

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ
ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
“АНАЛИТИК КИМЁ ВА НОДИР МЕТАЛЛАР ТЕХНОЛОГИЯСИ ”
КАФЕДРАСИ**

5522400-КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ

**(КАМЁБ ВА НОДИР МЕТАЛЛАР ТЕХНОЛОГИЯСИ)
БАКАЛАВРИАТУРА ЙЎНАЛИШИ БЎЙИЧА**

**КАМЁБ МЕТАЛЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШНИНГ ПИРО- ВА
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИК ЖАРАЁНЛАРИ
фанидан маъруза матни**

ТОШКЕНТ – 2010й.

Маъруза матнлари «Аналитик кимё ва нодир металллар технологияси»
кафедрасининг 2010 йил августдаги 1-сонли мажлисида муҳокама килинган.

Тузувчилар: к.ф.н. доц. Камолов Т.О.
асс. Бекмуратова М.Г.
асс. Ашуров Б.Х.

Такризчи: ТошКТИ профессори, т.ф.д. Атакузиев Т.А.

Муқаддима

Ушбу ўқув қўлланмага киритилган маълумотлар Ўзбекистон Республикасининг «Таълим тўғрисидаги» ва «Кадрлар тайёрлаш миллий дастури тўғрисидаги» қонунларнинг бажарилишини бевосита таъминлаш мақсадида, олий ўқув юртларининг 5522400- «Кимёвий технология» йўналиши Давлат таълим стандарти ва намунавий ўқув дастури асосида ишлаб чиқилган.

Пиро- ва гидрометаллургия назария асослари «Кимёвий технология» йўналишида таълим олаётган талабаларга технологик фанларни ўзлаштиришга фундаментал замин яратувчи фан ҳисобланади. Фаннинг дастури бўйича маърузалар ва амалий ишлар мўлжалланган.

Ўқув қўлланмада пирометаллургик жараёнларнинг термодинамика, кинетика ва бошқа бўлимлари кирган. Тақдим этилаётган ўқув қўлланма муаллифларнинг пирометаллургия ва гидрометаллургия жараёнларининг назарий асослари бўйича Давлат тилида ўқиётган маърузалари асосида тузилган.

Шу давргача мазкур фандан давлат тилида ёзилган адабиётнинг йўқлиги, техник атамаларни қабул қилишдаги қийинчиликлар сабабли, ишда йўл қўйилган камчиликларни эътироф этиб, улар кўрсатилса, муаллифлар мамнуният билан қабул қилган бўлар эди.

Бир қанча кўрсаткичларнинг қайта ўтказиш қийматлари

Метрик ва носистемлик бирликлари	СИ бирликлари	Метрик ва носистемлик бирликлари	СИ бирликлари
Куч бирликлари		Ёпишқоқлик динамик бирликлари	
1 килограмм-куч (кгс, кГ)	9,80665 10^{-5} Н	1 пуаз (П)	0,1 Па-с
Босим бирликлари		Энтропиянинг нисбатлик бирликлари	
1 кгс/см ² (кГ/см ²) 1 физикавий атмосфера (атм) 1мм см.ст	98066,5 Па 101325 Па 133,322 Па	1 кал/(г-К) 1 кал/(моль-К)	4,1868 Дж/(кг-К) 4,1868 Дж(моль-К)
Қувват ва иш бирликлари		Иссиқликнинг нисбатлик бирликлари	
1 килограмм метр куч (кГ.м, кгс.м)	9,80665 Дж	1 ккал /(кг.град)	4186,8 Дж/ (кг.К
1литр - атмосфера (л.атм)	101,328 Дж	Узунлик бирликлари	
1 ккал (термакимёвий)	4,1840 кДж	1 микрон (мк)	1 микрометр (мкм) $=10^{-6}$ м
1 эрг	10^{-7} Дж	1 ангстрем ($\text{\AA}$)	10^{-10} м
1 электрон-вольт (эВ)	$1,60207 \times 10^{-19}$ Дж		

№1.Мавзу

Пирометаллургия жараёнлари назарияси ва дастгоҳлари.

Пирометаллургия жараёнларининг умумий тавсифи. Шлак ва штейн.

Режа:

1. Пирометаллургия жараёнларининг асослари
2. Metallургия саноатида пирометаллургиянинг ўрни

Металлургия курсининг назарий ўтилиши шу соҳа талабалари учун металллар олиш технологик фанининг циклларини ўрганишдан бошланади. Бу курслар фундаментал (физика, кимё, физикавий кимё) ва технологик фанларнинг орасидаги ҳолатни эгаллайди.

Мустақил илмий фанининг металлургия жараёнларини назариясига асос солувчиси академик А.А.Байков ҳисобланади.

А.А.Байков 1908 йил Петербург политехника институтида бу курсни биринчи мартаба киритган.

Металларни ишлаб чиқаришда руда ёки концентратлар бошланғич хом-ашё бўлиб ҳисобланади. Тоғ жинси руда деб айтилади, қайсики геологик жараёнлар натижасида битта ёки бир неча қимматли элементларнинг таркиби уни ер остидаги ўрта таркибидан анча баландроқ бўлса.

Руда фақат геологик мазмун эмас, иқтисодий мазмунга ҳам эгадир. Руда деб шундай тоғ жинсини айтиш мумкинки, қайси берилган аниқ, шароитларда иқтисодий нуктаи назардан метал ёки метал гуруҳини ишлаб чиқарилиши самарадорлидир.

Саноатда кон маҳсулотларидан металлларни ажратиб олиш учун пирометаллургик, гидрометаллургик ва электрометаллургик усулларидан фойдаланилади.

Пирометаллургик усул деб физикавий кимё жараёнларини амалга оширилиши юқори ҳарорат ва кўпинча барча моддалар суяқ ҳолатига ўтказиб юбориш йўли билан ўтадиган босқичлар қабул қилинган.

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

Пирометалургияда учрайдиган жараёнларни шартли равишда қуйидаги асосий гуруҳларга бўлиш мумкин:

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

Гидрометаллургик жараёнлар эса асосан икки босқичга бўлинган. Биринчисида метал ёки бирикманинг суяқ ҳолатга ўтказиш. Бунинг учун сув

ёки бошқа ноорганик эритувчи моддалар қўлланиши мумкин. Буларга оддий эритиш, танлаб эритиш ва бошқа усуллар киради. Иккинчи босқичида эса суюқ ҳолатда бўлган метал ионларининг соф ҳолатга ўтказишдир. Бунинг учун сорбция, чўктириш, цементация, ион флотацияси, экстракция, электролиз ва бир қанча бошқа усуллар қўлланиши мумкин.

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

Оғир рангли металллар гуруҳига киради: мис, рух, қўрғошин, никель, қалай ва бошқалар, ҳаммаси бўлиб 18 та элемент.

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

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

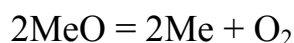
Ноёб рангли металллар эса ўз қаторида бўлинади:

- 1) каттиқ эрийдиган металллар: вольфрам, молибден, титан, ниобий, тантал, цирконий ҳаммаси бўлиб 6 та элемент.
- 2) камёб ерли металллар: лантан ва лантаноидлар, ҳаммаси бўлиб 16 элемент.
- 3) Радиоактив металллар: уран, радий ва бошқалар, ҳаммаси бўлиб 16 та элемент.

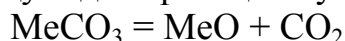
Ушбу классификацияни асосига металлларни яқин физика-кимёвий хусусиятлари ва уларни ишлаб чиқаришдаги технологик жараёнларининг ўхшашлиги олинган.

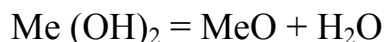
Металлларни олишда дастлабки хом-ашё бўлиб рудалар олинади. Рудаларда металллар соф, оксид ёки сульфид ҳолатларда учрайди. Соф ҳолатда учрайдиган металллар жуда кам (олтин, кумуш, симоб). Бу металлларни ажратиб олишда уларни ва тоғ жинсларини ҳар хил физика-кимёвий хусусиятлари асос қилиб олинган. Масалан: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

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

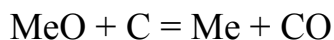


Ҳар бир метал оксиди паст ҳароратларда мустаҳкам кимёвий бирикмадир. Лекин юқори ҳароратларда оксидлар ўзини ташкил этган моддаларга ажралиши мумкин. Ҳар бир оксид учун ўзига хос ҳарорат борки, қайсидан бошлаб (нормал атмосфера босимида) оксид ажралиб метал ва кислородга парчаланади. Агарда метал бирикмаси карбонат MeCO_3 ёки гидрат Me(OH)_2 бўлса, паст ҳароратларда бу бирикмалар куйидаги реакция бўйича парчаланишади:

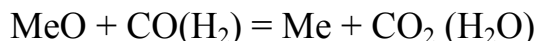




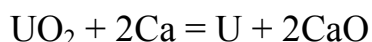
Оксид ҳолатидан метални тикланиш жараёни ёрдамида олиш мумкин. Саноатда кенг тарқалган тикловчи моддалар: каттиқ углерод, углерод оксиди, водород ва табиий газдир. Масалан: каттиқ углерод ёрдамида тикланиш реакцияси қуйидагича ёзилади:



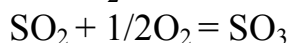
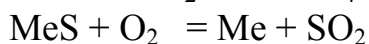
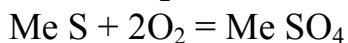
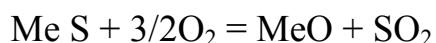
Газли тикланишлар эса:



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

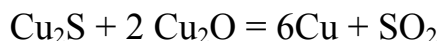


Агарда метал рудада сулфид ҳолатида бўлса, унинг ажратиб олиш пирометаллургик ёки гидрометаллургик жараёнлари орқали ўтиши мумкин. Пирометаллургик жараёнда кўпинча биринчи босқичда сулфид куйдирилиб сульфат, оксид ёки метал ажралиб чиқиш реакциялари бўйича оқиб ўтади. Ушбу реакциялар:



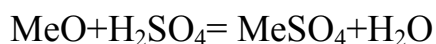
Ҳар бир сулфид учун ўзига хос ҳарорат ва олтингугурт ангидридининг парциал босими борки, қайсиларда оксид, сульфат ёки соф метал пайдо бўлади.

Пирометаллургияда кенг тарқалган жараёнлардан бири, бу металлларни эритиб ажратиб олишдир. Намуна ҳисобида мисни конвертерда олиш реакциясини келтирамиз:

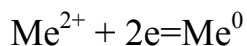


Ушбу реакция яллик ёки бошқа эритувчи печларда ниҳоятда катта тезлик билан оқиб ўтади ва хомаки мис олиш билан тугалланади.

Гидрометаллургик жараёнда танлаб эритиш реакцияси умумий ҳолда қуйидагича ёзилади:



Металнинг ион ҳолатидан тикланиши қуйидагича бўлиши мумкин:



Назорат саволлари:

1. Рангли металллар нечта синфга бўлинади ва қандай синфлар ,оғир рангли металлларга мисоллар келтиринг .
2. Енгил рангли металлларга мисоллар келтиринг .
3. Ноёб металлларга мисоллар келтиринг.
- 4.Металлургия жараёнлар қандай гуруҳларга бўлинади ?

№2. Мавзу

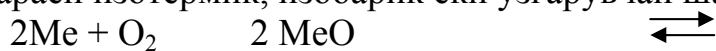
Оксидланиш жараёнининг назарияси ва термодинамикаси.

Режа:

1. Металларнинг оксидланиш кинетикаси.
2. Металларнинг оксидланиш механизми
3. Юқори ҳароратли оксидланиш
4. Ўзгарувчан валентли металлларнинг оксидланиши

1. Металларнинг оксидланиш кинетикаси.

Қайсидир бир метал сиртида кислород ёки олтингургурт буғларининг босими оксид (сульфид) ажралиши таранглигидан баландроқ бўлса, системанинг мувозанат ҳолатига интилиши оксидланиш (сульфидланиш)га олиб келади. Жараён изотермик, изобарик ёки ўзгарувчан шароитларда оқиб ўтиши мумкин:



Бу жараён-ажралиш жараёнига тескари, шунинг учун ажралиш жараёнининг тасвирлайдиган термодинамик маълумотлар оксидланиш жараёнларини кўриб чиқишда тўла қўлланиши мумкин. Фақат термодинамик ишоралар тескари белгилар билан олинади. Агар бирикмалар ажралишида иссиқлик система билан ютилиб кетса оксидланиш реакцияси эса аксинча, экзотермикдир. Метал оксидланиш жараёни қуйидаги босқичлардан ўтади; 1) Қаттиқ (суюқ) - газ бўлим сиртига кислородни диффузияси;

2) Бўлим сиртига кислородни адсорбцияси;

3) Қуйинди қатлами орқали таъсир қилувчи моддаларнинг диффузияси;

4) Қаттиқ моддаларининг тузум ва отандошнинг ўзгаришлари билан боғлиқ кристаллокимёвий айланишлар.

Металлургияда оксидланиш ва сульфидланиш жараёнлари билан эритмаларни тозалаш реакцияларида, оксидланган никель рудаларнинг эритишда, металлларни сульфидлаш технологиясида, олтингургурт билан тозалашда, темир олиш ва бошқаларда учрайди.

Кўпинча адабиётда металллар оксидланиш жараёнининг тезлигини умумий нусха оғирлиги, ёки вақт бирлигида қуйинди энлигини ўсиши орқали аниқланади. Эмпирик йўли билан аниқланган оксидланишнинг ҳамма мураккаб ҳолатлари реакция тезлигининг бир неча тенгламалари билан кўрсатилиши мумкин:

1) Тезликнинг чизиқли боғлиқлиги:

$$\Delta m = K_1 t \quad (1)$$

$$2) \text{ Параболик боғлиқлик } (\Delta m)^2 = K_2 t \quad (2)$$

$$3) \text{ Логарифмик боғлиқлик } \Delta m = K_4 \lg(at+b) \quad (3)$$

$$4) \text{ Кубли боғлиқлик } (\Delta m)^3 = K_3 t \quad (4)$$

$$\text{ёки тескари логарифмик боғлиқлик } \frac{1}{(\Delta m)} = A - K_4 \lg t \quad (5)$$

Металларнинг оксидланиш (сульфидланиш) жараёнлари ажралиш жараёнига ўхшаб кинетик ўтказгич ёки диффузияли тартибларда оқиб ўтишлари мумкин. Қайси тартибларда жараённинг оқиб ўтишини аниқлаш учун [1-5] кинетик тенгламалардан фойдаланиш керак.

Оқим марказидан оксидлантирувчининг ташқи диффузия таъсирини оқимни тезлигини ошириш йўли ва унинг турбулентлигини кўпайтириш билан енгил бартараф қилса бўлади.

Оксид қатлам структураси макроскопик нуқсонларсиз, зич бўлиши мумкин, бу диффузияни мураккаблаштиради ва жараённи диффузион таркибга ўтказиши мумкин. Тешикли ва ғовак оксид қатлами оксидлантирувчини метал сиртига келтирилишига тўсқинлик қилмайди. Бу ҳолда кўпинча жараён кинетик тартибда амалга оширилади.

Металда зич ёки ғовак оксид қатламининг пайдо бўлиш шароитларини кўриб чиқамиз. Зич оксид қатлами шундай шароитларда пайдо бўладики, қачон унинг моляр ҳажми метални моляр ҳажмига тахминан тенг бўлса. Агарда шу даврда метал ва оксидларни кристаллик тузилиши яқин бўлса, оксид қатлами метал сиртига жуда зич ёпишган бўлади ва уни бевосита кислород билан алоқадан саклайди. Бу ҳолатда масса ўтказиш асосан оксидни кристаллик структураси орқали кузатилади.

Агар пайдо бўладиган оксиднинг моляр ҳажми реакцияга кирган металнинг моляр ҳажмидан кам бўлса, унда оксид қатлами метал сиртига зич ёпишган бўлмайди, метал сирти очиқ бўлиб жараён кинетик тартибда ўтиши мумкин. Бу иборани тасдиқлаш учун бир неча метал ва уни оксид ҳажмларининг нисбатликлари келтирамыз.

1. Жадвал

Моляр ҳажмларнинг бир неча нисбатликлари

Метал V_{Me}	Оксид $V_{Me \times O_y}$	$V_{Me}/V_{Me \times O_y}$
Cd	CdO	0,825
Al	Al ₂ O ₃	0,78
Ni	NiO	0,61
K	K ₂ O	2,23
Ca	CaO	1,56
Mo	MoO ₃	0,30
W	WO ₃	0,30

Метал ва уни оксид ҳажмлари қуйидаги нисбатликларда бўлса: $V_{Me \times O_y} < V_{Me}$, $V_{Me \times O_y} > V_{Me}$, унда метал сиртида зич парда ташкил қилинмайди. Диффузион тўсқинликларга учрамасдан кислород метал сиртига

енгил етади. Бу ҳолларда устки парда энлиги оксидланиш тезлигига муҳим таъсир қилмайди.

Шундай жараёни нолли тартиб реакцияси деб кўрсатса бўлади:

$$\frac{D\&}{dt} = K \quad (6)$$

(6) ни интеграллашдан сўнг
 $b = Kt + \text{const} \quad (7)$

бу оксидланишнинг чизиқли қонунийлигига мос келади. Шу шароитларда оксидланиш жараёни кўпинча кинетик тартибда амалга оширилади.

Оксидланишнинг бошланғич даврида жараённинг биринчи босқичи бўлиб кислородни метал сиртида адсорбцияси бўлади. Метал сиртида кислороднинг адсорбция тезлиги паст ҳароратларда ҳам анча баланд бўлади ва бир сонияларда оқиб ўтади. Кислородни босимини кўпайтириш системадаги тезликни бир оз камайтиради, лекин барибир тезлик жуда баланд бўлиб қолаверади. Баланд босимли ҳолатларда сиртнинг тўлдирилиш даражаси газли фазага боғлиқ бўлмайди.

Маълум бир вақт ўтиши билан керакли шароитларнинг мавжудлиги (газли фазанинг $P_{O_2}^I > P_{O_2}$ оксид ажралишининг таранглигидан) хемосорбirlанган кислородни оксид структурасига ўтишига олиб келади.

2. Металларнинг оксидланиш механизми

Металлар паст ва юқори ҳароратларда оксидланишлари мумкин, фақат уларнинг механизми ҳар хил бўлади.

Паст ҳарорат ва юқори ҳароратли оксидланиш жараёнида биринчи босқич бўлиб юпқа парда пайдо бўлади ва жараённинг умумий кинетикаси юпқа пардалар пайдо бўлиш босқичидаги қонунийликларга бўйсунди.

Металлар оксидланиши кинетикасининг тажриба маълумотларига кўра логарифмик, тескари логарифмлик ёки кубли қонунларга бўйсунди. Эмперик боғлиқларнинг назарий тушунтиришлари Кабрер ва Мотт ишларида келтирилган. Шу назарияга мувофиқ юпқа оксид пардаси пайдо бўлишининг биринчи босқичи бўлиб метал сиртида катта тезлик билан ўтадиган кислороднинг хемосорбцияси бўлади. Паст ҳароратларда юпқа оксид пардаси орқали миқдорнинг градиенти натижасида ионлар диффузияси (физика қонунларига биноан) мураккабланган. Шу вақтда оксиднинг юпқа қатлами электронлар ўтиши учун осонлашади. Бу жараён термоэлектрон эмиссиясини таъсири ёки тунелли эффект натижасида оқиб ўтади. Металнинг эркин электронлари хемосорбirlанган кислородга ўтади ва бошқача айтганда, уни ионлайди. Метал сиртидан электронларнинг ўтиши металдан-оксид чегарасида метал катионларнинг пайдо бўлишига олиб келади. Демак, кислород анионлари оксид-газ бўлим сиртида тўпланади, метал катионлари эса метал-оксид чегарасида пайдо бўлади. Оксидланган парда ҳажмида иккиламчи электр қатлами пайдо бўлади ва унинг энлиги 5×10^{-9} м ни ташкил қилади. Бу қатламнинг ҳажмида 1В кучли потенциал пайдо бўлади ва майдоннинг кучланиши 10^7 В/см ни ташкил қилади. Шундай майдон катионларнинг йўналтирилган силжайишига шароит яратади. Демак, паст ҳароратлардаги

оксидланишнинг механизми асосан электр кучланиш орқали оқиб ўтади ва миқдор градиентининг аҳамияти деярли кам бўлади

3. Юқори ҳароратли оксидланиш

Эни $\delta_{кр}$ (10^{-8} - 10^{-7} м) дан катта бўлган энли пардалар пайдо бўлиши металл оксидланишнинг қонунийликларига таъсир қилади. Метал оксидланишида энли қатлам пайдо бўлиш назариясини Вагнер ишлаб чиқган.

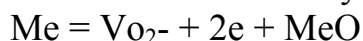
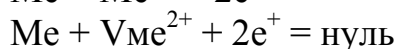
Жараённинг умумий тезлиги бу ҳолда диффузия жараёнлари тезлиги билан аниқланади. Металлар оксидланиши бир қатор босқичлардан оқиб ўтади, қайсики минимум қуйидагилардан иборат:

1) Фазалар бўлим чегарасидаги кимёвий реакциялар (нометал молекулаларни ажралиши, оксид-газ бўлим чегарасида пайдо бўлган атомлар хемосорцияси, хемосорбirlанган ионларни оксид оташдонига киритилиши, металнинг метал фазасидан оксид кристаллик отандошига ўтиши, уни ионлаш ва бошқалар).

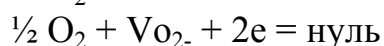
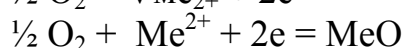
2) Кристаллик куртакларининг пайдо бўлиш жараёнлари:

3) Катионлар, анионлар диффузияси ёки метал оксиди қатлаמידан бошқача йўналишда ўтадиган биргалик диффузияси:

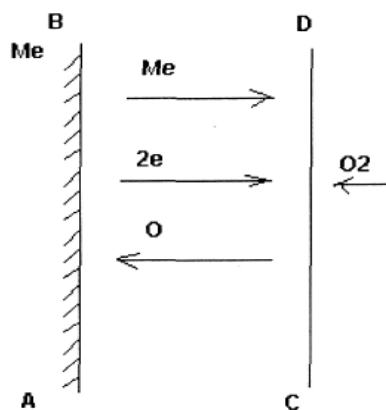
Оксиднинг ярим ўтказгичлигини ҳисобга олган ҳолда, оралиқ чегараларида қуйидаги жараёнлар амалга ошиши мумкин (расм 7). Метал-оксид (AB) чегарасида қуйидаги реакциялар оқиб ўтиши мумкин.

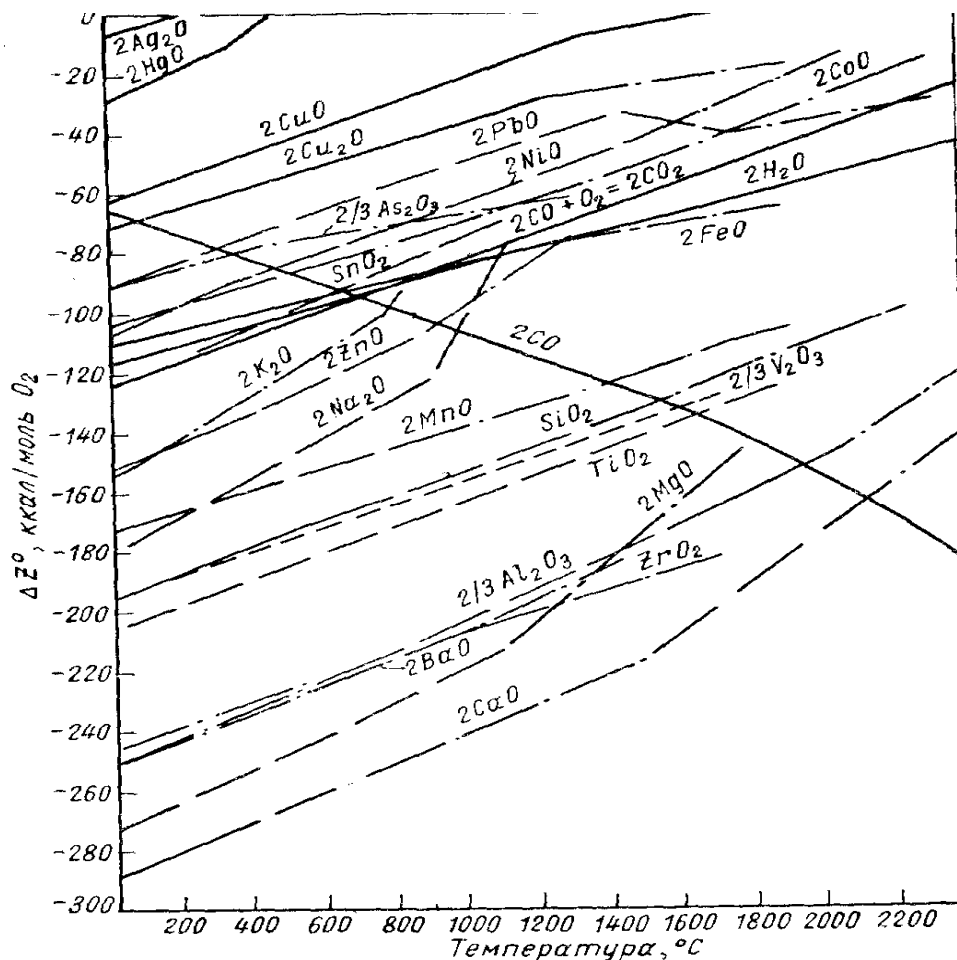


Оксид-кислород (CD) чегарасида қуйидаги реакциялар ўрин топган:



Бу ерда $V_{Me^{2+}}$ - икки валентли метал катионини вакансияси: e^+ - электр зарядли тешик: $V_{O_2^-}$ - кислород анионини вакансияси: e^- - электрон.





1- расм. Метални кислород билан оксидланиш жараёнининг схемаси.

Оксид-кислород чегарасида кислороднинг хемосорбция жараёнида оксиднинг кристаллик отандошдаги электронлар ишлатилади. Оксид-кислород фазаоралиқ чегарасида электронлар сарфланади.

Вагнер гипотезасига биноан, энли (10^{-8} м) компакт оксид қатлами пайдо бўлиш босқичида нейтрал атомлар эмас, ион ва электронлар диффузияланади. Оксид қатлами ҳажмидаги оксидланишда зарядлар тўпланмайди, система умуман электр нейтралдир. Агар ҳажмда электр токи нолга тенг бўлса, оксид қатламида ток юритгичларнинг эквивалент миқдори бир-бирига қарама-қарши йўналишда диффузияланиши керак. Масалан, катион ва анион (электронлар) бир йўналишда-анион ва тешиklar иккинчи йўналишда. Бу шуни билдирадики ион, электрон, тешик ва нуксонлар миқдори оксид қатламининг сиртки ва ички томонида доимийдир, диффузияланган модда миқдорининг ўзгариши вақт бўйича ўзгармайди.

Энли компактли оксидланган пардалар мавжудлигида метал оксидланиши параболик қонунга бўйсунди:

$$(\Delta m/g)^2 = Kt \quad (1)$$

бу ерда: $\Delta m / g$ - нусха оғирлигининг майдон бирлигига кўпайиши:

K - ўзгармас доимийлик.

Масалан, 1000°C мисни кислород билан оксидланиш доимийлигини қиймати тенг:

$$K = 2,2 \times 10^{-9} \text{ 1/см.сек}$$

4. Ўзгарувчан валентли металлларнинг оксидланиши

Ўзгарувчан валентли метал оксидланаётган жараёнда пайдо бўлган куйинди бир неча қатламдан иборат бўлади. Масалан: мис бир ва икки валентли бўлиши мумкин. Шунинг учун мис оксидланаётган вақтда пайдо бўлаётган куйинди ҳам бир ёки икки қатламдан иборат бўлади. Фақат уларнинг энлиги фарқ қилади.

Мис оксидланишининг умумий тезлиги метални оксидида диффузияси билан чекланади ва система Po_2 га боғлиқ эмас. К.Вагнер маълумотларига кўра, мис ўтказишнинг тезлиги dm/dt г-атом / с, 1000°C Cu_2O фаза ичида тенг:

$$(dm/dt)_{\text{Cu}_2\text{O}} = (q/\delta_{\text{Cu}_2\text{O}}) * 6,5 * 10^{-9} \quad (2)$$

CuO фазасида эса

$$(dm/dt)_{\text{CuO}} = (q/\delta_{\text{CuO}}) * 2,5 * 10^{-12} \quad (3)$$

Стационар ҳолатда ўтказиш тезлиги иккала оксидланган фазаларда тенг. Демак, берилган ҳароратда қатламлар энлигининг нисбатлиги куйидагича бўлиши керак:

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

Шунинг учун, 1000°C да кислород атмосферасида миснинг оксидланишида куйинди қатлами Cu_2O дан тузилган, умумий энлигининг ҳаммаси бўлиб 0,5% ни CuO ташкил қилган.

Me_2O ва MeO оксидлар қатламининг зичлиги ва уларни молекула оғирликларини ҳисобга олган ҳолда, оксидланиш тезлигини умумий кўринишини чиқариш мумкин:

$$(dm/dt)_{\text{Me}_2\text{O}} = (M_{\text{Me}_2\text{O}} / P_{\text{Me}_2\text{O}} * \delta_{\text{Me}_2\text{O}} \quad (5)$$

$$(dm/dt)_{\text{MeO}} = (M_{\text{MeO}} * K_{\text{MeO}} / P_{\text{MeO}} * \delta_{\text{MeO}} \quad (6)$$

бу ерда: M - молекуляр оғирлиги;

p - зичлиги;

K - тегишли оксиднинг пайдо бўлиш тезлигининг ўзгармас доимийлиги;

δ - тегишли оксиднинг энлиги.

Бундан жами жараён тезлиги учун ифода шундай нусхага эга бўлади:

$$(dm/dt)_{\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}} = \frac{1}{2} ((Z + 1) / Z) (K_{\text{MeO}} / m_{\Sigma}) \quad (7)$$

бу ерда: $Z = (m_{\Sigma} - m_{\text{Me}_2\text{O}}) / M_{\text{Me}_2\text{O}}$

m_z - кислородни грамм-атомда умумий сарфи;

$m_{\text{Me}_2\text{O}}$ - кислороднинг Me_2O пайдо бўлишида сарфланиши.

Суюқ, фазаларда оксидланиш ҳолатлари анча мураккаб бўлиши мумкин. Бу қонуниятлар махсус курсларни ўтишда кўриб чиқилади.

Назорат саволлари:

1. Ишлаб чиқаришда металлларни оксидланиш жараёни , таъсири.
2. Металлларнинг оксидланиш механизми қандай амалга ошади ?
3. Юқори ҳароратли оксидланиш.
4. Ўзгарувчан валентли металлларнинг оксидланиши
5. Юқори ҳароратли оксидланиш жараёнини тушунтириб беринг.
6. Ўзгарувчан валентли металллар оксидланиши деганда нимани тушунаси ?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. М."Металлургия " 1993. с.504
- 2.Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 1. Свердловск. 1992. с.671.
3. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия 1980. с.268.

№3.Мавзу

Металларнинг олтингугуртга мойиллиги. Металларни олтингугурт воситасида тозалаш

Режа:

- 1.Қаттиқ оксид ва сульфидларнинг қисқача тавсифномаси.
- 2.Fe-S - системасининг фазали диаграммаси
- 3.Cu-S системанинг мувозанат диаграммаси.

1. Қаттиқ оксид ва сульфидларнинг қисқача тавсифномаси

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

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

- а) кислород-литосферада бош элементдир (оғирлиги бўйича 49%);
- б) ер атмосфераси-оксидлантирувчи ($P_{O_2} = 0,2 \times 10^5 \text{ Па}$);
- в) Ме-О алоқа энергияси кўп металллар учун анча баланд.

Сульфидларни мис, кўрғошин, рух, никель, молибден металлургиясида учратсак бўлади.

Олтингугуртнинг тавсифи:

$$t_{\text{эр}} = 119^{\circ}\text{C}; \quad t_{\text{кайнаш}} = 4446^{\circ}\text{C}$$

Сульфидларда олтингугурт икки валентлидир.

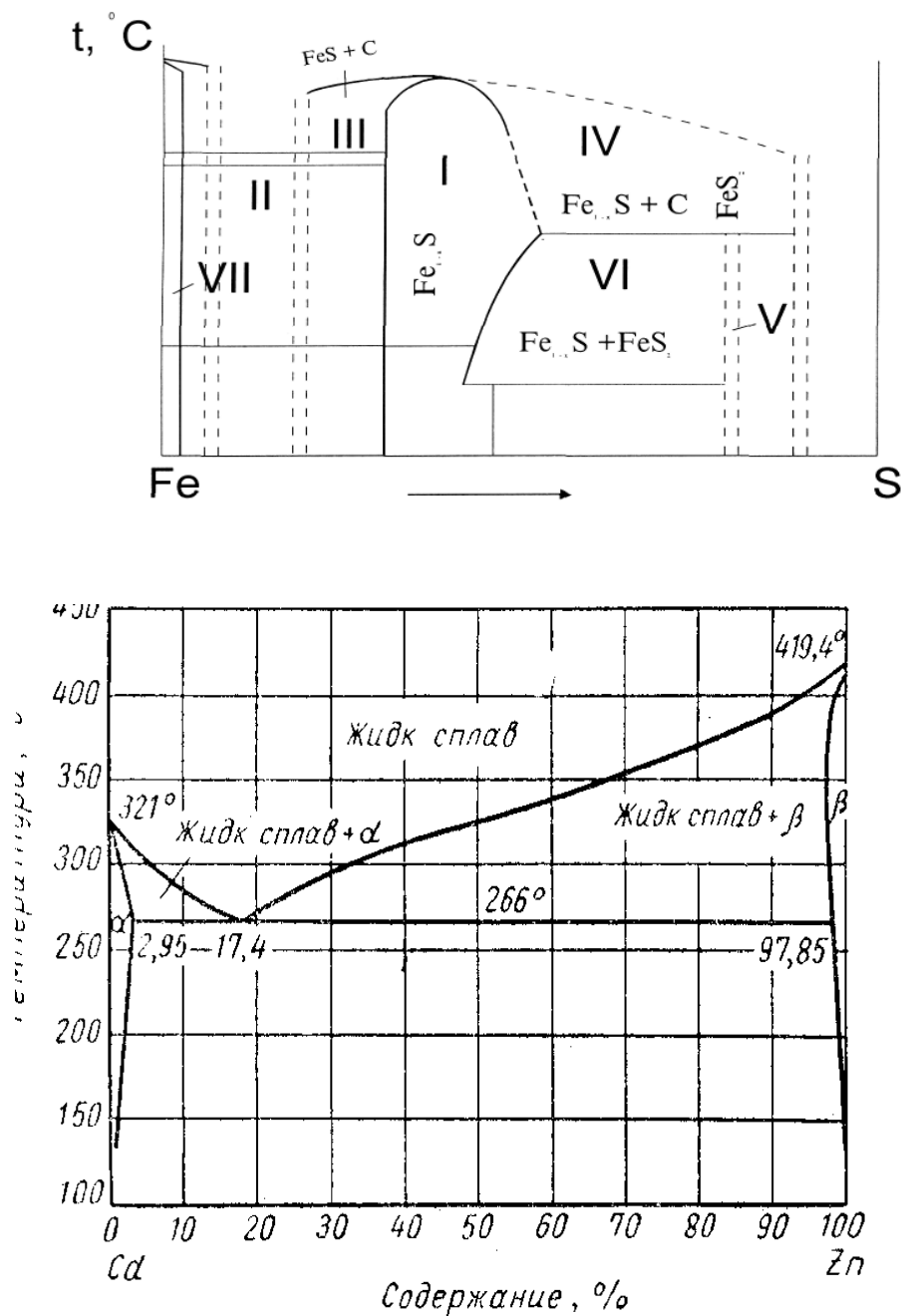
Руда ва пирометаллургик ишлаб чиқаришда қаттиқ маҳсулотлар эркин, сульфид ва оксидлар шаклида бўлишлари мумкин. Ундан ташқари, улар бошқа оксидлар билан мураккаб бирикмалар шаклида ҳам учрашишлари мумкин. Масалан: Cu_2O -куприт: CuO -тенорит: ZnO -цинкит ва бошқалар. Пирометаллургияда учрайдиган силикатлар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

4. Fe-S - системасининг фазали диаграммаси

Темир сульфидлари-сульфидли рудалар ва штейнларнинг асосий ташкил қилувчисидир. Бу системада битта турғун кимёий бирикма пайдо бўлади. (FeS, фаза I) -пирротин ва битта турғунмас бирикма (V фаза)-пирит-FeS₂) (1- расм).

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

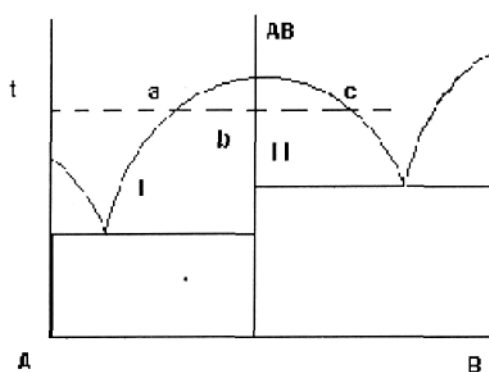
Бирикманинг ёнида, албатта, катта ёки кичик гомоген минтақаси мавжуд. Шу ҳолатни тасдиқлаш учун энг содда икки компонентли ҳолат диаграммасидан фойдалансак бўлади.



1- расм. Fe-S системанинг диаграммаси.

Қабул қилайлик - АВ аниқ кимёвий стехиометрик бирикма бўлсин. Шунда t ҳароратда I минтақада мувозанатда а-таркибли суюқлик, в-таркибли кристаллар ва газ фазалари мавжуддир. II минтақада эса мувозанатда в-таркибли кристаллар, с-таркибли суюқлик ва газ фазаси мувозанат ҳолатда бўлиши лозим. Бундан келиб чиқилса, бир пайтда в таркибли кристаллар а ва с таркибли суюқликлар билан мувозанатда бўлиши лозим ва уларнинг устидаги газли фазаларнинг таркиблари бир хил бўлиши керак. Агар ушбу хулосани тўғри деб топсак, у ҳолатда ақлга тўғри келмайдиган мувозанат системаси бўлади. Шундай қилиб, аниқ хулоса қилиш керакки, АВ бирикманинг ўзига хос гомоген минтақаси бўлиши лозим (2 - расм).

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



2-расм. Битта кимёвий бирикмали системанинг ҳолат диаграммаси.

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

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

бу ерда:

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

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

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

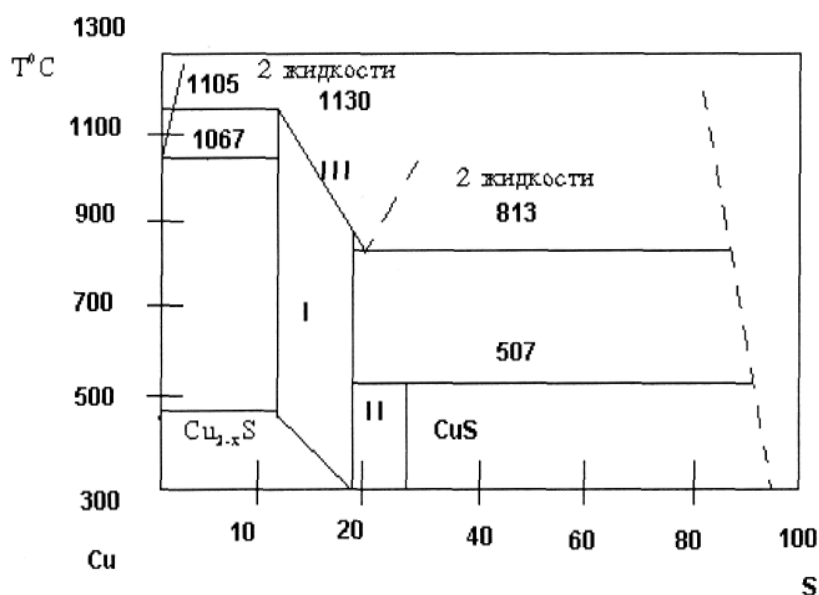
Фазалар қоидасига мувофиқ, пирротин (1) минтақаси ичидаги ҳар бир нуктага олтингугуртнинг аниқ келтирилган мувозанат босими тегишли бўлади. I минтақада система икки эркинлик даражасига эга ($C = 2 - 2 + 2 = 2$). Лекин E нуктага қаттиқ фазанинг таркиби ва ҳарорати муайян. Демак, эркинликнинг бу иккита даражаси ишлатилди, шунинг учун система устидаги олтингугуртнинг босими аниқ бўлиши лозим.

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

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

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

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



3 - расм . Cu-S системанинг мувозанат диаграммаси.

Мис - олтингугурт системада иккита кимёвий бирикма мавжуд (3 - расм): паст сульфид Cu_{2-x}S ва энг баланд сульфид CuS . CuS ковеллин турғунмас кимёвий бирикмаларга киради, 507°C да у парчаланади. Cu_{2-x}S кенг гомоген минтақасини ташкил қилади. X ни қиймати 0-0,22 оралиғида ўзгаради.

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

Назорат саволлари

1. Me-O, ёки Me-S системаси деганда нимани тушунасиш ?
2. Қаттиқ оксид ва сульфидларни тавсифланг.
3. Fe-S – системасининг 2 фазади диаграммаси тасвирлаб изоҳланг.
3. Cu-S системасида эфтектика чизиқлари қаерда жойлашган ?

Фойдаланилган адабиётлар.

1. А.Н. Вольский, Е.М. Сергеевская “Теория пирометаллургических процессов”. М.ММеталлургия, 1986 й.
2. А.В. Ванюков, В.Я. Зайчев “Теория пирометаллургических процессов”. М.ММеталлургия, 1998 й.
3. Сорокин М.Л. Асабин А.Н. “Теория пирометаллургических процессов” М.МИСиС, 1994й
4. Лукашенко Э.Е., Погодаев А.М., Сладкова И.А. Сборник примеров и задач по теории процессов цветной металлургии. М.:”Металлургия” 1981. с. 174.
5. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: «Металлургия» 1987. с. 500.
6. Абдурахмонов С.А. Гидрометаллургия жараёнлар назарияси ва дастгохлари. Навоий 2001. 400 б.
7. Интернет сайтлари: http://www.elibrary.ru/menu_info.asp – илмий электрон кутубхона; <http://misis.ru> – Москва пўлат ва қотишмалар институти; <http://www.mining-journal.com/mj/MJ/mj.htm> - Mining Journal

№4.Мавзу.

Гидрометаллургия жараёнлари назарияси ва дастгохлари

Режа:

1. Эритма ташкил қилувчи оксид ва сульфидларнинг ажралиш жараёни.
2. Оксид ажралишини мувозанат таранглиги унинг эритмадаги миқдorigа боғлиқлиги.
3. Эритма ҳолатдаги сульфидларни оксидланиши
4. Рангли метал сульфидларини оксидланишлари

1. Эритма ташкил қилувчи оксид ва сульфидларнинг ажралиш жараёни.

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

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

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

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= f(T, N) \\ N_{MeO} + N_{Me} &= 1 \end{aligned} \quad (1)$$

Бу ҳолда реакция тенгламаси:



бунда:

[Me] - эритмадаги металнинг миқдори.

(MeO) - эритмадаги оксиднинг миқдори.

Метал ва оксидни эрувчанлик хусусияти чекланган деб қабул қиламиз ва яқунловчи миқдорни тўйинган эритмаларда $[Me]$ тэ ва $(MeO)_{тэ}$ деб белгилаймиз. Реакция (.2) учун

$$K = \frac{[PMe]^2}{(PMeO)^2} \cdot P_{O_2} \quad (3)$$

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

[3.3] тенгламадан,

$$P_{O_2} = K (P_{MeO})^2 \quad (4)$$

$$[P_{Me}^2]$$

2. Оксид ажралишини мувозанат таранглиги унинг эритмадаги миқдорига боғлиқлиги.

Генри қонунига биноан, эритма устидаги модда буғининг мувозанат босими унинг эритмадаги моляр қисмига пропорционалдир. Тўйинган эритма устидан модда буғининг босими тоза модда буғнинг босимиغا тенг ($P^{\circ}Me$, $P^{\circ}MeO$).

Буни қуйидагича ёзамиз:

$$\frac{P^1_{Me}}{PMe^{\circ}} = \frac{[Me]}{[Me]_{тэ}} \quad \text{ва} \quad \frac{P^1_{MeO}}{P^{\circ}_{MeO}} = \frac{(MeO)}{(MeO)_{тэ}} \quad (5)$$

$$P^1_{Me} = P^{\circ}_{Me} \frac{[Me]}{[Me]_{тэ}} \quad \text{ва} \quad P^1_{MeO} = P^{\circ}_{MeO} \frac{(MeO)}{(MeO)_{тэ}} \quad (6)$$

[5] ва [6] эритмаларидаги оксид ажралиши таранглигининг қийматини [4] системага қўйиб, қуйидаги формулани чиқарамиз:

$$P_{O_2} = K (PMeO)^2 (MeO)^2 [Me]^2 \text{ т.э.} \quad (7)$$

$$(P^{\circ}Me)^2 (MeO)^2 \text{ т.э.} [Me]^2$$

Агар Me ва MeO қайсидир бир эритмада эриб кетса, умумий ифода [1.7] оксидларнинг ажралиш таранглигини ана шу ҳолда аниқлайди. Унда нисбат

$$\frac{K(P^{\circ}MeO)}{[P^{\circ}Me]^2} = K_0 \quad (8)$$

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

$$P_{O_2} = \frac{K_0 \{ [Me]_{тэ} \}^2 * \{ (MeO) \}^2}{[Me] (MeO)_{т.э.}} = K_0 \frac{a^2_{MeO}}{a^2_{Me}} \quad (9)$$

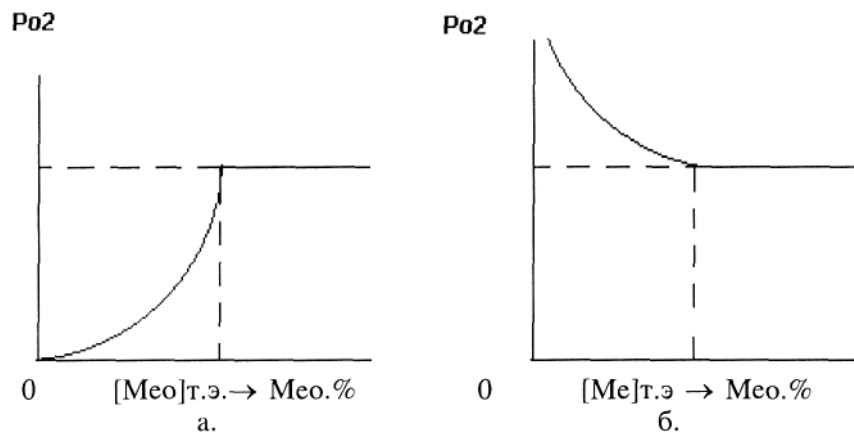
бунда: a_{MeO} ва a_{Me} - эритмадаги оксид ва металнинг фаоллиги.

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

$$P_{O_2} = K_0 [(MeO)]^2 \quad (3.10)$$

$(MeO)_{т.э.}$

(3.10) тенгламадан шу маълумки, оксид ажралишининг мувозанат таранглиги унинг эритмадаги миқдорига бевосита боғланади. Эритмада оксид миқдори қанча кам бўлса, шунча ажралишнинг таранглиги кам, шунча оксид мустаҳкам ва уни металга тикланиши мураккаб. Миқдорликни оширишда мувозанат босимнинг ошиши фақат P_{O_2} ни конденсацияланган эримадан оксидга хос қийматигача ўсиб боради. Графикли бу боғланиш ва 1-расмда кўрсатилган.



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

Бу боғлиқлик пирометаллургия тажрибасида катта аҳамиятга эга. Масалан, рангли металллар оксидларини баланд ҳароратли тикланишида, жараён шунча енгил ўтади, қанча эритмада оксид миқдори баланд бўлса. Агар эритмада ажралиш даврида пайдо бўлган метал мавжуд бўлса, оксид эса конденсацияланган фазада қолади, унда (10) тенглама қуйидагича ўзгаради:

$$PO_2 = K_o([Me]_{тэ})^2 \quad (11)$$

[Me]

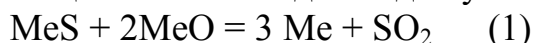
Шу тенгламадан маълумки, пайдо бўлган метал инертли эритмада эригандан сўнг, оксиднинг ажралиш таранглиги ҳар доим метални конденсацияланган фазадаги таранглигидан катта ёки тенг.

Пайдо бўлган метални эритмага чиқарилиши оксидларнинг тўлароқ, тикланишини таъминлайди.

3. Эритма ҳолатдаги сульфидларни оксидланиши.

Кўп сульфатлар 1100°C ва ундан юқори ҳароратларда термодинамикли турғун эмас, шунинг учун эритмадаги сульфид ва штейнларнинг оксидланиши метал ва оксид ҳосил қилиш билан оқиб ўтади. Оксидланиш жараёнда метал пайдо бўлиш эҳтимоллигини термодинамик йўли билан баҳолаш мумкин.

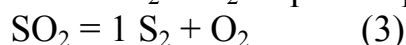
Метал қуйидаги реакция натижасида пайдо бўлиши мумкин.



Шу реакция учун:

$$K_1 = P_{SO_2} \quad (2)$$

Бу реакция мувозанатини ўрта реакция мувозантларини бир-бирига қўшилган ҳолатда қабул қилса бўлади: булар сульфид, оксид ва олтингугурт ангидридининг ажралиш реакцияларидир. Биринчи мувозанатни P_{S_2} таърифини тасвирлайди, иккинчисини эса - P_{O_2} . SO_2 ажралиш реакцияси:



2

бу реакция учун:

$$K_2 = (P_{S_2})^{1/2} * P_{O_2} \quad (4)$$

P_{SO_2}

бу ердан

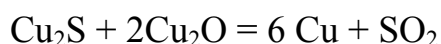
$$P_{SO_2} = P_{S_2} * P_{O_2} \quad (5)$$

K_2

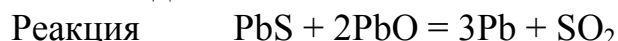
Реакция қатнашчиларининг термодинамик кўрсаткичларини ва SO₂ни ажралиш реакция мувозанатининг ўзгармас доимийлигини била туриб, ҳар қайси ҳароратда MeS ва MeO бир-бири билан алоқа боғлаш реакциясининг амалга оширилишининг термодинамик эҳтимоллигини ҳисоблаб чиқиш мумкин. K₂ мувозанат ўзгармас доимийлик қийматини тенглама билан аниқланади:

$$(6) \quad \lg K_2 = \lg P_{SO_2}^{1/2} S_2 \cdot PO_2 = +18215 + 1,39 \quad \lg T - 0,61 \cdot 10^{-3} T + 0,68 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,2$$

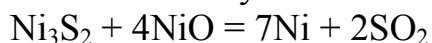
Агар P_{SO₂} > P_{SO₂} (сиртки технологик агрегатдаги SO₂ни парциал босими) бўлса, бир-бири билан алоқа боғлашлари мумкин. Умуман, сульфид оксид билан ўзаро алоқа боғланиши билан ҳар хил металлларни олиш мумкин. Лекин, ҳар бир метал учун ўзига хос ҳарорат борки, қайсидан бошлаб MeS ва MeO орасидаги реакция эҳтимоллиги бўлади ва метал олинади. Бу турли реакциялар метални кислород ва олтингугуртга тортилиш кучи кам бўлса шунда осон ўтади (Cu, Pb, Bi, Sb). Ажралиш таранглигининг катта қийматлари паст ҳароратларда ҳам SO₂ ни юқори босимини таъминлайди. Масалан, ҳисоботлар ва экспериментал маълумотларга кўра:



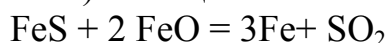
реакцияси 750°C да бошланади. 1100°C да P_{S₂} = 1,01·10⁶ Па, 1300°C да эса 1,7 · 10⁷ Па га етади.



ҳам енгил ўтади. 900°C да P_{SO₂} 1,101 · 10⁵ Па га етади. Ҳароратнинг ошиши билан газнинг мувозанатли босими кескин кўтарилади. Реакция:



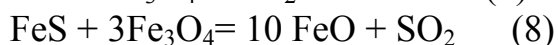
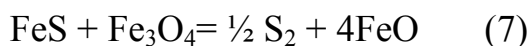
Реакция факат юқори ҳароратларда оқиб ўтиши мумкин (1600°C дан бошлаб). Реакция:



натijasида металлик темирни олиш жуда қийин, чунки 1500°C да унинг P_{SO₂} = 0,1·10³ Па дан камроқдир.

Оксид (сульфат) сульфидлар билан кимёвий реакцияга кириш эҳтимоллиги Me-S-O диаграммалар бўйича топилиши мумкин.

Металлургияда темир сульфидини магнетит билан реакцияга кириши жуда катта аҳамиятга эга:



Металлургик жараёнларда кислороднинг ортиқчали миқдорлигида пайдо бўлаётган вюстит магнетитга оксидланади. Уч валентли темир пирометаллургик жараёнларда катта салбий аҳамиятга эга. Унинг борлиги сирт таранглиги, фазалараро тортилишларни камайтиради, шлаklarни зичлигини оширади. Юқори миқдорликда магнетит шлакдан қаттиқ шаклда ажралиб чиқади ва эритмани ёпишқоқлигини оширади. Бу ҳодиса эса металлларни исрофгарчиликка олиб келади ва технологик тартибни бузади.

$$(9.7) \text{ реакция учун: } K_1 = (P_{S_2}^{1/2} \cdot \alpha_{FeO}^4 / \alpha_{Fe_3O_4}) \cdot \alpha_{FeS} \quad (9)$$

$$(9.8) \text{ реакция учун: } K_2 (\alpha_{FeO})^{10} \cdot P_{S_2}^{1/2} / (\alpha_{Fe_3O_4})^3 \cdot \alpha_{FeS} \quad (10)$$

9.7 ва 9.8 реакциялар 1100°C - 1325°C оралиғида оқиб ўтади. Реакцияларнинг тўлиқ ўтишига фақат ҳарорат эмас, шлакнинг таркиби ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, ҳар хир флюсларни қўшиш вюститни активлигини камайтириб магнетитни тўлиқ парчаланишига олиб келиши мумкин.

4. Рангли метал сульфидларини оксидланишлари.

Рангли металлургия саноат штейнлари бир нечта сульфид эритмаларидан иборат топган. Масалан, мис штейни темир ва мис сульфидларидан, мис никель штейни эса мис никель, темир ва кобальт сульфидларидан тузилган. Ана шундай мураккаб сульфид эритмаларни оксидланиш термодинамикасини кўриб чиқамиз. Шунинг ҳисобга олиш керакки, ҳар бир металл кислород ва олтингугуртга ажралиб турган тортилиш кучига эга. Темир ва рангли метал сульфидларини бир пайтда оксидланишлари қуйидаги реакциялар орқали оқиб ўтиши мумкин:



Компонентларни активлигини ҳисобга олган ҳолатда, Абдеевнинг маълумотларига кўра, бу реакцияларнинг бир пайтда оқиб ўтишлиги сульфидларнинг қуйидаги миқдор нисбатлигида бўлиши мумкин.

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

Шундай қилиб, кўп компонентли штейнларни конвертирлашда рух жуда енгил оксидланиши мумкин ва темир оксидлари билан шлак фазасини ташкил қилади. Никель сульфиди қийинроқ оксидланади. Темир сульфиди тўла оксидланмагунча мис сульфиди оксидланмайди.

Рангли метал юқори миқдорлик бўлган штейнларнинг оксидланишида шлак эритмасида асосий металлларнинг оксидлари ҳам ўтади. Агарда шу шлакни штейн билан қайта контактга келтирилса, қуйидаги алмашув реакцияси ўтиши мумкин:



Мисни олтингугуртга, темирни эса кислородга юқори тортилиш кучлари мисни штейнга, темирни шлакга ўтишига олиб келади. Бу реакциялар ҳеч қачон охиригача ўтмайди. Гиббс энергияси 0 га тенг бўлганда, система мувозанатга келади ва бошқа реакция иштирокчиларининг таркиблари ўзгармайди. Агарда Гиббс энергиясини қиймати юқори манфий бўлса, унда реакция ўнг томонга сурилган бўлади ва мувозанатда ҳамма тўртта реакция иштирокчилари бўлади. Масалан: 1200°C да Cu_2O ва FeS ларнинг реакциясини мувозанат доимийлиги 10^4 га тенг.

Мувозанат доимийлигининг катта қийматлиги реакцияни кескин чапдан ўнгга сурилганлигини баҳолайди ва шлак эритмасида рангли металнинг кам миқдорлигини кўрсатади.

Назорат саволлари:

1. Оксидларни ажралиш жараёни шлакларда қандай амалга ошади ?
2. Ажралиш тарнглиги нима ?
3. Ажраиш жараёнига металниг эритадаги миқдори қандай таъсир кўрсатади ?
4. Эритма ҳолатдаги сульфидларни оксидланиши.
5. Рангли метал сульфидларини оксидланишлари.
6. Эритма ҳолатдаги сульфидларни оксидланишига мисоллар **келтиринг**
7. Темир ва рангли метал сульфидларини оксидланишлари ҳароратга боғлиқми?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. М."Металлургия" 1993. с.504
2. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 1. Свердловск. 1992. с.671.
3. Вольский А.В., Сергеевская Е.С. Теория металлургических процессов. М."Металлургия". 1988. с.380.
4. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология обогащения золотосодержащих руд и россыпей Ч.2. Химическое обогащение золотосодержащего сырья М.: Учѐба. 2003. 108 с.
5. Интернет сайтлари: http://www.elibrary.ru/menu_info.asp – илмий электрон кутубхона; <http://misis.ru> – Москва пўлат ва қотишмалар институти; <http://www.mining-journal.com/mj/MJ/mj.htm> - Mining Journal

№5.Мавзу.

Танлаб эритиш термодинамикаси. Эриш кинетикаси ва реагент сарфи ўртасидаги ўзаро боғлиқлик

Режа:

1. Танлаб эритиш жараёнлари
2. Эриш кинетикаси ва реагент сарфи ўртасидаги ўзаро боғлиқлик
3. Танлаб эритиш тезлигига таъсир қилувчи омиллар

Танлаб эритиш жараёнлари

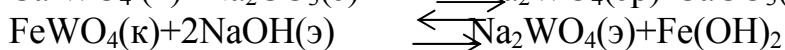
Кон махсулотлари (маъдантош ва бойитма). Таркибида маъданлар тутма (Au, Ag, Pt) ёки ҳар хил бирикмалар холида (MeS, MeO, MeCO₃ ва бошқа) бўлади. Бундан ташқари уларнинг таркибида бирикмалар (SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, Mg CO₃ FeS, FeO ва бошқалар) бўлиши мумкин. Керакли маъданни кераксиз моддалардан гидромаъданчилик усули билан ажратиб олиш учун кон махсулоти махсус шароитда, махсус

кимёвий молда (реагент) нинг сувдаги эритмаси билан аралаштирилади. Бунда керакли маъдан ёки унинг бирикмаси реагент билан реакцияга киришиб, сувда яхши эрийдиган модда ҳосил қилади ва маъдан эритмага ўтади. Кераксиз бирикмалар эса ўз ҳолича қолади. Бу жараён – танлаб эритиш деб аталади.

Танлаб эритиш жараёни мураккаб жараён бўлиб, маъданни тўлиқ эритмага ўтказиш учун маълум вақт ва махсус шароит (ҳарорат, босим, аралаштириш шиддати) талаб қилади. Асосий шароитлардан бири реагентнинг эритмадаги концентрацияси ва унинг етарли микдоридир.

Реагент сарфи билан мувозанат доимийлиги орасидаги боғлиқлик

Канча эритувчи модда керак бўлиши ва ундан канча микдорда ортиқча олиш кераклигини куйидаги мисолларда тушинтирамиз. Масалан, вольфрамни шеелит минералидан сода эритмаси билан ва ферберит минералидан уювчи натрий эритмаси билан танлаб эритайлик:



Бу реакцияларнинг концентрацион мувозанат доимийлиги куйидагича ифодаланилади.

$$K_c = \frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}; \quad K_c = \frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]}{[\text{NaOH}]};$$

Реакция мувозанатлашгандан кейин сарфланмай қолган эритувчининг микдори;

реакция учун

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{Na}_2\text{WO}_4] \cdot K_c$$

Реакция учун $[\text{NaOH}]_{\text{м}} = [\text{Na}_2\text{WO}_4] \cdot K_c$ бўлади.

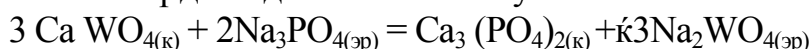
Бундан 1 моль шеелит учун $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ ортиқ $\nu 1 \cdot K_c$ микдорда ортиқча сода олиш керак, у ҳолда 1 моль шеелит учун соданинг умумий сарфи $(1+1 \cdot K_c)$ моль бўлади. Худди шундай реакция учун эрувчи натрийнинг ортиқча микдори $[\text{NaOH}]$ ортиқ $1 \cdot K_c \cdot [\text{Na}_2\text{WO}_4]$ мувоз. моль умумий сарфи NaOH $(2+1) \cdot K_c \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$

мувозанат, моль бўлади.

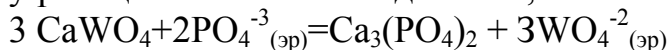
Шундай қилиб, реагентнинг умумий энг оз сарфини ҳисоблаш учун реакциянинг концентрацион мувозанат доимийлиги қийматни билиш керак.

Кам эрийдиган каттик модда ҳисил қилиш билан борадиган реакцияларнинг мувозанат доимийлигини ҳисоблаш.

Кам эрийдиган каттик модда ҳосил қилиш билан борадиган реакцияларнинг мувозанат доимийлигини уларнинг эрувчанлик кўпайтмаси ёрдамида ҳисоблаш мумкин. Масалан:



Бу ерда $\text{Ca WO}_{4(\text{к})}$ ва $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{к})}$ моддалари сувда жуда кам эрийди. Ушбу реакцияни ион шаклида ёзсак,



Тузларнинг эрувчанлик кўпайтмаси

$$L_{CaWO_4} = a_{Ca+2} a_{WO_4-2}; L_{Ca_3(PO_4)_2} = a_{Ca+2}^3 a_{PO_4-3}^2$$

у холда реакциянинг мувозанат доимийлиги

$$K_m = a_{WO_4-2}^3 / a_{PO_4-3}^2; K_m = L_{CaWO_4}^3 / L_{Ca_3(PO_4)_2}^2$$

чунки $d_{WO_4-2} = L_{CaWO_4} / a_{Ca+2}^2$; $d_{PO_4-3} = L_{Ca_3(PO_4)_2} / a_{Ca+2}^3$

у холда $K_m = \frac{a_{PO_4-3}^2}{L_{Ca_3(PO_4)_2} a_{Ca+2}^3}$

Танлаб эритиш механизми ва тезлиги. Танлаб эритиш окимининг умумий тенгламаси.

Танлаб эритиш жараёнини термодинамик усул билан тахлил килдик. Кимёвий термодинамика реакциянинг бориши ёки бормаслиги эҳтимолини кўрсатади холос, жараёнларнинг тезлиги ва механизми хакида эса ҳеч қандай маълумот бермайди.

Кимиёвий жараёнларнинг механизми ва тезлиги хакида маълумотларни кимёвий кинетика ўрганади.

Юкорида айтилганидек, танлаб эритиш жараёни мураккаб, кўп жинсли жараёндир. Кўп жинсли системаларда каттик молда билан эритмада эриган реагентлар орасидаги кимёвий реакциялар асосан фазалар чегарасидаги сиртларда боради.

Танлаб эритишнинг тезлиги (вакт бирлиги ичида эритмага ўтган молда микдори ёки вакт бирлигида сарфланган реагент микдори) жуда кўп омилларга, жумладан: реагентлар концентрациясига, ҳароратга, аралаштириш тезлигига, каттик фазанинг юзасига (чегара сиртига) ва бошқаларга боғлиқ.

Танлаб эритишнинг тезлигини қуйидаги умумий тенглама кўринишида ёзиш мумкин:

$$\frac{dm}{dt} = v \cdot S$$

бунда m – эритмага ўтиши керак бўлган каттик фазадаги молда микдори;

S – каттик фазанинг реакцияга катнашаётган юзаси;

V – танлаб эритиш окими ёки солиштирма тезлиги (вакт бирлигида каттик фазанинг юза бирлигидан эритмага ўтган молда микдори).

Танлаб эритиш жараёни асосан уч босқичдан иборат:

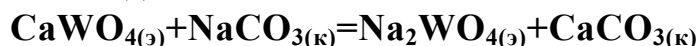
1). Реагентларнинг эритмадан каттик фаза юзасига келиши (диффузия йўли билан)

2). Кимёвий реакция.

3). Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотнинг эритмага ўтиши (диффузия йўли билан). Хар қайси босқич яна бир нечта погоналардан иборат бўлиши мумкин.

Буни қуйидаги мисолда кураимиз:

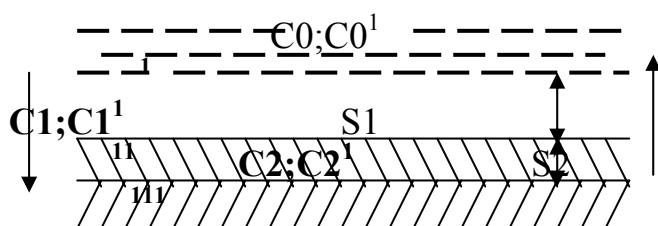
Саноатда вольфрамни бойитмадан ажратиш олиш учун қуйидаги реакциядан фойдаланилади:



Реакциядан кўриниб турибдики, каттик шеелит минерали эритмадаги соданинг ионлари билан реакцияга киришиб WO_4^{2-} холла эритмага ўтади ва каттик калций карбонати хосил килади. Шунинг учун бойитма заррачаси уз шаклини ўзгартирмайди деб фараз киламиз. Эритмадаги соданинг (Na_2CO_3) бошлангич концентрацияси C_0 бўлсин. Реакция бошланиб, маълум вақт ўтгандан кейин эритмада соданинг концентрацияси камайиб боради.

Na_2WO_4 нинг концентрацияси эса ошиб боради ва системада хар хил катламлар пайдо бўлади. Эритманинг чегара сирти олди катламида (1) соданинг концентрацияси C_1 ва Na_2WO_4 нинг концентрацияси C_1^1 бўлади. Реакция натижасида CaCO_3 катлами (ЭЭ) хосил бўлади. (ЭЭ) – катламдаги Na_2CO_3 нинг концентрациясини C_2 билан, Na_2WO_4 никини эса C_2^1 билан белгилаймиз; у холда $C_0 > C_1 > C_2$ ва $C_2^1 > C_1^1 > C_0^1$ бўлади.

Маълумки, эритмадаги ионлар концентрацияси юкори бўлган катламдан концентрацияси оз бўлган катламга караб харакат килади. Демак, сода ионлари эритмадан олдин калинлиги δ_1 бўлган чегара сирти олди катламга диффузия оркали ўтади (ички диффузион катлам), кейин эса калинлиги эса δ_2 бўлган каттик CaCO_3 катламидан (ички диффузион катлам) диффузия йўли билан ўтиб, реакция сиртга етиб келади. Реакциянинг махсулоти бўлган WO_4^{2-} ионлари эса Na_2CO_3 ионларига карама – карши йуналишда харакат килади.



Танлаб эритиш жараёнининг схемаси.

Бундан кўриниб турибдики, 1 ва 2 боскичларнинг хар бири 2 тадан поғонага эга экан. хар бир поғонада ионларнинг харакат тезлиги хар хил бўлади. Эритманинг чегара сирти олди катламида реагентлар оқими Фикнинг биринчи конуни билан аникланади:

$$V = - D_1 \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

бу ерда D – Реагентнинг эритмадаги диффузия коэффиценти, dc/dx – диффузия йуналишидаги концентрация градиента.

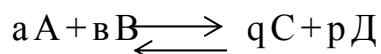
Ташки диффузион катламда реагентларнинг концентрацияси C_0 дан C_1 гача ўзгаришини хисобга олсак,

$$V_1 = D_1 (C_0 - C_1) F \delta_1 \text{ бўлади.}$$

худди шунингдек ички диффузион катламда реагентлар оқими

$$V_2 = D_2 (C_1 - C_2) F \delta_2 \text{ бўлади.}$$

Массалар таъсири конунига биноан кимёвий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига мўтаносибдир, яъни



Кайтмас реакция учун унинг тезлиги

$V = k [A]^a \cdot [B]^b$ тенглама билан топилади.

k – тезлик доимийси, $[A] = 1$ $[B] = 1$ бўлса $V = k$:

Агарда кайтар реакция бўлса, унинг тезлиги тугри ва тескари реакцияларнинг тезликлари айрмасига тенг бўлади:

$$V = K_1 [A]^a [B]^b - K_2 [C]^q [D]^p$$

бу ерда K_1 ва K_2 – тугри ва тескари реакцияларни тезлиги доимийлиги, $[i]$ – концентрация.

Жараён мувозанатлашганда эса $V=0$ бўлади, ёки

$$K_1 [A]^a \cdot [B]^b = K_2 [C]^q \cdot [D]^p$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C^q D^p}{A^a B^b} = K_{\text{му}} \text{ (мувозанат доимийлиги)}$$

Мисолимизда $[A]^a = \text{Ca}_2\text{WO}_4$; $[C]^q = \text{Ca CO}_3$ каттик моддалар бўлганлиги учун уларнинг концентрацияларини бирга тенг деб қабул қиламиз ва $[B]^b = \text{Na}_2 \text{CO}_3 = C_2$; $[D]^p = [\text{Na}_2 \text{WO}_4] = C_2^1$ бўлганлиги учун реакциянинг олими

$$V = K_1 C_2 - K_2 C_2^1 \text{ бўлади.}$$

Шакл ўзгартиришлар ёрдамида:

$$V_3 = K_1 \left[C_2 - \frac{K_2}{K_1} C_2^1 \right]$$

$$V_3 = K_1 \left[C_2 - C_2^1 \frac{K_1}{K_2} \right]$$

$$V_3 = K_1 \left[C_2 - C_2^1 \frac{1}{K_m} \right]$$

ни ҳосил қиламиз.

Реакция маҳсулоти бўлган $\text{Na}_2 \text{WO}_4$ нинг ички ва ташки диффузной катламлардан ўтиш оқими:

$$V_4^1 = D_2^1 (C_2^1 - C_1^1) / \delta_2$$

$$V_5^1 = D_1^1 (C_1^1 - C_0^1) / \delta_1$$

Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулот микдори сарф бўлган реагент микдори билан стехиометрик нисбатда бўлганлиги сабабли маҳсулотнинг ички ва ташки диффузион катламдаги оқимлари реагент оқимига пропорционалдир. Шунинг учун реагентнинг реакция зонадаги оқимини қуйидагича ёзишимиз мумкин:

$$V_4^1 = (v_p)^1_4 = (v_p) D_2^1 (C_2^1 - C_1^1) / \delta_2$$

$$V_5^1 = (v_p)^1_4 = (v_p) D_1^1 (C_1^1 - C_0^1) / \delta_1$$

Жараёнинг бошланишида $V_1 - V_5$ лар бир – бирига тенг бўлмасликлари мумкин. $C_0, C_1, C_2, C_2^1, C_0^2$ ларнинг қийматлари ўзгариб бориши натижасида $V_1 - V_5$ нинг қийматлари бир–бирига яқинлашиб боради ва маълум вақтдан кейин $V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = V_5$ бўлади.

Хамма босқичларда оқимлар тезликлари бир – бирига тенг бўлса, жараён барқарорлашган маромда бораёпти, дейилади.

Юқоридаги тенгламаларни таҳлил қилиб курамиз.

Реакция давомиди C_0 нинг киймати камайиб боради, аксинча C_1 ники ошиб боради, демак тенгламадаги V_1 нинг киймати камая бошлайди. Вакт ўтиши билан 11 катлам калинлиги (δ_2) ошиб боради. Шунинг учун $\frac{1}{2}$ нинг хам камайиб боради ва хоказо. Шундай қилиб, ҳамма боскичлардаги оқимлар тенглашиб, барқарорлашади. Тенгламаларни қуйидагича ўзгартирамиз.

$$V(\delta_1 D_1) = C_0 - C_1;$$

$$V(\delta_2 D_2) = C_1 - C_2;$$

$$V(1K_1) = C_2 - C_1^1 K_M;$$

$$V(1K_M) \text{ (р в) } (\delta_2 D_2) = C_1^1 K_M - C_1^1 K_M;$$

$$V(1K_M) \text{ (р в) } (\delta_1 D_1) = C_1^1 K_M - C_0 K_M;$$

тенгламаларни қушиб, V та нисбатан ечсак:

$$V = \frac{C_0 - (1/K_M)C_0}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_M} + \frac{P}{\epsilon} \left(\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} \right)} \quad \text{бўлади.}$$

Реакция гайтмас бўлса, K_M нинг қиймати жуда катта бўлади ва $1K_M=0$ у ҳолда:

$$V = \frac{C_0}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/K_1}$$

тенглама танлаб эритиш жараёнининг умумий тенгламаси бўлади.

$D_1 \delta_1 = \beta$ – масса узатиш коэффициентини;

$\delta_1 D_1 = 1\beta$ – диффузион қаршилик;

$1/K$ – кимёвий қаршилик.

Кўп жинсли кимёвий жараёнда умумий қаршилик

$$\frac{1}{\beta_z} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{1}{K}$$

умумий масса узатиш коэффициентини

$$\beta_z = \frac{1}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/K_1} \quad \text{ва} \quad V = \beta_z \cdot C_0 \quad \text{бўлади.}$$

Барқарорлашган маромда танлаб эритиш оқими ва унинг ҳамма боскичларига ҳам қуйидаги тенглик тугри келади.

$$\beta_z \cdot C_0 = \beta_1 \cdot (C_0 - C_1) = \beta_2 \cdot (C_0 - C_2) = KC_2$$

Айтайлик, $1/K \gg 1/\beta_L$; $1/K \gg 1/\beta_2$ яъни кимёвий қаршилик бошқаларга нисбатан катта қийматга эга. У ҳолда жараён кинетик соҳада боради. Чунки энг секин кетадиган боскич кимёвий реакциядир.

Агар $1/\beta_1 \gg 1/K_1$ ва $1/\beta_1 \gg 1/\beta_2$ бўлса у ҳолда танлаб эритиш жараёнининг тезлиги ташқи диффузиянинг тезлигига боғлиқ бўлади ва хоказо.

Юқорида айтилганлардан шундай хулосага келиш мумкин: танлаб эритиш жараёнининг умумий тезлиги, унинг энг секин борадиган боскичнинг тезлигига тенгдир. Бошқача қилиб айтганда, кетма – кет

бораётган бир неча жараённинг умумий тезлиги шулар ичида энг суст боровчи жараён тезлиги билан ўлчанади.

№ 6. Мавзу

**Эриш кинетикасини ҳисоблаш. “Потенциал-рН” диаграммасини тузиш.
Танлаб эритиш тезлигини тажрибада аниқлаш**

Режа:

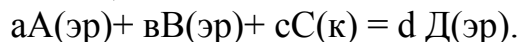
1. Иккита ёки ундан ортиқ реагентлар иштирокида борадиган жараёнлар тезлиги.
2. Кинетик соҳада борадиган жараёнлар қонуниятлари
3. Танлаб эритиш тезлигига таъсир қилувчи омиллар

Иккита ёки ундан ортиқ реагентлар иштирокида борадиган жараёнлар тезлиги.

Масалан, олтинни танлаб эритиш учун қуйидаги кимёвий реакциядан фойдаланилади:



Бунда қўриқиб турибдики, жараёнда иккита реагент CN^- ва O_2 қатнашапти. Умумий ҳолда ёзсак,



Эритмага ўтган концентрация модда миқдори А ва В реагентлар ҳамда реакция маҳсулоти билан стехиометрик боғланган. У ҳолда танлаб эритиш тезлиги ҳам шуларга боғлиқ бўлади.

$$V_c = (C_a) V_A = (C_b) V_B = (C_d) V_D$$

Диффузия оқимида реагентлар концентрацияси градиенти билан ифодаласак,

$$V_c = (C_a) (D_a \delta_a) (C_{O(A)} - C_{O(A)});$$

$$V_c = (C_b) (D_b \delta_b) (C_{O(B)} - C_{O(B)});$$

$$\frac{1}{a} \frac{D_a}{\delta_a} (C_{O(A)} - C_{O(A)}) = \frac{1}{b} \frac{D_b}{\delta_b} (C_{O(B)} - C_{O(B)})$$

Бу ерда $C_{O(A)}$ ва $C_{O(B)}$ – А ва В моддаларнинг эритмадаги концентрацияси;

$C_{O(A)}$ ва $C_{O(B)}$ – А ва В моддаларнинг танлаб эритилаётган модда юзасидаги концентрацияси.

δ_a ва δ_b – диффузия қатлами қалинлиги.

Ташки диффузион қатлам учун $\delta_a = \delta_b$ ифодаларидан реагентлар бирининг концентрацияси ўзгарса, танлаб эритиш тезлигининг ўзгаришини қўриш мумкин. Масалан, фарз қилайлик,

$C_{O(B)} = \text{Const}$ ва $C_{O(B)} \gg C_{O(A)}$ бўлсин, у ҳолда

$C_{O(A)} = 0$ Чунки реакция юзасига етиб келган А модданинг молекуласи дарров реакцияга киришиб тамом бўлади. А модда ортиқча бўлганлиги сабабли унинг бир қисмигина (А моддага мўтаносиб) реакцияга киришади. У ҳолда ифодалардан

$$V_c = (C_A) (D_A \delta_A) C_{O(A)}$$

$$C_{O(B)} = C_{O(B)} - \frac{D_A \delta_A}{a V \delta_A} \cdot C_{O(A)}$$

Демак, А модданинг эритмада кўпайиши танлаб эритишни тезлаштиради ва В моддани концентрациясини камайтиради. А модданинг эритмадаги концентрацияси маълум микдорга етганда реакциянинг тезлиги унинг концентрациясига боғлиқ бўлмай қолади. У ҳолда энди В модданинг микдорини ошириш керак бўлади. А ва В моддаларнинг маълум нисбатларида – тенгламалардаги $C_{O(A)}$ ва $C_{O(B)}$ кийматларини нолга тенг деб, ушбу нисбатни олишимиз мумкин:

$$C_{O(A)} C_{O(B)} = (a/v) (D_B/D_A) (\delta_A/\delta_B)$$

Бу диффузной соҳада бораётган жараёндаги реакцияга катнашаётган иккала реагентнинг ўзаро меъёрий нисбатидир.

$C_{O(A)} // C_{O(B)}$ - тенгламадан, реагентлардан бирининг концен-трацияси маълум бўлса, иккинчисининг меъёрий концентрациясини аниглаш мумкин.

$$C_{O(A)} = C_{O(B)} [(a/v) (D_B/D_A) (\delta_A/\delta_B)]$$

$$\text{ёки } C_{O(B)} = \frac{C_{O(A)}}{(a/v) (D_B/D_A) (\delta_A/\delta_B)}$$

Хулоса қилиб айтганда, диффузной соҳада ва бирнечта реагентлар иштирокида борадиган жараённинг тезлиги шу жараёнда катнашаётган реагентларнинг маълум нисбатларидагина энг юқори кийматига эришади:

2. КИНЕТИК СОҲАДА БОРАДИГАН ЖАРАЁНЛАР

КОНУНИЯТИ.

Агарда диффузной қаршилик бўлмаса, жараённинг тезлиги кимёвий реакциянинг тезлиги билан ўлчанади.

Кимёвий реакциялар кинетик жихатдан молекуляр-лиги ва тартибига қура таснифланади. Реакциянинг молекулярлиги деб, бир вақтда тўқнашиб кимёвий реакцияга киришган молекулалар сонига айтилади. Масалан: реакцияга битта молекула катнашса (бирор газнинг ёки радиактив модданинг парчаланиши) бир молекуляр, 2 та молекула катнашса икки молекуляр, учта молекула катнашса, уч молекуляр реакция дейилади.

Реакциянинг молекулярлигини реакция тенгламасига қараб аниқлаш мумкин. Аммо кўпинча фалъат реакция тенгламасига қараб, реакциянинг қайси синфга кириши ҳақида тугри хулоса чиқариб бўлмайди. Масалан:



реакцияга қараб, беш молекуляр реакция деб уйлаш мумкин. Чунки, реакцияга битта H_2O_2 ва 2 та водород катнашяпти. Лекин, тажриба шуни кўрсатадики (а) реакция босқичма – босқич борар экан:

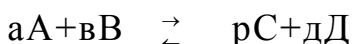




Мураккаб реакциянинг тезлиги унинг энг сушт борадиган оралик боскичдаги тезлигига боғлиқ; бўлганлиги учун келтирилган мисолда энг сушт борадиган боскич (б) реакциядир, демак (а) реакциянинг умумий тезлиги (б) реакциянинг тезлигига тенг ва бу реакциянинг молекуласи икки молекулярдир.

Реакция тезлиги концентрациянинг кандай даражага кутарилганлигига боғлиқ бўлса, реакция тартиби ўша даражани кўрсатган сонига тенг бўлади.

Масалан:



реакциянинг кинетик тенгламаси: $V = k [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$
 бўлгани учун бу реакциянинг тартиби концентрацияларнинг даража кўрсаткичлари йигиндиси (a + b = n) тенг.

Агар реагентлар стехиометрик нисбатда олинган бўлса, реакция тезлиги билан концентрация орасидаги муносабат умумий тарзда:

$$V = -\frac{dc}{d\tau} = KC^n$$

кўринишда бўлади, бу тенгламадаги "n" реакциянинг тартиби, K эса реакциянинг тезлик доимийлиги, c – реакция учун олинган модданинг концентрациясидир. Агар h=1 бўлса, реакция бир тартибли, h=2 бўлганда эса икки тартибли бўлади ва хоказо.

Умуман, кимёвий кинетиканинг асосий қонунлари молекулаларнинг тўқнашиши назарияси асосида тушунтирилади, яъни вақт бирлигида ҳосил бўлаётган маҳсулот молекуласининг сони реакцияга киришаётган молекулаларнинг фаол тўқнашувлар сони билан аниқланади.

Реакцияга киришаётган молекулаларнинг тўқнашишлар сони эса шу молекулаларнинг эритмадаги концентрациясига пропорционалдир. А модданинг "a" молекуласи билан В модданинг "b" молекуласи ўзаро реакцияга киришиб Д моддани ҳосил қилаётган бўлса, вақт ва ҳажм бирлигида ҳосил бўлаётган Д модда молекулаларининг сони қуйидаги ифода билан аниқланади.

$$\frac{dN_D}{V \cdot d\tau} = -C_A^a C_B^b$$

бу ерда N_D – реакция маҳсулоти молекуласининг сони;

V – эритманинг ҳажми;

N – тўқнашишлар сони.

C_A ва C_B – А ва В моддаларнинг эритмадаги концентрациялари. N нинг қиймати a + b = n нинг қийматига боғлиқ бўлади, чунки, 3 та молекуланинг бир вақтда тўқнашиши эҳтимолига 2 молекула тўқнашувига нисбатан жуда оз. 4 та ва ундан ортиқ молекулаларнинг бир вақтда тўқнашуви эҳтимолдан жуда узок. Шунинг учун, бир вақтда 3 тадан ортиқ молекула тўқнашуви борадиган реакциялар йук деса ҳам бўлади. Бундан

ташқари, n кийматининг доимийлигида тўқнашишлар сони молекулаларнинг радиусига, массасига ва ҳароратга боғлиқ бўлади.

А ва В моддалар тўқнашганда Д модда ҳосил бўлиши учун яна иккита шароит мавжуд бўлиши керак:

1) Молекулалар тўқнашишган дақиқада, улар бир – бирига нисбатан маълум томонлари билан ёндошиши керак; бунда ёндошишлар сони (Р) молекулаларни тузилишига боғлиқ бўлади.

2) Бир – бирига қарама – қарши ҳаракат қилаётган молекулалар етарли кинетик энергияга (тезликка) эга бўлмоғи лозим. Бундай тўқнашишлар сони молекулаларнинг умумий сонига пропорционал бўлади ва тенгламада Болцман кўпайтувчиси ($e^{-E/(RT)}$) шаклида ҳисобга олинади. Айтилган шартларни ҳисобга олсак тенглама қуйидагича кўринишда бўлади.

$$dN_D/(vd) = K \cdot Z_n \cdot P \cdot e^{-E/(RT)} \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

бу ерда E – туюлма фаоллик энергичен;

K – пропорционаллик коэффиценти;

e – натурал логарифмнинг асоси;

Тенгламадаги ўзгармас кўпайтувчиларни $K \cdot Z_n \cdot P \cdot e^{-E/(RT)}$ тезлик доимийлиги деб ва молекулалар сонини унга тенг бўлган маҳ сулот массасига алмаштисак:

$$dG_D(Vd) = K C_A^a C_B^b \quad \text{бўлади.}$$

ёки, ҳажм бирлигидаги модда микдори унинг концен-трацияси эканлигини инобатга олсак,

$$dC_D/dt = K C_A^a C_B^b \quad \text{ни оламиз.}$$

Тенгламалар бир хил ҳолдаги молекулалар орасида борадиган реакциялар учун таълуқлидир.

Агар реакцияга қатнашаётган моддаларнинг бирортаси қаттиқ ҳолда бўлса (масалан, А) унда вақт бирлигида ҳосил бўлган модда микдори қаттиқ модданинг юзасига мутаносиб бўлади ва бундай реакциянинг тезлиги

$$dG_D/dt = K C_B^b \cdot S_A \quad \text{тенглама билан ифодаланади.}$$

Кинетик соҳада утаётган жараённинг белгилари:

1. Жараённинг тезлиги аралаштириш шидатига борлиқ бўлмайди.
2. Юза улчами, реагентлар ва маҳсулотларнинг концентратцияси ўзгармас жараённинг тезлиги вақтга боғлиқ бўлмайди.
3. Жараён тезлиги ҳароратнинг ўзгариши билан ўзгаради фаолланиш энергияси $E = 40 - 300$ кДЖ/моль атрофида бўлади.
4. Эриган реагент бўйича реакциянинг тартиби бирдан фарқ қилиб, бирдан кичик ёки қатта, қасрли, нольга тенг бўлиши мумкин. Ҳатто манфий эга бўлиши ҳам мумкин.

3. Танлаб эритиш тезлигига таъсир килувчи омиллар.

Танлаб эритиш жараёнига тушаётган ашёлар ҳар хил катталиқдаги заррачалардан иборат. Жараён давомида системадаги реагент концентрацияси камайиб, махсулот концентрацияси эса ошиб боради. каттик ашёнинг юзаси кичиклашади. Шунинг учун танлаб эритиш тезлиги секинлашиб боради.

Агар танлаб эритиш реакцияси кайтмас бўлса ва каттик махсулот ҳосил килмаса, жараён тезлигини куйидаги тнглама билан ифодалаш мумкин:

$$dm/d = KC^n S$$

бу ерда,

c – реагент концентрацияси

n – реакция тартиби (реагент бўйича)

S – љаттиль фазанинг юзаси.

Маълумки, каттик модда эриб, вақт ўтиши билан унинг юзаси, заҳми ҳамда массаси камайиб боради, у ҳолла эримай қолган каттик модданинг юзаси $S = S_0 (1 - m)^\beta$ билан белгиланиши мумкин:

бу ерда S_0 – дастлабки юза; m – модданинг эритмага ўтган қисми.

$$\text{Бундан } dm/dt = KS_0 C^n (1 - m)^\beta$$

бу ерда, β – каттер модда бўйича реакциянинг тартиби.

Масалан: танлаб эритишга келаётган ашё заррачаларининг катталиқлари ва шакли бир хил бўлсин ва фараз қилайлик, каттик модданинг эриб улгурмаган қисми, дастлабки заррача шаклида бўлсин:

Агар заррачалар сферик (шар) шаклида бўлса: унинг ҳажми $V = 4/3\pi r^3$ юзаси $S = 4\pi r^2$ ёки $S = 4\pi [3V/(4\pi)]^{2/3}$ ва $S/S_0 = (V/V_0)^{2/3}$

Бундан $V=V_0(1-m)$ ва $S=S_0(1-m)^{2/3}$ бўлганлиги учун $dm/d\pi = KS_0 C^n (1-m)^{2/3}$ бўлади.

Ушбу тенгламани куб шаклидаги заррачаларга ҳам қуллаш мумкин, чунки

$$V = a^3; \quad S = 6a^2 \quad \text{ва} \quad S = 6V^{2/3}$$

Агар, жараён бир томони узун (нинасимон) заррачалар билан бораётган бўлса у ҳолла заррачаларнинг узун томони энига нисбатан оз қисқаради. Шунинг учун $l = \text{const}$ деса бўлади.

Нинасимон заррача учун: $V = \pi r^2 l$

$$S = 2\pi r \quad [(V/\pi)^{1/2}]; \quad S/S_0 = (V/V_0)^{1/2}$$

$$dm/de = KS_0 (1 - m)^{1/2}$$

Пластинкасимон заррачаларнинг юзаси жараён давомида жуда оз ўрганганлиги сабабли,

$$dm/d = KS_0 C^n$$

деб ёзилса бўлади.

Агар, говак каттик заррача эритилаётган бўлса ? нинг қиймати нольдан қичик ($\beta < 0$) ёки бирдан қатта ($\beta > 1$) ҳам бўлиши мумкин. Умуман говак заррачалар учун $S = f(m)$ шаклида ифодалаш қийин.

Тенгламани интегралласак, танлаб эритиш даражасининг ваътга боғлиқлигини (β нинг ҳар хил қийматларда) аниқлашимиз мумкин:

$$d(1 - m)/(1 - m)^\beta = KSC^n d$$

$$\text{бундан } \beta = 1 \text{ бўлганда: } 1 - (1 - m)^{1-\beta} = (1 - m) KS_0 C^n$$

β нинг ҳар хил қийматлари учун ифода қуйидагича кўринишда бўлади:

$\beta = 2/3$ бўлганда (шар шаклидаги заррача учун)

$$1 - (1 - m)^{1/3} = K S_0 C^n$$

$\beta = 1/2$ (нинасимон заррача учун)

$$1 - (1 - m)^{1/2} = K S_0 C^n$$

$\beta = 0$ (текис, япалок заррача учун)

$$m = K S_0 C^n$$

$$\beta = 1 \text{ бўлса } \ln(1 - m) = -K S_0 C^n$$

$$\text{ёки } 1 - m = \exp(-K S_0 C^n)$$

тенгламалар кинетик ва ташки диффузия соҳасида ҳамда реагентнинг кўп ортикча микдорида олиб борилаётган (K ва C вақтга боғлиқ бўлмаган) танлаб эритиш жараёни тезлигини ифодалайди.

Ички диффузия соҳасида бораётган жараён учун эса мураккаб тенгламалар келиб чиқади. Чунки бундай жараёнлар учун, вақт ўтиши билан каттик маҳсулот калинлигининг ошиб боришини ҳам ҳисобга олиш керак бўлади. Шунинг учун ички диффузия соҳасида бораётган танлаб эритиш жараёни тезлигини ифодалаш учун эмпирик формулалардан фойдаланилади.

Масалан: Шарсимон заррачалар учун ($\beta = 2/3$), Гистлин к Броунштейн тенгламаси қўлланилади.

$$1 - 2/3 m - (1 - m)^{2/3} = K$$

Валенс тенгламаси эса яна ҳам аниқроқдир.

Чунки бу тенгламада ҳосил бўлган каттик модда ҳажмини дастлабки модда ҳажмига нисбатан (Z) ҳисобга олинган.

$$\frac{[1 - (z+1)m]^{2/3} + (z+1)(1-m)^{2/3} - z}{1-z} = K$$

Танлаб эритиш жараёнини тезлаштириш усуллари.

Юқорида айтиб утилганидек, кўп жинсли хужайранинг тезлиги унинг энг секин кетадиган боскичининг тезлиги билан ўлчанади. Шунинг учун танлаб эритиш жараёнини тезлаштириш учун, унинг қайси боскичи энг секин кетаётганлигини аниқлаш зарур ва шунга қараб, чора тадбирлар белгилаш керак. Масалан, танлаб эритиш жараёнида энг секин борадиган боскич ташки диффузия бўлсин.

Ташки диффузия соҳасида борадиган жараённинг белгиси – жараён тезлиги аралаштириш тезлигига боғлиқлигидир ва жараённинг конунияти $(D/\delta) \cdot C_0$ ифода билан аниқланади. Бундан кўрииб турибдики, каттик жисмга нисбатан суюқликнинг тезлиги канча юқори бўлса, диффузной катлам калинлиги б шунча юпка бўлади ва танлаб эритиш тезлиги шунча юқори бўлади.

Ташки диффузия соҳасида бораётган танлаб эритишнинг тезлигини оширишнинг энг кенг тарқалган усулларида бири жараённи аралаштиргичли (механик ёки сикилган ҳаво ёрдамида) реакторларда олиб боришдир. Аммо бу аппаратларнинг самараси

чегараланган. Чунки аралаштириш тезлиги маълум даражадан ошгандан кейин каттик заррачалар суюклик окими билан бирга харакатлана бошлайди. Диффузион катлам калинлиги озаймайди.

Танлаб эритиш "кайновчи катлам" усули билан олиб борилса жараён тезлигини анча ошириш мумкин.

Бу усулда, танлаб эритиш баландлиги бўйича ўзгарувчан улчамга эга бўлган колонналарда олиб борилади. Юкори тезлик билан аралаштириш ва каттик заррача билан суюклик харакатининг йуналиши карама – карши бўлганлиги сабабли диффузной катлам калинлиги камаяди ва жараён тезлиги ошади.

Танлаб эритишнинг тезлигини ошириш йулларидан бири жараёни илгарилама кайтма (пулсация) харакат хосил килувчи аппаратлардан олиб боришдир. Сизиб ўтиш (перколция) усули билан олиб борилаётган танлаб эритиш жараёнининг тезлигини ошириш учун, каттик модда устидаги эритмани калтиратиб турувчи мослама ўрнатиш анча самара беради. Агар чегараловчи боскич ички диффузия бўлса, танлаб эритиш тезлиги асосан реакция натижасида заррачалар сиртида хосил бўлган махсулотнинг зичлигига ва калинлигига боглик бўлади. Вакт ўтиши билан махсулотнинг калинлиги ошиб бориши сабабли жараёнинг тезлиги секинлашиб боради.

Бу жараён куйидаги ифодага буйсунади.

$$V = (D_k F \delta_k) C_0 = K$$

Ички диффузия сохасида бораётган жараён тезлиги аралаштириш тезлигига ва хароратга боглик бўлмайди.

Ички диффузия тезлигини секинлаштирувчи учта тусик бўлиши мумкин: 1) Кимёвий реакция натижасида хосил бўлган каттик модда каршилиги; 2) айнан шу шароитда эримайдиган, аммо эриш керак бўлган модда заррачаларини куршаб тўрган жинс катлами каршилиги; 3) Юриш керак бўлган заррача сиртидаги табиий эримайдиган парда каршилиги.

Хар кандай шароитда хам ички диффузия тезлигини ошириш учун танлаб эритилаётган материални ўта майдалаш (кукунлаш) самара беради. Заррача канча кичик бўлса, хосил бўлган каттик махсулотнинг калинлиги шунча кичик бўлади, заррача майдаланганда уни ураб турган жинслар хам майдаланиб эриши керак бўлган модда юзаси очилади. Бундан ташкари, ички диффузия сохасида бораётган танлаб эритиш жараёнинг тезлигини ошириш учун майдалаш жараёни билан танлаб эритиш бир аппаратда ва бир вақтда олиб борилса самарали бўлади. Материалга акустик ишлов бериш хам анча ижобий натижалар бериши мумкин.

Жараёнинг тезлигини чегараловчи боскич кимёвий реакция тезлиги бўлса, танлаб эритиш тезлиги асосан хароратга боглик бўлиб (фаоллантириш энергияси $40 \div 300$ кДЖ/моль/, аралаштиришнинг усулига ва тахлигига боглик бўлмайди. Бундай холларда танлаб эритиш юкори хароратларда олиб борилиши керак. Баъзи холларда коникарли

тезликка эришиш учун, танлаб эритиш эритманинг кайнаш хароратидан юкори хароратда – автоклав шароитда олиб борилади.

Кимёвий реакциянинг тезлигини ошириш учун каттик жисимни механик ва термик усуллар билан фаоллантириш ва термик усуллар билан фаоллантириш йулларида фойдаланилади. Бундан ташкари, реакция тезлигини катализаторлар ёрдамида ёки эритмага хар хил кимёвий молдалар кушиш йўли билан ошириш мумкин.

Агар жараён мувозанат шароитида бораётган бўлса, эритмадаги маъдан концентрациясининг ортиши танлаб эритиш тезлигини анча секинлаштиради. Бундай холларда жараён сорбентлар иштирокида олиб борилади. Маъдан ионлари сорбентларга ютилиши натижасида, унинг эритмадаги концентрацияси мувозанат шароитидагига нисбатан анча камаяди ва танлаб эритиш тезлигини оширади.

№7 МАВЗУ:

ТАНЛАБ ЭРИТИШ УСУЛЛАРИ ВА ДАСТГОХЛАРИ.

Режа:

1. Танлаб эритиш усуллари
2. Аралаштириш дастгоҳлари

1. Танлаб эритиш усуллари

Кон махсулотларидан керакли маъданни танлаб эритмага ўтказиш учун икки хил усулдан фойдаланилади:

1. маъданли ашёлар катламидан эритувчи модда эритмаси маълум тезлик билан сиздириб ўтказилади (бу усулни олдий килиб сиздириб ўтказиш деб аталади);

2. Жуда майда янчилган ашёлар эритма билан маълум вақт давомида мажбурий аралаштирилади. Бу усулни аралаштириш усули деб аталади.

Биринчи усулга: чанда; уюмда; ер остида танлаб эритиш усуллари киради.

Иккинчи усул аралаштириш услубига караб куйидагича таснифланади: механик аралаштириш;

Пневмомеханик аралаштириш пневматик аралаштириш; мураккаб аралаштириш. куйида танлаб эритиш усуллари билан танишиб чиқамиз.

Сиздириб ўтказиш усули. Сиздириб ўтказиш усули асосан зичлиги камрок бўлган маъдантошлардан маъданни ажратиб олиш учун қўлланилади. Бунда эритма маъдантош ровакларига осон кириши ва унинг катламидан тезрок сизиб ўтиши керак. Шунинг учун бу усулнинг асосий кўрсаткичларидан бири эритмани маъдантош катламидан сизиб ўтиш тезлигидир, яъни:

$$V = \frac{KSP}{\mu h} \text{ см/сония}$$

бу ерда V – сизиб ўтиш тезлиги ёки маълум вақтда катламда сизиб ўтган эритманинг умумий микдори; K – тезлик доимийлиги; S – каттик фаза юзаси; P – босим; M – эритманинг ковшокклиги; h – катлам калинлиги.

Агар $V < 2$ см/соат бўлса ёмон, $V > 3,0$ см/соат бўлса, коникарли, $V > 5$ см/соат бўлса, яхши ўтказувчи катлам деб аталади. Сизиб ўтиш тезлигини ошириш учун маъдантошлар улчамлари бўйича таснифланиб, сўнгра танлаб эритиш дастгохларига бушрок килиб жойлаштирилади.

Чанда танлаб эритиш. Сиздириб ўтказиш усули билан танлаб эритиш учун доирасимон ёки тўгри тўрт бурчакли идишлар – чандан фойдаланилади. Чаннинг тубидан юкорирокка темирдан ясалган панжара ўрнатилади – Панжаранинг усти мато билан копланди.

Доирасимон чанларнинг диаметри 12–14 метргача, баландлиги 2 – 4 м бўлади. Тўгри тўртбурчакли чаннинг улчамлари: узунлиги $L = 25$ м, кенлиги $B = 15$ м гача бўлиб, уларнинг сигими 800/900 т гача боради. Чан каттик ашё билан тулдирилгандан сўнг унга каттик моддани тулик коплагунча қадар эритма берилади. Маълум вақтдан сўнг, эритма чаннинг пастки қисмига ўрнатилган жумрак орқали чиқариб юборилади. Маъдантошдан маъдан тулик эритмага утмаган бўлса, чан яна янги эритма билан тулдирилади.

Танлаб эритиш тамом бўлгандан сўнг каттик фаза тоза сув билан бир неча марта чайилади. Колдик чаннинг тубидаги махсус туйнук орқали чандан чиқариб юборилади. Сўнгра янги маъдантош билан тулдирилади.

Чанда танлаб эритиш жуда солда, камхарж ва айланувчи қисмлари йўқлиги учун дастгохларни таъмирлашга ҳожат йўқ жараёндир. Аммо дастгохлар кўпол ва жараён узок вақт давом этади. Маъдан ажратиш олиш 70 – 80 фоизни ташкил қилади.

Чанда танлаб эритиш жараёнини ҳисоблаш. Маъдантошни говаклиги

$$F = \frac{\ell - m}{\ell} \cdot 100, \%$$

бу ерда – маъдантошнинг солиштирма огирлиги; m_v – маъдантошнинг ҳажмий огирлиги;

Маъдантош говақларини тулдириш учун сарфланадиган эритма массаси микдори:

$$m_F = \frac{F}{(100 - F)\ell} \quad \text{т/т}$$

бу ерда m_F – бир тонна руданинг говақларини тулдириш учун кетган эритма микдори, т/т.

$$\text{Чанлар сони } N = (T_1 - T_2) \frac{Q}{q}$$

бу ерда Q – қурилмани бир кунлик унумдорлиги, т; – битта чаннинг сигими, т; T_1 – маъдантошни эритма билан мулоқотда бўлиш даври; T_2 – чанни маъдантош билан тулдириш ва уни бушатиш учун кетган вақт.

Маъдантош катламининг калинлиги (h) унинг эритмани ўтказиш тезлигига қараб олинади. $V=2$ см/соат бўлса, $h=0,75$ м; $V=3+4$ да $h=1,5$; $V=7+8$; $h=2,2$ м ва $V>8$ да $2,5$ м.

Чаннинг ички баландлиги

$$H = 1,2 h + 0,25 \text{ м.}$$

Чаннинг фойдали хажми $V=q/m$

$$\text{Чаннинг диаметри } D = \sqrt{\frac{V \cdot m}{44\pi n}}$$

Dn	Туйлиқлар сони	
	марказда	четда
2-5		
6-7		
8-9	1	-
10-12	2	-
13-16	2	2
	3	3

Чанни қолдиқдан тозалаш учун, унинг пастки қисмида махсус туйнук қолдирилади. Туйнуқлар сони чаннинг диаметрига боғлиқ бўлиб қуйидагича тақсимланади.

Чан пулат листлардан қилинган бўлиб, унинг, мустақамлиги қуйидагича ҳисобланади, чан деворларини калинлиги;

$$\delta = (0,5 \cdot D H \cdot \delta) / \delta$$

Бу ерда δ – пулатни узилишга

33

кетган қуч. 1000 кг/см^2 ;

δ – идиш ичидаги бўтананинг солиштирма оғирлиги, чан белбоғларининг сони $n = \frac{0,25 \cdot H^2 D \lambda \delta}{R}$

бу ерда R – белбоғга таъсир қилаётган юк, кг; R . нинг қиймати белбоғ пулат симнинг диаметрига боғлиқ

$d_{\text{мм}}$	19	22	25	29	32
R	2248	3040	3920	5280	6432

Юритмани саклаш ва йириш учун олинган идишларнинг хажми чаннинг $0,15 + 0,2$ хажмига тенг бўлади.

Аралаштириш усули билан танлаб эритиш.

Аралаштириш усули билан асосан маъданга бой бўлган ашёлар (бойитмалар) ва таркибида нодир маъданлар бўлган маъдантошлар танлаб эритилади. Бунинг учун ашёлар – $1,0$ мм дан – $0,074$ мм (хатто – $0,043$ мм) катталиқгача майдаланади. Майдаланган ашё эритувчи суюқлик билан маълум нисбатларда бўтана тайёрлагичга берилиб, бўтана ҳолга келтирилади ва ундан танлаб эритиш дастгоҳига узатилади. Бўтана дастгоҳда маълум муддат давомида ($0,5 + 2 - 3$) соат, хатто 24 соатгача) аралаштириб турилади. Маъдан тўлиқ эритмага ўтгандан сўнг, эримай қолган қолдиқ эритмадан ажратилади. Аралаштириш усули билан танлаб эритиш сиздириб ўтказиш (чанда, уюмда, ер остида) усулига нисбатан бир қанча афзалликларга эга. Жумладан: жараён қисқа муддатда ўтади; маъдан тўлиқ ажратиб олинади; танлаб эритиш жараёнининг бошқариш ва шарт –

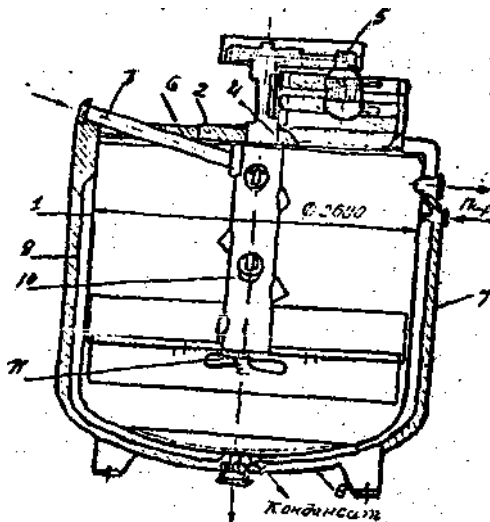
шароитлар (харорат, босим, мухит ва хоказо), яратиш осонлашади. Аммо, майдалаш, янчиш, фазаларга ажратиш жараёнларига кўп меҳнат сарфланади.

Аралаштириш усули билан танлаб эритиш учун турли дастгоҳлардан фойдаланилади. Уларнинг вазифаси эритилаётган модда билан эритувчининг маълум вақт давомида ва махсус шароитда ўзаро мулокатда бўлишини таъминлашдан иборат. Танлаб эритиш дастгоҳлари ҳар хил шаклдаги идишлар бўлиб, иситиш, аралаштириш, юклаш ва махсулотларни чиқариб юбориш учун мосламаларга эга.

Улар мухитга чидамли ашёлардан ясалади. Танлаб эритиш дастгоҳларининг энг кўп тарқалган турларидан бири механик аралаштиргич лива буг билан иситишга мулжалланган реакторлардир. Расмда ишлаб чиқариш саноатида

фойдаланиладиган реактор кўрсатилаган. У юмалок тубли цилиндрсимон идиш бўлиб, деворлари икки қават бўлади. Деворлар орасидаги бушликка буг юборилиб, идиш ичидаги ашёлар иситилади. Аралаштириш идишнинг марказига ўрнатилган парракли уқнинг айланиши ҳисобига бажарилади.

Парракли уқ аэролифт қувурининг ичидан ўтган. Қувурнинг пастки учи қайтарувчи чуян тахтасига ўрнатилган. Бўтана аэролифт қувурга берилади. Реактор пастки (бир метр баландликда) қисми чуян тахта билан копланган. Бу уни ишқаланиш ҳисобига ейилишдан саклайди. Реакторнинг ташқи девори иссиқлик ўтказмайдиган ашё билан уралган. Бундай реакторларнинг ҳажми $10 - 20\text{ м}^3$, аралаштиргичнинг айланиш тезлиги $220 - 330$ ай/дак, бўлади.

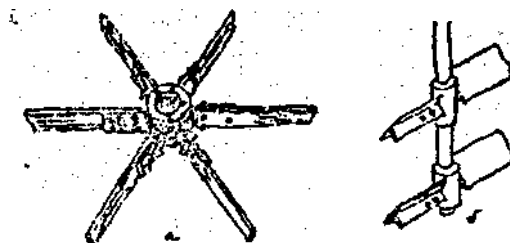


Танлаб эритиш реактори. 1 – тана; 2 – копоқ; 3 – юклаш қувури; 4 – подшипник танаси; 5 – ҳаралатлантиргич; 6 – туйнук; 7 – иссиқ тусгич; 8 – лоплама тахта; 9 – бугхона; 10 – аэролифт қувур; 11 – аралаштиргич.

Гидромаъданчиликда ишлатилаётган аралаштиргичлар асосан 3 – турга: 1. Парракли, 2. Пропеллерли ва турбинларига бўлинади. Расмда аралаштиргичларнинг тури кўрсатилаган. Парракли аралаштиргичлар бир ёки бир неча парракдан иборат бўлади. Расмда парракли аралаштиргичнинг ташқи кўриниши кўрсатилган. Бир парракли аралаштиргичлар қовушқоқлиги кичик Flн.с/м^3 гача бўлган суюқликларни аралаштириш учун ишлатилади.

ковушкоклиги катта бўлган суюкликларни аралаштириш учун кўп парракли аралаштиргичлардан фойдаланилади. Паракли аралаштиргичларни диаметри идиш диаметрининг $0,66!0,9$ қисмини ташкил қилади. Айланишлар сони 1 дақиқада 15/45.

35



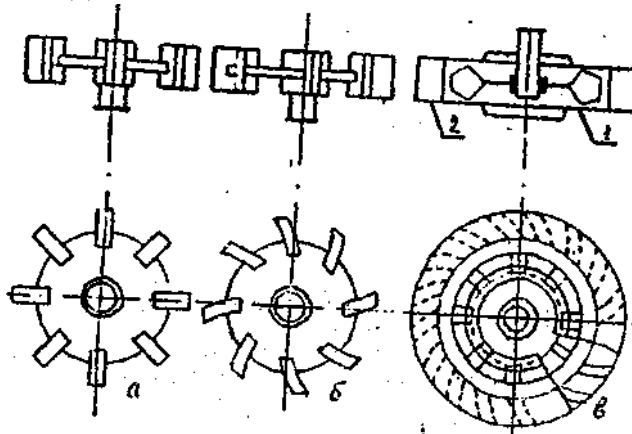
Парракли аралаштиргичлар.

Пропеллерни аралаштиргичларни асосий ишчи қисми ўққа ўрнатилган пропеллар (ёки винт) дан иборат. Винтлар икки ёки уч канотли бўлади. Канотлар суюкликда худди винт каби ҳаракат қилади. Пропелларни диаметри идиш диаметрининг $0,25 + 0,3$ қисмини ташкил қилади. Айланишлар сони эса бир дақиқада 150 – 1000 марта.

2. Аралаштириш дастгоҳлари

Пропеллерли аралаштиргич. Турбинали аралаштиргичларнинг асосий иш органи турбина гилдирағи бўлиб, у тик ўққа ўрнатилган бўлади.

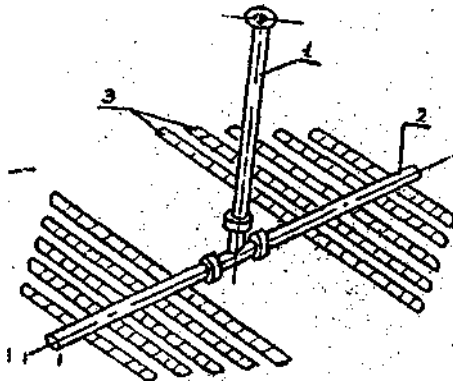
Гилдиракнинг айланиш тезлиги 200 – 2000 ай/дак. Турбина гилдирагининг ишлаш принципи марказдан қочма қучларнинг таъсирига асосланган. Суюклик аралаштиргичнинг марказий тешикчаларидан кириб, у ерда марказдан қочма қучлар таъсирида тезланиш олган ҳолда гилдиракдан радиал йуналишда чиқиб кетади. гилдиракда суюклик вертикал йуналишдан горизонтал йуналишга ўтиб, ундан катта тезлик билан чиқади. Бу аралаштиргичнинг самарадорлиги жуда юқори. Турбинали аралаштиргичнинг диаметри идиш диаметрининг $0,17 / 0,33$ қисмини ташкил қилади.



Турбинали аралаштиргичлар.

а) очик тугри куракли; б) очик кия куракли; в) ёпик турбинали.

ковушкоклиги унча катта бўлмаган суюкликларни аралаштириш учун пневматик

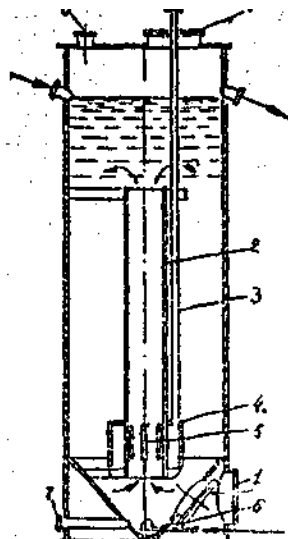


аралаштиргичлардан фойдаланилади. Бунинг учун сиқилган хаво ишлатилади. Сиқилган хаво тешикчалари бўлган таксимловчи кувурчалар оркали дастгоҳга берилади. Кўпинча сиқилган хаво ёрдамида аралаштириш учун эрлифт принципларидан фойдаланилади. Хаво компрессор ёрдамида.

Пневматик аралаштиргич:

- 1 – ўк кувур; 2 – таксимлаш кувури;
3 – кўп тешикли кувурчалар.

Марказий кувурга берилади. Марказий кувурда хаво, суюклик ва каттик заррачаларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Марказий кувурдаги аралашманинг зичлиги аппаратнинг бошка қисмида жойлашган бўтана зичлигидан кам бўлади. Зичликлар уртасидаги фарк натижасида бутун масса ҳаракатга келади.



Кейинги вақтда танлаб эритиш самарадорлиги юқори бўлган "кайновчи катлам" деб аталувчи дастгоҳларда ўтказиляпти. Дастгоҳда эритма билан каттик зарба бир – бирига нисбатан карама қарши томонга ҳаракат қилади.

Дастгоҳ баландлиги бўйича ўзгарувчан ўлчамга эга бўлганлиги сабабли, эритма пастки қисмида катта тезлик билан юқorigа қараб ҳаракатланади ва дастгоҳнинг юқори қисми кенг бўлганлиги сабабли эритманинг ҳаракат тезлиги камаёди.

Келажакда танлаб эритиш пулсационланувчи тик кувурларда олиб борилиши эҳтимоли бор. Пулсацияланувчи тик кувур ичига кўп тешикли ликоплардан иборат бир неча тусиклар ўрнатилган.

Ликоплардаги тешиклар тўғри тўрт бурчак шаклида бўлиб, қиска томонида пастга ва юқorigа қайрилган куракчалар бор. Кўшни ликопларнинг тешикчаларидаги кураклар карама қарши томонга йуналтирилган. Куракчаларнинг бундай жойлашиши бўтанага илгариланган

кайтма, юкорига ва айланма ҳаракат ато этади. Бўтанага илгариланма кайтма ҳаракат берилганда бўтана тешиклардан отилиб чикиб ликопчалар оралигида куюн ҳаракат килади. Юкоридан пастга қараб тушаётган бўтана жуда узун, спиралсимон йулни босиб ўтади. Бу эса танлаб эритиш муддатини камайтиради.

№9 Мавзу

Ионларни кристалланиши ва қайтарилиши. Кристалланиш термодинамикаси

Режа:

1. Умумий тушунчалар.
2. Дурланиш термодинамикаси
3. Икки аъзоли системалар
4. Ўта туйинган эритмалар
5. Дур пуштининг ҳосил бўлиш механизми
6. Дурлаш усуллари

1. Умумий тушунчалар

Эритмалардан эриган моддани дур ҳолда ажралиши дурланиш дейилади. Дурлар – кирралари ҳар хил геометрик шаклдаги бир жинсли каттик моддалардир. Ҳар бир кимевий бирикманинг ўзига хос дур шакли бўлиб, бошқалардан симметрия уқларининг сони ва жойлашиши билан фаркланади. Бир бирикмадан бир нечта дур шакллариининг ҳосил бўлиши полиморфизм дейилади.

Дурланиш жараёнининг шароитига қараб бир модда таркибида ҳар хил микдорда сув молекулалари бўлган дурлар ҳосил килади. Бундай дурлар гидратлар (сувли дурлар) деб аталади.

Дурланиш жараёни куйидаги боскичлардан иборат: 1) ўта туйинган эритма ҳосил бўлиши; 2) дур пушти (дурланиш маркази) нинг ҳосил бўлиши; 3) дурнинг усиши; 4) қайта дурланиш.

Ўта туйинган эритмаларни икки хил усул билан олиш мумкин: 1) эритувчининг бир қисмини бутлатиб юбориш; 2) эритмани совутиш йўли билан дурланаётган модданинг эрувчанлигини камайтириш.

Эритувчининг бир қисмини буглатиб ўта туйинган эритма олиниб, ундан ўзгармас ҳароратда дур олиш – изотермик дурланиш дейилади, эритмани совутиш йўли билан дурни чўктириш – изогидрик дурланиш деб аталади.

Саноатда эритмалардан моддаларни дур ҳолда ажратиш олиш технологиясини оддий қилиб дурлаш дейилади. Дурлаш куйидаги боскичлардан иборат: 1) дурланиш; 2) дурларни эритмадан ажратиш олиш; 3) дурларни ювиш ва қуриштириш.

Гидрометаллургияда дурлаш ҳоссалари бир – бирига яқин бўлган маъданларни бир – биридан ажратиш, тоза тузлар олиш, эритмаларни бегона унсурлардан тозалаш ва металлургия саноатида қушимча маҳсулот олиш учун қўлланилади.

2. Дурланиш термодинамикаси

Сувли эритмаларда дурланиш термодинамикаси (дур – эритма системасининг мувозанат шартини) шу дурнинг эрувчанлик диаграммаси ёрдамида ифодалаш кабул килинган.

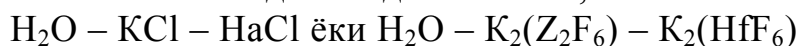
Маълумки, эритмалардан дурланиш жараени учун фазалар коидаси луйидаги кўринишга эга:

$$F = C + I - P$$

бу ерда: F – эркинлик даражаси (босим ҳисобга олинмайди, чунки унинг таъсири йўқ ҳисобида); C – аъзолар сони; P – фазолар сони.

Бир тузли эритмаларда дурлаш (дурлар ҳар хил таркибли бўлса ҳам) – икки аъзоли система деб аталади. Масалан, сув – мис сульфат системасида бешта аъзо бўлиб, шу жумладан, 3 та ҳар хил таркибли дур ҳосил бўлади: H_2O ; $CuSO_4$; H_2O ; $CuSO_4$; $3H_2O$; $CuSO_4$; $5H_2O$. Шунга карамай C_2 ; чунки ҳамма сувли дурлар $CuSO_4 \cdot X H_2O = CuSO_4 \cdot X H_2O$ реакция ҳисобига ҳосил бўлади (бу ерда X 1,2,3,5,).

Умумий ионга эга бўлган иккита тузнинг сувли эритмасидаги дурланиш уч аъзоли система дейилади. Масалан,



Катиони ва аниони ҳар хил бўлган иккита тузнинг дурланиши тўрт аъзоли система дейилади. Масалан $H_2O - KCl - NaSO_4$.

3. Икки аъзоли системалар

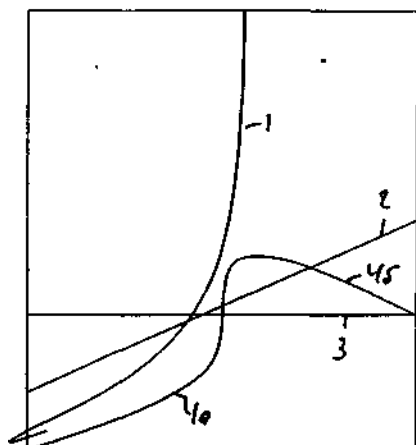
Икки аъзоли системалар учун эркинлик даражаси $F/3 - P$ га тенг. Бундай системалар учун эрувчанлик диаграммасини икки хил кўринишда: 1) эрувчанлик политермаси ва 2) таркиб – ҳосса эрувчанлик диаграммаси кўринишида тасвирлаш кабул килинган.

Эрувчанлик политермасини кўриш учун абцисса укига ҳароратнинг кийматини, ордината укига эса тузнинг эрувчанлик даражаси (фоиз, г/л) қуйилади.

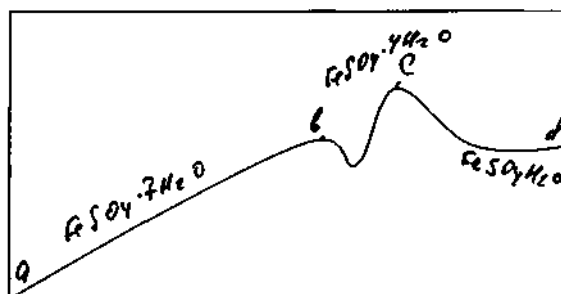
1 – расмда ҳар хил туз эритмаларининг ҳарорат тасирида эрувчанлиги кўрсатилган. Ҳарорат ортиши билан калий нитрат тузнинг эрувчанлиги бирдан кўпаяди (1 – чизик), калий хлорид тузнинг эрувчанлиги эса кам ўзгаради (2 – чизик). Натрий сульфат тузнинг эрувчанлиги эса унинг таркибидаги сувга боглиқ. Агар туз таркибида сув молекулалари бўлса ($Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$), ҳарорат ортиши билан унинг эрувчанлиги ошади (4а – чизик), сувсиз натрий сульфатнинг эрувчанлиги эса камаяди (4б – чизик).

Баъзи ҳолларда эрувчанлик политермияси мураккаб кўринишга эга бўлиб, эрувчанлик эгри чизиги максимум ва минимум кийматларга эга. Агар эрувчанлик эгри чизиги бир текис ўзгаришга эга бўлса, системада сувли ёки бошқа таркибли дур ҳосил бўлмайди. Аксинча эрувчанлик чизигида синиш бўлса, сувли дур ҳосил қилган бўлади. Бунга темир сульфат тузнинг эрувчанлик политермаси яққол мисол бўлади (2 – расм). Темир сульфатнинг эрувчанлик эгри чизиги (а ва б) нуктада синган, а нукта $55^\circ C$ га, б нукта $65^\circ C$ га тўғри келади. Демак,

$\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4$ системасида темир сульфат харорат 55°C гача $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ холда, $55 - 65^\circ\text{C}$ оралигида $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ шаклида ва 65°C дан юкори хароратда эса $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ холда дурланади.



Тузларнинг эрувчанлиги



FeSO_4 нинг сувдаги эрувчанлик политермаси

1 – KNO_3 ; 2 – KCl

3 – NaCl ; 4 – Na_2SO_4

Хар бир ораликда эритма ўзига мос сувли дур билан, синган нукталарда эса иккита каттик фаза (икки хил таркибли дур) билан мувозанатда бўлади.

Икки фазали мувозанат (а – в, в – с ва с – о оралигида) битта эркинлик даражасига эга ($F=3 - 3=0$) нольга тенг. Бу нукталарда бирорта омил (харорат ёки эритманинг таркиби) ни ўзгартириш системанинг мувозанатини бузилишига олиб келади.

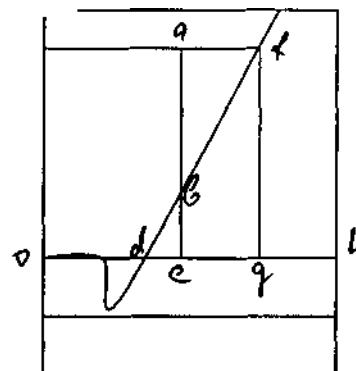
Агар эрувчанлик диаграммасини тасвирлашда абсцисса укига эритманинг таркибини фоизлар (масса ёки моллар бўйича) ёки 100 г сувда эриган модданинг микдорини (граммаларда) куйиб, ордината укига хароратнинг киймати куйилса, туз – сув системасининг хоссаларини ифодалаш кулай бўлади.

Кўпинча туз – сув системасида эфтектик турдаги диаграмма хосдир. Бунга $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ системасининг эрувчанлик диаграммаси мисол була олади (3 – расм). Эрувчанлик диаграммаси ёрдамида изометрик дурланишни ҳам, изогидрик дурланишни ҳам аник микдорий хисоблаш мумкин. Мисол: 3 – расмдаги диаграмма бўйича хисоблаш берилган: NH_4Cl тузининг туйинмаган эритмаси $t = 95^\circ\text{C}$:

$\text{CNH}_4\text{Cl} = 29\%$, бу а нуктага тўғри келади.

Эритма 0°C гача совутилганда тушган дур микдорини хисоблаймиз. Бунинг учун а нуктадан абсцисса укига перпендикуляр ўтказамиз (ае – чизик). 29°C гача (в нукта) эритманинг таркиби ўзгармайди. Совўтишни давом эттирсак NH_4Cl дури чуқмага тушиб, эритма концентрацияси $22,67\%$ гача камаяди (о нукта). 1кг эритмадан тушган дурнинг микдори $d_e/d_h = (29 - 22,7) / (100 - 22,7) = 0,0815\text{кг}$.

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ системасида NH_4Cl дурини ажратиб олиш даражаси.



$$\Sigma 0,0815 \cdot 100 / 0,29 = 28,1 \% \text{ га тенг}$$

95°C да туйинган эритма олиш учун канча сувни буглатиб юбориш кераклигини ва туйинагн эритмани 0°C гача совутганда канча дур ажралишини хисоблаймиз. Бугланиш жараёни аф чизиги билан тасвирланади. Буглатилган сув микдори af/gf нисбат билан аникланади:

$$af/gf = (42,5 - 29) / (42,5 - 0) = 0,317 \text{ кг}$$

хосил бўлган туйинган эритманинг микдори $1 - 0,317 = 0,683 \text{ кг}$. Бу эритмани 0°C гача совутилса,

$$0,683 \cdot dq/dh = 0,683 (42,5 - 22,7) / (100 - 22,7) = 0,175 \text{ кг}$$

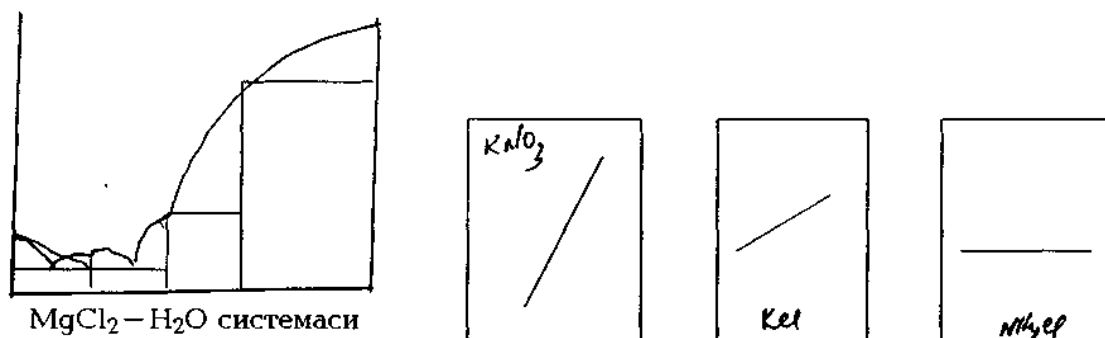
туз чуқмага тушади. Дурнинг ажралиш даражаси

$$\Sigma = 0,175 \cdot 100 / 0,29 = 60,3 \% \text{ га тенг.}$$

Демак, дурнинг ажралиш даражаси биринчи усулга нисбатан иккинчи усулда анча юкори экан.

Мураккаб икки аъзоли системага $MgCl_2 - H_2O$ системасини кўрсатиш мумкин (4 –расм). Бунда 5 хил сувли дур мавжуд бўлиб, уларнинг хосил бўлиши асосан эритманинг хароратига боглик бўлади.

57



Эритмаларни холат диаграммаси, н – эрувчанлик чизиғи;
2 – 2 чегара концентрацияси чизиғи; (шартли) А– нихоятда туйинган эритмалар соҳаси; Б – ўта туйинган тур рун эритмалар соҳаси; В–турғун эритмалар соҳаси.

4. Ўта туйинган эритмалар

Берилган хароратда эритманинг каттик фаза билан мувозанат холатда бўлиши туйинган эритма дейилади. Туйинган эритма таркибидаги эриган модданинг микдори эрувчанлик даражасини белгилайди. Эрувчанлик эриган модданинг ва эритувчининг хоссаларига, хароратига ҳамда бегона моддаларнинг бор – йўклигига боглик. Туйинган эритмалар тургун бўлади.

Ўта туйинган эритма эса уз таркибида эрувчанлик даражасига нисбатан ортикча микдорда эриган модда ушлайди. Шу сабабли ўта туйинган эритмалар тургун бўлмайди. Бунда эритмалардан ортикча эриган моддлар дур холда ажралади, сўнгра эритма яна туйинган холатга ўтади.

Ўта туйинган эритмаларнинг тургунлигини баҳолаш учун нихоятда туйиниш ёки чегара концентрация деган тушунчадан фойдаланилади. Туйинтириш шу даражага етганда ўз–ўзидан бошланади.

Ўта туйинган эритма олиш учун куйидаги усуллардан фойдаланилади:

1. туйинишга якин бўлган эритмаларни совўтиш;
2. эритувчининг маълум кисмини буглатиб юбориш;
3. шу эритмада эрувчанлиги юкори бўлган янги бирикма хосил килиш билан борадиган кимёвий реакциялар ўтказиш;
4. тузлаш – эритма чўктирилаётган бирикманинг эрувчанлигини камайтирувчи модда кушиш (масалан, эритмага чўктирилиши керак бўлган бирикма билан умумий ионга эга бўлган модда ёки спирт кушилса, улар сув билан бирикиб, тузнинг чукишига ёрдам беради).

Эритмаларнинг холат диаграммасидан фойдаланиб, дурланиш жараёнининг энг кулай ва самарали усулини аниклаш мумкин.

5 – расмда уч бинар системадаги эритмаларнинг ҳолат диаграммаси келтирилган. Хар бир системада эрувчанлик эгри чизигидан пастда (1 – 1 чизик) туйинмаган эритмалар соҳаси (В соҳа) туради.

Пунктир чизиклар (2 – 2) туйинган эритмалар соҳасини икки льисмга бўлади. Бу чизик (2 – 2) чегара концентрация чизиги бўлиб, унинг пастки кисмида ўта туйинган эритмалар (Б соҳа), юкорида эса ниҳоятда туйинган эритмалар (А соҳа) туради. Б соҳадаги эритмалар тургун бўлиши мумкин. А соҳадаги эритмалар тургун бўлмайди. Нотургун концентрацияли соҳага тўгри келган ўта туйинган эритмалар бирдан дурланади, тургун соҳада бу эритмаларнинг ҳолати ўзгармайди. Тургун соҳанинг чегаралари эритманинг хароратига, совутиш ва бутланиш тезлигига, аралаштиришнинг шилдатига боглик.

Харорат таъсирида эрувчанлиги бирдан ўзгарадиган бирикмаларда (5 – расм, а) туйинган эритма хароратининг озгина пасайиши (t_2 дан t_1 гача) тезда каттик фаза – дур ажралиб чиқишига олиб келади. Бу вақтда эритманинг концентрацияси C_0 дан C_x^1 гача камайиши мумкин. Демак, бундай туйиниш даражасига якин бўлган эритмалардан бирикмани совутиш йўли билан ажратиб олиш мумкин.

Харорат ортиши билан эрувчанлиги секин ошадиган бирикмалар (8.5 – расм, б) хароратнинг пасайиши натижасида ўта туйиниш ҳолатига ўтади. Бунда эритмадан кам микдорда каттик фаза ажралади, уларнинг микдори эритма концентрациясига мўтаносиб бўлади. Бундай системадан бирикмаларни чўктириш учун эритувчининг бир кисмини бутлатиб йўқотиш керак.

Харорат катта ораликда ўзгарганда ҳам эрувчанлиги доимий эритмалар (8.5 –расм, в) факат буглатиб дурланади.

Юкорида айтиб утилгандек, ўта туйинган эритмаларнинг чегара концентрациялари эритувчи ва эрувчининг табиатига, муҳитнинг хароратига, эритма массасига, бегона молда бор – йўқлигига, аралаштириш тезлигига, идиш ва аралаштиргич кандай ашёдан ясалганлигига боглик. Ҳозирги вақтда бу омилларнинг қай даражада таъсир этиши назарий ишлаб чиқилмаган. Шу сабабли хар бир аник система учун эритманинг тургунлигига таъсир этувчи омилларнинг қийматлари тажриба йўли билан аникланади.

Кўп йиллик кузатишлар натижасида эритманинг тургунлиги қуйидаги қонуниятларга бўйсунуши аникланган:

1) туз ҳосил қилган ионлар зарядларининг кўпайтмаси канча катта бўлса, туйинган эритма шунча тургун бўлади, Масалан, NaCl ва KCl тузларининг зарядлари кўпайтмаси бирга тенг, туйиниш даражасининг чегараси 1,03 ва 1,06 га тенг; CdSO_4 ва CaSO_4 лар зарядларининг кўпайтмаси 4 га тенг, туйиниш даражаси эса 1,6 га тенг, бу ерда $C_t - t$ даги туйинган эритманинг концентрацияси, C – эритманинг концентрацияси.

2)Эрувчанлиги хароратга кам боглик бўлган ва эрувчанлик коэффиценты катта бўлган тузларнинг туйинган эритмалари тургун бўлади:

Туз	NaN O ₃	KCl	KNO ₃	KClO ₃
Э %	7.64	4.03	2.76	0.58
F°C	0.0024	0.003 1	0.014	1.41
γ	1.064	1.09	1.36	1.41

3)Кучли гидратланувчи ионлардан ташкил топган ва сувли дур хосил килувчи тузларнинг туйинган эритмалари баркароррок бўлади. Масалан: $J < Br^- < Cl^- < SO_4^{-2}$, уларнинг туйиниш даражаси: 1.029, 1.056, 1.098, 1.37.

4)Бир нечта сувли дур хосил килувчи тузларнинг эритмалари тургун бўлади.

5)Паст симметрияли дурлик панжараси (моноклин, трикилин сингонияли)га эга бўлган бирикмаларнинг туйинган эритмалари тургун бўлади, аксинча оддий (куб) панжарали дур хосил килувчи тузлар бекарор эритма беради.

Ўта туйинган эритмаларнинг тургунлигига юкорида келтирилган омилларнинг бир нечтаси биргалашиб таъсир килиши эхтимолдан холи эмас.

Эрувчанликка заррача улчамининг таъсири

Заррача (дур) улчамлари 1 – 2 мкм дан кичик бўлган бирикмаларнинг эрувчанлиги уларнинг улчамларига боглик бўлади. Бу богликни Оствальд тенгламасининг тузатилган ифодаси ёрдамида аникласа бўлади, яъни:

$$\ln(S_r/S_\infty) = 2M \sigma [RTp (1 - \alpha + n\alpha)] \quad (1.1)$$

бу ерда S_r – r радиусли заррачанинг эрувчанлиги;

S_∞ – радиуси $r \rightarrow \infty$ бўлган заррачанинг эрувчанлиги (жадвалларда келтирилган эрувчанлик);

M – бирикманинг молекуляр массаси;

σ – сирт таранглиги;

p – зичлиги;

α – диссоциацияланиш даражаси;

n – диссоциацияланганда хосил бўлган ионлар сони.

Масалан: AgCl учун M=143 г/моль; p =4.5 г/см³; σ =0.52 н/м. Бу ерда кийматларни (8.1) тенгламага куйиб, 25⁰С харорат учун куйидаги ифодани оламиз:

$$\ln (S_r/S_\infty) = 1.15 \cdot 10^{-7}/\text{ч} \quad (1.2)$$

тенгламани таҳлил кламиз: агар $r = 10^{-6}$ бўлса, $S_r/S_\infty = 1,297$; $r = 10^{-5}$ бўлса, $S_r/S_\infty = 1,026$; $r = 10^{-4}$ бўлса, $S_r/S_\infty = 1,0026$ бўлади. Демак, заррача канча кичик бўлса, унинг эрувчанлиги шунча катта бўлади.

5. Дур пуштининг хосил бўлиш механизми

Ўта туйинган эритмаларда кўзга кўринарли дурланиш бошланишдан олдин ўз – ўзидан катталашиш кобилиятига эга бўлган дур пушти хосил бўлиши керак.

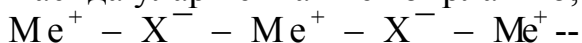
Дур пушти ўз – ўзидан хосил бўлса, бу жараён бир жинсли дурланиш деб аталади. Агар эритмага дур пушти ташкаридан берилса, у холда жараён кўп жинсли дурланиш деб аталади. Кўп жинсли дурланишда дур пушти (дурланиш маркази) вазифасини идиш деворлари, каттик заррачалар, хатто бегона ионлар бажариши мумкин.

Дурланиш жараёнида бир ва кўп жинсли дурланиш бир вақтда параллел бориши мумкин, уларнинг улуши дурланиш шароитига боғлиқ.

Бир жинсли дур пуштининг хосил бўлиши

Мутлак тиник эритмадан хосил бўлган дур пушти «узи нима, қандай тузилишга эга ва қандай пайдо бўлади?» деган саволга ҳозирги вақтда бир хил жавоб олиш қийин. Аммо адабиётларда келтирилган мулоҳазаларни таҳлил қилиб, дур пуштига қуйидагича таъриф бериш мумкин: 1) дур пушти шу бирикмага хос хоссаларга (маълум тузилишга, ва катталиққа) ва шу шароитда узиш кобилиятига эга бўлган жуда кичик заррачадир; 2) дур пушти олдин аморф холда пайдо бўлиб, узиш даврида дур холда шаклланиш кобилиятига эга бўлган заррачадир.

Дур пуштининг хосил бўлиш жараёнини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин: ўта туйинган эритмаларда ионларнинг ўзаро тўқнашиши натижасида улар кетма –кет бирлашиб, заржир хосил қилади.



Занжирларни ўзаро уланиши икки улчамли дурни устма – уст тутиши эса уч улчамли дурни хосил қилади. Маълум катталиққа эришиб олган заррача тургун бўлади (бу вақтда дурнинг эриш тезлиги унинг узиш тезлигидан кичик бўлади).

Бир жинсли дур пуштининг хосил бўлиш шароитини Гиббс ва Фольмернинг термодинамик назарияси асосида аниқлаш мумкин. Бу назарияда, «пуштнинг (янги фазанинг) хосил бўлиши система Гиббс энергиясининг ўзгаришига сабаб бўлади» деб қаралади. Бу вақтда янги фазанинг ҳажми ва фазалар орасидаги чегара сиртлар пайдо бўлади, яъни:

$$\Delta G = \Delta G_s - \Delta G_v = \Delta G_{\text{нук}}$$

бу ерда ΔG_S – чегара сиртлар хосил бўлиши муносабати билан система Гиббс энергиясининг ўзгариш микдори (бу киймат мусбат бўлади, чунки чегара сирт хосил бўлиши учун энергия сарфланади);

ΔG_V – янги фаза хосил бўлиши муносабати билан система Гиббс энергиясининг ўзгариши (бу киймат манфий бўлади, чунки молекулаларнинг ҳаракатчанлиги камаяди – энергия ажралиб чиқади);

ΔG_H – хажм ўзгариши муносабати билан система деформацияга учрайди ва унинг Гиббс энергияси ўзгаради (бу микдор жуда кичик бўлганлиги сабабли ҳисобга олинмаса ҳам бўлади).

Шунинг учун дур пушти хосил бўлишидаги Гиббс энергиясининг ўзгариши куйидаги тенглама билан аникланади:

$$\Delta G = \Delta G_S - \Delta G_V$$

Система Гиббс энергиясининг ўзгаришини хосил бўлган дур пушти улчамига боғликлигини аниклаш учун заррача шаклининг радиуси r бўлган шар деб фараз қиламиз, у ҳолда

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \sigma \quad (1.4)$$

бу ерда $4\pi r^2$ – янги хосил бўлган дур пуштининг юзаси;

σ – сирт таранглиги (юза солиштирма энергияси)

$$\Delta G_V = (\phi_C - \phi_{CT}) \Delta n \quad (1.5)$$

бу ерда ϕ_C – концентрацияси C бўлган ўта туйинган эритманинг кимёвий потенциали;

ϕ_{CT} – концентрацияси C_T бўлган туйинган эритмадаги каттик фазанинг кимёвий потенциали;

Δn янги фаза хосил қилган молекулалар сони.

$$\phi_C = \phi^0 + RT \ln f_C C; \quad \phi_{CT} = \phi^0 + RT \ln f_{CT} C_T$$

Жараён мувозанатлашган ҳолда

$$\phi_C - \phi_{CT} = RT \ln[(f_C/f_{CT})(C/C_T)] \quad (1.6)$$

Агар C ва C_T ларнинг кийматлари бир – бирига яқин бўлса

$$f_C/f_{CT} = 1 \text{ бўлади. У ҳолда}$$

$$\phi_C - \phi_{CT} = RT \ln(C/C_T) \quad (1.7)$$

Янги фазани хосил қилган молекулалар сони заррача хажмининг моляр хажмига нисбати орқали аникланади:

$$\Delta n = (4/3\pi r^3)/(M/\rho) = (4/3\pi r^3 \rho)/M \quad (1.8)$$

бу ерда r – заррача радиуси; ρ – заррача зичлиги; M – молекуляр масса. 1.7 ва 1.8 ларнинг кийматларини (1.5) тенгламага қуйсак

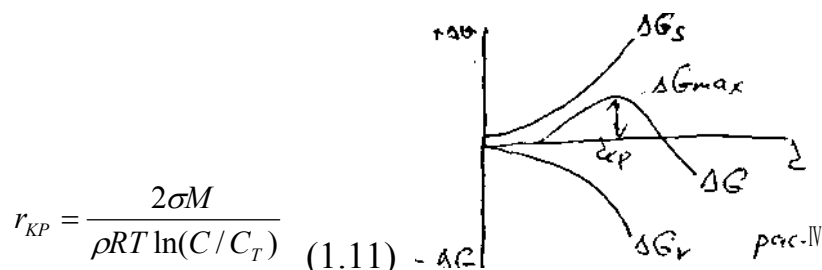
$$\Delta G_V = RT \ln(C/C_T) (4/3\pi r^3 \rho) M \quad (1.9)$$

ифодани оламиз. У ҳолда, янги фаза хосил бўлгандаги система Гиббс энергиясининг ўзгариши куйидагича бўлади:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - 4/3\pi(\rho/M) r^3 RT \ln(C/C_T) \quad (1.10)$$

Системанинг ΔG_S , ΔG_V ва ΔG ларнинг кийматлари заррача ўлчами (r) га тенг боғлиқ бўлган ва бу 1.6 – расмда кўрсатилган.

ΔG $f(r)$ функцияси заррача ўлчами r_{KP} га етганда максимум кийматга эга бўлади. Шу нуктада ΔG нинг r бўйича биринчи хосиласи нольга тенг бўлади, у холда



тенглама тургун дур пушти радиусига нисбатан ечилган Оствальд тенгламаси дейилади. r_{KP} нинг кийматини 8.10 тенгламага куйсак тургун дур пушти хосил бўлганда системанинг Гиббс энергияси канчага ўзгариши кийматини оламиз

$$\Delta G_{\max} = (16/3 \pi r^3 M^3) / [\rho^2 RT \ln(C/C_T)]^2 \quad (1.12)$$

ва (1.12) тенгламалар шуни кўрсатадики, тургун пуштниң улчами ва унинг хосил бўлиши Гиббс энергияси дурланаётган модданиң хоссалари (σ , M , ρ) га ва ташки шароитга (туйинганлик даражасига) боглик булар экан. Туйиниш даражасиниң камайиши билан заррачаниң Гиббс энергияси ошиб боради: туйинмаган эритмаларда дур пуштиниң хосил бўлиши мумкин эмас ($\Delta G_{\max} \rightarrow \infty$). Тургун дур пушти турли микдордаги молекулалардан иборат бўлиб, унинг улчами $10^{-8} + 10^{-6}$ см атрофида бўлади.

Кўп жинсли дур пуштини хосил килиш

Ишлаб чиқариш эритмаларда кўпинча хар хил каттик заррачалар бўлади. Шулар дурланиш жараёнида дур пушти вазифасини бажариши мумкин. Эритмадаги бегона заррачаларниң улчамлари ва уларниң дурлик узилишлари дурланаётган тузнинг дурлик тузилишига канча якин бўлса, дурланиш жараёни шунча осон бошланади. Агар эритмага ташкаридан дурланаётган модданиң каттик заррачалари туширилса, дурланиш жараёни яна ҳам осон ўтади, чунки бу заррачалар тайёр дурланиш марказидир.

Кўп жинсли дурланишда дур пушти хосил килиш учун система Гиббс энергиясиниң ўзгариши нолга тенг бўлади, чунки тайёр дур пуштида дурланиш бошланади.

Дурниң усиши. Эритмада хосил бўлган дур пуштиниң усиши икки боскичда боради:

ионлар (ёки молекулалар) дур пушти юзасига диффузияланади;

диффузияланган заррачалар пуштниң дурлик панжарасида узурнини топиб жойлашади

Дурниң усиш тезлиги шароитга (туйиниш даражасига, хароратга, аралаштириш шиддатига, тузнинг табиатига) караб, шу боскичларниң бириниң тезлиги билан ўлчанади.

Дурнинг усиш жараёнини изохлаш учун бир неча назария яратилган. Шулардан иккитаси – дислокация (жойлашиш) йўли билан дурнинг усиши назарияси ва шимилиш катламининг термодинамикаси назариялари билан танишиб чикамиз.

Термодинамик тушунчада эритма билан мувозанатда турган дурнинг шакли унинг симметрияга мос келиши ва хажми ўзгармас бўлганда дурнинг юза энергияси энг кичик кийматга эришган бўлиши керак, яъни $\sum \sigma_i S_i = \min$.

Бу ерда σ_i – кирранинг сирт таранглиги, S_i – шу кирранинг юзаси; V – дурнинг хажми. Дурнинг юза энергияси узининг энг кичик кийматига эга бўлиши учун дурнинг кирралари унинг огирлик марказидан кирра сирт таранглигига мутаносиб масофада узоклашган бўлиши керак. Бунинг учун куйидаги шарт бажарилиши керак: $\sigma_i h_i V = \text{const}$ бу ерда h_i – кирра билан дурнинг огирлик маркази орасидаги масофа.

Демак, эритма билан мувозанат шароитида тўрган дур уз геометрик шаклини ўзгартирмай бир текисда усади. Бундай хол эритма туйинган эритмага якин ва дурланиш жуда секин ўтаётган шароитда кузатилади. Амалда кўпинча дурнинг усиши мувозанат шароитидан фаркли мухитда борганлиги сабабли хосил бўлган дурнинг шакли ўзгариб кетади, баъзи бир кирралари тез, баъзиси эса секин усади, натижада дур сиртида буртма (дендрид)лар хосил бўлиши мумкин.

Фольмер таклиф килган «шимилиш катлами назарияси» таълимоти бўйича дур пуштининг кирраларида эритмадан шимилган ион ва молекулалар катлами мавжуд. Шимилиш жараёнида заррачалар қисман уз энергиясини йўкотади, аммо улар ҳаракатланувчанлигини саклаб қолган бўлиб, у дур сиртида «югуриб» юритади. Маълум вақтда ва мос томонлари билан дур кирраларига урилиш натижасида урилиш жойларида янги икки улчамли пушт хосил бўлади. Дурнинг усиши шу пуштда тез бошланади ва унинг ҳамма кирраларининг тузилиши тамом бўлгунча давом этади. Сўнгра кейинги катламда икки улчамли янги дур пушти хосил бўлади. Янги дур пуштининг хосил бўлиши учун маълум микдорда энергия сарфланади.

Икки улчамли тургун дур пуштининг хосил бўлиш энергияси (шунингдек, дурнинг критик улчами ва хосил бўлиш тезлиги) ўта туйинган эритмаларда хосил бўлган уч улчамли пушт каби куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\Delta G_{\max} = aXM[4\rho RT \ln(C/C_T)] \quad (1.13)$$

бу ерда $\Delta G_{\max}$ – икки улчамли дур пуштининг хосил бўлиш энергияси;

X – пушт чегара сирти узунлиги бирлиги бўйича энергия;

a – пушт шаклининг коэффициент.

Пуштининг критик чизиги улчами

$$\ln_{\text{кр}} = XM / [2\rho RT \ln(C/C_T)] \quad (1.14)$$

Дур усишининг чизикли тезлиги

$$j_i = dl/d\tau = k \exp[-\Delta G_{\max} / (RT)] \quad (1.15)$$

бу ерда k – муганосиблик коэффициент.

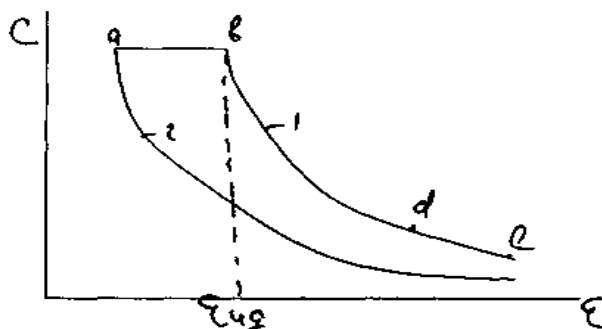
ифодадан кўринадики, дурнинг усиштезлиги асосан эритманинг туйиниш даражасига боглик экан, чунки $\Delta G_{\max} = f [\ln(C/C_T)]$ ва $C/C_T = 1$ бўлганда, $j_1 = 0$ бўлади.

Амалда туйиниш даражаси жуда кичик бўлганда ҳам дурнинг усиши кузатилади. Бу ходисани дислокация назарияси асосида изохласа бўлади. Бу назариянинг мазмуни шундан иборатки, янги хосил булаётган дурнинг кўрилиши мукамал бўлмай унда винтсимон дислокация мавжуд. Дислокация – дурлик панжарасининг соф геомктрик бузилишидир.

Дурнинг усиш жараёнида дурлик панжарасининг зурикиши туфайли дурнинг бир кисми бир атом узунлигида пастга караб силжийди, натижада дур юзаси буйлаб погонача хосил бўлади. Погоначанинг хосил бўлиши кирраларнинг спиралсимон тухтовсиз усишига сабаб бўлади, бу эса дурнинг пушт хосил килмай усишини таъминлайди. Дурнинг бундай усиши погоначани спиралсимон тешилишига олиб келади, чунки погоначанинг бутун узунлиги буйлаб дур бир хил тезлик билан усишини саклаши керак.

Дурнинг спиралсимон усиши (1.7 –расм) микроскоп остида яккол кўринади.

Ялпи дурланиш тезлиги. Ялпи дурланиш тезлиги кўп омилли мураккаб функциядир. Чунки у эритманинг туйиниш даражасига, хароратига, пуштнинг хосил бўлиш тезлигига, аралаштириш шиддатига ва эритманинг таркибига боглик. Бундан ташкари, бир вақтда дур пушти хосил бўлиши ва унинг усиши ҳамда эритмани аралаштириш натижасида хосил бўлган дур заррачалари ўзаро тўкнашиб парчаланиши каби жараёнлар бир вақтда ўтади.



Дурланиш даврида эритма концентрациясининг ўзгариши.

– расмда ялпи дурланиш жараёнида эритма концентрациясининг вақтга богликлиги кўрсатилган. 1 – эгри чизикдаги ab кесма дур пушти хосил бўлиши даврига тўғри келади. Бу вақтда пуштар ўта майда ва харакатчан бўлганлиги сабабли дурланиш кўзга кўринмайди ва эритма концентрацияси ўзгармайди. Яширин дур хосил бўлишининг бошлангич даври индукцияли дурланиш дейилади. Индукцияли дурланиш даври эриган модда ва эритувчининг табиатига, ўта туйиниш даражасига ва эритма тозалигига боглик бўлиб, бир неча секунлдан то ойларгача давом этиши мумкин.

Бу жараёни тезлатиш учун ўта туйинган эритмаларга чўктирилаётган модда дурлари кушилади ёки ўта туйиниш даражаси оширилади. Ўта туйиниш даражаси ошган сари индукция даври кискариб боради ёки бутунлай йуколади. (1.8 –расм, 2 –эгри чизик).

Дурланишнинг индукция даврини аниқлаш учун бир канча эмпирик тенгламалар таклиф килинган. Шулардан бири Фольмер формуласидир:

$$\ln(1/\tau_{\text{инд}}) = -b\sigma^3 / \ln^2 \gamma \quad (1.16)$$

бу ерда a – сирт таранглик кучи; γ – ўта туйиниш даражаси; b – ўзгармас киймат.

Бу ифодадан кўриниб турибдики, индукция даврининг давомийлиги асосан ўта туйиниш даражаси γ га боғлиқ. Е.В.Хамский аммоний титан – сульфат тузини эритмадан дур холда чўктириш жараенини ўрганиб, дурланишнинг индукция даври куйидаги тенгламага буйсунишини аниқлаган:

$$\ln \tau_{\text{инд}} = K - B \lg \gamma \quad (1.17)$$

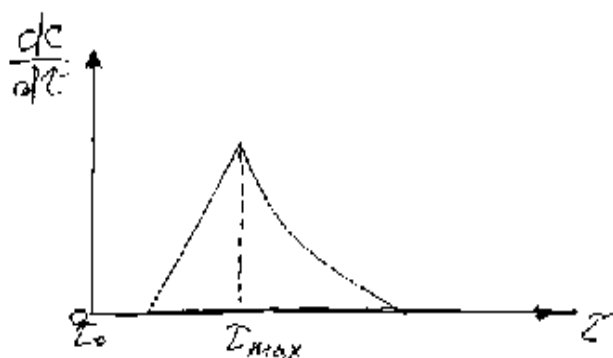
бу ерда K ва B – ўзгармас сонлар.

Асосий ялпи дурланиш bd кесмага тўғри келади (1.8 – расм, 1 – эгри чизил). Бу даврида $C \propto V f(\tau)$ функция хар хил кўринишга эга бўлиши мумкин. Бу боскичда олдин ҳосил бўлган дур пушти усади ва янги дур пуштар ҳосил бўлади. Дурланиш тезлиги вақт бўйича кенг интервалда ўзгаради. Индукция даврида дурланиш тезлиги нолга тенг (τ_0 дан τ_1 гача, 1.9 –расм, 1–эгри чизик) бўлиб, маълум вақт давомида (τ_1 дан τ_{max} гача) максимум кийматга эришади, кейин эса тезлик пасая бориб нолга яқинлашади.

τ_1 ва τ_{max} ораликда уга туйиниш даражаси камайиб борса ҳам дурланиш тезлиги ошиб боради. Сабаби бу даврда ялпи дурланиш бошланиб, пушт ҳосил бўлиши ва унинг усиши бир вақтда давом этади.

Ўта туйиниш даражаси пастрок бўлган ёки дурланиш жараенига салбий таъсир килувчи моддалар бўлган эритмаларда дурланиш тезлиги маълум вақтгача максимал кийматга эга бўлиб, у горизонтал чизик бўйича ўзгармас кийматга эга бўлади (1.9 – расм, 2 –чизик).

Ялпи дурланиш тезлигини кимевий реакцияларнинг тезлигини ифодаловчи тенгламалар билан аниқлаш мумкин. Масалан, Фишер таклиф килган тенгламанинг кўриниши:



$$-dc / d\tau = K\alpha^n SV$$

бунда C – шу дакикада эритма концентрацияси; S – дурларнинг юзаси; V – эритманинг хажми; α – мутлак ўта туйинганлик; K, n – ўзгармас сонлар.

$V = 1$ ва $\alpha = C - C_T$ бўлганда (1.18) тенглама куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$- dc / d\tau = K(C - C_T)^n S \quad (1.19)$$

Тенгламадаги n кимевий реакциянинг тартибига тўғри келади, унинг киймати тузнинг табиатига, ўта туйиниш даражасига, хароратга, аралаштириш шиддатига ва бошқа омилларга боғлиқ бўлади. Кўпинча бирга ёки иккига тенг. Кўп жинсли дурланиш учун $n/2$ бўлади. 1.8 – расмдаги de кесма қайта дурланиш жараенига тўғри келади. Бу жараён дурланишнинг сўнгги босқичи бўлиб, бу даврда майда дурлар эрийди, йирик дурлар катталашиб, бир хил улчамли дурлар ҳосил бўлади.

Агар бегона унсурлар бўлса, у дурнинг ҳамма ерида бир хилда таркалади, Бундан ташқари, дур тузилиши мукаммаллашади.

Дур хоссаларига дурлаш шароитининг таъсири. Дурнинг хоссаларига таъсир килувчи омилларни кўриб чиқамиз:

Дурнинг шакли. Дурнинг шакли асосан дурланаётган модданинг табиатига боғлиқ. Аммо дурлаш шароити дур шаклини ўзгартириши ҳам мумкин. Масалан, эритмани аралаштириш юқори тезлик билан олиб борилса, ҳосил бўлган дурлар ўзаро кучли тўқнашиши ва дурлагич деворларига ишқаланиши натижасида дур киррилари ёйилиб кетиши мумкин. Бундан ташқари, дурнинг шакли эритмадаги бегона моддаларнинг бор – йўқлигига ҳам боғлиқ. Масалан, калий хлорид тоза сувли эритмада куб шаклида, мочевиная бўлса – кубооктаэдр шаклида дурланади.

Дурнинг улчами. Йирик дурлар ўта туйиниш даражаси камроқ бўлган эритмадан ва усиши секин борган дурлаш шароитида олинади. Дурнинг улчамига эритманинг аралаштириш тезлиги қайта таъсир қилади. Эритма тез аралаштирилса, бир томондан дур кирраларига диффузия йўли билан ионларнинг келиши осонлашади, натижада дур тез усади, иккинчи томондан, янги дур пуштлири ҳосил бўлиши тезлашиб, майда дур олинаши мумкин. Шунинг учун аралаштириш шиддати ҳар бир модда учун тажриба йўли билан аникланади. Дурнинг улчами эритмадаги бегона моддаларга ҳам боғлиқ. Баъзи бир моддалар дурнинг йириклашишига ёрдам берса, бошқалари эса тускинлик қилади. Йирик дур олишнинг асосий усули эритмага ташқаридан дур пуштини (затравка) беришдир. Саноатда олинadиган дурларнинг йириклиги 10 – 12 мм гача бўлади.

Граунолометриқ таркиби. Бир хил йирикликдаги дур олиш учун эритманинг концентрациям ва хароратнинг интервалини камайитириш керак.

Дурнинг софлиги. Дурнинг тозалиги асосан эритманинг тозалигига боғлиқ. Эритма тоза бўлса, тоза дур олинади. Эритмада бегона моддалар эриган бўлса, улар дур говакларига кириб қолиши ёки дурлик қўрилиши дурланаётган модданинг дурлик қурилишига яқин бўлган изоморф тузлар бўлса, улар дурлик панжарасига утириб қолиши мумкин. Дурни бегона моддалардан тозалаш учун уни тоза сув билан қайта –қайта ювиш ёки қайта дурлаш усулидан фойдаланилади.

6. Дурлаш усуллари

Моддаларни дур ҳолда ажратиб олиш учун эритмалар ўта туйинган ҳолга келтирилиши керак. Ўта туйинган эритмалар қуйидаги усуллар билан олинади: 1) эритмадаги эритувчининг бир қисмини буглатиб, эритма қуйилтирилади; 2) эритмани совутиш билан эрувчанликни камайтириш; 3) эритмаларга эритувчининг узини бириктириб олувчи ёки эрувчанликни камайтирувчи моддаларни қушиш; 4) махсус усуллар.

Биринчи усул билан дурлаш учун эритма буглатиш дастгоҳига жойлаштирилади. Дастгоҳ ичига ўрнатилган «илон изи» труба орқали иситувчи агент (буг) юборилади. Труба деворлари орқали иссиқлик эритмага ўтади ва унинг ҳароратини қайнаш ҳароратигача қўтаради. Эритувчини маълум қисми буглангандан кейин шу дастгоҳнинг ўзида дурланиш бошланади. Бугланиш мулжалдаги дур олингунгача давом эттирилади. Бу усулнинг камчилиги шундаки, дурлар труба сиртига ёпишиб қолиши мумкин.

Бу жараённинг олдини олиш мақсадида эритма шиддатлироқ аралаштирилади.

Дурлар эритмадан сузгичда ёки центрифугаларда ажратиб олинади ва ювилади.

Эрувчанлиги юқори бўлган тузли эритмалардан дур олиш учун эритма совутилади. Бу жараён бир ёки кўп босқичли дастгоҳларда даврий ёки узлуксиз равишда олиб борилади. Совутовчи агент сифатида сув ёки ҳаво ишлатилади. Ҳаво билан совутиш жараёнининг тезлиги жуда секин боради, лекин унинг афзаллиги ҳам бор, олинган дур йирик бўлади.

Эрувчанлиги кам бўлган тузли эритмалардан дур олиш учун бу эритмани киздиришга тўғри келади.

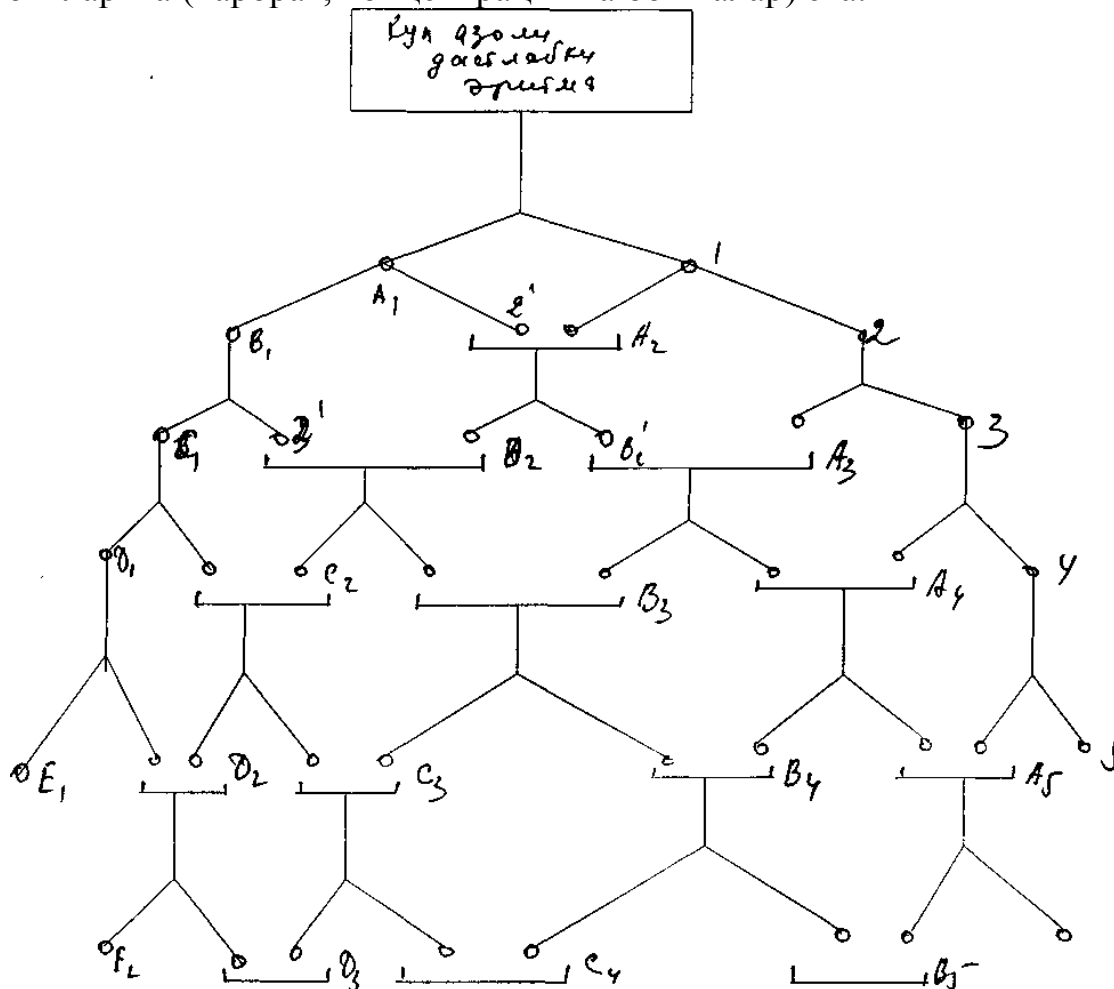
Махсус усуллар. Буларга қуйидагилар қиради: вакуумда дурлаш, эритувчини бир қисмини ташувчи агент (ҳаво) оқими ёрдамида буглатиб дурлаш; булаклаб дурлаш.

Вакумда дурлаш. Қайноқ, туйинган эритма вакум дурлагичга келиб тушади. Дурлагич вакум сургичга (насосга) уланганлиги сабабли ундаги босим озаёиб боради. Натижада эритманинг қайнаш ҳарорати мос равишда пасайиб, бугланади. Ҳосил бўлган бут тухтовсиз ташқарига чиқариб турилади. Эритма узининг физик иссиқлиги ҳамда дур ҳосил бўлиш иссиқлиги ҳисобига бугланади. Бутланиш, совиш ва дурланиш жараёнлари

эритманинг бутун хажмида ўтади. Шунинг учун дурлагич деворларига дур утириб қолмайди.

Эритмани ташувчи агент оқими ёрдамида буглатиб дурлаш. Бу усулда эритувчининг маълум қисми ҳаво оқимини бевосита эритма юзасидан ўтказиш ҳисобига буглатилади. Шунинг билан бирга эритма ҳам совийди.

Булаклаб дурлаш. Агар эритмада бир нечта керакли унсур бўлиб, уларни алоҳида – алоҳида дур шаклида ажратиб олиш керак бўлса, у ҳолда 1.11– расмда кўрсатилган булаклаб дурлаш усули қўлланилади. Бу усул кўп босқичли бўлиб, ҳар бир босқич узининг меъёрий шарт – шароитларига (ҳарорат, концентрация ва бошқалар) эга.



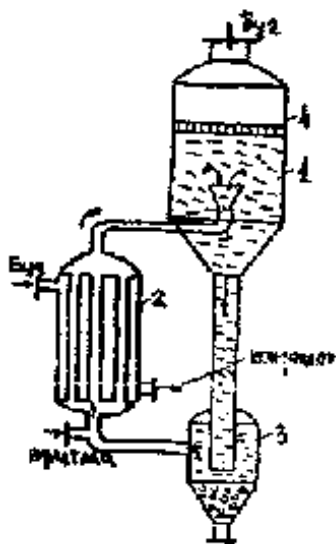
ДУРЛАГИЧЛАР. Ишлаш услубига қараб саноат дурлагичлари қуйидаги турларга бўлинади: 1) буглатувчи – дурлагичлар; 2) совитувчи – дурлагичлар; 3) вакуум – дурлагичлар; 4) мавҳум қайновчи – дурлагичлар. Ҳамма турдаги дурлагичлар даврий ва узлуксиз маромда ишлаши мумкин. Дурлагичлар хилма – хил кўринишга ва конструкцияга эга. Шулардан баъзи бирлари билан танишиб чиқамиз.

Буглатувчи – дурлагичлар. Бу дурлагичларда эритма киздирилиб, эритувчининг бир қисми буглатилади ва ўта тўйинган эритма олинади. Ўта тўйинган эритмадан эса дурлар ажралиб чиқади.

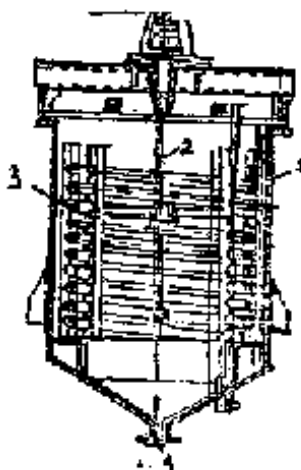
1.12 –расмда саноатда кенг таркалган, унумдорлиги юкори, ишлатилишида ишончли, буглатувчи хонаси ташкарига чикарилган дурлагич кўрсатилган. Дастлабки эритма иситиш камераси (2) га берилади. Унда эритма кайнаб, дурланиш булимига ўтади ва унинг бир кисми бугланиб кетади. Эритма концентрациясининг ортиши ва кисман табиий совуши натижасида эритма огирлашади. Шунинг учун у пастга караб ҳаракатланади. Хосил бўлган дурлар йигувчи идишнинг (3) тубида тупланади. Йигувчи идиш иситувчи камера билан бирлашган бўлиб, ундаги эритма дастлабки эритма билан бирга иситиш камерасига ўтади. Шундай қилиб, эритма узлуксиз ҳаракатда (циркуляция) бўлади. Ҳаракатдаги эритма массасининг 10 – 20% майда дурлардан иборат. Иситиш камерасидаги эритманинг тезлиги 3 м/сек. дан ошмаслиги керак, акс холда дурлар трубаларга эарб билан урилиб, укаланиб кетиши мумкин. Бундай дурлагичларда олинган дурлар йирик ва нисбатан бир хил катталиқка эга бўлади.

Совитувчи дурлагичлар синфига тебранма, шнекли, ҳаво ёки сув билан совитувчи, жували ва аралаштиргичли дурлагичлар киради. Булар ичида саноатда кенг таркалгани аралаштиргичли дурлагичлардир.

Аралаштиргичли дурлагичлар ичида аралаштиргичи бўлган идишдан иборат. Совитувчи агент (сув ёки ҳаво) «илон изи» трубаси ичида ҳаракат қилади (1.13 – расм).



8.12-расм. Иситиш камераси
теширида бўлган
буглатувчи дурлагич:
1 – дурлагич; 2 –
иситиш камераси; 3 –
йигувчи идиш; 4 –
қопқоқ.

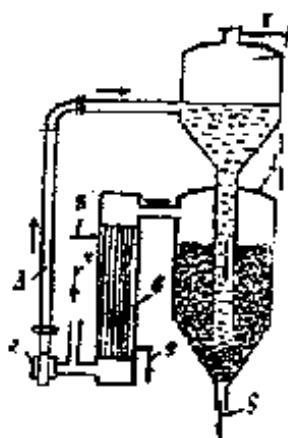


8.13-расм. Аралаштир-
гичли дурлагич:
1 – дурлагич;
2 – аралаштир-
гич; 3 – совит-
гич; 4 – қўрил-
ма.

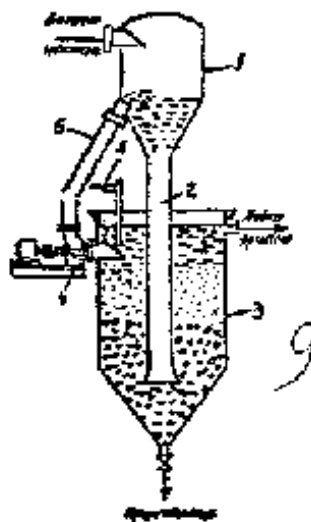
Аралаштиргич айланиши натижасида эритмадан ажралаётган дурлар эритмада муаллак холда бўлади. Бундай дастгоҳлар даврий ёки

узлуксиз маромда ишлаши мумкин. Агар дастгоҳ даврий ишласа, у эритма билан тулдирилади, дурланиш жараёни тўгагач, пастки жумрак оркали махсулот туширилади. Узлуксиз маромда ишласа бир неча дастгоҳлар кетма-кет уланган бўлиб, эритма биринчисидан иккинчисига, ундан кейингисига ўтказилади. Аралаштиргичли дурлагичларнинг тузилиши оддий, ишлатилиши кулай.

Жували дурлагичнинг асосий ишчи кисми ташки ва ички деворлари орасида совук сув ҳаракатланишидан совийдиган, айланиб турувчи, темирдан ясалган барабан бўлиб, у кисман эритма тулдирилган каретага ботирилган (1.14 – расм). Дурланиш барабан сиртида содир бўлиб, дурлар унга утиради. Барабан юзасидан дурлар киргич билан кириб олиниб, махсус идишга туширилади.



8.15-рasm. Мавхум қай-
новчи дурлагич
1 – илтиқ; 2 –
насос; 3 – труба;
4 – дастлабки
эритма; 5 – дур-
лар; 6 – иситкич;
7 – буглатгич; 8 –
бут; 9 – конденсат.



8.16-рasm. Вакуум дурла-
гич
1 – буглатгич; 2 –
барометрик труба;
3 – илтиқ; 4 – на-
сос; 5 – эритма.

Барабанни айланиш тезлиги 0,1 дан – 1 м/сек.гача Жували дурлагичда олинган дурлар майда ва эритмадаги бегона моддалар билан ифлосланган бўлади. Шунинг учун бу дурлагич саноатда кам ишлатилади.

Мавхум қайновчи дурлагич. Бундай дурлагичлар йирик ва бир хил шаклдаги дурлар олиш учун ишлатилади. Бу дастгоҳда дурланиш жараёни эритма билан бир кисмининг буглатилиши ёки эритманинг совитилиши билан олиб борилади. Дастгоҳнинг тузилиши 1.15 –расмда келтирилган. У иситкич (совуткич)дан, эритмани узлуксиз ҳаракатга келтирувчи насосдан, буглатиш ва мавхум қайнатиш булинмаларидан иборат. Иситгич (1)дан чиқаётган майда дурлари бўлган колдик эритма билан аралаштириб, насос (2) ёрдамида, буглатиш булинмасига (3) узатилади. Буглатиш булинмасида эритма қайнаб бугланади, концентрацияси ошади, дурланиш бошланиб,

дастгохнинг пастки кисмига караб ҳаракатланади. Мавхум кайнаш булинмасида (4) майда дурлар муаллак ҳолда сузиб юради ва узиши давом этади. Йирик дурлар дастгохнинг пастки кисмида тупланади.

Концентрацияси пасайган, қисман дурлардан ажралган қолдиқ эритма иситкичга ўтади ва цикл қайтадан такрорланади. Баъзи ҳолларда иситкич – совитгич вазифасини ўтайди.

Узлуксиз ишлайдиган вакуум – дурлагич. Эритмани қисман буглатиш учун у буглатиш булинмасига юборилади. Буглатгичда вакуум – насос ва конденсатор ёрдамида вакуум (бушлик) ҳосил қилади (1.16 – расм).

Буглатгичдан эритма барометрик қувур орқали йиггичга ўтади. Чўкмага тушган дурлар йиггичнинг пастки кисмида тупланади ва у ердан системадан чиқарилади.

Дурлардан ажралган эритма йиггичнинг юқори кисмидан насос ёрдамида яна буглатиш булинмасига узатилади. Унинг маълум кисми системадан чиқарилиб юборилиши мумкин.

Қўп погонали вакуум – дурлагич. Бу дурлагич саноатда қўп микдордаги дурлар олиш учун ишлатилади. Бунда бир неча дастгох кетма-кет уланиб, вакуумнинг микдори биринчи дастгохдан охиригисига караб ошиб боради (1.17 – расм). Ҳар қайси дастгох учун бутларни конденсациялашга алоҳида сиртий конденсаторлар ўрнатилади.

Конденсаторлар совитувчи сувнинг оқими йуналиши бўйича кетма-кет уланган. Иссик тўйинган эритма узлуксиз биринчи дастгохга берилиб, қисман буглатилади ва вакуум ҳисобига совитилади. Бирмунча совиган дурлар ҳосил бўла бошлаган эритма кейинги дастгохларда қўпроқ вакуум бўлгани учун уларга ўз-ўзидан оқиб тушади. Ҳар бир дастгохда эритманинг маълум кисми бугланиб, эритувчининг микдори пасайиб боради. Шу сабабли эритма концентрацияси дурланиш жараёнини давом этишини таъминлаб туради. Ҳозирги дастгохнинг пастки кисмида дурлар тупланади, юқори кисмидан эса дурдан ажралган суюқлик барометрик труба орқали тортиб олинади. Ҳосил бўлган дурларнинг қатталиги 0,2 – 0,25 мм. бўлади.

№9. Мавзу:

**Гидрометаллургияда қайтарилиш ва цементланиш жараёнлари.
Гидрометаллургияда экстракция ва ион алмашиниш жараёнлари**

Режа:

1. Маъданлар ионларини қайтариш жараёнлари
2. Ионлар фаоллигининг рН га боғлиқлиги
3. Чўктириш жараён механизми ва тезлиги
4. Маъдан ионларини углерод оксиди билан қайтариш
5. Маъдан ионларини маъданлар билан қайтариш (цементация)
6. Цементациянинг механизми ва тезлиги

1. Маъданлар ионларини кайтариш жараёнлари

Эритмадан маъданлар ионларини автоклавларда кайтариб чўктириш маъдан кукунини ишлаб чиқаришда истикболли усуллардан ҳисобланади. Бундан ташқари, автоклав усули билан кўп аъзоли эритмалардан моддаларни танлаб, оралик валентлик шаклидаги бирикма ҳолда ажратиб олиш мумкин. Бунда кайтарувчи вазифасини органик ва анорганик (формальдегид, гидрозин, тиосульфат) моддалар ёки газлар (H_2 , CO , SO_2) бажариши мумкин. Биринчи турдаги кайтарувчилар аналитик кимёда ва кичик ҳажмдаги ишларида муваффақиятли қўлланилмоқда. Аммо гидромаъданчиликда органик ва анорганик кайтарувчилардан фойдаланиш йулга қуйилмаган. Сабаби, улар ёрдамида кайтарилган маъдан ва окива эритмалар шу модда қолдиги билан ифлосланган бўлиб, маҳсулотларни улардан тозалаш учун қушимча жараёнларни қўллашни талаб қилади.

Эритмаларда ионларни кайтариш учун газлардан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир.

Автоклавларда кайтариш паст ҳароратда кайтаришга нисбатан бир қатор афзалликларга эга, жумладан:

юқори босим ва ҳароратда (айниқса, $373 - 383^\circ K$ да) газларнинг эритмадаги эрувчанлиги ортади;

юқори босим ва ҳароратда тузларнинг эрувчанлиги ўзгаради (кўп аъзоли эритмадан тузларни алоҳида – алоҳида ажратиб олиш осонлашади);

кайтариш жараёни тезлашади.

Автоклавда маъданлар ионларни газлар ёрдамида кайтариш жараёнларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

Ишлов бераётган эритмаларнинг тури бўйича;

а) оддий тузларнинг сувли эритмасидан кайтариш;

б) комплекс бирикмаларнинг сувли эритмасидан кайтариш;

в) органик эритмалардан кайтариш. Кайтарувчилар бўйича:

г) водород билан;

д) олтингугурт икки оксиди билан;

е) углерод оксиди билан кайтариш.

Водород билан кайтариш. Эритмадаги маъдан ионларини водород билан кайтариш мумкинлигини биринчи бўлиб 1859 йили Н.Н.Бекетов аниқлаган ва жараённинг бориши учун таъсир қилувчи омиллар (босим, ҳарорат, катализатор, маъдан тузининг концентрацияси) ҳақида ўз мулоҳазаларини билдирган.

Хозирги вақтда маъдан ионларини водород билан кайтариш, саноатда кенг тарқалган. Бунга сабаб бу усулнинг бошқа усулларга нисбатан техник ва иқтисодий афзаллиги ва тоза маъдан кукуни олиш мумкинлигидир.

Жараён термодинамикаси. Маъдан ионларини водород газини билан кайтариш қуйидаги реакция асосида ўтади:



Бу реакциянинг бориши учун водороднинг потенциали маъдан электрод потенциалидан кичик ($E_{H_2} < E_{Me}$) бўлиши керак. Агар $E_H = E_{Me}$ бўлса, система мувозанатда бўлади, реакция тухтайди.

реакцияни алоҳида иккита реакцияга бўлиб, таҳлил қиламиз:



реакциянинг потенциали

$$E_{H_2} = E^0_{H_2} + \frac{2.3RT}{F} \lg a_H + F P_{H_2}^{1/2} \quad (2.1)$$

$E^0_{H_2} = 0$ ва водород ионининг фаоллигини рН билан алмаштириб луйидагини оламиз:

$$E_{H_2} = \frac{2.3RT}{F} (pH - \frac{1}{2} \lg P_{H_2}) \quad (2.2)$$

тенгламадан кўриниб турибдики, водороднинг потенциални камайтириш учун эритманинг рН ни ёки водороднинг порциал босимини ошириш керак. рН нинг кийматини ошириш қулайроқ, чунки рН ни бир эквивалентига тенг киймат олиш учун водород босимини 100 марта оширишга тўғри келади (1.2 –расм). Шунинг учун водород босимини ошириш, унинг эритмадаги концентрациясининг ортишини таъминлайди, холос. маъдан электрод ($Me^{n+} + e \rightarrow Me^0$) нинг потенциали

$$E_{Me} = E^0_{Me/Me} + \frac{2.3RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}} \quad (2.3)$$

реакция мувозанатда бўлса, яъни $E_{Me} = E_{H_2}$, у ҳолда

$$E_{Me} n^+_{Me} + \frac{2.3RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}} - \frac{2.3RT}{F} (pH - \frac{1}{2} \lg P_{H_2})$$

бундан

$$\lg a_{Me^{n+}} = -n pH - n/2 \lg P_{H_2}$$

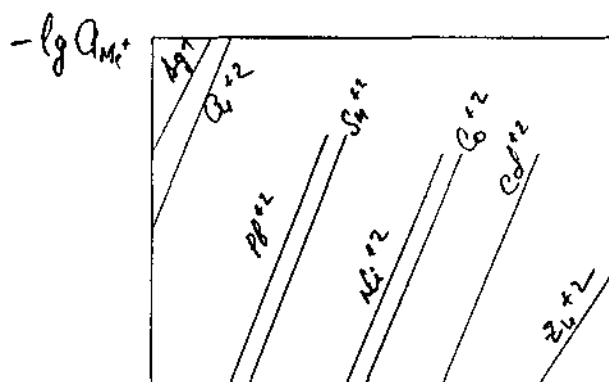
$$\frac{E^0_{Me} n^+_{Me} nF}{2.3RT}$$

тенгламанинг иккинчи (водород босими) ва учинчи аъзоларини ўзгармас катталиқ деб қаралса, бу тенглама ёрдамида маъдан фаоллигининг энг кичик (мувозанат) кийматини рН га боғлиқлигини ҳисоблаб топиш мумкин. Бошқача қилиб айтганда, рН нинг маълум кийматида, эритмадан қайтарилмай қолган маъдан ионларининг концентрациясини аниқлаш мумкин.

2.1–расмда 2.4 тенглама ёрдамида $P_{H_2} = 0,1$ М_{ПА} бўлганда ҳисобланган маъдан ионлари фаоллигининг рН га боғлиқлик кийматлари келтирилган.

реакциянинг мувозанат константаси (концентрация бўйича):

$$K_C = \frac{[H^+]^n}{[Me^{n+}] P_{H_2}^{n/2}} \quad (2.5)$$



2. Ионлар фаоллигининг рН га боғликлиги

тенгламани водород ионига нисбатан ечиб, ўзгартириш киритсак

$$[H^+] = K^{1/n}_C [Me^{n+}]^{1/n} P^{1/2}_{H_2}$$

ёки

$$- \lg [H^+] = 1/n \lg K_C - 1/n \lg [Me^{n+}] - 1/2 \lg P_{H_2}$$

оламиз. Бу тенглама водород мувозанат концентрациясининг реакциянинг мувозанат доимийлиги кийматига, маъдан ионларининг дастлабки концентрациясига ва водороднинг босимига боғлиқ эканлигини кўрсатади. Харорат $298^\circ K (Me^{III}) = 10^{-2} \text{ 2-ион дм}^{-3}$, $P_{H_2} = 0,1 \text{ МПа}$ ва $1/2 \lg K_C = (FE^\circ)/(2,3 RT)$ бўлганда, бу кийматларни (2.6) тенгламага куйиб ечсак:

$$\lg [H^+] = 16,904 E^\circ + 2/n + 0,5 \quad (2.7)$$

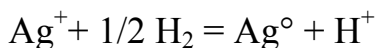
ни оламиз. Бундан эритманинг мувозанат нордонлиги маъданнинг

стандарт потенциалига ва шу ионнинг валентлигига боғлиқ булар экан.

Куйида баъзи бир ионлар учун (2.7) тенглама билан хисобланган $\lg [H^+]$ нинг кийматлари келтирилган: $Hg^{2+} = 12,93$; $Ag^+ = 11,01$; $Cu^+ = 6,26$; $Ri^{3+} = 4,18$; $Cu^{2+} = 4,18$; $Ph^{2+} = 3,64$; $Sn^{2+} = 3,88$; $Ni^{2+} = 5,49$; $Ca^{2+} = 6,20$; $Jn^{3+} = 6,92$; $Tl^+ = 8,18$; $Cd^{2+} = 8,32$; $Fe^{2+} = 8,41$; $Zn^{2+} = 14,40$.

Бу кийматлар шуни кўрсатадики, симоб, кумуш, мис ва висмутлар водород билан осонгина кайтарилади.

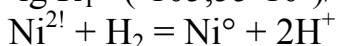
Электромусбат ионларни кайтариш жараёни экзотермик бўлиб, хароратнинг ортиши унинг мувозанат доимийлигини камайишига олиб келади, аксинча электроманфий ионларни кайтарилиши эндотермик бўлиб, хароратнинг ортиши унинг мувозанат доимийлиги усишига олиб келади. Буни кумуш ва никел ионларининг кайтарилиш жараёнида кўриш мумкин:



$$\Delta H = 0 - 105,55 = -105,55 \text{ кДж (Г – ион)}^{-1}$$

$$\Delta S = 42,581 - (72,622 - 130,57/2) = -95,326$$

$$\lg K_T = (-105,55 \cdot 10^3)/(19,144 T) - (-95,326)/(19,144) = 5513,34/T - 4,9793$$



$$\Delta H = 0 - (-53,18) = -53,18 \text{ кДж (Г – ион)}^{-1}$$

$$\Delta S = 30,0 - (-126,0 + 130,57) = 25,43$$

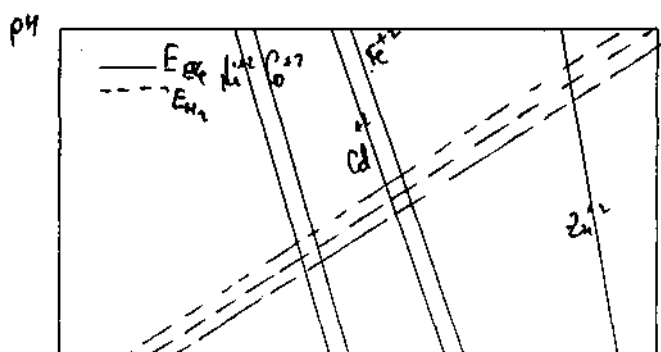
$$\lg K_T = (53,18 \cdot 10^3)/(19,144 T) + 25,43/19,144 = (2777,8)/T + 1,3283$$

Олинган тенгламаларга хароратнинг кийматини куйиб ечсак, масалан, $T = 373^\circ K$ кумушнинг кайтарилиш реакцияси мувозанат доимийлиги

киймати (398°K га нисбатан) $5,2 \cdot 10^{-3}$ марта камайганини, никел кайтарилиш реакциясининг мувозанат доимийлиги 74,6 маротаба ошганини курамиз.

Келтирилган мисоллар шуни кўрсатадики, ўта нордон мухитда факат электромусбат ионларнигина тўлик чўктириш мумкин. Кайтарилиш жараёнида кислота хосил бўлади: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 - \text{SO}_4^{2-} = \text{Cu}^0 - \text{H}_2\text{SO}_4$. Шунинг учун водород потенциалидан потенциали унча катта бўлмаган маъданларни водород билан кайтаришда мухитнинг нордонлигини бир меъёрда ушлаб туришга тутри келади. Бунинг учун эритмага ишкор кушиш керак.

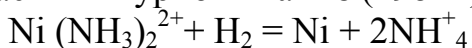
2.2 – расмда водород электроди потенциалининг pH га (водород босимининг 01(1), 10(2) ва 100(3) МПА кииматларида) ва баъзи бир маъданлар потенциалларининг концентрациясига (сульфатли эритмада) богликлиги келтирилган. Бундан кўриниб турибдики, водороднинг босими ва мухит ишкорлигининг ортиши билан унинг потенциали анча камаяр экан.



2.2 – расмлардан шундай хулоса килиш мумкин: огир маъданлар (Pb, Sn, Ni, Co, Cd, Fe) ни pH нинг 4^{-10} кийматларида водород билан кайтариб, тўлик чўктириш мумкин. Аммо амалда бунинг бажариб бўлмайдиган, чунки pH нинг юкори кийматларида маъдан ионлари гидроксид холда чўкмага тушиб қолади.

Шунинг учун чўкмага туширмайдиган ишкор ишлатиш керак. Бундай ишкор – аммиакдир. У кўпгина маъданлар билан тургун комплекс бирикмалар хосил килади.

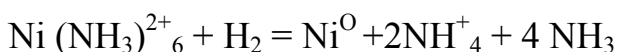
Масалан, никелни аммиакли мухитда водород билан кайтариш жараёнини кўриб чиқамиз (298°K)



$$\Delta G^0 = 2(-79,34) - (-126,36) = -32,32 \text{ кДж}; K_C = 4,59 \cdot 10^5$$

бу никелни нордон мухитда кайтариш реакцияси K_C нинг кийматидан $4,5 \cdot 10^{13}$ марта кўп.

Аммиакли мухитда кайтаришда шунга эътибор бериш керакки, маъдан иони аммиак билан (координацион сони 2 дан ортик) комплекс бирикма хосил қилмаслиги керак. Юкори комплекс бирикмаларни кайтариш кийин бўлади. Масалан:



$$\Delta G^0 = 2(-79,34) - 4(-26,57) - (-257,07) = -7,89 \text{ кДж.}$$

$$K_C = 24,1.$$

Демак, $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}_2$ ни кайтариш реакциясининг мувозанат доимийлигининг кийматидан $1,9 \cdot 10^4$ марта кам.

Маъдан ионларини аммиакли мухитда кайтариш жараёнида аммиакнинг вазифаси – реакция натижасида ҳосил бўлган водород ионларини бетарафлаштиришдан иборатдир. $\text{NH}_3 : \text{Ni}^{2+} = 2$ нисбатда ҳосил бўлган водород аммиак билан бирикиб аммоний сульфатини ҳосил қилади. $2\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ аммоний сульфат гид-ролизланиб, эритманинг pH ни камайишига олиб келади. Аммиакнинг ортикча миқдори эритмада аммоний гидроксиди (NH_4OH) ҳолда бўлиб, водороднинг кайтариш қобилиятини сусайтиради. Шунинг учун саноатда $\text{NH}_3 : \text{Ni}^{2+} = 2,2 - 2,5$ дан ошмаслиги керак.

3. Чўктириш жараён механизми ва тезлиги

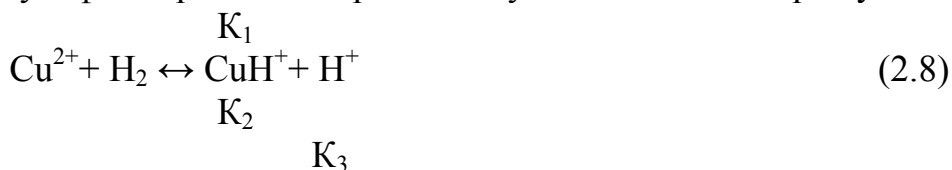
Юкорида кўриб чиқилган термодинамик маълумотларнинг кўрсатишича, Cu, Ni, Co, Cd ионларини осонгина (25°C ва водород босими 0,1 МПа) водород газини билан кайтариш мумкин. Аммо амалда бу ишни бажариб бўлмайди. Чунки жараённинг тезлиги жуда секин боради.

Маъдаларни водород билан кайтариш жараёни кўп босқичли бўлиб, биринчи босқичи дур пушти ҳосил бўлишидир. 1–бобда кўриб утилганидек, ионлар водород билан кайтарилганда маъдан ажралиб чиқиши бир жинсли ёки кўп жинсли пушт ҳосил бўлиш йўли билан ўтиши мумкин (масалан Cu_2K ни нордон мухитда кайтариш бир жинсли пушт ҳосил бўлиши билан боради). Бир жинсли пушт ҳосил бўлиши билан борадиган жараёни саноатда қўллаб бўлмайди, чунки унинг индукция даври катта ва водород молекуласининг диссоциацияланиш энергияси катализаторсиз жуда юкори (425 кДж/моль). Водород билан кайтариш реакциясининг фаолланиш энергиясининг киймати каттик катализатор (Ni, Co, Fe, Pd, Pt, ва графит, мис, хром, цинк оксидлари) иштирокида анча камаяди. Бу вақтда эритмага қушилган катализаторлар дурланиш маркази вазифасини ўтаб, маъдан ажралиб чиқиши кўп жинсли пушт ҳосил бўлиши билан боради.

Водород билан кайтариш реакциялари механизмини мисоллар ёрдамида кўриб чиқамиз.

Мисни чўктириш

2.1 – расмдан маълумки, мис ионларини нордон ва ишкор мухитда ҳам водород билан кайтариш мумкин. Нордон мухитда Cu^{2+} эритмада эриган водород билан тез реакцияга киришади. Шунинг учун катализатор қушилса, мис сульфати эритмасида реакция қуйидаги босқичларда ўтади:



реакция жуда тез ўтганлиги учун жараённинг умумий тезлиги (2.8) ва (2.9) реакциялар тезликларига боғлиқ.

Жараённинг тезлиги куйидаги тенглама билан ифодаланади.

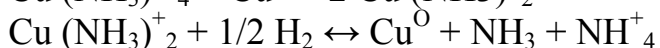
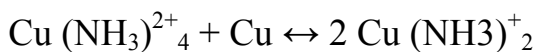
$$-d [\text{Cu}^{2+}] / dt = K_1 [\text{Cu}^{2+}]^2 / \{[\text{Cu}^{2+}] + (K_2/K_3) [\text{H}^+]\} \quad (2.11)$$

Эритмага натрий сульфат кушилса, реакциянинг мувозанати кайтарилиш томонга силжийди. Бунга сабаб, водород ионлари, кам диссоциаланувчи HSO_4^- ионини килиш эҳтимолдир.

Мисни аммиакли эритмада чўктиришда жараённинг тезлиги ташкаридан кушилган мис кукунининг микдорига боғлиқ бўлади.

Шу билан бирга, янги пушт ҳосил бўлиши ҳам кузатилади. Бу жараённинг бориши ҳам кўп жинсли ҳамда бир жинсли пушт ҳосил бўлишини кўрсатади.

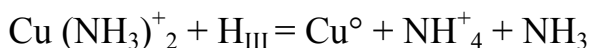
Умуман аммиакли мухитда мис ионларини водород билан кайтариш икки боскичда ўтади:



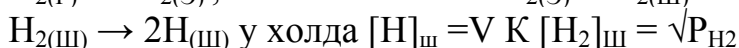
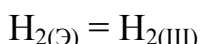
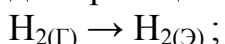
реакциянинг тезлиги $\text{Cu} (\text{NH}_3)_2^+$ ионларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмай, водород босими ва мис кукунининг юзасига мутаносиб равишда ўзгаради:

$$-d [\text{Cu}^{2+}] / dt = KSP_{\text{H}_2}^{0.5}$$

Водород босимининг ярим даражалилиги, реакцияда атомар шимилган водород катнашмаётганлигини кўрсатади:



Атомар водородни юзадаги концентрацияси кетма – кет борадиган куйидаги реакцияларнинг мувозанати билан аникланади:

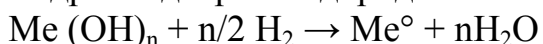


Хлорли мухитда кайтариш

Термодинамик ҳисоблар маъдан ионларини хлорли эритмалардан ҳам водород газини билан кайтариш мумкинлигини кўрсатади, масалан:

– дур пушти ҳосил бўлишига ва унинг ўтишига каттик заррачаларнинг ижобий таъсири;

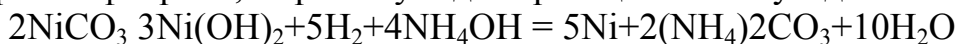
Гидроксидларни водород билан кайтариш реакциясини



термодинамика нуктаи назаридан амалга ошириш мумкин, аммо маъдан ионларининг мувозанат концентрациялари жуда кичик бўлганлиги сабабли жараён секин бориши мумкин, холос.

Адабиётларда келтирилган маълумотлар шуни кўрсатадики, оксидлар ва асослар бўтанасидан водород ёрдамида кайтариш усули билан мис, кобальт ва никель кукунини олиш учун ҳарорат 473 – 523°K ва $P_{\text{H}_2} = 2 - 3$ МПА бўлиши керак.

Канада олимлари никельни унинг асосли карбонати бўтанасидан 448°K ва $P_{H_2} = 2,5 - 2,8$ МПА шароитида чўктириш мумкинлигини кўрсатганлар. Уларнинг фикрича, жараён куйидаги реакция билан ўтади:



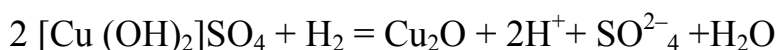
Урал политехника институти олимлари бўтаналарга автоклавда ишлов бериш йўли билан висмут, мис ва кобальт маъданларини ажратиб олишга мувофиқ бўлишган:

ишкорий мухитда висмут оксихлоридни кайтариш;



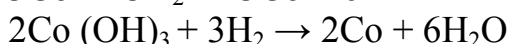
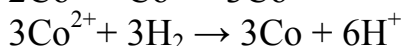
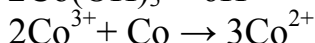
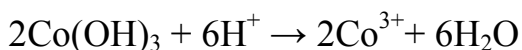
3 соатда, харорат 473 – 453°K да бўлганда 93% висмут кайтарилган.

мис асосли сульфатни кайтариш:



$T=413^{\circ}K$, $P_{H_2}=2,0$ МПА, $\tau = 0,7$ соат ва $pH = 4,7 \div 5,0$ бўлганда Cu_2O чўкмага тушган; $T = 428$ ва $pH=4,7$ да мис кукуни ҳосил бўлган, $pH=5$ да эса бир ва икки валентли мис оксидларининг аралашмаси олинган.

кобальт гидроксидини кайтариш:



Бўтанага дурланиш маркази сифатида кайтарилаётган маъдан кукуни берилса, индукция даври кискариб кайтариш жараёни тезлашиши кузатилган.

Сульфатли бирикмалардан маъдан ионларини кайтариш

Маъдан ионларини уларнинг сульфидли бирикмаларидан водород билан кайтаришга мисол қилиб Тошкент политехника институтининг доценти В.Н.Чазов олиб борган ишларни кўрсатиш

мумкин. Улар уч валентли сурма ионини унинг тиотузлари эритмасидан водород ёрдамида кайтариб, сурма кукунини олишга муваффақ бўлган. Сурма ионини кайтариш учун $T = 433 - 495$ K ва $P_{H_2} = 2,0 - 3,0$ МПА керак бўлиб, жараён куйидаги реакция асосида ўтган:

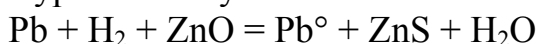


Бу усулнинг ижобий томони шундан иборатки, сурма кукунидан тозаланган эритма сурма бойитмасини танлаб эритишга юборилиб, яна сурма эритмасини олиш мумкин, яъни



«Гинццветмет» олимлари кургошин бирикмалари (PbO , $PbSO_4$, Pb) ни водород билан кайтариб, кургошин маъдани олиш мумкинлигини исботлашган. Жумладан, $CaCl_2$ эритмасидаги кургошин карбонатини $T = 473^{\circ}K$, $P_{H_2} = 5 - 5,5$ МПА ва 11 соатда 93 – 99% кургошин кайтаришган. Кургошин сульфатини кайтариш учун эса 40 соат вақт кетган. 40–50% $NaOH$ эритмасида $T = 603-613^{\circ}K$ ва $P_{H_2} \leq 3$ МПА бўлганда кургошин сульфиди 10–

15 мин. давомида тўлик кайтарилган. Кайтарилиш реакциясини куйидагича тасаввур қилиш мумкин:



Бундай маромда олиб борилиши керак бўлган жараёнлар учун махсус дастгохлар ва бир катор мухандислик ишларини бажаришга тўғри келади.

Органик эритмалардан маъдан ионларини кайтариш

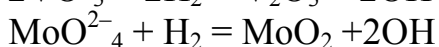
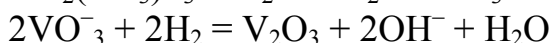
Органик фазадан маъдан ионларини водород ёрдамида кайтариш усули фанда анча кизикарли йуналиш ҳисобланади. Чунки гидромаъданчиликда рангли маъданларни эритмалардан ажратиб олишда экстракция жараёни кенг тарқалган. Аммо органик фазага ўтган маъданни ундан ажратиб олиш технологияси мураккабдир. Водород билан кайтариш усули эса анча содда технологик схемага асосланган ва экстрагент реэкстракция жараёнисиз осонгина уз аксига қайтади. Бундан ташқари, моддаларнинг қайнаш ҳарорати юқори бўлганлиги сабабли автоклавдаги умумий босим сувли эритма билан ишлагандаги босимга нисбатан анча паст бўлади.

Шунинг учун органик фазадан маъдан ионларини водород ёрдамида кайтариш борасида кўпгина илмий тажрибалар ўтказилган. Жумладан, В.Ф.Барбат ва унинг шогирдлари бирламчи аминларнинг керосиндаги аралашмасидан иборат, кўп маъданли органик фазадан платина ва платинаоидлар ҳамда нодир маъданлар (олтин, қумуш, селен) ни водород билан кайтаришга муваффақ бўлганлар. Pt, Pd, Rh лар $T = 393^\circ\text{K}$ ва $P_{\text{H}_2} = 1,0$ МПа бир соатда тўлик чўкса Jr, Ru лар $T = 453^\circ\text{K}$ ва $P_{\text{H}_2} = 2,0$ МПа да икки соат давомида чуқади. Сўнг олтин, қумуш ва селен аралашмаси олинган. Жараён давомида HCl ажралиб чиққан ва амин ўз холига. $T = 413^\circ\text{K}$ ва $P_{\text{H}_2} = 1,0$ МПа да ТБФ нинг керосиндаги 20% эритмасидан олтин ва қумушни, алькилсульфиднинг керосиндаги 10% ли палладийни ва триалкиламиннинг ($\text{C}_7 - \text{C}_9$) 20% ли эритмасидан платинани водород билан кайтариш мумкинлиги аниқланган.

Урал политехника институтида ТБФнинг керосиндаги эритмасидан ($T = 423^\circ\text{K}$ ва $P_{\text{H}_2} = 2 - 3$ МПа да) 20 – 30 минут давомида 93% висмутнинг хлоридоксид шаклида чўкмага тушиши кузатилган.

Паст валентли кам эрувчан оксидларни чўктириш

Баъзи бир маъдан эритмаларини сувли эритмалардан водород билан кайтарилганда улар паст валентли кам эрувчан оксид ҳолда чўкмага тушади. Масалан, уранилчкарбонат–, ванадат– ва молибдат ионлари куйидаги реакциялар билан кайтарилади:



ва (2.16) реакциялар катализаторлар ёрдамида тез ўтади ва уларнинг тезлиги куйидаги ифодага буйсунади:

$$-d[\text{U}_3\text{O}_8]/d\tau = K_1 S_{\text{Ni}} P_{\text{H}_2} \exp(-495/FT)$$

$$-d[\text{V}]/d\tau = K_2 S_{\text{Ni}} P_{\text{H}_2}^{0,5} \exp(-3950/T)$$

бу ерда $[U_3O_8]$ ва $[V] - U_3O_8$ ва V нинг эритмадаги концентрацияси г/л; S_{Ni} – никель катализаторининг юзаси, $см^2/л$. $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ ни кайтариш $P_{H_2} = 1,3$ МПа ва $t = 150^\circ C$ да олиб борилади. Жараён тезлиги, кам харжлиги ва уларни тўлик ажратиб олиш мумкинлиги билан фаркланади.

MoO_4^{2-} ни кайтариш $pH = 2$, $t = 200^\circ C$ ва $P_{H_2} = 4-6$ МПа да юкори тезлик билан ўтади. Эритмага дурланиш маркази сифатида молибден кукуни кушилса, жараён яна ҳам тезлашади:

$2MoO_4^{2-} + Mo + 2H^+ = 3 MoO_2 + 2OH^-$ кайтарилиш тезлиги P_{H_2} га мўтаносиб ошиб боради. Реакция тўлик ўтади.

Маъдан ионларини олтингугурт икки оксиди билан кайтариш

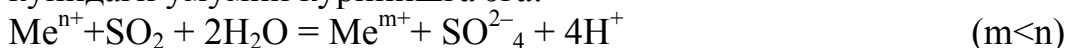
Саноатда олтингугурт икки оксиди маъдан ионларини маъдангача ёки паст валентли, кам эрувчан бирикма холигача кайтариш учун ишлатилади, жумладан,

– Мис (11) ионини $CuCl$, $CuBr$, Cu_2O холда чўктириш;

– темир (111) ионини темир (11) гача кайтариш;

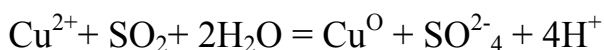
– селен (VI) ионларини MeO_2 холда чўктириш.

Маъдан ионларини олтингугурт икки оксиди билан кайтариш реакцияси куйидаги умумий кўринишга эга:



кайтарилиш жараёнида олтингугурт икки оксиди оксидланиб, эритмада SO_4^{2-} ва HSO_4^- шаклида бўлади. Уларнинг микдорий нисбати эритманинг pH га боглик.

Олтингугурт икки оксиди ёрдамида мис кукуни олиш куйидаги реакцияга асосланган:



Бу реакция учун

$$K_M = (a_{H^+}^4 * a_{SO_4^{2-}}) / (a_{Cu^{2+}} * P_{SO_2} P_{H_2O}^2)$$

$$\lg K_M = -12,7384 + \frac{516,82}{T}; \quad \Delta H = -109,45 \text{ кДж}$$

Жараённинг тезлигига $Cu(11)$ ионининг (0,05 – 0,23 ион/л) ва сульфат кислотанинг (0,1 – 0,6М) бошлангич концентрациялари, эритманинг бошлангич pH (0,2 – 4,5) SO_2 нинг босими (0,25 – 1,0 МПа) ва хароратнинг (398 – 453°K) таъсирини ўрганиш натижасида куйидаги кинетик тенглама олинган:

$$\frac{d[Cu^{2+}]}{d\tau} = 2 \cdot 10^5 P_{CD_2} \text{ ёки } \frac{[Cu^{2+}]}{[H^+]^2} \exp(-3458T)$$

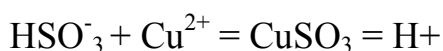
Тенгламанинг шакли, фаоллаштириш энергиясининг ($E = 66,2$ кДж/моль) катталиги реакциянинг тезлигини аралаштириш шиддатига боглик эмаслиги, жараённинг кинетик сохада ўтишини кўрсатади.

$Cu(11)$ ионини SO_2 билан кайтариш куйидаги боскичларда ўтиши тасдиқланган:

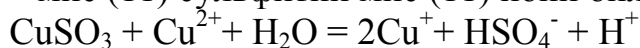
– SO_2 сувда эриб, H_2SO_3 хосил бўлиши:



– гидросульфат ионини мис (11) иони билан таъсирланиш



– мис (11) сульфитни мис (11) иони билан таъсирланиши



– мис (1) ионларининг диспропорцияланиши



Ушбу реакциялардан энг секин кетадигани икки валентли мис ионини бир валентли мисгача кайтариш реакцияси эканлиги аниқланган.

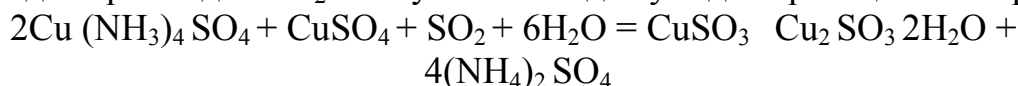
Мис кукуни олиш учун жараёни 120-180⁰С ва pH V 0 – 2 да олиб бориш керак, pHV3 – 5 бўлганда эса мис кукуни билан Cu₂O ҳам чўкмага тушади.

Олтингугурт оксидининг кайтарувчанлик қобилияти эритма нордонлигининг ортиши билан камайиб боради. Шунинг учун SO₂ ни ишқорли, жумладан, аммиакли эритмаларда маъданларни ажратиб олишда ишлатиш мақсадга мувофиқдир.

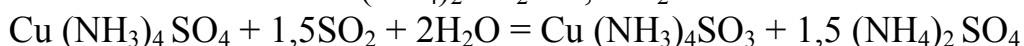
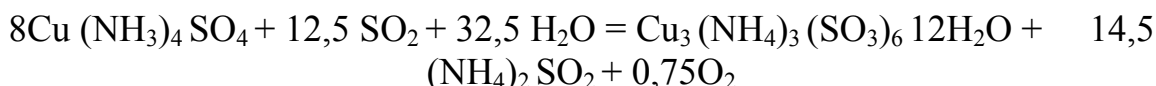
Масалан, мис аммиакат эритмасига SO₂ билан ишлов берилганда 50% гача мис маъдан ёки кам эрувчан мис тузи шаклида чўкмага тушиши мумкин. Мис тўзидан юқори хароратли (413 – 443⁰К) гидролизлаш йўли ёки унга сульфат кислота эритмаси билан ишлов бериб, мис кукуни олиш мумкин. Бу жараён қуйидагича ўтказилади:

Ишлов берилаётган эритмада аммиак ва миснинг моляр нисбати NH₃ : Cu = 4,2 бўлиши S_xO_y²⁻ – шаклидаги туйинмаган олтингугурт бирикмаларини оксидлаш мақсадида эритма хаво билан аэрация қилинган бўлиши керак (аэрация қилинмаган эритманинг нордонлиги оширилганда (pH<6) S²⁻ ионлари ҳосил бўлиб, CuS чўкмага тушиши мумкин).

Бундай эритмадан SO₂ гази ўтказилганда қуйидаги реакция юз беради:



ёки

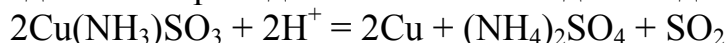


pH 3 – 5 бўлганда 99% мис тезлик билан тоза ҳолда чўкмага тушади.

Мис сульфитаммоний тузини парчалаш қайнаётган сульфат кислота ёрдамида ўтказилса, қуйидаги реакция содир бўлади:



Мис сульфитаммоний тузини гидролизлаш T = 413 – 443⁰К ва сульфат кислота эритмасида олиб борилади ва 10 – 15 мин. давомида мамомланади:



Юқори хароратли гидролизлашда сульфат кислотанинг меёрий сарфи ишлов берилаётган тузнинг 4 фоизига тенг.

Юқори хароратли гидролизлаш усули билан тоза мис кукуни ва 2 – 3% мис ионлари бўлган аммоний сульфатнинг эритмаси олинади.

Эритмалардан маъдан ионларини олтингугурт икки оксид билан кайтаришнинг асосий қамчилиги – бу усулни факат суюлтирилган эритмалардагина қўллаш мумкинлигидир (чунки эритмада сульфат кислота

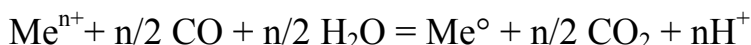
тупланиб бориб, эритмани кайта ишлатиб бўлмайди) ва олинган маъдан кукуни олтингугурт билан ифлосланиши хавфи борлигидир.

Аммо SO_2 «юмшок» кайтарувчи бўлганлиги сабабли ишкорли эритмаларни электромусбат ионлардан тозалашда, юкори валентли гидроксидларни танлаб эритишда у жуда кул келади. Бундан ташкари, пиромаъданчиликдан чиқаётган, таркибида SO_2 бўлган ташлама газларни гидромаъданчиликка жалб килиш ҳам иктисодий, ҳам экологик жихатдан юкори самара беради.

4. Маъдан ионларини углерод оксиди билан кайтариш

XX асрнинг 50 – йилларида Олмония, Япония олимлари аммиакли эритмаларга CO газини билан ишлов берилганда никел карбонали хосил бўлишини аниклаганлар. Миснинг аммиак карбонатли эритмаси кимё саноатида газларни CO дан тозалаш учун фойдаланилган. АКШ да аммиакли – карбонатли эритмалардан автоклавларда углерод оксиди билан мисни чўктириб оладиган дастгохлар курилган. Мис ионини CO билан чўктириш $T = 423 - 433^\circ\text{K}$ ва $P_{\text{CO}} = 5,0 - 6,5$ МПа шароитида олиб борилган.

Маъдан ионларини углерод оксиди билан кайтариш реакциясининг умумий кўриниши куйидагича бўлади:

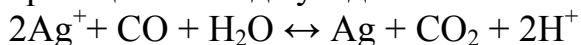


Реакциянинг мувозанат доимийлиги

$$K_M = (P^{n/2}_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^n) / (a_{\text{Me}^{n+}} \cdot P^{n/2}_{\text{CO}} \cdot P^{n/2}_{\text{H}_2\text{O}})$$

Бундан реакциянинг тўлиқ кетиши учун маъдан ионларининг фаоллиги ва CO нинг босимини ошириш ҳамда водород ионларининг фаоллигини камайтириш мақсадга мувофиқдир.

Кумуш (1) ионини кайтариш. Кумуш ионини углерод оксиди ёрдамида кайтариш куйидагича реакция асосида ўтади:



75

Таркибида аммоний ацетат бўлган кумуш сульфатининг эритмасидан кумушни кайтариш реакциясининг тезлиги углерод оксидининг босимига мутаносиб ўзгариши ва ΔE нинг киймати 39 кДж/моль га тенг эканлиги аниқланган. Шароит $T = 343 - 383^\circ\text{K}$ ва $P_{\text{CO}} = 0,5 - 5,0$ МПа бўлганда жараённинг тезлиги куйидаги тенгламага буйсунади:

$$- \frac{d[\text{Ag}^+]}{d\tau} = 6,02 \cdot 10^4 [\text{Ag}^+]^2 P_{\text{CO}} \exp(-2032/T)$$

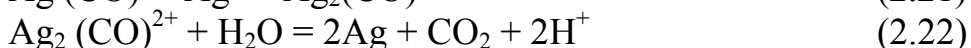
Аммоний ацетат бўлмаган эритмаларда эса ΔE нинг киймати 59 кДж га тенг бўлиб, ва $T = 343 - 423^\circ\text{K}$ ва $P_{\text{CO}} = 1,0 - 6,0$ МПа жараённинг тезлиги

$$\frac{d[\text{Ag}^+]}{d\tau} = 12,8 \cdot 10^5 [\text{Ag}^+]^2 P_{\text{CO}} \exp(-3082/T)$$

тенгламага буйсиниши аниқланган.

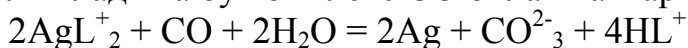
Кумуш ионининг CO билан кайтарилиш жараёни куйидаги боскичларда ўтиши эҳтимоллиги бор:





Ушбу реакциялардан энг секин кетадигани кумуш карбонилининг парчаланиши (2.22) эканлиги аниқланган.

Нордон эритмалардан Ag^+ ионини CO билан кайтариб бўлмайди. Агар эритмага аммиак ёки аминлар кушилса, у ҳолда кайтарилиш жараёни тезлашиб ($T = 298^\circ\text{K}$ ва $P_{\text{CO}} = 0,1$ МПа бўлганда) 40 дақиқада тамом бўлади. Бунга сабаб, кумуш иони аммиак ёки аминлар билан AgL_n^+ турдаги комплекс ҳосил қилади ва бу комплекс CO билан кайтарилади:



Бу жараён учун реакциянинг тезлиги

$$-d[\text{AgL}_2^+] / d\tau = 10^3 [\text{CO}] [\text{AgL}_2^+] / [\text{HL}^+]$$

тенглама билан аниқланади.

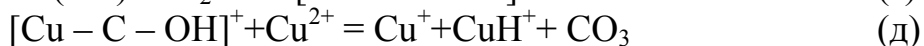
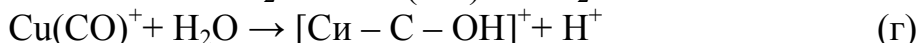
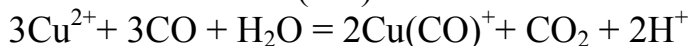
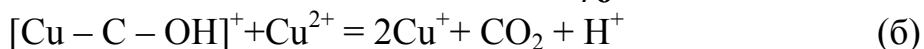
Худди шундай механизм билан сувли муҳитда Но (11) ва Мп (11) ионлари углерод оксиди билан кайтарилади.

Мис (11) ионини кайтариш. Мис (11) ионини буферли (сульфат ва перхлорат) эритмалардан углерод оксиди билан кайтариш икки босқичда: а) мис (11) ионини $\text{Cu}(1)$ гача кайтарилиши; б) $\text{Cu}(1)$ ионини маъдан (Cu^0) гача кайтарилиши.

Жараённинг тахминий механизми қуйидаги реакцияларга асосланган



76



а, б реакциялар жараённинг бошлангич даврига хос бўлиб, жуда тез ўтади ва в – реакция билан тугайди.

г, д – реакцияларда CO , OH^- гуруҳидаги кислород билан оксидланади ва CuH^+ ҳосил бўлади. CuH^+ иони $\text{Cr}(11)$ билан реакцияга киришиб $\text{Cu}(1)$ ни ҳосил қилади (ж – реакция). Ҳосил бўлган $\text{Cr}(1)$ ионлари диспропорцияланиш йўли билан (3) мис маъданини ҳосил қилади.

Натрий ацетат кушилган эритмалардан $\text{Cu}(11)$ ионини кайтаришнинг тезлиги бошлангич босқичларда CO нинг босимига ва $\text{Cu}(11)$ нинг концентрациясининг иккинчи даражасига тугри ҳамда (H^+) концентрациясига тесқари мутаносиб равишда ўзгаради. Иккинчи асосий босқичда (г–ж) реакциялар эса CO нинг босими тезликка таъсир қилмайди, водород ионларининг концентрациясининг ортиши жараёни секинлаштирилади. Жараённинг умумий тезлиги қуйидаги тенгламага бўйсинади:

$$\frac{d[\text{Cu}^+]}{2d\tau} = \frac{K_1[\text{Cu}^+][\text{CuCO}^+]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2[\text{Cu}^{2+}]P_{\text{CO}}}{[\text{H}^+]}$$

бу ерда $K_1 = 5 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$; $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1} \text{ МПа}^{-1}$ ($T - 393^\circ \text{K}$ ва $(\text{NaAc}) - 0,25 \text{M}$).

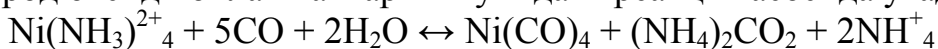
Хароратнинг $373 - 400^\circ \text{K}$ оралигида аниқланган E нинг киймати $10 \text{ кДж/моль га тенг}$.

Сульфатли эритмаларда жараённинг тезлиги куйидаги тенглама билан аникланади

$$\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{d\tau} = \frac{K[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[K_{\text{HSO}_4}]}$$

бу ерда K_{HSO_4} H_2SO_4 нинг 2 – боскич диссоциацияланиш домийлиги; K – тезлик доимийлиги, у $(5,4 - 0,5) \cdot 10^{-3} \text{C}^{-1}$ га тенг.

Никель ионини кайтариш. Аммиакли эритмалардан никель ионини углерод оксиди билан кайтариш куйидаги реакция асосида ўтади:



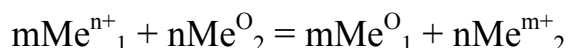
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ нинг кайнаш харорати 43°C бўлганлиги сабабли авто- клавдан газ холда чиқарилиб, совитилади ва конденсацияланади.

77

Суюкликка ишлов берилиб, тоза никель ва углерод оксиди олинади. Жараён $t=150-175^\circ \text{C}$ ва $P_{\text{CO}}=7,5 \text{ МПа}$ да олиб борилади.

5. Маъдан ионларини маъданлар билан кайтариш (цементация)

Эритмадаги маъдан ионларини бошқа бир маъдан билан кайтариб чўктириш жараёнига цементация деб аталади. Цементация – кайтарувчи ва кайтарилувчи маъданлар орасида ўтадиган электрохимий реакцияга асосланган:



Цементация гидромаъданчиликсда асосан маъданли эритмаларни бегона ионлардан тозалашда (масалан; рух сульфат эритмасини мис, кадмий ва таллий ионларидан) ва эритмадан асосий маъданни ажратиб олишда (мисни темир ёрдамида, олтинни рух ёрдамида чўктиришда) фойдаланилади.

Жараён термодинамикаси. Агар хар кандай маъданни узининг эритмасига солинса, у эритма билан таъсирлашади, натижада электролит билан маъдан чегарасида потенциаллар фарқи вужудга келади. Бу фарқ турли маъданлар учун турлича бўлиб, маъданнинг табиатига (валент электронларини канчалик осон беришига) боғлиқ. Потенциаллар фарқининг мутлоқ кийматини улчаб бўлмаганлиги сабабли уларнинг нисбий киймати аникланади. Бунинг учун нормал водород электродининг потенциали нольга тенг деб шартли қабул қилинган. Нормал водород электродини тайёрлаш учун 1 молярли сульфат кислотанинг таркибида 1 г – ион/л водород ионлари бўлган эритмасига платина электроды туширилиб, унга 1 атм. босимда водород юборилиб турилади.

Харорати 298⁰К бўлган 12 г – ион/л концентрацияли эритмага туширилган маъдан электродининг потенциали водородникига нисбатан ўлчанади ва у айнан шу маъданнинг нормал электрод потенциали деб аталади.

Нормал электрод потенциалнинг кийматларига караб, маъдан куйидагича жойлашган:

Li, K, Ba, Ca, Na, Al, Mg, , H, Cu, Ag, Hg, Au.

Бу қатор маъданларнинг электрокимёвий қучланишлар катори деб аталади.

Қучланишлар каторида водороддан олдин тўрган маъданлар уни нордон эритмалардан сиқиб чиқариши, қаторнинг олдинги қисмида жойлашган маъдан ўзидан кейингисини эритмадан сиқиб чиқариши (қайтариши) мумкин. Демак, цементация юз беришининг термодинамик эҳтимоллиги маъданларнинг электрод потенциаллари нисбати билан аниқланади, яъни қайтарувчи маъдан (Me₂) электрод потенциали қайтарилувчи маъдан (Me₁) потенциали қийматидан кичик бўлиши керак.

$$E_{Me2} < E_{Me1}.$$

— реакция шуни кўрсатадики, цементация жараёни давомида эритмада Me₁ нинг концентрацияси камайиб боради, Me₂ ники эса ортиб боради. Жараён маъданлар потенциаллари тенглашгунга қадар ($E_{Me2} = E_{Me1}$) давом этади ва мувозанат қарор топди. У ҳолда:

$$E^o_{Me2} + \frac{RT}{n_2 F} \lg a_{Me2} = E^o_{Me1} + \frac{RT}{n_1 F} \lg a_{Me1}$$

$$E^o_{Me2} - E^o_{Me1} = \frac{2,3 RT}{F} [\lg(a^{1/n_1}_{Me1} \lg / a^{1/n_2}_{Me2})]$$

бундан

$$\lg(a^{1/n_1}_{Me1} / a^{1/n_2}_{Me2}) = (E^o_{Me2} - E^o_{Me1}) F / (2,3 : RT) \quad (3.2)$$

бу ерда a_{Me1} ва a_{Me2} - маъданлар ионларининг эритмадаги фаолликлари, n_1 ва n_2 – зарядлар сони.

– тенглама ёрдамида баъзи бир маъданлар фаолликларининг мувозанат шароитидаги нисбатлари ҳисоблаб чиқилган (3.1 – жадвал). Келтирилган қийматлар шуни кўрсатадики, баъзи бир маъданларни (масалан, мисни рух, темир ва никель билан) эритмалардан тўлиқ қайтариб чўктириш мумкин. Аммо амалда кинетик қийинчиликлар сабабли, айниқса, эритмадаги маъдан ионлари комплекс бирикма ҳолда бўлса, термодинамик мувозанатгача етиб бориш қийин. Маълумки маъданнинг электрод потенциали, унинг эритмадаги эркин ионларнинг фаоллигига (концентрациясига) боғлиқ. Агар эритмада комплекс ҳосил қилувчи ион бўлса, маъданнинг эркин ионлари камайиб кетади ва унинг электрод потенциали манфий томонга сурилади, у ҳолда системанинг электрод потенциали комплекснинг диссоциацияланиш доимийлиги (K_g) билан аниқланади:

$$E^1 = E^o + \frac{RT}{nF} \ln K_g$$

Ионларнинг ҳар қандай концентрациясида электрод потенциали қуйидаги тенглама билан ҳисобланади:

$$E^1 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MeA_m^{n-m}]}{[A^-]^m} \quad (3.3)$$

бу ерда A^- бир валентли комплекс ҳосил қилувчи ион;

m – комплекснинг координацион сони;

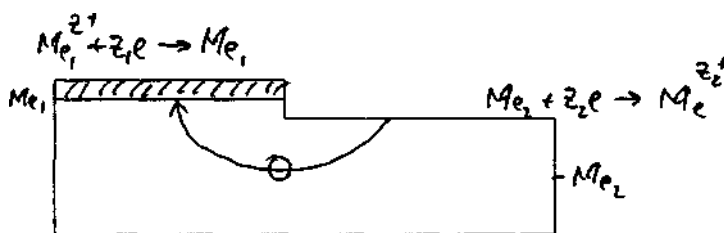
n – маъданнинг валентлиги.

Комплекс ҳосил қилувчи ион концентрациясининг ортиши билан маъдан электроманфийроқ, комплекс концентрациясининг ортиши билан эса электромусбатроқ бўлиб боради. 3.2 жадвалда 3.3 – тенглама ёрдамида ҳисобланган баъзи бир маъданларнинг синил эритмасидаги потенциал қийматлари келтирилган. 3.1 ва 3.2 жадваллардаги қийматларни бир – бирига таққосласак (масалан, $ZnFZn^{2+}$ учун $E^0 = -0,763$; $Zn/Zn(CH)_4^{2-}$ учун $E^0 = -1,338$) юқорида айtilган мулоҳазаларнинг тугри эканлигини кураимиз.

6. Цементациянинг механизми ва тезлиги

Кайтарилиши керак бўлган маъдан ионлари бор эритмага кайтарувчи маъдан туширилса, электрокимёвий таъсирланиш юз бериши натижасида кайтарувчи маъдан сиртида кайтариловчи маъдан билан копланган юза – катод ва шу вақтни ўзида кайтарувчи маъдан ионлашадиган юза – анод ҳосил бўлади (3.1 – расм).

Каттик эритмада бегона унсурларнинг борлиги, атомларни тебраниши ва дурлик панжарасидаги нуксонларнинг мавжудлиги сабабли кайтарувчи маъдан сиртидаги атомлар бир хил энергияга эга эмаслар. Шунинг учун маъданнинг қайси нуктасида атомларнинг электрод потенциаллари юқори бўлса, уша ерда катод юза, потенциали кичик бўлган ерда эса анод юза ҳосил бўлади. Катод ва анод юзалар ўзаро туташ бўлганлиги учун электронлар аноддан катодга қараб оқади. Бундай элементнинг ташки занжири хизматини электролит ўтади.



Цементация жараёнининг схемаси

Катод юза ҳосил бўлгандан сўнг кайтарилаётган маъдан факат шу юзага утиради, чунки тайёр дурланиш марказида дурланиш учун энергия сарфланади.

Цементация иккита кетма-кет боровчи боскичдан иборат:

ионларнинг диффузион катламдан ўтиб, катод юзасига келиши (анод юзасидан ионларнинг эритмага ўтиши);

электрохимический реакция содир бўлиши (ионларнинг катод юзада зарядсизланиши, анод юзада ионланиши).

Электрохимический реакция оралик боскичлар оркали ўтади, катодда: ионнинг сув диполлари куршовидан чиқиши ва катод юзага шимилиши, ионнинг маъдан атомига айланиши, дур пушти ҳосил бўлиши ва уни қайтарилган маъдан дурлик панжарасига жойлашиши; анодда: атомнинг ионланиши, ионнинг гидратланиши ва юзадан эритмага ўтиб таркалиши.

Цементация жараёнининг тезлиги энг секин ўтадиган боскич тезлиги билан ўлчанади. Боскичларнинг тезлиги эса электроднинг кутбланиш сабабига ва унинг даражасига боғлиқ.

Кутбланиш деб, гальваник элементдан ток ўтганда электрод потенциалининг мувозанат кийматидан бошқа кийматга силжишига айтилади. Бу ҳодисага сабаб, электронларни аноддан кетиш ва катодга келиш тезлигининг электроддаги реакция (анодда ионланиш катодда зарядсизланиш) ва ионларнинг диффузия йўли билан аноддан кетиш ва катодга келиш тезликларидан анча юқорилигидир.

Катоднинг кутбланишига сабаб, унга келаётган электронлар оқимида нисбатан катионлар зарядсизланишининг кечикишидир. Натижада катод атрофида манфий зарядлар (электронлар) сони ошади ва унинг потенциали манфийроқ томонга сурилади. (1-жадвал)

Маъданларнинг электрод потенциаллари ва икки жуфт маъдан фаолликларининг мувозанат нисбати

Me ₂	Me ₁	Me ₂	Me ₁	aMe ₁ FaMe ₂
Zn	Cu	- 0,763	+ 0,34	1,0*10 -33
Fe	Cu	- 0,443	+ 0,34	1,3*10 -27
Ni	Cu	- 0,23	+ 0,34	2,0*10 -20
Zn	Ni	- 0,763	- 0,23	5,0*10 -19
Cu	Hg	! 0,34	+ 0,798	1,6*10 -16
Zn	Cu	- 0,763	- 402	3,2*10 -13
Zn	Fe	- 0,763	- 0,44	8,0*10 -12
Co	Ni	- 0,270	- 0,23	4,0*10 -2

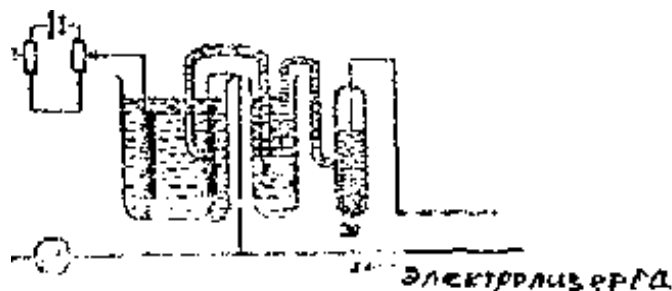
2– жадвал Маъданлар синигли комплексларининг диссоциацияланиш доимилиги (Kg) ва уларнинг нормал электрод потенциаллари (E°)

Комплекс	Кд	E°
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$4 \cdot 10^{-36}$	- 1,4600
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-20}$	- 1,3380
$\text{Zn}(\text{CN})_3^-$	$1,15 \cdot 10^{-17}$	- 1,2640
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-29}$	- 1,1691
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$8,0 \cdot 10^{-31}$	- 1,1262
$\text{Cu}(\text{CN})_6^{3-}$	$7,2 \cdot 10^{-26}$	- 0,9692
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	- 0,9595
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$3,0 \cdot 10^{-24}$	- 0,8734
$\text{Cd}(\text{CN})_3^-$	$6,0 \cdot 10^{-16}$	- 0,8537
$\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-53}$	- 0,7110
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$3,5 \cdot 10^{-41}$	- 0,5430
$\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$	$-, - \cdot 10^{-60}$	- 0,5330
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1,7 \cdot 10^{-21}$	- 0,4294
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$3,4 \cdot 10^{-42}$	- 0,3732
$\text{Hg}(\text{CN})_3^-$	$1,4 \cdot 10^{-39}$	- 0,2958

Анодда эса хосил бўлган ионларни эритмага таркалиш тезлиги электронларни ундан кетиш тезлигидан анча кичик бўлганлиги сабабли анодда мусбат зарядларнинг тупланиб қолишидир. Натижада анод потенциали мусбатроқ томонга сурилади.

Электронларнинг кутбланиш концентрацион ва кимёвий кутбланишга фаркланади. Агар ионларнинг зарядсизланиши уларнинг катодга келиш оқимидан юқори бўлса, концентрацион кутбланиш, аксинча, ионларнинг зарядсизланиши (ионланиши) уларнинг электрод юзасига келиш (ундан кетиш) тезлигидан кичик бўлса, кимёвий кутбланиш деб аталади.

Электрод жараёнининг тезлиги (кайси боскич секин ўтиши) хакида суз юритиш учун кутбланиш эгри чизигига мурожат қилинади. Анод ва катодларнинг кутбланиш эгри чизикларини кўриш учун микроэлемент моделига (3.2 – расм) ташқаридан турли қийматда ўзгармас ток берилиб, анод ва катод потенциалларининг (E_a , E_K) ток кучи (J) га қараб ўзгариши аниқланади ва ток зичлиги – потенциал ($i - E$) диаграммаси кўрилади.



Кутубланиш эгри чизигини чизиш учун микроэлемент схемаси

Цементацияни ўтиши (катодда кайтарилиш, анодда оксидланиш) учун катодда ютилатган электронлар сони анодда ажралиб чиқаётган электронлар сонига тенг бўлиши керак. Бошқача қилиб айтганда, анодда ўтадиган реакциянинг тезлигига тенг бўлиши керак.

Реакцияларнинг тезлиги эса анод ва катоддаги ток кучига боғлиқ. У ҳолда $J_a = J_k$ бўлади. Айтайлик S_k ва S_a – анод ва катод юзалари бўлсин ($S_a / S_k = 1$), у ҳолда $i_k = J_k / S_k$ ва $i_a = J_a / S_a$ – катод ва анод юзасидаги токнинг зичлиги. Бундан:

$$i_k S_k = i_a S_a \quad \text{ёки} \quad i_k = (i_a S_a) / S_k$$

Кутбланиш эгри чизигини кўриш учун микроэлементнинг анод ва катод юзаларини тенг қилиб олинади, яъни S_a / S_k (у ҳолда $i_a = i_k$) ва координаталарда кутбланиш эгри чизиги диаграммаси кўрилади. Диаграмманинг кўринишига қараб жараённинг тезлигини чегараловчи босқич аниқланади.

Масалан, 3.3 –расмда кимёвий кутбланиш ходисаси билан ўтадиган жараённинг кутбланиш эгри чизиги кўрсатилган.

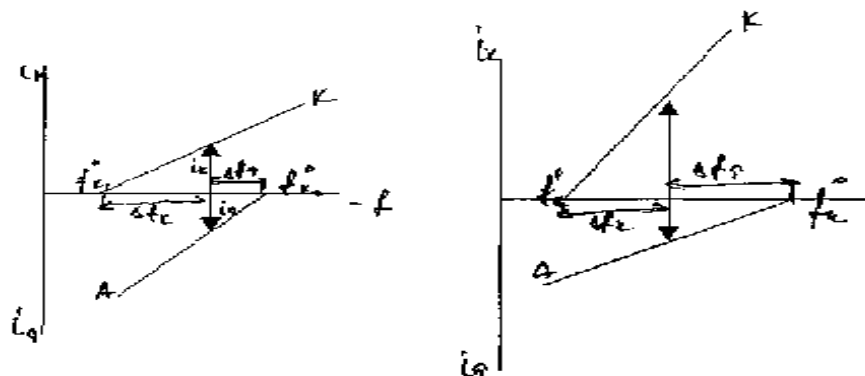
Агар занжир уланмаган бўлса, электродларнинг потенциаллари ϕ_1 ва ϕ_2 га тенг. Бунда $\phi_1 < \phi_2$ элементнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) $E = \phi_2 - \phi_1$ максимал қийматга эга. Агар занжир уланса, унда ток пайдо бўлади, электронлар аноддан катодга қараб оқади. Натижада Me_1 нинг потенциали манфийроқ томонга (ϕ_1 гача), Me_2 нинг потенциали эса мусбатроқ томонга (ϕ_2 гача) сурилади.



Кутубланиш эгри чизиги

Потенциалларнинг ўзгариш миқдори ўзаро тенг ($\Delta\phi_1 = \Delta\phi_2$). Электролитнинг қаршилиги бўлса, элементнинг ЭЮК $E = IR = \phi_1 - \phi_2$ бўлади. Агар $R = 0$ бўлса, $E = 0$. У ҳолда жараённинг тезлиги энг юқори қийматга эга бўлади. Агар $i_a = i_k$ бўлиб, катод потенциалининг силжиши анодниқига нисбатан катта бўлса ($\Delta\phi_k > \Delta\phi_a$) жараён тезлиги катодда ўтадиган реакция тезлигига боғлиқ бўлади (3.4 –расм, а). Агар $\Delta\phi_a$

> Лфк бўлса, жараённи чегараловчи боскич анодда утадиган реакция булади (3.4 – расм, б).



Катод (а) ва анод (в) даги реакцияларга боглик бўлган кутубланиш эгри чизиги

Каттик ва суюк фазалар чегара сиртларида борадиган кўп жинсли реакциялар кинетикасининг умумий конуниятларидан келиб чикиб, катод ва анодда ўтадиган реакцияларнинг тезлиги куйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$i_k = K_1 C_1 \exp[-\omega_k / (RT)] \quad (3.4)$$

$$i_a = K_2 \exp [-\omega_a / (RT)] \quad (3.5)$$

бу ерда K_1 ва K_2 – реакциялар тезликларининг доимийлиги, C^1 – зич катламдаги катион концентрацияси; ω_k , ω_a – катод ва аноддаги реакцияларнинг фаоллантириш энергияси.

3.5 – тенгламада ионларнинг концентрацияси K_2 нинг кийматида хисобга олинади, чунки анод юзасида ионларнинг концентрацияси ўзгармас бўлади.

Электродлардаги реакцияларнинг тезлиги потенциалга фаоллантириш энергияси эса потенциалнинг ўзгаришига боглик. Маълумки, уз тузи эритмасига туширилган маъдан юзасида икки каватли электр катлами хосил бўлади, бири – зич катлам (δ – калинлиги гидратланган ионлар радиусига тенг), иккинчиси – диффузия катлами.

Маъдан юзаси билан эритма орасидаги потенциаллар айирмаси (ϕ) зич (ψ) ва диффузия (ψ^1) катламидаги кучланишнинг камайишлари йигиндисига тенг: $\phi = \psi + \psi^1$ бунда $\psi \gg \psi^1$ юкори концентрацияли эритмаларда $\psi^1 = 0$ у холда

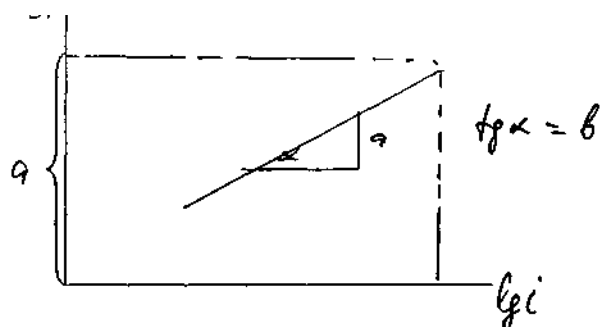
$$\phi = \psi$$

Кўпинча анод ва катодларнинг кутбланиш даражаси Тафел тенграмаси билан аникланади:

$$-\Delta\phi_k = a + b \lg i_k \quad (3.6)$$

$$\Delta\phi_a = a + b \lg i_a \quad (3.7)$$

Агар $\Delta\phi$ ни $\lg I$ га богликлиги $\Delta\phi - \lg i$ координатасида тутри чизикдан иборат бўлса (3.5 – расм), жараён электрохимёвий кутбланиш билан бормаётганлигини кўрсатади.

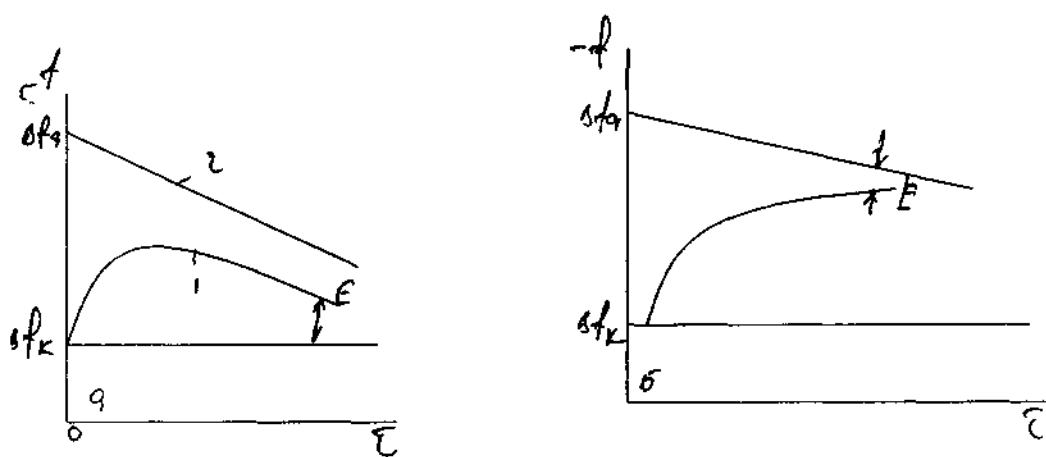


Графикдан тутри чизик огиш бурчаги ёрдамида коэффициент в ни $i = 1$, $lg i = 0$ бўлганда ордината ўқидан коэффициент, а кийматини хисоблаш мумкин.

– расмларда келтирилган кутбланиш эгри чизиклари аниқ бир вақтда олинган. Катод ва анод потенциалларининг вақт бўйича ўзгаришини ўрганиш жараён хақида қушимча маълумот олишга ёрдам беради.

3.6 – расмда катод ва анод потенциалларининг вақт бўйича ўзгариши кўрсатилган. Агар жараённинг тезлиги анодда ўтадиган реакциянинг тезлиги билан ўлчанадиган бўлса (атомларнинг ионланиши секин борса), катод юза потенциалининг киймати олдин манфийроқ томонга силжийди, сўнгра қайтарилаётган маъдан потенциалига яқинлашади (3.6 –расм, а).

Агар катионларнинг зарядсизланиши секин борса, катод юза потенциалы электроманфий томонга сурилиб бориб вақт ўтиши билан қайтарувчи маъдан потенциалига яқинлашади (3.6 –расм, б).



Катод ва анод потенциалининг вақт бўйича ўзгариши

- а) атом ионланиши секин борганда;
- б) ионлар секин зарядсизланганида.

3.6 –расмда кўрсатилган жараёнларни таҳлил киламиз. Фараз килайлик, кутбланиш эгри чизиклари текис кўринишга эга. У ҳолда:

$$i_K = K_K \Delta \phi_K; \quad i_A = K_A \Delta \phi_A$$

Ток кучи $J = i_K S_K = i_A S_A$ бу ерда S_K ва S_A анод ва катоднинг юзалари. Бундан

$$J = K_K \Delta \phi_K S_K = K_A \Delta \phi_A S_A \quad (3.8)$$

$$JR = \phi_K - \phi_A = (\phi_K^{Me} - \phi_A^{Me}) - (\Delta \phi_K - \Delta \phi_A)$$

$$\Delta\varphi_K - \Delta\varphi_a = E^{Me} - JR \quad (3.9)$$

ва 3.9 тенгламаларни биргаликда ечиб, куйидаги тенгламани оламиз:

$$\Delta\varphi_K + K_K \Delta\varphi_K S_K = (K_a S_a) + R K_K \varphi_K S_K = E^{Me}$$

$$\Delta\varphi_K = \frac{E^{Me}}{1 + R K_K S_K + (K_K / K_a)(S_K / S_a)} \quad (3.10)$$

Худди шундай φ_a учун

$$\Delta\varphi_a = \frac{E^{Me}}{1 + R K_a S_a + (K_a / K_K)(S_a / S_K)} \quad (3.11)$$

ва 3.11 – ифодаларни тахлил киламиз.

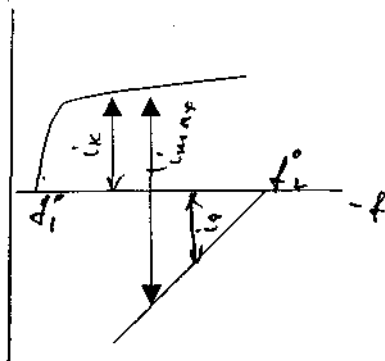
Цементация жараёнида катоднинг юзаси 0 дан S_K гача ўзгариб боради ($\tau = 0$ да $S_K = 0$).

Аноднинг юзаси эса кам ўзгаради ва бошлангич киймати S_0 га якин бўлади. S_K/S_a нисбат нольдан биргача ўзгаради, S_a/S_K нисбат эса чексиздан биргача ўзгаради.

Анодда ўтадиган жараён суут бўлган холни кўриб чиқамиз: ($K_a \ll K_K$) (3.6 – расм, а), $\tau = 0$ да $S_K = 0$ бўлади. 3.10 –тенгламадан $\Delta\varphi_K = E^M$. Бошлангич дақиқаларда катод потенциали манфий томон сурилади, $\tau > 0$ да эса $\Delta\varphi_K \rightarrow 0$ ва $S_K \rightarrow S_0$, яъни катод потенциали мусбат томонга сурилиб, мувозанат лийматга яъинлашади.

– ифодадан $\tau = 0$ да $S_a = 0$, яъни бошлангич даврда анод потенциалининг ўзгариш лиймати жуда кичик: $\tau > 0$ да $S_K \rightarrow S_0$ ва $S_a \rightarrow S_0$; $K_a \ll K_K$ ва $\Delta\varphi_a \rightarrow E^M$, демак анод потенциалининг силжиши мусбат томонга йуналган.

Худди шундай, $K_a \ll K_K$ бўлган хол учун (3.6 –расм, б) цементация жараёнини кўриб чиқамиз: $\tau = 0$ да $S_K = 0$ ва $\Delta\varphi_K = E^M$, яъни катод потенциали манфий томон сурилган. $\tau > 0$ да $S_K = S_0$ ва $\Delta\varphi_K = E^M$, яъни катод потенциалининг манфий томонга силжиши анча камаяди; $\tau = 0$ да $S_K = 0$ ва $\Delta\varphi_K < 0$; $\tau > 0$ да $S_K \rightarrow S_0$ ва $\Delta\varphi_a > 0$, яъни анод потенциали мусбат томон силжийди.



Концентрацион кутубланиш даврида катод ва аноднинг кутубланиш эгри

Агар цементация жараёнининг тезлиги ионларнинг катодга келиш тезлиги билан ўлчанадиган бўлса, кутбланиш эгри чизиги 3.7-расмдагидек кўринишга эга бўлади.

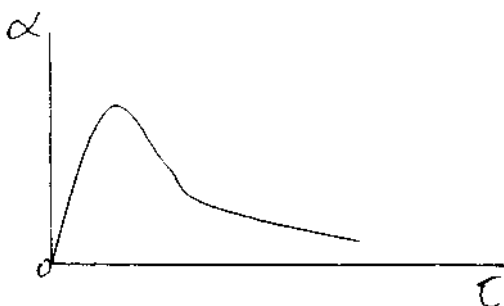
Бунда катодга ток зичлиги чегара катталигигача усиб боради: $i_z = ZFDC_0/\delta$ бу ерда D - диффузия коэффиценти; C_0 - электролитдаги катионлар концентрацияси; δ – диффузион катлам калинлиги.

Анод эгри чизиги кимёвий кутбланишга ўхшаш бўлиб, тикрок бўлади.

Диффузия тезлиги билан чегараланиш цементация жараёнининг охирида юз бериши мумкин, чунки бу вақтда кайтарилаётган маъдан ионларининг концентрацияси озайиб кетади.

Агар эритмага ўтаётган маъдан ионларининг концентрацияси шу маъдан тузининг эрувчанлик даражасига якин микдоргача кўпайиб кетса, цементациянинг тезлиги диффузия тезлиги билан чегараланади. Чунки ионларнинг аноддан эритмага таркалиши кийинлашади.

Цементациянинг тезлиги ва жараёни чегараловчи боскичлар вақт ўтиши билан ўзгариб боради. Бунга сабаб, эритмада кайтарилаётган маъдан ионларининг камайиб бориши, чўкма катла-мининг ортиши, катод ва анод юзаларининг ўзгаришидир. Шунинг учун жараённинг тезлигини бошдан охиригача битта тенглама билан ифодалаб бўлмайди.



Цементация тезлигининг вақтга боғлиқлиги

Цементациянинг умумий тезлиги 3.8 – расмда келтирилган кўринишга эга. Жараённинг бошлангич даврида унинг тезлиги бирдан кўтарилади. Бу катод юзанинг шаклланиш вақтига тўғри келади. Сўнгра эритманинг таркиби ўзгара бориши ва чўкма катламининг усиши сабабли жараённинг тезлиги аста – секин сусая бошлайди. Цементация кинетик, диффузион ёки оралик боскичларда ўтиши мумкин. Шунинг учун жараённинг солиштирма тезлиги куйидаги умумий тенглама билан ифодаланади:

$$v = \frac{C_0}{\delta_1 / D_1 + \delta_2 / D_2 + 1 / K}$$

бу ерда C_0 – Me_1 ни эритмадаги дастлабки концентрацияси; δ_1 – ташки диффузион катлам калинлиги; δ_2 – чўкма калинлиги; D_1 ва D_2 – диффузия коэффициенти; K – электрокимёвий реакция тезлигининг доимийлиги. Унинг киймати куйидаги тенглама билан аникланади:

$$K = [(2,3V)/(\tau S)] \lg (C_0/C_\tau)$$

бу ерда: V – эритманинг хажми; 3 – юза; C_τ – чўктирилаётган маъданнинг τ вақтдаги концентрацияси.

Агар чўкма катламининг каршилиги катта бўлса, K куйидаги ифода билан топилади:

$$K = (1/\tau) \lg (C_0/C_\tau) - (1/\tau) \beta (C_0 - C_\tau)$$

бу ерда: β – диффузия каршилиқ коэффициенти ($0 < \beta < 1$).

Агар $\beta = 0$ бўлса, $K = (1/\tau) \lg (C_0/C_\tau)$ бўлади. У ҳолда жараён кинетик соҳада бораётган бўлади.

Маълумки, кинетик сохада бораётган жараённинг тезлигини ошириш учун хароратни кўтариш керак. Аммо ҳамма вақт ҳам бу усул цементациянинг кўрсаткичларини яхшилашга олиб келмайди. Масалан, мисни рух билан чўктиришда эса жараён секинлашади, чунки юкори хароратда кадмийни эритмада эриш жараёни тезлашади.

Чўктирилаётган маъданнинг (кадмий, никель) эритмада кайта эриши асосан цементация жараёнининг охирида кузатилади. Чунки бу вақтда анод юза жуда кичиклашиб колган бўлади.

Цементациянинг тезлиги, кайтарувчи маъданнинг фаоллигига ва солиштирма юзасига боглик бўлади. Масалан, рух бугини конденсациялаб олинган кукун суюк рухни хаво ёрдамида чангга айлантирадиган кукундан фаолрок бўлади ва цементация тезрок ўтади.

Баъзи бир маъданлар (Co, Ni, Fe) рух билан чўктирилганда эритмада электромусбат ионларнинг (M , Cu^{2K}) бўлиши жараённинг тезлигини оширади. Бунга сабаб рух улар билан электрохимёвий жуфт (Cu – Zn) хосил килади ва маъданлар (Co, Ni, Fe) ўта кучланиши камрок бўлган мис юзасига осонрок кайтарилади.

Цементация жараёнида асосий реакциядан ташкари водород ажралиб чиқиши ва эриган кислороднинг кайтарилиши кузатилади. Бу жараёнларнинг бориши кушимча сарф – харажатларни келтириб чикаради.

Агар анод юзанинг потенциали водород потенциалидан кичик бўлса, водород ажралиб чикали. Водороднинг ажралиб чиқиш потенциали ($\phi_{H_2}^1$) унинг шу эритмадаги мувозанат потенциали (ϕ_{H_2}) ва микрокатоддаги ўта кучланиш (η_{H_2}) кийматларининг йигиндисига тенг:

$$\phi_{H_2}^1 = \phi_{H_2} + \eta_{H_2} \quad (3.15)$$

Куйида сульфат кислотанинг 2Н эритмасида ва ток зичлиги 1,0 мА/см², харорат 250 бўлган шароитда баъзи маъданлар учун η_{H_2} нинг киймати келтирилган:

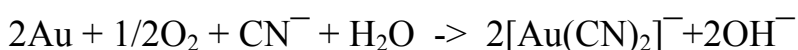
маъдан	Pb	Zn	Sb	Sn	Al	Cd	Cu	Ta
- η_{H_2} , В	1,05	0,83	0,63	0,63	0,53	0,51	0,48	0,46
маъдан.....	Ce	Fe	Mo	Ag	Co	Ni	W	Pl
η_{H_2} , В	0,39	0,36	0,35	0,34	0,32	0,30	0,26	0,15.

Водород ионлари концентрациясининг ортиши H_2 нинг кийматини мусбат томонга суради. Шунинг учун водород ажралиши нордон эритмаларда кузатилади.

Кислород юкори электромусбат потенциалга эга:

нордон мухитда $O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$, $\phi_{O_2}^1 = + 1,23$ в; ишкорий мухитда $1/2 O_2 + H_2O + 2e \leftrightarrow 2OH^-$, $\phi_{O_2}^1 = !0,4$ в.

Кислороднинг сувли эритмалардаги эрувчанлиги кичик бўлганлиги сабабли унинг потенциали электроманфий томонга сурилади. Бу кислородни католда кайтарилишини чегаралайди. Аммо циан эритмасидан олтинни рух билан кайтаришда эритмада кислороднинг бўлиши жараёнга салбий таъсир килади, чунки чўктирилган олтин кайта эритмага ўтади:



Шунинг учун цементациядан олдин эритма кислородсизлантирилади.

АМАЛЬГАМ ЁРДАМИДА КАЙТАРИШ

Амальгама – маъданларнинг симоб билан хосил килган котишмасидир. Маъданларнинг симобдаги эрувчанлиги хар хил, баъзилари кўп, баъзилари эса умуман эримади. 3.3 – жадвалда баъзи бир маъданларнинг симобдаги эрувчанлиги келтирилган.

Гидромаъданчиликда эритмалардан маъдан ионларини симоб катод билан электролиз ёрдамида ёки амальгама ёрдамида кайтариш мумкин. Кўпинча цементация рух ёки натрий амальгамаси билан амалга оширилади.

Амальгама ёрдамида цементациялашнинг бир катор афзалликлари бор, жумладан:

Симоб ва амальгамада водород потенциалининг ўта кучланиш киймати юкори. Шунинг учун сувли эритмалардан оддий цементация ёрдамида ажратиб олиш мумкин бўлмаган маъданларни амальгама ёрдамида кайтариш мумкин.

Бир канча маъданларнинг кайтарилиши уз электрод потенциалларига нисбатан симоб электролда манфий томонга сурилган. Бу эса маъданларни танлаб чўктиришга ёрдам беради.

Амальгамани фаоллаштириш хисобига кайтаришга катнашаётган юзани доимо янгилаш ва бир хил улчамда ушлаб туриш мумкин. Каттик маъдан билан кайтаришда эса анод юза кичиклашиб боради.

3.3 –жадвал

Маъданларнинг симобда эрувчанлиги (S) % (ат), 25°

<i>Маъдан</i>		Маъдан		Маъдан	
J	70,3	K	2,3	Ag	0,07
Tl	43,7	Pb	1,93	Al	0,01
Cd	10,0	Bi	1,6	Cu	0,00
Zn	6,4	Ca	1,48	Ni	7,6*
Na	5,3	Sn	1,21	Co	3,4*
Ga	3,6	Au	0,13	Fe	1,8*

$\text{Me}^{\text{Пк}} + \text{Me}^{\text{O}}$ системаси электрод потенциалидан фаркли $\text{Me}(\text{Ho}) + \text{pe} \rightarrow \text{Me}^{\text{П+}} + \text{Hg}$ системасининг электрод потенциали куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$E = E^{\text{O}}_1 + \frac{RT}{nF} \lg(a_{\text{Me}^{\text{П+}}} \psi a_{\text{Me}(\text{Hg})})$$

бу ерда: $a_{\text{Me}(\text{Hg})}$ – маъданнинг амальгамадаги фаоллиги;

E^{O}_1 – амальгама электродининг нормал потенциали.

Шундай қилиб, амальгаманинг потенциали маъдан ионларининг эритмадаги ва амальгамадаги фаолликлари нисбати функциясидир.

Маълумки, симоб маъданлар билан бирикиб, симобда эрийдиган интерметал бирикма ҳосил қилиши мумкин:



У ҳолда электрод потенциалининг қиймати ($a_{\text{Нд}} = 1$) да куйидаги ифода билан аникланади:

$$E = E^{\text{O}}_1 + \frac{2,3RT}{xnF} \lg \frac{a^x_{\text{Me}^{\text{П+}}}}{a_{\text{Me}_x\text{Hg}_y(\text{Hg})}} \quad (3.18)$$

бу ерда: $E_x = E^{\text{O}}_1 - E^1$, E^1 – кимёвий бирикма ҳосил бўлиш ҳисобига E^{O}_1 нинг ўзгариши, $E^1 = -\Delta G / (nF)$ ΔG – интерметалл бирикма ҳосил бўлиш Гиббс энергияси.

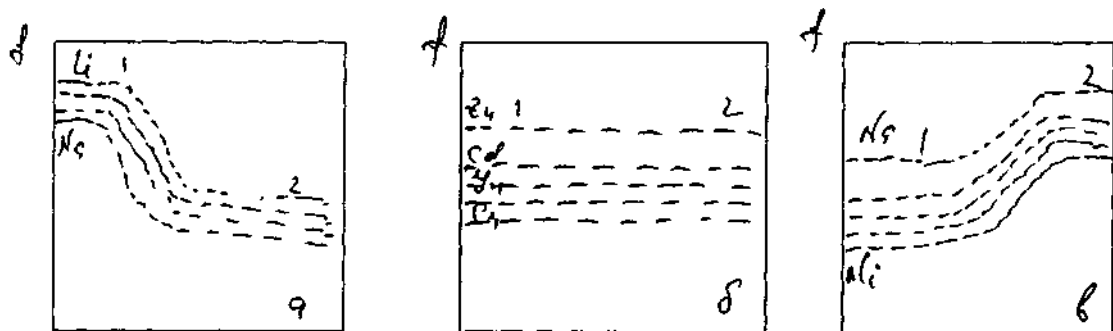
– ифода амальгаманинг потенциали асосан маъданнинг амальгамадаги ва сувли эритмадаги концентрацияларига боғлиқлигини кўрсатади. Шунинг учун амальгамаларнинг потенциалларини маъдан концентрацияси амальгамада ҳам, эритмада ҳам бир хил қийматга эга бўлган системалар учун полярографда ўлчанади ва олинган қиймат ярим тулқин потенциаллари деб аталади.

– расмда маъданларнинг нормал ва коломел электродига нисбатан ўлчанган ярим тулқин потенциаллари кўрсатилган. Расмдаги маълумотлардан маъданларни уч гуруҳга бўлиш мумкин:

Симобга юқори мойилликка эга бўлган маъданлар. Бу гуруҳга ишқорий ва ишқорий – ер маъданлар қиради. Уларнинг ярим тулқин потенциаллари электромусбат томонга сурилган ва реакцияга қиришувчанлик қобилятлари тоза ҳолдагига нисбатан амальгамада анча паст.

Симобда эрийдиган, аммо кимёвий бирикма ҳосил қилмайдиган маъданлар (Zn , Cd , In , Tl , Bi ,.....). Буларнинг ярим тулқин потенциалларидан фарқ қилмайди.

Симобга мойиллиги бўлмаган, унда кам эрийдиган маъданлар (Si , Nl , Co , Fe , Cr , Mn ва бошқалар). Уларнинг ярим тулқин потенциаллари нормал потенциалига нисбатан электроманфий томонга силжиган.



Маъданларни нормал (1) ва ярим тўлқин потенциаллари:

а – симобга мойиллиги бўлган маъданлар;

б – симобда эрувчан маъданлар;

в – симобда кам эрувчан маъданлар.

3.9 –расмда келтирилган кийматларга асосланиб, эритмалардан маъданларни қайси амальгама ёрдамида чўктириш мумкинлигини аниклаш мумкин. Масалан, кобальт, никель ва темирни рух амальгамаси билан кайтариб бўлмайди. Рух амальгамаси билан кадмий, индий ва таллийни осонгина кайтариш мумкин.

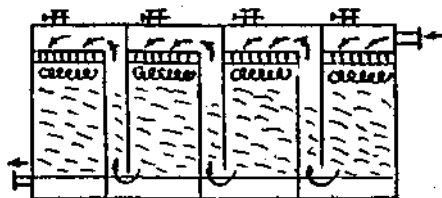
ЦЕМЕНТАЦИЯ УСУЛЛАРИ ВА ДАСТГОХЛАРИ

Цементация усули кайтарилиши керак бўлган маъданнинг хоссаларига, эритманинг таркибига, кайтарувчининг турига ва шаклига, эритма билан кайтарувчиларнинг мулоқот вақтига ва эритманинг хажмига қараб танланади.

Хар қандай шароитда ҳам цементацияга келаётган эритма тиник ва бегона каттик заррачалардан холи бўлиши керак. Бегона, каттик моддаларнинг бўлиши цементация жараёнини секинлаштиради ва олинган чўкманинг сифатини бузади. Эритмани тиник ҳолга келтириш учун, албатта, уни сузгичлардан ўтказиш керак. Саноатда эритмаларни сузиш учун кўпроқ кум, рамали вакуум ёки рамали пресс – сузгичлардан фойдаланилади.

Қуйида баъзи бир маъданларни эритмалардан цементация усули билан ажратиш олиш технологияси ва дастгохлар билан танишиб чиқамиз.

3.10 –расмда олтинни синил эритмасидан рух парахаси билан кайтариш дастгохнинг схемаси келтирилган.



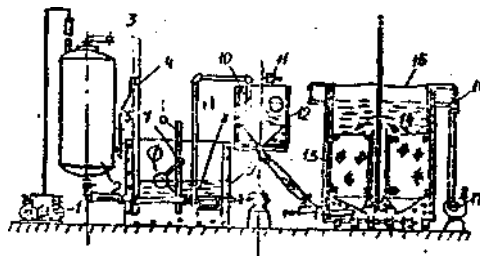
Экстракторнинг схемаси

Дастгох тўғри тўртбурчак шаклида бўлиб, пулат ёки ёғоч тахтадан ва темир бетондан ясалиши мумкин. У экстрактор деб аталади. Экстрактор секцияларга бўлинган. Секцияларнинг туби галвирсимон бўлиб (1); унинг устига рухпарахаси (кириндиси) жойлаштирилади.

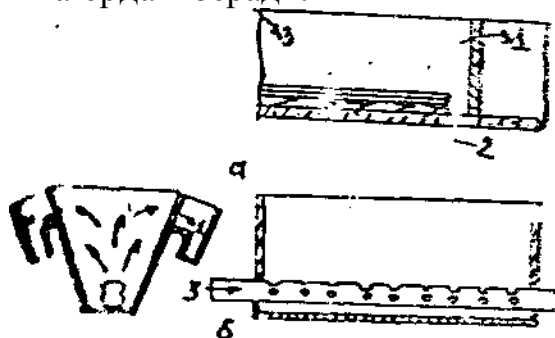
Эритма параха (2) катламидан сизиб ўтиб кейинги булинмага тушади. Экстракторда эритма илон изи ҳаракат қилади ва қайтарувчи билан бир неча бор учрашади.

Цементация давомида рух парahasининг улчами кичиклашиб бориб, галвир тешиклари оркали экстрактор тубига тушади.

Чўктирилган олтин ва рух майдаси экстракторнинг тубида тупланади ва вақти – вақти билан махсус кувур ёрдамида экстрактордан чиқариб турилади.



3.11–расмда синил эритмасидан олтин рух кукуни билан цементациялаш дастгоҳининг схемаси кўрсатилган. Бунда тиник эритма йигувчи бакка (1) берилади ва ундан деайраторга (2) ўтказилади. Деайратор вакуум насосга уланган бўлиб, эритмани кислородсизлантиришга ёрдам беради.



Кислородсизлантирилган эритма аралаштиргичга (3) узатилади. Бу ерда эритма рух кукуни ва кургошин тузининг эритмаси билан аралаштирилади ва сузгичга (4) юборилади. Цементация жараёни сузгичда давом этади, чунки эритма сузгичдаги рух кукуни катламидан ўтказилади.

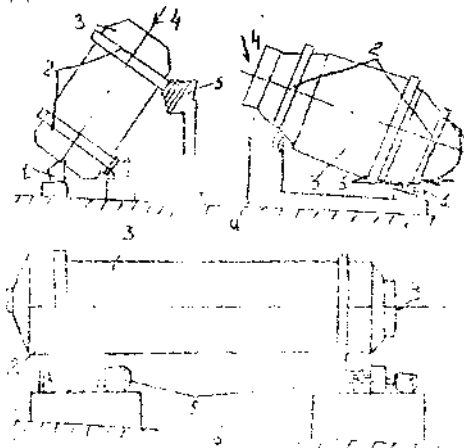
Ҳозирги даврда мисни цементациялаш учун саноатда энг кенг тарқалган дастгоҳлардан нов, айланувчи барабан, тослар, аралаштиргичли чан ва конуссимон дастгоҳлардир. 3.12 –расмда цементациялаш нови кўрсатилган. Бу дастгоҳ тахтадан ёки темир бетондан қилинади. Нов 1–3 қиялик билан ўрнатилган бўлиб, кенглиги 0,5 – 2,0 м, чуқурлиги 0,8–1,5 м, узунлиги эса эритманинг ҳажмига боғлиқ бўлади.

Новнинг пастки қисмига тахтадан қилинган галвирсимон панжара ўрнатилган бўлиб, унинг устига темир қириндилари жойлаштирилади. Эритма галвир ва қиринди катламидан ўтиб, махсус тешиқлар оркали чиқариб юборилади.

Чўктирилган мис кукуни нов тубида йигилади ва у ердан даврий чиқарилиб турилади.

Цементациялаш новлари содда, арзон, энергия талаб килмайди, аммо узун. Эритманинг тезлиги $0,5 - 3 \text{ м}^3/\text{мин}$; новнинг махсулдорлиги $0,7-1,6 \text{ м}^3/\text{соат}$.

3.13 –расмда айланувчи барабан схемаси келтирилган. Бунда дастгохлар биринчи марта Чили корхоналарида ишлатилган. Барабан бронзадан ясалган бўлиб, унинг ички қисми мис билан копланган. Барабаннинг диаметри 2,1м, узунлиги 3м, айланиш тезлиги 8 айл./мин. Барабан цементлагич ихчам, эритма билан кайтарувчи яхши мулоқотда бўлади. 94 – 97% мисни чўктиришга имкон беради.



Барабан цементлагични тахта ёки темирдан ҳар хил ҳажмда яшаш мумкин.

«Кенекот» (АКШ) фирмасининг корхоналарида эритмадан мисни ажратиш олиш учун конус цементаторлар ишлатилади (3.14 –расм).

Дастгохнинг кенглиги 4,3 –4,5м ва баландлиги 7,3 –8,0м бўлиб, у чанга ўхшайди. Чаннинг ичига баландлиги 3,1 – 3,6м бўлган тескари конус ўрнатилган. Конуснинг учидан бир неча най орқали эритма берилади. Конус 15т темир. кириндиси билан тулдирилади. Эритма кайтарувчи катламидан ўтиб, чанда тупланади. Бу билан бирга, чўкмага тушган мис кукунини ювиб чанга ўтказилади. Мис чаннинг тубида тупланади. Бу дастгох ёрдамида бир кунда 10000м эритмадан 98 фоиз мис ажратиш олинади.

3.14, б – расмда конуссимон цементлаш Дастгохнинг бир тури кўрсатилган. Эритма конуснинг учидан берилади ва у юкорига қараб ҳаракатланади. Юкорига кўтарилган сари эритманинг тезлиги камайиб боради. Бу кайтарувчининг улчами бўйича таснифланишини таъминлайди (каттарок заррача пастда, майдаси юльорида). Дастгохнинг юльори лисмида бир нечта конуссимон тусиклар бўлиб, улар майда мис заррачаларни эритма билан чиқиб кетишидан саклайди. Бу дастгохнинг унумдорлиги юкори ва 99 фоиз мисни чўктиришга имкон беради.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯДА ТИНДИРИШ

Хар хил фазалардан (масалан, суюклик – каттиклик) ташкил топган аралашмалар кўп жинсли система деб аталади. Кўп жинсли системалар ишлаб чиқариш шароитида технологик жараёнларни амалга ошириш пайтда хосил бўлади. Заррачалари жуда майда бўлган фаза дисперс (ёки ички) фаза дейилади. Дисперс фаза заррачаларини ураб тўрган фаза эса дисперсион, (ёки ташки) фаза (мухит) дейилади.

Фазаларнинг физик ҳолатига кура турли жинсли системалар куйидаги гуруҳларга: суспензиялар, эмульсиялар, кўпиклар, чанглар, тутунлар, туманларга булинади.

Суюклик ва каттик модда заррачаларидан ташкил топган аралашмалар суспензия дейилади. Каттик модда заррачаларининг улчамига кура суспензиялар шартли равишда куйидагича таснифланади: дагал суспензиялар (заррачалар улчами 100 мкм дан ортик); майин суспензиялар (заррачалар улчами 0,5–100 мкм); лойка (заррачалар улчами 0,1–0,5 мкм); коллоид суспензиялар (заррачалар улчами 0,1 мкм дан кичик). Таркибида кўп микдорда каттик заррачалар бўлган суспензия бўтана деб аталади.

Эмульсиялар икки хил ўзаро бир – бирида эримайдиган суюкликларнинг аралашмасидан иборат бўлиб, бунда биринчи суюкликнинг ичида иккинчи суюкликнинг томчилари таркалган бўлади. Дисперс фаза заррачаларининг улчамлари кенг интервалда ўзгариши мумкин

Суспензия, эмульсия ва коллоидларнинг хоссалари бир – бирига ўхшаш бўлади. Бу системаларнинг асосий тавсифи – уларнинг тургунлигидир. Суспензиянинг тургунлиги дисперс фазанинг улчамига фазалар уртасидаги зичликлар фарқи, мухитнинг ковушқоклигига, хароратга, бегона моддаларнинг бор – йўқлигига ва бошқа омилларга боғлиқ.

Саноатда кўп жинсли системаларни ташкил этувчи фазаларга ажратишга тўғри келади. Гидрометаллургия саноатида кўп жинсли системаларни ажратиш учун куйидаги усуллардан фойдаланилади:

1) чўктириш; 2) сузиш; 3) центрифўталаш.

Огирлик кучи, инерция кучи (жумладан, марказдан кочма куч) ёрдамида кўп жинсли системалар таркибидаги каттик заррачаларни ажратиш чўктириш деб аталади. Агар чўктириш огирлик кучи таъсирида олиб борилса, бу жараён тиндириш дейилади. Тиндириш асосан турли жинсли системаларни бирламчи ажратиш учун ишлатилади.

Сузиш – суюж аралашмаларни говак тусик – сузгич ёрдамида ажратишдан иборат. Бу жараёнда говак тусик суюкликни ўтказиб юборади, мухитдаги каттик модда заррачаларини эса ўзида ушлаб қолади. Сузиш босим ёки марказдан кочма куч таъсирида олиб борилади ва асосан суюкликни каттик моддадан тўлик тозалаш учун ишлатилади.

Центрифугалаш – суспензия ва эмульсияларни марказдан кочма куч таъсирида яхлит ёки говак тусиклар ёрдамида ажратиш жараёнидир. Центрифугалаш жараёнида чўкма ва суюклик фазалари (фугат) ҳосил бўлади.

Тиндириш конуниятлари

Гидрометаллургияда катта хажмда бўтана ҳосил бўлади. Бўтанага ишлов берилгандан сўнг уни фазаларга ажратиш керак. Бўтанани фазаларга ажратиш учун эса асосан тиндириш (чўктириш) усулидан фойдаланилади. Чунки бу усул оддий, кам харж, кўп меҳнат талаб қилмайди. Лекин тиндириш кўрилмалари катта майдонни эгаллайди. Масалан, олтин ажратиб олиш фабрикаси умумий майдонининг 25 фоизини тиндиргичлар эгаллайди. Шунинг учун тиндириш конуниятларини ўрганиб, чуқиш жараёнини тезлаштириш анча иқтисодий самара беради.

Чуқиш тезлигини аниқлаш учун алоҳида олинган шарсимон каттик заррачанинг суюклик муҳитида эркин чуқиши текширилади.

Бунда заррачага огирлик кучи m , кутариш кучи A ва муҳитнинг қаршилик кучи K таъсир қилади (4.1–расм). Чўктиргичнинг ҳаракатлантирувчи кучи ролини огирлик ва кўтариш кучлари уртасидаги фарқ, яъни заррачаларнинг суюкликдаги огирлиги бажаради:

$$p = m - A = \frac{\pi d^2}{6} g (\rho_K - \rho_{\text{м\ddot{u}x}}) \quad (4.1)$$

бу ер да d – заррача улчами, м; g – огирлик кучи тезланиши, м/с²; ρ_K – заррачанинг зичлиги, кг/м³; $\rho_{\text{м\ddot{u}x}}$ – муҳитнинг зичлиги, кг/м³.



Жисмларнинг огирлик таъсирида чуқиши

Муҳитнинг қаршилиги K заррача йуналишига қарама – қарши бўлиб, ишқаланиш ва инерция кучларидан таркиб топган. Ламинар (текис) оқимда ишқаланиш кучлари инерция кучларига нисбатан катта бўлади. Стокс конунига қура, ламинар маромда шарсимон заррачанинг чуқишида муҳитнинг қаршилик кучи қуйидаги тенглама билан топилади:

$$R = 3\pi d \mu \omega_g \quad (4.2)$$

бу ерда: μ – муҳитнинг динамик қовушқоклиги, н.с/м²; ω_g – заррачанинг эркин чуқиш тезлиги, м/с.

Чуқаётган заррача дастлаб тезроқ чуқади, бир оз вақт утгач муҳитнинг қаршилик кучи ҳаракатлантирувчи кучга тенглашганда ўзгармас тезлик билан бир текисда чуқа бошлайди.

Демак, заррача ўзгармас тезликка эга бўлганда $P_1 = P_2$ бўлади. R ва P нинг қийматларини тенглаштириб, қуйидагиларни оламир:

$$\frac{\pi d^3}{6} g (\rho_K - \rho_{\text{мyx}}) = 3\pi d \mu \omega_r$$

бундан чукиш тезлиги

$$\omega_r = \frac{d^2 g (\rho_K - \rho_{\text{мyx}})}{18 \mu} \quad (4.3)$$

4.3 –тенглама Стокс тенгламаси деб аталади ва $Re < 2$ бўлганда ишлатилади. Турбулент маромда ($Re > 500$ бўлганда) инерция кучлари ишқаланиш кучларидан устун туради. У ҳолда каршилиқ кучи R Ньютон қонунига қура топилади:

$$R = KF \frac{\rho_{\text{мyx}} \omega_r}{2} \quad (4.4)$$

2 бу ерда: K – каршилиқ коэффициент.

Агар $Re > 500$ бўлса, $K = 0,44$.

Агар $2 < Re < 500$ бўлса, $K = 18,5/Re^{0.6}$ – заррачанинг ҳаракат қуналишига перпендикуляр бўлган текисликка туширилган проекцияси.

98

Масалан, шарсимон заррача учун $F = \pi d^2/4$

Re – Рейнольдс мезони, $Re = \omega d \rho_{\text{мyx}}/\mu$

Турбулент маром учун қуйидаги тенгликни ёзиш мумкин:

$$\frac{\pi d^3}{6} g (\rho_K - \rho_{\text{мyx}}) = KF \frac{\rho_{\text{мyx}} \omega_K^2}{2}$$

E ва F нинг қийматларини тенгламага қуйгандан сўнг чукиш тезлиги

$$\omega_r = 5,45 \sqrt{[d(\rho_K - \rho_{\text{мyx}}) F \rho_{\text{мyx}}]} \quad (4.5)$$

Шарсимон бўлмаган заррачаларнинг чукиш тезлиги қуйидагича аникланади:

$$\omega = b \omega_r \quad (4.6)$$

бу ерда: b – шакл коэффициент ва

$b = 0,77$ – думалок зарра учун.

$b = 0,43$ – лаппаксимон зарра учун.

$b = 0,66$ – учбурчак шаклдаги заррача учун.

4.3, 4.5 ва 4.6 тенгламалар орқали алоҳида олинган заррачанинг суюқлик муҳитидаги эркин чукиш тезлиги аникланади.

Амалда чўктириш жараёни маълум ҳажмда каттик заррачаларнинг концентрациялари юқори бўлган муҳитда олиб борилади. Бунда сикилган ҳолатдаги чукиш юз беради. Сикилган ҳолатдаги чукиш тезлиги (ω_c) эркин чукиш тезлигидан кичик бўлади, яъни $\omega_c < \omega_r$, чунки сикилган ҳолатдаги чукишда умумий каршилиқ муҳитнинг каршилиги ва заррачаларнинг ўзаро бир – бирига ишқаланиши ҳамда урилиши натижасида ҳосил бўлган каршилиқлар йигиндисига тенг бўлади.

Сикилган ҳолатдаги чукиш тезлигини аниқлаш учун қуйидаги умумий тенгламадан фойдаланилади:

$$Re = \frac{Ar \varepsilon^{4,75}}{18 + 0,6 \sqrt{Ar \varepsilon^{4,75}}} \quad (4.7)$$

$$Ar = \frac{d^3 \rho g (\rho_K - \rho_M)}{\varpi}$$

Бу ерда Ar – Архимед мезони; ϖ – суюкликнинг бўтанадаги хажмий улуши;

$$E = (V_0 - V) / V_0$$

V_0 – суюкликнинг бўтанадаги хажми, m^3 ; V – каттик заррачаларнинг бўтанадаги хажми, m^3 .

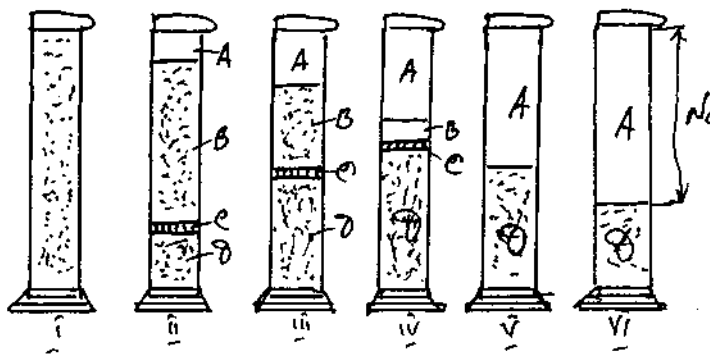
Шарсимон каттик заррачаларнинг сикилган ҳолатдаги чукиш тезлиги куйидаги ифодалар орқали ҳисоблаш мумкин:

$$\omega_c = \omega_0 \varepsilon^{2*10^{-1,82(1-\varepsilon)}}, \text{ агар } \varepsilon > 0,7 \text{ бўлса} \quad (4.8)$$

$$\text{ёки } \omega_c = \omega_0 \frac{0,123\varepsilon^3}{\varepsilon - \varepsilon_0}, \text{ агар } \varepsilon \leq 0,7 \text{ бўлса} \quad (4.9)$$

ЧУКИШ ТЕЗЛИГИНИ ТАЖРИБА ЙЎЛИ БИЛАН АНИКЛАШ

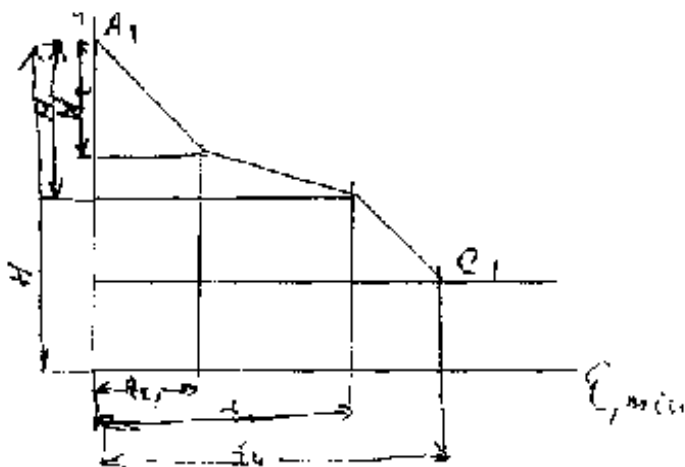
Чукиш тезлигини тажриба йўли билан аниклаш учун текшириляётган бўтананинг намунаси цилиндрга жойлаштирилиб, маълум вақт давомида тиндирилади (4.2 – расм). Цилиндрга миллиметрларга бўлинган коғоз ёпиштирилган бўлади.



Чўктириш тезлигини аниқлаш

Биринчи цилиндр да (I) дастлабки бўтана кўрсатилган. Маълум вақтдан сўнг цилиндрнинг баландлиги бўйича бўтана катламларга ажралади: А – тиник суюклик; В – чукаётган катлам; С – оралик катлам; D – зичлашаётган катлам (II ва III цилиндрлар). Кейин (III ва IV цилиндрлар) А ва D катламлар калинлашиб боради. В – катлам эса озаяди. Тиндириш давом эттирилса (V цилиндр) В ва С катлам йўқолиб, А катлам ва D катлам бир-бири билан учрашишади. Бу вақтда чукиш жараёни секинлашади. VI цилиндрда узок вақт давомида чўкма зичлашиб, унинг хажми озайганлиги кўрсатилган. Демак, чўктириш жараёни А ва D катламлари учрашган вақтгача давом эттирилади. Бу вақт критик нукта деб аталади.

4.3 – расмда чўктириш жараёнининг графиги кўрсатилган. Бунда абсцисса ўкига чўктириш вақти, ордината ўкига эса А катламнинг баландлиги куйилган. A_1 нукта тиник катламни ҳосил бўлиш дақиқасига тўғри келади. Тиник катлам кенгая бориб, B_1 нукта (критик нукта) га келади. Сўнгра чўкма зичлашиб, тиндириш жараёни C_1 нуктада тамом бўлади.

$$Y_i = H_i/\tau_i$$

$$v_v = (H_1 - H_2) / \tau, \quad \text{м/с}$$

Чўктириш жараёнини жадаллаштириш усуллари

Гидрометаллургияда хосил бўладиган бўтаналардаги каттик заррачаларнинг улчамлари кенг интервалда бўлиб, миллиметрлардан то микроннинг улушигача катталиқдаги заррачалардан иборат. Бўтанани фазаларга ажратишда йирик заррачалар кийинчилик тутдирмайди, улар узларининг огирлик кучи ҳисобига осонгина чуқиши мумкин. Майин суспензия, лойка ва коллоид даражасидаги майда заррачалар эса жуда секин чуқади. Улар ҳатто узок вақт давомида чуқмаслиги ҳам мумкин. Чунки бу заррачаларнинг чуқиши учун улар бир-бири билан бирикиб, йирик зарра хосил қилиши керак.

Аммо, ўта майда заррачаларнинг сирти катта бўлганлиги учун суюқликдаги ионлар уларга осон ёпишади, яъни адсорбцияланади. Натижада барча заррачалар мусбат ёки манфий зарядга эга бўлиб, бу заррачалар бир – биридан кочади, бу эса коллоид эритманинг барқарор бўлишига олиб келади. Зарядланган коллоид заррача эритмадан карама – қарши зарядли ионларни тортиб олишга интилади, натижада заррача билан суюқлик орасида карама – қарши зарядли ионлар қавати, яъни қуш электр қават вужудга келади.

Суюқ фазадаги карама – қарши зарядли ионлар икки қуч таъсирида туради: бу қучлардан бири электростатик қуч бўлиб, коллоид заррачалар ионларни ана шу қуч билан тортади, иккинчиси эса суюқлик заррачаларининг иссиқлик ҳаракат қучи бўлиб, бу қуч карама – қарши зарядли ионларни тарқатиб юборишга интилади, яъни бу ионлар диффузияланишга ҳаракат қилади. Бир – бирига карама – қарши ана шу электростатик ва диффузион қучлар таъсирида коллоид заррача атрофида карама – қарши зарядли ионларнинг диффузион атмосфераси хосил бўлади, яъни дисперсний муҳит сув бўлса, заррачалар сув диполлари қуршовида бўлади.

Бундан ташқари, суюқлик каттик заррачага (ёки заррача суюқликка) нисбатан ҳаракатланганда қуш электр қаватнинг адсорбцион ва диффузион қаватлар чегарасида электрокинетик потенциали (ёки дзета – потенциал) хосил бўлади. Уни ζ – ҳарфи билан белгиланади. Бу ҳодиса ҳам заррачаларнинг бир – бири билан ёпишиб, йириклашишига тусқинлик қилади.

Демак, чўктириш жараёнини жадаллаштириш учун заррачаларни бир – бири билан бириқишига ҳалакит берувчиюқорида зикр этилган қучларни бартараф этиш керак бўлади. Бу қуйидагича амалга оширилиши мумкин.

1.Суспензияни қиздириш йўли билан: бунда суспензиянинг қовушқоқлиги қамайиши натижасида заррачалар бир – бирига яқинлашиш ва бириқиш имкониятига эга бўлади.

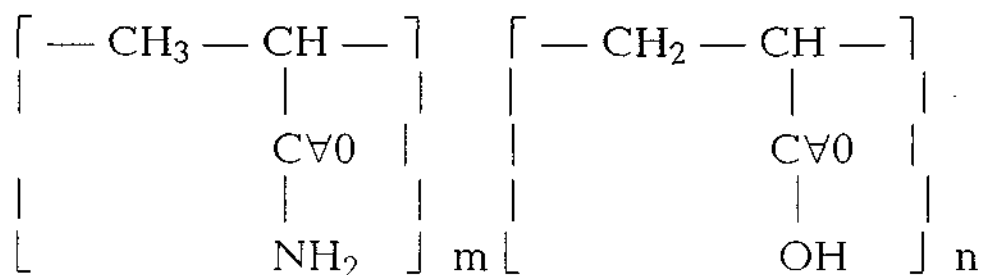
2.Суспензияга магнит майдонида ишлов бериш йўли билан: бунда магнитланиш хусусиятига эга бўлган заррачалар магнитланиб, бир – бирини қучлироқ тортиш қучига эга бўлади ва бирлашиб йирик зарра хосил қилади.

3.Суспензияга, ундаги каттик заррачаларнинг зарядларига карама – қарши ишорали ионлари, молекулалари бўлган моддалар – анорганик

электролитлар (ишкорлар, кислоталар, тузлар), коллоидлар (желатина, агар – агар, сапонин), сирт –фаол органик моддаларнинг сувдаги эритмалари (юкори молекуляр спиртлар, кислоталар, эфирлар) кушиш йўли билан: бунда кушилган реагентлар таъсирида заррачалар зарядсизланиб, уларнинг электрокинетик потенциаллари 0,03 В гача пасайиши сабабли ўзаро бирикиш имкониятига эга бўлади, бундан ташқари, бўтанага кушилган модда молекулалари ъутбланган томони билан заррачага шимилиб, зарядсиз томони ташқарига караган бўлганлиги сабабли, заррача нам юкмас (гидрофоб) бўлиб, сув диполлари куршовидан озод бўлади ва бир – бири билан Ван – дер – вальс тортиш кучи хисобига ўзаро бирикиб (коагуляцияланиб) йирик зарра (пага) хосил килади.

4.Суспензияга чизикли тузилишига эга бўлган юкори полимерли – табиий (крахмаллар, дурадгорлик елимлари) ва сунъий (полиакриламид, «комета», «метас» реагентлари) бирикмаларни кушиш йўли билан: бунда каттик заррачалар кушилган реагентнинг юпка пардаси билан ураб олинади ва шу полимер молекулаларининг ўзаро тортишиш кучи хисобига заррачалар бир – бирига ёпишади. Бу жараён флокуляцияланиш деб аталади.

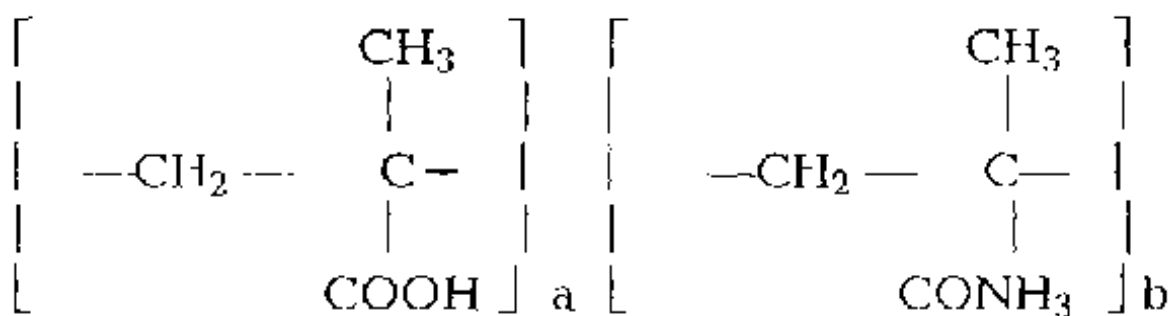
Ишлаб чиқаришда кенг ишлатилаётган полиакриламид (ПАА) нинг тузилиши формуласи:



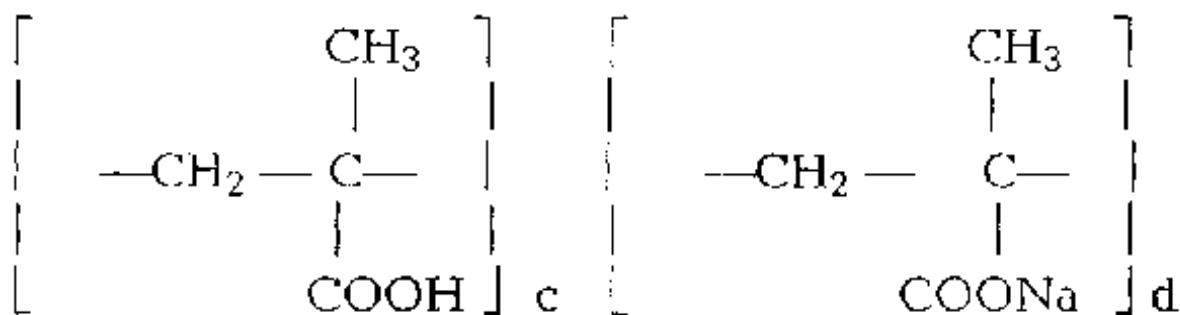
ПАА нинг молекуляр массаси $0,5 \cdot 10^6$ дан $5,3 \cdot 10^6$ гача бўлиб, 8% эритма холда чиқарилади. Сувда яхши эрийди.

Бўтанага 4 – 40 г/т дан 30 – 200 г/т гача кушилади (каттик заррача хисобидан).

«Метас»нинг тузилиш формуласи:



бўлиб, унинг молекуляр массаси 300 000 га тенг. «Комета»нинг тузилиш формуласи:



«Комета» нинг молекуляр массаси 300 000 га тенг, у 0,05% ли эритма холда ишлатилади.

СУЗИШ

Сузиш конуниятлари

Суспензиями босимлар фарки таъсирида говак тусиклар ёрдамида суюк ва каттик фазаларга ажратиш сузиш (филтрлаш) деб аталади. Босимлар фарки хавони сийраклаштириш ёки ортикча босим бериш йўли билан ҳосил қилинади. Суюклик тусикнинг говаклари оркали ўтиб кетади, каттик заррачалар эса тусик сиртида ушланиб қолади ва у чукма деб аталади.

Сузиш жараёнининг бошлангич даврида суюклик факат говак тусикдан ўтади, кейинчалик тусик юзасига чукма утиргандан сўнг у чукма катламидан ҳам сизиб ўтиши керак. Жараён давомида чукма катлами калинлашиб боради; шунга мутаносиб суюкликнинг сизиб ўтишига қаршилиги ортиб боради. Чукма калинлиги маълум даражага етганда, сузиш юзасига бўтана бериш тухтатилади. Ҳосил бўлган чукма катлами оркали хаво ўтказилиб, у кўритилади. Сўнгра сузиш юзадан чукма олиб ташланади ва жараён қайтарилади. Ҳозирги замон сузиш дастгохларида сузиш юзасига бўтана бериш, чукмани туплаш, уни кўритиш, ажратиб олиш каби ишлар тартиб билан автоматик бажарилади.

Олинган чукманинг таркибида 10 ÷ 20% гача намлик (w) бўлади. Намликнинг микдори заррачаларнинг улчамига, чукманинг тузилишига, сузгичнинг турига ва бошқа омилларга боқлиқ.

Сузиш жараёнида сиқилувчи ва сиқилмайдиган чукмалар ҳосил бўлади. Сиқилувчи чукмалардаги заррачалар босим ортиши билан деформацияга учраб, уларнинг улчами кичиклашади. Сиқилмайдиган чукмаларда босим ортиши билан заррачаларнинг шакли ва улчами деярли ўзгармайди. Сиқилмайдиган чукмаларда сузиш жараёни осонроқ ўтади ва чукмадаги намлик анча кам бўлади.

Сузиш жараёнининг унумдорлиги ва олинадиган суюкликнинг тозалиги, асосан сузгич тусикнинг хусусиятларига боғлиқ. Сузгич тусикнинг тешиклари катта ва гидравлик қаршилиги кичик бўлиши зарур. Сузгич тусиклар сифатида майда тешикли турлар, турли газламалар, сочиловчан ашёлар (кум, майдаланган кумир ва х.к.), сопол буюмлар ишлатилади. Сузгич

мато сифатида пахта, юнг ва сунъий толалардан тукилган газламалар ишлатилади.

Сузгич тусиклардан олдинги ва кейинги босимлар фарки ёки сузгич матога суюклик босимини хосил килувчи марказдан кочма кучлар сузиш жараёнининг ҳаракатлантирувчи кучи вазифасини бажаради.

Ҳаракатлантирувчи кучлар турига қараб, сузиш икки гуруҳга бўлинади: 1. Босимлар фарқи таъсирида сузиш. 2. Марказдан кочма кучлар таъсирида сузиш (центрефугалаш).

Сузиш жараёнининг самарадорлиги ва сузиш дастгоҳининг иш унуми сузиш тезлиги билан тавсифланади.

Сузиш тезлиги вақт бирлиги ичидаги суюкликнинг ҳажмини билдиради. Сузиш тезлиги бўтана, чуқма ва суюкликнинг хоссаларига, сузиш маромига ва бошқа катталикларга боғлиқ. Сузиш ламинар оқимда боради. Сузиш тезлигининг тенгламаси қуйидагича мулоҳаза юритиш билан келтириб чиқарилган.

Сувнинг сузгич мато ва чуқма катлаидан сузиб ўтишини чуқмадаги капиллярлардан ўтишига ўхшатиш мумкин. Капилляр найчадан ўтаётган сувнинг ҳажми ($m^3 \psi_C$) Пуазейл қонунига биноан қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$V_K = \frac{\pi}{1r\xi} + \frac{\Delta P d^4}{1\mu} \quad (5.1)$$

бу ерда: ΔP – босимлар фарқи, Па;

d – капилляр диаметри, м;

l – капилляр узунлиги, м;

– суюкликнинг қовушқоқлиги, Па*с.

– тенгламадан суюкликнинг капиллярдан оқиб чиқиш тезлиги:

$$v = \frac{V_K}{F} = \frac{4V_K}{\pi d^2} = \frac{\Delta P d^2}{32 l \mu} \quad (5.2)$$

бу ерда $F = (\pi d^2)/4$: – капиллярнинг қесим юзаси

$(d^2) / (32 l) = 1/\kappa$ ёки $(32 l) = d^2 = R$ – бўлиб, бу капилляр деворларнинг сув оқимига қўрсатаётган қаршилиги, у ҳолда

$$v = \frac{\Delta P}{\mu R}$$

Бўтанани сузиш жараёнида суюклик оқимида чуқма ва сузгич мато қаршилиқ қўрсатади, яъни

$$R = R_r h + R_C \quad (5.3)$$

бу ерда R_r – чуқманинг ҳажм бирлигидаги солиштирма қаршилиги;

R_C – сузгич матонинг солиштирма қаршилиги;

h – чуқманинг қалинлиги. У ҳолда

$$v = \frac{\Delta P}{\mu R} = \frac{\Delta P}{\mu(R_r h + R_C)}$$

Маълумки, $v = dV_K / F d\tau$,

$$(1/F) [(dV_K) / (d\tau)] = (\Delta P) / [\mu (R_r h + R_C)]$$

$$(dV_K) / (d\tau) = (F \Delta P) / [\mu (R_r h + R_C)] \quad (5.4)$$

Чукма катламининг калинлиги

$$H = \alpha V_K / F; \quad \alpha = V_r / V_C$$

бу ерда α – бир хажм суюқликдаги чуқманинг хажми, у ҳолда 5.4 – тенгламадоши

$$dV_K / d\tau = (\Delta P F^2) = [\mu (R_r \alpha V_K + R_C F)] \quad (5.5)$$

– тенгламани босим ўзгармас ҳолатида интегралласак

$$\tau = [(\mu R_r \alpha) / (2 \Delta P F^2)] V_K^2 + [(\mu R_C) / (\Delta P F)] V_K \quad (5.6)$$

$$(\tau / V_K) = [(\mu R_r \alpha) / (2 \Delta P / 2)] V_K^2 + [(\mu R_C) / (\Delta P F)] \quad (5.7)$$

– тенглама ($\tau = V_K$) = $f(V_K)$ бўлиб,

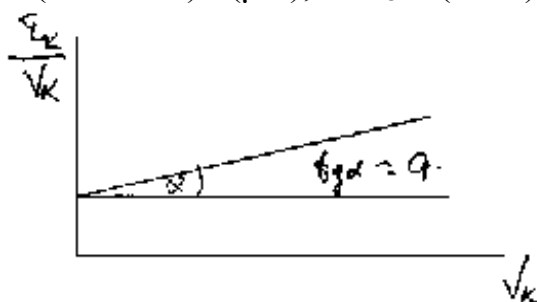
$$y = ax + b \quad (5.8)$$

кўринишдаги тўғри чизик тенгламасидир:

бу ерда $a = (\mu R_r \alpha) = (2 \Delta P F^2)$ – сузиш эгри чизигининг оғиш бурчаги тангенси ($\tan \beta = a$), $b = (\mu R_C) / (\Delta P F)$ – ордината ўқини кесиб ўтиш баландлиги (12.2 – расм).

a ва b ларнинг кийматлари топилгандан сўнг R_r ва R_C ларни кийматлари куйидаги тенгламадан топилади

$$R_r = (1 \Delta P F^2 a) / (\mu \alpha); \quad R_C = (\Delta P / b) / \mu \quad (5.9)$$



Сузиш графиги

Режа :

1. Ликвация жараёнлари.
2. Фазалар ажралишининг асосий принциплари..

Ликвация - деб суюқ ҳолдаги ёки қотаётган суюқликнинг бир жинслилигининг бузилишига айтилади. Гетероген суюқликда фаза биридан ажрала бориб, алоҳида мустақил қават ташкил қилади. Енгил фаза юқори қаватда, оғири пастки қаватда жойлашади. Ликвациянинг бу жараёнини оғирлик кучи юзага келтиради. Бунда система потенциал энергиянинг энг кам ҳолатини эгаллашга ҳаракат қилади. Металлургия жараёнларида ликвациядан фазаларни ажратишда кўп фойдаланилади. Бу усул юқори температурада энг оддий ва бирдан-бир усул ҳисобланади. Бирор системанинг фаза ҳолати, яъни фазалар сони таркиби ва ҳар бир фазанинг миқдори ҳолат диаграммалари ёрдамида берилган температура ва босимда аниқланади. Суюқ ва қаттиқ системалар учун босимнинг таъсири кам бўлади.

Системанинг ҳолати температура билан аниқланади. Бир хил температуралик вазията жараёнини кўриб чиқамиз. Бунда система фазаларининг таркиби ва ҳолати аниқланади. Демак бу фазаларнинг барча физик характеристикалари, яъни зичлиги, қовушқоқлиги ва сирт таранглиги аниқланади. Ажраладиган суюқлик ҳажмида 2 суюқ қават ҳосил бўлади: оғири пастда ва енгил юқорида. Бошланишда қаватлар ўртасида аниқ чегара йук. Пастки оғир ҳолатдан енгил суюқлик томчилари чегарага енгил қаватга кўтарилади. Юқори енгил қаватга эса оғир суюқлик томчилари пастки чегарага силжийди. Етарлича кўп вақт тиндирилганда тўлиқ ажралишга эришиш мумкин. Идиш ичида тўлиқ ажралган аниқ чегарали 2 қават ҳосил бўлади. Фазаларнинг тўлиқ ажралишига кетадиган вақти томчиларнинг бир фазадан иккинчи фазага ўтадиган тезлигига боғлиқ. Ажралиш жараёни Стокс формуласи билан аниқланади.

$G = 4/3 \pi r^3 dg$ дин га кўра шарсимон қисимлардан ташкил топади.

Бу формула ёрдамада шарсимон кичик заррачаларнинг тезлигини ҳисоблаш мумкин:

$$V = \frac{2r^2g(d-d_0)}{9\eta} \quad \text{Стокс формуласи.}$$

Бу ерда: V - заррачаларнинг вертикал ҳаракатдаги тезлиги, см/сек.

r – шарсимон заррачанинг радиуси, см.

d - заррачанинг зичлиги, г/см³

d_0 – муҳитнинг зичлиги, г/см³.

η – муҳитнинг қовушқоқлиги, г/см сек.

g – эркин тушиш тезланиши 981 см/сек².

Шундай қилиб, Стокс формуласи бўйича заррачаларнинг кўтарилиш ёки ботиш тезлиги унинг радиусининг квадрати ва заррача ва муҳитнинг зичликлари айирмасига тўғри пропорционал ва муҳитнинг қовушқоқлигига тескари пропорционалдир. Ажралиш вақти заррачалар тезлиги ошиши билан камаяди. Ҳамда зичликлари фарқининг ошиши, заррачаларнинг каттариши ва муҳитнинг суюқланиши ликвацияга яхши шароит яратиб беради. Заррачаларнинг катталашиши (коалесценция) заррачаларнинг бири-бирига тўқнашишидан ҳосил бўлади. Заррачалар қўшилишганда уларнинг умумий юзалари камаяди. Демак, чегаравий юза энергияси ҳам камаяди. Заррачаларнинг катталашишига юзадаги тортишиш кучлари ва суюқлик фазаларининг қовушқоқлиги ижобий таъсир этади. Ажраладиган фазаларнинг зичлиги асосий факторлардан бири ҳисобланади. Зичлиги бир хил бўлган фазаларни ажратиб бўлмайди. Температуранинг ошиши леквацияни тезлатади, чунки бунда суюқ фазанинг қовушқоқлиги ортади. Баъзан температуранинг ошиши компонентларнинг ажралишга салбий таъсир этиши ҳам мумкин. Чунки бу ҳолда ҳолат диаграммасига биноан суюқлик

таркибининг фарқи камаяди. Металлургияда 2 суюқ фазани ажратиш - бу шлакни металлдан ёки шлакни штейндан ажратишдан иборат. Суюқ металл ёки штейн ҳамма вақт оғир фаза ҳисобланади. Шлак енгил фаза ҳисобланади. Металл ва штейн суюқликлари жуда қуюқ бўлиб қовушқоқлиги пуазнинг кичик қиймати билан ўлчанади. Шлакнинг эса қовушқоқлиги юқори 5-50 пуазгача.

Металл ва штейн қаватларида шлакнинг суюқ зарралари тезроқ ажралади. Шлакнинг қаватидан эса суюқ металл зарралари жуда секин ажралади. Шунинг учун охириги натижа шлак қаватининг металл ва штейн зарраларидан тўлиқ ажралиши билан аниқланади.

Узлуксиз ишлайдиган эритгичларда металл ва шлак ёки шлак ва штейн ликвация кечадиган ҳажмга узлуксиз тушиб туради. Шлакнинг юқори таркибида кам металл бўлгани узлуксиз юқори тешикдан оқиб туради. Оғир металл ёки штейн қатлами идиш тубида жойлашган тешикдан вақти-вақти билан чиқарилиб турилади. Идиш ҳажмининг ошиши ва йиғилиб қолган шлакнинг олиниб турилиши ликвацияни тезлатади. Идиш тубида 2-фазанинг кўп йиғилиши ўринли эмас, чунки ҳажм камайиб шлакнинг ажралишига кўп вақт кетади. Мосламанинг ҳажми унчалик катта бўлмаса эритма ва шлакни кўшимча катта ҳажмли тинитгичда ажратилади. Мис, никел ва кўрғошинларни рудадан ажратиш олинганда юқоридаги усул қўлланилади.

Икки суюқликни ажратишда, таркиби ва фазалар сони уларнинг ҳолат диаграммалари бўйича аниқланади.

Суюқ ва қаттиқ фазаларни ажратишда эса ҳолат диаграммасидан ликвидус ва солидус чизиқлари ёрдамида топилади.

Баъзи системаларда компонентлар ўзгармас таркибли қаттиқ фаза ҳосил қилади. Бошқа системаларда эса ўзгарувчан таркибли қаттиқ қотишмалар ҳосил қилади. Биринчи ҳолда натижа ажралиш температураси билан аниқланади. Иккинчи ҳолатда бундан ташқари совуш тезлигига ҳам боғлиқ. Ҳосил бўлган фазаларни ажратиш ҳар хил зичликка эга бўлишса оғирлик кучи орқали амалга ошади. Майда кристалларнинг ажралиши Стокс формуласига тўғри келади.

Булардан ташқари фазаларга ажратиш филтрлаш орқали амалга ошади.

Назорат учун саволлар.

1. Ликвация жараёнлари моҳиятини тушунтиринг.
2. Стокс формуласини тушунтиринг.

Фойдаланилган адабиётлар.

1. Ванюков А.В., Зайцев В. Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия. 2002. 378 с.
2. Вольский А.В., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 2001. 396 с.

