

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/361494626>

Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi

Book · June 2019

CITATIONS

0

READS

673

3 authors:



[Anvar Abdullayevich Yusupkhodjayev](#)
Tashkent State Technical University

86 PUBLICATIONS 592 CITATIONS

SEE PROFILE



[Shokhrukh Toshpo'latovich Khojiev](#)
Tashkent State Technical University

330 PUBLICATIONS 1,675 CITATIONS

SEE PROFILE



[Saodat Mirzajonova](#)
Tashkent State Technical University

130 PUBLICATIONS 118 CITATIONS

SEE PROFILE



PIROMETALLURGIYA
JARAYONLARI
NAZARIYASI

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

**A.A. YUSUPXODJAYEV, S.B. MIRZAJONOVA,
SH.T. HOJIYEV**

PIROMETALLURGIYA JARAYONLARI NAZARIYASI

O‘zbekiston Respublikasi oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi
tomonidan oliy o‘quv yurtlari 5310300 “Metallurgiya” ta‘lim yo‘nalishi
talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan

Toshkent - 2019

UDK 669.2

Yusupxodjayev A.A., Mirzajonova S.B., Hojiyev Sh.T.
Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi. Darslik. – T.: _____2019. - 333 b.

Darslikda pirometallurgiya jarayonlarining nazariy asoslari, moddalarning suyuq va qattiq holatining tuzilishi va ushbu xossalari bilan turli birikmalar (asosan, oksid va sulfidlar) orasidagi fizika-kimyoviy xususiyatlari bilan uzviy bog‘liqligi bayon etib o‘tilgan. Muhim pirometallurgik jarayonlar: moddalarni parchalanishi, metall va sulfidlarning oksidlanishi, moddalarning tiklanishi, moddani suyuq holati, likvatsion jarayonlar, bug‘lanish va kondensatsiyalanish va shu kabi boshqa jarayonlarning termodinamik tahlili keltirilgan. Asosiy va keng tarqalgan pirometallurgik jarayonlarning mexanizmi va kinetikasining ajralib turadigan xossalari keltirilgan, jarayonlarni intensivlashtirishning prinsipial yo‘llari o‘z o‘rnini topgan.

Shu soha magistrлари, kasb-hunar kollejlari talabalari va ilmiy – tekshirish hamda sanoat korxonalarida faoliyat yuritayotgan muxandis – texnik xodimlarga foydali bo‘lishi mumkin.

Taqrizchilar:

M.M. Yakubov – “Fan va taraqqiyot” DUK rais muovini, texnika fanlari doktori, professor.

X.R.Valiyev – “Metallurgiya” kafedراسi mudiri, texnika fanlari nomzodi, dosent

Annotatsiya

Mazkur darslik "Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi" fani asosida yozilgan bo'lib, u ma'ruza matnlari, amaliy mashg'ulotlar hamda boshqa materiallarni o'z ichiga jamlagan. Unda metallar va ularning tuzilishi, oksid va sulfid tizimlarida fazalar muvozanati, oksid va sulfidlarning parchalanish jarayonlari, oksidlanish va tiklanish jarayonlari, moddalarning suyuq va qattiq holati, metallarning shlak orqali yo'qotilishi, metallarni tozalash usullari, bug'lanish va kondensatsiyalanish jarayonlari hamda ularning kinetikasi va termodinamikasiga doir mavzular yoritib o'tilgan.

Аннотация

Данной учебник написан на основе предмета "Теория пирометаллургических процессов" и содержит в себе текст лекций, семинаров и других материалов. В нем рассматриваются такие темы как, металлы и их строения, баланс фаз в оксидных и сульфидных систем, процессы расщепления оксидов и сульфидов, процессы восстановления и окисления, жидкие и твердые состояния веществ, потеря металлов с шлаками, методы очистки металлов, процессы испарения и конденсирования, а также их кинетика и термодинамика.

Annotation

This tutorial is written on the basis of the subject Theory of pyrometallurgy processes and contains the text of lectures, seminars, and other materials. It covers topics such as metals and their structure, the balance of phases in the oxide and sulfide systems, splitting processes of oxides and sulfides, the processes of reduction and oxidation, liquid and solid states of substances, the loss of metal from slag, methods of metal cleaning, working processes of evaporation and condensation as well as their kinetics and thermodynamics.

MUNDARIJA

SO‘Z BOSHI	
KIRISH	
I-BOB. Pirometallurgik jarayonlarning nazariy asoslari	
1.1. Metallar haqida tushuncha	
1.2. Metallarni kristall panjaralari	
1.3. Metall panjaralarining real tuzilishi	
1.4. Qattiq moddaning tuzilishi va ularning pirometallurgik jarayonlar- ga ta’siri	
1.5. Metallurgik jarayonlarni termodinamikasi	
1.6. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va metallurgik jarayonlarning yo‘nalishi	
1.7. Korroziya turlari. Metallarni korroziyadan saqlash	
II-BOB. Oksid va sulfid sistemalarida fazalar muvozanati	
2.1. Qattiq oksid va sulfidlarning qisqacha tavsifi	
2.2. Fe – S sistemasining fazalar diagrammasi	
2.3. Cu – S sistemasining fazalar diagrammasi	
2.4. Fe – O sistemasining fazalar diagrammasi	
2.5. Cu – O sistemasining fazalar diagrammasi	
2.6. Metall – oltingugurt sistemasida fazaviy muvozanat	
III-BOB. Oksid va sulfidlarning parchalanish jarayonlari termodinamikasi	
3.1. Ajralish jarayonining umumiy tushunchalari	
3.2. O‘zgarmas tarkib sharoitida moddalarning parchalanishi	
3.3. Moddalar parchalanishining haroratga bog‘liqligi	
3.4. Eritma hosil qiluvchi moddalarning parchalanishi	
3.5. Parchalanish jarayonining mexanizmi va kinetikasi	

3.6. Oksid, sulfid va galogenidlarning parchalanish jarayoni termodinamikasi

IV-BOB. Metallarning oksidlanishi va sulfidlanishi

- 4.1. Metallarning oksidlanish kinetikasi
- 4.2. Metallarning oksidlanish mexanizmi
- 4.3. Yuqori haroratli oksidlanish
- 4.4. O‘zgaruvchan valentli metallarning oksidlanishi
- 4.5. Metallarni oksidlash orqali tozalash asoslari
- 4.6. Pirometallurgiyada gazli hisoblashlar

V-BOB. Sulfidlarning oksidlanishi va sulfid – oksid sistemasining

o‘zaro ta’siri

- 5.1. Qattiq sulfid oksidlanishining termodinamikasi
- 5.2. Eritma holidagi sulfidlarning oksidlanishi
- 5.3. Sulfidlar oksidlanishining kinetikasi
- 5.4. Sulfidlarning oksidlanish mexanizmi
- 5.5. Oksidlanish – qaytarilish (tiklanish) reaksiyalari va jarayonlar kinetikasini hisoblash

VI-BOB. Tiklanish jarayonlari

- 6.1. Oksidlarni gazsimon tiklovchi modda bilan tiklanish jarayoni termodinamikasi
- 6.2. Tabiiy gaz bilan tiklanish jarayonlari
- 6.3. Uchuvchan oksidlarning tiklanishi
- 6.4. Eritma holatidagi oksidlarning tiklanishi
- 6.5. Qattiq uglerod bilan tiklanish jarayonlari
- 6.6. Metallotermiya
- 6.7. Metallarni plazma bilan tiklash
- 6.8. Metallarni sulfidlardan tiklanishi
- 6.9. Tiklanish jarayonining mexanizmi va kinetikasi

6.10. Tiklanish jarayonlari

VII-BOB. Kimyoviy kinetika elementlari

7.1. Gomogen reaksiyalar kinetikasi

7.2. Geterogen reaksiyalar kinetikasi

7.3. Pirometallurgik jarayonlar kinetikasi

VIII-BOB. Moddaning suyuq holati

8.1. Metallurgiyada shlak eritmaları

8.2. Oksidli eritmaların tuzilishi

8.3. Shlak eritmalarının holat diagrammalari

8.4. Oksid sistemalarining uch komponentli diagrammalari

8.5. Shlak eritmalarının yopishqoqligi

8.6. Shlak eritmalarının sirt tarangligi

8.7. Suyuq shlaklarning zichligi

8.8. Suyuq shteyn va sulfidli eritmaların tuzilishi, fizika-kimyoviy xususiyatlari

8.9. Statistik termodinamikaning suyuq shlak va shteynlarga qoʻllanilishi. Moddalarning aktivligi

8.10. Metallurgiyada shlak eritmaları.....

IX-BOB. Metallarning shlak bilan isrofi

9.1. Metallarning shlak bilan chiqib ketishi

9.2. Metallarning shlak bilan mexanik isrofi

9.3. Shlak bilan metallning isrofi va uni kamaytirish yoʻllari

X-BOB. Kondensatsiyalangan fazalarda kontakt hodisalar

10.1. Kondensatsiyalangan fazalarda kontakt koʻrinishlar

10.2. Yarim oʻtkazgich va metall kontakt chegarasi

10.3. Metall (yarim oʻtkazgich) – ion oʻtkazgich kontakt chegarasi

10.4. Yallig‘ qaytaruvchi eritish jarayonida shiteyn tarkibini aniqlash

XI-BOB. Metallarni tozalashning kristallizatsion usullari

11.1. Metallarni likvatsiya orqali tozalash

11.2. Yo‘naltirilgan kristallizatsiya va zonali eritish

11.3. Metallarni tiklovchilar yoki elektr toki ta‘sirida tozalab nihoyatda toza metallar olish

XII-BOB. Bug‘lanish va kondensatsiyalanishning nazariy asoslari ...

12.1. Eritma va oddiy moddalarni bug‘lanish termodinamikasi

12.2. Metallarni qayta haydash jarayonining nazariy asoslari

12.3. Rektifikatsiya

12.4. Bug‘lanish va kondensatsiyalanish jarayonlarining mexanizmi va kinetikasi

12.5. Eritmaning qaynashi

12.6. Kimyoviy tahlillar asosida jismning mineral tarkibini va solishtirma issiqlik sig‘imini aniqlash

ILOVALAR

Tavsiya etilgan adabiyotlar

Содержание

Предисловие

Введение

Глава 1. Теоритические основы пирометаллургических процессов

1.1. Понятие о металлах

1.2. Кристаллические решетки металлов

1.3. Реальное строение решетки металлов

1.4. Строение твердых веществ и влияние их к пирометаллургичес-

ким процессам	
1.5. Термодинамика металлургических процессов	
1.6. Второй закон термодинамики и направление металлургических процессов	
1.7. Виды коррозии. Защита металлов от коррозии	
Глава 2. Фазовые равновесия в системах Me – O и Me – S	
2.1. Краткая характеристика твердых окислов и сульфидов	
2.2. Фазовая диаграмма системы Fe – S	
2.3. Фазовая диаграмма системы Cu – S	
2.4. Фазовая диаграмма системы Fe – O	
2.5. Фазовая диаграмма системы Cu – O	
2.6. Фазовая равновесия в системах металл – сера	
Глава 3. Термодинамика процессов разложения оксидов и сульфидов	
3.1. Общие понятие процессов разложения	
3.2. Разложения веществ в условиях неизменяемых составов.....	
3.3. Зависимость от температуры разложение веществ	
3.4. Разложение расплавообразующих веществ	
3.5. Механизм и кинетика процессов разложения	
3.6. Термодинамика процессов разложения оксидов, сульфидов галогенидов	
Глава 4. Окисление и сульфидирование металлов	
4.1. Кинетика окисление металлов	
4.2. Механизм окисление металлов	
4.3. Высокотемпературное окисление	
4.4. Окисление металлов с изменяющейся валентностью	
4.5. Основы окислительного рафинирования металлов	

4.6. Газовые расчеты в пирометаллургии.....

Глава 5. Окисление сульфидов и взаимодействие сульфидов и оксидов

5.1. Термодинамика окисления твердых сульфидов

5.2. Термодинамика окисления сульфидов в жидком состоянии

5.3. Кинетика окисления сульфидов

5.4. Механизм окисления сульфидов

5.5. Окислительные-восстановительные реакции и расчеты кинетики процессов

Глава 6. Восстановительные процессы

6.1. Термодинамика процессов восстановления оксидов с газообразными восстановителями

6.2. Восстановление металла природным газом

6.3. Восстановление летучих оксидов с металлом

6.4. Восстановление оксидов в расплавленных средах

6.5. Восстановление оксидов твердым углеродом

6.6. Металлотермия

6.7. Плазменное восстановление

6.8. Восстановление металла от сульфидов

6.9. Кинетика и механизм процессов восстановления

6.10. Восстановительные процессы

Глава 7. Элементы химической кинетики

7.1. Кинетика гомогенных реакций

7.2. Кинетика гетерогенных реакций

7.3. Кинетика пирометаллургических процессов

Глава 8. Жидкое состояние вещества

8.1. Шлаковые расплавы в металлургии	
8.2. Строение оксидных расплавов	
8.3. Диаграммы состояния шлаковых систем	
8.4. Трехкомпонентные диаграммы оксидных систем	
8.5. Вязкость шлаковых расплавов	
8.6. Поверхностное натяжение шлаковых расплавов	
8.7. Плотность жидких шлаков	
8.8. Строение и некоторые физико-химические свойства сульфидных расплавов и штейнов	
8.9. Применение статистической термодинамики к жидким шлакам и штейнам. Активность веществ	
8.10. Шлаковые расплавы в металлургии	

Глава 9. Потери металлов со шлаком

9.1. Выход металлов со шлаком	
9.2. Механические потери металлов со шлаком	
9.3. Потери металлов со шлаком и их способы обеднение	

Глава 10. Контактные явления в конденсированных фазах

10.1. Контактные виды в конденсированных фазах	
10.2. Контактные границы полупроводников и металлов	
10.3. Контактные границы ионопроводников и металлов	
10.4. Определение состава штейна в отражательной плавке	

Глава 11. Кристаллизационные методы рафинирования металлов

11.1. Ликвационная очистка металлов	
11.2. Направленная кристаллизация и зональные расплавления	
11.3. Получение наиболее чистых металлов при помощи восстановителя и электрическим током	

Глава 12. Основы теории испарения и конденсации	
12.1. Термодинамика испарение простых веществ и расплавов	
12.2. Теоретические основы процесса перегонки металлов	
12.3. Ректификация	
12.4. Механизм и кинетика процессов испарения и конденсации	
12.5. Скипение расплава	
12.6. Определение удельной теплоемкости и минеральные составов веществ при помощи химических анализов	
Приложение	
Литература	

Contents

The foreword	
Introduction	
Chapter 1. Bases of theory of pyrometallurgical processes	
1.1. Concepts about metals	
1.2. The crystal lattice of metals	
1.3. Real structure of lattice of metals	
1.4. Structure of solid substances and their influence into pyrometallur- gical processes	
1.5. Thermodynamics of metallurgical processes	
1.6. Second law of thermodynamics and direction of metallurgical processes	
1.7. Kinds of corrosion. Saving ways of metals from corrosion	
Chapter 2. Interphase balance in system of oxide and sulphide	
2.1. Characteristics of solid oxides and sulphides	
2.2. Phases diagram of system Fe – S	

2.3. Phases diagram of system Cu – S	
2.4. Phases diagram of system Fe – O	
2.5. Phases diagram of system Cu – O	
2.6. Interphase balance in system of metal – sulphur	

Chapter 3. Thermodynamics of processes of decomposition oxides and sulphides

3.1. Universal concepts of processes of decomposition	
3.2. Decomposition of substances at invariable – content conditions	
3.3. Bonding of temperature with decomposition of substances	
3.4. Decomposition of molten substances	
3.5. Mechanism and kinetics of processes of decomposition	
3.6. Thermodynamics of processes of decomposition oxides, sulphides and halogenides	

Chapter 4. Oxidation and sulphidation of metals

4.1. Kinetics of oxidation of metals	
4.2. Mechanism of oxidation of metals	
4.3. High – temperature oxidation	
4.4. Oxidation of metals with varied valency	
4.5. Bases of refining of metals by oxidation	
4.6. Calculation of gases in pyrometallurgy	

Chapter 5. Oxidation of sulphides and balance in system sulphide – oxide

5.1. Thermodynamics of oxidation of solid sulphides	
5.2. Oxidation of molten sulphides	
5.3. Kinetics of oxidation of sulphides	
5.4. Mechanism of oxidation of sulphides	
5.5. Oxidation – reduction reactions and calculation of kinetics	

processes.....

Chapter 6. Regenerative processes

- 6.1. Thermodynamics of regenerative processes of oxides with gases
- 6.2. Restoration of oxides with natural gas
- 6.3. Restoration of flying metal oxides
- 6.4. Restoration of molten oxides
- 6.5. Restoration of oxides with firm carbon
- 6.6. Metallothermic processes
- 6.7. Restoration of metals with plasma
- 6.8. Restoration of metals from sulphides
- 6.9. Mechanism and kinetics of processes of restoration
- 6.10. Regenerative processes

Chapter 7. Elements of chemical kinetics

- 7.1. Kinetics of homogeneous reactions
- 7.2. Kinetics of heterogeneous reactions
- 7.3. Kinetics of pyrometallurgical processes

Chapter 8. Liquid condition of substance

- 8.1. Molten phase of slags in metallurgy
- 8.2. Structure of molten oxides
- 8.3. Phase – diagrams of molten slags
- 8.4. Three – dimensional diagrams of system of oxides
- 8.5. Wiscosity of molten slags
- 8.6. Surface effects of molten slags
- 8.7. Density of molten slags
- 8.8. Structure of molten matte and their physical and chemical behaviors
- 8.9. Usage of statistical thermodynamics into molten matte and slags.
Activity of substances

8.10. Molten slags in metallurgy	
Chapter 9. Spending of metals with slags	
9.1. Squandering of metals with molten slags	
9.2. Mechanic spending of metals with slags	
9.3. Spending of metals with slags and ways of lower metal concentration in slags	
Chapter 10. Contact changes in condensed phases	
10.1. Contact views in condensed phases	
10.2. Limit of contacting of metalloid – metal	
10.3. Limit of contacting of metal – ion conductor	
10.4. Calculation of content of molten matte at smelting processes i Reverberatory furnace	
Chapter 11. Methods of crystallisation for refining metals	
11.1. Cleaning of metals with liquation	
11.2. Directed crystallisation and zone – smelting	
11.3. Getting of very pure metals and refining metals with electrolysis or with reagents for reduction	
Chapter 12. Theoretical bases of evaporation and condensation ...	
12.1. Thermodynamics of evaporation of solutions and substances	
12.2. Theoretical bases of processes of rectification of metals	
12.3. Rectification	
12.4. Mechanism and kinetics of processes evaporation and condensation.....	
12.5. Boiling of solution	
12.6. Calculation of mineral content and specific heat of substance with chemical analyses	
Appendix	
The literature	

SO‘Z BOSHI

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

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

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

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

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

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

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

Mualliflar

KIRISH

Metallurgiya kursining nazariy o'qitilishi shu soha talabalari uchun metallarni olishning texnologiyalari haqidagi fanning sikllarini o'rganishdan boshlanadi. Bu kurslar fundamental (fizika, kimyo, fizikaviy kimyo) va texnologik fanlarning orasidagi holatni egallaydi.

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

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

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

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

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

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

- 1) pirometallurgiya;
- 2) gidrometallurgiya;
- 3) elektrometallurgiya.

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

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

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

- 1) ajralish va disproporsiyalanish;
- 2) tiklanish;
- 3) metallotermiya;
- 4) oksidlanish;
- 5) oksid yoki metallarni sulfidlash;
- 6) xlorlash;
- 7) eritish;
- 8) fazalarning likvatsiya orqali bo‘linishi;
- 9) sublimatsiya va bug‘lanish.

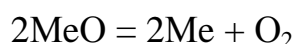
Gidrometallurgik jarayonlar esa asosan ikki bosqichga bo‘lingan. Birinchisida metall yoki birikmani suyuq holatga o‘tkaziladi. Buning uchun suv yoki boshqa noorganik erituvchi moddalar qo‘llanilishi mumkin. Bularga oddiy eritish, tanlab eritish va boshqa usullar kiradi. Ikkinchi bosqichida esa suyuq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

Elektrometallurgiyada metall saqlagan xomashyolarni elektr toki yordamida suyuqlanma yoki eritmali elektroliz qilish yo‘li bilan ular tarkibidagi qimmatbaho metallar ajratib olinadi. Bu usul bilan, asosan, yengil va nisbatan aktivroq metallar

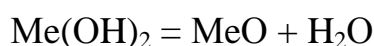
ajratib olinadi. Elektrolizdan ba'zi metallarni tozalash uchun ham foydalaniladi. Tozalanadigan metallan anod tayyorlanadi. Elektroliz vaqtida anod eriydi, metall ionlari eritmaga o'tadi, katodda esa ular cho'kadi.

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

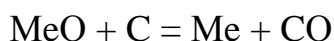
Rangli metallurgiyada metallar asosan sulfid holatlarda uchraydi. Metallni ajratib olish uchun sulfidni kuydirib, oksid holatidan sof metall olish mumkin. Qora metallurgiyada esa asosan metall oksidlari qo'llaniladi. Bulardan metallni ajratib olish uchun har xil texnologik jarayonlar qo'llanadi. Masalan,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



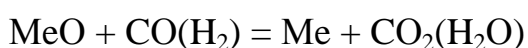
Har bir metall oksidi past haroratlarda mustahkam kimyoviy birikma hosil qiladi. Lekin yuqori haroratlarda oksidlar o'zini tashkil etgan moddalarga ajralishi mumkin. Har bir oksid uchun o'ziga xos harorat borki, bu haroratdan boshlab (normal atmosfera bosimida) oksid ajralib, metall va kislorodga parchalanadi.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



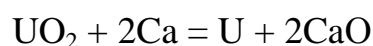
Oksid holatidan metallni tiklanish jarayoni yordamida olish mumkin. Sanoatda keng tarqalgan tiklovchi moddalar: qattiq uglerod, uglerod oksidi, vodorod va tabiiy gazdir. Masalan: qattiq uglerod yordamida tiklanish reaksiyasi quyidagicha yoziladi:



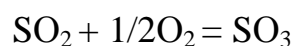
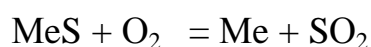
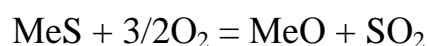
Gazli tiklanishlar esa:



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

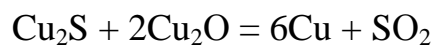


Agarda metall rudada sulfid holatida bo‘lsa, uni ajratib olish pirometallurgik yoki gidrometallurgik jarayonlar orqali o‘tishi mumkin. Pirometallurgik jarayonda ko‘pincha birinchi bosqichda sulfid kuydirilib sulfat, oksid yoki metall ajralib chiqish reaksiyalari bo‘yicha oqib o‘tadi. Ushbu reaksiyalar:



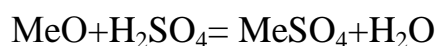
Har bir sulfid uchun o‘ziga xos harorat va oltingugurt angidridining parsial bosimi borki, bunday sharoitda oksid, sulfat yoki sof metall paydo bo‘ladi.

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

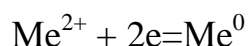


Ushbu reaksiya yallig‘ yoki boshqa erituvchi pechlarda nihoyatda katta tezlik bilan oqib o‘tadi va xomaki mis olish bilan tugallanadi.

Gidrometallurgik jarayonda tanlab eritish reaksiyasi umumiy holda quyidagicha yoziladi:



Metalning ion holatidan tiklanishi quyidagicha bo‘lishi mumkin:



I-BOB. PIROMETALLURGIK JARAYONLARNING NAZARIY ASOSLARI

1.1. Metallar haqida tushuncha

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

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

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

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

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

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

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

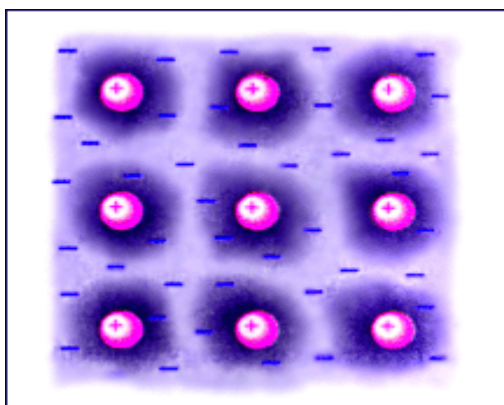
5. Metallar elektr musbat elementlardir, ya’ni ularning oksidlari ko‘pincha suv bilan birikib asoslar hosil qiladi.

Metallarda bu 5 xususiyatning borligiga asoslanib, metallarning ichki tuzilishi haqida ma’lum tasavvur yaratish mumkin. Masalan, metall yorug‘likni qaytarish xususiyatiga ega bo‘lgani uchun juda yupqa metall plastinka ham shaffof (tiniq)

bo'lmaydi. Bunga asoslanib, metall juda zich tuzilgan (ya'ni metallarning hajm birligida juda ko'p atomlar bor) deyish mumkin.

Metallarning issiqlik va elektrni yaxshi o'tkazishi - zaryadlangan zarrachalar metallning kristallari orasida oson harakatlanishi haqida ma'lumot beradi. Nihoyat, metallarning elektromusbat elementlar jumlasiga kirishi – valent elektronlarning metall atomidan osongina chiqib keta olishini ko'rsatadi. Lekin bu (metallar) xususiyatlarining hech qaysisi oddiy moddalarning “metall” yoki “metallmaslar” sinfiga ajratish uchun asos bo'la olmaydi. Oddiy moddalarni “metall” yoki “metallmaslar” sinfiga ajratish uchun kimyoviy bog'lanishlar tipini asos qilib olish, ko'p masalalarni izoh qilib olishda juda to'g'ri xulosalarga olib keladi. Demak, zarrachalar orasida metall bog'lanishli oddiy moddalarni metallar jumlasiga, kovalent bog'lanishli oddiy moddalarni esa metallmaslar jumlasiga kiritish kerak.

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



1.1-rasm. Metall kationlari orasida erkin elektronlarning harakatlanishi.

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

harakati kuchayib tebranish amplitudalari kattalashadi. Shunda ionlarning elektronlar bilan to‘qnashish ehtimolligi ortadi. Binobarin, elektronlarning ma’lum yo‘nalish sari harakati qiyinlashadi. Boshqacha aytganda, metallning elektr o‘tkazuvchanligi harorat ortganda kamayadi. Metallardan “asl” metallar oltin, platina, kumush, (bazan mis, kalay, simob) tabiatda erkin, ya’ni, tug‘ma holatda uchraydi. Metallarning asosiy massasi Yer qobig‘ida birikmalar holida uchraydi. Sof metallarning sanoat miqyosida hosil qilish uchun yaroqli tabiiy xomashyosi **metall rudasi** nomi bilan yuritiladi. Rudalar ko‘pincha toza bo‘lmaydi, ularga bekorchi jinslar –qum, loy, ohaktosh va boshqalar aralashgan bo‘ladi. Har qanday ruda ishga tushirilishidan avval bekorchi jinslardan tozalanishi, boshqacha aytganda “boyitilishi” lozim. Ba’zan rudalarning boyitilgan shakli “konsentrat” deb ataladi. Rudalar turli usullar bilan boyitiladi. Ko‘pchilik rudalar flotatsion usulda boyitiladi. Metall rudalarining birinchi turkumi oksidli rudalardir. Bunga temir rudalaridan: vyustit – FeO , qizil temirtosh – Fe_2O_3 (gematit), qo‘ng‘ir temirtosh – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ va magnitli temirtosh – Fe_3O_4 (magnetit), aluminiy rudasi – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (boksit), marganes rudasi – MnO_2 (pirolyuzit), qalay rudasi – SnO_2 , vismut oxrasi – Bi_2O_3 va boshqalar misol bo‘la oladi.

Juda ko‘p metallar tabiatda sulfidlar holida uchraydi. Bunday rudalar Yer po‘stlog‘ining chuqurroq qismiga joylashgan bo‘lib, ularga suv, karbonat angidrid, havo kislorodi ta’sir etmagan (shuning uchun ular birlamchi tog‘ jinslari deb yuritiladi). Misol uchun mis kolchedani (CuS), mis yaltirog‘i (Cu_2S), kinovar (HgS), qo‘rg‘oshin yaltirog‘i (PbS), rux aldamsi (ZnS) va boshqalarni ko‘rsatish mumkin. Ba’zan bir necha metallarning sulfidlari aralash holda uchrab, **polimetall** rudani tashkil qiladi.

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

- 1) og‘ir rangli metallar (mis, qo‘rg‘oshin, kadmiy, nikel, kobalt, rux);

2) nodir (qimmatbaho) metallar (oltin, kumush, platina, osmiy, iridiy, ruteniy, rodiy, palladiy);

3) noyob rangli metallar:

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

b) qiyin eruvchi metallar (volfram, molibden);

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

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

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

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

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

Jahon qora metallurgiya sanoatida hozirgi vaqtda xomashyo resurslarini yetkazib beruvchi, tayyor metall mahsulotlarini ishlab chiqaruvchi va ularni iste‘mol qiluvchi mamlakatlar guruhlarini shakllangan. Jumladan, temir rudasini jahon bozoriga chiqarishda Braziliya, Avstraliya, Hindiston, JAR, Liberiya davlatlari, po‘lat ishlab chiqarishda Yaponiya, Rossiya, AQSh, Ukraina, O‘zbekiston, Germaniya davlatlari ajralib turadi. Tayyor metall mahsulotlarini iste‘mol qilishda esa, asosan, iqtisodiy rivojlangan mamlakatlar yetakchilik qilmoqdalar. O‘zbekistonda po‘lat va cho‘yan asosan Toshkent viloyatining Bekobod shahridagi “O‘zbekiston metallurgiya kombinati” da ishlab chiqariladi.

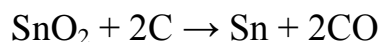
O‘zbekiston rangli metallardan – mis, oltin, kumush, qo‘rg‘oshin, rux, volfram, molibden va shu guruhga kiruvchi boshqa metallarning aniqlangan zaxiralariga ega. Rangli metallar rudalarining zaxiralari asosan Olmaliq va Navoiy ruda maydonlarida joylashgan. Masalan, Qalmoqqir koni noyob konlardan bo‘lib,

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

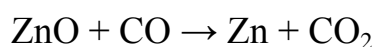
Rangli metallurgiya rangli metallar xomashyolarini qazib chiqarish yoki to'plash, boyitish, gidro-, piro- va elektrometallurgik jarayonlar asosida qayta ishlash, toza metall yoki qotishmalar ishlab chiqarishni hamda quymakorlik jarayonlarini o'zida birlashtiradi. Rangli metallurgiya mamlakatni elektrlashtirish,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

Metallarning olinish usullari haqida umumiy tushuncha. Rudalardan metallar ajratib olishning bir necha usuli mavjud. Bu usullar qaytarilish, termik parchalanish va almashinish jarayonlariga asoslangan. Texnikada bu jarayonlar metallurgiyaning turli ko‘rinishlarida (pirometallurgiya, gidrometallurgiya, elektrometallurgi-yada) amalga oshiriladi. Qaytarilish (tiklanish) jarayonlariga misol tariqasida quyidagi reaksiyalarni keltiramiz:

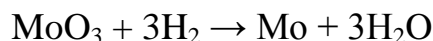
a) qalayning ko‘mir bilan qaytarilishi:



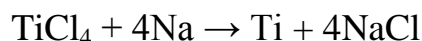
b) rux oksidining uglerod (II) oksidi bilan qaytirilishi:



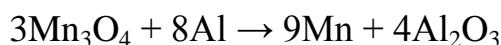
d) molibden oksidning vodorod bilan qaytarilishi:



e) titan xloridning natriy ta’sirida qaytarilishi:



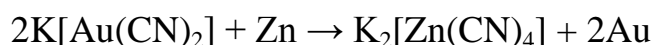
f) metall oksidlarining Si, Al, Mg va boshqalar ta’sirida qaytarilishi:



g) metall ionlarining katodda qaytarilishi:

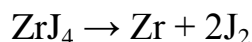


h) nodir metallarning kompleks birikmalaridan qaytarilishi:

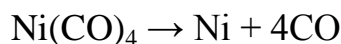


Termik parchalanish jarayonlariga misol tariqasida quyidagi reaksiyalarni keltiramiz:

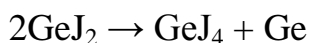
a) sirkoniy (IV) yodidning cho‘g‘langan volframda termik parchalanishi:



b) nikel karbonilning termik parchalanishi:



d) germaniy (II) yodidning yuqori haroratda parchalanishi:



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

Simobdan (va qisman seziydan) tashqari barcha metallar odatdagi sharoitda o‘ziga xos yaltiroqlikka ega bo‘lgan qattiq jismlardir. Metallarning fizikaviy xossalari jumlasiga ularning optikaviy, termikaviy, mexanikaviy, elektr va boshqa xossalari kiradi. Metallarning xossalari – ularning yaltiroqligi va shaffof emasligidir. Aluminiy va magniy yaxlit holatda ham, kukun holatda ham yaltiroq metall, boshqa metallar esa faqat tekis sirtli yaxlit holatdagina yaltiroq bo‘lib, kukun holatda yaltiroq emas. Kumush, palladiy va indiy eng ko‘p metall yaltiroqlikka ega. Shuning uchun ham kumush va palladiy ko‘zgu ishlab chiqarishda ishlatiladi. Ko‘p metallar to‘q kulrang bilan oq kumushrang orasidagi tusga ega. Oltin va seziy sariq, vismut qizg‘ish, mis to‘q sariq rangga ega. Metallarning bug‘lari alangani ma‘lum tusga bo‘yaydi. Masalan, natriy – sariq, kaliy – binafsha rangga, stronsiy – qizil, kalsiy – qovoq rangga bo‘yaydi. Bu hodisa asosida spektral analiz usuli yaratilgan. Yerdagi va kosmosdagi moddalarning atom spektorlarini tekshirish natijasida o‘sha moddalarning kimyoviy tarkibi aniqlaniladi.

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

Metallarning elektr o‘tkazuvchanligiga ko‘ra quyidagi qatorga terish mumkin: Ag, Cu, Au, Cr, Al, Mg, Na, Tl, W, Be, Li, Fe.... Hg, Bi

Metall begona moddalar qo‘shimchasidan tozalanganida uning elektr o‘tkazuvchanligi ortadi. Metallarning issiqlik o‘tkazuvchanligi ularning elektr o‘tkazuvchanligi bilan parallel ravishda o‘zgaradi. Metallardan issiqlik o‘tishida

ham elektronlar ishtirok etadi. Ular kristall panjara ichida harakatlanib, issiqlik energiyasini metallning issiq qismidan sovuq qismiga o'tkazadi.

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

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

1.2. Metallarning kristall panjaralari

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

Kristallarning tekis sirti uning *yoqlari* (tomonlari) deyiladi. Kristallarning tuzilishiga ko'ra uning yoqlari bir nechta bo'ladi. Yoqlari (tomonlari)ning biror burchak ostida kesishuvi natijasida kristallning *qirralari* yuzaga keladi. Ular to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi.

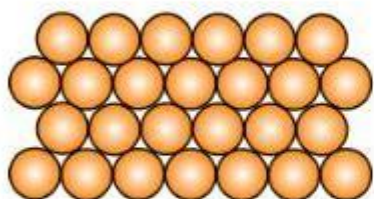
Kristall panjaralar ulardagi zarrachalarning o'zaro joylashuviga ko'ra to'liq (zich) yoki bo'sh qoplanishli bo'ladi. Kristall panjarada joylashgan bir-biriga qo'shni bo'lgan atomlar yoki ionlar orasidagi masofa *angestrem* (Å)larda o'lchanadi ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). Kristall panjaralarda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

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

1. **Amorf holatdagi moddalar.** Ular hech qanday kristall panjaraga ega bo'lmaydi. Ularga: qum, ohaktosh, shisha, chaqmoqtosh, qattiq smolalar,

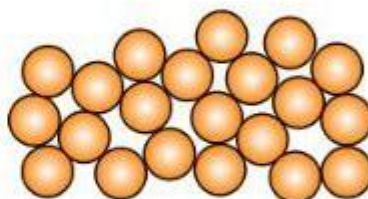
yelim, kanifol, shokolad va shu kabi moddalar kiradi.

a) Kristall tuzilish



1) kristall holatda zarrachalar tartibli joylashgan;

b) Amorf tuzilish



2) amorf holatda zarrachalar tartibsiz joylashgan.

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

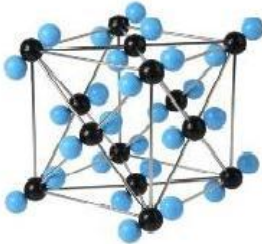


2. **Kristall panjarali moddalar.** Ular to'rt guruhga bo'linadi (1.3-rasm):

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

b) *Ion kristall panjarali moddalar.* Ularning kristall panjara tugunlarida musbat va manfiy zaryadli ionlar joylashgan bo'ladi. Ularning qaynash va suyuqlanish haroratlari yuqori, suvda yaxshi eriydi, elektr tokini eritmalari yaxshi o'tkazadi. Masalan: asosli oksidlar, ishqorlar va tuzlar kiradi.

d) *Atom kristall panjarali moddalar.* Ularning kristall panjara tugunlarida atomlar joylashgan bo'ladi. Ularning qaynash va suyuqlanish haroratlari ancha yuqori, suvda erimaydi, elektr tokini yaxshi o'tkazmaydi. Masalan: Si, SiO_2 (kvars), qizil va qora fosfor, Ti, TiO_2 , Ge, olmos, grafit, karbin, kristallik oltingugurt, SiC (karborund) kiradi.

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

Kristall panjaralar turlari			
1) Molekular	2) Atom	3) Ion	4) Metall
CO ₂	C	NaCl	Cu
			
			
1) Qattiq uglerod dioksid (quruq muz ko'rinishida)	2) Olmos (brilliant ko'rinishida)	3) Osh tuzi (galit ko'rinishida)	4) Mis metalli (tug'ma mis ko'rinishida)

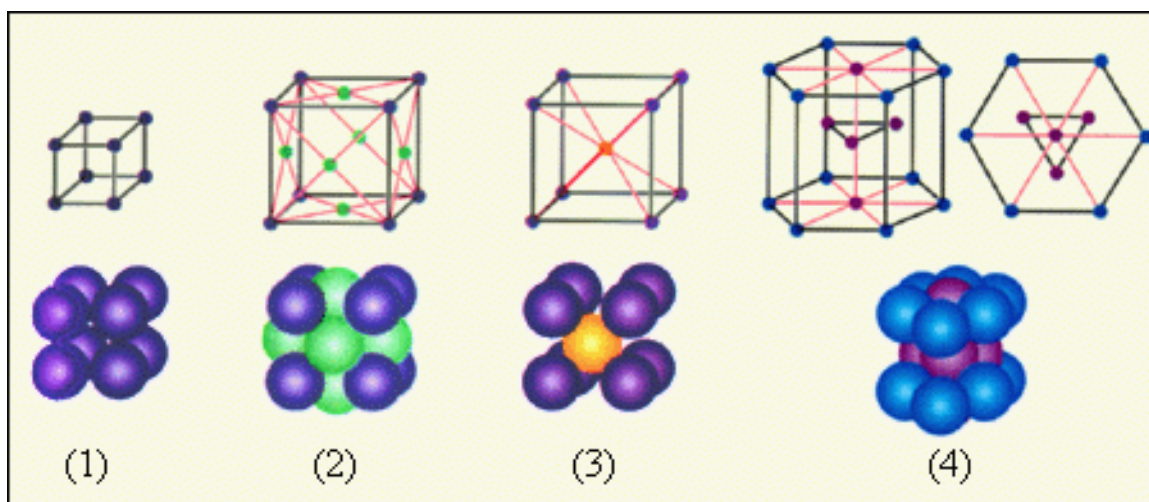
1.3-rasm. Kristall panjarali moddalarning turlari (misollar bilan).

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

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

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

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



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

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

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

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

quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$d = a \sqrt{3}/2; \quad (1.2.1)$$

Yoqlari markazlashgan kub shakli uchun esa quyidagi ko‘rinishda:

$$d = a \sqrt{2}/3; \quad (1.2.2)$$

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

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

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

ahamiyatiga egadirlar.

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

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

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

1.1-jadval.

Kristall panjara shakli:	Belgisi:	Koordinatsion soni:
Oddiy kub	K	K 6
Hajmi markazlashgan kub	H.M.K	K 8
Yoqlari markazlashgan kub	Y.M.K	K 12
Geksagonal zich qoplama	G.Z.Q	G 12

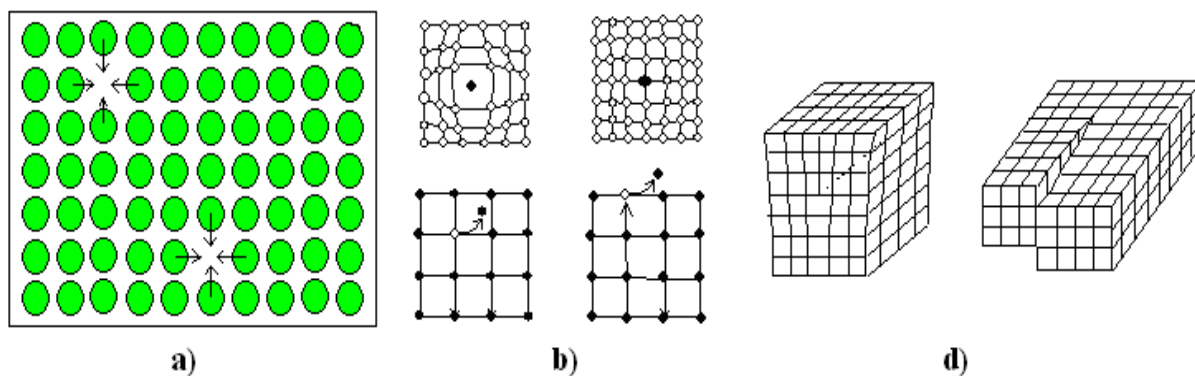
Mazkur kattalik kristall panjaraning bitta elementar yacheykasida joylashgan zarrachaning nechta zarracha bilan qo'shni ekanligini ko'rsatadi. Shu ko'zda tutilgan atom (ion) esa markaziy atom (ion) deb atalib elementar yacheykaning markazida joylashgan bo'ladi. Faqat metall kristall panjaralarigina H.M.K,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

1.3. Metall panjaralarining real tuzilishi

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

ega bo'lgan moddalarda bu katta amaliy ahamiyatga ega.

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



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

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

Kristall panjara tuzilishidagi **chiziqli nuqsonlar** boshqacha **dislokatsiyalar** deyiladi (1.5-rasm, d-sxema). Dislokatsiyaning oddiy ko'rinishi bu – **chegaraviy dislokatsiyadir**. Bu chegaraviy dislokatsiya kristall panjara qatlamidagi ma'lum bir sirtning siljishidan hosil bo'ladi. Kristall panjaradagi bir tekislikda yotgan atomlar qatlamining siljishi natijasida shu qatlam bilan chegaradosh bo'lgan parallel qatlam

orasida bir chiziqda yotadigan bir yoki bir necha atomlar hajmicha bo‘sh, chiziqli, bir tekis yo‘lakcha paydo bo‘lganligi uchun bu nuqsonga chiziqli nuqson deya ta’rif berilgan.

Sirtqi nuqsonlar esa kristall panjarali jismning yuza qismida yoki kristall panjaralarni yoqlarida joylashgan bo‘lib, u bir nechta nuqtali nuqsonlardan va har xil chiziqli nuqsonlardan tashkil topgan, kombinatsiyalashgan nuqson turidir.

Kristall panjarali tuzilishga ega bo‘lgan barcha moddalarning xossalari mazkur nuqsonlar sezilarli darajada ta’sir qiladi. Masalan, vakansiyalarning paydo bo‘lishi metallning zichligini kamayishiga olib keladi, zichligining kamayishi esa uning mexanik mustahkamligiga salbiy ta’sir ko‘rsatadi. Bundan tashqari, bu nuqsonlar metallarning elektr va issiqlik o‘tkazuvchanligining kamayishiga va ularda elektr qarshiligining ortishiga ham olib keladi. Buning natijasida metallarning mexanik ko‘rsatkichlari va sifati pasayadi.

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

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

Allotropiya hodisasi ikki xil holatda vujudga keladi:

- 1) molekulada atomlar sonining turlicha bo‘lishiga qarab; masalan, kislorod moddasi – O_2 va ozon – O_3 , S_4 va S_8 , P_4 va P ;
- 2) kristal panjaralarining turlicha bo‘lishiga qarab; masalan,

C → olmos, grafit, karbin, fulleren; P → oq, qizil, sariq, qora; Fe → α , β , γ , σ ; Sn → oq, kulrang; S → monoklinik, plastik, kristall; Si → amorf, kristall; Se → plastik, kristall.

Allotropiya hodisasi asosan davriy sistemada IV, V, VI guruhlarda uchraydi. H₂, N₂, F₂, Cl₂, Br₂, J₂ larda allotropiya hodisasi kuzatilmaydi.

Bir moddaning turlicha kristall tuzilishga ega bo'lishi **polimorfizm** hodisasi ham deyiladi. Masalan: SiO₂, S, Fe, Sn, Se kabilar turli tuzilishdagi moddalarni hosil qilgani uchun bu moddalar **polimorf moddalar** deyiladi.

Tarkibi turlicha bo'lgan moddalarning bir xil kristall tuzilishga ega bo'lish hodisasiga **izomorfizm** deyiladi. Masalan: olmos va osh tuzi o'zaro bir xil tuzilishli kristallarni hosil qiladi. Bu moddalar **izomorf moddalar** deyiladi.

Metallarning fizik xossalari ularning kristall tuzilishi bilan izohlanadi. Kristallni tashkil qilgan zarrachalar orasidagi bog'lanishning mustahkamligi *kristall panjara energiyasining qiymati* bilan belgilanadi. Kristall panjara energiyasi 1 g-mol kristalldagi zarrachalarni bir-biridan ajratish uchun zarur bo'lgan enegiya bilan o'lchanadi.

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

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

Ba'zi metallar harorat oshganida o'z kristall panjaralarini o'zgartiradi. Bu harorat ularning *allotropik* yoki *polimorf o'zgarish harorati* deyiladi. Masalan, temirning ikkita polimorf o'zgarish harorati bor, ular: 911°C va 1392°C lardir.

911 °C dan quyi haroratlarda temir α (alfa) modifikatsiyasi ko‘rinishida bo‘ladi. 911 °C haroratda esa, kristall panjarasi hajmi markazlashgan kub shaklidagi α – temir yoqlari markazlashgan kub shaklidagi γ – temir modifikatsiyasiga o‘tadi. Harorat tobora oshib 1392 °C ga yetganda yana temirning hajmi markazlashgan kub shaklidagi α – modifikatsiyasi hosil bo‘ladi. Yana shuni aytib o‘tish joizki, temirning bir holatdan boshqa holatga o‘tishi natijasida uning xossalari ham o‘zgara boradi. Masalan, temir 768 °C dan quyi haroratlarda ferromagnit xususiyatiga ega bo‘lib, harorat 768 °C ga yetganda esa u butunlay magnitlik xossasini yo‘qotadi. Magnitlik xossasini yo‘qotgan temirni ba‘zan β – temir modifikatsiyasi deb ham yuritiladi.

1.4. Qattiq moddaning tuzilishi va ularning pirometallurgik jarayonlarga ta’siri

Sanoatning barcha metallurgiya bo‘limlarida asosan qattiq holatdagi foydali qazilmalardan foydalaniladi. Metallurgik jarayonlarning texnik-iqtisodiy va texnologik ko‘rsatkichlari qattiq jismlarning tavsiflari va xossalariga asoslangan holda aniqlanadi.

Qattiq moddalar atomlar, ionlar va molekulalardan iborat bo‘lib, ularda zarrachalarning orasidagi masofa molekula (atom)lar o‘lchamlariga nisbatan kichik bo‘lib, molekulalararo tortishuv kuchlari juda yuqoridir. Zarrachalarning joylashuvi kuchli tartib asosida amalga oshadi. Qattiq moddalar amorf holatda va kristall tuzilishga ega bo‘ladi.

Amorf holatdagi modda aniq biror fazoviy panjaraga ega bo‘lmay, zarrachalarining joylashuvi betartib bo‘ladi. Ko‘pchilik hollarda ular turli kattalikdagi “dona”lar, yaxlit sirtli yoki kukunsimon ko‘rinishga ega bo‘ladilar. Masalan, shlaklar, shisha, tuproq, kraxmal va ba’zi sintetik polimerlar amorf holatdagi moddalardir. Amorf moddalarning sirt yuzasi g‘ovak bo‘lgani uchun katta bo‘ladi. Shu sababli amorf holatdagi moddalarga ko‘pgina boshqa moddalarning qo‘shilib qolishi (adsorbsiyalanishi, yutilishi) tufayli, ularning tozalik darajasi past bo‘ladi.

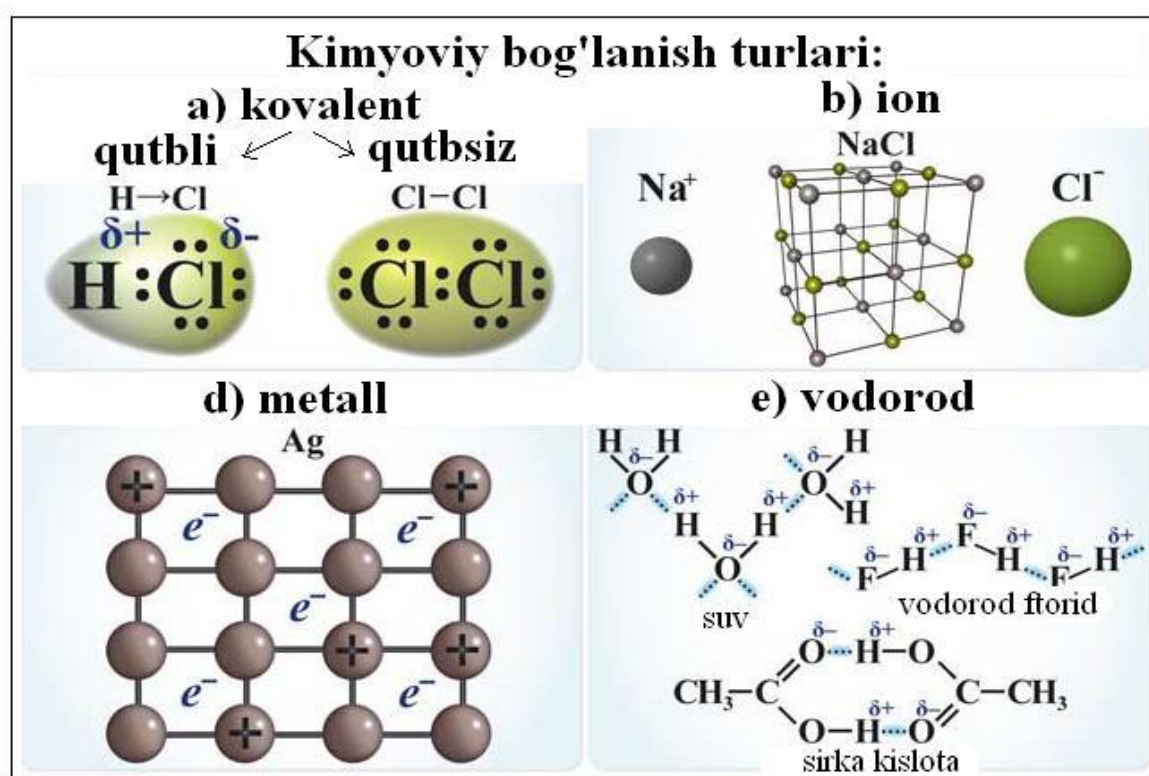
Turli xildagi qattiq moddalar orasidan kristall panjarali tuzilishga ega bo'lgan moddalar ko'proq o'rganilgan.

Qattiq jismlarda kimyoviy bog'lanish asosiy ko'rsatkichlardan biri hisoblanadi. Kimyoviy bog'lanish atomlarning tashqi qavatidagi valent elektronlari hisobidan vujudga keladi.

Kimyoviy bog'lanish to'rtga bo'linadi (1.6-rasm):

- a) kovalent bog'lanish; b) ion bog'lanish; d) metall bog'lanish;
- e) vodorod va donor – akseptor bog'lanish.

Elektron juftlari hosil bo'lishi bilan vujudga keladigan bog'lanish **kovalent bog'lanish** deyiladi. Kovalent bog'lanish asosan metallmaslar orasidagi bog'lanish hisoblanadi. Kovalent bog'lanishning hosil bo'lishida nisbiy elektromanfiylik muhim rol o'ynaydi.



1.6-rasm. Kimyoviy bog'lanish turlarining sxematik ko'rinishi.

Nisbiy elektromanfiylik bu – bir element atomi ikkinchi element atomidan elektronlarni tortib olish xususiyatidir.

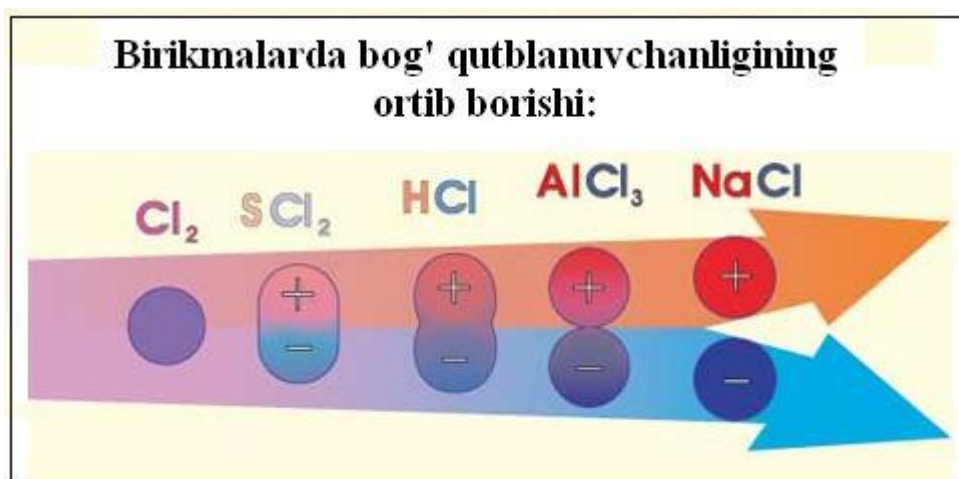
Ba'zi muhim elementlarning nisbiy elektromanfiyliklari quyidagi jadvalda

keltirilgan, eV:

1.2-jadval.

Element:	Na	K	Be	Mg	Ca	Ba
Elektromanfiyligi:	0,9	0,8	1,5	1,2	1,0	0,9
Element:	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Elektromanfiyligi:	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8
Element:	Ni	Cu	Zn	Al	Si	Pb
Elektromanfiyligi:	1,8	1,9	1,6	1,5	1,8	1,8
Element:	As	O	S	Se	Te	Cl
Elektromanfiyligi:	2,0	3,5	2,5	2,4	2,1	3,0

Kovalent bog‘lanishda shu bog‘ni hosil qilgan elementlarning nisbiy elektromanfiylik farqi (ayirmasi) qiymati 0 dan 1,7 eV gacha ($0 < \Delta x < 1,7$) bo‘lishi kerak. Masalan, HCl, NH₃, CH₄, H₂, O₂, SiO₂ va hokazo. Kovalent bog‘lanishli moddalarning nisbiy molekular massalari kichik, qaynash va suyuqlanish haroratlari past, qutbsiz (organik) erituvchilarda yaxshi eriydi, qutbli erituvchilarda yaxshi erimaydi, elektr tokini yaxshi o‘tkazmaydi. Kovalent bog‘lanishli moddalar ikkiga bo‘linadi: qutbsiz va qutbli kovalent bog‘lanishli moddalar.



1.7-rasm. Birikmalarda bog‘ qutblanuvchanligining ortib borish sxemasi.

Nisbiy elektromanfiylik farqi 0 dan 0,4 eV gacha ($0 < \Delta x < 0,4$) bo‘lgan

metallmas atomlari orasidagi bog‘lanish **qutbsiz-kovalent** bog‘lanish deyiladi. Masalan, H₂ molekulasidagi bog‘ qutbsiz-kovalent xususiyatiga ega, chunki undagi vodorod elementi atomlarining nisbiy elektromanfiyliklari ayirmasi: $2,1 - 2,1 = 0$ ga teng. Bu esa yuqoridagi shartni qanoatlantiradi.

Nisbiy elektromanfiyliklari farqi 0,5 dan 1,7 eV gacha ($0,5 < \Delta x < 1,7$) bo‘lgan metallmas atomlari orasidagi bog‘lanish **qutbli-kovalent** bog‘lanish deyiladi. Masalan, SO₂ molekulasidagi S – O bog‘i qutbli-kovalent xususiyatga ega, chunki undagi kislorod va oltingugurt atomlarining nisbiy elektromanfiyliklari ayirmasi: $3,5 - 2,5 = 1$ eV ga teng. Bu esa yuqoridagi qutbli-kovalent bog‘ shartini qanoatlantiradi.

Kovalent bog‘lanishning to‘rt xil xossasi mavjud. Ular: *bog‘ uzunligi*, *bog‘ energiyasi*, *to‘yinuvchanlik* va *yo‘naluvchanlik*dir.

Bog‘ uzunligi – bu bir atom bilan ikkinchi atom orasidagi masofadir. Bog‘ uzunligi nanometrlarda ifodalanadi ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Bog‘ uzunligi atom radiusiga ham bogliqdir. Atomlar orasidagi nisbiy elektromanfiylik farqi qanchalik katta bo‘lsa kimyoviy bog‘ shuncha qisqa bo‘ladi. Bog‘ uzunligi karralilikka ham bogliq, ya’ni ikki element atomi orasida bog‘lar soni ortib borishi bilan bog‘ning uzunligi qisqarib boradi.

Bog‘ energiyasi – bu ikki atom orasidagi kimyoviy bog‘ni uzish uchun sarf bo‘ladigan energiya miqdoridir. Nisbiy elektromanfiylik farqi qanchalik katta bo‘lsa u bog‘ni uzish uchun shuncha ko‘p energiya talab etiladi. Bu kattalik kimyoviy bog‘ning mustahkamligini tavsiflaydigan miqdoriy kattalikdir va u kJ/mol yoki kkal/mol larda o‘lchanadi ($1\text{ kilokaloriya} = 4,187\text{ kiloJoul}$). Elementlar orasidagi kimyoviy bog‘ning soni oshishi bilan bog‘ energiyasi ham ortib boradi.

To‘yinuvchanlik – bu atom tashqi elektron qavatidagi valent elektronlarini berishi yoki toq elektronlarini juftlashtirib olish imkoniyatidir. Masalan, H₂S molekulasida S (-2) oksidlanish darajasiga ega, bunda S ning tashqi qavatida ikkita toq elektronlari mavjud bo‘lib, reaksiya natijasida S ning elektromanfiyligi yuqorilik qilib vodorodlarning elektronlari o‘zi tomonga og‘irdi va natijada uning

toq elektronlari juftlashib tashqi qavati elektronlar bilan butunlay to'ldi. To'yinuvchanlik xususiyatini namoyon qilib element atomlari inert gazlarga o'xshab qoladi. Yuqoridagi misolda S ikkita elektron olib argonga o'xshab qoldi (argon bilan izoelektron o'xshashlik nazarda tutiladi).

Yo'naluvchanlik – bu kovalent bog'lanishda s-, p-, d-orbitallaridagi elektronlarning o'zaro juftlashuvi sababli yuzaga keladigan fazoviy yo'nalishlarni ko'rsatadigan xususiyatdir (1.8-rasm).

Kristall panjarada uning tugunlaridagi metal atom-ionlari bilan elektronlar o'rtasida yuzaga keladigan tortishuv kuchlari **metal bog'lanish** deyiladi. Metal bog'lanish faqat metallar orasida vujudga keladi. Ularning qaynash va suyuqlanish haroratlari yuqori, suvda erimaydi, elektr tokini qattiq holatda yaxshi o'tkazadi. Ularga davriy sistemadagi barcha metallar, intermetallar va qotishmalar kiradi.

Ion bog'lanish deb, qarama-qarshi zaryadli ionlarning elektrostatik tortishuv kuchlari vositasida yuzaga keluvchi kimyoviy bog'lanishga aytiladi. Ularga metal va metallmaslar orasidagi bog'lanish kiradi. Ion bog'lanishli birikmalarda elementlarning nisbiy elektromanfiyliklar ayirmasi 1,7 eV dan katta ($1,7 < \Delta x$) bo'lishi kerak.

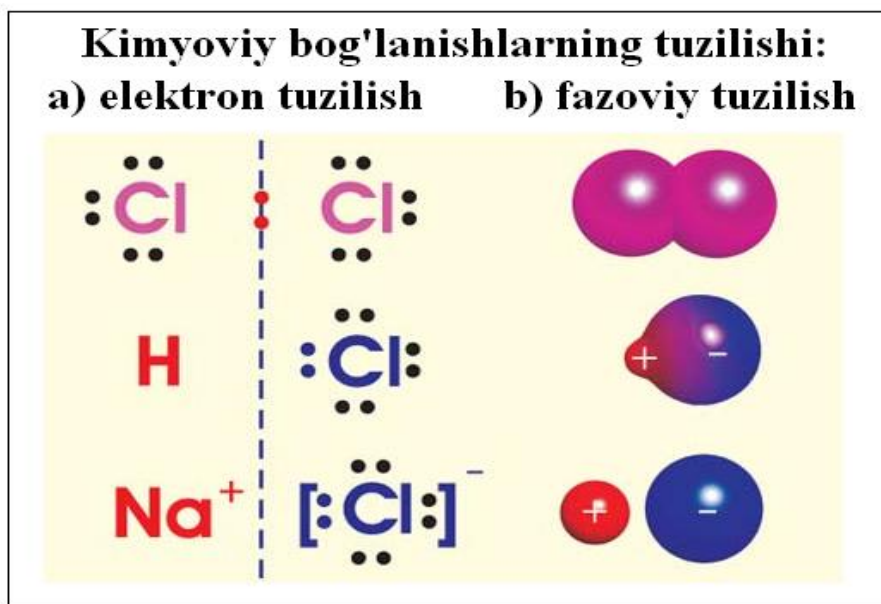
Ion bog'lanishning nisbiy elektromanfiylik (NEM) farqiga bog'liqlik ko'rsatkichi (%) quyidagi 1.3-jadvalda keltirilgan:

1.3-jadval

NEM farqi, eV	0,1	0,4	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
Ion bog'ning ulushi, %	0,5	4,0	15	22	30	39	47
NEM farqi, eV	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,4
Ion bog'ning ulushi, %	55	63	70	76	82	84	89

Masalan, NaCl molekulasida xlor va natriyning nisbiy elektromanfiyliklari farqi $3,0 - 0,9 = 2,1$ eV ga teng. Bu esa yuqoridagi shartni qanoatlantiradi. Ion bog'lanishli moddalarning qaynash va suyuqlanish haroratlari yuqori, suvda yaxshi eriydi, qattiq holatda elektr tokini yaxshi o'tkazmaydi, suyuqlantirilganda yoki suvda eritilganda elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Ular kuchli elektrolitlar

hisoblanadi. Ularga: asosli oksidlar, ishqorlar, tuzlar kiradi.



1.8-rasm. Kimyoviy bog'lanishlarning elektron va fazoviy tuzilishi.

1.5. Metallurgik jarayonlarning termodinamikasi

Metallurgik jarayonlarni puxta o'rganishda shu jarayonlarda kechadigan fizikaviy va kimyoviy o'zgarishlarni hamda ular orasidagi bog'liqlikni bilish muhim ahamiyatga ega. Chunki bu hodisa va jarayonlarning tub mohiyatini anglab yetish natijasida zamonaviy metallurgik ishlab chiqarishda turli xil samarali texnologik jarayonlarni, masalan, avtogen jarayonlar, yuqori tozalikka ega bo'lgan metallar va qotishmalar ajratib olish, "kovsh – pech" texnologiyasi, vakuumlash va shu kabi samarali texnologiyalarni ishlab chiqarishga joriy etishning oqilona yo'llarini topish mumkin. Mana shunday nazariy bilimlardan biri – bu metallurgik jarayonlarning termodinamikasidir. Bu bo'lim fizikaviy kimyoda juda muhim va sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan bo'lim bo'lib, uni o'rganish bo'limdagi dastlabki va elementar tushunchalarini tushunish bilan amalga oshiriladi. Termodinamikaning boshlang'ich tushunchalaridan biri – bu sistemadir.

Sistema – tashqi muhitdan chegara bilan ajratib olingan fazoning bir qismi bo'lib, u o'zining (tarkibiy qismi) konsentratsiyasi – C, energiyasi – E, harorati – T,

bosimi – P, hajmi – V (parametrlari bilan tavsiflanadi).

Sistema bir yoki bir necha tarkibiy qism (komponent)dan iborat bo‘ladi. Sistemalar tarkibiy qismlarining agregat holatiga ko‘ra *gomogen* va *geterogen* sistemalarga bo‘linadi. Agar sistema bir xil agregat holatdagi moddalar (faqat gazsimon moddalar, faqat qattiq yoki faqat suyuq) moddalardan iborat bo‘lsa ***gomogen (bir jinsli) sistema*** deyiladi. Masalan, havo, turli gazlarning aralashmalari, eritmalar, neft. Bularning barchasi gomogen sistemalaridir. Ularni tashkil qilib turgan har bir modda esa komponentlardir. Misol uchun, havo – gomogen sistema, uni tashkil qilib turgan kislorod, azot va boshqa gazlar – komponentlarga kiradi.

Agar turli agregat holatdagi moddalar (gaz-suyuq, qattiq-suyuq, qattiq-gaz) dan iborat bo‘lsa, ***geterogen (ko‘p jinsli) sistema*** deyiladi. Masalan, loyqa suv (tuproq zarrachalari – qattiq, suv – suyuq komponent), oltingugurt bilan temir kukuni aralashmasi, havodagi chang zarrachalari, kolbadagi eritma bilan cho‘kma va hokazolar.

Sistema energiyasining bir turdan boshqa turga aylanishi sababi va qonuniyatlarini o‘rganuvchi fan bo‘limiga **termodinamika** deyiladi. Termodinamik tushunchalar, kattaliklar va uning qonunlaridan ishlab chiqarish jarayonlarining energetik balanslarini hisoblashda, ularni boshqarishda va modellashtirishda foydalaniladi.

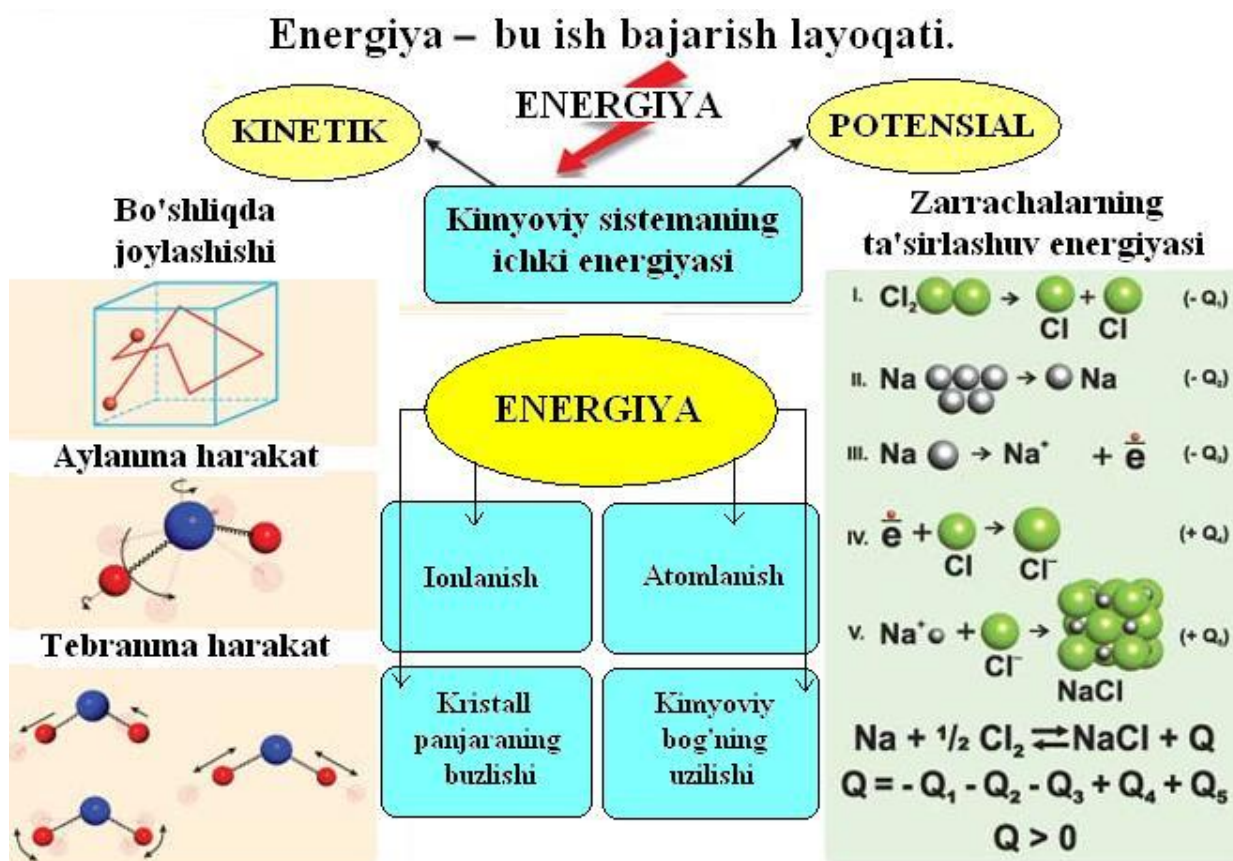
Malumki, barcha jarayonlar sistema energiyasining o‘zgarishi bilan amalga oshadi (1.9-rasm). Umuman, har qanday jarayonning borishi energiyaning saqlanish qonuniga bo‘ysunadi. Masalan, bir jismga ortiqcha issiqlik berilsa (qizdirilsa), avval jism qiziy boshlaydi, ya’ni uning ichki energiyasi (atom, molekula va boshqa zarrachalar energiyalari yig‘indisi) o‘zgaradi, keyinchalik bu jism o‘zidan atrof muhitga issiqlik chiqara boshlaydi, ya’ni tashqi muhitga nisbatan ish bajaradi. Bu holatni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$Q = \Delta U + A \quad (1.5.1)$$

Bu yerda: Q – berilgan issiqlik miqdori; ΔU – ichki energiya o‘zgarishi; A – bajarilgan ish.

Jarayonlar (reaksiyalar) o'zgarish hajmda borishi mumkin. Bunday jarayonni *izoxorik jarayon* deyiladi ($V = \text{const}, \Delta V = 0$).

Ba'zi jarayonlar o'zgarish bosimda borishi mumkin, Bunday jarayonlar *izobarik jarayonlar* deyiladi ($P = \text{const}, \Delta P = 0$).



1.9-rasm. Sistema energiyasining turlari.

Izoxorik jarayonda bajarilgan ish $A = P \cdot \Delta V$ ekanligini e'tiborga olsak, u holda izoxorik jarayonlarning issiqlik effekti: $Q_v = \Delta U + P \Delta V$ bo'lib, $A = P \cdot \Delta V = 0$ bo'lgani uchun $Q_v = \Delta U$ bo'ladi. Demak, hajm o'zgarishdan boradigan jarayonlarning issiqlik effekti shu sistema ichki energiyasining o'zgarishiga teng. Ichki energiya boshqa turdagi energiyalar singari sistema holatining funksiyasi hisoblanib, sistemaning dastlabki holati bilan oxirgi holatiga bog'liq:

$$\Delta U = U_{\text{ox}} - U_{\text{bosh}} \quad (1.5.2)$$

Bu yerda: U_{ox} va U_{bosh} – sistemaning oxirgi va dastlabki holatdagi ichki energiyalari, kJ/mol.

Izobarik jarayonlar uchun $Q_p = \Delta U + P\Delta V$ bo'ladi. Ularning qiymatlari o'rniga qo'yilsa, $\Delta U = U_2 - U_1$ va $\Delta V = V_2 - V_1$ ekanligini e'tiborga olsak, $Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$ bo'ladi. Bu ifodadagi $(U + PV)$ yig'indi sistemaning biror holatini belgilab: $(U + PV) = H$ ga tengdir. Bu yerda: H – entalpiya sistemaning issiqlik tutumi deyiladi.

Demak, izobar jarayonlarning issiqlik effekti $Q_p = \Delta H$ bo'lib, u sistema entalpiyasining o'zgarishiga teng:

$$Q_p = H_{\text{ox}} - H_{\text{bosh}} = \Delta H \quad (1.5.3)$$

Har qanday reaksiyaning issiqlik effekti uning qanday va necha bosqichda borganligiga emas, balki moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liqdir. Bu **Gess qonuni** deyiladi va uning matematik ko'rinishi quyidagicha:

$$\Delta H_{\text{reaksiya}} = \sum H^{\text{h.b.}}_{\text{mahsulot}} - \sum H^{\text{h.b.}}_{\text{dast. modda}} \quad (1.5.4)$$

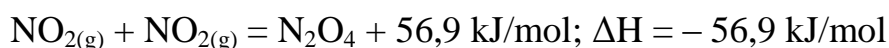
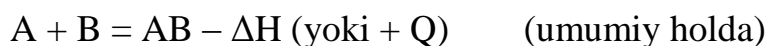
Bu ifodada $\Delta H^{\text{h.b.}}$ – moddalarning “hosil bo'lish issiqligi” bo'lib, uning ma'nosi – oddiy moddalardan “1 mol” murakkab modda hosil bo'lishida ajralib chiqadigan (yoki yutiladigan) issiqlik miqdoridir. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini hisoblashda standart hosil bo'lish issiqligi qiymatidan foydalaniladi. Bu yerda: $\sum H^{\text{h.b.}}_{\text{mahsulot}}$ – reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar hosil bo'lish issiqliklarining; $\sum H^{\text{h.b.}}_{\text{dast. modda}}$ – reaksiyaga kirishayotgan moddalar hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisi.

Moddalarning standart sharoit ($25\text{ }^\circ\text{C}$ yoki $298\text{ }^\circ\text{K}$ va $101,325\text{ kPa}$) da o'lchangan hosil bo'lish issiqligi shu moddaning *standart hosil bo'lish issiqligi deyiladi*, ΔH°_{298} yoki $\Delta H_{f,298}$ holida belgilanadi. Shuni unutmaslik kerakki, oddiy moddalar (Fe, C, S, Cr, Al, Si, H_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , F_2 va hokazo)ning standart hosil bo'lish issiqliklari qiymati nolga teng, ya'ni – $\Delta H^{\text{h.b.}}_{298} = 0\text{ kJ/mol}$. Boshqa ba'zi moddalar uchun $\Delta H^{\text{h.b.}}_{298}$ ning qiymatlari ilovadagi jadvallarda yoki fizik-kimyoviy so'rovnomalarda keltirilgan bo'ladi. Shu jadvallardagi qiymatlardan va Gess qonunining matematik ifodasidan foydalanib, har qanday kimyoviy jarayonning

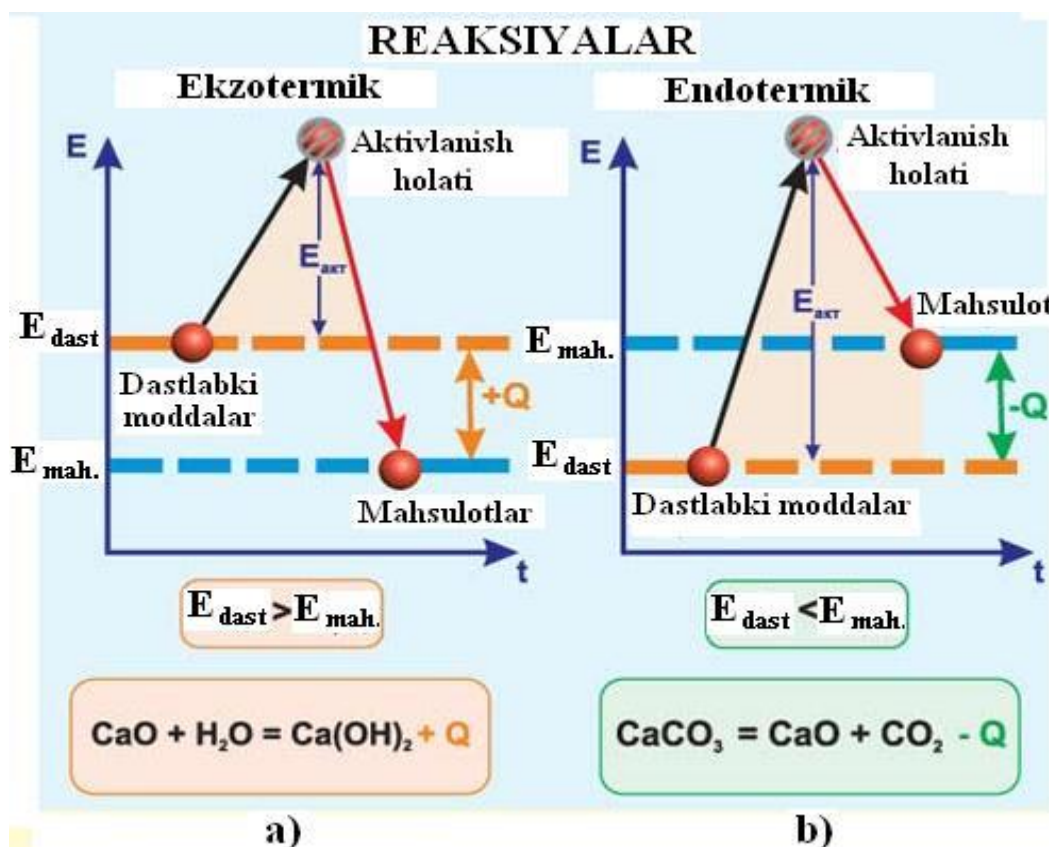
issiqlik effekti va biror reaksiyada ishtirok etayotgan moddaning hosil bo'lish issiqligi qiymatlarini hisoblash mumkin.

Agar kimyoviy reaksiya natijasida issiqlik chiqsa ($\Delta H < 0$) sistema entalpiyasi kamayadi, bunday jarayonlar *ekzotermik jarayonlar* deyiladi (1.10-rasm (a)).

Reaksiya tenglamasida $-\Delta H$ ifodasi qo'shib yoziladi:



Agar kimyoviy reaksiya natijasida issiqlik yutilsa, ($\Delta H > 0$) sistema entalpiyasi (issiqlik saqlami) ortadi. Bunday jarayonlar *endotermik jarayonlar* deyiladi (1.10-rasm(b)). Reaksiya tenglamasida $+\Delta H$ ifoda qo'shib yoziladi:



1.10-rasm. Termokimyoviy reaksiyalar: a) ekzotermik; b) endotermik.



Agar kimyoviy reaksiya tenglamasida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori ko'rsatilsa, bunday tenglama termokimyoviy tenglama deyiladi. Yuqoridagi tenglamalar termokimyoviy tenglamalardir.

1.6. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va metallurgik jarayonlarning yo'nalishi

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

Tabiatda moddalarda sodir bo'ladigan reaksiyalarni ikkiga ajratish mumkin: qaytar va qaytmas reaksiyalar.

Qaytar reaksiyalarga oxirigacha bormaydigan reaksiyalar kiradi. Bunday reaksiyalar natijasida hosil bo'ladigan moddalar yana o'zaro ta'sirlashib dastlabki moddalarni hosil qiladi. Bunday reaksiyalarga faqat Le-Shatelye prinsipiga muvofiq ta'sir etib, reaksiyani kerakli tomonga siljitish mumkin.

Qaytmas reaksiyalarga esa oxirigacha boradigan reaksiyalar kiradi. Bunday reaksiyalarning oxirigacha borishiga sabab, reaksiya natijasida gaz, cho'kma yoki kuchsiz elektrolitlar hosil bo'lib, reaksiya sistemani (muhitni) tark etadi. Shuning uchun teskari reaksiyaning borishiga imkon bo'lmaydi va reaksiya faqat bir tomonga – mahsulot hosil bo'lish tomonga (o'ng tomonga) boradi. Bunday reaksiyalarga ko'mirning yonishi, temir oksidining qattiq uglerod bilan tiklanishi

va hokazolar kiradi.

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

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

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

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

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

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

Har qanday kimyoviy reaksiya izobar-izotermik potensialining o'zgarishi –

$\Delta G_{298 (k.r.)}$ quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

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

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

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

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.6.3)$$

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

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

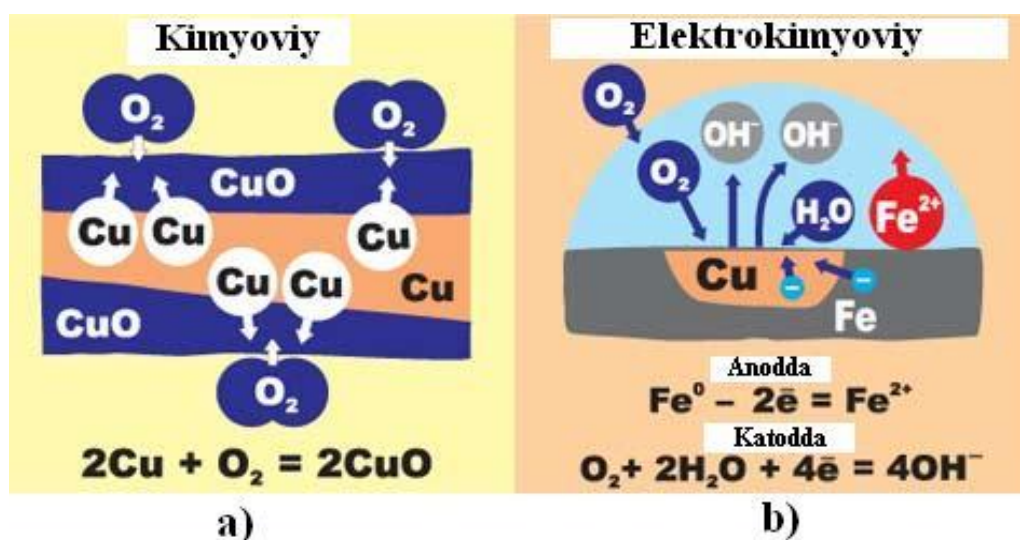
b) agar $\Delta G_{298 (k.r.)} < 0$, ya’ni manfiy bo‘lsa, bu reaksiyalar standart sharoitda o‘z-o‘zidan boradi. Bu reaksiyalar iqtisodiy va texnologik jihatdan qulay hisoblanadi;

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

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

Korroziya turlari. Metallarni korroziyadan saqlash

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



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

Suyuq yoqilg'ilar ta'sirida vujudga keladigan korroziya ham kimyoviy korroziya jumlasiga kiradi. Suyuq yoqilg'ining asosiy tarkibiy qismlari metallarni korroziyalantirmaydi, lekin, neft va surkov moylari tarkibidagi oltingugurt,

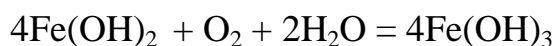
vodorod sulfid va oltingugurtli organik moddalarning metallarga ta'siri natijasida korroziya vujudga keladi. Suvsiz sharoitdagina bu ta'sir namoyon bo'ladi. Suvda elektrokimyoviy korroziyaga aylanadi.

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

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

2) metall hamma vaqt suv, havo namligi va elektrolitlar qurshovida turishidir.

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



Natijada temir korroziyaga uchraydi. Agar, vodorod ionlari mo'l bo'lsa, temirdan chiqqan elektronlar havodagi kislorodni qaytarmasdan vodorod ionlarini qaytaradi: $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$

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

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

a) metall sirtini boshqa metallar bilan qoplash;

b) metall sirtini metall bo'lmagan moddalar bilan qoplash;

d) metallarga turli qo'shimchalar kiritish;

e) metall sirtini kimyoviy birikmalar bilan qoplash.

Metall sirtini boshqa metallar bilan qoplash. Metall sirtini boshqa metallar bilan qoplash usullaridan biri *anod qoplash* hisoblanadi. Bu maqsadda

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

Metall sirtini metall bo'lmagan moddalar bilan qoplash.

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

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

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

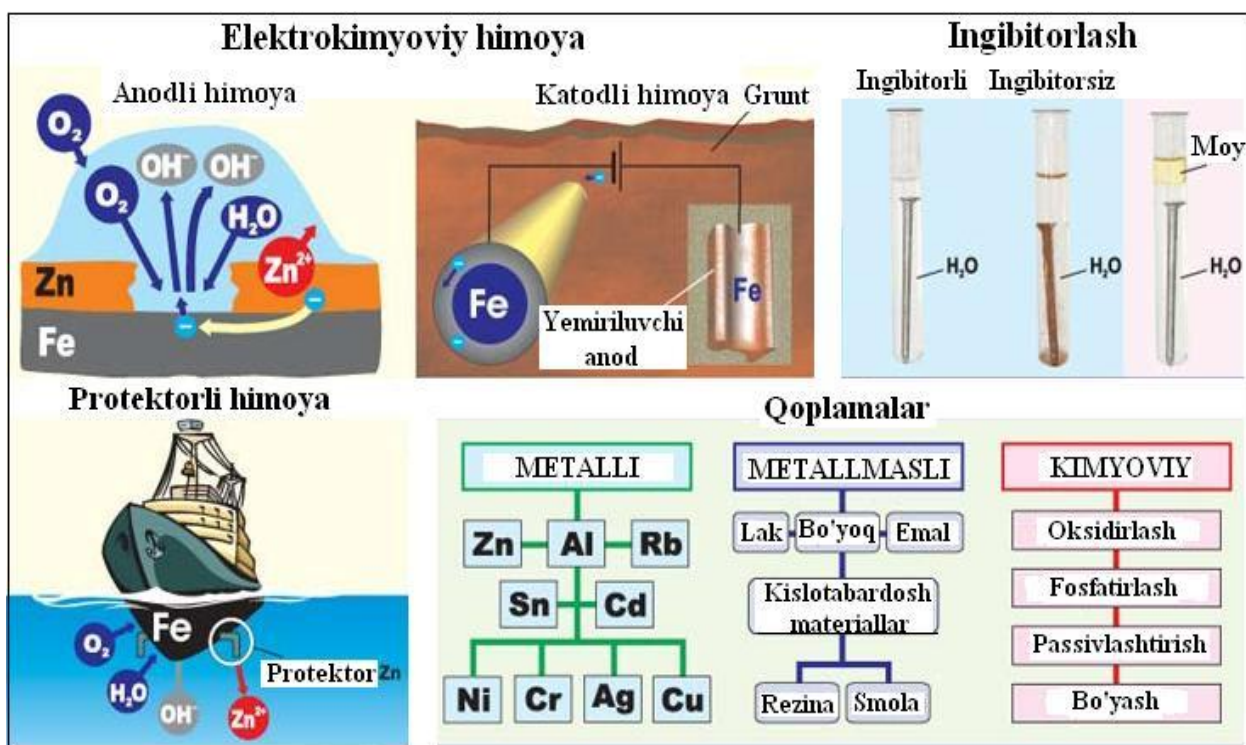
1) metall buyum sirti yuqori haroratda organik moddalar bilan oksidlantiriladi (qoraytiriladi, ko'kartiriladi va hokazo);

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

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

Korroziyon aktivator va ingibitorlar. Korroziya jarayonining tezligiga

eritmalarda boʻlgan ionlar, ya'ni H^+ va OH^- ionlari konsentrasiyasi ya'ni eritmaning pH koʻrsatkichi katta taʼsir koʻrsatadi. H^+ ionlari konsentrasiyasi ortsa, korroziya kuchayadi, OH^- ionlari konsentrasiyasining ortishi temirning korroziyalanishini susaytiradi. Lekin gidroksidlari amfoter xossaga ega boʻlgan metallar (Zn, Al, Pb)ning korroziyasi OH^- ionlari konsentrasiyasi ortganda tezlashadi. Korroziyani tezlatuvchi moddalar **korroziyon aktivatorlar** deyiladi. Bularga fluoridlar, xloridlar, sulfatlar, nitratlar va hokazolar kiradi. Korroziyon muhitga qoʻshilganida metallar korroziyasini susaytiradigan moddalar **korroziyon ingibitorlar** deb ataladi. Masalan, aminlar, mochevina, aldegidlar, sulfidlar, xromatlar, fosfatlar, nitritlar, silikatlar va hokazolar korroziyon ingibitorlardir.



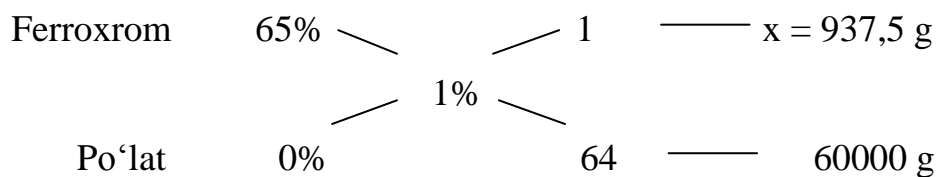
1.12-rasm. Korroziyadan himoyalash usullari.

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. Poʻlatga xrom metalining qoʻshilishi uning korroziyaga chidamliligini oshiradi. Poʻlatdagi xromning massa ulushi 1% boʻlishi uchun massasi 60 kg boʻlgan poʻlatga ferroxrom qotishmasining qanday massasini (g) qoʻshish kerak? (Xromning ferroxromdagi massa ulushi 0,65 ga teng).

Yechish. Bu masalani ikki xil usulda yechish mumkin.

1-usul. “Krest” usulida yechiladi:



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

60000 + x	—	100%
0,65x	—	1%

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

$$\begin{aligned}
 0,65x \cdot 100 &= 60000 + x \\
 65x &= 60000 + x \\
 65x - x &= 60000 \\
 64x &= 60000 \\
 x &= 60000 : 64 \\
 x &= 937,5
 \end{aligned}$$

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

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

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

100%	—	200 kg
96%	—	x

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

Temir (III) oksidning formulasi – Fe₂O₃ dan ko‘rinib turibdiki , 1 kmol oksiddan 2 kmol temir atomlari olish mumkin. Shuning uchun quyidagicha yozish mumkin: 2 · 56 = 112 kg Fe olish uchun 1 · 160 = 160 kg Fe₂O₃ kerak:

$$112 \text{ kg Fe} \quad \text{---} \quad 160 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3$$

$$192 \text{ kg Fe} \quad \text{---} \quad x \text{ kg Fe}_2\text{O}_3$$

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

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

$$78\% \quad \text{---} \quad 274,3 \text{ kg}$$

$$100\% \quad \text{---} \quad x \text{ kg}$$

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

Javob: 351,6 kg qizil temirtosh rudasi kerak.

Nazorat savollari

1. Metallarning korroziyaga uchrashida qanday omillar o'z ta'sirini ko'rsatadi?
2. Metallarni korroziyadan saqlashning qanday usullari mavjud?
3. 1m^2 yuzali po'lat listni korroziyadan saqlash uchun 0,1mg rux sarflansa, 1600m^2 yuzali xuddi shunday po'lat listni yuzasini rux bilan qoplash uchun sarflanadigan ruxning miqdorini (g) toping.
4. Po'latdagi nikelning massa ulushi 2% bo'lishi uchun massasi 80 kg bo'lgan po'latga ferronikel qotishmasining qanday massasini (g) qo'shish kerak? (Nikelning ferronikeldagi massa ulushi 0,51 ga teng).
5. 1200^0C da 60 kg aluminiy gidroksidni parchalash natijasida necha kg aluminiy oksidi olish mumkin?

II-BOB. OKSID VA SULFID SISTEMALARIDA FAZALAR

MUVOZANATI

2.1. Qattiq oksid va sulfidlarning qisqacha tavsifi

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

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

- a) kislorod - litosferada bosh elementdir (og'irligi bo'yicha 49%);

b) yer atmosferasida - oksidantiruvchi ($P_{O_2} = 0,210^5 Pa$);

d) Me-O bog'lanish energiyasi ko'p metallar uchun ancha baland.

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

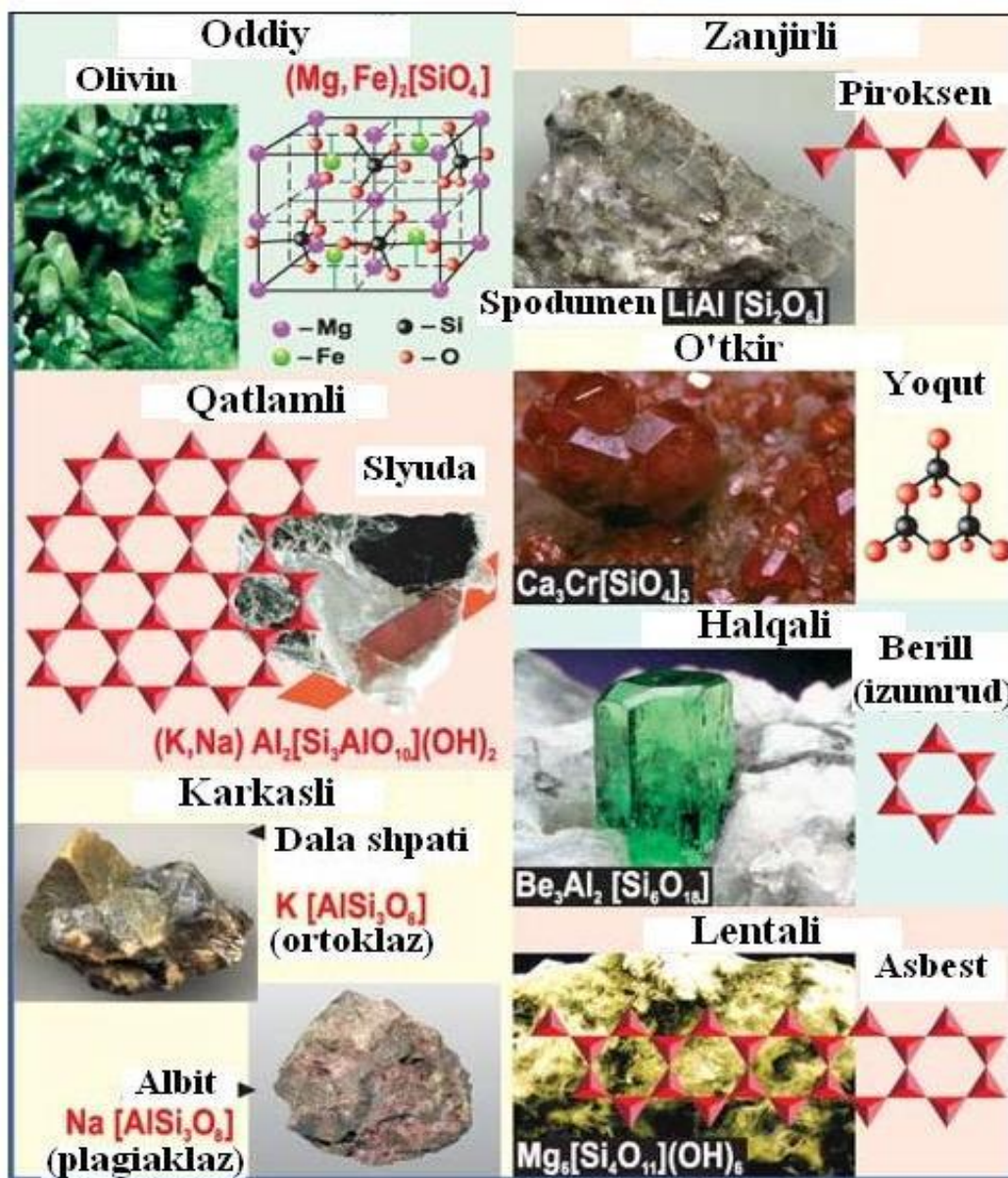
$$t_{\text{suyuqlanish}} = 119^{\circ}C; \quad t_{\text{qaynash}} = 444,6^{\circ}C$$

Sulfidlarda oltinugurt ikki valentlidir.

Ruda va pirometallurgik ishlab chiqarishda qattiq mahsulotlar erkin, sulfid va oksidlar shaklida bo'lishlari mumkin. Undan tashqari, ular boshqa oksidlar bilan murakkab birikmalar shaklida ham uchrashlari mumkin. Masalan: Cu_2O -kuprit: CuO -tenorit: ZnO -sinkit va boshqalar. Pirometallurgiyada uchraydigan silikatlar (asosli va kislotali oksidlardagi kislorod miqdorining nisbatligiga qarab) bo'linadi: $2MeO \cdot SiO_2$ - monosilikat yoki ortosilikat (olivinlar); $MeO \cdot SiO_2$ - bisilikat yoki metosilikat (piroksenlar) (2.2-rasm). Tarkibida bir necha kislotali va asosli oksidlar mavjud bo'lgan murakkab minerallar ham uchraydi. Ko'pincha mineral tarkibiga namlik ham kiradi. Oksidlarning qattiq eritmalardagi alohida birikmalarining turg'un harorat chegarasi tenglik holat diagrammalari bilan aniqlanadi.



2.1-rasm. Oltinugurtning umumiy tavsifi.

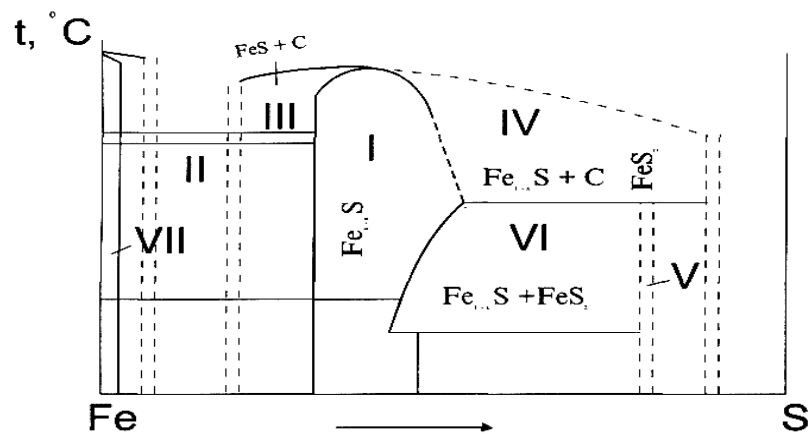


2.2-rasm. Silikatlarning umumiy tavsifi.

2.2. Fe-S - sistemasining fazalar diagrammasi

Temir sulfidlari sulfidli rudalar va shteynlarning asosiy tashkil qiluvchisidir. Bu sistemada bitta turg'un kimyoviy birikma paydo bo'ladi. (FeS, 1-faza) -pirrotin va bitta turg'unmas birikma (Y faza)-pirit- FeS_2) (2.3-rasm).

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

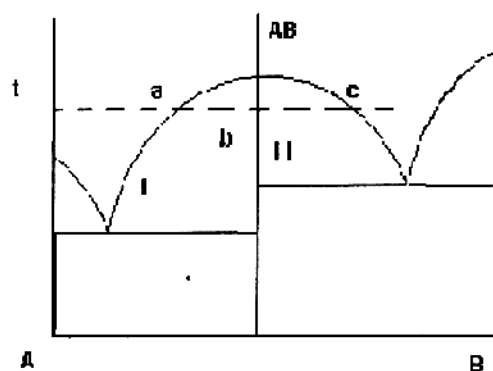


2.3-rasm. Fe-S sistemasining diagrammasi.

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

Qabul qilaylik - AB aniq kimyoviy stexiometrik birikma bo‘lsin. Shunda, t haroratda I mintaqada muvozanatda a -tarkibli suyuqlik, v -tarkibli kristallar va gaz fazalari mavjuddir. II mintaqada esa muvozanatda v -tarkibli kristallar, s -tarkibli suyuqlik va gaz fazasi muvozanat holatda bo‘lishi lozim. Bundan kelib chiqadiki, bir paytda v tarkibli kristallar a va s tarkibli suyuqliklar bilan muvozanatda bo‘lishi lozim va ularning ustidagi gazli fazalarning tarkiblari bir xil bo‘lishi kerak. Agar ushbu xulosani to‘g‘ri deb topsak, u holatda aqlga to‘g‘ri kelmaydigan muvozanat sistemasi bo‘ladi. Shunday qilib, aniq xulosa qilish kerakki, AB birikmaning o‘ziga xos gomogen mintaqasi bo‘lishi lozim. (2.4-rasm).

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



2.4- rasm. Bitta kimyoviy birikmali sistemaning holat diagrammasi.

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

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

Bu yerda: C - erkinlik darajasi soni, ya’ni, erkin omillarning soni, qaysi sistemadagi fazalar soni o‘zgarmagan holda, aniq bir masofada o‘zgarishlari mumkin.

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

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

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

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

II, III, IV va V mintaqalar bittadan erkinlik darajasiga ega, bu sistemalar monovariantlilar. Bu shuni bildiradiki, har xil haroratga shu mintaqalarda doimiy

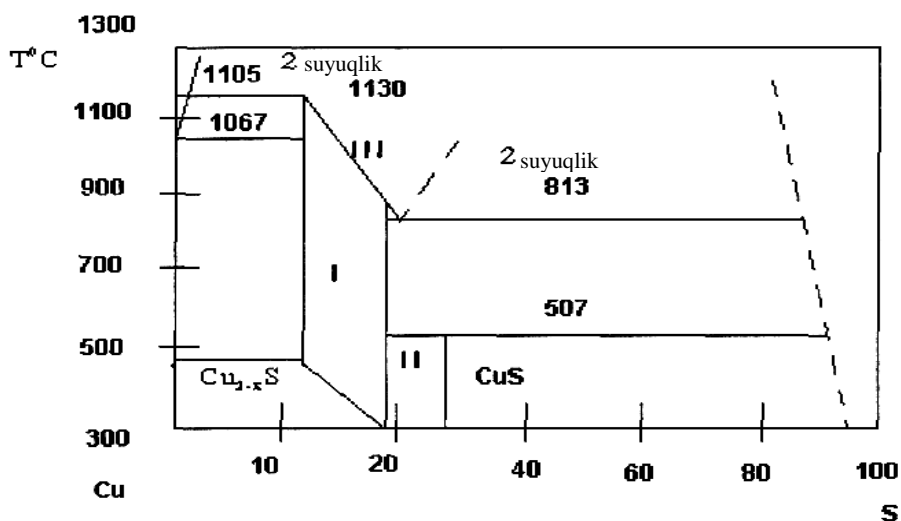
fazalar tarkibi va oltingugurtni muvozanat bosimi javob beradi.

Sistemaning tarkibini aniqlaydigan, to'g'ri bo'lmagan (bir tekisda emas) nuqtaning izotermik holat bo'yicha siljishiga ko'ra muvozanatdagi fazalar soni, muvozanat bosimi ham o'zgarmaydi, faqat fazalar qiymatlarining nisbati o'zgaradi, ular richag qoidasi bo'yicha hisoblanadi.

Tenglik holatdagilar: III mintaqada-pirrotin, suyuqlik va bug'; IV mintaqada pirrotin, suyuqlik va bug'; V mintaqada-pirrotin, suyuqlik, pirit va bug' (2.3-rasm). Diagrammadan foydalanish yo'li: faraz qilaylik, pirrotinni sulfidlash yo'li bilan pirit olish kerak. Buning uchun diagramma bo'yicha jarayonni 745°C dan kamroq haroratda o'tkazish kerak. Shunda yetarli vaqt o'tgach (oltingugurt bug'larining mavjudligida) pirrotin piritga aylanishi kerak.

2.3. Cu – S sistemasining fazalar diagrammasi

Mis – oltingugurt sistemasida ikkita kimyoviy birikma mavjud: quyi sulfid $Cu_{2-x}S$ va yuqori sulfid CuS . Misning yuqori sulfidi (CuS) – kovellin turg'unmas kimyoviy birikmalarga kiradi, 507°C da u to'liq parchalanadi, 120° C da esa polimorf o'zgarishga uchraydi (2.5-rasm). Kovellin – CuS eng ko'p tarqalgan mis minerallaridan biri bo'lsa ham uning gomogen mintaqalari va struktura nuqsonlari hali to'liq o'rganilmagan.



2.5-rasm. Cu-S sistemasining muvozanat diagrammasi.

Misning quyi sulfidi ancha keng gomogen mintaqasini tashkil qiladi. Uning formulasi Cu_{2-x}S ko‘rinishida yoziladi. Formuladagi X ning qiymati taxminan 1,78 – 2,00 oralig‘ida o‘zgaradi. Misning kristall panjarasidagi bunday katta miqdordagi vakansiyaning mavjudligi bilan bu birikma temir sulfidiga o‘xshab ketadi. Shu sababdan Cu_{2-x}S tuynukli o‘tkazuvchanlik afzalliklariga ega. Yuqori harorat mintaqalarida barqaror (turg‘un) birikma – yuqori haroratli “digenit” mavjud bo‘ladi (I mintaq). Lekin haroratning pasayishi natijasida u past haroratli har xil ko‘rinishda va faqat gomogen mintaqalarning oltingugurtli hududlaridagina saqlanib qoladi (II mintaq). Harorat 435°C atrofidagi gomogen mintaqalarning misli hududlarida yuqori haroratli digenit parchalanib xalkozinni hosil qiladi. Harorat 93°C ga yetganda esa peritektoidli reaksiya oqib o‘tib “dyurlit” hosil bo‘ladi. Bu murakkab fazali o‘zgarishlarning barchasi hajmning o‘zgarishi bilan va shuningdek, yuqori tezlikda oqib o‘tadi. Bu esa mis sulfidlarining monokristallik namunalarini olishni va ularning xususiyatlarini o‘rganishni qiyinlashtiradi.

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

2.4. Fe – O sistemasining fazalar diagrammasi

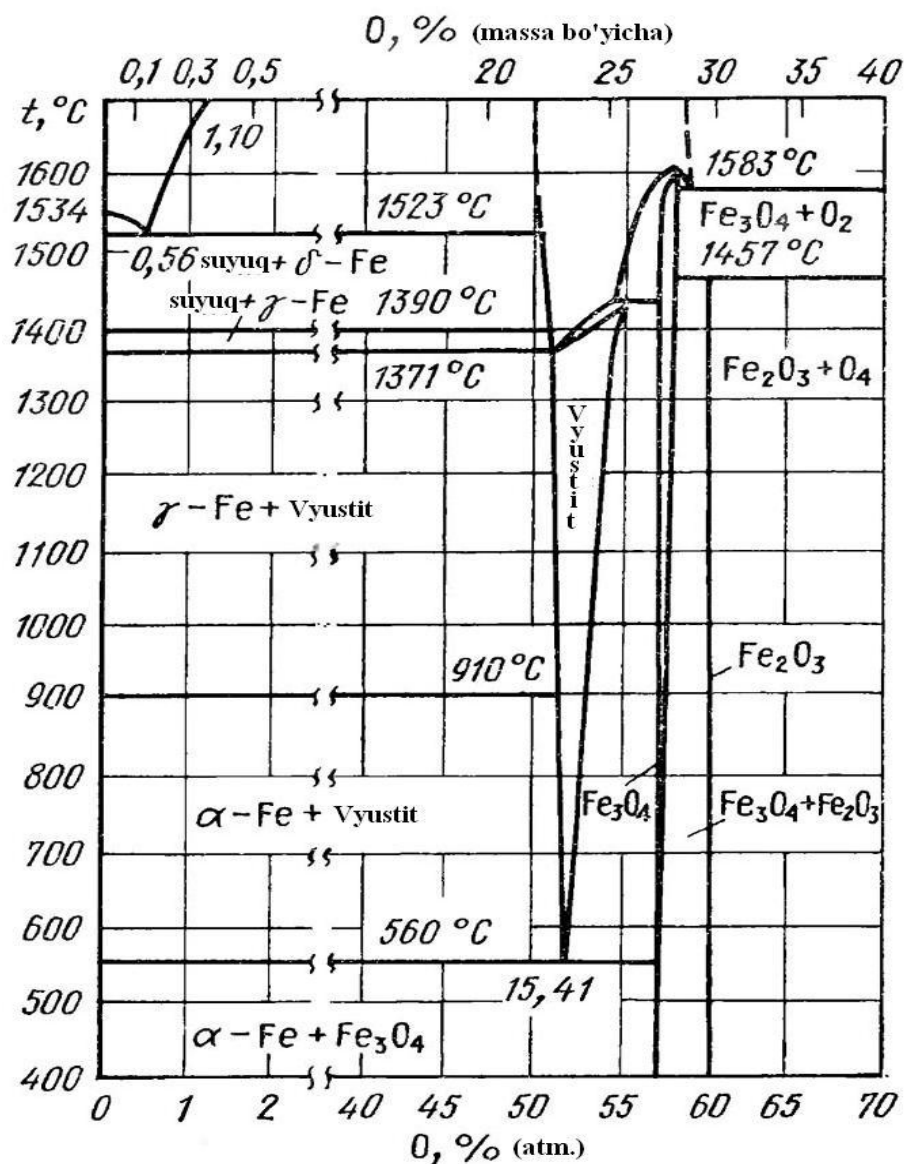
Temirning oksidlari misli, nikelli va qo‘rg‘oshinli ruda va boyitmalarni eritishda, shuningdek, rangli metallar metallurgiyasida hosil bo‘ladigan shlaklarning asosiy qismini tashkil etadi. Temir oksidlari va metall sulfidlari orasidagi o‘zaro ta’sir darajasi eritish mahsulotlari va qimmatli komponentlar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

Temir – kislorod sistemasida uchta kimyoviy birikma ma’lum: gematit

(Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4) va vyustit (Fe_{1-x}O). Shuningdek, mazkur birikmalar ham oldingilari kabi holat diagrammalaridagi tarkiblarning aniq diapazonlarida mavjud bo'ladi (2.6-rasm).

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

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



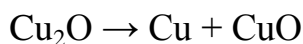
2.6-rasm. Fe – O sistemasining holat diagrammasi.

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

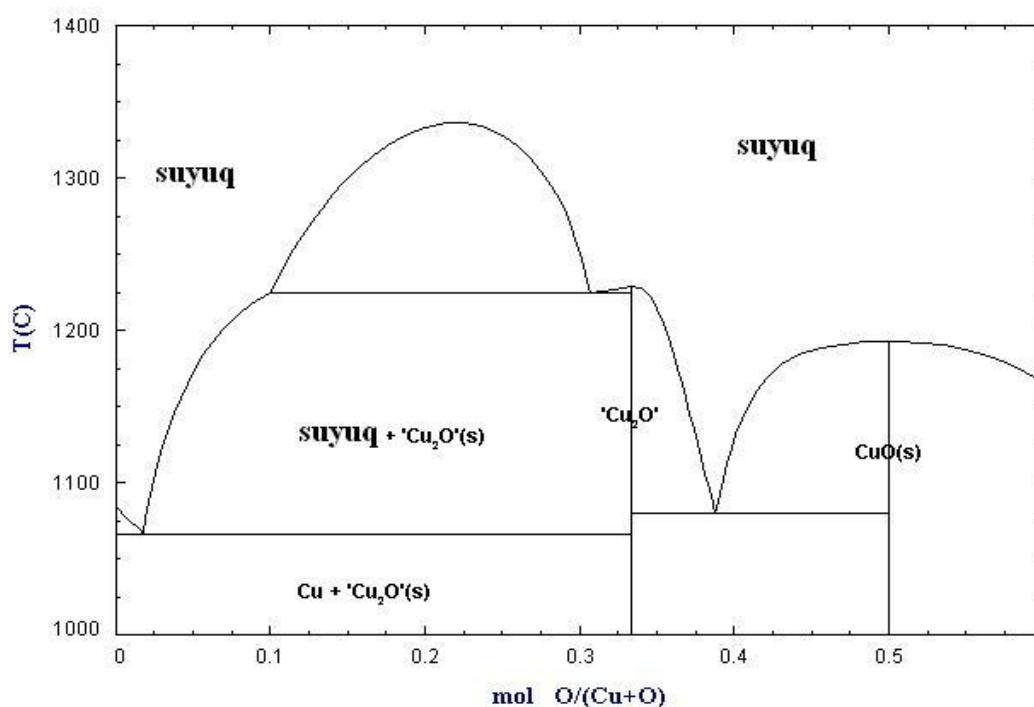
2.5. Cu – O sistemasining fazalar diagrammasi

Mis – kislorod sistemasida uch xil kimyoviy birikma hosil bo'ladi. Ular: tabiiy kuprit minerali deb ataluvchi misning quyi oksidi – Cu_{2-x}O , tabiiy tenorit minerali

– CuO va mis dioksidi – CuO₂. Vyustit kabi kuprit – Cu_{2-x}O ham haroratning aniq oraliglarida (375 – 1200° C) mavjud bo‘lishi mumkin (2.7-rasm). Harorat 375° C gacha sovitilganda disproporsiyalanish reaksiyasi oqib o‘tadi:



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



2.7-rasm. Cu – O sistemasining holat diagrammasi.

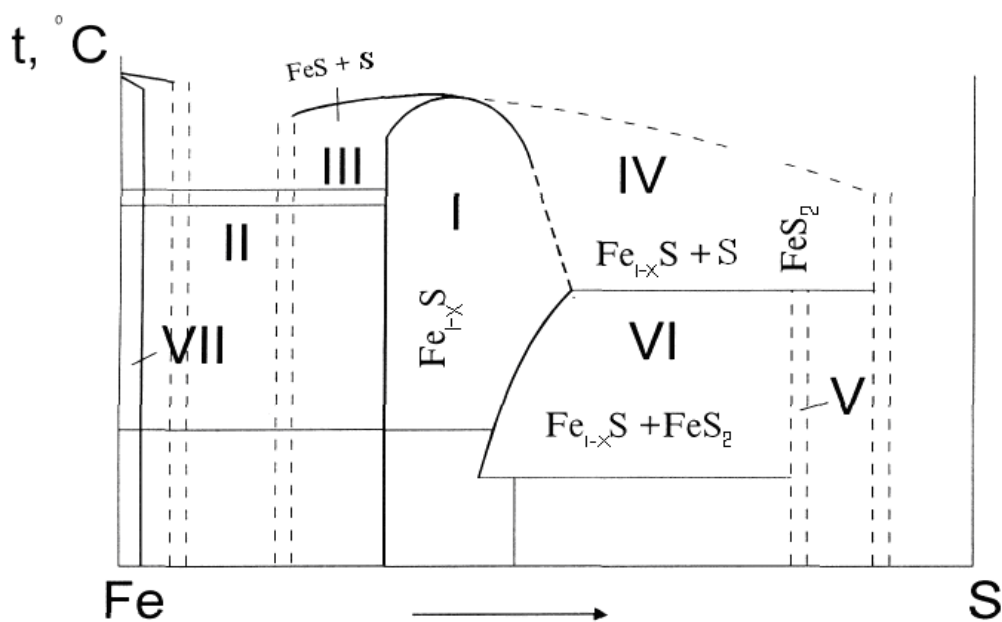
Mis – mis quyi oksidi (Cu – Cu_{2-x}O) evtektikasi 0,39 % kislorod saqlaydi va 1065° C da erish haroratiga ega.

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

Gomogen mintaqalarda esa misning eritmadagi vakansiyalari Cu_{2-x}O ning kristall panjaralariga qanday ta'sir ko'rsatishi kuzatiladi.

Metall – oltingugurt sistemasida fazaviy muvozanat

Fe - S – sistemasining fazali diagrammasi. Metall sulfidlari – sulfidli rudalar va shteynlarning asosiy tashkil qiluvchisidir. Ular turli xil ko'rinishda mavjud bo'ladi. Masalan, kovellin – CuS , xalkozin – Cu_2S , millerit – NiS , sfalerit – ZnS , galenit – PbS , temir sulfidi – FeS , pirit – FeS_2 , monoklinik pirrotin – Fe_7S_8 , geksagonal pirrotin – $\text{Fe}_{12}\text{S}_{13}$ va hokazo. Bularning ichida temirning oltingugurtli birikmalari pirometallurgik jarayonlarda juda katta ahamiyatga ega. Chunki ular sheynning asosiy qismini tashkil qiluvchi minerallar hisoblanadi. Bu esa temir va oltingugurtning birgalikdagi holat diagrammalarini ko'rishni taqozo etadi. Quyida temir – oltingugurt sistemasining holat diagrammasi keltirilgan bo'lib, bu sistemada bitta turg'un kimyoviy birikma paydo bo'ladi. Bu birikmaning nomi – **pirrotin** (1- faza), formulasi – Fe_xS_y (monoklinik – Fe_7S_8 va geksagonal – $\text{Fe}_{12}\text{S}_{13}$). Bundan tashqari 745°C cheklangan haroratda mustahkam bo'lgan kimyoviy birikma – **pirit** (FeS_2 , 2- faza) ham mavjuddir (2.8-rasm). Ammo 745°C dan yuqori haroratda pirit parchalanadi:



2.8- rasm. Fe-S sistemasining holat diagrammasi.

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

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

Fazalar qoidasi va erkinlik darajasini aniqlash

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

Komponentlar soni (K) – sistemadan ajratib olinganda mustaqil mavjud bo‘la oladigan moddalar (tarkibiy qismlar) sonini bildiradi. Masalan, NaCl ning suvdagi eritmasida ikkita – NaCl va H₂O komponentlari mavjud.

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

Gibbsning fazalar qoidasi geterogen sistemalar uchun qo‘llaniladi:

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

Uning matematik ifodasi quyidagilarga teng:

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

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

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

Bu yerda: C – sistemaning erkinlik darajalari soni;

K – sistemadagi komponentlar soni;

F – sistemadagi fazalar soni.

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

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

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

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

Yechish.

1) $X = 0,1$ bo'lsa, u holda $1 - X = 1 - 0,1 = 0,9$ mol Fe bo'ladi.

Demak, bu birikmaning formulasi $Fe_{0,9}S$ ga to'g'ri keladi.

2) Har bir tashkil qiluvchi elementning massasini aniqlaymiz:

$$0,9 \cdot 56 = 50,4 \text{ g Fe}$$

$$1 \cdot 32 = 32 \text{ g S}$$

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

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

$$82,4 \text{ — } 100\%$$

$$82,4 \text{ — } 100\%$$

$$50,4 \text{ — } x$$

$$32 \text{ — } x$$

$$X = \frac{50 \cdot 100}{82,4} = 61,17 \% \text{ Fe}$$

$$X = \frac{32 \cdot 100}{82,4} = 38,83 \% \text{ S}$$

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

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

Yechish.

1) Dastlab ularning nisbatini aniqlaymiz:

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

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

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

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

$Fe_{1-x}S$ da

$$1 - X = 0,8$$

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

$$-X = -0,2$$

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

$$X = 0,2$$

Javob: Pirrotindagi temirning vakansiyasi 0,2 mol.

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

Yechish.

1) Dastlab komponentlar va fazalar sonini aniqlab olamiz:

Komponentlar soni $K = 2$ ta (Fe va C);

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

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

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

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

Nazorat savollari

1. Pirrotinning formulasi $Fe_{1-x}S$ bo'lib, bu yerda X – pirrotinning kristallik tuzilishidagi temirning vakansiyasidir. Agar shu vakansiya 0,2 ga teng bo'lsa, birikmadagi elementlarning foiz (%) tarkibi qanday bo'ladi? ($M(Fe) = 56$ g/mol; $M(S) = 32$ g/mol.)
2. Pirrotinning formulasi $Fe_{1-x}S$ ga to'g'ri kelganini bilgan holda tarkibida 61,17% – Fe , va 38,83% – S bo'lgan pirrotindagi temirning vakansiyasi (X)ni toping.
3. Uglerodli po'lat olishda temir – uglerod (Fe – C) sistemasida 1500 °C haroratda ferrit va suyuq fazalar mavjud bo'lsa, shu sistemaning erkinlik darajasi sonini aniqlang.
4. Uch komponentli sistemada fazalar qoidasiga binoan sistemaning erkinlik darajalari soni uchga teng bo'lsa, shu sistemada necha xil faza mavjud?

III-BOB. OKSID, SULFID VA GALOGENIDLARNING PARCHALANISH JARAYONI TERMODINAMIKASI

3.1. Ajralish jarayonining umumiy tushunchalari

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

Qoidaga binoan, oksid yoki sulfiddarni ajralishi issiqlikni singdirilishi bilan

oqib o'tadi. Ikki valentli metall oksidining termik ajralishi, tarkibi bo'yicha gomogen mintaqasining metallik tomoniga javob beradigan reaksiya bo'yicha o'tadi:



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

1. Ikki mahsulot oksid va metall quyulantirilgan fazalarda joylashgan va jarayonning oqib o'tishida fazalar tarkibi o'zgarmaydi.
2. Oksid va metall o'zaro o'zgaruvchan eritmani tashkil qiladi.
3. Oksid va metall qaysidir kislorodga nisbatan inertli, o'zga eritmada eriydi.

Pirometallurgiyada keng yoyilgan birinchi hodisada batafsilroq to'xtaymiz.

3.2. O'zgarmas tarkib sharoitida moddalarning parchalanishi

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

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

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

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

$$P_{\text{umum}} - P_{\text{O}_2} = f(T) \quad (3.2.1)$$

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

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

Umumiy holda ajralish reaksiya muvozanatining o'zgarish doimiyligi

$$K = \frac{p_{O_2} - \alpha^2 Me}{\alpha^2 MeO} \quad (3.2.2)$$

Agar Me va MeO kondensatsiyalangan shaklda bo'lsa:

$$K = P_{O_2} \quad (3.2.3)$$

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

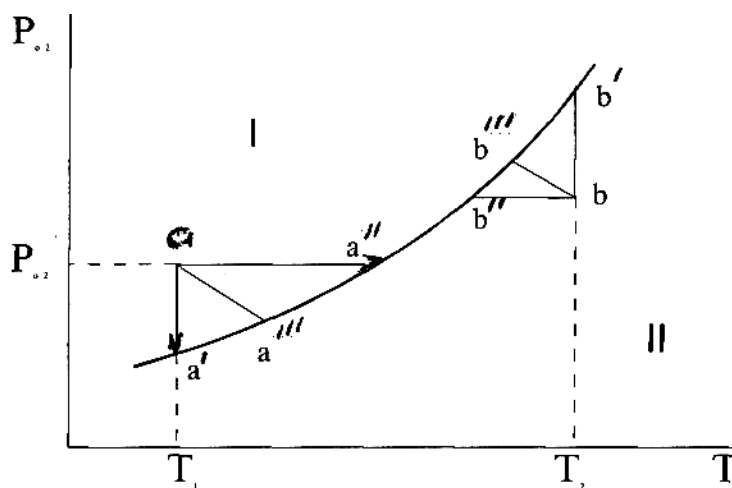
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.2.4)$$

bunda, tegishli o'zgarishlardan so'ng:

$$\ln p_{O_2} = \frac{\Delta H}{RT} + const \quad (3.2.5)$$

shaklda yoziladi.

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



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

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

Agar dastlabki daqiqada atrof muhit atmosferasida kislorodni bosimi T_1 haroratda muvozanat bosimdan ko'p bo'lsa ($P_{O_2} > P'_{O_2}$) sistema muvozanat

holatdan chiqqan bo‘ladi. Sistemaning erkin energiyasi pasayishiga va yangi muvozanat holatga o‘tishiga intilishi kislorodni metall bilan o‘zaro bog‘lanish hisobiga o‘tadi, aniqrog‘i 1 maydon oksidning mavjud bo‘lish mintaqasi bo‘ladi ($P'o_2$ - kislorodni sistemada boshlang‘ich bosimi, Po_2 - kislorodni muvozanat bosimi). Agar sirtqi bosim birga teng bo‘lmasa, ajralish reaksiyasining izobar potensialini o‘zgarish tenglamasi quyidagicha bo‘ladi:

$$\Delta G = RT (\ln Po_2 - \ln P'o_2) \quad (3.2.6)$$

Agarda $Po_2 > P'o_2$, unda $RT > 0$, u holatda $\Delta G > 0$. Termodinamikaga muvofiq, ajralish reaksiyasi berilgan sharoitlarda o‘ringa ega emas.

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

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

Agar T_2 haroratda kislorodning parsial bosimi muvozanat qiymatidan kam bo‘lsa ($Po_2 > P'o_2$), reaksiyaning ΔG ni qiymati salbiy bo‘ladi. Bu shuni bildiradiki, sistemada oksidning ajralish jarayoni oqib o‘tadi. Bunday sharoitlarga qarab muvozanat holatga o‘tish jarayoni vv^1 , vv^{11} yoki vv^{111} kesmalarda amalga oshiriladi.

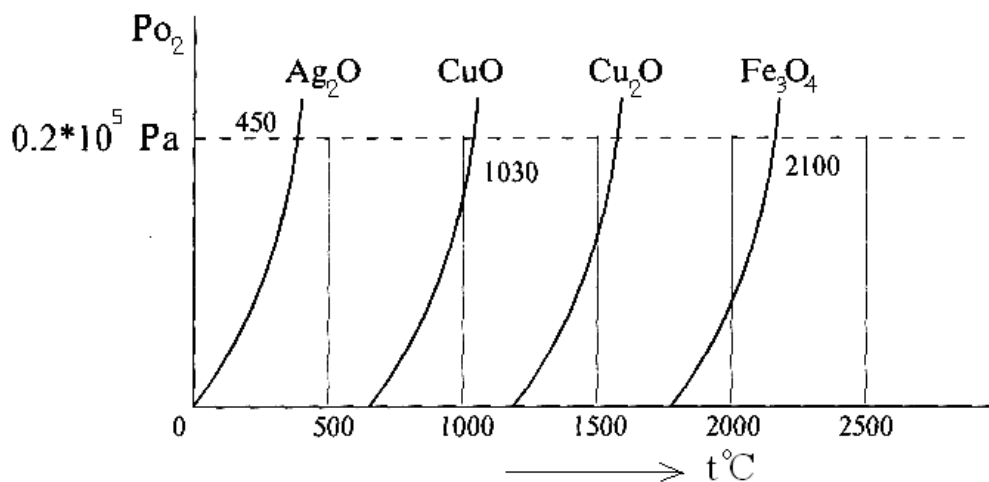
3.3. Moddalar parchalanishining haroratga bog‘liqligi

Aniq berilgan haroratda oksidning ajralish jarayonida chiqayotgan kislorodning muvozanat bosimi ajralish tarangligi deb aytiladi. Sulfid va xloridlar ham har bir aniq, haroratda o‘ziga xos Rs_2 , Rs_{12} ga egadir. Bu qiymatlar moddaning muhim tavsifi bo‘lib xizmat qiladi. U moddaning mustahkamlik o‘lchami bo‘ladi va uning turg‘unlik mintaqasini aniqlaydi. Birikma

mustahkamligini baholash uchun ajralishning tarangligi haqidagi tushunchani qoʻllasa boʻladi. Masalan: oksidning ajralish tarangligining haroratga bogʻliqligidan shu maʼlumki, havo atmosferasida $P_{O_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (0,21 atm) eng turgʻun oksid -bu Fe_3O_4 (3.2-rasm).

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

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



3.2-rasm. Oksidlarning ajralish tarangligining haroratga bogʻliqligi.

Metallni kislorod, oltingugurt va xloga standart sharoitda elementlardan paydo boʻlish kuchini oʻlchash uchun izobar-izotermik potentsiali (ΔG) dan foydalanish maqsadga muvofiq desak boʻladi. Oksid paydo boʻlishida izobar-izotermik potentsiali (yoki Gibbs energiyasi) quyidagi tenglama orqali aniqlanishi mumkin:

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

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

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

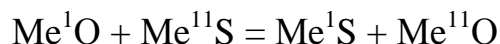
$$K_p = 1/P_{O_2} \quad (3.3.2)$$

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

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

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

Kislorodning metallarga bog'lanishi oltingugurtga nisbatan ancha yuqori. Shuning uchun reaksiya:



ketishi metallni kislorod va oltingugurtga tortilish kuchini farqligiga asos bo'ladi.

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

3.4. Eritma hosil qiluvchi moddalarning parchalanishi

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

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

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

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

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

Bu holda reaksiya tenglamasi:



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

(MeO) - eritmadagi oksidning miqdori.

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

(3.1) reaksiya uchun

$$K = \frac{[p_{Me}]^2, p_{O_2}}{(p_{MeO})^2} \quad (3.4.3)$$

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

[3] tenglamadan,

$$p_{O_2} = \frac{K(p_{MeO})^2}{p_{Me}^2} \quad (3.4.4)$$

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

Buni quyidagicha yozamiz:

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

$$p_{Me}^1 = p_{Me}^0 \frac{[Me]}{[Me]_{t,e}} \quad \text{va} \quad p_{MeO}^1 = p_{MeO}^0 \frac{[MeO]}{[MeO]_{t,e}} \quad (3.4.5)$$

[3.4.4] va [3.4.5] eritmalaridagi oksid ajralishi tarangligining qiymatini [3.4.3] sistemaga qo'yib, quyidagi formulani chiqaramiz:

$$p_{O_2} = \frac{K(p_{MeO}^0)^2 (MeO)^2 [Me]_{t.e.}}{(p_{Me}^0)^2 (MeO)^2 t.e. [Me]^2} \quad (3.4.6)$$

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

$$\frac{K(p_{MeO}^0)}{[p_{Me}^0]} = K_o \quad (3.4.7)$$

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

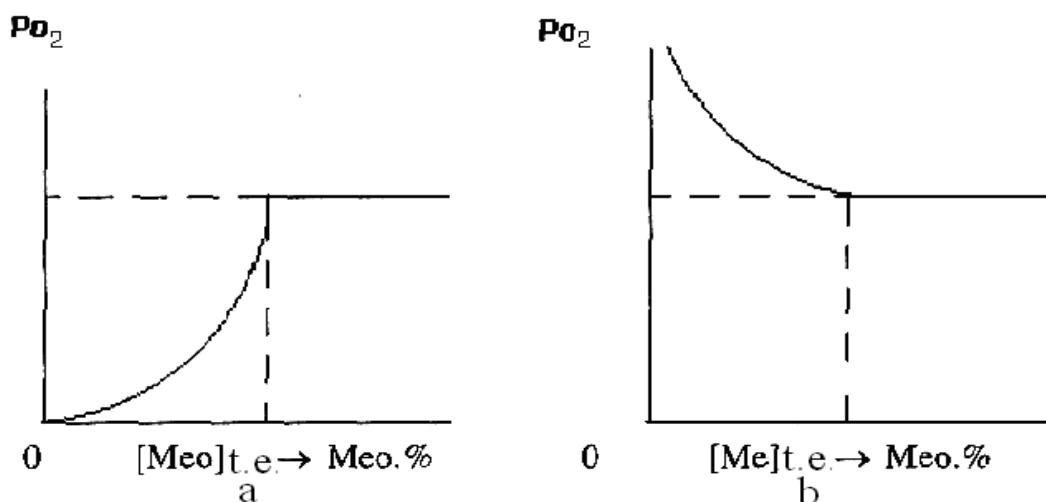
$$p_{O_2} = K_o \frac{\{[Me]_{t.e.}\}^2}{[Me]} * \frac{\{(MeO)\}^2}{(MeO)t.e.} = K_o \frac{a_{MeO}^2}{a_{Me}^2} \quad (3.4.8)$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

3.5. Parchalanish jarayonining mexanizmi va kinetikasi

Ajralish jarayonining mexanizmi

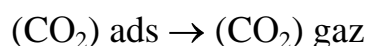
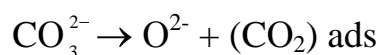
Qattiq holatdagi birikmalar ajralishi topokimyoviy reaksiyalar guruhiga kiradi, bu guruhlarda bitta qattiq modda ajralishi ikkinchi qattiq modda va gaz paydo bo‘lishi bilan oqib o‘tadi.

$$Q_1 = Q_2 + \text{Gaz} \quad (3.5.1)$$

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

1. Ustki qatlamda adsorbsiyalangan gaz molekulasi va birikmalarda Me-MeX qattiq, eritmalarning paydo bo'lishi bilan kuzatib boriladigan bevosita ajralishdan;
2. Yangi fazaning paydo bo'lishi va bo'lim chegarasida kristallarning kimyoviy aylanishlari;
3. Gazli molekulalarning desorbsiyasi va diffuziyalari.

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



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

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

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

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

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

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

$$G_0 - G = \Delta G = m\Delta G' + S\sigma \quad (3.5.2)$$

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

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

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

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

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

termodinamik potensialining o'zgarishi esa:

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

bunda: a - doimiy koeffitsient.

Ko'pincha yangi fazaning paydo bo'lishida sistemaning termodinamik potensialining o'zgarishini kimyoviy potenciallar o'zgarishlari orqali ifodalanadi.

Masalan: ko'p turli kurtak paydo bo'lishi holati uchun:

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

bunda: 1- kubning qirra o'lchami:

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

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

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

n - hajm birligidagi yangi fazaning molekular soni.

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

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

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

Ajralish jarayonining kinetikasi.

Ajralish reaksiyasining umumiy tezligi quyidagi formula

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

bo‘yicha aniqlanadi.

bunda: P_0 - gazning muvozanat bosimi.

P - oqimdagi gazning aniqlangan bosimi.

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

Termik parchalanish reaksiyaning tezlashtirilishi, reaksiya hududining kengayishi bilan shartlangan. Yangi fazaning paydo bo‘lishidan so‘ng reaksiya

markazlari ancha qisqartiriladi. Chunki chegaradagi zarrachalar katta reaksiya qobiliyatlariga ega. Demak, bo‘lim sirti qancha katta bo‘lsa, shuncha ajralish tezligi baland bo‘ladi. Parchalanish jarayonida bo‘lim sirti reaksiya fronti kristallining ustini ushlab turishidan so‘ng ham o‘ishi mumkin.

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

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \quad (3.5.7)$$

yoki

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = kt \quad (3.5.8)$$

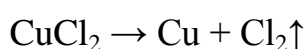
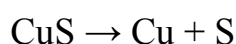
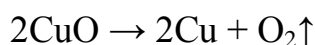
$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k\sqrt{t} \quad (3.5.9)$$

(3.5.8) va (3.5.9) tenglamalar (3.5.7) tenglamani ayrim hollarini ko‘rsatadi. Qiymati $n < 1$ bo‘lsa, jarayonni diffuzion mintaqasiga o‘tishini ko‘rsatadi.

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

Oksid, sulfid va galogenidlarning parchalanish jarayoni termodinamikasi

Pirometallurgiyaning yuqori haroratli jarayonlarida odatdagi sharoitlarda turg‘un metall oksidi va metall sulfidlari ularni tashkil etuvchi moddalarga parchalanadi. Bunday kimyoviy jarayon – **parchalanish jarayoni** deyiladi. Masalan, mis oksidi, mis sulfidi va mis galogenidining parchalanishini ko‘rib chiqamiz:



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

Parchalanish jarayonlari endotermik jarayondir va bunda issiqlik yutiladi.

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



Bu yerda: ΔH – reaksiyaning entalpiyasi, kj/mol;

- Q – reaksiyada yutilgan issiqlik miqdori, kj.

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

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

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

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

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

Agar Me va MeO kondensatsiyalangan shaklda bo'lsa:

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

Bu yerda: K – reaksiyaning muvozanat doimiysi;

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

a_{Me} – reaksiyadagi metallning faolligi;

a_{MeO} – reaksiyadagi metall oksidining faolligi.

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

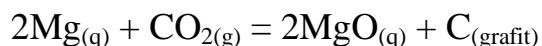
$$P_{O_2(\text{parchalanish})} > P_{O_2(\text{atrof-muhit})} \quad (3.6.5)$$

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

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

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

Yechish. Mg ning CO_2 bilan reaksiyasi tenglamasini tuzamiz:



Ma'lumotnomadan moddalarning standart entalpiyasi berilgan jadvaldan foydalanib MgO va CO_2 uchun ΔH_{298}^0 qiymatini topamiz.

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

$$\text{CO}_{2(g)} \quad \Delta H_{298}^0 = - 393,5 \text{ kJ/mol}$$

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

$$1 \text{ mol CO}_2 \text{ uchun } \Delta H_{298}^0 = 1 \cdot (- 393,5 \text{ kJ/mol}) = - 393,5 \text{ kJ}$$

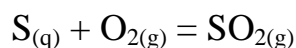
Bulardan foydalanib, (3.6.2) formula orqali reaksiyaning entalpiyasini topamiz.

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

Javob: Reaksiyaning standart entalpiyasi $\Delta H_{298}^0 = - 810,1 \text{ kJ}$ ga teng. Entalpiyaning (-) ishorasi reaksiyaning ekzotermik ekanligini bildiradi.

2-masala. 3,2 g oltingugurt (S) yonganda 27,9 kJ issiqlik ajralib chiqadi. Sulfit angidridning (SO_2) hosil bo'lish issiqligini toping.

Yechish. S ning O_2 bilan reaksiyasi tenglamasini tuzamiz:



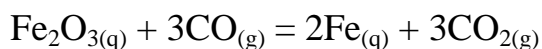
Reaksiyadan ko'rinadiki, 1 mol S yonganda 1 mol SO_2 ajralib chiqadi. Demak, 1 mol SO_2 olish uchun 32 g S yondiriladi. Bundan kelib chiqib quyidagi proporsiyani tuzamiz:

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

Javob: 279 kJ/mol.

3-masala: 80 g gematitni (Fe_2O_3) is gazi (CO) bilan tiklanishida 13,4 kJ issiqlik ajralib chiqadi. Fe_2O_3 ning hosil bo'lish entalpiyasini aniqlang.

Yechish. Fe_2O_3 ning CO bilan tiklanish reaksiyasi tenglamasini tuzamiz:



1 mol Fe_2O_3 tiklanishidagi ΔH_{298}^0 qiymatini topamiz.

$$80 \text{ g} \quad \text{---} \quad 13,4 \text{ kJ}$$

$$160 \text{ g} \quad \text{---} \quad x$$

$$x = \frac{160 \cdot 13,4}{80} = 26,8 \text{ kJ} \quad \Delta H_{298}^0 = -26,8 \text{ kJ}$$

Ma'lumotnomadagi hosil bo'lish standart entalpiyasi berilgan jadvaldan foydalanib CO va CO_2 uchun ΔH_{298}^0 qiymatini topamiz.

$$\text{CO}_{(\text{g})} \quad \Delta H_{298}^0 = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CO}_{2(\text{g})} \quad \Delta H_{298}^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

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

$$1 \text{ mol CO}_2 \text{ uchun } \Delta H_{298}^0 = 3 \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) = -1180,5 \text{ kJ}$$

Bulardan foydalanib, (4.2) formula orqali Fe_2O_3 ning hosil bo'lish issiqligini x bilan belgilab, quyidagi tenglamani tuzamiz:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{\text{reak.mah.}} - \sum \Delta H_{\text{dast.modda.}}$$

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

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

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

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

Javob: Fe_2O_3 ning hosil bo'lish entalpiyasi $\Delta H_{298}^0 = -822,2 \text{ kJ/mol}$ ga teng.

4-masala. Muvozanat holatda turgan qo'rg'oshin (II) oksidining parchalanishi reaksiyasida hosil bo'lgan qo'rg'oshin bug'ining faolligi 100 kJ/mol, qo'rg'oshin (II) oksidi bug'ining faolligi 80 kJ/mol va ajralib chiqqan kislorodning parsial bosimi 0,6 atm. bo'lsa, reaksiyaning o'zgarmas doimiyligini toping.

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

$$K = \frac{P_{O_2} \cdot a_{Pb}^2}{a_{PbO}^2} = \frac{0,6 \cdot 100^2}{80^2} = \frac{6000}{6400} = 0,9375$$

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

5-masala. Agar atrof-muhit atmosferasida 20% kislorod va 80% azot mavjud bo'lsa, kumush oksidining (Ag_2O) shu atmosferada parchalanish jarayoni to'liq oqib o'tishi uchun reaksiyasida ajralib chiqayotgan kislorodning parsial bosimi qanday bo'lishi kerak?

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

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

Atrof-muhit atmosferasidagi kislorodning parsial bosimini aniqlash uchun uning foiz ko'rinishidagi ulushidan foydalaniladi.

$$\begin{array}{l} 100\% \quad \text{---} 1 \text{ atm.} \\ 20\% \quad \quad \text{---} x \\ x = \frac{20 \cdot 1}{100} = 0,20 \text{ atm.} \end{array}$$

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

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

Nazorat savollari

- 64 g oltingugurt (S) yonganda 558 kJ issiqlik ajralib chiqadi. Sulfit angidridning (SO_2) hosil bo'lish issiqligini toping.
- 100 g gematit (Fe_2O_3) ni is gazi (CO) bilan tiklanishida 16,75 kJ issiqlik ajralib chiqadi. Fe_2O_3 ning hosil bo'lish entalpiyasini aniqlang.
- Agar atrof-muhit atmosferasida 22% kislorod va 78% azot mavjud bo'lsa, aluminiy oksidining (Al_2O_3) shu atmosferada parchalanish jarayoni to'liq oqib o'tishi uchun reaksiyasida ajralib chiqayotgan kislorodning parsial bosimi qanday bo'lishi kerak?

IV-BOB. METALLARNING OKSIDLANISHI VA SULFIDLANISHI

4.1. Metallarning oksidlanish kinetikasi

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



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

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

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

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

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

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

$$3) \text{ Logarifmik bog‘liqlik } \Delta m = K_4 \lg(at+b) \quad (4.1.3)$$

$$4) \text{ Kubli bog‘liqlik } (\Delta m)^3 = K_3 t \quad (4.1.4)$$

$$\text{yoki teskari logarifmik bog'liqlik } \frac{1}{\Delta m} = A - K41gt \quad (4.1.5)$$

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

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

Oksid qatlam strukturasi makroskopik nuqsonlarsiz, zich bo'lishi mumkin, bu diffuziyani murakkablashtiradi va jarayonni diffuzion tarkibga o'tkazishi mumkin. Teshikli va g'ovak oksid qatlami oksidlantiruvchini metall sirtiga keltirilishiga to'sqinlik qilmaydi. Bu holda ko'pincha jarayon kinetik tartibda amalga oshiriladi.

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

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

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

Metallar molyar hajmining oksidlar molar hajmiga nisbati

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

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

$$\frac{d\delta}{dt} = K \quad (4.1.6)$$

(4.1.6) ni integrallasdan so'ng

$$\delta = Kt + \text{const} \quad (4.1.7)$$

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

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

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

4.2. Metallarning oksidlanish mexanizmi

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

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

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

4.3. Yuqori haroratli oksidlanish

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

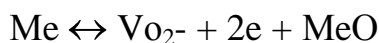
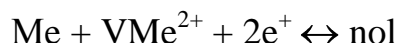
Jarayonning umumiy tezligi bu holda diffuziya jarayonlari tezligi bilan aniqlanadi. Metallar oksidlanishi bir qator bosqishlarda, minimum quyidagicha kechadi:

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

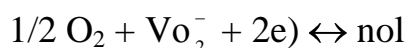
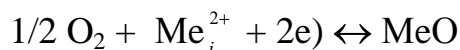
2) Kristallik kurtaklarining paydo bo‘lish jarayonlari:

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

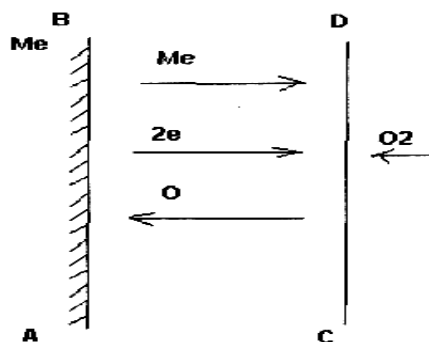
Oksidning yarim o‘tkazgichligini hisobga olgan holda, oraliq chegaralarida quyidagi jarayonlar amalga oshishi mumkin (6.1-rasm). Metall-oksidi (AB) chegarasida quyidagi reaksiyalar bo‘lib o‘tadi:



Oksid-kislorod (CD) chegarasida quyidagi reaksiyalar kechadi:



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



4.1-rasm. Metallning kislorod bilan oksidlanish jarayoni.

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

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

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

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

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

K - o'zgarmas doimiylik.

Masalan, 1000°C misni kislorod bilan oksidlanish doimiyligining qiymati

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

4.4. O'zgaruvchan valentli metallarning oksidlanishi

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

Mis oksidlanishining umumiy tezligi metallni oksidida diffuziyasi bilan cheklanadi va sistema po_2 ga bog'liq emas. K.Bagner ma'lumotlariga ko'ra, 1000°C da Cu_2O faza ichida misning o'tkazilish tezligi dm/dt , g-atom/sek:

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

CuO fazasida esa

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

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

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

Shuning uchun, 1000°C da kislorod atmosferasida misning oksidlanishida kuyindi qatlami Cu₂O dan tuzilgan, umumiy qalinligining hammasi bo'lib 0,5% ni CuO tashkil qilgan.

Me₂O va MeO oksidlar qatlamining zishligi va ularni molekula og'irliklarini hisobga olgan holda, oksidlanish tezligini umumiy ko'rinishini chiqarish mumkin:

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

Bu yerda: M - molekulyar og'irligi;

ρ - zichligi;

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

δ - tegishli oksidning qalinligi.

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

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{Me_2O+MeO} = \frac{1}{2} \frac{z+1}{z} \frac{K_{MeO}}{m_{\Sigma}} \quad (4.4.2)$$

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

m_{Me_2O} - kislorodning Me₂O paydo bo'lishida sarflanishi.

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

4.5. Metallarni oksidlanish orqali tozalash asoslari

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

ajratib olinadi.

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

Metallarning yuqori haroratda oksidlanish orqali tozalanishlari maxsus pechlarda amalga oshiriladi. Kislorodga ko'proq tortilish kuchiga ega bo'lgan aralashmaning (Me^1) asosiy metall (Me) dan oksidlanish orqali tozalanish jarayonini termodinamik sharoitlarini ko'rib chiqamiz.

Oksidlanish orqali tozalanish jarayoni mumkin bo'ladi, qachonki $P_{O_2(MeO)} > P_{O_2(MeO)}$ boshqa so'z bilan aytganda, asosiy metall oksidini uchish qobiliyati aralashma oksidi uchish qobiliyatidan ko'proq bo'lsa.

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

Suyuq vannani kislorod bilan to'yintirilishi faqat uni chegaraviy erish qobiliyati etilguncha amalga oshirish mumkin. Masalan, 1200°C suyuq misda faqat 12,4% kislorod erishi mumkin.

Asosiy metall oksidining kislorod parsial bosimini oshirish bilan bir vaqtda aralashma oksidining muvozanat bosimini pasaytirishga harakat qilish kerak. Bu quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$P^1_{O_2} = K^1 (Me^1O)^2 / [Me^1]^2 \quad (4.5.1)$$

Shu tenglamadan aniq ko'rinib turibdiki, $P^1_{O_2}$ ni qiymatini pasaytirish va aralashmani to'la ajratib olish uchun shlakdagi MeO ni faolligini maksimal pasaytirish kerak. Bunga shu yo'l bilan yetishish mumkin, agar Me^1O bilan

boyitilgan shlakni peshdan uzluksiz shiqarib turilsa. Muvozanatga yetishish davrida asosiy metall va aralashma oksidlarining ajralish tarangliklari bir biriga teng bo‘ladi. Shuning natijasini quyidagicha yozsak bo‘ladi:

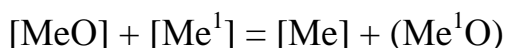
$$[Me^1] = K (Me^1O) / \sqrt{P_{O_2}} \quad (4.5.2)$$

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

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

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

Aralashmaning vannadan maksimal (olinishi) chiqarilishi eritmani kislorod bilan to‘yingan holatda bo‘ladi. Aralashmalarining oksidlanishi bu sharoitlarda tez o‘tadi. Metall vannasida cho‘kmasdan qolgan aralashmalar oksidlarning mayda parchalarini ajratishda qiyinchiliklar uchrashi mumkin. Shu parchalarni ajratib olish uchun metall va shlak vannalarini aralashtirish maqsadga muvofiq bo‘lar edi. Masalan: aralashtirish havo, inertli gaz yoki uglevodorod bilan o‘tkazilishi mumkin. Vanna eritmasidagi haqiqiy aralashmaning eng ko‘p miqdorigi quyidagi reaksiya muvozanati bilan aniqlanadi:



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

$$K = [Me] (Me^1O) / [MeO] [Me^1] \quad (4.5.3)$$

Haroratning jarayonga ta’siri bir xil emasdir. Bir tomondan, oksidlanish orqali

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

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

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

$$(p_{O_2}^{1/2}) = \frac{a_{Me'O}}{K' a_{Me'}} = \frac{a_{Me''O}}{K'' a_{Me''}} = \frac{a_{Me'O}}{K'' a_{Me''}} \quad (4.5.4)$$

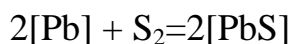
Jarayon murakkablashadi, agar MeO kamroq, Me¹O esa, aksincha, metalda juda eruvchanlik bo'lsa va agar Me¹O metalda eriydigan boshqa aralashmalar bilan turg'un birikmalarni tashkil qilsa.

$$K = \frac{[Me](Me^1O)}{[MeO][Me^1]} \quad (4.5.5)$$

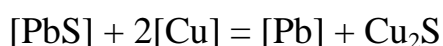
formula bo'yicha metaldagi aralashmalarning yakunlovchi miqdorini hisoblab chiqsa bo'ladi. A.N.Volskiy ma'lumotlariga ko'ra, misda qolgan temirning yakunlovchi miqdori 0,0011% ni tashkil qiladi, nikelniki esa -0,13%. Bir qator holatlarda metaldagi aralashmalarning yakunlovchi miqdorini pasaytirish uchun paydo bo'layotgan aralashmalar oksidlarini murakkab kimyoviy

birikmalarga o'tkazish foydali. Masalan, soda yoki kalsiy oksidini qo'shib mishyak va surmani murakkab birikmaga o'tkazish mumkin (Na_3AsO_4 , Na_3SbO_4).

Xomaki metallarni oksidlanish orqali tozalash jarayonini misolida qo'rg'oshinni misdan ajratib olishni keltirsa bo'ladi. Jarayon asosida oltingugurtni qo'rg'oshinga va misga har xil tortilish kuchiga ega bo'lganligi olingan. Misning olovli tozalanish holatiga o'xshab, birinshi navbatda asosiy metallni sulfidlanishi amalga oshiriladi



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



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

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

$$p_{\text{S}_2(\text{PbS})} = p_{\text{S}_2(\text{CuS})} \quad (4.5.6)$$

Reaksiya paytida $p_{\text{S}_2(\text{PbS})}$ ni qiymati kamayadi, $p_{\text{S}_2(\text{CuS})}$ niki esa o'zgarmaydi. Yuqorida ko'rsatilgan iboralar bo'yicha qo'rg'oshinda misning yakunlovchi miqdorini quyidagi formula bilan aniqlasa bo'ladi

$$[\text{Cu}]_{\min}^{1/2} = \sqrt[4]{K / [\text{PbS}]} \quad (4.5.7)$$

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

Pirometallurgiyada gazli hisoblashlar. Metallurgiya sanoatida gazlar va ularning xususiyati

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

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

Moddalar bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tishi jarayonida issiqlik yutiladi yoki chiqariladi. Masalan, 1 g muzni 0° da 1 g suvga aylantirish uchun 80 kal issiqlik kerak bo'ladi. Aksincha, 1 g suv 0° da muzga aylanganda 80 kal issiqlik chiqadi. Moddalar suyuq holatdan gaz holatiga o'tganda issiqlik yutiladi, gaz holatidan suyuq holatga o'tganda issiqlik chiqariladi. Moddalarning har qaysi holati o'z zarrachalarining bir-biriga nisbatan harakati va o'zaro ta'sirlashish shakli bilan bir-biridan farq qiladi. Quyida moddalarning agregat holatlaridan biri – gaz holat bilan batafsil tanishamiz.

Moddalarning gaz holati va ularda uchraydigan qonuniyatlar

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

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

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

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

Keyinroq, mukammal tekshirishlar natijasida, ko'p gazlar uchun Boyl – Mariott qonunidagi PV qiymatning o'zgarishi sezildi. Har qanday bosim va har

qanday haroratda Boyl – Mariott qonuniga bo‘ysunadigan gaz **ideal gaz** deyiladi. Demak, ideal gaz uchun bosim o‘zgarishiga qaramay, PV qiymat o‘zgarmay qoladi, ammo barcha real gazlar uchun esa bosim o‘zgarishi bilan PV qiymat ham o‘zgaradi.

2. Agar gazning 0° dagi hajmini V_0 va t° dagi hajmini V - bilan ko‘rsatsak, **Gey-Lyussak va Boyl – Mariott qonuni** quyidagicha yoziladi:

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

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

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

Real gazlar sovutilganda, ko‘pincha suyuqlikka aylanadi.

3. **Mendeleyev – Klapeyron** tenglamasi:

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

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

Nodir (inert) gazlar va ularning ahamiyati.

Nodir gazlar havoning hajm jihatdan 0,94% ini , massa jihatdan 1,3% qismini tashkil etadi. Nodir gazlarni boshqacha inert gazlar deb ham yuritiladi. Chunki bu gazlar kimyoviy jihatdan juda barqaror hisoblanib, boshqa moddalar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishmaydi. Bu gazlarga D.I. Mendeleyev davriy jadvalining VIII(A) guruhidagi elementlar kiradi. Bular: He – geliy, Ne – neon, Ar – argon, Kr – kripton, Xe – ksenon, Rn – radon.

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

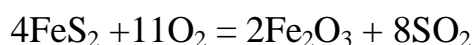
Inert gazlar elektrotexnikada keng qo'llaniladi. Argon aktiv bo'lmaganligi va issiqlikni juda yomon o'tkazganligi uchun elektr lampalarini to'ldirishda azot bilan birga ishlatiladi. Rangdor reklama naylari ham argon bilan to'ldiriladi, bunday naylar orqali tok o'tkazilganda chiqqan yorug'lik zangori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

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

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

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

Yechish. Jarayon reaksiyasi quyidagicha:



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

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

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



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

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

Javob: 40,8 kg sulfat kislota tayyorlash mumkin.

2-masala. Sig‘imi 40 litrli po‘latdan yasalgan avtoklavda 150 atmosfera bosim va 27⁰ C haroratda gazsimon kislorod bor. Avtoklavdagi kislorodning miqdorini (mol) va massasini (kg) aniqlang.

Yechish. Berilgan: P=150 atm, V=40 litr, P₀=1 atm, T=273 + 27=300⁰K, n=?, m = ?

Kislorodning n.sh. dagi hajmini (V₀) quyidagi formuladan topamiz:

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

Kislorodning mol miqdorini aniqlaymiz:

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

Kislorodning massasini aniqlaymiz:

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

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

3-masala. Hajmi 30 litr bo‘lgan po‘lat ballondagi karbonat angidrid gazi 27⁰C haroratda va 250 kPa bosimda qanday massani egallaydi? (universal gaz doimiysi R=8,31)

Yechish. Berilgan: V=30 litr, P=250 kPa, T=273+27=300⁰K, M(CO₂)=44g/mol, R=8,31; m=?

$$m = \frac{PVM}{RT} = \frac{250 \cdot 30 \cdot 44}{8,31 \cdot 300} = 132,37 \text{ g} \approx 132,4 \text{ g}$$

Javob: 132,4 g CO₂

Nazorat savollari

1. 50 kg pirit (FeS₂) yonishidan hosil bo'lgan oltingugurt gazidan necha kg sulfat kislota tayyorlash mumkin? ($M(\text{FeS}_2)=120$ gr/mol, $M(\text{SO}_2)=64$ g/mol)
2. Sig'imi 60 litrli po'latdan yasalgan avtoklavda 100 atmosfera bosim va 35⁰ C haroratda gazsimon kislorod bor. Avtoklavdagi kislorodning miqdorini (mol) va massasini (kg) aniqlang.
3. Hajmi 45 litr bo'lgan po'lat ballondagi sulfat angidrid gazi 40⁰C haroratda va 300 kPa bosimda qanday massani egallaydi? ($M(\text{SO}_3)=80$ g/mol; universal gaz doimiysi $R=8,31$)
4. 100 kg ohaktosh parchalanishi natijasida hosil bo'lgan kalsiy oksidi massasi (kg) va karbonat angidrid hajmini (m³) aniqlang. (1m³=1000 litr)

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

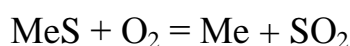
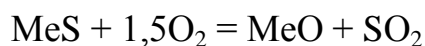
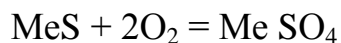
5.1. Qattiq sulfid oksidlanishining termodinamikasi

Metallurgiyada sulfidlar oksidlanish jarayonlari maxsus o'ringa ega. Rangli metall zahiralarning ko'pchiligi bu sulfidli rudalardir. Boyitish jarayonida rudalardan o'z tarkibida 5-40% oltingugurt bo'lgan konsentrat ajratib olinadi. Metallurgik qayta ishlashda rudadan hamma begona aralashmalar asta-sekin chiqarib tashlanadi, shu hisobda oltingugurt ham. Oltingugurtning chiqarib tashlash jarayoni qoidadagidek texnologik nuqtai nazarda eng oddiy operatsiya - baland haroratlarda sulfidlarni havodagi kislorod bilan oksidlantirish yo'li bilan amalga oshiriladi. Shunda oltingugurt-kislorod birikmalar (SO₂, SO₃), S₂ elementlar shaklida yoki boshqa moddalar bilan birikmalar turida chiqarib tashlanadi.

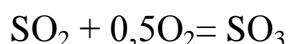
Pirometallurgiya tajribasida oltingugurtni shixtadan yoki maxsus

operasiyalarda (oksidli kuydirish, aglomeratsiya, shteynlarni konvertirlanishi) yoki boshqa asosiy jarayonlar oqib o'tishida ajratib olsa bo'ladi.

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



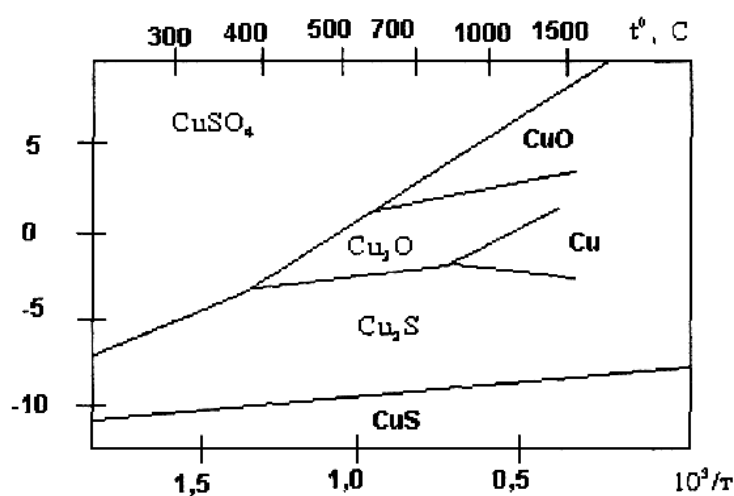
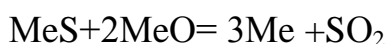
Shunda quyidagi reaksiya ham bo'lishi mumkindir



Sharoitlarga qarab, sulfid oksidlanishning yakunlovchi mahsulotlari sulfid, oksid yoki metall bo'lishi mumkin. Gazli faza SO_2 , SO_3 , va O_2 dan tuzilgan. Me-S-O sistemada 3 ta komponent bor, fazalar soni 3 ga teng, bu sharoitlarda erkinlik darajasining soni 2 ga teng bo'ladi. Demak, sistemaning muvozanat holati ikkita o'zgaruvchan ko'rsatgichlar bilan aniqlanadi. Bu erkin ko'rsatgichlar sifatida harorat va gazning bosimi olinadi (odatda p_{SO_2}). $p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2}$ nisbatligi ham olinishi mumkin. Me-S-O sistemasida mumkin bo'lgan kimyoviy reaksiyalar diagrammada ko'rinishi mumkin. 8.1-rasmda Cu-S-O sistemasining holat diagrammasi keltirilgan. Huddi shunday diagrammalar Ni-S-O; Pb-S-O; Zn-S-O va boshqa sistemalarga tuzilgan.

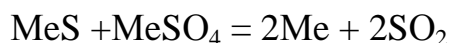
Me-S-O sistema diagrammalarini tahlil qilganda bir xil umumiy qoidalarni ko'rib chiqish mumkin. Masalan, $p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2}$ nisbatligini oshib borishi (p_{O_2} ni oshib borishi) sistemadagi kislorodli birikmalarning turg'unliklari oshadi. Hamma ko'rilayotgan metallarni sulfatlari past haroratlarda va yuqori $p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2}$ nisbatligida turg'unroqdir. Sulfidlarning mustahkamlik hududi asosan kislorodni parsial bosimiga bog'liqdir, chunki unga $p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2}$ nisbatni qiymati aniqlanadi. Har bir sistemaga aniq, bir haroratdan keyin metallarni mustahkamlik mintaqalari boshlanadi. Yuqori haroratda va p_{O_2} ni katta qiymatida Me-S-O sistemada turg'un birikma-oksiddir hosil bo'ladi. Me-S-O holat diagrammasi sistemadagi mumkin bo'lgan hamma kimyoviy reaksiyalarni aniqlab berish mumkin.

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

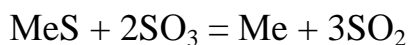


5.1-rasm. Cu-S-O sistemasining termodinamik diagrammasi

Bunda m nuqta aralashmalari tarkibi uchun quyidagi reaksiya kechadi:



Aralashmaning l nuqtasi uchun esa quyidagi reaksiya kechadi:



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

Bir-biri bilan bog‘lanishda paydo bo‘lgan birikmalar turg‘unligining harorat

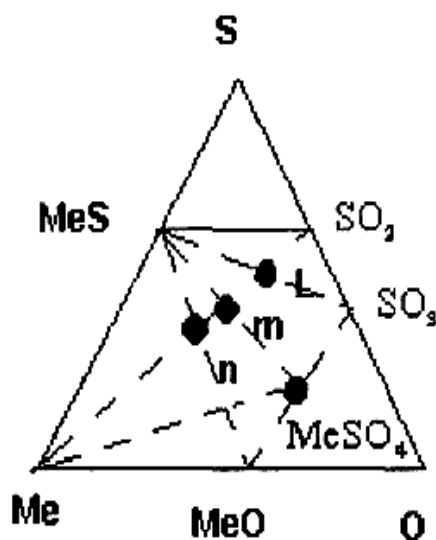
chegaralari haqida ishonchli ma'lumotlarni birikmalarning standartli erkin quvvatini hisoblashni baza asosida olish mumkin. Shunday diagrammalar sulfid, oksid va sulfatlar uchun mavjud



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

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

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



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

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

Bir necha sulfidlarning oksidlanish termodinamik ko'rsatkichlari

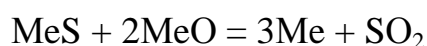
5.1-jadval

Reaksiya tartibi	Sulfid	673K	673K	773	773K	873 K	873K
		$\Delta G^*_{4,18}$ kJ/mol	IgK	$\Delta G^*_{4,18}$ kJ/mol	IgK	$\Delta G^*_{4,18}$ kJ/mol	IgK
9.1.	CuS	- 121,3	38,4	- 113,9	32,1	- 107,6	
	FeS	- 142,1	46,2	-133,4	37,6	- 124,7	
	ZnS	-	-	123,4	34,9	- 115,8	
9.2.	Cu ₂ S	- 77,4	25,1	- 74,9	20,9	- 71,8	17,9
	FeS	- 89,4	29,1	- 87,3	24,6	- 85,0	21,2
	ZnS	-	-	- 92,1	26	- 90,3	22,6
9.3.	CuS	- 68,6	22,3	-70,1	19,8	-72,8	16,2
	FeS	- 37,4	12,1	-36,7	10,3 7,8	-36,0	9,0
	ZnS	-	-	-27,5		-28,2	7,1

5.2. Eritma holdagi sulfidlarning oksidlanishi

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

Metall quyidagi reaksiya natijasida hosil bo'lishi mumkin



Shu reaksiya uchun

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

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

$$K_2 = \frac{(p_{S_2})^{1/2} \cdot p_{O_2}}{p_{SO_2}} \quad (5.2.2)$$

Bundan

$$p_{SO_2} = \frac{p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}}{K_2} \quad (5.2.3)$$

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

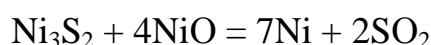
$$\lg K_2 = \frac{\lg p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}}{p_{SO_2}} = -\frac{18215}{T} + 1,39 \lg T - 0,61 \cdot 10^{-3} T + 0,68 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,2$$

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



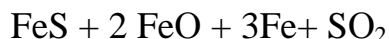
reaksiyasi 750°C da boshlanadi. 1100°C da $p_{SO_2} = 1,01 \cdot 10^6$ Pa, 1300°C da esa $1,7 \cdot 10^7$ Pa ga yetadi.

Reaksiya $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$ ham oson kechadi. 900°C da $p_{SO_2} = 1,101 \cdot 10^5$ Pa ga yetadi. Haroratning oshishi bilan gazning muvozanatli bosimi keskin ko'tariladi.



Reaksiya faqat yuqori haroratlarda oqib o'tishi mumkin (~1600°C dan

boshlab).

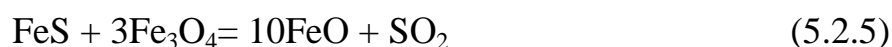


Reaksiya natijasida metallik temirni olish juda qiyin, chunki 1500°C da uning

$$p_{\text{SO}_2} = 0,1 \cdot 10^3 \text{ Pa dan kam bo'ladi.}$$

Oksid (sulfat) sulfidlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirish ehtimolligi Me-S-O diagrammalar bo'yicha topilishi mumkin.

Metallurgiyada temir sulfidini magnetit bilan reaksiyaga kirishi juda katta ahamiyatga ega



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

(5.2.4) reaksiya uchun:

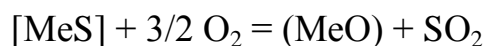
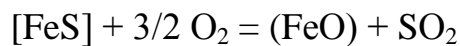
$$K_1 = \frac{p_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{FeO}}^4}{a_{\text{FeS}} a_{\text{Fe}_2\text{S}_4}} \quad (5.2.6)$$

$$(5.2.5) \quad \text{reaksiya uchun: } K_1 = \frac{(a_{\text{FeO}})^{10} p_{\text{SO}_2}^{1/2}}{(a_{\text{Fe}_2\text{O}_4})^3 a_{\text{FeS}}} \quad (5.2.7)$$

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

Rangli metallurgiya sanoat shteynlari bir nechta sulfid eritmalaridan tashkil topgan. Masalan, mis shteyni, temir va mis sulfiddaridan, mis nikel shteyni esa mis nikel, temir va kobalt sulfidlaridan tuzilgan. Ana shunday murakkab sulfid

eritmalarini oksidlanish termodinamikasini ko‘rib chiqamiz. Shuni hisobga olish kerakki, har bir metall kislorod va oltingugurtga o‘xshamas tortilish kuchiga ega. Temir va rangli metall sulfidlarini bir paytda oksidlanishlari quyidagi reaksiyalar orqali oqib o‘tishi mumkin:



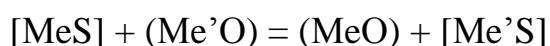
Komponentlarni aktivligini hisobga olgan holda, Abdeyevning ma’lumotlariga ko‘ra bu reaksiyalarning bir paytda oqib o‘tishligi sulfidlarning quyidagi miqdor nisbatligida bo‘lishi mumkin:

5.2-jadval

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

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

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



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

Misni oltingugurtga, temirni esa kislorodga yuqori tortilish kuchlari misni shteynga, temirni shlakga o‘tishiga olib keladi. Bu reaksiyalar hech qachon oxirigacha bormaydi. Gibbs energiyasi 0 ga teng bo‘lganda, sistema muvozanatga keladi va boshqa reaksiya ishtirokchilarining tarkiblari o‘zgarmaydi. Agarda Gibbs

energiyasini qiymati yuqori manfiy bo'lsa, unda reaksiya o'ng tomonga siljigan bo'ladi va hamma to'rtta reaksiya ishtirokchilari muvozanatda bo'ladi. Masalan: 1200°C da Cu_2O va FeS larning reaksiyasini muvozanat doimiyligi 10^4 ga teng.

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

5.3. Sulfidlar oksidlanishining kinetikasi

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

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

$$g = a(t_1 - t_2)^{1,25} + v(t_1^4 - t_2^4) \quad (5.3.1)$$

Bu yerda: t_1 - sulfid sirtini harorati;

t_2 - gaz oqim markazini harorati;

a va v - doimiylıklar.

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

zichligi va boshqa fizik-kimyoviy xususiyatlari. Sulfidlarning mayda zarrachalari past haroratda alanga oladi. Sulfidning issiqlik o'tkazish va zichligi qancha yuqori bo'lsa, shuncha uning alanga olish harorati baland bo'ladi.

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

5.3-jadval

Sulfid minerallarning alanga olish haroratlari

Zarracha o'lchamlari, mm	Alanga olish harorati, °C				
	Xalkopirit	Pirit	Pirrotin	Sfalerit	Galenit
+ 0,0 – 0,05	280	290	330	554	505
+ 0,0 – 0,075	335	345	419	605	697
+ 0,075 - 0,10	357	405	444	623	710
+ 0,10 - 0,15	364	422	460	637	720
+ 0,15 - 0,20	375	423	465	646	730
+ 0,20 - 0,30	380	424	471	646	730
+ 0,30 - 0,50	385	426	475	646	735
+ 0,50 - 1,00	395	426	480	646	740
+ 1,0 – 2,00	410	428	482	646	750

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

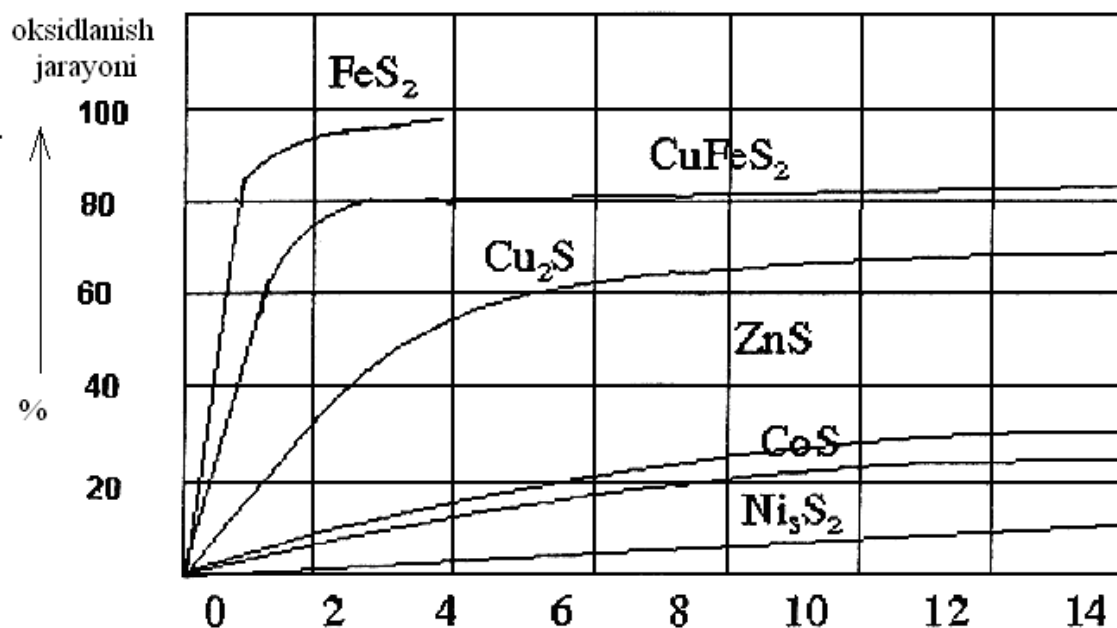
Yuqori darajali sulfidlar ko'p nuqsonli tizimga ega (pirit) va past darajali sulfidlarga nisbatan (pirrotin) pastroq haroratlarda alanga oladi. Sulfid oksidlanishi quyidagi bosqichlardan oqib o'tadi:

- 1) Gaz oqimi markazidan kislorodni sulfid sirtiga diffuziyasi;
- 2) Sulfid sirtiga kislorodni xemosorbsiyasi;
- 3) Sulfid oksidlanishining bevosita kimyoviy reaksiyasi;
- 4) Sulfid yoki oksid hajmidan reaksiyon zonasiga kation yoki anionlarning diffuziyasi;

5) Geterogen chegaradan reaksiyani gaz maxsulotlarini desorbsiyasi.

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

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



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

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

5.4-jadval

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

Sulfidlar	Harorat oralig'i, °C	E, kJ/mol
Pirit	500-700	34,02-44,8
Yarim oltingugurtli mis	600-750	31,50-34,02

Xalkopirit	600-750	37,2-44,1
Sfalerit	600-750	184,8-193,2
Kadmiy sulfidi	645-845	159,6-163,8
Nikel sulfidi	700-900	107,8
Kobalt sulfidi	600-800	102,4
Reniy disulfidi	420-600	8,4
Molibden sulfidi	400-650	13,6
Reniy sulfidi	530-750	12,6

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

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

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

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

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

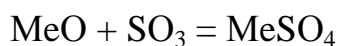
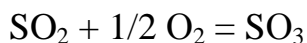
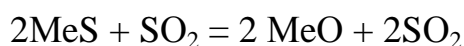
Xuffe fikri bo'yicha, kislorodni gaz oqimidagi miqdoriga bog'liq bo'lgan xemosorbsiyani o'zgaruvchan tezligi bilan tushuntirish mumkin.

5.4. Sulfidlarning oksidlanish mexanizmi

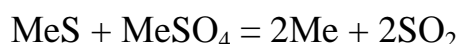
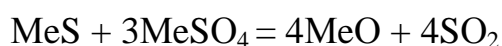
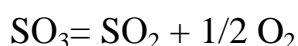
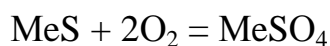
Adabiyotda sulfidlar oksidlanishning ikkita ehtimollik mexanizmi uchraydi- oksidli va sulfatli nazariyalar. Ikkala nazariya tarafdorlari kimyoviy reaksiyaning birinchi bosqichi bo'lib kislorodni sulfid sirtida xemosorbsiyasini qabul qilishadi.

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

oksid oltingugurt anhidridi bilan reaksiyaga kirib sulfat paydo qilishi mumkin. Sxemada buni quyidagicha keltirish mumkin:



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



Suyuq sulfidlarning oksidlanishi bir qator alohida xususiyatlarga ega:

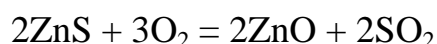
- 1) Oksid va sulfid eritmalarining bir-birida yuqori eruvchanligi;
- 2) Me-S-O sistemasini ikkita suyuqlikga qatlamlanishining keng mintaqasining mavjudligi;
- 3) Suyuq sulfidlar oksidlanishining bir qancha yuqori tezliklari;
- 4) Suyuq holatdagi moddalar diffuziyasi koeffisientlarining birmuncha baland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

Oksidlanish – qaytarilish (tiklanish) reaksiyalari va jarayonlar kinetikasini hisoblash

Oksidlanish – qaytarilish (tiklanish) reaksiyalari deb, elementlar-ning oksidlanish darajalari o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarga aytiladi. Bu jarayonda nisbatan kuchliroq atom yoki ion boshqa bir atomdan valentligiga mos

ravishda elektronlarni tortib oladi va manfiy zaryadga ega bo‘ladi. Nisbatan kuchsizroq bo‘lgan atomlar yoki ionlar esa o‘z elektronlarini kuchliroq atomga berib musbat zaryadga ega bo‘lib qoladi. Elementlar ichida metallmaslar ko‘proq elektronga moyil bo‘ladi va ularning elektrmanfiyligi yuqori bo‘lgani sababli elektronni berishdan ko‘ra tortib olish xususiyati kuchliroq bo‘ladi. Metallarda esa aksincha, elektronlarni berish xususiyati kuchliroq bo‘ladi.

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



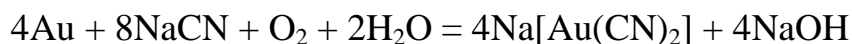
Bu yerda oksidlanish darajasi o‘zgargan elementlar bu – oltingugurt (S) va kislorod (O). Oltingugurt -2 oksidlanish darajasidan +4 oksidlanish darajasiga o‘tdi, ya’ni, oltingugurt 6 ta elektron berib +4 oksidlanish darajasigacha oksidlandi.

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



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

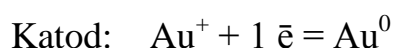
Oltinni avval kislorod ishtirokida sianid tuzi eritmasida eritiladi:



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



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



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

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

Suyuq – qattiq va suyuq – gaz fazali sistemalarda reaksiya tezligini konsentrasiyalar gradiyenti (farqi) asosida aniqlash mumkin. Qattiq – gaz fazali sistemalarda esa gazlarning parsial bosimi va vaqt birligi ichida hajmning ortishi yoki kamayishiga tayanib reaksiyalar tezligini aniqlash mumkin.

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

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

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

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

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

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

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

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

Yechish. Ushbu reaksiya uchun tezlik formulasi quyidagicha:

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

Bu yerda: C_{CO} va C_{O_2} – lar CO hamda O_2 larning konsentrasiyalari.

Masala sharti bo'yicha $C_{CO} = 3$ marta oshirilgan, $C_{O_2} = 2$ marta oshirilgan va $k_{\text{to'g'ri}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ bo'lsa, u holda reaksiya tezligi quyidagiga teng:

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

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

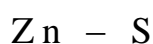
2-masala. Sulfidli rux boyitmasi quyidagi kimyoviy tarkibga ega: 54,40% – Zn; 7,20% – Fe; 2,00% – Pb; 1,2% – Cu; 32,8% – S va boshqalar – 2,40%. Agar qo'rg'oshin – PbS, mis – $CuFeS_2$, rux – marmatitli (ya'ni u

ruх aldaması ko‘rinishida bo‘lib, u bilan temirning bir qismi FeS va bir qismi boyitmada pirit – FeS₂ holatida bog‘langan) ko‘rinishida bo‘lsa, boyitmaning ratsional tarkibini hisoblang va shunday tarkibli ruх boyitmasining 100 kg miqdorini “Qaynar qatlam” pechida 30 daqiqa kuydirilganda hosil bo‘ladigan oltingugurt gazlari oqimining tezligini (m³/min) hisoblang.

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

Demak, 100 kg boyitmada oltingugurt – ZnS, PbS va CuFeS₂ birikmalaridagi ko‘rinishida bo‘lib, ulardagi oltingugurt miqdorini topish kerak.

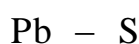
Proporsiya tuzamiz:



$$65,4 - 32,1$$

$$54,4 - x$$

$$x = \frac{32,1 \cdot 54,4}{65,4} = 26,7 \text{ kg S}$$

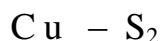


$$207,2 - 32,1$$

$$2,0 - x$$

$$x = \frac{32,1 \cdot 2,0}{207,2} = 0,31 \text{ kg S}$$

Xalkopiritda– CuFeS₂ oltingugurt miqdori mis bo‘yicha hi-soblab topiladi:



$$63,6 - 64,2$$

$$1,2 - x$$

$$x = \frac{64,2 \cdot 1,2}{63,6} = 1,21 \text{ kg S}$$

Xalkopirit– CuFeS₂ mineralidagi Fe miqdori ham mis bo‘yicha

hisoblab topiladi:

$$\begin{array}{r} \text{Cu} - \text{Fe} \\ 63,6 - 55,8 \\ 1,2 - x \\ x = \frac{55,8 \cdot 1,2}{63,6} = 1,05 \text{ kg Fe} \end{array}$$

Shunday qilib, ZnS, PbS va CuFeS₂ hamda 26,70+0,31+ +1,21=28,22 kg oltingugurt va 1,05 kg temir birikmalar tarkibini tashkil etadi. Oltingugurtning qolgani 32,80 – 28,22 = 4,58 kg va temirning qolgani 7,20 – 1,05 = 6,15 kilogrammni tashkil etadi. Bular FeS va FeS₂ tarkibida taqsimlanadi.

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

FeS (M=87,9)ni – x, FeS₂ (M=120)ni – y, oltingugurt qoldig‘i-ni – A va temir qoldig‘ini – B bo‘lgan deb belgilab tenglamalar tuzamiz va yechamiz.

1) FeS va FeS₂ dagi oltingugurt miqdorining tenglamasi:

$$\frac{32,1 \cdot x}{87,9} + \frac{64,2 \cdot y}{120} = A;$$

2) FeS va FeS₂ dagi temir miqdorining tenglamasi:

$$\frac{55,8 \cdot x}{87,9} + \frac{55,8 \cdot y}{120} = B.$$

Bu tenglamalar quyidagicha yechiladi:

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

$$x = \frac{(A - 0,535y)}{0,3652}$$

$$y = \frac{(B - 0,6348x)}{0,465}$$

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

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

$$\begin{cases} x = 2,74A - 3,15B + 2x \\ 121 \end{cases}$$

$$y = 2,15B - 3,74A + 2y$$

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

$-x$ va $-y$ lar chiqadi, “ $-$ ” ni o‘ng tomonga ko‘paytiramiz va Bu tenglamalar sistemasini yechib quyidagini hosil qilamiz:

$$\text{FeS uchun } x = 3,15B - 2,74A,$$

$$\text{FeS}_2 \text{ uchun } y = 3,74A - 2,15B$$

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

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

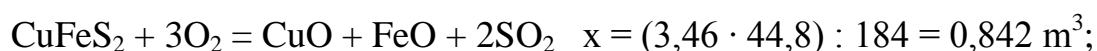
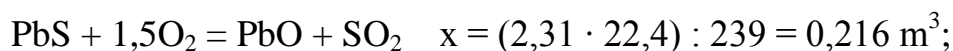
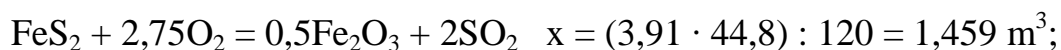
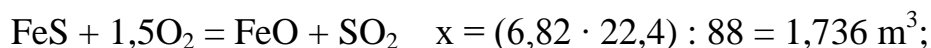
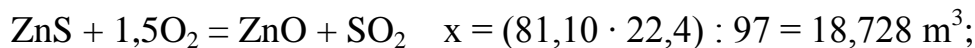
$$y = 3,74 \cdot 4,58 - 2,15 \cdot 6,15 = 3,91 \text{ kg FeS}_2.$$

Endi boyitmaning ratsional tarkibini hisoblaymiz, kg:

ZnS	54,4 (Zn) + 26,70(S) = 81,10
FeS	6,82
CuFeS ₂	1,2(Cu) + 1,05 (Fe) + 1,21(S) = 3,46
PbS	2,0(Pb) + 0,31(S) = 2,31
FeS ₂	3,91
SiO ₂ va boshqalar	$\frac{2,40}{100,00}$

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

Jarayonning kimyoviy reaksiyalari quyidagicha:



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

Oltingugurt gazlarining oqim tezligi:

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

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

Nazorat savollari

1. Qanday reaksiyalarga oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari deyiladi?
2. Metall sulfidlarini oksidlanish orqali tozalashning qanday usullarini bilasiz?
3. $\text{ZnS} + 1,5\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$ reaksiyada 6 t rux sulfiddan necha $\text{m}^3 \text{SO}_2$ gazi ajralishini hisoblang.
4. Mis – molibden boyitmasi tarkibi quyidagicha: 34,4% Cu, 20% Mo, 6,8% Fe , 1,9% Pb, 1,3% Zn, 33,2 % S va boshqalar - 2,4 % . Agar mis – CuS va CuFeS_2 , molibden – MoS_2 , qo‘rg‘oshin – PbS, rux – ZnS, temir – FeS va FeS_2 ko‘rinishida bo‘lsa boyitmaning ratsional tarkibini hisoblang va 100 kg shunday boyitmani 25 daqiqada kuydirganda ajralib chiqadigan oltinugurt gazlarining oqim tezligini ($\text{m}^3/\text{daq.}$) toping.
5. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ reaksiyasining tezlik doimiysi $4,5 \cdot 10^{-2}$ ga teng bo‘lib, shu reaksiyon sistemada reaksiyaga kirishuvchi gazlarni har ikkisinining bosimini uch marta oshirilsa, oksidlanish reaksiyasining tezligi qanday o‘zgaradi?

VI-BOB. TIKLANISH JARAYONLARI

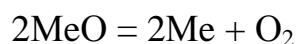
6.1. Oksidlarni gazsimon tiklovchi modda bilan tiklanish jarayonlarining termodinamikasi

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

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

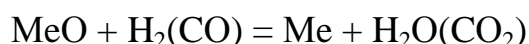
Tiklanish jarayonlariga elektronlarni yutib olish reaksiyalari kiradi.

Eng oson tiklanish reaksiyasi - bu oksidni ajralish jarayonidir:



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

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



Sistema uch komponentli va uch fazalidir. Erkinlik darajalarining soni 2 ga teng. Sistemaning holatini aniqlaydigan to'rtta ko'rsatkichdan (P , T , P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ yoki P , T , P_{CO} , P_{CO_2}) faqat ikkitasi ma'lum oraliqda, fazalar sonini o'zgartirmay o'zgarishlari mumkin. Qolganlari ularni funksiyalari bo'lib, quyidagi tenglamalardan aniqlasa bo'ladi:

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P \quad \text{yoki} \quad P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P \quad (6.1.1)$$

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

Past bosimlarda sistemaning umumiy bosimi reaksiya muvozanatiga ta'sir qilmaydi. Bu Le-Shatele qoidasidan kelib chiqadi, chunki ko'rilayotgan sistemada jarayon gazli molekulalar soni o'zgarimasdan amalga oshadi. Shunday xulosaga analitik yo'l bilan kelsak ham bo'ladi. Vodorodli tiklanish jarayoni uchun gazning

parsial bosimini ularni hajm foizi orqali keltiramiz:

$$P_{H_2} = \frac{P}{100} \cdot (\%H_2); \quad P_{H_2O} = \frac{P}{100} \cdot (\%H_2O) \quad (6.1.3)$$

$(\%H_2) + (\%H_2O) = 100$ tengligini yodda tutib

$100 - (\%H_2)/(\%H_2) = K = f(T)$ keltirib chiqaramiz.

Tiklanish jarayonining amalga oshirilish ehtimolligi reaksiyaning termodinamik potentsiali bilan aniqlanadi:

$$\Delta G = RT \{ \ln[100 - (\%H_2)'] / (\%H_2)' - \ln[100 - \%H_2] / (\%H_2) \} \quad (6.1.4)$$

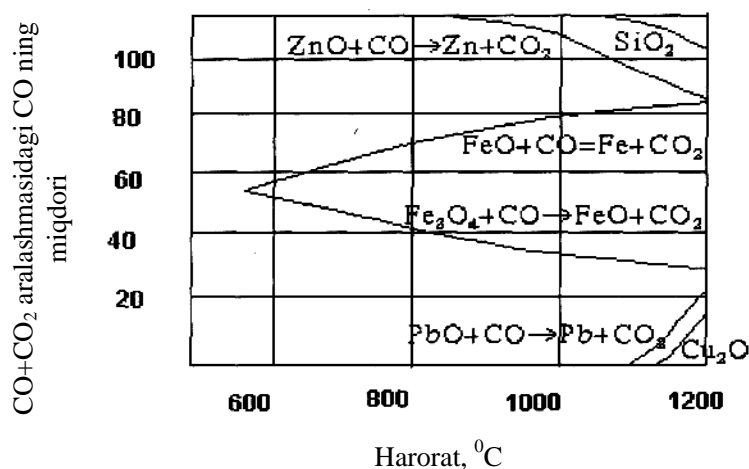
bu yerda $(\%H_2)'$ - dastlabki gazning miqdori;

$\%H_2$ - muvozanatli gazning miqdori.

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

6.1-rasmdan ma'lumki, ΔG ni qiymati umumiy bosim P ga bog'liq emas. Shunday sistemani **monovariantli** deb atasak bo'ladi.

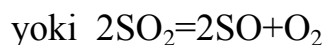
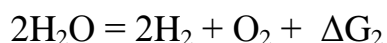
Shuning bilan, haroratni aniqlab bersak, biz belgilangan gaz fazasini P_{H_2} va P_{H_2O} (P_{CO} va P_{CO_2}) muvozanatli miqdorlik nisbatligini olamiz va aksincha, har bir muvozanatli sharoitlarda tiklovchi gazning nisbatligiga o'zgarmas harorat javob beradi. 6.1-rasmda haroratga bog'liq bo'lgan bir necha oksidlarning tiklanish reaksiyasini gaz fazasidagi muvozanat miqdorligi keltirilgan.



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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$$Kp_3 = P_{H_2O} (so_2) / P_{H_2} (co) = \sqrt{P_{O_2}^1} / Kp_2 = \sqrt{Kp_1} / Kp_2$$

$P_{O_2}^1$ ni qiymati oksidning xususiyatlariga bog'liq va tegishli harorat bilan aniqlanadi. $P_{O_2}^1$ ni qiymati qancha kam bo'lsa, shuncha oksid turg'unroq bo'ladi, shuncha muvozanatning o'zgarmas doimiyligi kamroq bo'ladi va shuncha oksid qiyinroq tiklanadi.

Suv bug'i va CO_2 larni ajralish reaksiyalarining o'zgarmas doimiyligi empirik formulalar bo'yicha hisoblanishlari mumkin:

$$1gK_{H_2O} = 1g(P_{H_2} * P_{O_2}) / P_{H_2O} = -26232/T + 6,08$$

$$1gK_{CO_2} = 1g(P_{CO}^2 * P_{O_2}) / P_{CO_2}^2 = -29072/T + 8,81$$

Shu tenglamalar asosida hisoblangan ajralish reaksiyalarning muvozanatli o'zgarmas doimiyligi quyidagicha:

T.K.	500	800	1000	1500	2000
$1gK_{N_2O}$	- 37,74	-	- 20,19	- 11,52	- 7,056
$1gK_{SO_2}$	- 49,93	- 27,81	- 20,43	- 10,60	- 5,73

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

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

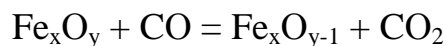
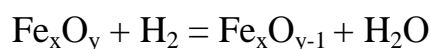
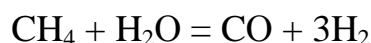
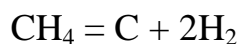
Bodorod yoki karbon oksididan foydalanish darajasi tiklanishda hech qachon 100% yetmaydi. Nazariya bo'yicha foydalanish darajasi -L tiklanishning reaksiya muvozanatining o'zgarmas doimiyligi bilan aniqlanadi:

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

6.2. Tabiiy gaz bilan tiklanish jarayonlari

Oksidlarning tiklanishida tabiiy gazdan keng foydalanish mumkin. Fe-O-S-N

sistemada ko‘p sonli reaksiyalar oqib o‘tishi mumkin, lekin asosiylar bo‘lib:



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

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

$$K_1 = P_{\text{H}_2} / P_{\text{CH}_4} \quad K_2 = P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} / P_{\text{CH}_4} * P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_3 = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \quad K_4 = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$$

Tenglamalar sistemasini eshib quyidagini xosil qilamiz:

$$P_{\text{CO}} = K_2 \cdot K_3 / K_1; \quad P_{\text{CO}_2} = K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 / K_1;$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = K_3 \cdot P_{\text{H}_2}; \quad P_{\text{CH}_4} = P_{\text{H}_2} / K_1$$

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

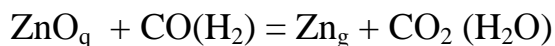
6.3. Uchuvchan metall oksidlarining tiklanishi

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

Namuna sifatida CO va H_2 yordamida ZnO ni tiklanish reaksiyasini ko‘rib shiqamiz. Rux oksidi juda baland haroratlarda eriydi (1975°C), metall esa past

haroratda eriydi va 907°C qaynab chiqadi. Rux oksidining ajralishida gazli fazada faqat rux bug‘lari va kislorod ishtirok etadi:

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



Shu reaksiyaning muvozanat o‘zgarmas doimiyligi:

$$K_p = P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{SO}_2} / P_{\text{SO}} \quad \text{yoki} \quad K_p = P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$$

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

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

karbon oksidi bilan tiklanishda:

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

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

$$P_{\text{Zn}} = P_{\text{CO}} \quad \text{yoki} \quad P_{\text{Zn}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

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

$$P_{\Sigma} = P_{\text{Zn}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} \quad \text{yoki} \quad P_{\Sigma} = P_{\text{Zn}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}$$

Shu tenglamalarni birgalikda eshib, quyidagini olamiz:

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

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

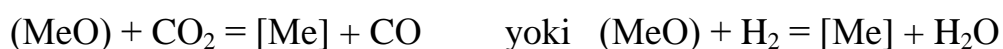
T.K.	900	1100	1300
lgP _{Zn}	-1,6	0,0	1,8

Rux oksidi faqat yuqori haroratlarda samarali tiklanadi. Sistemada umumiy

bosimni kamayishi tiklanish jarayonini takomillashtiradi. Tiklanish jarayoniga tiklovchi gazning yuqori miqdorligi talab qilinadi. Masalan, 700°C da muvozanatli gaz tarkibida 96% CO bo'lishi kerak.

6.4. Eritma holatidagi oksidlarning tiklanishi

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



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

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

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

Bu tenglamadan ma'lumki, gazli fazada CO₂/CO muvozanat nisbatligi:

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

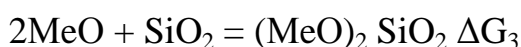
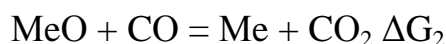
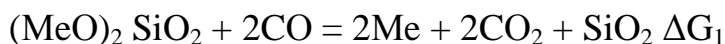
Bu nisbatlik, oksidni eritmadagi aktivligi oshib borishi va metallni aktivligi kamayishi bilan oshib boradi. Masalan, oksidni shlak eritmasida tiklanishi jarayonida miqdorlik kamayib borishi bilan gaz tiklovchi moddaning miqdorligi oshib borishi kerak. Bu sharoitlarda oksidni tiklanishi qiyinroq oqib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

Metall va oksidni eritmadagi aktivligi metallurgiyada nihoyatda katta ahamiyatga ega. Shuning uchun metallurklar oldinroq boyitilgan xomashyo bilan ishlashga harakat qilishadi. Oksidni eritmada aktivligini oshirish uchun maxsus

qo‘shmalar kiritiladi: masalan shlakga kalsiy oksidini.

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

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



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

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

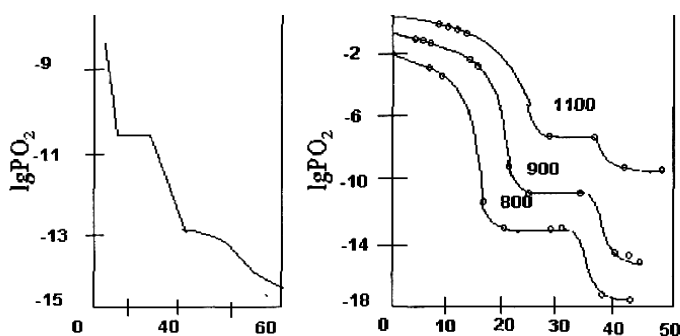
Shu tenglamalardan ma‘lumki:

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

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

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

Shu ma‘lumotlar 6.2-rasmda keltirilgan



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

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

Tiklanish darajasi 17% bo‘lguncha, reaksiyaning mahsuloti bo‘lib 1 valentli misni ferriti bo‘ladi. Gazli faza bilan muvozanatda o‘zgaruvchi tarkibga ega

bo'lgan shpindell bo'ladi, qaysiki temir va CuFeO_2 ga boyitiladi.

Bu bosqishda tiklanish reaksiyasi:



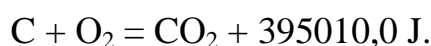
Ikkinchi gorizontall chiziq quyidagi reaksiyaga javob beradi:



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

6.5. Qattiq uglerod bilan oksidlarning tiklanish jarayonlari

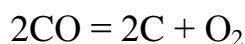
C – O_2 sistemada standart sharoitlarda quyidagi reaksiyalar o'tishi mumkin:



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

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

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



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

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

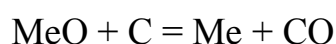
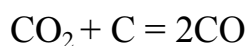
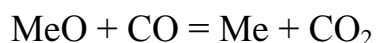
$$I_{gK} = I_g \frac{P_{so}^2}{P_{so_2}} = -40800/4,575 T + 4,864 I_g T - 0,34 \cdot 10^{-2} T + 0,627 \cdot 10^{-6} T^2 - -0,47 \cdot 10^{-10} T^3 - 2,926$$

Tenglama orqali hisoblangan muvozanat doimiyligi quyidagidir:

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

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

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



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

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

Qattiq uglerod ishtirokida oksidlarni tiklanish reaksiyasining boshlanish

haroratini reaksiya muvozanatining o'zgarish doimiylikka tenglamalari bilan aniqlasa bo'ladi:

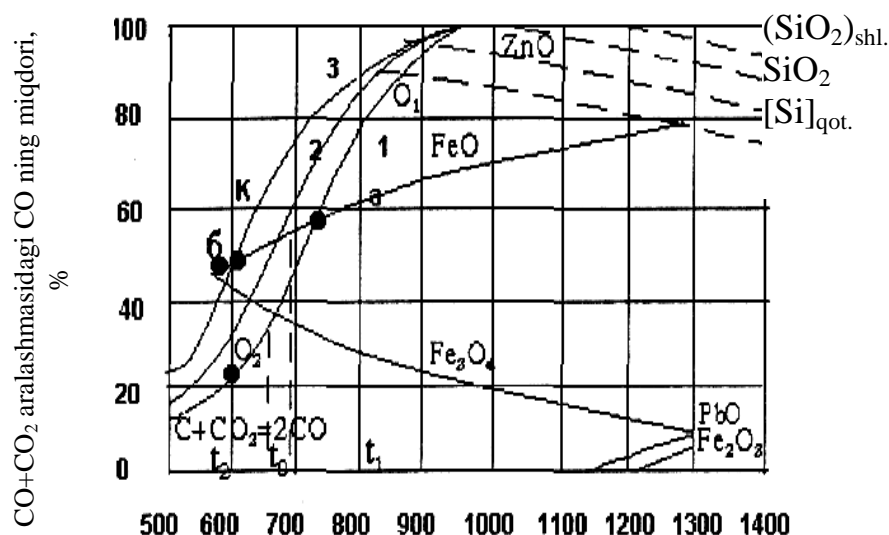
$$K_1 = P_{\text{SO}_2} / P_{\text{SO}} = f(T)$$

$$K_2 = P^2_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} = f(T)$$

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P$$

Bu tenglamalarning birgalikda yechilishi berilgan haroratlar uchun hamma uchta noma'lum o'lchamlarni aniqlashga (P_{CO} , P_{CO_2} va P) imkon yaratadi.

Birlashgan muvozanatlar uchun termodinamik bog'liqliklarni aniqlanishining grafikli usulini ko'rib shiqamiz



6.3-rasm. Haroratga bog'liq, bo'lgan oksidni CO bilan tiklanish va

Buduar reaksiyalari uchun muvozanat grafiklari:

1- $1,05 \cdot 10^5$ Pa; 2- $0,05 \cdot 10^5$ Pa; 3- $0,02 \cdot 10^5$ Pa

Qattiq uglerod bilan oksidlarning tiklanish reaksiyasini muvozanati shu holda kelishi mumkin, qachonki ikkita birinchi bosqichlari ham muvozanatlashgan bo'lsa. Me-S-SO-SO₂ sistemaning umumiy birlashgan muvozanati tiklanish va gazlashtirish reaksiyalarning muvozanatli grafiklarini kesishgan nuqtasi bilan aniqlanadi. Shuning bilan sistemaning muvozanatli holatiga faqat bitta harorat javob beradi. Masalan, FeO ni tiklanish muvozanati uchun bu t_0 harorat bo'ladi, gazli fazaning muvozanatli tarkibi esa "O" nuqta bilan aniqlanadi. Balandroq

haroratda, masalan $t_1 = 800^\circ\text{C}$, Buduar reaksiyasi uchun muvozanatli gazli aralashmaning tarkibi ("O" nuqta), FeO tiklanish reaksiyasiga nisbatan balandroq bo'ladi. Shuning uchun $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ tiklanish jarayoni oqib o'tadi. Gazli aralashmaning muvozanatli tarkibi "a" nuqtaga intiladi. Berilgan sistemada ikkita birlashgan reaksiyalar shungacha oqib o'tadiki, qachonki yoki oksid yoki qattiq uglerod oxirigacha sarf bo'lguncha, aniqrog'i, bu reaksiya bitta fazaning tomom bo'lgunicha oqib o'tadi.

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

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

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

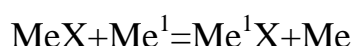
6.6. METALLOTERMIYA

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

Metallotermiya asosan shu hollarda qo'llanadi, qachonki odatdagi tiklovchi

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

Metallotermiyaning umumiy sxemasi:



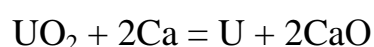
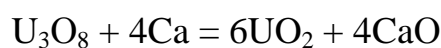
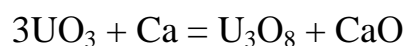
Jarayonning amalga oshirilishining sharoiti - reaksiyaning termodinamik potensialining salbiy qiymati ($\Delta G < 0$, $\Delta G_{\text{Me}^1\text{X}} < \Delta G_{\text{MeX}}$). ΔG ni haroratga bog'liq bo'lgan qiymatlari Gibbs energiyasi diagrammalarida keltirilgan. Masalan Al, Si, Ca, Mg boshqa metallarga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

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

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

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

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



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

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

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

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

Metallotermiyani noyob metallar ishlab chiqarishda ham ishlatadilar.

6.7. Metallarni plazma bilan tiklash

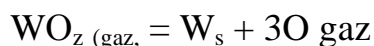
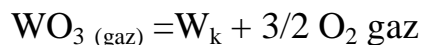
Plazma deb – moddani to'liq yoki qisman elektron va ionlarga parchalanadigan holatiga aytiladi. Zamonaviy texnika rivojlanishi natijasida past haroratli plazmani olish mumkin bo'ladi (3000-50000 K). Bunday yuqori haroratga plazmatronda energiyani kichik hajmda to'plash orqali yetiladi.

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

Pirometallurgik jarayonda plazmadan foydalanish misolida volfram uch oksidini tiklanish jarayonini ko'rib shiqamiz. Metallik volframni zamonaviy olish texnologiyasi bosqichlardan iboratdir: rudani boyitish, boyitmani kislota bilan

parchalash, texnikaviy volfram kislotasini olish, volfram oksidini tozalash va nihoyat volfram ush oksidini vodorod bilan tiklash.

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



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

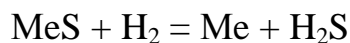
Plazmali haroratlarda oksidlarni tiklanish termodinamikasi oddiy sharoitlarda tiklanayotgan jarayonlar termodinamikasidan ajralib turadi. Yuqori haroratlarda reaksiya natijasida paydo bo'layotgan oksidlar o'zlari murakkab birikma qatoriga kirishmaydi. Masalan 4000 K da CO_2 yoki H_2O to'liq, birikmalarga parchalanadi. Bolfram angidridini parchalanishi esa taxminan 6000 K oqib o'tadi. Shuning uchun uglerod oksidi va vodorod tiklovchi modda hisobida qo'llanishi mumkin emas. CO ni mustahkam mintaqasi 7500 K gacha, shu sababli shu haroratgacha uglerod yoki metan tiklovchi modda hisobida qo'llanishi mumkin.

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

6.8. Metallarni sulfidlardan tiklanishi

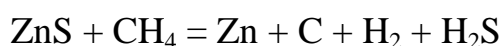
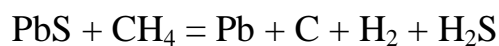
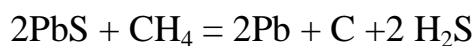
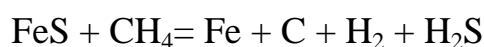
Rangli metallarni ko'pchiligini rudalari sulfid holatda uchraydi. Termodinamik hisobotlar shuni ko'rsatadiki, agarda tiklovchi modda vodorod,

metan yoki kalsiy karbidi bo'lsa, pirometallurgik haroratlarda metallarni sulfiddan bevosita tiklasa bo'ladi. Masalan, temir va mis sulfidlari vodorod bilan 1050-1100°C da 3 soat davomida to'liq tiklanadi. Haroratning oshishi jarayonni tezlashtirishga olib keladi. Jarayonning asosiy reaksiyasi:



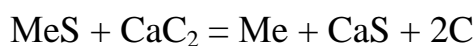
Agarda jarayon davrida ajralib chiqayotgan H₂S ni kalsiy oksidi bilan bog'lansa, reaksiya pastroq haroratlarda (600°C) da oqib o'tishi mumkin.

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



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

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



qo'rg'oshin va rux sulfidlari juda ham onson tiklanadi, temir va mis sulfidlari esa qiyinroq. Rux va qo'rg'oshin sulfidlari 1200°C da 60 minutda to'liq tiklanadi. Agarda tiklovchi modda hisobida CO, C yoki CH₄ qo'llansa, 1200-1300°C da sulfidlar eritmadan ham katta tezlik bilan tiklanadi. Bunday jarayonlar boyitilgan shteynlarni olishda va shlaklarni qayta ishlashda qo'llanishlari mumkin.

6.9. Tiklanish jarayonining mexanizmi va kinetikasi

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

Bu jarayonlarda ketma-ket birlashgan zanjirlar o'ziga xos kinetik

qonuniyliklar bilan har xil fizik-kimyoviy tabiatga ega.

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

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

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

Bitta reaksiyon zona uchun Rostovsev quyidagi tenglamani taqdim etadi.

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

bunda t - tiklanish davri, sek;

q - 1 sm^3 rudani to'la tiklashga sarflanadigan tiklovchining soni, mol/sm^3 .

ΔN - muvozanatga nisbatdan tiklovchining ortiqcha miqdori;

K - kristallokimyoviy aylanishlarning tezlik muvozanati;

W - tiklanish darajasi.

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

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

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

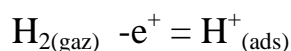
1. Tiklovchi gazning reaksiyon sirtga adsorbsiyasi;
2. Adsorbsiyalangan tiklovchi moddaga oksidni kislorodi oqib o'tadigan kimyoviy reaksiya. Shu reaksiya davrida oksidga mos kristallokimyoviy tuzilish

metallga xos bo'lgan tuzilishga aylanib o'tadi.

3. Gaz shaklidagi reaksiya mahsulotini desorbsiyasi.

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

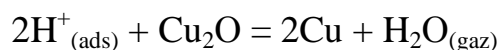
Namuna hisobida mis yarim oksidini vodorod bilan tiklanish jarayonini ko'rib chiqamiz. Xemosorbsion akt elektronni vodoroddan oksidga o'tishiga olib keladi:



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



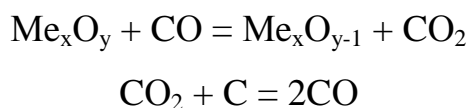
Mis ion vakansiyasi kamayib borgandan so'ng, mis ionlarining kimyoviy potentsiali metall kurtaklarini paydo qilishga yetarli bo'lib qoladi. Bu tiklanishni ikkinchi bosqichi oksidni tarkibi gomogen mintaqasini metallik chegarasiga kelganda bo'ladi:



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

Qattiq uglerod bilan oksidlarni tiklanish mexanizmi bir necha sxemalardan iboratdir.

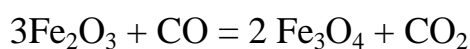
Sxema 1. Uglerod bilan oksidni tiklanishi ikki bosqichdan iboratdir:



Bunday sxemani oqib o'tishiga reaksiyaga kiruvchi moddalarning tezligi

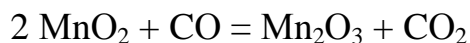
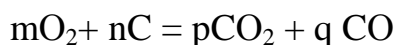
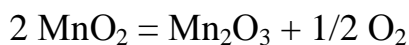
ularning kontaktligiga bog'liq emasligidir. Dastlabki xomashyoni umuman ajratib qo'yishsa ham, jarayonning tezligi bari-bir yuqoridir. Jarayonning boshqaruvchi pog'onasi bo'lib oksidni tiklanishi emas, uglerodni gazlashtirishdir. Bunday sxema qattiq va murakkab oksidlarni yuqori haroratda tiklanishida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

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



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

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



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

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

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

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

Tiklanish jarayonlari haqida tushuncha

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

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

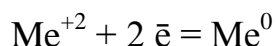
Umumiy ko'rinishda metall oksidini (MeO) vodorod (H₂) yoki is gazi (CO) bilan tiklanish reaksiyasi quyidagicha:



Bu jarayonni elektron balans usulida quyidagicha yozish mumkin:



(H^0 va C^{+2} – qaytaruvchilar, jarayon – oksidlanish);



(Me^{+2} – oksidlovchi, jarayon – qaytarilish).

Tiklanish jarayonlari termodinamikasi

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

1. Sistemaning ichki energiyasi kamayishi tomoniga reaksiya yo‘naladi.

2. Sistemaning ko‘p ehtimollik holatga o‘tishi tomoniga yo‘naladi.

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



Kimyoviy reaksiyada entropiyaning o‘zgarishi quyidagi formula orqali topiladi:

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

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

Kimyoviy reaksiyalar sodir bo‘layotgan paytda bir vaqtning o‘zida sistemaning ham entalpiyasi, ham entropiyasi o‘zgaradi. Ana shu ikki effektning yig‘indisi sistemaning (reaksiyaning) “**Gibbs energiyasi**” yoki **ichki energiyasi** deyiladi. Bu paytda sistemaning haroratsi va bosimi o‘zgarishida saqlanganligi uchun Gibbs energiyasini boshqacha qilib – **sistema izobar-izotermik potensialining o‘zgarishi** ham deyiladi va u ΔG holida belgilanadi, uning o‘lchov birligi – kJ/mol, kkal/mol. Oddiy moddalarning Gibbs energiyasi nolga teng. Murakkab moddalarning Gibbs energiyasi esa, ma’lumotnomalarda standart shaklda

ifodalangan bo‘ladi. Reaksiyaning Gibbs energiyasi quyidagi formula orqali topiladi:

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

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

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

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

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

a) agar kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining qiymati

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

b) agar kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining qiymati

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

e) agar kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining qiymati

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

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

Tiklanish jarayonining ham oqib o‘tish imkoniyatini sistemaning Gibbs energiyasi qiymati orqali aniqlasa bo‘ladi.

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

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

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

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

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

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

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

1-jadval

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

Yechish. Reaksiyaning entropiyasini (7.3) formula orqali topamiz:

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

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

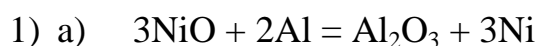
2-masala. Quyidagi oksidlar NiO, CuO, CaO, SnO₂ ning qaysi biri

a) Al bilan; b) H₂ bilan tiklanishi mumkin?

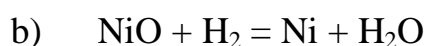
2-jadval

Modda	ΔG_{298} , kJ/mol
$\text{NiO}_{(q)}$	-211,6
$\text{CuO}_{(q)}$	-129,6
$\text{CaO}_{(q)}$	-604,2
$\text{SnO}_{2(q)}$	-519,3
$\text{Al}_2\text{O}_{3(q)}$	-1582,0
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-228,6

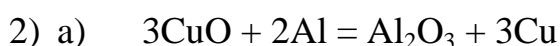
Yechish. Har bir oksidning tiklanish reaksiyasi yoziladi va ΔG qiymati formulaga binoan topiladi.



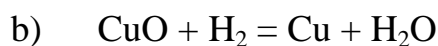
$$\Delta G_{298} = \Sigma G_{298}(\text{mahsulot}) - \Sigma G_{298}(\text{dast.modda}) = -1582 - 3 \cdot (-211,6) = -1582 + 634,8 = -947,2 \text{ kJ}$$



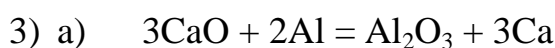
$$\Delta G_{298} = -228,6 - (-211,6) = -228,6 + 211,6 = -17 \text{ kJ}$$



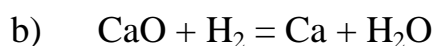
$$\Delta G_{298} = -1582 - 3 \cdot (-129,9) = -1582 + 389,7 = -1192,3 \text{ kJ}$$



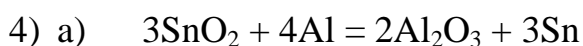
$$\Delta G_{298} = -228,6 - (-129,9) = -228,6 + 129,9 = -98,7 \text{ kJ}$$



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



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



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



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

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

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

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

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

$$\Delta G_{\text{reaksiya}} = 3 \cdot (-228,6) - (-740,3) = -685,8 + 740,3 = 54,5 \text{ kJ.}$$

Demak, harorat 298 K (25⁰C) da to‘g‘ri reaksiya bormaydi. Lekin temirning suv bug‘i bilan reaksiyaga kirishishida teskari reaksiya borishi mumkin. Chunki, $\Delta G_{298} = 54,5 \text{ kJ.}$

Muvozanat qaysi haroratda sodir bo‘lishini hisoblaymiz:

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

Muvozanat holatda $\Delta G = 0$ bo‘ladi, u holda, $0 = \Delta H - T\Delta S$ tenglamani hosil qilib, undan harorat (T) ni topamiz:

$$\Delta H = T\Delta S; \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$\Delta H_{298(\text{reaksiya})} = 3 \cdot (-241,8) - (-822,2) = -725,4 + 822,2 = 96,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298(\text{reaksiya})} = (3 \cdot 0,19 + 0,027 \cdot 2) - (0,09 + 0,13 \cdot 3) =$$

$$= (0,57 + 0,054) - (0,09 + 0,39) = 0,624 - 0,48 = 0,144 \text{ kJ/K}$$

$$T = \frac{96,8}{0,144} = 672,2 \text{ K}$$

Demak, 672,2 K da muvozanat qaror topadi. 672,2 K dan yuqori haroratda to‘g‘ri reaksiya uchun $\Delta G < 0$ bo‘lishi mumkin.

Javob: 672,2 K (399,2⁰C) dan yuqori haroratda to‘g‘ri reaksiya borishi mumkin.

Nazorat savollari

1. Suvning parchalanish reaksiyasida entropiyaning o'zgarishini aniqlang.

7.4-jadval

Modda	S_{298} kJ/mol·K
$H_2O_{(g)}$	0,19
$H_{2(g)}$	0,13
$O_{2(g)}$	0,20

2. Ushbu $CaCO_{3(q)} \rightarrow CaO_{(q)} + CO_{2(g)}$ parchalanish reaksiyasining entropiyasi qanday o'zgaradi?

7.5-jadval

Modda	S_{298} kJ/mol·K
$CaO_{(q)}$	0,04
$CO_{2(g)}$	0,21
$CaCO_{3(q)}$	0,09

3. $2Fe_{(q)} + 3H_2O_{(g)} = Fe_2O_{3(q)} + 3H_{2(g)}$ oksidlanish reaksiyasining ΔG_{298} qiymatini aniqlang. Qaysi haroratdan yuqorida to'g'ri reaksiya amalga oshadi?

VII-BOB. KIMYOVIY KINETIKA ELEMENTLARI

7.1. Gomogen reaksiyalarning kinetikasi

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

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

Kimyoviy aloqalar va termodinamika qonuniyatlari reaksiyaning oqib o'tish

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

<p>Fizikada "tezlik" tushunchasi</p> $V = \frac{S}{t}$ <p>m/s</p> <p>Bosib o'tilgan yo'lning vaqtga nisbati fizik tezlikka tengdir.</p>		<p>Kimyoda "tezlik" tushunchasi</p> $V = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$ <p>mol/l · s</p> <p>Dastlabki moddalarning yoki reaksiya mahsulotlarining vaqt birligi ichida konsentrasiyasining o'zgarishi kimyoviy reaksiya tezligi deyiladi.</p>
---	--	--

7.1-rasm. Kinetikaning fizikadagi hamda kimyodagi mohiyati.

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

$$V = K (C_1^{n1} C_2^{n2}) \quad (7.1.1)$$

Har xil reaksiyalarning tezligini bir-biri bilan solishtirish uchun

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

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

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

$$V = - \frac{dC}{dt} = kC \quad (7.1.2)$$

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

$t = 0$ teng bo'lganda $C = C_0$;

$$- \int_{C_0}^C \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt \quad (7.1.3)$$

$$\ln (C_0/C) = kt \quad (7.1.4)$$

$$k = 1/t (\ln(C_0/C)) \quad (7.1.5)$$

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (7.1.6)$$

Ikkinchi tartibli reaksiya uchun:

$$V = - \frac{dc}{dt} = kC^2 \quad (7.1.7)$$

Bu differensial tenglamani integrallash quyidagi yakunlovchi formulani beradi:

$$1/C - 1/C_0 = kt \quad (7.1.8)$$

Uchinchi tartibli reaksiya uchun

$$V = - \frac{dc}{dt} = kC^3 \quad (7.1.9)$$

Differentsiya tenglamani integrallash quyidagi natijani beradi:

$$K = 1/2t (1/C^2 - 1/C_0^2) \quad (7.1.10)$$

Umumiy ko‘rinishda reaksiyaning tezligi quyidagi tartibda beriladi

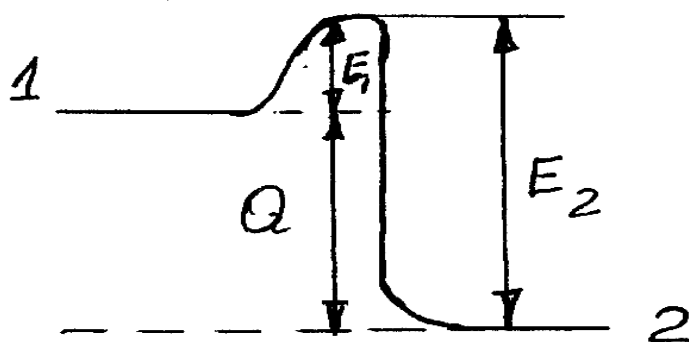
$$K_n = 1/(n-1)t [(1/C^{n-1}) - (1/C_0^{n-1})] \quad (7.1.11)$$

Kimyoviy reaksiya oqib o‘tishi uchun reagentlarning molekulari bir-biri to‘qnashishi kerak. Bu shart judayam kerakli, lekin yetarli emas. Gap shundaki, har bitta molekularning to‘qnashishi kimyoviy reaksiyani o‘tishiga olib kelmaydi. Masalan: 500°C da 1sm³ hajmda bir sekunda gaz molekulari bir-biri bilan milliard marta to‘qnashadi. Agarda oddiy to‘qnashuv kimyoviy reaksiya uchun yetarli bo‘lganda, ushbu reaksiya bir zumda yakunlanar edi. Amaliyotda esa bunday voqea deyarli uchramaydi. Har qanday to‘qnashuv reaksiya emas uchun yetarli emasdir. Reagent atom va molekulari bir-biri bilan mustahkam birlikda bog‘langandir. Bu bog‘lanishni uzib olish uchun va yangi mahsulot molekularini yaratish uchun qandaydir quvvat sarflanishi kerak. Sarflangan quvvat keyinchalik qaytadan ajralib chiqadi, lekin bu quvvatsiz reaksiyaga o‘tmaydi. Bu quvvatni aktivatsiya quvvati deb aytiladi. Bunday jarayonni tepalikdan uchib tushish jarayoniga o‘xshatish mumkin (7.1-rasm). Birinchi tepalikdan ikkinchi, pastroqda joylashganga uchib tushish uchun, oldin kichkina tepalikka ko‘tarilishi lozim.

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

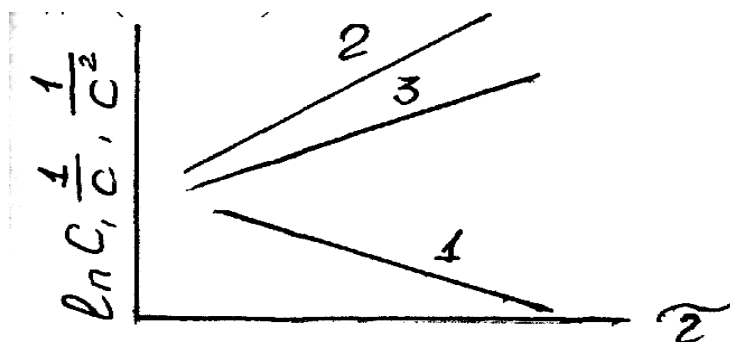
$$E_2 - E_1 = Q \quad (7.1.12)$$

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



7.2-rasm. Aktivlik energiyasini tasvirlovchi chizma.

Aktivlik energiyalarni va reaksiyalarini tartiblarini aniqlash uchun har xil usullar qo'llanadi. Eng keng tarqalgan-grafikli usuldir. Bu usul bo'yicha reaksiyaga kirayotgan moddalarni miqdorligini vaqt birligida o'zgarishlarini aniqlab, har xil tartibli reaksiyalar chizmalari bilan solishtiradi. Qaysi chizma to'g'ri yo'l bo'lsa, reaksiya o'n ta tartibga to'g'ri keladi (7.2-rasm).



7.3-rasm. Kimyoviy reaksiyalarni tartibini aniqlash usullari.

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

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

$$V = -dc/dt = kc^n \quad (7.1.13)$$

Bu tenglamani logarifmlash quyidagini beradi:

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

bu to'g'ri chiziqli tasvirlovchi tenglamadir.

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

$$\operatorname{tg} \alpha = n \quad (7.1.14)$$

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

$$d \ln k / dt = E / RT^2 \quad (7.1.15)$$

Bu tenglamaning integrallash beradi

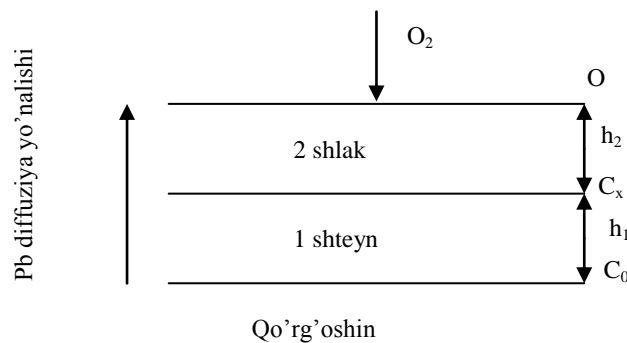
$$\ln K = -E/RT + A \quad (7.1.16)$$

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

7.2. Geterogen reaksiyalarning kinetikasi

Ko'pincha pirometallurgik reaksiyalar geterogendir, ya'ni har xil fazalarda joylashgan moddalar orasida oqib o'tadi. Kamida geterogen jarayon uchta bosqichdan iboratdir: 1) reaksiyaga kiradigan moddalarning fazalararo chegarasiga diffuziyasi, 2) kimyoviy reaksiyaning oqib o'tishi, 3) jarayon mahsulotlarining reaksiyaga o'tadigan joydan siljishi. Har bir bosqich o'z qatorida bir qancha pog'onalardan tuzilishi mumkin.

Geterogen jarayoning umumiy qonuniyatlarini ko'rib chiqamiz. Murakkab jarayon bir qator parallel yoki birin-ketin o'tadigan bosqichlardan tuzilishi mumkin. Birin ketin o'tadigan jarayon misol tariqasida metallni (masalan qo'rg'oshinni) kislorod bilan oksidlanish reaksiyasini ko'rib chiqamiz. Metall ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklarning (shteyn 1, shlak 2) ostida joylashgan (7.4-rasm).



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

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

Fikning birinchi qonuniga binoan, moddaning oqimi miqdorlikning

gradientiga bevosita bog'liqdir:

$$P = -D(dc/dx) \quad (7.2.17)$$

Bunda P-modda oqimi, kg/m² sek.

D - diffuziya koeffitsienti, m² sek.

qc/qx - diffuziya yo'nalishdagi miqdorlik gradienti, kg/m³ m.

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

$$P_1 = D_1 (C_0 - C_x/h_1) = \beta_1(C_0 - C_x) \quad (7.2.18)$$

Bunda: D₁ - qo'rg'oshinni shteyndagi diffuziya koeffitsienti; C₀ metallni shteyn bilan chegarasidagi miqdorligi; C_x qo'rg'oshinni shteyn-shlak fazalararo chegarasidagi miqdorligi.

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

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

$$P_{11} = (D_2/h_2)(C_x - 0) = \beta_2 C_x \quad (7.2.19)$$

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

Umumiy oqimning qiymati quedagicha bo'ladi:

$$P = \beta C_0. \quad (7.2.20)$$

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

Unda quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\beta_1(C_0 - C_x) = \beta_2 C_x \quad (7.2.21)$$

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

$$C_x = \beta_1 C_0 / (\beta_1 + \beta_2) \quad (7.2.22)$$

C_x ni qiymatini P₁₁ ga qo'yamiz.

$$P_{11} = \beta_2 C_x = \beta_1 * \beta_2 * C_0 / (\beta_1 + \beta_2) \quad (7.2.23)$$

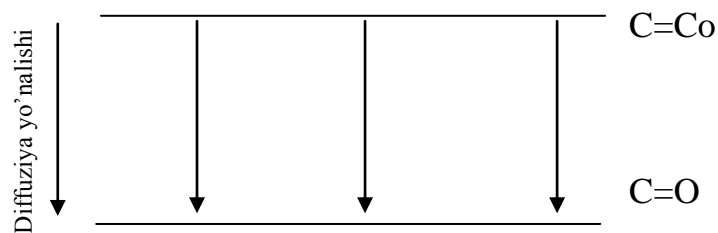
$P = \beta C_0$ va $P = P_{11}$ hisobga olgan holatda olamiz:

$$\beta = \beta_1 \beta_2 / (\beta_1 + \beta_2) \text{ yoki } 1/\beta = 1/(\beta_1 + 1/\beta_2) \quad (7.2.24)$$

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

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

Bir qator parallel o'tadigan geterogen jarayonini ko'rib chiqamiz (masalan metall sulfidlarini oksidlanishi, yoki oksidlarni sulfidlanishi va boshqalar). Reaksiyon chegaraga gazlarning diffuziyasi g'ovak yoki kapillyar orqali o'tadi. O'rta me'yordagi haroratlarda (700-1000°C) jarayonning tezligi asosan gaz moddasining miqdoriga bog'liqdir. Metall oksidini sulfidlanishi bir qator parallel o'tadigan jarayonlar orqali amalga oshiriladi (7.5-rasm).



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

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

$$P = P_1 + P_{11} + P_{111} \quad (7.2.25)$$

Demak, umumiy oqimning qiymatini aniqlasa bo'ladi:

$$P = \beta_1 C_o + \beta_2 C_o + \beta_3 C_o \quad (7.2.26)$$

Parallel oʻtadigan jarayonlarda umumiy massa oʻtkazish koeffitsienti alohidagi bosqichlarning massa oʻtkazish koeffitsientining yigʻindisiga tengdir.

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 \quad (7.2.27)$$

Parallel bosqichlardan iborat boʻlgan geterogen reaksiyaning tezligi eng tez oʻtadigan pogʻonaning tezligi bilan aniqlanadi.

Geterogen kinetikasini muhim vazifasi-metallurgik jarayonni tartibini va boshqaruvchi pogʻonasini aniqlashdir. Koʻpincha tartibni aniqlashda tajribadan olingan natijalardan foydalaniladi. Kinetik tartibda oʻtadigan pirometallurgik jarayonning ajralib turgan xususiyatlarini koʻrib chiqamiz. Masalan-sulfidni havo kislorodi bilan oksidlanish jarayonini qabul qilamiz. Havo-oqim tezligi katta, jarayonning haroratini esa past deb. Kislorod sulfid bilan kimyoviy reaksiyaga kirishi uchun unda yetarli darajada quvvat boʻlishi kerak. Past haroratlarda gaz molekulalarning ozgina qismi aktivlangan holatda boʻladi. Bunday vaziyatda jarayonning umumiy tezligi eng sust oʻtadigan kimyoviy reaksiya bilan taʼriflanadi.

Shunday qilib oksidlanish jarayoni kinetik tartibda oqib oʻtadi. Harorat oshishi bilan aktivlangan molekulalarning soni koʻpayadi va umumiy tezlik oshib boradi. Bu jarayonni quyidagi tenglama bilan taʼriflansa boʻladi

$$V = V_{kin} = A \exp(-E/RT) \quad (7.2.28)$$

Kinetik tartibda oʻtadigan metallurgik jarayonlarning ajralib turadigan xususiyatlari: 1) reaksiyaning tezligi gaz oqimiga bogʻliqlik emasligi; 2) harorat oʻsishida reaksiya tezligining zudlik bilan oshishi; 3) koʻp uchraydigan jarayonning avtokatalitik xarakteri.

Metallurgik jarayonlarning koʻp qismi tashqi yoki ichki diffuziyalar bilan bogʻlangandir. Sulfidlarni oksidlanishi yuqori haroratda oʻtadi, bunday sharoitlarda kimyoviy reaksiyalarning tezliklari yuqori boʻladi, kislorodni boʻlim sirtiga diffuziyasi esa past tezliklar bilan oʻtadi. Tashqari massa oʻtkazish bilan

bogʻlangan geterogen jarayonlarning ajralib turadigan xususiyatlari: 1) massa oʻtkazish koeffitsienti β oqimni tezligiga bogʻliqdir; 2) diffuzion qarshilik $1/\beta$ jarayonning vaqtiga bogʻliq emas; 3) jarayonni toʻxtatib qaytadan yangilasa, reaksiya oʻsha koʻrsatkichlar bilan oqib oʻtaveradi. 4) jarayonning tezligi deyarli haroratga bogʻliq emas.

Agarda kimyoviy reaksiyani aktivlik energiyasi diffuzion energiyasidan koʻproq boʻlsa, reaksiyaning umumiy tezligi moddalarni siljishiga bogʻliq boʻladi va quyidagi tenglama bilan taʼriflanadi:

$$V - V_{\text{diff.}} = DS((C_1 - C_0) / x) \quad (7.2.29)$$

Bunda C_0 kimyoviy reagentni qattiq moddani sirtidagi miqdorligi. C_1 shu reagentni qattiq moddadan x masofasidagi miqdorligi; S -chegaraviy sirt. Ichki diffuziya bilan aniqlanadigan geterogen jarayonning ajralib turadigan xususiyatlari: 1) jarayonning tezligi gazning harakatiga bogʻliq emas. 2) jarayonning tezligi qattiq moddaning gʻovakligiga bogʻliqdir. 3) diffuzion qarshilik vaqt bilan oʻsib boradi.

Agarda kimyoviy reaksiya va diffuziyalarni tezliklari yaqin boʻlsa, u sharoitlarda jarayon oʻzgaruvchan tartibda oqib oʻtadi deyiladi. Amaliyotda hamma geterogen jarayonlar oʻzgaruvchan tartibda oʻtadi, bunda kinetik tartibda boshlanib diffuzion mintaqasiga aylanib oʻtadi.

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

$$d\alpha/dt = k\alpha^a(1-\alpha)^b \quad (7.2.30)$$

Bunda α dastlabki moddaning parchalanish yoki oʻzgarish darajasi; T –vaqt; k - reaksiyaning tezlik konstantasi; a va b gomogenlik faktorini taʼriflaydigan doimiy raqamlar.

Bu kinetik tenglamani har xil variantlari bor. Masalan a va b birga teng yoki undan kam boʻlsa:

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (7.2.31)$$

Bunda: n va a bir-biri bilan quyidagicha bogʻlangandir

$$(n - 1)/n=a$$

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

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

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg K_1 + n \lg t \quad (7.2.32)$$

bunda

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

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

Pirometallurgik jarayonlar kinetikasi. Kimyoviy reaksiya tezligi

Bizga kimyo kursidan ma'lumki, kimyoviy reaksiya turlari to'rttani tashkil etadi. Bular: birikish, o'rin olish, almashinish va parchalanish reaksiyalaridir. Shulardan uchta ya'ni – birikish, o'rin olish va parchalanish reaksiyalarida oksidlanish – qaytarilish jarayonlari sodir bo'ladi. Bu reaksiyalar kimyoviy o'zgarishlarning asosi bo'lib, ularning tezligi hamda bu reaksiyalarning borishi yoki bormasligi, kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sir qiluvchi omillar, kimyoviy reaksiyada vujudga keladigan kimyoviy muvozanat kabi qonunlarni o'rganish katta ahamiyatga ega. Chunki bu jarayonlarni o'rganib tahlil qilish orqali ularni jadallashtirib sanoatda ishlab chiqarish samaradorligini oshirish mumkin.

Kimyoviy reaksiya tezligi deb, vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi (yoki hosil bo'luvchi) moddalar konsentrasiyasining o'zgarishiga aytiladi. Buni matematik ifodasi quyidagicha:

$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Bu yerda: Δv – kimyoviy reaksiya tezligi (mol/(l·s));

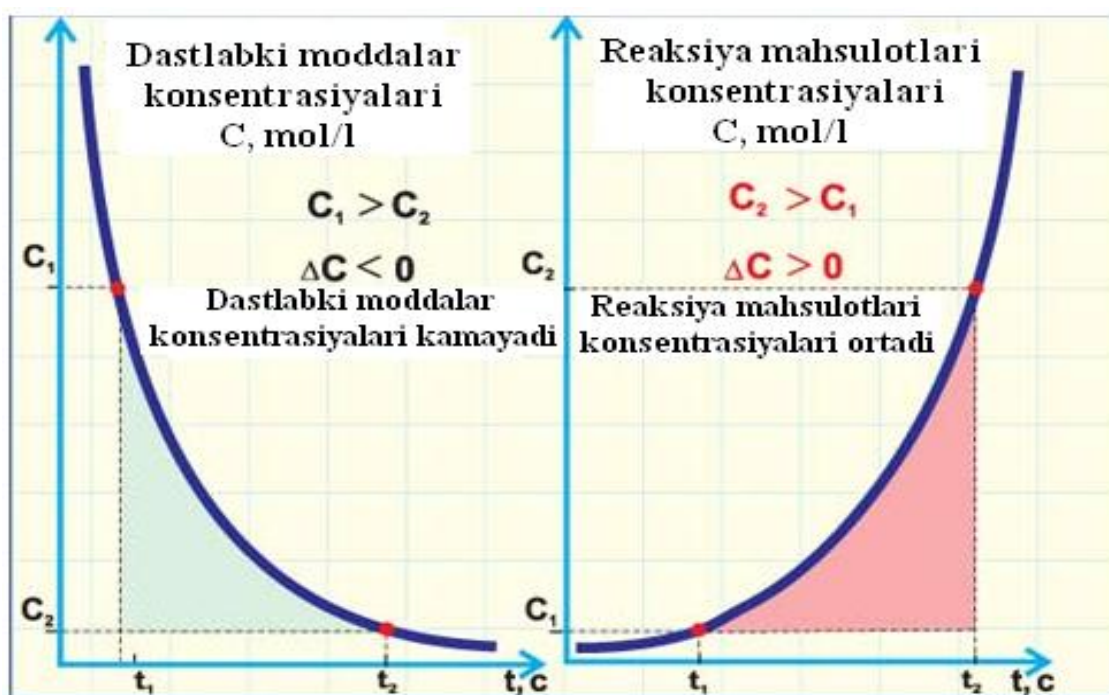
Δc – moddaning reaksiyada qatnashgan konsentratsiyasi (mol/l);

Δt – vaqt.

Agar $\Delta c = c_1 - c_2$ va $\Delta t = t_2 - t_1$ bo'lsa, u holda tenglamani quyidagicha yozamiz:

$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_1 - c_2}{t_2 - t_1}$$

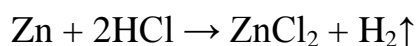
Bu yerda: c_1 – reaksiyaga kirishayotgan moddaning dastlabki konsentratsiyasi; c_2 – moddaning reaksiyadan keyingi qolgan konsentratsiyasi; t_1 – dastlabki vaqt; t_2 – keyingi vaqt.



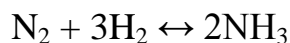
7.6-rasm. Kimyoviy reaksiya tezligining vaqtga bog'liqlik grafigi.

Kimyoviy muvozanat

Barcha kimyoviy reaksiyalar oxirini ikki turga: qaytar va qaytmas reaksiyalarga bo'lish mumkin. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar to'liq reaksiya mahsulotlariga aylanadigan jarayonlar **qaytmas reaksiyalar** deyiladi. Qaytmas reaksiyalar oxirigacha boradigan reaksiyalardir. Masalan:



Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning bir qismi reaksiya mahsulotlariga aylanib, ayni vaqtda reaksiya mahsulotlari qaytadan dastlabki moddalarga aylanib turadigan kimyoviy jarayonlar **qaytar reaksiyalar** deyiladi. Masalan:



Mana shu qaytar reaksiyalarda ikki tomonlama reaksiyalar ketadi. Bu esa o'z navbatida ham to'g'ri, ham teskari reaksiyalar tezliklarini paydo bo'lishiga sabab bo'ladi. Agar to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligi tenglashsa ($v_1 = v_2$), **kimyoviy muvozanat** qaror topadi va uning muvozanat doimiysi quyidagicha topiladi:

$a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ muvozanatda turgan sistema uchun

$$K_{\text{muv}} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Bu yerda: A,B,C,D – barcha moddalar muvozanat konsentratsiyalari (mol/l); a,b,c,d – tegishli reaksiya koeffitsientlari.

Namunaviy masalalar yechish

1-masala. 30 sekund davomida moddaning konsentratsiyasi $0,3 \text{ mol/dm}^3$ ga o'zgargan bo'lsa, reaksiyaning tezligini aniqlang.

Yechish. Berilgan: $\Delta t = 30 \text{ s}$; $\Delta c = 0,3 \text{ mol/dm}^3$; $\Delta v = ?$

$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,3}{30} = 0,01 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$$

Javob: $\Delta v = 0,01 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$.

2-masala. 1,5 minut davomida moddaning konsentratsiyasi $3,6 \text{ mol/dm}^3$ ga o'zgargan bo'lsa, reaksiya tezligini $\text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$ da aniqlang.

Yechish. Berilgan: $\Delta t = 1,5 \text{ min} \cdot 60 = 90 \text{ s}$; $\Delta c = 3,6 \text{ mol/dm}^3$;
 $\Delta v = ?$

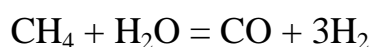
$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{3,6}{90} = 0,04 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$$

Javob: $\Delta v = 0,04 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$.

3-masala. Metanni konversiyalash – bu metanga (CH₄) yuqori haroratlarda suv bug‘i ta‘sir ettirib, tiklovchi gazlar olish jarayonidir. Hajmi 5 litrli idishda oz miqdorda suv va 2 mol metan bor edi. Shu idishdagi aralashma 10 sekund davomida qizdirilganda hosil bo‘lgan vodorodning miqdori 4,5 molni tashkil etdi. Jarayonning kimyoviy reaksiyasini yozing va reaksiyaning tezligini [mol/(l·s)] aniqlang.

Yechish. Berilgan: $\Delta t = 10 \text{ s}$; $V = 5 \text{ litr}$; $\Delta c(\text{H}_2) = 4,5 \text{ mol}$;
 $\Delta v = ?$

1) Jarayonning kimyoviy reaksiyasi quyidagicha bo‘ladi:



Reaksiya bo‘yicha 1 mol CH₄ dan 3 mol H₂ hosil bo‘ladi. 2 mol CH₄ dan qancha miqdorda H₂ hosil bo‘lishini aniqlaymiz:

1 mol CH₄ dan — 3 mol H₂ hosil bo‘ladi
 2 mol CH₄ dan — x = 6 mol H₂ hosil bo‘ladi.

Bizning masalamizda esa 4,5 mol H₂ hosil bo‘lgan. Demak, berilgan vaqtda metan gazining barchasi reaksiyaga kirishishga ulgurmagan. Shuning uchun kimyoviy reaksiya tezligini 4,5 mol H₂ hisobida olib boramiz.

2) Jarayonning tezligini quyidagicha aniqlaymiz:

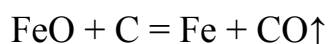
$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t \cdot V} = 4,5 / 10 \cdot 5 = 0,09 \text{ mol/(l·s)}$$

Javob: Reaksiya tezligi $\Delta v = 0,09 \text{ mol/(l·s)}$ ga teng.

4-masala. Hajmi 1 m³ li laboratoriya pechida 90 g vyustitni (FeO) 1200 °C da va bir soat davomida 3 g kokslangan ko‘mir ishtirokida tiklash jarayonidan so‘ng idishda 32 g temir va vyustit aralashmasi qolgan bo‘lsa, temirning tiklanish tezligini (mol/min) aniqlang.

Yechish. Berilgan: $\Delta t = 1 \text{ soat} = 60 \text{ min}$; $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$; $M(\text{FeO}) = 72 \text{ g/mol}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$; $\Delta v = ?$

Tiklanish jarayonining reaksiya tenglamasini tuzamiz.



Reaksiya bo'yicha 12 g C ga — 72 g FeO to'g'ri kelsa

3 g C ga — x g FeO

$$x = \frac{3 \cdot 72}{12} = 18 \text{ g FeO kerak bo'ladi.}$$

32 – 18 = 14 g Fe hosil bo'lgan bo'lsa, uning mol miqdorini quyidagicha aniqlaymiz:

$$n = \frac{m}{M(\text{Fe})} = \frac{14}{56} = 0,25 \text{ mol Fe}$$

Endi temirning tiklanish tezligini topamiz:

$$\Delta v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,25}{60} = 0,00417 = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$$

Javob: $\Delta v = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/min}$.

5-masala. Muvozanat holatda turgan $A+B=C+D$ sistemadagi moddalarning muvozanat holatdagi konsentrasiyalari mos ravishda 6; 4; 2; 3 mol/l ni tashkil etadi. Shu sistemaning muvozanat doimiysini toping.

Yechish. Berilgan: $[A]=6$; $[B]=4$; $[C]=2$; $[D]=3 \text{ mol/l}$; $K_{\text{muv}}=?$

$$K_{\text{muv}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{[2]^1 \cdot [3]^1}{[6]^1 \cdot [4]^1} = 0,25$$

Javob: Sistemaning muvozanat doimiysi $K_{\text{muv}}=0,25$ ga teng.

Nazorat savollari

1. 60 sekund davomida moddaning konsentrasiyasi 1,2 mol/l ga o'zgargan bo'lsa, reaksiyaning tezligini aniqlang.
2. 2,5 minut davomida moddaning konsentrasiyasi 6,4 mol/l ga o'zgargan bo'lsa, reaksiya tezligini mol/l/s da aniqlang.
3. Hajmi 10 litrli idishda oz miqdorda suv va 1,5 mol kislorod bor edi. Shu idishdagi suv 20 sekund davomida elektroliz qilingandan so'ng kislorodning miqdori 5 mol ga teng bo'ldi. Reaksiyaning tezligi qanday bo'lgan?
4. Laboratoriya pechida 50 g tenoritni (CuO) 1200 °C da va 0,5 soat davomida 6 g kokslangan ko'mir ishtirokida tiklash jarayonidan so'ng

idishda 42 g mis va tenorit aralashmasi qolgan bo'lsa, misning tiklanish tezligini (mol/min) aniqlang.

5. Muvozanat holatda turgan $A+B=C+D$ sistemadagi moddalarning muvozanat holatdagi konsentrsiyalari mos ravishda 5; 6; 5; 3 mol/l ni tashkil etadi. Shu sistemaning muvozanat doimiysini toping.

VIII-BOB. MODDANING SUYUQ HOLATI

8.1. Metallurgiyada shlak eritmalari

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

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

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

Fazalar orasida moddalarning taqsimlanishi qonuniga asosan, shlakli

eritmalarda albatta bir qancha xomaki metall yoki uni sulfidi mavjuddir.

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

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

Metallurgik shlaklarni asosini tashkil qiladigan muhim oksidlari bo'lib: SiO_2 , FeO , Fe_3O_4 ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), CaO , MgO , Al_2O_3 bo'ladi. Undan tashqari ularning tuzumiga ishqorli metallar, ZnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , VaO , MnO oksidlari ham kiradi. Suyuq shlaklarda sulfidlarining ma'lum soni eriydi - asosan FeS . Bir qator shlaklarda oltingugurtning miqdorigi 2-3 % yetadi. Misol tariqasida bir qator metallurgik jarayonlarning shlak tarkiblarini keltiramiz; %; (8.1-jadval).

8.1.-jadval.

Metallurgik jarayonlarning shlak tarkiblari

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

Cho'yanni domna pechda eritish	28-32	30-35	12-18	10-15	-	2-3	1-2
-----------------------------------	-------	-------	-------	-------	---	-----	-----

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

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

$$n = \frac{\sum \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3}{\sum \text{MeO}} \quad (8.1.1)$$

Nordonlik darajasiga qarab shlaklar nomlanadi:

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

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

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

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

SiO_2 uchun; $44/60 = 0,73$ mol yoki $0,73 \times 2 = 1,46$ kislorodni g- atomi FeO uchun; $36/72 = 0,5$ g – atom.

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

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

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

Masalan. 2 CaO SiO_2 ; $\text{FeO CaO} \cdot \text{SiO}_2$ tarkiblar uchun asosiylik darajasi 2 ga teng; $\text{CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$; $0,5\text{FeO} \cdot 0,5 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ tarkiblari uchun $n = 0,5$ ga teng.

8.2. Oksidli eritmalarning tuzilishi

Hozirgi davrda umumiy tushunishni oksidli eritmalar tuzilishining ionli nazariyasi oldi. Ionli nazariyaga muvofiq, shlakni tuzuvchi moddalar eritmada ionli ajralish holatida mavjuddir. Shunday ekan, elektrolitlar eritmalariga mos hamma muhim elektr kimyoviy hodisalar ham shlakli eritmalarga mosdir. Masalan, suyuq silikatlarining bir qatori uchun elektrolizda Faradey qonuni kuzatiladi, bir necha silikatlarining erishida elektr o'tkazgichning keskin o'zgarishi aniqlangan, metal (sulfid)-shlak chegarasida elektropilyar hodisalarning mavjudligi ta'riflangan.

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

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

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

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

8.3. Shlak sistemalarining holat diagrammalari

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

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

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

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

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

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

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

Sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. Qattiq holatda ikkita murakkab kimyoviy birikma borligi bilan ajralib turadi: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (erish harorati = 1540°C) va 2CaO SiO_2 (erish

harorati 2130°C). Erkin kaltsiy va kremniy oksidlarini erish haroratlari 2570 va 1713 °C tashkil qiladi.

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

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

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

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

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

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

o'zgartiradi.

FeO-SiO₂ sistemasida fazalar o'zgarishlarini ko'rish uchun diagrammani ko'rib chiqamiz.

Binarli silikatlar erish diagrammalariga xos xususiyati bo'lib sistemani o'rta mintaqasida bitta yoki bir necha evtektika mavjudligi bo'ladi. Ushbu evtektika SiO₂ va MexO boshlang'ich oksidlarga nisbatdan ancha past erish haroratlarga ega.

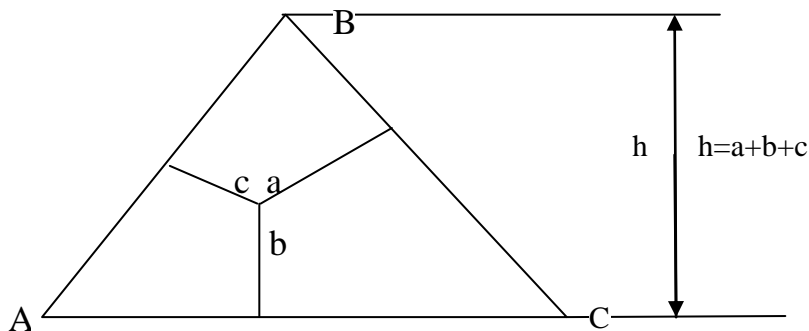
Binarli silikat sistemalar qatori uchun bitta yoki bir necha turg'unli kimyoviy birikmalarning mavjudligi mos keladi. Masalan, quyidagi turg'unli kimyoviy birikmalar ma'lum: 2 FeO·SiO₂; MgO·SiO va boshqalar.

8.4. Oksid sistemalarining uch komponentli diagrammalari

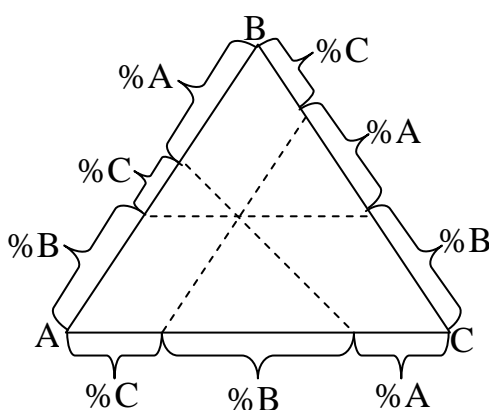
Teng tomonli uchburchak diagrammalarda uch komponentli sistemalarni qandaydir bir xususiyatni tarkibga bog'liqligi ko'rsatiladi (erish harorati, yopishqoqlik, zichlik va h.k.). Uchburchakning o'qlarida sistemaning komponentlari joylashgan A, B va C. Uchburchakning tomonlarida A, B va C; A va C lardan tuzilgan ikki komponentli tarkiblar joylashgan. Uchburchakning ichida esa hamma uch komponentli sistemalar o'rin olgan.

Uch komponentli quymalarni tarkibini aniqlashda teng tomonli uchburchakning ma'lum bo'lgan geometrik xususiyatlaridan foydalaniladi (8.1 va 8.2-rasm).

Berilgan nuqtadan uchburchakning tomonlariga tushirilgan perpendikulyarlarning yig'indisi uchburchakning balandligiga teng (8.1-rasm), yoki uchburchakning tomonlarini parallel o'tkazilgandan keyin kesimlarining yig'indisi uchburchakning tomoniga teng (8.2-rasm). Uchburchakning balandligi yoki tomonini 100 % ga teng deb qabul qilsak, eritma tarkibidagi komponentni miqdorligini perpendikulyar yoki kesim bilan aniqlasa bo'ladi.



8.1-rasm. Uch komponentli diagrammani gorizontal maydonga proyeksiyasi.



8.2-rasm. Uch komponentli diagrammada tarkibni aniqlash.

Uchburchakning tomonini 100% ga teng deb qabul qilish qulayroqdir. Bunda uch komponentli sistemadagi miqdorlikni aniqlash uchun berilgan nuqtadan o'qdan qarama-qarshi turgan tomonga parallel chiziq o'tkazish kerak. Yon tomondagi kesimlar komponentni izlayotgan miqdorligini aniqlaydi. Uch komponentli diagrammalar shlaklarni likvidus chiziqlarini aniqlashga, eritmani durlanish yo'llarini, fazalar ajralib chiqish ketma-ketligini va durlanish haroratini aniqlashda qo'llash mumkin. 8.1-rasmda uch komponentli $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sistemasini holat diagrammasida keltirilgan. Bu sistema qora metallurgiyada shlaklarni asos qiluvchidir. Uch burchakning ichida ikkita mustahkam kimyoviy birikmalar bor: A - anortit, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ (yer ish harorati 1550°C) va V-gelinit $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_3\text{O}_2$.

SiO_2 (erish harorati 1590°C). Birikmalar 8 ta 2 va uch komponentli

evtektikalar hosil qiladi. Bu evtektikalar eng past erish haroratlariga egadir. Kremniy dioksidi burchagi oldida (diagrammaning yuqori qismida) uch komponentli sistemani qatlamlanish mintaqasi bordir. Diagrammada bu mintaqa shtrixlangan. Diagrammadagi likvidus chizig'idagi o'qlar, eritmani sovitishda durlanish yo'lini ta'riflaydi. O tarkibdagi eritmani durlanish yo'llari 8.2-rasm keltirilgan. Ushbu rasmda $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ diagrammasini bir qismi tasvirlangan.

Diagrammadagi O nuqta joylashgan mintaqada A kimyoviy birikmasi mavjuddir. Eritmani harorati pasayishda (tarkibi O ga mos) taxminan 1450°C eritmadan qiyin eriydigan A birikmaning durlari ajralib chiqadi. Bu holatda sistemada muvozanatda A durlari va suyuqlik bo'ladi. Eritmada A durlari kamayishi bilan qilgan suyuqlikning tarkibi KOA chizig'i bo'yicha o'zgaradi. Eritmaning sovitish davrida suyuqlikning tarkibi N nuqtaga yaqinlashadi, ya'ni AON to'g'ri chiziqni y_{e1} ikki komponentli evtektika chizig'i bilan uchrashgan nuqtaga javob beradi.

O nuqtadagi tarkib sonini NA chiziqni uzunligiga teng deb qabul qilamiz. Unda richag qoidasiga binoan, 1300°C dan pastroq haroratda durlarning ajralib chiqqan soni OM kesimga to'g'ri keladi. N tarkibdagi suyuqlikning qolgan soni esa, OA to'g'ri chiziq kesimi bilan belgilanadi. Sovitishning davomida N tarkibli eritmadan ikki komponentli E evtektikasi ajralib chiqadi. Ushbu evtektika qo'shni mintaqalarda joylashgan A tarkibdagi kimyoviy birikma va $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ lardan iborat bo'lgan.

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

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

Ushbu haroratgacha suyuqlik sovitilganda eritma to'liq uch komponentli evtektika to'rida kristallanadi. Bu evtektika quyidagi kimyoviy birikmalardan

iboratdir: A, SiO_2 va $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{N}$ tarkibdagi eritmani sonini E kesim bilan qabul qilsak, u vaqtda ikki komponentli evtektikaning soni Me chiziq bilan aniqlanadi, uch komponentli evtektikaning soni esa N E chiziqning uzunligi bilan belgilanadi. Shunday qilib O nuqtali eritmaning kristallanish yakunida A tarkibli kristallar, ikki komponentli va uch komponentli evtektikalar mavjuddir. Uch komponentli evtektikaning kristallanishi o'zgarmas haroratda o'tadi, chunki sistema nonvariantlidir.

Temir oksidi bo'lgan uch komponentli diagrammalar rangli metallurgiyada uchraydigan shlaklarning asosidir. $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Eng past erish haroratiga ega bo'lgan tarkiblar $\text{SiO}_2 - 25-30\%$ ga javob beradi.

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

Faza tarkibi va erish haroratga kislorodni parsial bosim ta'sirini o'rganish katta ahamiyatga ega. Masalan 1250°C qizitilgan eritmaning tarkibi $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ tomonida joylashib 20% li kremniy dioksidiga javob beradigan bo'lsin. Unda kislorodni parsial bosimini 10^{-7} dan 10^3 Pa gacha ko'tarilishi figurativ nuqtani $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ tomoniga parallel chiziq bo'yicha siljishga olib keladi va 10^3 Pa izobarasi bilan to'qnashadi. Bunda nuqta magnetitni kristallanish mintaqasida bo'ladi. Yangi holatdagi kristallanish harorati 1480°C javob beradi. Shlak geterogen holatiga o'tib, oddiy metallurgik jarayonlarda uni eritish imkoniyati bo'lmaydi.

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

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

8.5. Shlak eritmalarining yopishqoqligi

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

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

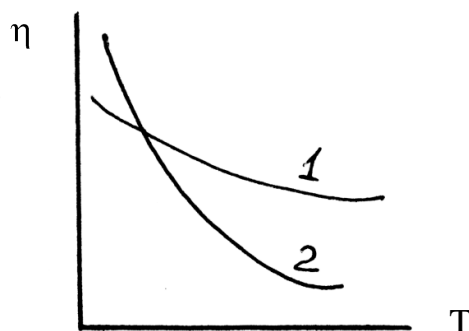
Shlak eritmalarida eng katta birliklar bu kremniy kislorod komplekslardir. Ularni tuzilishi va o‘lchamlari shlakni yopishqoqlik oqimini tarkibga bog‘liqligini aniqlovchi xususiyatdir. Shlak qanchalik nordonroq bo‘lsa, shunchalik kremniy kislorod komplekslarini o‘lchamlari kattaroq bo‘ladi va ularni yopishqoqligi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

$$\eta = V \exp (E_n / Rt) \quad (8.5.1)$$

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

Har xil shlaklar uchun harorat oshishi bilan eritmani yopishqoqligini kamayishi xarakterlidir. Shlak eritmalarini yopishqoqligiga haroratga bog‘liqligi har xildir. Amaliyotda metallurgik shlaklar nordon ($>40\% \text{SiO}_2$) va asosli ($<40\% \text{SiO}_2$) guruhlarga bo‘linadi: nordon shlaklarda, yirik kremniy kislorod anionlarini kam harakatchanligi kristallizatsiya jarayonini qiyinchilik bilan o‘tishiga olib keladi. Buning natijasida likvidus harorati yetib kelganda shlak o‘zini o‘ta

sovitilgan eritma kabi ta'riflaydi. Shlakning yopishqoqligi haroratning pasayishi bilan asta sekin ko'payib boradi (8.3-rasm, 1-chiziq).



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

Kremniy dioksidini miqdorligi kam bo'lgan asosli shlaklar o'zlarini mutlaqo boshqacha tutadilar. Bunday eritmalarda kremniy-kislorod anionlari oddiy turkimida mavjuddir. Shlaklarning harakatchanligi yuqori. Likvidus harorati yetilganda, shlak tezlik bilan kristallanadi va eritmadan qiyin eriydigan moddalar ajralib chiqadi. Shlakning geterogen holatiga o'tishi yopishqoqlikni zudlik bilan o'sishiga olib keladi (8.3-rasm, 2-chiziq).

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

Uch tarafli turni buzilishidan keyin eritmani yopishqoqligi ham kamayadi. Binarli silikatlarining aktivlik energiyasi, agarda ularda 12 % Me_2O yoki 20% MeO bo'lsa, 140 va 240 kJ/molga kamayadi. Agarda eritmaga 2 valentli metall oksidi qo'shilsa bir valentli metall oksidiga nisbatan, yopishqoqlik va aktivlik energiyasi

yuqoriroq bo‘ladi. Bu ikki valentli metalni kislorod bilan ko‘prik aloqa tuzishi bilan bog‘liqdir. Eritmaga bir valentli metall oksidi qo‘shilsa bunday ko‘priklar kuzatilmaydi.

Bir xil zaryadli kationlar yopishqoqlikni qiymatiga taxminan o‘xshash ta’sir qiladi. Lekin baribir yopishqoqlikni pasaytirishga qanday oksid qo‘shilishi katta ahamiyatga ega. Real metallurgik jarayonlarning harorat o‘zgarish masofasi judayam kaltadir. Bir tomondan metallurgik agregatlarni o‘tga chidamli futerovkasini mustahkamligi, ikkinchi tomondan, quvvatning sarfi va bir qator boshqa omillar bilan bog‘liqdir.

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

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

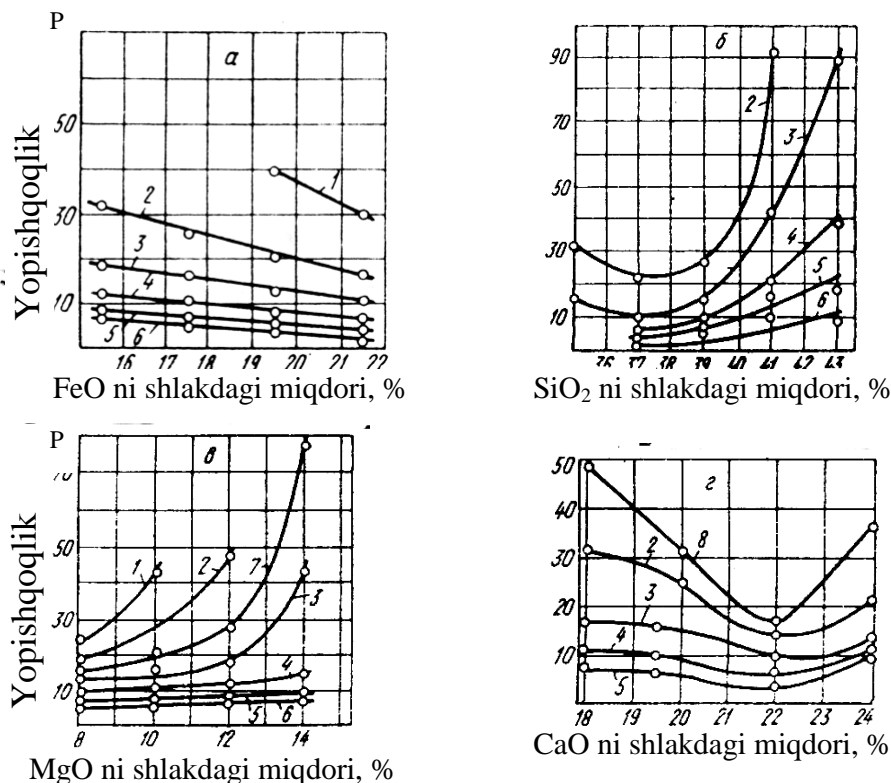
Agarda shlaklarda 50%dan ziyodroq SiO_2 bo‘lsa, ularning yopishqoqligi $1 \cdot 10^3$ Pa dan ko‘proq bo‘ladi. Yopishqoqlikni qiymatini kamaytirish uchun uning tarkibiga ohak, yoki temir rudali flyuslar qo‘shiladi (CaO , FeO). Kompleks tashkil qiluvchi kationlar (Al^{4+} , Al^{3+}) eritmani yopishqoqligini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

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

Hozirgi davrda asosiy pirometallurgik jarayonlar uchun shlak eritmalarini yopishqoqligi yaxshi o‘rganilgan. Metallurgiyaga muhim bo‘lgan $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ sistemasini uch komponentli yopishqoqlik diagrammasi tuzilgan (8.4-rasm).

Erish harorati va quymani yopishqoqligi orasida bir-biriga bog‘liqligi ko‘rinib turibdi. Oson eriydigan shlak, bir xil o‘lchash haroratida (1300°C), kamroq yopishqoqlikga ega. Bu diagramma metallurgiklar uchun optimal shlak tarkibini

tanlashga imkon yaratadi. Masalan, mis ishlab chiqarishda, shlakning tarkibi quyidagicha bo'lishlari mumkin: 30-40 % SiO₂, 10-30 CaO va 25-45 FeO. Bunday eritmani tarkiblari yopishqoqlikning past qiymatlariga javob beradi.



1-1100⁰C; 2-1150⁰C; 3-1200⁰C; 4-1250⁰C; 5-1300⁰C; 6-1350⁰C;

7-1175⁰C; 8-1135⁰C

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

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

$$\eta = \eta_0(1+2,5 \varphi) \quad (8.5.2)$$

bunda η_0 - gomogen eritmaning yopishqoqligi

φ - dispergerlangan qattiq moddaning hajmini sistemaning umumiy hajmiga nisbatligi.

8.6. Shlak eritmalarining sirt tarangligi

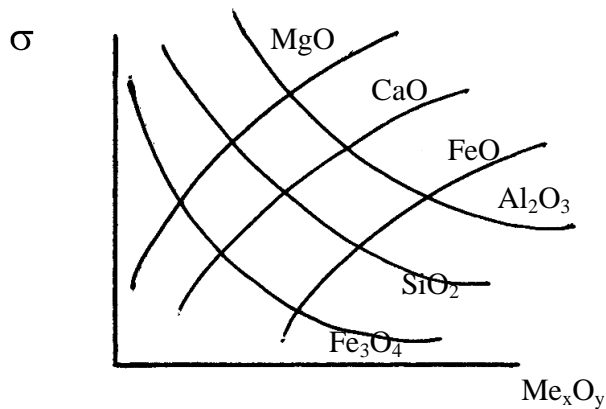
Pirometallurgik jarayonlarda shlak eritmalarini sirt tarangligi katta ahamiyatga ega. Ko'pchilik metallurgik jarayonlar aralashmaydigan fazalarning chegaralari mavjud bo'lgan geterogen sistemalarda oqib o'tadi.

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

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

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

Asosiy shlak hosil qiluvchi oksidlarni sirt tarangligiga ta'siri 8.5-rasmda keltirilgan.



8.5-rasm. Oksidlarni shlakning sirt tarangligiga ta'sirini sxematik tasnifi.

Ionlar Al^{3+} va Si^{4+} kompleks uzgaruvchi kation guruhiga kirishadi, ularning miqdorligi ko'payganda kremniy kislorod va alyumosilikat kompleks ionlarning hajmida aloqalarni kuchlanishi kuzatiladi. Kompleks birikmalarining o'lchamlari oshib boradi va shu bilan birga sirt tarangligi kamayadi va asosiy eritmaning massasi bilan bog'lanish kuchsizlanadi. Eritmaga ion modifikatorlarni qo'shilganda sirt tarangligini oshishi kremniy kislorod komplekslarini buzilishi bilan bog'liqdir. Shlakning nordonligi va ayniqsa uning tarkibida kremniy dioksidini miqdorligi, asosiy ahamiyatga ega. Kationlarning ahamiyati deyarlik o'xshashdir. Lekin uch komponentli shlakda kaltsiy oksidini boshqa metall oksidlariga almashtirish butun eritmani sirt tarangligini oshishiga olib keladi. Kationlar qatorida sirt tarangligi ion potentsiali oshishi bilan o'sadi:

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

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

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

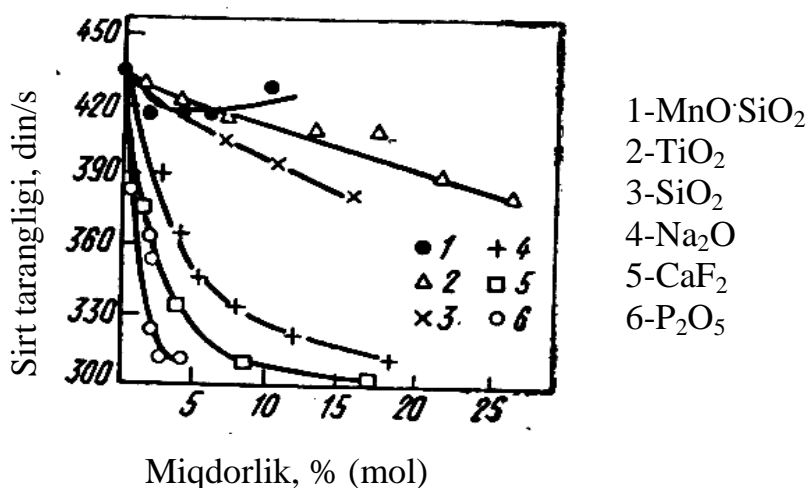
Sirt tarangligining qiymatiga eritmada aktiv moddalarning mavjudligi katta ta'sir qiladi. Gibbs qoidasiga muvofiq adsorbtsiyani qiymati quyidagi tenglama

orqali aniqlanadi:

$$G = a/RT \cdot d\sigma/da \quad (8.6.1)$$

bunda G - adsorbsiya, mol/sm^2 ; a - aktivlik; σ - sirt tarangligi, erg/sm^2 .

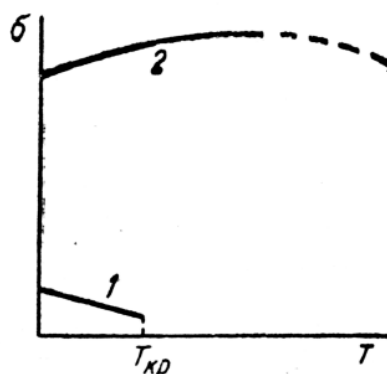
O'zini qo'shnilari bilan kuchsiz aloqaga ega bo'lgan kation va anionlar sirt qatlamiga siqib chiqariladi. Shlaklarda shunday komponentlarga ishqor metallarning kationlari, oltingugurt, fluor va bir qator boshqa moddalarning anionlari kiradi. 8.6-rasmda bir qator aktiv moddalarni ko'p komponentli shlakni sirt tarangligi ta'siri ko'rsatilgan.



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

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

Bir tomondan harorat o'sishida kremniy kislorod komplekslarini o'lchamlari kamayadi va ichki aloqalar bo'shashadi, bu sirt tarangligining o'sishiga olib keladi (8.7-rasm).



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

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

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

8.7. SUYUQ SHLAKLARNING ZICHLIGI

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

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

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

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

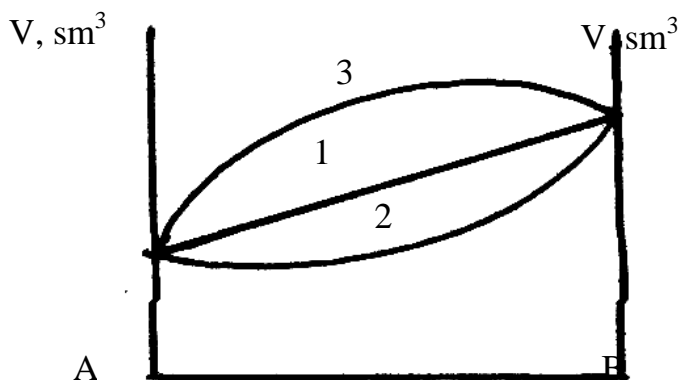
bu tenglamadan ko‘rinib turibdiki molar hajm additiv qoidasiga bo‘ysunadi.

Shunday qilib ikki komponentli ideal eritma uchun A komponentdan V komponentga o‘tish davrida molar hajmning o‘zgarishi to‘g‘ri chiziq bo‘yicha o‘tadi (8.8-rasm, 1-chiziq).

Additivlikdan siljish eritmani birikmalarini bir-biri bilan aloqa qilishni ko‘rsatadi. Masalan, manfiy siljayish aloqalarni kuchaytirib modda birikmalarini bir-biri bilan yaqinlashishga olib keladi va struktura zichroq bo‘ladi (8.8-rasm, 2-

chiziq).

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



8.8-rasm. AV eritmasidagi additiv qoidasidan siljayishlari.

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

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

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

Namuna sifatida bir necha shlaklarni, tarkibiga qarab zichligini keltiramiz:

	SiO_2	CaO	FeO	CaO	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{g/sm}^3$
Yallig‘ pechda	33-42	2-12	34-45	5-8	1200-	2,8-3,3

eritish					1300	
Shteynni konvertorlash	20-28	1-3	65-70	1-5	1200- 1300	3,5-4,5

Harorat oshishi bilan shlakning zichligi proporsional kamayadi. Taxminan hisobotlar uchun qabul qilish mumkin: harorat har 100°C ga oshganda, zichlik 0,2 - 0,3 g/sm³ ga kamayadi.

Shlak eritmalaridagi diffuziya koeffitsientlari 50-100 marta, qattiq moddadagi qiymatlarga nisbatan, ko'proqdir. Masalan, ikki valentli kaltsiyni diffuziya koeffitsienti qattiq kremniy dioksidida 800°C teng 3,110⁻⁸ sm². sek⁻¹; eritmada esa 1000°C da teng 3,0·10⁻⁶ sm².sek⁻¹. Buni suyuq holatda vakansiyalar miqdorini ko'payishi va qaysilardan kationlarni siljishini osonroq o'tishi bilan tushuntirish mumkin. Tipik kation to'rva to'qarlar (Al, Si), kation modifikatorlarga nisbatan (Ca, Ni) kamroq koeffitsient diffuziyasiga egadir. Harorat oshishi bilan ionlarni eritmada diffuziyasi quyidagi tenglama bo'yicha oshadi:

$$D=Do \cdot \exp(-E/RT)$$

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

Do - 1/T→0 sharoitlarda diffuziyani belgilovchi eksponenta oldidagi omil (sm²/sek).

8.8. Suyuq shteyn va sulfidli eritmalarining tuzilishi, fizika-kimyoviy xususiyatlari

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

Ruda yoki konsentratlarni qayta ishlashda olinadigan shteynlarning tarkib namunalari 8.1-jadvalda keltirilgan.

8.1-jadval

Pirometallurgik ishlab chiqarishdagi shteynlarning tarkiblari

Jarayon	Shteynning tarkibi, % (og'irlik bo'yicha)						
	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	S	O ₂
Mis konsentratni yalik pechda eritish	30-50	15-40	-	0,5-1,0	1-5	22-26	2-3
Oksidlangan nikel rudasini pechda eritish	55-65	0,1-0,3	12-20	-	-	15-22	0,5-2
Mis nikel rudasini elektr pechda eritish	50-60	5-10	5-13	-	-	25-28	1-2
Qo'rg'oshin aglomeratini shaxtali pechda eritish	20-40	10-30	-	10-20	5-10	13-22	3-6

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

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

1) eritilgan sulfidlardan elektroliz yordamida elektrolarlarda metall olish mumkin emas;

2) Suyuq sulfidlarni elektr o'tkazish qiymati ion sistemalariga nisbatdan ancha ko'proqdir;

3) Elektr o'tkazishning harorat koeffitsienti suyuq sulfidlarning stexiometrik tarkibiga bog'liqdir;

4) oltin gugurt yetishmagan sharoitlarda elektr o'tkazishning harorat koeffitsienti manfiydir, bu esa metallarga xos xususiyatdir. Oltin-gugurt ko'proq bo'lsa, elektr o'tkazishning harorat koeffitsienti aksariga aylanadi va bu xususiyat yarim o'tkazgich xossalarga mosdir.

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

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

Mis va temirlarni yuqori sulfidlari mustahkam emasdir va baland haroratlarda parchalanadi. Cu_2S - FeS chizig'idan o'ngroq joylashgan eritmalar oltingugurt ajralib chiqishi bilan parchalanadi. Suyuq holatda sistemada keng qatlamlanish mintaqasi mavjuddir. Qatlamlanish mintaqasini to'g'ri chiziq - qanotlar kesib o'tadi. Kanodlar deb fazali diagrammada muvozanatda turgan nuqtalarni birlashtiradigan va geterogen mintaqalaridan o'tgan chiziqlarga aytiladi. Masalan, 1200°C a- tarkibli suyuqlik ikki eritmaga qatlamlanadi; bittasi-metallik misga yaqin, ikkinchisi esa 50 % mis tarkibli eritmadir. Aralashmaydigan fazalarning soni richag qoidasi bo'yicha aniqlanadi. Qatlamlanish mintaqasi tashqaridan modda kiritilsa (masalan, uglerod) kengayadi. Bunda aralashmalarning o'zgarish holati yuz beradi.

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

uch komponentli evtektikadir.

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

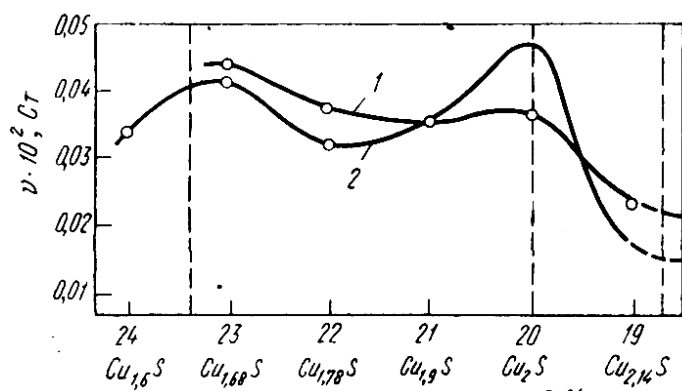


Keltirilgan diagrammalardan ko‘rinib turibdiki, hamma shteyn eritmalari oksid suyuqliklariga nisbatan, kamroq erish haroratiga egadir. Bu omil shlak bilan kontaktda bo‘lgan shteynlarni erish va kristallanishda katta ta‘sir qiladi. 8.9-rasmdan ko‘rish mumkinki, metallashgan shteynlar bir tomondan qatlamlanish chizig‘i, ikkinchi tomondan Sg_2S - FeS chizig‘i bilan cheklangan kichik mintaqada joylashgan. Bu chiziqdan tashqarida amaliyotda uchramaydigan eritmalar uchraydi. Sulfidlar deyarli katta hajmda metallarni o‘zida eritadi. Ularning tarkiblari Cu_2S - FeS chizig‘idan pastroq mintakada joylashgan.

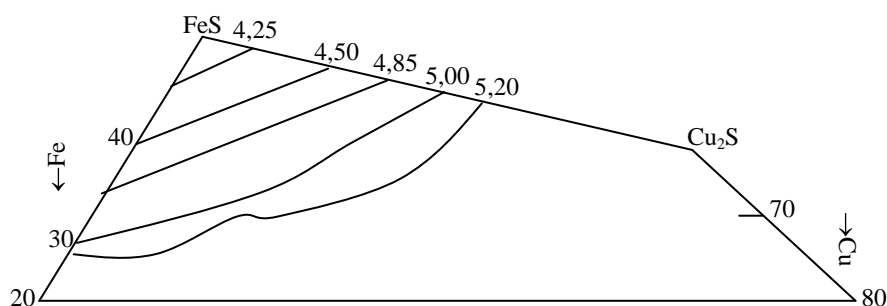
Bundan shuni xulosa qilish kerakki, shteynlarni transportirovka qilish va saqlash uchun metallik, himoya qilinmagan, dastgohni qo‘llash man etiladi. Mostovich qoidasiga binoan, metallashgan shteynlarda oltingugurtning tarkibi 25 % ga yaqindir (oddiy shteynlarga o‘xshagan holat). Bunday qoida metallurgik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

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

Eritmalarning zichligi fazalarning bo‘linishida katta ahamiyatga ega. qanchalik zichlikning farqi katta bo‘lsa, shuncha shlak bilan shteynni bo‘linishi osonroq o‘tadi. 8.9-rasmda Cu - Fe - S sistema eritmasining zichlik diagrammasi keltirilgan.



8.9-rasm. Cu - S sistemasini yopishqoqlik izotermasi.



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

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

8.9. Statistik termodinamikani suyuq shlak va shteynlarga qo'llanishi.

Moddalarning aktivligi

Suyuq shlak va shteynlar o'zi bilan gomogen eritmalarni tashkil qiladi va ularda statistik termodinamikani hamma qonunlari qo'llanishi mumkin. Muhim termodinamik xarakteristikalar bo'lib, moddalarni eritmadagi aktivligi va koeffitsient aktivligidir. Erigan moddani erituvchi bilan o'zaro aloqa bog'lanishi miqdorlik funksiyasini amaliyotda o'lchanganligi, nazariya orqali topilgandan farq

qiladi. Bu aktivlik qiymati deb nomlangan. Aktivlik moddani miqdorigi bilan quyidagicha bogʻlangan:

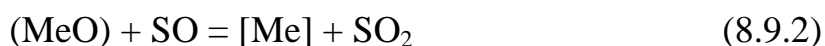
$$a = \gamma N \quad (8.9.1)$$

bunda a - aktivlik;

N - miqdorlik (odatda molekular qismda);

γ - aktivlik koeffitsienti.

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



$$K = (\text{P}_{\text{SO}_2} \cdot \alpha_{\text{me}}) / (\text{P}_{\text{SO}} \cdot a_{\text{meo}}) \quad (8.9.3)$$

Eritma holatiga oʻtganda moddalar oʻzini individual xususiyatlarini yoʻqotishadi va suyuqlikning qismi boʻlib qoladilar. Suyuqlikning umumiy energiyasi shaxsiy moddalarning qoʻshgan energiyalari va eritma qismlarini bir-biri bilan aloqa energiyalaridan tuziladi.

Termodinamikani ikkichi qonuniga binoan, eritma paydo boʻlganda sistema energiyasini oʻzgarishi quyidagicha belgilanadi:

$$\Delta G = \Delta N - T\Delta S \quad (8.9.4)$$

Bunda: ΔN - eritma hosil boʻlishida ajralib chiqadigan issiqlik;

ΔS - eritma hosil qilish entropiyasi;

Eritma hosil qilishdagi ajralib chiqqan issiqlik, murakkab suyuqlik tashkil qilishdagi koʻrsatkichlardan biridir. Agarda birikmalar yaqin fizika-kimyoviy xususiyatlarga ega boʻlsa (MnO-FeO), aralashma hosil boʻlishdagi ajralib chiqadigan issiqlikning qiymati 0 ga tengdir. Bunday birikmalar qattiq yoki suyuq holatda oson eritma hosil qilishadi. Aksari kation-modifikator va kation - toʻrva toʻquvchi metall oksidlarini aralashishda katta hajmda issiqlik ajralib chiqadi.

Aktivlikning hisoblash usuli bilan aniqlashda suyuq shlakning fizikaviy

modelidan foydalanish kerak. Oldin shlak eritmasining tuzilishida molekular nazariyadan foydalanilganda, shlak tarkibidagi oksidlarining aktivligi quyidagicha hisoblangan. Masalan, qo‘rg‘oshin oksidini shlakdagi umumiy miqdorligi analitik usul bilan topilgan:

$$\Sigma \text{PbO} = (\text{PbO})_{\text{Fe}_{203}} + (\text{PbO})_{\text{SiO}_2} + (\text{PbO}) \quad (8.9.5)$$

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

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

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

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

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

$$RT \ln \gamma_g = \sum_{xi} Q_{ig} + E_{xi} Q_{gi} - \sum_{ij}^{k-1} E_{xixj} Q_{ij} \quad (8.9.6)$$

bunda: γ_g - moddani aktivlik koefftsienti

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

$X_{i \ xj}$ - kation oksidlarini mol qismlari. Oksidni mol qismlari quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$x_i = \nu_i n_i / \sum \nu_i n_i \quad (8.9.7)$$

bunda: ν_i - oksidni kimyoviy formulasidagi kationlarning soni

n_i - shlakdagi oksid mollarini soni

Binarli sistema uchun bu tenglama soddalashtiriladi:

$$\ln \gamma_i = x^2 Q_{1,2} / RT \quad (8.9.8)$$

Asosli shlaklar uchun (28 % SiO₂ gacha) tajriba va keltirilgan tenglama yordamida qilingan hisobotlar o'xshashlik natijalarni ko'rsatdi. Binarli MeO-SiO₂ sistemali nordon shlaklar uchun Kojeurov tavsiya qilingan tenglama quedagicha:

$$RT \ln \gamma_I = Q_{1,2} N_2^2 + q (3N_2 - 1 - 6N_1 N_2) (3N_2 - 1) \quad (8.9.9)$$

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

N₁ N₂ - komponentlarni mol qismlari;

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

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

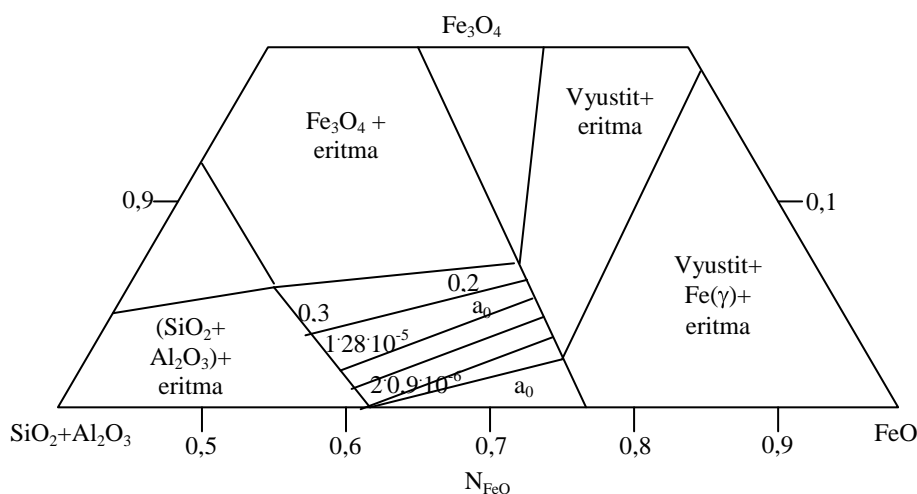
Shu avtorlarning o'zi uch komponentli sistema uchun (CaO + MgO)N₁, (FeO+Fe₂O₃) yoki (SiO₂)N₃ quyidagi tenglamani 1600°C uchun tavsiya qilishdi:

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

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

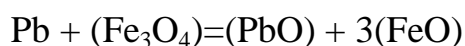
Metallurgiyada FeO – Fe₂O₃ (Fe₃O₄) – SiO₂ lardan tuzilgan sistema katta ahamiyatga ega. Bu sistemani diagrammasi 8.11-rasmda keltirilgan.

Bu sistemada gomogenli shlak eritmasi deyarlik kichkina mintaqada gomogenligini saqlab turadi. Diagrammada kislorodni parsial bosim qiymatlari ham keltirilgan. Shlak eritmalarida magnetitni aktivligi uni molar qismidan ancha kattaroqdir, bu ideal sistemadan musbat siljayishini isbotidir. Olingan ma'lumotlardan foydalanib, shlak fazasida oqib o'tadigan ko'p kimyoviy reaksiyalarni hisobot qilish mumkin. Misol tariqasida qo'rg'oshinni silikat eritmasida erishini ko'rib chiqamiz. Jarayonning reaksiyasi $Pb + (Fe_3O_4) \Leftrightarrow (PbO) + 3 (FeO)$. Hisobotlarning natijalari 8.11-jadvalda keltirilgan.



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

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



Hisobotlarning natijalari 8.2-jadvalda keltirilgan.

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

$P_{1/2}$, at O ₂	α Fe ₃ O ₄	α FeO	(PbO)ni shlakdagi tarkibi, %	
			Hisobot	Tajriba
$3,05 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,28	1,26	0,72
$2,25 \cdot 10^{-5}$	0,13	0,30	0,47	0,55
$1,95 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,37	0,36	0,33
$1,53 \cdot 10^{-5}$	0,103	0,35	0,27	0,30
$3,06 \cdot 10^{-6}$	0,025	0,42	0,03	0,06

PbO ni miqdorligi quyidagi nisbatlikdan hisoblangan.

$$(PbO) = K \cdot \alpha_{Fe_3O_4} / \alpha_{FeO}^3$$

bunda: K-reaksiyani muvozanat konstantasi.

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

Metallurgiyada shlak eritmalari. Shlak eritmalari haqida ma'lumot

Shlak eritmalari deb, ruda yoki oraliq mahsulotlarni pirometallurgiya usuli bilan qayta ishlash natijasida paydo bo'ladigan oksidlarning murakkab eritmalariga aytiladi. Shlak turli oksidlar va ularning o'zaro bog'lanishidan paydo bo'ladigan birikmalardan tuzilgan. Shlak dastlabki xomashyo – tog' jinslari va maxsus qo'shiladigan flyuslardan iborat bo'ladi. Shlakning asosiy vazifasi – metall va shunga o'xshash foydali moddalarni tog' jinslaridan ajratib olishdir.

Pirometallurgiyada shlakli eritmalarning ahamiyati juda katta. Shlak fazasida jarayonga ta'sir etuvchi asosiy fizik-kimyoviy reaksiyalar oqib o'tadi.

Jarayonning termodinamikasi va kinetikasi asosan shlakning xususiyatlariga bog'liqdir. Dastlabki xomashyoda metallning miqdori kam bo'lgani uchun va bo'sh tog' jinsining miqdori ko'proq bo'lgani sababli metallurgik pechlarda juda ko'p shlaklar paydo bo'ladi. Ularning massasi dastlabki rudaning massasiga deyarli tengdir. Shlaklarning xususiyatlari bilan metallurgik jarayonning ishlab chiqarish unumdorligi, mahsulotning tan-narxi, yoqilg'ining sarfi, metallning chiqindi bilan isrofi va boshqa ko'rsatkichlari belgilanadi. Ko'p jarayonlarda shlakning hosil bo'lishi yuqori haroratda qizib turgan suyuq metallni oksidlanishidan muhofaza qiladi. Elektrometallurgik jarayonlarda shlak qarshilik vazifasini bajarib, elektr energiyasini issiqlik energiyasiga aylantirib beradi va natijada pechga yuklangan shixta massasini tezroq erishiga olib keladi. Bir necha metallurgik jarayonlarda shlak asosiy metallni tozalash uchun ishlatiladi.

Bitta moddani ikkita bir-biriga aralashmaydigan fazalarga taqsimlanish qonuniga ko'ra shlaklarda bir necha foiz metall eriydi. Ko'pincha shlaklarda metallning miqdorligi 0,5 – 3,5% ni tashkil qiladi. Bu ko'rsatkich ozdek ko'rinsada, lekin shlak miqdori ko'p bo'lgani sababli shlak bilan metallning isrofi ham ko'p bo'lishi tayindir. Bu holat metallurgiyaning eng katta muammosidir.

Shlakni tashkil etuvchi asosiy moddalar: SiO_2 (kremnezem, kvars), Al_2O_3 (glinozem), CaO (so'ndirilmagan ohak), Fe_3O_4 yoki $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (magnetit), MnO (marganes (II) oksidi), MgO (magnezit) va boshqalar.

Shlaklarda bir qancha sulfidlar ham (asosan, FeS ko'rinishida) eriydi. Ularning miqdori 2 – 3% ni tashkil qiladi.

Bir necha shlak tarkibi namunalari:

1) Mis shteynini olishda:

33 – 50% SiO_2 ; 2 – 12% CaO ; 34 – 45% FeO .

2) Nordon muhitli po'lat eritish pechida:

45 – 60% SiO_2 ; 35 – 45% FeO .

Shlaklarning nordonligi va asosligini topish

Amaliyotda shlaklar ikki guruhga bo'linadi. Bular: nordon va asosli shlaklardir.

Nordon oksidlarning (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 va boshqalar) yig'indisi 40% dan ortiq bo'lgan shlaklar **nordon shlaklar** deyiladi. **Asosli shlaklar** guruhiga esa ana shu oksidlarning yig'indisi 40% dan kamroq bo'lgan shlaklar kiradi.

Metallurgiyada stexiometrik hisoblashlar nordonlik va asoslilik darajasi bilan tasvirlanadi. **Nordonlik darajasi** deganda, kremniy, aluminiy, fosfor, titan va boshqa nordon (kislotali) oksidlarga kiradigan birikmalardagi kislorodning gramm-atamlari yig'indisini asosli oksidlarga kiradigan birikmalardagi kislorodning gramm-atamlari yig'indisiga nisbati tushuniladi va quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$N_{\text{nordonlik}} = \frac{O \Sigma(\text{nordon oksidlar})}{O \Sigma(\text{asosli oksidlar})}$$

Asoslilik darajasi ham xuddi shu usulda aniqlanadi. Faqat bunda aksincha, asosli oksidlardagi kislorodning gramm-atamlari yig'indisini nordon oksidlardagi kislorodning gramm-atamlari yig'indisiga bo'linadi.

Shlaklarning nordonlik yoki asoslilik darajasini aniqlashning zarurligi shundaki, agar shlak fazasida nordonlik yoki asoslilik darajasi oshib ketsa pechning ichki devori – futerovkaga zarar yetadi. Chunki nordon yoki asosli muhitda shlak tarkibidagi ba'zi moddalar futerovkadagi moddalar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishib uni yemiradi va natijada futerovka yorilib orasidan suyuq metall shiddat bilan sizib chiqadi. Qizib turgan suyuq metall suvdan ham oquvchanroq bo'lib yo'lida uchragan barcha narsalarni erita boshlaydi va ishlab chiqarishda halokatli oqibatlarni keltirib chiqaradi. Shuning uchun metallurgiyada shlak fazasini hosil qilish uchun rudaning mineralogik tarkibiga qarab turli xildagi flyuslar qo'llaniladi. Masalan, ruda ohakli bo'lsa, unga kvarsli flyuslar qo'shiladi. Agar ruda kvarsli bo'lsa, u holda, unga ohakli flyuslar qo'shiladi. Shunday qilib, flyuslar metallurgiyada shlak qatlamini hosil bo'lishini tezlashtiradigan moddalar sifatida ishlatiladi.

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. Tarkibida 44% SiO₂, 36% FeO va 10% CaO bo'lgan shlakning nordonligini va asosligini toping.

Yechish. 1) Nordon oksiddagi kislorodning gramm-atomlar soni topiladi:

$$\text{SiO}_2 = \frac{\%(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} = \frac{44}{60} = 0,73 \cdot 2 \text{ (2 atom O)} = 1,46 \text{ g-atom}$$

2) Asosli oksidlardagi kislorodning gramm-atomlar soni topiladi:

$$\text{FeO} = \frac{\%(\text{FeO})}{M(\text{FeO})} = \frac{36}{72} = 0,5 \text{ g-atom}$$

$$\text{CaO} = \frac{\%(\text{CaO})}{M(\text{CaO})} = \frac{19}{56} = 0,17 \text{ g-atom}$$

$$\text{Jami: } 0,5 + 0,17 = 0,67 \text{ g-atom}$$

$$3) N_{\text{nordonlik}} = \frac{\text{O } \Sigma(\text{nordon oksidlar})}{\text{O } \Sigma(\text{asosli oksidlar})} = \frac{1,46}{0,67} = 2,18$$

$$4) N_{\text{asoslilik}} = \frac{0,67}{1,46} = 0,45$$

Javob: $N_{\text{nordonlik}} = 2,18$; $N_{\text{asoslilik}} = 0,45$.

2-masala. Tarkibi faqat fayalitdan (2FeO · SiO₂) tashkil topgan shlakning nordonligi va asosligini toping.

Yechish. 1) Fayalitdagi oksidlarning foiz tarkibi aniqlanadi:

$$M_{\text{fayalit}} = 2 \cdot (56+16) + (28+2 \cdot 16) = 144 + 60 = 204 \text{ g/mol}$$

204 g	———100%	204 g	———100%
144 g	———x = 70%	60 g	———x = 30%
FeO		SiO ₂	

2) Nordon oksiddagi kislorodning gramm-atomlar soni topiladi:

$$\text{SiO}_2 = \frac{\%(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} = \frac{30}{60} = 0,5 \cdot 2 \text{ (2 atom O)} = 1 \text{ g-atom}$$

3) Asosli oksiddagi kislorodning gramm-atomlar soni topiladi:

$$\text{FeO} = \frac{\%(\text{FeO})}{M(\text{FeO})} = \frac{70}{72} = 0,97 \cdot 2 \text{ (2 atom O)} = 1,94 \text{ g-atom}$$

$$4) N_{\text{nordonlik}} = \frac{\text{O } \Sigma(\text{nordon oksidlar})}{\text{O } \Sigma(\text{asosli oksidlar})} = \frac{1}{1,94} = 0,5$$

$$5) N_{\text{asoslilik}} = \frac{1,94}{1} = 1,94$$

Javob: $N_{\text{nordonlik}} = 0,5$; $N_{\text{asoslilik}} = 1,94$.

Nazorat savollari

1. Tarkibida 40% SiO₂, 20% FeO va 40% CaO bo'lgan shlakning nordonligini va asosligini toping.
2. Tarkibida 40% SiO₂, 3% TiO₂, 42% FeO va 15% CaO bo'lgan shlakning nordonligini va asosligini toping.
3. Tarkibi 2FeO · SiO₂ va CaO · SiO₂ minerallaridan tashkil topgan shlakning nordonligi va asosligini toping.

IX-BOB. METALLARNING SHLAK BILAN ISROFI

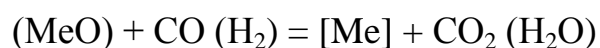
9.1. Metallarni shlak bilan chiqib ketishi

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

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

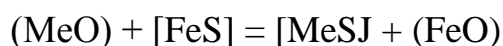
Hozirgi davrda eng muhim pirometallurgik jarayon shlaklarida metallarni qaysi formada borligi to'g'risida ob'ektiv informatsiya yig'ilgandir. Qabul qilingan qoidaga binoan, sanoat shlaklarida metallar uch xil shaklda bo'lishi mumkin: 1) kimyoviy 2) fizikaviy 3) mexanik.

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



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

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



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

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

Fizikaviy isroflar metall yoki sulfidlarni shlakda erishi bilan bog'liqdir va moddani ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan fazalarda taqsimlanish qonuni bilan ta'riflanadi. 1chi va 2 chi isrof turlari o'zlarini fazalararo chegarasidan o'tish mexanizmi bilan ajralib turadi. Shlak eritmalarini ion tuzilishi asosida, ikkala isroflik metallarni eritmada ion holatida uchratadi.

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

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

Bu ma'lumot 9.1-jadvalda keltirilgan.

9.1-jadval

Shlakda metallarni elektrokimyoviy va mexanik isroflarini nisbatlari.

Shlaklar	Isroflik		
	Umumiy, %	mexanik, %	elektrokimyoviy, %
Mis konsentratini shaxtali eritish	0,3 - 0,4 Cu	70-75 Cu	25-30 Cu
Yallig' pechda eritish	0,3-0,5 Cu	80-65 Cu	20-35 Cu

Mis shteyini konverterlash	1,5-3,0 Cu	40-50 Cu	50-60 Cu
-------------------------------	------------	----------	----------

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

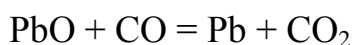
SO_2 yoki PH_2O larni gaz fazasida miqdorligining ko'payishi, tiklanish reaksiyasining muvozanatini shlakdagi metall oksidini aktivligi (miqdorligi)ni ko'payishiga olib keladi. Undan tashqari, kislorodning partial bosimining oshishi, shlakda uch valentli temirning miqdorligini o'sishiga olib keladi, chunki rangli metallurgiyada hamma shlaklar temirli eritmalardir.

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



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

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



Harorat oshishi bilan kamayadi va qo'rg'oshinni shlakda isrofini ko'paytiradi (9.2-jadval).

PbO + CO - Pb + CO₂ reaksiyaning termodinamik ko'rsatkichlari.

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

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

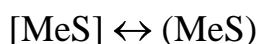
Quyidagi reaksiya uchun: (FeO) + [MeS] = (MeO) + [FeS] muvozanat konstantasi hisoblangan va natijalari 9.3-jadvalda keltirilgan.

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

Metall	K ₁		
	1250 ⁰ C	1300 ⁰ C	1350 ⁰ C
Co	3,5·10 ⁻²	6,9·10 ⁻²	7,4·10 ⁻²
Cu	1,2·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻²	2,9·10 ⁻²
Ni	1,7·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴

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

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



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

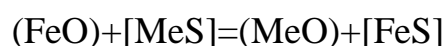
Qo‘rg‘oshin sulfidini eritmada miqdori oshib borishi bilan shlakda qo‘rg‘oshinni miqdorligi oshib boradi va erigan oltingugurtning miqdori kamayib boradi:

9.4-jadval

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

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

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



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



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

9.2. Metallarni shlak bilan mexanik isrofi

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

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

$$V = 2/9 ((\rho_1 - \rho_2) r^2 g) / \eta_2 / (3(\eta_1 + \eta_2) / (3\eta_1 + 2\eta_2)) \quad (9.2.1)$$

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

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

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

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

r - cho'kayotgan tomchining radiusi, sm

Agarda shlak vannaning chuqurligini 50 sm, shlak eritmasining yopishqokligini 5pz, shteyn fazasidiki esa 0,1 pz, zichliklarning farqini 3 g/sm³ga teng deb qabul kilsak, keltirilgan formula asosida har xil tomchilarning cho'kish vaqtini hisoblasak bo'ladi. Mis-nikel shteynlari uchun A.N.Popkov shunday hisobotlarni qilgan va natijalari 9.5-jadvalda keltirilgan.

Sanoat pechlarida eritma 2 - 2,5 soatdan ko'p bo'lmaydi. Bundan xulosa - shteynlarning 0,1 mm dan yirikroqlari cho'kma fazasiga o'tadi, bundan maydaroqlari esa shlakda qoladi. Eritmani yopishqoqligini oshishi, shlak va

shteynning zichlik farqining kamayishi va shlak vannasini chuqurligini ko‘payishi shteyn tomchilarini cho‘kishga qiyinchilik yaratadi va isrofni ko‘paytiradi.

9.5-jadval

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

Tomchilar, mm	1,0	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Cho‘kishning tezligi, sm/sek	0,49	0,123	0,099	0,049	0,0012	0,0002	0,00005	$12 \cdot 10^{-6}$
50 sm chuqurlikka cho‘kish vaqti	1 min 42 sek.	6 min 48 sek.	42 min 30 sek.	2 soat 50 min.	11 soat 33min.	2,9 sutka	11,6 sutka	48 sutka

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

$$\ln (C_1/C_0) = 2 \sigma M / RT r \rho \quad (9.2.2)$$

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

C_0 - suyuq fazadagi moddaning to‘yingan miqdori;

σ - fazalararo tortishuv;

m - molekulyar massa;

ρ - fazadagi moddaning zichligi.

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

Yuqorida keltirilgan formuladan shuni ko'rish mumkinki, shteyn tomchilarining shlakda tezroq cho'kishi uchun quyidagi omillar ko'maklashadi: 1) shlakning yopishqokligini kamayishi; 2) suyuq shlak va shteynni zichlik gradiyentini oshishi; 3) metallurgik agregatda shlakni balandligini kamayishi; 4) shteyn yoki metallni shlak eritmasida o'lchamlarini kattalashishi.

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

Eritmada kichkina tomchilarning kattalashishiga qiyinchiliklar tug'ilishida bir necha sabablar bor:

1) shlakda mavjud bo'lgan shteyn yoki metall tomchilarida bir xil elektron zaryadlar bordir. Tomchining sirtida ikkilamchi elektron qatlamining mavjudligi moddalarning yaqinlashishiga va bitta katta tomchiga aylanishiga xalaqit beradi;

2) shlak fazasida shteynning miqdorligi deyarli kam, shuning uchun mayda tomchilarning bir-biri bilan to'qnashish ehtimolligi juda ham past.

3) shlakdagi mavjud bo'lgan shteyn yoki metallik tomchilarni deyarli o'lchamlari bir xil (10-100 mkm). Buning natijasida ularning xarakatlanish tezligi yaqin, shuning uchun ularning to'qnashishi cheklangan; 4) Shlak-shteyn fazalari chegarasida adsorbirlangan qatlamlar o'zlarini fizikaviy xususiyatlari bilan asosiy eritma massasidan ajralib turadi. Shlakning adsorbirlangan qatlami yuqoriroq yopishqoq va mexanik zichlik bilan tavsiflanadi, bu koalitsensiyani qiyinlashtiradi.

Shlakdagi shteyn yoki metallik tomchilarni koalissensiyasiga bir nechta usul bilan ta'sir qilish mumkin. Bularning asosiysi bo'lib kontaktda bo'lgan fazalarni tarkibini o'zgartirishdir. Bu tarkibni o'zgartirish fazalararo taranglikni oshirishdir.

Qancha fazalararo taranglik ko‘proq bo‘lsa, tomchilarning o‘lchamlari yuqoriroq bo‘ladi. Erkin energiyasining kamayishi fazalararo tortilishiga bevosita bog‘liqdir:

$$dF = \sigma_{1-2} dS \quad (9.2.3)$$

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

Shunday qilib sistemada fazalararo taranglikning oshishi shteyn tomchilarining o‘lchamlarini kattalashishiga olib keladi. Tomchilarning o‘lchamlarining kattalashish kinetikasiga ta’sir qiluvchi boshqa omil-shteynni shlak bilan majburiy turbulent aralashtirishdir. Tajriba shuni ko‘rsatdiki, uch daqiqali aralashtirish eng mayda tomchilarning miqdorligini ikki marta kamayishiga olib keldi. Shlakda har qanday o‘lchamga ega bo‘lgan zarrachalarning borligi, ularning har xil tezlik bilan siljishiga olib keladi va to‘qnashish imkoniyatini oshirib boradi. Koalissensiya to‘laroq o‘tishiga haroratning oshishi yaxshi ta’sir qiladi. Undan tashqari, bu jarayonning oqilona o‘tishiga metallurgik agregatning gaz atmosferasini tiklovchiligi musbat ta’sir qiladi.

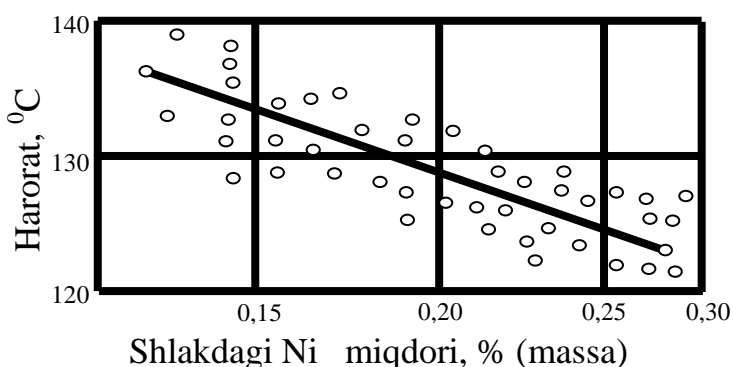
Tiklovchi atmosfera magnetitni miqdorligini kamaytirib, ikkilamchi elektron qatlamning tuzilishiga ancha o‘zgarish kiradi. Fazalararo tortilishning ko‘payishi (yopishqoqlikning ko‘payishiga qaramasdan), mayda zarrachalarning koalissensiyasiga yaxshi ko‘maklashadi va buning natijasida metallarning mexanik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

Temir oksidlari va shu qatorda magnetit erituvchi pechlarga konverter shlaki bilan yuklanadi. Konverter shlaki o‘z hajmida katta miqdorda rangli metallarni eritadi va erituvchi agregatlarga ana shu moddalarni ajratib olish maqsadida qo‘shiladi. Faqat metalni ajratib olish to‘liq o‘tmaydi, chunki magnetitni tiklash va zarrachalarning koalistsensiyasiga kerakli sharoitlar tuzilmagan. Shuning uchun konverter shlakini alohida texnologik jarayonda qayta ishlash maqsadga muvofiq bo‘ladi.

Magniy va aluminiy oksidlari metallarni shlak bilan isrofini kamaytirishda musbat ta'sir qiladi. Ularni eritmada miqdorligini ko'payishi rangli metallarning erishini kamaytiradi va metallurgik sistemalarda fazalararo tortishuvni ko'paytiradi. Bu oksidlarning miqdorligini o'ta ko'payishi shlakning yopishqokligining oshib borishiga olib keladi va bu umumiy jarayonga salbiy ta'sir qilishi mumkin.

Rangli metallarni shteyndagi miqdorligini ko'payishi elektr kimyoviy va mexanik isroflarlarini oshiradi. Shuning uchun metallurgik jarayonni olib borish shteynning optimal tarkibiga tanlash tavsiya qilinadi. Shuni esda tutish kerakki, shteyndagi metallarni kam miqdorligi ularni keyingi qayta ishlashda ko'p xajmda konverter shlaki ajralib chiqishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun har doim metallarni isrofini minimumga tushiradigan shteynni tarkibi bilan ishlash kerak.

Shlak bilan metalni isrofiga jarayonning harorat tarkibi katta ahamiyatga egadir. Haroratning oshishi yopishqoqlikning kamayishiga, fazalararo tortishuvning esa ko'payishiga olib keladi. Bu ikkala sabab mexanik isrofini kamaytiradi. Haroratning o'sishi rangli metallarni erishqokligini ko'payishiga qaramay, haroratning yig'indi effekti bari bir manfiydir. 9.1-rasmda nikelni shlak bilan isrofiga haroratning ta'siri ko'rsatilgan.



9.1-rasm. Sanoat shlaklari bilan nikelni isrofiga haroratning ta'siri.

Metallarni shlak bilan isrofiga metallurgik pechning gaz atmosferasi ham katta ta'sir qiladi. Gaz fazasini oksidlantirish qobiliyati ko'payganda temirni uch valentli holatgacha oksidlanishi oshadi. Bu o'z holatida rangli metallarning

shlakda erishini o'ta ko'paytiradi va fazalararo tortilishni kamaytiradi.

9.6-jadvaldan misni shlak bilan isrofiga pech atmosferasini ta'siri ko'rsatilgan.

9.6-jadval

Pech atmosferasini shlak bilan misni isrofiga ta'siri

Gazning tarkibi, % (og'irlik bo'yicha)		Misning miqdori, % (og'irlik bo'yicha)	
CO ₂	O ₂	shlakda	shteynda
17,6	1,0	0,41	54,1
17,6	1,4	0,55	56,1
16,4	3,0	0,71	56,3
14,0	6,0	1,16	55,2
12,0	7,0	1,27	54,2

Keltirilgan natijalar shuni ko'rsatib turibdiki, yoqilg'ining yondirilishi va pech hajmiga ikkilamchi havoni kirishini oldini olishga katta e'tibor qaratish kerak. Oksidlantiruvchi gaz bilan shlak eritmasini kontaktiga iloji boricha to'sqinlik yaratish kerak.

Hamma ko'rilgan chora tadbirlarga qaramay, shlaklarda rangli metallarning miqdori bari-bir katta bo'lib qoladi. Shuning uchun pechdan tashqarida qo'shimcha texnologik jarayoilar qo'llash maqsadga muvofiq bo'ladi. Bunday jarayonlarda ham elektrokimyoviy ham mexanik isrofni kamaytirishga intilinadi.

Shlak bilan metallning isrofi va uni kamaytirish yo'llari

Shlak bilan metall isrofining sabablari

Shlak bilan metallning isrofi zamonaviy metallurgiyaning eng katta yechilmagan muammosidir. Rangli metallurgiyada dastlabki xomashyoning tan-narxi umumiy metall olish tan-narxining 70 – 80% ini tashkil etadi. Qora metallurgiyada esa xomashyoning narxi 50 – 60% ni tashkil qiladi. Shlakda metallning miqdori seyarli ko'p emas. Rangli metallar metallurgiyasida 0,6 – 3,5%

ni, qora metallurgiyada esa 16 – 20% ni tashkil qiladi. Olinayotgan metallga nisbatan shlaklarning katta hajmda paydo bo'lishi umumiy metallning isrofini sezilarli darajada ko'payishiga olib keladi. Metallning shlak bilan isrofini kamaytirish uchun metall shlakda qaysi ko'rinishda bo'lishini bilish shart. Faqat shu dalilga asoslanib shlakka shunday ta'sir qilish mumkinki, unda shlakdagi metallning isrofini kamaytirishga erishiladi. Qabul qilingan sinflash asosida metall shlakka uch xil yo'l bilan o'tishi mumkin:

1) kimyoviy; 2) fizikaviy; 3) mexanik.

Kimyoviy isrof tiklanish yoki sulfidlanish reaksiyalarini oqib o'tishi tufayli vujudga keladi. Bu jarayonlarning kimyoviy reaksiyalarini umumiy holda quyidagicha yozishimiz mumkin:



Rangli metallning eritma holatdagi isrofi reaksiyaning termodinamikasi bilan aniqlanadi. Sanoat sharoitlarida reaksiya ko'pincha muvozanat holatiga yetmaydi, bu esa metallarning shlak bilan kimyoviy isrofini ko'payishiga olib keladi.

Fizikaviy isrof metallni yoki metall sulfidini ikkita bir-biriga aralashmaydigan fazalarda (metall va shlak, shlak va shteyn) taqsimlanish koeffitsienti qonuniga asoslangan bo'ladi. Fizik va kimyoviy isrofgarchilik faqat fazalararo chegarada o'tish bilan farqlanadi. Shu sababli ularni birlashtirib **elektrokimyoviy sarflanish** deb nomlanadi.

Mexanik isrof fazalarning chala bo'linishida va suyuq shteyn yoki metallning mayda zarrachalarini shlakda aralashib qolishi tufayli sodir bo'ladi. Bu holat metallurgik pechga shixta yuklanganda u shlakning ustki qismiga tushib, unda erib, kerakli komponent shlak qatlamidan metall yoki shteyn qatlamiga sizib o'tishga ulgurmay qoladi va natijada pechdan shlak chiqarilganda u bilan birga chiqib ketadi.

Metallning shlak bilan isrofiga katta ta'sir qiluvchi omillar – bu harorat, bosim

va ayniqsa, pechning atmosferasidir. Agar jarayon neytral yoki tiklovchi atmosferada o'tsa (kislородning past parsial bosim sharoitlarida), mexanik isrof umumiy isrof balansining asosiy qismini tashkil qiladi. Aksincha, agar pechning atmosferasi oksidlantiruvchi bo'lsa, unda asosan elektrokimyoviy isrof ko'proq uchraydi.

Metall olishda turli kimyoviy reaksiyalar oqib o'tadi. O'shalardan biri temirning ikki valentli holatdan uch valentli holatga o'tishidir. Agar bunday reaksiya sodir bo'lsa, sistemada magnetit paydo bo'ladi va u esa eritmaning barcha xususiyatlarini yomon tomonga o'zgartirib, jarayonni buzishi mumkin. Reaksiyaning umumiy ko'rinishi quyidagicha:



Bu hodisa metallarning silikat eritmasida erish qobiliyatini oshiradi, chunki, og'ir rangli metallarning kationlari temir vakansiyalariga joylashib oladi.

Ko'pchilik hollarda metallarning mexanik isrofi rangli metallurgiyada asosiy ko'rsatkich hisoblanib, u metall tomchilarining shlak qatlamidan metall yoki shteyn qatlamiga tomon sizib o'tish tezligi bilan belgilanadi va uni quyidagi formula orqali topish mumkin:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)r^2g}{\eta_2} \cdot \frac{3 \cdot (\eta_1 + \eta_2)}{3\eta_1 + 2\eta_2} \quad (9.2.6)$$

Bu yerda: v – tomchining cho'kish tezligi, sm/sek;

g – og'irlikning tezlanish kuchi (9,8), g.sm/sek²;

ρ_1 va ρ_2 – ko'proq va kamroq zichlikka ega bo'lgan suyuqliklarning zichliklari, g/sm³;

r – tomchi o'lchamining radiusi, mm;

η_1 va η_2 – ko'proq va kamroq zichlikka ega bo'lgan suyuqliklarning yopishqoqligi, Pz

Metallurgiya amaliyotida hisob-kitoblar shuni ko'rsatadiki, sanoat pechlarida eritmalar 2 – 2,5 soatdan ko'p turmaydi. Bunday vaqt mobaynida 0,1 mm dan

yirikroq o'lchamli tomchilar metall yoki shteyn fazasiga o'tib ulguradi. 0,1 mm dan kichiklari esa shlakda qoladi. Bundan xulosa sifatida shuni aytib o'tish joizki, eritma yopishqoqligining oshishi, shlak va shteyn zichliklari farqining kamayishi va shlak vannasi chuqurligining ortishi metall va shteyn tomchilarining cho'kishiga to'sqinlik qiladi hamda isrofn ko'paytiradi.

Metallning shlak bilan mexanik isrofini kamaytirish yo'llari

1. Shlak eritmasining yopishqoqligini kamaytirish. Buning uchun bir va ikki valentli metall oksidlarini qo'shish zarur (masalan, Na_2O , CaO). Chunki bu oksidlar yopishqoqlikning ko'payishiga sabab bo'lib turgan Si – O komplekslarining mustahkam atom kristall panjarasini buzib, kvartsni o'zlariga bog'lab olishadi va metall silikatlarini hosil qilishadi. Natijada yopishqoqlikning kamayishiga erishiladi.

2. Metall va shlak zichliklari farqini oshirish. Bunda metall yoki shteynning zichligini oshirish va shlakning zichligini kamaytirish kerak. Buning uchun shteyn zichligini oshirish maqsadida og'ir metallar qo'shish, shlak zichligini kamaytirish uchun esa yengil metallar oksidlaridan qo'shish mumkin.

3. Metallurgik pechdagi shlak qatlamining balandligini iloji boricha kamaytirish. Ko'pincha metall eritishda shlak qatlami balandligini 10 sm lar atrofida ushlab turishga harakat qilinadi. Shlak qatlamini kamaytirish uchun uni vaqti-vaqti bilan quyib turiladi.

4. O'lchami kichik bo'lgan metall tomchilarini iloji boricha kattalashtirish. Bu jarayon koalissensiya deb ataladi. Agar mayda tomchilar birlashib yirikroq tomchilarni hosil qilsa ularning cho'kish tezligi oshib metall fazasiga o'tishi tezlashadi. Bu esa eritmadagi fazalararo sirt tarangligiga bog'liqdir. Sirt tarangligi qancha yuqori bo'lsa koalissensiya shuncha tezlashadi. Sirt tarangligini oshirish uchun esa eritmaga aktiv kationitlar qo'shish zarur. Chunki bu kationitlar Si – O komplekslari hosil bo'lishiga to'sqinlik qilib, sirt tarangligini kamaytirib turgan omillarni qisman bartaraf etishga yordam beradi. Bundan tashqari haroratning oshishi ham sirt tarangligining ortishiga sabab bo'ladi.

Shunday qilib, sistemada fazalararo taranglikning oshishi shteyn tomchilarining kattalashishiga olib keladi. Tomchilar o'lchamlarining kattalashish kinetikasiga ta'sir qiluvchi boshqa omil – shteynni shlak bilan majburiy turbulent aralashtirishdir. Tajriba shuni ko'rsatdiki, uch daqiqali aralashtirish eng mayda tomchilarning miqdorini ikki marta kamayishiga olib keldi. Shlakda har qanday o'lchamga ega bo'lgan zarrachalarning borligi, ularning har xil tezlik bilan siljishiga olib keladi va to'qnashish imkoniyatini oshirib boradi. Bundan tashqari, bu jarayonning oqilona o'tishiga metallurgik agregatning tiklovchi gaz atmosferasi ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Tiklovchi atmosfera magnetitni kamaytirib, ikkilamchi elektrik qatlamning tuzilishiga ancha o'zgartirish kiritadi. Fazalararo tortilishning ko'payishi (yopishqoqlikning ko'payishiga qaramasdan), mayda zarrachalarning koalissensiyasiga yaxshi ko'maklashadi va buning natijasida metallarning mexanik isrofi kamayadi.

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. Mis-nikelli boyitmalarni Yallig' eritish jarayonida shlak vannasining chuqurligi 50 sm, shlak eritmasining yopishqoqligi 5 pz, shteyn fazasiniki esa 0,1 pz, shlak eritmasining zichligi $3,3 \text{ g/sm}^3$, shteyn eritmasining zichligi $6,4 \text{ g/sm}^3$ ga teng bo'lsa, tomchilarining o'lchami $r = 1 \text{ mm}$ atrofida bo'lgan shteyn tomchilarining cho'kish tezligi va vaqtini hisoblang.

Yechish. Berilgan: $g = 9,8 \text{ g.sm/sek}^2$; $\rho_{1(\text{shteyn})} = 6,4 \text{ g/sm}^3$;
 $\rho_{2(\text{shlak})} = 3,3 \text{ g/sm}^3$; $\eta_{1(\text{shlak})} = 5 \text{ pz}$; $\eta_{2(\text{shteyn})} = 0,1 \text{ pz}$; $r_{\text{tomchi}} = 1 \text{ mm} = 0,1 \text{ sm}$; $\delta_{\text{vanna}} = 50 \text{ sm}$. $V = ?$; $\tau = ?$

1) Dastlab (4) formuladan tomchining cho'kish tezligini aniqlaymiz:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)r^2g}{\eta_2} \cdot \frac{3 \cdot (\eta_1 + \eta_2)}{3\eta_1 + 2\eta_2} =$$

$$= \frac{2}{9} \cdot \frac{(6,4 - 3,3) \cdot 0,1^2 \cdot 9,8}{0,1} \cdot \frac{3 \cdot (5 + 0,1)}{3 \cdot 5 + 2 \cdot 0,1} = \frac{9,29}{13,68} = 0,679 \text{ sm/sek.}$$

2) Endi 50 sm chuqurlikka cho'kish vaqtini aniqlaymiz:

$$\tau = \frac{\delta}{v} = \frac{50}{0,679} = 73,63 \text{ sek} \approx 74 \text{ sek} = 1 \text{ min } 14 \text{ sek.}$$

Javob: $v = 0,679 \text{ sm/sek}$, $\tau = 1 \text{ min } 14 \text{ sek}$.

Nazorat savollari

1. Shlaklarning asosiy vazifalari nimalardan iborat?
2. Metallning shlak bilan isrofini kamaytirishning qanday usullari mavjud?
3. Mis-qo'rg'oshinli boyitmalarni Yallig' eritish jarayonida shlak vannasining chuqurligi 45 sm, shlak eritmasining yopishqoqligi 4,5 pz, shteyn fazasiniki esa 0,2 pz, shlak eritmasining zichligi $2,8 \text{ g/sm}^3$, shteyn eritmasining zichligi $7,2 \text{ g/sm}^3$ ga teng bo'lsa, tomchilarining o'lchami 0,1 mm atrofida bo'lgan shteyn tomchilarining cho'kish tezligi va vaqtini hisoblang.

X-BOB. KONDENSATSIYALANGAN FAZALARDA KONTAKT

HODISALAR

10.1. Kondensatsiyalangan fazalarda kontakt ko'rinishlar

Ko'pchilik pirometallurgik jarayonlar geterogen sistemalarda oqib o'tadi. Bunda yaqin kontaktda har xil tuzilish va xususiyatlarga ega bo'lgan qattiq yoki suyuq fazalar yondoshadi. Bu ruda yoki bo'sh tog' jinsni hosil qiladigan minerallar, shlak va shteynlar, metal va shlaklar bo'lishlari mumkin. Har bitta alohida olingan faza o'zini energetik tavsifi bilan ajralib turadi va bu tavsif birikmani yoki eritmani elektron tuzilishi bilan bog'liqdir. Agarda o'ziga xos kimyoviy potentsialga ega bo'lgan kondensatsiyalangan fazalarni kontaktga keltirilsa, termodinamika qonunlariga binoan, sistema yangi energetik muvozanat holatga keladi. O'zgarish davrida kontakt chegarasida ikkala fazalarning sirt qatlamida qaytarilmas o'zgarishlar ro'y beradi.

Oksidlantiruvchi - tiklovchi kimyoviy reaksiya elektronlarni siljishi bilan bog'liqdir. Shuning uchun kondensatsiyalangan fazalarni kontakt chegarasidagi elektr hodisalarni o'rganish, pirometallurgik reaksiyalarning kinetika va

mexanizmlarni o'rganishda katta ahamiyatga egadir. Masalan, rux sulfidini kislorod bilan oksidlanishi ZnS ning sirtida rux oksidi qatlami paydo bo'lishi bilan oqib o'tadi. Gaz - ZnO va ZnO - ZnS kontakt chegaralarida hamma elektronlarni qayta taqsimlanishi ro'y beradi va buning natijasida kuydirish jarayoni oqib o'tadi.

Rangli metallurgiyada aralashmaydigan eritmalar yoki qattiq fazalardagi kontakt chegaralari quyidagi hodisalar bilan ta'riflanishlari mumkin: 1) metall - metall; 2) metall-yarim o'tkazgich; 3) metall-ion o'tkazgich; 4) yarim o'tkazgich-yarim o'tkazgich; 5) yarim o'tkazgich-ion o'tkazgich; 6) ion o'tkazgich-ion o'tkazgich. Keltirilgan variantlar cheklovchi hodisalardir. Tabiiy minerallar yoki metallurgik eritmalar ko'pincha aralashma o'tkazgichlarga egadir va ularda ion va elektron o'tkazishlar uchraydi.

10.2. Yarim o'tkazgich va metall kontakt chegarasi

Pirometallurgiyada metall - yarim o'tkazgich fazalararo chegara bilan tez-tez uchrashga to'g'ri keladi, chunki ko'p oksid va sulfidlar o'zi bilan yarim o'tkazgichni tashkil qiladi. Moddaning hajmidagi elektronning quvvati vakuumda joylashgan alohida elektron quvvatidan kamroqdir. Elektronni kondensatsiyalangan fazadan vakuumga o'tkazish uchun ish bajarish kerak.

Ishni bajarishga sarf qilinadigan energiya elektronni chiqish ishi deb aytiladi. Bir necha elektron chiqish namunalari: K-2,15; Zn - 3,74; Pb -4,02; Fe - 4,47; Cu - 4,47; CaO - 1,8-2,4; Cu₂ - 5,15; FeO - 3,85; SiO₂ - 5,0, shlak (tarkibiga qarab) 1,22 - 2,22.

Metall va yarim o'tkazgichning kontaktlarida elektron hodisalarni ko'rib chiqamiz. Qabul qilaylik, metalldan chiqish ishi (φ_m) yarimo'tkazgichdan (φ_{ya}) ko'proqdir. Kontaktning birinchi daqiqalarida elektronlar ikki tomonga qarab siljiydi, faqat $\varphi_m > \varphi_{ya}$ ko'proq bo'lgani sababli, yarim o'tkazgichni tarkib etib metallga yetib borayotgan elektronlarning oqimi, aksincha oqimga nisbatan, ko'proq bo'ladi. Buning natijasida quyidagini yozishimiz mumkin: $I_{ya} > I_m$, ya'ni elektr oqimi yarim o'tkazgichdan metallga qarab ko'proq bo'ladi. Buning natijasida yarim o'tkazgichda elektronlar kamayadi va u musbat zaryadga ega

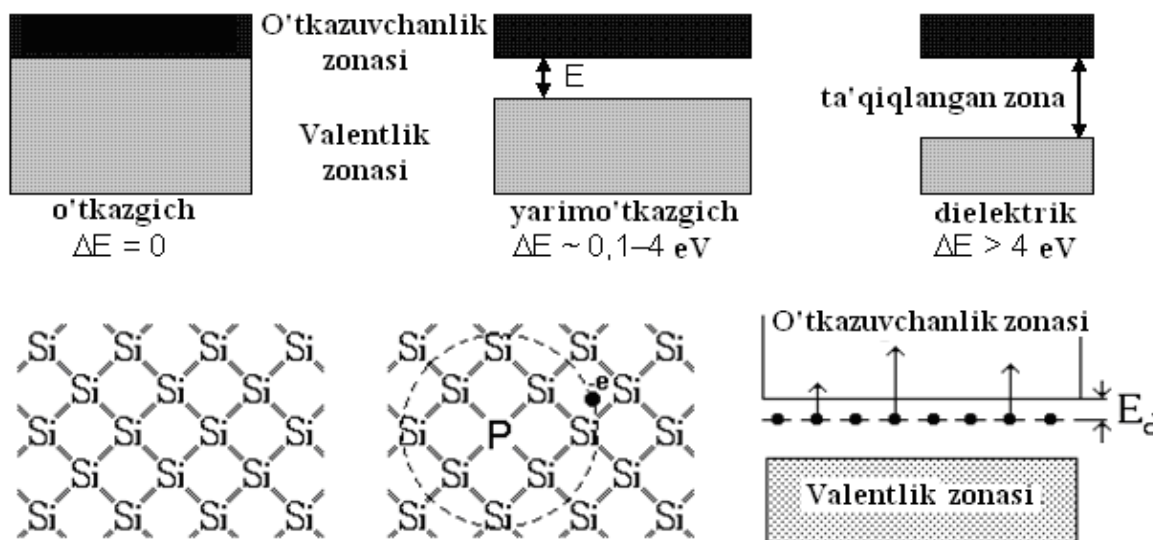
bo‘ladi, metallning sirtida esa elektronlar to‘planadi va manfiy zaryad paydo bo‘lishiga olib keladi. Bo‘linish sirtida U potentsiallar ayirmasi paydo bo‘ladi. Elektronlarni yarim o‘tkazgichdan metalga oqib o‘tishi ikkita moddaning kimyoviy potentsiallari tenglashishigacha ro‘y beradi.

Metall va yarim o‘tkazgichning potentsial ayirmasining muvozanat qiymati kontakt potentsial deb aytiladi:

$$U_0 = \varphi_o / e = (\varphi_m - \varphi_{ya}) / e \quad (10.2.1)$$

Metall va yarim o‘tkazgichning cheraga sirtida ikkilamchi elektrik qatlami paydo bo‘ladi. Bu qatlam kondensator shaklida xizmat qiladi. Kondensatorning planstinalari orasi r ga teng bo‘ladi. Bunda elektrik maydonining kuchlanishi bo‘ladi:

$$E = U_0 / r = \varphi_o / \varphi_o / er = (\varphi_m - \varphi_{ya}) / re \quad (10.2.2)$$



10.1-rasm. Yarim o‘tkazgich va metall kontakt chegarasi.

Elektrik nazariyadan ma'lumki kondensator uchun $E = 4P \varepsilon^{-1}$, ε - bunda ε - zaryadning sirdagi zichligi. Bundan zaryadning zichligini aniqlashga tenglama keltiramiz:

$$\varepsilon^{-1} E / 4P = (\varphi_m - \varphi_{ya}) / 4Pe^2g \quad (10.2.3)$$

ε -zichlik hosil qiluvchi elektronlarning soni topiladi:

$$N_n = \varepsilon/e = (\varphi_m - \varphi_{ya}) / 4Pe^2g \quad (10.2.4)$$

10.3. Metall (yarim o'tkazgich) - ion o'tkazgich kontakt chegarasi

Rangli metallar pirometallurgiyasida metall (yarim o'tkazgich) - ion o'tkazgich kontakt chegarasi metall yoki shteynni shlak bilan chegarasi shaklda keltirilgan. Elektrokimyodan ma'lumki, metallni o'z tuzi eritmasiga solinsa, metallni panjarasidagi kationlarning kuchi va ionlarni eritmadagi energiyasi nisbatligiga qarab, kationlarni metalga o'tishi, yoki ionlarni eritmadan metalga cho'kishi ro'y beradi. Zaryadlangan moddalarni noekvivalent bir fazadan boshqasiga o'tishi, bo'lim chegarasida zaryadlarning miqdorlik gradientini paydo bo'lishiga olib keladi.

Xuddi shunga o'xshash hodisalar metallurgik eritmada ham uchray turadi. Ikkilamchi elektr qatlaminin paydo bo'lishida metall kationlari va turli shlak eritmasidagi ionlar ishtirok etishadi. Zaryadlangan moddalarning bir fazasidan boshqasiga noekvivalent o'tishi, metall zanjiridagi kationlarning aloqa quvvati va shlak eritmasidagi ionlarning kuchlarini nisbatligiga bog'liqdir. Suv eritmalariga o'xshab, pirometallurgik sistemalarda o'zini kuchlanish qatorini kashfiyot qilish mumkin. Bunda shartli O shaklda kislorodni shlakdagi normal potentsiali qabul qilinadi - ε°_0 . Bunda ε°_{me} ni qiymatini oksidlarni elementlardan tashkil bo'lishida o'zgaradigan termodinamik ma'lumotlardan hisoblasa bo'ladi:

$$\Delta G^0 = - 4F(\varepsilon^{\circ}_0 - \varepsilon^{\circ}_{Me}) \quad (10.2.5)$$

bunda: F - Faradey soni. Shu hisobotlarning bir qancha natijalari 10.1-jadvalda keltirilgan.

10.1-jadval

Shlaklar uchun 1500°C va ε^0 sharoitlarida taxminan kuchlanish qatori

Reaksiya	ΔG 1500°C kJ	elektrod jarayon	ε^0 , V
$2Ca+O_2=2CaO$	- 850	$Ca^{2+}+2e \rightarrow Ca$	- 2,21
$Si + O_2= SiO_2$	-525	$Si^{4+}+4e \rightarrow Si$	- 1,41
$4/3Al+O_2=2/3Al_2O_3$	-655	$Al^{3+} 3e \rightarrow Al$	-1,94
$2Fe+O_2=2FeO$	-292	$Fe^{2+} =2e \rightarrow Fe$	-0,79
$4FeO+O_2 =2Fe_2O_3$	-122	$Fe^{3+} = e \rightarrow Fe^{2+}$	-0,31

Keltirilgan hisobotlardan kationlarni bir fazadan ikkinchisiga o'tishi va ikkilamchi elektr qatlamini tashkil bo'lish taxminini keltirish mumkin. Masalan, agar kontaktda suyuq temir va kaltsiy, magniy, kremniy oksidlaridan tashkil topgan shlak bo'lsa, jadval ma'lumotlaridan shuni xulosa qilish mumkinki, ikkilamchi elektrik qatlami paydo bo'lishida, (Ca^{2+} , Mg^{2+} va Si^{4+} tiklanishi va temirga o'tishiga nisbatan) temir ionlarini shlaka o'tish ehtimoli ko'proqdir. Anna shu sababli shlakda metalni kislorodga tortilish kuchi qancha ko'proq bo'lsa, shu kationlar razryadlanib, ularni shlakdan metalga o'tishi kamroqdir.

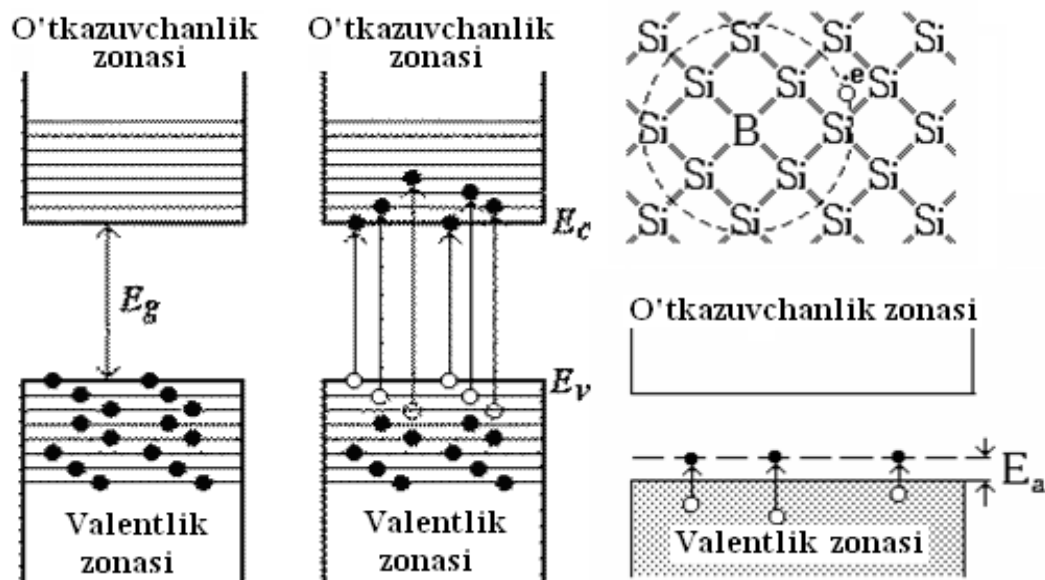
Metall va shlak eritmalari bir-birida cheklangan erish holatiga ega. Ikkita aralashmaydigan fazalar orasida har doim bir-biriga tortilish mavjuddir. Bu tortilish chegaraga joylashgan moddalarning bir-biri bilan aloqa qilishi bilan bog'liqdir. Aralashmaydigan fazalarni bo'lish uchun tortilish kuchini bartaraf qiladigan ish sarf qilish kerak. Bu ish adgeziya ishi deb aytiladi (W_a) va Dyupre tenglamasi bilan aniqlanadi:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2} \quad (10.2.6)$$

bunda : σ_1 va σ_2 - alohidagi fazalarni sirt tarangligi;

$\sigma_{1,2}$ - fazalararo tortilish.

Ikki suyuqlikning to‘liq aralashmaydigan holatda adgeziya ishi 0 ga teng (Antonov qoidasiga binoan $\sigma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2$).



10.2-rasm. Metall (yarim o‘tkazgich) – ion o‘tkazgich kontakt chegarasida elektronlarning harakatlanishi.

Fazalarning bir-birida aralashish qobiliyati ko‘paygan sari adgeziya ishi oshadi va fazalararo tortilish kamayadi. Fazalar bir-birida to‘liq aralashganda, fazalararo chegara yo‘qoladi va bir turli suyuqlikning ajratishga sarflanadigan ish - Kogeziya ishi deb nomlanadi - W_k

$$W_k = 2\sigma \quad (10.2.7)$$

Kontaktlangan fazalarning tuzilishlarini yaqinlashishi komponentlarning fazalararo chegaradan o‘tishini ko‘paytiradi, fazalararo tortilishi kamayadi va adgeziya ishi o‘sib boradi. Masalan, sulfidlarni temir silikatli eritmalar bilan fazalararo tortilishi, tarkibiga bog‘liq bo‘lib, 20-200 erg/sm² tashkil qiladi. Shteynshlak sanoat sistemalarida fazalarni taranglik 30-70 erg/sm², adgeziya ishi esa 650-700 erg/sm² tashkil qiladi. Shunday qilib fazalararo tortilish pirometallurgik jarayonlarida katta ahamiyatga ega. Fazalararo tortilish qiymatidan

kontaktlanayotgan fazalarni bir-birida erish qobiliyatini baholash mumkin. Metall (shteyn) va shlakni tez va to‘liq bo‘linishida fazalararo taranglik muhim rol o‘ynaydi. Mayda tomchilarning koalissensiya jarayonida erkin energiyasining kamayishini quyidagi tenglama orqali aniqlasa bo‘ladi:

$$-dF = a_{1,2}dS \quad (10.7.8)$$

bunda dS bo‘linish sirtining o‘zgarishi.

Shunday qilib, qanchalik fazalararo tortilish kuchi ko‘proq bo‘lsa, shuncha mayda zarrachalarning kattalashishi va shlak shteynni bo‘linishi tezroq o‘tadi, metallarni shlak bilan isrofi kamayadi. Eritmalarni fazalararo tortilishini shlak tarkibini o‘zgartirish yo‘li bilan boshqarsa bo‘ladi.

Yallig‘ qaytaruvchi eritish jarayonida shteyn tarkibini aniqlash

Yallig‘ qaytaruvchi eritish pechining xomashyosiga boyitma, flyus va aylanuvchi materiallar kiradi. Bu pech hozirgi kunda O‘zbekiston sharoitida Olmaliq kon-metallurgiya kombinatida mis eritish zavodida ishlatilib kelinyapti. Bu eritish jarayonida pechning asosiy ishchi qismida harorat 1350 – 1450 °C ni tashkil etgani uchun xomashyo va materiallar suyuqlanib, ulardagi moddalar orasida turli xil kimyoviy o‘zgarishlar sodir bo‘ladi. Olmaliq sharoitida Yallig‘ qaytaruvchi eritish pechida asosan sulfidli mis boyitmalari qayta ishlanadi. Mis boyitmasini qayta ishlash natijasida pech vannasida shlak va shteyn fazalari paydo bo‘ladi. Bizga kerakli bo‘lgan mis metali esa sulfidli ko‘rinishda shteyn fazasiga o‘tadi. **Shteyn** – bu sulfidli birikmalarning suyuq eritmasidir. Misning shixta tarkibidan shteynga o‘tish daraja ko‘rsatkichi V.I. Smirnovning formulasidan topiladi:

$$U = \left(\frac{a - b \cdot sh}{a} \right) \cdot 100 - y \quad (10.1.9)$$

Bu yerda: U – shixtani yallig‘ qaytaruvchi eritish pechida eritganimizda ajralib chiqqan mis, %;

a – shixta tarkibidagi misning miqdori, %;

b – 1 tonna shixtani qayta ishlashda ajralib chiqadigan shlak miqdori.

Amaliyotda bu son 0,5 – 0,8 tonnani tashkil etadi.

sh – misning shlakdagi tarkibi. Bu foiz taxminan shteyn tarkibidagi mis foizidan, ya'ni, 25% li shteyndagi misdan 0,01 qismiga teng. Shunday qilib, shlak tarkibiga $25 \cdot 0,01 = 0,25\%$ mis o'tgan bo'ladi.

y – kuyindi, eritish jarayoni mobaynidagi qaytmas yo'qotishlar. Bu 0,5% ga teng (ammo bundan yuqori emas).

Amaliyotda bu ko'rsatkich shteyn tarkibini aniqlashda juda muhimdir. Shteynning tarkibi aniqlanayotganda quruq boyitmaning ratsional tarkibi 100 kg uchun hisoblanadi.

Zavoddagi ma'lumotlarga ko'ra, yallig' qaytaruvchi eritish pechlari amaliyotida misning changga o'tishi 0,85 – 0,6% ni tashkil etadi. U 0,5% deb qabul qilinadi. Boyitmaning har bir birikma miqdoridan shu komponentning changga olib ketilgan miqdorini ayirilib, jarayonda ishtirok etuvchi boyitmaning tarkibi va miqdori olinadi.

Masalan, changning chiqishi hisobga olingan holdagi jarayonga keltiriluvchi boyitma quyidagicha tarkibga ega bo'lsin:

10.2-jadval

Birikmalar	Jami	Cu	Fe	S	O ₂	SiO ₂	CaO	Boshqalar
CuFeS ₂	49,13	17,01	14,95	17,16				
CuS	2,844	1,89		0,953				
FeS ₂	26,96		12,55	14,41				
Fe ₂ O ₃	4,826		3,375		1,45			
SiO ₂	4,875					4,875		
CaO	0,577						0,577	
Boshqalar	10,27							10,27
Jami	99,5	18,9	30,88	32,53	1,45	4,875	0,577	10,27

Berilgan shixta tarkibidan va ishlab chiqarish ko'rsatkichlaridan foydalanib, shteyn tarkibini hisoblaymiz. Dastlab, misning shixta tarkibidan shteynga o'tish

darajasini Smirnov formulasi orqali aniqlaymiz. $a = 18,9 \approx 19\%$; $b = 0,8$ t; $sh = 0,25\%$; $y = 0,5\%$ bo'lsa, u holda:

$$U = \left(\frac{19 - 0,8 \cdot 0,25}{19} \right) \cdot 100 - 0,5 = 98\% \text{ bo'ladi.}$$

Unda shteyn tarkibidagi mis miqdori 100 kg boyitmadan $19 \cdot 0,98 = 18,62$ kg ni tashkil etadi. 100 kg boyitmaga mos keluvchi shteyn miqdori:

$$18,62 \cdot \frac{100}{25} = 74,48 \text{ kg.}$$

Zavoddan olingan ma'lumotlarga ko'ra, shteyn tarkibi quyidagicha:

Cu – 25%, Fe – 44%, S – 25% va hokazo.

Shteyn tarkibida mis Cu_2S ko'rinishida mavjud bo'ladi.

$$\text{Cu}_2\text{S miqdori: } 18,62 \cdot \frac{159,14}{127,08} = 23,3175 \text{ kg yoki } 31,307\%.$$

$$\text{Cu}_2\text{S tarkibida S: } \frac{23,317 \cdot 32,06}{159,14} = 4,6975 \text{ kg yoki } 6,307\%.$$

FeS miqdori undagi oltingugurt miqdori bo'yicha aniqlanadi.

$$\text{FeS tarkibida oltingugurt: } 25 - 6,307 = 18,693\%$$

$$\frac{18,693 \cdot 74,48}{100} = 13,9225 \text{ kg.}$$

$$\text{FeS miqdori: } \frac{13,9225 \cdot 87,91}{32,06} = 38,1761 \text{ kg yoki } 51,2569\%.$$

FeS tarkibidagi temirning miqdori:

$$38,1761 \cdot \frac{55,85}{87,91} = 24,2536 \text{ kg yoki } 32,5639\%.$$

Fe_3O_4 miqdori undagi temir bo'yicha topiladi.

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ tarkibida temir: } 44 - 32,5639 = 11,4361\%.$$

$$11,4361 \cdot \frac{74,48}{100} = 8,5176 \text{ kg.}$$

Fe_3O_4 tarkibida kislorodning miqdori:

$$8,5176 \cdot \frac{64}{231,55} = 2,3542 \text{ kg yoki } 3,1608\%.$$

Olingan natijalarni quyidagi jadvalga kiritamiz:

10.3-jadval

Birikmalar	Cu (kg)	Fe (kg)	S (kg)	O ₂ (kg)	Boshqalar	Jami
Cu ₂ S	18,62	24,25	4,697			23,31
FeS		8,517	13,92			38,17
Fe ₂ O ₃				2,354		10,87
Boshqalar					2,114	2,114
Jami	18,62	32,77	18,62	2,354	2,114	74,48

Nazorat savollari

1. Shteyn deb nimaga aytiladi?
2. Mis metallurgiyasida hosil bo'ladigan shteyn tarkibi qanday?
3. Boyitmaning kimyoviy tarkibi 20% Cu, 34,3% S, 29,2% Fe dan iborat bo'lsa, bu boyitmani eritishdan hosil bo'lgan shteynning tarkibini aniqlang.

XI-BOB. METALLARNI TOZALASHNING KRISTALLIZATSION USULLARI

11.1. Metallarni likvatsiya orqali tozalash

Metallarni likvatsiya orqali tozalash quyidagilarga asoslangan:

- 1) haroratning pasayishida aralashmani eritmadagi erish qobiliyati kamaygani sari ajralib chiqishi.
- 2) qotishmani eritishda aralashmalarning suzib chiqishi;
- 3) Tozalanayotgan metallda erimaydigan va aralashma bilan qiyin eriydigan birikmalar hosil qilinishi.

Keltirilgan jarayonlar tozalashni birinchi bosqichini hosil qiladi. Ikkinchi bosqichi bo'lib olingan geterogen sistemalarni ikkita mustaqil mahsulotga

bo‘linishidir. Ajralib chiqayotgan faza qoidadagidek dastlabki eritmadan ajralib chiqadigan zichlikka ega bo‘lgani sababli, bo‘linish fazalarni qatlamlanishi orqali o‘tadi.

Likvatsion jarayonlarni misni qo‘rg‘oshindan tozalash namunasida ko‘rib chiqamiz.

Xomaki qo‘rg‘oshin tarkibida 2,4 % gacha mis bo‘lishi mumkin. Misol tariqasida qo‘rg‘oshinni tarkibida taxminan 1% mis bo‘lgan eritmani tozalanishini ko‘rib chiqamiz. Tozalashning 1-bosiqichida haroratni 450-500°C gacha pasaytiriladi (T_h). Haroratning pasayishida misning erish qobiliyati kamayganligi sababli, Ta haroratdan boshlab dastlabki eritmadan, mis durlari ajralib chiqadi. Tv haroratda muvozanatda ikkita faza bo‘ladi: suyuq svinets (v^1) va mis kristallari. Ajralib chiqqan qattiq fazaning soni richag qoidasiga binoan topiladi:

$$q_q = q_s (v v^1 / v v^{11}) \quad (11.1.1)$$

bunda q_q va q_c - qattiq va suyuq fazalarning soni; $v v^1$ va $v v^{11}$ - holat diagrammasidagi kesimlar.

Misning zichligi ($\rho_{Cu} \approx 9000 \text{ kg/m}^3$) qo‘rg‘oshin zichligidan ($\rho_{pb} \approx 10500 \text{ kg/m}^3$) kamroq bo‘lgani sababli, ajralib chiqqan mis kristallari qo‘rg‘oshin sirtiga suzib chiqadi. Harorat 450-500°C gacha soviganda, Pb misdan yana to‘laroq tozalanadi. Harorat 330-340°C gacha pasaytiriladi. Bu haroratda (T_s) qattiq mis bilan muvozanatda misni kamroq bo‘lgan (nuqta C^1) qo‘rg‘oshin bo‘ladi.

Suzib chiqqan mis alohida qatlam hosil qiladi va bu qatlamda deyarli katta hajmda qo‘rg‘oshin aralashadi. Paydo bo‘lgan qattiq qobiqda 70-90 % Pb bordir. Yuqorida keltirilgan texnologik jarayonlar natijasida misni qo‘rg‘oshindagi miqdori 0,006 % gacha tushiriladi, ya’ni $\sim 340^\circ\text{C}$ eng kam erish qobiliyatiga ega bo‘lgan nuqttagacha. Amaliyotda muvozanat holat yetilmagani sababli, misning qoldiq miqdori 0,1 - 0,7 % ni tashkil qiladi.

Metallarni likvatsiya orqali tozalashda umumiy qoidalari bo‘lib kurtaklarni paydo bo‘lishi, ularni o‘sishi va fazalarni zichlik bo‘yicha bo‘linishidir.

Kristallarning o‘shishi issiq va massa o‘tkazish, yoki molekullarni kristallarga qo‘shish reaksiyasi jarayonlari bo‘yicha boshqarilishlari mumkin.

Massa o‘tkazish jarayoni quyidagi tenglama bilan keltiriladi: $I = Km(N_o - N_s)$

bunda: I - molekulyar oqim, g/sm^2 ;

Km - massa o‘tkazish koeffitsiyenti, sm/sek ;

N_o va N_s - moddaning hajmi va sirdagi miqdorliklari, g/sm^3 .

Ajralib chiqqan kristall va eritmani solishtirma og‘irliklari farq qilgani sababli, fazalar bo‘linadi. Qatlamlanishga talab qilingan vaqt zarrachani cho‘kish yoki suzib chiqish tezligiga bog‘liqdir. Birinchi ko‘rinishda bu tezlik Stoks tenglamasi bilan aniqlanadi:

$$V = 2/9g \frac{(\rho_1 - \rho_2)r^2}{\eta} \quad (11.1.2.)$$

bunda: V - moddaning harakatlanishida chiziqli tezlik, sm/sek ;

ρ_1 va ρ_2 - zarracha va eritmani zichliklari, g/sm^3 .

r - zarrachaning radiusi, sm ;

η - dinamik yopishqoqlik, g/sek .

Amaliyotda eritma o‘zi bilan suspenziyani hosil qiladi va bu atrof muhitda modda murakkab harakatlanishga egadir. Moddalar bir-biri bilan ishqalanadi va to‘qnashadi. Undan tashqari, zarrachalar har xil shakl va o‘lchamlarga egadir. Shuning uchun har doim o‘rtacha cho‘kish tezligini kriterial tenglama yordamida hisoblash kerakdir.

11.2. Yo‘naltirilgan kristallizatsiya va zonali eritish

Yo‘naltirilgan kristallizatsiya va zonali eritish usullari bilan metallarni tozalash aralashmani durlangan va suyuq fazalardagi har xil miqdorlikligiga asoslangandir.

Aralashmani qattiq va suyuq fazalardagi muvozanat miqdorligi taqsimlanish koeffitsiyenti bilan tavsiflanadi:

$$K_o = C_k / C_c$$

Bunda: C_k va C_c - aralashmaning qattiq va suyuq metall fazalardagi miqdorliklari. Metalni aralashmadan tozalash uchun yo'naltirilgan kristallizatsiya tashkil qilinadi, chunki faqat shu sharoitlarda quymani har xil aralashma miqdoriga ega bo'lgan qismlariga bo'lish mumkin. Qattiq fazada diffuziyani hisobga olmagan holda, uchta tartib ajratib chiqish mumkin:

- 1) suyuqlikda to'liq aralashish (miqdorlik hamma nuqtada tengdir);
- 2) suyuqlikning qisman aralashtirilishi;
- 3) aralashtirishning bo'lmasligi.

Aralashmaning maksimal bo'linishi faqat to'liq aralashuv sharoitida bo'ladi va quyidagi tenglama bilan tavsiflanadi:

$$C = K_o C_o (1-g)^{K_o-1} \quad (11.2.1)$$

bunda: C - aralashmaning qattiq fazadagi miqdorligi;

C_o - eritmadagi dastlabki miqdorlik;

K_o - muvozanatli taqsimlanish koeffitsiyenti;

g - dastlabki suyuqlikning durlangan qismi.

Agarda to'liq aralashtiruv sharoiti va qattiq fazadagi diffuziya shartlari bajarilmasa, aralashmaning taqsimlanishi kamroq bo'ladi. Bu hodisa uchun effektiv taqsimlanish koeffitsiyenti kiritiladi - K .

Effektiv va muvozanat taqsimlanish koeffitsiyentlari bir-biri bilan quyidagi tenglama orqali bog'langandir:

$$K = 1/(1 + [1/K_o - 1] \exp(-\delta f/D)); \quad (11.2.2)$$

bunda: f - kristallizatsiya sirtini harakatlanish tezligi, sm/sek;

D - aralashmaning eritmadagi diffuziya koeffitsiyenti, sm^2/sek ;

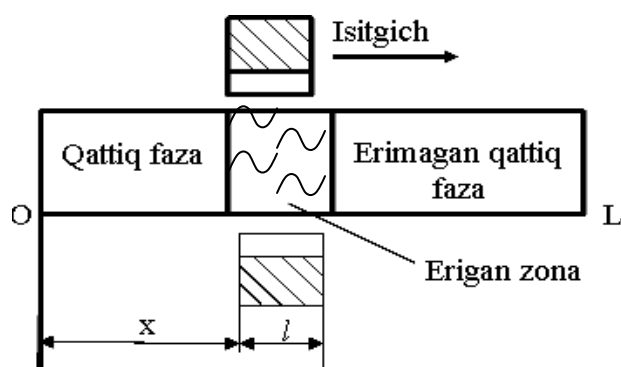
δ - chegaradagi diffuzion qatlamning enligi, sm;

Oxirgi tenglama δ/d ni qiymatini aniqlashga imkon yaratadi. Agarda shu tenglamani quyidagi shaklda keltirsak:

$$\ln(1/k - 1) = \ln(1/k_o - 1) - \delta f/D \quad (11.2.3)$$

va quyidagi koordinatalarda: $\ln(1/k - 1)l$ dan bog‘liqligini shaklda grafik keltirsak, to‘g‘ri chiziqning burchagi δ/D ga tengdir, ordinatada paydo bo‘lgan kesim esa $-\ln(1/k_0 - 1)$ ga tengdir. Shuning uchun K_0 va δ/d aniqlash uchun har xil tezlikda va bir xil aralashtirish sharoitlarida bir nechta yo‘naltirilgan kristallizatsiyani o‘tkazish kerakdir. Normal kristallizatsiya effektiv usul bo‘lishi mumkin, agarda farqlikning qiymati $(1-k) > 0,5$ bo‘lsa.

Zonali eritishning sxemasi 11.1-rasmda keltirilgan.



11.1-rasm. Zonali eritishning sxemasi.

Qotishma uzunligi bo‘yicha deyarli katta bo‘lmagan eritilgan zona harakatlanadi. Eritilgan zonaning bir tomonlama harakatlanishi bir necha marotaba takrorlanadi. Eritilgan zona harakatlanish tomoniga aralashma $k < 1$ bo‘lsa birga siljishadi, qarshi tomonga esa - agarda $k > 1$ bo‘lsa.

Aralashmaning taqsimlanish darajasi eritilgan zonaning uzunligi, quymaning o‘lchamlari, zonaning siljish tezligi, aralashmaning aralashtirish intensivligi va aralashmani taqsimlanish koeffitsiyentiga bog‘liqdir. Bu taqsimlanish quyidagi tenglama bilan aniqlanadi

$$C/C_0 = 1 - (1-k) \exp(-kx/l) \quad (11.2.3)$$

bunda: C_0 va C aralashmaning dastlabki va qattiq fazadagi miqdorliklari, g/sm^3 ;

K - taqsimlanish koeffitsiyenti;

x - kristallizatsiya nuqtasi boshlanguncha masofa;

l - eritilgan zonaning uzunligi.

Bu tenglama quymaning butun uzunligi bo'yicha to'g'ridir, faqat ikkita chekkasidan tashqari.

Harakatlanish sonini ko'payishi aralashmaning ajralib chiqish darajasini cheksiz ko'paytirmaydi, faqat muvozanat sharoitida taqsimlanishiga olib keladi. Aralashmaning muvozanat taqsimlanishi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$C_{(x)} = A \exp(Vx) \quad (11.2.4)$$

Metallarni tiklovchilar yoki elektr toki ta'sirida tozalab nihoyatda toza metallar olish

Hozirgi zamon yarim o'tkazgichlar texnikasi va atom texnikasi nihoyatda toza (qo'shimchalar miqdori ko'pi bilan 10%) metallar olish zaruratini keltirib chiqarmoqda. So'nggi yillarda texnikaning yangi bir qancha tarmoqlarining rivojlanishi sanoat oldiga ilgari yo'l qo'yilganiga qaraganda ancha toza metallar olish vazifasini qo'ydi. Masalan, yadro reaktorining puxta ishlashi uchun parchalanuvchi materiallarda bor, kadmiy va boshqalar kabi "xavfli" elementlar foizining milliondan bir ulushlaridan oshmaydigan miqdorda bo'lishi kerak. Atom reaktorlari uchun eng yaxshi konstruksion materiallardan biri bo'lgan toza sirkoniyga juda oz miqdorda gafniy aralashgan bo'lsa ham, u atom reaktori uchun yaramay qoladi. Yarim o'tkazgich sifatida ishlatiladigan germaniy metalining 10 million atomiga 1 atomdan ortiq fosfor, mishyak va surma aralashgan bo'lsa, uni bu maqsadda ishlatib bo'lmaydi. Hozirgi zamon o'tga chidamli qotishmalariga qo'rg'oshin yoki oltingugurt mutlaqo aralashmagan bo'lishi zarur.

Mutlaqo toza holda olingan metallarni tekshirish ularning xossalari to'g'risidagi ilgarigi tasavvurlar ko'p hollarda yanglish ekanligini ko'rsatdi. Mo'rt, plastik emas deb hisoblangan ko'pgina metallar toza holda juda plastik ekanligi aniqlandi. Masalan, titan shunchalik plastik bo'lib chiqdiki, uni bolg'alash, yupqa listlar, lentalar va boshqalarni prokat qilish mumkin bo'ldi. Toza xrom ham

nihoyatda plastikdir. Juda toza aluminiy ham xuddi qo‘rg‘oshindek yumshoqdir va uning elektr o‘tkazuvchanligi esa odatdagi aluminiydan ancha yuqori.

Toza metallar elektroliz qilish, har xil kimyoviy birikmalardan vodorod, kalsiy, magniy yoki aluminiy yordamida qaytarish va boshqa usullar bilan olinishi mumkin. Lekin bu usullar bilan olinadigan metallarning tozalik darajasi hozirgi zamon texnikasi talablariga to‘liq javob bera olmaydi. Shu sababdan so‘nggi yillarda metallarni tozalashning maxsus usullari ishlab chiqildi. Bu usullarning istiqboli eng porloq bo‘lganlari:

- 1) metallarni vakuumda qayta suyuqlantirish yo‘li bilan tozalash;
- 2) metallarni yo‘naltirilgan kristallizatsiya va “zonali” suyuqlantirish yo‘li bilan tozalash;
- 3) metallarni likvatsiya orqali tozalash;
- 4) metallarning uchuvchan birikmalarini cho‘g‘langan yuzada parchalash usuli bilan tozalash kabilardir.

Metallarni vakuumda qayta suyuqlantirish yo‘li bilan tozalash tozalanayotgan metallning qaynash harorati bilan shu metalldagi qo‘shimchalarning qaynash haroratlari orasidagi farqqa asoslangan. Bu usul bilan ishlash vaqtida yo qo‘shimchalar metallardan haydaladi, yoki tozalanayotgan metall qo‘shimchalardan haydaladi. Bu usul nihoyatda toza litiy, kalsiy, stronsiy va bariy olish uchun ishlatiladi. Shu usulning o‘zi xrom, marganes va berilliy olishda ham qo‘llanilishi mumkin.

“Zonali” suyuqlantirish usuli tozalanayotgan metallning qattiq va suyuq fazalarida qo‘shimchalarning erishi orasidagi farqqa asoslangan. “Zonali” suyuqlantirish usulidan foydalaniladigan bo‘lsa, ichiga tozalaniladigan metall quymasi (sterjeni) solingan maxsus shaklli qayiqcha yoki tigel pech orqali juda sekin (soatiga bir necha millimetr tezlik bilan) surib boriladi. Bu vaqtda metallning shu paytda pech ichida turgan kichikroq qismi (zonasi) suyuqlanadi. Qayiqcha (tigel) surila borgan sari suyuq metall zonasi quymaning bir uchidan ikkinchi uchiga tomon siljiydi. Metalldagi qo‘shimchalar suyuqlanish zonasiga yig‘ila boradi, shu zona bilan birga siljiydi va suyuqlantirish tamom bo‘lgach, quymaning

oxiriga to'g'ri kelib qoladi. Bu tajribani ko'p marta takrorlab, tozalik darajasi juda yuqori bo'lgan metall olish mumkin.

Germaniy, kremniy, qalay, vismut va galliy kabi metallar ularning tarkibidagi qo'shimchalardan "zonali" suyuqlantirish usuli bilan tozalaniladi.

Metallarning uchuvchan birikmalarini cho'g'langan yuzada parchalash usuli bilan ham metallarni tozalashga muvaffaq bo'lish mumkin. Titan, sirkoniy, xrom, tantal, niobiy, kremniy hamda vanadiy uncha yuqori bo'lmagan haroratda uchuvchan kimyoviy birikmalar hosil qiladi. Bu birikmalar cho'g'langan yuzaga tekanda parchalanadi va natijada, juda toza metall qavati hosil bo'ladi.

Misol tariqasida, toza titan olish usulini tasvirlab o'tamiz. Titan yod bilan reaksiyaga oson kirishib, 200 – 300° C da gaz holatida bo'ladigan birikma hosil qiladi. Demak, qo'shimchalar bilan ifloslangan titan va yod aralashmasi qizdirilsa, titan yodid qo'shimchalardan ajralib, gaz holatiga o'tadi, hosil bo'lgan gaz 1200 – 1400° C gacha qizdirilgan sim ustidan o'tkazilsa, tarkibiy qismlarga ajraladi. Bu vaqtda titan sim yuzasiga o'tirib qoladi, bo'shab qolgan yod ajralib chiqadi. Bu ajralgan yoddan esa, ifloslangan titanning yangi porsiyalarini qayta ishlash uchun foydalanish mumkin.

Metallar ajratib olish va ularni tozalashning eng muhim usullaridan biri elektroliz qilish usulidir. Chunki ba'zi eng aktiv metallar (ishqoriy va ishqoriy-yer metallari, aluminiy, lantanoidlar va b.) faqat elektroliz yo'li bilangina ajratib olinadi. Sababi, bu metallarning ionlarini qaytarish uchun boshqa barcha vositalarning kuchi yetmaydi.

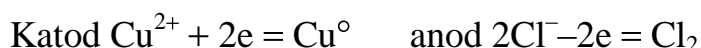
Elektrolitning suyuqlanmasi yoki eritmasi orqali elektr toki o'tganida elektrolarlarda sodir bo'ladigan oksidlanish – qaytarilish jarayoni **elektroliz** deyiladi.

Elektrolit suyuqlanmasidan yoki eritmasidan elektr toki o'tkazilganda, eritmadagi (suyuqlanmadagi) musbat ionlar (kationlar) manfiy qutbga ulangan – katodga tomon, manfiy ionlar (anionlar) esa, musbat qutbga ulangan – anodga tomon intiladi va o'sha yerda zaryadsizlanadi. Hosil bo'lgan neytral atomlar va

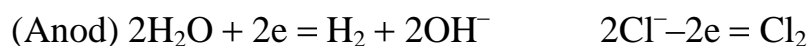
atomlar guruhi yo eritmadan ajralib chiqadi yoki o‘zaro reaksiyaga kirishib, elektrolizning ikkilamchi mahsulotlari deb ataladigan moddalarni hosil qiladi.

Elektroliz jarayoni olib boriladigan dastgoh elektrolizor yoki elektrolitik vanna deyiladi.

Masalan, Mis (II)–xlorid CuCl_2 suvdagi eritmasining elektrolizini ko‘rib chiqaylik. Eritma orqali elektr toki yuborilsa, eritmadagi Cu^{2+} va Cl^- ionlari tegishli elektrodlarga tomon yo‘naladi va ularda quyidagi jarayonlar sodir bo‘ladi:



Elektrod potentsiali $-0,41$ v dan kichik bo‘lgan metallarning tuzlari eritmasidan elektr toki o‘tkazilganda, katodda metall ionlari emas, balki suv molekulari qaytarilishi kerak. Isbot uchun NaCl ning suvdagi eritmasi elektrolizini ko‘rib chiqaylik.



Bu holatda suv molekulari potentsiallar qatorida alyuminiydan oldin joylashgan eng aktiv metallar tuzlarining eritmalari elektroliz qilingandagina qaytariladi. Bunga sabab shuki, suv molekularining qaytarilish jarayoni o‘ta kuchlanish hodisasi tufayli murakkablashadi va ularni qaytarish uchun ortiqcha elektr yuritish kuchi kerak bo‘ladi. Elektroliz jarayoni boradigan eng kichik potentsiallar ayirmasi parchalanish kuchlanishi deyiladi va hamma vaqt tegishli galvanik elementning elektr yuritish kuchi (E.Yu.K.) E dan katta, ya’ni $E_{\text{parch}} > E$ bo‘ladi:

$$\eta = E_{\text{parch}} - E$$

η –o‘ta kuchlanish.

Anodlar ikki xil bo‘ladi–eruvchan va erimaydigan. Eruvchan anodlar–elektroliz vaqtida yemiriladigan, ya’ni eritmaga ionlar holidan o‘tadigan elektrodlardir. Masalan: CuCl_2 eritmasi orqali tok o‘tkazilsa va anod sifatida mis plastinka olinsa, katodda mis ajralib chiqadi, anodda esa xlor ajralib chiqmaydi.

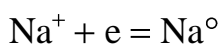
Bunday holda mis atomlari Cl^- ionlariga qaraganda elektronini oson beradi. Natijada anodning o'zi eriydi, ya'ni mis anoddan Cu^{2+} ionlari holida eritmaga o'tadi.

Eruvchan anoddan foydalaniladigan elektroliz sanoatda juda toza moddalar olish uchun, bir metallni boshqa metall qavati bilan qoplash uchun ishlatiladi. Masalan, buyumlarni nikellashda anod nikeldan tayyorlanadi, nikellanuvchi buyum esa katod bo'ladi. Xar ikkala elektrod nikel tuzi eritmasiga tushiriladi.

Erimaydigan anodlar, odatda, oltin, platina yoki grafitdan tayyorlanadi. Erimaydigan anod elektroliz paytida ionlar holida eritmaga o'tmaydi. Bu holda anod sirtida yoki kislota qoldig'i ionlari, yoki suv molekullari oksidlanadi. Elektrolit bir muncha konsentrlangan bo'lsa, kislorodsiz kislotalarning ionlari, masalan, Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} lar oson zaryadsizlanadi. Kislorodli kislotalarning anionlari, masalan, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- zaryadsizlanmaydi. Kislorodli kislota yoki uning tuzi suvdagi eritmasi elektroliz qilinganda anodda suv molekullari oksidlanib, gaz holdagi kislorod ajralib chiqadi.

Agar aktiv metall va kislorodli kislotadan hosil bo'lgan tuzning masalan, Na_2SO_4 ning suvdagi eritmasi orqali elektr toki yuborilsa, tuzning kationlari ham, anionlari ham zaryadsizlanmaydi. Katodda suv qaytariladi va anodda oksidlanadi. Shu sababli katodda vodorod, anodda kislorod ajralib chiqadi.

Ko'pincha elektrolitlar suyuqlantirilgan holda elektroliz qilinadi. NaCl singari elektrolitlar suyuqlantirilgan ionli kristall panjaralari buziladi. Hosil bo'lgan suyuqlanma tartibsiz xarakat qiluvchi ionlardan iborat bo'ladi. NaCl suyuqlanmasida faqatgina Na^+ ionlar musbat zaryadlanganligi sababli, elektroliz natijasida katodda xuddi shu ionlar zaryadsizlanadi:



Hozirgi vaqtda sanoatda ko'pgina metallar (Al , Mg , Ca , Na va boshqalar) suyuqlantirilgan birikmalarni elektroliz qilish yo'li bilan olinadi. Vodorod, kislorod, fluor, xlor, ishqorlar ham elektroliz orqali olinadi.

Olingan metallarni tozalashda, bir metallga ikkinchi metallni qoplashda (nikellash, xromlash, oltin qoplash) ham elektrolizdan keng foydalaniladi. Nikel,

xrom, oltin qoplama buyumlarga nafaqat chiroyli ko‘rinish beradi, balki ularni kimyoviy yemirilishdan (korroziyadan) ham saqlaydi.

Elektroliz qonunlari. Elektroliz qonunlarini ingliz olimi M.Faradey kashf etgan.

• **Faradeyning 1–qonuni:** *elektroda ajralib chiqadigan moddaning miqdori faqat birgina omilga–eritmadan o‘tayotgan elektr miqdoriga proporsionaldir.*

$$m \cdot F = E \cdot Q \quad (Q = I \cdot t)$$

• **Faradeyning 2–qonuni:** *turli moddalarning eritmasidan bir xil miqdorda elektr toki o‘tganda, elektrodalarda ekvivalent og‘irliklariga proporsional miqdorda moddalar ajralib chiqadi.*

$$m \cdot F = E \cdot I \cdot t \quad (F = 96500 \text{ kulon})$$

Bu yerda: m – tajribadagi modda massasi, g; E – ekvivalenti, g · ekv; Q – zaryad miqdori, kl; I – tok kuchi, A; t – vaqt, s; F – Faradey soni (96500 kulon).

Istalgan moddadan bir gramm–ekvivalent modda ajralib chiqishi uchun 96500 kulon elektr miqdori kerak bo‘ladi. Bu Faradey soni deyiladi.

Elektroliz relefli buyumlardan aniq nusxa olish uchun eng qulay usuldir. Elektroliz yordamida relefli buyumlardan nusxa olish *galvanoplastika* deb ataladi (B.S.Yakobi, 1837).

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. Molibden oksidning vodorod bilan qaytarilish reaksiyasiga asoslanib, tarkibida 10% bekorchi jins saqlagan 150 kg molibdenli boyitmadan reaksiya unumi 85% bo‘lganda qancha miqdor (kg) molibden ajratib olish mumkin va bunda normal sharoitda o‘lchangan qancha hajm (m^3) vodorod sarf bo‘ladi? ($M_{Mo}=96 \text{ g/mol}$)

Yechish. 1) Dastavval boyitma namunasi tarkibidagi sof molibden oksidining massasini aniqlaymiz:

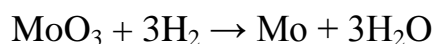
100% - 10% = 90% MoO₃ (molibden (VI) oksidi)

100% (boyitma) ——— 150 kg

90% (MoO₃) ——— x kg

$$x = (150 \cdot 90) : 100 = 135 \text{ kg MoO}_3$$

2) Kimyoviy reaksiya tenglamasiga asoslanib, ajralib chiqadigan molibden (Mo) massasini va reaksiya uchun zarur bo‘lgan vodorod (H₂) hajmini topamiz:



$$M_r (\text{MoO}_3) = 96 + (3 \cdot 16) = 144 \text{ g/mol}$$

144 kg MoO₃ ——— 96 kg Mo

135 kg MoO₃ ——— x kg

$$x = (96 \cdot 135) : 144 = 90 \text{ kg Mo}$$

Reaksiya uchun zarur bo‘lgan vodorodning hajmi:

$$3 \text{ mol (H}_2) \cdot 22,4 \text{ litr/mol} = 67,2 \text{ litr}$$

144 kg MoO₃ ——— 67,2 m³ H₂

135 kg MoO₃ ——— x m³

$$x = (67,2 \cdot 135) : 144 = 63 \text{ m}^3$$

3) Hisoblashlar natijasida olingan 90 kg Mo va 63 m³ H₂ qiymatlari reaksiya unumi 100% bo‘lganda hosil bo‘lar edi. Bizning masalamizda reaksiya unumi 85% ni tashkil etgani uchun endi bu qiymatlar o‘zgaradi:

100% unum bilan ——— 90 kg Mo

85% unum bilan ——— x kg

$$x = (90 \cdot 85) : 100 = 76,5 \text{ kg Mo}$$

100 % unum bilan ——— 63 m³ H₂

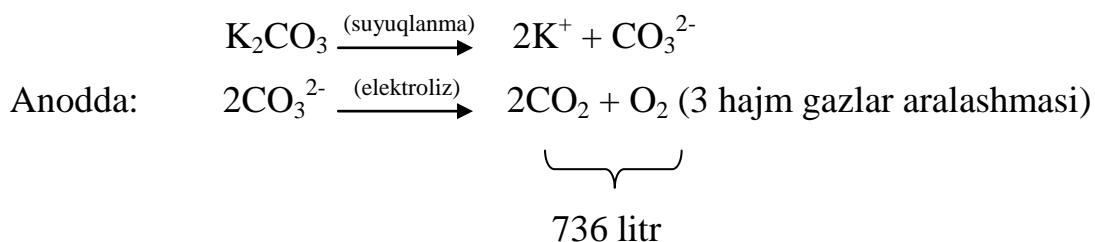
85 % unum bilan ——— x m³

$$x = (63 \cdot 85) : 100 = 53,55 \text{ m}^3 \text{ H}_2$$

Javob: 76,5 kg molibden, 53,55 m³ vodorod.

2-masala. Kaliy (K) metali juda aktiv ishqoriy metall bo‘lgani sababli u birikmalaridan yuqori haroratda suyuqlanma elektroliz qilib ajratib olinadi. Kaliy karbonat suyuqlanmasi elektroliz qilinganda 736 litr gazlar ajralgan bo‘lsa, hosil bo‘lgan kaliyning massasini (kg) aniqlang.

Yechish. 1) Anodda sodir bo‘ladigan elektroliz jarayoni tenglamasini tuzamiz:



Elektroliz jarayonida kislorod ajraladi, karbonat anhidrid (CO_2) esa, yuqori haroratda suyuqlantirilganda parchalanish hisobiga hosil bo‘ladi. Shuning uchun anodda ajralgan kislorodning hajmi topiladi.

Barcha gazlar aralashmasi 736 litr bo‘lsa, uning uchdan bir ($1/3$) qismini kislorod tashkil etadi:

$$736 : 3 = 245,3 \text{ litr O}_2$$

2) Kislorodning ekvivalent modda miqdorini topamiz:

$$n_{\text{ekv}}(\text{O}_2) = V/V_{\text{ekv}} = 245,3 : 5,6 = 43,8 \text{ ekv/mol}$$

Kislorodning ekvivalent miqdorini aniqlashdan maqsad Faradey qonuni bo‘yicha har bir modda o‘z ekvivalentiga teng miqdorda ajraladi, ya’ni:

$$n_{\text{ekv}}(\text{O}_2) = n_{\text{ekv}}(\text{K}) = 43,8 \text{ ekv/mol}$$

3) Kaliyning massasini quyidagicha aniqlaymiz:

$$m_{(\text{K})} = n_{\text{ekv}} \cdot E_{\text{K}} = 43,8 \cdot 39 = 1708,2 \text{ g} = 1,7 \text{ kg}$$

Javob: Katodda 1,7 kg kaliy hosil bo‘ladi.

3-masala. 150 ta aluminiy elektrolizyorlarida 30 sutka davomida to‘xtovsiz 145 A tok kuchi o‘tganida 4700 kg tarkibida 99,5% Al bo‘lgan metall ajralib chiqdi. Vannalardagi o‘rtacha kuchlanish 695 V bo‘lsa, Al ning tok bo‘yicha chiqish unumi va Al ishlab chiqarish uchun elektr energiyasining sarflanish miqdorini aniqlang.

Yechish. Berilgan: $I = 145 \text{ A}$; $t = 30 \text{ sutka} = 720 \text{ soat}$; $P_{\text{Al}} = 99,5\%$; $F = 96500 \text{ kulon} = 26,8 \text{ A}\cdot\text{soat}$; $n = 150 \text{ ta}$; $U = 695 \text{ V}$; $A_r(\text{Al}) = 27 \text{ g/mol}$; $m_{\text{amal}} = 4700 \text{ kg}$. Topish kerak: $\tau = ?$; $W_m = ?$

1) Aluminiyning elektrokimyoviy ekvivalentini hisoblaymiz:

$$K_{\text{Al}} = A_r(\text{Al})/zF = 27 : (3 \cdot 26,8) = 0,3358 \text{ g/A}\cdot\text{soat}$$

2) 1 oy davomida nazariy jihatdan hosil bo'lishi mumkin bo'lgan aluminiy massasi:

$$m_{\text{naz}} = I \cdot t \cdot K_{\text{Al}} \cdot n = 145 \cdot 720 \cdot 0,3358 \cdot 150 = 5258628 \text{ g} = 5258 \text{ kg}$$

3) Tok bo'yicha chiqish unumi:

$$m_{\text{Al}} = m_{\text{amal}} \cdot P_{\text{Al}} = 4700 \cdot 0,995 = 4676,5 \text{ kg}$$

$$\tau = (m_{\text{Al}}/m_{\text{naz}}) \cdot 100\% = (4676,5 : 5258) \cdot 100\% = 88,94\%$$

4) $W_m = (I \cdot U \cdot t)/m_{\text{Al}} = (145 \cdot 695 \cdot 720) : 4676,5 = 15515 \text{ kVt} \cdot \text{soat/kg}$

Javob: $\tau = 88,94\%$ $W_m = 15515 \text{ kVt} \cdot \text{soat/kg}$.

Nazorat savollari

1. Rux oksidining uglerod (II) oksidi bilan qaytirilish reaksiyasiga asoslanib, $(\text{ZnO} + \text{CO} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2)$ 130 kg rux olish uchun normal sharoitda o'lgangan CO gazidan qancha hajm (m^3) kerak bo'ladi? ($M_{\text{Zn}}=65 \text{ g/mol}$)
2. Kalsiy karbonat suyuqlanmasi elektroliz qilinganda 896 litr gazlar ajralgan bo'lsa, hosil bo'lgan kalsiyning massasini (kg) aniqlang.
3. AgNO_3 ning eritmasi kuchi 6 Amperli tok bilan 47 minut davomida elektroliz qilinganda katodda necha gramm kumush ajralib chiqadi?

XII-BOB. BUG'LANISH VA KONDENSATSIYALANISHNING NAZARIY ASOSLARI

12.1. Oddiy modda va eritmalarining bug'lanish termodinamikasi

Bug'lanish va kondensatsiyalash jarayonlari ko'p pirometallurgik operatsiyalarda uchraydi. Bir xil metall va ularning birikmalari yuqori haroratda bug' holatiga o'tadi. Haroratning pasayishida bu metallar suyuq yoki qattiq modda hisobida kondensatsiyalanadi. Deyarlik past haroratlarda Hg, Zn, Pb, Sb, Cd va boshqa metallar katta uchuvchanlikga egadir. Metallurgik amaliyotda bu metallarning hususiyati ularni ajratish uchun qo'llanadi. Bug' -

kondensatsiyalangan fazaga aylanish Klauzius-Klayperon tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$dp/dT = q/(T \Delta V) \quad (12.1.1)$$

bunda: T - harorat, K

p – bug‘ning bosimi, Pa.

q - aylanish issiqligi, l.atm/mol;

$\Delta V = V_n - V_{k.f}$ - moddaning kondensatsiya fazasidan ($V_{k.f}$) bug‘ fazasiga (V_n) o‘tgandagi hajmning o‘zgarishi, l/mol.

Bu tenglama amaliyotda muhim bo‘lgan bug‘ni bosimini haroratga bog‘liqligini aniqlab beradi. Agarda harorat kritik nuqtasidan ancha baland bo‘lsa, bug‘ni hajmiga nisbatan kondensatsiyalangan fazaning hajmini hisobga olmasa ham bo‘ladi va ΔV o‘rniga V ni yozamiz. Bug‘ni ideal holatda deb qabul qilsak, ya’ni $V_n = RT/p$, unda tenglama quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$1/p * dp/dT = q/RT^2 \quad (12.1.2)$$

by tenglamani integrallash beradi:

$$\ln p = \int q/RT^2 dT + C \quad (12.1.3)$$

yoki o‘nlik logarifmda

$$\lg p = 1/2,3R \int q/RT^2 dT + i \quad (12.1.4)$$

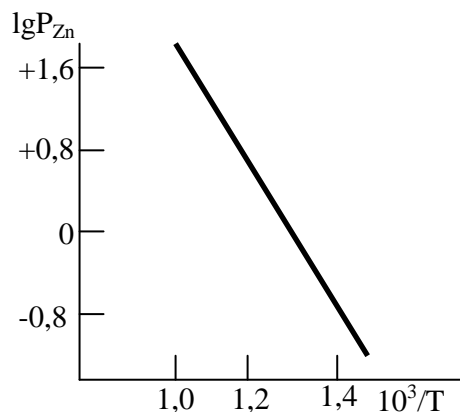
bug‘ni bosimini aniqlash uchun kimyoviy doimiylik deb nomlangan i ni qiymatini va q ni haroratga bog‘liqligini bilishimiz kerak. Masalaning birinchi yechimida bug‘ va suyuqlikning issiqlik yutish qobiliyatini teng deb qabul qilamiz. Bunda (12.1.4) oxirgi tenglama quyidagi shaklda bo‘ladi:

$$\ln p = - q/2,3 RT + i \quad (12.1.5)$$

Ko‘p amaliy masalalarni yechishda erish va sublimatsiya jarayonlarining issiqligini bilish kerakdir. Bevosita kalorometrik o‘lchov metallar uchun ancha qiyin muammodir. Ko‘pincha bu kerakli raqamlarning bosimini haroratga bog‘liqligidan aniqlanadi. Buning uchun $\ln p = f(T^{-1})$ grafigini chizish kerak va (12.1.5) tenglamani yangi shaklda yozish kerak:

$$d \ln p / d(1/T) = q/R \quad (12.1.6)$$

To'g'ri chiziqning burchagi asosida q ni qiymati topiladi (12.1-rasm).



12.1-rasm. Rux bug'i bosimini haroratga bog'liqligi (mm.sim.ust.)

Metall – bug' bosimini haroratga bog'liqligi bir komponentli sistema s holat diagrammasini tuzishga imkon yaratadi.

Ushbu diagrammada OA chizig'i suyuqlikning ustidagi bug' bosimini haroratga bog'liqligini aniqaydi; OV chizig'i esa - qattiq moddaning ustidagi bug'ning bosimi. OV chizig'ining nishab burchagi (dp/dT) OA chizig'iga nisbatdan ko'proqdir. Buni qattiq – bug' fazalararo o'tishida ajralib chiqayotgan issiqlikni suyuq - bug' fazalararo o'tishiga nisbatan ko'proqligini belgilaydi. Bu ikkita raqamning ayrimi erish issiqligiga tengdir. OS chizig'i qattiq - suyuq fazalararo o'tishida bug'ni bosimini haroratga bog'liqligini ko'rsatadi.

Holat diagrammasida bug'-suyuqlik va qattiq fazalarning mintaqalari bor. Fazalar qoidasiga binoan ushbu mintaqalarda erkinlik darajasining soni 2 ga teng. Bundan kelib chiqadiki, ikkita parametr bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda o'zgaradi va fazalar soni, baribir ikkiga teng bo'lib qolaveradi. Masalan, parametrlari (P,T) bo'lgan birinchi nuqta uchun harorat doimiy holatda $T = \text{const}$ ($t.1^1$) bosimni o'zgartirish mumkin. $P = \text{const}$ sharoitida haroratni o'zgartirish mumkin ($n.1^{11}$), yoki bir paytda ham haroratni ham bosimni ($m. 1^{111}$) o'zgartirish

mumkin, lekin baribir nuqta bir bug‘ mintaqasida qoladi, ya’ni fazalar soni o‘zgarmaydi.

OA chizig‘i suyuqlik – bug‘ sistemasining muvozanatiga javob beradi. Fazalar qoidasiga binoan $C=1$. Haqiqatdan ham, agar nuqta 2 da o‘zgarmas bosim sharoitida haroratni o‘zgartirsak $p = \text{const}$ ($n \cdot 2^1$), bosimni $2^1 - 2^{11}$ kesimga o‘zgartirish shart bo‘ladi. Uch fazali muvozanat nuqtasida (O) fazalar sonini o‘zgartirmasdan bironta parametrni o‘zgartirish mumkin emas, chunki bu nuqtada $C=0$. Yuqorida aytilganlar diagrammaning boshqa mintaqalari va chiziqlariga ham tegishlidir.

Holat diagrammasida keltirilgan fazalarning muvozanat holatidan tashqari, muvozanatsiz fazalar ham bo‘lishlari mumkin. Ma’lumki, suyuqlikning erish haroratidan pastroqgacha o‘ta sovitish mumkin. O‘ta sovitilgan suyuqlik ustidagi bug‘ni parametrlari diagrammada OA^1 chizig‘i bilan tasvirlanadi. Ko‘rinib turibdiki T_3 haroratda o‘ta sovitilgan suyuqlikning ustidagi bug‘ning bosimi ($n \cdot 3^1$) bug‘ning qattiq faza tepasidagi bug‘ning bosimidan ($n \cdot 3$) ko‘proqdir. Shuni esda tutish kerakki nomuvozanat i fazani ustidagi bug‘ning bosimi har doim muvozanat sharoitida bo‘lgan bosimdan ko‘proqdir, shuning uchun har doim nomuvozanat fazaning muvozanatga o‘tishga energetik intilishlar bor. Lekin bu jarayonning tezligi o‘ta sekin bo‘lishi mumkin (masalan oyna-o‘ta sovitilgan suyuqlik).

Agarda suyuqlikning ustida egri sirt chizig‘i bo‘lsa, ya’ni eritma mayda tomchi, yoki qattiq moddaning g‘ovaklarida joylashgan bo‘lsa, bug‘ning muvozanat bosimi silliq sirt ustidagi bosimdan katta darajada o‘xshamasligi mumkin.

Agarda suyuqlikni usti tekis holatda bo‘lmasa, eritmaga qo‘shimcha kapillyar kuchi ta’sir qiladi. Agarda suyuqlik moddaning g‘ovaklarini namlashtirmasa bu bosim musbatdir, agarda suyuqlik g‘ovakni namlasa aksincha manfiydir. Qo‘shimcha bosimning qiymati Laplas tenglamasi bilan ifodalanadi;

$$p = 2\sigma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (12.1.7)$$

bunda: p - kapillar bosim, din/sm^2 ;

σ - sirt tarangligi, erg/ sm²;

$(1/r_1 + 1/r_2)$ - sirtning egriligi;

$(r_1$ va $r_2)$ - ikkita perpendikular maydonlarida sirtning egrilik radiuslari, sm/sm.

Agarda suyuqlik sferik shaklda bo'lsa, $r_1 = r_2$ va $\rho = 2\sigma/r$.

$r_r = r_0 \exp(pV_m/RT)$ hisobga olsak:

bu yerda: p - bug'ning suyuqlik ustidagi bosimi;

p_p - bug'ning bosim ostidagi tarangligining qiymati;

ρ - suyuqlikka ta'sir qilayotgan bosim.

V_m - suyuqlikning molyar hajmi; T - harorat, K; R - gaz doimiyligi. P ni qiymatini tenglamaga qo'yib olamiz:

$$\rho = \rho_0 \exp(+ (2\sigma V_m / RT r)) \quad (12.1.8)$$

bunda «-» chiqib turgan meniskga ta'sir, «+» cho'kkan meniskga ta'sir.

Eritmani ustidagi bug'ning tarkibi suyuqlikning tarkibidan farq qiladi. Ideal eritmalarda bug' har doyim osonroq uchuvchan komponent bilan boyitilgandir. Eritma va bug'ning tarkiblari bir-biri bilan Raul qonuni bilan bog'langandir:

$$\rho_i = \rho_i^o N \quad (12.1.9)$$

bunda ρ_i - eritma ustidagi komponentning bosimi

ρ_i^o - toza komponentni ustidagi parning bosimi;

N - mol qismi.

Eritma ustidagi umumiy bosim hamma komponent bosimlarining yig'indisiga teng:

$$\rho_{um} = \sum \rho_i = \rho_1^o N_1 + \rho_2^o N_2 + \dots + \rho_n^o N_n \quad (12.1.10)$$

Raul qonuniga bo'ysunmaydigan real eritmalar uchun, eritma ustidagi komponentlarni partsial usuli quyidagi tenglamadan aniqlanadi:

$$\rho_i = \rho_i^o * \alpha_i = \rho_i^o \gamma_i N_i \quad (12.1.11)$$

$$\beta = \rho_1 / \rho_2 = (\rho_1^o \gamma_1 N_1 / \rho_2^o \gamma_2 N_2) \quad (12.1.12)$$

Agarda bitta komponentni bug'dagi partsiyal bosimi aniq bo'lsa, Gibbs - Dyugem tenglamasi yordamida ikkinchi komponentni partsiyal bosimi topilishi mumkin:

$$\ln p_v = (-N_A / N_v) \int d \ln p_v + C \quad (12.1.13)$$

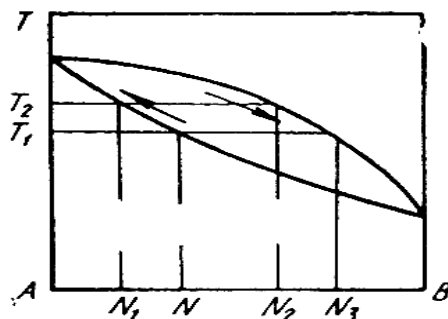
bu tenglama ko'pincha grafitli integrallanadi va C doimiyligi chegaraviy sharoitlaridan aniqlanadi, masalan: agarda $N_B = 1$

$$p_v = p_v^o$$

12.2. Metallarni qayta haydash jarayonining nazariy asoslari

Ikki komponentli eritmani bo'linish jarayonini ko'rib chiqamiz. Buning uchun qaynash harorati-tarkib diagrammasidan foydalanamiz (12.2-rasm).

Dastlabki eritma tarkibini N deb qabul qilamiz. T_1 haroratgacha qizitilganda, V -osonroq uchadigan komponentga boyitilgan N_3 tarkibli bug' paydo bo'ladi. Buning natijasida qolgan eritma qamroq uchadigan A komponentga boyitiladi va haydash jarayonida uning tarkibi o'q yo'nalishi bo'yicha o'zgaradi, harorat esa T_2 gacha ko'tariladi. Bunda bug' N_2 tarkibga ega bo'ladi. Shunday qilib, bug'ning yengil uchadigan komponent bilan maksimal boyitilishi jarayonning boshida uchraydi. Haroratning oshish davrida va toza A komponentga yaqinlashganda, suyuqlik va bug' tarkiblarning farq kamayadi va bo'linish darajasi pasayadi. Lekin baribir V komponentni qoldiq suyuqlikda, dastlabkiga nisbatan, kamroq bo'ladi.



12.2-rasm. Eritmani haydashda bug' va suyuq faza tarkiblarini o'zgarishi.

Diagrammadan ko‘rinib turibdiki, qayta haydashni faqat $N_3 N$ mintaqasida maqsadga muvofiqdir, chunki undan tashqarisida V komponentning bug‘dagi miqdori dastlabki eritmaga nisbatan kamroq bo‘ladi. Shuning uchun effektiv qayta haydash qandaydir o‘rtacha bosqichda to‘xtatilishi kerak. Agarda undan keyin kondensat va qoldiqni qayta haydalsa, komponentlarni qo‘shimcha bo‘linishlarini olish mumkin. Buning natijasida toza komponent olinguncha jarayonning qayta-qayta o‘tkazib olib borilishi mumkin. Moddalarni qayta haydash usuli bilan komponentlarning bo‘linishi metallurgiyada tez-tez uchraydi: masalan, ruxni boyitmadan chiqarish, po‘lat, qo‘rg‘oshin va qalaylarni vakuum yordamida tozalash, mis va boshqa metallarni aralashmalardan tozalash va bir qator boshqa jarayonlardir.

Molekular disstillyatsiya jarayonlari juda ham kam uchraydi, chunki ular uchun yuqori darajada vakuum bo‘lishi shartdir. Bu vakuumning chuqurligi 10^4 mm.sm.us. (molekulalarning erkin harakatlanishi taxminan bu sharoitlarda 0,5 m tashkil qiladi).

Distilyatsiya uchun bug‘ning yopishqoqlik oqimi xosdir va bu jarayon quyidagi tenglama orqali ta’riflanadi:

$$\omega_n = \beta_x (p_n^\circ - p) \text{ yoki } \omega_n = a (p_n^\circ - p) \quad (12.1.14)$$

bunda: $p = P_n + P_{kol}$ - sirt ustidagi bosim yig‘indisi;

P_n - bug‘ning partsial bosimi;

P_{kol} - gazning qoldiq bosimi.

Bug‘lanishning yopishqoqlik tarkibida jarayonning tezligi, asosan, bug‘ni suyuqlik sirtidan kondensatsiyalanadigan mintaqaga o‘tishi bilan bog‘langandir. Ularni hisoblashda bug‘ning bosim gradientini, gazning qoldiq bosimi va sistemaning geometriyasini hisobga olish kerak. Umumiy holatda statsionar jarayonda bug‘lanishning tezligini bug‘lanish va kondensatsiyalash jarayonining bir xil tezlik o‘tish sharoitida olish mumkin.

Parning diffuziya tezligini differensial tenglama yordamidakeltirish mumkin:

$$\omega_d RT_d / MDp = - qp / (p - qp) \quad (12.1.15)$$

bunda: ω_d - metall parining diffuziya tezligi, g/(sm².s);

M - parning molekulyar massasi, g/mol;

P - par va gazniig bosimining yig'indisi, din/sm²;

T_d - bug'lanish harorati, K;

dp - dx masofasida par bosimining o'zgarishi.

Disstillyatsiya o'ta nomuvozanat jarayon. Shuning uchun parning bug'lanish sirtidagi haqiqiy bosimi (P_p) muvozanatga (P⁰_p) nisbatdan kamroqdir, kondensatsiya sirtida esa - aksincha parning haqiqiy bosimi (p_k) muvozanatiga (P⁰_k) nisbatdan ko'proqdir. Apparat hajmida bug'lantiruvchi va kondensatorgacha bo'lgan masofada parning haqiqiy bosimi Pa chizig'i bo'yicha o'zgaradi. Sistemada umumiy bosim o'zgarmas bo'lgani uchun (p=p_a+p_q), qoldiq gazning bosimi dastgoh hajmida o'zgaruvchan bo'lib p_h chizig'i bilan tasvirlanadi. Uning qiymati bug'lanish sirtida eng kam va kondensatsiya yuzida esa eng ko'pdir. Shuni aytish kerakki, disstillyatsiya davrida dastgohlar bilan o'lchanadigan bosim bu qoldiq gazlarning bosimidir (p_{qoldiq}). Diffuziya tenglamasini izotermik jarayon uchun integrallash quyidagini beradi:

$$\omega_d \ln (p-p_k) / (p-p_i) \quad (12.1.16)$$

Bu yerda: ω_d - diffuziyani tezligi izotermik sharoitlarga mos keladi. Amaliyotda esa disstilyatsiya jarayoni ko'proq adiabatik sharoitlarida o'tadi. Adiabatik jarayon uchun integrallash quyidagini beradi

$$\omega_d = h \ln (P_k / (P_k - p_i^\circ + 2\omega_d d/a + a_k p_i^\circ / a)) \quad (12.1.17)$$

$$\text{yoki } p_i^\circ = P_k + (a_k p_k^\circ / a) + (2\omega_d / a) - P_k e^{-\omega_d h} \quad (12.1.18)$$

Bug'lanish sirtida bug'langan va kondensatsiyalangan atomlarning energiyasi bir xildir va bug'lanish harorati bilan aniqlanadi-Tp

$$(a = \alpha (M/2\pi RTp)^{3/2}) \quad (12.1.19)$$

Amaliyot nuqtai nazaridan, qayta haydalayotgan eritmani par fazasi tarkibini o'zgarishi muhimdir. Bu oson uchuvchan aralashmaning ajralib chiqqan vaqtini aniqlashga imkon yaratadi va qoldiqni tarkibidagi kam uchuvchan moddalarning miqdorligini belgilaydi. Hozirgi paytda hisobotlar tahminan qilinadi. Buning asosida eritmalar Raul qonuniga bo'ysunadi deb qabul qilinadi va moddalarning aniqlangan haroratda bug'lanish tezligi o'zgarmas deb qabul qilinadi. Hisoblarda uchuvchan komponentning bug'lanishi va qizitilgan dastgohda moddalarning qo'shimcha bo'linishi hisobga olinmaydi. Kinetikani yoritadigan asosiy tenglama Rele tomonidan yaratilgan:

$$\ln(G_0/G_t) = \int dy/(x-y) \quad (12.1.20)$$

bunda: G_0 va G_t dastlabki va t daqiqagacha qolgan eritmani massasi. x va y moddani eritmada va par fazasidagi foiz miqdor.

Raul qonuniga bo'ysunadigan eritmalar uchun Rele tenglamasi boshqa shaklda yozilishi mumkin:

$$\ln(N_b/N_b^{(0)}) = (\omega_b/\omega_A)\ln(N_A/N_{A(0)}) \quad (12.1.21)$$

bunda: ω_a va ω_v - moddalarning molyar bug'lanish tezligi;

$N_{A(0)}$ va $N_{b(0)}$ - moddalarning dastlabki eritmada molyar qismlari;

N_A va N_b - tanlab olingan vaqtdagi moddalarning molyar qismlari. Foizli og'irlikda tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$\lg(G_1/G_0) = (\omega_a/\omega_A - \omega_v) \{ (\omega_v/\omega_d) \lg(CX_1/X_0) - 100 - X_1 \} \\ \lg((100 - X_0 - X_1)/(100 - X_0)) \} \quad (91)$$

bunda: X_0 va X_j - A moddani eritmada dastlabki va T vaqtga mos bo'lgan foizlik miqdorligi;

G_0 va G - eritmani dastlabki va T vaqt o'tgan daqiqaga mos soni.

Molekular tartibda qayta haydashda moddalarning bug'lanish tezligining nisbatliklari aniqlanadi:

$$\omega_A/(\omega_A - \omega_v) = (P_A M_A^{3/2}/((P_A M_v^{1/2}) - (P_v M_A^{1/2}))) \quad (12.1.22)$$

$$\omega_A / \omega_V = (P_V/P_A) * (M_A/M_V)^{1/2} \quad (12.1.23)$$

Amaliy nuqtai nazardan eritmani tarkibi, harorat, qizitish tezligi va boshqa omillarning ta'sirini bilish katta ahamiyatga ega. Qayta haydashning tezligi dastlabki eritmani tarkibiga bog'liqdir. Qanchalik onson uchadigan moddaning miqdor ko'p bo'lsa, shuncha uchish tezligi yuqoridir, bug'lanish tezligiga qizitish quvvati ta'sir qiladi. Qizitish quvvatining o'zgarish sharoitida, oson uchadigan komponentning miqdor kamayib borish davrida eritmaning harorati oshadi. Buning natijasida bugni bosimi oshadi, lekin oson uchadigan moddaning miqdor kamayishi tezlikni ham pasayishiga olib keladi. Shunday qilib, bug'lanish tezligi o'z- o'zini boshqaradi. Jarayonning oxirida harorat tezlik bilan ko'tariladi. Haroratning tezlik bilan ko'tarilishi qayta haydashning yakunini belgilaydi.

Bug'lanish tezligiga kondensatsiyalanish harorati ham ta'sir qiladi. Boshqa sharoitlarni hisobga olmagan holda, qanchalik kondensatsiyalanish harorati kam bo'lsa, shuncha bug'lanish tezligi yuqori bo'ladi. Metalning bug'lanishiga uning sirtidagi holati ham rol o'ynaydi. Metallning sirtida oksid qatlami va qiyin eriydigan moddalarning to'planishi distsillyatsiya tezligini kamaytiradi.

Kondensatsiyalash haroratiga qarab metalni suyuq yoki qattiq fazalarga o'tkazish mumkin. Shuni aytib o'tish kerakki, bug'lanish va kondensatsiyalanish haroratlari jarayonning issiqlik balansiga deyarli ta'sir qilmaydi. Asosiy ulushni bug'lanish issiqligi kiritadi (> 80 %). Bug'larni kondensat holatiga o'tishda moddalarning qo'shimcha bo'linishi yuz beradi. Bunday jarayonga yuqori harorat talab qilinadi va bunda aralashmaning qayta bug'lanish tezligi kondensatsiyalanish tezligiga teng yoki yuqoriroq bo'lishi kutiladi.

12.3. Bug'lanish va kondensatsiyalanish jarayonlarining

mexanizmi va kinetikasi

Bug'lanish va kondensatsiyalangan faza o'sishini o'rganishda asosiy e'tibor kelayotgan molekulani kondensatsiyalangan faza sirti bilan o'zaro ishiga qo'yiladi.

Vaqt birligida ma'lum kondensatsiyalangan faza bilan to'qnashayotgan molekulalarning soni teng:

$$I = (2\pi mkT)^{-1/2} p = x p \quad (12.3.1)$$

Bu yerda; I - sirt bilan to'qnashayotgan molekulalar oqimi, $1/(sm^2/s)$;

m - bitta molekulaning massasi, g;

k - Boltsman doimiyligi, erg/grad;

T - absolyut harorat, K;

r – bosim, din/ sm^2 .

$$x = (2\pi mkT)^{-1/2} \quad (12.3.2)$$

Agarda to'qnashayotgan molekulalarning $(1-\beta)$ qismi kondensatsiyalanmasdan, aksincha, gaz fazasiga qaytib ketsa, kondensat fazasiga o'tgan molekulalarning oqimi quyidagicha bo'ladi:

$$I = \beta xp \quad (12.3.3)$$

bunda: β - orqaga qaytarish koeffitsiyenti.

Qabul qilinganki β ni umumiy bosimga bog'liqlik emasligi. β ni qaytarish koeffitsiyenti deb nomlansa, amaliyotda bu qaytarilmaydigan molekulalarning qismidir. Hozircha bir bosqichli jarayonni ko'rib chiqyaamiz, ya'ni sirtga tushayotgan molekulalar bevosita kondensatsiyalangan fazaga o'tadi. Bu faqat suyuqlik bilan ish olib borilganda uchrashishi mumkin.

Agarda kondensatsiyalangan fazaning ustidagi bug'ning bosimi to'yingan (p_t) faza bosimiga teng bo'lsa, bu holatda dinamik muvozanat ro'y beradi. Bug'lanayotgan va kondensatsiya fazasiga o'tgan molekulalarning soni bir-biriga tengdir va uning o'lchami - βxp ga teng. Bug'ning haqiqiy bosimidan qat'iy nazar, sirtan ajralib chiqayottan molekulalarning soni to'yingan bug' bosimining soniga tengdir - βxp_t . Agarda bug'ning bosimi muvozanat qiymatidan ajralib tursa, yig'indi oqim eritma tarkibiga o'tgan molekulalarning va sirtni tashkil etayotgan molekulalarning ayirmasiga tengdir:

$$I = \beta xp - \beta xp_H = \beta x (p - p_H) \quad (12.3.4)$$

Shunday qilib, agarda $(p-p_H) < 0$ bo'lsa bug'lanish ro'y beradi, $(p-p_H) > 0$ – aksincha bo'lsa kondensatsiyalanish.

Bug'ning kristallik fazasida kondensatsiyalanish ikki bosqichli jarayondir. Hamma sirt bilan to'qnashayotgan molekulalarning β qismi adsorbirlangan qatlamda qoladi. Qolgan molekulalar esa gaz fazasiga qaytariladi. β adsorbirlangan molekulalarning ayrim soni yana bug'lanadi va faqat kam qismi kristal panjaraga kiradi.

Shunday qilib bu holatda to'liq kondensatsiya koeffitsiyentini quyidagi tenglama bilan aniqlasa bo'ladi:

$$I = \alpha x (p-p_i) \quad (12.3.5)$$

Odatda α koeffitsiyenti bosimga nisbatan doimiy bo'lmaydi. Shuni nazarda tutish kerakki strukturadagi deffektlar zarrachani o'sishiga katta ta'sir qiladi.

To'liq kondensatsiyalanish va metalni erkin bug'lanishi uchun α ni qiymati 1 ga tengdir. Ko'p nometallar uchun erkin bug'lanish koeffitsiyenti 0,2 - 1,0 oralig'ida joylashgan. Bu koeffitsiyentni qiymati past haroratlarda 1 ga yaqinlashadi va ko'pincha qaynash haroratiga yetish davrida kichkina qiymatlarga ega bo'ladi. To'plangan tajriba bo'yicha, kristallarning kondensatsiyalanishi bug'lanishga nisbatan sekinroq o'tadi deyishga asos bermaydi. Bu koeffitsiyentning qiymatiga aktivlik energiyasi katta ta'sir qiladi. Taxminan $\alpha = 1$ teng bo'lganda aktivlik energiyasi deyarli katta emas. Koeffitsiyentning bir xil modalar uchun kichik qiymatlari aktivlangan jarayon bilan bog'lanishi mumkindir. Shunday qilib, bug'langan holatda qaytarilgan molekulalarning past portsial bosimi ushlab turiladi.

Shu paytgacha bug'lanish - kondensatsiyalanish jarayonlarini biz tayyor faza bor deb ko'rib chiqayapmiz. Kondensatsiyalangan faza tayyor holatda bo'lmagan vaziyatda, bug'ning kondensatsiyalanishini ko'rib chiqish katta amaliy ahamiyatga ega.

Metastabil mintaqasining borligi kurtak paydo bo'lishida qiyinchiliklar bilan bog'liqdir. Har qanday o'ta to'yinishga o'ziga xos kurtakning kritik diametri borki, ana shundan qaysidan boshlab tomchining o'lchamlari o'sib boradi. Qanday qilib kurtak paydo bo'lishi mumkin? Gomogen sharoitda kurtak bug'da zichlikning fluktuatsiya natijasida paydo bo'lishi mumkin. Bug'ning hajmida gomogen kurtak paydo bo'lishidan tashqari zarracha dastgohning devorida yoki boshqa moddaning sirtida paydo bo'lishi mumkin. Geterogen sharoitida kurtak ancha osonroq paydo bo'ladi. Buning natijasida diagrammadagi AB chizik faqat termodinamik muvozanat bilan belgilansa, A¹B¹ chizig'i tajribaning fizikaviy sharoitlari va boshqa moddaning chang bo'lishi bilan aniqlanadi. Yuqorida aytilgan hamma xulosalar bug'ning qattiq fazaga kristallanishiga ham tegishlidir. Agarda bug'dan kristall o'sib borsa, jarayon ikki bosqichda o'tib boradi: birinchi bosqichda bug'dan chiqqan molekulalar adsorbirlangan qatlamni tashkil qilishadi, ikkinchi bosqichda esa adsorblangan molekulalar qattiq moddaning kristallariga o'tadi.

12.4. Eritmaning qaynashi

Eritmaning qaynash haroratida suyuqlikning ustidagi bug'ning bosimi tashqari bosimga tengdir. Tashqari bosim o'zgarishida qaynash xarorati ham o'zgaradi. Suyuqlikning pufakcha paydo bo'lishi uchun, uni sirtiga nisbatdan ko'proq qizishi kerak. Bu suyuqlikning gidrostatik bosimini va pufakchadagi kapillyar bosimni bartaraf qilishga kerakdir. Shunday qilib pufakchadagi paydo bo'lgan bosim teng bo'lishi kerak:

$$P_p = P_{\text{tash}} + h\rho g + 2\sigma/r \quad (12.4.1)$$

$$h\rho g = P_{\text{tash}} + \Delta P \quad (12.4.2)$$

bunda: P_p - pufakchadagi bosim, din/sm^2 ;

P_{tash} - tashqaridagi bosim, din/sm^2 ;

$h\rho g$ - gidrostatik bosim (h - pufakcha paydo bo'lgan chuqurlik, sm ; ρ - eritmaning zichligi, g/sm^3 ; g - erkin tushishning tezligi, sm/sek^2), din/sm^2 ;

$2\sigma/r$ - kapillyar bosim (σ - sirt tarangligi, erg/sm²; r - pufakchanning radiusi, sm), din/sm².

Tashqi bosimning kamayishida ΔP ni qiymati o'sib boradi va o'sha chuqurlikda pufakcha paydo bo'lishi uchun suyuqlikni qo'shimcha qizdirish zarurdir.

Metallarda yuqori issiqlik o'tkazish xususiyati bo'lgani sababli, katta harorat gradientini olish qiyindir. Undan tashqari, metallarning bug'lanishi ko'pincha bosimning kamayishida uchrab turadi, shuning uchun metallar uchun qaynash suyuqlikning sirtidan bug'lanish shaklda uchraydi.

Tashqari bosimning o'ta kamayishida shunday daqiqa paydo bo'lishi mumkinki, bunda molekulaning erkin harakatlanishi dastgohning o'lchamlari bilan yaqinlashadi. Bu bug'lanishning molekulyar tartibi deb ataladi, bug'lanish tashqi bosimga bog'liq bo'lmay qoladi. Bug'lanishning tezligi faqat haroratga bog'liqdir. Molekular tartibda bug'lanishning tezligi Lengmur tepglamasmi bilan yoziladi:

$$\omega = \beta P_H^o (M/2\pi RT)^{1/2} \quad (12.4.3)$$

bunda: ω - molekular tartibdagi bug'lanishning tezligi, g/sm² sek;

P_H^o - belgilangan haroratda bug'ning muvozanat bosimi, din/sm²;

β - qaytarilish koeffitsiyenti;

M - molekular ogirlik, g/mol;

R - universal gaz doimiyligi, erg/mol.grad.

Kimyoviy tahlillar asosida jismning mineral tarkibini va solishtirma issiqlik sig'imini aniqlash

1819-yilda fransuz olimlari Dyulong va Pti turli metallarning issiqlik sig'imini tekshirib ko'rib, qattiq holatdagi oddiy modda solishtirma issiqlik sig'imining shu oddiy moddaga tegishli element atom og'irligiga ko'paytmasi ko'pchilik elementlarda taminan bir xil bo'lib, o'rta hisob bilan 6,3 ga teng

ekanligini topdilar. Bu ko‘paytma 1 gramm-atom elementni 1° ga qizdirish uchun zarur issiqlik miqdori bo‘lganligidan, u *atom issiqlik sig‘imi* deb ataladi. Shu qonuniyat *Dyulong va Pti qoidasi* deb ataladigan bo‘ldi.

Elementlarning atom issiqlik sig‘imi taxminan $6,3 \text{ kal/g} = \text{atom.grad. gat}$ eng. 12.1 - jadval bu qoidani yaqqol ko‘rsatib beradi.

12.1-jadval

Ba‘zi elementlarning issiqlik sig‘imlari

Element	Atom og‘irligi	Solishtirma issiqlik sig‘imi, kal/g · grad	Atom issiqlik sig‘imi, kal/g atom-grad
Magniy	24,31	0,235	6,1
Oltinugurt	32,06	0,176	5,6
Temir	55,85	0,107	6,0
Mis	63,54	0,092	5,9
Rux	65,37	0,091	6,1
Qalay	118,69	0,053	6,4
Yod	126,90	0,052	6,6
Oltin	196,97	0,031	6,0
Qo‘rg‘oshin	207,19	0,031	6,3

Dyulong va Pti qoidasidan 6,3 ni oddiy moddaning solishtirma issiqlik sig‘imiga bo‘lish yo‘li bilan ayni element atom og‘irligining taqribiy qiymatini topish mumkin, degan xulosa kelib chiqadi. Oddiy moddaning solishtirma issiqlik sig‘imini esa tajriba yo‘li bilan topish oson.

Atom og‘irliklarini aniqlashning yuqorida ko‘rib chiqilgan metodlari juda aniq natijalar bermaydi, chunki birinchidan tomondan, molekular og‘irlikni bug‘ zichligiga qarab topishning aniqligi ahyon-ahyonda 1% dan oshadi; ikkinchi tomondan Dyulong va Pti qoidasi atom og‘irlikning taqribiy qiymatinigina topishga imkon beradi. Ammo bu metodlarning biri bilan topilgan atom og‘irlikni shu elementning ekvivalentiga solishtirib ko‘rish yoli bilan to‘g‘rilash

(ya'ni, atom og'irlikning aniq qiymatini topish) qiyin emas. Masalan, volfram (W) metalining solishtirma issiqlik sig'imi $C_W = 0,035 \text{ kal/g} \cdot \text{grad}$ ga va uning ekvivalenti $E_W = 30,65 \text{ g} \cdot \text{ekv}$ ekanligini bilgan holda Dyulong va Pti qoidasiga binoan atom massani aniqlaymiz:

$$A_r(W) = 6,3/C_W = 6,3/0,035 = 180 \text{ g}$$

Bu qiymat esa taqribiy qiymatdir, shuning uchun uni ekvivalenti bilan solishtirgan holda avval valentligini va so'ngra aniq atom massasini topamiz:

$$\text{Valentlik (W)} = A_r/E_W = 180/30,65 = 5,87$$

Valentlikning qiymati butun songa teng bo'lgani uchun bu sonni yaxlitlab ($5,87 \approx 6$), so'ngra ekvivalentiga ko'paytiramiz:

$$A_r(W) = 6 \cdot 30,65 = 183,9 \text{ m.a.b. ga teng.}$$

Mavzuga oid namunaviy masala va mashqlar yechish

1-masala. Sulfidli mis rudasi xalkopirit va oxristosilikatdan tashkil topgan. Tahlilga ko'ra unda 16,2% sulfidli mis; 9,0 % sulfidli oltingugurt bor. Rudadagi bornit va xalkopirit miqdorini aniqlash kerak.

Yechish. Avval masalani umumiy ko'rinishida yechamiz. Bornitning rasional formulasi $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{S}$ ($m=685,8$) xalkopiritning $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ ($m=367,2$), ya'ni ikkala mineral Cu_2S va Fe_2S_3 dan iborat. Rudadagi misning miqdori tarkibini bilgan holda Cu_2S ($m=159,3$) summasini hisoblash mumkin, sulfidli oltingugurtning miqdorini bilib Fe_2S_3 ($m=207,9$)ning yig'indisini hisoblash mumkin.

Hisoblangan Cu_2S ni A bilan Fe_2S_3 ni B bilan bornitning miqdorini x bilan va xalkopiritning miqdorini y bilan belgilab tenglama tuzamiz:

$$1) \text{Cu}_2\text{S} \quad x = \frac{3 \cdot 159,3 \cdot x}{685,8} + \frac{159,3 \cdot y}{367,2} = A,$$

$$2) \text{Fe}_2\text{S}_3 \quad x = \frac{207,9 \cdot x}{685,8} + \frac{207,9 \cdot y}{367,2} = B.$$

Tenglama yechimi quyidagicha;

$$0,6968x + 0,4338y = A$$

$$0,3031x + 0,5662y = B$$

$$X = (A - 0,4338y) : 0,6968$$

$$Y = (B - 0,3031x) : 0,5662$$

$$X = 1,435A - 0,6225y$$

$$Y = 1,766B - 0,5354x$$

$$X = 1,435A - 0,6225(1,766B - 0,5354x)$$

$$Y = 1,766B - 0,5354(1,435A - 0,6225y)$$

$$X = 1,435A - 1,1B + 0,333x$$

$$Y = 1,766B - 0,7683A + 0,333y$$

$$X - 0,333X = 1,435A - 1,1B$$

$$Y - 0,333Y = 1,766B - 0,7683A$$

$$0,667x = 1,435A - 1,1B$$

$$0,667y = 1,766B - 0,7683A$$

Tenglama sistemasini yechib quyidagini olamiz.

$$X = 2,15A - 1,65B \quad \text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Cu}_2\text{S uchun}$$

$$Y = 2,65B - 1,15A \quad \text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S uchun}$$

Rudadagi misolning miqdorini hammasi

$$x = \frac{2159,3 \cdot 16,2}{2 \cdot 63,6} + 19,9 = A.$$

Oltingugurtning miqdori

Cu $19,9 - 16,2 = 3,7\%$ sulfidli oltingugurt qoldig'i $9,0 - 3,7 = 5,3\%$ quyidagi miqdorda Fe_2S_3 hosil qilinadi:

$$\frac{207,9 \cdot 5,3}{3 \cdot 32,1} = 11,4\% = B.$$

Tenglamaga qo'yamiz

$$X = 2,15 \cdot 19,9 - 1,65 \cdot 11,4 = 24,0\% \text{ bornit}$$

$$Y = 2,65 \cdot 11,7 - 1,15 \cdot 19,9 = 7,3\% \text{ xalkopirit}$$

2-masala. Massasi 128 g bo'lgan temir kalorimetrdagi $8,4^\circ\text{C}$ haroratli 240 g suvga, 100°C gacha qizdirilgan 192 g massali metall jism tushirilgan.

Kalorimetrda oxirgi harorat $21,5^{\circ}\text{C}$ bo'lganligi aniqlangan. Jism moddasining solishtirma issiqlik sig'imini aniqlang.

Berilgan:

m_k – 128 g kalorimetrning massasi,

m_c – 240 g suvning massasi

t_1 – $8,4^{\circ}\text{C}$ suv va kalorimetrning boshlang'ich haroratsi

m_j – 192 g isitilgan jismning massasi

t_2 – 100°C jismning boshlang'ich haroratsi

θ^2 – $21,5^{\circ}\text{C}$ aralashmaning haroratsi

Jadvaldan olingan:

$c_k = 460 \text{ J/kg*grad}$ - temirning solishtirma issiqlik sig'imi

$c_c = 4190 \text{ J/kg*grad}$ - suvning solishtirma issiqlik sig'imi

Topish kerak:

c_j – jism moddasining solishtirma issiqlik sig'imi

Metall jismning sovishda bergan issiqligi:

$$Q_k = c_j m_j (t_2 - \theta)$$

Kalorimetrning olgan issiqligi:

$$Q_k = c_k m_k (\theta - t_1)$$

Kalorimetrda suvning olgan issiqligi:

$$Q_c = c_c m_c (\theta - t_1)$$

Energiyaning saqlanish qonuniga qarab issiqlikning tenglamasini tuzamiz:

$$Q_k + Q_c = Q_j$$

yoki

$$c_k m_k (\theta - t_1) + c_c m_c (\theta - t_1) = c_j m_j (t_2 - \theta)$$

Yechish:

$$c_j = (m_k c_k + m_c c_c) (\theta - t_1) / m_j (t_2 - \theta)$$

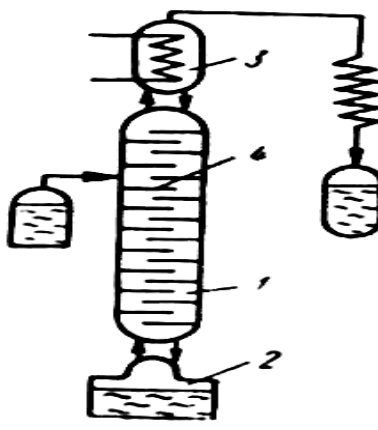
Javob: moddaning solishtirma issiqlik sig'imi $920 \text{ j/ kg} \cdot \text{gradga}$ teng.

Nazorat savollari

1. Muzning solishtirma issiqlik sig'imini aniqlang.
2. Misning solishtirma issiqlik sig'imini aniqlang.
3. Magnetitning tarkibiy qiymatini aniqlang.
4. Xalkopiritning tarkibidagi temirning miqdorini aniqlang.

12.5. Rektifikatsiya

Rektifikatsiya bu ko'p marta takrorlangan haydash jarayonidir. Rektifikatsiya dastgohlarida asosan nasadka va likopcha shaklidagi rektifikatsion kolonnalar qo'llanadi. Likopchali (barbotaj) kolonnani tuzilishini ko'rib chiqamiz (32.1-rasm).



12.5-rasm. Rektifikatsion dastgohning sxemasi.

1-kolonna; 2- kub; 3- defliktor; 4-ta'minlovchi likopcha.

Barbotaj kolonna vertikal truba shaklda. Bu truba ma'lum masofalar oralig'ida gorizontal likopchalar bilan moslangan. Likopchalar har xil konstruksiyalik bo'lishlari mumkin. Ularning vazifasi eritma va bug'ni belgilangan yo'nalishda siljitishdir. Bu siljitishda eritma bilan bug' ko'p marta bir-biri bilan aloqada bo'ladi. Eritma kolonna bo'yicha tepadan pastga qarab harakatlanadi va yuqoridagi

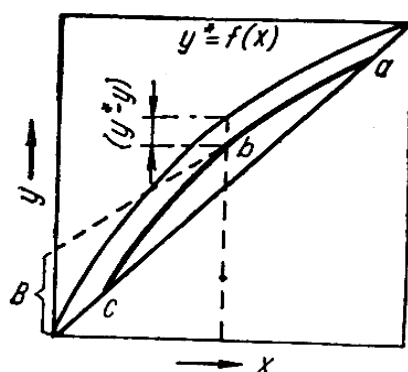
likopchadan pastga oqib tushadi. Har bitta likopchada o'zini eritma qatlami bordir. Par esa pastdan tepaga qarab xarakterlanadi va har bitta likopchada eritma xajmidan o'tadi. Dastgohning pastki qismida qaynatuvchi, yoki kub bordir. Uning vazifasi-kalonnadan oqib tushgan suyuqlikning par holatiga o'tkazishdir. Yuqori qismida deflegmator joylashgan. Uning vazifasi bug'ni kondensatsiyalash va kondensatning qismini (flegmani) kalonnaga qayta yuklashdir.

Uzluksiz ishlayotgan kolonnalarda dastlabki aralashma dastgohning o'rta qismiga - ta'minlovchi likopchaga yuklanadi. Ta'minlovchi likopcha kolonnani ikki qismga bo'ladi: yuqori qism – bug'larni boyitadigan, ya'ni kam bug'lanadigan modda bilan boyituvchi va pastki qism suyuqlikni kamaytiruvchi va qaynatuvchiga faqat yuqori bug'lanish xususiyatiga ega bo'lgan moddani tushirishdir. Kolonnaning yuqori qismidan kam qaynaydigan komponent ajratib olinadi, uning nomi rektifikator, kubdan esa yuqori qaynaydigan komponent olinadi.

Agarda kolonna uzluksiz ishlasa, unda dastlabki xomashyo kubga yuklanadi. Kolonnani o'zi dastgohning yuqori qismida ishlaydigan shaklda xizmat qiladi.

Rektifikatsiya davrida fazalararo moddalarning almashuvi oqib o'tadi va bunda bug' kam qaynaydigan modda bilan boyiydi, eritma esa yuqori qaynaydigan modda bilan boyiydi. Jarayonning oqib o'tishiga muvozanatdan tashqari bo'lgan holat ko'maklashadi.

Muvozanat va haqiqiy moddaning miqdorini diagrammada bug'ning tarkibi (y)- eritmaning tarkibi (x) diagrammasi bilan tasavvur qilsa bo'ladi (12.4-rasm).



12.6-rasm. Rektifikatsion kolonnani muvozanat va ishchi chiziqlari.

Muvozanat chizig'i $y^*=f(x)$ termodinamik funksiyalari orqali topiladi. Haqiqiy miqdorlikni aniqlaydigan ishchi chiziqlar kolonnaning modda balansidan topiladi. Asosiy tenglama quyidagi shaklda keltirilgan:

$$y = (1/G) \cdot x + ((y_k - (1/G) \cdot x_k) \quad (12.5.1)$$

bunda: 1 va G - suyuq va bug' fazalarining sarfi;

y, x va y_k, x_k - moddaning bug', suyuq fazalardagi davriy va shu moddaning o'zini kolonnaning yuqori qismdagi miqdor.

Rektifikatsiyaning asosiy tushunchalaridan biri - flegma sonidir. Flegma soni o'zi bilan flegmaning sonini, distilyat sonini nisbatligi bilan aniqlanadi ($R=F/P$). Tenglamaga flegma sonini kiritsak kolonnaning mustahkamlash qismi uchun ishchi chiziq formulasini olamiz:

$$y = R/(R+1) \cdot x + x_p / (R+1) \quad (12.5.2)$$

bunda: x va x_p - moddaning eritmadagi davriy va distillyatdagi miqdorligi. Bunda bug'ning va distilyatning tarkibi bir xil deb qabul qilingan. Distilyatning aniqlangan tarkibidan ishchi chiziqning joylanishi faqat flegma soniga bog'liqdir, chunki u o'qidan olingan kesim: $B=x_p/(R+1)$ agarda distillyat olinmasa va flegma soni juda xam katta bo'lsa, $B=0$ va ishchi chiziq diagrammaning diaganali bilan bir xildir. Distilyatning ajratib olish ko'payishi bilan flegma soni kamayadi va ishchi chiziq soat o'qi kabi aylanadi. Flegma sonining optimal qiymati katta ahamiyatga ega, chunki unga dastgohning o'lchamlari va issiqlikning sarfi bog'liqdir. Shunday qilib R qiymatiga kapital va ekspluatatsion sarf harajatlar bog'liqdir.

Texnika-iqtisodiy hisobotlarda flegmaning ortiqcha soni koeffitsiyenti kiritiladi va bu son ishlab turgan flegma sonini minimal qiymatiga nisbatligidir:

$$\beta_R = R_D / R_{\min} \quad (12.5.3)$$

Ko'pchilik vaziyatlarda bu koeffitsiyentning qiymati 1,04-1,50 oralig'ida bo'ladi. Kolonnaning pastki qismida suyuqlikning soni flegmadan ko'proqdir, chunki unga ta'minlovchi likopchadagi aralashma qo'shiladi. Agarda bir k/mol distilyatga to'rg'ri keladigan ta'minlovchi suyuqlikning $f=F/P$ deb belgilasak, kolonnaning pastki qismga moslangan ishchi chiziqning tenglamasini kattarib chiqarsak bo'ladi:

$$y = ((R+f)/(R+1)) * x + ((1+f)/(R+1)) * x_n \quad (12.5.4)$$

bunda: x_n - moddaning kolonna pastki qismidagi miqdori.

Massa almashuv apparatning asosiy hisoblardan biri - uni balandligini aniqlashdir. Balandlikni quyidagi tenglama yordamida aniqlash mumkin:

$$H = (G/(K_y a S)) * (y_K - x_n) / \Delta y_{yp} \quad (12.5.5)$$

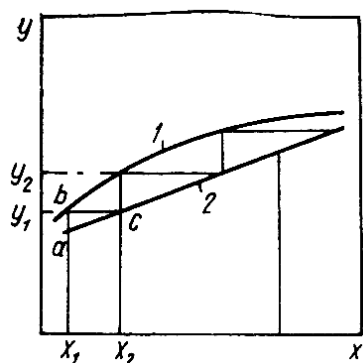
bunda: H - dastgohning balandligi, m;

K_y - massa o'tkazishning hajmiy koeffitsiyenti, m/sek;

S - kolonnaning sirt kesimi, m^2 ;

a - bitta nasadkani solishtirma sirti, m^2/m^3 ;

Pog'onali kontakt bo'lgan dastgohlarda balandlikni analitik va grafik usullari bilan topiladi. Oxirgi paytgacha nazariya bosqichlari tushunchalaridan foydalanilgan. Nazariy likopchalarining soni deb dastgohning bir qismini ajratib olingani aytiladi. Ushbu qismda miqdorlik muvozanat holatida deb qabul qilinadi. Muvozanat likopchalarining soni grafik usul bilan topilishi mumkin (12.6-rasm).



1-muvozanat chizig'i;

2 -ishchi chiziq.

12.7-rasm. Rektifikatsion kolonnani nazariy likopchalar sonini aniqlash.

Birinchi likopchadagi miqdorlikni x_1 (ishchi chiziqda «a» nuqta) deb qabul qilamiz. Moddaning bug‘ fazadagi muvozanat miqdorigi y_1 bo‘ladi muvozanat chizig‘ida «h» nuqta va ishchi chiziqda «s» nuqta). Bosqich «axs» nazariya miqdorlik o‘zgarishlarini belgilaydi. Bu qurilmalarni ishchi va muvozanat oralig‘ida davom ettirib miqdorlikni o‘zgarish bosqichlarining sonini topamiz. Keltirilgan misolda muvozanat likopchalarining soni $(n t)=2,4$.

Nazariya bosqichlardan sonini haqiqiy sonlardan o‘tishga kolonnadan foydalanish koeffitsiyenti kiritiladi:

$$\eta = \eta_t/p_d \quad (12.5.6)$$

Bunda p_d haqiqiy likopchalarning soni.

Likopchalardan foydalapish koeffitsiyenti fazalarning xususiyatlari va harakatlanish xarakteriga bog‘liqdir va 0,3-0,8 oralig‘ida o‘zgaradi. Odatda uni amaliyot nuli bilan topiladi. Haqiqiy likopchalarning soni zamonaviy anatilik yoki grafik usullari bilan topiladi.

Analitik usul. Agarda kolonnani bitta bosqichini effektivligi aniq bo‘lsa, haqiqiy bosqichlarniig soni quyidagi tenglama yordamida topiladi:

$$p_d = (\lg (A(1-\varphi) / (A-\varphi)) / \lg ((1-E_y (1-1/A))) \quad (12.5.7)$$

bunda: p_d - haqiqiy bosqichlarning soni;

E_y - bitta bosqichning effektivligi;

φ - ajratib olish koeffitsiyenti.

ILOVALAR
1-ILOVA
ENG MUHIM MODDALAR NOMI VA ULARNING KIMYOVIY
FORMULALARI

A Alebastr	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Aluminiyli achchiqtosh	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$
Adipin kislota	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
Akril kislota	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
Akrilonitril	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$
Alanin (2-amino propan kislota)	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Aldol	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$
Allil (propen radikal)	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
Allil xlorid	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
Al'nit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
Alunit	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$
Aluminiy karbid	Al_4C_3
Amalgama	$\text{Hg} + \text{Me}(\text{Au}, \text{Pt}, \text{Na})$
Ammiak	NH_3
Ammonal	$\text{NH}_4\text{NO}_3 (72\%) \cdot \text{Al} (25\%) \cdot \text{C} (3\%)$
Ammoniy ioni	NH_4^+
Ammoniy karbid	$(\text{NH}_4)_8\text{C}_2$
Ammoniy dixromat(bixromat)	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Ammofos	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Ammoniy rodanid	NH_4SCN
Ammoniy sianat	NH_4OCN
Ammoniy sianid	NH_4CN
Anilin (fenil amin)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$
Angeizit	PbSO_4
Angidrid (o'lik gips)	CaSO_4

Angidron	$Mg(ClO_4)_2$
Anortit	$Ca[Al_2Si_2O_8]$
Antifriz (etilen glikol)	$HO-CH_2-CH_2-OH$
Antimonat kislota	H_3SbO_4
Antrosen (3 halqali aren)	$C_{14}H_{10}$
Apatit (fosforit, suyak talqoni)	$Ca_3(PO_4)_2$
Apatit (kalsiy fosfid)	Ca_3P_2
Arbutin glikozidi	$HO-C_6H_4-O-C_6H_{11}O_5$
Arsenat kislota	H_3AsO_4
Arsenit kislota	H_3AsO_3
Arsenopirit	$AsFeS$
Arsin	AsH_3
Arginin aminokislota	$NH=C(NH_2)-NH-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH$
Argentit (kumush yaltirog'i)	Ag_2S
Asal (glukoza + fruktoza)	$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$
Asbest	$CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$
Asetat (sirka, etan) kislota	CH_3COOH
Asparagin aminokislota	$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Asparagin	$NH_2-CO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Aspirin	$HOOC-C_6H_4-O-CO-CH_3$
Asetofenon	$CH_3-C-C_6H_5$
Aseton (dimetil keton)	$CH_3-CO-CH_3$
Asetilen	C_2H_2
Astraxanit	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
Atirgul hidli spirt (fenil etil spirt)	$C_6H_5-C_2H_5-OH$
Austenit (uglerodning gamma-temirdagi (singish) qattiq eritmasi)	$\gamma-Fe + C$
Akvamarin (zumrad, smagard)	$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Albit	$NaAlSi_3O_8$
Aleksandrit	$BeO \cdot Al_2O_3$
Azeotrop	chumoli kislota ning 77,5% li suvdagi eritmasi

Azid kislota (azotimin)	HN_3 (4 ta sigma, 2 ta pi)
Azurit	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
AMF	adenozin mono fosfat nukleotidi
ADF	adenozin di fosfat nukleotidi
ATF	adenozin tri fosfat nukleotidi
B Baddeleit	ZrO_2
Barit	BaSO_4
Bariy ferrat	Ba_2FeO_4
Bariy xlorid	BaCl_2
Bariy nitrat	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Bariy gidroksid	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
Bakelit	fenol formaldegidli smola
Benzin (asosi oktan)	C_8H_{18}
Benzil (toluol radikali)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$
Benzil spirt	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$
Benzoy kislota	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
Benzol	C_6H_6
Berlin lazuri (Berlin zangorisi)	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
Bertole tuzi (kaliy xlorat)	KClO_3
Betayin	$\text{R-CH}(+\text{NR}_3)\text{-COO}$
Billur shisha (xrustal)	shisha + $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$
Bishafit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Bo‘r (kalsit, marmar, ohaktosh)	CaCO_3
Butan	C_4H_{10}
Boksit (gidrargillit, bayerit)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Fe_2O_3)
Bor karbid (juda qattiq)	B_4C_3
Bor nitrid (qattiqligi olmosdan keyin)	BN
Boranlar (bor gidridlari)	$\text{BH}_3, \text{B}_2\text{H}_3, \text{B}_4\text{H}_{10}, \text{B}_5\text{H}_9, \text{B}_5\text{H}_{11}, \text{B}_6\text{H}_{10}, \text{B}_6\text{H}_{14}$
Borazol (anorganik benzol)	$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$
Borasit	$2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$

Bort (karbonatli olmos)	C_n
Botqoq gazi (metan)	CH_4
Borat kislota	H_3BO_3
“Bromli dori” (asab kasalliklari, uyqusizlikka davo) suyultirilgan NaBr eritmasi	
Brom silvinit	$NaCl \cdot KBr$
Braunit (marganes (III)-oksid)	Mn_2O_3
Bromid kislota	HBr
Bromit kislota	$HBrO_2$
Bromat kislota	$HBrO_3$
Bura (berak, tanakur)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Buraning durlari	$Cu(BO_2)_2$
C Chili selitrasi	$NaNO_3$
Chumoli kislota	$HCOOH$
Chumoli spirti	$HCOOH$ ning spirtidagi 1,25% li eritmasi
Choy sodasi (ichimlik sodasi)	$NaHCO_3$
Chumoli aldegid (formaldegid)	CH_2O
D Dala shpatidagi oq loy	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Dala shpati	CaF_2
Divinil	$CH_2=CH-CH=CH_2$
“Dore” qotishmasi	$Au + Ag + Se + Te$ shlami (qotishmasi)
Dolomit	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
Dixromat (bixromat) kislota	$H_2Cr_2O_7$
Diammofos	$(NH_4)_2HPO_4$
Defolyant (g‘oza bargini to‘kuvchi)	$Mg(ClO_3)_2$
Dimetil formamid	$O=CH-N(CH_3)_2$
Dioksan	$(CH_2)_4O_2$
Dekaboran	$B_{10}H_{14}$
Dezoksiriboza	$C_5H_{10}O_4$
Diazometan	CH_2N_2
Diarsin	As_2H_3

Diaspir	Al(OH)_3
Diboran	B_2H_6
Difosfat (pirofosfat) kislota	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Difosfin	P_2H_4
Diamid	$\text{HN}=\text{NH}$
Dirodan	NCS-SCN
Disian (soxta galogen)	NC-CN
Distannan	Sn_2H_6
“Do‘zax toshi”	AgNO_3
Dvimarganes (Mendeleyev Reniy elementini shunday atagan)	Re
DNK	dezoksiribonuklein kislota
DGTF	dezoksiriboza-guanin tri fosfat
DTTF	dezoksiriboza-timin tri fosfat
E Etandi (oksalat, shavel, otquloq) kislota	HOOC-COOH yoki $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Etilen (Gollandiyalik kimyogarlar yog‘i)	C_2H_4
Etilen glikol (antifriz)	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
Ebonit	32% dan ko‘p S bilan kauchukni vulkanizatsiyalash mahsuloti
Etilen oksid (etoksid yoki epoksid)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
Etoksi etan (oddiy dietil efir)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ yoki $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$
Eykozan (petrushkada uchraydi)	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$
Eruvchan shisha	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ yoki $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$
Ekaaluminium (Mendeleyev Galliy elementini shunday atagan)	Ga
Ekabor (Mendeleyev Skandiy elementini shunday atagan)	Sc
Ekasilitsiy (Mendeleyev Germaniy elementini shunday atagan)	Ge
Ekamarganes (Mendeleyev Texnitsiy elementini shunday atagan)	Tc
Enant (n-geptan) kislota	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-COOH}$
F Fosfat angidrid	P_2O_5
Fosfat (ortofosfat) kislota (3 negizli)	H_3PO_4
Fosfit kislota (2 negizli)	H_3PO_3 yoki H_2HPO_3
Fosforit uni	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ va $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$

Freon 12 (dixlor, diftor metan)	CCl_2F_2
Fruktoza (ketoza)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Fosfin (sasigan baliq hidli)	PH_3
Fosfoniy ioni	PH_4^+
Fosforit (suyakda bo'ladi)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Fosgen	COCl_2
Formaldegid (metanal, chumoli aldegid)	CH_2O
Formalin	formaldegidning 40% li suvdagi eritmasi
Fotogen	kerosin
Fenol (karbol kislota)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Fenil (benzol radikal)	$-\text{C}_6\text{H}_5$
Fenil gidroksilamin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-OH}$
Fenoplast	fenol formaldegid smolasi
Fenoksisirka kislota	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$
Ferrat kislota	H_2FeO_4
Ferrit (C ning α -Fe bilan singish qattiq eritmasi)	$\alpha\text{-Fe} + \text{C}$
Ferrit kislota	HFeO_2
Ferrotitan	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
Ferroxrom	Cr ning Fe bilan qotishmasi
Ferroxromit	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ yoki $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
Feruza toshi	$\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Ti}, \text{Fe oksidlari})$
Fluorit (plavik, dala shpati)	CaF_2
Ftal kislota (karboksillar orto holatda)	$\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$
Ftor borat kislota	HBF_4 yoki $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$
Ftorid (plavik) kislota	HF
Ftorapatitlar	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ va $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
Fulleren (sun'iy C allotropiyasi, sharsimon)	C_{80}
Fungitsid	zamburug'lar tarqatadigan kasalliklarga qarshi vosita
Fumar kislota (trans malein kislota)	HOOC-CH=CH-COOH
Furan	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$

G	Gallaktoza (glukoza ning optik izomeri)	$C_6H_{12}O_6$
	Gausmanit	Mn_3O_4 yoki Mn_2MnO_4 ($2MnO \cdot MnO_2$)
	Galenit (qo'rg'oshin yaltirog'i)	PbS
	Galit (osh tuzi)	NaCl
	Gallit	$CuGaS_2$
	Galmey (rux karbonat, rux shpati)	$ZnCO_3$
	Gematit (qizil temirtosh)	Fe_2O_3
	Geptan	C_7H_{16}
	Geptan (enant) kislota	$CH_3-(CH_2)_5-COOH$
	Geksa amino nikel (II)-xlorid	$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$
	Geksaxloran (geksaxlorsiklogeksan, hasharotlarga qarshi-insektitsid)	$C_6H_6Cl_6$
	Geksa fluor silikat kislota (kuchli kislota)	$H_2[SiF_6]$
	Geksan	C_6H_{14}
	Geksan (kapron) kislota	$C_5H_{11}-COOH$
	Geran (yorongul) hidli efir (difenil efir)	$C_6H_5-O-C_6H_5$
	Gerbitsid (begona, yovvoyi o'tlarga qarshi vosita, masalan, 2,4-dixlor fenoksisirka kislota ning natriyli tuzi)	$C_6H_3Cl_2-O-CH_2-COONa$
	Gemoglobin (qonda)	$(C_{738}H_{1166}O_{208}N_{203}S_2Fe)_4$
	Generator gazi	25% CO , 70% H_2 , 4% CO_2
	Geptakozan (mum tarkibida uchraydi)	$C_{27}H_{56}$
	Gersdorfit	NiAsS
	Germanat kislota	H_2GeO_4
	Giper oksidlar (super oksidlar)	K_2O_4 , Rb_2O_4 , Cs_2O_4 va hokazo
	Gipoflorit kislota (O ning oks. dar. 0 ga teng)	HFO
	Gipoxlorit kislota	HClO
	Gipofosfit kislota (bir negizli)	H_3PO_2
	Gipobromid kislota	HBrO
	Gipoyodid kislota	HJO
	Giponitrit anhidrid	N_2O
	Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Gidroksoniy ioni	H_3O^+
Gidroksil ioni (gidroksid guruh)	-OH
Gidroksilamin	NH_2OH
Gidrozin	N_2H_4
Gidrid-aluminiy	$Mg[AlH_4]$
Gidrid-borat	$Mg[BH_4]$
Gidroksil apatit	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$
Gidridlar (vodorodli birikmalar)	NaH, KH, LiH, CaH_2 , RbH va hokazo
Gidroxinon (para-digidroksi benzol)	$C_6H_4(OH)_2$
Gistidin aminokislota	$[C_3H_3N_2]-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Glitserin (3 atomli spirt)	$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$
Glitsin (amino etan kislota)	NH_2-CH_2-COOH
Glauberit	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
Glauber tuzi (mirabilid-“ajoyib tuz”, panasea-“hayot eliksiri”)	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Glikogen	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Glikokol (oksisirka) kislota	$HO-CH_2-COOH$
Glikol (etilen glikol)	$C_2H_4(OH)_2$
Glikol aldegid	$CH_2(OH)-CHO$
Glikol kislota	$CH_2(OH)-COOH$
Gliksil (gliksal) kislota	$O=CH-COOH$
Gliksal	OHC-CHO yoki $C_2O_2H_2$
Geoksal	$HO-C\equiv C-OH$
Glinozem (aluminiy oksid)	Al_2O_3
Glukoza (aldoza, geksoza, uzum shakari, “glukos”-shirin)	$C_6H_{12}O_6$
Glukon kislota	$CH_2OH-(CHOH)_4-COOH$
Glutar kislota	$HOOC-(CH_2)_3-COOH$
Glutamat kislota (mono amino dikarbon kislota) ..	$HOOC-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$
Glutamin kislota	$NH_2-CO-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$
Glyot	PbO
Grafit (C ning geksagonal shakli)	C_n

	Grinyar reaktivi	R-MgX
	Gvyakol	pirokatexinning monometil efiri
H	Haqiqiy fosfor (V)-oksidi	P ₄ O ₁₀
	“Hayot eliksiri” (Iogann Glauber shunday atagan)	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O
	Hind selitrasi (kaliyli selitra)	KNO ₃
I	Is gazi (chumoli angidrid)	CO
	Ichimlik sodasi	NaHCO ₃
	Ilmunit	FeTiO ₃
	Izosianat kislota	HNCO
	Izosianid kislota	HNC
	Izoleysin aminokislotalasi	CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH(NH ₂)-COOH
	Izoamil butanat (ananas hidli efir)	C ₃ H ₇ -COO-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂
	Izoftal kislota (karboksillar meta holatda)	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH
	Izopren	CH ₂ =C(CH ₃)-CH=CH ₂
	Insektitsid (hasharotlarga qarshi vosita)	benzol hosilalari (geksaxloran), temir va mis kuporoslarining suvli eritmaları ham qishloq xo‘jaligida ishlatiladi
	Insulin	C ₂₅₄ H ₃₇₇ N ₆₅ O ₇₅ S ₆
	Invar	Fe + Ni qotishmasi
J	Javel suvi (KOH + Cl ₂)	KCl + KClO + H ₂ O
	Jez (latun)	Cu(60%) + Zn(40%) qotishmasi
	Jezkainit	CuReS ₄
K	Kainit	KCl · MgCl ₂ · 2H ₂ O
	Kalaverid	AuTe ₂
	Kaliy amid	KNH ₂
	Kaliy permanganat (margansovka)	KMnO ₄
	Kaliy manganat	K ₂ MnO ₄
	Kaliy dixromat (bixromat)	K ₂ Cr ₂ O ₇
	Kaliy ozonid	KO ₃
	Kaliy trixromat	K ₂ Cr ₃ O ₁₀
	Kaliy karbonat (potash)	K ₂ CO ₃

Kaliy xlorid (silvin)	KCl
Kaliy xlorat (Bertole tuzi)	KClO ₃
Kaliy gipoxlorit	KClO
Kaliy nitrat (kaliyli selitra, Hind selitrasi)	KNO ₃
Kalomel	Hg ₂ Cl ₂
Karbamid (mochevina)	CO(NH ₂) ₂
Kalsiy karbid	CaC ₂
Kalsinatsiyalangan soda	Na ₂ CO ₃
Kalsit (ohaktosh)	CaCO ₃
Kaolin	Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · H ₂ O
Kaolinid	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O
Kapron (poliamid)	[-NH-(CH ₂) ₅ -CO-] _n
Kaprolaktam (siklik holatda)	-CH ₂ -(CH ₂) ₄ -CO-NH-
Karben (C (II) valentli)	:CH ₂
Karbin	C _n (-C≡C- yoki =C=C=)
Karbonat angidrid (uglerod dioksid)	CO ₂
Karbonat kislota (“gazli suv”)	H ₂ CO ₃
Karborund (kremniy karbidi, juda qattiq)	SiC
Karbonil guruhi (keton guruhi)	-CO-
Karboksil guruhi	-COOH
Karbol kislota (fenol)	C ₆ H ₅ OH
Karnallit	KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O
Karnotit	K ₂ O · UO ₃ · V ₂ O ₅ · 3H ₂ O
Karo kislota (peroksi sulfat kislota)	H ₂ SO ₅
Kauchuk (tabiiy, M = 15000 – 500000)	[-CH ₂ -C(CH ₃)=CH-CH ₂ -] _n
Kaustik soda	NaOH
Kavshar (metall tuynuklarni yamashda)	1Pb + 2Sn qotishmasi
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O
Koinit	MgSO ₄ · KCl · 3H ₂ O
Kislorod diftorid (O – IV-valentli)	F ₂ O ₂

Kinovar	HgS
Kizerit	MgSO ₄ · H ₂ O
Ko‘k shisha	shisha + CoO
Kobalt yaltirog‘i	CoAsS
Kobaltin	CoAs
Korund	Al ₂ O ₃ kristallari
“Kuldiruvchi” gaz (giponitrit anhidrid, narkoz)	N ₂ O
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ P ₁₁ · 5H ₂ O
Kolchedanlar	temirli – FeS ₂ , misli – CuFeS ₂
Kolloksilin (dinitroselluloza)	[(C ₆ H ₇ O ₂)(OH)(ONO ₂) ₂] _n
Kollodiy (filtrlovchi membrana)	dinitrosellulozaning spirt va efirdagi eritmasi
Kolumbit	(Fe, Mn)(NbO ₃) ₂
Kumush nitrat (“do‘zax toshi”)	AgNO ₃
Kumush asetilenid	C ₂ Ag ₂
Kumol (izopropil benzol)	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃) ₂
Kuprit (mis (I)-oksid)	Cu ₂ O
Kuporos moyi	H ₂ SO ₄
Kuydirilgan magneziya	MgO
Kuydirilgan ohak (so‘ndirilmagan ohak)	CaO
Kraxmal	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
Kristal soda	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O
Kristal shisha (stilyar shisha)	Li ₂ O · Cs ₂ O · Al ₂ O ₃
Kriolit	AlF ₃ · 3NaF yoki Na ₃ AlF ₆
Kristobalit	kubsimon tuzilishli SiO ₂
Krezol (oksitoluol)	C ₆ H ₄ (CH ₃)(OH)
Krokoit	PbCrO ₄
Kroton kislota	CH ₃ -CH=CH-COOH
Ksantogenatlar	[R-O-C(S)-S-Na ⁺] _n
Ksilol (dimetil benzol)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
Ksenon tetraftorid (1962-y)	XeF ₄

Kvars	Geksagonal tuzilishli SiO ₂
L Laborak suvi	NaOH + Cl ₂
Lavsan tolasi (poliefir)	(-CO-C ₆ H ₄ -COO-CH ₂ -CH ₂ -O-) _n
Ledeburit (Fe – C holat diagrammasida mexanik aralashma)	austenit + sementit
Levulin aldegid	CH ₃ -CO-CH ₂ -CH ₂ -CH=O
Levulin kislota	CH ₃ -CO-CH ₂ -CH ₂ -COOH
Leysin aminokislotalari	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Limonit (qo‘ng‘ir temirtosh)	2Fe ₂ O ₃ · 3H ₂ O
Limon kislotalari (trikarbon kislotalari)	HOOC-CH ₂ -C(OH)(COOH)-CH ₂ -COOH
Linol kislotalari	C ₁₇ H ₃₁ COOH
Linolen kislotalari	C ₁₇ H ₂₉ COOH
Lizin aminokislotalari	NH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH(NH ₂)-COOH
Litopan (oq bo‘yoq)	BaSO ₄ · ZnS
Living stanit	HgS · 2Sb ₂ S ₃
Lorandid	TlAsS
Lyuis kislotalari	BF ₃ , AlCl ₃ , TiCl ₄ , SnCl ₄ + H ₂ O
M Marganes (IV)-oksid (piroluzit, qo‘ng‘ir rangli)	MnO ₂
Marganesli organik birikma	C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃
Margarin kislotalari	C ₁₆ H ₃₃ -COOH
Magnezit	MgCO ₃
Magnezial sement	2MgOHCl
Magnetit (magnitli temirtosh, temir (II)-ferriti)	Fe ₃ O ₄ yoki Fe(FeO ₂) ₂
Magniy kuporosi	MgSO ₄ · 7H ₂ O
Magniy borid	Mg ₃ B ₂
Magniy silitsid	Mg ₂ Si
Manganat kislotalari	H ₂ MnO ₄
Manganit kislotalari	H ₂ MnO ₃
Malaxit	[Cu(OH)] ₂ CO ₃ yoki Cu(OH) ₂ · CuCO ₃
Malon kislotalari (propan dikarbon)	HOOC-CH ₂ -COOH
Malein kislotalari (sis holatda)	HOOC-CH=CH-COOH

Marmar (bo‘r, ohaktosh)	CaCO ₃
Massikot	PbO
Mazut	neftni fraksiyalarga ajratishdan qolgan qoldiq
Meta aluminat kislota	HAIO ₂
Meta antimonat kislota (metastibit kislota)	HSbO ₃
Metaborat kislota	HBO ₂
Metaxromit kislota	HCrO ₂
Mezoperyodat kislota	H ₃ JO ₅
Metan (botqoq gazi, tabiiy gaz)	CH ₄
Metasilikat (silikat) kislota	H ₂ SiO ₃
Metil radikali	-CH ₃
Metafosfat kislota (bir negizli)	HPO ₃
Metafosfit kislota	HPO ₂
Metakril kislota (2-metil propen kislota)	CH ₂ =C(CH ₃)-COOH
Metakrilat efiri (metil akrilat)	CH ₂ =CH-COO-CH ₃
Metil metakrilat efiri (organik shisha)	CH ₂ =C(CH ₃)-COO-CH ₃
Metionin aminokislotalasi	CH ₃ -S-CH ₂ -CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH
Millerit	NiS
Mirabilit (Glauber tuzi)	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O
Mis asetilenid	C ₂ Cu ₂ yoki Cu-C≡C-Cu
Mis kolchedani (xalkopirit)	CuFeS ₂
Mis glikolyat (siklik holatda)	(CH ₂ -O-) ₂ Cu
Mis kuporosi	CuSO ₄ · 5H ₂ O
Mis yaltirog‘i (xalkozin)	Cu ₂ S
Mis – rux intermetali	Cu ₃ Zn ₅
Mishyakli pirit	FeAs ₂
Mochevina (karbamid, diamino keton)	CO(NH ₂) ₂
Mono ammosfos (ammoniy digidrofosfat)	NH ₄ H ₂ PO ₄
Monogidrat	suvsiz H ₂ SO ₄
Mor tuzi	FeSO ₄ · (NH ₄) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O

	Moy kislota (butan kislota)	C_3H_7-COOH
	“Murid” elementi	A. Balar bromni (Br) dastlab shunday atagan
N	Naftalin	$C_{10}H_{10}$
	Natriy amid	$NaNH_2$
	Natriy ferrit	$NaFeO_2$
	Natriy metasilikat	Na_2SiO_3
	Natriy peroksid	Na_2O_2
	Natriy oksid	Na_2O
	Natriy oksalat	$NaOOC-COONa$ yoki $Na_2C_2O_4$
	Natriy etilat (alkogolyat)	C_2H_5ONa
	Natriy geksagidroksio ferrat (III)	$Na_3[Fe(OH)_6]$
	Natriy tetragidroksio sinkat	$Na_2[Zn(OH)_4]$
	Natriy tetratsionat	$Na_2S_4O_6$
	Natriy tio arsenat	Na_3AsS_4
	Natron ohak (kaustik soda)	$NaOH$
	Nefelin	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$
	Neylon tolasi (anid, poliamid tola)	$[-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_4-NH-]_n$
	Nitrat kislota (tutovchi kislota)	HNO_3
	Nitrit kislota	HNO_2
	Nikotin kislota (β -piridin karbon kislota)	$C_5H_4N-COOH$
	Nitrozamin	$(R)_2N-NO$
	Nitrofoska (o‘g‘it)	$(NH_4)_2HPO_4$, NH_4NO_3 va KCl saqlagan o‘g‘it
	Nitroliz xlorid (nitroza xlorid)	$NOCl$
	Nitrozobenzol	$C_6H_5-N=O$
	Nitrolovchi aralashma	$HNO_3 + H_2SO_4$
	Nitron tolasi (poliakrilonitril)	$[-CH_2-CH(CN)-]_n$
	Nixrom	(60%) Ni + (40%) Cr qotishmasi
	Nonakozan (karamda uchraydi)	$C_{29}H_{60}$
	Norvegiya selitrasi	$Ca(NO_3)_2$
	Novshadil spirti	NH_4OH

O Oddiy shisha	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$
Oddiy superfosfat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4$
Og‘ir shpat (barit)	BaSO_4
Og‘ir suv	D_2O
Organik shisha (polimetil metakrilat)	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$
Ortofosfat kislota	H_3PO_4
Ortoklaz	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Ortomanganit kislota	H_4MnO_4
Ortoperyodat kislota	H_5JO_6
Ortotellurat kislota	H_2TeO_4
Ortotitan kislota	H_4TiO_4
Ortosilikat kislota	$\text{H}_4\text{SiO}_4 (2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$
Ozon	O_3
Ozon diftorid	F_2O_3
Ozonidlar	$\text{LiO}_3, \text{NaO}_3, \text{KO}_3, \text{CsO}_3$
Oksalat kislota (shavel, etandi, otquloq kislotalasi)	HOOC-COOH
Oleum (pirosulfat kislota)	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ yoki $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$)
Olein kislota	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ yoki $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
Olma kislota (2-gidroksibutandi kislota)	$\text{HOOC-CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Olmos (tetraedrik, 1 karat = 0,2g)	C_n
Oltingugurt jigari	$\text{S} + \text{NaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
“Oltingugurt guli”	S bug‘larini tezda sovitishdan hosil bo‘lgan mayda kristallar
Oktakozan (mumda uchraydi)	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$
Optik shisha	$\text{PbO} \cdot \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
Oktan (benzin tarkibi)	C_8H_{18}
Oq fosfor (yog‘du taratuvchi, shu‘lalanuvchi)	P_4
Osh tuzi (galit)	NaCl
Ohaktosh (marmar, bo‘r, stallagsit, stallagmit)	CaCO_3
Ohak (so‘ndirilmagan)	CaO
Ohakli suv (ohak suti)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$

O'lik gips (angidrid)	CaSO ₄
O'rmon gazi	CO ₂
O'ta og'ir suv	T ₂ O
O'yuvchi bariy	Ba(OH) ₂
O'yuvchi natriy (kaustik soda)	NaOH
O'yuvchi kaliy (kaliy ishqori, kul suvi)	KOH
P Palmitin kislota	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ yoki C ₁₅ H ₃₁ COOH
Pardermit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 3H ₂ O
Paraldegid (trimerlangan etanal, kuchli uyqu keltiradi)	[-CH(CH ₃)-O-] ₃
Paraform (poliformaldegid)	[-CH ₂ -O-] _n yoki (HCHO) _n
Parij ko'ki	(CH ₃ COO) ₂ Cu · 3Cu(AsO ₂) ₂
Patronit	VS ₄
Pellargon kislota	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH
Perxlorat kislota	HClO ₄
Perbromat kislota	HBrO ₄
Peryodat kislota	HJO ₄
Permanganat kislota	HMnO ₄
Peroksinitrat kislota	HNO ₄
Pentan	C ₅ H ₁₂
Pentlandit	FeS · NiS
Pestisid	o'simlik va hayvon mikroorganizmlariga qarshi vosita
Perlit	ferrit va sementitning mexanik aralashmasi
Pirit (temir kolchedani)	FeS ₂
Pikrin kislota (2,4,6,-trinitrofenol, kuchli kislota (HCl dek))	C ₆ H ₂ (OH)(NO ₂) ₃
Piperazin	NH ₂ -(CH ₂) ₄ -NH ₂
Pipiridin	C ₆ H ₁₁ N
Piran	C ₅ H ₆ O
Pirazin	C ₄ H ₄ N ₂
Piridin	C ₅ H ₅ N
Pirimidin	C ₄ H ₄ N ₂

Pirogallol	$C_6H_3(OH)_3$
Pirokatexin (ortodioksi benzol)	$C_6H_4(OH)_2$
Pirosulfat (disulfat) kislota	$H_2S_2O_7$
Pirofosfat (difosfat) kislota	$H_4P_2O_7$
Pirouzum kislota (ketokarbon kislota)	$CH_3-CO-COOH$
Piron	$C_5H_4O_3$
Piroksilin (trinitroselluloza, tutunsiz porox)	$[(C_6H_7O_2)(ONO_2)_3]_n$
Pirroluzit (marganes (IV)-oksid)	MnO_2
Pirrol	C_4H_5N
Pirrolidin	C_4H_9N
Pirrolin	C_4H_7N
Plavik kislota	HF
Plavik shpati	CaF_2
Plumbat kislota	H_4PbO_4
Plumbit kislota	$H[Pb(OH)_3]$
Polistirol (polivinil benzol)	$[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$
Polietilen	$[-CH_2-CH_2-]_n$
Polifenol formaldegid	$[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$
Polipropilen	$[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$
Polivinil xlorid	$[-CH_2-CHCl-]_n$
Polluks	$2Cs_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot 2H_2O$
Potash (kaliy karbonat, yog'och kuli)	K_2CO_3
Presipitat	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Propan	C_3H_8
Prolin kislota	$[C_4H_4N]-COOH$
Pseudonitrol	$R_2C(NO_2)-NO$
Purin	$C_5H_4N_4$
PP-vitamini (nikotin amid)	$C_4H_4(N)-CO-NH_2$
Q Qizil qon tuzi	$K_3[Fe(CN)_6]$
Qora porox	$KNO_3 + C + S$

	Qalay kislota	H_2SnO_3
	Qo'rg'oshin yaltirog'i	PbS
	Qo'rg'oshin oksid (surik)	Pb_3O_4
	Qo'rg'oshin (qo'rg'oshinli belila)	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$
R	Rux aldamasi (sfalerit)	ZnS
	Rodanid kislota	$HSCN$
S	Sementit (temir karbidi)	Fe_3C
	Silan	SiH_4
	Siderit	$FeCO_3$
	Sinka	$Na_7Al_6Si_2O_{24}$
	Sigler-Natt katalizatori	$TiCl_4 \cdot Al(CH_3)_3$
	Sulfat kislota (kimyo sanoati noni)	H_2SO_4
	Sulfit kislota	H_2SO_3
	Sulfid kislota	H_2S
	Sulema	$HgCl_2$
	Suyak uni (talqoni)	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$
	Soda (kir sodasi)	Na_2CO_3
	So'ndirilmagan ohak	CaO
	Stirol	$CH_2=CH(C_6H_5)$
	Sianid kislota	HCN
	Shisha	$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$
	Shisha (qiyin suyuqlanadigan kimyoviy shisha)	$K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$
	Shoh arog'i (zar suvi)	$Au + HNO_3 + 3HCl$
	Shakar	$C_{12}H_{22}O_{11}$
T	Talk	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
	Taxir tuz	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
	Temir kuyindisi	Fe_3O_4
	Tellurat kislota	H_2TeO_4
	Temir kuporosi	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
	Tridimit	geksagonal strukturali SiO_2

	Tiomochevina	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$
	Tiosulfat kislota	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
U	Uglerod tetraxlorid	CCl_4
X	Xalkozin (mis yaltirog‘i)	Cu_2S
	Xalkopirit (mis kolchedani)	CuFeS_2 yoki $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{S}_2$ yoki $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$
	Xlorid kislota	HCl
	Xlorat kislota	HClO_3
	Xlorit kislota	HClO_2
	Xlorli ohak	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OCl})_2$ yoki $\text{CaCl}(\text{OCl})$
	Xloroform	CHCl_3
	Xromat kislota	H_2CrO_4
	Xromit kislota	HCrO_3
	Xrom kaliyli achchiqtosh	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Xrompik	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

2-ILOVA

Ba’zi anorganik va organik moddalarning 298,15 K haroratda standart hosil bo’lish entalpiyalari - $\Delta H^{\circ}_{298,15}$, hosil bo’lish standart Gibbs energiyalari - $\Delta G^{\circ}_{298,15}$ va ularning standart entropiyalari - $S^{\circ}_{298,15}$.

Moddalar va ularning holatlari	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$ kJ/mol	$\Delta G^{\circ}_{298,15}$ kJ/mol	$S^{\circ}_{298,15}$ J/(mol K)
Ag (k)	0	0	42,55
Ag^+ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	105,6	77,13	72,6
AgBr (k)	-100,7	-97,2	107,1
AgCl (k)	-127,1	-109,8	96,1
AgCl_2^- (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-245,2	-214,8	228,9

AgCN (k)	145,9	156,9	107,2
Ag(CN) ₂ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	269,0	301,7	201,3
AgF (k)	-205,9	-187,9	84
AgF (erit.; 20N ₂ O)	-223,5	-	-
AgF (erit.; 50N ₂ O)	-223,7	-	-
AgF (erit.; 1000N ₂ O)	-223,7	-	-
AgF (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-225,9	-200,6	58,8
AgI (k)	-61,9	-66,4	115,5
Ag(NH ₃) ₂ ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-111,2	-17,6	246
AgNO ₃ (k)	-124,5	-33,6	140,9
AgNO ₃ (erit.; 50N ₂ O)	-103,7	-	-
AgNO ₃ (erit.; 1000N ₂ O)	-101,7	-	-
AgNO ₃ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-101,8	-34,5	219,8
Ag ₂ O (k)	-31,1	-11,3	121,0
Ag ₂ S (k)	-32,8	-40,8	144,0
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1296,2	-1033,2	98,9
Ag ₂ SO ₄ (k)	-717,2	-619,6	199,8
Al (g)	329,1	288,5	164,4
Al (k)	0	0	28,34
Al ³⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-529,7	-490	-301
Al ₄ C ₃ (k)	-209	-196	89,0
AlCl (g)	-45,9	-72,1	227,9
AlCl ₃ (g)	-585	-571	313,8
AlCl ₃ (k)	-704,2	-628,6	109,3
AlCl ₃ (erit.; 1000 N ₂ O)	-1035,4	-	-
AlCl ₃ (erit.; 10000 N ₂ O)	-1036,6	-	-

AlCl_3 (erit.; cheksiz. N_2O)	-1031,0	-883,8	-132
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{N}_2\text{O}$ (k)	-2691,6	-2261,3	318,0
Al_2Cl_6 (g)	-1293	-1209	444,3
Al_2Cl_6 (k)	-1408,3	-1257,2	218,6
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (suyuq)	-151	-24,8	209,6
AlF (g)	-263,3	-288,7	215,01
AlF_3 (g)	-1210,8	-1194,3	277,0
AlF_3 (k)	-1510,4	-1431,1	66,5
AlF_6^{3-} (erit.; cheksiz. N_2O)	-2518	-2275	24
AlH_3 (k)	-11,4	46	30,0
AlI_3 (k)	-307,9	-304,1	190
AlBr_3 (k)	-513,88	-490,60	180,25
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{N}_2\text{O}$ (k)	-2850,1	-2203,5	468
AlO_2^- (erit.; cheksiz. N_2O)	-934,9	-832,1	-46
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (amorf)	-1276	-	-
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (erit.; cheksiz. N_2O)	-1506,5	-1306,6	90
Al_2O_3 (k)	-1675,7	-1582,3	50,9
Al_2O_3 (amorf)	-1602	-	-
Al_2S_3 (k)	-724	-	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (k)	-3441,8	-3100,9	239,2
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (erit.; 55 N_2O)	-3771,6	-	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (erit.; 100 N_2O)	-3780,1	-	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (erit.; 800 N_2O)	-3786,6	-	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (erit.; cheksiz. N_2O)	-3792,4	-3217,1	-548
As (g)	288,7	247,4	174,1
As (k)	0	0	35,61

AsCl ₃ (g)	-271,1	-258,1	326,2
AsCl ₃ (suyuq)	-315,5	-268,4	212,5
AsF ₃ (suyuq)	-956,9	-909,6	181,2
AsH ₃ (g)	66,4	68,9	222,97
AsI ₃ (k)	-64,9	-65,8	213,0
AsO ₄ ³⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-890,1	-648,9	-167,28
As ₄ O ₆ (k)	-1334,7	-1176,4	233
As ₂ O ₅ (k)	-926,4	-783,8	105,4
As ₂ S ₃ (k)	-159,0	-158,0	164
HAsO ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-908,3	-715,6	-5
H ₂ AsO ₄ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-911,5	-755,6	119
H ₃ AsO ₄ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-908,6	-768,2	171
Au (k)	0	0	47,4
AuBr ₃ (k)	-54	-18,0	155
AuCl (k)	-36,4	-14,6	85,9
AuCl ₃ (k)	-118	-54	164
AuCl ₄ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-322,0	-235,6	268,3
AuF ₃ (k)	-431,4	-	-
Au(OH) ₃ (k)	-477,8	-349,8	121
Au ₂ O ₃ (k)	-13,0	78,7	-
B (g)	561,6	517,6	153,33
B ₂ (g)	845,2	788,6	201,79
B (k)	0	0	5,86
BBr ₃ (suyuq)	-239,3	-237,5	228
B(CH ₃) ₃ (g)	-124	-36,2	315,0
BCl ₃ (g)	-403,8	-388,7	289,5

BCl_3 (suyuq)	-427,1	-387,1	206
BF_3 (g)	-1136,9	-1120,3	254,3
BF_4^- (erit.; cheksiz. N_2O)	-1572	-1482	176
BH_3 (g)	92	96	187,7
BN (k)	-252,6	-226,8	14,8
B(OH)_3 (k)	-1094,2	-968,8	88,7
BO_4^- (erit.; cheksiz. N_2O)	-1344,1	-1152,9	101
B_2H_6 (g)	38	90	232
B_2O_3 (k)	-1272,9	-1193,8	54,0
B_2O_3 (amorf.)	-1254,0	-	-
B_5H_9 (g)	105	-	-
B_5H_9 (suyuq)	75	-	-
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (g)	68	-	-
HBO_2 (k)	-803,8	-736,1	49
Ba (g)	179	147	170,13
Ba (k)	0	0	62,5
Ba^{2+} (erit.; cheksiz. N_2O)	-524,0	-546,8	8,4
BaCO_3 (k)	-1211	-1132,2	112,1
BaCl_2 (k)	-844,0	-795,7	123,7
BaCl_2 (erit.; 50 N_2O)	-855,7	-	-
BaCl_2 (erit.; 100 N_2O)	-855,8	-	-
BaCl_2 (erit.; 1000 N_2O)	-856,7	-	-
BaCl_2 (erit.; cheksiz. N_2O)	-858,2	-809,3	121,4
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}$ (k)	-1446,4	-1282,9	203,3
BaCrO_4 (k)	-1428,8	-1332	172,01
$\text{Ba(NO}_3)_2$ (k)	-978,6	-783,2	213,8

BaH ₂ (k)	-190,1	-151,3	63
BaO (k)	-548	-520	72,0
BaO ₂ (k)	-623	-	-
Ba(OH) ₂ (k)	-941	-855	109
Ba(OH) ₂ (erit.; 400N ₂ O)	-984,5	-	-
Ba(OH) ₂ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-984,1	-861,4	-13,4
BaS (k)	-456	-451	78,4
BaSO ₄ (k)	-1458,9	-1347,9	132,2
BaSiO ₃ (k)	-1617	-1534	109,6
Be (g)	324	286	136,16
Be (k)	0	0	9,50
Be ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-377,4	-375,7	-127
BeCO ₃ (k)	-1046	-965	52
BeCl ₂ (k)	-496,2	-449,5	75,8
BeF ₂ (k)	-1027,3	-979,9	53,3
BeH ₂ (g)	126	115	174,6
BeO (k)	-609,2	-579,9	13,77
Be(OH) ₂ (k)	-905,8	-816,5	45,56
BeSO ₄ (k)	-1201,2	-1089,8	77,9
BeSO ₄ (erit.; 20N ₂ O)	-1273,9	-	-
BeSO ₄ (erit.; 50N ₂ O)	-1278,2	-	-
BeSO ₄ (erit.; 100N ₂ O)	-1279,8	-	-
BeSO ₄ (erit.; 1000N ₂ O)	-1283,9	-	-
BeSO ₄ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1288,4	-1121,4	-109
Be ₂ C (k)	-117,2	-	-
Be ₃ N ₂ (k)	-587,9	-532,5	34,3

Bi (k)	0	0	56,9
Bi ³⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	81,0	91,8	175
BiCl ₃ (g)	-263,0	-252,6	356,5
BiCl ₃ (k)	-378,7	-313,1	172
BiI ₄ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-	-211,8	-
Bi ₂ S ₃ (k)	-155,6	-152,9	200
Bi ₂ O ₃ (k)	-577,8	-497,3	151,5
BiOCl (k)	-371,1	-321,0	103
Bi(OH) ₃ (k)	-712,1	-	-
Bi ₂ Te ₃ (k)	-78,62	-75,3	251
Br (g)	111,84	82,38	174,9
Br ₂ (g)	30,91	3,13	245,37
Br ₂ (suyuq)	0	0	152,2
Br ⁻ (g)	-218,87	-238,66	163,38
Br ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-121,4	-104,1	83,3
BrF (g)	-42,39	-57,71	228,9
BrF ₃ (g)	-255,6	-229,5	292,5
BrF ₅ (g)	-428,9	-350,3	-
BrO ₃ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-82,8	1,9	164,8
HBr (g)	-36,3	-53,3	198,59
HBr (erit.; 20N ₂ O)	-118,7	-	-
HBr (erit.; 50N ₂ O)	-119,9	-	-
HBr (erit.; 100N ₂ O)	-120,3	-	-
HBr (erit.; 1000N ₂ O)	-121,1	-	-
HBr (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-121,4	-104,1	83,3
C (g)	715,1	669,7	157,99

C (k, almaz)	1,83	2,83	2,37
C (k, gerit.afit)	0	0	5,74
CCl ₄ (g)	-102,9	-60,7	309,9
CCl ₄ (suyuq)	-135,4	-64,6	214,4
CF ₄ (g)	-933,0	-888,4	261,37
CHBr ₃ (g)	42	32,5	330,7
CHCl ₃ (g)	-101,3	-68,6	295,9
CHF ₃ (g)	-698,7	-664,3	259,57
CH ₂ F ₂ (g)	-445,6	-418,1	246,6
CH ₃ OH (g)	-202,0	-163,3	239,7
CH ₃ OH (suyuq)	-239,45	-167,1	126,6
CH ₄ (g)	-74,81	-50,82	186,31
CN ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	150,6	171,6	96,4
CNO ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-145,90	-96,07	101,13
CNS ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	74,27	89,96	146,05
CO (g)	-110,52	-137,14	197,54
CO ₂ (g)	-393,51	-394,38	213,67
CO ₃ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-676,64	-527,6	-56
COCl ₂ (g)	-221	-207	284
COS (g)	-141,70	-168,94	231,53
C ₂ H ₂ (g)	226,0	208,5	200,83
C ₂ H ₄ (g)	52,5	68,3	219,3
C ₂ H ₆ (g)	-84,7	-33,0	229,5
C ₂ H ₅ OH (g)	-234,6	-168,1	282,4
C ₂ H ₅ OH (suyuq)	-276,9	-174,2	161,0
C ₆ H ₆ (suyuq)	49,03	124,5	172,8

C_6H_{12} (suyuq) (siklogeksan)	-156,23	26,65	204,39
HCN (g)	134,7	124,3	201,71
HCN (g)	134,7	124,3	201,71
HNCS (g)	127,61	112,89	248,03
$COOH^-$ (erit.; cheksiz. N_2O)	-426,2	-351,5	91
CN_3SOO^- (erit.; cheksiz. N_2O)	-485,64	-369,37	87,58
$C_2O_4^{2-}$ (erit.; cheksiz. N_2O)	-824,25	-674,86	51,04
$NC_2O_4^-$ (erit.; cheksiz. N_2O)	-818,18	-688,47	117,03
HCOOH (erit.; cheksiz. N_2O)	-426,2	-373,0	163
HCO_3^- (erit.; cheksiz. N_2O)	-691,3	-586,6	93
H_2CO_3 (erit.; cheksiz. N_2O)	-699,0	-623,3	190
CS_2 (g)	116,7	66,55	237,8
CS_2 (suyuq)	88,70	64,41	151,04
Ca (k)	0	0	41,6(63)
Ca^{2+} (erit.; cheksiz. N_2O)	-543,1	-552,8	56,5
CaC_2 (k)	-60	-65	70,0
$CaCl_2$ (k)	-795,9	-749,4	108,4
$CaCl_2$ (erit.; 20 N_2O)	-870,3	-	-
$CaCl_2$ (erit.; 50 N_2O)	-873,2	-	-
$CaCl_2$ (erit.; 100 N_2O)	-874,1	-	-
$CaCl_2$ (erit.; 1000 N_2O)	-875,7	-	-
$CaCl_2$ (erit.; cheksiz. N_2O)	-877,3	-815,3	169,5
$CaCO_3$ (k)	-1206,8	-1128,4	91,7
CaF_2 (k)	-1220,9	-1168,5	68,5
$Ca(OH)_2$ (k)	-985,1	-897,1	83,4
$CaHPO_4$ (k)	-1808,6	-1675,4	111,4

CaHPO ₄ *2N ₂ O (k)	-2397,46	-2148,60	189,45
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (k)	-3114,6	-2811,8	189,5
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ *N ₂ O (k)	-3408,29	-3057,00	259,83
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (k)	-4120,8	-3885,0	236,0
Ca(NO ₃) ₂ (k)	-938,8	-743,5	193,3
CaO (k)	-635,1	-603,5	38,1
CaS (k)	-476,98	-471,93	56,61
CaSO ₄ (k)	-1436,3	-1323,9	106,7
Ca ₃ N ₂ (k)	-431,8	-	-
Cd (k)	0	0	51,76
Cd ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-75,3	-77,7	-71
CdCl ₂ (k)	-390,8	-343,2	115,3
CdO (k)	-259,0	-229,3	54,8
CdSO ₄ (k)	-934,41	-823,88	123,05
CdS (k)	-157	-153,2	71,1
Ce (k)	0	0	71,5
Ce ³⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-700,8	-675,4	-209,6
Ce ⁴⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-538,1	-506,7	-295
Cl (g)	121,31	105,33	165,08
Cl ⁻ (g)	-233,62	-239,85	153,25
Cl ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-167,1	-131,26	56,5
Cl ₂ (g)	0	0	222,98
ClO ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-110,0	-36,6	33
ClO ₂ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-66,53	17,12	101,25
ClO ₃ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-95,6	-0,2	164,4
ClO ₄ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-123,6	-3,4	183,7

HCl (g)	-92,31	-95,30	186,79
HCl (erit.; 20N ₂ O)	-163,7	-	-
HCl (erit.; 50N ₂ O)	-165,3	-	-
HCl (erit.; 100N ₂ O)	-165,8	-	-
HCl (erit.; 1000N ₂ O)	-166,7	-	-
HCl (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-167,1	-131,26	56,5
HClO ₄ (suyuq)	-34,9	84,0	188,3
ClO ₂ (g)	104,60	122,34	257,02
Cl ₂ O (g)	75,73	93,40	266,23
Co (k)	0	0	30,04
Co ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-56,6	-53,6	-110
Co ³⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	94	130	285
CoCl ₂ (k)	-310,0	-267,3	109,7
Co(NH ₃) ₆ ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-	-239,6	-
Co(NH ₃) ₆ ³⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-594,5	-221	332
CoO (k)	-238,9	-215,1	52,7
CoSO ₄ (k)	-867,76	-760,83	113,39
Cr (k)	0	0	23,6(64)
Cr ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-138,91	-183,26	41,87
Cr ³⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-236,0	-223,1	215,5
CrCl ₃ (k)	-570	-501	124,7
CrCl ₃ (erit.; 300N ₂ O)	-720	-	-
CrCl ₃ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-737,3	-616,9	385,0
Cr ₂ O ₃ (k)	-1140,6	-1059,0	81,2
CrO ₃ (k)	-590	-513	73,2
CrO ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-882	-729	54

CrO ₂ Cl ₂ (g)	-528,9	-492,5	330
Cr(OH) ₃ (k., cho'kma.)	-1013	-867	-
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1491	-1305	270
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (k)	-1807	-	-
Cs (g)	76,9	49,9	175,49
Cs (k)	0	0	85,23
Cs ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-258,07	-291,6	132,2
CsBr (k)	-405,5	-391,1	113,0
CsCl (k)	-442,44	-414,0	101,17
CsF (k)	-553,5	-525,7	93,01
CsI (k)	-346,5	-340,2	122,2
CsOH (k)	-416,6	-372	103
Cs ₂ SO ₄ (k)	-1444,3	-1325,0	211,9
Cu (k)	0	0	33,1
Cu ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	72,8	50,0	-44
Cu ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	66,9(94)	65,6(56)	-93
CuCl (k)	-137,3	-120,1	87
CuCl ₂ (k)	-205,85	-161,71	108,07
Cu(NH ₃) ₂ ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-151,04	-63,1	-263,59
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-36,86	15,76	17,90
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-140,21	-30,50	117,74
Cu(NH ₃) ₃ ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-244,01	-73,18	204,24
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-346,4	-111,5	281
Cu(NH ₃) ₅ ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-448,23	-134,64	309,47
Cu ₂ O (k)	-173,2	-150,6	92,9
CuO (k)	-162,0	-134,3	42,63

CuS (k)	-53,14	-53,58	66,53
Cu ₂ S (k)	-79,50	-86,27	120,92
CuSO ₄ (k)	-770,9	-661,79	109,2
CuSO ₄ 5N ₂ O (k)	-2279,4	-1880	300
CuSO ₄ (erit.; 50N ₂ O)	-837,5	-	-
CuSO ₄ (erit.; 100N ₂ O)	-837,9	-	-
CuSO ₄ (erit.; 1000N ₂ O)	-839,4	-	-
CuSO ₄ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-844,1	-680,1	-75
D ₂ O (suyuq)	-294,60	-243,47	75,90
D ₂ O (g)	-249,20	-234,55	198,23
ND (g)	0,32	-1,47	143,70
F (g)	79,38	62,30	158,64
F ⁻ (g)	-259,68	-266,61	145,47
F ₂ (g)	0	0	202,7
F ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-331,5	-277,7	-13,8
NF ₂ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-660,65	-581,52	67,78
NF (g)	-273,30	-275,41	173,67
Fe (k)	0	0	27,15
Fe ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-87,1	-78,9	-131
Fe ³⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-46,4	-4,5	-309
Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	457,7	696,0	98
Fe(CN) ₆ ³⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	564,0	731,7	269
FeCl ₂ (k)	-341,7	-303,4	118
FeCl ₂ (erit.; 350N ₂ O)	-416,6	-	-
FeCl ₂ (erit.; 5000N ₂ O)	-423,4	-	-
FeCl ₂ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-421,3	-341,4	-18

FeCl ₃ (k)	-399,4	-	-
FeCl ₃ (erit.; 1000N ₂ O)	-531,8	-	-
FeCl ₃ (erit.; 20000N ₂ O)	-528,0	-	-
FeCl ₃ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-547,7	-398,3	-140
FeCO ₃ (k)	-738,15	-665,09	95,40
Fe(CO) ₅ (suyuq)	-764	-695	338
FeO (k)	-265	-244	60,8
Fe(OH) ₂ (k)	-562	-479,7	88
Fe(OH) ₃ (k)	-827	-699,6	105
Fe ₂ O ₃ (k)	-822	-740	87
Fe ₃ O ₄ (k)	-1117,13	-1014,17	146,19
FeSO ₄ (k)	-927,59	-819,77	107,53
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (k)	-2580	-2253	283
FeS (k)	-100,42	-100,78	60,29
FeS ₂ (k)	-177,40	-166,05	52,93
Ga (k)	0	0	41,09
Ga ₂ O ₃ (k)	-1089,10	-998,24	84,98
Ge (k)	0	0	31,13
GeCl ₄ (g)	-504,6	-466,0	347,7
GeH ₄ (g)	90,8	113,2	217,1
GeO ₂ (k)	-580,2	-521,6	39,7
H (g)	217,98	203,27	114,60
H ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	0	0	0
H ⁺ (g)	1536,21	1517,00	108,84
H ⁻ (g)	139,03	132,26	108,85
H ₂ (g)	0	0	130,52

Hg (suyuq)	0	0	75,9
Hg (g)	61,3	31,8	174,85
Hg ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	173,5	164,7	25
Hg ₂ ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	171,8	153,6	82
HgCl ₂ (k)	-228,24	-180,90	140,02
Hg ₂ Cl ₂ (k)	-265,06	-210,81	192,76
HgBr ₂ (k)	-169,45	-152,22	170,31
Hg ₂ Br ₂ (k)	-207,07	-181,35	217,70
HgI ₂ (k)	-105,44	-103,05	184,05
HgO (k, qizil)	-90,88	-58,65	70,3
HgO (k, sariq.)	-90,46	-58,52	71,3
HgS (k)	-59,0	-51,42	82,42
Hg ₂ SO ₄ (k)	-744,7	-627,51	200,71
I (g)	106,76	70,21	180,67
I ₂ (g)	62,43	19,37	260,6
I ₂ (k)	0	0	116,1
I ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-55,2	-51,67	111
I ₃ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-51,46	-51,42	239,32
I ⁻ (g)	-195,02	-221,92	169,15
IO ₃ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-233,9	-141,5	120,9
HI (g)	26,57	1,78	206,48
HI (erit.; 50N ₂ O)	-54,2	-	-
HI (erit.; 100N ₂ O)	-54,5	-	-
HI (erit.; 1000N ₂ O)	-54,9	-	-
HI (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-55,2	-51,67	111
In (k)	0	0	57,82

In ₂ O ₃ (k)	-925,92	-831,98	107,95
In ₂ (SO ₄) ₃ (k)	-2725,50	-2385,87	302,08
K (g)	88,9	60,4	160,23
K (k)	0	0	64,68
K ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-252,25	-282,52	100,9
K[AlH ₄] (k)	-170,7	-	-
KAl(SO ₄) ₂ (k)	-2465,00	-2235	204,50
KAl(SO ₄) ₂ 12H ₂ O (k)	-6063,2	-5143,1	687
K[BF ₄] (k)	-1884	-1782,1	134
KBr (k)	-393,5	-380,1	95,9
KBrO ₃ (k)	-376,1	-287,0	149,2
KCN (k)	-113,4	-101,9	127,8
K ₂ CO ₃ (k)	-1150,18	-1064,87	155,52
KCl (k)	-436,56	-408,6	82,55
KCl (erit.; 20N ₂ O)	-420,46	-	-
KCl (erit.; 50N ₂ O)	-419,50	-	-
KCl (erit.; 100N ₂ O)	-419,15	-	-
KCl (erit.; 1000N ₂ O)	-419,07	-	-
KCl (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-419,35	-413,78	157,4
KClO ₃ (k)	-389,1	-287,5	142,97
KClO ₄ (k)	-427,2	-297,4	151,04
KF (k)	-566,1	-536,4	66,5
KF 2H ₂ O (k)	-1162,3	-1020,1	155,0
KH (k)	-57,82	-34,0	50
KHF ₂ (k)	-925,9	-857,8	104,3
KI (k)	-327,74	-322,76	106,06

KMnO ₄ (k)	-833,9	-734,0	171,7
KNO ₃ (k)	-494,5	-394,6	132,9
KOH (k)	-424,67	-378,9	78,9
KOH (erit.; 20N ₂ O)	-481,11	-	-
KOH (erit.; 50N ₂ O)	-481,44	-	-
KOH (erit.; 100N ₂ O)	-481,55	-	-
KOH (erit.; 1000N ₂ O)	-481,92	-	-
KOH (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-482,29	-439,84	90
K ₂ CrO ₄ (k)	-1407,9	-1299,8	200
K ₂ Cr ₂ O ₇ (k)	-2062	-1882	291
K ₂ O (k)	-362	-322	96
KO ₂ (k)	-283	-238	117
KO ₃ (k)	-261	-181	105
K ₂ S (k)	-387	-373	113
K ₂ SO ₄ (k)	-1439,3	-1321,3	175,6
K ₃ [Fe(CN) ₆] (k)	-253,6	-131,5	420,9
K ₄ [Fe(CN) ₆] (k)	-600,4	-458,6	419,1
La (k)	0	0	56,90
LaCl ₃ (k)	-1070,68	-997,07	144,35
Li (g)	159,3	126,7	138,67
Li (k)	0	0	29,1
Li ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-278,45	-292,3	10,5
Li[AlH ₄] (k)	-107,1	-35,6	78,7
LiBr (k)	-351,0	-341,7	74,01
LiCl (k)	-408,4	-384,1	59,29
LiH (k)	-90,67	-68,7	20,6

LiNO ₃ (k)	-483,2	-380,5	88
LiOH (k)	-484,9	-439,0	42,8
Li ₂ O (k)	-597,9	-561,2	37,61
Li ₂ SO ₃ (k)	-1216,00	-1132,67	90,16
Li ₂ SO ₄ (k)	-1435,86	-1321,28	114,00
Mg (k)	0	0	32,7
Mg ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-468,1	-457,3	-133,9
MgCl ₂ (k)	-644,8	-595,3	89,54
MgO (k)	-601,5	-569,3	27,07
Mg(OH) ₂ (k)	-924,7	-833,7	63,2
MgSO ₃ (k)	-1095,85	-1012,15	65,10
MgSO ₄ (k)	-1287,4	-1173,2	91,5
MgSO ₄ *6N ₂ O (k)	-3089,50	-2635,10	348,10
MgSO ₄ (erit.; 25N ₂ O)	-1372,1	-	-
MgSO ₄ (erit.; 50N ₂ O)	-1373,1	-	-
MgSO ₄ (erit.; 100N ₂ O)	-1373,8	-	-
MgSO ₄ (erit.; 1000N ₂ O)	-1375,8	-	-
MgSO ₄ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1379,1	-1203,0	-115,9
Mn (k)	0	0	32,0
Mn ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-220,2	-231,0	-62
MnO (k)	-385,1	-363,34	61,5
MnO ₂ (k)	-521,5	-466,7	53,1
Mn ₂ O ₃ (k)	-957,72	-879,91	110,46
Mn ₃ O ₄ (k)	-1387,60	-1282,91	154,81
MnO ₄ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-538,1	-445,3	196
MnO ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-	-499,2	-

MnSO ₃ (k)	-881,66	-811,40	109,54
MnCl ₂ (k)	-481,16	-440,41	118,24
MnS (k)	-214,35	-219,36	80,75
MnSO ₄ (k)	-1066,8	-959,0	112,5
MnSO ₄ (erit.; 20N ₂ O)	-1120,6	-	-
MnSO ₄ (erit.; 50N ₂ O)	-1123,1	-	-
MnSO ₄ (erit.; 100N ₂ O)	-1123,7	-	-
MnSO ₄ (erit.; 1000N ₂ O)	-1125,9	-	-
MnSO ₄ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1131,2	-976,7	-44
Mo (k)	0	0	28,62
MoO ₂ (k)	-589,1	-533,2	46,28
MoO ₃ (k)	-745,2	-668,1	77,7
MoO ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-997,9	-838,9	36
N (g)	472,71	455,59	153,19
N ₂ (g)	0	0	191,5
NH ₂ OH (g)	-50,9	-3,62	235,6
NH ₃ (g)	-46,2	-16,71	192,6
NH ₃ (suyuq)	-69,87	-	-
NH ₃ (erit.; 1N ₂ O)	-75,44	-	-
NH ₃ (erit.; 20N ₂ O)	-80,10	-	-
NH ₃ (erit.; 50N ₂ O)	-80,23	-	-
NH ₃ (erit.; 100N ₂ O)	-80,28	-	-
NH ₃ (erit.; 1000N ₂ O)	-80,28	-	-
NH ₄ ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-132,3	-79,5	114,3
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (k)	-2353,50	-2039,80	216,31
NH ₄ Cl (k)	-314,2	-203,2	95,81

NH ₄ Cl (erit.; 20N ₂ O)	-299,0	-	-
NH ₄ Cl (erit.; 50N ₂ O)	-298,9	-	-
NH ₄ Cl (erit.; 100N ₂ O)	-298,9	-	-
NH ₄ Cl (erit.; 1000N ₂ O)	-299,1	-	-
NH ₄ Cl (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-299,4	-210,8	170,8
NH ₄ NO ₂ (k)	-256,1		
NH ₄ NO ₃ (k)	-365,43	-183,83	151,04
(NH ₄) ₂ SO ₄ (k)	-1180,31	-901,53	220,08
NH ₄ OH (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-366,2	-264,0	181,7
NO (g)	90,2	86,6	210,6
NOCl (g)	52,59	66,37	263,50
NO ₂ (g)	33,5	51,55	240,2
NO ₂ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-104,6	-37,1	139,5
NO ₃ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-207,4	-111,6	147,2
N ₂ H ₄ (g)	95,3	159,1	238,5
N ₂ O (g)	82,01	104,12	219,86
N ₂ O ₄ (g)	9,6	98,4	303,8
N ₂ O ₄ (suyuq)	-19,0	97,9	209,2
N ₂ O ₅ (k)	-42,7	114,1	178,2
N ₂ O ₅ (g)	13,30	117,14	355,65
HNO ₃ (suyuq)	-173,00	-79,90	156,16
HNO ₃ (g)	-133,91	-73,78	266,78
HNO ₃ (erit.; 1N ₂ O)	-187,7	-	-
HNO ₃ (erit.; 20N ₂ O)	-206,7	-	-
HNO ₃ (erit.; 50N ₂ O)	-206,9	-	-
HNO ₃ (erit.; 100N ₂ O)	-206,9	-	-

HNO ₃ (erit.; 1000N ₂ O)	-207,1	-	-
HNO ₃ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-207,4	-111,6	147,2
Na (k)	0	0	51,30
Na ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-240,41	-262,12	58,9
NaH (k)	-56,44	-33,6	40,0
NaAlO ₂ (k)	-1133,03	-1069,20	70,29
Na ₃ AlF ₆ (k)	-3309,54	-3158,53	283,49
NaBr (k)	-361,2	-349,1	86,94
NaS ₂ N ₃ O ₂ (k)	-710,40	-608,96	123,10
NaCl (k)	-411,41	-384,4	72,13
NaF (k)	-572,8	-542,6	51,17
NaI (k)	-288,06	-284,84	98,6
NaNO ₃ (k)	-466,70	-365,97	116,50
NaOH (k)	-495,93	-379,8	64,43
NaOH (erit.; 20N ₂ O)	-470,53	-	-
NaOH (erit.; 50N ₂ O)	-470,17	-	-
NaOH (erit.; 100N ₂ O)	-469,98	-	-
NaOH (erit.; 1000N ₂ O)	-470,10	-	-
NaOH (erit.; cheksiz.N 0)	-470,45	-419,44	48,0
Na ₂ B ₄ O ₇ (k)	-3289	-3094	189,5
NaHCO ₃ (k)	-949,08	-851,1	101,3
Na ₂ CO ₃ (k)	-1129,43	-1045,7	135,0
Na ₂ CO ₃ 10H ₂ O (k)	-4077	-3906	2172
Na ₃ PO ₄ (k)	-1924,64	-1811,31	224,68
NaN ₂ PO ₄ (k)	-1544,90	-1394,24	127,57
Na ₂ NPO ₄ (k)	-1754,86	-1615,25	150,60

Na ₂ S (k)	-374,47	-358,13	79,50
Na ₂ SO ₃ (k)	-1095,0	-1006,7	146,02
Na ₂ SO ₄ (k)	-1389,5	-1271,7	149,62
Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O (k)	-4329,6	-3648,9	591,87
Na ₂ S ₂ O ₃ (k)	-1117,13	-1043	225
Na ₂ SiF ₆ (k)	-2849,72	-2696,29	214,64
Na ₂ SiF ₆ (k)	-2849,72	-2696,29	214,64
Na ₂ SiO ₃ (k)	-1561,43	-1467,50	113,76
Na ₄ SiO ₄ (k)	-2106,64	-1976,07	195,81
Na ₂ O (k)	-414,84	-376,1	75,3
Na ₂ O ₂ (k)	-512,5	-449,0	94,6
Ni (k)	0	0	29,9
Ni ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-53,1	-45,6	-126
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-638	-253	356
Ni(OH) ₂ (k)	-543,5	-458,4	80
Ni(OH) ₃ (k)	-670,3	-540,0	96
NiO (k)	-239,74	-211,60	37,99
NiCl ₂ (k)	-304,18	-258,03	98,07
NiSO ₄ (k)	-873,49	-763,76	103,85
NiS (k)	-79,50	-76,87	52,97
O (g)	249,2	231,8	160,94
O ₂ (g)	0	0	205,04
O ⁺ (g)	1568,78	1546,96	154,85
O ⁻ (g)	101,43	91,20	157,69
O ₃ (g)	142,2	162,7	238,8
OH ⁻ (g)	-134,5	-129,4	171,4

OH ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-230,04	-157,32	-10,9
H ₂ O (k)	-291,85	-	39,33
H ₂ O (g)	-241,82	-228,61	188,72
H ₂ O (suyuq)	-285,83	-237,25	70,08
H ₂ O ₂ (suyuq)	-187,78	-120,38	109,5
H ₂ O ₂ (g)	-135,88	-105,74	234,41
H ₂ O ₂ (erit.; 1N ₂ O)	-189,87	-	-
P (g)	316,5	280,1	163,08
P (k, oq)	0	0	41,09
P (k, qizil)	-17,4	-11,9	22,8
PCl ₃ (g)	-279,5	-260,45	311,71
PCl ₃ (suyuq)	-311,7	-274,49	218,49
PCl ₅ (k)	-445,89	-318,36	170,80
PCl ₅ (g)	-366,9	-297,1	364,4
P ₂ O ₃ (suyuq)	-1097	-1023	142
P ₂ O ₅ (k)	-1507,2	-1371,7	140,3
P ₄ O ₆ (k)	-1640	-	-
P ₄ O ₁₀ (k)	-2984,03	-2698	228,86
P ₄ O ₁₀ (g)	-2894,49	-2657,46	394,55
PH ₃ (g)	5,4	13,4	210,2
NPO ₃ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-969,01	-811,70	16,81
N ₂ PO ₃ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-969,43	-830,81	79,50
PO ₄ ³⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1272	-1012,6	-221
HPO ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1286,2	-1083,2	-34
H ₂ PO ₄ ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1289,9	-1124,3	91,6
H ₃ PO ₄ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1281,8	-1136,5	160

H ₃ PO ₄ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1272	-1012,6	221
H ₃ PO ₄ (k)	-1279,05	-1119,20	110,50
H ₃ PO ₄ (suyuq)	-1266,90	-1134,00	200,83
Pb (k)	0	0	64,8
Pb ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-0,9	-24,4	-13
PbCl ₂ (k)	-359,82	-314,56	135,98
PbCl ₂ (g)	-173,64	-182,02	315,89
PbBr ₂ (k)	-282,42	-265,94	161,75
PbI ₂ (k)	-175,23	-173,56	175,35
PbSO ₃ (k)	-699,56	-625,87	130,96
Pb(NO ₃) ₂ (k)	-451,7	-256,9	218
Pb(NO ₃) ₂ (erit.; 100N ₂ O)	-425,2	-	-
Pb(NO ₃) ₂ (erit.; 1000N ₂ O)	-417,6	-	-
Pb(NO ₃) ₂ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-415,7	-247,6	307
PbO (k, sariq.)	-217,61	-188,20	68,70
PbO (k, qizil)	-219,3	-189,10	66,1
PbO ₂ (k)	-276,6	-218	71,9
Pb ₃ O ₄ (k)	-723,41	-606,17	211,29
PbS (k)	-100	-99	91,2
PbS (g)	122,34	76,25	251,33
PbSO ₄ (k)	-920,48	-813,67	148,57
Pt (k)	0	0	41,55
PtCl ₆ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-669,44	-485,31	223,43
PtCl ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-500,82	-354,01	125,64
PtCl ₂ (k)	-106,69	-93,35	219,79
PtCl ₄ (k)	-229,28	-163,80	267,88

Ra (k)	0	0	71,2
Ra ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-529,69	-555,99	28,87
RaCl ₂ (k)	-887,6	-842,9	144,4
Ra(NO ₃) ₂ (k)	-992,27	-795,5	217,71
RaO (k)	-544	-513	71
RaSO ₄ (k)	-1473,75	-1363,2	142,35
Rb (g)	80,9	53,1	169,98
Rb (k)	0	0	76,73
Rb ⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-251,04	-283,5	120,5
RbBr (k)	-394,6	-381,8	110,0
RbCl (k)	-435,2	-407,4	95,2
RbF (k)	-555,8	-525,9	77,8
RbI (k)	-331,9	-327,1	118,8
RbOH (k)	-418,7	-373,3	92
Rb ₂ SO ₄ (k)	-1437,1	-1318,4	197,5
S (k, monokl.)	0,377	0,188	32,6
S (k, romb.)	0	0	31,9
S (g)	278,81	238,31	167,75
S ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	32,6	85,4	-15
NS ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-17,57	12,15	62,76
SOCl ₂ (g)	-212,8	-198,0	307,94
SO ₂ (g)	-296,90	-300,21	248,07
SO ₂ Cl ₂ (g)	-363,2	-318,9	311,3
SO ₂ Cl ₂ (suyuq)	-394,13	-321,49	216,31
SO ₃ (g)	-395,8	-371,2	256,7
SO ₃ (suyuq)	-439,0	-	-

SO_3^{2-} (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-641,0	-486,8	-47,3
NSO_3^- (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-627,98	-527,32	132,38
SO_4^{2-} (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-911,0	-745,7	18,0
HSO_4^- (erit.; cheksiz.N ₂ O, .)	-889,2	-757,0	129
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-665	-516,7	3,7
H_2S (g)	-20,9	-33,8	205,69
H_2S_2 (g)	15,3	-4,5	260,7
H_2SO_4 (suyuq)	-814,2	-690,3	156,9
H_2SO_4 (erit.; 20N ₂ O)	-885,2	-	-
H_2SO_4 (erit.; 50N ₂ O)	-887,2	-	-
H_2SO_4 (erit.; 100N ₂ O)	-887,8	-	-
H_2SO_4 (erit.; 1000N ₂ O)	-892,5	-	-
H_2SO_4 (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-911,0	-745,7	18,0
Sb (k)	0	0	45,7
SbCl_3 (k)	-381,16	-322,45	183,26
SbCl_3 (g)	-312,0	-299,5	338,5
SbCl_5 (g)	-388,8	-328,7	402
SbCl_5 (suyuq)	-437,2	-345,4	295
SbH_3 (g)	145,1	147,6	233,0
Sb_2O_3 (k)	-715,46	-636,06	132,63
Sb_2O_5 (k)	-1007,51	-864,74	125,10
Sb_4O_6 (k)	-1417,12	-1263,10	282,00
Sb_2S_3 (qora)	-157,74	-156,08	181,59
Se (k)	0	0	42,13
Se (shishasimon.)	5,4	2,66	51,5
SeO_3^{2-} (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-507,5	-363,6	-2,5

SeO ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-599,6	-444,5	62,7
H ₂ Se (g)	33	19,7	218,8
Si (k)	0	0	18,82
SiC (k)	-63	-60	16,61
SiCl ₄ (g)	-657,5	-617,6	331,0
SiCl ₄ (suyuq)	-687,8	-620,75	239,7
SiF ₄ (g)	-1614,94	-1572,66	282,38
SiH ₄ (g)	34,73	57,18	204,56
SiF ₆ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-2397	-2209	127
SiO ₂ (k, kvars)	-910,94	-856,67	41,84
SiO ₂ (k, kristobalit)	-908,3	-854,2	42,68
SiO ₂ (k, tridimit)	-905,4	-851,6	43,51
SiO ₂ (shishasimon.)	-903,49	-850,71	46,86
Sn (k, oq)	0	0	51,5
Sn (k, kulrang)	-2,092	0,126	44,1
Sn ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-10,5	-27,2	-22,7
SnCl ₂ (k)	-331,01	-288,40	131,80
SnCl ₂ (erit.; 300N ₂ O)	-332,6	-	-
SnCl ₂ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-344,7	-289,7	90,3
SnCl ₄ (suyuq)	-528,86	-457,74	258,99
SnCl ₄ (g)	-489,11	-449,55	364,84
SnO (k)	-285,98	-256,88	56,48
SnO (g)	20,85	-2,39	232,01
SnO ₂ (k)	-580,8	-519,9	52,30
SnH ₄ (g)	162,8	187,8	228,7
Sr (k)	0	0	55,7

Sr^{2+} (erit.; cheksiz. N_2O)	-551,5	-563,9	-33
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (k)	-984,1	-785,0	194,6
SrO (k)	-590,5	-559,8	55,2
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ (k)	-965	-876	94
SrSO_4 (k)	-1459,0	-1346,9	121,81
Te (k)	0	0	49,5
TeO_2 (k)	-321,7	-264,6	59
TeCl_4 (k)	-323,84	-236,00	200,83
TeF_6 (g)	-1369,00	-1273,11	335,89
H_2Te (g)	99,7	85,2	228,8
Th (k)	0	0	53,39
$\text{Th}(\text{ON})_4$ (k)	-1764,7	-1588,6	134
ThO_2 (k)	-1226,75	-1169,15	65,23
ThS_2 (k)	-627,60	-621,34	96,23
$\text{Th}(\text{SO}_2)_2$ (k)	-2541,36	-2306,04	148,11
Ti (k)	0	0	30,63
TiCl_2 (k)	-516	-467	87
TiCl_3 (k)	-720	-653	140
TiCl_4 (suyuq)	-804	-737	252,40
TiCl_4 (g)	-763,16	-726,85	354,80
TiO_2 (k, erit.util)	-943,9	-888,6	50,33
TiO_2 (k, anataz)	-933,03	-877,65	49,92
Tl (k)	0	0	64,18
TlCl (k)	-204,18	-184,98	111,29
TlCl (g)	-68,41	-92,38	256,06
Tl_2O (k)	-167,36	-138,57	134,31

Tl ⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	5,52	-32,43	126,20
Tl ³⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	201,25	214,76	-176,92
U (k)	0	0	50,2
U ³⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-514,63	-520,59	-125,52
U ⁴⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-590,15	-538,91	-382,62
UCl ₃ (k)	-867	-800	159,1
UF ₄ (k)	-1910,37	-1819,74	151,67
UF ₄ (g)	-1591,55	-1559,87	349,36
UF ₆ (k)	-2188,23	-2059,82	227,61
UF ₆ (g)	-2138,61	-2055,03	377,98
UO ₂ Cl ₂ (k)	-1243,5	-1145,8	150,5
UO ₂ F ₂ (k)	-1637,20	-1541,06	135,56
UO ₂ (k)	-1085,0	-1031,9	77,03
UO ₂ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1018	-952	-89,68
UO ₂ (NO ₃) ₂ (k)	-1348	-1114,76	-276,33
U ₃ O ₈ (k)	-3574,81	-3369,50	282,42
V (k)	0	0	28,9
VCl ₂ (k)	-461	-415	97,1
VCl ₃ (k)	-581,2	-511,9	131,0
V ₂ O ₅ (k)	-1552	-1421	131,0
W (k)	0	0	32,7
WCl ₆ (k)	-598,3	-469,0	230
WO ₂ (k)	-589,5	-533,7	50,5
WO ₃ (k)	-842,7	-763,8	75,90
WO ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-1073,2	-931,4	97,5
WS ₂ (k)	-200,4	-192,8	71

Zn (k)	0	0	41,63
Zn ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-153,64	-147,16	-110,62
ZnCl ₂ (k)	-415,1	-369,4	111,5
ZnCl ₂ (g)	-265,68	-269,24	276,56
ZnCO ₃ (k)	-812,53	-730,66	80,33
ZnCl ₂ (erit.; 20N ₂ O)	-462,7	-	-
ZnCl ₂ (erit.; 50N ₂ O)	-471,2	-	-
ZnCl ₂ (erit.; 100N ₂ O)	-477,6	-	-
ZnCl ₂ (erit.; 1000N ₂ O)	-485,1	-	-
ZnCl ₂ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-487,8	-409,7	-
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-537,0	-304,6	298
Zn(CN) ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-332,1	-427,2	259,3
ZnO (k)	-350,6	-320,7	43,51
Zn(OH) ₂ (k)	-645,43	-555,92	77,0
Zn(OH) ₄ ²⁻ (erit.; cheksiz.N ₂ O)	-	-860,8	-
ZnS (k)	-205,4	-200,7	57,7
ZnSO ₄ (k)	-981,4	-870,12	110,54
Zr (k)	0	0	38,99
ZrCl ₄ (k)	-979,8	-889,3	181
ZrCl ₄ (g)	-869,31	-834,50	368,19
Zr(OH) ₄ (k)	-1661	-	-
ZrO ₂ (k)	-1100,6	-1042,8	50,4

Organik birikmalar

Uglevodorodlar:

Moddalar va ularning holatlari	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$	$\Delta G^{\circ}_{298,15}$	$S^{\circ}_{298,15}$
	kJ/mol	kJ/mol	J/(mol K)
CH ₄ (g.) metan	-74,85	-50,85	186,27
C ₂ H ₂ (g.) asetilen	226,75	209,21	200,82
C ₂ H ₄ (g.) etilen	52,30	68,14	219,45
C ₂ H ₆ (g.) etan	-84,67	-32,93	229,49
C ₃ H ₄ (g.) propadiyen (allen)	192,13	202,36	243,93
C ₃ H ₆ (g.) propen	20,41	62,70	266,94
C ₃ H ₆ (g.) siklopropan	53,30	104,38	237,44
C ₃ H ₈ (g.) propan	-103,85	-23,53	269,91
C ₄ H ₆ (g.) 1,2-butadiyen	162,21	198,44	293,01
C ₄ H ₆ (g.) 1,3-butadiyen (divinil)	110,16	150,64	278,74
C ₄ H ₈ (g.) 1-buten	-0,13	71,26	305,60
C ₄ H ₈ (g.) 2-buten, <i>sis</i> -	-6,99	65,82	300,83
C ₄ H ₈ (g.) 2-buten, <i>trans</i> -	-11,17	62,94	296,48
C ₄ H ₈ (g.) 2-metilpropen	-16,90	58,07	293,59
C ₄ H ₈ (g.) siklobutan	26,65	110,03	265,39
C ₄ H ₁₀ (g.) butan	-126,15	-17,19	310,12
C ₄ H ₁₀ (g.) 2-metilpropan (izobutan)	-134,52	-20,95	294,64
C ₅ H ₈ (suyuq.) 2-metil-1,3- butadiyen (izopren)	49,40	145,22	229,40
C ₅ H ₈ (g.) 2-metil-1,3-butadiyen (izopren)	75,73	145,84	315,64
C ₅ H ₁₀ (suyuq.) siklopentan	-105,97	36,22	204,40
C ₅ H ₁₀ (g.) siklopentan	-77,24	38,57	292,88

C_5H_{12} (g.) pentan	-173,33	-9,66	262,85
C_5H_{12} (g.) pentan	-146,44	-8,44	348,95
C_5H_{12} (suyuq.) 2-metilbutan (izopentan)	-179,28	-14,86	260,37
C_5H_{12} (g.) 2-metilbutan (izopentan)	-154,47	-14,87	343,59
C_5H_{12} (g.) 2,2-dimetilpropan (neopentan)	-165,98	-15,29	306,39
C_6H_6 (suyuq.) benzol	49,03	124,38	173,26
C_6H_6 (g.) benzol	82,93	129,68	269,20
C_6H_{12} siklogeksan	-156,23	26,60	204,35
C_6H_{12} (g.) siklogeksan	-123,14	31,70	298,24
C_6H_{14} (suyuq.) geksan	-198,82	-4,41	296,02
C_6H_{14} (g.) geksan	-167,19	-0,32	388,40
C_7H_8 (suyuq.) toluol	12,01	113,77	220,96
C_7H_8 (g.) toluol	50,00	122,03	320,66
C_7H_{16} (suyuq.) geptan	-224,54	0,73	328,79
C_7H_{16} (g.) geptan	-187,78	7,94	427,90
C_8H_6 (g.) etinilbenzol (fenilasetilen)	327,27	361,80	321,67
C_8H_8 (suyuq.) feniletilen (stiol)	103,89	202,41	237,57
C_8H_8 (g.) feniletilen (stiol)	147,36	213,82	345,10
C_8H_{10} (suyuq.) etilbenzol	-12,48	119,65	255,35
C_8H_{10} (g.) etilbenzol	29,79	130,59	360,45
<i>o</i> - C_8H_{10} (suyuq.) <i>o</i> -ksilol	-24,43	110,48	246,02
<i>o</i> - C_8H_{10} (g.) <i>o</i> -ksilol	19,00	122,09	352,75
<i>m</i> - C_8H_{10} (suyuq.) <i>m</i> -ksilol	-25,42	107,66	252,17

$m\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (g.) <i>m</i> -ksilol	17,24	118,86	357,69
$p\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (suyuq.) <i>p</i> -ksilol	-24,43	109,98	247,69
$p\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (g.) <i>p</i> -ksilol	17,95	121,14	352,42
C_8H_{18} (suyuq.) oktan	-249,95	6,40	360,79
C_8H_{18} (g.) oktan	-208,45	16,32	466,73
C_{10}H_8 (kris.) naftalin	78,07	201,08	166,90
C_{10}H_8 (suyuq.) naftalin	(97)	(195)	251,63
C_{10}H_8 (g.) naftalin	150,96	223,66	335,64
C_{10}H_8 (g.) azulen	279,91	351,95	337,86
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (kris.) difenil	100,50	254,24	205,85
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (suyuq.) difenil	(119,32)	(256,95)	259,87
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (g.) difenil	182,08	280,12	392,67
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (kris.) antrasen	129,16	285,84	207,44
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (kris.) fenantren	116,15	271,52	211,84

Kislorod saqlagan organik birikmalar

Moddalar va ularning holatlari	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$	$\Delta G^{\circ}_{298,15}$	$S^{\circ}_{298,15}$
	kJ/mol	kJ/mol	J/(mol K)
CH_2O (g.) formaldegid	-115,90	-109,94	218,78
CH_2O_2 (suyuq.) chumoli kislota	-424,76	-361,74	128,95
CH_2O_2 (g.) chumoli kislota	-378,80	-351,51	248,77
CH_4O (suyuq.) metanol	-238,57	-166,27	126,78
CH_4O (g.) metanol	-201,00	-162,38	239,76
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (kris.) shavel kislota	-829,94	-701,73	120,08
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (g.) asetaldegid	-166,00	-132,95	264,20
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (g.) etilenoksid	-52,63	-13,09	242,42

C ₂ H ₄ O ₂ (suyuq.) sirka kislota	-484,09	-389,36	159,83
C ₂ H ₄ O ₂ (g.) sirka kislota	-434,84	-376,68	282,50
C ₂ H ₆ O (suyuq.) etanol	-276,98	-174,15	160,67
C ₂ H ₆ O (g.) etanol	-234,80	-167,96	281,38
C ₂ H ₆ O (g.) dimetil efir	-184,05	-112,94	267,06
C ₂ H ₆ O ₂ (suyuq.) etilenglikol	-454,90	-323,49	167,32
C ₂ H ₆ O ₂ (g.) etilenglikol	-389,32	-304,49	323,55
C ₃ H ₆ O (suyuq.) aseton	-248,11	-155,42	200,41
C ₃ H ₆ O (g.) aseton	-217,57	-153,05	294,93
C ₃ H ₈ O (suyuq.) 1-propanol	-304,55	-170,70	192,88
C ₃ H ₈ O (g.) 1-propanol	-257,53	-163,01	324,80
<i>izo</i> -C ₃ H ₈ O (suyuq.) 2-propanol	-318,70	-181,01	180,00
<i>izo</i> -C ₃ H ₈ O (g.) 2-propanol	-272,59	-173,63	309,91
C ₃ H ₈ O ₃ (suyuq.) gliserin	-668,60	-477,07	204,47
C ₄ H ₄ O ₄ (kris.) malein kislota	-790,61	-631,20	159,41
C ₄ H ₄ O ₄ (kris.) fumar kislota	-811,07	-653,65	166,10
C ₄ H ₈ O ₂ (suyuq.) moy kislota	-524,30	-376,69	255,00
C ₄ H ₈ O ₂ (suyuq.) etilasetat	-479,03	-332,74	259,41
C ₄ H ₈ O ₂ (suyuq.) 1,4-dioksan	-400,80	-235,78	196,60
C ₄ H ₁₀ O (suyuq.) butanol	-325,56	-160,88	225,73
C ₄ H ₁₀ O (g.) butanol	-274,43	-150,73	363,17
C ₄ H ₁₀ O (suyuq.) dietil efir	-279,49	-123,05	253,13
C ₄ H ₁₀ O (g.) dietil efir	-252,21	-122,39	342,67
C ₅ H ₁₀ O (suyuq.) siklopentanon	-300,16	-127,84	205,85
C ₅ H ₁₂ O (suyuq.) amil spirt	-357,94	-161,30	254,80
C ₅ H ₁₂ O (g.) amil spirt	-302,38	-149,79	402,54

$C_6H_4O_2$ (kris.) xinon	-186,82	-85,62	161,08
C_6H_6O (kris.) fenol	-164,85	-50,21	144,01
$C_6H_6O_2$ (kris.) gidroksinon	-362,96	-216,68	140,16
$C_7H_6O_2$ (kris.) benzoy kislota	-385,14	-245,24	167,57
C_7H_8O (suyuq.) benzil spirt	-161,00	-27,40	216,70
$C_8H_4O_3$ (kris.) ftal kislota anhidridi	-460,66	-330,96	179,49
$C_8H_6O_4$ (kris.) ftal kislota	-782,24	-591,54	207,94
$C_{12}H_{10}O_4$ (kris.) xingidron	-563,6	-	-
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (kris.) saxaroza	-2222,12	-1544,70	360,24

Galogen saqlagan organik birikmalar

Moddalar va ularning holatlari	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$	$\Delta G^{\circ}_{298,15}$	$S^{\circ}_{298,15}$
	kJ/mol	kJ/mol	J/(mol K)
CCl_2F_2 (g.) dixlordiftormetan (freon-12)	-477,44	-438,50	300,79
CCl_3F (g.) trixlorftormetan (freon-11)	-285,15	-245,85	309,74
CCl_4 (suyuq.) tetraxlormetan	-132,84	-62,66	216,19
CCl_4 (g.) tetraxlormetan	-100,42	-58,23	310,12
CF_4 (g.) tetraftormetan	-933,03	-888,46	261,50
$CHClF_2$ (g.) xlordiftormetan (freon-22)	-479,12	-448,02	280,84
$CHCl_2F$ (g.) dixlorftormetan (freon-21)	-282,19	-251,70	293,05
$CHCl_3$ (suyuq.) trixlormetan (xloroform)	-132,21	-71,85	202,92

CHCl ₃ (g.) trixlormetan (xloroform)	-101,25	-68,52	295,64
CHF ₃ (g.) triflormetan	-697,51	-663,11	259,58
CH ₂ Cl ₂ (suyuq.) dixlormetan	-124,26	-70,45	178,66
CH ₂ Cl ₂ (g.) dixlormetan	-95,39	-68,87	270,24
CH ₂ F ₂ (g.) diflormetan	-452,88	-425,36	246,60
CH ₃ Br (g.) brometan	-37,66	-28,18	245,81
CH ₃ Cl (g.) xloretan	-86,31	-62,90	234,47
CH ₃ F (g.) flormetan	-246,90	-223,04	222,80
CH ₃ I (suyuq.) yodmetan	-13,76	15,10	162,76
CH ₃ I (g.) yodmetan	13,97	15,63	254,01
C ₂ H ₅ Cl (g.) xloretan	-111,72	-60,04	275,85
C ₂ H ₅ F (g.) floretan	-261,50	-209,60	264,93
C ₆ H ₅ Cl (suyuq.) xlorbenzol	10,79	89,17	209,20
C ₆ H ₅ Cl (g.) xlorbenzol	51,84	99,15	313,46
C ₆ H ₅ F (suyuq.) florbenzol	-151,17	-74,84	205,94
C ₆ H ₅ F (g.) florbenzol	-116,57	-69,06	302,63
C ₇ H ₅ F ₃ (suyuq.) feniltriflormetan	-637,64	-518,74	271,50
C ₇ H ₅ F ₃ (g.) feniltriflormetan	-600,07	-511,29	372,58

Azot saqlagan organik birikmalar:

Moddalar va ularning holatlari	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$	$\Delta G^{\circ}_{298,15}$	$S^{\circ}_{298,15}$
	kJ/mol	kJ/mol	J/(mol K)
CH ₂ N ₂ (g.) diazometan	192,46	217,78	242,80
CH ₃ NO ₂ (g.) nitrometan	-74,73	-7,00	275,01
CH ₄ N ₂ O (kris.) karbamid (mochevina)	-333,17	-197,15	104,60

CH ₅ N (g.) metilamin	-23,01	32,18	242,59
CH ₆ N ₂ (suyuq.) metilgidrazin	53,14	179,15	165,94
CH ₆ N ₂ (g.) metilgidrazin	85,35	177,76	278,70
C ₂ H ₅ NO ₂ (kris.) aminosirka kislota (glikokol)	-524,67	-366,84	109,20
C ₂ H ₇ N (g.) dimetilamin	-18,83	67,91	272,96
C ₃ H ₃ N (g.) akrisilonitril	184,93	195,31	273,93
C ₃ H ₉ N (g.) trimetilamin	-23,85	98,79	288,78
C ₅ H ₅ N (suyuq.) piridin	99,96	181,31	177,90
C ₅ H ₅ N (g.) piridin	140,16	190,23	282,80
C ₆ H ₅ NO ₂ (suyuq.) nitrobenzol	15,90	146,20	224,26
C ₆ H ₇ N (suyuq.) anilin	31,09	149,08	191,29
C ₆ H ₇ N (g.) anilin	86,86	166,67	319,20

Oltinugurt saqlagan organik birikmalar:

Moddalar va ularning holatlari	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$	$\Delta G^{\circ}_{298,15}$	$S^{\circ}_{298,15}$
	kJ/mol	kJ/mol	J/(mol K)
CH ₄ S (g.) metantiol	-22,97	-9,96	255,06
C ₂ H ₄ S (suyuq.) tiosiklopropan	51,92	94,24	162,51
C ₂ H ₄ S (g.) tiosiklopropan	82,22	96,88	255,27
C ₂ H ₆ S (suyuq.) dimetilsulfid	-65,40	5,73	196,40
C ₂ H ₆ S (g.) dimetilsulfid	-37,53	6,93	285,85
C ₂ H ₆ S (g.) etantiol	-46,11	-4,71	296,10
C ₂ H ₆ S ₂ (suyuq.) dimetildisulfid	-62,59	6,43	235,39
C ₂ H ₆ S ₂ (g.) dimetildisulfid	-24,14	14,69	336,64
C ₃ H ₆ S (suyuq.) tiosiklobutan	25,27	100,88	187,11

C_3H_6S (g.) tiosiklobutan	61,13	107,49	285,22
C_4H_4S (suyuq.) tiofen	81,04	121,22	181,17
C_4H_4S (g.) tiofen	115,73	126,78	278,86
C_4H_8S (suyuq.) tiosiklopentan	-72,43	37,63	207,82
C_4H_8S (g.) tiosiklopentan	-33,81	45,98	309,36
$C_4H_{10}S$ (suyuq.) dietilsulfid	-119,33	11,32	269,28
$C_4H_{10}S$ (g.) dietilsulfid	-83,47	17,74	368,02
$C_4H_{10}S_2$ (suyuq.) dietildisulfid	-120,04	9,47	305,01
$C_4H_{10}S_2$ (g.) dietildisulfid	-74,64	22,23	414,51
$C_5H_{10}S$ (suyuq.) tiosiklogeksan	-105,94	41,64	218,24
$C_5H_{10}S$ (g.) tiosiklogeksan	-63,26	53,01	323,26
C_6H_6S (suyuq.) benzoltioliol (tiofenol)	63,89	133,99	222,80
C_6H_6S (g.) benzoltioliol (tiofenol)	111,55	147,65	336,85
C_2H_4OS (suyuq.) tiosirka kislota	-219,20	-	-
C_2H_4OS (g.) tiosirka kislota	-181,96	-154,01	313,21



3-ILOVA

Ba'zi noorganik oddiy modda va birikmalarning suyuqlanish, qaynash, parchalanish va haydash haroratlari, °C

Moddalar	O'tish fazalari haroratlari, °C
Ag	suyuqlanish 962, qaynash 2170
Ag₂O	parchalanish > 160
Al	suyuqlanish 660, qaynash 2500
Al₂O₃	suyuqlanish 2053, qaynash > 3000
As	Haydash 615, suyuqlanish 817
AsH₃	suyuqlanish- 117, qaynash- 62
At	suyuqlanish 244, qaynash 309
Au	suyuqlanish 1064, qaynash 2947
B	suyuqlanish 2075, qaynash 3700
B₂O₃	suyuqlanish 450, qaynash deyarli 2000
Ba	suyuqlanish 727, qaynash deyarli 1860
BaO	suyuqlanish deyarli 2020
Be	suyuqlanish 1287, qaynash 2507
BeO	suyuqlanish 2580, qaynash 4260
Bi	suyuqlanish 271, qaynash 1564
Bi₂O₃	suyuqlanish 825, qaynash 1890
C (grafit)	suyuqlanish 3800, qaynash 4000
C (olmos)	1800 parchalanish (grafit holigacha)
CH₄	suyuqlanish- 182, qaynash- 162

CO	suyuqlanish- 205, qaynash- 192
CO₂	haydash – 78
Ca	suyuqlanish 842, qaynash 1495
CaO	suyuqlanish deyarli 2614, qaynash 2850
Cd	suyuqlanish 321, qaynash 767
CdO	haydash deyarli 900, parchalanish
Cl₂	suyuqlanish- 101, qaynash- 34
ClO₂	suyuqlanish- 60, qaynash +11
Cl₂O	suyuqlanish- 116, qaynash +2
Cl₂O₆	suyuqlanish 4, parchalanish> 20
Cl₂O₇	suyuqlanish- 90, qaynash +83
Co	suyuqlanish 1494, qaynash 2960
Cr	suyuqlanish 1890, qaynash 2680
Cr₂O₃	suyuqlanish 2340, qaynash 3000
Cs	suyuqlanish 29, qaynash 668
Cu	suyuqlanish 1085, qaynash 2540
CuO	parchalanish 1026
Cu₂O	suyuqlanish 1240, qaynash 1800
F₂	suyuqlanish- 220, qaynash- 188
Fe	suyuqlanish 1539, qaynash deyarli 3200

FeO	suyuqlanish 1368
Fe₂O₃	parchalanish 1390
Fr	suyuqlanish 21, qaynash 660
Ga	suyuqlanish 30, qaynash 2403
Ga₂O₃	suyuqlanish deyarli 1725
Ge	suyuqlanish 937, qaynash deyarli 2850
GeH₄	suyuqlanish- 166, qaynash- 89
H₂	suyuqlanish- 259, qaynash- 253
HBr	suyuqlanish- 87, qaynash- 67
HCl	suyuqlanish- 114, qaynash- 85
HF	suyuqlanish- 84, qaynash +20
HI	suyuqlanish- 51, qaynash- 35
HN₃	suyuqlanish- 80, qaynash +36
HNO₃	suyuqlanish- 42, qaynash +83, parchalanadi
H₂O	suyuqlanish 0, qaynash 100
H₂O₂	suyuqlanish- 0,4, parchalanish +150
H(PH₂O₂)	suyuqlanish 27, parchalanish 140
H₂(PHO₃)	suyuqlanish 74, parchalanish 200
H₃PO₄	suyuqlanish 42, parchalanish 150
H₄P₂O₇	suyuqlanish 61, parchalanish 300

H₂S	suyuqlanish- 86, qaynash- 60
H₂SO₄	suyuqlanish 10, qaynash 296, parchalanish
H₂Se	suyuqlanish- 66, qaynash- 42
H₂SeO₃	suyuqlanish va parchalanish 70
H₂SeO₄	suyuqlanish 62
H₂Te	suyuqlanish- 51, qaynash- 2, parchalanish
H₂TeO₃	40 parchalanish TeO ₂
H₆TeO₆	suyuqlanish 136, 220 parchalanish TeO ₃
Hg	suyuqlanish- 39, qaynash +357
HgO	parchalanish> 400
I₂	suyuqlanish 114, qaynash 184
I₂O₅	Parchalanish 275-350
In	suyuqlanish 157, qaynash 2024
In₂O₃	suyuqlanish 1910, qaynash deyarli 3300
K	suyuqlanish 64, qaynash 760
Li	suyuqlanish 180, qaynash 1337
Mg	suyuqlanish 648, qaynash 1095
MgO	suyuqlanish 2825, qaynash 3600
Mn	suyuqlanish 1245, qaynash 2080
MnO	suyuqlanish 1780

MnO₂	parchalanish > 535
Mn₂O₃	940 parchalanish (Mn ^{II} Mn ^{III})O ₄
Mn₂O₇	suyuqlanish 6, parchalanish > 55
Mo	suyuqlanish 2620, qaynash 4630
N₂	suyuqlanish- 210, qaynash- 196
NH₃	suyuqlanish- 78, qaynash- 33
N₂H₄	suyuqlanish 2, qaynash 114
NH₂OH	suyuqlanish 32, parchalanish > 100
NO	suyuqlanish- 164, qaynash- 152
NO₂	< 21 parchalanish N ₂ O ₄
N₂O	suyuqlanish- 91, qaynash- 89
N₂O₃	Qaynash- 40, parchalanish > +5
N₂O₄	suyuqlanish- 11, qaynash 21, parchalanish
N₂O₅	suyuqlanish 41, parchalanish
Na	suyuqlanish 98, qaynash 886
Ni	suyuqlanish 1455, qaynash deyarli 2900
NiO	suyuqlanish 1955
O₂	suyuqlanish- 219, qaynash- 183
O₃	suyuqlanish- 193, qaynash- 112
OF₂	suyuqlanish- 224, qaynash- 145

P (qizil)	haydash 416
P₄ (oq)	suyuqlanish 44, qaynash 287
PH₃	suyuqlanish- 134, qaynash- 87
P₄O₆	suyuqlanish 24, qaynash 175
P₄O₁₀	Haydash 359, suyuqlanish 422
Pb	suyuqlanish 328, qaynash 1745
PbO	suyuqlanish 886, qaynash 1535
PbO₂	parchalanish> 344
(Pb^{II}Pb^{IV})O₄	550 parchalanish PbO
Ra	suyuqlanish 969, qaynash 1536
Rb	suyuqlanish 39, qaynash 696
Re	suyuqlanish 3190, qaynash deyarli 5900
S₈ (monokl.)	suyuqlanish 119, qaynash 445
S₈ (romb.)	96 parchalanish S ₈ (monokl.)
SO₂	suyuqlanish- 75, qaynash- 10
SO₃	suyuqlanish 17, qaynash 45
Sb	suyuqlanish 631, qaynash 1634
SbH₃	suyuqlanish - 94, qaynash – 18
Sb₂O₃	suyuqlanish 655, qaynash 1456
Se	suyuqlanish 217, qaynash 685

SeO₂	Haydash 315, suyuqlanish 340
SeO₃	suyuqlanish 118, parchalanish > 185
Si	suyuqlanish 1415, qaynash deyarli 3250
SiH₄	suyuqlanish- 185, qaynash- 112
SiO₂ (kvars)	suyuqlanish 1550, qaynash 2950
Sn	suyuqlanish 232, qaynash 2620
SnO	suyuqlanish 1040, qaynash 1425
SnO₂	suyuqlanish 1630, qaynash 2500
Sr	suyuqlanish 768, qaynash 1390
Tc	suyuqlanish 2250, qaynash deyarli 4600
Te	suyuqlanish 450, qaynash 990
TeO₂	suyuqlanish 733, qaynash 1257
TeO₃	parchalanish > 400
Ti	suyuqlanish 1668, qaynash 3260
TiO₂	suyuqlanish 1870, qaynash deyarli 3000
Tl	suyuqlanish 304, qaynash 1457
Tl₂O	suyuqlanish 303, qaynash deyarli 1100
V	suyuqlanish 1920, qaynash 3450
W	suyuqlanish 3387, qaynash deyarli 5680
Zn	suyuqlanish 420, qaynash 906

ZnO

haydash 1725, parchalanish

4-ILOVA

Ikki komponentli qotishmalar uchun suyuqlanish haroratining boshlanishi (solidus="birinchi tomchi"), °C.										
Komponent		B moddanish miqdori, % (massa bo'yicha)								
A	B	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Ag (Kumush/ Silver)	Sn (Qalay / Tin)	870	750	630	550	495	450	420	375	300
Ag (Kumush/ Silver)	Zn (Rux / Zinc)	850	755	705	690	660	630	610	570	505
Al (Aluminiy / Aluminum)	Ag (Kumush/ Silver)	625	615	600	590	580	575	570	650	750
Al (Aluminiy / Aluminum)	Au (Oltin / Gold)	675	740	800	855	915	970	1025	1055	-
Al (Aluminiy / Aluminum)	Cu (Mis / Copper)	630	600	560	540	580	610	755	930	1055
Al (Aluminiy / Aluminum)	Fe (Temir / Iron)	860	1015	1110	1145	1145	1220	1315	1425	1500
Al (Aluminiy / Aluminum)	Sb (Surma/ Antimony)	750	840	925	945	950	970	1000	1040	1010

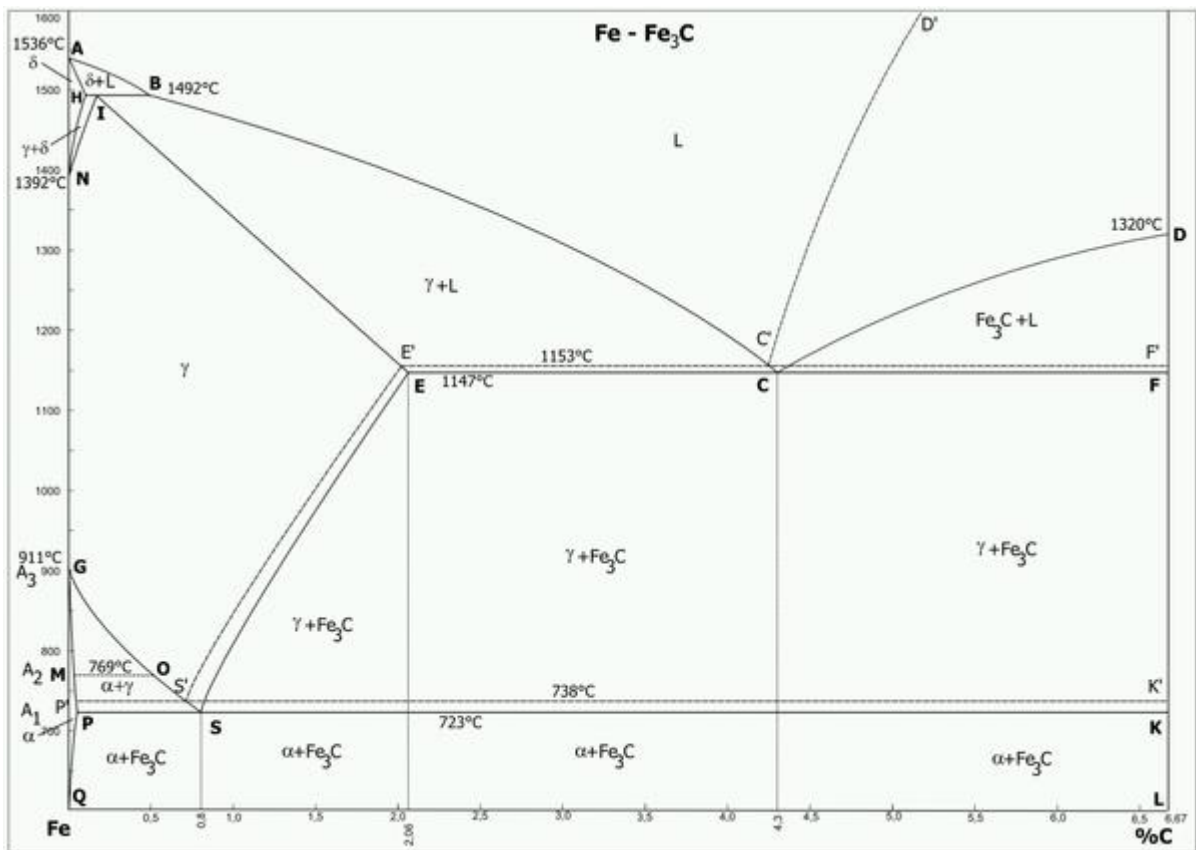
/ Aluminum)	Antimony)									
Al (Aluminiy / Aluminum)	Sn (Qalay / Tin)	645	635	625	620	605	590	570	560	540
Al (Aluminiy / Aluminum)	Zn (Rux / Zinc)	640	620	600	580	560	530	510	475	425
Au (Oltin / Gold)	Ag (Kumush/ Silver)	1062	1061	1058	1054	1049	1039	1025	1006	982
Au (Oltin / Gold)	Cu (Mis / Copper)	910	890	895	905	925	975	1000	1025	1060
Au (Oltin / Gold)	Pt (Platina / Platinum)	1125	1190	1250	1320	1380	1455	1530	1610	1685
Cd (Kadmiy / Cadmium)	Ag (Kumush/ Silver)	420	520	610	700	760	805	850	895	910
Cd (Kadmiy / Cadmium)	Tl (Talliy / Thallium)	300	285	270	262	258	245	230	210	235
Cd (Kadmiy / Cadmium)	Zn (Rux / Zinc)	280	270	295	313	327	340	355	370	390
Cu (Mis / Copper)	Ag (Kumush/ Silver)	1035	990	945	910	870	830	788	814	875
Cu (Mis / Copper)	Ni (Nikel / Nickel)	1180	1240	1290	1320	1335	1380	1410	1430	1440
Cu (Mis / Copper)	Sn (Qalay / Tin)	1055	890	755	725	680	630	580	530	440

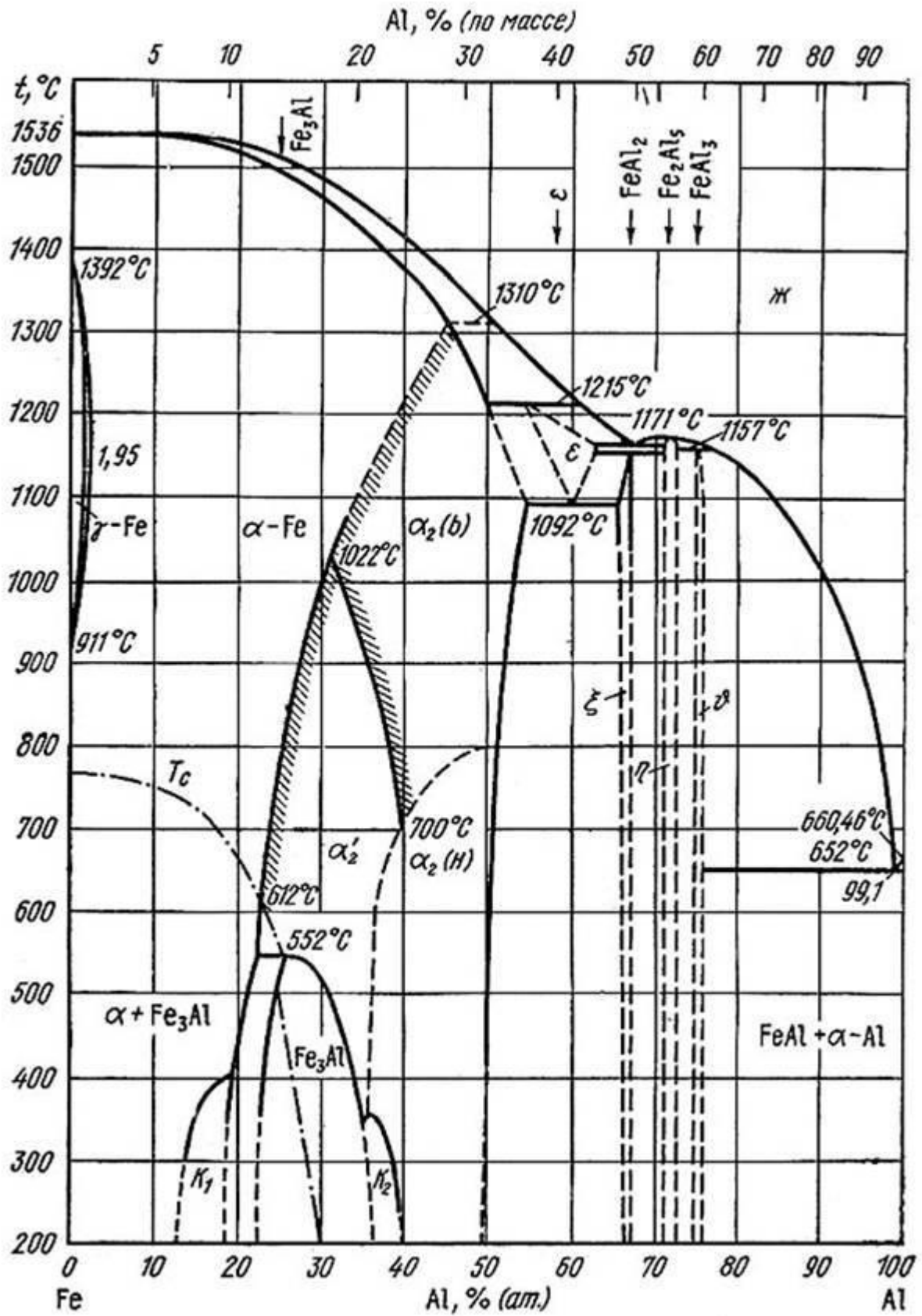
Cu (Mis / Copper)	Zn (Rux / Zinc)	1040	955	930	900	880	820	780	700	580
K (Kaliy / Potassium)	Tl (Talliy / Thallium)	133	165	188	205	215	220	240	280	305
Na (Natriy / Sodium)	Bi (Vismut / Bismuth)	425	520	590	645	690	720	730	715	570
Na (Natriy / Sodium)	Cd (Kadmiy / Cadmium)	125	185	245	285	325	330	340	360	390
Ni (Nikel / Nickel)	Sn (Qalay / Tin)	1380	1290	1200	1235	1290	1305	1230	1060	800
Pb (Qo'rg'oshin / Lead)	Ag (Kumush/ Silver)	460	545	590	620	650	705	775	840	905
Pb (Qo'rg'oshin / Lead)	Cu (Mis / Copper)	870	920	925	945	950	955	985	1005	1020
Pb (Qo'rg'oshin / Lead)	Na (Natriy / Sodium)	360	420	400	370	330	290	250	200	130
Pb (Qo'rg'oshin / Lead)	Sb (Surma/ Antimony)	250	275	330	395	440	490	525	560	600
Pb (Qo'rg'oshin / Lead)	Sn (Qalay / Tin)	295	276	262	240	220	190	185	200	216
Pb (Qo'rg'oshin / Lead)	Tl (Talliy / Thallium)	710	790	880	917	760	600	480	410	425

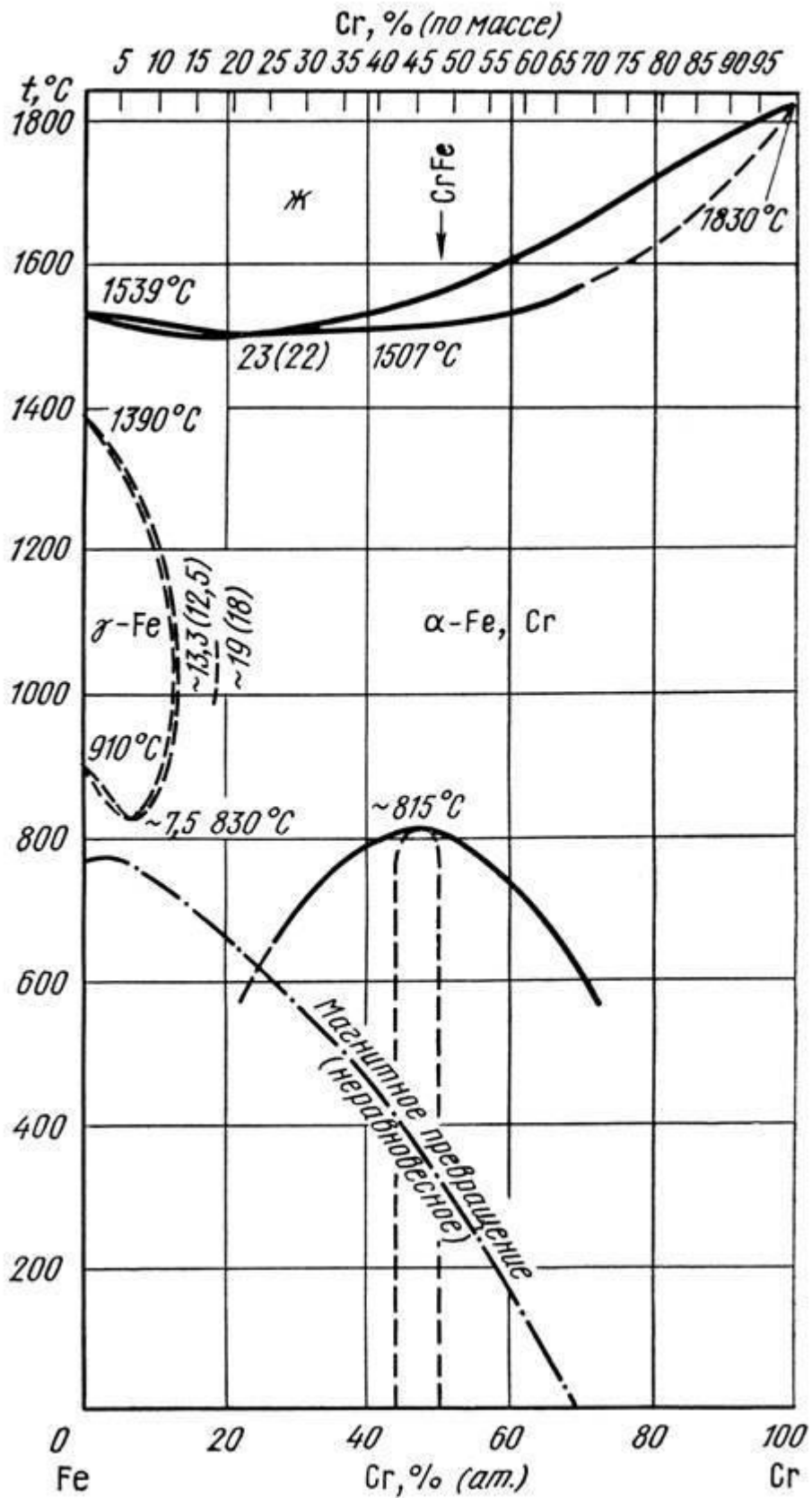
Lead)										
Sb (Surma/ Antimony)	Ag (Kumush/ Silver)	595	570	545	520	500	505	545	680	850
Sb (Surma/ Antimony)	Bi (Vismut / Bismuth)	610	590	575	555	540	520	470	405	330
Sb (Surma/ Antimony)	Sn (Qalay / Tin)	600	570	525	480	430	395	350	310	255
Sb (Surma/ Antimony)	Zn (Rux / Zinc)	555	510	540	570	565	540	525	510	470

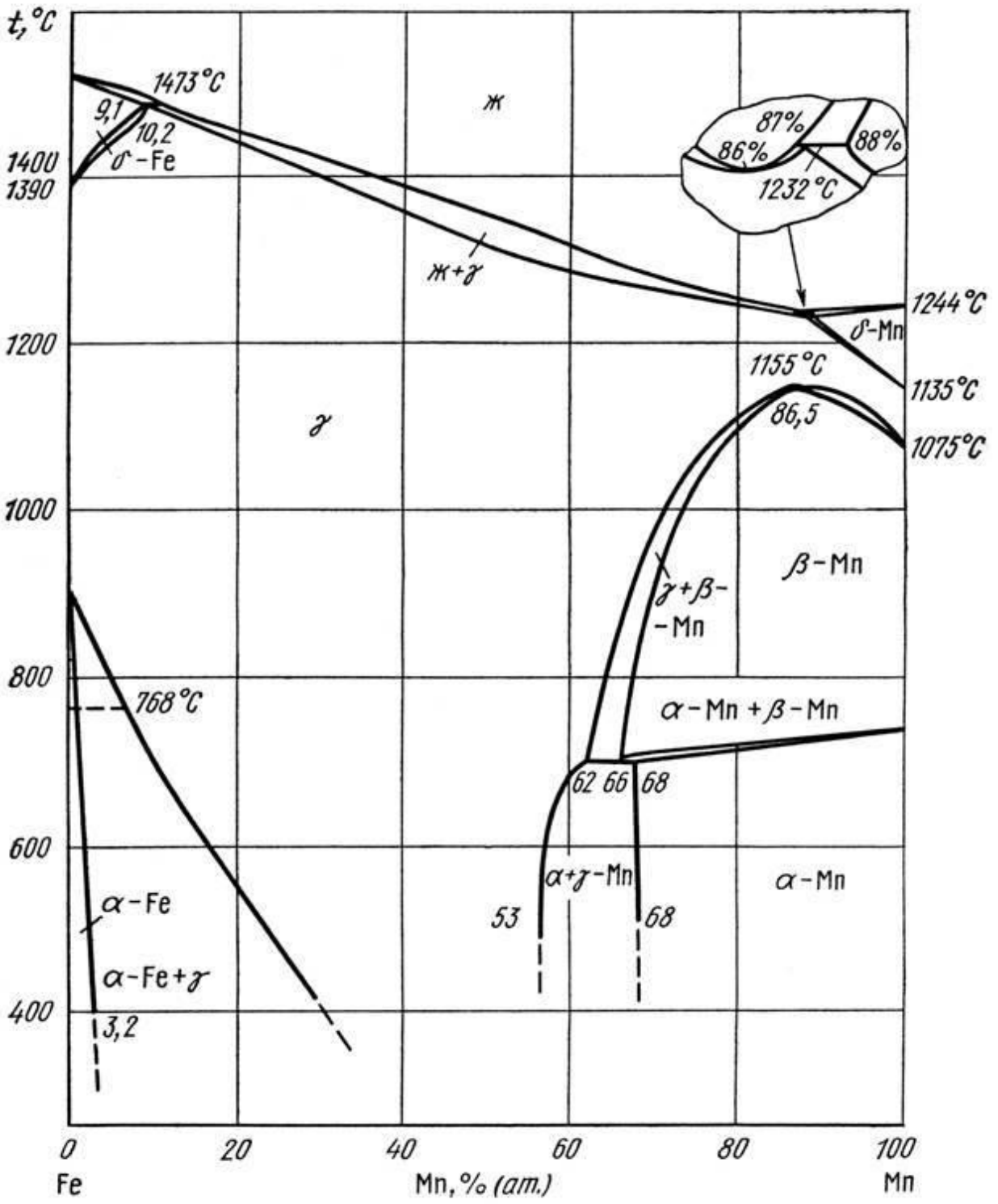
5-ILOVA

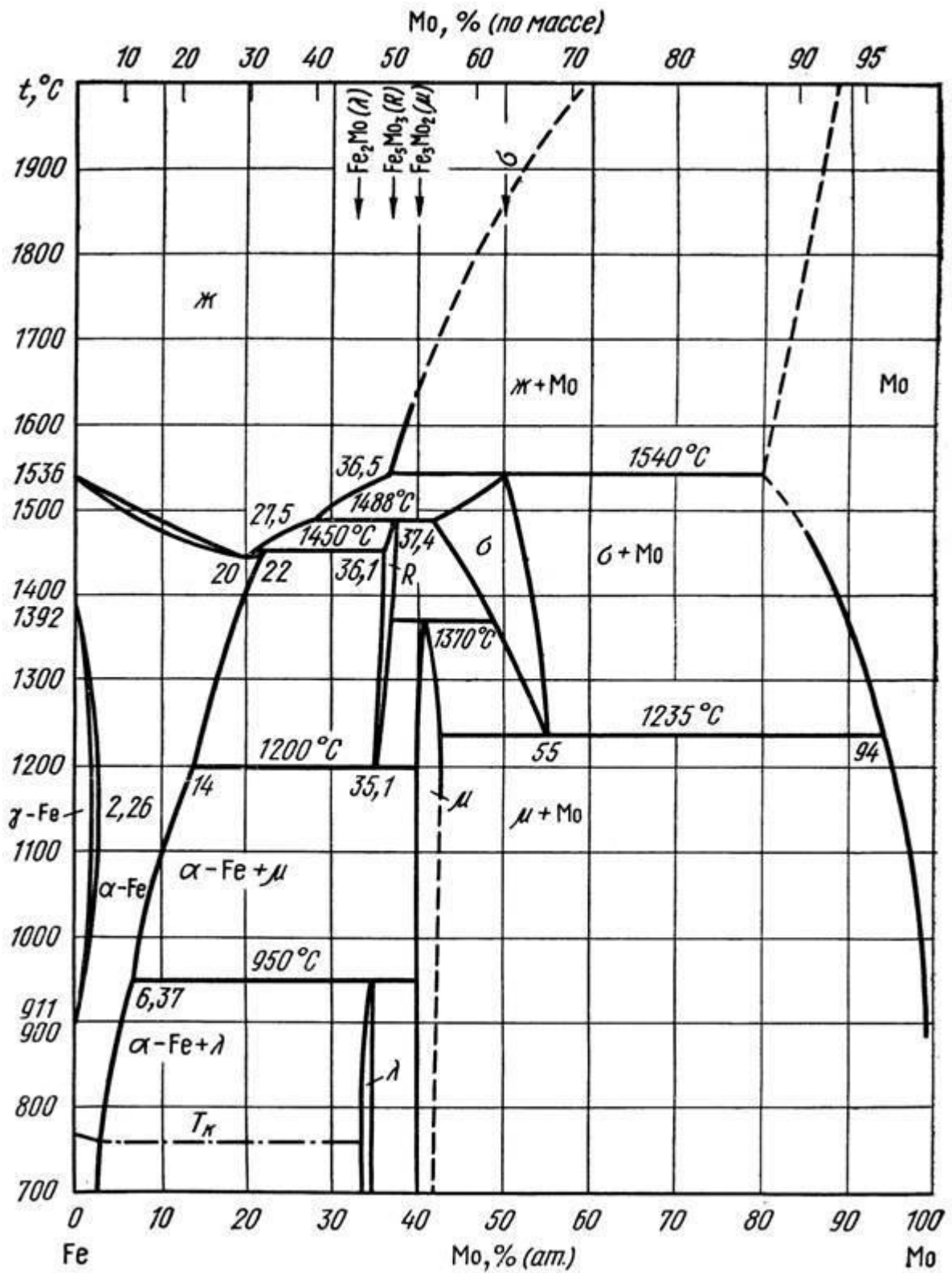
Ikki komponentli holat diagrammalari

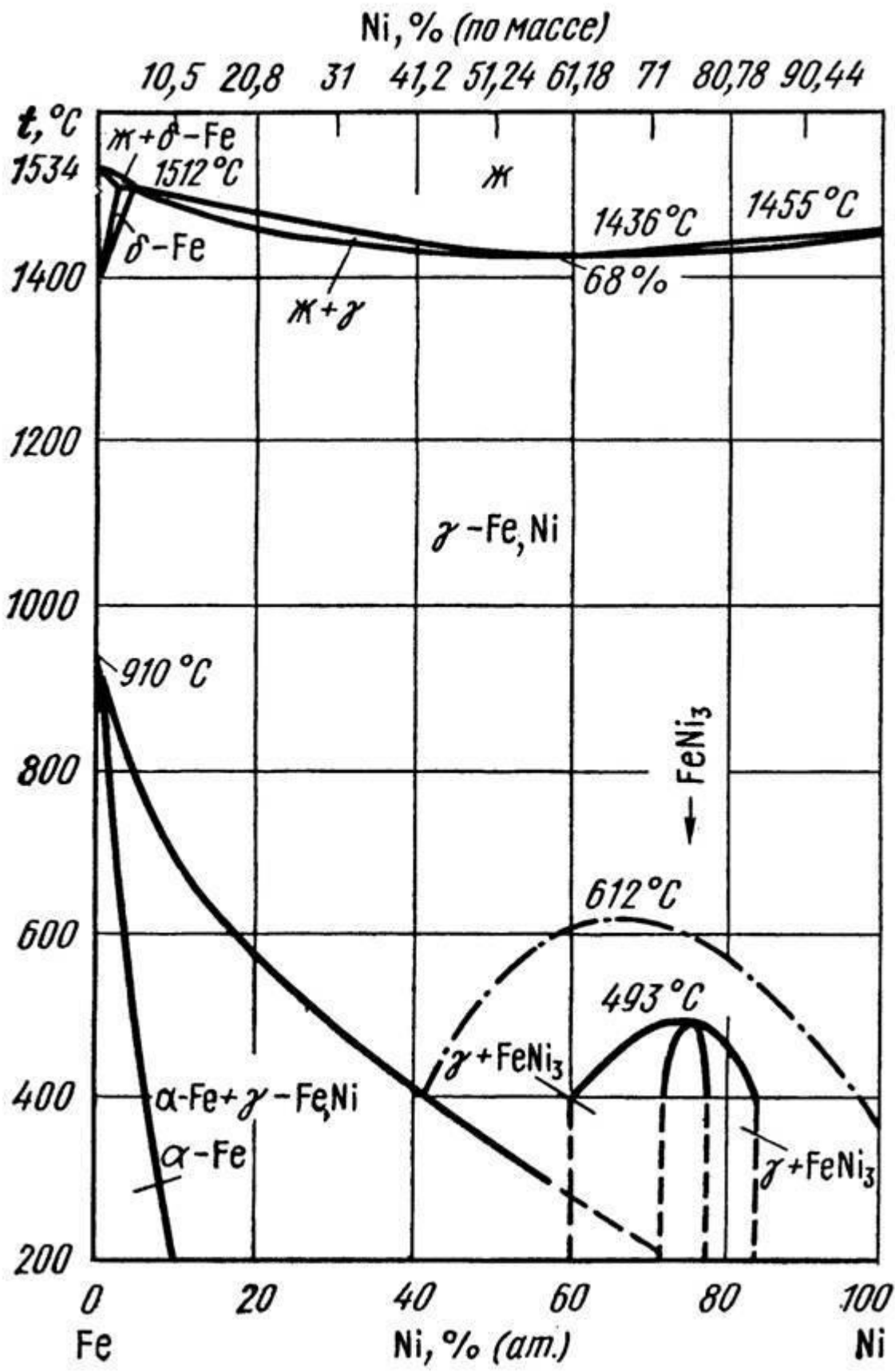


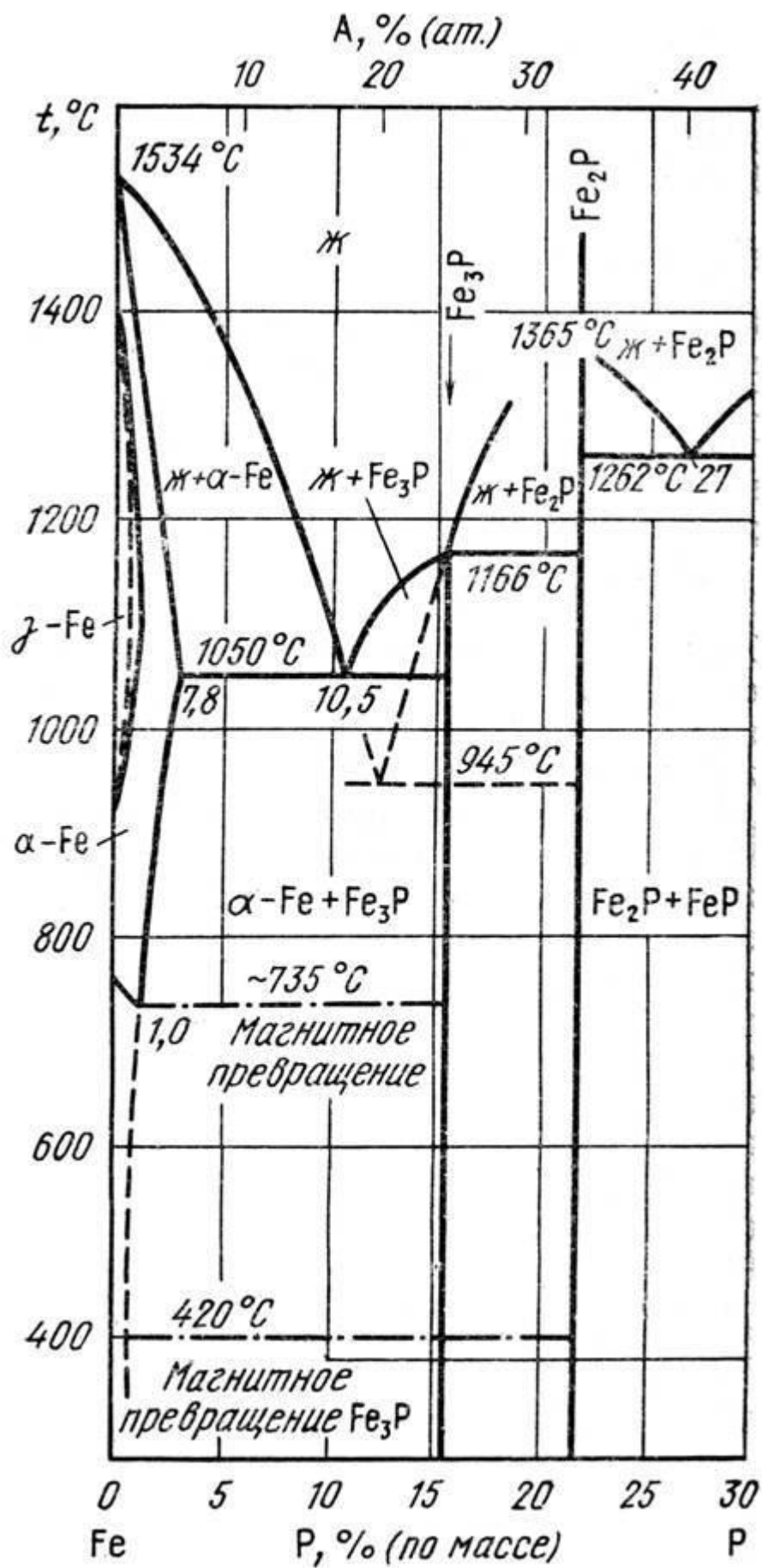


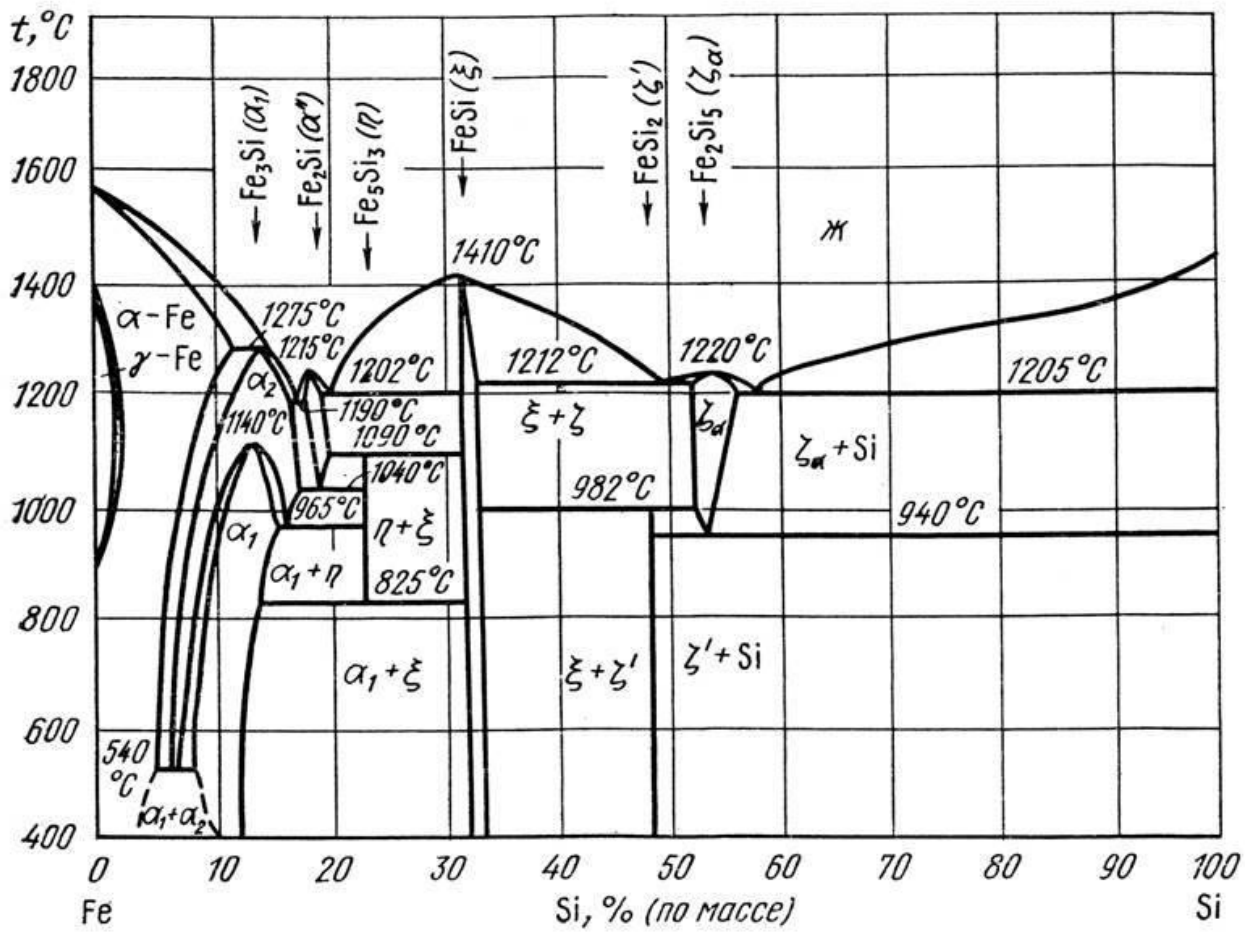


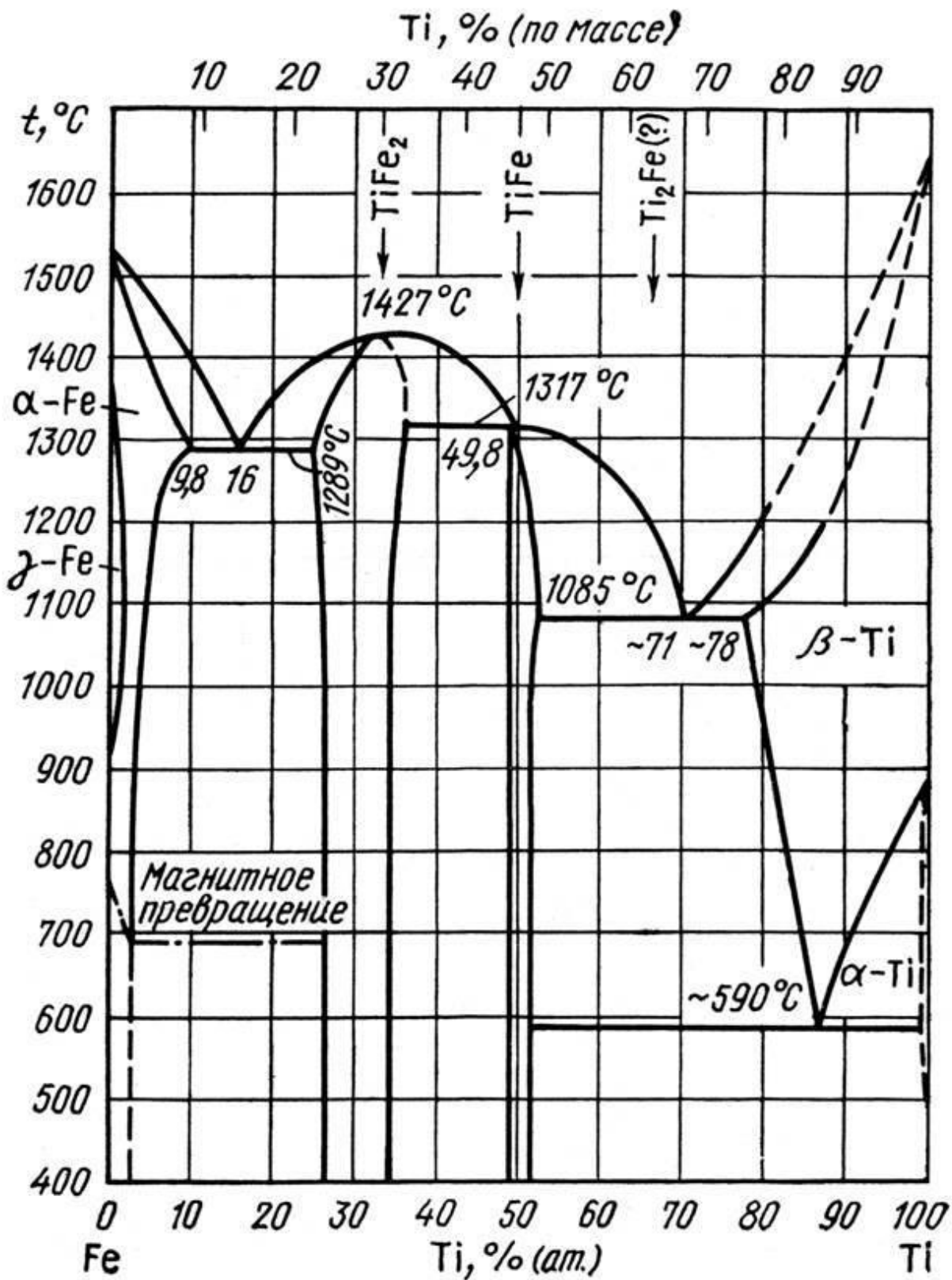


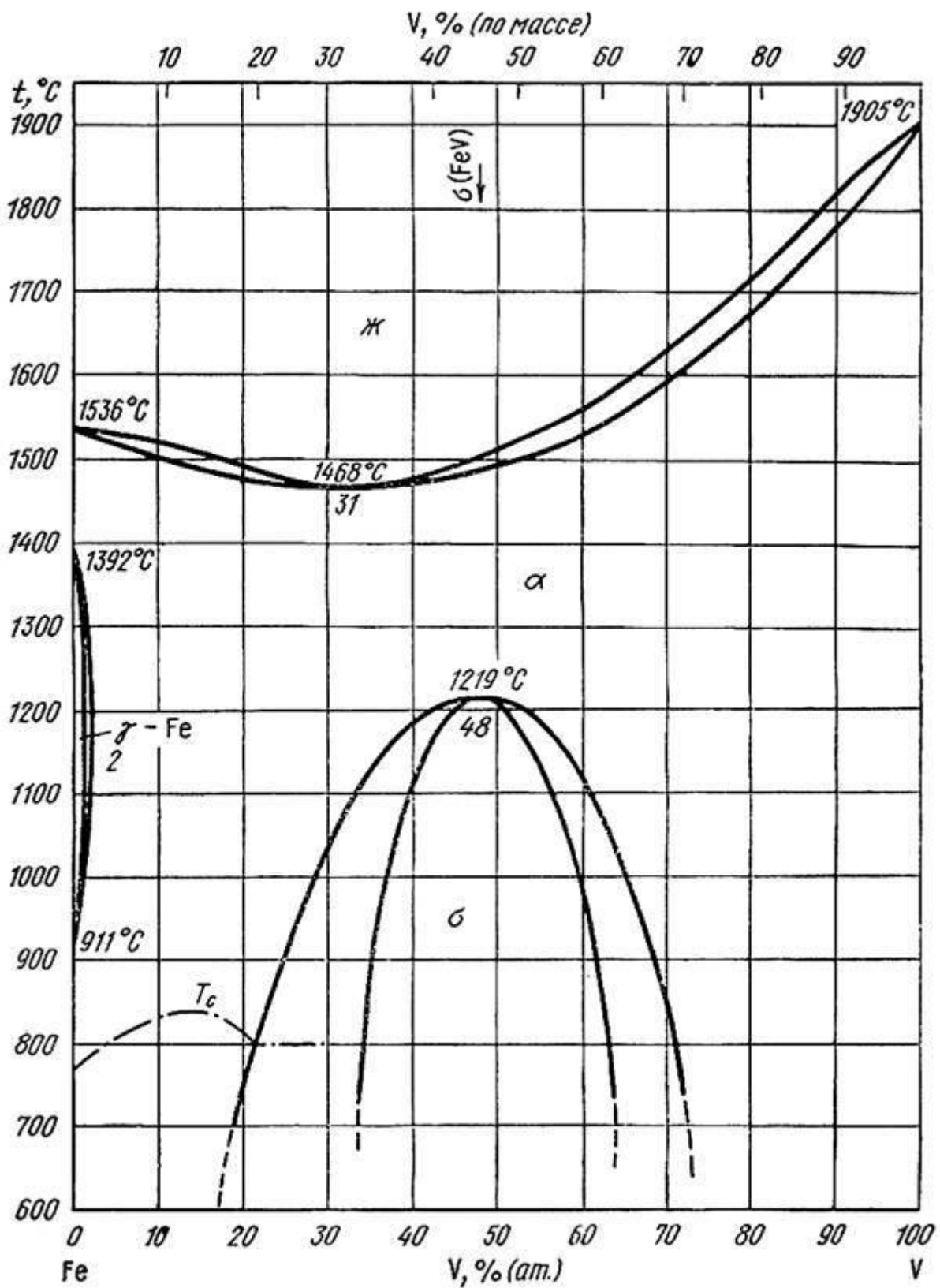


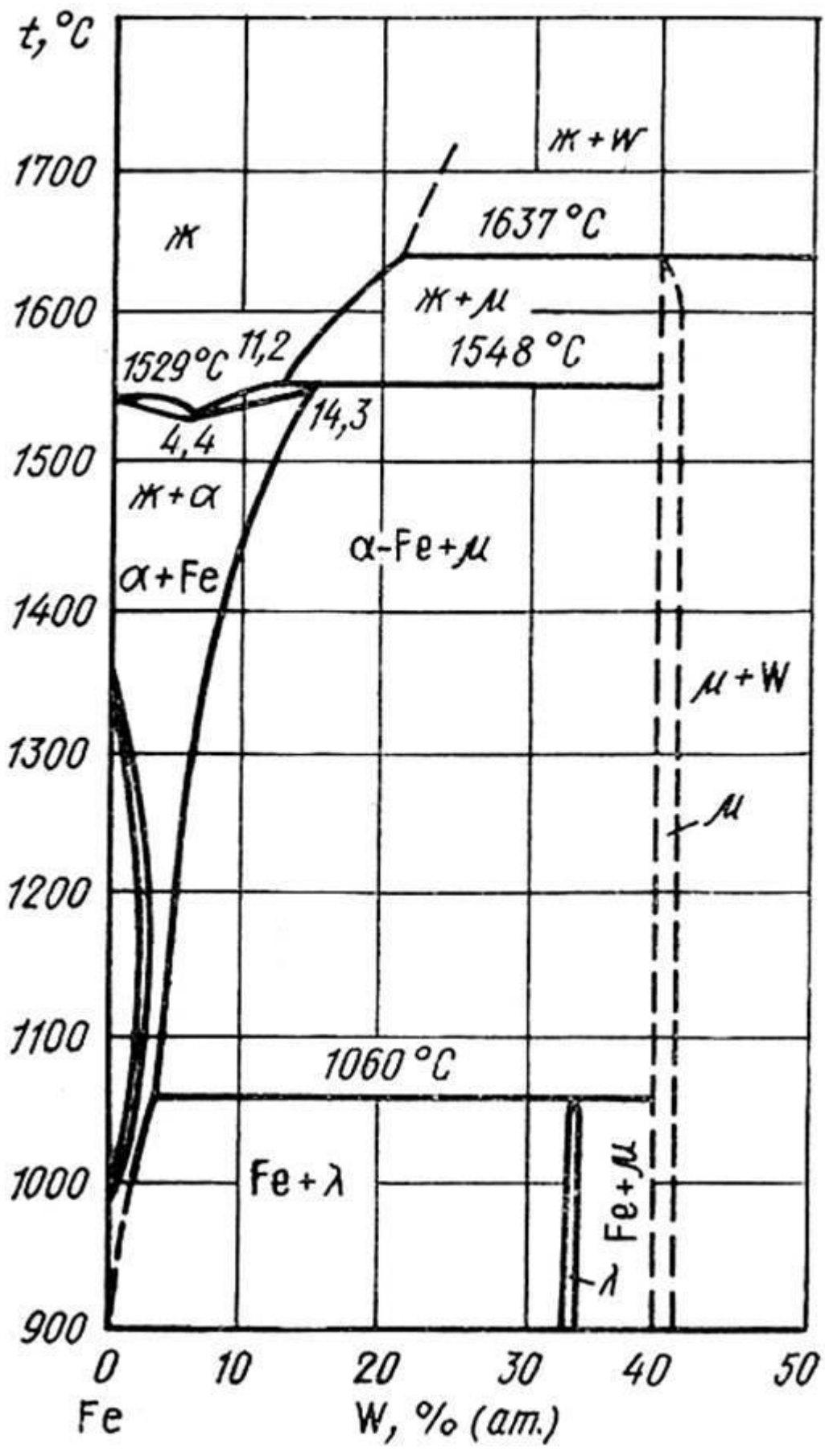


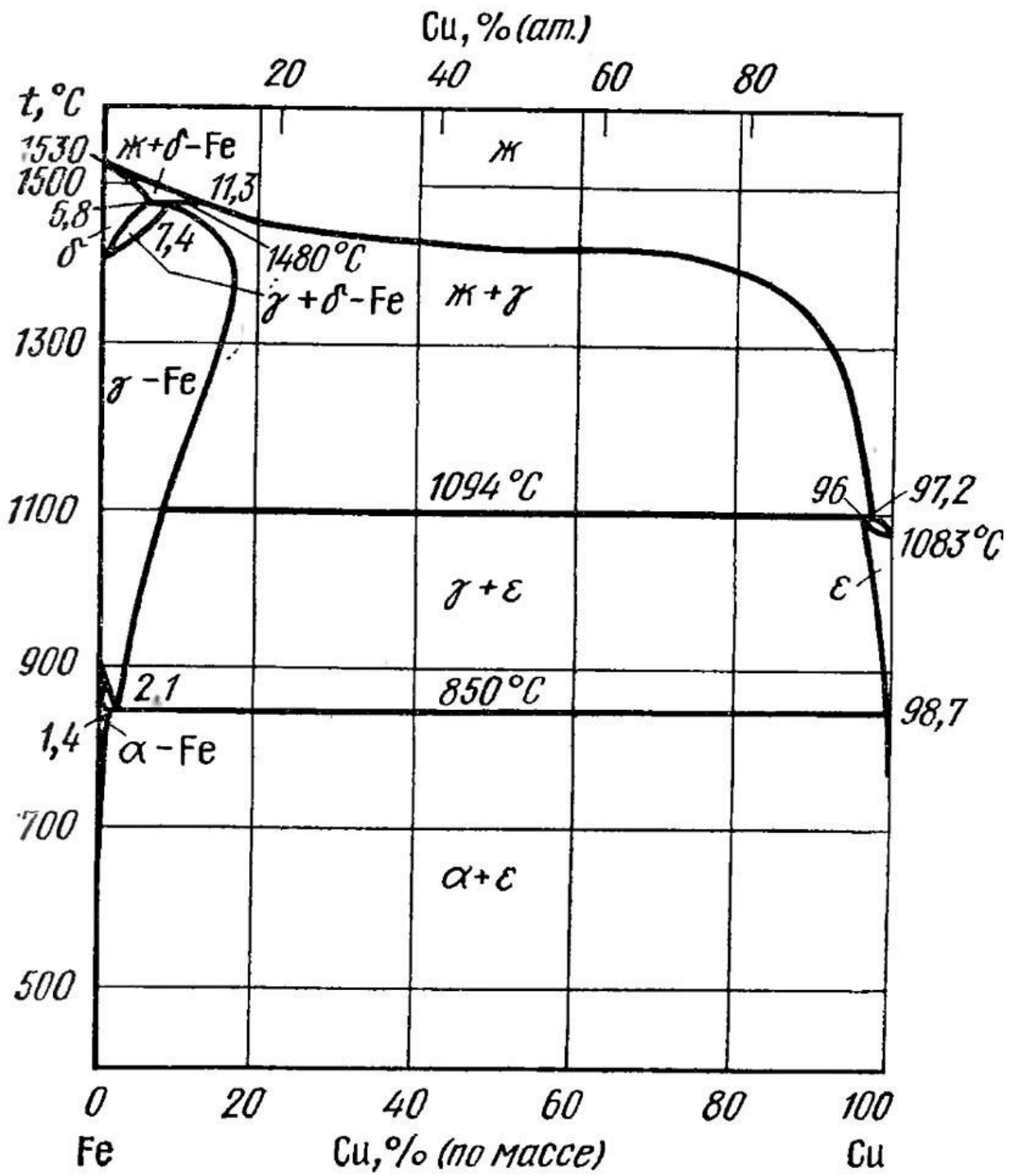












ADABIYOTLAR

1. Abdulxayeva M.M., Mardonov O'.M. Kimyo. Darslik. O'zbekiston. 2002. -608b.
2. Kubaschewski O., Evans E.L. Metallurgical Thermo – chemistry: 3rd ed. Pergamon Press., New York. 2009. p. 32 – 35.
3. Kelly K.K. Data on theoretical Metallurgy. XIII. High temperature heat capacity and Entropy data for elements and inorganic compounds., U.S.A. Bur. Mines, Bull. 1991. p.584.
4. Sigedin V. N., Aranovich V. L., Dovchenko B. A., Khasanov A. S. Progress in copper melting at Almalyk mining and metallurgical integrated works // Allerton Press. U.S.A, 2006. p. 14 – 15.
5. Sudo K. The Equilibrium in Reduction of Copper – Sulfide in Molten Copper by Hydrogen Gas. Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., A2. 1999. p. - 519 – 530.
6. Xomchenko G. P., Xomchenko I. G. Kimyo. Tosh. O'qituvchi. 2011.- 712 b.
7. Thpma R. E., Molten salts edited by Mamantov. New York., Marsel. 1969. p.-81.
8. Chakrabarti D. J, Laughlin D. E. The Cu – S (Copper – Sulfur) system., Carnegie – Mellon University, U.S.A. 2000. p. 23.
9. Вольский А.М., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. -М.: Металлургия, 1993. -384 с.
10. Ваньюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. -М.: Металлургия, 1997. -504 с.
11. Есин О.А., Гельд П.Б. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 1. -Екатеринбург. 2002. -671 с.
12. Казашков Е.А. Расчёты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1998. -286 с.
13. Ласкутов В.М. Расчёты по металлургии тяжёлых цветных металлов. М.: Металлургия, 2000. -376 с.

14. Лукашенко Е.Е., Погодаев А.М., Сладкова И.А. Сборник примеров и задач по теории процессов цветной металлургии. М.: Металлургия. 2001. -174 с.
15. Погорелый Д.Е. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 2001. -370 с.
16. Севрюков Н.Н. Общая металлургия. М.: Металлургия, 2000. -467с.
17. Хасанов А.С., Санакулов К.С., Юсупходжаев А.А. Рангли металлургияси. Тошкент. Фан. 2009. -283б.
18. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 2002. -230 с.
19. Юсупходжаев А.А. Пирометаллургия жараёнларининг назарияси. Маъруза матни. 1-қисм. Тошкент: ТошДТУ. 1999. -68 б.
20. Юсупходжаев А.А. «Пирометаллургия жараёнлари назарияси». Маъруза матни. 2-қисм. Тошкент: ТошДТУ. 2000. -74 б.