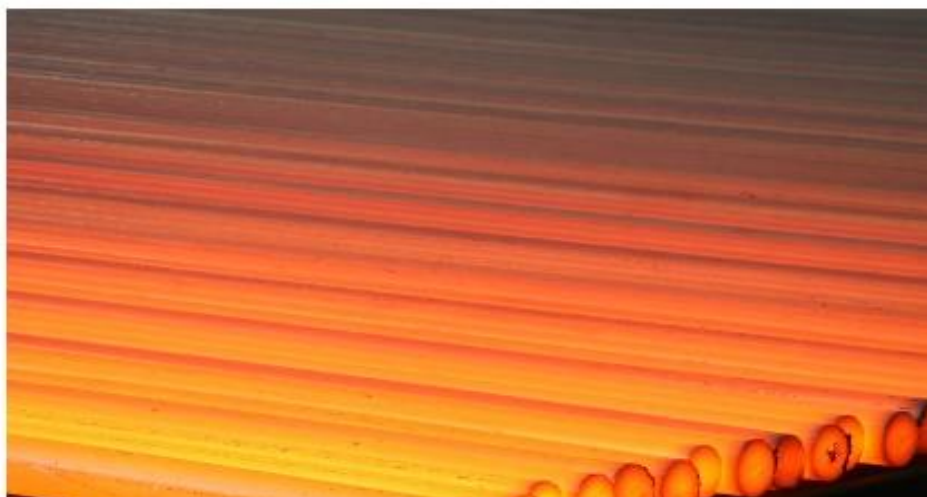


TURAKULOV JAXONGIR ULUGBEKOVICH
TO'XTAMURODOVA ZILOLA XAMIDJON QIZI



PIROMETALLURGIYA JARAYONLARI NAZARIYASI

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

JIZZAX POLITEKNIKA INSTITUTI

KIMYOVIY TEXNOLOGIYA
kafedrası

TURAKULOV JAXONGIR ULUGBEKOVICH
TO‘XTAMURODOVA ZILOLA XAMIDJON QIZI

PIROMETALLURGIYA JARAYONLARI **NAZARIYASI**

O‘quv qo‘llanma

60710100

– Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo‘yicha)
bakalavriat yo‘nalishi talabalari uchun mo‘ljallangan.

Jizzax – 2023

UDK 669

J.U. Turakulov., Z.X. To'xtamurodova. Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi: o'quv qo'llanma / J.U. Turakulov, Z.X. To'xtamurodova – Jizzax: JizPI, 2023. – 112 b.

Ushbu o'quv qo'llanma Jizzax Politehnika instituti tomonidan Institut kengashining 2022 yil 31-avgustdagi “1”-sonli majlisi bayonnomasi bilan tasdiqlangan “Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi” fanining o'quv dasturi asosida ishlab chiqilgan.

Tuzuvchi:

Turakulov J.U. – “Kimyoviy texnologiya” kafedrası dotsenti, PhD.

To'xtamurodova Z.X. - “Kimyoviy texnologiya” kafedrası assistenti.

Taqrizchilar:

Sultonov M.M. – JDPU professori, kimyo fanlari doktori.

Xadjibayev D.A. – JizPI “Kimyoviy texnologiya” kafedrası dotsenti, kimyo fanlari nomzodi.

MUNDARIJA

SO‘Z BOSHI.....	5
KIRISH	6
1. PIROMETALLURGIK JARAYONLARNING NAZARIY ASOSLARI.....	9
1.1. Metallar haqida tushuncha	9
1.2. Metallarning kristall panjaralari.....	14
1.3. Metall panjaralarining real tuzilishi	19
1.4. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va metallurgik jarayonlarning yo‘nalishi.....	22
1.5. Korroziya turlari.....	25
1.6. Metallarni korroziyadan saqlash.	26
2. OKSID VA SULFID SISTEMALARIDA FAZALAR MUVOZANATI	30
2.1. Qattiq oksid va sulfidlarning qisqacha tavsifi.....	30
2.2. Fe-S - sistemasining fazalar diagrammasi.....	32
2.3. Cu – S sistemasining fazalar diagrammasi.....	34
2.4. Fe – O sistemasining fazalar diagrammasi.....	35
2.5. Cu – O sistemasining fazalar diagrammasi	36
2.6. Metall – oltingugurt sistemasida fazaviy muvozanat.....	37
3. OKSID, SULFID VA GALOGENIDLARNING PARCHALANISH JARAYONI	
TERMODINAMIKASI	41
3.1. Parchalanish jarayonining umumiy tushunchalari	41
3.2. O‘zgarmas tarkib sharoitida moddalarning parchalanishi.....	42
3.3. Moddalar parchalanishining haroratga bog‘liqligi.....	44
3.4. Eritma hosil qiluvchi moddalarning parchalanishi	45
3.5. Parchalanish jarayonining mexanizmi va kinetikasi	48
3.6. Oksid, sulfid va galogenidlarning parchalanish jarayoni termodinamikasi	51
4. METALLARNING OKSIDLANISHI VA SULFIDLANISHI	57
4.1. Metallarning oksidlanish kinetikasi	57
4.2. Metallarning oksidlanish mexanizmi	59
4.3. Yuqori haroratli oksidlanish.....	60
4.4. O‘zgaruvchan valentli metallarning oksidlanishi.....	62
4.5. Pirometallurgiyada gazli hisoblashlar. Metallurgiya sanoatida gazlar va ularning xususiyati	63
5. SULFIDLARNING OKSIDLANISHI VA SULFID-OKSID SISTEMASINING O‘ZARO TA‘SIRI	67
5.1. Qattiq sulfid oksidlanishining termodinamikasi	67
5.2. Eritma holidagi sulfidlarning oksidlanishi.....	71
5.3. Sulfidlar oksidlanishining kinetikasi.....	74
5.4. Sulfidlarning oksidlanish mexanizmi.....	77
5.5. Oksidlanish – qaytarilish (tiklanish) reaksiyalari va jarayonlar kinetikasini hisoblash	78
6. TIKLANISH JARAYONLARI	85
6.1. Oksidlarni gazsimon tiklovchi modda bilan tiklanish jarayonlarining termodinamikasi.....	85
6.2. Tabiiy gaz bilan tiklanish jarayonlari.....	88
6.3. Uchuvchan metall oksidlarining tiklanishi.....	89
6.4. Metallotermiya	90
6.5. Tiklanish jarayonining mexanizmi va kinetikasi	91
7. KIMYOVIY KINETIKA ELEMENTLARI	99
7.1. Gomogen reaksiyalarning kinetikasi.....	99
7.2. Geterogen reaksiyalarning kinetikasi.....	103
7.3. Pirometallurgik jarayonlar kinetikasi. Kimyoviy reaksiya tezligi	107
ADABIYOTLAR.....	111

SO‘Z BOSHI

“Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi” fani yuqori malakali kadrlar tayyorlashga yo‘naltirilgan asosiy bazali fanlardan biri hisoblanadi.

Nazariy metallurgiya fundamental va texnologik fanlar orasidagi oraliq holatni egallaydi. Mazkur fanlarni o‘qib borish tufayli to‘planib qolgan bilimlar natijasida talabada murakkab amaliy va nazariy masalalarni yechish imkoniyati paydo bo‘ladi va barcha fundamental fanlardan to‘plangan bilimlar metallurgiyani chuqur o‘rganishga yordam beradi. Metallurgiya faqatgina texnika sohasini emas, balki moddalar va ularning xossalarini hamda ularda kechadigan qonuniyatlarni, metallurgik qayta ishlash kabi jarayonlarni ham o‘zida ifoda etadi.

Metallurgik jarayonlar nazariyasi kursi yosh mutaxassislarga ishlab chiqarish va ilmiy izlanish ishlarida murakkab sanalgan jarayonlarni oson o‘zlashtirishga yordam beradi. Nazariy metallurgiya yangi texnologik sxemalar va jarayonlarni o‘rganishning ilmiy o‘zagi hisoblanadi. Mazkur kursning muhim tomoni yana shundan iboratki, zamonaviy ilmiy adabiyotlarni o‘rganishda, ilmiy tadqiqot ishlarini olib borishda va talabalarni boshqa texnologik ahamiyatga ega bo‘lgan mutaxassisliklarni ham o‘rganishda bu kursning puxta o‘rganilishi talab etiladi.

E’tiboringizga havola etilayotgan mazkur o‘quv qo‘llanma oliy o‘quv yurtlari talabalari uchun mo‘ljallangan bo‘lib, u imkon qadar “Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi” kursining barcha mavzularini o‘z ichiga mujassamlashtirgan. Bu o‘quv qo‘llanmadan sanoat ishlab chiqarish korxonalarida ishlayotgan metallurgiya mutaxassislari hamda sohasi yaqin bo‘lgan oliy o‘quv yurtlarida ta’lim olayotgan talabalar ham foydalanishlari mumkin.

Mazkur o‘quv qo‘llanma mualliflarning ko‘p yillar mobaynida oliy o‘quv yurtlarida, o‘rta maxsus ta’lim bilim yurtlaridagi ilmiy-pedagogik faoliyatlarida metallurgiya va shu sohaga tegishli fanlarni o‘qitishda to‘plangan tajribalari asosida yozilgan. Ayni paytda mazkur kurs bo‘yicha o‘zbek tilidagi adabiyotlarning kamligi ham ushbu qo‘llanmani yaratilishiga asosiy turtki bo‘ldi.

Qo‘llanmada keltirilgan mavzularni o‘zlashtirish nisbatan yengilroq bo‘lishi uchun tasviriy vositalar (sxemalar, rasmlar)dan foydalanildi. Har bir bobdan so‘ng namunaviy masala va mashqlar yechish usullari mavjud bo‘lib, har bir masala va mashqni yozma ravishda muhokama qilib yechishga, ularni mantiqiy va matematik asosga tayanib yechishga katta e’tibor berildi. Mavzu bo‘yicha mustaqil tayyorlanish uchun savollar, topshiriqlar, masalalar va mashqlar berildi.

Mualliflar qo‘llanmani yaratilishida o‘zlarining qimmatli maslahatlari va yordamlarini ayamagan ustoz va murabbiylar, metallurgiya mutaxassislari o‘z minnatdorchiliklarini bildiradilar.

KIRISH

“Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi” o‘qitilishi shu soha talabalari uchun metallarni olishning texnologiyalari haqidagi fanning sikllarini o‘rganishdan boshlanadi. Bu kurslar fundamental (kimyo, kimyoviy texnologiya) fanlarning orasidagi holatni egallaydi.

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

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

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

Metallurgiya deb, ruda va boshqa turdagi metall tarkibli materiallardan metall olish jarayonlarini o‘zida qamrab olgan fan, texnika va sanoat tarmog‘iga aytiladi. Metallurgiya geologiya, konchilik ishi, rudalarni boyitish, metallurgiyaning o‘zi va metallga ishlov berish (quymakorlik ishi, metallarga bosim ostida ishlov berish va b.) lardan iborat bo‘lgan konchilik – metallurgiya sanoatining umumiy zanjirida markaziy bo‘g‘in hisoblanadi.

Hozirgi kun metallurgiyasida 75 xildan ko‘p metallar va ular asosida turli-tuman qotishmalar ishlab chiqariladi. Metallar olishning usullariga qarab metallurgik jarayonlar uchga bo‘linadi:

- pirometallurgiya;
- gidrometallurgiya;
- elektrometallurgiya.

Pirometallurgiya metallurgiyada yetakchi o‘rinni egallaydi. Bu jarayon metall saqlovchi xomashyolardan metallarni yuqori haroratlarda tiklanish, oksidlovchi kuydirish, xlorlovchi kuydirish, sulfatlovchi kuydirish, parchalanish hamda sulfid va oksidlarning o‘zaro reaksiyalari yordamida olish kabi usullarni o‘z ichiga oladi. Tiklovchilar sifatida ko‘mir, koks, aktiv metallar, uglerod (II) oksid, vodorod va metan gazlari ishlatiladi.

Har bir metallurgik jarayonining asosiy maqsadi – bo‘sh tog‘ jinsidan qimmatbaho moddalar – metallarni sof, elementar holatida yoki birikma shaklida ajratib olishdir.

Pirometallurgiyada uchraydigan jarayonlarni shartli ravishda quyidagi asosiy guruhlarga bo‘lish mumkin:

- ajralish va disproporsiyalanish;
- tiklanish;

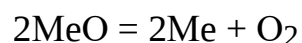
- metallotermiya;
- oksidlanish;
- oksid yoki metallarni sulfidlash;
- xlrlash;
- eritish;
- fazalarning likvatsiya orqali bo‘linishi;
- sublimatsiya va bug‘lanish.

Gidrometallurgik jarayonlar esa asosan ikki bosqichga bo‘lingan. Birinchisida metall yoki birikmani suyuq holatga o‘tkaziladi. Buning uchun suv yoki boshqa noorganik erituvchi moddalar qo‘llanilishi mumkin. Bularga oddiy eritish, tanlab eritish va boshqa usullar kiradi. Ikkinchi bosqichida esa suyuq holatda bo‘lgan metall ionlarini sof holatga o‘tkazishdir. Buning uchun sorbsiya, cho‘ktirish, sementatsiya, ion flotatsiyasi, ekstraksiya, elektroliz va bir qancha boshqa usullar qo‘llanilishi mumkin.

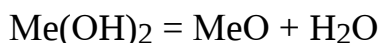
Elektrometallurgiyada metall saqlagan xomashyolarni elektr toki yordamida suyuqlanma yoki eritmali elektroliz qilish yo‘li bilan ular tarkibidagi qimmatbaho metallar ajratib olinadi. Bu usul bilan, asosan, yengil va nisbatan aktivroq metallar ajratib olinadi. Elektrolizdan ba’zi metallarni tozalash uchun ham foydalaniladi. Tozalanadigan metallan anod tayyorlanadi. Elektroliz vaqtida anod eriydi, metall ionlari eritmaga o‘tadi, katodda esa ular cho‘kadi.

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

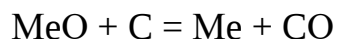
Rangli metallurgiyada metallar asosan sulfid holatlarda uchraydi. Metallni ajratib olish uchun sulfidni kuydirib, oksid holatidan sof metall olish mumkin. Qora metallurgiyada esa asosan metall oksidlari qo‘llaniladi. Bulardan metallni ajratib olish uchun har xil texnologik jarayonlar qo‘llanadi. Masalan, parchalanish reaksiyasi:



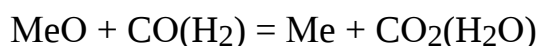
Har bir metall oksidi past haroratlarda mustahkam kimyoviy birikma hosil qiladi. Lekin yuqori haroratlarda oksidlar o‘zini tashkil etgan moddalarga ajralishi mumkin. Har bir oksid uchun o‘ziga xos harorat borki, bu haroratdan boshlab (normal atmosfera bosimida) oksid ajralib, metall va kislorodga parchalanadi.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



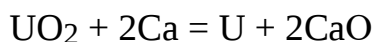
Oksid holatidan metallni tiklanish jarayoni yordamida olish mumkin. Sanoatda keng tarqalgan tiklovchi moddalar: qattiq uglerod, uglerod oksidi, vodorod va tabiiy gazdir. Masalan: qattiq uglerod yordamida tiklanish reaksiyasi quyidagicha yoziladi:



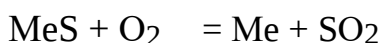
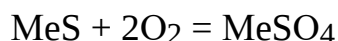
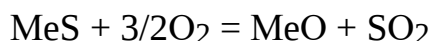
Gazli tiklanishlar esa:



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



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



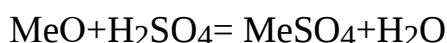
Har bir sulfid uchun o‘ziga xos harorat va oltingugurt angidridining parsial bosimi borki, bunday sharoitda oksid, sulfat yoki sof metall paydo bo‘ladi.

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

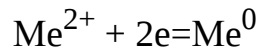


Ushbu reaksiya yallig‘ yoki boshqa erituvchi pechlarda nihoyatda katta tezlik bilan oqib o‘tadi va xomaki mis olish bilan tugallanadi.

Gidrometallurgik jarayonda tanlab eritish reaksiyasi umumiy holda quyidagicha yoziladi:



Metallning ion holatidan tiklanishi quyidagicha bo‘lishi mumkin:



1. PIROMETALLURGIK JARAYONLARNING NAZARIY ASOSLARI

1.1. Metallar haqida tushuncha

Metallurgiya – bu dastlabki xomashyolar bo‘lmish ruda va boshqa turdagi metall tarkibli materiallardan metallar ajratib olish jarayonlarini o‘zida qamrab olgan fan, texnika va sanoat tarmog‘i hisoblanadi.

Metallshunoslik – bu metallarning tarkibi, tuzilishi, xossalari va bu xususiyatlar orasidagi bog‘liqlikni o‘rganadigan fan.

Hozirgi kunda D.I.Mendeleyevning elementlar davriy jadvalida 118 ta element ma’lum bo‘lsa, ularning 22 tasi metallmas, qolgan 96 tasini metallar tashkil qiladi. Shulardan saksonga yaqini tabiatda uchrab, sanoat ahamiyatiga egadir. Metallarning 12 tasi s-elementlar, 32 tasi d-elementlar, 28 tasi f-elementlar va qolgani p-elementlardir. Simobdan tashqari hamma metallar oddiy haroratda qattiq moddalardir. Metallarning o‘ziga xos belgilari quyidagilardan iborat:

Har qanday metall o‘ziga xos yaltiroqlikka ega, buning sababi shuki, ular yorug‘lik nurini spektrning ko‘zga ko‘rinuvchan sohasida qaytarish xususiyatiga ega.

Metallar issiqlik va elektrni yaxshi o‘tkazadi. Metallarning elektr o‘tkazuvchanligi harorat ortishi bilan pasayadi va aksincha, qarshiligi harorat ortishi bilan ortadi.

Ko‘pchilik metallar odatdagi sharoitda kristall holatida bo‘ladi, ularning koordinatsion soni katta qiymatga ega (8 va 12 ga teng).

Metallar bolg‘alanuvchan, cho‘ziluvchan va yassilanuvchi bo‘ladi.

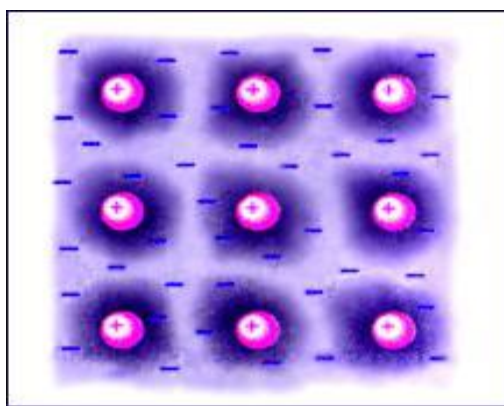
Metallar elektr musbat elementlardir, ya’ni ularning oksidlari ko‘pincha suv bilan birikib asoslar hosil qiladi.

Metallarda bu 5 xususiyatning borligiga asoslanib, metallarning ichki tuzilishi haqida ma’lum tasavvur yaratish mumkin. Masalan, metall yorug‘likni qaytarish xususiyatiga ega bo‘lgani uchun juda yupqa metall plastinka ham shaffof (tiniq) bo‘lmaydi. Bunga asoslanib, metall juda zich tuzilgan (ya’ni metallarning hajm birligida juda ko‘p atomlar bor) deyish mumkin.

Metallarning issiqlik va elektrni yaxshi o‘tkazishi - zaryadlangan zarrachalar metallning kristallari orasida oson harakatlanishi haqida ma’lumot beradi. Nihoyat, metallarning elektromusbat elementlar jumlasiga kirishi – valent elektronlarning metall atomidan osongina chiqib keta olishini ko‘rsatadi. Lekin bu (metallar) xususiyatlarining hech qaysisi oddiy moddalarning “metall” yoki “metallmaslar”

siffiga ajratish uchun asos bo'la olmaydi. Oddiy moddalarni “metall” yoki “metallmaslar” siffiga ajratish uchun kimyoviy bog‘lanishlar tipini asos qilib olish, ko‘p masalalarni izoh qilib olishda juda to‘g‘ri xulosalarga olib keladi. Demak, zarrachalar orasida metall bog‘lanishli oddiy moddalarni metallar jumlasiga, kovalent bog‘lanishli oddiy moddalarni esa metallmaslar jumlasiga kiritish kerak.

1900-yilda Drude taklif etgan “elektron gaz” nazariyasiga muvofiq, metall musbat zaryadli ionlar va ular orasidagi tartibsiz harakat qiluvchi erkin elektronlardan iborat, bu elektronlar gaz molekulari bo‘ysungan qonunlarga bo‘ysunadi (1.1-rasm).



1.1-rasm. Metall kationlari orasida erkin elektronlarning harakatlanishi

Odatdagi haroratda elektronlar metallar sirtidan chiqib keta olmaydi, chunki metallda erkin elektronlarni musbat zaryadli ionlar katta kuch bilan tortib turadi. Metallga tashqaridan elektr maydoni berilganda, elektronlar tartibsiz harakatini yo‘qotib ma’lum yo‘nalishda yugura boshlaydi. Elektronlarning bu harakatiga musbat ionlar to‘sqinlik qiladi. Harorat ko‘tarilishi bilan ionlarning tebranish

harakati kuchayib tebranish amplitudalari kattalashadi. Shunda ionlarning elektronlar bilan to‘qnashish ehtimolligi ortadi. Binobarin, elektronlarning ma’lum yo‘nalish sari harakati qiyinlashadi. Boshqacha aytganda, metallning elektr o‘tkazuvchanligi harorat ortganda kamayadi. Metallardan “asl” metallar oltin, platina, kumush, (bazan mis, kalay, simob) tabiatda erkin, ya’ni, tug‘ma holatda uchraydi. Metallarning asosiy massasi Yer qobig‘ida birikmalar holida uchraydi. Sof metallarning sanoat miqyosida hosil qilish uchun yaroqli tabiiy xomashyosi **metall rudasi** nomi bilan yuritiladi. Rudalar ko‘pincha toza bo‘lmaydi, ularga bekorchi jinslar –qum, loy, ohaktosh va boshqalar aralashgan bo‘ladi. Har qanday ruda ishga tushirilishidan avval bekorchi jinslardan tozalanishi, boshqacha aytganda “boyitilishi” lozim. Ba’zan rudalarning boyitilgan shakli “konsentrat” deb ataladi. Rudalar turli usullar bilan boyitiladi. Ko‘pchilik rudalar flotatsion usulda boyitiladi. Metall rudalarining birinchi turkumi oksidli rudalardir. Bunga temir rudalaridan: vyustit – FeO , qizil temirtosh –

Fe_2O_3 (gematit), qo'ng'ir temirtosh – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ va magnitli temirtosh – Fe_3O_4 (magnetit), aluminiy rudasi

– $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (boksit), marganes rudasi – MnO_2 (pirolyuzit), qalay rudasi – SnO_2 , vismut oxrasi – Bi_2O_3 va boshqalar misol bo'la oladi.

Juda ko'p metallar tabiatda sulfidlar holida uchraydi. Bunday rudalar Yer po'stlog'ining chuqurroq qismiga joylashgan bo'lib, ularga suv, karbonat angidrid,

havo kislorodi ta'sir etmagan (shuning uchun ular birlamchi tog' jinslari deb yuritiladi). Misol uchun mis kolchedani (CuS), mis yaltirog'i (Cu_2S), kinovar (HgS), qo'rg'oshin yaltirog'i (PbS), rux aldamsi (ZnS) va boshqalarni ko'rsatish mumkin. Ba'zan bir necha metallarning sulfidlari aralash holda uchrab, **polimetall** rudani tashkil qiladi.

Metallarning sinflanishi. Mendeleyev davriy sistemasida keltirilgan hamma metallarni ikkita katta guruhga bo'lish mumkin: **qora** va **rangli** metallar. Qora metallarga: temir, marganes, vanadiy, xrom va shu metallar asosida olingan har xil quymalar va qotishmalar kiradi. Qolgan hamma metallar ranglidir. Xususiyatlariga ko'ra rangli metallarni o'zi bir necha nim guruhlariga bo'linadi:

1) og'ir rangli metallar (mis, qo'rg'oshin, kadmiiy, nikel, kobalt, rux);
nodir (qimmatbaho) metallar (oltin, kumush, platina, osmiy, iridiy, ruteniy, rodiy, palladiy);

noyob rangli metallar:

yengil metallar (litiy, natriy, kaliy, kalsiy, aluminiy, magniy, titan);

qiyin eruvchi metallar (volfram, molibden);

tarqoq metallar (galliy, indiy, talliy, germaniy, selen, tellur, reniy);

kamyob yer metallari (skandiy, ittriy, lantan va lantanoidlar);

radioaktiv metallar (uran, toriy, poloniy, radiy, plutoniy).

Metallurgiya sanoati o'z navbatida ikkiga: **qora** va **rangli** metallurgiyaga bo'linadi.

Qora metallurgiya sanoatining xususiyatlaridan biri asosiy mahsulotlari hisoblanadigan cho'yan, po'lat va prokat ishlab chiqarish jarayonida juda katta hajmdagi temir rudasi, kokslanadigan ko'mir va boshqa xil resurslarni ishlatishidir. Shu sababli dastlabki yillarda tarmoq korxonalari, asosan, yirik kokslanadigan ko'mir konlari hududlarida shakllandi. Qora metallurgiyada asosan qora metallar turkumiga kiruvchi: temir, marganes, vanadiy, xrom va ularning o'zaro hosil qilgan qotishmalari ishlab chiqariladi.

Jahon qora metallurgiya sanoatida hozirgi vaqtda xomashyo resurslarini yetkazib beruvchi, tayyor metall mahsulotlarini ishlab chiqaruvchi va ularni iste'mol qiluvchi mamlakatlar guruhlari shakllangan. Jumladan, temir rudasini jahon bozoriga chiqarishda Braziliya, Avstraliya, Hindiston, JAR, Liberiya davlatlari, po'lat ishlab

chiqarishda Yaponiya, Rossiya, AQSh, Ukraina, O'zbekiston, Germaniya davlatlari ajralib turadi. Tayyor metall mahsulotlarini iste'mol qilishda esa, asosan, iqtisodiy rivojlangan mamlakatlar yetakchilik qilmoqdalar. O'zbekistonda po'lat va cho'yan asosan Toshkent viloyatining Bekobod shahridagi "O'zbekiston metallurgiya kombinati" da ishlab chiqariladi.

O'zbekiston rangli metallardan – mis, oltin, kumush, qo'rg'oshin, rux, volfram, molibden va shu guruhga kiruvchi boshqa metallarning aniqlangan zaxiralariga ega. Rangli metallar rudalarining zaxiralari asosan Olmaliq va Navoiy ruda maydonlarida joylashgan. Masalan, Qalmoqqir koni noyob konlardan bo'lib,

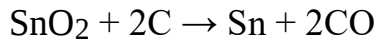
mis-molibden rudalarini qazib chiqarish bo'yicha chet eldagilardan ustun turadi. Bu konning rudasini Olmaliq kon-metallurgiya kombinatida qayta ishlanadi. Kombinat O'zbekistondagi eng yirik korxonalardan biridir. Qo'rg'oshin, rux, asosan, Jizzax viloyatining Uchquloq va Surxondaryo viloyatining Xondiza konlarida to'plangan.

Rangli metallurgiya rangli metallar xomashyolarini qazib chiqarish yoki to'plash, boyitish, gidro-, piro- va elektrometallurgik jarayonlar asosida qayta ishlash, toza metall yoki qotishmalar ishlab chiqarishni hamda quymakorlik jarayonlarini o'zida birlashtiradi. Rangli metallurgiya mamlakatni elektrlashtirish, uning mudofa qudratini mustahkamlash, atom texnikasi, samolyotsozlik, raketaso'zlikni rivojlantirish, mashinasozlik va kimyo sanoati uchun juda zarurdir. Respublikamiz yalpi sanoat mahsuloti hajmida rangli metallurgiyaning salmog'i 15 % ni tashkil etadi. Rangli metallurgiyaning asosiy mahsulotlaridan bo'lmish – volfram va molibden ishlab chiqarish mamlakatimizda tez rivojlanmoqda. Chirchiq vodiysidagi "O'zbekiston qiyin eruvchi va o'tga chidamli metallar ishlab chiqarish kombinati" muhim korxonalardan biri hisoblanadi. Bu korxona mahsulotlaridan elektrotexnika, mashinasozlik va boshqa sanoat tarmoqlarida keng foydalaniladi. Respublikamiz chet davlatlarga tozalangan misni eksport qiladi. Rangli metallar respublikamiz iqtisodiyotining turli sohalarida ishlatiladi. Mis sof holda kabellar ishlab chiqarishda, qalay bilan qo'shib (bronza shaklida), nikel bilan qo'shib (melxior shaklida), aluminiy bilan qo'shib (duraluminiy), rux bilan qo'shib (latun shaklida) elektrotexnika va mashinasozlikda keng foydalaniladi. Qo'rg'oshin – akkumulyatorlar ishlab chiqarishda, elektr kabellar ishlab chiqarishda, rux bilan qo'shib temir buyumlarning zanglamasligi uchun ularni sirlashda, oq tunuka va podshipniklar ishlab chiqarishda foydalaniladi. Shuningdek, rangli metallar elektr tokini yaxshi o'tkazganligi sababli elektr energiyasini iste'molchilarga yetkazishda, aloqa tizimida juda ko'p foydalaniladi. Rangli metallurgiya mahsulotlari respublika iqtisodiyoti rivoji uchun eng asosiy yo'nalish bo'lgan avtomobilsozlik, radio, elektronika kabi sanoat tarmoqlarida ishlatiladi.

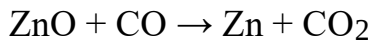
Metallarning olinish usullari haqida umumiy tushuncha. Rudalardan metallar ajratib olishning bir necha usuli mavjud. Bu usullar qaytarilish, termik

parchalanish va almashinish jarayonlariga asoslangan. Texnikada bu jarayonlar metallurgiyaning turli ko'rinishlarida (pirometallurgiya, gidrometallurgiya, elektrometallurgiya-yada) amalga oshiriladi. Qaytarilish (tiklanish) jarayonlariga misol tariqasida quyidagi reaksiyalarni keltiramiz:

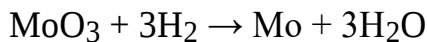
a) qalayning ko'mir bilan qaytarilishi:



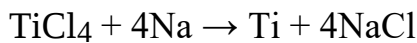
b) rux oksidining uglerod (II) oksidi bilan qaytirilishi:



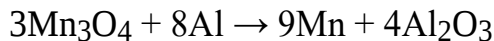
d) molibden oksidning vodorod bilan qaytarilishi:



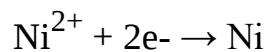
e) titan xloridning natriy ta'sirida qaytarilishi:



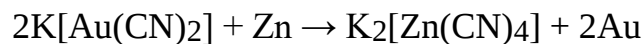
f) metall oksidlarining Si, Al, Mg va boshqalar ta'sirida qaytarilishi:



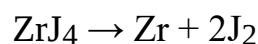
g) metall ionlarining katodda qaytarilishi:



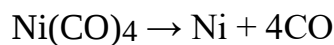
nodir metallarning kompleks birikmalaridan qaytarilishi:



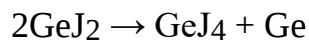
Termik parchalanish jarayonlariga misol tariqasida quyidagi reaksiyalarni keltiramiz: sirkoniy (IV) yodidning cho'g'langan volframda termik parchalanishi:



nikel karbonilning termik parchalanishi:



germaniy (II) yodidning yuqori haroratda parchalanishi:



Termik parchalanish yo'li bilan bulardan tashqari Cr, Fe, V, Nb va Ta kabi metallar ham olinadi.

Simobdan (va qisman seziydan) tashqari barcha metallar odatdagi sharoitda o'ziga xos yaltiroqlikka ega bo'lgan qattiq jismlardir. Metallarning fizikaviy xossalari jumlasiga ularning optikaviy, termikaviy, mexanikaviy, elektr va boshqa xossalari kiradi. Metallarning xossalari – ularning yaltiroqligi va shaffof emasligidir. Aluminiy va magniy yaxlit holatda ham, kukun holatda ham yaltiroq metall, boshqa metallar esa faqat tekis sirtli yaxlit holatdagina yaltiroq bo'lib, kukun holatda yaltiroq emas. Kumush, palladiy va indiy eng ko'p metall yaltiroqlikka ega. Shuning uchun

ham kumush va palladiy ko‘zgu ishlab chiqarishda ishlatiladi. Ko‘p metallar to‘q kulrang bilan oq kumushrang orasidagi tusga ega. Oltin va seziy sariq, vismut qizg‘ish, mis to‘q sariq rangga ega. Metallarning bug‘lari alangani ma’lum tusga bo‘yaydi. Masalan, natriy – sariq, kaliy – binafsha rangga, stronsiy – qizil, kalsiy – qovoq rangga bo‘yaydi. Bu hodisa asosida spektral analiz usuli yaratilgan. Yerdagi va kosmosdagi moddalarning atom spektorlarini tekshirish natijasida o‘sha moddalarning kimyoviy tarkibi aniqlaniladi.

Metallar ularning zichligiga qarab yengil va og‘ir metallarga ajratiladi. Zichligi 5 g/sm^3 dan kichiklari yengil metallar hisoblanib, eng yengil metall – litiydir ($\rho=0,534 \text{ g/sm}^3$). Zichligi 5 g/sm^3 dan kattalari esa og‘ir metallar hisoblanib, eng og‘ir metall – osmiydir ($\rho=22,61 \text{ g/sm}^3$). Eng yumshoq metall – ishqoriy metallardir, eng qattiq metall esa – xrom. Simobning suyuqlanish harorati eng past. Volframning suyuqlanish harorati esa eng yuqori, shuning uchun volfram cho‘g‘lanma lampalarda spiral sifatida ishlatiladi.

Metallarning elektr o‘tkazuvchanligiga ko‘ra quyidagi qatorga terish mumkin:

Ag, Cu, Au, Cr, Al, Mg, Na, Tl, W, Be, Li, Fe.... Hg, Bi

Metall begona moddalar qo‘shimchasidan tozalanganida uning elektr o‘tkazuvchanligi ortadi. Metallarning issiqlik o‘tkazuvchanligi ularning elektr o‘tkazuvchanligi bilan parallel ravishda o‘zgaradi. Metallardan issiqlik o‘tishida ham elektronlar ishtirok etadi. Ular kristall panjara ichida harakatlanib, issiqlik energiyasini metallning issiq qismidan sovuq qismiga o‘tkazadi.

Metallarni birikmalaridan bir-birini siqib chiqarish xossasiga asoslanib, quyidagi **Beketov** qatoriga terish mumkin:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Ag, Hg, Au

1.2. Metallarning kristall panjaralari

Moddaning kristall holati zarrachalarning o‘ta yuqori tartibda aniq masofalarda va burchaklar ostida joylashuvi natijasida (uch o‘lchamli koordinatalarda) yuzaga kelgan tuzilishdir. Har bir kristall tuzilish asosida **kristall panjara** yotadi. Kristall panjara yoqlari, qirralari, tugunlari, burchaklari, bog‘larning uzunligi bilan tavsiflanadi. Kristall panjaralarning tuzilishidagi barcha xarakterli xususiyatlarni ko‘rsata oladigan eng kichik qismi **elementar yacheyka** deb ataladi. Kristall moddalar yuqori tozalikka ega. Kristallarning hosil bo‘lishi, tuzilishi va xossalarini o‘rganuvchi fan – “kristallografiya” deyiladi.

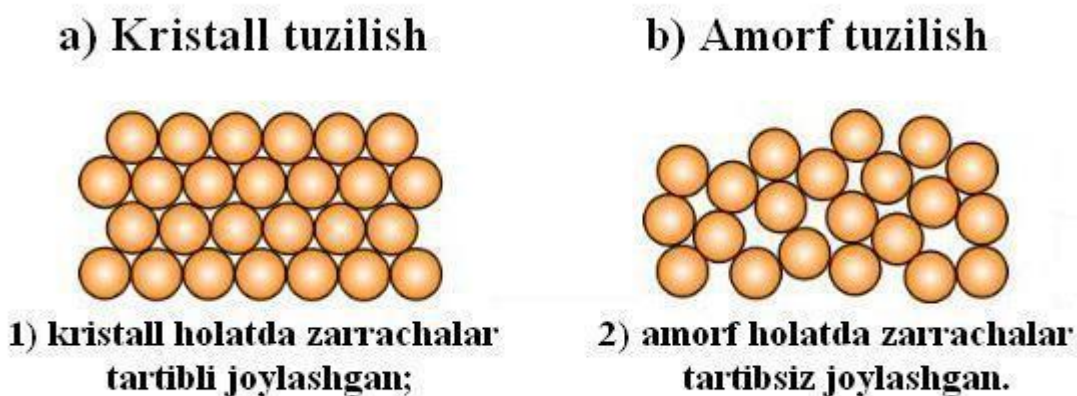
Kristallarning tekis sirti uning **yoqlari** (tomonlari) deyiladi. Kristallarning tuzilishiga ko‘ra uning yoqlari bir nechta bo‘ladi. Yoqlari (tomonlari)ning biror

burchak ostida kesishuvi natijasida kristallning **qirralari** yuzaga keladi. Ular to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi.

Kristall panjaralar ulardagi zarrachalarning o'zaro joylashuviga ko'ra to'liq (zich) yoki bo'sh qoplanishli bo'ladi. Kristall panjarada joylashgan bir-biriga qo'shni bo'lgan atomlar yoki ionlar orasidagi masofa *angestrem* (Å)larda o'lchanadi ($1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). Kristall panjaralarda joylashgan zarrachalar turli xil geometrik shakllar: kub, tetragonal, ortorombik, monoklinik, triklinik, olti yoqli (geksagonal), romboedrik kabi shakllarni hosil qiladi.

Barcha moddalar tuzilishiga ko'ra ikkiga bo'linadi: amorf va kristall holatdagi moddalar (1.2-rasm).

1. **Amorf holatdagi moddalar.** Ular hech qanday kristall panjaraga ega bo'lmaydi. Ularga: qum, ohaktosh, shisha, chaqmoqtosh, qattiq smolalar, yelim, kanifol, shokolad va shu kabi moddalar kiradi.



1.2-rasm. Kristall va amorf tuzilishli moddalarning strukturasidagi farq.

Kristall panjarali moddalar. Ular to'rt guruhga bo'linadi (1.3-rasm):

Molekular kristall panjarali moddalar. Ularning kristall panjara tugunlarida molekulalar joylashgan bo'ladi. Ularning qaynash va suyuqlanish haroratlari past, suvda yaxshi erimaydi, elektr tokini yaxshi o'tkazmaydi. Masalan: H_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 , Br_2 , J_2 , N_2 , oq fosfor – P_4 , plastik oltingugurt – S_8 , quruq muz – CO_2 , barcha organik moddalar, kislotali oksidlar va kislotalar kiradi.

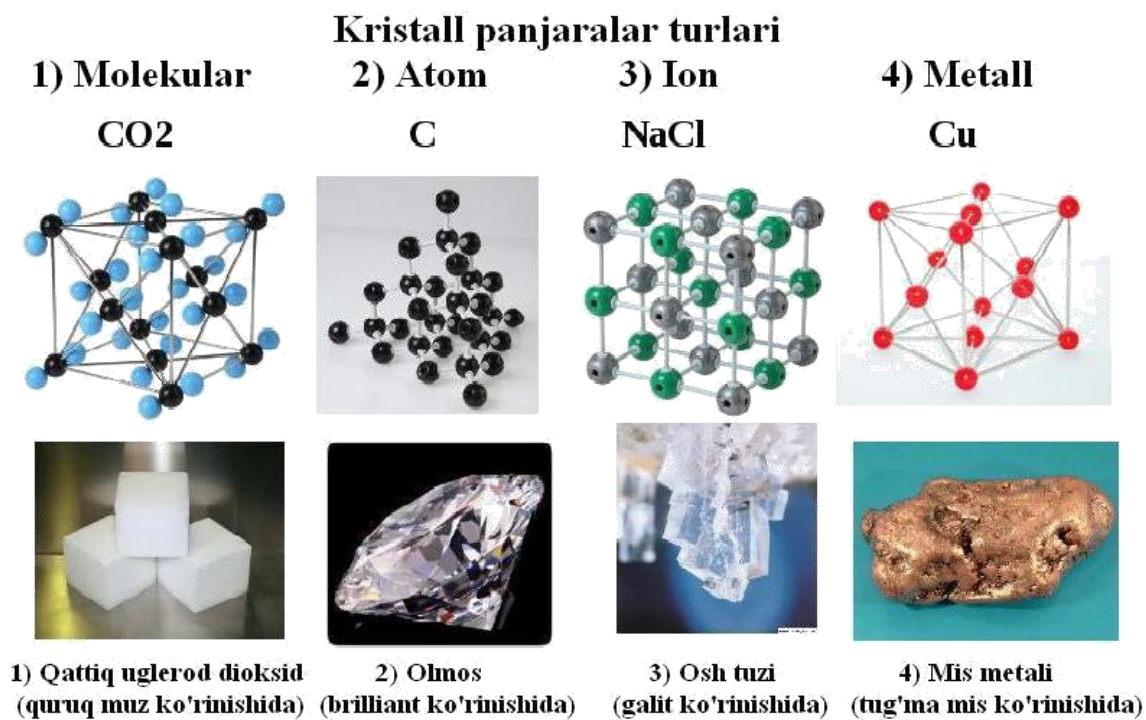
Ion kristall panjarali moddalar. Ularning kristall panjara tugunlarida musbat va manfiy zaryadli ionlar joylashgan bo'ladi. Ularning qaynash va suyuqlanish haroratlari yuqori, suvda yaxshi eriydi, elektr tokini eritmali yaxshi o'tkazadi.

Masalan: asosli oksidlar, ishqorlar va tuzlar kiradi.

Atom kristall panjarali moddalar. Ularning kristall panjara tugunlarida atomlar joylashgan bo'ladi. Ularning qaynash va suyuqlanish haroratlari ancha yuqori, suvda erimaydi, elektr tokini yaxshi o'tkazmaydi. Masalan: Si, SiO_2 (kvars),

qizil va qora fosfor, Ti, TiO₂, Ge, olmos, grafit, karbin, kristallik oltingugurt, SiC (karborund) kiradi.

Metall kristall panjarali moddalar. Ularning kristall panjara tugunlarida metallar joylashgan bo'ladi. Ularning qaynash va suyuqlanish haroratlari nisbatan yuqori, suvda erimaydi, qattiq holatda elektr tokini va issiqlikni yaxshi o'tkazadi. Ularga: barcha metallar, intermetallar va qotishmalar kiradi.



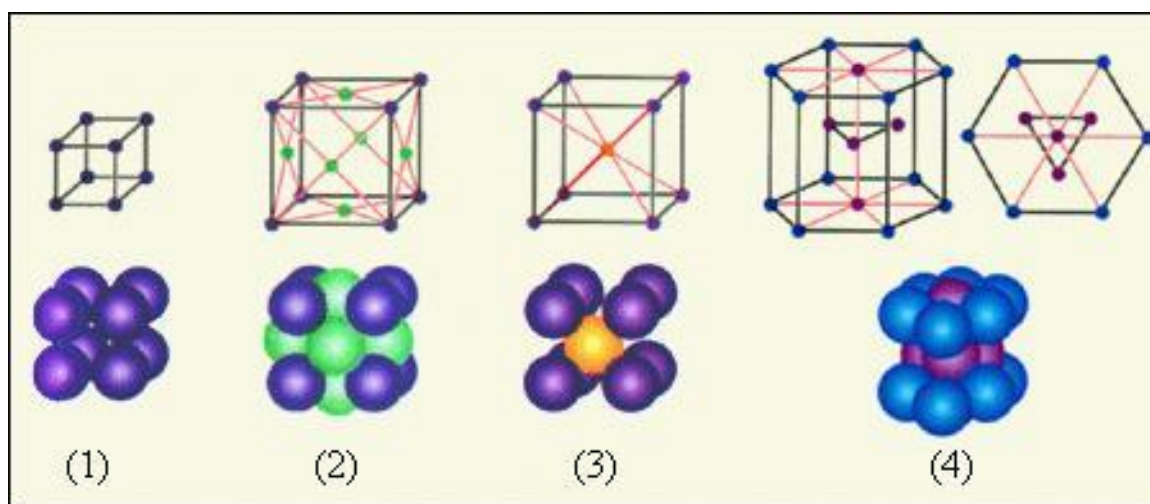
1.3-rasm. Kristall panjarali moddalarning turlari (misollar bilan).

Metall kristall panjara musbat zaryadli ionlardan va ular orasida harakatlanuvchi elektronlardan tuzilgan bo'ladi. Kristall panjaralarning ba'zi tugunlarida neytral atomlar, ba'zi tugunlarida esa elektronlarini yo'qotgan musbat zaryadli metall ionlari joylashgan bo'ladi. Bu ionlardan uzilgan elektronlar kristall ichida erkin harakat qiladi va *elektron gaz* deb ataladi. Elektronlar o'z harakatida musbat zaryadli metall ionlariga yaqinlashib, ular bilan birikadi va ionlarni neytral holga aylantiradi, ayni vaqtda ba'zi neytral atomlardan esa elektronlar uzilib ion holiga o'tadi. Demak, metall kristall panjaralarida neytral atomlarning ionlarga, ionlarning esa neytral atomlarga aylanish jarayoni to'xtovsiz davom etib turadi. Metall kristall panjaralarda erkin elektronlar borligi uchun metallar elektr tokini va issiqlikni yaxshi o'tkazadi. Metallar uch xil ko'rinishdagi panjaralar shaklida kristallanadi (1.4-rasm. 2-, 3-, 4-sxemalar):

Hajmi markazlashgan kub (H.M.K) shaklida, ya'ni diagonallarning kesishgan joyida bitta zarracha, kubning uchlarida esa sakkizta zarracha bo'ladi. Bunday tuzilishli moddalarga misol qilib: bariy, kaliy, ishqoriy metallar, xrom, temir kabilarni keltirishimiz mumkin.

Yoqlari markazlashgan kub (Y.M.K) shaklida, ya'ni kubning sakkizta uchida sakkizta zarracha, oltita yoqda esa oltita zarracha turadi. Masalan, mis, kumush, oltin, platina, aluminiy, palladiy va nikel.

Geksagonal zich qoplama (G.Z.Q) shaklida, ya'ni yon-atrofi oltita to'rtburchak va ikkita oltiburchakli asoslardan tashkil topgan bo'lib, o'n ikkita uchida o'n ikkita zarracha, ikkita oltiburchakli asoslarining markazida esa bittadan jami ikkita zarracha joylashgan. Bunday tuzilishli moddalarga misol qilib: berilliy, magniy, kadmiy, rux kabi metallarni keltirishimiz mumkin.



1.4-rasm. Metall kristall panjaralarining elementar ko'rinishi:

1 – oddiy kub shakli; 2 – yoqlari markazlashgan kub shakli; 3 – hajmi markazlashgan kub shakli; 4 – geksagonal zich qoplama shakli.

Kristall panjaralarning o'lchamlari ularning davri yoki parametrlari orqali tavsiflanadi. Masalan, kubsimon kristall panjaralar bitta parametr orqali, ya'ni kub qirrasining uzunligi – a bilan aniqlanadi. Parametrlar atom o'lchamlari tartibi kattaligiga ega va angestremlarda o'lchanadi. Misol uchun, hajmi markazlashgan kub tuzilishga ega bo'lgan xrom metali kristall panjarasining parametri $2,878 \text{ \AA}$ ga, yoqlari markazlashgan kub shakliga ega bo'lgan aluminiy metali kristall panjarasining parametri esa $4,011 \text{ \AA}$ ga teng.

Kristall panjaralarning yuqorida berilgan sxemalaridan ko'rinadiki, kristall panjaraning parametri – a va atom diametri – d orasida oddiy geometrik bog'liqlik mavjud. Masalan, hajmi markazlashgan kub shakli uchun bu munosabatni

quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$d = a \sqrt{3}/2;$$

Yoqlari markazlashgan kub shakli uchun esa quyidagi ko'rinishda:

$$d = a \sqrt{2}/3;$$

Atomlarning ko‘rinishini shar shaklida deb qabul qilsak, atomlarning panjarada egallab turgan hajmini hisoblab topish mumkin. Masalan, kristall panjara hajmi markazlashgan kub shaklida bo‘lsa, unda atomlar umumiy hajmning 68% qismini egallaydi. Geksagonal zich qoplama shakli va yoqlari markazlashgan kub shaklli kristall panjaralarda esa atomlar umumiy hajmning 74 % ini egallaydi. Demak, ikkinchi ko‘rinishda atomlar nisbatan jipsroq va nisbatan zichroq joylashgan ekan.

Yoqlari markazlashgan kub shakli va geksagonal zich qoplama shaklli kristall panjaralarda atomlar nisbatan tig‘izroq va zichroq joylashganligi sabab, bunday kristall panjaralar korroziyaga va oksidlanishga bardoshli metallarda keng tarqalgan. Masalan, temir metali hajmi markazlashgan kub shaklidagi kristall panjaraga ega. Undagi atomlar umumiy hajmning 68 % ini egallaydi. Qolgan 32 % qismi bo‘shliq hisoblanib, bu bo‘sh oraliqlardan kislorodning molekulalari bimalol harakatlanib temir metali kristall panjarasining tashqi qismini ham, ichki qismini ham oksidlaydi. Shuning uchun temir metali oksidlanishga va korroziyaga chidamsiz metallar qatoriga kiradi.

Rux metali esa geksagonal zich qoplama shaklidagi kristall panjaraga ega bo‘lib, unda atomlar umumiy hajmning 74 % ini egallaydi. Qolgan 26 % qismi bo‘shliqdan iborat. Demak bu kristall panjarada bo‘shliq nisbatan kam. Shuning uchun kislorod molekulalari kristall panjaraning yuza qismidagi atomlarni oksidlaydi va bu oksidlanish tufayli kristall panjara yuzasida zarrachalari juda ham zich joylashgan “oksid parda” hosil bo‘ladi (unda deyarli bo‘shliq qolmaydi). Natijada tashqi muhitdagi kislorod molekulalari kristall panjaraning ichki qismiga kirolmaydi va metallning ichki qismi oksidlanmay o‘z holatini saqlab qoladi. Hosil bo‘lgan oksid parda esa uni ancha vaqtgacha oksidlanishdan himoyalab turadi. Shu sabab, bunday metallar korroziya va oksidlanishga bardosh bergani uchun sanoat ahamiyatiga egadirlar.

Kristall panjaraning yana bir muhim parametrlaridan biri bu – ularning *koordinatsion sonidir*. Kristall panjarada atomlar, anionlar va kationlar ma’lum bir koordinatsion songa ega bo‘ladi.

Koordinatsion son bu – kristall panjarada har bir atom yoki ion atrofida boshqa atom (ion)lardan nechitasi joylashganini ko‘rsatuvchi kattalikdir. Uning qiymati anion va kation radiuslari (r_{anion} va r_{kation}) o‘zaro nisbatiga bog‘liq bo‘ladi.

Kristall panjaradagi atom (ion)lar uchun koordinatsion sonlar quyidagi jadvaldagi qiymatlar asosida qabul qilingan:

1.1-jadval.

Kristall panjara shakli:	Belgisi:	Koordinatsion soni:
Oddiy kub	K	K 6

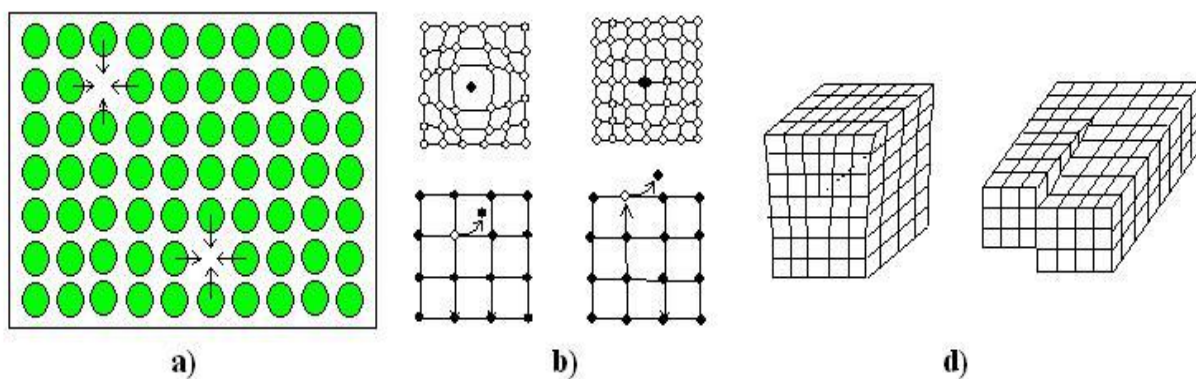
Hajmi markazlashgan kub	H.M.K	K 8
Yoqlari markazlashgan kub	Y.M.K	K 12
Geksagonal zich qoplama	G.Z.Q	G 12

Mazkur kattalik kristall panjaraning bitta elementar yacheykasida joylashgan zarrachaning nechta zarracha bilan qo'shni ekanligini ko'rsatadi. Shu ko'zda tutilgan atom (ion) esa markaziy atom (ion) deb atalib elementar yacheykaning markazida joylashgan bo'ladi. Faqat metall kristall panjaralarigina H.M.K, Y.M.K va G.Z.Q tuzilishga egadir.

1.3. Metall panjaralarining real tuzilishi

Kristall panjaralar ustida olib borilgan izlanishlar shuni ko'rsatadiki, tabiatda moddalarning kristall panjaralari hamisha benuqson bo'lmaydi. Ularda ham ba'zi kamchiliklar va xatoliklar uchrab turadi. Real ya'ni haqiqiy kristall panjaralarning tuzilishida **nuqsonlar** nisbatan ko'proq kuzatilishi shu sohada olib borilgan ilmiy tadqiqotlar natijasida ma'lum bo'ldi. Bu nuqsonlarning soni va turi kristall panjarali moddalarning ba'zi xossalariga o'z ta'sirini ko'rsatmay qolmaydi. Bu ta'sirni juda kuchli desak ham bo'ladi, chunki ba'zi sezuvchan-tuzilishli xossaga ega bo'lgan moddalarda bu katta amaliy ahamiyatga ega.

Kristall panjara tuzilishidagi nuqsonlar har xil ko'rinishda bo'lishi mumkin. Ulardan uchta eng ko'p uchraydigan nuqsonlardan hisoblanadi. Bularga: **nuqtali**, **chiziqli** va **sirtqi** nuqsonlar kiradi. Ulardan eng oddiysi va shu bilan birga eng muhimi nuqtali nuqsondir. **Nuqtali nuqson** bu – kristall panjara tugunlarining bo'sh qolib ketishi yoki atomlarning panjara tugunlari orasida joylashib qolishi natijasida hosil bo'ladigan nuqson turidir (1.5-rasm, b-sxema). Nuqtali nuqsonda kristall panjara tugunida atom (ion)lar o'rnasha olmasdan bo'sh qolib ketishi natijasida hosil bo'ladigan bo'shliq – **vakansiya** deyiladi (1.5-rasm, a-sxema). O'z panjarasi tugunidan uzilgan va shu joyida vakansiya hosil bo'lishiga sabab bo'lgan atom esa – **dislotsirovlangan atom** deyiladi. Vakansiyaga qo'shni bo'lgan atom xohlagan vaqtda yana o'z o'rniga qaytishi va buning natijasida yana yangi vakansiya paydo qilishi mumkin. Shu tartibda vakansiya bir o'rindan boshqa bir o'ringa ko'chib yurishi mumkin. Nuqtali nuqsonlar yarim o'tkazgich materiallar xossalariga juda katta ta'sir ko'rsatadi.



1.5-rasm. Metall panjaralarining real tuzilishining sxematik ko'rinishi:

a) vakansiya; b) nuqtaviy nuqsonlar; d) dislokatsiyalar.

Kristall panjara tuzilishidagi **chiziqli nuqsonlar** boshqacha **dislokatsiyalar** deyiladi (1.5-rasm, d-sxema). Dislokatsiyaning oddiy ko'rinishi bu – *chegaraviy dislokatsiyadir*. Bu chegaraviy dislokatsiya kristall panjara qatlamidagi ma'lum bir sirtning siljishidan hosil bo'ladi. Kristall panjaradagi bir tekislikda yotgan atomlar qatlamining siljishi natijasida shu qatlam bilan chegaradosh bo'lgan parallel qatlam orasida bir chiziqli yotadigan bir yoki bir necha atomlar hajmicha bo'sh, chiziqli, bir tekis yo'lakcha paydo bo'lganligi uchun bu nuqsonga chiziqli nuqson deya ta'rif berilgan.

Sirtqi nuqsonlar esa kristall panjarali jismning yuza qismida yoki kristall panjaralarni yoqlarida joylashgan bo'lib, u bir nechta nuqtali nuqsonlardan va har xil chiziqli nuqsonlardan tashkil topgan, kombinatsiyalashgan nuqson turidir. Kristall panjarali tuzilishga ega bo'lgan barcha moddalarning xossalari mazkur nuqsonlar sezilarli darajada ta'sir qiladi. Masalan, vakansiyalarning paydo bo'lishi metallning zichligini kamayishiga olib keladi, zichligining kamayishi esa uning mexanik mustahkamligiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Bundan tashqari, bu nuqsonlar metallarning elektr va issiqlik o'tkazuvchanligining kamayishiga va ularda elektr qarshiligining ortishiga ham olib keladi. Buning natijasida metallarning mexanik ko'rsatkichlari va sifati pasayadi.

Allotropiya. Tabiatda ba'zan bir xil kimyoviy elementdan tashkil topgan lekin tarkiblari, xossasi va kristall holatlari bilan farq qiladigan oddiy moddalarni uchratamiz. Masalan, grafit tarkibi uglerod elementi atomlaridan iborat bo'lib, nisbatan yumshoq, mo'rt va qoramtir rangga ega. Ammo xuddi shu uglerod elementidan iborat bo'lgan olmos moddasi ham bor, lekin uning xossalari butunlay aksincha, juda ham qattiq, mustahkam va shaffof ko'rinishga ega. Oddiy moddalarda uchraydigan bunday g'ayritabiiy hodisani allotropiya hodisasigina tushuntirib berishga qodirdir.

Allotropiya – bir oddiy modda odatdagi sharoitda bir necha xil oddiy moddalarni hosil qilish hodisasidir. Hosil bo‘ladigan moddalar esa **allotropik shakl o‘zgarishi** yoki **modifikatsiyasi** deyiladi.

Allotropiya hodisasi ikki xil holatda vujudga keladi: molekulada atomlar sonining turlicha bo‘lishiga qarab; masalan, kislorod moddasi – O_2 va ozon – O_3 , S_4 va S_8 , P_4 va P ; kristal panjaralarining turlicha bo‘lishiga qarab; masalan, $C \rightarrow$ olmos, grafit, karbin, fulleren; $P \rightarrow$ oq, qizil, sariq, qora; $Fe \rightarrow \alpha, \beta, \gamma, \sigma$; $Sn \rightarrow$ oq, kulrang; $S \rightarrow$ monoklinik, plastik, kristall; $Si \rightarrow$ amorf, kristall; $Se \rightarrow$ plastik, kristall.

Allotropiya hodisasi asosan davriy sistemada IV, V, VI guruhlarda uchraydi. H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 larda allotropiya hodisasi kuzatilmaydi.

Bir moddaning turlicha kristall tuzilishga ega bo‘lishi **polimorfizm** hodisasi ham deyiladi. Masalan: SiO_2 , S , Fe , Sn , Se kabilar turli tuzilishdagi moddalarni hosil qilgani uchun bu moddalar **polimorf moddalar** deyiladi.

Tarkibi turlicha bo‘lgan moddalarning bir xil kristall tuzilishga ega bo‘lish hodisasiga **izomorfizm** deyiladi. Masalan: olmos va osh tuzi o‘zaro bir xil tuzilishli kristallarni hosil qiladi. Bu moddalar **izomorf moddalar** deyiladi. Metallarning fizik xossalari ularning kristall tuzilishi bilan izohlanadi. Kristallni tashkil qilgan zarrachalar orasidagi bog‘lanishning mustahkamligi *kristall panjara energiyasining qiymati* bilan belgilanadi. Kristall panjara energiyasi 1 g-mol kristalldagi zarrachalarni bir-biridan ajratish uchun zarur bo‘lgan enegiya bilan o‘lchanadi.

Modda suyuqlanganida, biror erituvchida eriganida yoki sublimatsiyalanganida (ya’ni qattiq modda suyuq holatga o‘tmay birdaniga bug‘ga aylanganida) kristall panjara yemiriladi. Shuning uchun ham moddaning suyuqlanish issiqligi, erish issiqligi va sublimatlanish issiqligi o‘sha moddaning kristall panjarasi energiyasiga bog‘liq. Kristall panjara energiyasi kichik bo‘lgan modda ayni erituvchida kristall panjara energiyasi katta bo‘lgan moddaga nisbatan ko‘proq eriydi.

Harorat oshganda metallarning kristall panjaralari asta-sekin buzila boshlaydi va atomlarning harakati tezlasha boradi. Bu holat esa metallni bora-bora suyuq holatga o‘tishini ta’minlaydi. Metallarning suyuq holatga o‘tishi boshlangan harorat metallarning **suyuqlanish harorati** deyiladi.

Ba’zi metallar harorat oshganida o‘z kristall panjaralarini o‘zgartiradi. Bu harorat ularning *allotropik* yoki **polimorf o‘zgarish harorati** deyiladi. Masalan, temirning ikkita polimorf o‘zgarish harorati bor, ular: $911^\circ C$ va $1392^\circ C$ lardir. $911^\circ C$ dan quyi haroratlarda temir α (alfa) modifikatsiyasi ko‘rinishida bo‘ladi. $911^\circ C$ haroratda esa, kristall panjarasi hajmi markazlashgan kub shaklidagi α – temir yoqlari

markazlashgan kub shaklidagi γ – temir modifikatsiyasiga o'tadi. Harorat tobora oshib 1392°C ga yetganda yana temirning hajmi markazlashgan kub shaklidagi α – modifikatsiyasi hosil bo'ladi. Yana shuni aytib o'tish joizki, temirning bir holatdan boshqa holatga o'tishi natijasida uning xossalari ham o'zgara boradi. Masalan, temir 768°C dan quyi haroratlarda ferromagnit xususiyatiga ega bo'lib, harorat 768°C ga yetganda esa u butunlay magnitlik xossasini yo'qotadi. Magnitlik xossasini yo'qotgan temirni ba'zan β – temir modifikatsiyasi deb ham yuritiladi.

1.4. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va metallurgik jarayonlarning yo'nalishi

Hozirgi kunda metallurgik amaliyotning asosiy masalalaridan biri bu kimyoviy reaksiyalarning oqib o'tish imkoniyatidir. Ularning sodir bo'lish imkoniyatlarini o'rganish muhim ahamiyatga ega. Chunki, reaksiyalarning sodir bo'lish sharoitlarini o'rganish mobaynida shu reaksiyalar uchun qancha energiya sarf bo'lishini hisoblab topish mumkin yoki reaksiya oddiy sharoitlarda oqib o'tmasa, bu reaksiyalarning oqib o'tish imkoniyatlarini beradigan haroratlarni nazariy jihatdan hisoblab topib reaksiya uchun ketadigan ortiqcha energiya va sarf-xarajatni tejab iqtisod qilishimiz mumkin. Bu esa olinadigan mahsulotning tan-narxini kamaytirib, ishlab chiqarish unumdorligini oshiradi. Bunday imkoniyatlarga ega bo'lish va bu jarayonlarni amaliyotda qo'llash uchun mutaxassis termodinamikaviy qonuniyatlardan va metallurgik jarayonlarning yo'nalishidan boxabar bo'lishi kerak.

Tabiatda moddalarda sodir bo'ladigan reaksiyalarni ikkiga ajratish mumkin: qaytar va qaytmas reaksiyalar. Qaytar reaksiyalarga oxirigacha bormaydigan reaksiyalar kiradi. Bunday reaksiyalar natijasida hosil bo'ladigan moddalar yana o'zaro ta'sirlashib dastlabki moddalarni hosil qiladi. Bunday reaksiyalarga faqat Le-Shatellye prinsipiga muvofiq ta'sir etib, reaksiyani kerakli tomonga siljitish mumkin. Qaytmas reaksiyalarga esa oxirigacha boradigan reaksiyalar kiradi. Bunday reaksiyalarning oxirigacha borishiga sabab, reaksiya natijasida gaz, cho'kma yoki kuchsiz elektrolitlar hosil bo'lib, reaksiya sistemani muhitni tark etadi. Shuning uchun teskari reaksiyaning borishiga imkon bo'lmaydi va reaksiya faqat bir tomonga – mahsulot hosil bo'lish tomonga (o'ng tomonga) boradi. Bunday reaksiyalarga ko'mirning yonishi, temir oksidining qattiq uglerod bilan tiklanishi va hokazolar kiradi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq ikki jismga yoki sistemalarga hech qanday o'zgarishlar ta'sir etmagan holda sovuq jismdan issiq jismga issiqlik o'tishi mumkin emas, ya'ni o'z-o'zidan sovuq muhitdan issiq muhitga issiqlik o'tmaydi. Bunday jarayon sodir bo'lishi uchun qandaydir ish sarf bo'lishi kerak.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni va qaytmas tabiiy jarayonlar moddalarning atom-molekular tabiati va tavsifini, zarrachalarning issiqlikda tartibsiz harakatlanishini xarakterlovchi jarayonlardir.

Sistemada zarrachalarning “tartibsizlik” holatini miqdoriy tavsifnomasi sifatiga **entropiya** funksiyasi kiritilgan bo‘lib, u S harfi bilan belgilanadi va kJ/mol*K birliklarida o‘lchanadi. Jarayonlar o‘z-o‘zidan borishi uchun sistemaning entropiyasi reaksiyadan oldingi holatdagiga nisbatan reaksiyadan keyin oshishi kerak, ya’ni $\Delta S_{k.r} > 0$ bo‘lishi kerak. Kimyoviy reaksiyalarda entropiya o‘zgarishi quyidagi asosiy formula bilan hisoblanadi:

$$\Delta S_{298\text{ k.r}} = \sum S_{298(\text{mahsulot})} - \sum S_{298(\text{dast.modda})} \quad (1.6.1)$$

Bu yerda: $\sum S_{298(\text{mahsulot})}$ – reaksiya natijasida hosil bo‘lgan modalar standart entropiyalarining yig‘indisi; $\sum S_{298(\text{dast.modda})}$ – reaksiyaga kirishayotgan moddalar standart entropiyalari yig‘indisi.

Kimyoviy reaksiyalar sodir bo‘layotgan paytda bir vaqtning o‘zida sistemaning ham entalpiyasi, ham entropiyasi o‘zgaradi. Ana shu ikki effektning yig‘indisi sistema (reaksiya)ning “**Gibbs energiyasi**” (erkin energiyasi) deyiladi. Bu paytda sistemaning harorati va bosimi o‘zgarmas holda saqlanganligi uchun Gibbs energiyasini boshqacha qilib – **sistema izobar-izotermik potensialining o‘zgarishi** ham deyiladi va u ΔG holida belgilanadi, uning o‘lchov birligi – kJ/mol, kkal/mol. “1 mol” moddaning standart sharoitda hosil bo‘lishida reaksiya izobar-izotermik potensialining o‘zgarishi shu moddaning standart hosil bo‘lish izobar-izotermik potentsiali o‘zgarishi deyiladi va $\Delta G^{h.b.}_{298}$ ko‘rinishda yoziladi.

Har qanday kimyoviy reaksiya izobar-izotermik potensialining o‘zgarishi – $G_{298\text{ (k.r.)}}$ quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$G_{298\text{ (k.r.)}} = \sum \Delta G^{h.b.}_{298(\text{mahsulot})} - \sum \Delta G^{h.b.}_{298(\text{dast.modda})} \quad (1.6.2)$$

Bu yerda: $\sum \Delta G^{h.b.}_{298(\text{mahsulot})}$ – reaksiya natijasida hosil bo‘lgan moddalar standart Gibbs energiyalari o‘zgarishining stexiometrik koeffitsiyentlarni hisobga olib topilgan yig‘indisi, kJ/mol;

$\sum \Delta G^{h.b.}_{298(\text{dast.modda})}$ – reaksiyaga kirishayotgan dastlabki moddalar standart Gibbs energiyalari o‘zgarishining yuqoridagidek yig‘indisi, kJ/mol.

Umuman sistemaning harorati (T), entalpiya o‘zgarishi (ΔH), entropiya o‘zgarishi (ΔS) hamda Gibbs energiyasi (ΔG) o‘rtasida quyidagi bog‘lanish mavjud:

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

(
1.6.3)

Sistemaning Gibbs energiyasi qiymatiga qarab, standart sharoitda reaksiyalarning o‘z-o‘zicha borish-bormasligi va reaksiyaning yo‘nalishi to‘g‘risida xulosa qilinadi:

a) agar kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasi o‘zgarishining qiymati $\Delta G_{298} \text{ (k.r.)} > 0$, ya‘ni musbat bo‘lsa, bu reaksiyalar standart sharoitda o‘z-o‘zidan bora olmaydi;

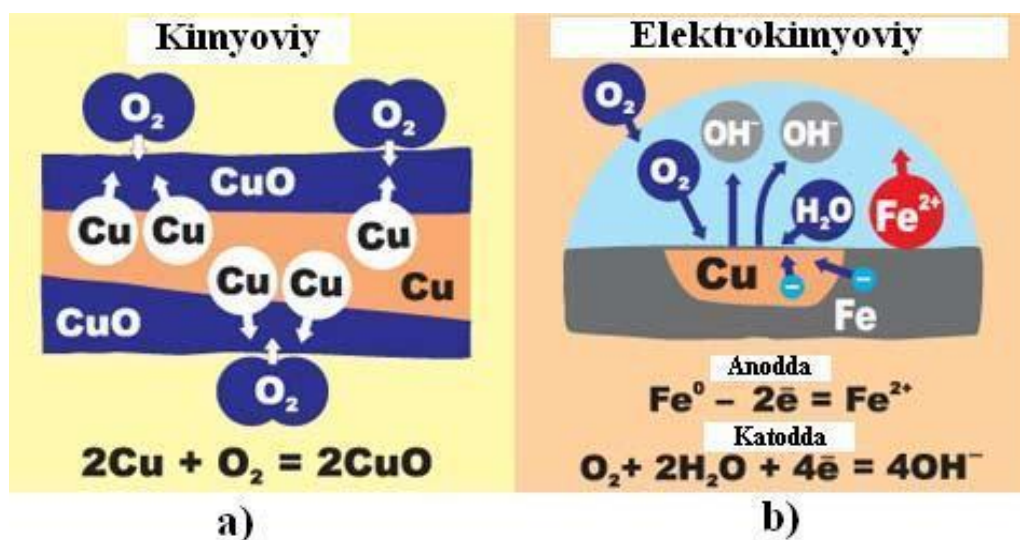
agar $\Delta G_{298} \text{ (k.r.)} < 0$, ya‘ni manfiy bo‘lsa, bu reaksiyalar standart sharoitda o‘z-o‘zidan boradi. Bu reaksiyalar iqtisodiy va texnologik jihatdan qulay hisoblanadi;

agar $\Delta G_{298} \text{ (k.r.)} = 0$ bo‘lsa, bunda sistema kimyoviy muvozanat holatida bo‘ladi. Muvozanatni zarur reaksiya boradigan tomonga yo‘naltirish uchun sistema parametrlari (P, T, C, V lar)ni o‘zgartirish kerak bo‘ladi.

Umuman termodinamik kattaliklarning o‘zgarishini bilish jarayonlarni boshqarishni o‘rgatib, u yoki bu reaksiyalar amalda borish-bormasligini asoslab beruvchi fundamental usuldir.

1.5. Korroziya turlari.

Metallar korroziyasi haqida tushuncha. Ko‘pchilik metallar havo, suv, kislota, ishqor va tuzlarning eritmaları ta‘sirida yemiriladi. Bu hodisa **korroziya** deyiladi. Korroziya so‘zi lotincha “*corrodere*” - yemirilish degan ma‘noni anglatadi. Korroziya o‘zining fizik-kimyoviy xarakteri jihatidan ikki xil bo‘ladi: **kimyoviy** va **elektrokimyoviy** korroziya. Metallarda qanday turdagi korroziya sodir bo‘lishi metallni qurshab turgan muhitga bog‘liq bo‘ladi. Metallarga quruq gazlar (kislorod, sulfat angidrid, vodorod sulfid, galogenlar, karbonat angidrid va h.k.), elektrolit bo‘lmagan suyuqliklar ta‘sir etganda *kimyoviy korroziya* sodir bo‘ladi (1.11-rasm (a)). Bu ayniqsa yuqori haroratli sharoitda ko‘p uchraydi, shuning uchun bunday yemirilish metallarning **gaz korroziyasi** deb ham ataladi. Gaz korroziyasi ayniqsa, metallurgiyaga katta zarar keltiradi. Temir va po‘lat buyumlarini gaz korroziyasidan saqlash uchun ularning sirti aluminiy bilan qoplanadi.



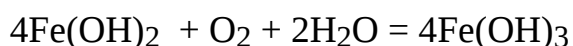
1.11-rasm. Korroziya turlari: a) kimyoviy; b) elektrokimyoviy.

Suyuq yoqilg'ilar ta'sirida vujudga keladigan korroziya ham kimyoviy korroziya jumlasiga kiradi. Suyuq yoqilg'ining asosiy tarkibiy qismlari metallarni korroziyalantirmaydi, lekin, neft va surkov moylari tarkibidagi oltingugurt, vodorod sulfid va oltingugurtli organik moddalarning metallarga ta'siri natijasida korroziya vujudga keladi. Suvsiz sharoitdagina bu ta'sir namoyon bo'ladi. Suvda elektrokimyoviy korroziyaga aylanadi.

Elektrolitlar ta'sirida bo'ladigan korroziya *elektrokimyoviy korroziya* deyiladi (1.11-rasm (b)). Ko'pgina metallar asosan elektrokimyoviy korroziya tufayli yemiriladi. Elektrokimyoviy korroziya metalda kichik galvanik elementlar hosil bo'lishi natijasida sodir bo'ladi. Galvanik elementlar hosil bo'lishiga sabab:

ko'p metallar tarkibida qo'shimcha sifatida boshqa metallar bo'lishi;

metall hamma vaqt suv, havo namligi va elektrolitlar qurshovida turishidir. Masalan, nam havoda temirga mis metali tegib turgan bo'lsin. Bunda galvanikelement hosil bo'ladi (temir – anod, mis – katod vazifasini o'taydi). Temir oksidlanadi: $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ va Fe^{2+} ionlari OH^- ionlari bilan birikib $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ni hosil qiladi. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ havo kislorodi va namlik ta'sirida $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ga aylanadi:



Natijada temir korroziyaga uchraydi. Agar, vodorod ionlari mo'l bo'lsa, temirdan chiqqan elektronlar havodagi kislorodni qaytarmasdan vodorod ionlarini qaytaradi:



Temir qalayga tegib tursa, korroziya temir misga tegib turgandagiga qaraganda sustroq sodir bo'ladi. Agar temir ruxga tegib tursa, zanglamaydi, chunki, temir ruxga qaraganda asl metalldir. Elektrolitlar ishtirokida rux bilan temir hosil qilgan galvanik elementda rux – anod, temir – katod vazifasini bajaradi.

1.6. Metallarni korroziyadan saqlash.

Metallarni korroziyadan saqlash uchun bir necha choralar qo'llaniladi (1.12-rasm):

metall sirtini boshqa metallar bilan qoplash;

metall sirtini metall bo'lmagan moddalar bilan qoplash;

metallarga turli qo'shimchalar kiritish;

e) metall sirtini kimyoviy birikmalar bilan qoplash.

Metall sirtini boshqa metallar bilan qoplash. Metall sirtini boshqa metallar bilan qoplash usullaridan biri *anod qoplash* hisoblanadi. Bu maqsadda ishlatiladigan metallning standart elektrod potentsiali metallarning aktivlik qatorida korroziyadan saqlanishi kerak bo'lgan metallnikiga qaraganda manfiy qiymatga ega bo'lishi lozim. Masalan, temirni rux bilan qoplash (anod qoplash) nihoyatda katta foyda keltiradi, chunki temir buyum uning sirtini qoplagan ruxning hammasi tugamaguncha yemirilmaydi. Temirni qalay bilan qoplanganda *katod qoplama* olinadi, chunki qoplovchi metall qoplanuvchi metallga nisbatan asroq. Katod qoplamaning biror joyi ko'chsa, himoya qilinuvchi metall, ya'ni temir juda tez yemiriladi.

Metall sirtini metallbo'lmagan moddalar bilan qoplash.

Metallarning sirtini lak, bo'yoq, rezina, surkov moylari (solidol, texnik vazelin) bilan qoplash, emallash va hokazolar metallarni korroziyadan saqlaydi.

Metallarga turli qo'shimchalar kiritish. Odatdagi po'latga 0,2 – 0,5% mis qo'shish bilan po'latning korroziyaga bardoshlilikini 1,5 – 2 marta oshirish mumkin. Zanglamaydigan po'lat tarkibida 12% ga qadar xrom bo'ladi, bu xrom passiv holatda bo'lib, po'latga mustahkamlik beradi. Po'latga nikel va molibden qo'shilganida uning korroziyaga chidamliligi yanada ortadi. Bunday po'latlar *legirlangan po'latlar* deyiladi.

Metall sirtini kimyoviy birikmalar bilan qoplash. Maxsus kimyoviy tajribalar o'tkazib, metall sirtini korroziyaga chidamli birikmalar pardasi bilan qoplash mumkin. Bunday pardalar – oksidli, fosfatli, xromatli va hokazo pardalar nomi bilan yuritiladi. Metall sirtida korroziyaga chidamli oksid parda hosil qilish jarayoni **oksidirlash** deyiladi. Metall buyumni oksidirlashning uch usuli mavjud:

metall buyum sirti yuqori haroratda organik moddalar bilan oksidlantiriladi (qoraytiriladi, ko'kartiriladi va hokazo);

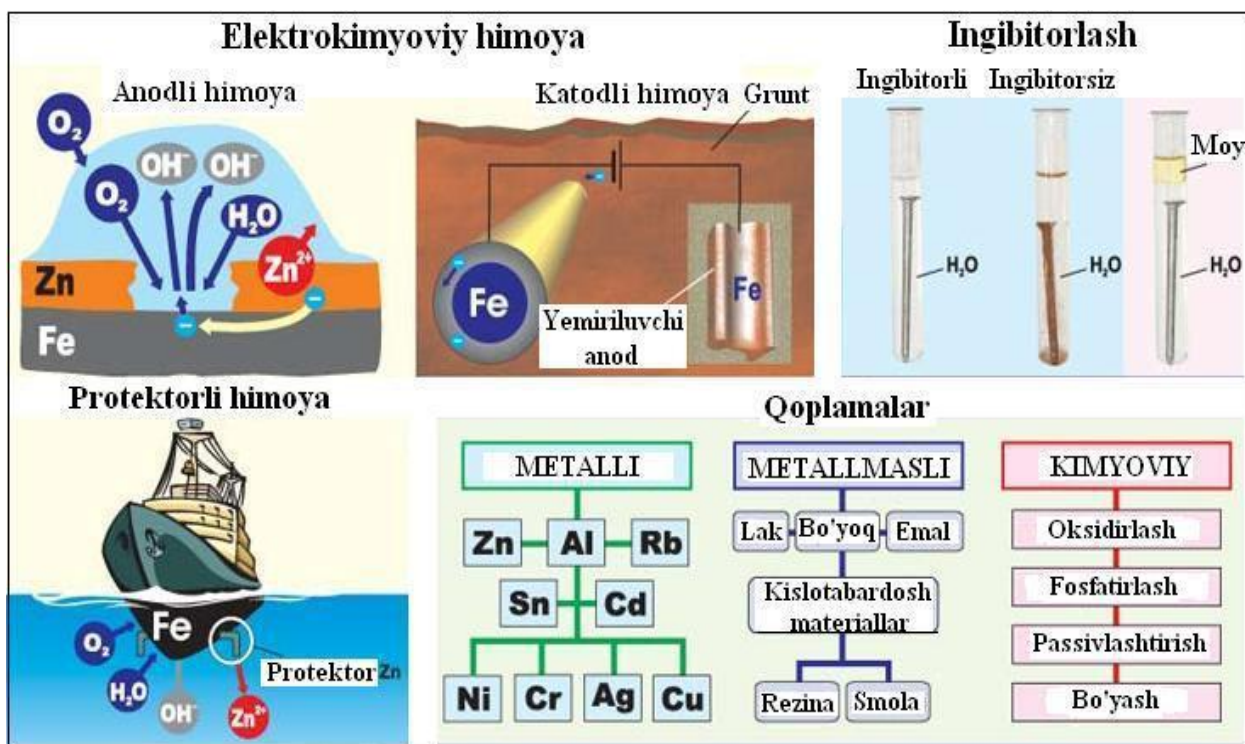
metall buyum (MnO_2 ; $NaNO_3$; $K_2Cr_2O_7$ kabi) oksidlovchi moddalar ishtirokida konsentrlangan ishqor eritmasi bilan suyuqlikning qaynash haroratigacha qizdiriladi;

metall buyumni biror elektrolit eritmasi ichida anod qutbga joylab elektroliz o'tkaziladi, bu jarayon **anodirlash** deyiladi.

Korrozion aktivator va ingibitorlar.

Korroziya jarayonining tezligiga eritmalarda bo'lgan ionlar, ya'ni H va OH^- ionlari konsentrasiyasi ya'ni eritmaning pH ko'rsatkichi katta ta'sir ko'rsatadi. H^+ ionlari konsentrasiyasi ortsa, korroziya kuchayadi, OH^- ionlari konsentrasiyasining ortishi temirning korroziyalanishini susaytiradi. Lekin gidroksidlari amfoter xossaga ega bo'lgan metallar (Zn , Al , Pb)ning korroziyasi OH^- ionlari konsentrasiyasi ortganda tezlashadi. Korroziyani tezlatuvchi moddalar **korrozion aktivatorlar** deyiladi. Bularga fluoridlar, xloridlar, sulfatlar, nitratlar va

hokazolar kiradi. Korrozion muhitga qo'shilganida metallar korroziyasini susaytiradigan moddalar **korrozion ingibitorlar** deb ataladi. Masalan, aminlar, mochevina, aldegidlar, sulfidlar, xromatlar, fosfatlar, nitritlar, silikatlar va hokazolar korrozion ingibitorlardir.



1.12-rasm. Korroziyadan himoyalash usullari

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. Po'latga xrom metalining qo'shilishi uning korroziyaga chidamliligini oshiradi. Po'latdagi xromning massa ulushi 1% bo'lishi uchun massasi 60 kg bo'lgan po'latga ferroxrom qotishmasining qanday massasini (g) qo'shish kerak? (Xromning ferroxromdagi massa ulushi 0,65 ga teng).

Yechish. Bu masalani ikki xil usulda yechish mumkin.

1-usul.	"Krest" usulida	
yechiladi:		
Ferro		x =
xrom	65%	937,5 g
	1%	
Po'la		600
t	0%	400 g

2-usul. Matematik usulda yechiladi. Bunda qo'shiladigan ferroxrom massasini x g deb, undagi xromning massasini esa – $0,65x$ deb belgilanadi va quyidagicha proporsiya tuziladi:

$$\begin{array}{rcl} & 60000 & + \text{---} & 1 \\ x & & & 00\% \\ & 0,65x & \text{---} & 1 \\ & & & \% \end{array}$$

Proporsiyada sonlar diagonaliga ko'paytiriladi va tenglama tuzilib noma'lum qiymat – x topiladi:

$$0,65x \cdot 100 = 60000 + x$$

$$65x = 60000 + x$$

$$65x - x = 60000$$

$$64x = 60000$$

$$x = 60000 : 64$$

$$x = 937,5$$

Javob: 937,5 g ferroxrom qo'shish kerak.

2-masala. Temirning massa ulushi 96% bo'lgan 200 kg korroziyabardosh qotishmasini olish uchun tarkibida temir (III) oksid (massa ulushi 78%, qolganlari – begona aralashmalar) bor qizil temirtoshdan (gematit) qancha (kg) kerak bo'ladi?

Yechish. 200 kg temir qotishmasini olish uchun quyidagi miqdorda sof temir kerak:

$$\begin{array}{rcl} & 100 & \text{---} & 20 \\ \% & & & 0 \text{ kg} \\ & 96 & \text{---} & x \\ \% & & & \end{array}$$

$$x = (200 \cdot 96) : 100 = 192 \text{ kg Fe}$$

Temir (III) oksidning formulasi – Fe_2O_3 dan ko'rinib turibdiki ,1 kmol oksiddan 2 kmol temir atomlari olish mumkin. Shuning uchun uyidagicha yozish mumkin:

$$2 \cdot 56 = 112 \text{ kg Fe olish uchun } 1 \cdot 160 = 160 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3 \text{ kerak:}$$

$$\begin{array}{ccc} 112 \text{ kg} & \text{---} & 160 \text{ kg} \\ \text{Fe} & & \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ 192 \text{ kg} & \text{---} & x \text{ kg} \\ \text{Fe} & & \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array}$$

$$x = (160 \cdot 192) : 112 = 274,3 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3 \text{ oksidi.}$$

Qiziltemirtoshda oksidning massa ulushi 78% ekanligini e'tiborga olib, rudaning zaruriy massasini topamiz:

$$\begin{array}{ccc} 78\% & \text{---} & 274,3 \text{ kg} \\ 100\% & \text{---} & x \text{ kg} \end{array}$$

$$x = (274,3 \cdot 100) : 78 = 351,6 \text{ kg ruda.}$$

Javob: 351,6 kg qizil temirtosh rudasi kerak.

Nazorat savollari

Metallarning korroziyaga uchrashida qanday omillar o'z ta'sirini ko'rsatadi?

Metallarni korroziyadan saqlashning qanday usullari mavjud?

1m² yuzali po'lat listni korroziyadan saqlash uchun 0,1mg rux sarflansa, 1600 m² yuzali xuddi shunday po'lat listni yuzasini rux bilan qoplash uchun sarflanadigan ruxning miqdorini (g) toping.

Po'latdagi nikelning massa ulushi 2% bo'lishi uchun massasi 80 kg bo'lgan po'latga ferronikel qotishmasining qanday massasini (g) qo'shish kerak? (Nikelning ferronikeldagi massa ulushi 0,51 ga teng).

1200⁰ C da 60 kg aluminiy gidroksidni parchalash natijasida necha kg aluminiy oksidi olish mumkin?

2. OKSID VA SULFID SISTEMALARIDA FAZALAR MUVOZANATI

2.1. Qattiq oksid va sulfidlarning qisqacha tavsifi

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

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

- kislorod - litosferada bosh elementdir (og'irligi bo'yicha 49%);
- yer atmosferasida - oksidlantiruvchi ($P_{O_2} = 0,2105 \text{ Pa}$);
- Me-O bog'lanish energiyasi ko'p metallar uchun ancha baland.

Sulfidlarni mis, qo‘rg‘oshin, rux, nikel, molibden metallurgiyasida uchratamiz. Oltingugurtning tavsifi (2.1-rasm):

$$t_{\text{suyuqlanish}} = 119^{\circ}\text{C}; \quad t_{\text{qaynash}} = 444,6^{\circ}\text{C}$$

Sulfidlarda oltingugurt ikki valentlidir.



2.1-rasm. Oltingugurtning umumiy tavsifi.

Ruda va pirometallurgik ishlab chiqarishda qattiq mahsulotlar erkin, sulfid va oksidlar shaklida bo‘lishlari mumkin. Undan tashqari, ular boshqa oksidlar bilan murakkab birikmalar shaklida ham uchrashlari mumkin. Masalan: Cu_2O -kuprit: CuO -tenorit: ZnO -sinkit va boshqalar. Pirometallurgiyada uchraydigan silikatlar (asosli va kislotali oksidlardagi kislorod miqdorining nisbatligiga qarab) bo‘linadi: $2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ - monosilikat yoki ortosilikat (olivinar); $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ - bisilikat yoki metosilikat (piroksenlar) (2.2-rasm). Tarkibida bir necha kislotali va asosli oksidlar mavjud bo‘lgan murakkab minerallar ham uchraydi. Ko‘pincha mineral tarkibiga namlik ham kiradi. Oksidlarning qattiq eritmalaridagi alohida birikmalarining turg‘un harorat chegarasi tenglik holat diagrammalari bilan aniqlanadi.

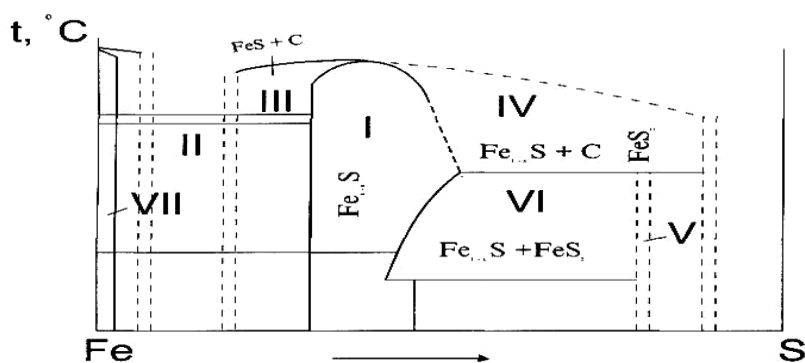


2.2-rasm. Silikatlarning umumiy tavsifi

2.2. Fe-S - sistemasining fazalar diagrammasi

Temir sulfidlari sulfidli rudalar va shteynlarning asosiy tashkil qiluvchisidir. Bu sistemada bitta turg'un kimyoviy birikma paydo bo'ladi. (FeS, 1-faza) -pirrotin va bitta turg'unmas birikma (Y faza)-pirit-FeS₂) (2.3-rasm).

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



2.3-rasm. Fe-S sistemasining diagrammasi

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

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

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

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

Bu yerda: C - sistemadagi fazalar mumkin.

$$C = K - F + 2 \quad (2.2.1)$$

erkinlik darajasi soni, ya'ni, erkin soni o'zgarmagan holda, aniq bir omillarning soni, qaysi masofada o'zgarishlari

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

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

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

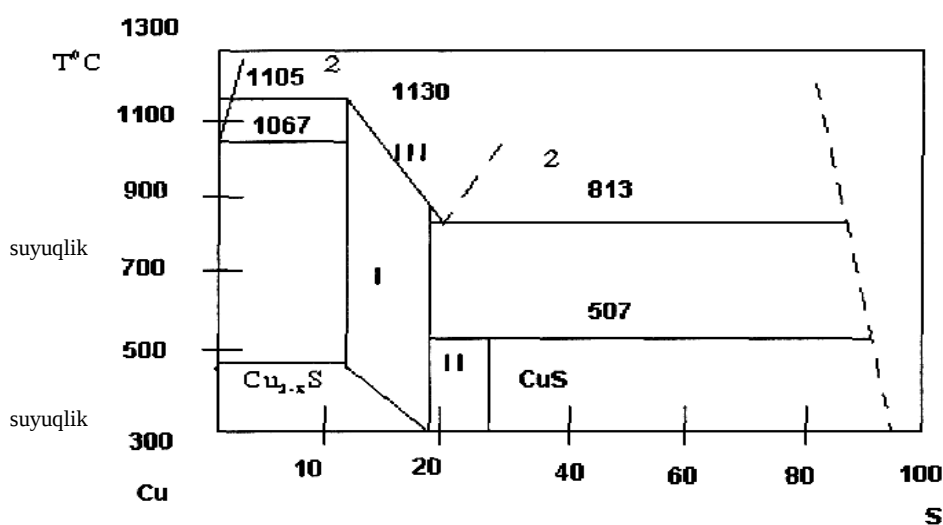
II, III, IV va V mintaqalar bittadan erkinlik darajasiga ega, bu sistemalar monovariantlilar. Bu shuni bildiradiki, har xil haroratga shu mintaqalarda doimiy fazalar tarkibi va oltingugurtning muvozanat bosimi javob beradi.

Sistemaning tarkibini aniqlaydigan, to'g'ri bo'lmagan (bir tekisda emas) nuqtaning izotermik holat bo'yicha siljishiga ko'ra muvozanatdagi fazalar soni, muvozanat bosimi ham o'zgarmaydi, faqat fazalar qiymatlarining nisbati o'zgaradi, ular richag qoidasi bo'yicha hisoblanadi. Tenglik holatdagilar: III mintaqada-pirrotin, suyuqlik va bug'; IV mintaqada pirrotin, suyuqlik va bug'; V mintaqada-pirrotin, suyuqlik, pirit va bug' (2.3-rasm). Diagrammadan foydalanish yo'li: faraz qilaylik, pirrotinni sulfidlash yo'li bilan pirit olish kerak. Buning uchun diagramma bo'yicha

jarayonni 745°C dan kamroq haroratda o'tkazish kerak. Shunda yetarli vaqt o'tgach (oltingugurt bug'larining mavjudligida) pirrotin piritga aylanishi kerak.

2.3. Cu – S sistemasining fazalar diagrammasi

Mis – oltingugurt sistemasida ikkita kimyoviy birikma mavjud: quyi sulfid Cu_{2-x}S va yuqori sulfid CuS . Misning yuqori sulfidi (CuS) – kovellin turg'unmas kimyoviy birikmalarga kiradi, 507°C da u to'liq parchalanadi, 120° C da esa polimorf o'zgarishga uchraydi (2.4-rasm). Kovellin – CuS eng ko'p tarqalgan mis minerallaridan biri bo'lsa ham uning gomogen mintaqalari va struktura nuqsonlari hali to'liq o'rganilmagan.



2.4-rasm. Cu-S sistemasining muvozanat diagrammasi.

Misning quyi sulfidi ancha keng gomogen mintaqasini tashkil qiladi. Uning formulasi Cu_{2-x}S ko'rinishida yoziladi. Formuladagi X ning qiymati taxminan 1,78

– 2,00 oralig'ida o'zgaradi. Misning kristall panjarasidagi bunday katta miqdordagi vakansiyaning mavjudligi bilan bu birikma temir sulfidiga o'xshab ketadi. Shu sababdan Cu_{2-x}S tuynukli o'tkazuvchanlik afzalliklariga ega. Yuqori harorat intaqalarida barqaror (turg'un) birikma – yuqori haroratli “digenit” mavjud bo'ladi (I mintqa). Lekin haroratning pasayishi natijasida u past haroratli har xil ko'rinishda va faqat gomogen mintaqalarning oltingugurtli hududlaridagina saqlanib qoladi (II mintqa). Harorat 435° C atrofidagi gomogen mintaqalarning misli hududlarida yuqori haroratli digenit parchalanib xalkozinni hosil qiladi. Harorat 93° C ga yetganda esa peritektoidli reaksiya oqib o'tib “dyurlit” hosil bo'ladi. Bu murakkab fazali o'zgarishlarning barchasi hajmning o'zgarishi bilan va shuningdek, yuqori tezlikda oqib o'tadi. Bu esa mis sulfidlarining monokristallik namunalarini olishni va ularning xususiyatlarini o'rganishni qiyinlashtiradi.

Suyuq mis sulfidi holat diagrammasida tarkiblar mintaqasining tor hududida mavjud bo'la oladi (III mintaq). III mintaqada Cu_{2-x}S uchun erish haroratining maksimum qiymati 1130°C ni tashkil etadi. Kimyoviy birikmaning chap va o'ng tomonlarida ikkita monotexnik mintaqalar mavjud. $\text{Cu} - \text{S}$ sistemasida suyuqlanishning evtektik harorati 1067°C gat eng.

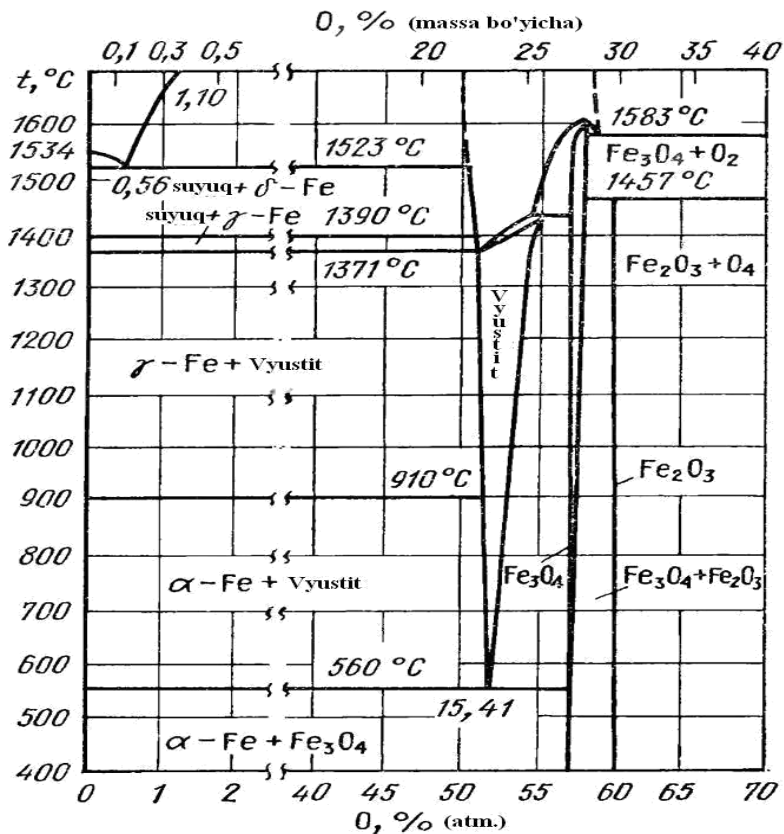
2.4. Fe – O sistemasining fazalar diagrammasi

Temirning oksidlari misli, nikelli va qo'rg'oshinli ruda va boyitmalarni eritishda, shuningdek, rangli metallar metallurgiyasida hosil bo'ladigan shlaklarning asosiy qismini tashkil etadi. Temir oksidlari va metall sulfidlari orasidagi o'zaro ta'sir darajasi eritish mahsulotlari va qimmatli komponentlar orasida vujudga keladigan tarqalish muvozanati orqali aniqlanadi. Temirning yuqori oksidlar saqlashi sistemaning oksidlovchi potensialiga, kislorodning muvozanat holatdagi bosimiga, tiklanish paytidagi gazlarning muvozanat tarkibiga uzviy bog'liqdir.

Temir – kislorod sistemasida uchta kimyoviy birikma ma'lum: gematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4) va vyustit (Fe_{1-x}O). Shuningdek, mazkur birikmalar ham oldingilari kabi holat diagrammalaridagi tarkiblarning aniq diapazonlarida mavjud bo'ladi (2.5-rasm).

Gematit beqaror kimyoviy birikmalar qatoriga kiradi. Ochiq havoda ($P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm.}$) u 1350°C haroratda parchalanadi. Bu kimyoviy birikmaning nisbatan kam barqarorlik xususiyati uning yuqori haroratlarda oksidlovchilik xossasiga ega ekanligi bilan tushuntiriladi. Bu birikmaning holat diagrammalaridagi gomogen mintaqalari va struktura nuqsonlari yetarli darajada o'rganilmagan. Uning faqat ba'zi modifikatsiyalari Fe_2O_3 – gematit, megemit kabi ko'rinishlari ma'lum. Yuqori haroratlarda oqib o'tadigan pirometallurgik jarayonlarda, odatda Fe_2O_3 oson parchalanadi yoki magnetit holigacha tiklanadi. Shuning uchun, bu moddaning jarayonlarga ko'rsatadigan ta'siri uncha katta rol o'ynamaydi. U faqatgina temir sulfidlarini oksidlovchi kuydirish jarayoni olib borilayotgan sharoitlarda, yuqori kislorod bosimida va quyi haroratlarda hosil bo'ladi.

Magnetit (Fe_3O_4) rangli metallar pirometallurgiyasining eng muhim birikmalari qatoriga kiradi. U shlak va shteynlarning doimiy mavjud bo'ladigan komponenti bo'lib, eritmalarning sirt xossalariga, ularning qovushqoqligiga, elektr o'tkazuvchanligiga va sulfid hamda oksid fazalarining bir-birida erishiga katta ta'sir ko'rsatadi. Magnetit yuqori erish haroratiga ega bo'lib (1590°C), erish vaqtida parchalanmaydi, chunki u yuqori haroratlarga nisbatan barqaror birikma sanaladi. Magnetitning gomogen mintaqasi quyi haroratlarda tor hududlarda mavjud bo'lib, 1000°C dan yuqori haroratlarda keskin kengayib ketadi.



2.6-rasm. Fe – O sistemasining holat diagrammasi.

Vyustit (Fe_{1-x}O) holat diagrammasining ko'p mintaqalarida mavjud. Masalan, 1200°C da vyustitdagi kislorodning miqdori 23% dan 25% gacha o'zgaradi. Shunisi diqqatga sazovorki, vyustitda kislorodning saqlanishi hatto gomogen mintaqalarning temirli hududlarida ham ko'p miqdorda tarqalgan. Vyustit faqat harorat 570°C dan yuqori bo'lgan mintaqalarda mavjud bo'ladi.

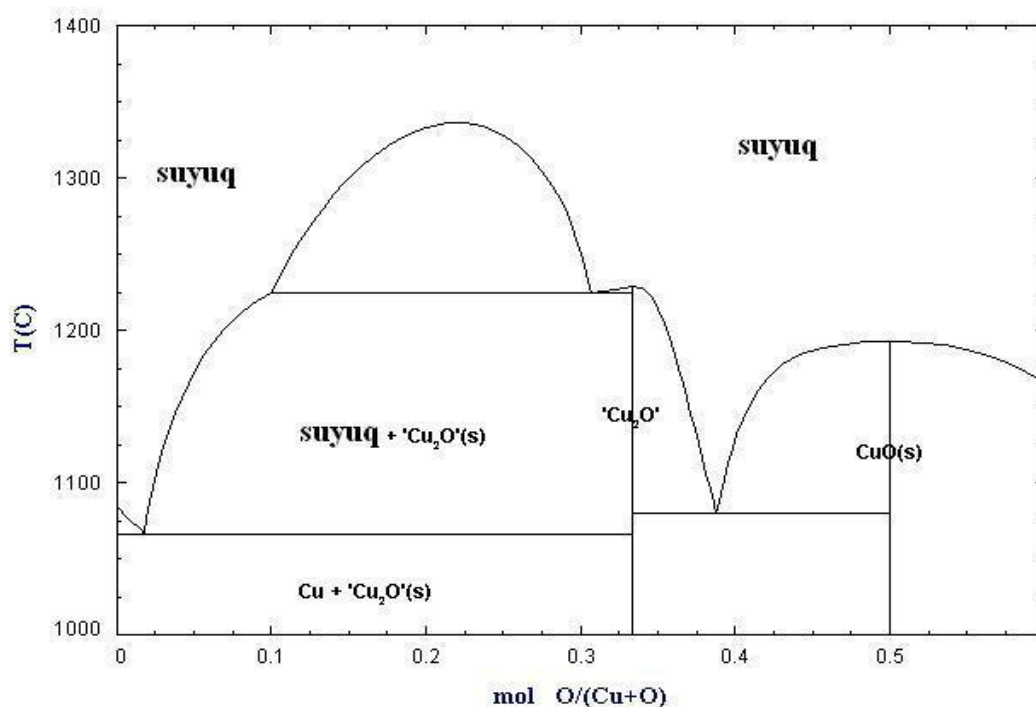
2.5. Cu – O sistemasining fazalar diagrammasi

Mis – kislorod sistemasida uch xil kimyoviy birikma hosil bo'ladi. Ular: tabiiy kuprit minerali deb ataluvchi misning quyi oksidi – $\text{Cu}_2\text{-xO}$, tabiiy tenorit minerali

– CuO va mis dioksidi – CuO_2 . Vyustit kabi kuprit – $\text{Cu}_2\text{-xO}$ ham haroratning aniq oraliqlarida ($375 - 1200^\circ\text{C}$) mavjud bo'lishi mumkin (2.7-rasm). Harorat 375°C gacha sovitilganda disproporsiyalanish reaksiyasi oqib o'tadi:



Bu reaksiya natijasida gomogen mintaqadagi misli hududlar tarkibini tashkil qilib turgan birikmalar: mis va kislorodga to'yingan mis oksidi hosil bo'ladi. Parchalanmasdan suyuqlanishiga qaramay, misning quyi oksidi boshqa birikmalar bilan solishtirilganda nisbatan kam barqarorlikka ega. Suyuq holatda uning mavjudlik mintaqalari unchalik ko'p emas.



2.7-rasm. Cu – O sistemasining holat diagrammasi.

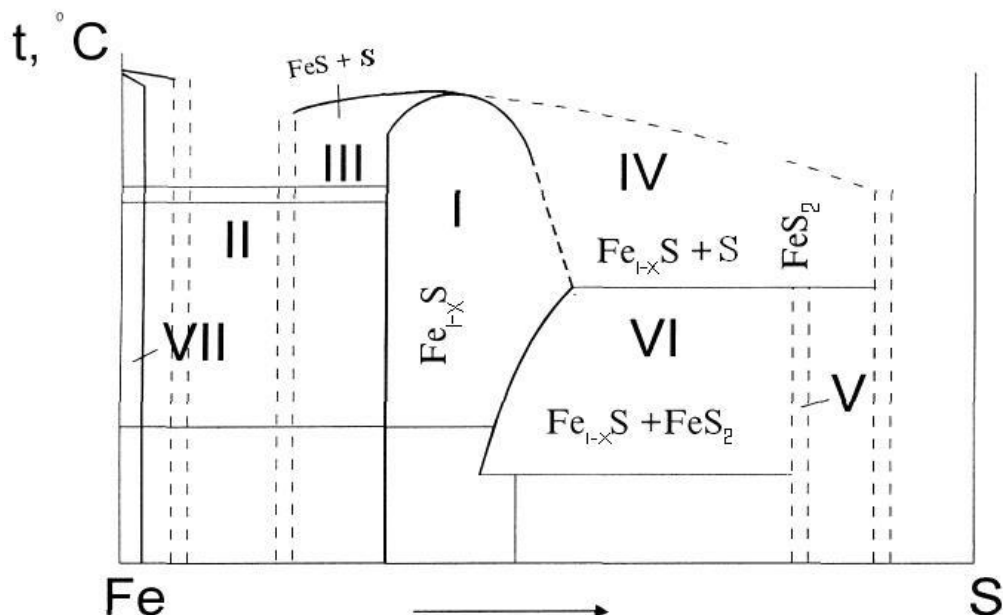
Mis – mis quyi oksidi ($\text{Cu} - \text{Cu}_{2-x}\text{O}$) evtektikasi 0,39 % kislorod saqlaydi va 1065°C da erish haroratiga ega.

Tenorit (CuO) – beqaror birikma hisoblanadi. U ochiq havoda 1075°C haroratda to‘liq parchalanadi. Harorat va bosimni oshirishning birortasi ham 1075°C dan yuqori haroratda tenoritni saqlab qolishga yordam berolmaydi. Xususiyl hollarda, Fe_{1-x}O kabi Cu_{2-x}O uchun ham eng ko‘p nuqsonli holat misning kristall panjarasi ostida vujudga keladigan vakansiyaning mavjudligi bilan tavsiflanadi. Gomogen mintaqalarda esa misning eritmadagi vakansiyalari Cu_{2-x}O ning kristall panjaralariga qanday ta’sir ko‘rsatishi kuzatiladi.

2.6. Metall – oltingugurt sistemasida fazaviy muvozanat

Fe - S – sistemasining fazali diagrammasi. Metall sulfidlari – sulfidli rudalar va shtheynlarning asosiy tashkil qiluvchisidir. Ular turli xil ko‘rinishda mavjud bo‘ladi. Masalan, kovellin – CuS , xalkozin – Cu_2S , millerit – NiS , sfalerit – ZnS , galenit – bS , temir sulfidi – FeS , pirit – FeS_2 , monoklinik pirrotin – Fe_7S_8 , geksagonal pirrotin – $\text{Fe}_{12}\text{S}_{13}$ va hokazo. Bularning ichida temirning oltingugurtli birikmalari pirometallurgik jarayonlarda juda katta ahamiyatga ega. Chunki ular sheynning asosiy qismini tashkil qiluvchi minerallar hisoblanadi. Bu esa temir va oltingugurtning birgalikdagi holat diagrammalarini ko‘rishni taqozo etadi. Quyida temir – oltingugurt sistemasining holat diagrammasi keltirilgan bo‘lib, bu sistemada bitta turg‘un kimyoviy birikma paydo

bo‘ladi. Bu birikmaning nomi –**pirrotin** (1- faza), formulasi – Fe_xS_y (monoklinik – Fe_7S_8 va geksagonal – $\text{Fe}_{12}\text{S}_{13}$). Bundan tashqari 745°C cheklangan haroratda mustahkam bo‘lgan kimyoviy birikma – **pirit** (FeS_2 , 2- faza) ham mavjuddir (2.8-rasm). Ammo 745°C dan yuqori haroratda pirit parchalanadi:



2.8- rasm. Fe-S sistemasining holat diagrammasi.

Shuni aytib o‘tish joizki, nazariyada kimyoviy birikmaning tarkibi unga yoziladigan formulaga mos kelmaydi. Masalan, temir sulfidining (ya’ni pirrotinning) formulasi Fe_{1-x}S ga to‘g‘ri keladi. Bu kristall panjarada temir atomlarining oltingugurt atomlariga nisbatan x – o‘lchamga kamligini bildiradi. Demak, x – pirrotinning kristallik tuzilishidagi temirning vakansiyasidir. Bu esa stexiometrik birikmaning to‘liq bo‘lmaganini bildiradi.

Stexiometrik birikma shunday birikmaki, ularning olinishida dastlabki elementlar ularning molekular og‘irligi nisbatida olingandir.

Fazalar qoidasi va erkinlik darajasini aniqlash

Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirt bilan ajralgan, ulardan o‘z termodinamik xossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan qismi – **faza (F)** deyiladi. Bir fazadan iborat sistema – **gomogen sistema**, bir necha fazadan iborat sistema – **geterogen sistema** deyiladi. Suyuq va qattiq fazalar – **kondensatlangan** (quyuqlashgan) **fazalar** deyiladi.

Komponentlar soni (K) – sistemadan ajratib olinganda mustaqil mavjud bo‘la oladigan moddalar (tarkibiy qismlar) sonini bildiradi. Masalan, NaCl ning suvdagi eritmasida ikkita – NaCl va H_2O komponentlari mavjud.

Sistemaning termodinamik xossasini aniqlash uchun zarur bo'lgan parametrlarning eng kichik soni – **erkinlik darajasi** deyiladi. **Erkinlik darajalari soni (C)** – fazlar sonini o'zgartirmasdan turib, ma'lum chegarada o'zgartirilishi mumkin bo'lgan mustaqil o'zgaruvchi kattaliklar parametrlari soniga teng.

Gibbsning fazalar qoidasi geterogen sistemalar uchun qo'llaniladi:

$$\varphi(F, K, C) = 0 \quad (2.6.1)$$

Uning matematik ifodasi quyidagilarga teng:

Agar sistema tarkibida uchuvchan birikmalar bo'lsa, u holda bu sistema uchun

ikkita parametr – bosim va harorat ahamiyat kasb etadi. Uning ifodasi quyidagicha:

$$C = K - F + 2 \quad (2.6.2)$$

Bu yerda: C – sistemaning erkinlik darajalari soni;

K – sistemadagi komponentlar soni;

F – sistemadagi fazalar soni.

Agar sistema faqat qattiq va suyuq holatlardan iborat bo'lsa, bosim o'zgarmas bo'lgani uchun erkinlik darajasi bittaga kamayadi hamda gaz fazasi hisobga olinmaydi. Uning ifodasi esa quyidagicha:

$$C = K - F + 1 \quad (2.6.3)$$

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish 1-masala.

Pirrotinning formulasi $Fe_{1-x}S$ bo'lib, bu yerda X – pirrotinning kristallik tuzilishidagi temirning vakansiyasidir. Agar shu vakansiya 0,1 ga teng bo'lsa, birikmadagi elementlarning foiz (%) tarkibi qanday bo'ladi? ($M(Fe) = 56$ g/mol; $M(S) = 32$ g/mol.)

Yechish.

$X = 0,1$ bo'lsa, u holda $1 - X = 1 - 0,1 = 0,9$ mol Fe bo'ladi. Demak, bu birikmaning formulasi $Fe_{0,9}S$ ga to'g'ri keladi.

Har bir tashkil qiluvchi elementning massasini aniqlaymiz:

$$0,9 \cdot 56 = 50,4 \text{ g Fe} \quad 1 \cdot 32 = 32 \text{ g S}$$

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

3) Endi har bir elementning massa ulushini (%) aniqlaymiz:

8		
2,4	— 100%	82,4 — 100%
5		
0,4	— x	32 — x

$$= \frac{X}{50 \cdot 100} = 61,17 \% \text{ Fe} = \frac{X}{32 \cdot 100} = 38,83 \%$$

Javob: birikma tarkibida 61,17 % Fe va 38,83 % S bor.

2-masala. Pirrotinning formulasi Fe_{1-x}S ga to'g'ri kelganini bilgan holda tarkibida 41,67% – S, va 58,33% – Fe bo'lgan pirrotindagi temirning vakansiyasi (X)ni toping.

Yechish.

1) Dastlab ularning nisbatini aniqlaymiz:

$$\text{Fe} = \frac{58,33\%}{56} = 1,042 \quad \text{S} = \frac{41,67\%}{32} = 1,302$$

$$\text{Nisbatlari: Fe : S} = \frac{58,33\%}{56} : \frac{41,67\%}{32} = 1,042 : 1,302 = 0,8 : 1$$

Demak, tarkibida 0,8 mol Fe va 1 mol S mavjud bo'lgan pirrotinning formulasi: $\text{Fe}_{0,8}\text{S}$ bo'ladi.

2) Fe ning vakansiyasi (X) esa quyidagi tenglama orqali topiladi:

Fe_{1-x}S da

$$1-X=0,8 \quad -X=0,8-1 \quad -X = -0,2 \quad X = -0,2 : (-1) \quad X=0,2$$

Javob: Pirrotindagi temirning vakansiyasi 0,2 mol.

3-masala. Uglerodli po'lat olishda temir – uglerod (Fe – C) sistemasida 1200– 1300 °C haroratda austenit va ferrit fazalari mavjud bo'lsa, shu sistemaning erkinlik darajasi sonini aniqlang.

Yechish.

Dastlab komponentlar va fazalar sonini aniqlab olamiz: Komponentlar soni $K = 2$ ta (Fe va C);

Fazalar soni $F = 2$ ta (austenit, ferrit).

Olingan ma'lumotlarni (3.3) formulaga qo'yib quyidagini aniqlaymiz:

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

Javob: Fazalar qoidasiga binoan, sistemada erkinlik darajasi soni 1 ga teng bo'lib, bu shu sistemani muvozanatga keltirishda bitta parametr yetarli ekanligini bildiradi.

Nazorat savollari

Pirrotinning formulasi Fe_{1-x}S bo'lib, bu yerda X – pirrotinning kristallik tuzilishidagi temirning vakansiyasidir. Agar shu vakansiya 0,2 ga teng bo'lsa,

birikmadagi elementlarning foiz (%) tarkibi qanday bo'ladi? ($M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g/mol}$.)

Pirrotinning formulasi Fe_{1-x}S ga to'g'ri kelganini bilgan holda tarkibida 61,17% – Fe , va 38,83% – S bo'lgan pirrotindagi temirning vakansiyasi (X)ni toping.

Uglerodli po'lat olishda temir – uglerod (Fe – C) sistemasida 1500°C haroratda ferrit va suyuq fazalar mavjud bo'lsa, shu sistemaning erkinlik darajasi sonini aniqlang.

Uch komponentli sistemada fazalar qoidasiga binoan sistemaning erkinlik darajalari soni uchga teng bo'lsa, shu sistemada necha xil faza mavjud?

3. OKSID, SULFID VA GALOGENIDLARNING PARCHALANISH JARAYONI TERMODINAMIKASI

3.1. Parchalanish jarayonining umumiy tushunchalari

Yuqori haroratli pirometallurgiya jarayonlarda odatdagi sharoitlarda turg'un metall oksidi va sulfidlari tashkil qiluvchi elementlarga ajralishi mumkin. Bu jarayonning to'la oqib o'tishi sirtqi omillar bilan qanday aniqlansa (bosim va harorat) birinchi navbatda, kimyoviy bog'larning kuchi va tavsifiga bog'liqdir. Oksid, sulfid va galogenidlar uchun ajralish va elementlardan tashkil qilinishi bir xil qonuniyliklarga bo'ysunadi, shuning uchun shu birikmalarning termik ajralish jarayoni birgalikda ko'rib chiqiladi.

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



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

1. Ikki mahsulot oksid va metall quyuqlantirilgan fazalarda joylashgan va jarayonning oqib o'tishida fazalar tarkibi o'zgarmaydi.

Oksid va metall o'zaro o'zgaruvchan eritmani tashkil qiladi.

Oksid va metall qaysidir kislorodga nisbatan inertli, o'zga eritmada eriydi. Pirometallurgiyada keng yoyilgan birinchi hodisada batafsilroq to'xtaymiz.

3.2. O'zgarmas tarkib sharoitida moddalarning parchalanishi

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

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

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

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

$$P_{\text{umum}} - P_{O_2} = f(T) \quad (3.2.1)$$

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

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

Umumiy holda ajralish reaksiya muvozanatining o'zgarmas doimiyligi

$$o \quad {}^2Me = \frac{-\alpha}{\alpha} \quad (3.2.2)$$

Agar Me va MeO kondensatsiyalangan shaklda bo'lsa:

$K = P_{O_2}$ (3.2.3) $p_{O_2} = f(T)$ fundamental funksiyasining matematik ko'rinishini aniqlash uchun izobar tenglamasidan foydalansa bo'ladi:

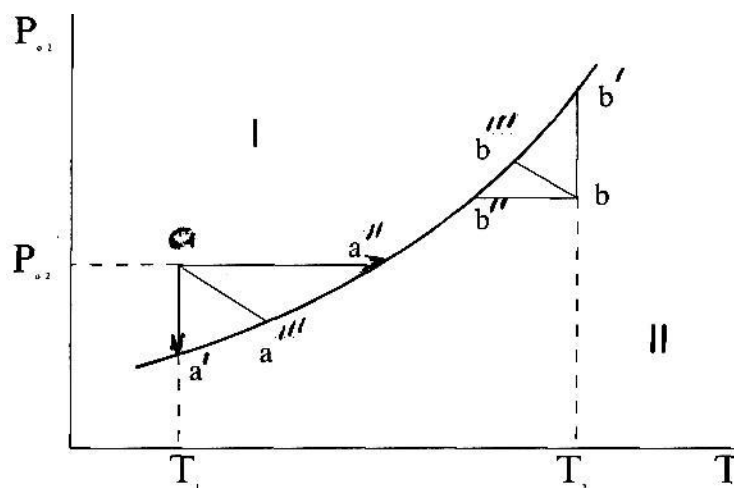
$$\frac{\ln K}{T} = \frac{\Delta}{T_2} \quad (3.2.4)$$

bunda, tegishli o'zgarishlardan so'ng:

$$\frac{\ln p_{O_2}}{T} = \frac{\Delta}{T_2} + \text{const} \quad (3.2.5)$$

shaklda yoziladi.

Ko'rilayotgan sistemaning holat tenglamasini grafikli logarifmik egri chiziq bilan tasvirlasa bo'ladi (3.1-rasm).



3.1-rasm. Ajralish jarayonida P_{O_2} ni haroratga bog‘liqligi.

$P_{O_2} - T$ – diagrammasining maydoni ikki mintaqaga bo‘lingan. Logarifmik egri chiziq, muvozanat bosimini tasvirlovchi nuqtalarning geometrik joyini ko‘rsatadi.

A dastlabki daqiqada atrof muhit atmosferasida kislorodni gar bosimi T ,

ha muvozanat bosimdan ko‘p bo‘lsa ($P_{O_2} > P'_{O_2}$) sistema roratda muvozanat

holatdan chiqqan bo‘ladi. Sistemaning erkin energiyasi pasayishiga va yangi muvozanat holatga o‘tishiga intilishi kislorodni metall bilan o‘zaro bog‘lanish hisobiga o‘tadi, aniqrog‘i 1 maydon oksidning mavjud bo‘lish mintaqasi bo‘ladi (P'_{O_2} - kislorodni sistemada boshlang‘ich bosimi, P_{O_2} - kislorodni muvozanat bosimi). Agar sirtqi bosim birga teng bo‘lmasa, ajralish reaksiyasining izobar potensialini o‘zgarish tenglamasi quyidagicha bo‘ladi:

$\Delta G = RT (\ln P_{O_2} - \ln P_{O_2})$ (3.2.6) Agarda $P_{O_2} > P_{O_2}$, unda $RT > 0$, u holatda $\Delta G > 0$. Termodinamikaga muvofiq, ajralish reaksiyasi berilgan sharoitlarda o‘ringa ega emas.

Aksincha, teskari reaksiya amalga oshiriladi, ya’ni metallni kislorod bilan oksidlanishi oqib o‘tadi. Metallning oksidlanishida paydo bo‘ladigan issiqlikni chiqarib turishda (izotermik sharoitlarda) sistemaning muvozanat holatga o‘tishi grafikda aa^1 -to‘g‘ri chiziq bilan tasvirlash mumkin. Agar doimiy bosim saqlanishida jarayon o‘tsa (izobar sharoitlari), sistemaning muvozanat holatiga o‘tishi « aa^{11} » yo‘lidan boradi.

Agar shu sharoitlarning bittasi ham aniq saqlanmasa, sistemaning muvozanat holatiga o‘tishi qaysidir bir troektoriya « aa^{111} » bilan aniqlanadi.

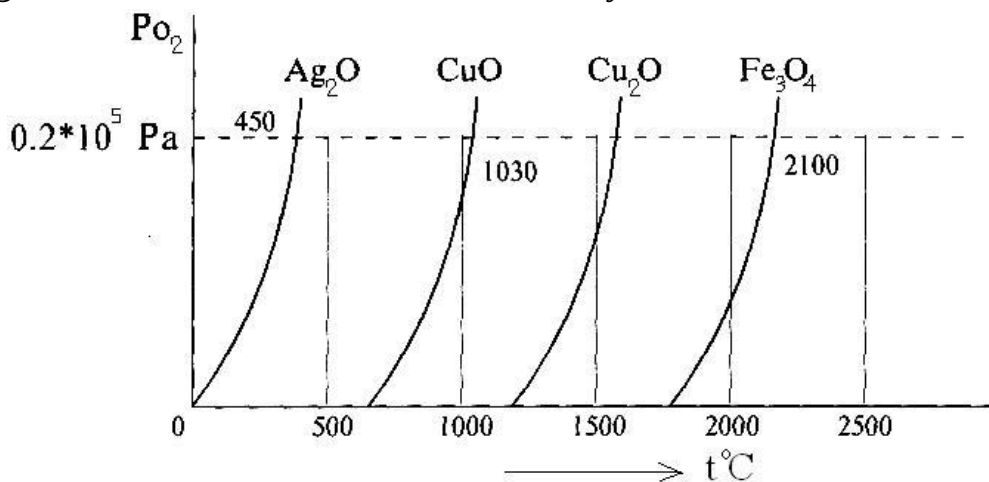
Agar T_2 haroratda kislorodning parsial bosimi muvozanat qiymatidan kam bo'lsa ($P_{O_2} > P_{O_2}^0$), reaksiyaning ΔG ni qiymati salbiy bo'ladi. Bu shuni bildiradiki, sistemada oksidning ajralish jarayoni o'qib o'tadi. Bunday sharoitlarga qarab muvozanat holatga o'tish jarayoni vv^1 , vv^{11} yoki vv^{111} kesmalarda amalga oshiriladi.

3.3. Moddalar parchalanishining haroratga bog'liqligi

Aniq berilgan haroratda oksidning ajralish jarayonida chiqayotgan kislorodning muvozanat bosimi ajralish tarangligi deb aytiladi. Sulfid va xloridlar ham har bir aniq, haroratda o'ziga xos Rs_2 , Rs_{12} ga egadir. Bu qiymatlar moddaning muhim tavsifi bo'lib xizmat qiladi. U moddaning mustahkamlik o'lchami bo'ladi va uning turg'unlik mintaqasini aniqlaydi. Birikma mustahkamligini baholash uchun ajralishning tarangligi haqidagi tushunchani qo'llasa bo'ladi. Masalan: oksidning ajralish tarangligining haroratga bog'liqligidan shu ma'lumki, havo atmosferasida $P_{O_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (0,21 atm) eng turg'un oksid -bu Fe_3O_4 (3.2-rasm).

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

Adabiyotda oksid, sulfid va xloridlar birikmalarining ajralish tarangligining haroratga bog'liqligi mavjud. Bu bog'liqliklar metallni erkin holat yoki birikma turlarida mavjudlik ehtimolligini baholashga imkon yaratadi. Nodir metallarda birikmalarning ajralish tarangligi past haroratlarda katta bir o'lchamni tashkil etadi, shuning uchun ular tabiatda erkin holatda uchraydilar.



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

Metallni kislorod, oltingugurt va xlorga standart sharoitda elementlardan paydo bo'lish kuchini o'lchash uchun izobar-izotermik potentsiali (ΔG) dan foydalanish maqsadga muvofiq desak bo'ladi. Oksid paydo bo'lishida izobar-

izotermik potentsiali (yoki Gibbs energiyasi) quyidagi tenglama orqali aniqlanishi mumkin:

$$\Delta G = RT(\ln K_p^1 - RT \ln K_p) \quad (3.3.1)$$

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

$$K_p = 1/P_{O_2} \quad (3.3.2)$$

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

$$\Delta G = RT \ln (1/P_{O_2}) \quad (3.3.3)$$

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

Kislorodning metallarga bog'lanishi oltingugurtga nisbatan ancha yuqori.

Shuning uchun reaksiya: $Me^1O + Me^{11}S = Me^1S + Me^{11}O$ ketishi metallni kislorod va oltingugurtga tortilish kuchini farqligiga asos bo'ladi.

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

3.4. Eritma hosil qiluvchi moddalarning parchalanishi

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

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

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

$$P_{O_2} = f(T, N) \quad (3.4.1)$$

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

Bu holda reaksiya tenglamasi:

$$2(MeO) \rightleftharpoons 2[Me] + O_2 \quad (3.4.2)$$

bunda: $[Me]$ - eritmadagi metallning miqdori.

(MeO) - eritmadagi oksidning miqdori.

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

$$K = \frac{p_{Me}^2}{p_{eO}^2} \quad (3.4.3)$$

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

[3] tenglamadan,

$$K = \frac{(p_{Me})^2}{p_{eO}^2} = \quad (3.4.4)$$

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

Buni quyidagicha yozamiz:

$$\frac{p_{Me}}{p_{eO}} = \frac{[Me]}{[MeO]} \quad (3.4.5)$$

[3.4.4] va [3.4.5] eritmalaridagi oksid ajralishi
tarangligining qiymatini

[3.4.3] sistemaga qo'yib, quyidagi formulani chiqaramiz:

$$O_2 \quad \frac{(p_{O_2})^2 (MeO)^2 [Me]^2 t.e.}{p_{O_2}^2 (MeO)_2 t.e. [Me]_2} \quad (3.4.6)$$

Agar Me va MeO qaysidir bir eritmada erib ketsa, umumiy ifoda (3.4.6) oksidlarning ajralish tarangligini ana shu holda aniqlaydi. Unda nisbat

$$\frac{(p_{O_2})}{p_{O_2} [Me]} \quad Ko = \quad (3.4.7)$$

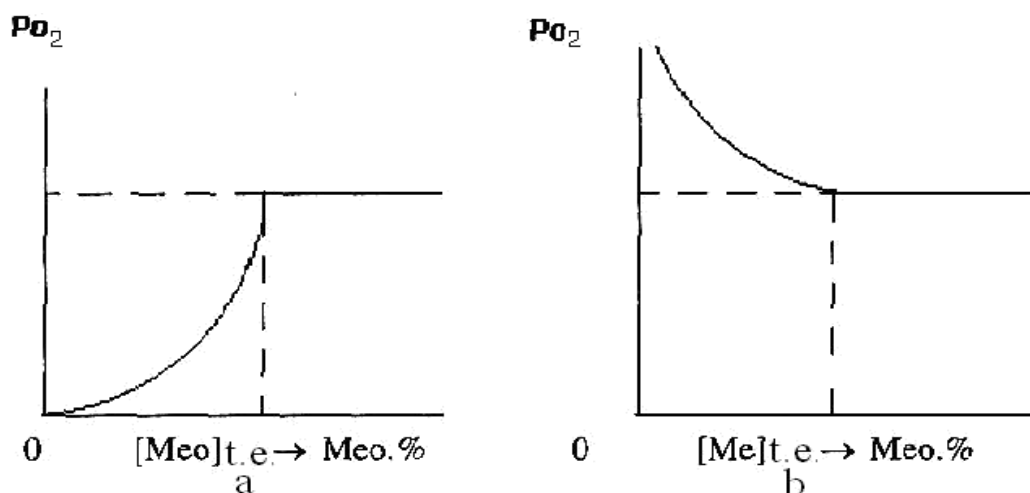
aniqrog'i, moddalar ajralishning o'zgarmas doimiyligiga teng. Endi quyidagi tenglamani yozsak bo'ladi:

$$Ko = \frac{p_{O_2} \{ [Me]_{t.e.} \}^2}{[Me]^2} \frac{(MeO)^2}{(MeO)_{t.e.}^2} \quad o \quad \frac{MeO^2}{2} \quad (3.4.8)$$

bunda: a_{MeO} va a_{Me} eritmada oksid va metallning faolligi. Agar Me kondensatsiyalangan fazada qolsa, eritmada esa faqat oksid mavjud bo'ladi, unda ifoda [3.4.3] osonlashadi, chunki $[Me]_{t.e.} / [Me] = I$, shunda

$$Ko = \frac{p_{O_2} [(MeO)]^2}{(MeO)_{t.e.}^2} \quad (3.4.9)$$

(3.4.9) tenglamadan shu ma'lumki, oksid ajralishining muvozanat tarangligi uning eritmada miqdoriga bevosita bog'lanadi. Eritmada oksid miqdori qancha kam bo'lsa, shuncha ajralishning tarangligi kam, shuncha oksid mustahkam va uni metallga tiklanishi murakkab. Miqdorlikni oshirishda muvozanat bosimning oshishi faqat P_{O_2} ni kondensatsiyalangan erimagan oksidga xos qiymatigacha o'sib boradi. Grafikli bu bog'lanish 3.3-rasmda ko'rsatilgan.



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

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

$$P_{O_2} = \frac{[Me]_{t.e.}}{[Me]} \quad (3.4.10)$$

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

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

3.5. Parchalanish jarayonining mexanizmi va kinetikasi

Ajralish jarayonining mexanizmi

Qattiq holatdagi birikmalar ajralishi topokimyoviy reaksiyalar guruhiga kiradi, bu guruhlarda bitta qattiq modda ajralishi ikkinchi qattiq modda va gaz paydo bo‘lishi bilan oqib o‘tadi.

$$Q_1 = Q_2 + \text{Gaz} \quad 1) \quad (3.5.$$

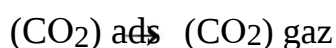
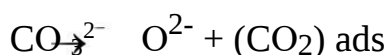
To‘g‘ri oqimda ajralish jarayoni uchta bosqichdan iboratdir:

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

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

Gazli molekulalarning desorbsiyasi va diffuziyalari.

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



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

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

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

Yangi fazaning paydo bo'lishi-ajralishning ikkinchi bosqichi bo'lib, baland haroratda oqib o'tadi. Ajralishning birinchi daqiqalarida yangi fazaning paydo bo'lishi kuzatilmaydi, chunki yangi faza otandosh oksid yoki sulfidda cheklangan

holda eriydi. To'yinishning oxirgi chegarasiga yetgandan so'ng, qattiq eritmalaridan metalning ajralib chiqishi va yangi fazaning kurtagi paydo bo'lishi amalga oshiriladi. Chamasi, kurtakning o'sish jarayoni sistemaning termodinamik potensialini pasayishi bilan oqib o'tgan holda amalga oshiriladi.

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

$G_o - G = \Delta G = m\Delta G' + S\sigma$ (3.5.2) Shunday sistemaning Gibbs energiyasining o'zgarishi - ΔG ikkita qo'shuvchilardan tashkil topgan: $m\Delta G'$ - bir dona molekula

hajmida o'zgarishlar ΔG^1 (t-yangi fazaning molekular soni) va taranglik quvvati - $S\sigma$).

Sulfid yoki oksid otandoshiga kiritilgan yangi fazaning V hajmi va S sirti zarrachalari molekular soni bilan bog'langan. Shunday bitta kurtak hajmi sharsimon zarrachalar uchun $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ (bunda, r - kurtak radiusi). Bu holda

molekular sonini formula bo'yicha aniqlasa bo'ladi:

$$m = V/V_m \quad (3.5.3)$$

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

Shunda $aV_m^{2/3} * m^{2/3}$ termodinamik potensialining o'zgarishi esa:

$$\Delta G = m\Delta G' + aV_m^{2/3} * m^{2/3} \sigma \quad (3.5.4)$$

bunda: a - doimiy koeffitsient.

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

$$\Delta G = (\mu_2 - \mu_{1,3,4,5})nl^3 + 6l^2 \sigma \quad (3.5.5)$$

bunda: 1- kubning qirra o'lchami:

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

$\mu_{1,2,3,4}$

μ - metallni oksid yoki sulfid eritmalaridagi to'yinishi me'yorida kimyoviy potentsiallari

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

n - hajm birligidagi yangi fazaning molekular soni.

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

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

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

Ajralish jarayonining kinetikasi.

Ajralish reaksiyasining umumiy tezligi quyidagi formula

$$V = K (P_0 - P) \quad (3.5.6)$$

bo'yicha aniqlanadi.

bunda: P_0 - gazning muvozanat bosimi.

P - oqimdagi gazning aniqlangan bosimi.

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

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

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

$$\begin{aligned} & \text{ma} \\ & \text{gor} \\ & \text{ov} \\ & \text{ten} \\ & \text{gla} \\ & \text{ma} \\ & \text{si} \\ & \text{qo'} \\ & \text{lla} \\ & \text{nil} \\ & \text{adi.} \end{aligned} \quad \begin{aligned} & = 1 - \sqrt{(3.5.7)} \\ & - e^{-kt} \\ & \text{yoki} \\ & \frac{1 - e^{-kt}}{1 - e^{-kt}} \\ & \frac{1 - e^{-kt}}{1 - e^{-kt}} \end{aligned} \quad \begin{aligned} & - \sqrt{(3.5.8)} \\ & - \sqrt{(3.5.9)} \end{aligned}$$

(3.5.8) va (3.5.9) tenglamalar (3.5.7) tenglamani ayrim hollarini ko'rsatadi.

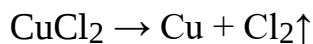
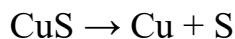
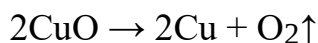
Qiymati $n < 1$ bo'lsa, jarayonni diffuzion mintaqasiga o'tishini ko'rsatadi.

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

3.6. Oksid, sulfid va galogenidlarning parchalanish jarayoni termodinamikasi

Pirometallurgiyaning yuqori haroratli jarayonlarida odatdagi sharoitlarda turg'un metall oksidi va metall sulfidlari ularni tashkil etuvchi moddalarga

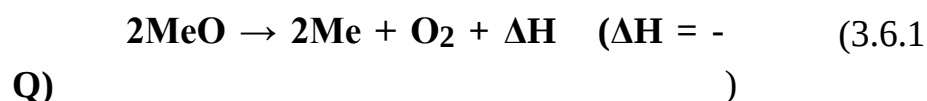
parchalanadi. Bunday kimyoviy jarayon – **parchalanish jarayoni** deyiladi. Masalan, mis oksidi, mis sulfidi va mis galogenidining parchalanishini ko‘rib chiqamiz:



Bu jarayonning to‘la oqib o‘tishi tashqi omillar (bosim va harorat)ga, shuningdek, moddalarning tabiatiga va aktivligiga bog‘liqdir.

Parchalanish jarayonlari endotermik jarayondir va bunda issiqlik yutiladi.

Shuning uchun ham, parchalanish jarayonlarini oqib o‘tishida haroratni boshqarish katta ahamiyatga ega. Masalan, umumiy holda ikki valentli metall oksidining parchalanish reaksiyasi quyidagicha oqib o‘tadi:



Bu yerda: ΔH – reaksiyaning entalpiyasi, kJ/mol Q – reaksiyada yutilgan issiqlik miqdori, kJ.

Reaksiya vaqtida ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori reaksiya uchun olingan moddalar va reaksiya mahsulotining zaxira energiyasiga bog‘liq. O‘zgarmas bosimda o‘lchangan bu nisbiy energiya miqdori **entalpiya** (H) deb ataladi. Entalpiyaning o‘zgarishi mollar sonini hisobga olib yoziladi. Reaksiyaning entalpiyasini topish uchun reaksiya mahsulotlari entalpiyasi yig‘indisidan reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar entalpiyasi yig‘indisini ayiriladi:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{reak.mah.}} - \sum \Delta H_{\text{dast.modda.}} \quad (3.6.2)$$

Termokimyoviy reaksiyalarda bu qiymatlarni bilish muhimdir. Chunki bu ko‘rsatkichlar tufayli reaksiyaning ekzotermik yoki endotermik turga tegishli ekanligi aniqlanadi. Agar endotermik reaksiya turiga tegishli bo‘lsa, u holda haroratni oshirish talab etiladi. Bu ko‘rsatkichlar aniqlanishi kerakligining qulay tomoni shundaki, hech qanday tajriba o‘tkazmasdan turib nazariy jihatdan jarayonning berilgan haroratda borish-bormasligini aniqlashga erishiladi. Bu qiymatlar standart ma’lumotnomalarda keltirilgan.

$2\text{MeO} = 2\text{Me} + \text{O}_2 + \Delta H$ ko‘rinishdagi reaksiya uchun umumiy holda ajralish reaksiyasi muvozanatining o‘zgarmas doimiyligi quyidagiga teng:

$$K = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Me}}^2}{a_{\text{MeO}}^2} \quad (3.6.3)$$

Agar Me va MeO kondensatsiyalangan shaklda bo‘lsa:

$$K = P_{\text{O}_2} \quad (3.6.4)$$

Bu yerda: K – reaksiyaning muvozanat doimiysi;

P_{O_2} – reaksiya natijasida ajralib chiqqan kislorodning parsial bosimi;

a_{Me} – reaksiyadagi metallning faolligi;

a_{MeO} – reaksiyadagi metall oksidining faolligi.

Oksidlarning parchalanish jarayoni atrof-muhitdagi kislorodning parsial bosimiga bog‘liqdir. Gazlar aralashmasi ko‘rsatadigan umumiy bosimning biror gaz hissasiga to‘g‘ri keladigan qismi shu gazning **parsial bosimi** deb ataladi. Masalan, tarkibi 21% kislorod (O_2) va 79% azot (N_2) bo‘lgan havoning o‘rtacha bosimi bir atmosferaga (1 atm.) to‘g‘ri kelsa, uning tarkibidagi kislorodning parsial bosimi 0,21 atm.ga teng. Azotniki esa 0,79 atm.ga to‘g‘ri keladi. Parchalanish jarayoni oqib o‘tishi uchun reaksiya natijasida ajralib chiqayotgan kislorodning parsial bosimi atrof-muhitdagi kislorodning parsial bosimidan yuqoriroq bo‘lishi kerak. Shundan keyingina parchalanish jarayoni oqib o‘tishi mumkin.

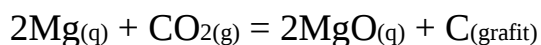
$$P_{O_2(\text{parchalanish})} > P_{O_2(\text{atrof-muhit})} \quad (3.6.5)$$

Agar aksincha holat bo‘lsa, ya‘ni atrof-muhitdagi kislorodning parsial bosimi yuqori bo‘lsa ($P_{O_2(\text{parchalanish})} < P_{O_2(\text{atrof-muhit})}$), unda oksidlanish jarayoni yuz beradi. Bundan ko‘rinadiki, oddiy atmosferada parchalanish davrida ajralib chiqadigan kislorodning parsial bosimi 0,21 atm.dan katta bo‘lsagina parchalanish jarayoni oqib o‘tadi (ya‘ni $P_{O_2(\text{parchalanish})} > 0,21 \text{ atm.}$). Atrof-muhitdagi kislorodning parsial bosimi qanchalik kamroq bo‘lsa, shunchalik moddalarning parchalanishi osonroq bo‘ladi. Masalan, kosmosda kislorodning konsentratsiyasi nolga teng bo‘lgani uchun uning parsial bosimi ham nolga teng bo‘ladi. Shuning uchun kosmosda moddalar 0 °C da ham parchalanaveradi. Ammo yer atmosferasida unday emas. Ularning parchalanishi uchun vakuumli sharoit yoki ajralib chiqayotgan kislorodning parsial bosimini oshirish talab qilinadi. Parsial bosimni oshirish uchun haroratni oshirish kerak. Har bir moddaning o‘z parchalanish harorati mavjuddir. Bu haroratda moddalar qizib ularning dissotsatsiyasi (ya‘ni dastlabki elementlarga ajralishi) yuz beradi. Bunda ajralib chiqayotgan kislorodning parsial bosimi atrof-muhitdagi kislorodning parsial bosimidan oshib ketadi va parchalanish jarayoni to‘liq oqib o‘tadi.

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. Magniyning (Mg) karbonat angidrid (CO_2) bilan reaksiyasining standart entalpiyasini toping.

Yechish. Mg ning CO_2 bilan reaksiyasi tenglamasini tuzamiz:



Ma‘lumotnomadan moddalarning standart entalpiyasi berilgan
jadvaldan

foydalanib MgO va CO₂ uchun ΔH_{298}^0 qiymatini topamiz.

MgO(q) $\Delta H_{298}^0 = - 601,8 \text{ kJ/mol}$

CO₂(g) $\Delta H_{298}^0 = - 393,5 \text{ kJ/mol}$

2 mol MgO uchun $\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot (- 601,8 \text{ kJ/mol}) = - 1203,6 \text{ kJ}$

1 mol CO₂ uchun $\Delta H_{298}^0 = 1 \cdot (- 393,5 \text{ kJ/mol}) = - 393,5 \text{ kJ}$

Bulardan foydalanib, (3.6.2) formula orqali reaksiyaning entalpiyasini topamiz.

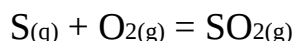
$\Delta H_{298}^0 = \Sigma \Delta H_{\text{reak.mah.}} - \Sigma \Delta H_{\text{dast.modda.}} = - 1203,6 \text{ kJ} - (- 393,5 \text{ kJ}) = - 1203,6 \text{ kJ} + 393,5 \text{ kJ} = - 810,1 \text{ kJ}$

Javob: Reaksiyaning standart entalpiyasi $\Delta H_{298}^0 = - 810,1 \text{ kJ}$ ga teng.

Entalpiyaning (-) ishorasi reaksiyaning ekzotermik ekanligini bildiradi.

2-masala. 3,2 g oltingugurt (S) yonganda 27,9 kJ issiqlik ajralib chiqadi. Sulfit angidridning (SO₂) hosil bo'lish issiqligini toping.

Yechish. S ning O₂ bilan reaksiyasi tenglamasini tuzamiz:



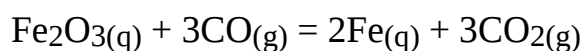
Reaksiyadan ko'rinadiki, 1 mol S yonganda 1 mol SO₂ ajralib chiqadi. Demak, 1 mol SO₂ olish uchun 32 g S yondiriladi. Bundan kelib chiqib quyidagi proporsiyani tuzamiz:

$$\begin{array}{rcl} & \text{—————} & 2 \\ 3,2 \text{ g} & & 7,9 \text{ kJ} \\ 32 \text{ g} & \frac{32 \cdot 27,9}{3,2} \text{ —————} & x \\ & = & 279 \\ x = & & \text{kJ/mol} \end{array}$$

Javob: 279 kJ/mol.

3-masala: 80 g gematitni (Fe₂O₃) is gazi (CO) bilan tiklanishida 13,4 kJ issiqlik ajralib chiqadi. Fe₂O₃ ning hosil bo'lish entalpiyasini aniqlang.

Yechish. Fe₂O₃ ning CO bilan tiklanish reaksiyasi tenglamasini tuzamiz:



1 mol Fe₂O₃ tiklanishidagi ΔH_{298}^0 qiymatini topamiz.

$$\begin{array}{rcl} 80 \text{ g} & \text{—————} & 13,4 \text{ kJ} \\ 160 \text{ g} & & x \end{array}$$

$$= - 26,8$$

$$x = \quad = 26,8 \text{ kJ} \quad \text{kJ}$$

Ma'lumotnomadagi hosil bo'lish standart entalpiyasi berilgan jadvaldan qiymatini foydalanib CO va CO₂ uchun Δ topamiz.

$$\frac{160 \cdot 13,4}{80} \text{CO(g)} \Delta \quad \Delta H_{298}^0 = - 110,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CO}_{2(\text{g})} \Delta = - 393,5 \text{ kJ/mol}$$

3 mol CO uchun

$$\Delta \quad H_{298}^0 = 3 \cdot (- 110,5 \text{ kJ/mol}) = - 331,5 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ mol CO}_2 \quad H_{298}^0$$

$$\text{uchun } \Delta \quad H_{298}^0 = 3 \cdot (- 393,5 \text{ kJ/mol}) = - 1180,5 \text{ kJ}$$

Bulardan foydalanib, (4.2) formula orqali Fe₂O₃ ning hosil bo'lish issiqligini x

bilan belgilab, quyidagi tenglamani tuzamiz:

$$= \Sigma \Delta H_{\text{reak.mah.}} - \Sigma \Delta H_{\text{dast.modda.}}$$

$$-26,8 \quad \Delta H_{298}^0 - 1180,5 - (- 331,5 + x)$$

$$-26,8 = - 1180,5 + 331,5 - x$$

$$x = - 1180,5 + 331,5 + 26,8$$

$$x = - 822,2$$

kJ/mol

$$= - 822,2 \text{ kJ/mol ga}$$

Javob: Fe₂O₃ ning hosil bo'lish entalpiyasi ΔH_{298}^0 teng.

4-masala. Muvozanat holatda turgan qo'rg'oshin (II) oksidining parchalanishi reaksiyasida hosil bo'lgan qo'rg'oshin bug'ining faolligi 100 kJ/mol, qo'rg'oshin

oksidi bug'ining faolligi 80 kJ/mol va ajralib chiqqan kislorodning parsial bosimi 0,6 atm. bo'lsa, reaksiyaning o'zgarma doimiyligini toping.

Yechish. $2\text{PbO(g)} = 2\text{Pb(g)} + \text{O}_2(\text{g})$ ko'rinishdagi reaksiya uchun ajralish reaksiyasi muvozanatining o'zgarma doimiyligi quyidagiga teng:

$$K = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Pb}}^2}{a_{\text{PbO}}^2} = \frac{0,6 \cdot 100^2}{80^2} = \frac{6000}{6400} = 0,9375$$

Javob: Reaksiyaning o'zgarma doimiyligi 0,9375 ga teng.

5-masala. Agar atrof-muhit atmosferasida 20% kislorod va 80% azot mavjud bo'lsa, kumush oksidining (Ag₂O) shu atmosferada parchalanish jarayoni to'liq oqib o'tishi uchun reaksiyasida ajralib chiqayotgan kislorodning parsial bosimi qanday bo'lishi kerak?

Yechish. (3.6.5) formulaga binoan parchalanish davrida ajralib chiqayotgan kislorodning parsial bosimi atrof-muhit atmosferasidagi kislorodning parsial bosimidan yuqori bo'lsagina parchalanish jarayoni oqib o'tishi mumkin.

$$P_{O_2(\text{parchalanish})} > P_{O_2(\text{atrof-muhit})}$$

Atrof-muhit atmosferasidagi kislorodning parsial bosimini aniqlash uchun

uning foiz ko'rinishidagi ulushidan foydalaniladi.

$$100\% \quad \text{---} 1 \text{---} \quad \text{atm.}$$

$$20\% \quad \text{---} \quad x$$

$$x = \frac{20 \cdot 1}{100} = 0,20 \text{ atm.}$$

Demak, $P_{O_2(\text{parchalanish})} > 0,20 \text{ atm.}$ bo'lgan holatda parchalanish jarayoni oqib o'tadi.

Javob: Reaksiyasida ajralib chiqayotgan kislorodning parsial bosimi $P_{O_2(\text{parchalanish})} > 0,20 \text{ atm.}$ bo'lishi kerak.

Nazorat savollari

64 g oltingugurt (S) yonganda 558 kJ issiqlik ajralib chiqadi. Sulfit angidridning (SO_2) hosil bo'lish issiqligini toping.

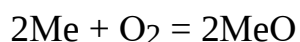
100 g gematit (Fe_2O_3) ni is gazi (CO) bilan tiklanishida 16,75 kJ issiqlik ajralib chiqadi. Fe_2O_3 ning hosil bo'lish entalpiyasini aniqlang.

Agar atrof-muhit atmosferasida 22% kislorod va 78% azot mavjud bo'lsa, aluminiy oksidining (Al_2O_3) shu atmosferada parchalanish jarayoni to'liq oqib o'tishi uchun reaksiyasida ajralib chiqayotgan kislorodning parsial bosimi qanday bo'lishi kerak?

4. METALLARNING OKSIDLANISHI VA SULFIDLANISHI

4.1. Metallarning oksidlanish kinetikasi

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



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

Qattiq (suyuq) - gaz bo‘lim sirtiga kislorodni diffuziyasi;

Bo‘lim sirtiga kislorodni adsorbsiyasi;

Kuyindi qatlami orqali ta’sir qiluvchi moddalarning diffuziyasi;

Qattiq moddalarning tizim va otandoshning o‘zgarishlari bilan bog‘liqli kristal kimyoviy aylanishlar.

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

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

$$1) \text{ Tezlikning chiziqli bog‘liqligi: } \Delta m = K_1 t \quad (4.1.1)$$

$$) \quad \text{arabolik bog‘liqlik; } (\Delta m)^2 = K^2 \quad (4.1.2)$$

$$) \quad \text{Logarifmik bog‘liqlik } \Delta m = K_1 g(at+b) \quad (4.1.3)$$

$$) \quad \text{Kubli bog‘liqlik } (\Delta m)^3 = K_3 t \quad (4.1.4)$$

$$\text{yoki teskari logarifmik bog‘liqlik} \quad \text{---} \quad \frac{K}{41gt} \quad (4.1.5)$$

Metallarning oksidlanish (sulfidlanish) jarayonlari, ajralish yoniga

o'xshab, kinetik o'tkazgich yoki diffuzion tartiblarda oqib o'tishlari mumkin. Qaysi tartiblarda jarayonning oqib o'tishini aniqlash uchun (4.1.5) kinetik tenglamalardan foydalanish kerak bo'ladi.

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

Oksid qatlam strukturasi makroskopik nuqsonlarsiz, zich bo'lishi mumkin, bu diffuziyani murakkablashtiradi va jarayonni diffuzion tarkibga o'tkazishi mumkin.

Teshikli va g'ovak oksid qatlami oksidlantiruvchini metall sirtiga keltirilishiga to'sqinlik qilmaydi. Bu holda ko'pincha jarayon kinetik tartibda amalga oshiriladi.

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

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

Metall va uni oksid hajmlari quyidagi nisbatliklarda bo'lsa:

$V^< O$, $V^{>>}$, $V O V$, unda metall sirtida zich parda tashkil qilinmaydi. Me_x y Me Me y Me

Diffuzion to'sqinliklarga uchramasdan kislorod metall sirtiga yengil yotadi. Bu hollarda ustki parda enligi oksidlanish tezligiga muhim ta'sir qilmaydi.

4.1-jadval

Metallar molyar hajmining oksidlar molar hajmiga nisbati

Me	Me_xO_y	V_{Me}
		V_{Me}
		0
		y
		0,8
Cd	CdO	25

Al	Al ₂ O ₃	8	0,7
Ni	NiO	1	0,6
K	K ₂ O	3	2,2
Ca	CaO	6	1,5
Mo	MoO ₃	0	0,3
W	WO ₃	0	0,3

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

$$\frac{K}{t} = \quad (4.1.6)$$

(4.1.6) ni integrallashtirishdan so'ng $Kt + \text{const}$ (4.1.7)
 bu oksidlanishning shiziqli qonuniyligiga mos Shu sharoitlarda
 keladi. oksidlanish

jarayoni ko'pincha kinetik tartibda amalga oshiriladi

Oksidlanishning boshlang'ich davri jarayonning birinchi bosqichi bo'lib, kislorodni metall sirtida adsorbsiyasi bo'ladi. Metall sirtida kislorodning adsorbsiya tezligi past haroratlarda ham ancha baland bo'ladi va bir soniyada oqib o'tadi. Kislorodning bosimini ko'paytirish sistemadagi tezlikni bir oz kamaytiradi, lekin baribir tezlik juda baland bo'lib qolaveradi. Baland bosimli holatlarda sirtning to'ldirilish darajasi gazli fazaga bog'liq bo'lmaydi.

Ma'lum bir vaqt o'tishi bilan, kerakli sharoitlarning mavjudligi (gazli fazaning $\text{Po}^{1/2}$ Po_2 oksid ajralishining tarangligidan) xemosorbirlangan kislorodni oksid strukturasi o'tishiga olib keladi.

4.2. Metallarning oksidlanish mexanizmi

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

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

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

4.3. Yuqori haroratli oksidlanish

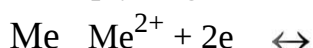
Qalinligi kr (10^{-8} - 10^{-7} m) dan katta bo‘lgan qalin pardalar paydo bo‘lishi metallar oksidlanishning qonuniyliklariga ta’sir qiladi. Metall oksidlanishida enli qatlam paydo bo‘lish nazariyasini Bagner ishlab shiqqan. Jarayonning umumiy tezligi bu holda diffuziya jarayonlari tezligi bilan aniqlanadi. Metallar oksidlanishi bir qator bosqishlarda, minimum quyidagicha kechadi:

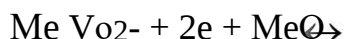
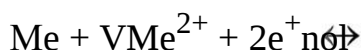
Fazalar bo‘lim chegarasidagi kimyoviy reaksiyalar (nometall molekulalarni ajralishi, oksid-gaz bo‘lim chegarasida paydo bo‘lgan atomlar xemosorbsiyasi, xemosorbirlangan ionlarni oksid otashdoniga kiritilishi, metallning metall fazasidan oksid kristallik otasdoniga o‘tishi, uni ionlash va boshqalar).

Kristallik kurtaklarining paydo bo‘lish jarayonlari:

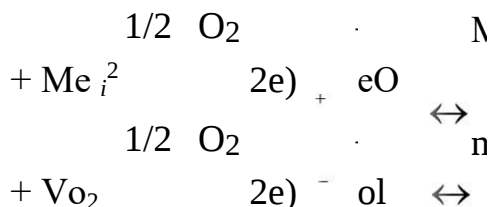
Kationlar, anionlar diffuziyasi yoki metall oksidi qatlamidan boshqacha yo‘nalishda o‘tadigan birgalik diffuziyasi:

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

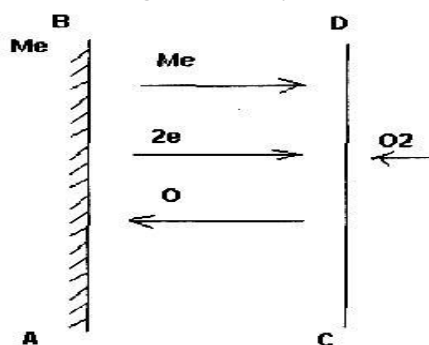




Oksid-kislorod (CD) chegarasida quyidagi reaksiyalar kechadi:



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



4.1-rasm. Metallning kislorod bilan oksidlanish jarayoni

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

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

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

$$(\Delta m/q)^2 = Kt \quad (4.3.1)$$

bu yerda: $\Delta m / g$ - nusxa og'irligining maydon birligiga ko'payishi:

K - o'zgarmas doimiylik.

$$_{Cu_2O} = (q/$$

Masalan, 1000°C misni kislorod bilan oksidlanish doimiyligining qiymati $K = 2,2 \times 10^{-9} \text{ 1/sm.s}$ ga teng.

$$_{Cu_2O} = (q/$$

4.4. O'zgaruvchan valentli metallarning oksidlanishi

O'zgaruvchan valentli metall oksidlanayotgan jarayonda paydo bo'lgan kuyindi bir necha qatlamdan iborat bo'ladi. Masalan mis bir va ikki valentli bo'lishi mumkin. Shuning uchun mis oksidlanayotgan vaqtda paydo bo'layotgan kuyindi ham bir yoki ikki qatlamdan iborat bo'ladi. Faqat ularning enliligi farq qiladi.

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

$$(dm/dt)_{Cu_2O} = (q/\delta_{CuO}) * 6,5 * 10^{-9} \text{ CuO fazasida esa } (dm/dt)_{CuO} * 2,5 * 10^{-12}$$

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

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

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

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

$$(dm/dt)_{Me_2O} = \frac{(M_{MeO} / p_{MeO} \cdot MeO)}{\delta} = \frac{(dm/dt)_{MeO} (M_{MeO} \cdot K_{MeO} / p_{MeO} \cdot MeO)}{\delta} \quad (4.4.1)$$

Bu yerda: M - molekulyar og'irligi; δ - zichligi;

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

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

$$\frac{m}{A} + \left(\frac{K_{MeO}}{Z} \right) \quad (4.4.2)$$

$$Z = \sum$$

Bu yerda: $z = (m_{\Sigma} - m_{Me_2O}) / M_{Me_2O}$ (m_{Σ} - kislorodni gramm-atomda umumiy sarfi); m_{Me_2O} - kislorodning Me_2O paydo bo'lishida sarflanishi.

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

4.5. Pirometallurgiyada gazli hisoblashlar. Metallurgiya sanoatida gazlar va ularning xususiyati

Metallurgiya sanoatida gazlar va ularning xususiyatini o'rganish muhim ahamiyatga ega. Chunki metallurgik pechlarda materiallar erib, kislorod bilan oksidlanib, turli xil gazlar hosil qiladi. Bunday gazlarga: N_2 , SO_2 , SO_3 , CO , CO_2 , H_2 va hokazolar kiradi. Bu esa, gazlar to'g'risidagi qonuniyatlarni yana bir bor o'rganishga da'vat etadi.

Moddalar uch xil holatda: gaz, suyuq va qattiq holatda bo'ladi. Moddalarning bu uch holati **agregat holat** deyiladi. Ko'pchilik moddalar, sharoitga qarab, gaz, suyuq va qattiq holatda bo'lishi mumkin. Masalan, suv 0° dan past haroratda muz holatida (qattiq holatda), 0° bilan 100° orasida suyuq holatda, 100° dan yuqori haroratda bug' holatida (gaz holatida) bo'ladi. Demak, harorat o'zgarishi bilan suvning agregat holati ham o'zgarar ekan. Moddalarning agregat holatiga bosim ham katta ta'sir etadi. Masalan, suv bug'i kuchli bosim bilan siqilsa, u suyuq holatga o'tadi. Ko'pchilik moddalar ma'lum bosimda va ma'lum haroratda bir vaqtning o'zida uchala holatda ham bo'lishi mumkin. Masalan, $4,579$ mm simob ustuni bosimida va $0,0075^\circ$ haroratda suv gaz (bug') holatida ham, suyuqlik (suv) holatida ham, qattiq (muz) holatda ham bo'ladi. Lekin ba'zi moddalar sharoit har qanday o'zgartirilganda ham uch agregat holatning biridagina bo'ladi. Masalan, kalsiy karbonat faqat qattiq holatda bo'ladi. Agar u qizdirilsa, hatto ancha yuqori haroratda ham, suyuq va gaz holatiga o'tmaydi, agar ancha yuqori haroratgacha qizdirilsa, parchalanib, kalsiy oksid (CaO) va karbonat angidrid (CO_2) hosil qiladi. Moddalarning qattiq holatdan suyuq holatga o'tishi **suyuqlanish**, suyuq holatdan gaz holatiga o'tishi **bug'lanish** deb ataladi. Ko'p moddalar avval qattiq holatdan suyuq holatga, so'ngra suyuq holatdan gaz holatiga o'tadi. Lekin ba'zi moddalar (masalan, yod) suyuq holatga o'tmay turib, qattiq holatdan to'g'ridan-to'g'ri gaz holatiga o'tadi. Bu hodisa **sublimatsiya** deyiladi. Moddalarning gaz holatidan suyuq va qattiq holatga o'tishi **kondensatsiya** deyiladi. Shuning uchun moddaning suyuq va qattiq holati uning kondensatlangan holatlari deb ataladi.

Moddalar bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tishi jarayonida issiqlik yutiladi yoki chiqariladi. Masalan, 1 g muzni 0° da 1 g suvga aylantirish uchun 80 kal issiqlik kerak bo'ladi. Aksincha, 1 g suv 0° da muzga

aylanganda 80 kal issiqlik chiqadi. Moddalar suyuq holatdan gaz holatiga o'tganda issiqlik yutiladi, gaz holatidan suyuq holatga o'tganda issiqlik chiqariladi. Moddalarning har qaysi holati o'z zarrachalarining bir-biriga nisbatan harakati va o'zaro ta'sirlashish shakli bilan bir-biridan farq qiladi. Quyida moddalarning agregat holatlaridan biri – gaz holat bilan batafsil tanishamiz.

Moddalarning gaz holati va ularda uchraydigan qonuniyatlar

Gaz holatidagi har qanday moddaning zarrachalari bir-biri bilan bo'sh bog'langan bo'lib, gaz solingan idish ichida erkin harakat qiladi. Gaz idish devorlariga bosim ko'rsatadi. Har qanday gazning bosimi, hajmi va haroratsi bo'ladi. Gazning holatini ifodalovchi bu uch kattalik o'rtasidagi munosabatlar birin-ketin XVII, XVIII va XIX asrlarda aniqlangan.

Boyl – Mariott qonuniga muvofiq, o'zgarmas haroratda ma'lum gaz massasining hajmi uning bosimiga teskari proporsional bo'ladi. Masalan, gazning dastlabki hajmi V_0 , dastlabki bosimi P_0 va keyingi hajmi V_1 keyingi bosimi P_1 bo'lsin. U vaqtda, Boyl – Mariott qonuni tubandagi formula bilan ifodalanadi:

$$P_0 V_0 = P_1 V_1 \text{ yoki } PV = \text{const} \quad (4.6.1)$$

O'zgarmas miqdorlarda olingan hamma gazlar uchun PV qiymat o'zgarmas ekanligi Boyl – Mariott qonunidan ko'rinib turibdi. Boyl va Mariott bu qonunni o'z tajribalari asosida kashf qilgan edilar. M. V. Lomonosov 1745-yilda Boyl – Mariott qonunining kelib chiqishini izohlab berdi. Real gazlar bu qonunga faqat ma'lum sharoitda bo'ysunadi. Lekin bosim juda ortib ketganda va ayniqsa past haroratda gazlar Boyl – Mariott qonuniga bo'ysunmaydi. Gazlar-ning bu qonundan chetga chiqishini dastlab M. V. Lomonosov o'zining havoni siqish tajribalarida kuzatdi.

Keyinroq, mukammal tekshirishlar natijasida, ko'p gazlar uchun Boyl – Mariott qonunidagi PV qiymatning o'zgarishi sezildi. Har qanday bosim va har qanday haroratda Boyl – Mariott qonuniga bo'ysunadigan gaz **ideal gaz** deyiladi. Demak, ideal gaz uchun bosim o'zgarishiga qaramay, PV qiymat o'zgarmay qoladi, ammo barcha real gazlar uchun esa bosim o'zgarishi bilan PV qiymat ham o'zgaradi.

Agar gazning 0° dagi hajmini V_0 va t° dagi hajmini V bilan ko'rsatsak,

Gey-Lyussak va Boyl – Mariott qonuni quyidagicha yoziladi:

$$PV = \frac{P_0 V_0 T}{273} \quad (4.6.2)$$

Real gazlar Gey-Lyussak qonuniga ham to'la bo'ysunmaydi. Gey-Lyussak qonunini grafik usulda ko'rsatish kerak bo'lsa, odatda, absissalar o'qiga harorat, ordinatalar o'qiga esa hajm qo'yiladi. Shunga binoan, $-273,2^\circ$ da gazning hajmi nolga teng bo'lishi kerak. Bu harorat **absolut nol** deyiladi. Absolut noldan boshlab hisoblangan harorat **absolut harorat** deb ataladi va uni quyidagi formula bilan topiladi:

$$T = 273,2 + t \quad (4.6.3)$$

Real gazlar sovutilganda, ko‘pincha suyuqlikka aylanadi.

Mendeleyev – Klapeyron tenglamasi:

$$PVM = mRT \quad (4.6.4)$$

Bu yerda: P – bosim; V – hajm; M – molyar massa; m – tajribadagi gazning massasi; R – universal gaz doimiysi; T – absolut harorat.

Nodir (inert) gazlar va ularning ahamiyati.

Nodir gazlar havoning hajm jihatdan 0,94% ini , massa jihatdan 1,3% qismini tashkil etadi. Nodir gazlarni boshqacha inert gazlar deb ham yuritiladi. Chunki bu gazlar kimyoviy jihatdan juda barqaror hisoblanib, boshqa moddalar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishmaydi. Bu gazlarga D.I. Mendeleyev davriy jadvalining VIII(A) guruhidagi elementlar kiradi.

Bular: He – geliy, Ne – neon, Ar – argon, Kr – kripton, Xe – ksenon, Rn – radon.

Ishlatilishi. Geliydan suv osti ishlarida foydalaniladi. G‘avvoslarga azot o‘rniga geliy qo‘shilgan sun‘iy havo berish ularning suv ostida uzoqroq turishiga imkon beradi va suv yuzasiga chiqish vaqtida bosimning o‘zgarishidan paydo bo‘ladigan kasallik alomatlarini birmuncha kamaytiradi. Suyuq geliy juda past haroratlar hosil qilish uchun ishlatiladi.

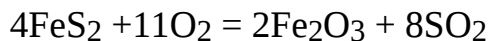
Inert gazlar elektrotexnikada keng qo‘llaniladi. Argon aktiv bo‘lmaganligi va issiqlikni juda yomon o‘tkazganligi uchun elektr lampalarini to‘ldirishda azot bilan birga ishlatiladi. Rangdor reklama naylari ham argon bilan to‘ldiriladi, bunday naylar orqali tok o‘tkazilganda chiqqan yorug‘lik zangori rangli bo‘ladi. Bundan tashqari argondan metallurgiyada ham foydalaniladi. Metallurgik pechlar ichidagi havoni bo‘shatish uchun va suyuqlangan metall tarkibida qolib ketgan kislorodni chiqarish uchun argon gazi yuboriladi. Bunda argon gazi pech ichidagi havoni siqib chiqaradi, o‘zi esa yuqori haroradagi metall bilan reaksiyaga kirishmaydi. Metall yuqorisida havo qolmagani sababli metall ichida qolib ketgan kislorod o‘z-o‘zidan metall tarkibidan yuqori qatlamga intilib, konsentrasiyalar gradiyenti hosil bo‘lganligi tufayli metall fazasidan chiqib ketadi va metall sifati yaxshilanadi.

Neon to‘q sariq – qizg‘ish rangda ravshan yonadigan reklama naylarini to‘ldirishda ishlatiladi. Bundan tashqari, neon to‘ldirilgan naylardan elektrotexnikada to‘g‘rilagichlar sifatida va boshqa maqsadlarda foydalaniladi. Kripton va ksenon issiqlikni argondan ham kamroq o‘tkazadi, shu sababdan, bunday gazlar bilan to‘ldirilgan elektr lampalari azot yoki argon bilan to‘ldirilgan lampalarga qaraganda uzoqroqqa chidaydi va ancha tejamli bo‘ladi.

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. 25 kg pirit (FeS_2) yonishidan hosil bo'lgan oltingugurt gazidan necha kg sulfat kislota tayyorlash mumkin? ($M_r(\text{FeS}_2)=120$ g/mol, $M_r(\text{SO}_2)=64$ g/mol)

Yechish. Jarayon reaksiyasi quyidagicha:



$$m(\text{FeS}_2)=4 \cdot 120=480 \text{ kg}$$

$$m(\text{SO}_2)=8 \cdot 64=512 \text{ kg}$$

$$\begin{array}{ccc} 480 \text{ kg} & \text{—————} & 512 \text{ kg} \\ 25 \text{ kg} & \text{—————} & x = 26,67 \text{ kg} \end{array}$$



$$m(\text{SO}_2)=2 \cdot 64=128 \text{ kg} \qquad m(\text{H}_2\text{SO}_4)=2 \cdot 98=196 \text{ kg}$$

$$\begin{array}{ccc} 128 \text{ kg} & \text{—————} & 196 \text{ kg} \\ 26,67 \text{ kg} & \text{—————} & x = 40,8 \text{ kg} \end{array}$$

Javob: 40,8 kg sulfat kislota tayyorlash mumkin.

2-masala. Sig'imi 40 po'latdan yasalgan avtoklavda 150 litrli atmosfera

bosim va 27^0 C haroratda gazsimon kislorod bor. Avtoklavdagi kislorodning miqdorini (mol) va massasini (kg) aniqlang.

Yechish. Berilgan: $P=150$ atm, $V=40$ litr, $P_0=1$ atm, $T=273 + 27=300^0\text{K}$, $n=?$, $m=?$

Kislorodning n.sh. dagi hajmini (V_0) quyidagi formuladan topamiz:

$$PV = \frac{P_0 V_0 T}{273} ; \quad V_0 = \frac{PV 273}{P_0 T} = \frac{150 \cdot 40 \cdot 273}{1 \cdot 300} = 5460 \text{ litr}$$

Kislorodning mol miqdorini aniqlaymiz:

$$\begin{array}{ccc} 22,4 \text{ litr} & \text{—————} & 1 \text{ mol} \\ & \text{—————} & x = 243,75 \\ 5460 \text{ litr} & & \text{mol} \\ \text{Kislorodning} & \text{massasini} & \end{array}$$

aniqlaymiz:

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol} & \text{—————} & 32 \text{ g} \\ & \text{—————} & x = 7800 \text{ g} = \\ 243,75 \text{ mol} & & 7,8 \text{ kg.} \end{array}$$

Javob: Avtoklavda 243,75 mol va 7,8 kg kislorod bor.

3-masala. Hajmi 30 litr bo'lgan po'lat ballondagi karbonat angidrid gazi 27°C haroratda va 250 kPa bosimda qanday massani egallaydi? (universal gaz doimiysi $R=8,31$)

Yechish. Berilgan: $V=30$ litr, $P=250$ kPa, $T=273+27=300^{\circ}\text{K}$, $M(\text{CO}_2)=44\text{g/mol}$, $R=8,31$; $m=?$

$$m = \frac{PVM}{RT} = \frac{250 \cdot 30 \cdot 44}{8,31 \cdot 300} = 132,37 \text{ g} \approx 132,4 \text{ g} \quad \textbf{Javob: } 132,4 \text{ g CO}_2$$

Nazorat savollari

50 kg pirit (FeS_2) yonishidan hosil bo'lgan oltingugurt gazidan necha kg sulfat kislota tayyorlash mumkin? ($M(\text{FeS}_2)=120 \text{ gr/mol}$, $M(\text{SO}_2)=64 \text{ g/mol}$)

Sig'imi 60 litrli po'latdan yasalgan avtoklavda 100 atmosfera bosim va 35°C haroratda gazsimon kislorod bor. Avtoklavdagi kislorodning miqdorini (mol) va massasini (kg) aniqlang.

Hajmi 45 litr bo'lgan po'lat ballondagi sulfat angidrid gazi 40°C haroratda va 300 kPa bosimda qanday massani egallaydi? ($M(\text{SO}_3)=80 \text{ g/mol}$; universal gaz doimiysi $R=8,31$)

100 kg ohaktosh parchalanishi natijasida hosil bo'lgan kalsiy oksidi massasi (kg) va karbonat angidrid hajmini (m^3) aniqlang. ($1\text{m}^3=1000$ litr)

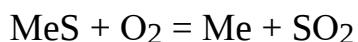
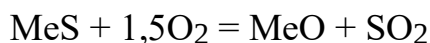
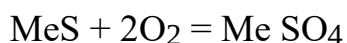
5. SULFIDLARNING OKSIDLANISHI VA SULFID-OKSID SISTEMASINING O'ZARO TA'SIRI

5.1. Qattiq sulfid oksidlanishining termodinamikasi

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

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

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



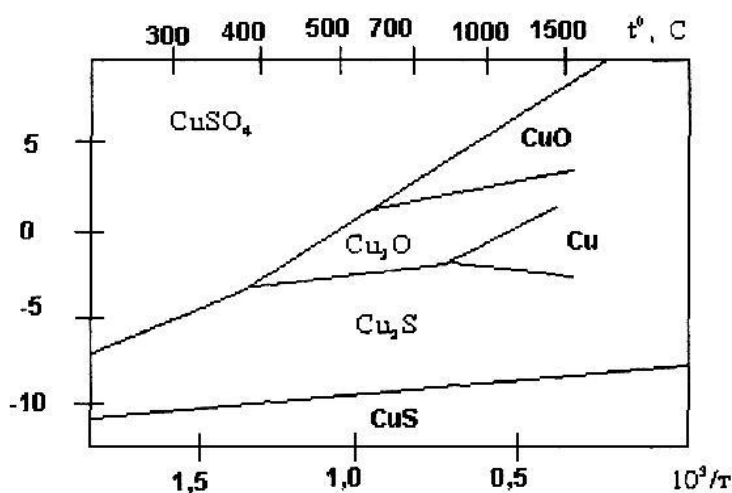
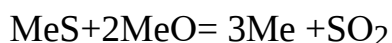
Shunda quyidagi reaksiya ham bo'lishi mumkindir



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

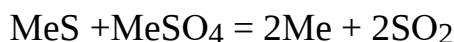
Me-S-O sistema diagrammalarini tahlil qilganda bir xil umumiy qoidalarini boshlanadi. Yuqori haroratda va p_{O_2} ni katta qiymatida Me-S-O sistemada turg'un birikma-oksiddir hosil bo'ladi. Me-S-O holat diagrammasi sistemadagi mumkin bo'lgan hamma kimyoviy reaksiyalarni aniqlab berish mumkin.

Me-S-O o'zi bilan ush komponentli sistemani hozir qiladi va uni mumkin bo'lgan kimyoviy reaksiyalarni uchburchak diagrammasida ko'rib chiqsa bo'ladi (5.1-rasm). Buning uchun uchburchak diagrammasida modda birikmalariga xos bo'lgan nuqtalarni bir-biri bilan bog'laymiz. Chiziqlar uchrashgan nuqta mumkin bo'lgan kimyoviy reaksiyalarni dastlabki komponent va mahsulotlarni ko'rsatadi. Moddalarning tarkibi va soni umumiy yelka qoidasi bo'yicha topilishi mumkin. Masalan n nuqtada quyidagi reaksiya oqib o'tishi mumkin:

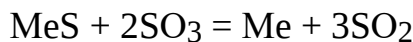


5.1-rasm. Cu-S-O sistemasining termodinamik diagrammasi

Bunda m nuqta aralashmalari tarkibi uchun quyidagi reaksiya kechadi:



Aralashmaning l nuqtasi uchun esa quyidagi reaksiya kechadi:



Kesib o'tish nuqtalari (n, m, l) to'g'ri chiziqni kesimlarga bo'ladi. Bu kesmalar yelka qoidasiga binoan reaksiyaga kiritilayotgan moddalar nisbatini va shu jarayon natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar nisbatini aniqlaydi. Reaksiyalarning termodinamik ehtimolligi uchuvchan moddalarning muvozanatli bosimi bilan baholanadi. Bu diagramma bir qator ehtimolliklar bilan tuzilgan, ammo ular umuman sistemaning termodinamik holatini baholashda foydalidir.

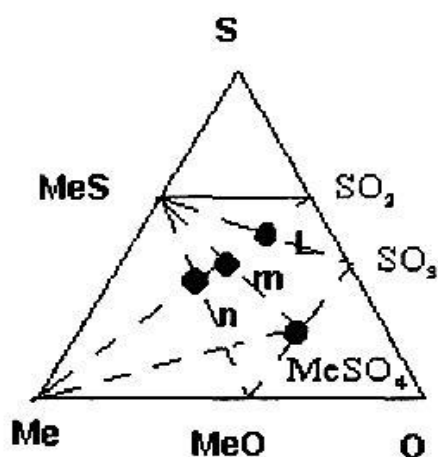
Bir-biri bilan bog'lanishda paydo bo'lgan birikmalar turg'unligining harorat chegaralari haqida ishonchli ma'lumotlarni birikmalarning standartli erkin quvvatini hisoblashni baza asosida olish mumkin. Shunday diagrammalar sulfid, oksid va sulfatlar uchun mavjud



Reaksiya (5.1.1) uchun oltingugurt angidridi va metal oksid (5.1.1) paydo bo'lgan metall sulfatlari uchun Gibbs energiyasining diagrammasi maxsus adabiyot va atlaslarda keltirilgan.

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

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



5.2-rasm. Me-S-O sistemasining termodinamik diagrammasi.

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

Bir necha sulfidlarning oksidlanish termodinamik ko'rsatkichlari

5.1-jadval

Reaksiya tartibi	Sulfid	673K $\Delta G^*_{4,18}$ kJ/mol	673K IgK	773K $\Delta G^*_{4,18}$ kJ/mol	773K IgK	873K $\Delta G^*_{4,18}$ kJ/mol	873K IgK
	CuS	-121,3	38,4	-113,9	32,1	-107,6	
9.1.	FeS	-142,1	46,2	-133,4	37,6	-124,7	
	ZnS	-	-	123,4	34,9	-115,8	
	Cu ₂ S	-77,4	25,1	-74,9	20,9	-71,8	17,9
9.2.	FeS	-89,4	29,1	-87,3	24,6	-85,0	21,2
	ZnS	-	-	-92,1	26	-90,3	22,6

	CuS	- 68,6	22,3	-70,1	19,8	-72,8	16,2
9.3.	FeS	- 37,4	12,1	-36,7	10,3 7,8	-36,0	9,0
	ZnS	-	-	-27,5		-28,2	7,1

5.2. Eritma holidagi sulfidlarning oksidlanishi

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

Metall quyidagi reaksiya natijasida hosil bo‘lishi mumkin $\text{MeS} + 2\text{MeO} = 3\text{Me} + \text{SO}_2$

Shu reaksiya uchun

$$K_1 = p_{\text{SO}_2} \quad (5.2.1)$$

Bu reaksiya muvozanatini uchta reaksiya muvozzantlarini bir-biriga qo‘shilgan holatda qabul qilsa bo‘ladi bular: sulfid, oksid va oltingugurt angidridining ajralish reaksiyalaridir. Birinchi muvozanatni p_{S_2} ta’rifini tasvirlaydi, ikkinchisi esa - p_{O_2} SO_2 ajralish reaksiyasi $\text{SO}_2 = 1/2\text{S}_2 + \text{O}_2$.

Reaksiya ishtirokchilarining termodinamik ko‘rsatkichlarini va SO_2 ning ajralish reaksiya muvozanatining o‘zgarmas doimiyligini bilgan holda, har qaysi haroratda MeS va MeO bir-biri bilan o‘rin olish reaksiyasining amalga oshirilishining termodinamik ehtimolligini hisoblab chiqish mumkin. K_2 muvozanat o‘zgarmas doimiylik qiymatini tenglama orqali aniqlanadi:

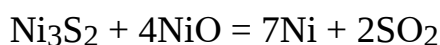
$$\lg K = \frac{g p_{1/2}}{8215} - \frac{1}{10^7 T_2} + 1,39 \lg T - 0,61 \cdot 10^{-3} T - 0,68 \quad 0,2$$

Agar p_{SO_2} (sirtqi texnologik agregatdagi SO_2 ni parsial bosimi)
 $p_{\text{SO}_2} >$ bo‘lsa,

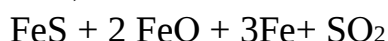
bir-biri bilan aloqa bog‘lashlari mumkin. Umuman, sulfid oksid bilan o‘zaro aloqa bog‘lanishi bilan har xil metallarni olish mumkin. Lekin, har bir metall uchun o‘ziga xos harorat borki, bu haroratlardan boshlab MeS va MeO orasidagi reaksiya ehtimolligi bo‘ladi va metall olinadi. Bu turli reaksiyalar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



reaksiyasi 750°C da boshlanadi. 1100°C da $p_{\text{SO}_2} = 1,01 \cdot 10^6$ Pa, 1300°C da esa $1,7 \cdot 10^7$ Pa ga yetadi. Reaksiya $\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ ham oson kechadi. 900°C da $p_{\text{SO}_2} 1,101 \cdot 10^5$ Pa ga yetadi. Haroratning oshishi bilan gazning muvozanatli bosimi keskin ko‘tariladi.

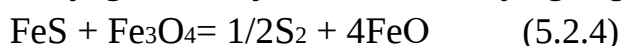


Reaksiya faqat yuqori haroratlarda oqib o‘tishim mumkin (1600°C dan boshlab).



Reaksiya natijasida metallik temirni olish juda qiyin, chunki 1500°C da uning $p_{\text{SO}_2} = 0,1 \cdot 10^3$ Pa dan kam bo‘ladi.

Oksid (sulfat) sulfidlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirish ehtimolligi Me-S-O diagrammalar bo‘yicha topilishi mumkin. Metallurgiyada temir sulfidini magnetit bilan reaksiyaga kirishi juda katta ahamiyatga ega



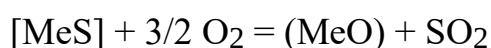
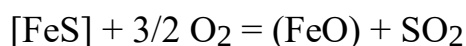
Metallurgik jarayonlarda kislorodning ortiqcha miqdorida paydo bo‘layotgan vyustit magnetitga oksidlanadi. Uch valentli temir pirometallurgik jarayonlarda katta salbiy ahamiyatga ega. Uning borligi sirt tarangligi, fazalararo tortilishlarini kamaytiradi, shlaklarni zichligini oshiradi. Yuqori miqdorlikda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

(5.2.4) reaksiya uchun: =

$$K_1 = \frac{2}{S_4} \frac{eO}{^a\text{FeS} \cdot ^a\text{Fe}_2} = \quad (5.2.6)$$

(5.2.4) va (5.2.5) reaksiyalar 1100°C-1325°C oralig'ida kechadi. Reaksiyalarning to'liq o'tishiga faqat harorat emas balki shlakning tarkibi ham katta ahamiyatga ega. Masalan, har xil flyuslarni qo'shish vyustitni aktivligini kamaytirib magnetitni to'liq parchalanishiga olib kelishi mumkin.

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



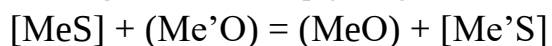
Komponentlarni aktivligini hisobga olgan holda, Abdeyevning ma'lumotlariga ko'ra bu reaksiyalarning bir paytda oqib o'tishligi sulfidlarning quyidagi miqdor nisbatligida bo'lishi mumkin:

5.2-jadval

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

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

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



$$K = \frac{[\text{Me}'\text{S}] (\text{MeO})}{[\text{MeS}] (\text{Me}'\text{O})} \quad (5.2.8)$$

Misni oltingugurtga, temirni esa kislorodga yuqori tortilish kuchlari misni shteynga, temirni shlakga o'tishiga olib keladi. Bu reaksiyalar hech qachon oxirigacha bormaydi. Gibbs energiyasi 0 ga teng bo'lganda, sistema muvozanatga keladi va boshqa reaksiya ishtirokchilarining tarkiblari o'zgarmaydi. Agarda Gibbs energiyasini qiymati yuqori manfiy bo'lsa, unda reaksiya o'ng tomonga siljigan bo'ladi va hamma to'rtta reaksiya ishtirokchilari muvozanatda bo'ladi.

Masalan: 1200°C da Cu₂O va FeS larning reaksiyasini muvozanat doimiyligi 10⁴ga teng. Muvozanat doimiyligining katta qiymatligi reaksiyani keskin chapdan o'ngga surilganligini baholaydi va shlak eritmasida rangli metallning kam miqdorligini ko'rsatadi.

5.3. Sulfidlar oksidlanishining kinetikasi

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

Har bir sulfidning o'ziga xos alanga olish harorati bor. Issiqlik ajraladigan reaksiyon hududning harorati gazli oqim va atrof muhitning haroratlaridan farq qiladi. Vaqt birligida ajraladigan issiqlikning soni kimyoviy reaksiyaning tezligi bilan aniqlanadi. Reaksiyon hududdan issiqlikning tarqalishi issiqlik o'tkazish sharoitlariga bog'liqdir. Issiqlik o'tkazishning tezligi sulfid sirtining harorati va gazli oqim markazidagi haroratlar orasidagi ayirmaga to'g'ri proporsionaldir.

$$g \propto (t_1 - t_2)^{1,25} \cdot v(t_1^4 - t_2^4) \quad (5.3.1)$$

Bu yerda: t_1 - sulfid sirtini harorati;

t_2 - gaz oqim markazini harorati;

va v - doimiyliklar.

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

alanga oladi. Sulfidning issiqlik o'tkazish va zichligi qancha yuqori bo'lsa, shuncha uning alanga olish harorati baland bo'ladi.

Bir necha sulfid minerallarning alanga olish haroratini keltiramiz (5.3-jadval).

5.3-jadval

Sulfid minerallarning alanga olish haroratlari					
Zarracha o'lchamlari, mm	Alanga olish harorati, °C				
	Xal kopirit	Pir it	Pirr otin	S falerit	Galen it
+ 0,0 – 0,05	280	290	330	54	505
+ 0,0 – 0,075	335	345	419	605	697
+ 0,075 - 0,10	357	405	444	623	710
+ 0,10 - 0,15	364	422	460	637	720
+ 0,15 - 0,20	375	423	465	646	730
+ 0,20 - 0,30	380	424	471	646	730
+ 0,30 - 0,50	385	426	475	646	735
+ 0,50 - 1,00	395	426	480	646	740
+ 1,0 – 2,00	410	428	482	646	750

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

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

Gaz oqimi markazidan kislorodni sulfid sirtiga diffuziyasi;

Sulfid sirtiga kislorodni xemosorbsiyasi;

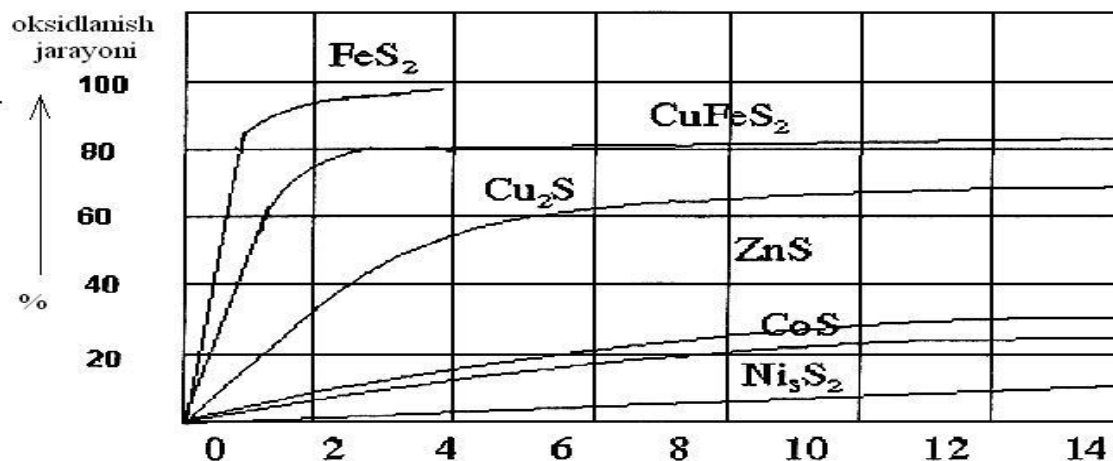
Sulfid oksidlanishining bevosita kimyoviy reaksiyasi;

Sulfid yoki oksid hajmidan reaksion zonasiga kation yoki anionlarning diffuziyasi;

5) Geterogen chegaradan reaksiyani gaz maxsulotlarini desorbsiyasi.

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

Bir necha sulfidlarni kuydirish kinetik ma'lumotlarini keltiramiz (5.3-rasm).



5.3-rasm. Sulfidlarni havo kislorodi bilan oksidlanish jarayonining kinetik chiziqlari

Jarayonni qanday tartibda o'tishi reaksiyani kinetik energiya qiymatidan aniqlash mumkin. Bir necha sulfidlarni kuydirish reaksiyasini aktivlik energiyasini keltiramiz (5.4-jadval).

5.4-jadval

Sanoatda qo'llanadigan haroratlar oralig'ida sulfidlarni kuydirishning aktivlik energiyasi

Sulfidlar	Harorat oralig'i, °C	E, kJ/mol
Pirit	500-700	34,02-44,8
Yarim oltingugurtli mis	600-750	31,50-34,02
Xalkopirit	600-750	37,2-44,1
Sfalerit	600-750	184,8-193,2
Kadmiy sulfidi	645-845	159,6-163,8
Nikel sulfidi	700-900	107,8
Kobalt sulfidi	600-800	102,4
Reniy disulfidi	420-600	8,4
Molibden sulfidi	400-650	13,6
Reniy sulfidi	530-750	12,6

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

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

$$V = K e^{E / RT} \cdot P_{O_2} \quad (5.3.1)$$

Haroratning o'zgarmas sharoitida jarayon ga o'g'ri
proporsionaldir:

$$V = K_1 \cdot P_{O_2} \quad (5.3.2)$$

Xuffe fikri bo'yicha, kislorodni gaz miqdoriga t
oqimidagi bog'liq o'lgan

xemosorbsiyani o'zgaruvchan tezligi bilan tushuntirish mumkin.

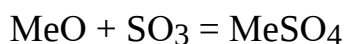
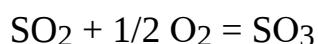
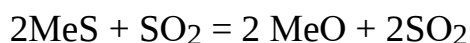
5.4. Sulfidlarning oksidlanish mexanizmi

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

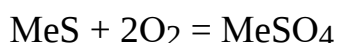
Oksid nazariyasiga muvofiq, xemosorbsiya rivojlanishi jarayonida sulfid sirtidagi kislorod tegishli metallarning oksidlanishiga olib keladi. Paydo bo'lgan

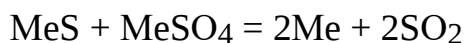
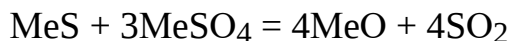
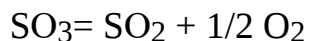
oksid oltingugurt anidridi bilan reaksiyaga kirib sulfat paydo qilishi mumkin.

Sxemada buni quyidagicha keltirish mumkin:



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





Suyuq sulfidlarning oksidlanishi bir qator alohida xususiyatlarga ega:

Oksid va sulfid eritmalarining bir-birida yuqori eruvchanligi;

Me-S-O sistemasini ikkita suyuqlikga qatlamlanishining keng mintaqasining mavjudligi:

Suyuq sulfidlar oksidlanishining bir qancha yuqori tezliklari;

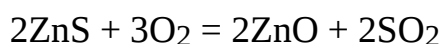
Suyuq holatdagi moddalar diffuziyasi koeffisientlarining birmuncha baland qiymatlari:

Oksidlanish jarayonida paydo bo'ladigan gaz mahsulotlarini atrof muhitga o'tishini osonligi.

5.5. Oksidlanish – qaytarilish (tiklanish) reaksiyalari va jarayonlar kinetikasini hisoblash

Oksidlanish – qaytarilish (tiklanish) reaksiyalari deb, elementlar-ning oksidlanish darajalari o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarga aytiladi. Bu jarayonda nisbatan kuchliroq atom yoki ion boshqa bir atomdan valentligiga mos ravishda elektronlarni tortib oladi va manfiy zaryadga ega bo'ladi. Nisbatan kuchsizroq bo'lgan atomlar yoki ionlar esa o'z elektronlarini kuchliroq atomga berib musbat zaryadga ega bo'lib qoladi. Elementlar ichida metallmaslar ko'proq elektronga moyil bo'ladi va ularning elektrmanfiyligi yuqori bo'lgani sababli elektronni berishdan ko'ra tortib olish xususiyati kuchliroq bo'ladi. Metallarda esa aksincha, elektronlarni berish xususiyati kuchliroq bo'ladi.

Bir element atomi bilan ikkinchi element atomi orasida olgan yoki bergan elektronlar soni shu elementning **oksidlanish darajasi** hisoblanadi. Elektron beruvchi atom yoki ion – **qaytaruvchi**, elektron qabul qiluvchi atom yoki ion – **oksidlovchi** deyiladi. Oksidlovchi atom (ion) elektron qabul qilganda uning oksidlanish darajasi kamayishi jarayoni – **qaytarilish jarayoni** deyiladi. Qaytaruvchi atom (ion) elektron berganda oksidlanish darajasi ortadi. Bu jarayon esa – **oksidlanish jarayoni** deyiladi. Misol tariqasida rux sulfidi – sfalerit (ZnS) ning kuydirilish jarayonini ko'rib chiqamiz:



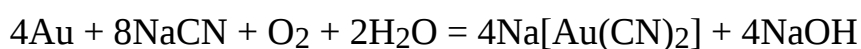
Bu yerda oksidlanish darajasi o'zgargan elementlar bu – oltingugurt (S) va kislorod (O). Oltingugurt -2 oksidlanish darajasidan +4 oksidlanish darajasiga o'tdi, ya'ni, oltingugurt 6 ta elektron berib +4 oksidlanish darajasigacha oksidlandi.

Kislorod esa, 2 ta elektron olib, 0 (nol) oksidlanish darajasidan -2 oksidlanish darajasigacha qaytarildi. Bu jarayonni elektron balans usulida quyidagicha yozish mumkin:

$S_{-2} - 6 \bar{e} = S_{+4}$ (S_{-2} – qaytaruvchi, jarayon – oksidlanish); $O_0 + 2 \bar{e} = O_{-2}$ (O_0 – oksidlovchi, jarayon – qaytarilish).

Oksidlanish – qaytarilish jarayonlari barcha kimyo sohalarida uchraydi. Masalan, metallurgiya sohasida metallar ularning birikmalaridan mana shu oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari yordamida ajratib olinadi. Misol uchun oltin (Au) uning boyitmasidan gidrometallurgik usulda tanlab eritish yo‘li bilan eritma hajmiga o‘tkazilib, so‘ng bu eritmani elektroliz qilish yo‘li bilan ajratib olinadi. Bu jarayon davomida quyidagi reaksiyalar kechib o‘tadi:

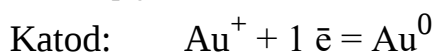
Oltinni avval kislorod ishtirokida sianid tuzi eritmasida eritiladi:



Bu reaksiyada oltin +1 oksidlanish darajasigacha oksidlanadi, kislorod esa, -2 oksidlanish darajasigacha qaytariladi:

$Au_0 - 1 \bar{e} = Au^+$ (Au – qaytaruvchi, jarayon – oksidlanish); $O_0 + 2 \bar{e} = O_{-2}$ (O – oksidlovchi, jarayon – qaytarilish).

So‘ngra oltin eritmasidan elektr toki ta’sirida elektroliz qilib ajratib olinadi va katodda oltin qaytariladi:



Oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari tez oqib o‘tishi uchun avval shu jarayon tezligiga salbiy ta’sir ko‘rsatayotgan omillarni aniqlash maqsadga muvofiqdir. Bunday omillarga misol qilib, harorat, konsentratsiya, bosim, hajm (gazlar uchun), diffuziya tezligi, moddalarning kontakt chegaralaridagi ta’sir yuzasining kattaligi va ularning agregat holatlari kabilarni keltirishimiz mumkin. Bundan tashqari, kimyoviy reaksiyalar tezligini oshirib ammo, o‘zi sarf bo‘lmaydigan moddalar – katalizatorlar ham mavjud bo‘lib, bunday moddalarni fizika-kimyoviy xususiyatlarini, tabiatini o‘rganish dolzarb mavzu hisoblanib, ularni metallurgik jarayonlarda qo‘llash esa muhim sanoat ahamiyatiga egadir.

Kimyoviy reaksiya tezligiga salbiy ta’sir ko‘rsatayotgan omil aniqlangandan so‘ng shu omilning ko‘rsatkichlarini o‘zgartirish yo‘li bilan jarayonlarning tezligini oshirishga muvaffaq bo‘linadi. Pirometallurgiyada yuqori haroratlarda oqib o‘tuvchi jarayonlar asosan suyuq, qattiq va gaz holatda bo‘lgani uchun bunday uch fazali geterogen jarayonlarda omillarni boshqarish juda murakkab va uni boshqarish hamda muammoli holatlarni bartaraf etish har qanday metallurg-texnologdan kuchli bilim, mahorat, tajriba va oqilonalik talab etadi.

Suyuq – qattiq va suyuq – gaz fazali sistemalarda reaksiya tezligini konsentrasiyalar gradiyenti (farqi) asosida aniqlash mumkin. Qattiq – gaz fazali

sistemalarda esa gazlarning parsial bosimi va vaqt birligi ichida hajmning ortishi yoki kamayishiga tayanib reaksiyalar tezligini aniqlash mumkin.

Agar $aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g)$ reaksiya gaz muhitida oqib o'tayotgan bo'lsa, u holda to'g'ri reaksiyaning tezligi A va B gazlarning bosimiga to'g'ri proporsional ravishda o'zgaradi va uning matematik ifodasi quyidagicha yoziladi:

$$V_{\text{to'g'ri reak.}} = k_{\text{to'g'ri}} [P_A]^a \cdot [P_B]^b \quad (5.5.1)$$

Bu yerda: k – reaksiya tezligi doimiysi; $[P_A]$ va $[P_B]$ lar – A va B gazlarning parsial bosimlari, [kPa]; a, b – reaksiyadagi stexiometrik koeffitsientlar.

Teskari reaksiya tezligi esa faqat C gazning bosimiga bog'liq:

$$V_{\text{teskari reak.}} = k_{\text{teskari}} [P_C]^c \quad (5.5.2)$$

Ushbu formulalardan nafaqat gazsimon birikmalarning, balki qattiq va suyuq fazada oqib o'tayotgan jarayonlarning ham tezligini hisoblab topish mumkin. Bunda qattiq moddalarga bosim emas faqat konsentrasiyasi bo'yicha hisoblab topiladi. Chunki bosim faqat gazsimon moddalarga tegishli bo'lib, qattiq moddalarga ta'sir qilmaydi.

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ reaksiyasining tezlik doimiysi $1,2 \cdot 10^{-3}$ ga teng bo'lib, shu reaksiya sistemada is gazi (CO) ning konsentrasiyasini uch marta va kislorodning konsentrasiyasini ikki marta oshirilsa, oksidlanish reaksiyasining tezligi qanday o'zgaradi?

Yechish. Ushbu reaksiya uchun tezlik formulasi quyidagicha:

$$V_{\text{to'g'ri reak.}} = k_{\text{to'g'ri}} [CO]^2 \cdot [O_2]^1$$

Bu yerda: CO va CO_2 – lar CO hamda O_2 larning konsentrasiyalari.

Masala sharti bo'yicha $CO = 3$ marta oshirilgan, $CO_2 = 2$ marta oshirilgan va $k_{\text{to'g'ri}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ bo'lsa, u holda reaksiya tezligi quyidagiga teng:

$$V_{\text{to'g'ri reak.}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot [3]^2 \cdot [2]^1 = 0,0012 \cdot 9 \cdot 2 = 0,0216 \text{ marta ortadi.}$$

Javob: is gazining oksidlanish reaksiyasi 0,0216 marta tezlashadi.

2-masala. Sulfidli rux boyitmasi quyidagi kimyoviy tarkibga ega:

54,40% – Zn; 7,20% – Fe; 2,00% – Pb; 1, 2 % – Cu; 32,8% – S va boshqalar – 2,40 %. Agar qo'rg'oshin – PbS, mis – $CuFeS_2$, rux – marmatitli (ya'ni u rux aldamasi ko'rinishida bo'lib, u bilan temirning bir qismi FeS va bir qismi boyitmada pirit – FeS_2 holatida bog'langan) ko'rinishida bo'lsa, boyitmaning ratsional tarkibini

hisoblang va shunday tarkibli rux boyitmasining 100 kg miqdorini “Qaynar qatlam” pechida 30 daqiqa kuydirilganda hosil bo‘ladigan oltingugurt gazlari oqimining tezligini (m^3/min) hisoblang.

Yechish. 1) Gazlar oqimining tezligini topish uchun avval 100 kg boyitmada oltingugurt qaysi mineral ko‘rinishida va qancha miqdorda ekanligini bilish zarur, ya’ni boyitmaning ratsional tarkibini aniqlash lozim.

Demak, 100 kg boyitmada oltingugurt – ZnS, PbS va CuFeS_2 birikmalaridagi ko‘rinishida bo‘lib, ulardagi oltingugurt miqdorini topish kerak.

Proporsiya tuzamiz:

$$\begin{array}{rcl}
 & & \text{Z} \\
 & & \text{n} - \\
 65,4 - 32,1 & & \\
 54,4 - x & & \\
 & & 32, \\
 x \frac{1 \ 54,4}{6} & 26,7 \text{ kg S} & \\
 5,4 & & \\
 \\
 \text{Pb} - & & \\
 & & 207,2 - \\
 32,1 & & \\
 & & 2, \\
 0 - x & & \\
 x \frac{,1 \ 0}{2} & ,31 \text{ g} & \text{S} \\
 07,2 & &
 \end{array}$$

Xalkopiritda– CuFeS_2 oltingugurt miqdori mis bo‘yicha hisoblab topiladi:

$$\begin{array}{rcl}
 63,6 - 64,2 & \text{u} & \text{S}_2 \\
 & & 1,2 \\
 - x & & \\
 & & 6 \\
 4,2 \ 1,2 & & \\
 \hline & & 6 \\
 x & 3,6 & 1 \text{ g} \quad \text{S}
 \end{array}$$

Xalkopirit– CuFeS_2 mineralidagi Fe miqdori ham mis bo'yicha hisoblab topiladi:

$$= \frac{3,6 \cdot 55,8}{3,6 + 55,8 \cdot 2} \cdot 1,05 \text{ kg Fe}$$

Shunday qilib, ZnS , PbS va CuFeS_2 hamda $26,70 + 0,31 + 1,21 = 28,22$ kg oltingugurt va $1,05$ kg temir birikmalar tarkibini tashkil etadi. Oltingugurtning qolgani $32,80 - 28,22 = 4,58$ kg va temirning qolgani $7,20 - 1,05 = 6,15$ kilogrammni tashkil etadi. Bular FeS va FeS_2 tarkibida taqsimlanadi.

Birinchi birikmada 1 atom Fe ga 1 atom S. Ikkinchi birikmada 1 atom Fe ga 2 atom S borligini bilgan holda boyitmaning tarkibini topish mumkin.

FeS ($M=87,9$)ni – x , FeS_2 ($M=120$)ni – y , oltingugurt qoldig'i-ni – A va temir qoldig'ini – B bo'lgan deb belgilab tenglamalar tuzamiz va yechamiz.

1) FeS va FeS_2 dagi oltingugurt miqdorining tenglamasi:

$$\frac{2,1 x}{7,9} + \frac{4,2 y}{120} = 14;$$

2) FeS va FeS_2 dagi temir miqdorining tenglamasi:

$$55,8 \cdot x + 55,8 \cdot y = 61,5$$

Bu tenglamalar quyidagicha yechiladi:

$$\begin{cases} 0,3652x + 0,535y = A \\ 0,6348x + 0,465y = B \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = (A - 0,535y) : 0,3652 \end{cases}$$

$$y = (B - 0,6348) : 0,465$$

$$\begin{cases} = 2,74A - 1,465y \\ x = 2,15B - 1,365x \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = 2,74A - 1,465(2,15B - 1,365x) \\ y = 2,15B - 1,365(2,74A - 1,465y) \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = 2,74A - 3,15B + 2x \\ y = 2,15B - 3,74A + 2y \end{cases}$$

$$\begin{cases} x - 2x = 2,74A - 3,15B \\ y - 2y = 2,15B - 3,74A \end{cases}$$

-x va -y lar chiqadi, “-” ni o‘ng tomonga

ko‘paytiramiz va Bu tenglamalar sistemasini yechib quyidagini hosil qilamiz:

FeS uchun $x = 3,15B - 2,74A$,

FeS₂ uchun $y = 3,74A - 2,15B$

Misolimizda A ning o‘rniga 4,58 ni va B ning o‘rniga esa 6,15 ni qo‘yib quyidagini olamiz:

$$x = 3,15 \cdot 6,15 - 2,74 \cdot 4,58 = 6,82 \text{ kg FeS}, y = 3,74 \cdot 4,58 - 2,15 \cdot 6,15 = 3,91 \text{ kg}$$

FeS₂

Endi boyitmaning ratsional tarkibini hisoblaymiz, kg:

ZnS 54,4 (Zn) + 26,70(S) = 81,10

FeS 6,82

CuFeS₂ 1,2(Cu) + 1,05 (Fe) + 1,21(S) = 3,46

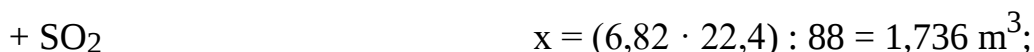
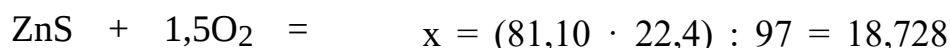
PbS 2,0(Pb) + 0,31(S) = 2,31

FeS₂ 3,91

SiO₂ va boshqalar ^{2,40}100,00

Sulfidli minerallarning ratsional tarkibiga tayangan holda har bir sulfidning yonishidan qancha hajm (m³) oltingugurt gazi (SO₂) chiqishini hisoblab, undan so‘ng gazlar oqimining tezligini aniqlaymiz.

Jarayonning kimyoviy reaksiyalari quyidagicha:



$$(3,91 \cdot 1,459 \text{ m}^3;$$

$$\begin{array}{l} \text{PbS} + 1,5\text{O}_2 = \text{PbO} \\ + \text{SO}_2 \end{array} \quad x = (2,31 \cdot 239 = 0,216$$

$$22,4) : \text{m}^3;$$

$$\text{CuFeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CuO} + \text{FeO} + 2\text{SO}_2 \quad x = (3,46 \cdot 44,8) : 184 = 0,842 \text{ m}^3;$$

$$\sum \text{SO}_2 (\text{m}^3) = 18,728 + 1,736 + 1,459 + 0,216 + 0,842 = 22,981 \text{ m}^3$$

Oltingugurt gazlarining oqim tezligi:

$$V_{\text{oqim}} = 22,981 \text{ m}^3 : 30 \text{ daqiqa} = 0,766 \text{ m}^3/\text{daq. ga teng.}$$

Javob: Oltingugurt gazlarining oqim tezligi har daqiqasiga $0,766 \text{ m}^3$ ni tashkil qiladi.

Nazorat savollari

Qanday reaksiyalarga oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari deyiladi?

Metall sulfidlarini oksidlanish orqali tozalashning qanday usullarini bilasiz?

$\text{ZnS} + 1,5\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$ reaksiyada 6 t rux sulfiddan necha $\text{m}^3 \text{SO}_2$ gazi ajralishini hisoblang.

Mis – molibden boyitmasi tarkibi quyidagicha: 34,4% Cu, 20% Mo,

6,8% Fe , 1,9% Pb, 1 , 3 % Zn, 33,2 % S va boshqalar - 2,4 % . Agar mis – CuS va CuFeS₂, molibden – MoS₂, qo‘rg‘oshin – PbS, rux – ZnS, temir – FeS va FeS₂ ko‘rinishida bo‘lsa boyitmaning ratsional tarkibini hisoblang va 100 kg shunday boyitmani 25 daqiqada kuydirganda ajralib chiqadigan oltingugurt gazlarining oqim tezligini ($\text{m}^3/\text{daq.}$) toping.

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ reaksiyasining tezlik doimiysi $4,5 \cdot 10^{-2}$ ga teng bo‘lib, shu reaksiya sistemada reaksiyaga kirishuvchi gazlarni har ikkisinining bosimini uch marta oshirilsa, oksidlanish reaksiyasining tezligi qanday o‘zgaradi?

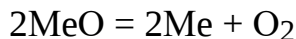
6. TIKLANISH JARAYONLARI

6.1. Oksidlarni gazsimon tiklovchi modda bilan tiklanish jarayonlarining termodinamikasi

Metallurgiyada tiklanish jarayonlari juda keng tarqalgan: temirni rudadan bevosita olish, qo'rg'oshin aglomeratini shaxtali pechda eritish, shlaklarni f'yuminglash, oksidlarni velts-pechda tiklash, o'tli jarayon mobaynida xomaki misni tozalash, metallotermiya usullari bilan noyob va radioaktiv metallarning olinishi va boshqalardir. Tiklanish ob'ektlari oksid va ularning qattiq yoki suyuq eritmalari, galogenid va sulfidlar bo'ladi. Tiklovchilar sifatida sanoat ishlab chiqarishida quyidagilarni ishlatadilar: vodorod, uglerod oksidi, metan, qattiq uglerod, kalsiy karbidi, elektr toki va har xil boshqa aktivroq metallardir.

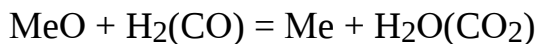
Tiklanish jarayonlariga elektronlarni yutib olish reaksiyalari kiradi.

Eng oson tiklanish reaksiyasi - bu oksidni ajralish jarayonidir:



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

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



Sistema uch komponentli va uch fazalidir. Erkinlik darajalarining soni 2 ga teng.

Sistemaning holatini aniqlaydigan to'rtta ko'rsatkichdan (P , T , P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ yoki P , T , P_{CO} , P_{CO_2}) faqat ikkitasi ma'lum oraliqda, fazalar sonini o'zgartirmay o'zgarishlari mumkin. Qolganlari ularni funksiyalari bo'lib, quyidagi tenglamalardan aniqlasa bo'ladi:

$$\begin{matrix} P \\ P_{\text{H}_2} \end{matrix} + \begin{matrix} P \\ P_{\text{H}_2\text{O}} \end{matrix} = P \quad \text{oki} \quad \begin{matrix} P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P \end{matrix} \quad (6.1.1)$$

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}} = f(T) \quad \text{(co)} = f(T) \quad (6.1.2)$$

Past bosimlarda sistemaning umumiy bosimi reaksiya muvozanatiga ta'sir qilmaydi. Bu Le-Shatele qoidasidan kelib chiqadi, chunki ko'rilyotgan sistemada jarayon gazli molekulalar soni o'zgarmasdan amalga oshadi. Shunday xulosaga analitik

yo‘l bilan kelsak ham bo‘ladi. Vodorodli tiklanish jarayoni uchun gazning parsial bosimini ularni hajm foizi orqali keltiramiz:

$$\frac{H_2}{H_2 + H_2O} = \frac{\%H_2}{\%H_2 + \%H_2O} = \frac{\%H_2}{100} \quad (6.1.3)$$

$(\%H_2) + (\%H_2O) = 100$ tengligini yodda tutib $100 - (\%H_2)/(\%H_2) = K = f(T)$ keltirib chiqaramiz.

Tiklanish jarayonining amalga oshirilish ehtimolligi reaksiyaning termodinamik potentsiali bilan aniqlanadi:

$\Delta G = RT \{ \ln[100 - (\%H_2)] / (\%H_2) - \ln[100 - \%H_2] / (\%H_2) \}$ (6.1.4) bu yerda $(\%H_2)'$ - dastlabki gazning miqdori; $\%H_2$ - muvozanatli gazning miqdori.

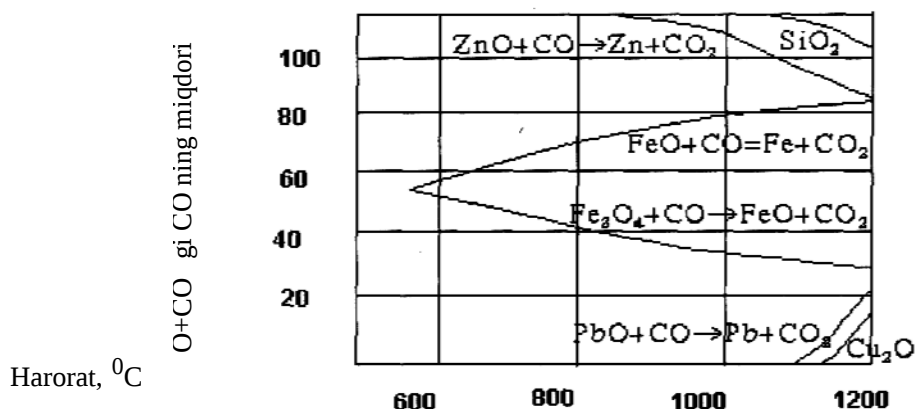
Agar $\Delta G < 0$ bo‘lsa tiklanish jarayoni ro‘y beradi, $\Delta G > 0$ - oksidlanish amalga oshiriladi, $\Delta G = 0$ bo‘lsa sistema muvozanat holatida bo‘ladi.

6.1-rasmdan ma‘lumki, ΔG ni qiymati umumiy bosim P ga bog‘liq emas.

Shunday sistemani **monovariantli** deb atasak bo‘ladi.

Shuning bilan, haroratni aniqlab bersak, biz belgilangan gaz fazasini P_{H_2} va P_{H_2O}

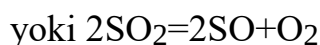
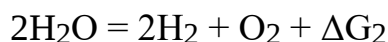
(P_{CO} va P_{CO_2}) muvozanatli miqdorlik nisbatligini olamiz va aksincha, har bir muvozanatli sharoitlarda tiklovchi gazning nisbatligiga o‘zgarmas harorat javob beradi. 6.1-rasmda haroratga bog‘liq bo‘lgan bir necha oksidlarning tiklanish reaksiyasini gaz fazasidagi muvozanat miqdorligi keltirilgan.



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

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

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



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

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

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

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

$$\text{Unda} \quad \frac{P_{\text{O}_2}^1}{K_{p2}} = \frac{P_{\text{O}_2}^{11}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 (\text{CO}_2) / P_{\text{H}_2}^2 (\text{CO})}$$

$$(P_{\text{O}_2}) / P_{\text{H}_2}$$

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

$$K_{p3} = (\text{CO}) = \dots / K_{p2} = K_{p1} / K_{p2}$$

Po₂¹ ni qiymati oksidning xususiyatlariga bog'liq va tegishli harorat bilan aniqlanadi. Po₂¹ ni qiymati qancha kam bo'lsa, shuncha oksid turg'unroq bo'ladi, shuncha muvozanatning o'zgarmas doimiyligi kamroq bo'ladi va shuncha oksid qiyinroq tiklanadi.

$$(P_{\text{O}_2}) / P_{\text{H}_2}$$

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

$$1gK_{\text{H}_2\text{O}} = 1g(P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}) / P_{\text{H}_2\text{O}} = -26232/T + 6,08 \quad 1gK_{\text{CO}_2} = 1g(P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}) / P_{\text{CO}_2}^2 = -29072/T + 8,81$$

Shu tenglamalar asosida hisoblangan ajralish reaksiyalarning muvozanatli o'zgarma doimiyliklari quyidagicha:

T.	50	80	1	15	20
K.	0	0	000	00	00
1g	-	-	-	-	-
Kn ₂ O	37,74	-	20,19	11,52	7,056
1g	-	-	-	-	-
Kso ₂	49,93	27,81	20,43	10,60	5,73

Keltirilgan ma'lumotlar H₂O va CO₂ yuqori haroratlarga turg'un birikma bo'lishlarini ko'rsatib turibdi.

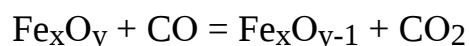
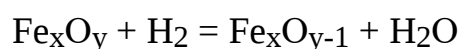
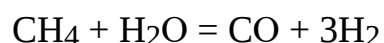
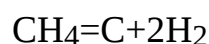
Metallurgiyada vodorod qiyin eriydigan metal oksidlarining (Mo, Fe) tiklanishlarida, Ni bilan CO larni toza holatda olish uchun ishlatiladi. Karbon oksidiga nisbatdan vodorod ancha qimmatroqdir. Shuning uchun vodorod faqat nodir va noyob metallar olishida qo'llanadi.

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

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

6.2. Tabiiy gaz bilan tiklanish jarayonlari

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



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

Yuqorida ko'rsatilgan to'rtta reaksiyalar bilan tasvirlangan Fe-O-S-N sistemasi murakkab yoki birlashgan muvozanatlarga kiradi. Shu holat uchun gazli fazada muvozanatli Rn₂, Rn₂O, Rso va Rsn₄ aniqlash uchun to'rtta reaksiyalarning muvozanat doimiylik tenglamalari tuziladi:

$$K_1 = \frac{P_{H_2}}{P} \quad K_2 = \frac{P_{CO}}{P} \quad *P_{20}$$

$$P_{CO} = K_2$$

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

$$P_{H_2O} = K_3 P_{H_2} \quad P_{CH} = P_{H_2} / K_1$$

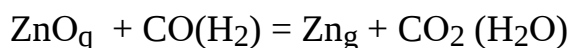
1050 K dan yuqori haroratlarda CH₄ parchalanish darajasi 100% yaqinlashadi. Termodinamik tahlil shuni ko'rsatdiki, tabiiy gaz judayam samaradorli tiklovchi modda bo'lishi mumkin.

6.3. Uchuvchan metall oksidlarining tiklanishi

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

Namuna sifatida CO va H₂ yordamida ZnO ni tiklanish reaksiyasini ko'rib shiqamiz. Rux oksidi juda baland haroratlarda eriydi (1975°C), metall esa past haroratda eriydi va 907°C qaynab chiqadi. Rux oksidining ajralishida gazli fazada faqat rux bug'lari va kislorod ishtirok etadi:

907°C dan baland haroratda ZnO ni gazli tiklanish reaksiyasini shunday yozsa bo'ladi:



Shu reaksiyaning muvozanat o'zgarmas doimiyligi:

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

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

$$\Delta G = 60900 - 39,7 T \text{ karbon oksidi bilan tiklanishda:}$$

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

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

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

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

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

Shu tenglamalarni birgalikda eshib, quyidagini olamiz:

$$P_{Zn} = -K_p \pm \sqrt{P_{\Sigma} * K_p + K_p^2} \quad \text{---}$$

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

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

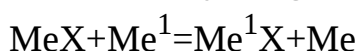
Rux oksidi faqat yuqori haroratlarda samarali tiklanadi. Sistemada umumiy bosimni kamayishi tiklanish jarayonini takomillashtiradi. Tiklanish jarayoniga tiklovchi gazning yuqori miqdorligi talab qilinadi. Masalan, 700°C da muvozanatli gaz tarkibida 96% CO bo'lishi kerak.

6.4. Metallotermiya

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

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

Metallotermiyaning umumiy sxemasi:



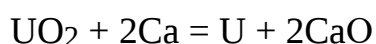
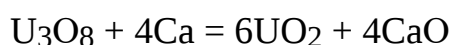
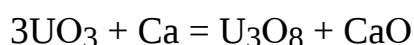
Jarayonning amalga oshirilishining sharoiti - reaksiyaning termodinamik potensialining salbiy qiymati ($\Delta G < 0$, $\Delta G_{\text{Me}^1\text{X}} < \Delta G_{\text{MeX}}$). ΔG_{Ni} haroratga bog'liq bo'lgan qiymatlari Gibbs energiyasi diagrammalarida keltirilgan. Masalan Al, Si, Ca, Mg boshqa metallarga nisbatan kislorod, xlor, fluorlarga kattaroq tortilish kuchiga egadir. Shuning uchun ular tiklovchi modda hisobidan qo'llanishlari mumkin.

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

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

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

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



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

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

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

Jarayonning yakunida, uranni kalsiy birikmalaridan ajratib tashlash uchun moddalarni mineral kislotasi bilan qayta ishlanadi.

Metallotermiyani noyob metallar ishlab chiqarishda ham ishlatadilar.

6.5. Tiklanish jarayonining mexanizmi va kinetikasi

Qattiq, oksidlarning tiklanish jarayonining tezligi bir necha omillarga bog'liq. Jarayon kinetikasiga sirtqi omillar qanday ta'sir qilsa (harorat, bosim, tiklovchi moddaning xususiyatlari, aerodinamik sharoitlar), shunday oksidning fizik-kimyoviy xossalari, tuzilishining nuqsonligi, mineralogik tarkib, fizika-kimyoviy tavsifi, satxining holati va boshqalar ta'sir qiladi. Gaz bilan oksidlarni tiklanishi murakkab, ko'p bosqishli jarayonlar soniga kiradi. Bu jarayonlarda ketma-ket birlashgan zanjirlar o'ziga xos kinetik qonuniyliklar bilan har xil fizik-kimyoviy tabiatga ega. Jarayonning boshqaruvshi bosqishini bilish uchun uni matematik modelini tuzib tahlil qilish kerak.

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

kimyoviy reaksiya natijasida oqib o'tadigan kristallokimyoviy o'zgarishlar;
moddaning ichki diffuziyasi;
gaz almashinuvidagi tashqi diffuziya.

Bitta reaksiya zona uchun Rostovsev quyidagi tenglamani taqdim etadi.

$t = (q/K \Delta N) \cdot \ln 1/(1-W)$ bunda t - tiklanish davri, sek;

q - 1 sm^3 rudani to'la tiklashga sarflanadigan tiklovchining soni, mol/sm^3 . ΔN - muvozanatga nisbatdan tiklovchining ortiqcha miqdori;

- kristallokimyoviy aylanishlarning tezlik muvozanati; W - tiklanish darajasi.

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

Yuqorida aytilganidek, Rostovsevn modeliga 3 ta birin-ketin o'tadigan pog'onalar asos qilib olingan. Har bir pog'ona o'zini hisobida bir necha bosqichlardan o'tadi. Shu pog'ona va bosqichlarni o'rganish jarayonning mexanizmni yoritib beradi.

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

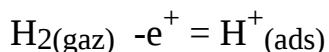
Tiklovchi gazning reaksiya sirtga adsorbsiyasi;

Adsorbsiyalangan tiklovchi moddaga oksidni kislorodi oqib o'tadigan kimyoviy reaksiya. Shu reaksiya davrida oksidga mos kristallokimyoviy tuzilish metallga xos bo'lgan tuzilishga aylanib o'tadi.

3. Gaz shaklidagi reaksiya mahsulotini desorbsiyasi.

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

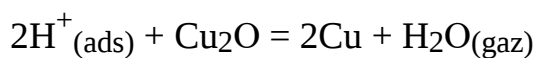
Namuna hisobida mis yarim oksidini vodorod bilan tiklanish jarayonini ko'rib chiqamiz. Xemosorbsion akt elektronni vodoroddan oksidga o'tishiga olib keladi:



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



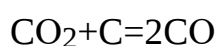
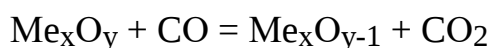
Mis ion vakansiyasi kamayib borgandan so'ng, mis ionlarining kimyoviy potentsiali metall kurtaklarini paydo qilishga yetarli bo'lib qoladi. Bu tiklanishni ikkinchi bosqichi oksidni tarkibi gomogen mintaqasini metallik chegarasiga kelganda bo'ladi:



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

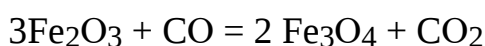
Qattiq uglerod bilan oksidlarni tiklanish mexanizmi bir necha sxemalardan iboratdir.

Sxema 1. Uglerod bilan oksidni tiklanishi ikki bosqichdan iboratdir:



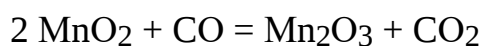
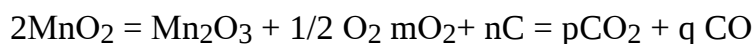
Bunday sxemani oqib o'tishiga reaksiyaga kiruvchi moddalarning tezligi ularning kontaktligiga bog'liq emasligidir. Dastlabki xomashyoni umuman ajratib qo'yishsa ham, jarayonning tezligi bari-bir yuqoridir. Jarayonning boshqaruvchi pog'onasi bo'lib oksidni tiklanishi emas, uglerodni gazlashtirishdir.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

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



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

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



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

Sxema 4. Uchadigan oksidlarni tiklanish mexanizmi ularni gaz holatiga o'tib qattiq uglerod bilan reaksiyaga kirishi bilan ajralib turadi. Bu sxemada tiklovchi modda oksidga emas, aksincha, oksidni tiklovchiga diffuziyasi bilan oqib o'tadi.

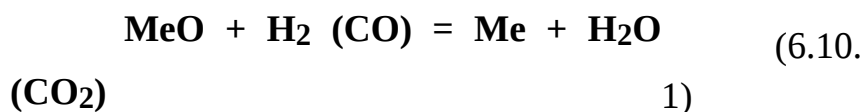
Sxemalarning ko'pligi jarayonni murakkabligini ko'rsatib turadi. Har xil sharoitlarda oksidni uglerod bilan tiklanishi bitta yoki bir paytda o'tadigan bir necha sxemalar bilan oqib o'tishi mumkin. Har bir sxemaning ustivorligini aniqlash uchun reaksiyaning fizika-kimyoviy xususiyatlarini o'rganib, ularni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

Tiklanish jarayonlari haqida tushuncha

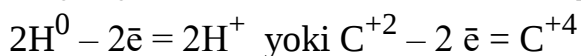
Tiklanish jarayonlari rangli va qora metallar olishda nihoyatda katta ahamiyatga ega. Bu jarayon orqali toza metall olinadi. Demak, **tiklanish jarayoni** deganda, metallarni ularning birikmalaridan tiklovchi moddalar ta'sir ettirib toza metall holida ajratib olish jarayoni tushuniladi. Tiklanadigan moddalar bular metalli birikmalar, ya'ni, metall oksidlari, sulfidlari, karbonatlari va boshqa birikmalardir. Tiklovchi moddalar esa ko'mir (C), is gazi (CO), vodorod gazi (H₂), metan gazi (CH₄), metall kationi (Meⁿ⁺), elektr toki (katod) va boshqalardir. Tiklanish jarayonida valent elektronlarini yo'qotgan musbat zaryadlangan metall ioni tiklovchi moddadagi markaziy atomdan yetarli elektron tortib olib o'zining tashqi qavatini neytral holatgacha to'ldirib oladi va yaxlit metall holigacha qaytariladi. Tiklovchi moddadagi markaziy atom esa, o'z elektronlarini metall atomiga berib yuqori oksidlanish darajasiga ega bo'ladi va natijada oksidlanadi.

Metallurgiyada tiklanish jarayonlari juda keng tarqalgan. Bular: temirni rudadan bevosita olish; qo'rg'oshin aglomeratini shaxtali pechda eritish; shlaklarni fyuminglash; oksidlarni vels-pechda tiklash; olovli jarayon mobaynida xomaki misni tozalash; metallotermiya usullari bilan noyob va radioaktiv metallar olish va boshqalar.

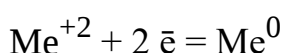
Umumiy ko'rinishda metall oksidini (MeO) vodorod (H₂) yoki is gazi (CO) bilan tiklanish reaksiyasi quyidagicha:



Bu jarayonni elektron balans usulida quyidagicha yozish mumkin:



(H⁰ va C⁺² – qaytaruvchilar, jarayon – oksidlanish);



(Me⁺² – oksidlovchi, jarayon – qaytarilish).

Tiklanish jarayonlari termodinamikasi

Kimyoviy reaksiyalarning o'z holicha yo'nalishi ikki omilning ta'siri bilan aniqlanadi.

Sistemaning ichki energiyasi kamayishi tomoniga reaksiya yo'naladi.

Sistemaning ko'p ehtimollik holatga o'tishi tomoniga yo'naladi.

Sistemada zarrachalarning "tartibsizlik" holatini miqdoriy tavsifnomasi sifatida **entropiya** funksiyasi kiritilgan bo'lib, u **S** harfi belgilanadi va kJ/mol·K yoki J/mol·K birliklarda o'lchanadi. Jarayonlar o'z-o'zidan borishi uchun sistemaning entropiyasi reaksiyadan oldingi holatiga nisbatan reaksiyadan keyin oshishi kerak, ya'ni $\Delta S_{reak. keyin} > 0$ bo'lishi kerak. Masalan, suvning agregat holati o'zgarishida molekulalarning tartibsizlik darajasi ortib boradi.

$$S(H_2O)_{muz} < S(H_2O)_{suyuq} < S(H_2O)_{bug'}$$
 (6.10.2)

Kimyoviy reaksiyada entropiyaning o'zgarishi quyidagi formula orqali topiladi:

$$\Delta S_{298} = \Sigma \Delta S_{298}(\text{mahsulot}) - \Sigma \Delta S_{298}(\text{dast.modda})$$
 (6.10.3)

Bu yerda: $\Sigma \Delta S_{298}(\text{mahsulot})$ – reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar standart entropiyalarining yig'indisi; $\Sigma \Delta S_{298}(\text{dast.modda})$ – reaksiyaga kirishayotgan moddalar standart entropiyalari yig'indisi.

Kimyoviy reaksiyalar sodir bo'layotgan paytda bir vaqtning o'zida sistemaning ham entalpiyasi, ham entropiyasi o'zgaradi. Ana shu ikki effektning yig'indisi sistemaning (reaksiyaning) "**Gibbs energiyasi**" yoki **ichki energiyasi** deyiladi. Bu paytda sistemaning haroratsi va bosimi o'zgarish holida saqlanganligi uchun

Gibbs energiyasini boshqacha qilib – **sistema izobar-izotermik potensialining o'zgarishi** ham deyiladi va u ΔG holida belgilanadi, uning o'lchov birligi – kJ/mol, kkal/mol. Oddiy moddalarning Gibbs energiyasi nolga teng. Murakkab moddalarning Gibbs energiyasi esa, ma'lumotnomalarda standart shaklda ifodalangan bo'ladi. Reaksiyaning Gibbs energiyasi quyidagi formula orqali topiladi:

$$\Delta G_{298} = \Sigma G_{298}(\text{mahsulot}) - \Sigma G_{298}(\text{dast.modda})$$
 (6.10.4)

Bu yerda: $\Sigma G_{298}(\text{mahsulot})$ – reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar standart ichki energiyalarining yig'indisi; $\Sigma G_{298}(\text{dast.modda})$ – reaksiyaga kirishayotgan moddalar standart ichki energiyalari yig'indisi.

Gibbs energiyasini sistemaning harorati, entalpiyasi va entropiyasi orqali ham ifodalash mumkin:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
 (6.10.5)

Gibbs energiyasining qiymatiga qarab, standart sharoitda reaksiyalarning o'z-o'zicha borish-bormasligi va reaksiyaning yo'nalishi to'g'risida xulosa qilinadi:

a) agar kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining qiymati

$\Delta G_{298}(\text{reaksiya}) > 0$, ya'ni musbat bo'lsa, bu reaksiyalar standart sharoitda o'z-o'zidan bora olmaydi;

b) agar kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining qiymati

$\Delta G_{298}(\text{reaksiya}) < 0$, ya'ni manfiy bo'lsa, bu reaksiyalar standart sharoitda o'z-o'zidan boradi. Bunday reaksiyalar iqtisodiy va texnologik jihatdan qulay hisoblanadi;

e) agar kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining qiymati

$\Delta G_{298}(\text{reaksiya}) = 0$, ya'ni nolga teng bo'lsa, bunda sistema kimyoviy muvozanat holatida bo'ladi. Muvozanatni zarur reaksiya boradigan tomonga yo'naltirish uchun sistema parametrlari (P, T, C, V lar)ni o'zgartirish kerak bo'ladi.

Umuman termodinamik kattaliklarning o'zgarishini bilish jarayonlarni boshqarishni o'rgatib, u yoki bu reaksiyalar amalda borish-bormasligini asoslab beruvchi fundamental usuldir.

Tiklanish jarayoniningham oqib o'tish imkoniyatini sistemaning Gibbs energiyasi qiymati orqali aniqlasa bo'ladi.

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (6.10.6)$$

Masalan, vodorod bilan tiklanish jarayonining Gibbs energiyasi qiymati quyidagiga teng bo'ladi:

$$\Delta G = RT \left\{ \ln \left[\frac{100 - (\%H_2')}{(\%H_2')} \right] - \ln \left[\frac{100 - (\%H_2)}{(\%H_2)} \right] \right\} \quad (6.10.7)$$

Bu yerda: $\%H_2'$ - vodorodning dastlabki miqdori; $\%H_2$ - esa vodorodning muvozanatdagi miqdori.

Agar $\Delta G < 0$ bo'lsa, tiklanish jarayoni ro'y beradi, $\Delta G > 0$ bo'lsa, unda oksidlanish jarayoni ro'y beradi, $\Delta G = 0$ bo'lsa, sistema muvozanat holatda bo'ladi.

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. Ushbu $\text{CaO}_{(q)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(q)}$ reaksiyaning entropiyasi qanday o'zgaradi?

1-jadval

	S_{298}
Modda	$\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$
$\text{CaO}_{(q)}$	0,04
$\text{CO}_{2(g)}$	0,21
$\text{CaCO}_{3(q)}$	0,09

Yechish. Reaksiyaning entropiyasini (7.3) formula orqali topamiz:

$$\Delta S_{298} = \Sigma \Delta S_{298}(\text{mahsulot}) - \Sigma \Delta S_{298}(\text{dast.modda}) = 0,09 - (0,04 + 0,21) = 0,09 - 0,25 = -0,16 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

Javob: $S_{298} = -0,16 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ reaksiyaning entropiyasi kamayadi, chunki, sistemada hajm kamayadi.

2-masala. Quyidagi oksidlar NiO, CuO, CaO, SnO₂ ning qaysi biri a) Al bilan; b) H₂ bilan tiklanishi mumkin?

2-jadval

Modda	ΔG_{298} , kJ/mol
NiO _(q)	-211,6
CuO _(q)	-129,6
CaO _(q)	-604,2
SnO _{2(q)}	-519,3
Al ₂ O _{3(q)}	-1582,0
H ₂ O _(g)	-228,6

Yechish. Har bir oksidning tiklanish reaksiyasi yoziladi va ΔG qiymati formulaga binoan topiladi. $3\text{NiO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$

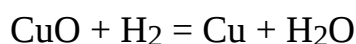
$$\Delta G_{298} = \Sigma G_{298}(\text{mahsulot}) - \Sigma G_{298}(\text{dast.modda}) = -1582 - 3 \cdot (-211,6) = -1582 + 634,8 = -947,2 \text{ kJ}$$

$$\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\Delta G_{298} = -228,6 - (-211,6) = -228,6 + 211,6 = -17 \text{ kJ}$$

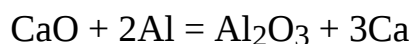
2) a) $3\text{CuO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}$

$$\Delta G_{298} = -1582 - 3 \cdot (-129,9) = -1582 + 389,7 = -1192,3 \text{ kJ}$$

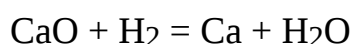


$$\Delta G_{298} = -228,6 - (-129,9) = -228,6 + 129,9 = -98,7 \text{ kJ}$$

3)



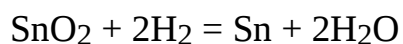
$$\Delta G_{298} = -1582 - 3 \cdot (-604,2) = -1582 + 1812,6 = 230,6 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_{298} = -228,6 - (-604,2) = -228,6 + 604,2 = 375,6 \text{ kJ}$$

4) a) $3\text{SnO}_2 + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Sn}$

$$\Delta G_{298} = 2 \cdot (-1582) - 3 \cdot (-519,3) = -3164 + 1557,9 = -1606,1 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_{298} = 2 \cdot (-228,6) - (-519,3) = -457,2 + 519,3 = 62,1 \text{ kJ}$$

Javob: 298 K da, ya'ni 25 °C da NiO, CuO, SnO₂ lar Al bilan tiklanadi; H₂ bilan esa NiO va CuO lar tiklanadi. CaO esa, Al bilan ham, H₂ bilan ham tiklanmaydi.

3-masala. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{q}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}(\text{q}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ reaksiyaning ΔG_{298} qiymatini aniqlang. Qaysi haroratdan yuqorida to'g'ri reaksiya amalga oshadi?

3-jadval

Modd		ΔH_{298}	ΔS_{298}	ΔG_{298}
a				
q)	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-822,2	0,09	-740,3
	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	0,19	-228,6
	$\text{H}_2(\text{g})$	0	0,13	0
	$\text{Fe}(\text{s})$	0	0,027	0

Yechish. Jadvaldan reaksiyadagi moddalarning ΔH_{298} , ΔS_{298} , ΔG_{298} qiymatlarini topamiz va reaksiyaning Gibbs energiyasini aniqlaymiz.

$$\Delta G_{\text{reaksiya}} = 3 \cdot (-228,6) - (-740,3) = -685,8 + 740,3 = 54,5 \text{ kJ.}$$

Demak, harorat 298 K (25⁰C) da to‘g‘ri reaksiya bormaydi. Lekin temirning suv bug‘i bilan reaksiyaga kirishishida teskari reaksiya borishi mumkin. Chunki, $\Delta G_{298} = 54,5 \text{ kJ.}$

Muvozanat qaysi haroratda sodir bo‘lishini hisoblaymiz:

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

Muvozanat holatda $\Delta G = 0$ bo‘ladi, u holda, $0 = \Delta H - T\Delta S$ tenglamani hosil qilib, undan harorat (T) ni topamiz:

$$\Delta H = T\Delta S; \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$\Delta H_{298}(\text{reaksiya}) = 3 \cdot (-241,8) - (-822,2) = -725,4 + 822,2 = 96,8 \text{ J}$$

$$\Delta S_{298}(\text{reaksiya}) = (3 \cdot 0,19 + 0,027 \cdot 2) - (0,09 + 0,13 \cdot 3) = (0,57 + 0,054) - (0,09 + 0,39) = 0,624 - 0,48 = 0,144 \text{ kJ/K}$$

$$T = \frac{96,8}{0,144} = 672,2 \text{ K}$$

Demak, 672,2 K da muvozanat qaror topadi. 672,2 K dan yuqori haroratda to‘g‘ri reaksiya uchun $\Delta G < 0$ bo‘lishi mumkin.

Javob: 672,2 K (399,2⁰C) dan yuqori haroratda to‘g‘ri reaksiya borishi mumkin.

Nazorat savollari

Suvning parchalanish reaksiyasida entropiyaning o‘zgarishini aniqlang.

7.4-jadval

Modda	S_{298} kJ/mol·K
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0,19

H _{2(g)}	0,13
O _{2(g)}	0,20

Ushbu $\text{CaCO}_{3(\text{q})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{q})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$ parchalanish reaksiyasining entropiyasi qanday o'zgaradi?

7.5-jadval

	S ₂₉₈
Modda	kJ/mol·K
CaO _(q)	0,04
CO _{2(g)}	0,21
CaCO _{3(q)}	0,09

$2\text{Fe}_{(\text{q})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{q})} + 3\text{H}_{2(\text{g})}$ oksidlanish reaksiyasining ΔG_{298} qiymatini aniqlang. Qaysi haroratdan yuqorida to'g'ri reaksiya amalga oshadi?

7. KIMYOVIY KINETIKA ELEMENTLARI

7.1. Gomogen reaksiyalarning kinetikasi

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

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

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



7.1-rasm. Kinetikaning fizikadagi hamda kimyodagi mohiyati.

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

$$V = - \frac{dC}{dt} = \frac{dC}{dt}$$

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

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

Birinchi tartibli reaksiya uchun ($\frac{dA}{dt} = -V$) quyidagi tenglamadan foydalanamiz

$$V = - \frac{dC}{dt} = \frac{dC}{dt} \quad (7.1.2)$$

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

$t = 0$ teng bo'lganda $C = C_0$;

C

t

$$dc/c = k dt \quad (7.1)$$

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (7.1)$$

$$k = 1/t (\ln(C_0/C)) \quad (7.1)$$

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (7.1)$$

Ikkinchi tartibli reaksiya uchun:

$$V = -dc/dt = KC^2 \quad (7.1)$$

for

Bu differensial tenglamani integrallash quyidagi yakunlovchi mulani beradi:

$$1/C - 1/C_0 = kt \quad (7.1)$$

Uchinchi tartibli reaksiya uchun

$$V = -dc/dt = KC^3 \quad (7.1)$$

Differentsiya tenglamani integrallash quyidagi natijani beradi:

$$K = 1/2t (1/C^2 - 1/C_0^2) \quad (7.1)$$

Umumiy ko'rinishda reaksiyaning tezligi quyidagi tartibda beriladi

$$K_n = 1/(n-1)t [(1/C^{n-1}) - (1/C_0^{n-1})] \quad (7.1)$$

1.11)

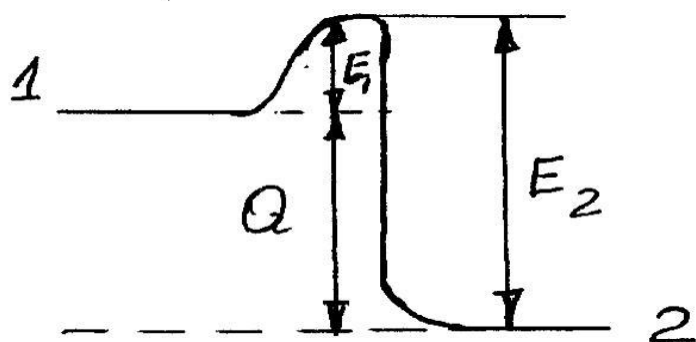
Kimyoviy reaksiya oqib o'tishi uchun reagentlarning molekulari bir-biri to'qnashishi kerak. Bu shart judayam kerakli, lekin yetarli emas. Gap shundaki, har bitta molekularning to'qnashishi kimyoviy reaksiyani o'tishiga olib kelmaydi. Masalan: 500°C da 1sm³ hajmda bir sekundda gaz molekulari bir-biri bilan milliard marta to'qnashadi. Agarda oddiy to'qnashuv kimyoviy reaksiya uchun yetarli bo'lganda, ushbu reaksiya bir zumda yakunlanar edi. Amaliyotda esa bunday voqea deyarli uchramaydi. Har qanday to'qnashuv reaksiya emas uchun yetarli emasdir. Reagent atom va molekulari bir-biri bilan mustahkam birlikda bog'langandir. Bu bog'lanishni uzib olish uchun va yangi mahsulot molekularini yaratish uchun qandaydir quvvat sarflanishi kerak. Sarflangan quvvat keyinchalik qaytadan ajralib chiqadi, lekin bu quvvatsiz reaksiyaga o'tmaydi. Bu quvvatni aktivatsiya quvvati deb aytiladi. Bunday jarayonni tepalikdan uchib tushish jarayoniga o'xshatish mumkin (7.1-rasm). Birinchi tepalikdan

ikkinchi, pastroqda joylashganga uchib tushish uchun, oldin kichkina tepalikka ko'tarilishi lozim.

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

$$E_2 - E_1 = Q \quad (7.1.12)$$

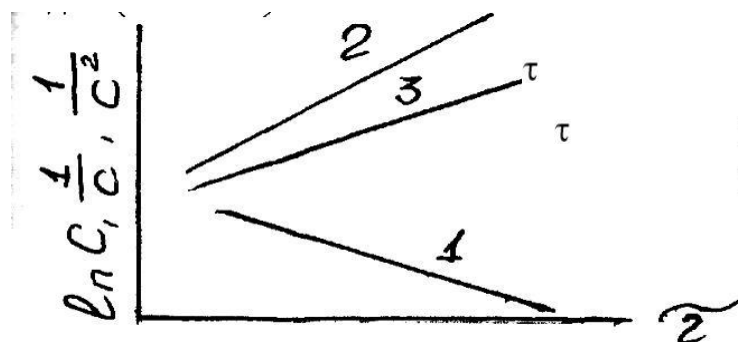
Faqat aktivlik energiyasidan ziyodroq energiyasi bor molekulalar kimyoviy reaksiyaga kirishi mumkin.



7.2-rasm. Aktivlik energiyasini tasvirlovchi chizma

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

(7.2-rasm)



7.3-rasm. Kimyoviy reaksiyalarni tartibini aniqlash usullari.

tartibli reaksiya uchun $\ln c = F(\tau)$;

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

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

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

$$V = -dc/dt = kc^n \quad (7.1.13)$$

Bu tenglamani logarifmlash quyidagini beradi:

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

bu to'g'ri chiziqli tasvirlovchi tenglamadir.

Ana shu to'g'richiziqli abstsissa o'qi burchakligi reaksiyaning tartibini

$$\ln K = -E/RT + A \quad (7.1.16)$$

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

7.2. Geterogen reaksiyalarning kinetikasi

Ko'pincha pirometallurgik reaksiyalar geterogendir, ya'ni har xil fazalarda joylashgan moddalar orasida oqib o'tadi. Kamida geterogen jarayon uchta bosqichdan iboratdir: 1) reaksiyaga kiradigan moddalarning fazalararo chegarasiga diffuziyasi, 2) kimyoviy reaksiyaning oqib o'tishi, 3) jarayon mahsulotlarining reaksiyaga o'tadigan joydan siljishi. Har bir bosqich o'z qatorida bir qancha pog'onalardan tuzilishi mumkin.

Geterogen jarayoning umumiy qonuniyatlarini ko'rib chiqamiz. Murakkab jarayon bir qator parallel yoki birin-ketin o'tadigan bosqichlardan tuzilishi mumkin. Birin ketin o'tadigan jarayon misol tariqasida metallni (masalan qo'rg'oshinni) kislorod bilan oksidlanish reaksiyasini ko'rib chiqamiz. Metall ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklarning (shteyn 1, shlak 2) ostida joylashgan (7.4-rasm).

рисунок

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

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

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

miqdorlikning

$$P = -D(dc/dx)$$

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

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

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

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

bilan aniqlanadi:

$$P_1 = D_1 (C_o - C_x/h_1) = 1(C_o - C_x) \quad (7.2.18)$$

$$\beta$$

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

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

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

$$P_{11} = (D_2/h_2)(C_x - 0) = 2C_x \beta \quad (7.2.19)$$

Shlak-gaz chegarasida qo'rg'oshinni miqdorligi 0 ga teng deb qabul qilamiz. Umumiy oqimning qiymati quedagicha bo'ladi:

$$P = C_o.$$

Statsionar sharoitlarda har xil fazalardagi oqimlar tengdir

$$P = P_1 = P_{11}$$

Unda quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$1(C_o - C_x) = 2C_x \quad (7.2.21)$$

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

$$C_x = 1C_o / (1 + 2) \quad (7.2.22)$$

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

$$P_{11} = 2C_x = 2 * 1C_o / (1 + 2) \quad (7.2.23)$$

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

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

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

Metall oksidini sulfidlanishi bir qator parallel o'tadigan jarayonlar orqali amalga oshiriladi (7.5-rasm)

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

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

$$P = P_1 + P_{11} + P_{111} \quad (7.2.25)$$

Demak, umumiy oqimning qiymatini aniqlasa bo'ladi:

$$P = \beta_1 Co + \beta_2 Co + \beta_3 Co \quad (7.2.26)$$

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

$$\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \beta \quad (7.2.27)$$

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

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

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

$$V = V_{kin} = A_{exp} \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

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

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

jarayonni to'xtatib qaytadan yangilasa, reaksiya o'sha ko'rsatkichlar bilan oqib o'taveradi. 4) jarayonning tezligi deyarli haroratga bog'liq emas.

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

$$V - V_{\text{diff}} = DS((C_1 - C_0) / x) \quad (7.2.29)$$

Bunda C_0 kimyoviy reagentni qattiq moddani sirtidagi miqdorligi. C_1 shu reagentni qattiq moddadan x masofasidagi miqdorligi; S -chegaraviy sirt. Ichki diffuziya bilan aniqlanadigan geterogen jarayonning ajralib turadigan xususiyatlari:

jarayonning tezligi gazning harakatiga bog'liq emas. 2) jarayonning tezligi qattiq moddaning g'ovakligiga bog'liqdir. 3) diffuzion qarshilik vaqt bilan o'sib boradi.

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

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

$$\alpha \quad d\alpha/dt = k \alpha^a (1-\alpha)^b \quad \alpha \quad \alpha \quad (7.2.30)$$

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

Bu kinetik tenglamani har xil variantlari bor. Masalan a va b birga teng yoki undan kam bo'lsa:

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (7.2.31)$$

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

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

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

$$\alpha \quad \lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg K_1 + n \lg t \quad (7.2.32)$$

Bunda $\lg K_1 = \lg K + \lg \lg e$ bu tenglamadan foydalanib grafikli tajribadan olingan raqamlar yordamida n ni qiymatini topsak bo'ladi. Buning uchun abtissa o'qida $\lg t$ ni, ordinata o'qida $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ qo'yilsa, to'g'ri chiziq kelib chiqadi. Shu to'g'ri chiziqni burchak qiymati P ni ta'riflaydi.

7.3. Pirometallurgik jarayonlar kinetikasi. Kimyoviy reaksiya tezligi

Bizga kimyo kursidan ma'lumki, kimyoviy reaksiya turlari to'rttani tashkil etadi. Bular: birikish, o'rin olish, almashinish va parchalanish reaksiyalaridir. Shulardan uchta ya'ni – birikish, o'rin olish va parchalanish reaksiyalarida oksidlanish – qaytarilish jarayonlari sodir bo'ladi. Bu reaksiyalar kimyoviy o'zgarishlarning asosi bo'lib, ularning tezligi hamda bu reaksiyalarning borishi yoki bormasligi, kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sir qiluvchi omillar, kimyoviy reaksiyada vujudga keladigan kimyoviy muvozanat kabi qonunlarni o'rganish katta ahamiyatga ega. Chunki bu jarayonlarni o'rganib tahlil qilish orqali ularni jadallashtirib sanoatda ishlab chiqarish samaradorligini oshirish mumkin.

Kimyoviy reaksiya tezligi deb, vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi (yoki hosil bo'luvchi) moddalar konsentratsiyasining o'zgarishiga aytiladi. Buni matematik ifodasi quyidagicha:

$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

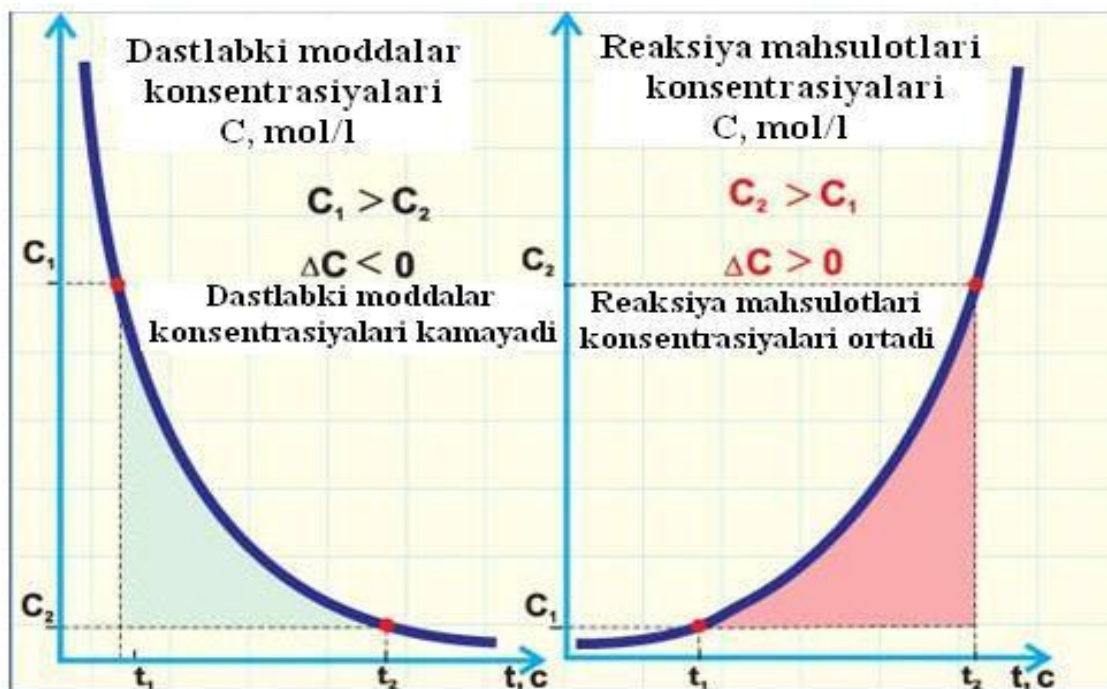
Bu yerda: Δv – kimyoviy reaksiya tezligi (mol/(l·s));

Δc – moddaning reaksiyada qatnashgan konsentratsiyasi (mol/l); Δt – vaqt.

Agar $\Delta c = c_1 - c_2$ va $\Delta t = t_2 - t_1$ bo'lsa, u holda tenglamani quyidagicha yozamiz:

$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_1 - c_2}{t_2 - t_1}$$

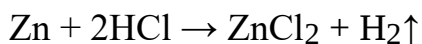
Bu yerda: c_1 – reaksiyaga kirishayotgan moddaning dastlabki konsentratsiyasi; c_2 – moddaning reaksiyadan keyingi qolgan konsentratsiyasi; t_1 – dastlabki vaqt; t_2 – keyingi vaqt.



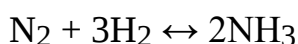
7.6-rasm. Kimyoviy reaksiya tezligining vaqtga bog‘liqlik grafigi.

Kimyoviy muvozanat

Barcha kimyoviy reaksiyalar oxirini ikki turga: qaytar va qaytmas reaksiyalarga bo‘lish mumkin. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar to‘liq reaksiya mahsulotlariga aylanadigan jarayonlar **qaytmas reaksiyalar** deyiladi. Qaytmas reaksiyalar oxirigacha boradigan reaksiyalardir. Masalan:



Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning bir qismi reaksiya mahsulotlariga aylanib, ayni vaqtda reaksiya mahsulotlari qaytadan dastlabki moddalarga aylanib turadigan kimyoviy jarayonlar **qaytar reaksiyalar** deyiladi. Masalan:



Mana shu qaytar reaksiyalarda ikki tomonlama reaksiyalar ketadi. Bu esa o‘z navbatida ham to‘g‘ri, ham teskari reaksiyalar tezliklarini paydo bo‘lishiga sabab bo‘ladi. Agar to‘g‘ri va teskari reaksiyalar tezligi tenglashsa ($v_1 = v_2$), **kimyoviy muvozanat** qaror topadi va uning muvozanat doimiysi quyidagicha topiladi:



$$K_{\text{muv}} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Bu yerda: A,B,C,D – barcha moddalar muvozanat konsentratsiyalari (mol/l); a,b,c,d – tegishli reaksiya koeffitsientlari.

Namunaviy masalalar yechish

1-masala. 30 sekund davomida moddaning konsentratsiyasi 0,3 mol/dm³ ga o‘zgargan bo‘lsa, reaksiyaning tezligini aniqlang.

Yechish. Berilgan: $\Delta t = 30 \text{ s}$; $\Delta c = 0,3 \text{ mol/dm}^3$; $\Delta v = ?$

$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,3}{30} = 0,01 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$$

Javob: $\Delta v = 0,01 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$.

2-masala. 1,5 minut davomida moddaning konsentratsiyasi 3,6 mol/dm³ ga o‘zgargan bo‘lsa, reaksiya tezligini mol/(dm³·s) da aniqlang.

Yechish. Berilgan: $\Delta t = 1,5 \text{ min} \cdot 60 = 90 \text{ s}$; $\Delta c = 3,6 \text{ mol/dm}^3$; $\Delta v = ?$

$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{3,6}{90} = 0,04 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$$

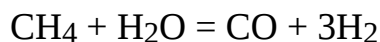
Javob: $\Delta v = 0,04 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$.

3-masala. Metanni konversiyalash – bu metanga (CH₄) yuqori haroratlarda suv bug‘i ta‘sir ettirib, tiklovchi gazlar olish jarayonidir. Hajmi 5 litrli idishda oz miqdorda

suv va 2 mol metan bor edi. Shu idishdagi aralashma 10 sekund davomida qizdirilganda hosil bo'lgan vodorodning miqdori 4,5 molni tashkil etdi. Jarayonning kimyoviy reaksiyasini yozing va reaksiyaning tezligini [mol/(l·s)] aniqlang.

Yechish. Berilgan: $\Delta t = 10 \text{ s}$; $V = 5 \text{ litr}$; $\Delta c(\text{H}_2) = 4,5 \text{ mol}$; $\Delta v = ?$

1) Jarayonning kimyoviy reaksiyasi quyidagicha bo'ladi:



Reaksiya bo'yicha 1 mol CH_4 dan 3 mol H_2 hosil bo'ladi. 2 mol CH_4 dan qancha miqdorda H_2 hosil bo'lishini aniqlaymiz:

Bizning masalamizda esa 4,5 mol H_2 hosil bo'lgan. Demak, berilgan vaqtda metan gazining barchasi reaksiyaga kirishishga ulgurmagan. Shuning uchun kimyoviy reaksiya tezligini 4,5 mol H_2 hisobida olib boramiz.

2) Jarayonning tezligini quyidagicha aniqlaymiz:

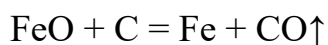
$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t \cdot V} = 4,5 / 10 \cdot 5 = 0,09 \text{ mol/(l·s)}$$

Javob: Reaksiya tezligi $\Delta v = 0,05 \text{ mol/(l·s)}$ ga teng.

4-masala. Hajmi 1 m^3 li laboratoriya pechida 90 g vyustitni (FeO) 1200°C da va bir soat davomida 3 g kokslangan ko'mir ishtirokida tiklash jarayonidan so'ng idishda 32 g temir va vyustit aralashmasi qolgan bo'lsa, temirning tiklanish tezligini (mol/min) aniqlang.

Yechish. Berilgan: $\Delta t = 1 \text{ soat} = 60 \text{ min}$; $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$; $M(\text{FeO}) = 72 \text{ g/mol}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$; $\Delta v = ?$

Tiklanish jarayonining reaksiya tenglamasini tuzamiz.



	Reaksiya bo'yicha 12 g C		FeO to'g'ri
ga	2 g	kelsa	
	3 g C ga		x g FeO

$$x = \frac{3 \cdot 72}{12} = 18 \text{ g FeO kerak bo'ladi.}$$

$32 - 18 = 14 \text{ g Fe}$ hosil bo'lgan bo'lsa, uning mol miqdorini quyidagicha aniqlaymiz:

$$n = \frac{m}{M(\text{Fe})} = \frac{14}{56} = 0,25 \text{ mol Fe}$$

Endi temirning tiklanish tezligini topamiz:

$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,25}{60} = 0,00417 = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$$

Javob: $\Delta v = 4,17 \cdot 10^{-3}$ mol/min.

5-masala. Muvozanat holatda turgan $A+B=C+D$ sistemadagi moddalarning muvozanat holatdagi konsentrasiyalari mos ravishda 6; 4; 2; 3 mol/l ni tashkil etadi. Shu sistemaning muvozanat doimiysini toping.

Yechish. Berilgan: $[A]=6$; $[B]=4$; $[C]=2$; $[D]=3$ mol/l; $K_{\text{muv}}=?$

$$K_{\text{muv}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{[2]^1 \cdot [3]^1}{[6]^1 \cdot [4]^1} = 0,25$$

Javob: Sistemaning muvozanat doimiysi $K_{\text{muv}}=0,25$ ga teng.

Nazorat savollari

60 sekund davomida moddaning konsentrasiyasi 1,2 mol/l ga o'zgargan bo'lsa, reaksiyaning tezligini aniqlang.

2,5 minut davomida moddaning konsentrasiyasi 6,4 mol/l ga o'zgargan bo'lsa, reaksiya tezligini mol/l/s da aniqlang.

Hajmi 10 litrli idishda oz miqdorda suv va 1,5 mol kislorod bor edi. Shu idishdagi suv 20 sekund davomida elektroliz qilingandan so'ng kislorodning miqdori 5 mol ga teng bo'ldi. Reaksiyaning tezligi qanday bo'lgan?

Laboratoriya pechida 50 g tenoritni (CuO) 1200°C da va 0,5 soat davomida 6 g kokslangan ko'mir ishtirokida tiklash jarayonidan so'ng idishda 42 g mis va tenorit aralashmasi qolgan bo'lsa, misning tiklanish tezligini (mol/min) aniqlang.

Muvozanat holatda turgan $A+B=C+D$ sistemadagi moddalarning muvozanat holatdagi konsentrasiyalari mos ravishda 5; 6; 5; 3 mol/l ni tashkil etadi. Shu sistemaning muvozanat doimiysini toping.

ADABIYOTLAR

1. Abdulkayeva M.M., Mardonov O'.M. Kimyo. O'quv qo'llanma. O'zbekiston. 2002. -608b.
2. Kubaschewski O., Evans E.L. Metallurgical Thermo – chemistry: 3rd ed. Pergamon Press., New York. 2009. p. 32 – 35.
3. Kelly K.K. Data on theoretical Metallurgy. XIII. High temperature heat capacity and Entropy data for elements and inorganic compounds., U.S.A. Bur. Mines, Bull. 1991. p.584.
4. Sigedin V. N., Aranovich V. L., Dovchenko B. A., Khasanov A. S. Progress in copper melting at Almalyk mining and metallurgical integrated works // Allerton Press. U.S.A, 2006. p. 14 – 15.
5. Sudo K. The Equilibrium in Reduction of Copper – Sulfide in Molten Copper by Hydrogen Gas. Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., A2. 1999. p. – 530.
6. Xomchenko G. P., Xomchenko I. G. Kimyo. Tosh. O'qituvchi. 2011.-
7. b.
8. Thpma R. E., Molten salts edited by Mamantov. New York., Marsel. 1969. p.-81.
9. Chakrabarti D. J, Laughlin D. E. The Cu – S (Copper – Sulfur) system., Carnegie – Mellon University, U.S.A. 2000. p. 23.
10. Вольский А.М., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. -М.: Металлургия, 1993. -384 с.
11. Ваньюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. -М.: Металлургия, 1997. -504 с.
12. Есин О.А., Гельд П.Б. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 1. -Екатеринбург. 2002. -671 с.
13. Казашков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1998. -286 с.
14. Ласкутов В.М. Расчёты по металлургии тяжёлых цветных металлов. М.: Металлургия, 2000. -376 с.
15. Лукашенко Е.Е., Погодаев А.М., Сладкова И.А. Сборник примеров задач по теории процессов цветной металлургии. М.: Металлургия. 2001. -174 с.
16. Погорелый Д.Е. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 2001. -370 с.
17. Севрюков Н.Н. Общая металлургия. М.: Металлургия, 2000. -467с.
18. Хасанов А.С., Санакулов К.С., Юсупходжаев А.А. Рангли металлургияси. Тошкент. Фан. 2009. -283б.

23. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. М.:
24. Металлургия, 2002. -230 с.
25. Юсупходжаев А.А. Пирометаллургия жараёнларининг назарияси.
26. Маъруза матни. 1-қисм. Тошкент: ТошДТУ. 1999. -68 б.
27. Юсупходжаев А.А. «Пирометаллургия жараёнлари назарияси».
28. Маъруза матни. 2-қисм. Тошкент: ТошДТУ. 2000. -74 б.