазанинг мувозанатли таркиби эса "O" нуқта билан аниқланади. Баландроқ хароратда, масалан t₁ = 800°C, Будуар реакцияси учун мувозанатли газли аралашманинг таркиби ("O" нуқта), FeO тикланиш реакциясига нисбатан баландроқ бўлади. Шунинг учун FeO+CO = Fe + CO₂ тикланиш жараёни оқиб ўтади. Газли аралашманинг мувозанатли таркиби "a" нуқтага интилади. Берилган системада иккита бирлашган реакциялар шунгача оқиб ўтадики, қачонки ёки оксид ёки қаттиқ углерод охиригача сарф бўлгунча, аниқроғи бу реакция битта фазанинг тамом бўлгунча оқиб ўтади.

Углеродни ортиқча миқдорлигида оксид тўлиқ тикланади, газли фазанинг яқунловчи таркиби эса "O" нуқтасига интилади ва шунга мос келади. Углеродни камлигида эса оксид тўлиқ тикланмасдан қолади, газли фазанинг яқунловчи таркиби "a" нуқтага жавоб беради.

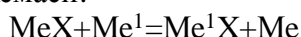
FeO ни тикланиши t₂ = 600°C хароратда амалга ошмайди, чунки Будуар реакцияси бўйиша СО ни мувозанатли миқдори паст ("O" нуқта). Тикланиш реакцияси оқиб ўтиши учун газнинг таркиби ("b" нуқта) бўлиши лозим. Агар системада бир неча оксидлар ва углерод мавжуд бўлса, ўзаро эритмани ташкил қилмаган ҳолатда, биринчи навбатда енгил тикланадиган оксид реакцияга киради. Шунда реакция охиригача битта фазанинг сарф бўлишигача оқиб ўтади. (Масалан Cu₂O ёки С).

Қаттиқ углерод иштирокида оксидларнинг тикланиш реакцияси газли фазанинг хажми ўзгариши билан оқиб ўтади. Шунинг учун системани сиртки босимини ўзгариши реакцияга таъсир қилади. Ле-Шателье қондасига биноан, босимнинг пасайиши билан қаттиқ углеродни газлаштириш реакциясини аҳамиятини ошишига олиб келади. Аксинча, босимни ўсиши бирлашган реакцияларнинг мувозанатини анча юқори ҳароратлар томонига суради.

Металларни бирикмаларидан бошқа элементга асосий металга нисбатдан каттароқ тортилиш кучига эга бўлган метал билан тикланиш жараёнини металлотермия дейилади.

Металлотермия асосан шу ҳолларда қўлланади, қашонки одатдаги тикловчи моддалардан фойдаланиш системанинг термодинамик хусусиятларининг таъсирида самарадорли бўлмайди (масалан $\Delta G_{\text{MeO}} < \Delta G_{\text{CO}_2}$ ёки $\Delta G_{\text{MeO}} < \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$). Вақти-вақти билан ўз таркибида углерод бўлган тикловчи моддани қўллаш тикланаётган метал билан кераксиз карбидларни ташкил қилишлари мумкин бўлиб қолади. Шунинг учун тикловчи модда ҳисобидан бошқа метални қўллаш мақсадга мувофиқ бўлади, чунки металнинг углероддан тозаланиши ечилмас масала бўлиб ҳисобланади.

Металлотермиянинг умумий схемаси:



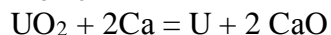
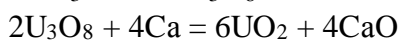
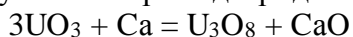
Жараённинг амалга оширилишининг шароити - реакциянинг термодинамик потенциалнинг салбий қиймати ($\Delta G < 0$, $\Delta G_{\text{Me}^1\text{X}} < \Delta G_{\text{MeX}}$). ΔG ни ҳароратга боғлиқ бўлган қийматлари Гиббс энергияси диаграммаларида келтирилган. Масалан Al, Cu, Ca, Mg, бошқа металларга нисбатан кислород, хлор, фторларга каттароқ тортилиш кучга егадир. Шунинг учун улар тикловчи модда ҳисобида қўлланишлари мумкин.

Металлотермия тикланаётган метал ва метал-тикловчи билан бир-бирида минимал эришини талаб қилади. Шунда жараён самарадорли бўлади ва кейинги метални тозалашда ортиқча сарф харажатлар бўлмайди.

Кейинги технологик талаб-металлургик реакциянинг юқори даражада иссиқлик ажралиб чиқишидир. Бошқа ҳолатда етмайдиган иссиқликни сиртдан келтиришга тўғри келади.

Металлотермияни уран, тантал, ниобий ва бошқа нодир металларни олишда қўлланилади. Уран кислород билан учта оксид бирикмасини ташкил этади: UO_3 , U_3O_8 , UO_2 .

Биринчи иккита оксиднинг тикланиши водород ёрдамида амалга ошиши мумкин. Ураннинг диоксиди мураккаб бирикма бўлиб ҳисобланади. ($\Delta G^\circ \text{UO}_2 = -1067,08$ кДж/мол). Уранга нисбатдан кислородга кўпроқ тортилиш кучига жуда кам металлар эга, шулар қаторида кальций ҳам бор. Шунинг учун уран диоксидини тиклашда кальций қўлланиши мумкин. Жараён даврида оқиб ўтадиган реакциялар:



Охириги реакция учун 1200°C да ΔG^0 ни қиймати тенг:

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

Уран оксиди ва кальцийлардан тузилган шихтани герметик тигелга юклайдилар. Металларни оксидланишини олдини олиш ниятида тигелга аргон ёки гелий берадилар. Тигель 700°C ҳароратгача электр печида иситилади. Металлотермик реакциясининг оқиб ўтиши ҳароратнинг 1300°C кўтарилишига олиб келади. Шу ҳароратда уран эрийди ва жараён пайтида кальций оксидининг пардаси билан сиртдан ёпилган металнинг алоҳида томчилари пайдо бўлади. Вақти-вақти билан шу пардани олиб ташлаш учун шихтага CaCl_2 қўшилади. Бу кальций хлориди CaO ни пардасини эритади ва томчиларни катталашишига ёрдам беради.

Жараённинг якунида уранни кальций бирикмаларидан ажратиб ташлаш учун моддаларни минерал кислотаси билан қайта ишланади.

ТАҚДИМОТ МАТЕРИАЛЛАРИ



