

НАВОИЙ ДАВЛАТ КОНЧИЛИК ИНСТИТУТИ

С.А. АБДУРАХМОНОВ

**ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ ЖАРАЁНЛАРИ
НАЗАРИЯСИ ВА ДАСТГОҲЛАРИ**

Техника фанлари доктори, профессор
Б.РАИМЖОНОВ таҳрири остида

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус
таълим вазирлиги томонидан
Олий ўқув юртлари учун дарслик сифатида
тавсия этилган

Навоий - 2001

Гидрометаллургия жараёнлари назарияси ва дастгоҳлари. Дарслик. С.А. Абдурахмонов (Б.Раимжонов таҳрири остида). Навоий давлат кончилик институти,. Навоий 2001, 288 б.

Мазкур дарсликда сувнинг хоссалари, гидратланиш термодинамикаси, сувли эритмаларда металл бирикмаларининг эриш шарт-шароитлари термодинамика ва кинетик нуқтаи назардан таҳлил қилинган. Руда ва бойитмалардан металлларни танлаб эритиш усуллари тўғрисида тўлиқ маълумот берилган. Эритмалардан металлларни экстракция, ион алмашув, дурлаш, қайтариш ва бошқа усуллар билан ажратиб олиш усуллари назарий таҳлил қилинган ва технологияни амалга ошириш йўллари кўрсатилган.

Хар бир жараён учун саноатда ишлатиладиган дастгоҳлар тўғрисида маълумот берилган. Технологик ҳисоблар келтирилган.

Ушбу дарслик олий ўқув юртларининг «Металлургия» мутахассислиги бўйича бакалаврият ва магистратура босқичлари талабалари учун мўлжалланган.

Жадваллар 16 та, расмлар 113 та, адабиётлар 17.

Такризчилар:

1.Ходжаев О.Ф. - Ўзбекистон Фанлар Академияси Кимё институти лабораторияси мудири, к.ф.д., проф.

2.Аскарлов М.А.- Навоий давлат кончилик институти «Металлургия ва бойитиш» кафедраси мудири, т.ф.н., доц.

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги ҳузуридаги олий ўқув юртлариаро илмий-методик бирлашмалар Мувофиқлаштирувчи Кенгашнинг «30» июн 2001 йилдаги № Q-490 -сонли қарорига мувофиқ нашр этилмоқда.

ҚИРИШ

Саноатда кон маҳсулотларидан металлларни ажратиб олиш учун гидрометаллургия ва пирометаллургия усулларидан фўйдаланилади.

Гидрометаллургия деб, сувли эритмалар ёрдамида кон маҳсулотларидан металл ёки унинг бирикмаларини ажратиб олиш жараёнларига айтилади.

Хозирги вақтда кўпгина металллар бевосита ёки билвосита гидрометаллургия жараёнлари ёрдамида олинмоқда ва йил сайин уларнинг салмоғи ошиб бормоқда. Бунга сабаб, гидрометаллургиянинг пирометаллургияга нисбатан бир қанча афзалликларидир, жумладан:

- оддий қурилмалар ёрдамида кам ҳаражат билан, паст ҳароратда ҳар қандай кон маҳсулотларидан (руда ва бойитмалардан) металлларни танлаб эритиш мумкинлиги;

- коннинг ўзида танлаб эритиш жараёнини амалга ошириш мумкинлиги;

- сорбция, экстракция ва ионлашув жараёнларини саноатда қўлланилиши ҳисобига иқтисодий самарадорлиги;

- экологик тозаллиги, меҳнат шароитини яхшилиги.

Гидрометаллургия усули билан металл ишлаб чиқариш куйидаги босқичлардан иборат:

1) Кон маҳсулотларини танлаб эритишга тайерлаш: майдалаш, кимёвий таркибни ўзгартириш (оксидлаш, хлорлаш, сульфатлаш), фаоллаштириш;

2) Танлаб эритиш (фақат керакли металлни эритмага ўтказиш);

3) Фазаларга ажратиш (қуюлтириш, сузиш, қолдиқни ювиш);

4) Эритмани кераксиз ионлардан тозалаш, концентрациясини ошириш;

5) Тозаланган эритмадан металлни ёки унинг бирикмаларини соф ҳолда ажратиб олиш (чўктириш, цементациялаш ва бошқалар).

Бундан кўриниб турибдики, кон маҳсулотларидан металлларни гидрометаллургия усули билан ажратиб олиш кўп босқичли мураккаб жараёндир.

Ҳар бир босқич эса ўз навбатида турли тармоқларга бўлинади ва маълум физик ва кимёвий қонуналарга бўйсунди. Бу қонуниятларнинг амалий тадбиқини ўрганиш ва уларни ривожлантириш гидрометаллургия жараёнлари назарияси фанининг вазифасига кириди.

БИРИНЧИ БЎЛИМ

1 - боб. Эритмалар ва уларнинг хоссалари

1.1. Эритма тушунчаси, концентрация

Икки ёки бир неча моддadan иборат бир жинсли (гомоген), бир фазали системалар эритма деб аталади. Эритма эрувчи ва эритувчи моддadan иборат. Эритмага ўтган модда ўз хусусиятини йўқотиб, эритманинг аъзоси (компоненти) бўлиб қолади. Эрувчи модда эритувчининг ичида майда зарралар, молекулалар ва ионлар холда тарқалган бўлади.

Эритманинг хоссалари эритувчида эриган модданинг микдорига-концентрацияга боғлиқ бўлади. Эритмаларнинг концентрациясини ифодалаш учун бир қанча усуллардан фойдаланиш мумкин. Ҳар қайси усул ўз жойида ахамиятга эга. Масалан, аналитик кимёда ишлатиладиган эритмалар учун ҳажмий концентрация қабул қилинади. Техникада эса, эритма концентрацияси фоизлар билан ифодаланади. Бунинг учун 100 г эритмада бўлган эрувчи модданинг микдори ҳисобланади. Масалан: 10 фоизли 100 г эритма тайёрлаш учун 10 г эрувчи ва 90 г эритувчи олинади.

Эритманинг концентрациясини 1 л эритмада бўлган эрувчи модданинг грамм-молекулалари сони билан ҳам ифодалаш мумкин. Агар 1 л эритмада 1 грамм-молекула эрувчи модда бўлса, бундай эритма моляр эритма дейилади. Агар эритманинг 1 литрида 1 грамм эквивалент эриган бўлса, бундай эритмалар нормал эритма дейилади. Нормал эритмалар ўзаро тенг ҳажмларда реакцияга киришганлиги учун аналитик кимёда катта ахамиятга эга. Бирок, ҳароратнинг ўзгариши билан эритманинг ҳажми ўзгаради, натижада ҳажм концентрацияси ифодасида ноаниқлик пайдо бўлади. Шунинг учун амалда микдор концентрацияси кўпроқ ишлатилади.

Агар 1000 г эритувчида 1 грамм-молекула модда эриган бўлса, бундай эритма моляр эритма дейилади. Эритманинг молярлиги ҳароратнинг ўзгариши билан ўзгармайди.

Бирор аъзо грамм-молекулалари (мольлари) сонининг эритмадаги умумий грамм-молекулалар сонига бўлган нисбати эриган модданинг моляр қисми деб аталади ва қуйидагича белгиланади:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots},$$

бу ерда N_1 , N_2 - эритмадаги биринчи ва иккинчи аъзоларнинг моляр қисмлари, n_1 , n_2 - биринчи ва иккинчи аъзолар мольларининг сони. Ўз-ўзидан кўриниб турибдики, икки аъзоли эритмадаги моляр қисмларнинг йиғиндиси бирга тенг бўлади: $N_1 + N_2 = 1$.

Ишлаб чиқаришда концентрациянинг г/л (бир литр эритмада эриган модданинг граммлар сони) ва г/100 г (100 грамм эритмада эриган модданинг граммлар сони) каби ифодалари ишлатилади.

1.1 - жадвалда икки аъзоли эритма концентрациясининг молярлик ва моляллик ифодалари орасидаги боғланиш келтирилган. Бу муносабатлар орқали бирининг қиймати маълум бўлса, иккинчисини ҳисоблаб топиш мумкин.

1.1. Жадвал.

Концентрациянинг моляллик ва молярлик ифодалари орасидаги боғланиши.

	N_2	m_2	C_2
N_2	N_2	$\frac{M_1 m_2}{1000 + M_1 m_2}$	$\frac{M_1 C_2}{1000\rho - C_2(M_2 - M_1)}$
m_2	$\frac{1000N_2}{M_1(1 - N_2)}$	m_2	$\frac{1000C_2}{1000\rho - C_2M_2}$
C_2	$\frac{1000N_2\rho}{M_1 + N_2(M_2 - M_1)}$	$\frac{1000m_2\rho}{1000 - m_2M_2}$	C_2

бу ерда: N_2 - моляр қисми, m_2 - моляллик, C_2 - молярлик, M_2 - эриган модданинг молекуляр массаси, M_1 - эритувчининг молекуляр массаси, ρ - эритманинг зичлиги, г/см³;

1.2. Кимёвий термодинамикадан қисқача маълумотлар

Ҳаракат материянинг мавжудлик шакли бўлиб, энергия моддалар ҳаракатининг ўлчовидир. Энергия ҳар хил: иссиқлик, ёруғлик, механик ва бошқа хил кўринишга эга. Иссиқлик энергияси билан бошқа хил энергиялар орасида бўладиган муносабатларни ўрганадиган таълимот термодинамика деб аталади. Кимёвий жараёнларни термодинамика нуқтаи назаридан текшириш масаласи кимёвий термодинамиканинг мазмунини ташкил қилади.

Барча металлларнинг руда ва бойитмалардан (концентратлардан) ажратиш олиш усуллари кимёвий жараёнларга

асосланганлиги учун, мутахассис кимёвий термодинамикада қўлланиладиган атама ва тушунчалар билан таниш бўлиши лозим. Қуйида кимёвий термодинамикадан қисқача маълумотлар келтирилади.

Система: Ташқи муҳитдан ажралган деб фараз қилинган жисм ёки жисмлар гуруҳи термодинамикада система деб аталади. Системани ташкил қилувчи моддалар бир-бирига таъсир этиб туради. Агар системанинг таркибий қисмлари чегара сиртлари билан ажралмаса, бундай система бир жинсли система дейилади (масалан: сув билан сульфат кислотаси). Агар системанинг таркибий қисмлари бир-биридан чегара сиртлар билан ажралса, бундай система кўп жинсли (гетероген) система деб аталади (масалан: каттиқ модда билан суюқлик, суюқлик билан газ). Агар система билан ташқи муҳит орасида модда ва энергия алмашинуви бўлмаса, бундай система ўралган (изоляцияланган) система дейилади.

Термодинамиканинг қонуни

1. Энергия йўқдан бор бўлмайди ва йўқолиб ҳам кетмайди. У бир турдан иккинчи хил турга ўтади холос. Масалан: бирор жисмга берилган иссиқлик Δq жисм ички энергиясининг (хароратининг) ΔU ортишига ва ташқи иш (ΔA) бажарилишига сарф бўлади, яъни:

$$\Delta q = \Delta U + \Delta A \quad (1.1)$$

2. Ўралган ҳар қандай система ўзича мувозанат ҳолатга ўтиш учун интилади. Масалан: иссиқлик ҳамма вақт иссиқроқ жисмдан совуқроқ жисмга ўтади; сув баланд жойдан паст жойга оқади ва ҳоказо. Демак, термодинамиканинг иккинчи қонуни ҳодисалар йўналиши ҳақида фикр юритишга имкон беради.

3. Ҳарорат мутлоқ нолга пасайтирилганда кимёвий жиҳатдан бир жинсли ҳар қандай модданинг энтропияси нолга яқинлашади. Бошқача қилиб айтганда, мутлоқ нолга яқин ҳароратда кимёвий реакциянинг иссиқлик самараси амалда кимёвий жараённинг энг юқори ишига тенг бўлади

$$Q = A.$$

4. Иссиқлик мувозанати ҳолатида турган системанинг ҳамма жойи бир хил ҳароратга эга (бу термодинамикани “нолинчи” қонуни дейилади).

Энтропия – грекча “ҳолатни ўзгартириш” деган сўз бўлиб, унинг физик маъноси – жисм ва модда молекула ва атомларининг тартибсизлик даражасининг ўлчовидир. У - S билан белгиланади. Мутлоқ ноль ҳароратда (-273°C) моддаларнинг энтропияси нольга тенг. Ҳарорат ошиб борган сари модда энтропиясининг қиймати ортиб боради. Модда энтропияси қийматининг ҳароратга боғлиқлиги қуйидаги

тенглама билан аниқланади.

$$\Delta S = m C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{кал / моль} \cdot \text{град}, \quad (1.2)$$

бу ерда m – модда массаси; C_p – модданинг T_1 ва T_2 ҳароратлар орасидаги ўртача исиклик сифими;
 $T_2 > T_1$.

Жисм ҳароратини T_1 дан T_2 га кўтариш учун маълум миқдорда унга исиклик бериллади. У ҳолда энтропиянинг қиймати $S = \Sigma Q / T$ ифода билан аниқланади. Бундан, «Изоетрик жараёнда жисмга ютилган исикликлар йиғиндисининг жисм мулк ҳароратига нисбати шу жисмнинг энтропияси деб аталади» деган маъно чиқади.

Агар система А ҳолатдан В ҳолатга ўтса, энтропиянинг ўзгариши:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{ёки} \quad S_B - S_A = m \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

ифодани интегралласак 1.2 – тенгламани оламиз.

Умуман, энтропия жисмда қанча фойдасиз энергия борлигини кўрсатадиган катталиқ бўлиб, жисмнинг ҳолатига боғлиқ функциядир. Жисмнинг ҳолати ўзгарганда унинг энтропияси ҳам ўзгаради.

Ички энергия. Ҳар қандай жисмда маълум энергия захираси бўлади. Жисмда бўлган барча энергия захираси жисмнинг умумий энергияси дейилади.

Кимёвий термодинамикада системанинг ички энергияси деган тушунча киритилган бўлиб, у U ҳарфи билан белгиланади. Системанинг ички энергияси унинг умумий энергияси билан ўлчаниб, системанинг фақат кинетик энергияси ҳисобга олинмайди. Демак, системанинг ички энергияси ундаги молекулаларнинг ўзаро тортилиш ва итарилиш энергияси, илгариланма ва айланма ҳаракат энергияси, молекула ичида, атом ва атомлар гуруҳининг тебраниш энергияси, атом ядросида бўлган энергия ва ҳоказо энергиялар йиғиндисига тенг. Ички энергия система ҳолатини белгилайди. Системанинг ички энергияси моддаларнинг хилига, уларнинг миқдорига, босимга, ҳароратга ва ҳажмга боғлиқ. Жисмдаги ички энергиянинг мулк қийматини ўлчаб бўлмайди. Чунки модда ҳар қанча ўзгармасин, у энергиясиз бўла олмайди. Шунинг учун амалда жисмнинг ҳолати ўзгарган вақтда ички энергиянинг камайиши ёки кўпайишинигина аниқлаймиз.

Масалан: 2 ҳажм водовород билан 1 ҳажм кислород аралашмасининг ички энергияси U_1 бўлсин. Улар реакцияга киришиб, сув буғи ҳосил қилсин, сув буғининг ички энергиясини U_2 билан ифодаласак, системада ички энергия U_1 дан U_2 га ўзгаради, яъни:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.3)$$

бу ерда: ΔU - ички энергиянинг ўзгариш миқдори, унинг қиймати системанинг дастлабки (U_1) ва охириги (U_2) ҳолатига боғлиқ.

Яна бир мисол, маълум система киздирилса, унга берилган иссиқликни Δq билан белгилайлик. Система иссиқликни ютиб, ўзининг ички энергиясини кўпайтиради ва ташқи кучларга қарши ΔA иш бажаради: $\Delta q = \Delta U + \Delta A$.

Агар система жараён вақтида иш бажармаса (ҳажм ўзгармаса) $\Delta q = \Delta U$ бўлади. Демак, агар реакция ўзгармас ҳажмда олиб борилса, реакция вақтида ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик миқдори моддалар системасининг ички энергияси ўзгаришига тенг бўлади. Унинг математик ифодаси куйидагича ёзилади

$$\Delta q = \Delta U = C_v n \Delta T, \quad (1.4)$$

бу ерда, C_v - модданинг ўзгармас ҳажмдаги моляр иссиқлик сифими; n - мольлар сони; ΔT - ҳароратнинг ўзгариши.

Эркин энергия. Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, жисмдаги ички энергиянинг фақат маълум қисми ишга айланиши мумкин. Жисм энергиясининг ишга айланиши мумкин бўлган қисми унинг эркин энергияси, ишга айлана олмайдиган қисми эса боғланган энергияси деб аталади

$$U = F + Q^*$$

бу ерда, U - жисмнинг ички энергияси;
 F - эркин энергия;
 Q^* - боғланган энергия.

Жисмдаги бу энергиянинг мутлоқ қийматини аниқлаб бўлмайди, лекин жараён вақтида бажарилган иш ва чиқарилган иссиқлик асосида жисмдаги энергиянинг ўзгаришини аниқлаш мумкин.

Эркин энергия жисмда потенциал энергия ҳолида бўлади. Жисм иш бажарганда унинг эркин энергияси камаяди. Масалан, дастлаб жисмнинг эркин энергияси F_1 жисм маълум иш бажаргандан кейин унинг эркин энергияси F_2 бўлсин; у ҳолда ўзгармас ҳажмда бўладиган қайтар изотермик жараён натижасида бажарилган энг кўп иш F_1 ва F_2 орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$A_v = F_1 - F_2 = -\Delta F.$$

Ўзгармас босимда содир бўладиган қайтар изобарик жараён вақтида бажарилган ишнинг қиймати дастлабки ва охириги изобарик потенциаллар G_1 ва G_2 орасидаги айирмага тенг бўлади

$$A_p = G_1 - G_2 = -\Delta G.$$

Амалда эркин энэргиянинг ҳаммаси фойдали иш бажариш учун сарфлана бермайди, балки унинг бир қисми нур, иссиқлик ва бошқа шаклларда бекорга сарф бўлади. Қайтар жараёнда эса фақат фойдали иш учун сарфланади.

Демак, системадаги эркин энэргиянинг камайиши изометрик қайтар жараёнда бажарилиши мумкин бўлган энг кўп ишнинг ўлчовидир. Бу иш эса, ўз навбатида, моддаларнинг кимёвий реакцияга киришиш қобилияти (кимёвий мойиллиги) ўлчовидир.

Боғланган энэргия $Q' = T\Delta S$ тенглама билан ифодаланлади. Бу ерда ΔS – жараён вақтида энтропиянинг ўзгариши.

Системанинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиши жараёнида ўзгариши мумкин бўлган ички энэргия миқдори билан ўзгарган эркин ва боғланган энэргиянинг ўзаро муносабатини куйидаги тенгламалар орқали ифодалаш мумкин.

Ўзгармас ҳажмда борадиган жараёнлар учун

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (1.5)$$

ўзгармас босимда борадиган жараёнлар учун

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.6)$$

Гидрометаллургия жараёнлари кўпинча ўзгармас босимда олиб борилганлиги сабабли термодинамик ҳисобларда (1.6) тенгламадан фойдаланилади.

Жараён давомида система эркин энэргиясининг ўзгариш қиймати ΔG Гиббс энэргияси деб аталади; ΔH – энтальпия ўзгариши. Бу юнонча «энтальпен» – қиздираман» сўзидан келиб чиққан бўлиб, сон жиҳатдан ўзгармас босимда олиб борилаётган жараённинг тесқари ишора билан олинган иссиқлик самарасига тенг.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига кўра, ўз ихтиёрига ташлаб қўйилган, ўралган системада эркин энэргияси камайдиган жараёнларгина содир бўлиши мумкин. Ана шундай жараёнлар натижасида системанинг эркин энэргияси айни шароитда мумкин бўлган энг кичик қийматгача камайдигандан кейин, система термодинамик мувозанат ҳолатга ўтади. Термодинамик мувозанат шароитида системанинг эркин энэргияси ўзгармайди ($\Delta F = 0$; $\Delta G = 0$).

Кимёвий потенциал. Эритмаларда содир бўлаётган термодинамик ўзгаришларни изоҳлаш учун кимёвий потенциал деган тушунча қўлланилади ва у E ҳарфи билан белгиланади.

Модданинг кимёвий потенциали $E = \Delta G/n$ тенглама билан ифодаланиб, сон жиҳатдан маълум фазада ўзгармас ҳарорат, босим ва эритмадаги бошқа аъзоларнинг ўгармас концентрацияларида, ш

модданинг 1 моль миқдорда кўпайишидан ортган Гиббс энергиясига тенг. Бошқача қилиб айтганда, эритманинг Гиббс энергиясининг қиймати эритмадаги моддалар кимёвий потенциалларининг шу моддалар мольлари сонига кўпайтмасининг йиғиндисига тенг ($G = \sum E_i$).

Модда кимёвий потенциалининг қиймати, шу модданинг қайси фазада турганлигига, ҳолатига, табиатига, ҳароратга, босимга ва концентрациясига, ҳамда системадаги бошқа моддалар концентрацияларига боғлиқ бўлади.

Термодинамик жараёнлар

1. Изобарик жараён. Ўзгармас босимда содир буладиган жараён изобарик жараён дейилади. ($P = \text{const}$).

Термодинамиканинг биринчи қонунига асосан жисмга берилган иссиқлик $\Delta q = \Delta U - \Delta A$ тенглама билан ифодаланадиган бўлса, изобарик жараёнда бажарилган иш $\Delta A = P\Delta V$ бўлади. У ҳолда $\Delta q = \Delta U + P\Delta V$ ёки $\Delta q = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$ бўлади;

Бу тенгламани $\Delta q = (U - PV_1) - (U + PV_1)$ шаклда ёзиб ва $(U - PV)$ ни H билан белгилайлик, у ҳолда $\Delta q = H_2 - H_1 = \Delta H$ келиб чиқади.

ΔH катталиқ Энтальпия номини олган.

2. Изотермик жараён. Ўзгармас ҳароратда содир буладиган жараён изотермик жараён дейилади. ($t = \text{const}$).

Изотермик жараёнда системанинг ҳарорати ўзгармайди; системага берилган иссиқликнинг ҳаммаси иш бажариш учун сарф бўлади, яъни $\Delta q = \Delta A$.

3. Изохорик жараён. Ўзгармас ҳажмда содир бўлган жараён изохорик жараён дейилади ($V = \text{const}$). Бунда системага берилган иссиқлик фақат система ички энергиясининг кўтарилишига сарф бўлади. ($\Delta q = \Delta U$; $\Delta A = 0$).

4. Адиабатик жараён. Системага ташқи муҳитдан иссиқлик берилмаса ва системадан иссиқлик олинмасада, жараён содир бўлса, бундай жараён адиабатик жараён дейилади. Адиабатик жараён вақтида система ўзининг ички энергияси ҳисобига иш бажаради $\Delta U = \Delta A$.

1.3. Идеал эритмаларнинг термодинамик хоссалари

Идеал эритма деганда компонентлари орасида алоҳида тортишув кучи бўлмаган ва компонентлар аралаштирилганда уларнинг ички энергияси ўзгармайдиган ($\Delta U = 0$) эритмани тушунамиз. Компонентлар идеал эритма ҳосил қилганда иссиқлик

чикмайди ёки ютилмайди ($\Delta H = 0$), ҳажмда ҳам ўзгариш бўлмайди ($\Delta V = 0$). Идеал эритмадаги компонентлар молекулаларининг ўзаро гортишув кучи бошқа компонентнинг молекулалари орасидаги гортишув кучига тенг бўлганлиги учун эритманинг энтальпияси иккала компонент энтальпияларининг йиғиндисига тенг

$$H = n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0.$$

Шунингдек, эритманинг ҳажми иккала компонент ҳажмларининг йиғиндисига тенг бўлади

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0,$$

бу ерда, n_1 ва n_2 - компонентлар мольларининг сони;

H_1^0, H_2^0 - компонентларнинг аралаштирилгунгача бўлган моляр энтальпиялари;

V_1^0, V_2^0 - компонентларнинг аралаштирилгунгача бўлган моляр ҳажмлари.

Аммо, идеал эритманинг энтропиясида ўзгариш бўлади

$$S = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 + \dots \Delta S,$$

бу ерда, ΔS - аралаштириш энтропияси дейилади.

Аралаштириш энтропиясининг физик тушунчаси шундан иборатки, иккала компонент аралаштирилганда уларнинг молекулалари ўзаро жой алмаштиришиб, янги бир ҳолатга ўтиш эҳтимоллигини кўрсатади.

Аралаштириш энтропиясининг қиймати қуйидаги тенглама ёрдамида топилади

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2 + \dots),$$

бу ерда, N_1 ва N_2 - компонентларнинг эритмадаги моляр қисмлари; R - газ доимийси, $R = P_0 V_0 / 273,2$. V_0 - 1 г мол газнинг 0 °С даги ҳажми.

У ҳолда, эритманинг энтропияси

$$S = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 - R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2)$$

$$\text{ёки} \quad S = n_1 (S_1^0 - R \ln N_1) + n_2 (S_2^0 - R \ln N_2)$$

бўлади.

Эритманинг Гиббс энергияси

$$G = H - TS + n_1 (H_1^0 - TS_1^0 + RT \ln N_1) + n_2 (H_2^0 - TS_2^0 + RT \ln N_2)$$

эритмадаги i - компонентнинг кимёвий потенциали

$$E_i = H_i^0 - TS_i^0 + RT \ln N_i,$$

бу ерда $(H_i^0 - T_i^0 S_i^0)$ - аралаштирилмаган компонентнинг кимёвий потенциали (E^0) бўлганлиги учун:

$$E_i = E_i^0 + RT \ln N_i,$$

деб ёзиш мумкин.

Ўта суюлтирилган эритмаларда ($N_i \rightarrow 0$) моляр қисм ўрнига модда концентрациясининг ҳар хил бирликдаги ифодасини қўйиш мумкин, у ҳолда

$$E_i = \psi_i^0 + RT \ln c_i,$$

ёки
$$E_i = \varphi_i^0 + RT \ln m_i,$$

бу ерда, ψ_i^0 ва φ_i^0 - компонентнинг

$c_i = 1$ ва $m_i = 1$ бўлгандаги стандарт кимёвий потенциалларидир.

Куйида, мисоллар орқали кимёвий потенциалларнинг ифодалари ёрдамида баъзи бир жараёнларни таҳлил қилиб чиқамиз.

1. Каттик модданинг эрувчанлиги.

Одий босимда, каттик модданинг кимёвий потенциали (E_k) фақат ҳароратга боғлиқ бўлади.

Каттик модданинг потенциали унинг эритмадаги кимёвий потенциалидан ($E_{эп}$) катта бўлсагина, ($E_k > E_{эп}$) бу каттик модда эритмага ўтади. Потенциаллар қиймати тенглашганда ($E_k = E_{эп}$) каттик модданинг эритмага ўтиши тўхтайди (мувозанатга эришади), тўйинган эритма ҳосил қилади

$$E_k = E_{эп}^0 + RT \ln N_{myi}$$

бундан
$$\ln N_{myi} = (E_k - E_{эп}^0) / RT \quad (1.7)$$

ёки
$$N_{myi} = \exp[(E_k - E_{эп}^0) / RT]$$

бўлади.

2. Иккита бир-бири билан аралашмайдиган суюқликларда модданинг тақсимланиши.

Модданинг иккала суюкликда тақсимланиш шарт:

$$E_1^0 + RT \ln N_1 = E_2^0 + RT \ln N_2$$

$$\ln(N_1 / N_2) = (E_1^0 - E_2^0) / RT$$

Мувозанат шароитидаги модданинг биринчи ва иккинчи суюкликдаги концентрацияларининг нисбати

$$N_1 / N_2 = \exp[(E_1^0 - E_2^0) / RT] \quad \text{бўлади.} \quad (1.8)$$

3. Кимёвий реакциянинг мувозанати.

Айтайлик, эритмада $A + B = 2C + D$ кимёвий реакция содир бўляпти. А ва В моддалар реакцияга киришиб С ва D моддаларини ҳосил қилади. Бу жараён дастлабки моддалар кимёвий потенциалларининг йиғиндиси ҳосил бўлган моддалар кимёвий потенциалларининг йиғиндисига тенглашмагунгача давом этаверади.

$$\text{Яъни} \quad E_A + E_B = 2E_C + E_D \quad \text{ёки}$$

$$E_A^0 + RT \ln N_A + E_B^0 + RT \ln N_B = 2(E_C^0 + RT \ln N_C) + E_D^0 + RT \ln N_D,$$

$$E_A^0 + E_B^0 - 2E_C^0 - E_D^0 = RT \ln [(N_C^2 N_D) / (N_A N_B)].$$

Бу ерда, $(N_C^2 N_D) / (N_A N_B) = K$ десак ва

$$E_i^0 = G_i^0 - 1 \quad \text{моль модда ҳосил бўлганидаги Гиббс энергияси}$$

деб қаралса, у ҳолда $E_A^0 + E_B^0 - 2E_C^0 - E_D^0 = -\Delta G$ бўлади.

$$\text{У ҳолда} \quad \Delta G = -RT \ln K \quad \text{бўлади.} \quad (1.9)$$

1.4. Реал эритмалар

Табиатда ва техникада учрайдиган қарийб ҳамма эритмалар реал эритмалар дейилади. Реал эритмаларнинг компонентлари орасида ўзаро тортишув кучлари мавжуд бўлганлиги сабабли, уларнинг термодинамик хоссалари идеал эритмалар хоссаларидан фарқ қилади.

Реал эритмаларнинг термодинамик хоссаларини ўрганиш учун шундай эритма олампизки, унда эритмада эриган модданинг концентрацияси жуда кичик сон бўлсин, яъни эритувчининг моляр қисми (1) бирга, эрувчиники эса (0) нолга яқин бўлсин. Бундай эритмалар ўта суюлтирилган эритмалар дейилади. Ўта суюлтирилган эритмаларда эриган модданинг молекулалари орасида ўзаро тортишув кучи бўлмайди, чунки улар эритувчининг молекулалари билан ўралган бўлиб, бир-биридан узокда жойлашган бўлади. Иккинчидан, эриган модданинг молекулалари жуда оз бўлганлиги сабабли, эритувчининг

молекулалари билан эриган модда молекулалари орасидаги тортишув кучлари ҳам кичик бўлади. Шу сабабли ўта суюлтирилган реал эритмаларни идеал эритмалар деб фараз қилинса бўлади. Ўта суюлтирилган реал эритмалар Раул-Генри қонунига бўйсунди, яъни эритмадаги ҳар қандай эриган модданинг кимёвий потенциали унинг концентрацияси логорифмига пропорционалдир

$$E_i = E_i^0 + R \ln C_i \quad (1.10)$$

Ушбу тенгламадаги стандарт потенциал (E_i^0) эриган модданинг концентрацияси бирга тенг $/C_i = 1$ бўлганда ҳам эритма идеал суюлтирилган эритма хоссасига эга деб фараз қилиб олинган потенциалдир.

Аммо, эритмада эриган модданинг концентрацияси ошиб борган сари, эритманинг хоссалари идеал эритманинг хоссаларидан фарқ қилиб боради ва юқоридаги (1.10) тенгламани қўллаб бўлмайди.

Реал эритмадаги модданинг кимёвий потенциалини аниқ ҳисоблаш учун, эритмалар учун келтириб чиқарилган (1.10) тенгламага $RT \ln f_i$ кўринишдаги тузатгич киритилган, у ҳолда эриган модданинг кимёвий потенциали куйидаги кўринишга эга бўлади

$$E_i = E_i^0 + RT \ln C_i + RT \ln f_i \quad (1.11)$$

ёки
$$E_i = E_i^0 + RT \ln f_i C_i \quad (1.12)$$

бу ерда f_i - фаоллик коэффициентини.

Модда фаоллик коэффициентининг қиймати шу модданинг реал эритмадаги кимёвий потенциали билан идеал эритма деб фараз қилиб, ҳисобланган кимёвий потенциалнинг фарқи орқали топилади

$$\ln f_i = \Delta E_i / (RT). \quad (1.13)$$

Эритманинг идеал бўлмаган тузатгичининг (ΔE) ишораси мусбат ёки манфий бўлиши мумкин. Шунинг учун фаоллик коэффициентининг қиймати бирдан катта ёки бирдан кичик бўлади.

Идеал эритма учун $\Delta E_i = 0$ $f_i = 1$

(1.12) тенгламадаги $f_i C_i$ қиймат модданинг эритмадаги фаоллиги дейилади ва « α » ҳарфи билан белгиланади: у ҳолда модданинг эритмадаги кимёвий потенциали куйидаги ифода билан аниқланади

$$E_i = E_i^0 + RT \ln \alpha_i. \quad (1.14)$$

1.5. Электродитларнинг фаоллик коэффициенти ва уни аниқлаш

Сувдаги эритмалари электр токини ўтказувчи моддалар электродитлар дейилади. Кислота, асос ва тузлар электродитлардир. Электродитлар сувда эриганда қарама-қарши зарядли ионларга ажралади. Бу ионлар ўзаро электростатик таъсир остида бўладилар. Электродитлар ўта суюлтирилганда ҳам ионларнинг бир-бирига кўрсатаётган электростатик таъсирини инкор қилиб бўлмайди. Шунинг учун электродитнинг эритмадаги кимёвий потенциалини аниқлашда эритмадаги ионлар потенциалларини ҳисобга олиш керак бўлади.

Масалан: $Me_m A_n$ модда сувда эриганда mMe^{+n} ва nA^{-m} ионларга ажралсин



Модданинг эритмадаги кимёвий потенциали ионлар потенциалнинг алгебраик йиғиндисига тенг бўлади

$$E_{Me_m A_n}^{+n} = m E_{Me}^{+n} + n E_{A^{-m}}$$

Потенциалларни ионларнинг фаоллиги билан ифодаласак

$$E_{Me_m A_n}^{+n} = m (E_{Me}^{+n} + RT \ln a_{Me^{+n}}) + n (E_{A^{-m}} + RT \ln a_{A^{-m}})$$

ёки $E_{Me_m A_n}^{+n} = (mE_{Me}^0 + nE_{A^{-m}}^0) + RT \ln a_{Me^{+n}}^m \cdot a_{A^{-m}}^n$ оламиз.

$$\text{Тенгламадаги } mE_{Me}^0 + nE_{A^{-m}}^0 = E_{Me_m A_n}^0$$

$$\text{ва } a_{Me^{+n}}^m + a_{A^{-m}}^n = a_{Me_m A_n}^{+n}$$

$$\text{маълумки, } a_i = f_i C_i$$

$$\text{у холда } a_{Me_m A_n}^{+n} = f_{Me^{+n}}^m C_{Me^{+n}}^m + f_{A^{-m}}^n C_{A^{-m}}^n$$

бу ерда f - ионларнинг фаоллик коэффициенти
 C - ионларнинг концентрацияси.

Суюлтирилган эритмалар билан қилинган тажрибаларнинг кўрсатишича, ионларнинг фаоллик коэффициенти эритмадаги ионларнинг умумий концентрациясига боғлиқ бўлиб, ион кучи бир хил бўлган эритмалар учун бир хил сон қийматига эгадир.

П.Дбай ва Гюккель суюлтирилган эритмалар учун фаоллик коэффициенти билан ион кучи орасидаги қуйидаги боғланиш боғлигини аниқлаганлар

$$\lg f = -0,504 Z_1 Z_2 \sqrt{\mu}.$$

Агар эритма концентрацияси 0,01-0,5 моль/л оралигида бўлса, фаоллик коэффициенти

$$\lg f = -\frac{0,504 Z_1 Z_2 \sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}} \quad (1.15)$$

тенгламадан топилади.

Бу ерда μ - ион кучи, Z_1 ва Z_2 катион ва анион заряди

$$\mu = \frac{C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_i Z_i^2}{2} \quad (1.16)$$

бу ерда $C_1, C_2, C_i \dots$ - ионларнинг концентрациялари;

$Z_1, Z_2, Z_i \dots$ - ионларнинг валентликлари.

Амалда эритмаларнинг фаоллик коэффициентини аниқлаш учун бир неча усулдан фойданилади. Масалан, эритмаларнинг музлаш ҳарорати, буг босими, электр ўтказувчанлиги ва бошқа хоссаларини ўрганиш орқали фаоллик коэффициентларини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

2 - боб. Оддий эриш термодинамикаси

2.1. Сув ва унинг хоссалари

Гидрометаллургия жараёнларида ишлатиладиган эритмаларнинг асосини сув ташкил қилади. Эритмаларда содир бўладиган жараёнларни назарий изохлаб бериш учун албатта сувнинг хоссалари билан таниш бўлиш керак. Шу муносабат билан қуйида сувнинг асосий хоссалари келтирилади.

Табиатда сув кенг тарқалган. У каттик, суюқ ва газ ҳолатда бўлади. Сайёрамизнинг 71 % майдони сув билан қопланган. Ердаги умумий сувнинг миқдори 1454300000 км^3 бўлиб, 94 фоизи океан ва денгиз сувларига, 2 фоизи чучук сувга тўғри келади. Умумий сувнинг 0,025 фозидангина инсон ичиши, экинларни сўғориши ва саноатда фойдаланиши мумкин.

Сув оддий, аммо ноёб суюқликдир. Унинг сирларини ўрганиш эрампдан олдин яшаб ўтган Платон ва унинг шогирди Аристотелдан бошланган бўлсада, 2000 йилдан кўпроқ вақт ўтибдики, сувнинг очилмаган сирлари жуда кўп.

Сув водород билан кислороднинг бирикмаси бўлиб, H_2O шаклида белгиланади. Унинг ўртача молекуляр массаси 18 га тенг. Бу водороднинг ^1H ва кислороднинг ^{16}O изотопларидан ташкил топган.

Хозирги вақтда водороднинг учта изотопи: ^1H , $^2\text{H}(\text{D})$, $^3\text{H}(\text{T})$ ва кислороднинг учта табиий ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , 5 та сунъий ^{13}O , ^{14}O , ^{15}O , ^{19}O , ^{20}O , изотоплари маълум.

Агар кислороднинг ҳар бир изотопи оддий сувга ўхшаб, 1:2 нисбатда водород изотоплари билан ҳар хил комбинацияларда бирикма ҳосил қилса, 48 хил сув бўлиши мумкин. Улардан 39 таси сунъий, 9 таси табиий сувдир. Албатта, бу сувларнинг хусусиятлари турлича бўлиши мумкин. Бу ҳали фанга номаълум.

Оддий музнинг эриш ҳарорати 0°C деб қабул қилинган. Қайнаш ҳарорати 100°C га тенг. Сув $0,0075^\circ\text{C}/\text{босим}$ 4.6 мм.с. уст/да каттик, суюқ ва газ ҳолатида мувозанатда бўлади (учлик нуқтаси). 374°C да суюқ ҳолдан тўлиғича газ ҳолатга ўтиб, $57 \text{ см}^3/\text{моль}$ хажмга эга бўлади (критик доимийлик). Сувнинг солиштирма иссиқлик сифими 1 кал/град, моль эриш иссиқлиги 80 кал/г, буғланиш иссиқлиги 538,9 кал/г, эбулиоскопик доимийлиги 0,52; криоскопик доимийлиги 1,86, солиштирма электрик ўтказувчанлиги $4 \cdot 10^{-8} \text{ см/см}$; электр диполь моменти 1,84 Д, диэлектрик ўтказувчанлиги 0°C да 87,8; 25°C да 78,7 га тенг.

Сув буғининг босими ҳарорат ўзгаришига қараб ўзгаради, (2.1 жадвал).

2.1 – жадвал.

Сув бугининг босими.

$^{\circ}\text{C}$	Босим мм.с.уст	С	Босим, Атм.
0	4,6	100	1,00
10	9,2	120	1,96
20	17,5	150	4,70
30	31,1	200	15,30
40	55,1	250	39,3
60	149,2	300	84,4
80	355,1	350	176,3
100	760,0	374	218,5

Сувнинг зичлиги бошқа моддаларга ўхшаб ҳароратнинг ортиши билан камайиб бормасдан, 4°C да энг юкори қийматга эга бўлади кейин пасая бошлайди. Сувнинг бу хусусияти қуррамизнинг иклими дарё ва денгиз хайвонларининг ҳаётида муҳим роль уйнайди.

С	0	4	10	15	20
г/см^3	0,9998	1,000	0,9997	0,9991	0,9982

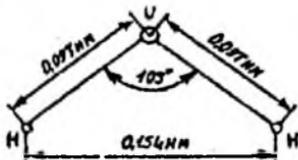
Музнинг 0°C даги зичлиги $0,91 \text{ г/см}^3$;

Сув молекуласининг тузилиши ҳам ўзига хос.

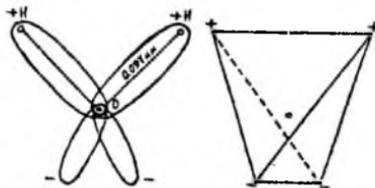
Спектроскопик кузатишлар шуни кўрсатадики, сувнинг га ҳолатдаги молекуласи бир чизикда ётмасдан, балки тетраэдрик турдаги учбурчакли пирамидага ўхшайди.

Кислород атоми билан водород атоми орасидаги масофа $0,97 \text{ \AA}$ ($0,097 \text{ нм}$), водород атомлари эса бир-биридан $1,54 \text{ \AA}$ масофадан жойлашган. Кислород ядроси билан водород ядросини бирлаштирувчи тўғри чизиклар орасидаги бурчак 105° тенг (2.1. расм).

Сув молекуласидаги кислород атомининг валентлик қобиғида 4 та тетраэдрик орбитал жойлашган, булардан 2 таси О-Н боғ учун, 2 та бошқаси эса бўлинмас жуфт электронлар билан банд бўлади. (2.2. расм).



2.1. расм. Сув молекуласини тузилиши.



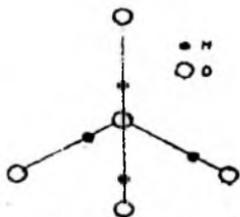
2.2 расм. Сув молекуласида электр қутбларини жойлашиши.

Бўлинмас жуфт электронлар жойлашган томонда, электрон зичлиги кўп бўлгани учун манфий кутб (кислород томонда), протонлар жойлашган (водород) томонда эса мусбат кутб ҳосил бўлади. Тетраэдрнинг учларида зарядлар, марказида эса кислород атоми жойлашган (2.2 расм).

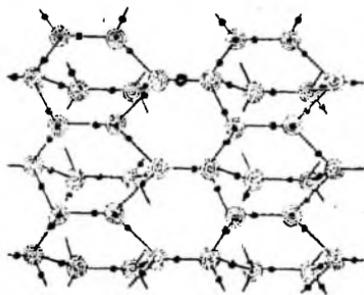
Сувнинг хусусиятларидан яна бири шундан иборатки, сув молекулалари бир-бири билан ассоциацияланган (водород боғ билан боғланган) бўлади. Яъни сувнинг ҳар бир молекуласи 4 та бошқа сув молекуласи билан ўралган бўлиб, тетраэдрларнинг учлари қарама-қарши кутблари билан учрашади. Ҳар бир сув молекуласидаги кислород атоми тетраэдрнинг марказида, қўшни молекулаларнинг кислород атомлари эса тетраэдрнинг учларида жойлашган. Марказидаги кислород атоми билан учлардаги кислород атомлар орасида водород атомлари жойлашган бўлиб, улардан 2 таси марказий кислород атоми билан ковалент боғ, 2 таси эса водород боғ ҳосил қилади. Иккита кислород орасидаги масофа $2,76 \text{ \AA}^0$ тенг. Иккита кислород орасида фақат битта водород жойлашган бўлиб, марказий кислород атоми билан водород боғ ҳосил қилган водород атоми тетраэдр учидagi кислород атоми билан ковалент боғ ҳосил қилади еки бунинг тескараси бўлади. Ковалент боғ ҳосил қилган водород атоми билан кислород атоми оралиғи $0,97 \text{ \AA}^0$ га, водород боғ оралиғи эса $1,77 \text{ \AA}^0$ тенг (2.3 расм). Сув молекулаларининг юқорида баён этилган тартибда жойланиши музنى тўрсимон тузилишга эга бўлишини таъминлайди. Тўрнинг бўш жойлари (катаклари) сув молекуласининг катталигига туғри келади. Муз ҳолдаги сув молекуласининг радиуси $0,138 \text{ нм}$ ($1,38 \text{ \AA}^0$) га тенг.

Муз эриганда бу бўшлиқлар сув молекулалари билан тўлади.

Шунинг учун сувнинг зичлиги муз зичлигидан 8,3 фоиз катта бўлади (2.4. расм).

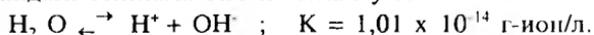


2.3.расм.Муз молекуласида атомларни жойлашиши.

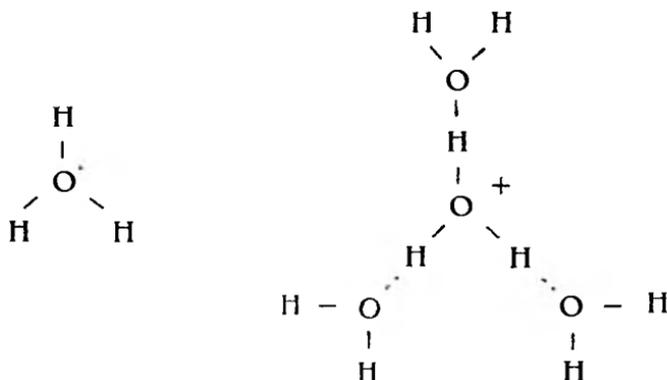
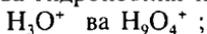


2.4. расм. Музнинг қурилиши.

Сувнинг оз бўлса ҳам электр ўтказиш қобилияти су молекулаларини қисман диссоциацияланганини кўрсатади. Диссоциаци реакциясини қўйидаги тенглама билан ёзиш мумкин



Аммо, сувда эркин водород ионларининг /H⁺/ бўлиш эҳтимол жуда кичик (1×10^{-90}), чунки H⁺ сув молекулаларининг қуршовид бўлади ва гидроксония ионларини ҳосил қилиши мумкин



Сув табиатда энг яхши эритувчи ҳисобланади. Бунинг сирини су молекуласининг тузилишидадир. Сув молекулалари поляр молекулала бўлиб (манфий ва мусбат зарядлар марказлари бир-биридан маълум масофада туради) электр диполь моментига ($\mu = ed$; e – электр заряди d – зарядлар марказлари орасидаги масофа) эга.

Шу сабабли, сувнинг диэлектрик доимийси катта қийматга ($\epsilon = 87,8$) эга.

Каблуков–Томсон қондасидан маълумки, эритувчинин диссоциациялангириш кучи, унинг диэлектрик доимийси қийматинг тўғри мутаносибдир.

Сувнинг диполь молекулалари эрувчи модда ионларини қурша олиб, уларнинг ўзаро тортишув кучларини ϵ марта камайтиради, чунки Кулон қонунига биноан ϵ диэлектрик доимийлигига эга бўлган мухитд бир-биридан r масофада турувчи иккита – e ва $+e$ электр зарядлар ўзаро тортишув ёки итариш кучига (зарядлар бир хил ишорали бўлса эга

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon r^2} .$$

Шунинг учун эриш жараёни диссоциацияланиш билан боради.

2.2. Ионларнинг гидратланиш энергияси ва уни аниқлаш

Поляр молекулаларда электр заряди бўлганлиги сабабли, улар ионларни электростатик куч билан ўзига тортиш қобилиятига эга. Бунда поляр молекулалар ион зарядига қарама-қарши кутблари билан йўналган бўлади.

Эритувчининг поляр молекулалари ўзида эриган модда ионларини қуршаб олишига сольватланиш деб, эритувчи сув бўлса – гидратланиш деб аталади.

Ионларнинг гидратланиши муқарраб жараён бўлиб, сув молекуласи билан ион ковалент боғ орқали координацион бирикма ҳосил қилиши мумкин, чунки сувнинг кислород атомида бўлинмас жуфт электронлари бор ёки ионлар билан сув диполлари орасидаги электростатик кучлар таъсирида сув тузилишини ўзгартириши мумкин. Бундан ташқари, концентрацияси юқори бўлган эритмада қарама-қарши ишорали ионлар ўзаро бирикиб, “Ионли бирикмалар” (“ионли ассоциатлар”) ҳосил қилиши мумкин. Ҳозирги вақтда ионлар билан сув молекулалари ўртасидаги ҳамма боғланишларни ҳисобга оладиган термодинамик қийматларни ҳисоблаш услуги ишлаб чиқилмаган. Шунга қарамай, баъзи бир эмперик тенгламалар гидратланиш энергиясини аниқ ҳисоблашга ёрдам беради. Шулардан бири Барн тенгламасидир

$$\Delta H_{\text{сид}} = -69,25 Z^2 / (r_u + \Delta) \quad \text{кДж/моль}, \quad (2.1)$$

бу ерда $\Delta H_{\text{сид}}$ – ионнинг гидратланиш энтальпияси;

r_u – ион радиуси, нм;

Δ – тузатгич, анион учун – 0,024 ; катион учун – 0,08;

Z – ион зарядининг миқдори.

К.П.Мищенко тенгламаси ҳам аниқ натижалар беради

$$\Delta H_{\text{сид}} = (N_A n Z e \mu) / (r_u + r_{H_2O} \pm \beta)^2 \quad (2.2)$$

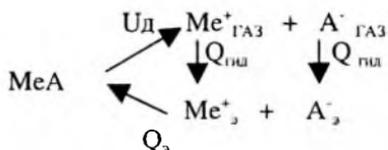
бу ерда N_A – Авагадро сони; n – ионга яқин қобигдаги сув молекуласининг сони; Z – ион зарядининг миқдори (ишораси ҳисобга олинмайди); μ – сувнинг диполь моменти; r_u – ион радиуси, нм; $r_{H_2O} = 0,193$ нм – сув молекуласининг эффектив радиуси; β – тузатгич, 0,025 нм га тенг; $n = 8$ (ҳамма ионлар учун). Маълум сонларни (2.2) тенгламага қўйсақ.

$$\Delta H_{\text{сид}} = -42,57 / (r_u + 0,193 \pm 0,025)^2 \quad \text{кДж/моль}. \quad (2.3)$$

Ушбу тенгламада β нинг қийматини анион учун “+” олинади, катион учун “-” олинади. Чунки диполь маркази билан катион орасидаги масофа ўртача ($r_u + r_{H_2O}$) масофадан 0,025 нм га кўп, аксинча диполь маркази билан анион орасидаги масофа ўртача ($r_u + r_{H_2O}$) масофадан 0,025 нм га оз.

Гидратлаш энергиясини тажриба йўли билан ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун қуйидагича фараз қилинади:

1. 1 моль туз дури газсимон ионга айланади; у ҳолда дурлик панжараси энергиясига тенг энергия ютилади;
2. Газсимон ион эритмага ўтади. У ҳолда мусбат ва манфий ишорали ионларнинг гидратлаш энергиясига тенг энергия ажралиб чиқади;
3. Эритмадан туз дури ажралиб чиқади; у ҳолда тузнинг эриш энергиясига тенг энергия ажралиб чиқади



$$\begin{aligned}
 -U_D + Q_{\text{гид}}^+ + Q_{\text{гид}}^- - Q_3 &= 0; & Q_{\text{гид}}^+ + Q_{\text{гид}}^- &= Q_3^{\pm} \\
 \text{у ҳолда} & & Q_{\text{гид}}^{\pm} &= U_D + Q_3 & (2.4)
 \end{aligned}$$

Тенгламадан кўрииб турибдики, гидратланиш энергиясини аниқлаш учун дурлик панжараси энергиясининг ва эриш иссиқлигининг қийматларини билиш керак.

Эриш иссиқлигининг қийматини колориметрик йўл билан аниқлаш мумкин ёки тузнинг эрувчанлик ҳарорати ўзгаришига боғлиқлигини ўрганиш орқали топиш мумкин: $\ln m = Q_3 / (RT)$.

Бу ерда m – тузнинг эрувчанлиги; эриш иссиқлигини $\ln m - 1/ T$ координатлардаги тўғри чизик оғиш бурчагининг тангенси орқали ҳисоблаб топилади.

Дурлик панжарасининг энергиясини назарий ҳисоблашимиз ёки тажриба ўтказиш йўли билан аниқлашимиз мумкин. Масалан, бир-бирини қутбламайдиган ионлардан ҳосил бўлган дурлик панжарасининг (ишқорий ва ишқорий ер металллар гологенлари ва катта комплекс ионлардан ташкил топган тузлар) энергиясини топиш учун

А.Д. Капустинскийнинг ярим эмперик тенгламасини қўллаб, аниқ натижалар олиш мумкин

$$U_{д} = 120,2 \frac{Z_k \cdot Z_a \cdot n}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,0345}{r_k + r_a} \right), \text{ кДж/моль,} \quad (2.5)$$

бу ерда $U_{д}$ – дурлик панжарасининг энергияси, кДж/моль;
 Z_k ва Z_a – катион ва анионнинг зарядлари;
 n – туз молекулаларидан ҳосил бўлган ионлар сони;
 $r_k + r_a$ – ионларнинг радиуслари, нм.

Дурлик панжарасининг энергиясини тажриба ўтказиш йўли билан аниқлаш учун Борн-Габер термохимёвий циклидан билвосита фойдаланилади. Бу циклда туз дури қуйидаги ўзгаришларга учрайди деб фараз қилинади:

а) бир моль туз дури стандарт ҳолатда элементларга ажралади, у ҳолда туз ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг иссиқлик ютилади;

б) элементлар (стандарт ҳолатларида) олдин бир атомли газларга, сўнгра газсимон ион ҳолатига ўтадилар; у ҳолда, газсимон катион ва анион ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг иссиқлик сарф бўлади;

в) газсимон ионлар конденсацияланиб туз дурини ҳосил қилади, у ҳолда дурлик панжараси энергиясига тенг иссиқлик ажралиб чиқади.

Натижада яна дастлабки туз ҳосил бўлади. Ҳамма ўзгаришларнинг иссиқлик самаралари йиғиндиси нолга тенг бўлади, яъни:

$$U_{д} - Q_{муз} - Q_{газ}^{\pm} = 0 \quad \text{у ҳолда} \quad U_{д} = Q_{муз} + Q_{газ}^{\pm}. \quad (2.6)$$

Юқорида баён этилган йўллар билан аниқланган тузнинг гидратланиш энергиясининг ($Q_{гид}^{\pm}$) қиймати шу туздан ҳосил бўлган ионларнинг гидратланиш энергияларининг ($Q_{гид}^{+}$ ва $Q_{гид}^{-}$) йиғиндисига тенг: $Q_{гид}^{\pm} = Q_{гид}^{+} + Q_{гид}^{-}$. Тажриба йўли билан фақат $Q_{гид}^{\pm}$ қийматини аниқлаб, алоҳида бир ионга тааллуқли бўлган гидратланиш энергиясини аниқлаб бўлмайди.

Алоҳида бир ионнинг гидратланиш энергиясини аниқлаш учун К.П.Мищенко услубидан фойдаланилади. Бу усулда Cs^{+} ва I^{-} ионларининг гидратланиш энергиялари тенг деб қабул қилинган:

$Q_{гид}^{Cs} = Q_{гид}^{I}$. Бундай тахмин қуйидагиларга асосланган: CsI сувда эриганда Cs^{+} ва I^{-} ионларга ажралади. Ионлар радиуслари $r_{cs}^{+} = 0,169$ нм; $r_{I}^{-} = 0,216$ нм тенг бўлиб, ионлар марказлари билан сув диполлари орасидаги масофа бир-бирига тенг $r_{cs}^{+} = +0,025$ ни; $r_{I}^{-} = -0,025$ нм. Иккинчидан, Cs^{+} ва I^{-} ионлари бир хил электрон қурилишга

эга (хар бирида 54 тадан электрон бор).

Cs I тузнинг гидратланиш иссиқлигини аниқлаб,
 $(Q^{CsI}_{гид} = : Q^{Cs+}_{гид} + Q^{I-}_{гид})$ бошқа ионларнинг гидратланиш
 иссиқлигини ҳисоблаб топиш мумкин. Масалан:

$$Q^{Cl-}_{гид} = : Q^{CsCl}_{гид} + Q^{Cs+}_{гид}$$

ёки:

$$Q^{K+}_{гид} = : Q^{KI}_{гид} + Q^{I-}_{гид} \text{ ва хоказо.}$$

2.2. жадвалда К.П.Мищенко усули билан аниқланган бир қанча ионларнинг гидратланиш энтальпияларининг қийматлари келтирилган. Бу маълумотлардан шуларни айтиш мумкин:

1) гидратланиш энтальпиясининг қиймати ионлар зарядларининг квадратиға пропорционалдир;

2) Масалан: катонлар учун катион

Me	Me ²	Me ³	Me ⁴
- ΔH кдж/моль 450	1800(450 · 2 ²)	4050(450 · 2 ³)	7200(450 · 2 ⁴)

3) гидратланиш энтальпиясининг қиймати ионлар радиусининг ортиши билан камайиб боради. Масалан: ишқорий металллар атом радиуслари литийдан цезийгача ортиб боради. Литий ишқорий металллар орасида кимёвий пассив металл. Аммо, сув мухотида литий энг электроманфий элемент (унинг нормал потенциали- 3,02 Вга, натрийники-2,71 Вга тенг). Чунки литий иони бошқа металл ионларига қараганда кучли гидратланади. Аксинча, сувсиз эритмаларда литийнинг стандарт потенциали бошқа металлларнинг стандарт потенциалларга қараганда нисбатан электромусбат қийматға эга бўлади.

Гидратланиш энтропияси ва Гиббс энергияси

Ионнинг гидратланиш энтальпияси унинг эритмадаги энтропияси билан газ ҳолатдаги энтропияси қийматларининг айирмасига тенг

$$\Delta S^0_{гид} = -S^0_{г} - S^0_{газ} + R \ln 22,4 . \quad (2.7)$$

Бу ерда $R \ln 22,4 = 25,9$ Дж/моль,- кўшимча, стандарт ҳолатда газсимон ион(1моль 22,4 литрда) билан эритмадаги ион(1моль/литрда) орасидаги фарқни ҳисобға олиш учун киритилган.

Ўта суълтирилган эритмалардаги ионларнинг гидратланиш энталпияси, энтропияси ва Гиббс энергияси. /298⁰ К/

Ион	$-\Delta H_{гид}$ кДж /моль	$-\Delta S_{гид}^0$ дж /моль	$-\Delta G_{гид}^0$ кДж /моль	Ион	$-\Delta H_{гид}$ кДж /моль	$-\Delta S_{гид}^0$ дж /моль	$-\Delta G_{гид}^0$ кДж /моль
I	2	3	4	5	6	7	8
H ⁺	1109	-	-	BH ₄ ⁻	-	49,4	-
H ₂ O ⁺	460	-	-	Br ⁻	318	56,15	301
Li ⁺	531	92,0	504	BrO ₃ ⁻	-	92,9	-
Na ⁺	423	61,1	405	CH ₃ COO ⁻	422,6	-	-
K ⁺	339	25,9	331	Cl ⁻	351	71,5	330
Rb ⁺	314	13,4	310				
Cs ⁺	280	10,0	277	ClO ₄ ⁻	226	55,6	209
H ₄ ⁺	326	46,4	312	CN ⁻	347	96,2	318
Cu ⁺	611	96,6	582				
Ag ⁺	490	66,65	473	CNS ⁻	310	142	
Tl ⁺	343	21,3	337	F ⁻	485	128,4	447
Be ²⁺	2515	338,9	2414	HCOO ⁻	414	-	-
Mg ²⁺	1954	240,2	1882	HCO ₃ ⁻	381	-	-
Ca ²⁺	1615	183,7	1561	HS ⁻	343	-	-
Sr ²⁺	1477	164,4	1428	I ⁻	280	33,68	270
Ba ²⁺	1339	129,7	1297				
Ra ²⁺	1297	96,2	1268	IO ₄ ⁻	-	46,0	-
Zn ²⁺	2075	240,8	2003	MnO ₄ ⁻	247	53,1	231
Cd ²⁺	1837	202,1	1778	NO ₂ ⁻	410	-	-
Hg ²⁺	1854	171,1	1803	NO ₃ ⁻	310	70,7	283
Cu ²⁺	2130	247,7	2056				
Ni ²⁺	2138	274,5	2056	ReO ₄ ⁻	-	38,9	-
Fe ²⁺	1954	264,0	1875	CO ₃ ²⁻	1389	266,1	1310
C ²⁺	1883	-	-	CrO ₄ ²⁻	-	205,4	-
Mn ²⁺	1879	227,2	1811				
Pb ²⁺	1515	126,3	1477	MoO ₄ ²⁻	-	205	-
Al ³⁺	4707	436,8	4577		1332	152,3	1294
Ga ³⁺	4732	481,2	4589	Se ²⁻	-	138,1	-
In ³⁺	4159	401,7	4032	SO ₄ ²⁻	1017	219,7	951
Tl ³⁺	4234	326,4	4136	SO ₃ ²⁻	-	267,8	-
Cl ³⁺	3330	343,1	3496	SeO ₄ ²⁻	-	231,8	-
Fe ³⁺	4418	440,6	4287	AsO ₄ ³⁻	-	400,0	-
Cl ⁴⁺	6552	-	-	PO ₄ ²⁻	-	456,1	-

Тузнинг гидратланиш энтропиясини (эриш циклида) дурлик панжарасининг энтропияси ва эриш энтропияси қийматлари ёрдамида аниқланади. Эриш энтропиясининг қийматини эса эрувчанликнинг хароратга боғлиқлиги маълумотларидан ҳисоблаб топиш мумкин.

Алоҳида ионнинг гидратланиш энтропиясини аниқлаш учун

водород ионининг /H⁺/ гидратланиш энтропияси қийматини нолга тенг деб шартли қабул қилинади. (S⁰_{H⁺}=0). Бу усул билан ион энтропиясининг нисбий қиймати аниқланади. Нисбий қийматдан мутоқ қийматга ўтиш учун катион энтропиясининг нисбий қийматига ZS⁰_{H⁺} ни қўшиш, анионниқидан эса шу қийматни айириш керак. Бу ерда Z - ион заряди; S⁰_{H⁺} = -14,2 Дж/ (моль х К).

Ионларнинг Гиббс энергиясини ҳисоблашда уларнинг гидратланиш энтропиясининг нисбий қийматларидан фойдаланилса ҳам бўлади, чунки S⁰_{H⁺} = -14,2 амалда жуда кичик сондир.

2.2 жадвалда баъзи бир катион ва анионларнинг гидратланиш энтропиясининг нисбий қийматлари келтирилган. Жадвалдаги маълумотларни таҳлил қилиб кўрилганда шундай хулосага келиш мумкин:

1.Ион зарядининг қандай ишорада бўлишдан катъий назар, унинг гидратланиш энтропияси манфий қийматга эга;

2.Бир хил зарядли ионлар орасида қайси ионнинг гидратланиш иссиқлиги катта бўлса, ўша ионнинг гидратланиш энтропиясининг мутоқ қиймати катта бўлади ва бир атомли ионлар учун энтальпия билан энтропия орасидаги боғланиш С.Н. Дракин тақлиф қилган тенгламага бўйсунди

$$\Delta S_{\text{гид}}^0 = A + B \Delta H_{\text{гид}}^0 / Z \quad (2.8)$$

бу ерда, A = - 84 Дж/ (моль х К); B =0,35 К⁻¹.

3. Бир хил зарядга ва бир хил гидратланиш энтальпиясига эга бўлса ҳам, куп атомли ионлар бир атомли ионларга нисбатан каттароқ гидратланиш энтропиясининг мутоқ қийматига эга.

2.2 жадвалда келтирилган ионларнинг гидратланиш Гиббс энергиясининг қийматлари қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисобланади:

$$\Delta G_{\text{гид}}^0 = \Delta H_{\text{гид}}^0 - T \Delta S_{\text{гидр}}^0 \quad (2.9)$$

2.3. Тузнинг эрувчанлиги ва унинг эриш Гиббс энергиясини ҳисоблаш

Тузнинг эриш жараёнида юз бериши мумкин бўлган термодинамик қийматларнинг (ΔH, ΔS ва ΔG) ўзгаришини ҳисоблаш учун қуйидаги тенгламалардан фойдаланилади

$$\Delta H_{\text{э}}^{\pm} = \Delta H_{\text{гид}}^{\pm} - \Delta H_{\text{дгп}}^{\pm}$$

$$\Delta S_{\text{э}}^{\pm} = \Delta S_{\text{гид}}^{\pm} - \Delta S_{\text{дгп}}^{\pm}$$

$$\Delta G_{\text{э}}^{\pm} = \Delta G_{\text{гид}}^{\pm} - \Delta G_{\text{дгп}}^{\pm}$$

$$\Delta G_{\text{э}}^{\pm} = \Delta H_{\text{э}}^{\pm} - T \Delta S_{\text{э}}^{\pm}$$

Шундай муносабатларни алоҳида ионлар учун ҳам ёзишимиз

мумкин. Бу тенгламалардан кўриниб турибдики, $\Delta H^0_{\text{пл}}$, ΔH^0 ва ΔS^0 ларнинг қийматлари маълум бўлса, эриш энтальпиясини, энтропиясини ва Гиббс энергиясини аниқлаш мумкин. Мабодо бу қийматлар номаълум бўлса, у ҳолда, дурлик панжараси энтальпиясини (2.5), гидратланиш энтальпиясини (2.1.) ва (2.3.) тенгламалар ёрдамида топилади. Эриш энтропиясининг қиймати эса қуйидаги тенгламалар ёрдамида ҳисобланади. Дж / моль к/:

- бир зарядли анионлар учун $\Delta S^0_{\text{эп}} = 144,3 - 11,2/\gamma$

- бир зарядли катионлар учун $\Delta S^0_{\text{эп}} = 170,7 - 27,8/\gamma$

- икки зарядли катионлар учун $\Delta S^0_{\text{эп}} = 122,2 - 20,8/\gamma$

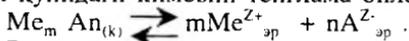
бу ерда γ – ионнинг термодинамик радиуси, нм.

Газсимон ионлардан ҳосил бўлган дурлик панжараси энтропиясини эса ушбу тенглама ёрдамида ҳисобланади

$$\Delta S = 107,5 + 0,63 \left(\frac{n_k Z_k^2}{r_k} + \frac{n_a Z_a^2}{r_a} \right), \quad \text{Дж/ (моль к) .}$$

Бу ерда n_k , n_a - модда молекулаларидан ҳосил бўлган катион, анион ва умумий ионлар сони; Z - ион заряди, r – ион радиуси, нм.

Тузнинг эрувчанлиги шу туз сувда эриганда ҳосил бўлган ионларнинг хоссаларига боғлиқ бўлади. Масалан, тузнинг эриш жараёни қуйидаги кимёвий тенглама билан ифодаланган бўлсин:



Реакциянинг мувозанат доимийлиги $K = a^m_{\text{Me}^{Z^+}} a^n_{\text{A}^{Z^-}}$ бўлса унинг қийматини қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисоблаб топиш мумкин

$$(m+n) RT \ln \alpha = - \Delta G^{\circ} \text{эриш}$$

бу ерда α – тўйинган эритмадаги тузнинг фаоллиги.

Кам эрийдиган тузлар учун тенгламадаги фаоллик (α) ўрнига тузнинг концентрациясини (C) алмаштириш мумкин. Аммо, тузнинг концентрацияси ошиб борган сари $\alpha=C$ тенглик бузилиб боради ва термодинамик миқдорлар билан ҳисобланган тузнинг эрувчанлик қийматида ноаниқликлар ошиб боради. Демак, бу усул билан тузларнинг тахминий эрувчанликларини баҳолаш мумкин.

К.Б.Яшмирский юқорида айтилган усул билан тузларнинг эрувчанлигини ҳисоблаб чиқиб, қийматларни таҳлил қилади ва қуйидаги хулосага келади:

1) Катион ва анионнинг радиуслари бир-биридан қанчалик фарқли бўлса, бу туз шунча кўп эрийди, тузларнинг энг оз эрувчанлиги

$$\text{MeA} \text{ учун } r_k : r_a = 0,7; \text{ MeA}_2 \text{ учун } r_k = r_a = 1,1;$$

$$\text{Me}_2\text{A} \text{ учун } r_k : r_a = 0,4 + 0,6 \text{ нисбатда кузатилади.}$$

2) тузларнинг эрувчанлиги шу туздан ҳосил бўлган ионларнинг мутлоқ катта кичиклигига ҳам боғлиқ бўлади, масалан: юқорида

кўрсатилган энг оз эрувчанликга эга бўлган ионлар радиуслари нисбатидан MeA_2 турдаги туз иккала ионларнинг радиуслари энг кичик бўлганда, MeA ва Me_2A турдаги тузлар эса иккала ионнинг энг кичик ва энг катта радиусларида энг кичик эрувчанлик кийматиغا эришадилар;

3) Тузларнинг эрувчанлиги катион ва анионнинг зарядларига ҳам боғлиқ. Масалан: ион радиуслари бир хил бўлсада, икки зарядли катион ва бир зарядли аниондан ташкил топган тузларнинг (MeA_2) эрувчанлиги $r_a \gg r_k$ да MeA турдаги тузларнинг эрувчанлигидан анча катта, $r_a = r_k$ бўлганда эса анча кичик бўлади. Бундан шундай хулоса келиб чиқадики, ион радиуслари нисбатлари ўзгариши билан кўп зарядли ионлардан ташкил топган тузларнинг эрувчанлиги тез ўзгаради.

Кўриб чиқилган қонуниятлар, кимёвий хоссалари яқин бўлган тузларнинг эрувчанликларини ҳам ҳар хил бўлиши сабабларини тушунишга имкон беради. Масалан: $LiCl$ тузи LiF дан ва $CaCl_2$ тузи CaF_2 тузидан кўпроқ эрувчанликга эга. Чунки $r_{Li} + r_{Cl} = 0,4$; $r_F = 0,6$; $r_{Ca^{2+}} : r_{Cl^-} = 0,6$; $r_{Ca^{2+}} : r_F^- = 0,8$.

Яна шуни айтиш керакки, тузларнинг эрувчанлиги ионларнинг шаклига ҳам боғлиқ бўлиб, шар (сферик) шаклида бўлган ионлардан ташкил топган тузлар ҳамда сув билан мулоқотга киришадиган (водород буг билан) ионлардан ҳосил бўлган тузлар кўпроқ эрувчанликка эга.

ИККИНЧИ БЎЛИМ ТАНЛАБ ЭРИТИШ ЖАРАЁНЛАРИ

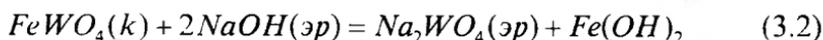
Кон махсулотлари (руда ва бойитма), таркибида металллар туғма (Au, Ag, Pt) ёки ҳар хил бирикмалар ҳолида (MeS, MeO, MeCO₃, ва бошқалар) бўлади. Бундан ташқари уларнинг таркибида кераксиз бирикмалар (SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, MgCO₃, FeS, FeO ва бошқалар) бўлиши мумкин. Керакли метални кераксиз моддалардан гидрометаллургия усули билан ажратиб олиш учун кон махсулоти махсус шароитда, махсус кимёвий модда (реагент)нинг сувдаги эритмаси билан аралаштирилади. Бунда керакли металл ёки унинг бирикмаси реагент билан реакцияга киришиб, сувда яхши эрийдиган модда ҳосил қилади ва металл эритмага ўтади. Кераксиз бирикмалар эса ўз ҳолича қолади. Бу жараён-танлаб эритиш деб аталади.

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

3 - боб. Танлаб эритиш термодинамикаси

3.1. Реагент сарфи билан мувозанат доимийлиги орасидаги боғлиқлик

Қанча эритувчи модда керак бўлиши ва ундан қанча микдорда ортиқча олиш кераклигини қуйидаги мисолларда тушунтирамиз. Масалан, вольфрамни шеелит минералидан сода эритмаси билан ва ферберит минералидан ўювчи натрий эритмаси билан танлаб эритаёлик:



Бу реакцияларнинг концентрацион мувозанат доимийлиги қуйидагича ифодаланади

$$K_r(3.1) = \frac{[Na_2WO_4]_M}{[Na_2CO_3]_M}; \quad K_c(3.2) = \frac{[Na_2WO_4]_M}{[NaOH]_M^2};$$

Реакция мувозанатлашгандан кейин сарфланмай қолган эритувчининг микдори:

(3.1) реакция учун

$$[Na_2CO_3] = [Na_2WO_4]_M / K_c \quad (3.1)$$

(3.2) реакция учун $[NaOH]_M = (1N \cdot W_{NaOH} / K_c)^{1/2}$ бўлади.

Бундан бир моль шеелит учун $[Na_2CO_3] = 1/(K_c / 3.1)$ микдорда ортикча сода олиш керак, у холда 1 моль шеелиг учун соданинг умумий сарфи $1+1 / K_c / 3.1 /$ моль бўлади. Худди шундай $3.2 /$ реакция учун уювчи натрийнинг ортикча микдори $[NaOH]_{ор} = 1 / (K_c / 3.2) [Na_2WO_4]$ мувоз. моль, умумий сарфи

$$[NaOH]_M = \sqrt{[Na_2WO_4]} / \sqrt{K_c} \text{ мувоз/ моль бўлади.}$$

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

3.2. Мувозанат доимийлигини тажриба йўли билан аниқлаш

Танлаб эритиш реакциясининг мувозанат доимийлигини тажриба йўли билан аниқлаш учун икки хил усул қўлланилади;

1) Реакцияга киришувчи моддалар маълум шароитда (бир хил ҳароратда) аралаштирилади ва вақт ўтиши билан бу моддаларнинг ва реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларнинг эритмадаги концентрацияларининг ўзгаришини таҳлил қилиб кузатиб борилади. Маълум вақтдан кейин, моддалар концентрацияси ўзгармас қийматни олади.



Реация учун мувозанат доимийлиги:

$$K_M = \frac{a_D^d \cdot a_C^c}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{f_D^d \cdot f_C^c}{f_A^a \cdot f_B^b} = K_c \cdot \frac{f_D^d \cdot f_C^c}{f_A^a \cdot f_B^b}; \quad (3.3)$$

Бу ерда K_M – ҳақиқий (чин) мувозанат доимийлиги,

K_c - концентрацион мувозанат доимийлиги,

a - модданинг фаоллиги,

f – фаоллик коэффициентлари,

[i]- модданинг мувозанат қарор топгандан кейинги концентрацияси.

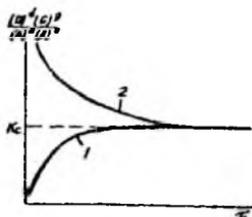
2. Мувозанат доимийлигининг қийматини, реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларни сувда эритиб топилади.

Иккала усулда ҳам моддалар концентрацияларининг $[D]^d [C]^c : [A]^a [B]^b$ нисбатига мувозанат қарор топади (3.1 расм).

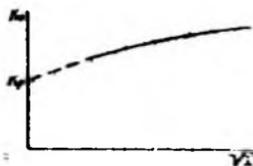
Концентрацион мувозанат доимийлигидан (K_c), чин мувозанат доимийлигига (K_M) ўтиш учун, моддаларнинг фаоллик коэффициентларини билиш керак. Агарда, фаоллик коэффициентининг

(f_i) қийматлари бўлса, K_c қийматини $f_i=1$ бўлган шароитда аниқлаймиз (моддаларнинг концентрацияси жуда оз бўлганда $f_i = 1$ бўлади).

Кейин, K_c қийматини эритманинг ион кучига (I) боғлиқлигини тажриба йўли билан ўрганамиз (3.2 расм) ва $I=0$ гача экстраполяциялаб K_m нинг қийматини топамиз.



3.1 расм. Концентрацион мувозанат доимийлигини аниқлаш. 1— туғри реакция; 2—тескари реакция;



3.2 расм. Чин мувозанат доимийлигини аниқлаш.

3.3.Мувозанат доимийлигини ҳисоблаш усуллари

Реагентлар сарфини ҳисоблашда K_c нинг, термодинамик миқдорларини ҳисоблашда эса K_m нинг қийматлари ишлатилади. Амалда, K_c нинг қиймати K_m нинг қийматидан катта фарқ қилмайди. Шунинг учун реагент сарфини тахминий ҳисоблашларда чин мувозанат доимийлигининг қийматларини ишлатса бўлади. K_m ни эса термодинамик қийматлари орқали ҳисобласа бўлади. Маълумки, Гиббс энергияси

$$\Delta G = -RT \ln K_M \quad (3.4)$$

тенглама ёрдамида топилади. Шунингдек, Гиббс энергияси реакциянинг энтальпияси ва энтропияси билан қуйидаги нисбатга эга:

$$\Delta G = \Delta H^0 - \Delta S_T T \quad (3.5)$$

Демак, Гиббс энергиясининг қийматини аниқлаш учун реакциянинг ΔH_{298}^0 ва ΔS_{298}^0 қийматларини, ҳамда бу қийматларнинг ҳароратнинг ўзгаришига қараб ўзгариш даражасини аниқлаш керак:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

бундан

$$\Delta G_T^0 = H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_{,,} p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT;$$

ёки

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 T - T \int_{298}^T \frac{S_{298}^0 C_p}{T^2} dT; \quad (3.6)$$

3.6- тенгламанинг ўнг томонидаги охириги азбоси ΔH^0 ва ΔS^0 қийматларнинг ҳароратнинг ўзгаришига қараб ўзгаришини кўрсатувчи тузатмадир. Бу тузатманинг қийматини М.И. Темкин ва Л.А. Шварцман жадвали ёрдамида ҳисоблаш мумкин.

Гидрометаллургия жараёнлари нисбатан паст ҳароратларда олиб борилган сабабли, ΔH_T ва ΔS_T нинг қийматлари моддаларнинг стандарт ҳолатдаги қийматларига жуда яқин бўлади, шунинг учун ҳисоблашлар қуйидагича олиб борилади:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

Бунда

$$\Delta H_{298}^0 = \Sigma \Delta H_{298}^0 (\text{maxc}) - \Sigma \Delta H_{298}^0 (\text{дас}) \quad (3.7)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Sigma \Delta S_{298}^0 (\text{maxc}) - \Sigma \Delta S_{298}^0 (\text{дас}) \quad (3.8)$$

Ёки реакцияга киришувчи ва реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг ΔG_{298}^0 қийматлари маълум бўлса

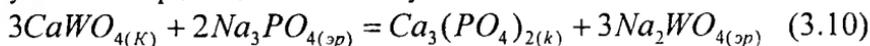
$$\Delta G_{298}^0 = \Sigma \Delta G_{298}^0 (\text{maxc}) - \Sigma \Delta G_{298}^0 (\text{дас}) \quad (3.9)$$

тенглама билан ҳисоблаш мумкин.

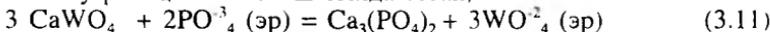
Ҳисоблашлар натижасида олинган реакциянинг гиббс энергияси қиймати манфий бўлса, бу реакция ўз- ўзидан кетади, агар мусбат бўлса, бу реакция тескари томонга йunalган бўлади.

Кам эрийдиган қаттиқ модда ҳосил қилиш билан борадиган реакцияларнинг мувозанат доимийлигини ҳисоблаш

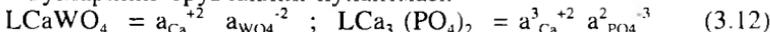
Кам эрийдиган қаттиқ модда ҳосил қилиш билан борадиган реакцияларнинг мувозанат доимийлигини уларнинг эрувчанлик кўпайтмаси ёрдамида ҳисоблаш мумкин. Масалан:



Бу ерда CaWO_4 (к) ва $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (к) моддалари сувда жуда кам эрийди. Ушбу реакцияни ион шаклида ёзсак,



Тузларнинг эрувчанлик кўпайтмаси



у холда 3.11. – реакциянинг мувозанат доимийлиги



чунки (3.12) дан $a_{\text{WO}_4^{2-}} = L\text{CaWO}_4 / a_{\text{Ca}^{+2}}$;

$$a_{\text{PO}_4^{3-}}^2 = L_{\text{Ca}_3}(\text{PO}_4)_2 / a_{\text{Ca}^{+2}}^3$$

у холда

$$K_M = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{PO}_4^{3-}}^2} = \frac{L^3 \text{CaWO}_4 / a_{\text{Ca}^{+2}}^3}{L^2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 / a_{\text{Ca}^{+2}}^3} = L^3 \text{CaWO}_4 / L^2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$

Реакциянинг мувозанат доимийлигини электрохимёвий потенциаллар қиймати ёрдамида ҳисоблаш

Агар, танлаб эритиш жараёни оксидланиш ва қайтарилиш реакцияси билан борадиган бўлса, у холда бу жараённинг мувозанат доимийлигини электрохимёвий потенциаллар қийматлари орқали ҳисоблаш мумкин. Масалан:

$$A_{\text{кай}} + B_{\text{окс}} = A_{\text{окс}} + B_{\text{кай}}$$

A- модда қайтарилган ҳолдан оксидланган ҳолга,

B- модда эса оксидланган ҳолдан қайтарилган ҳолга ўтапти.

Бу жараёни куйидагича алоҳида – алоҳида ёзиш мумкин.

$$A_{\text{кай}} = A_{\text{окс}} + ne$$

$$B_{\text{кай}} + ne = B_{\text{окс}}$$

Ҳар бир электроднинг потенциали стандарт водород электродига нисбатан куйидагича аниқланади:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окс}}}{a_{\text{кай}}} \quad (3.13)$$

Бу ерда φ^0 – электроднинг стандарт потенциали,

n - реакцияда қатнашаётган электронлар сони,

F – фарадей сони, F = 96493 Дж(В. г.эв).

Оксидланиш (1) ва қайтарилиш (2) реакциялари бораётган элементнинг электр юритувчи кучи қуйидагича аниқланади.

$$E = \varphi_{11} - \varphi_1 = (\varphi_{11}^0 - \varphi_1^0) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A(\text{окс})} \cdot a_{B(\text{кайт})}}{a_{A(\text{кайт})} \cdot a_{B(\text{ме})}} \quad (3.14)$$

Мувоzanат қарор топгандан кейин электрон алмашиш жараёни тўхтайди ва $\varphi_{11} = \varphi_1$ ёки $\varphi_{11} - \varphi_1 = 0$ бўлади. У ҳолда (3.14) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\varphi_{11}^0 - \varphi_1^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A(\text{оксид})} \cdot a_{B(\text{кайт})}}{a_{A(\text{кайт})} \cdot a_{B(\text{оксид})}} \quad (3.15)$$

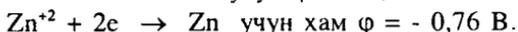
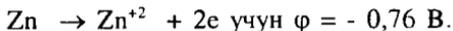
$$\psi_i^0 \quad \text{ва} \quad \varphi_i^0 \quad \text{десак}$$

$$RT \ln K_M = E^0 \quad \text{бўлади} \quad (3.16)$$

Бу ерда E^0 - элементнинг стандарт электр юритувчи кучи дейилади. (3.16) тенгламани (3.4) тенглама билан таққосласак,

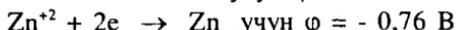
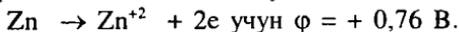
$$\Delta G = -nFE \quad \text{бўлади.} \quad (3.17)$$

E^0 нинг қийматини потенциаллар жадвалидан топиш мумкин. Потенциаллар жадвалидан фойдаланишда, шу адабиётда потенциал ишорасини қабул қилишда қандай система танланганлигига аҳамият бериш керак. Собиқ совет ва кўпгина чет давлатларнинг адабиётларида электрод потенциалларининг ишораси водород электрод потенциали ($\varphi_{\text{H}}^0 = 0$) қийматига нисбатан берилган. Масалан $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ электроди учун $\varphi_{\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$.



бир хил ишора қабул қилинган.

Америкача системада қабул қилинган потенциаллар жадвалида эса



деб қабул қилинган: бундан шуни тушуниш керакки, реакция ўзидан кетиш эҳтимоли бўлган йўналиш учун потенциал ишораси мусбат деб, аксинча эса манфий деб қабул қилинган.

3.4. Потенциал – рН диаграммаси ва уни тузиш

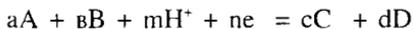
Е – рН диаграммаси электрод потенциалнинг эритма нордонлигига боғлиқлигини кўрсатувчи графикдир. Координатанинг ордината ўқиға потенциалнинг, абсисса ўқиға эса эритманинг рН кийматлари қўйилади.

Бу диаграмма – Пурбе диаграммаси деб аталади.

Пурбе диаграммаси кимёвий системанинг термодинамик барқарорлиги, мувозанат ҳолатини ҳамда системада қандай ҳолатларда реакциялар бориши ёки бормаслигини аниқлашга хизмат қилади.

Пурбе диаграммасини тузиш қондаси

Масалан:



реакция бораётган бўлсин, у ҳолда реакциянинг потенциали куйидагича аниқланади:

$$E = E_0^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_H^m}$$

$$\text{ёки } E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} \left(\frac{m}{n} \right) pH + \frac{2,3RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\text{бу ерда: } \ln a = 2,3 \lg a; \quad \frac{2,3 RT}{F} = 0,0591;$$

$$\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K_M \text{ тенг}$$

$$\text{у ҳолда: } E = E^0 - 0,0591 \left(\frac{m}{n} \right) pH = \frac{0,0591}{n} \lg K_M \quad (3.18)$$

Ушбудан кўриниб турибдики, 3.18 тенгламанинг охириги аъзоси ўзгармас сондир– (0,0591 Lg K_M = const). Ёки бошқача қилиб айтганда, диаграммани қуриш учун системани мувозанат ҳолатда деб қараймиз. Шундай экан, системанинг потенциали фақат эритманинг нордонлик даражасига боғлиқ.

Тенгламадаги m нинг қиймати нолға тенг бўлса (m=0) диаграммада тўғри чизиқ абсисса ўқиға параллел ўтади, системанинг потенциали рН га боғлиқ бўлмайди; агарда n =0 бўлса, у ҳолда диаграммадаги тўғри чизиқ ордината ўқиға параллел ётади. Демак, реакция оксидланиш қайтарилиш жараёнисиз ўтади. n=0 бўлган ҳолатда вертикал чизиқни аниқлаш учун куйидаги тенглама қўлланилади:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{a_c^c a_b^d}{a_A^e a_B^h a_H^i}$$

$$\Delta G = -2,3RT(\text{pH}) - 2,3RT \ln \frac{a_c^c a_b^d}{a_A^e a_B^h a_H^i}$$

$$\text{у ҳолда: } \text{pH} = \frac{1}{m} \left\{ \frac{\Delta G^0}{2,3} + \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^e a_B^h} \right\}$$

Агар $n \neq 0$ ва E_0 қиймати номатълум бўлса, у ҳолда E_0 қуйидаги тенглама билан топилади:

$$\Delta G^0 = -nF E_0$$

$$\text{сўнгра } E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_M$$

формула ёрдамида реакциянинг мувозанат ҳолатидаги потенциалнинг қиймати топилади.

Диаграмма мувозанат чизиклари билан чегараланган майдонлардан иборат бўлади. Агарда, система суяқ фазалардан иборат бўлса, чегара ҳолатлари фақат водород ионларигагина боғлиқ бўлмайди, балки эритмада мувозанат қарор топишга қатнашаётган бошқа ионларга ҳам боғлиқ бўлади. У ҳолда диаграммага битта эмас, бир қанча эгри чизиклар туширилади. Ҳар бир эгри чизик маълум ионнинг қабул қилинган фаоллиги қийматига тўғри келади ва бу қиймат графикда кўрсатилади.

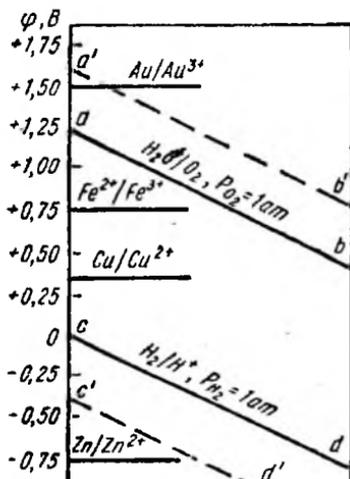
Амалда E - pH диаграммасини қуриш учун ионлар фаоллигининг 4 та қиймати, $10^{-6}, 10^{-4}, 10^{-2}, 10^0$ моль/л қабул қилинади. Кўпинча металлларнинг эритмадаги мувозанат фаоллиги деб 10^{-6} моль/л қабул қилинади. Чунки бу қиймат, электрод жараёнлар учун Нерист тенгламаси қўлланилиши мумкин бўлган чегара ҳисобланади.

Агарда системада бир қанча ҳар хил ионлар ҳосил қиладиган металл қатнашаётган бўлса, у ҳолда шу ионлар орасидаги мувозанатни кўрсатувчи хусусий реакциялар ёзилади ва уларнинг E - pH графиги аниқланади, бунда ўзаро мувозанатда турган 2 ионнинг фаоллиги бир бирига тенг $/a_1 = a_2/$ деб қабул қилинади. Пунктирлар билан туширилган бу чизик диаграммани иккита майдонга бўлади. Бу майдонлар у ёки бу ионнинг яшаш эҳтимоли кўп бўлган минтақаси деб аталади. Ҳар бир минтақага яшаш мумкин бўлган ионларнинг белгиси қўйилади.

Бундан ташқари, ҳамма $\text{Me} - \text{H}_2\text{O}$ системаси учун E - pH диаграммасига биринчи навбатда сувнинг барқарорлигини кўрсатувчи а ва в тўғри чизиклар туширилади. Қуйида E - pH диаграммасини қуриш

қондасини масалалар ёрдамида тушунтирамыз.

1. Сув учун E-pH диаграммаси

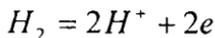


3.3. Расм. Сув учун E-pH - диаграммаси

Сувни кучли қайтарувчилар ёрдамида парчалаб водород ёки кучли оксидловчилар ёрдамида парчалаб кислород ажратиб чиқариш мумкин.

Сувнинг барқарорлик диаграммасини кўрамиз.

1. H_2 билан H^+ орасидаги мувозанат (сувни қайтариш)



Бу реакциянинг потенциали

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{H^+} - 0,0295 \lg P_{H_2}$$

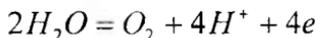
бундан $E^0 = 0, \quad P_{H_2} = 1 \text{ атм}$

десак

$$E = -0,059 \text{ pH} \quad (3.19)$$

Эритмани рН «0»дан 14 гача ўзгаргарганда мухит потенциали «0» дан – 0,826 В гача ўзгаради. Диаграммада потенциални рН боғлиқлиги сd чизиғи билан ифодаланеди. Чизикнинг оғиш бурчаги тангенси 0,059 га тенг.

2. Сувни оксидланиши.



Реакция потенциали

$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \lg a_{H^+}^4 \quad P_{O_2} = 1 \text{ атм бўлганда.}$$

E^0 ни қийматини $E^0 = \Delta G^0 / nF$ тенглама ёрдамида топамиз ёки китоблардан (справочниклардан) оламиз. 3.2. тенглама учун $E^0 = 1,23 \text{ В}$ га тенг.

У холда

$$E = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg a_{H^+}^4 \quad \text{ёки}$$

$$E = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (3.20)$$

рН “0” дан “14” гача ўзгарса Е 1,23 дан 0,401 В гача ўзгаради. Сувнинг оксидланиши диаграммада оғиш бурчаги тангенси 0,059 бўлган тўғри чизик (ав) билан ифодаланеди.

ав ва сd чизиклар билан чегараланган майдонда сув барқарор бўлади. Майдон ташқарисида эса сувни парчаланиши мумкин.

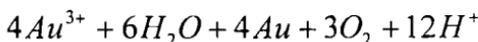
Шуни айтиш керакки, водород ва кислородни «ўта кучланиши» ҳисобига сувнинг барқарорлик майдони кенгрок. Бу диаграммада а`в` ва с`d` чизиклар билан белгиланган.

Рух сувни парчалайди. Чунки $E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$.

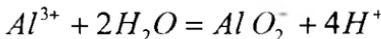
Бунда водород ажралиб чиқади.

Олтин сувни парчалайди, чунки $E_{Au/Au^{3+}}^0 = +1,5 \text{ В}$.

Олтин ионлари (Au^{3+}) сувдан кислородни сиқиб чиқаради:



Бошқа системаларнинг Е-рН диаграммасини қуришда биринчи бўлиб диаграммага сd ва ав чизиклари туширилади.



Реакциянинг Гиббс энергияси

$$\Delta G_p = (\Delta G_{AlO_2^-} + 4\Delta G_{H^+}) - (G_{Al^{3+}} + 2\Delta G_{H_2O})$$

$$\Delta G_p = (-839,7 - 4 \cdot 0,0) - [-481,4 + 2 \cdot (-237,2)] = +116,1$$

кДж/моль

Реакциянинг мувозанат доимийси

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G}{2,3 \cdot RT} = \frac{116100}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = -20,3$$

ёки:

$$\lg K_p = \lg \frac{a_{AlO_2^-} \cdot a_{H^+}^4}{a_{Al^{3+}}} = \lg \frac{a_{AlO_2^-}}{a_{Al^{3+}}} + 4 \lg a_{H^+}$$

$$\lg \frac{a_{AlO_2^-}}{a_{Al^{3+}}} = -20,3 + 4pH$$

✓ Кўрилатаётган реакцияда оксидланиш –кайтарилиш жараёнлари бўлмагани учун ионлар орасидаги мувозанат потенциалига боғлиқ бўлмай фақат эритманинг рН га боғлиқ.

Диаграмма куришда, Al^{3+} ва AlO_2^- - ионлари мувозанатда турганда уларнинг фаолликларини ўзаро тенг деб қабул қилинди.

$$a_{Al^{3+}} = a_{AlO_2^-} \quad \text{ёки} \quad \lg(a_{AlO_2^-} / a_{Al^{3+}}) = 0$$

$$\text{у холда} \quad pH = \frac{20,3}{4} = 5,07. \quad (3.21)$$

Диаграммада бу нисбат рН=5,07 да ордината ўкига параллел пунктир чизиғи (1) билан кўрсатилган.

1 –чизик диаграммани 2 та майдонга бўлиб, чизикдан чап тамонга Al^{3+} ионини «яшаш» эхтимولي кўпроқ бўлган минтақа, ўнг тамонда эса AlO_2^- ионини «яшаш» минтақаси дейилади.

1. $Al - Al(OH)_3$ орасидаги мувозанат



Реакцияни Гиббс энергияси

$$\Delta G^0 = -1160,2 + 3 \cdot 237,2 = -448,6 \text{ кДж / моль}$$

Реакцияни потенциалли

$$E^0 = \Delta G^0 / (n / F) = -448600 / (3 \cdot 96493) = -1,55 \text{ в}$$

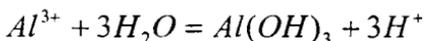
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg a_{H^+}^3 \quad \text{ёки} \quad E = -1,55 + \frac{0,059}{3} \lg a_{H^+}^3$$

$$\text{бундан} \quad E = -1,55 - 0,059 \text{ pH} \quad (3.22)$$

pH га 0 дан 14 гача қиймат бериб, диаграммадаги 2 –чизикни хосил қиламиз.

Диаграммдан кўриниб турибдики, алюминий сувда бекарор, чунки сувнинг барқарорлик чегарасидан пастда турибди. Аммо металл юзаси ўзининг зич оксиди билан қопланганлиги учун у сувда тўлик эриб кетмайди.

3. Al^{3+} ва $Al(OH)_3$ орасидаги мувозанат



$$\Delta G^0 = -1160,2 - 3(-237,2) - (-481,4) = 32,8 \text{ кДж / моль}$$

$$\lg K_p = \lg \frac{a_{H^+}^3}{a_{Al^{3+}}} = - \frac{32800}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = -5,57$$

$$\lg a_{Al^{3+}} = 5,57 - 3 \text{ pH} \quad (3.23)$$

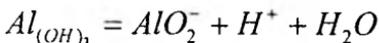
тенглама (3.23) га потенциал кирмагани учун

$Al^{3+} - Al_{(OH)_3}$ мувозанат чизиғи ордината ўқига параллел бўлади.

$\lg a_{Al^{3+}}$ нинг хар бир қийматига маълум pH тўғри келади. Масалан:

$\lg a_{Al^{3+}} = 0$, pH=1,92; $\lg a_{Al^{3+}} = -4$, pH=-3,25 ва хоказо. [3 (0,-2,-4,-6) чизиклар].

4. AlO_2^- ва $Al(OH)_3$ орасидаги мувозанат.



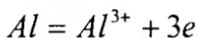
$$\Delta G^0 = -237,2 - 839,7 - (-1160,2) = 83,3 \text{ кДж / моль}$$

$$\lg Kp = \lg (a_{AlO_2^-} - a_{H^+}) = \frac{83300}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = -14,6$$

$$\lg a_{AlO_2^-} = -14,6 + pH \quad (3.24)$$

3.24 тенгламани чизиги (4) хам ордината ўқига параллел бўлиб, $\lg a_{AlO_2^-}$ нинг хар хил қийматларига (0, -2, -4, -6) рН нинг маълум қийматлари тўғри келади.

5. Al ва Al^{3+} орасидаги мувозанат



$$E = E^0 + \frac{0,059}{3} \lg a_{Al^{3+}}; \quad E^0 = -1,663 \text{ в.}$$

$$E = -1,663 + 0,0197 \lg a_{Al^{3+}} \quad (3.25)$$

3.25 тенгламани чизиги (5) диаграммада абсисса ўқига параллел ётади, чунки рН га боғлиқ эмас.

6. Al ва AlO_2^- орасидаги мувозанат



$$G^0 = -839,7 - 2(-237,2) = -365,3 \text{ кДж / моль}$$

$$E^0 = -1,262 \text{ в}$$

$$E = -1,262 + \frac{0,059}{3} \lg (a_{AlO_2^-} \cdot a_{H^+}^4) \quad (3.26)$$

$$\text{ёки } E = -1,262 + 0,0197 \lg a_{AlO_2^-} - 0,0788 pH$$

Кўриляётган реакциянинг потенциали рН га ва AlO_2^- ионининг фаоллигига боғлиқ бўлади. $\lg a_{AlO_2^-}$ - хар бир қийматига рН маълум қиймати тўғри келади. Бу диаграммада 6 чизик бўлиб, $\lg a_{AlO_2^-}$ нинг 0,-2,-4,-6 қийматларида кўрсатилган.

$Al - H_2O$ системаси учун қурилган диаграммадан қуйидагиларни айтиш мумкин:

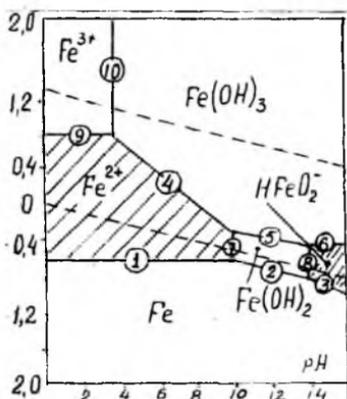
1) H^+ ва OH^- ионлари қатнашмаган реакциялар учун мувозанат чизиклари абсисса ўқига параллел ётади.

2) Ордината ўқига параллел ётган мувозанат чизиклари реакция натижасида металлнинг валентлиги ўзгармаслигини кўрсатади ($M: Al^{3+} - Al(OH)_3$)

3) H^+ ва OH^- ионлари иштирокида оксидланиш- қайтарилиш жараёни билан борадиган реакциялар учун диаграммадаги мувозанат чизикларининг оғиш бурчаги 90° дан фарқ қилади.

4) Диаграммада ҳар бир компонент учун “яшаш” эҳтимоли юқори бўлган майдонларни кўриш мумкин: Al учун 5,2,6 чизикларининг пастки қисми; Al^{3+} учун 5,3 чизиклар билан чегараланган майдон, $Al(OH)_3$ учун 3,2,4 чизиклар ораси, AlO_2^- учун эса 4,6 чизиклар оралигидир.

3. Fe-H₂O системаси учун E-pH диаграммаси



3.5. Расм. Fe-H₂O учун E-pH диаграммаси

Системанинг E-pH диаграммасини куриш учун темир ионларини фаолликларини $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$ моль/л деб қабул қиламиз.

1. Fe билан Fe^{2+} орасидаги мувозанат



$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{nF} \lambda n \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe}} \quad \text{ёки}$$

$$E_1 = -0,44 + 0,096 \lambda g a_{Fe^{2+}}$$

бу ерда $E^0 = -0,44$ в.

Тенгламадан кўриниб турибдики, $Fe = Fe^{2+}$ системаси потенциали эритма рН га боғлиқ эмас. Шунинг учун Fe билан Fe^{2+} орасидаги мувозанат диаграммада абсисса ўкига параллел чизик (1) шаклида ифодаланди ва $E_1 = -0,618$ в Қийматда бўлади, чунки

$$E_1 = -0,44 + 0,0296 \lambda g 10^{-6} = -0,44 + 0,0296(-6) = -0,618 \text{ в}$$

2. Fe билан $Fe(OH)_2$ орасидаги мувозанат эритма рН юқори қийматга етганда $Fe(OH)_2$ ҳосил бўлиши мумкин:



$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{nF} \lambda n \frac{a_{Fe(OH)_2} \cdot a_{H^+}^2}{a_{Fe} \cdot a_{H_2O}^2}$$

$$a_{Fe(OH)_2} = 1; \quad a_{Fe} = 1; \quad a_{H_2O} = 1 \quad \text{ва} \quad E_0 = 0,047 \text{ в} \quad \text{бўлганлиги}$$

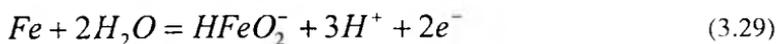
учун

$$E_2 = 0,047 - 0,0592 \text{ pH}$$

Демак, Fe - $Fe(OH)_2$ орасидаги мувозанат рН нинг қийматига боғлиқ. Шунинг учун (1) чизик давомида (2) чизик ётади ва оғиш бурчаги тангенси 0,0592 га тенг.

рН нинг қиймати янада ошса эритмада $HFeO_2^-$ ионлари пайдо бўлиши мумкин, у ҳолда:

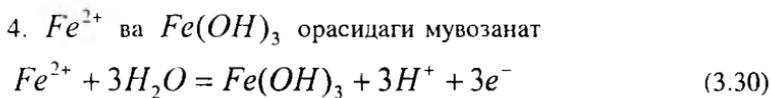
3. Fe билан $HFeO_2^-$ орасидаги мувозанат



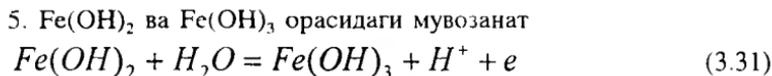
$$E_3 = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \lambda g \frac{a_{HFeO_2^-}}{a_{Fe} \cdot a_{H_2O}^2} \quad \text{ёки}$$

$$E_3 = 0,493 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0296 \lambda g a_{HFeO_2^-}$$

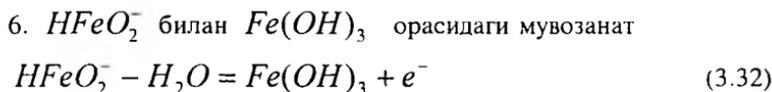
бу ерда $E_0 = 0,493$ в.



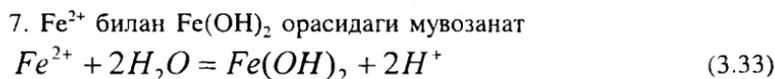
$$E_4 = 1,057 - 0,176 \text{ pH} - 0,0592 \lambda g a_{Fe^{2+}}$$



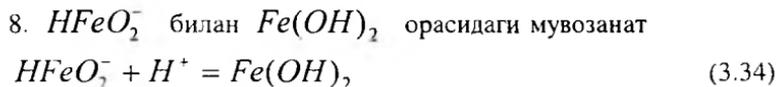
$$E_5 = 0,179 - 0,0592 \text{ pH}$$



$$E_6 = -0,81 - 0,0592 \lambda g a_{HFeO_2^-}$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(13,29 - \lambda g a_{Fe^{2+}})$$

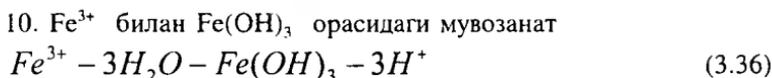


$$\text{pH} = 18,3 - \lambda g a_{HFeO_2^-}$$



44

$$E_9 = 0,771 - 0,0592 \lambda g \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$



45

$$pH - \frac{1}{3}(4,84 - \lg a_{Fe^{3+}}) \quad (3.37)$$

Диаграммани (3.5 расм) таҳлил қилиб шуларни айтиш мумкин.

1. Қабул қилинган темир ионларининг фаоллик қийматларида $a_{Fe^{3+}} = 10^{-6}$ моль / л) қийин эрийдиган темир гидроксидларни чўкмага туша бошлаши 7,8,10 – вертикал чизикларга тўғри келади.

2. Fe-H₂O системаси учун E-pH диаграммасини компонентлар ва фазалар «яшаш» эҳтимоли кўпроқ бўлган, pH ва E ларнинг маълум қийматларини ўз ичига олган минтақаларга бўлади: Масалан:

а) 1,2,3 синган чизиклар билан чегараланган зонанинг пастки қисмидаги pH ва E ларнинг қийматларида темир металл ҳолда бўлади ва бу майдон темирнинг коррозияга чидамли минтақаси деб аталади.

б) 10,4,7,2,8,6, синган чизикларнинг юқори қисмида темирнинг каттик бирикмалари - Fe(OH)₃ ва Fe(OH)₂ бўлади. pH ва E ларнинг диаграмма кўрсатилган қийматларини ўз ичига олган бу майдон темирнинг пассив минтақаси дейилади. Чунки металлниң сиртида ҳосил бўлган гидроксидлар пардаси, темирнинг янада чуқурроқ коррозияланишидан сақлайди.

в) 10,9 чизиклар билан чегараланган майдонда Fe³⁺ 9,4,7,1 чизиклар орасидаги майдонда Fe²⁺ ва 3,8,6 чизиклар орасидаги майдонда HFeO₂⁻ ионларининг «яшаш» эҳтимоли кўпроқ бўлган минтақа дейилади.

4 - боб. Танлаб эритиш механизми ва тезлиги

4.1. Танлаб эритиш оқимининг умумий тенгламаси

III бобда, танлаб эритиш жараёнини термодинамик усул билан таҳлил қилдик. Кимёвий термодинамика реакциянинг бориши ёки бормаслиги эҳтимолини кўрсатади ҳолос, жараёнларининг тезлигини ва механизми ҳақида эса ҳеч қандай маълумот бермайди.

Кимёвий жараёнларнинг механизми ва тезлиги ҳақидаги маълумотларни кимёвий кинетика ўрганади.

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

Танлаб эритиш тезлиги (вақт бирлиги ичида эритмага ўтган модда миқдори ёки вақт бирлигида сарфланган реагент миқдори) жуда кўп омилларга, жумладан: реагентлар концентрациясига, ҳароратга, аралаштириш тезлигига, қаттиқ фазанинг юзасига (чегара сиртига) ва бошқаларга боғлиқ.

Танлаб эритишнинг тезлигини қуйидаги умумий тенглама кўринишида ёзиш мумкин:

$$\frac{dm}{d\tau} = vS \quad (4.1)$$

Бунда m - эритмага ўтиши керак бўлган қаттиқ фазадаги модда миқдори:

S - қаттиқ фазанинг реакцияга катнашаётган юзаси:

v - танлаб эритиш оқими ёки солиштирма тезлиги (вақт бирлигида қаттиқ фазанинг юза бирлигидан эритмага ўтган модда миқдори).

Танлаб эритиш жараёни асосан уч босқичдан иборат:

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

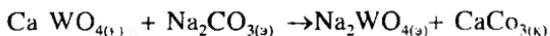
2). Кимёвий реакция.

3). Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотнинг эритмага ўтиши (диффузия йўли билан).

Ҳар қайси босқич яна бир нечта погоналардан иборат бўлиши мумкин.

Буни қуйидаги мисолда кўрамыз:

Саноатда вольфрамни бойитмадан ажратиш олиш учун қуйидаги реакциядан фойдаланилади:



Реакциядан кўриниб турибдики, қаттиқ шеелит минерали эритмадаги соданинг ионлари билан реакцияга киришиб WO_4^{2-} ҳолда эритмага ўтади ва қаттиқ кальций карбонатини ҳосил қилади.

Шунинг учун бойитма заррачаси ўз шаклини ўзгартирмайди деб фараз қиламиз. Эритмадаги соданинг $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ бошланғич концентрацияси C_0 бўлсин. Реакция бошланиб, маълум вақт ўтгандан кейин эритмада соданинг концентрацияси камайиб боради, Na_2WO_4 нинг концентрацияси эса ошиб боради ва системада ҳар хил қатламлар пайдо бўлади. Эритманинг чегара сирти олди қатламида (I) соданинг концентрацияси C_1 ва Na_2WO_4 нинг концентрацияси C_1' бўлади. Реакция натижасида CaCO_3 қатлами (II) ҳосил бўлади. (II) - қатламдаги Na_2CO_3 нинг концентрациясини C_2 билан Na_2WO_4 никини эса C_2' билан белгилаймиз; у ҳолда $C_0 > C_1 > C_2$ ва $C_1' > C_1 > C_2'$ бўлади (4.1 - расм).

Маълумки, эритмадаги ионлар концентрацияси юқори бўлган қатламдан концентрацияси оз бўлган қатламга қараб ҳаракат қилади. Демак, сода ионлари эритмадан олдин қалинлиги δ_1 , бўлган чегара сирти олди қатламга диффузия орқали ўтади (ташқи диффузия қатлам) , кейин эса қалинлиги эса δ_2 бўлган қаттиқ CaCO_3 қатлампдан (ички диффузион қатлам) диффузия йули билан ўтиб, реакция сиртга етиб қелади. Реакциянинг маҳсулоти бўлган WO_4^{2-} ионлари эса Na_2CO_3 ионларига қарама қарши йуналишда ҳаракат қилади. Бундан кўриниб турибдики, 1 - ва 2- босқичларнинг ҳар бири 2 тадан поғонага эга экан.

Ҳар бир поғона ионларининг ҳаракат тезлиги ҳар хил бўлади. Эритманинг чегара сирти олди қатламида реагентлар оқими Фикнинг биринчи қонуни билан аниқланади:

$$Q = - D_1 (dc/dx) \quad (4.2.)$$

Бу ерда D - реагентнинг эритмадаги диффузия коэффициентини. dc/dx - диффузия йуналишидаги концентрация градиенти.

Ташқи диффузион қатламда реагентларнинг концентрацияси C_0 дан C гача ўзгаришини ҳисобга олсак,

$$Q_1 = D_1 (C_0 - C_1) / \delta_1, \text{ бўлади} \quad (4.3)$$

Худди шунингдек ички диффузион қатламда реагентлар оқими

$$Q_2 = D_2 (C_1 - C_2) / \delta_2 \text{ бўлади.} \quad (4.4)$$

Массалар таъсири қонунига биноан кимевий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига мутаносибдир, яъни

$$aA + bB = qC + pD \quad (4.5)$$

қайтмас реакция учун унинг тезлиги

$$\vartheta = k [A]^a [B]^b \text{ тенглама билан топилади.}$$

K - тезлик доимийси, $[A] = 1$ $[B] = 1$ бўлса $\vartheta = K$ бўлади. Агар қайтар реакция бўлса, унинг тезлиги тўғри ва тесқари реакцияларнинг тезликлари айрмасига тенг бўлади:

$$V = K_1 [A]^a [B]^b - K_2 [C]^c [D]^d$$

Бу ерда K_1 ва K_2 - тўғри ва тесқари реакцияларни тезлиги доимийлиги, $[i]$ - концентрация.

Жараён мувозанатлашганда эса $\vartheta = 0$ бўлади, ёки

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_{\text{мув}} \text{ -- (мувозанат доимийлиги)}$$

Мисолимизда $[A]^a = \text{Ca}_2\text{WO}_4$; $[C]^c = \text{CaCO}_3$ қаттик моддалар бўлганлиги учун уларнинг концентрацияларини бирга тенг деб қабул қиламиз ва $[B]^b = \text{Na}_2\text{CO}_3 = C_2$;

$[D]^d = [\text{Na}_2\text{WO}_4] = C_1^1$ бўлганлиги учун реакциянинг оқими

$$V = K_1 C_2 - K_2 C_1^1 \text{ бўлади.}$$

Шакл ўзгартиришлар ёрдамида:

$$V_1 = K_1 \left[C_2 - \frac{K_2}{K_1} C_1^1 \right] \quad (4.6)$$

$$V_2 = K_1 \left[C_2 - C_1^1 / \frac{K_1}{K_2} \right]$$

$$V_3 = K_1 \left[C_2 - C_1^1 \frac{1}{K_M} \right]$$

ни ҳосил қиламиз.

Реакция маҳсулоти бўлган Na_2WO_4 нинг ички ва ташқи диффузион қатламлардан ўтиш оқими:

$$\vartheta_4 = D_2^1 (C_2^1 - C_1^1) \delta_2 \quad (4.7.)$$

$$\vartheta_5 = D_1^1 (C_1^1 - C_0^1) \delta_1 \quad (4.8.)$$

бўлади.

Реакция (4.5) натижасида ҳосил бўлган маҳсулот микдори сарф бўлган реагент микдори билан стехиометрик нисбатда бўлганлиги сабабли маҳсулотнинг ички ва ташқи диффузион қатламдаги оқимлари реагент оқимига пропорционалдир. Шунинг учун реагентнинг реакцион зонадаги оқими қуйидагича ёзишимиз мумкин:

$$\vartheta_4 = (v/p) \vartheta_4^1 = (v/p) D_2^1 (C_2^1 - C_1^1) / \delta_2 \quad (4.9.)$$

$$\vartheta_5 = (v/p) \vartheta_4 = (v/p) D_1 (C_1^1 - C_1^0) / \delta_1 \quad (4.10)$$

Жараённинг бошланишида $\vartheta_1 - \vartheta_5$ лар бир-бирига тенг бўлмасликлари мумкин. Со, C_1 , C_2 , C_0 ларнинг қийматлари ўзгариб бориши натижасида $\vartheta_1 - \vartheta_5$ нинг қийматлари бир-бирига яқинлашиб боради ва маълум вақтдан кейин $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = \vartheta_4 = \vartheta_5$ бўлади.

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

Юқоридаги тенгламаларни тахлил қилиб кўрамиз.

Реакция давомида Со нинг қиймати камайиб боради, аксинча C_1 ники ошиб боради, демак (4.3) тенгламадаги ϑ_1 нинг қиймати камай бошлайди. Вақт ўтиши билан 2 қатлам қалинлиги (δ_2) ошиб боради. Шунинг учун ϑ_2 нинг қиймати ҳам камайиб боради ва хоказо. Шундай қилиб, хамма босқичлардаги оқимлар тенглашиб, барқарорлашади. (4.3), (4.4.), (4.6), (4.9), (4.10) тенгламаларни қуйидагича ўзгартирамиз.

$$\vartheta (\delta_1 / D_1) = C_0 - C_1 ;$$

$$\vartheta (\delta_2 / D_2) = C_1 - C_2 ;$$

$$\vartheta (1/K_1) = C_2 - C_2^1 / K_M ;$$

$$\vartheta = (1/K_M) (p/v) (\delta_2 / D_2) = C_2^1 / K_M - C_1^1 / K_M$$

$$\vartheta = (1/K_M) (p/v) (\delta_1 / D_1) = C_1^1 / K_M - C_0^1 / K_M$$

Тенгламаларни қўшиб, ϑ га нисбатан ечсак:

$$V = \frac{C_0 - (1/K_M) C_0^1}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_M} \frac{p}{b} \left(\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} \right)} \quad \text{бўлади.} \quad (4.11)$$

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

$$V = \frac{C_0}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K_1}} \quad (4.12)$$

4.12. - тенглама танлаб эритиш жараённинг умумий тенгламаси бўлади.

$D_1/\delta_1 = \beta$ - масса узатиш коэффициенти;

$\delta_1/D_1 = 1/\beta$ - диффузион қаршилик;

$1/K$ - кимёвий қаршилик;

Кўп жинсли кимёвий жараёнда умумий қаршилик

$$\frac{1}{\beta_e} = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{1}{K}$$

Умумий масса узатиш коэффициенти

$$\beta_t = \frac{1}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K}}$$

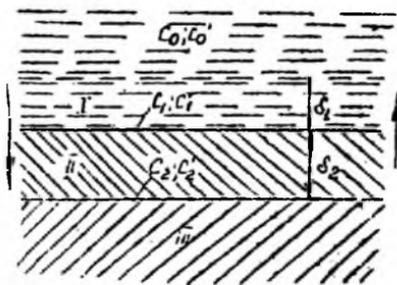
Барқарорлашган маромда танлаб эритиш оқими ва унинг ҳамма босқичларига ҳам қуйидаги тенглик тугри келади.

$$\beta_{\Sigma} C_0 = \beta_1(C_0 - C_1) = \beta_2(C_1 - C_2) = KC_2 \quad (4.13)$$

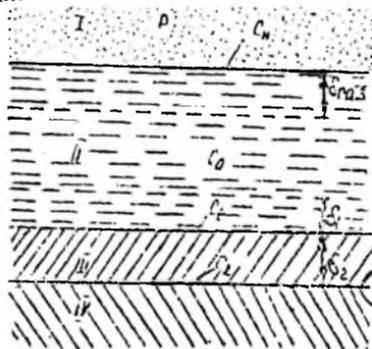
Айтайлик, $1/k \gg 1/\beta_1$; $1/k \gg 1/\beta_2$ яъни кимёвий қаршилик бошқаларга нисбатан катта қийматга эга. У ҳолда жараён кинетик соҳада боради. Чунки энг секин кетадиган босқич кимёвий реакциядир.

Агар $1/\beta_1 \gg 1/k_1$ ва $1/\beta_1 \gg 1/\beta_2$ бўлса у ҳолда танлаб эритиш жараёнининг тезлиги ташқи диффузиянинг тезлигига боғлиқ бўлади ва хоказо.

Юқорида айтилганлардан шундай хулосага келиш мумкин: танлаб эритиш жараёнининг умумий тезлиги, унинг энг секин борадиган босқичнинг тезлигига тенгдир. Бошқача қилиб айтганда, кетма-кет бораётган бир неча жараённинг умумий тезлиги шулар ичида энг суст борувчи жараён тезлиги билан ўлчанади.



4.1-расм. Танлаб эритиш жараёнининг схемаси.



4.2-расм. Газ иштирокида танлаб эритиш жараёнининг схемаси 1)газ; 2) эритма; 3) қаттиқ махсулот қатлами; 4)танлаб эритилаётган модда.4)Кимёвий реакциянинг бориши. 5) Реакция махсулотларини реакция зонадан ўтиши (диффузия йўли билан) ва хоказо.

4.2. Газлар иштирокида борадиган танлаб эритиш

Гидрометаллургия жараёнларида газлар иштирокида борадиган реакциялар кенг қўлланилади. Масалан, металларни (Au, Ag, Cu) кислород ёрдамида оксидлаб, циан эритмасида танлаб эритиш, сульфидларни (CuS, ZnS, PbS ва бошқалар) оксидлаб, кислота эритмаси ёрдамида танлаб эритиш ва бошқалар.

Газлар иштирокида борадиган жараён қўп жинсли (газ-эритма – каттик модда) бўлиб, қуйидаги босқичлардан иборат бўлади:

- 1) Эритмада газнинг абсорбцияланиши (эриши);
- 2) Эриган газнинг каттик модда юзасига келиши (диффузия йўли билан);
- 3) Эриган газни каттик модда қатлами орқали реакцио н юзага бориши (диффузия йўли билан).

Айталик, газ-эритма чегарасида, эритма газ билан тўйинган: газ билан тўйинган эритманинг қалинлиги δ_r бўлсин. У ҳолда вақт бирлигида қалинлиги δ_r бўлган эритма орқали ўтадиган газнинг миқдори

$$Dm_{газ} / dt = D_1 S_{газ} (C_T - C_0) \quad (4.14)$$

тенглама билан аниқланади.

Бунда, D_1 - газнинг эритмадаги диффузия коэффициентини;

$S_{газ}$ - эритманинг юзаси (газ тегиб турган юза).

C_T - газ билан тўйинган эритмадаги газнинг концентрацияси.

C_0 - эритмадаги эриган газнинг концентрацияси.

$\delta_{газ}$ - эритмадаги диффузион қатлам қалинлиги.

Генри қонунига биноан, тўйинган эритмадаги газнинг концентрацияси, газнинг босимига боғлиқ бўлиб $P=K_1 C_T$ нисбатга эга;

у ҳолда $dm_{газ} / dt = D_1 S_{газ} (P/K_1 - C_0) / \delta_{газ}$

бунда K_1 - генри доимийлиги.

Каттик модданинг юзасини ҳисобга олиб, газнинг эритмада эриш тезлигини қуйидагича ёзишимиз мумкин.

$$\vartheta_1 = D_1 (S_{газ} / S_k) (P/K_1 - C_0) / \delta_{газ} \quad (4.15)$$

бунда ϑ_1 - газнинг солиштирма эриш тезлиги (оқими);

S_k - каттик модданинг юзаси.

Эриган газнинг эритма ва каттик модда қатламидаги диффузия оқимлари

$$\vartheta_2 = D_1 (C_0 - C_1) / \delta_1 \quad (4.16)$$

$$\vartheta_3 = D_2 (C_1 - C_2) / \delta_2 \quad (4.17)$$

Қайтмас реакциянинг тезлиги

$$\vartheta_4 = K C_2 \quad (4.18)$$

Бунда К- реакция тезлиги доимийлиги.

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = V \quad \text{десак,}$$

$$V = \frac{P}{K_r} \left(\frac{\delta_{z,oi} S_k}{D_1 S_r} + \frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K} \right) \quad (4.19)$$

Тенгламадан кўриниб турибдики, жараённинг тезлиги асосан, газнинг босимига боғлиқ экан.

Агарда, энг секин борадиган босқич газнинг суюқликда эриши бўлса, танлаб эритишнинг тезлиги

$$\vartheta = (P / K_r) (D_1 / \delta_{газ}) (S_{газ} / S_k) \text{ бўлади.} \quad (4.20)$$

Газ иштирокида борадиган танлаб эритиш жараёни бораётган аппаратларга газ махсус мосламалар (парчалагичлар) ёрдамида пуфакчалар ҳолда суюқлик қатламидан ўтказилади. Газ суюқликдан енгил бўлганлиги сабабли пастдан юқорига қараб ҳаракат қилади. Суюқликдаги газ ҳаракатининг тезлиги пуфакчаларнинг катта-кичиклигига боғлиқ. Кичик пуфакчалар секин ҳаракат қилади. Ундан ташқари, газ пуфакчалари қанча кичик бўлса, эритма билан мулоқотда бўладиган газнинг юзаси шунча катта бўлади ва газнинг эритмадаги эриши тез ўтади.

Агар, вақт бирлигида суюқликдан $V_{газ}$ хажм газ ўтказилса ва (пуфакчалар катталиги бир хил бўлганда) пуфакчаларнинг кўтарилиш тезлиги u бўлса, H баландликка кўтарилишга кетган вақт $\tau = H/u$ бўлади ва кўтарилаётган пуфакчаларнинг умумий хажми;

$$Q = V_{газ} \tau = V_{газ} (H / u) \text{ бўлади} \quad (4.21)$$

Пуфакчаларнинг умумий сирти, уларнинг сонига ва ҳар бирининг сиртига боғлиқ. Масалан: 1та пуфакчанинг хажми $4/3 \pi r^3$ ва унинг сирти $4 \pi r^2$ бўлса, u ҳолда пуфакчаларнинг умумий сирти

$$S_{газ} = [Q (4/3 \pi r^3)] 4\pi r^2 = 3 V_{газ} H / (ur) \text{ бўлади.} \quad (4.22)$$

Радиуси $r > 1 \text{ мм}$ бўлган пуфакчалар бир хил тезлик билан кўтарилади. (хаво пуфакчаларнинг сўвда кўтарилиш тезлиги 30 см.сек.). Ундан майда пуфакчаларнинг тезлиги уларнинг радиуси квадратига пропорционалдир. Масса узатиш ва масса алмашиш коэффицентлари қийматлари пуфакчаларнинг кўтарилиш тезлигига боғлиқ. Бинобарин, пуфакчаларнинг ўлчамларига ҳам боғлиқ бўлади.

Шуларни ҳисобга олиб, (2.21) ва (4.22) тенгламалардан

қуйидаги ифодаларни олишимиз мумкин.

$$\text{Майда пуфакчалар учун } \vartheta = (PV_{\text{газ}}H) / r^{2.5} \quad (4.23)$$

$$\text{Йирик пуфакчалар учун } \vartheta = (PV_{\text{газ}}H) / r \quad (4.24)$$

Бундан кўриниб турибдики, танлаб эритиш тезлиги (агарда газнинг эриш тезлиги энг секин борадиган бўлса) газ босимини, аппаратнинг баландлигини ва газ юборилиши тезлигини ортиши ҳамда пуфакчалар радиусининг камайиши билан ортиб боради.

4.3. Ташқи диффузия қонуниятлари Молекуляр диффузия қонуниятлари

Эритмадан реакция сиртга ёки реакция сиртдан эритмага эриган моддаларнинг ўтиши шу модда концентрациясининг градиенти борлиги натижасидир. Ўтган модда миқдори молекуляр диффузия (Фикнинг) қонунлари билан аниқланади.

Фикнинг биринчи қонуни:

Диффузия йули билан текис сиртдан ўтган модда миқдори юза сатҳига, диффузия вақтига ва юза сатҳига перпендикуляр йуналишдаги концентрация градиентига пропорционалдир.

$$dm = - D S (dc/dx) dt \quad (4.25)$$

бу ерда D - диффузия коэффициенти

S - юза сатҳи

dc/dx - концентрация градиенти

Манфий ишора диффузион оқимнинг концентрацияси оз бўлган томонга йуналганлигини кўрсатади. 4.25 ифодадан

$$\vartheta x = dm / S dt = D (dc/dx) \text{ келиб чиқади.} \quad (4.26)$$

Фикнинг иккинчи қонуни:

Диффузия йўли билан модда концентрациясининг ўзгариш тезлиги қуйидаги ифодага буйсунади.

$$\partial c / \partial t = D (\partial^2 c / \partial x^2 + \partial^2 c / \partial y^2 + \partial^2 c / \partial z^2) \quad (4.27)$$

Агарда концентрация градиенти фақат бир ўқ бўйича булса,

$$\partial c / \partial t = D (\partial^2 c / \partial x^2) \text{ бўлади.} \quad (4.28)$$

Ташқи масса узатиш

Танлаб эритиш жараёнида эритма қаттиқ жисм сиртга нисбатан ҳаракат қилади. Ҳаракатланаётган эритмадан қаттиқ жисм сиртига ёки қаттиқ жисм сиртидан эритмага ўтаётган модданинг миқдори қаттиқ жисмнинг эриш қонуниятлари асосида аниқланади.

$$G = K (C_T - C_0) S \quad (4.29)$$

Бу ерда G - вақт бирлигида эриган модда миқдори;

K- мутаносиблик коэффициенти;

C_T - қаттиқ жисм сиртидаги тўйинган эритма концентрацияси;

S - қаттиқ жисм сирти;

В.Нернст /1894 й./ мутаносиблик коэффициентининг қиймати

$K=D/\delta$ га тенглигини аниқлади, яъни

$$G = \frac{D}{\delta} (C_T - C_0) S \quad (4.30)$$

В.Нернст тушунчаси бўйича δ - қаттиқ модда сирти атрофидаги ҳаракатланмайдиган суюқлик қатламининг қалинлиги бўлиб, бу қатламда модда ўзатиш молекуляр диффузия йўли билан боради.

Тажириба йўли билан топилган G , C_T , C_0 ва D ларнинг қийматларини /4.30/ тенгламага қўйилса, δ нинг қиймати $10^{-2} + 10^{-3}$ см.га тенг бўлиши топилган. Агар молекула қатталигининг 10^{-8} см лигини ҳисобга олинса, ҳаракатланмайдиган қатламнинг қалинлиги $10^{-6} + 10^{-5}$ молекулалар қатлами қалинлигига тенг бўлиши керак. Аммо тадқиқотлар шуни кўрсатадики, ҳаракатланмайдиган қатлам қалинлиги 10^{-5} см атрофида бўлар экан. Бу эса Нернст тенгласини танлаб эритиш жараёнига тадбиқ этиб бўлмаслигини кўрсатади.

Ҳозирги замон назариясига биноан, ҳаракатсиз қатлам йўқ, деб қаралади. Суюқликда эриган заррачанинг қаттиқ модда сиртига келиши бир вақтда борадиган 2 та жараёндан иборат:

1) Молекуляр диффузия йўли билан (бу, жойларда концентрацияни фарқи бўлганлиги учун);

2) Заррачаларни сиртга суюқлик оқими билан келиши (конвекция).

Иккала жараён биргаликда конвектив диффузия дейилади. Конвектив диффузияни қуйидагича тасаввур қилиш мумкин.(4.3-расм):

Фараз қиламиз, қаттиқ модда сиртида кимёвий реакциянинг жуда тез ўтганлиги сабабли реагентнинг концентрацияси нолга тенг $C=0$; сиртдан узоқроқ эритмада эса реагентнинг концентрацияси $C=C_0$ га тенг. Эритманинг сиртдан U_3 масофадаги бирор A нуктасида реагент концентрацияси C_a бўлса, унинг миқдори бир вақтда борадиган қуйидаги жараёнлар билан аниқланади:

1) Суюқлик оқими билан келадиган реагент (конвекция)

$$\vartheta_{\text{конв}} = \vartheta_1 (C_0 - C_a)$$

ϑ_1 - суюқлик оқими тезлиги.

2) Молекуляр диффузия йўли билан реагентни эритманинг A

нуқтасидан каттик модда сиртига ўзатилиши;

$$\vartheta_{\text{моль}} = D (C_a - 0) / Y_a$$

Барқарорлашган режимда $\vartheta_{\text{конв}} = \vartheta_{\text{моль}}$; $C_a = \text{const}$

$$\vartheta_1 (C_0 - C_a) = (D/Y_a) C_a \quad \text{бундан:}$$

$$C_a = \frac{V_1 C_0}{V_1 + D/Y_a} = \frac{C_0}{1 + D/Y_a V_1}$$

ёки

$$C_a = \frac{C_0}{1 + D/Y_a V_1} \quad \text{бўлади. Ифодани тахлил киламиз:}$$

диффузия коэффициентининг қиймати $D \approx 10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ атрофида бўлади. Суюқлик ҳаракат тезлигининг энг кичик қиймати $\vartheta_1 = 1 \text{ см/с}$ ва $Y_a = 10^4 \text{ см}$ деб олсак, $D/V_1 Y_a = 10^{-5} / (1 \times 10^4) = 0,1$ бўлади. Бу қийматни тенгламага қўйсак:

$$C_a = \frac{C_0}{1 + 0,1} \approx C_0$$

бундан кўришиб турибдики, каттик жисм сиртидан жуда кичик масофада (10^4 см) реагентнинг концентрацияси C_0 дан нолгача камаяди. Реагент концентрация-сининг C_0 дан нолгача $/C=0/$ камайиб борадиган қатлам қалинлиги диффузион қатламнинг самарали қалинлиги деб аталади. у ҳолда $\vartheta = D (C_0 - C_{\text{сирт}}) / \delta_D$

$C_{\text{сирт}}$ - реагентнинг сиртдаги концентрацияси.

Каттик жисм сиртидан узоклашган сари эритмадаги реагент концентрацияси ошиб боради ва C_0 тенглашади; Реагентнинг сиртдан “у” масофадаги концентрацияси

$$C_y = C_{\text{сирт}} + Y (C_0 - C_{\text{сирт}}) / \delta_D \quad \text{ифода билан аниқланади.}$$

$$0 < y < \delta_D; \quad y > \delta_D \quad \text{бўлса,} \quad C_y = C_0 \quad \text{бўлади.}$$

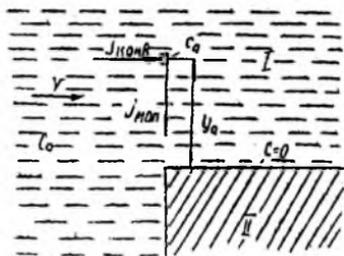
Диффузион қатламнинг самарали қалинлиги (ДҚСҚ) диффузия коэффициентига $/D/$ ва эритманинг сиртга нисбатан тезлигига $/\vartheta_1/$ боғлиқ. Эритма тезлиги қанча кичик бўлса ва диффузия коэффициенти қанча катта бўлса, ДҚСҚ шунча катта бўлади. Бундан ташқари ДҚСҚ нинг қиймати эритманинг қовушқоклигига ҳам боғлиқ. Чунки сирт бўйлаб ҳаракатланаётган эритманинг қовушқоклиги ошган сари унинг сиртга нисбатан тезлиги $/\text{эритма билан каттик жисм ўртасидаги ишқаланиш хисобига}/$ сусайиб боради.

Демак, диффузия коэффициенти, эритманинг қовушқоклиги ва унинг сирт бўйлаб босиб ўтган йўли қанча катта бўлса ҳамда эритманинг тезлиги қанча кичик бўлса ДҚСҚ шунча катта бўлади.

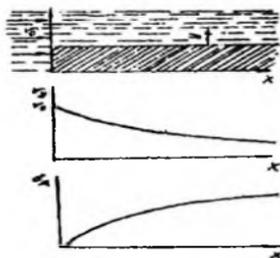
Пластинка сиртида ламинар маромда ҳаракатланаётган суюқлик учун ДҚСҚ нинг қиймати кўйидаги тенглама билан аниқланади.

$$\delta_D = D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{x/V_0} \quad (4.31)$$

бу ерда ν - кинематик ковшоклик /20 °С да сув учун = 0,01 см² / сек/; X- масофа, пластинка чекасидан бошлаб.



4.3-расм. Конвектив диффузиянинг схемаси: 1-эритма; 2-эритилаётган каттик модда.



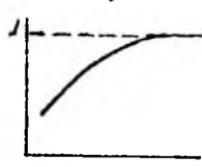
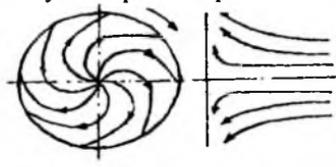
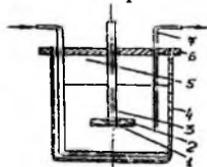
4.4.-расм. Эритма оқими тезлиги ва самарали диффузион катламининг ўзгариши.

4.4- расмда кўрсатилган, эритманинг тезлиги пластинкасининг ҳамма нуқталарида бир хил қийматга эга эмас.

Эритманинг тезлиги А нуқтадан С нуқтага борганга қадар озайиб боради, аксинча, ДҚСҚ эса ошиб боради. Бу ҳол кимёвий жараёнинг тезлигини ўрганиш учун олиб борилган тадқиқот натижаларини умумлаштиришни қийинлаштиради. Шунинг учун кимёвий жараёнларнинг тезлигини аниқлаш учун «айланувчи лаппак» усули қўлланилади.

«Айланувчи лаппак» усули шулардан иборат: (4.5 – расм); Тадқиқот қилинаётган модда маълум катталиқда доира шаклида (I) кесиб олиниб, бир томони сайқалланади ва сайқалланган томонини пастга қаратиб, махсус ўққа (2) жойлаштирилади. Модда жойлаштирилган ўқ ва унинг қисмлари эритмага нисбатан бетараф материалдан ясалади ва мотор ёрдамида ҳар хил тезликда айлантрилиши мумкин. Реакцияда модданинг сайқалланган томонигина қатнашади ҳолос. Эритмага туширилган айланувчи доира айлана бошлаши билан унга тегиб турган эритманинг юққа қатлами унга мос равишда ҳаракатга келади; (4.6) Марказдан қочма куч ҳисобига эритма доира марказидан унинг чеккасига қараб горизантал ҳаракатланади ҳамда ташқарига отиб юборилади ва унинг ўрнига пастдан юқорига қараб, доира юзасига нисбатан перпендикуляр йўналишда эритма кўтарилади.

Шундай қилиб, доира юзаси бўйлаб ҳаракат қилаётган эритманинг тезлиги доиранинг ҳамма нукталарида бир хил қийматга эга бўлади.



4.5.-расм.
 «Айланувчи лаппак»
 схемаси. 1)-
 эритилаётган модда;
 2)- ушлагич; 3)-ўқ;
 4)-термостат; 5)-хаво
 юборувчи найча 6)-
 копкак; 7)-намуна
 олиш найчаси.

4.6.-расм. «Айланувчи лап
 пак» юзаси атрофидаги
 суюқликнинг ҳаракат
 схемаси

4.7.-расм.
 Реакция
 тезлигини оқим
 тезлигига
 боғлиқлиги.

Доира юзасидаги диффузион қатлам қалинлиги

$$\delta_D = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{1/\omega} \quad (4.32)$$

тенглама билан аниқланади;

бу ерда ω - айланувчи лаппакнинг бурчак тезлиги, рад/сек;

Агар доира юзасида реареагентнинг концентрациясини нолга тенг ($C=0$) деб олсак, у ҳолда доира юзасига келаётган диффузион оқим қўйидаги тенглама билан аниқланади:

$$V = D C_0 / \delta_0 = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0 \quad (4.33)$$

доиранинг юзи S бўлса, шу юзага келаётган умумий оқим

$$V_y = \pi R^2 V = 1,9 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} R^2 C_0 \quad (4.34)$$

Бурчак тезлигини доиранинг айланиш сонига алмаштирсак, у ҳолда

$$\delta_D = 4.97 D^{1/3} \nu^{-1/6} \sqrt{1/n} \quad (4.35)$$

$$V = 0,2 D^{2/3} \nu^{-1/6} n^{1/2} C_0 \quad (4.36)$$

$$V_y = 0,63 D^{2/3} \nu^{-1/6} n^{1/2} R^2 C_0 \quad (4.37)$$

(4.31) –(4.37) тенгламалар, доира жуда секин $Re = \omega R^2$ ($\nu < 10$) ёки жуда тез ($Re = 10^4 + 10^5$) айланганда, унчалик аниқ натижа бермайди, ҳолос.

Ташқи диффузия соҳасида бораётган жараённинг тезлиги ташқи диффузия билан чекланган бўлса, унинг қонунияти $V = DC_0 / \delta_0$

ифода билан аниқланади. Ифодани таҳлил қилганимизда, ташқи диффузион соҳада бораётган жараённинг белгиларини аниқлаб олишимиз мумкин:

1. Жараённинг тезлиги аралаштириш тезлигига боғлиқ бўлади, чунки $\delta_D = f(V)$;
2. Жараённинг тезлиги эритмадаги реагентнинг концентрацияси ошиб бориши билан ошади;
3. Жараённинг умумий қаршилиги $(1/\beta_{\Sigma})$ вақтга боғлиқ бўлмайди, чунки, $C_0 = \text{Const} : V = \text{Const}$ бўлса $\delta_D = \text{Const}$ бўлади;
4. Жараённинг тезлиги ҳароратнинг ўзгариши билан кам ўзгаради.

4.4. Ички диффузия қонуниятлари

Агар танлаб эритиш жарёнида қаттиқ маҳсулот ҳосил бўлса ёки эритилаётган модда эритмага нисбатан инерт материал ичида /говакларида/ бўлса, у ҳолда эритмадаги реагент шу қаттиқ материал қатламидан диффузия йўли билан ўтиши керак /Бу ички диффузия дейилади/.

Ички диффузиянинг тезлиги қаттиқ модда қатламининг зичлигига боғлиқ. Зичлиги катта бўлган қатламнинг говаклиги оз бўлади, диффузия қийинлашади. Шу сабабли ички масса ўзатиш тезлиги кичик бўлади.

Қатламнинг тахминий зичлиги туғрисида реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотнинг ҳажмини дастлабки ашё ҳажмига нисбати орқали мулоҳаза юритса бўлади. (Пиллинг- Бедвордс мезони).

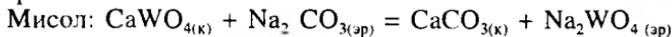
$$K_{н.б} = n \frac{v_{\max}}{v_{\text{дас}}} = n \frac{M_{\max} / \rho_{\max}}{M_{\text{дас}} / \rho_{\text{дас}}} \quad (4.38)$$

бу ерда n – 1 моль олинган материалдан ҳосил бўлган маҳсулотнинг мольлар сони;

V_{\max} ва $V_{\text{дас}}$ – маҳсулотнинг ва дастлабки ашёнинг моляр ҳажми;

M_{\max} ва $M_{\text{дас}}$ – маҳсулотнинг ва дастлабки ашёнинг молекуляр массалари;

ρ_{\max} ва $\rho_{\text{дас}}$ – маҳсулотнинг ва дастлабки ашёнинг зичликлари.



Реакция натижасида қаттиқ модда CaCO_3 ҳосил бўлади. 4.39-тенглама ёрдамида Кп.б нинг қийматини аниқлаймиз.

$$V_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{CaCO}_3} / \rho_{\text{CaCO}_3} = 100 / 2,71 = 37$$

$$V_{\text{CaWO}_4} = M_{\text{CaWO}_4} / \rho_{\text{CaWO}_4} = 288/6 = 48$$

Кп.б $1 \times 37/48 = 0,8$ демак реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотнинг (CaCO_3) ҳажми дастлабки ашё (CaWO_4) ҳажмидан кичик . Бу дегани, маҳсулот ғовак, диффузияга унчалик ҳалақит бермайди.

Танлаб эритиш жараёни давомида инерт қатлам қалинлиги ортиб боради ва қуйидаги тенгламалар бўйича ҳисобланади:

Реакцион юза ва реагент концентрацияси тез ўзгарса,

$$\delta_{\max} = \sqrt{(2DC_0 \tau / \rho_{\max})^{1/2}} \cdot \sqrt{\tau} \quad (4.39)$$

Реакцион юза ва реагент концентрацияси оз ўзгарса

$$\delta_{\max} \approx \tau^{1/2} \quad (4.40)$$

Танлаб эритиш солиштирма тезлиги

$$V = DC_0 / \delta_{\max} = 1/ \tau^{1/2} \quad (4.41)$$

Ички диффузия соҳасида бораётган жараёнларнинг белгилари:

1) Танлаб эритиш солиштирма тезлиги (4.41) вақт ўтиши билан секинлашиб боради.

2) Жараённинг тезлиги реагент концентрациясига туғри пропорционалдир.

3) Жараённинг тезлиги ҳароратга унчалнк боғлиқ бўлмайди.

Ички ва ташқий диффузион соҳада бораётган танлаб эритиш тезлигига ҳарорат ва реагент концентрацияси бир хил таъсир қилади. Қайси бир диффузион соҳада жараён кетаётганлигини билиш учун жараённинг тезлигига аралаштириш тезлиги ва вақтнинг таъсирини ўрганиш керак.

4.5. Иккита ёки ундан ортик эриган реагентлар иштирокида борадиган жараёнлар тезлиги

Масалан, олтинни танлаб эритиш учун қуйидаги кимёвий реакциядан фойдаланилади:



Бундан кўриниб турибдики, жараёнда иккита реагент CN^- ва O_2 қатнашапти.

Умумий ҳолда ёзсак,

$$aA_{(\text{эп})} + bB_{(\text{эп})} + cC_{(\text{к})} = dD_{(\text{эп})}$$

Эритмага ўтган C модда миқдори A ва B реагентлар ҳамда реакция маҳсулоти билан стехиометрик боғланган. У ҳолда танлаб эритиш тезлиги ҳам шуларга боғлиқ бўлади.

$$V_C = (c/a) V_A = (c/b) V_B = (c/d) V_D \quad (4.42)$$

Диффузия оқимини реагентлар концентрацияси градиенти билан ифодаласак,

$$V_C = (c/a)(D_A/\delta_A)(C_{o(A)} - C_{ю(A)}) \quad (4.43)$$

$$V_C = (c/b)(D_B/\delta_B)(C_{o(B)} - C_{ю(B)}) \quad (4.44)$$

$$[D_A/(a-D)](C_{o(A)} - C_{ю(A)}) = [D_B/(b-\delta_B)](C_{o(B)} - C_{ю(B)}) \quad (4.45)$$

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

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

δ_A ва δ_B - диффузия қатлами қалинлиги.

Ташқи диффузион қатлам учун $\delta_{(A)} \neq \delta_{(B)}$

4.43. 4.45 – ифодалардан реагентлардан бирининг концентрацияси ўзгарса, танлаб эритиш тезлигининг ўзгаришини кўриш мумкин. Масалан, фараз қилайлик,

$C_{o(B)} = \text{const}$ ва $C_{o(B)} \gg C_{o(A)}$ бўлсин, у ҳолда $C_{ю(A)}=0$. Чунки реакция юзага етиб келган А модданинг молекуласи дарров реакцияга киришиб тамом бўлади. В модда ортиқча бўлганлиги сабабли унинг бир қисмигина (А моддага мутаносиб) реакцияга киришади. У ҳолда 4.43-4.45 – ифодалардан

$$V_C = (c/a) (D_A/\delta_A) C_{o(A)}. \quad (4.46)$$

$$C_{ю(B)} = C_{o(B)} - [(b D_A \delta_B)/(a D_B \delta_A)] C_{o(A)} \quad (4.47)$$

Демак, А модданинг эритмада кўпайиши танлаб эритишини тезлаштиради ва В моддани концентрациясини камайтиради. А модданинг эритмадаги концентрацияси маълум миқдорга етганда реакциянинг тезлиги унинг концентрациясига боғлиқ бўлмай қолади. У ҳолда энди В модданинг миқдорини ошириш керак бўлади. А ва В моддаларини маълум нисбатларида 4.45- тенгламалардаги $C_{ю(A)}$ ва $C_{ю(B)}$ қийматларини нолга тенг деб, ушбу нисбатни олишимиз мумкин:

$$C_{o(A)}/C_{o(B)} = (a/b) (D_B/D_A) (\delta_A/\delta_B) \quad (4.48)$$

Бу, диффузион соҳада бораётган жараёндаги реакцияга қатнашаётган иккала реагентнинг ўзаро меъёрий нисбатидир.

4.48 – тенгламадан, реагентлардан бирининг концентрацияси маълум бўлса, иккинчисининг меърий концентрациясини аниқлаш мумкин.

$$C_{o(A)} = C_{o(B)} [(a/b) (D_B/D_A) (\delta_A/\delta_B)]. \quad (4.49)$$

ёки

$$Co_{(B)} = Co_{(A)}[(a/v) (D_B / D_A) (\delta_A / \delta_B)]. \quad (4.50)$$

Хулоса қилиб айтганда, диффузион соҳада ва бир нечта реагентлар иштирокида борадиган жараённинг тезлиги шу жараёнда қатнашаётган реагентнинг маълум нисбатларидагина энг юқори қийматиға эришади:

4.6. Кинетик соҳада борадиган жараёнлар қонуният

Агарда диффузион қаршилиқ бўлмаса, жараённинг тезлиги кимёвий реакциянинг тезлиги билан ўлчанади.

Кимёвий реакциялар кинетик жихатдан молекулярлиги ва тартибига кўра таснифланади. Реакциянинг молекулярлиги деб, бир вақтда тукнашиб кимёвий реакцияға киришган молекулалар сонига айтилади. Масалан: реакцияға битта молекула қатнашса (бирор газнинг ёки радиоактив модданинг парчаланиши) бир молекуляр, иккита молекула қатнашса икки молекуляр, учта молекула қатнашса, уч молекуляр реакция дейилади. Реакциянинг молекулярлигини реакция тенгламасига қараб, реакциянинг қайси синфға кириши ҳақида тўғри хулоса чиқариб бўлмайди. Масалан:



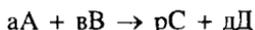
реакцияға қараб, беш молекуляр реакция деб уйлаш мумкин.

Чунки реакцияға 2 та I^- битта H_2O_2 ва 2 та водород қатнашапти. Лскин, тажриба шуни курсатадики (a) реакция босқичма-босқич борар экан:



Мураккаб реакциянинг тезлиги учун энг суст борадиган оралик босқичдаги тезлигига боғлиқ бўлганлиги учун келтирилган мисолда энг суст борадиган босқич (б) реакциядир, демак (a) реакциянинг умумий тезлиги (б) реакциянинг тезлигига тенг ва бу реакциянинг молекулярлиги икки молекулярдир.

Реакция тезлиги концентрациянинг қандай даражаға чиқарилганлигига боғлиқ бўлса, реакция тартиби ўша даражани кўрсатган сонига тенг бўлади. Масалан:



реакциянинг кинетик тенгламаси: $V = k [A]^a \times [B]^b$ бўлгани учун бу реакциянинг тартиби концентрацияларнинг даража

кўрсаткичлари йиғиндисига ($a + v = n$) тенг.

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

$$V = - dc / dt = KC^n$$

кўринишда бўлади. бу тенгламадаги “n” реакциянинг тартиби, К эса реакциянинг тезлик доимийлиги, с – реакция учун олинган модданинг концентрацияси. Агар $n=1$ бўлса, реакция бир тартибли, $n=2$ бўлганда эса икки тартибли бўлади ва ҳоказо.

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

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

$$dN_D / (V dt) \approx Z_n C_A^a C_B^b \quad (4.51)$$

Бу ерда N_D – реакция маҳсулоти молекуласининг сони;

V – эритманинг ҳажми;

Z_n – тўқнашишлар сони.

C_A ва C_B – А ва В моддаларнинг эритмадаги концентрациялари. Z_n – нинг қиймати $a + v = n$ нинг қийматига боғлиқ бўлади, чунки 3 та молекуланинг бир вақтда тўқнашиши эҳтимолига 2 молекула тўқнашувига нисбатан жуда оз. 4 та ва ундан ортиқ молекулаларнинг бир вақтда тўқнашуви эҳтимолдан жуда узоқ. Шунинг учун, бир вақтда 3 тадан ортиқ молекула тўқнашуви борадиган реакциялар йўқ деса ҳам бўлади. Бундан ташқари, n қийматининг доимийлигида тўқнашишлар сони молекулаларнинг радиусига, массасига ва ҳароратга боғлиқ бўлади.

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

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

2) Бир-бирига қарама-қарши ҳаракат қилаётган молекулалар етарли кинетик энергияга (тезликка) эга бўлмоғи лозим. Бундай тўқнашишлар сони молекулаларнинг умумий сонига пропорционал бўлади ва тенгламада Больцман кўпайтувчиси

($e^{-E/(RT)}$) шаклида ҳисобга олинади. Айтилган шартларни ҳисобга олсак (4.51) тенглама қуйидагича кўринишда бўлади.

$$dN_D / (vdt) = K Z_n P e^{-E/(RT)} C_A^n C_B^n \quad (4.52)$$

бу ерда, E - туюлма фаоллик энергияси;
 K - пропорционалик коэффициенти;
 e - натурал логарифимнинг асоси;

Тенгламадаги ўзгармас кўпайтирувчиларни $KZ_n P e^{-E/(RT)}$ тезлик доимийлиги деб ва молекуларлар сонини унга тенг бўлган махсулот массасига алмаштирсак:

$$dG_D / (Vdt) = K C_A^n C_B^n \text{ бўлади.} \quad (4.53)$$

ёки, ҳамм бирлигидаги модда микдори унинг концентрацияси эканлигини инобатга олсак,

$$dC_D / dt = K C_A^n C_B^n \text{ ни оламиз} \quad (4.54)$$

4.52 ва 4.54 тенгламалар бир хил ҳолдаги молекуларлар орасида борадиган реакциялар учун таълуқлидир.

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

$$dC_D / dt = K C_B^n S_A \quad (4.55)$$

тенглама билан ифодаланadi.

Кинетик соҳада ўтаётган жараённинг белгилари:

1. Жараённинг тезлиги аралаштириш шиддатига боғлиқ бўлмайди.

2. Юза ўлчами, реагентлар ва махсулотларнинг концентрацияси ўзгармаса жараённинг тезлиги вақтга боғлиқ бўлмайди.

3. Жараён тезлиги ҳароратнинг ўзгариши билан ўзгаради /фаолланиш энергияси $E=40-300$ кДЖ/ моль атрофида бўлади/.

4. Эриган реагент бўйича реакциянинг тартиби бирдан фарқ қилиб. бирдан кичик ёки катта, касрли, нолга тенг бўлиши мумкин. Ҳатто манфий ишорага эга бўлиши ҳам мумкин.

4.7. Танлаб эритиш тезлигини тажриба йўли билан ўрганиш услуби

Танлаб эритиш жараёнининг тажриба ўтказиш йўли билан ўрганишдан мақсад кон махсулотларидан металлларни тўлиқ эритмага ўтказишни қулай, меъёрий шарт-шароитларини ва жараён тезлигини чегараловчи босқични аниқлашдир. Маълумки, кўп жинсли жараён тезлигига реагентларнинг концентрацияси, ҳарорат, босим, эритманинг нордонлиги /рН/, аралаштириш шиддати, ашё заррачаларининг ўлчамлари, қаттиқ ашё билан суюқлик массаларининг ўзаро нисбати /К:С/ ва бошқа омиллар таъсир қилади. Бу омилларни ҳар бирининг

таъсир даражаси таъриба йўли билан аниқланади.

Таърибага тайёргарлик

Таъриба ўтказишдан олдин қуйидаги ишларни бажариш керак:

- тадқиқот қилиш керак бўлган ашё тўғрисида маълумотлар тўплаш (кимёвий таркиби, минералларнинг ўлчамлари, қандай тоғ жинслари билан биргалиги ва бошқалар);

- танлаб эритилаётган металл ва унинг бирикмалари билан танлаб эритиш учун ишлатиш эҳтимоллиги бўлган реагентлар орасида ўтадиган кимёвий реакциялар тенгламаларини тузиш ва бу реакцияларни термодинамика нуқтаи назаридан таҳлил қилиш;

- ашёни керакли даражада майдалаш, қисқартириш усули билан ундан таъриба учун намуналар тайёрлаш;

- танлаб эритилаётган металл учун таҳлил /анализ/ усулини танлаш ва уни амалда синаб кўриш;

- жараёнга таъсир қилувчи омиллар (t_1, p_1, c_1) (к:с), ω ... рН ва хоказо нинг чегара қийматларини белгилаш;

- таъриба режасини тузиш;

- таъриба ўтказиш учун асбоб-ускуналарни йиғиш, созлаш, керакли реагентларни тўплаш ва уларни тайёрлаш, таърибанинг хажмини белгилаш.

Таъриба ўтказиш услуби

Танлаб эритиш жараёнининг тезлигига таъсир қилувчи омилларни аниқлаш учун таъриба қуйидаги усулда ўтказилади.

Айтайлик, жараён тезлигига ҳарорат (t), реагентлар концентрацияси ($C_1, C_2 \dots C_n$) қаттиқ ашё массанинг суюқлик массасига нисбати (к:с), муҳит нордонлиги (рН) ва аралаштириш шиддати (ω) нинг таъсирини ўрганиш керак бўлсин. Бунинг учун танлаб эритилаётган металлнинг эритмага ўтиш даражаси ϵ /нинг вақтга боғлиқлиги ҳар хил шароитларда ўрганиб чиқилади ва ϵ - t -координаталарда графиклар қурилади.

$$\epsilon = (G_t/G_0) 100, \% \quad (4.56)$$

бу ерда G_0 – ашёдаги металлнинг умумий массаси;

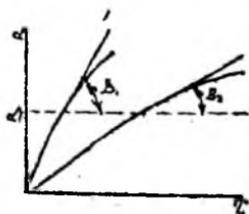
G_t - t - вақтда эритмага ўтган металл массаси;

Масалан, жараёнга ҳароратнинг таъсирини аниқлаш учун рН, к:с ларининг бир хил (энг юқори чегара) қийматларида 4-5 та ҳароратда таъриба ўтказилади ва таъриба натижалари асосида $\epsilon=f(t)$ графиги қурилади (4.8 расм); бунда $t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t$;

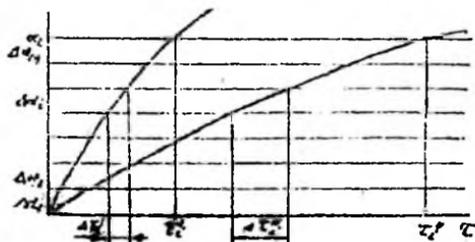
Сўнгра, реагент концентрациясининг ҳар хил қийматларида тажриба ўтказилади. Бунда ҳам, бошқа омиллар қийматлари ўзгартирилмайди. Фақат олдинги тажриба энг яхши натижа берган ҳарорат (масалан t)да тажриба ўтказилади. Шундай қилиб, навбатма-навбат ҳамма омилларининг таъсир даражаси ўрганиб чиқилади ва ҳаммаси учун алоҳида-алоҳида $\epsilon = f(t)$ графиги курилади.

Тажриба натижалари таҳлил қилинади. Ҳар бир омилнинг таъсир даражасига қараб жараённинг механизми ва жараён тезлигини чегараловчи босқич ҳақида мулоҳаза юритилади.

Танлаб эритиш жараёнини ўрганиш учун тажрибаларни юқорида зикр этилган услубда олиб борилганда жараён тўғрисида жуда кўп аниқ маълумотлар тўплаш мумкин. Аммо, танлаб эритишнинг меъерий шароитларини аниқлаш учун жуда кўп тажриба ўтказишга ва кимёвий таҳлил ишларини бажаришга тўғри келади. Масалан, 5 та омилнинг таъсирини ўрганиш учун ҳар бирининг 5 тадан қийматида тажриба ўтказилса, умумий тажрибалар сони 25 бўлади. Битта эгри чизикни қуриш учун эса 5та (энг камида 3та) нукта керак. У ҳолда 125 марта кимёвий таҳлил ишларини бажариш керак бўлади. Тажрибалар сонини камайтириш учун, ҳозирги вақтда “тажрибани режалаштириш” усулидан фойдаланилмоқда. Бу усул билан олиб борилган тажрибаларнинг нагизлари ЭХМ ёрдамида таҳлил қилинади. “Тажрибани режалаштириш” усули махсус дарсликларда баён этилган.



4.8-расм. Танлаб эритиш даражасини ҳароратга боғлиқлиги



4.9-расм. Танлаб эритиш тенграмасини аниқлаш.

Танлаб эритиш жараёнининг дастлабки тенгламасини аниқлаш

Тажриба ўтказилгунга қадар, танлаб эритиш тезлигини чегараловчи босқич номаълум бўлади. Шунинг учун жараён тезлиги формал-кинетик тенглама билан ифодаланadi. Яъни, қайтмас реакциялар учун

$$-dG/dt = K(C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_i^{n_i}) S (G_0 - G/G_0); \quad (4.56)$$

бу ерда K - тезлик доимийлиги;

$C_1 C_2 \dots C_i$ - вақтда эритмадаги реагентлар

концентрациялари;

$n_1 n_2 \dots n_i$ - реакциянинг реагентлар бўйича тартиби;

$G_0 - G$ - танлаб эритилаётган металнинг қаттиқ

фазадаги бошланғич ва τ_i - вақтдаги микдори;

$S (G_0 - G/G_0)$;- жараён давомида қаттиқ фаза юзасининг кичиклашиши натижасида, реакция тезлигининг ўзгаришини ҳисобга олувчи функция.

Танлаб эриталаётган модданинг бир қисми эритмага ўтган τ вақтда эритмада қолган реагентнинг концентрацияси $G_\tau = G_0 - v_i(G_0 - G)$ тенглама билан ифодаланadi, бу ерда G_0 - реагентнинг бошланғич концентрацияси; v_i - стехиометрик коэффициент.

Агар реакция тезлигини танлаб эритиш даражасининг ўзгариши $\varepsilon = (G_0 - G)/G_0$ деб қаралса, яъни:

$$d\varepsilon/dt = d(G_0 - G) / (G_0 dt) = -dG / (G_0 dt)$$

бўлади ва G_{τ_i} ни қийматини (4.56) тенгламага қўйиб ечилса

$$d\varepsilon/dt = K (C_{01} - v_1 G_0 \varepsilon)^{n_1} (C_{02} - v_2 \varepsilon)^{n_2} - S(\varepsilon) \quad (4.57)$$

келиб чиқади.

(4.57) – тенгламадаги ноъмалум катталикларнинг қийматларини аниқлаш учун тажриба натижалари асосида қурилган $\varepsilon = f(\tau)$ графикга муружаат қилинади. Бунинг учун графикдаги (4.8 расм) эгри чизиқларнинг τ_i га мос нуқталаридан унга уринма ўтказиб, хоҳлаган τ_i вақтдаги танлаб эритиш тезлигини аниқлаш мумкин, чунки $(d\varepsilon/dt)_\varepsilon = \operatorname{tg} \beta$. Бунда, танлаб эритиш тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги жараённинг туюлма фаоллаштириш энергиясини, реагент концентрациясига боғлиқлиги эса шу реагент бўйича жараённинг тартибини ифодалайди.

Жараённинг туюлма фаоллаштириш энергиясini аниқлаш

Жараённинг туюлма фаоллаштириш энергияси E нинг қийматини, ҳароратнинг ҳар хил қийматларида /бошқа омиллар ўзгармас бўлганда/ ўтказилган таъриба натижалари асосида қурилаган график ёрдамида аниқланади. (4.57) тенгламадан:

$$\frac{(d\varepsilon/d\tau)_{T_1} \varepsilon_i}{(d\varepsilon/d\tau)_{T_2} \varepsilon_i} = \frac{K(T_1)(C_{o1} - b_1 G_0 \varepsilon_i)^n (C_{o2} - b_2 \varepsilon_i)^{n_2} \dots S(\varepsilon_i)}{K(T_2)(C_{o1} - b_1 G_0 \varepsilon_i)^n (C_{o2} - b_2 \varepsilon_i)^{n_2} \dots S(\varepsilon_i)} = \frac{K(T_1)}{K(T_2)} \quad (4.58)$$

Қайтмас жараёнлар учун тезликлар нисбатини, жараёнлар доимийликлари (бир хил танлаб эритиш даражасига етиш учун сарфланган вақт) нисбатига алмаштириш мумкин. Масалан: ε_i ни бир нечта (m та) тенг бўлақларга ($\Delta\varepsilon$) бўламиз (4.9 расм).

Танлаб эриш даражаси $\Delta\varepsilon$ га орттириш учун кетган вақт ҳарорат T_1 да ΔT_2 да ΔT_2 бўлади, у ҳолда

$$\Delta \tau_1 = \frac{\Delta \varepsilon}{(d\varepsilon/d\tau)_{T_1}}; \quad \Delta \tau_2 = \frac{\Delta \varepsilon}{(d\varepsilon/d\tau)_{T_2}}. \quad (4.59)$$

4.59 тенгламадан $(d\varepsilon/d\tau)_{T_1} : (d\varepsilon/d\tau)_{T_2}$ нисбат ўзгармас қийматга, яъни $K_{(T_1)}$ га тенг, у ҳолда

$$\Delta \tau_2 = \Delta \tau_1 [K_{(T_1)} / K_{(T_2)}]. \quad (4.60)$$

Танлаб эритиш даражаси ε га етиш учун кетган вақт

$$\tau^1 \sum_1^m \Delta \tau_1^1; \quad \tau^{11} = \Delta \tau_1^1 = [K_{(T_1)} / K_{(T_2)}] \sum_1^m \Delta \tau_1^1 \varepsilon$$

$$\text{бундан: } \tau_{(T_1, \varepsilon_1)} / \tau_{(T_2, \varepsilon_1)} = K_{(T_2)} / K_{(T_1)} \quad (4.61)$$

Танлаб эритиш даражасининг ε дан ε_1 гача орттиришга кетган вақтлар ҳам ҳудди шундай нисбатда бўлади (4.52) ва (4.58) тенгламалардан:

$$\ln \frac{(d\varepsilon/d\tau)_{T_1} \varepsilon_i}{(d\varepsilon/d\tau)_{T_2} \varepsilon_i} = \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.62)$$

ёки:

$$\ln(d\varepsilon/d\tau) \varepsilon_{ii} = -(E/R) \Delta \left(\frac{1}{T} \right). \quad (4.63)$$

худди шундай боғлиқлик (4.61) тенгламадан ҳам келиб чиқади:

$$\ln \frac{\tau_{(T_1, \epsilon_1)}}{\tau_{(T_2, \epsilon_1)}} = \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ ёки}$$

$$\Delta \ln \tau_{(\epsilon_1)} = (E/R) \Delta(1/T) \quad (4.64)$$

(4.63) ва (4.64) – ифодалар $\ln (d\epsilon/d\tau - 1/\tau)$ ва $\ln \tau - 1/T$

координаталардаги тўғри чизиқ тенгламаси бўлиб, бу тўғри чизиқлар оғиш бурчагининг тенгламаси (4.63) – учун – E/R га (4.64) – учун E/R га тенг.

$\lg \beta = - E/R$ ва $\lg \beta = E/R$ бўлардан E нинг қийматини ҳисоблаш мумкин.

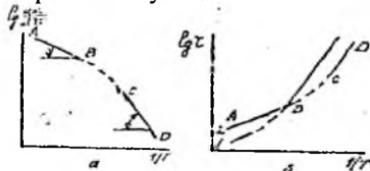
Шундай қилиб, жараённинг туюлма фаоллантириш энергиясини аниқлаш учун:

- танлаб эритиш даражасининг вақтга боғлиқлиги бир нечта (4-5) ҳароратда аниқланади;
- эгри чизиқларнинг бошланғич нуқтасидан ($E=0$) ёки танлаб эритиш даражаси бир хил қийматга (ϵ_1) эритшган нуқталардан (4.9 расм) уринма ўтказилади ва уринманинг оғиш бурчаги тангенси орқали

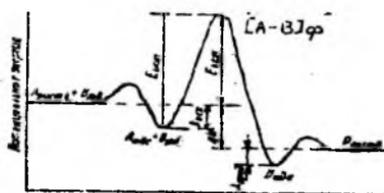
жараён тезлиги аниқланади $(d\epsilon/d\tau)_{\epsilon_1} = \lg \beta$ ёки ϵ - τ графигидан туридан- туғри танлаб эритиш даражаси ϵ_1 га кетган вақт ёки танлаб эритиш даражасини ϵ_1 дан ϵ_2 гача кўпайтиришга кетган вақт топилади

- $\lg (d\epsilon/d\tau) - 1/T$ ёки $\lg \tau - 1/T$ координаталарда график чизилиб E ни қиймати ҳисоблаб топилади.

Фаоллаштириш энергиясининг қийматига қараб, жараён тезлигини чегараловчи босқич ҳақида мулоҳаза юритса бўлади. Агар $E=40-300$ кДж/моль бўлса, жараён кинетик соҳада (4.10а- расм С-Д кесма), $E=8+20$ кДж/моль бўлса, диффузия соҳасида (А-В кесма) бораётган бўлади.



4.10-расм. Реакциянинг туюлма энергиясини аниқлаш.



4.11- расм. Куп жинсли реакциянинг боришида система энергия ҳолатининг ўзгариши.

Агар жараён тезлигини чегараловчи босқич ички диффузия бўлса, у ҳолда жараён тезлиги танлаб эритиш даражасига боғлиқ бўлади. Чунки вақт ўтиши билан қаттиқ қатлам қалинлиги ортиб боради, диффузия тезлиги камайиб боради. У ҳолда паст ҳароратда диффузия тезлиги кимёвий реакциянинг тезлигидан кичик бўлади (4.10 б – расм).

Шуни айтиб ўтиш керакки, тажриба ёрдамида аниқланган фаоллаштириш энергияси (E) нинг қиймати реакциянинг ҳақиқий фаоллаштириш энергияси (E_x) га тенг эмас. Чунки бу ерда эритмадаги моддаларнинг қаттиқ фаза юзасига шимилиши учун сарфланган энергия $/\lambda_{ш}/$ ҳисобга олинмаган.

Фаол комплекс ҳосил қилиш учун сарфланган энергиянинг умумий миқдори қўйидаги ифода билан ҳисобланади:

$$E_x = E + \lambda_{ш}$$

Бу ерда, $\lambda_{ш}$ – эритмадаги реагент (A) ва реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулот (D) нинг қаттиқ фаза (B) юзасига шимилиш иссиқлиги, яъни $\lambda_{ш} = \lambda_{ш(A)} + \lambda_{ш(B)}$

Кўп жинсли реакцияни бориши давомида системанинг энергия бўйича ҳолатини ўзгариши 4.11 расмда акс эттирилган.

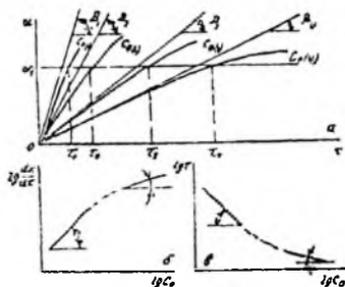
Жараённинг тартибини аниқлаш

Жараённинг реагент бўйича тартибини аниқлаш учун танлаб эритиш даражасининг вақтга боғлиқлиги шу реагентнинг ҳар хил концентрацияларида тажриба йули билан ўрганиб чиқилади (4.12 расм). Тажриба давомида ҳарорат ва бошқа реагентларнинг концентрациялари ўзгартрилмайди.

Агар, реакция қайтар бўлса реакциянинг тартиби фақат бошланғич тезликлари нисбатидан аниқланади, яъни $E=0$ бўлганда реагентнинг ҳар хил бошланғич концентрациялари Co_1 ва Co_2 учун қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$\frac{(d\varepsilon/dt)_1}{(d\varepsilon/dt)_2} = \frac{C_{01}^n}{C_{02}^n} \quad (4.65)$$

Бундан, $\Delta \lg((d\varepsilon/dt)) = n \Delta \lg C$ яъни реакциянинг реагент бўйича тартиби $\lg(d\varepsilon/dt) - \lg C_0$



4.12. – расм. Реакциянинг реагент бўйича тартибини аниқлаш.

координаталардаги туғри чизик оғиш бурчагининг тангенсига тенг.

Қайтмас реакциялар учун эса

$$\frac{(d\varepsilon/d\tau)_1 \varepsilon_i}{(d\varepsilon/d\tau)_2 \varepsilon_i} = \frac{(C_{01} - bG_0 \varepsilon_i)^n}{(C_{02} - bG_0 \varepsilon_i)^n} \quad (4.66)$$

ифода туғри келади. У ҳолда, реакциянинг реагент бўйича тартиби $\lg(d\varepsilon/d\tau)_{\varepsilon_i} - \lg(C_0 - bG_0 \varepsilon_i)$ координаталардаги туғри чизик оғиш бурчагининг тангенсига тенг.

Тезликлар нисбатини бир хил танлаб эритиш даражасига етиш учун сарфланган вақтлар нисбатлари билан алмаштирилса (бу фақат реагентнинг концентрацияларини нисбати танлаб эритиш даражасига боғлиқ бўлмаган ҳолда (яъни $C_0 \gg bG_0$) (4.66) – тенгламадан:

$$(d\varepsilon/d\tau)_1 / (d\varepsilon/d\tau)_2 = C_{01}^n / C_{02}^n = \text{const}_{(\varepsilon)}$$

Бундан ташқари, тезликлар нисбати ҳамма тажрибаларда танлаб эрнтилаётган ашёнинг миқдори реагент концентрациясига мутаносиб бўлса, ўзгармас бўлиши мумкин, яъни $G_0 = K C_0$

у ҳолда:

$$\frac{(d\varepsilon/d\tau_1)_1}{(d\varepsilon/d\tau_2)_2} = \frac{(C_{01} - bC_{01})^n}{(C_{02} - bC_{02})^n} = \frac{C_{01}^n}{C_{02}^n} = \text{const}_{(\varepsilon)}$$

Танлаб эритиш тезликларининг нисбатлари узгармас бўлганда

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{(d\varepsilon/d\tau)_2}{(d\varepsilon/d\tau)_1} = \frac{C_{01}^n}{C_{02}^n} \quad (4.67)$$

бундан, $\Delta \lg \tau = -n \Delta \lg C_0$.

Агар, реакцияда бир нечта реагент қатнашаётган бўлса, реакциянинг тартиби ҳар бир реагент бўйича бирин-кетин тажриба ўтказиб аниқланади. Бунда фақат ўрганилаётган реагентнинг

концентрацияси ўзгартирилиб, қолганлариники ўзгармас қолади. Бошқа реагентларнинг концентрациялари тажриба давомида ўзгармай туриши учун улар ортиқча микдорда олинади.

Реагент концентрациясининг кўпайиши жараённинг тезлигини чегараловчи босқичнинг ўзгаришига олиб келади. Масалан, жараённинг реагент бўйича тартиби бирдан катга бўлса, концентрациянинг ортиши жараённи кинетик сохадан диффузия соҳасига ёки диффузия соҳасидан кинетик соҳага ўтказиши.

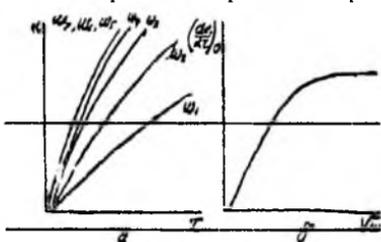
Ҳар дойим концентрациясининг ортиши жараённинг реагент бўйича тартибини камайшига олиб келади.

Юқорида баён этилган усул билан фаоллантириш энергиясининг ва кимёвий реакциянинг тартибини аниқлаш учун аввало жараённи кинетик соҳада боришини таъминлаш, яъни ташқи диффузиянинг жараён тезлигига кўрсатаётган қаршилигини йўқотиш керак.

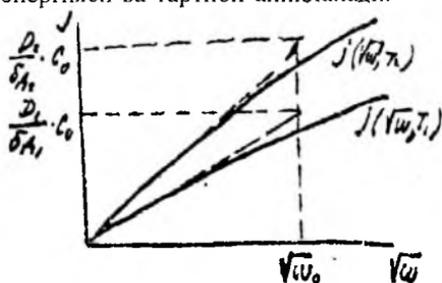
Бунинг учун каттик модда сиртига нисбатан эритманинг тезлигини ошириш кифоя (масалан, аралаштиргичнинг айланиш тезлигини жадаллаштириш йўли билан).

Жараёни кинетик соҳага ўтказиш қуйидагича олиб борилади: ҳароратнинг энг юқори, реагентнинг эса энг юқори ва энг паст чегара қийматларида танлаб эритиш даражасининг вақтга боғлиқлигини аралаштиргичнинг ҳар хил тезликларида тажрибалар ўтказиб аниқланади. (4.13 - а расм) ва $(d\varepsilon/d\tau_0) - \omega^{1/2}$ ёки $(dG/d\tau_0) - \omega^{1/2}$ графиги қурилади

(4.13-брасм) $(d\varepsilon/d\tau_0) - \sqrt{\omega}$ координаталардаги эгри чизиқнинг бошланғич қисми жараённинг ташқи диффузия соҳасида бориш пайтига туғри келади, кейинчалик жараён оралиқ босқичига, сунгра кинетик соҳага ўтади. Бу вақтда танлаб эритиш тезлиги аралаштиргичнинг айланиш тезлигига боғлиқ бўлмайди. Аралаштиришнинг ана шу тезлигида юқорида баён этилган усул билан жараённинг фаоллаштириш энергияси ва тартиби аниқланади.



4.13-расм. Танлаб эритиш тезлигини аралаштириш шиддатига боғлиқлиги.



4.14 - расм. Ҳар хил ҳароратда D/δ_{11} ни аниқлаш.

Аммо, ҳамма вақт ҳам (айниқса кукунсимон ашёларни танлаб эритишда) аралаштиргичнинг айланиш тезлигини ошириш йўли билан жараённинг кинетик соҳада боришини таъминлашга эришиб бўлмайди. Чунки аралаштиришнинг тезлиги маълум даражага етганда каттик фаза сиртига нисбатан пасаяди. Бундай ҳолларда жараённинг кинетик қонуниятлари “айланувчи лаппак” қурилмаси (4.5,4.6 расмлар) ёрдамида ўрганилади.

Айланувчи лаппак ёрдамида реакциянинг тартиби ва фаоллаштириш энергиясини аниқлаш куйидагича олиб борилади.

Маълумки, каттик маҳсулот ҳосил қилмай бир маромда ўтаётган танлаб эритиш жараённинг солиштирма тезлиги

$$V = (D/\delta_D) (C_0 - C_1) = K C^n \quad (4.68)$$

Тенглама билан ифодалангани, бу ерда δ_D – диффузион қатламнинг самарали қалинлиги (бунинг қиймати 4.32 ва 4.35 тенгламалар ёрдамида аниқланади); C_0 – реагентнинг эритмадаги концентрацияси; C_1 – реагентнинг лаппак юзасидаги концентрацияси; K – тезлик доимийлиги; n – реакциянинг тартиби 4.68 тенгламадан

$$C_1 = C_0 - V (\delta_D/D);$$

$$\text{бундан } V = K [C_0 - V\delta_D/D]^n = K C_0^n [1 - V\delta_D/C_0D]^n.$$

C_0 ўзгармас бўлса, лаппакнинг икки хил айланиш тезлигида олинган натижаларнинг нисбати

$$\lg \frac{V_1}{V_2} = n \lg \frac{1 - V_1 \delta_{D1} / C_0 D}{1 - V_2 \delta_{D2} / C_0 D} \quad (4.69)$$

4.69 ифода $\lg V - \lg [1 - V\delta_D/C_0D]$ координаталарда туғри чизиқнинг тенгламаси бўлиб, унинг оғиш бурчагининг тангенси n га тенг.

Сунгра, C_0 ва ω ларнинг қийматини ўзгартирмай, ҳароратнинг ҳар хил қийматларида тажриба ўтказиб фаоллаштириш энергиясини аниқланади, яъни:

$$\text{Lg } K_1 = \lg V_1 - n \lg (C_0 - V_1 \delta_{D2} / D_1) \quad (4.70)$$

$$\text{Lg } K_2 = \lg V_2 - n \lg (C_0 - V_2 \delta_{D1} / D_2) \quad (4.71)$$

Булардан

$$\text{Lg } (K_1/K_2) = [E/(2.3 R)] (1/T_1 - 1/T_2) \quad (4.72)$$

агар, D_1 ва D_2 нинг қийматлари маълум бўлса δ_1/D_1 ва δ_2/D_2 ҳисоблаб топиш мумкин. агарда улар номаълум бўлса тажриба йўли билан аниқланади. Бунинг учун, ҳароратнинг T_1 ва T_2 қийматларида ўтказилган тажриба натижалари асосида $V-\omega$ графиги қурилади (4.3)

ва δ_1/D_1 ва δ_2/D_2 ларнинг қийматлари аниқланади. Бу ерда, ω - жараённинг кинетик соҳада боришини таъминлаш учун керак бўлган тезлик (лаппакнинг айланиш тезлиги).

4.8. Танлаб эритиш тезлигига таъсир қилувчи омиллар Зарра шаклининг таъсири

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

Агар танлаб эритиш реакцияси қайтмас бўлса ва каттик маҳсулот ҳосил қилмаса, жараён тезлигини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

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

бу ерда, C - реагент концентрацияси
 n - реакция тартиби (реагент бўйича)
 S - каттик фазанинг юзаси.

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

бу ерда S_0 - дастлабки юза, m - модданинг эритмага ўтган қисми.

$$\text{бундан } dm / dt = KS_0 C^n (1-m)^\beta \quad (4.73)$$

Бу ерда, β - каттик модда бўйича реакциянинг тартиби.

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

Агар заррачалар сферик (шар) шаклида бўлса: унинг ҳажми $V=4/3 \pi r^3$ юзаси $S = 4\pi r^2$ ёки $S=4 \pi [(3V/(\pi))]^{2/3}$ ва $S/S_0 = (V/V_0)^{2/3}$ бундан $V=V_0(1-m)$ ва $S=S_0(1-m)^{2/3}$ бўлганлиги учун $dm/dt = KS_0 C^n (1-m)^{2/3}$ бўлади.

Ушбу тенгламани куб шаклидаги заррачаларга ҳам қўллаш мумкин, чунки

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

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

Нинасимон заррача учун $V = \pi r^2 \lambda$

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

У ҳолда

$$dm/d\tau = K S_0 (1-m)^{1/2} \quad (4.74)$$

Пластинкасимон заррачаларнинг юзаси жараён давомида жуда оз ўзгарганлиги сабабли,

$$dm /d\tau = K S_0 C^n \quad \text{бўлади.} \quad (4.75)$$

Агар, говак заррача эритилаётган бўлса β нинг қиймати нолдан кичик, бирдан катта ҳам бўлиши мумкин. Умуман говак заррачалар учун $S=f(m)$ шаклида ифодалаш қийин.

4.73 тенгламани интегралласак, танлаб эритиш даражасининг вақтга боғлиқлигини (β нинг ҳар хил қийматларда) аниқлашимиз мумкин:

$$d(1-m) / (1-m)^\beta = K S C^n d\tau$$

$$\text{бундан } \beta \neq 1 \text{ бўлганда: } 1-(1-m)^{1-\beta} = (1-\beta) K S_0 C^n \tau \quad (4.76)$$

β нинг ҳар хил қийматлари учун 4.76 ифода қуйидагича кўринишда бўлади: $\beta=2/3$ бўлганда (шар шаклидаги заррача учун)

$$1- (1-m)^{1/3} = \frac{1}{3} K S_0 C^n \tau \quad (4.77)$$

$\beta=1/2$ (нинасимон заррача учун)

$$1- (1-m)^{1/2} = \frac{1}{2} K S_0 C^n \tau \quad (4.78)$$

$\beta=0$ (текис, заррача учун)

$$m = K S_0 C^n \tau \quad (4.79)$$

$$\beta=1 \text{ бўлса } \ln (1-m) = - K S_0 C^n \tau \quad (4.80)$$

ёки

$$1-m = \exp(-K S_0 C^n \tau) \quad (4.81)$$

4.76- 4.81 тенгламалар кинетик ва ташқи диффузия соҳасида ҳамда реагентнинг кўп ортикча миқдорда олиб борилаётган K ва S нинг вақтга боғлиқ бўлмаган) танлаб эритиш жараёни тезлигини ифодалайди.

Ички диффузия соҳасида бораётган жараён учун эса мураккаб тенгламалар келиб чиқади. Чунки бундай жараёнлар учун, вақт ўтиши билан қаттиқ маҳсулот қалинлигининг ошиб боришини ҳам ҳисобга олиш керак бўлади.

Шунинг учун ички диффузия соҳасида бораётган танлаб эртиш жараёни тезлигини ифодалаш учун эмпирик формулалардан фойдаланилади.

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

$$1-2/3m-(1-m)^{2/3} = K\tau \quad (4.82)$$

Валенс тенгламаси эса яна ҳам аниқроқдир.

$$\frac{[1 + (z-1) \cdot m]^{2/3} + (z+1)(1-m)^{2/3} - z}{1-z} = k\tau \quad (4.83)$$

Чунки бу тенгламада ҳосил бўлган қаттиқ модда хажмини дастлабки модда хажмига нисбати (z) ҳисобга олинган.

Дурлик панжараси ҳолатининг таъсири

Металлургия жараёнига тушаётган реал қаттиқ дур моддаларда хар хил дурлик нуксонлари (дефекти) бўлади. Бу нуксонлар модданинг физикавий ва кимёвий хоссаларини ўзгаришига олиб келади.

Нуксонли дурлар ноетук ва ностехнометрик синфларга бўлинади.

Ноетук дурларнинг таркибида ҳамма компонентлари старли бўлади, аммо панжарадаги атом ёки ионларнинг жойлашиш тартиби бузилган бўлади.

Ностехнометрик дурларда эса дурлик панжараси сакланган бўлади, аммо таркибий компонентлари ортикча ёки кам бўлади.

Бундан ташқари дур майдаланганда ёки бошқа сабабларга кўра, унинг дурлик панжараси деформацияланади (кийшайди) ва идеал ҳолатдан бошқа ҳолатга ўтади.

Нуксонли дурларнинг эркин энергияси идеал дурларнинг эркин энергиясига нисбатан $\Delta G_{\text{нук}}$ миқдорда кўп бўлади.

Шунинг учун реал дурларда реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлади.

Айтайлик, бирор идеал дурлик панжарасига эга бўлган минерални танлаб эритдик ва бу реакциянинг Гиббс энергияси $\Delta G_{\text{уг}}$ бўлсин. Айнан шу минералнинг дурлик панжарасида нуксони бўлса, у ҳолда танлаб эритиш реакциянинг Гиббс энергияси $\Delta G_{\text{нук}}$ миқдорга кичик бўлади ёки:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{уг}} - \Delta G_{\text{нук}} \quad \text{бўлади.} \quad (4.84)$$

Маълумки $\Delta G = -RT \ln K_M$ ёки $K_M = \exp \{-\Delta G / (RT)\}$
 бўлганлиги учун

$$K_{M(нук)} = \exp \left[-\frac{\Delta G_{уг}^0 - \Delta G_{нук}^0}{RT} \right] = \exp \left(-\frac{\Delta G_{уг}^0}{RT} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G_{нук}^0}{RT} \right)$$

ёки

$$K_{M(нук)} = K_{M(уг)} \exp [\Delta G_{нук}^0 / (RT)] \quad (4.85)$$

Шундай қилиб, дурлик панжарисида нуксонни бўлган минерални танлаб эритганда мувозанат константаси катта, эриш даражаси юқори ҳамда ортиқча реагент камроқ керак бўлади.

Нуксонли дурларда алоқа боғ мустаҳкамлиги сусайганлиги ҳамда адсорбцияланганлаган молекулалар электронлар билан узро таъсири сабабли фаоллаштириш энергиясини $\Delta E_{нук}$ микдорда камайитиришга ва тезлик доимийлигини оширишга олиб келади, яъни:

$$K = Z \exp \{-E / RT\}$$

$$K_{нук} = z \exp \left(-\frac{E_{уш} - \Delta E_{нук}}{RT} \right) = z \exp \left(-\frac{E_{уш}}{RT} \right) \exp \left(\frac{E_{нук}}{RT} \right) \quad (4.86)$$

Маълумки $\Delta E_{нук} > 0$; $\exp [\Delta E_{нук} / RT] > 1$
 У ҳолда $K_{нук} > K_{уг}$ бўлади.

4.9. Қаттиқ жисмни фаоллаштириш усуллари Қаттиқ жисмни механик фаоллаштириш

Қаттиқ жисм майдаланганда (зарба ёки эзгилаш йўли билан) унинг солиштирма сирти ошади, деформацияланади ва дурлик панжараси бузилади. Бу эса дислокация концентрациясини ва панжара нуксонларининг ошиб боришига олиб келади. Сирт қатламларида тартибсизлик даражаси аморф моддаларникига яқинлашиб боради. Фаоллантирилган модданинг Гиббс эрергияси захираси (G_ϕ) идеал дурникдан (G_0) / ΔG микдорда кўп бўлади;

Яъни:

$$\Delta G_\phi = \Delta G_{ср} + \Delta G_{нук}$$

Фаоллантирилган модданинг ортиқча энергияси, унинг сиртидаги ортиқча энергияси ($\Delta G_{ср}$) билан дурлик панжарасида нуксон хосил бўлиш энергиясининг йиғиндисига тенг.

Маълумки, Гиббс энергияси $\Delta G_\phi = \Delta H_\phi - T \Delta S_\phi$

Ифода билан аниқланади, Дурлик панжарасининг тартибсизлиги

унча катта бўлмаганда модда энтропиясининг (ΔS_{ϕ}) қиймати кичик бўлади. У ҳолда $\Delta G_{\phi} = \Delta H_{\phi}$ га тенг. Энтальпиянинг қиймати фаоллантирилган ва фаоллантирилмаган моддаларнинг эриш иссиқликларини колориметрда улчаш йўли билан аниқланади.

Механик фаоллантирилган оксидлар қуқунларининг ортиқча энтальпияси $\Delta H_{\phi} = 4+12$ кДж/моль га тенг. Рух оксиди учун $\Delta H_{\phi} = 42$ кДж/моль.

Дурлик панжарасида катта нуқсони ва концентрацион дислокация юқори бўлган моддаларда ортиқча энтропия миқдорини (ΔS_{ϕ}) ҳисобга олмаслик мумкин эмас. Бундай вазиятда ортиқча Гиббс энергиясини фаоллантирилган ва фаоллантирилмаган моддалар билан борган кимёвий реакцияларнинг тажриба йўли билан аниқланган мувозанат доимийликларининг қийматлари орқали топилади.

$$\Delta G_{\phi} = - RT \ln (K_{M(\phi)} / K_M) \quad (4.87)$$

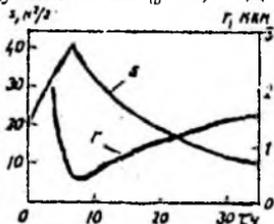
бу ерда $K_{M(\phi)}$ ва K_M - фаоллантирилган ва фаоллантирилмаган моддалар иштирокида ўтган реакцияларнинг мувозанат доимийлиги.

Ортиқча энтропия қиймати қуйидаги тенглама билан аниқланади

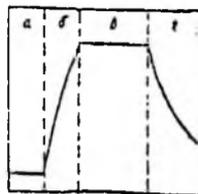
$$\Delta S_{\phi}^{\circ} = S_{\phi}^{\circ} + \int_0^T \frac{C_{\phi} - C}{T} dT \quad (4.88)$$

Бу ерда S_{ϕ}° -муллок ноль ҳароратдаги ($T=0$) жисмнинг энтропияси.

Хатто $T=0$ да майдаланган қаттиқ жисмнинг дурлик панжарасида маълум даражасида тартибсизлик бўлади, яъни $\Delta S^{\circ} \neq 0$ (термодинамиканинг нолинчи қонунига ҳилоф),. Масалан ZnO қуқунининг $\Delta S^{\circ}_{\phi} = 0,34$ ДЖ/(моль.к)



4.15-расм. Майдалаш давомида солиштирма юзани ва заррача улчамини ўзгариши.



4.16- расм. Механоқимёвий реакциянинг бориш схемаси;

Қаттиқ жисмларни қуқунлаш жараёнининг тезлигини ўрганиш шуни кўрсатадики, модданинг солиштирма юзаси ва заррачалар

ўлчамининг ўзгариши вақтга боғлиқ бўлиб, уч босқичда борар экан. (4.15- расм)

Майдалаш жараёнининг дастлабки дақиқаларида модданинг заррачалари кичиклаша боради. Каттиқ жисм маълум даражада қуқунлашиб бўлгандан кейин заррачалар бир-бири билан ёпишиб, уларнинг ўлчамлари катталашади, солиштирма юза эса камайиб боради. Сўнгра шундай вақт келадики, майдалаш қанча давом эттирилмасин, заррачанинг ўлчами ва солиштирма юзаси ўзгармайди. Бундай ҳолатни майдаланиш мувозанати деб аталади.

Майдаланиш мувозанати ҳолатини $\Delta G_{\text{сирт}} = \text{const}$ бўлади. Аммо майдаланиш давом эттирилса майда дурлик панжарасининг бўзилиши давом этади. Шу сабабли, модданинг умумий ортиқча энергияси ошиб боради. Бу жараён модда тўлиқ аморф ҳолатга ўтгунга қадар давом этади.

Механик усулда фаоллантирилган ашёларни танлаб эритиш учун иккита йўли бор:

1. Ашё олдин ўта майдаланилади, сўнгра танлаб эритилади;
2. Майдаланиш ва танлаб эритиш жараёнлари бир вақтда ва бир аппаратда амалга оширилади. Иккинчи усул механокимёвий реакция деб аталади. Механокимёвий усул анча самарали ҳисобланади, чунки янги парчаланган модда юзаси эскириб улгурмасдан реакцияга киришади. Реакцион юза доимо янгиланиб туради. Ундан ташқари, системага доимо механик энергия берилиб турганлиги (тахминларга кўра, парчаловчи жисм шар билан парчаланувчи модда туқнашган жойда ҳарорат 1000 °C гача кўтарилади) ҳамда заррачалар доимо зўриқиш ҳолатда бўлганлиги сабабли уларнинг реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлади.

Механокимёвий реакцияни қуйидагича тасаввур қилса бўлади (4.16 расм). Реакцияга киришувчи каттиқ жисмга механик таъсир кўрсатилмаса реакция кетмайди ёки жуда секин кетади (1- майдон), механик энергия берилган бошлангандан сўнг реакция тезлашади (2- майдон) ва тезлик маълум даражага эришгандан сўнг эса реакция тезлиги вақт ичида ўзгармас қийматга эга бўлади (3- майдон). Бу вақтда система майдаланиш мувозанати ҳолатида бўлади.

Механик таъсир тухтатилиши билан реакция тезлиги секинлаша боради (4- майдон).

Механокимёвий усул юқори самарали бўлишига қарамай, амалда кам қўлланилади. Чунки механокимёвий реакцияни амалга ошириш мураккаб. Айниқса, танлаб эритиш жараёни юқори ҳароратда ва босимда (автоклавда) олиб борилиши керак бўлса, механокимёвий усулни қўллаб бўлмайди. Шунинг учун саноатда кўпроқ биринчи усулдан фойдаланилади.

Ҳозирги вақтда руда ва бойитмаларни механик фаоллантириш учун планетар ва пневматик тегирмонлар, дезинтеграторлар қўлланилаёпти.

Қаттиқ жисмни ультратовуш ёрдамида фаоллаштириш

Тебранишлар частотаси 20 кГц ($2 \times 10^4 - 10^8$ Гц) бўлган тўлқинларга ультратовуш тўлқинлари дейилади.

Системага ультратовуш таъсир эттирилса, танлаб эритиш жараёни самарали ўтади.

Суюқлик билан қаттиқ жисм заррачалари аралашмаси (бўтана)га ультратовуш йуналтирилса, у қуйидагича таъсир этади: тўлқин заррача юзасига бориб урилганда заррачани ўраб турган суюқлик «ёрилади» ва заррачанинг жуда кичик юзасида бир неча минг атмосфера босим ҳосил бўлади. Катта босим остидаги суюқлик (газ) шундай катта тезлик билан кенгайдики, кучли зарбали тўлқин ҳосил қилади.

Кейинги ярим даврий тўлқин келганда «ёрилган» суюқлик қатлами ёпилаётган бўлиб, тўлқин йуналиши ёпилиш йуналишига туғри бўлганлиги сабабли яна ҳам каттарок куч билан урилади ва яна ҳам кучли босим ҳосил қилади ва ҳоказо. Кучли босим ва зарбали тўлқин таъсирида заррача майдаланиши, дурилик панжарасини бузилиши ҳамда заррача юзаси ҳар хил пардалардан тозаланиши мумкин. Буларнинг ҳаммаси қаттиқ моддани фаоллантиришга олиб келади.

Электр энергиясини тўлқин энергиясига айлантирувчи магнитострикцион аппаратлар ультратовуш тўлқинларининг манбаи ҳисобланади.

Ҳозирги вақтда бундай аппаратлар катта ҳажмдаги эритмаларга кучи етмағалиги сабабли, sanoатда ишлатилмайди.

Ҳарорат ёрдамида фаоллаштириш

Қаттиқ жисмга иссиқлик таъсир эттирилганда жисмда зўриқиш пайдо бўлиб, кристаллик панжараси бир турдан иккинчи турга ўтади ва дурилик панжарасида нуқсонлар пайдо бўлади.

Масалан, сульфат кислотасида эрнмайдиган табиий, α - модификация сподумен дурини ($\text{Li}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{SiO}_2$) қиздирганимизда (1100°C), дур парчаланиб қукун ҳолдаги β - модификацияга ўтади. α - модификациядан β - модификацияга ўтган дурнинг ҳажми тахминан 24 фоизга кўпаяди ва сульфат кислотанинг эритмасида яхши эрийди. Бундай мисоллар жуда кўп.

Қаттиқ жисмларни фаоллантиришнинг юқорида кўриб чиқилган

усулларидан бирини технологик жараёнга қабул қилишдан олдин ҳар бир усул учун техник-иктисодий ҳисобларни бажариш ва сарф-ҳаражатларни таққослаш керак. Қайси усул самаралироқ ва кам ҳаражат бўлса, ўшани қабул қилиш керак.

4.10. Танлаб эритиш жараёнини тезлаштириш усуллари

Юқорида айтиб ўтилганидек, кўп жинсли жараеннинг тезлиги унинг энг секин кетадиган босқичининг тезлиги билан ўлчанади. Шунинг учун танлаб эритиш жараёнини тезлаштириш учун, унинг қайси босқичи энг секин кетаётганлигини аниқлаш зарур ва шунга қараб, чора тадбирлар белгилаш керак. Масалан: танлаб эритиш жараёнида энг секин борадиган босқич ташқи диффузия бўлсин.

Ташқи диффузия соҳасида борадиган жараённинг белгиси – жараён тезлиги аралаштириш тезлигига боғлиқлигидир ва жараённинг қонуният $V = (D/\delta)C_0$ ифода билан аниқланади. Бундан кўриниб турибдики, қаттиқ жисмга нисбатан суюқликнинг тезлиги қанча юқори бўлса, диффузион қатлам қалинлиги δ шунча юққа бўлади ва танлаб эритиш тезлиги шунча юқори бўлади.

Ташқи диффузия соҳасида бораётган танлаб эритишнинг тезлигини оширишнинг энг кенг тарқалган усулларидан бири жараённи аралаштиргичли (механик ёки сиқилган ҳаво ёрдамида) реакторларда олиб боришдир (4.24-расм). Аммо бу аппаратларнинг самараси чегараланган. Чунки аралаштириш тезлиги маълум даражадан ошгандан кейин қаттиқ заррачалар суюқлик оқими билан бирга ҳаракатлана бошлайди. Диффузион қатлам қалинлиги озаймайди.

Танлаб эритиш «қайновчи қатлам» усули билан олиб борилса жараён тезлигини анча ошириш мумкин.

Бу усулда, танлаб эритиш баландлиги бўйича ўзгарувчан ўлчамга эга бўлган коллоналарда олиб борилади. (4.30-расм). Юқори тезлик билан аралаштириш ва қаттиқ заррача билан суюқлик ҳаракатининг йуналиши қарама-қарши бўлганлиги сабабли диффузион қатлам қалинлиги камаяди ва жараён тезлиги ошади.

Танлаб эритишнинг тезлигини ошириш йўлларида бири жараённи илгарилама қайтма (пульсация) ҳаракат ҳосил қилувчи аппаратларда олиб борилишидир. Сизиб ўтиш (перколция) (4.17-расм) усули билан олиб борилаётган танлаб эритиш жараёнининг тезлигини ошириш учун, қаттиқ модда устидаги эритмани қалтиратиб турувчи мослама ўрнатиш анча самара беради. Агар чегараловчи босқич ички диффузия бўлса, танлаб эритиш тезлиги асосан реакция натижасида заррачалар сиртида ҳосил бўлган маҳсулотнинг зичлигига ва

қалинлигига боғлиқ бўлади. Вақт ўтиши билан маҳсулотнинг қалинлиги ошиб бориши сабабли жараённинг тезлиги секинлашиб боради.

Бу жараён қуйидаги ифодага бўйсунди

$$V = (D_k / \delta_k) C_o = K / \sqrt{\tau}$$

Ички диффузия соҳасида бораётган жараён тезлиги аралаштириш тезлигига ва ҳароратга боғлиқ бўлмайди.

Ички диффузия тезлигини секинлаштирувчи учта тусиқ бўлиши мумкин: 1) Кимёвий реакция натижасида ҳосил бўлган қаттиқ модда қаршилиги;

2) Айнан шу шароитда эримайдиган, аммо эриши керак бўлган модда заррачаларини қуршаб турган жинс қатлами қаршилиги;

3) Эриши керак бўлган заррача сиртидаги табиий эримайдиган парда қаршилиги.

Ҳар қандай шароитда ҳам ички диффузия тезлигини ошириш учун танлаб эритилаётган материални ўта майдалаш (қуқунлаш) самара беради. Заррача қанча кичик бўлса, ҳосил бўлган қаттиқ маҳсулотнинг қалинлиги шунча кичик бўлади. заррача майдаланганда уни ўраб турган жинслар ҳам майдаланиб эриши керак бўлган модда юзаси очилади. Бундан ташқари, ички диффузия соҳасида бораётган танлаб эритиш жараёнининг тезлигини ошириш учун майдалаш жараёни билан танлаб эритиш бир аппаратда ва бир вақтда олиб борилса самарали бўлади. материалга акустик ишлов бериш ҳам анча ижобий натижалар бериши мумкин.

Жараённинг тезлигини чегараловчи босқич кимёвий реакция тезлиги бўлса, танлаб эритиш тезлиги асосан ҳароратга боғлиқ бўлиб (фаоллаштириш энергияси 40+300 лДж/моль), аралаштиришнинг усулига ва тезлигига боғлиқ бўлмайди. Бундай ҳолларда танлаб эритиш юқори ҳароратларда олиб борилиш керак. баъзи ҳолларда қониқарли тезликка эришиш учун, танлаб эритиш эритманинг қайнаш ҳароратидан юқори ҳароратда- автоклав шароитида олиб борилади.

Кимёвий реакциянинг тезлигини ошириш учун қаттиқ жисмни механик ва термик усуллар билан фаоллантириш йўлларидан фойдаланилади. Бундан ташқари, реакция тезлигини катализаторлар ёрдамида ёки эритмага ҳар хил кимёвий моддалар қўшиш йўли билан ошириш мумкин.

Агар жараён мувозанат шароитида бораётган бўлса, эритмадаги металл концентрациясининг ортиши танлаб эритиш тезлигини анча секинлаштиради. Бундай ҳолларда жараён сорбентлар иштироқида олиб борилади. Металл ионлари сорбентларга ютилиши натижасида, унинг эритмадаги концентрацияси мувозанат шароитидагига нисбатан анча камаяди ва танлаб эритиш тезлигини оширади.

4.11. Танлаб эритиш усуллари ва дастгоҳлари

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

1. Металли ашёлар қатламидан эритувчи модда эритмаси маълум тезлик билан сиздириб ўтказилади (бу усулни оддий қилиб сиздириб ўтказиш деб аталади);

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

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

Иккинчи усул аралаштириш услубига қараб қуйидагича таснифланади: механик аралаштириш; мураккаб аралаштириш.

Қуйида танлаб эритиш усуллари билан танишиб чиқамиз.

4.11.1. Сиздириб ўтказиш усули

Сиздириб ўтказиш усули асосан зичлиги камроқ бўлган рудалардан метални ажратиб олиш учун қўлланилади. Бунда эритма руда ғовақларига осон кириши ва унинг қатлампидан тезроқ сизиб ўтиши керак. Шунинг учун бу усулнинг асосий кўрсаткичларидан бири эритгани руда қатлампидан сизиб ўтиш тезлигидир, яъни:

$$V = \frac{ksp}{\mu h} \quad \text{см / соғия}$$

бу ерда V- сизиб ўтиш тезлиги ёки маълум вақтда қатламдан сизиб ўтган эритманинг умумий миқдори; K- тезлик доимийлиги; S- қаттиқ фаза юзаси; P- босим; μ - эритманинг ковшоққоқлиги; h- қатлам қалинлиги.

Агар $V < 2$ см/соғия бўлса, ёмон $V \geq 3,0$ см/соғия бўлса, қоникарли, $V > 5$ см/соғия бўлса яхши ўтказувчи қатлам деб аталади. Сизиб ўтиш тезлигини ошириш учун рудалар ўлчамлари бўйича таснифланиб, сунгра танлаб эритиш дастгоҳларига бўшроқ қилиб жойлаштирилади.

Чанда танлаб эритиш. Сиздириб ўтказиш усули билан танлаб эритиш учун доирасимон ёки тўғри тўрт бурчакли идишлар- чанадан фойдаланилади. 4.17-расм. Чаннинг тубидан юқорироқда темирдан ясалган панжара ўрнатилади. Панжаранинг усти мато билан копланди. Доирасимон чанларнинг диаметри 12-14 метргача, баландлиги 2-4 м бўлади. Тўғри тўртбурчакли чаннинг ўлчамлари: узунлиги L = 25 м, кенглиги B = 15 м гача бўлиб, уларнинг сизими 800+900т гача боради. Чан қаттиқ ашё билан тўлдирилгандан сўнг унга қаттиқ моддани коплагунга қадар эритма берилади. Маълум вақтдан сўнг, эритма

чаннинг пастки қисмига ўрнатилган жумрак оркали чиқариб юборилади. Рудадан металл тўлиқ эритмага ўтмаган бўлса, чан яна янги эритма билан тўлдирилади.

Танлаб эритиш тамом бўлгандан сўнг қаттиқ фаза тоза сув билан бир неча марта чайилади. Қолдиқ чаннинг тубидаги махсус туйнук оркали чандан чиқариб юборилади. Сўнгра янги руда билан тўлдирилади.

Чанда танлаб эритиш жуда содда, камҳарж ва айланувчи қисмлари йўқлиги учун дастгоҳларни таъмирлашга хожат йўқ жараёндинр. Аммо дастгоҳлар кўпол ва жараён узок вақт давом этади.

Металл ажратиб олиш 70- 80 фоизни ташкил қилади.

Чанда танлаб эритиш жараёнини ҳисоблаш.

Рудани ғоваклиги

$$F = \frac{\gamma - m_v}{\gamma} 100, \%$$

бу ерда γ - руданинг солиштирма оғирлиги; m - руданинг хажмий оғирлиги;

Руда ғовакларини тўлдириш учун сарфланадиган эритма массаси микдори:

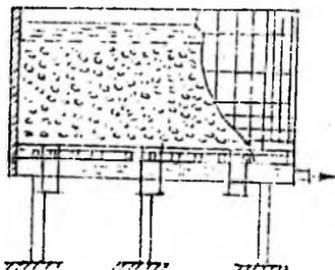
$$m_r = \frac{F}{(100 - F)\gamma}, \quad \text{т/т}$$

бу ерда m_r - бир тонна руданинг ғовакларини тўлдириш учун кетган эритма микдори, т/т.

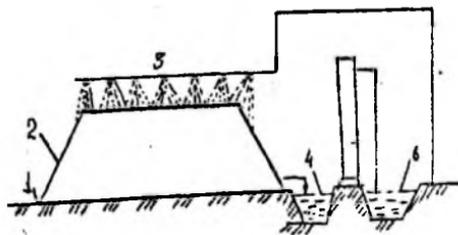
Чанлар сони:

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

Бу ерда Q - қурилмани бир кунлик умумдорлиги, т; q - битта чаннинг сиғими, т; T_1 - рудани эритма билан мулоқотда бўлиш даври; T_2 - чанни руда билан тўлдириш ва уни бўшатиш учун кетган вақт.



4.17-расм. Танлаб эритиш чани.



4.18- расм. Уюмда танлаб эритиш схемаси; 1-майдон; 2- уюм; 3- сепгич; 4,6- ховузча; 5-эритмадан металлни ажратиб олиш қурилмаси.

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

Чаннинг ички баландлиги

$$H = 1,2 h + 0,25 \text{ м.}$$

Чаннинг фойдали хажми $V = q/m_v$

Чаннинг диаметри $D = \sqrt{4V / \pi H}$, м

Чанни қолдиқдан тозалаш учун, унинг пастки қисмида маҳсус туйнуқ қолдирилади. Туйнуқлар сони чаннинг диаметрига боғлиқ бўлиб қуйидагича тақсимланади (Жадвал 4.1).

Жадвал 4.1.

D, м	Турқлар сони	
	марказда	Четда
2-5	1	-
6-7	2	-
8-9	2	2
10-12	3	3
13-16	3	6

Чан пўлат листлардан қилинган бўлиб, унинг, мустақкамлиги қуйидагича ҳисобланади, чан деворларини қалинлиги:

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

бу ерда σ - пўлатни узилишга кетган куч, 1000 кг/см²; γ_δ - идиш ичидаги бутананинг солиштирма оғирлиги, Чан белбоғларининг сони

$$n = \frac{0,25 H^2 D \gamma_\delta}{R}$$

Бу ерда R- белбоғга таъсир қилиётган юк, кг; R нинг қиймати белбоғ пўлат симнинг диаметрига боғлиқ

Dмм	19	22	25	29	32
R	2248	3040	3920	5280	6432

Эритмани сақлаш ва йиғиш учун олинган идишларнинг ҳажми чаннинг $0,15 + 0,2$ ҳажмига тенг бўлади.

4.11.2.Уюмда танлаб эритиш

Уюмда танлаб эритиш асосан таркибида металл кам бўлган ташландиқ рудалардан метални ажратиш олиш учун қўлланилади. Жараён қуйидагича олиб борилади:

- танлаб эритиш майдони танланади ва тайёрланади;

- тайёрланган майдонга руда уюлади;
- уюм устидан маълум муддат давомида эритма сепилиб турилади.

Майдонни тайёрлаш ҳар хил усуллар билан бажарилиши мумкин, жумладан, бульдозер ёрдамида текисланган майдонга қалинлиги 0,2 м бўлган бетон ётқизилади ва унинг усти 0,2 м қалинликда кислота ўтказмайдиган битумли асфальт билан қопланади. Асфальт устидан қум, сўнг гранит тошлар ётқизилади. Булар асфальтни бузилиб кетишидан сақлайди. Бу усул анча қийматга тушади.

Блюберд (АҚШ) қонида текисланган 135 минг м² жойга 0,1 м қалинликдаги бетон ётқизибли, унинг устига жуда кўп тешиклари бўлган эгилувчан қувурлар урнатилган ва ўлар эритмага нисбаган бетараф тошлар билан кўмилган.

Баъзи бир қонларда текисланган майдонга 0,6 м қалинликда тупроқ тукилиб, у зичлаштирилган. Тупроқ устига қум қатлами ётқизилган, сунг 3- 5 мм катталикдаги тоғ жинслари тукилади.

Баъзи ҳолларда текисланиб, зичлаштирилган майдонга полихлорвинил- пленка тўшалиб, унинг устига қум, сунг тошлар ёки бетон ётқизилади. Баъзида эса майдон асфальтланади унинг устига пленка тўшалиб, яна асфальтланади ёки бетонланади.

Баъзи ерларда, тайёрланган майдон атрофи маълум баландликда бетон девор билан ўралган бўлиб, у уюмни сочилиб кетишидан сақлайди ва руда билан эритмани кўпроқ мулоқотда бўлишини таъминлайди.

Уюм қатламидан сизиб ўтган эритмани бир жойга йиғилишни таъминлаш мақсадида майдон бир томонга қараб ётиқрок (1+2⁰) қилиб режалаштирилади.

Тайёрланган майдонга руда уюлади. Бу жараён уюмда танлаб эритиш усулининг энг асосий қисми ҳисобланади. Уюм ҳосил қилиш шундай ўтказилиши керакки, унда руда текис (каналларсиз), бушоқ ва эритма қатламдан осон сизиб ўтадиган бўлсин.

Уюм ҳосил қилиш экскаваторсимон юклавчи машиналар, бульдозерлар (ён томондан) ва ўзи ағдарувчи машиналар ёрдамида амалга оширилади. Уюм устида оғир машиналарни юриши мақсадга мувофиқ эмас.

Уюмни бушоқлигини ва унинг суюқлик ўтказувчанлигини яхшилаш учун руда таснифланиши (ғалвирлаш йўли билан) майда заррачалари йириклаштирилиши ижобий натижа беради. Улчами ута катта бўлган бўлақлар албатта майдаланиши керак.

Уюмни энг кенг тарқалган шакли- турт бурчакли кесик пирамидадир (4.18- расм). Унинг баландлиги 3 метрдан 15 метргача, оғирлиги 100-200 минг тоннагача бўлади.

Эритма уюмга чанглатиб берувчи форсункалар ёрдамида сепилади. Эритмани уюм ўстидан сепиш тезлиги руданинг (уюмнинг) хоссаларига, жумладан суюқлик ўтказувчанлик қобилиятига боғлиқ.

Эритма руда қатламидан ўтиб, маъсус тайёрланган йиғувчи ховузга тўпланadi ва ундан метални ажратиб олиш қурилмасига ўтказилади. Эритмадан метални ажратиб олиш учун цементация, экстракция ва бошқа усуллар қулланилиши мумкин. Метални ажратиб олгандан сунг, эритма иккинчи йиғувчи ховузчага тўпланadi. У ердан эритма таркибига керакли реагентлар қўшилади ва у яна уюмга сепиш учун юборилади. Танлаб эритиш мароми ҳар хил бўлиши мумкин. Масалан, баландлиги 15- 20 м, кенглиги 40- 50 м ва узунлиги 60- 70 м бўлган уюмга бир кеча- кундуз эритма сепилиб турилади, кейин 3 кеча-кундуз эритма берилмайди. Эритманинг сарфи 1 т рудага $0,3 + 0,5\text{м}^3$. Танлаб эритишнинг умумий давомийлиги 120- 150 кун. Бунда 60- 75 фоиз металл эритмага ўтади.

Уюмда танлаб эритиш, унинг катта кичиклигига, суюқлик ўтказувчанлигига, эритилаётган бирикма ёки металнинг эриш тезлигига қараб бир неча кун, ойлаб, ҳатто йиллаб давом этиши мумкин. Танлаб эритиш жараёни тамом бўлгандан кейин уюм яхшилаб сув билан ювилиши керак. Катта ҳажмдаги уюмга ишлов берилиб бўлгандан кейин у чиқинди хонага кўчирилмай, ўз ўрнида қолади. Унинг ёнига янги уюм ҳосил қилинади. Уюмда танлаб эритиш усули оддий, камҳарж сифатсиз ашёлардан металл ажратиб олишга қолай. Аммо кўп вақтни талаб қилади ва метални тўлиқ ажратиб олишга имкон йўқ.

4.11.3. Ер остида танлаб эритиш

Ер остида танлаб эритиш усули эски шахталарда қолиб кетган рудалардан, янги, ҳали ишга туширилмаган, оддий қазиб олиш усуллари иқтисодий самара бермайдиган (захираси кам ёки металга камбағал бўлган) конлардан металлларни ажратиб олиш учун қўлланилади. Бу усулнинг афзаллиги-маълум чуқурликда ётган фойдали қазилма қазиб олинмайди, майдаланиб янчилмайди ва бойитиш ишлари бажарилмасдан тўғридан-тўғри ер остида танлаб эритилади. Метал эритмага ўтгандан сунг, уни ер юзасига чиқариб олинади. Коннинг жойлашишига, руданинг таркибига, физик хоссаларига, суюқлик ўтказувчанлигига қараб танлаб эритиш жараёнлари ҳар хил усуллар билан олиб борилади. Агар, эски шахтада қолиб кетган (кўпинча шахтада 34-40 фоиз металл шахта деворларида, устун вазифасини бажариш учун қолдирилган рудаларда қолиб кетади) металлларни танлаб эритиш учун шахтанинг маълум бир қисми икки томонидан суюқлик ўтмайдиган қилиб беркитилади ва у эритма билан тўлдирилади. Маълум

муддатдан сўнг эритма ер юзасига тортиб чиқарилиб ундан металл ажратиб олинади. Янги, хали ишга туширилмаган конларда ер остида танлаб эритиш жараёнини ўтказиш учун руда қатламгача бурғилаб кудуклар қазилади. Бир гуруҳ кудуклар орқали руда қатламига эритма юборилиб, бошқа бир гуруҳ кудуклар орқали металл эритма тортиб олинади. Эритманинг ҳаракат йўналишига қараб, таналаб эритиш гидростатик, гидродинамик ва инфильтрацион усулларга бўлинади. Гидростатик усулда маълум ҳажмдаги руда эритмага бўктирилади ва маълум муддатдан сунг эритма тортиб олинади. Бу усул «чанда танлаб эритиш» усулига ўхшаш бўлади. Гидродинамик схемада эритма узлуксиз иккита кудук орасидаги руда қатламида горизонтал ҳаракат қилади. Биринчи кудук орқали эритма берилиб иккинчисидан эса тортиб олинади.

Инфильтрацион схемада уюмда танлаб эритиш усулига ўхшаб, эритма руда қатламида узлуксиз вертикал йўналишда ҳаракат қилади. Танлаб эритиш учун қайси бир схемани кўллаш руда қатламининг жойлашган ўрнига ва ер ости сувларининг бор-йўқлигига қараб танланади. Руда қатлами ётиқ (горизонтал) ёки унча катта бўлмаган қиялик билан жойлашган ва асосан чўкиш йўли билан ҳосил бўлган, суюқлик ўтказувчанлик коэффиценти 0,5 м/кун дан юқори ва чуқурлиги 300 м гача бўлган конларда танлаб эритиш жараёни гидростатик ёки гидродинамик усулда олиб борилади. Агар, қатламнинг ўтказувчанлик коэффиценти 0,5 дан кичик бўлса, у ҳолда бу қатламнинг ўтказувчанлик коэффицентини сунъий равишда оширишга тўғри келади. Бунинг учун руда қатламига суюқ портловчи моддалар юборилиб, уни портлатиш, гидромониторлар ёрдамида сув оқими билан парчалаш ёки тоғ жинслари билан реакцияга киришганда газ ҳосил қилувчи регантлар (масалан, 30-48 фоиз H_2O_2 , $pH < 6$) юборилиб қатлам ёриқларини кенгайтириш йўли билан амалга оширилади. Ёриқлар яна ёпилиб қомаслиги учун катта босим остида кумли ёки майдаланган шиша аралаштирилган сув юборилади. Кум ва шиша кукунлари ёриқларига жойлашиб олиб ўтказувчанлигини бир хил ушлаб туради.

Тажрибаларнинг кўрсатишича, тоғ жинсларини емириш учун, уларга таъсир қилаётган сув оқимининг (тизилламанинг) энг кичик босими. $P_{кг} = (2,5 \div 3,0) f$, Мпа ёки $P_{кг} = (2,5 \div 3,0) \sigma_{кс}$ МПа тенг,

бу ерда $P_{кг}$ -тизилламанинг босими; f - жисмнинг мустаҳкамлик коэффиценти; $\sigma_{кс}$ -жисмнинг бир томонлама сиқилишга чидамлиги. Тизилламанинг ишчи босими $P_{иш} > 5f$ бўлиши керак.

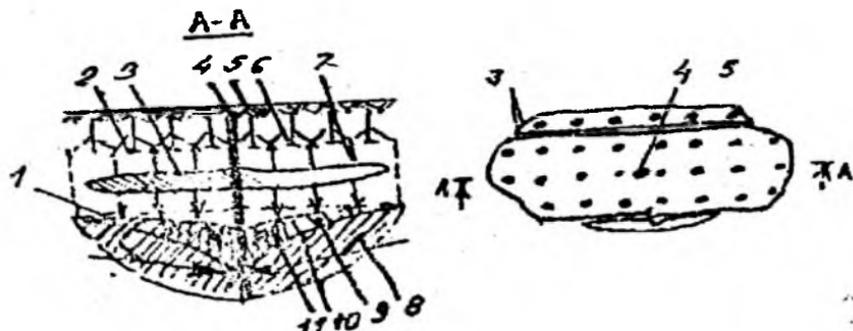
Пармалаб қазилган кудукларни жойлаштириш коннинг қурилишига боғлиқ бўлади. Агар конда руда бир текисликда тенг тарқалган ҳолда ётсада ва чўкиш жараёнида ҳосил бўлган жинслардан ташкил топган бўлса, у ҳолда танлаб эритиш майдони танланиб, бир

чизикда ётувчи кудуклар қазилади (4.20- расм). Кудукларнинг бир қатори руда қатламига эритма юбориш учун (1), иккинчи қатор кудуклар ундан эртимани тортиб олиш учун (2) хизмат қилади.

Эритмани сўриб олиш учун қазилган кудукларнинг диаметри эритма юбориш кудукларникидан каттароқ бўлади. бундан ташқари танлаб эритиш майдони чегарасидан (3) ташқарида кузатиш кудуклари қазилган бўлиб, улар ёрдамида эритмани бошқа томонга тарқалиб кетиш-кетмаслигини назорат қилиб турилади. Бу схема билан Американинг Техас штатида жойлашган, йилига 113 т уран ишлаб чиқарувчи корхона ишлайди. Унда, 1200 м² майдонга 66 та эритма берувчи ва олувчи кудуклар қазилган.

Агар, конда руда нотекис тарқалган ва тўп-тўп жойлашган бўлса, у ҳолда, кудуклар ўрама шаклида қазилади. Марказий кудук орқали эритма тортиб олинади. Масалан, Американинг уран қонида ўрама жойлаштирилган кудуклар (4 та эритма берувчи, 1 та эритмани тортиб олувчи) ёрдамида танлаб эритиш жараёни ўтказилади.

Ер ости сувлари юқорида жойлашган руда қатламини ер остида танлаб эритиш учун сугорувчи кудуклардан фойдаланиш таклиф этилган (4.21- расм). Бунинг учун, эритма берувчи кудуклар руда қатламигача қазилади. Улар ёрдамида руда устига эритма берилади. Эритма қатламдан сизиб ўтиб, ер ости сувига бориб қўшилади. Марказий, ер ости суви жойлашган ергача қазилган кудук ёрдамида эритма юқорига тортиб олинади. Эритмани ер ости сувлари билан суюлтирмасак ва уни оқиб кетишдан сақлаш мақсадида танлаб эритиш майдони чегарасидан ташқарида қазилган кудуклар орқали цементли эритма юборилиб, ер ости сувлари оқими тўсилади.

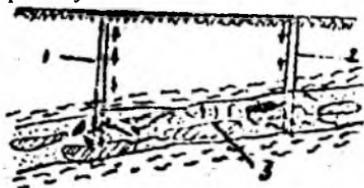


4.21- расм. Сугориш кудукларини жойлаштириш схемаси;
1-ер ости суви сатхи; 2- сув ўтказувчан қатлам; 3- руда қатлами; 4- эритмани тортиб олиш қузури; 6-11- эритмани ҳаракат йўналишлари.

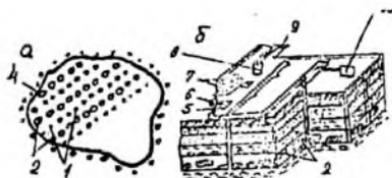
Металли эритмани ер остидан тортиб олиш учун хар хил тузилишга эга бўлган насослар ва эрлифтлардан фойдаланилади. Хозирги вақтда ишлатилаётган электр насослар қуйидаги тавсифга эга: УЭЦНК 4-100-80- диаметри 93 мм, унумдорлиги 100-160 м³/кун ёки 4-6 м³/ соат. баландликка кўтариш қобилияти 80-100 м. УЭЦНК- 6- 360-150- диаметри 143мм, унумдорлиги 15 м³ / соат, эпкини 150 м.

Бу насосларнинг фойдали иш коэффиценти 36-37 фоиз бўлиб, 0,1 г/л гача қаттиқ заррача ва 10 фоиз гача сульфат кислота бўлган эритмаларни тортиб олиши мумкин. Айланувчи қисмлари бўлгани учун тез ишдан чиқади.

Хозирги вақтда металли эритмаларни тортиб олиш учун эрлифтлар кенг тарқалган (4.22 расм). Эрлифтнинг ишлаш қондаси қуйидагича: Н чуқурликда қазилган қудуқ ер ости сувининг босими Р ҳисобига h баландликкача сув билан тўлади. Сувни Н баландликкача кўтариш учун унинг зичлигини (γ) ҳаво ёрдамида γ_1 гача қамайтириш керак бўлади.



4.19-расм. Ер остида танлаб эритиш схемаси. 1-Эритма юбориш қувури; 2-эритмани тортиб олиш қувури; 3-руда.



4.20- расм. Қудуқларни қизикли жойлаштириш схемаси.

1-эритма юбориш қувури; 2- эритмани тортиб олиш қувури; 3- кузатиш қудуқлари; 4- танлаб эритиш чегараси; 5- 10- эритмани қайта ишлаш ва тайёрлаш усқуналари.

Ер ости сув босими $P_v = 0,01 h \gamma$ га тенг, қатламнинг гидростатик босими эса $P_n = 0,01 H \gamma_1$ бўлади. эритмани ер юзасига чиқариш учун $P_v > P_n$ шарти бажарилиши керак: $0,01 h \gamma > 0,01 H \gamma_1$, у ҳолда $h \gamma / H \gamma_1 > 1$. h , γ , H лар ўзгармас микдор бўлгани учун, фақат γ_1 ни қамайтириш йўли билан шартни бажариш мумкин. Бундан, эрлифтни юқорига кўтариш қобилияти

$$H = h \gamma / \gamma_1, \text{ м.}$$

Қурулманинг унумдорлигини ҳисоблаш учун қуйидаги қийматларни билиш керак: $H, h, D, d, S, \lambda, m, L$ ва $\Delta m / L$ (эрлифтни суюқликка нисбий чўктириш қиймати).

Эрлифтнинг энг юқори унумдорлиги D ва Δ ларнинг берилган қийматларида

$$Q_{\max} = 107\Delta D^3 \text{ бўлади;}$$

Меъёрий унумдорлиги эса

$$Q_M = (1-\Delta) Q_{\max} .$$

амалда $\Delta = 0,4 + 0,6$ (бу қиймат сиқилган ҳаво босимига боғлиқ).

Қурилмани ишга тушириш учун сиқилган ҳаво босими ($P_{\text{бощ}}$)

$$P_{\text{бощ}} = \gamma \lambda_x / 100, \text{ МПа}$$

$$\lambda_x = (1+S) D^2/d^2$$

$P_{\text{бощ}} \gg P_u$ чунки қудуқдаги сувни пастга қараб босиш керак бўлади. Сиқилган ҳавони солиштирма сарфи (R) қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$R_{\max} = \frac{L}{D^{0,5} \Delta \lg(P_2 / P_1)} \text{ м}$$

бу ерда P_2 – баландликдаги суюқликнинг қатлами босими; P_1 – атмосфера босими.

Меъёрий маромда ишлаётган эрлифтда ҳавонинг сарфи

$$R_M = (1-\Delta) R_{\max}$$

Вақт бирлигида сарф бўлган ҳавонинг ҳажми

$$V_{\max} = Q_{\max} \times R_{\max}$$

ёки

$$V_M = Q_M R_M, \text{ м}^3/\text{дақиқа.}$$

H - қудуқнинг чуқурлиги;

L - эрлифтнинг баландлиги;

h - қудуқдаги суюқликнинг статик баландлиги (сатхи);

m - Сўрувчи қувурни суюқликка ботирилган қисми;

S - эрлифт ишлаб турганда суюқлик сатҳини пасайиши;

λ -ҳаво қувурининг суюқликка ботирилган қисми;

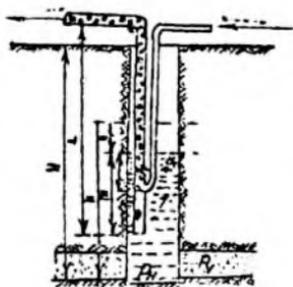
D -сурувчи қувурнинг диаметри;

d - ҳаво қувурининг диаметри;

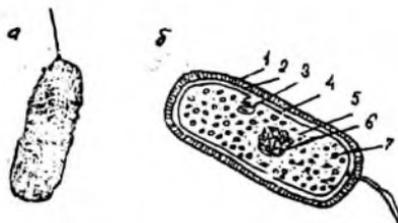
P_u - ер ости сувининг гидростатик босими;

P_v - суюқликнинг паст босими.

Эритманинг юқорига тортиб олувчи қудуқ билан эритмани ер остига бериш учун қавланган қудуқ конструкциялари ҳар хил бўлади.



4.22. Эрлифтнинг ишлаш схемаси.



4.23- расм. Бактериянинг тузилиши. а) ташқи кўриниши, б) схемаси

Кудуклар қазилгандан сунг деворлари кулаб тушмаслиги учун уларга кудук баландлигига тенг узунликдаги қувурлар туширилади. Қувурлар пўлатдан ёки пластмассадан ясалиши мумкин. Эритма юбориладиган қувурнинг пастки қисми (учи) ёпик (конуссимон) бўлиб маълум баландликкача унинг деворларида тешикчалар бўлади. Эритмани тортиб олувчи қувурнинг иккала томони очик бўлиб, унга диаметри кичикрок бўлган иккинчи қувур туширилади. Ички қувурнинг пастки қисми деворларида тешикчалар бўлиб, уларга тўр сузгич ўрнатилган бўлади. Қувурлар ораси катталиги 15- 30 мм бўлган шағал билан тўлдирилади.

Қувурлар мустахкам ва мухитга чидамли бўлиши керак.

Танлаб эритишни амалга ошириш учун ишлатилаётган таксимловчи қувурларнинг диаметрлари суюқликнинг 0,8-1,2 м/с тезлик билан ҳаракатланиши ҳисобга олиб танланади, яъни $V=Q/S$ ва $S = \pi D^2 / 4$ бўлганлиги сабабли

$$D = [(1,28 \times Q) / V]^{1/2}, \text{ м}$$

бу ерад V - суюқликнинг ҳаракат тезлиги, м /с; Q - қувурнинг унумдорлиги, м³/с ; S - қувурнинг кундаланг кесим юзаси, м².

Ер остида танлаб эритиш технологиясида эритма тўлиғича жараёнда айланиб юриши керак. Бунинг учун эритмани ер остига юборишдан олдин албатта сузгичдан ўтказиб олиш шарт, чунки, ҳар хил қаттиқ моддалар (асослар, катрон ва қумлар) билан ифлосланган суюқлик қувур тешикчаларини беркитиб қўйиши мумкин.

4.11.4. Бактерия ёрдамида танлаб эритиш

1650 йили, Голландиянинг Дельфт шаҳрида яшовчи, лупасоз АнтониВАН Левинчук ўзи ясаган лупа билан қалампир сувини (настойкасини) бир томчисини томоша қилади. Лупа 200-300 марта

катта қилиб кўрсата олар эди. Левинчукнинг бу қизиқувчанлиги фанда катта кашфиётга сабаб бўлади. Чунки қалам-тир сувининг томчисида минглаб тирик жониворлар сузиб юришар эди Кейинчалик Левинчук ҳар хил суюқликларни, сувларни лупа остида текшириб чиқа бошлади, ҳамма нарсада ҳар хил, жуда кичик жониворларни кўрди ва шаклларини чизди. Натижада 1698 йили “А.В. Левинчук кашф қилган табиат сирлари” китобини нашр қилади.

Лупа ёрдамидаги кўринадиган бу майда жониворлар микроорганизмлар деб аталиб, уларга вируслар, бактериялар, замбуруғ, моғорлар қиради. Ҳозирги кунда уларнинг 2500 тури топилган бўлиб, 230 таси инсон саломатлиги учун хавфлидир. Қолганлари эса табиатни муҳофаза қилиб туришида (тупроқни таркибин яхшилайти, сувни гозалайти ва ҳоказо), баъзи бирлари эса геохимёвий жараёнларда иштирок этишади. Масалан, 1887 йили, С.Н. Виноградский олтингугуртни сульфат кислотасигача оксидлаш қобилиятига эга бўлган бактерияни топади. 1922 йил В.Рудольф сульфидли минералларни оксидланишига баъзи бир бактерияларни таъсирини ўрганиб чиқади.

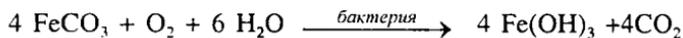
Ҳозирги вақтда бактериялар ёрдамида (ер остида, уюмда танлаб эритиш усули билан) мис, уран ва олтин олинаятти, рух, никель, сурьма, маргумуш, молибден, қалай, қурғошин ва бошқа металлларнинг сульфидли рудаларини танлаб эритиш мумкинлиги ўрганилган.

Металл сульфидларини оксидлашга ёрдам берувчи бактериялар кон олди қўлмақ сувларидан, кон жинсларидан топилади ва махсус шарт-шароитлар яратилиб кўпайтирилади, танлаб эритиш шароитига мослаштирилган бактериялар олинади.

Бактерияларни икки синфи мавжуд бўлиб, гетеротроф деб ағалувчилари тайёр органик моддалар (ёғлар, углеводлар, потеин) билан озикланишади, автотроф бактериялар эса норганик моддаларнинг оксидланиши ҳисобига ҳаёт кечиришади. Автотроф бактерияларнинг организмга керак бўлган углеродни, улар хаводаги CO гази ҳисобига, энергияни эса оддий ноорганик моддаларнинг /NH₃, H₂S ,S, H₂, MeS/ оксидланиши ҳисобга олади. Танлаб эритиш жараёнида ишлатилиши мумкин бўлган автотроф бактериялар синфига қуйидагилар қиради:

1) Тионбактериялар – thiobacillus thooxidans (th ,th) олтингугурт ва тиосульфатни сульфат кислотасигача оксидланиш қобилиятига эга бўлган бактериялар;

2) Темир бактериялар- ferrobacillus икки валентли темир тузларини уч валентли тузгача оксидловчи бактериялар масалан:



3) Тион темир бактериялар – thionbacillus ferrooxidans (thfer) ҳам тион бактериялар ҳам темир бактериялар қобилиятига эга

бўлган бактериялардир. Улар металлларнинг сульфидларини, икки валентли темир сульфатни, тиосульфатни ва олтингугуртни оксидлашга кодир.

Бактерияларнинг яшаш ва ривожланиши учун маълум шароитлар керак. Ташқи муҳит ҳарорати 30-35 °C бўлса, улар ўзларини яхши ҳис қилишади. Ҳарорат 50 °C бўлса ва ультрабинафша нурлар таъсирида эса ҳалок бўлишади. Th fer- туридаги бактериялар кислотили шароитда ($pH=1,5+3$) ва оғир рангли металлларнинг ионлари бор эритмада яхши ривожланадилар, th, th турдагилари эса бетараф ва ишқорли эритмаларда яшайдилар.

Бактерияларнинг яшаши учун яхши шароит яратилса улар жуда тез кўпайишади. Бактерияларнинг кўпайиши уларнинг тенг иккига бўлиниши ҳисобига бўлади. Бундай бўлиниш ҳар 20- 30 минутда рўй беради. Ҳисобларга қараганда 36 соат ичида битта бактериянинг бўлинишидан ҳосил бўлган авлодлар бир қатор қилиб терилса, уларнинг узунлиги 40000 км га тенг бўлар экан.

4.23- расм th, fer турига мансуб бўлган бактерияларнинг шакли келтирилган. Унинг узунлиги 0,8- 1 мкм, йўғонлиги 0,4- 0,5 мкм бўлиб, бир томонида ингичка узун думи бор. Бактерия дум ёрдамида ҳаракатланади. Бактерия хужайраси мустаҳкам ташки, девордан (2) иборат бўлиб, девор эса шиллик модда қатлами (1) билан ўралган бўлади. Девор ичида цитоплазма (5) жойлашган бўлиб унда диаметри 20 нм бўлган 400 донача – рибос (7) бор. Рибослар оксил ишлаб чиқариш қобилиятига эга.

Цитоплазма шиллик мембрана (4) билан ўралган. Мембранада нафас олиш системаси бўлиб, элетрон узатиш хусусиятига эга. Хужайранинг асосий органларидан бири нуклеоддир (6). У фибриллардан иборат бўлиб улар наслдан наслга ўтадиган хусусиятларни қолдириш учун хизмат қилади. Цитоплазманинг ичидаги мезосомалар (3) метаболизм жараёнида қатнашадилар. Бактериялар танасининг 75- 85 фоизи қуруқ массадан иборат бўлиб, қуруқ масса углероддан (45- 50 фоиз), кислороддан (30- фоиз), азотдан (7.14 фоиз) ва водороддан (6-8 фоиз) иборат. Бундан ташқари, бактериянинг қуруқ танаси қисмида оз микдорда (2+14 фоиз) P, Ca, K, Na, Mg ва бошқа элементлар бор.

Сульфидларни бактериялар иштирокида оксидланиш механизми

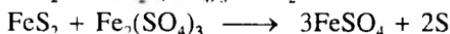
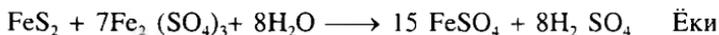
Сульфидли минералларнинг сувда эрувчан сульфатгача оксидланиши бевосита ёки билвосита тион бактериялар иштирокида юз бериши мумкин.

Сульфидли минералларнинг бевосита бактериялар ёрдамида

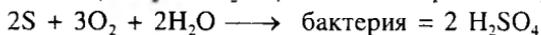
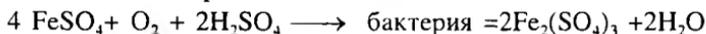
оксидланишига мисол қилиб ушбу реакцияни олиш мумкин:



Сульфидли минералларнинг бевосита бактериялар ёрдамида оксидланиши шундан иборатки, бактериялар ёрдамида олдин Fe(II) тузи Fe(III) гача оксидланади. Сульфидли минерал эса Fe(III) ёрдамида оксидланади: Масалан:



Реакция натижасида ҳосил бўлган FeSO₄ ва S бактериялар ёрдамида оксидланадилар:



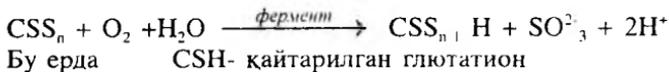
Сульфидларни бевосита микроорганизмлар ёрдамида оксидланиши учун, аввало бактериялар минерал сиртига адсорбцияланиши (ёпишиши) керак.

Бактерияларнинг минерал сиртига адсорбцияланиши физикавий (молекулалараро тортишув йули билан) ёки кимёвий (минералнинг дурлик панжараси билан бактериянинг устки шиллик қопламаси орасида кимёвий боғ ҳосил қилиш йули билан) табиатга эга бўлиши мумкин. Моддаларни бактерия ёрдамида оксидланишини электрокимёвий жараён деса бўлади.

Бактериялар минерал сиртига ёпишишиб деполаризаторлик (электрон узатувчилик) вазифасини бажаради, натижада минералнинг электрод потенциалини ўзгартиради ва S⁰, Fe²⁺ ни оксидлайди. Элстролитни Eh ни ўзгартириб, мухитда оксидловчи шароитни яратади. Системада бир нечта сульфидли минераллар бўлганлиги учун, улардан гальваник жуфтлар ҳосил қилади. Бактериялар аввало электрод потенциаллари кичик бўлган сульфидларни оксидлайди.

Сульфидларнинг биокимёвий оксидланиш жараёни муракккаб бўлиб, ҳозирча чуқур ўрганилмаган. Аммо, олимларнинг тадқиқотлари шуни кўрсатадики, сульфидларнинг оксидланиш жараёнига бактерияларнинг бутун организми катнашар экан. Бактериялар Fe²⁺, O₂, CO₂ ларни ютиб, Fe³⁺ ни органик бирикма ҳолда чиқариб турар экан. Элементар олтингуртгни эса, бактериялар ўздан чиқариб турган муракккаб органик моддалар- липидларда эритиб, коллоид ҳолда ютишади ва бактерия ичида муракккаб кимёвий жараён юз бериш натижасида S⁰ оксидланади. Ютилган моддаларнинг бир қисми бактерия танасининг ўсишига, парчаланиб кўпайишига сарфланади.

Олтингуртнинг оксидланиши қуйидаги тенглама билан изохлаш мумкин: Sn + CSH → CSS_n H



$\text{S}_n(\text{S}_\beta)$ - элементар олтигугурт.

Хосил бўлган SO_3^{2-} биокимёвий йўли билан SO_4^{2-} гача оксидланади.

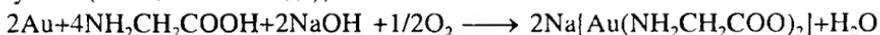
Хозирги вақтда энг кўп ва чуқур ўрганилган ва ўрганилаётган жараёнлар ичида олтинни бактериялар ёрдамида танлаб эритишдир. Олтиннинг оксидланиши бир қанча бактерияларда синаб кўрилган ва куйидагилар аниқланган:

1. Олтинни сульфидли рудалардан танлаб эритиш учун тионбактериялар иштирокида сульфидлар (пирит, галенит, сфалерит, антимонит ва бошқалар) оксидланиб сульфат, тиосульфат ва полиотионит ионларни хосил қиладилар. Маълумки, тиосульфат ва полиотионит ионлари олтин билан комплекс бирикмалар хосил қилади ва эртимга утади. Уч валентли темир сульфати эса олтинни тўғридан-тўғри оксидлайди;



2. Олтинни сульфидсиз рудалардан танлаб эртиш учун гетеротроб бактериялардан фойдаланиш ижобий натижалар беради. Гетеротроб бактериялар маълум шароитларда узларидан ҳар хил мураккаб органик суюқликлар- оксиллар, пептидлар, аминокислоталар (аспарагин, серин, валин, лейцин, фенилаланин, аланин, теронин, триптофон, гистодин, глүматамин, орнитин) ва бошқа моддалар чиқариб турадилар. Бу органик моддалар олтинни эртиш қобилиятига эга.

Олтинни аминокислоталарда эришини куйидагича ёзиш мумкин(глицин мисолида);



4.11.5. Аралаштириш усули билан танлаб эртиш

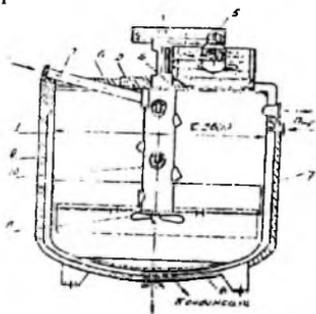
Аралаштириш усули билан асосан металга бой бўлган ашёлар (бойитмалар) ва таркибида нодир металлар бўлган рудалар танлаб эритилади. Бунинг учун ашёлар- 1,0 мм дан – 0,074 мм (хатто – 0,043мм) катталиқгача майдаланилади. Майдаланган ашё эритувчи суюқлик билан маълум нисбатларда бўтана тайёрланишга берилиб, бўтана ҳолга келтирилади ва ундан танлаб эритиш дастгоҳига узатилади. Бўтана дастгоҳда маълум муддат давомида (0,5+(2-3) соат, хатто 24 соатгача) аралаштирилиб турилади.

Металл тўлиқ эртимга ўтгандан сўнг, эримай қолган қолдик эртимадан ажратилади. Аралаштириш усули билан танлаб эритиш сиздириб ўтказиш (чанда, уюмда, ер остида) усулига нисбатан бир қанча афзалликларга эга. Жумладан: жараён қиска муддатда ўтади;

метал тулик ажратиб олинади; танлаб эритиш жараёнини бошқариш ва шарт- шароитлар (харорат, босим, мухит ва хоказо) яратиш осонлашади. Аммо, майдалаш, янчиш, фазаларга ажратиш жараёнларига кўп меҳнат сарфланади.

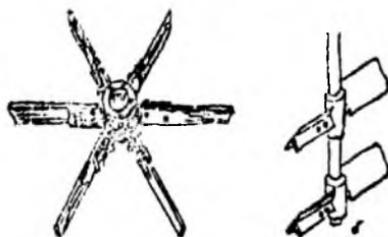
Аралаштириш усули билан танлаб эртиш учун турли дастгоҳлардан фойдаланилади. Уларнинг вазифаси эртилаётган модда билан эритувчининг маълум вақт давомида ва махсус шароитда узро мулоқотда бўлишини таъминлашдан иборат. Танлаб эртиш дастгоҳлари ҳар хил шаклдаги идишлар бўлиб, иситиш, аралаштириш, юклаш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

Улар мухитга чидамли ашёлардан ясалади. Танлаб эртиш дастгоҳларининг энг куп тарқалган турларидан бири механик аралаштиргичли ва буғ билан иситишга мулжалланган реакторлардир. 4.24-расмда ишлаб чиқариш саноатида фойдаланиладиган реактор кўрсатилган. У юмалоқ тубли цилиндрсимон идиш бўлиб, деворлари икки қават бўлади. Деворлар орасидаги бўшликка буғ юборилиб, идиш ичидаги ашёлар иситилади. Аралаштириш идишнинг марказига ўрнатилган парракли ўкнинг айланиш ҳисобига бажарилади. Парракли ўк аэролифт қувурнинг ичидан ўтган. Қувурнинг пастки учи қайтарувчи чуян тахтага ўрнатилган. Бугана аэролифт қувурга берилади. Реактор деворининг пастки (бир метр баландликда) қисми чуян тахта билан қопланган. Бу уни ишқаланиш ҳисобиغا ёйилишидан сақлайди. Реакторнинг ташқи девори иссиқлик ўтказмайдиған ашё билан ўралган. Бундай реакторларнинг хажми 10-20м³, аралаштиргичнинг айланиш тезлиги 220- 330 ай/дак. бўлади.



4.24.- расм. Танлаб эртиш реактори.

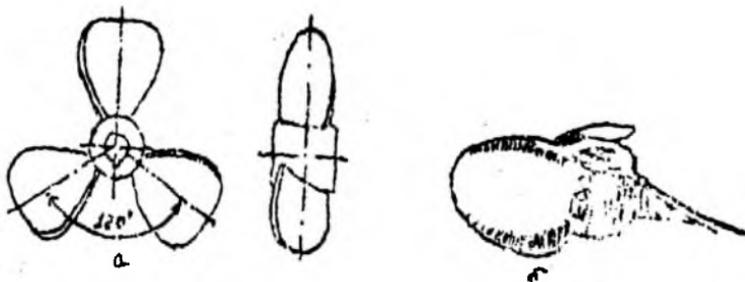
1-тана; 2-қопқок; 3-юклаш қувури; 4-подшипник танаси; 5-ҳаракатлантиргич; 6-гуйнук; 7-иссиқ тусғич; 8-қоплама тахта; 9-бугхона; 10-аэролифт қувур; 11-аралаштиргич.



4.25- расм. Парракли аралаштиргичлар.

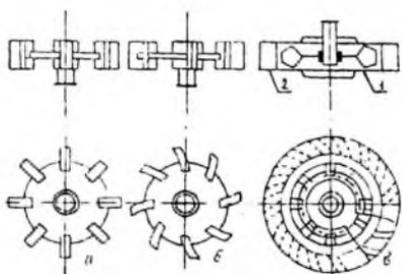
Гидрометаллургияда ишлатилаётган аралаштиргичлар асосан 3-турга: 1-парраклик, 2-пропеллерли ва турбиналига бўлинади, 4.25-4.28-расмларда аралаштиргичнинг турлари кўрсатилган. Парракли аралаштиргичлар бир ёки бир неча парракдан иборат бўлади. 4.25-расмда парракли аралаштиргичнинг ташки кўриниши кўрсатилган. Бир парракли аралаштиргичлар қовушқоқлиги кичик (тн.с/м^3 гача) бўлган суюқликларни аралаштириш учун ишлатилади. Қовушқоқлиги катта бўлган суюқликларни аралаштириш учун кўп парракли аралаштиргичлардан фойдаланилади. Парракли аралаштиргичнинг диаметри идиш диаметрининг $0,66 \div 0,9$ қисмини ташкил қилади. Айланишлар сони 1 дақиқада $15 \div 45$ марта.

Пропеллерли аралаштиргичларнинг асосий ишчи қисми ўққа ўрнатилган пропеллер ёки винтдан иборат. (4.26- расм) Винтлар икки ёки уч қанотли бўлади. Қанотлар суюқликда худди винт каби ҳаракат қилади. Пропеллернинг диаметри идиш диаметрининг $0,25- 0,3$ қисмини ташкил қилади. Айланишлар сони эса бир дақиқада $150 - 1000$ марта.



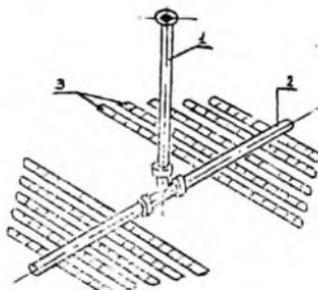
4.26- расм. Пропеллерли аралаштиргич.

Турбинали аралаштиргичларнинг асосий ишчи органи турбина филдираги бўлиб, у тик ўққа ўрнатилган бўлади. (4.27- расм). Филдиракнинг айланиш тезлиги $200- 2000$ ай/дак. Турбина филдирагининг ишлаш принципи марказдан қочма кучларнинг таъсирига асосланган. Суюқлик аралаштиргичнинг марказий тешикчаларидан кириб, у ерда марказдан қочма кучлар таъсирида тезланиш олган ҳолда филдиракдан радиал йуналишда чиқиб кетади. Филдиракда суюқлик вертикаль йуналишдан горизонтал йуналишга ўтиб, ундан катта тезлик билан чиқади. Бу аралаштиргичнинг самарадорлиги жуда юқори. Турбинали аралаштиргичнинг диаметри идиш диаметрининг $0,17 + 0,33$ қисмини ташкил қилади.



4.27-расм. Турбинали аралаштиргичлар.

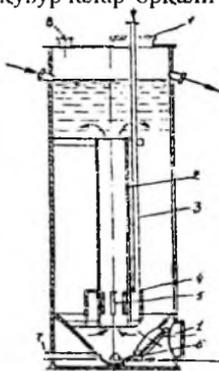
А) очик турги куракли; б) очик кия куракли; в) ёпик турбинали.



4.28-расм. Пневматик аралаштиргич

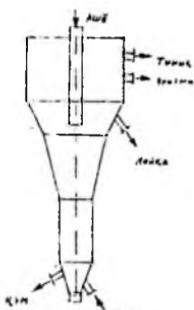
1-уқ қувур; 2-таксимлаш қувири; 3-кўп тешикли кўвирчалар.

Ковушқоклиги унча катта бўлмаган суюқликларни аралаштириш учун пневматик аралаштиргичлардан фойдаланилади. Бунинг учун сиқилган хаво ишлатилади. Сиқилган хаво тешикчалари бўлган таксимловчи қувурчалар орқали дастгоҳга берилади. (4.28-расм).

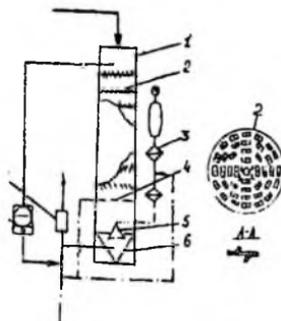


4.29-расм. Пневматик танлаб эритиш дастгоҳи (Пачук).

1-гаъмирлаш учун туйнук; 2-аэролифт; 3-хаво бериш қувири; 4-хаво филофи; 5-тешикчалар; 6-хаво парчалагич; 8-хаво чиқариш қувири;



4.30-расм. «Кайновчи қатлам» дастгоҳининг схемаси



4.31-расм.

Пулсацияланувчи тик қувурнинг схемаси. 1-тик қувур; 2-лаппак; 3-пульсатор;

Кўпича сиқилган хаво ёрдамида аралаштириш учун эрлифт принципларидан фойдаланилади. (4.29-расм). Хаво компрессор ёрдамида марказий қувурга берилади. Марказий қувурда хаво, суюқлик

ва қаттиқ заррачаларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. марказий қувурдаги аралашманинг зичлиги аппаратнинг бошқа қисмида жойлашган бутана зичлигидан кам бўлади. Зичликлар ўртасидаги фарк натижасида бутун масса ҳаракатга келади.

Кейинги вақтда танлаб эртиш самарадорлиги юқори бўлган «қайновчи қатлам» деб аталувчи дастгоҳларда ўтказилапти. (4.30-расм) Бу дастгоҳда эритма билан қаттиқ зарра бир- бирига нисбатан қарама- қарши томонга ҳаракат қилади. Дастгоҳ баландлиги бўйича ўзгарувчан ўлчамга эга бўлганлиги сабаби, эритма пастки қисмида қатта тезлик билан юқорига қараб ҳаракатланади ва дастгоҳнинг юқори қисми кенг бўлганлиги сабабли эритманинг ҳаракат тезлиги камаяди.

Келажакда танлаб эритиш пульсационланувчи тик қувурларда (4.31- расм) олиб борилиши эҳтимоли бор. Пульсацияланувчи тик қувур ичига кўп тешикли ликоплардан иборат бир неча тўсиқлар ўрнатилган. Ликоплардаги тешиқлар туғри тўрт бурчак шаклида бўлиб, қисқа томонида пастга ва юқорига қайрилган куракчалари бор. Кўшни ликопларнинг тешиқчаларидаги кураклар қарама-қарши томонга йўналтирилган. Кўракчаларнинг бундай жойлашиши бўтанага илгарилама қайтма, юқорига пастга ва айланма ҳаракат ато этади. Бутанага илгарилама- қайтма ҳаракат берилганда бўтана тешиқчалардан отилиб чиқиб ликопчалар оралиғида қуюн ҳаракат қилади.

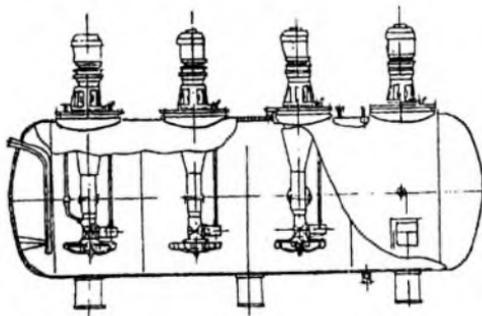
Юқоридан пастга қараб тушаётган бўтана жуда узун, спиральсимон йўлни босиб ўтади. Бу эса танлаб эртиш муддатини камайтиради.

Юқори ҳароратда ва босимда бажариладиган жараёнлар учун зич ёпиладиган идишлар- автоклавлар ишлатилади. (4.32- расм). Автоклавларда ўтказиладиган жараёнлар икки синфга бўлинади:

- 1) газсимон реагентларсиз борадиган жараёнлар;
- 2) газсимон реагентлар иштирокида ўтадиган жараёнлар.

Биринчи синф жараёнларини амалга оширишда автоклавнинг вазифаси жараённи 100°C дан юқори ҳароратда олиб боришни таъминлашдан иборат. Системани иситиш ва аралаштириш учун эса автоклавга бевосита буғ юборилади.

Иккинчи тур жараёнларни амалга оширишда автоклавнинг вазифаси газсимон реагентларнинг эритмадаги керакли концентрациясини таъминлашдан ва юқори ҳароратни ушлаб туришдан иборат. Системани иситиш учун буғдан, аралаштириш учун эса буғ ва газсимон реагентдан фойдаланилади.



4.32-рasm. Автоклав.

Аралаштиргичли танлаб эритиш дастгоҳларининг улчамларини аниқлаш

Дастгоҳларнинг улчамларини аниқлаш қуйидаги тартибда олиб борилади.

Бутананинг кунлик хажми аниқланади.

$$Q = A/\gamma + S, \quad \text{м}^3.$$

Дастгоҳнинг фойдали хажми

$$V_{\text{ф}} = Q\tau / 24 \text{ п}, \quad \text{м}^3.$$

Дастгоҳнинг тўлик хажми (тўлдириш коэффициентини 0,85 бўлганда)

$$V_{\text{т}} = Q\tau / (0,85 \times 24\text{п}), \quad \text{м}^3.$$

Дастгоҳнинг диаметри

$$D = \sqrt{\frac{Q\tau}{16\text{п}H}}, \quad \text{м}.$$

Бу ерда А- цехнинг қаттиқ ашё бўйича кунлик унумдорлиги, т;

γ- қаттиқ ашёнинг солиштирма оғирлиги, т/м;

S – эритманинг хажми, м;

п- дастгоҳлар сони;

τ- аралаштириш муддати, соат;

H- дастгоҳнинг ички баландлиги, м;

Бўтана айланишдан ҳосил бўлган, марказга интилма кучнинг дастгоҳ деворларига таъсири:

$$P = 0,000744 G R^3 \text{ п}^2$$

Бу ерда, R - дастгоҳнинг диаметри, м;
 n - аралаштиргичнинг бир дақиқада айланишлар сони;
 G - 1 м^3 бўтананинг массаси; кг;

Бўтананинг 1 м чуқурликдаги дастгоҳ деворларига курсатаётган таъсир кучи $P/2$ бўлганлиги учун, дастгоҳ деворига таъсир қиляётган умумий куч

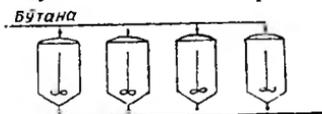
$$P = DHG + 0,000744 GR^3n^2, \quad \text{кг}$$

ёки

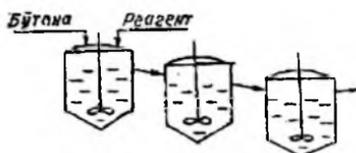
$$P = G (DH + 0,000744 R^3n^2), \quad \text{кг.}$$

4.11.6. Танлаб эритиш мароми ва дастгоҳлар сонини аниқлаш

Танлаб эритиш жараёнлари даврий ва узлуксиз маромда олиб борилиши мумкин. Даврий маромда олиб бориладиган жараёнлар куйидагича амалга оширилади: реакцияга киришувчи моддалар- руда (бойитма) ва эритма дастгоҳларга бир вақтда юкланади ва маълум вақт давомида ишлов берилгандан сунг, дастгоҳ маҳсулотдан бушатилиб, янги туркум ашёлар билан тўлдирилади. (4.33- расм). Бу усул ишлаб чиқариш ҳажми кичик бўлган корхоналарда қўлланилади. Узлуксиз маромда олиб бориладиган жараёнларда қаттиқ ашё билан суюқлик бўтана ҳолда танлаб эритиш дастгоҳига узлуксиз берилди ва маҳсулотлар ундан узлуксиз чиқарилиб турилади. Бунинг учун кетма-кет уланган дастгоҳлардан фойдаланилади.



4.33- расм. Даврий танлаб эритиш схемаси.



4.34- расм. Узлуксиз танлаб эритиш схемаси.

(4.34- расм). Қаттиқ ашё билан суюқликнинг ҳаракат йуналишига қарб тўғри оқимли ёки қарама-қарши оқимли узлуксиз жараёнларга бўлинади.

Тўғри оқимли узлуксиз жараёнда иккала фаза ҳам биринчи дастгоҳга берилиб охиригидан чиқарилиб турилади. Яъни қаттиқ модда билан суюқлик бир томонга қараб ҳаракатланади. Қарама-қарши оқимли жараёнларда қаттиқ ашёлар биринчи дастгоҳга юкланади, суюқлик эса охириги дастгоҳга берилди. Қаттиқ, ашёлар биринчи

дастгоҳдан охиргисига, эритма эса охиргисидан биринчисига қараб ҳаракатланади. Бу усулда танлаб эритиш самаралироқ ўтади, чунки янги эритма эрувчи модда концентрацияси оз қолган қаттик фаза билан учрашади ва метални эритмага тўлиқ ўтишига имкон беради. Аммо қарама-қарши оқимли жараён мураккаб бўлиб, ҳар бир дастгоҳдан чиққан маҳсулотни фазаларга ажратишни тақозо қилади.

Дастгоҳнинг сонини аниқлаш

Даврий маромда ишлайдиган дастгоҳнинг унумдорлиги деб вақт бирлиги ичида ишлов берилган ашё массасига айтилади ва $t/\text{соат}$ ёки $t/\text{кун}$ билан белгиланади.

Агар дастгоҳнинг фойдали ҳажми V_{ϕ} билан белгиласак $[V_{\phi} = (0,8 + 0,9) V]$: бу ерда V - дастгоҳнинг тўлиқ ҳажми унинг бўтана бўйича унумдорлиги.

$$Q = V_{\phi} / (\tau_0 + \tau_1 + \tau_2) \text{ м}^3/\text{соат}.$$

Бу ерда Q - бўтананинг ҳажми;

$$Q = G / \rho_1 + \Delta / \rho_2, \text{ м}^3$$

V_{ϕ} - дастгоҳнинг фойдали ҳажми, м^3 ; τ_0 - аралаштиришнинг давомийлиги, соат; τ_1 - бўтанани иситишга кетган вақт, соат; τ_2 - дастгоҳни тўлдиришга ва бўшатишга кетган вақт; ρ_1 ва ρ_2 - қаттик модда ва эритманинг солиштирма оғирликлари.

$$V_{\phi} = 8 + 10 \text{ м}^3 \text{ да} \quad \tau_2 = 0,5 \text{ соат}; \quad V_{\phi} = 10 + 20 \text{ м}^3 \text{ бўлса}$$

$$\tau_2 = 1,0 \text{ соат}; \quad V_{\phi} = 40 + 70 \text{ м да} \quad \tau_2 = 2,5 \text{ соат};$$

4.89 тенгламадан Q ва $\Sigma \tau$ ларнинг қийматлари маълум бўлса, V_{ϕ} ва V ларнинг қийматларини, сунгра, дастгоҳларнинг сонини аниқлаш мумкин.

$$V_{\phi} = \frac{Q \Sigma \tau}{24}; \quad V = V_{\phi} / 0,85; \quad n = V / V_1$$

бу ерда V_1 - жадвалдан танлаб олинган стандарт битта дастгоҳнинг тўлиқ ҳажми.

Узлуксиз маромда ишлайдиган дастгоҳларнинг ҳисоблаш даврий маромда ишлайдиган дастгоҳларни ҳисоблаш каби олиб борилади. Фарқи шундаки

$\Sigma \tau = \tau$ чунки бу маромда юклаш, тушириш, иситиш учун вақт кетмайди. Демак, бўтанани ҳажми ва танлаб эритиш муддати маълум бўлса, дастгоҳларнинг умумий ҳажмини аниқласа бўлади.

$$V_{\phi} = Q \tau / 24$$

Бу қиймат орқали дастгоҳларнинг сонини аниқланади $n = V_{\phi} / V_1$

V , Аммо, $\tau_0 = V_{\text{фс}}/Q$ ифода билан аниқланади (τ_n) каттик заррачаларнинг дастгоҳда бўлиши вақти тахминийдир. Чунки баъзи бир заррачалар дастгоҳга келиб тушиши биланок дарҳол ундан чиқиб кетиши эҳтимолдан ҳоли эмас, аксинча баъзи бир заррачалар эса узок вақт давомида дастгоҳда қолиб кетши мумкин. Математик тахмин ва мулоҳазалар юритиш ёрдамида дастгоҳдан талаб қилинган муддатдан олдин чиқиб кетиш эҳтимоли бўлган заррачалар миқдорини қуйидаги ифода билан аниқлаш тавсия этилган:

$$\alpha = \left(1 - e^{-\frac{Q\tau_n}{V}} \right),$$

бу ерда, e – натурал логарифмни асоси.

Агар, $Q=V$ бўлса, яъни битта дастгоҳнинг бир соатли унумдорлиги унинг хажмига тенг, у ҳолда $\alpha = 1 - e^{-1}$ бўлади ва $\tau_0=1$ деб фараз қилинса, $\alpha=(1-e^{-1})=0,63$ га тенг. Бу дегани 63 фоиз заррача дастгоҳдан муддатдан олдин чиқиб кетади. Агар, $Q=1; V=2$ (дастгоҳнинг хажми икки марта катталаштирилса);

$$\alpha = 1 - e^{-1/2} = 0,40$$

бўлади.

ёки дастгоҳлар сони кўпайтирилса

$$\alpha = \left(1 - e^{-\frac{Q\tau_n}{V}} \right)^n \quad \text{ёки} \quad \alpha = \left(1 - e^{-\frac{Q\tau_n}{V}} \right)^{100}$$

масалан: $Q=V$ ва $\tau=1$ бўлиб, $n = 1$ да 63 фоиз; $n=2$ да 16 фоиз; $n=3$ да $\alpha= 2$ фоиз заррача дастгоҳдан муддатдан олдин чиқиб кетар экан. Шунинг учун, узлуксиз маромда танлаб эртиш учун энг кам деганда 4 та дастгоҳ олиниб кетма-кет уланиши керак.

УЧИНЧИ БЎЛИМ

Экстракция ва ионалмашув жараёнлари

Кон махсулотларини танлаб эртилиганда металл эритмага ион ҳолда ўтади. Эритмадан метални ажратиб олиш учун ҳар хил усуллардан, жумладан, электролиз, газлар, металллар ёрдамида қайтариб чўктириш ёки қийин эрийдиган бирикма ҳолда чўктириш йўлларидан фойдаланилади. Бу усуллар юқори концентрацияли эритмалар учун самаралидир.

Ўта суюлтирилган эритмалардан метални ажратиб олиш учун эса олдин экстракция ёки ионалмашув жараёнлари ёрдамида юқори концентрацияли эритма олиниб, сунгра юқорида айтилган усулларнинг биридан фойдаланилади.

Кон махсулотларидан гидрометаллургия йўли билан металл ажратиб олиш технологиясида экстракция ва ионалмашув жараёнлари ўрта бўғин жараён ҳисобланиб, улар юқори концентрацияли эритма олишда, хоссалари яқин бўлган бирикмаларни бир-биридан ажратишда, тозалашда қўлланилади.

5 - боб. Экстракция жараёнлари

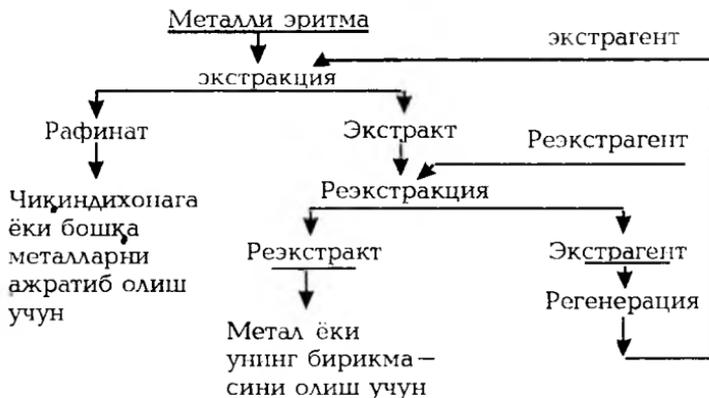
5.1. Умумий тушунчалар ва атамалар

Экстракция деб, моддаларни эритмадан сувга аралашмайдиган суюқ органик фазага ўтказишга айтилади. Реекстракция деб, моддаларни органик фазадан сувли эритмага ўтказишга айтилади.

Ўта суюлтирилган эритмадан экстракция- реекстракция йўли билан юқори концентрацияли эритма олишга экстракция жараёнлари деб аталади (5.1- расм).

Жараённинг мохиятини тушуниш учун унда ишлатиладиган атамалар мазмуни билан танишиб чиқиш ўринлидир.

Экстрагент- эритмадан ажратиб олиниши керак бўлган металл иони ёки молекуласи билан бирикма ҳосил қилувчи ва ҳосил қилган бирикмаси бошқа бирор органик суюқликда эриш хоссасига эга бўлган органик модда. Буларга органик кислоталар, спиртлар, эфирлар ва бошқалар киради.



5.1- расм. Экстракция технологиясининг чизмаси.

Суюлтиргич-экстрагентни суюлтириш учун хизмат қилувчи, сувда эримайдиган суюқ органик модда (керосин, ксилол, уайспирт ва бошқалар).

Фаоллантиргичлар–эритмадаги металл иони билан осон экстракцияланувчи молекула ёки комплекс ҳосил қилувчи аорганик моддалар.

Экстракт – экстракциядан кейинги органик фаза.

Рафинат- экстракциядан кейинги сувли фаза.

Реэкстракт – реэкстракциядан кейинги сувли фаза.

Регенерация – экстрагентнинг дастлабки хоссаларини қайта тиклаш жараёни.

Экстракция жараёнининг микдорий кўрсаткичларини ифодалаш учун модданинг тақсимланиш коэффициенти (D), ажралиш коэффициенти (β), тақсимланиш доимийлиги (K) ва ажралиш даражаси (ϵ) каби атамалардан фойдаланилади.

Тақсимланиш коэффициенти деб, тизим мувозанатлашган вақтда модданинг органик фазадаги умумий концентрациясини сувли фазадаги концентрацияси нисбатига айтади.

$$D = \frac{\sum C_{орг}}{\sum C_{сув}} = \frac{C_{1(орг)} + C_{2(орг)} + \dots + C_{n(орг)}}{C_{1(сув)} + C_{2(сув)} + \dots + C_{n(сув)}}$$

Бу ерда, $C_{орг}, \dots, C_{сув}$ - модданинг сувли ва органик фаза лардаги ҳар хил бирикма ҳолдаги концентрациялари.

Агар модда органик ва сувли фазаларда фақат бир хил бирикма ҳолда бўлса,

$$D = \frac{C_{орг}}{C_{сув}} \quad \text{шаклида ёзилади.}$$

Ажралиш доимийси (K_A) таксимланиш коэффициентини (D) нинг хусусий кўриниши бўлиб, у Неристнинг таксимланиш қонуни ифодасидир.

Ажралиш доимийси мувозанат доимийси (K_M) билан қуйидагича боғланган: $K_A = K_M(f_{сув} / f_{орг})$; $f_{сув} = f_{орг}$ бўлса, $K_A = K_M$;

бу ерда, $f_{сув}$ ва $f_{орг}$ - модданинг сувли ва органик фазаларидаги фаоллик коэффициентлари.

Ажралиш коэффициентини (β) - иккита ажратилаётган моддалар таксимланиш коэффициентларининг ўзаро нисбати, $\beta = D_1 / D_2$. Моддаларни бир-биридан экстракция йўли билан ажратиб олиш учун $\beta \geq 2$ бўлиши керак.

Ажратиш даражаси (ϵ) - модданинг умумий микдоридан органик фазага ўтган қисми фоизлар ҳисобида:

$$\epsilon = \frac{C_{орг} \cdot 100}{C_{орг} + C_{сув}} = \frac{D \cdot 100}{D + 1} \quad \text{ёки} \quad \epsilon = \frac{C_{орг} \cdot V_{орг} \cdot 100}{C_{орг} \cdot V_{орг} + C_{сув} \cdot V_{сув}}, \quad \%$$

Бу ерда $C_{орг}$ ва $C_{сув}$ - модданинг органик ва сувли фазалардаги концентрациялари; $V_{орг}$, $V_{сув}$ - органик ва сувли фазаларнинг ҳажмлари.

5.2. Экстрагентларга қўйиладиган талаблар ва уларнинг турлари

Саноатда муваффақиятли қўлланилиши учун экстрагент қуйидаги хоссаларга:

- юқори экстракциялаш ва танловчанлик қобилиятига, сувли эритмаларда эримаслик ва барқарорликка (оксидланмаслик, қайтарилмаслик, гидролизланмаслик), сувли эритмага нисбатан фарқли зичликка (кам ёки юқори), кам ковшоқликка, заҳарсиз, бўғланмаслик, аланганламаслик хусусиятларга ҳамда арзон ва енгил суюлтирувчида осон эриш қобилиятига эга бўлиши керак.

Маълумки, эритмаларда метал ионлари сув диполларининг қуршовида бўлади. Ионларни диполлар қуршовидан чиқариб, органик фазага ўтказиш учун шундай органик модда керакки, унинг ионлари ўзига тортиш кучи гидратланиш энергиясидан каттароқ бўлиши керак. Бундай моддалар экстрагентлар деб аталади.

Саноатда ишлатилаётган экстрагентларни уларнинг метал ионлари билан бириктириш хусусиятларга қараб икки тоифага- бетараф

ва ионалмашувчи экстрагентларга бўлиш мумкин.

Бетараф экстрагентларга метал ионлари билан координацион (донор- акцепторли) боғ хосил қилувчи органик моддалар киради. Иккинчи гуруҳ экстрагентларга органик кислоталар ва асослар ҳамда уларнинг тузлари киради. Улар сувли эритмада ўзларининг катион ва анионларини эритмадаги бошқа, бир хил ишорали катион ёки анионга алмаштириш қобилиятига эга.

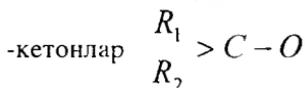
Ионалмашувчи экстрагентлар, алмашувчи ионларининг турига қараб, катионалмашувчи ва анионалмашувчиларга таснифланади.

Экстракция жараёнлари, қўлланилаётган экстрагентнинг турига қараб бетараф экстрагентлар билан экстракциялаш, ионалмашувчи экстракция ва катион алмашувчи экстракцияларга фарқланади.

5.3. Бетараф экстрагентлар билан экстракциялаш

Бетараф экстрагентларга таркибида электрон- донор қобилиятли фаол атоми бўлган органик бирикмалар киради. Уларни кислородли (фаол атоми - O) азотли (фаол атоми - N) фосфорли (фаол атоми - P) ва олтингугуртли (фаол атоми - S) гуруҳларга бўлиш мумкин.

Гидрометаллургияда энг кўп ишлатиладиган экстрагентлар – кислородли экстрагентлардир, жумладан, спиртлар – R-O- H, бу ерда R- углеводород радикали бўлиб, углерод атомининг сони 6- 12 га тенг;
- оддий эфирлар R-O-R

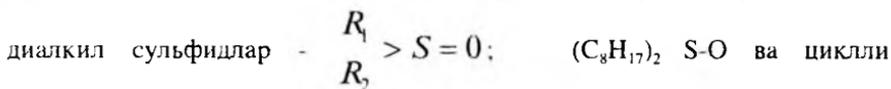


Кетонлар ичида, амалда кенг қўлланиладиганлари метилизобутилкетон (МИБК) ва циклогексанондир:



-марказий атоми фосфор бўлган экстрагентлар, масалан, три бутил фосфор кислотаси ТБФ - (C₄H₉O)₃ P-O, три октил фосфиноксид (C₈H₁₇) P-O ва бошқалар;

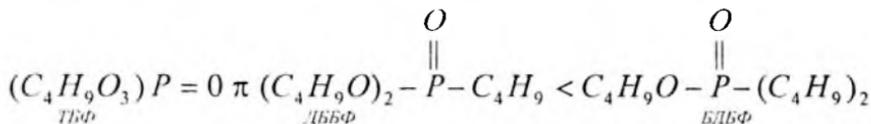
- марказий атоми олтингугурт бўлган экстрагентлар, масалан,



сульфооксидлар (HCO) ва бошқалар.

Бундан ташқари, марказий атоми N, As, Sb бўлган кислородли экстрагентлар ($\equiv \text{Э} \equiv O$) ҳам мавжуд.

Бетараф кислородли экстрагентлар таркибида кутбланган гурухлар бор. Экстрагент молекуласидаги электрон туман оксидланган кислород томон силжиган бўлади. Экстрагентнинг экстракциялаш қобилияти унинг кутбланганлик даражасига, кислород атомининг экстрагент молекуласидаги ўрнига ва марказий атомнинг қайси гурух билан боғланганлигига боғлиқ бўлади, масалан: ТБФ таркибидаги эфир гурухини (P-O), алкил гурухига (P-R) алмаштирилса, фосфорли гурухининг кутбланганлиги ошади.



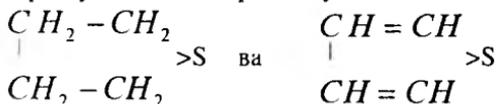
→

Бунинг сабаби эфир кислороди фосфор кислородининг электрон туманини ўзига тортиб, фосфор гурухнинг кутбланиш даражасини камайтиради.

Фаол атоми азот бўлган бетараф экстрагентларга аминлар киради. Аминлар аммиакнинг алкил хосиласи бўлиб, донорлик вазифасини азот атоми бажаради. Аммиакдаги радикалларнинг сонига раб, бирламчи - RNH_2 иккиламчи - R_2NH ва учламчи - R_3N аминлар деб аталади.

Азот атомининг электрон-донорлик қобилияти юқори бўлганлиги учун аминлар кислоталарга осон тўйиниб, тузлар хосил қилади ва сувли эритмаларда кислота анионини метал анионга алмаштиради. Шунинг учун аминлар анионалмаштирувчи экстрагентларга ҳам мансубдир.

Фаол атоми олтингугурт бўлган экстрагентларга ҳар хил органик сульфидлар киради, масалан, дитиулсульфид $(C_6H_5)_2 S$ ва цикли сульфидлар, жумладан, тиофен ва унинг хосиласи



Органик сульфидлар мис, кумуш ва олтинга ўхшаш металллар учун яхши экстрагент ҳисобланади. Уларни нефтни қайта ишлаш чиқиндиларидан олиш мумкин.

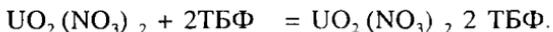
Бетараф экстрагент билан тузларни экстракциялаш. Тузлар асосан салватланиш йўли билан экстракцияланади. Бунда экстрагент молекуласининг кутбланган гуруҳи тузнинг диссоцияланмаган бетараф молекуласининг катиони билан боғланади.

Демак, органик фазага тузнинг нечта катиони ўтган бўлса, унинг шунча аниони ҳам ўтади. Бу системанинг электробетараф қолишини таъминлайди.

Туз молекуласининг сувли фазадан органик фазага ўтиши учун сарфланган энергия, шу молекуланинг экстрагент билан салватланиш энергияси ҳисобига қопланади.

Салват туридаги боғланиш юқори кўтбланган гуруҳлари бўлган ТБФ, фосфиноксид, сульфооксид, N - оксид ва катионлар учун ҳосилдир.

Тузнинг битта молекуласи билан экстрагентнинг нечта молекуласи бириктириш мумкинлиги шу туз катионининг (металлнинг) координация сонига боғлиқ бўлади. масалан: ТБФ билан уранил нитратни экстракцияланганда реакция тенгмасини куйидагича ёзиш мумкин:



Агар метал азот атоми билан Me - N координация боғ ҳосил қилса, унинг тузи таркибига амин молекулалари кирган комплекс ҳосил қилади, масалан:



бу ерда Am- амин гуруҳи.

Бетараф молекулалар осон экстракцияланади. Шунинг учун молекулаларнинг бетарафлигини ошириш мақсадида эритмада ту молекула таркибига кирган анионларнинг концентрацияси кўпайтирилади. Масалан: MeNO_3 - тузини экстракциялаш кўрсаткичларини яхшилаш учун эритмага кўшимча NO_3^- ($-\text{HNO}_3$ ёки NaNO_3) ионлари берилади. Бу MeNO_3 ни диссоцияланишини камайтиради.

Кислоталарни экстракциялаш. Бетараф экстрагентлар билан кислоталарни (HReO_4 , H_2TaF_7 , H_2PtCl_6) экстракцияланганда ҳосил бўлган бирикманинг таркиби экстрагентнинг донорлик қобилиятига (асослигига) ва шу кислотанинг кучига боғлиқ.

Маълумки, H^+ иони сувли эритмада H_3O^+ шаклида бўлиб, биринчи ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ва иккинчи ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) $6\text{H}_2\text{O}$ гидрат қатлами билан ўралган бўлади.

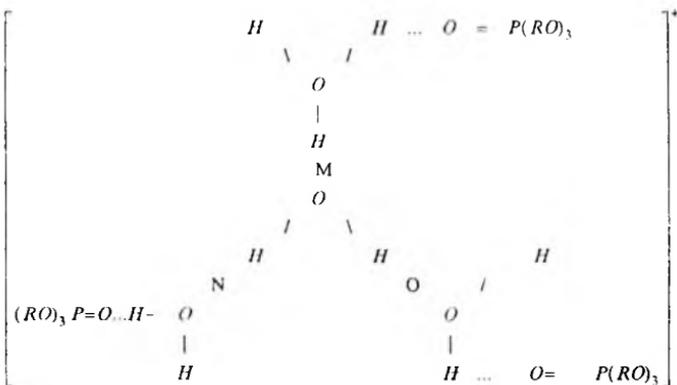
Агар экстрагент молекуласи H^+ иони қуршаб турган ҳамма сувни сиқиб чиқарса S^+ турдаги, биринчи ва иккинчи қатламдаги сувни

сиқиб чиқарса H_3OS^+ ёки $H_3O \times 2S^+$ турдаги , фақат иккинчи қатламдаги сувни сиқиб чиқарса, $H_3O \times 3 H_2O qS^+$ ($q = 3$) турдаги катионларни ҳосил қилади (бу ерда S- экстрагент молекуласи). Хамма сувни сиқиб чиқаришга юқори асосли реагентлар – аминлар ва N-оксидлар қодир. Улар $[R_3 NH]^+ A^-$ ва $[R_3 NHO]^+ A^-$ -таркибли тузлар ҳосил қилади. Кучсиз ва ўртача кучга эга бўлган кислоталарни паст асосли экстрагентлар билан экстракциялаганда SNA таркибли бирикма ҳосил бўлади. (масалан ТБФ HF).

Фосфинооксидларга ўхшаш ўртача асосли экстрагентлар (масалан, триоктилфосфинооксид- ТОФО) биринчи ва иккинчи қатламдан сувни сиқиб чиқариб $(H_3O \times ТОФО)^+$ ёки $(H_3O \times 2ТОФО)^+$ каби катионлар ҳосил қилади. Паст асосли экстрагентлар (ТБФ ва кетонлар) фақат иккинчи қатламдаги сувни сиқиб чиқариб $(H_3O \times 3H_2O \times 3ТБФ)^+$ ва $(H_3O \times 3H_2O \times 3 Ket)^+$ ларни ҳосил қилади.

Кўп ҳолларда водород иони органик фазага маълум микдордаги сув молекуласи билан гидратланган ҳолда ўтиб $[H \times nH_2O \times qS]^+$ шаклдаги катионни ҳосил қилади. Бу кўринишдаги экстракция гидрат- салватланиш экстракцияси деб аталади.

Масалан, ТБФ $(H_3O \times 3H_2O \times 3ТБФ)^+$ катионини ҳосил қилади ва унинг қурилиши қуйидагича бўлади:



Бундай катта катионга ReO_4^- , $HTaF_7^-$ ва $HNbF_7^-$ каби анионлар биришади ва экстракцияланади.

Гидрат- салватланиш механизми билан баъзи бир металлларни кетонлар ёрдамида, масалан хлорид кислота эритмасидан $MoO_2Cl_3^-$ ионини МИБК ёки ацетофенон ёрдамида экстракциялаш мумкин.

Олинган бирикманинг таркиби $[H_3O (H_2O)_3 \times 3 Ket]^+ + [MoO_2Cl_3(H_2O)]^-$ кўринишида бўлади.

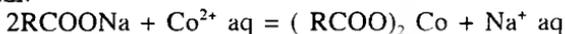
Баъзи ҳолларда мўлжалдаги микдордан кўпроқ модда органик

фазага ўтиши кузатилади. Бунинг сабаби, бетараф экстрагент водород боғланиш ёрдамида кўшимча анионларни бириктириб олиш қобилиятига эгаллидир. Масалан, ТБФ х (HF)_n, n= 2:4; нинг қиймати HF нинг эритмадаги концентрациясига боғлиқ. Юқори концентрацияли эритма учун n- каттароқ бўлади.

5.4.Катионалмашув экстракцияси

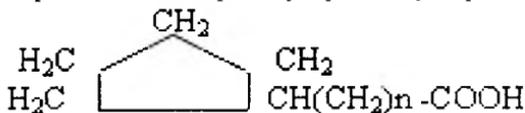
Органик кислоталар ва уларнинг тузлари ҳамда хелат ҳосил қилувчи реагентлар билан эритмалардан металл катионларини экстракциялаш катионалмашув экстракция дейилади.

Бундай экстракциянинг механизми экстрагент ўз катионини металлга алмашишидир. Бунга жуда кўп мисоллар келтириш мумкин, жумладан, кобальтни ёғ кислотасининг натрийли тузи билан экстракциялаш:

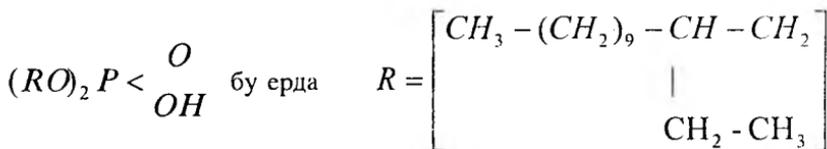


радикалда углерод атомининг сони 7- 9 та бўлади.

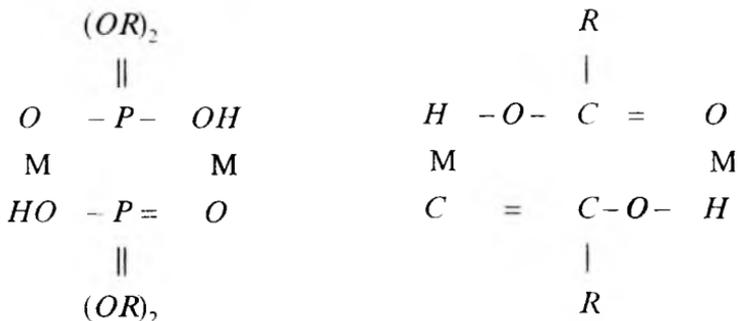
Нафтен кислоталар ва уларнинг тузлари:



Алкилфосфор кислоталар (ди- 2-этилгексилфосфор кислотаси)



Органик кислоталар бетараф суюлтирувчиларда (керосин) суюлтирилиб сунгра экстракция жараёнига юборилади. Кислота протони билан P=O ва C=O гурухлари орасида водород боғланиш ҳосил қалинглиги сабаби, суюлтирилган реагент димер шаклида бўлади.



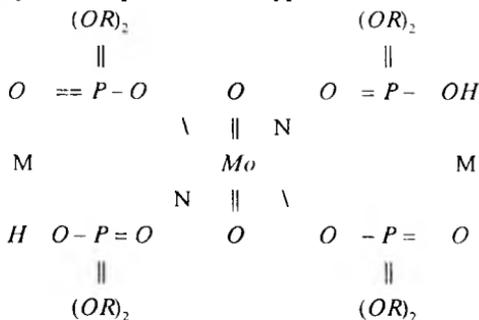
Д2ЭГФК нинг жуфтланган (димер) молекуласи.

Ёғ кислотасининг жуфтланган (димер) молекуласи

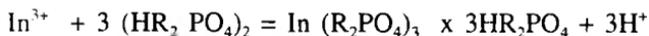
Кам кислотали мухитда Д2ЭГФК катионларни катионалмашув механизми билан экстракциялайди. Бирок кислотанинг фосфорли гурухи (P-O) кутбланганлиги учун катионга кислотанинг қўшимча (олтитагача) молекуласи бирлашиши мумкин, маслан:



Хосил бўлган бирикманинг қурилиши



Худди шундай In^{3+} катиони Д2ЭГФК билан экстракцияланади.



Молекуласида бир вақтда ҳам валентли, ҳам координацион боғ хосил қилнш қобилиятига эга бўлган гурухлари бор моддалар хелат хосил қилувчи реагентлар деб аталади.

Валент боғ хосил қилувчиларга - $COOH$, - SO_3H ; - $POOH$, - NOH ; - OH ва бошқалар қиради. Бу гурухлар таркибида ҳаракатчан

водород атоми бўлиб, комплекс ҳосил қилиш жараёнида ўз ўрнини метал ионига беради.

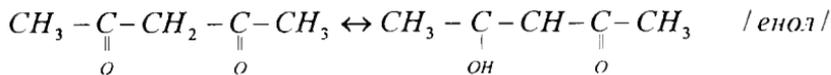
Координацион боғ ҳосил қилувчиларга кетон гуруҳи $\begin{matrix} O \\ || \\ C \end{matrix}$ -, амина

гуруҳлар $-NH_2, =NH, \equiv N$ оксимгуруҳи $=NOH$, спирт молекулаларидаги гидроксил кислороди ва бошқалар киради.

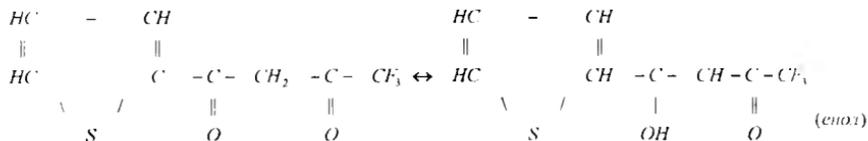
Кўпинча, экстракция учун хелат ҳосил қилувчи реагентлар сифатида кучсиз кислоталар ишлатилади. Уларнинг диссоцияланиш доимийлиги $10^{-3} - 10^{-4}$ атрофида бўлади. энг ахамиятга молик хелат ҳосил қилувчи реагентлар қуйидагилардир:

1. β -дикетон синфига мансуб реагентлар:

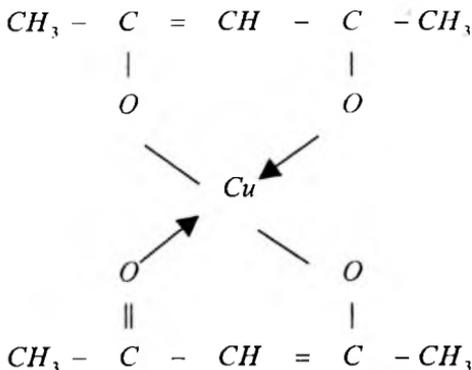
а) ацетилацетон (НАА)



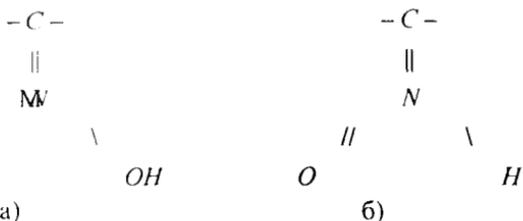
б) теноилтрифторацетон (НТАА)



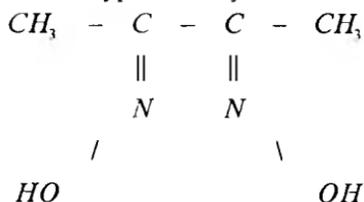
бу реагентлар метал ионлари, маслан Си (II) билан қуйидагича бирикма ҳосил қилади:



2. Оксимлар: улар икки хил шаклда бўлади:

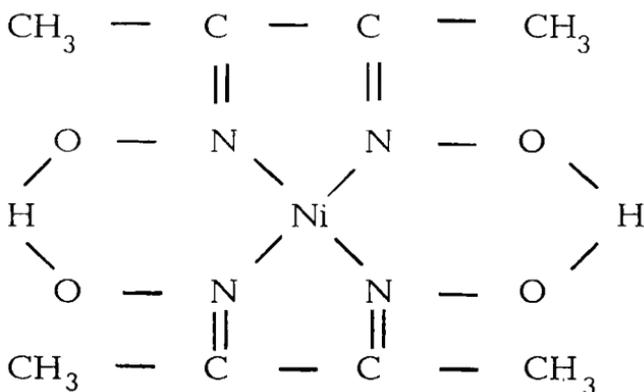


Водород шаклидаги (б) метал билан алмашиниши мумкин. Бу синфга диметилглиоксимни кўрсатиш мумкин:



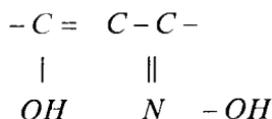
Бу реактив Ni, Pd(II) ва Fe(II) билан хос реакция беради.

Масалан:

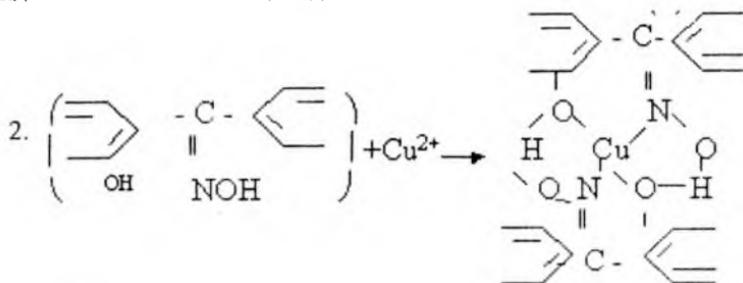


3. Оксиксимлар:

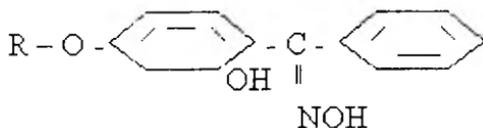
Оксиксимлар молекуласида оксим ва гидроксил гурuhlари бўлади:



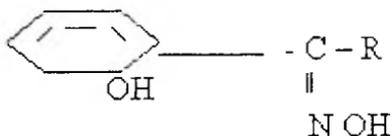
liх (люкс) деб аталувчи оксиоксим Си (II) иони билан куйидагича хелат хосил қилади:



Шунга ўхшаш саноатда АБФ (2 - гидрокси - 4 - алк (C₇C₉) оксибензофеноксим):



ва ОМГ (2 - гидрокси - 5 алк (C₄ C₅) - алконфеноксим):



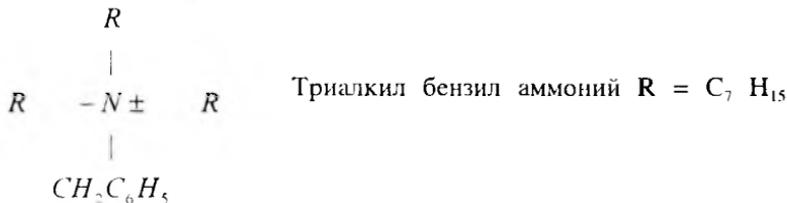
каби реагентлар ишлаб чиқарилади.

Хелат хосил қилувчи реагентлар оддий экстрагентларга қараганда мураккаб ва қиммат. Аммо уларнинг танловчанлиги юқори чунки, мустақкам хелат хосил қилиш учун маълум валентликка ва катталикка эга бўлган метал иони керак. Шунинг учун саноатда улар кенг қўлланилапти.

5.5. Анион алмашув экстракция

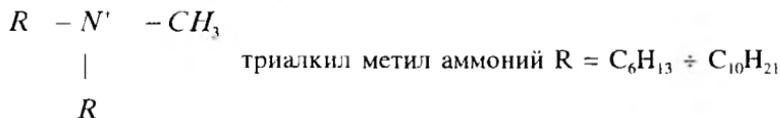
Гидрометаллургияда ишлатиладиган экстрагентларнинг ўпчилиги анионалмашувчи – тўртламчи аммоний асосларидир. Улар аммоний иони (NH_4^+) нинг хосиласи бўлиб, тўртта протон алкил радикалига алмашган. Бу кучли асос бўлиб, кислоталар билан тулоқотда бўлганда тузлар хосил қилади ва анионалмаштириш обилиятига эга бўлади.

Кўпчилик тузлар таркибида алкил ($\text{R}-\text{C}_7-\text{C}_9$) метил ва бензил радикали катионлари бўлади, масалан



C_9H_{17}

триалкил бензил аммоний хлориди ТАБах деб аталади.



Бу реагент хорижда Аликват 336 ($\text{R}-\text{C}_6 \div \text{C}_{10}$) ва Адоген 464 ($\text{R}=\text{C}_8 \div \text{C}_{10}$) деб аталади.

Тўртламчи аммоний асосининг (ТАО) тузлари ионалмашув қўли билан метал ионларини экстракциялайди:

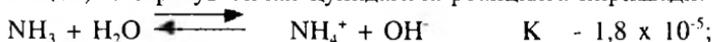


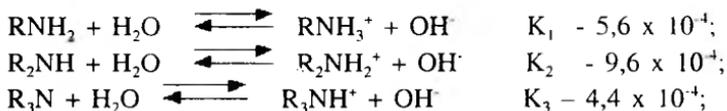
Бу ерда n - металл анионнинг заряди;
 m – ТАО тузи анионининг заряди;
 A - кислота аниони.

ТАО- кучли асос бўлгани учун экстракция жараёни кислотали а ишқорли эритмаларда олиб борилиши мумкин.

Аминлар саноатда кўп қўлланилади. Улар 7 тадан 9 тагача глерод атомлари бўлган радикаллардан ташкил топган. Жумладан, триалкиламин (ТАА) $(\text{C}_7\text{H}_{15} \div \text{C}_9\text{H}_{17})_3 \text{N}$

Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар паст асослидир аммиакка яқин). Улар сув билан қуйидагича реакцияга киришади:

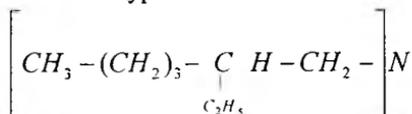




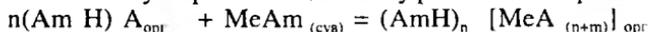
Бу ерда $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.

Ишқорли шароитда бу реакциялар чап томонга йўналган бўлиб, аминлар бетараф молекула ҳолида бўлади. Шунинг учун аминлар билан метали анионларни фақат кислотали шароитда экстракциялаш мумкин.

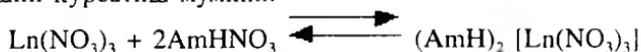
Экстрагентларнинг экстракциялаш қобилияти уларнинг қурилишига ҳам боғлиқ. Оддий қурилишга эга экстрагентларга нисбатан углеводород занжири тармоқланган экстрагентларнинг экстракциялаш қобилияти сустрок, масалан, три -Н- актиламин $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ кучсиз кислотали эритмадан молибденни тақсимланиш коэффициентини $D = 200$ билан, три (2- этилгексил) амин эса $D < 1$ билан экстракциялайди, чунки иккинчи реганетнинг қурилиши:



Сабаби тармоқланган углеводород радикали азот атомини тўсиб қўяди. Бундан ташқари, амин ва ТАО тузлари билан экстракция комплекс тузлар ҳосил қилиш туфайли ҳам бориши мумкин:



Бунга мисол қилиб, Лантан нитратини кислотали эритмасидан экстракциялашни кўрсатиш мумкин:



ТАО ва аминлар эритувчиларда (керосин ва бошқалар) кам эрийди.

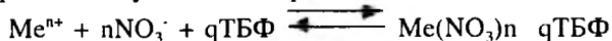
Эрувчанликни ошириш учун эритувчига тўғри занжирли қурилишга эга бўлган спиртлар қўшилади.

Аминлар тузларининг эрувчанлиги $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ га қараб озайиб боради.

5.6. Экстракцияда мувозанат

Бетараф экстрагентлар билан экстракциялашда мувозанат

Бетараф экстрагентларга мансуб бўлган ТБФ металл молекулалари билан қуйидагича бирикма ҳосил қилади.



Суюлтирилган эритмалар учун ($f_{Me^{n+}} = f_{Tb\Phi}=1$) реакциянинг мувозанат доимийлиги

$$K_c = [Me(NO_3)_n \cdot qTb\Phi]_{орг} / ([Me^{n+}]_{сыв} [Tb\Phi]_{орг}^q [NO_3^-]_{сыв}^n)$$

таксимланиш коэффициенти

$$D = [Me(NO_3)_n \cdot qTb\Phi]_{орг} / [Me^{n+}]_{сыв}$$

у холда $K_c = D / ([Tb\Phi]_{орг}^q [NO_3^-]_{сыв}^n)$ бўлади.

Экстракция нитратли мухитда олиб борилаётган бўлса, NO_3^- ионларининг концентрациясини ўзгармас деб қабул қилса бўлади. у холда

$$K_n(NO_3^-) = K^1 \text{ десак, } D = K^1 [Tb\Phi]_{орг}^q \quad \text{ёки}$$

$$\lg D = \lg K^1 + q \lg [Tb\Phi]_{орг} \quad \text{бўлади.}$$

$\lg D - \lg [Tb\Phi]_{орг}^q$ диаграммасидаги туғри чизик оғиш бурчагининг тангенси реакциянинг салват сонини (m) беради.

Металларни нитратли эритмалардан $Tb\Phi$ ёрдамида олишда, эритмага кўшимча NO_3^- ионлари кўшилса, экстракция кўрсаткичлари анча яхшиланади. Бунга сабаб: 1) диссоцияланмаган $Me(NO_3)_n$ молекулаларининг кўпайиши D нинг қийматини ортишига олиб келади; 2) эритмага янги кўшилган NO_3^- ионларининг гидратланиши Me^{n+} ионларини куршаб турган сув диполларининг камайишига, бу эса унинг экстрагент молекуласи билан осонроқ салватланишига сабаб бўлади.

Экстракция жараёнида органик фазага маълум миқдорда кислота ҳам ўтади. Масалан, кислотанинг концентрацияси 4 моль/л гача бўлса, $Tb\Phi$ х $2HNO_3$ миқдорда ўтади. Бу D нинг қийматини камайтиради. Агар, Zr, Hf экстракцияланаётган бўлса, эритмада HNO_3 нинг кўпайиши D нинг ортишига сабаб бўлади. чунки тузнинг гидролизланиши камаяди. Бундан ташқари, таксимланиш коэффициенти нинг қиймати H^+ ионларига ҳам боғлиқ, чунки



Реакциянинг мувозанат доимийлиги

$$K_m = \frac{[Zr(NO_3)_4 \cdot 2Tb\Phi]_{орг}}{[Zr(OH)_2^{2+}]_{сыв} [NO_3^-]_{сыв}^4 [H^+]_{сыв}^2 [Tb\Phi]_{орг}^2}$$

таксимланиш коэффициенти

$$D = K_c [NO_3^-]_{сыв}^4 [H^+]_{сыв}^2 [Tb\Phi]_{орг}^2 \quad (5.1)$$

(5.1.) тенгламага мувофик, эритмада HNO_3 нинг концентрациясининг ортиши цирконий ва гафнийларнинг тақсимланиш коэффициентларини катталашшига олиб келади. Аммо ажралиш коэффициенти $\beta = D_{Zr} / D_{Hf}$ камаяди. Бунга сабаб, кислота микдорининг ортиши билан D_{Hf} нинг қиймати D_{Zr} никига нисбатан тезроқ ўсади. Шунинг учун цирконий ва гафний бўлган эритмадан ТБФ ёрдамида фақат цирконийнинг ажратиб олиш учун экстракцияни 5н азот кислота эритмасида олиб борилади.

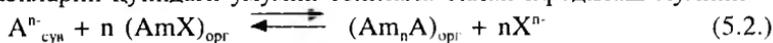
Анион алмашув экстракциясида мувозанат

Металл ионлари эритмада ҳар хил кўринишга ва табиатга эга.

Масалан, вольфрам, рений, молибден каби металллар оддий ёки полимер анионлари кўринишида (ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, HWO_5^-), кобальт, темир, платина ва бошқалар комплекс бирикма ҳолда (CoCl_4^{2-} , FeCl_4^- , PtCl_6^{2-} , TaF_6^{2-}) бўладилар.

Бундай ионлар анионалмашув экстракцияси ёрдамида эритмадан ажратиб олиниши мумкин.

Анионалмашув экстракциясида содир бўладиган кимёвий жараёнларни қўйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:



бу ерда, X - кислота аниони $Am^+ - NR_4^+$ ёки $NRqH_4^{+q}$, $q=1-3$. Реакциянинг мувозанат доимийси

$$K_n = \frac{[Am_n A]_{\text{орг}} [X^{n-}]_{\text{сув}}^n}{[A^{n-}]_{\text{сув}} [Am X]_{\text{орг}}^n}$$

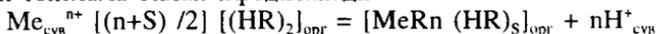
Тақсимланиш коэффициенти $D = \frac{[Am_n A]_{\text{орг}}}{[A^{n-}]_{\text{сув}}}$

$$U \text{ ҳолда } \lg D = \lg K_n + n \lg [Am X]_{\text{орг}} - n \lg [X]_{\text{сув}} \quad (5.3)$$

5.3 ифодадан кўриниб турибдики, эритмада X^- ионларининг кўпайиши D нинг қийматини камайишига олиб келади. Агар экстрагентнинг концентрацияси ўзгармас ($[AmX]_{\text{орг}} = \text{const}$) бўлса, у ҳолда $\lg D = f(\lg [X]_{\text{сув}})$ бўлади ва бу туғри чизик оғиш бурчагининг тангенсин анион заряди (n) га тенг бўлади. Агар, $(AmX)_{\text{орг}} = 1$ ва $(X)_{\text{сув}} = 1$ бўлса, у ҳолда $K = D$ бўлади.

Катион алмашув экстракциясида мувозанат

Органик кислоталар билан катионларни экстракциялаш қуйидаги тенглама билан ифодаланади.



Бу ерда S - қушимча салватланган кислота молекуласи,

$(HR)_2$ - кислотанинг жуфтланган молекуласи.

Реакциянинг мувозанат доимийлиги

$$K_c = [\text{MeRn}(\text{HR})_s]_{\text{орг}} [\text{H}^+]_{\text{сув}} / (\text{Me}^{n+})_{\text{сув}} (\text{HR})_2^{(n+s)/2}_{\text{орг}}$$

Таксимланиш коэффициенти

$$D = [\text{MeRn}(\text{HR})_s]_{\text{орг}} / [\text{Me}^{n+}]_{\text{сув}} \quad \text{бўлса,}$$

$$\text{У ҳолда } K_c = D [\text{H}^+]_{\text{сув}}^n / [(\text{HR})_2]_{\text{орг}}^{(n+s)/2} \quad (5.5)$$

$$\text{Ёки } \lg D = \lg K_c + [(n+s)/2] \lg [(\text{HR})_2] + n \text{pH} \quad (5.6)$$

Фараз қилайлик, экстрагент керагидан ортикча, яъни $[(\text{HR})_2]_{\text{орг}}$

$\gg [\text{Me}^{n+}]_{\text{сув}}$ у ҳолда $(\text{HR})_{2/\text{орг}}$ ўзгармас микдор.

Агар $D(\text{H}^+)_{\text{сув}} = K^1$ десак 5.5. тенгламадан $K = D[\text{H}^+]^n$ ёки

$$\lg D = \lg K^1 + n \text{pH} \quad (5.7.)$$

келиб чиқади. 5.6. ва 5.7. тенгламалар тахлили шуни кўрсатадики, катионларни органик кислоталар билан экстракциялаганда жараённинг таксимланиш коэффициенти, шунингдек, ажратиб олиш даражаси (ϵ) эритмадаги водород ионларининг концентрациясига боғлиқ бўлади, яъни $\lg D = f(\text{pH})$ бўлиб, у катионнинг концентрациясига боғлиқ бўлмайди. Тўғри чизикнинг оғиш бурчаги катион зарядига тенг.

Агар фазалар ҳажми тенг ва $D=1$ бўлса, экстракциялаш даражаси 50 фоиз бўлади. у ҳолда $\lg D = 0$ ни 5.7. тенгламага қўйиб, pH нинг қийматини топамиз. Бу ярим экстракциялаш $\text{pH}_{1/2}$ деб аталади.

Алифатик монокарбон кислотаси билан катионларнинг экстракцияланишини ўрғаниш ҳақиқатан ҳам экстракция кўрсаткичлари эритманинг pH га боғлиқ эканлигини кўрсатди. Тажриба натижалари тахлил қилиниб, қуйидаги хулосага келинган:

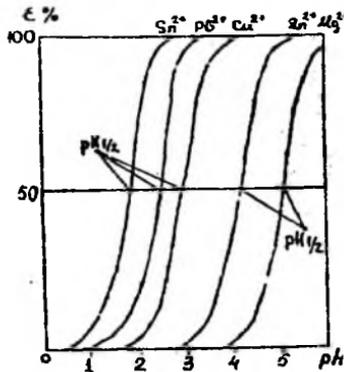
1) $\epsilon - \text{pH}$ эгри чизик бир хил зарядли ҳамма катионлар учун бир хил кўринишга эга, аммо ҳар бир катионнинг сувли фазадан органик фазага утиши pH нинг маълум оралиқ қийматига тўғри келади (5.2.- расм).

2) Катионнинг 50 фоиз микдорда органик фазага ўтгандаги pH нинг қиймати шу катион учун ярим экстракцияланиш нордонлиги (pH) деб қабул қилинган ва металллар шу бирлик қиймати бўйича маълум тартибда жойлашган (5.1- жадвал).

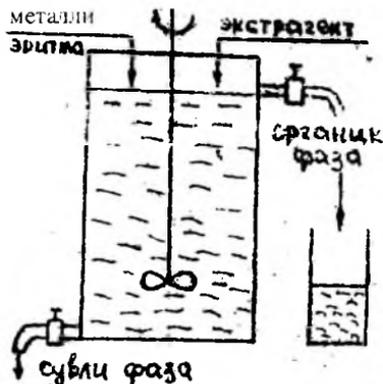
3) pH қиймати катта бўлган катионлар кийинрок экстракцияланади.

4) Жадвалда юқорида турган катион ўзидан пастда турган ҳамма катионларни органик фазаладан сиқиб чиқаради.

5) Ҳар хил зарядли метал ионларини монокарбон кислотаси билан экстракцияланиши $\text{Me}^{3+} > \text{Me}^{2+} > \text{Me}^+$ тартибда сусайиб боради. Бу паст зарядли катионларнинг катта зарядли катионларга нисбатан гидратланиш энергияси юқори эканлигини ҳам кўрсатади.



5.2.-расм. Икки валентли катионларни алифатик моно карбон кислота билан экстракциялаганда ажратиш да ражасининг рН га боғлиқлиги.



5.3.- расм. Даврий экстракциялаш дастгоҳининг чизмаси.

Юқоридагилардан фойдаланиб, хоссалари яқин бўлган металлларни экстракция ёрдамида бир-биридан ажратиш олиш мумкин. Агар бирикмалар органик фазада полимерланса экстракциянинг тенгламаси қуйидагича ёзилади:



бу ерда x – полимерланиш даражаси.

Органик фазадаги металнинг моляр концентрациясини $[Me]_{орг}$ билан белгиласак, у ҳолда полимернинг моляр концентрацияси

$$[MeR_n(HR)_s]_x = [Me]_{орг} / x \quad \text{бўлади.}$$

5.8. реакциянинг мувозанат доимийси

$$K_c = \frac{[Me]_{орг} [H^+]_c^{xn}}{X} / [Me^{n+}]_c^x [(HR)_2]_{орг}^{x(n+s)/2}$$

Алифатик монокарбон кислотаси билан экстракциялашда катионларнинг $pH_{1/2}$ қиймати

Me^{3+}	$pH_{1/2}$	Me^{2+}	$pH_{1/2}$	Me^+	$pH_{1/2}$
Bi	0,46	Sh	1,96	Ag	3,5
Fe	0,99	Pb	2,25	Cs	4,6
Ti	1,3	Cu	3,14	Rb	4,6
Sb	2,3	Cd	3,78	K	4,6
Ga	2,58	Zn	4,32	Na	5,10
Cr	2,64	Ca	4,38	Li	5,74
Jn	3,13	Ba	4,39		
Al	3,19	Ni	4,56		
Ce	3,42	Co	4,68		
v	3,42	Mn	4,74		
La	3,59	Mg	4,79		

$[Me]_{opr} / [Me^{n+}]_c = D$ эканлигини инобатга олиб, ёки

$$K_c x = D [H^+]^{xn} / [Me^{n+}]_c^{x-1} [(HR)_2]_{opr}^{x(n+s)/2}$$

$$\lg D = \lg K_c + \lg x + (x_1) \lg [Me^{n+}]_c + [x(n+s)/2] \lg [(RH)_2] + xn pH \quad (5.9)$$

5.9. ифодадан шуни айтиш керакки, полимерланиш содир бўладиган экстракцияда жараён кўрсаткичларига мухитнинг нордонлиги, металл ва экстрагент ионларининг концентрациялари таъсир қилар экан.

5.7. Экстракцияда синергент самараси

Бирор металлни эритмадан ажратиб олиш учун иккита экстрагент аралашмасидан фойдаланилса, жараённинг кўрсаткичлари шу экстрагентларни алохида-алохида ишлатилганда берган самараларидан юкори бўлади. буни синергент самара дейилади.

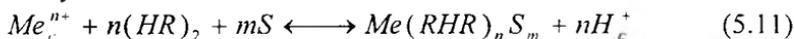
Синергизм ходисасига сабабчи бўлган, органик фазада юз берадиган кимёвий жараёнларни мисоллар ёрдамида тушунтирамиз. Катионалмашув (HR) ва бетараф (S) экстрагентлар аралашмаси билан экстракция олиб борилса, қуйидаги ходиса юз беради:



яъни метали бирикмадаги салват боғ билан боғланаган HR молекуласи ўз ўрнини бетараф S молекуласига алмаштириб, эркин HR ҳолга ўтади ва бу молекула яна қўшимча металл иони билан бирикади. Бу эса тақсимланиш коэффициенти D нинг ортишига (1000 – 10000 марта)

олиб келади.

Бундан ташқари синергент самара куйидаги реакция хисобига бўлиши мумкин.



5.11.- реакция натижасида йирик молекула ҳосил бўлиб, бу молекулада координацион бог кўп бўлганлиги сабабли, қўшимча металл ионларини бириктириб олади.

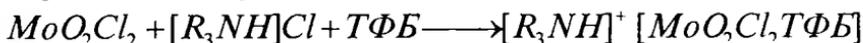
Металли органик бирикмадан гидрат сувини бетараф реагент молекуласи сиқиб чиқариши хисобига синергент самара бериши мумкин:



Натижада юқори экстракциялаш қобилиятига эга бўлган комплекс ҳосил бўлади.

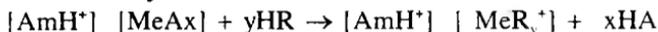
Анионалмашувчи (ТОА, аминлар) ва бетараф (ТБФ) аралашмаси берган самара унчалик юқори даражада эмас. Бу тизимда синергизмни (5.12) реакция ёрдамида изохлаш мумкин.

Масалан, ТОА ва ТБФ аралашмаси ёрдамида молибденни хлорид кислотали эритмадан экстракциялаш реакцияси



бўлади.

Анион алмашувчи ва катион алмашувчи экстрагентлар аралашмаси ҳам синергент самара бериши мумкин. Бу тизимда синергизм сабаби комплексидаги аорганик аниони органик анион билан алмашуви хисобига бўлади.



бу ерда

HR - органик кислота;
HA - аорганик кислота;
AmH⁺ - органик катион.

5.8. Экстракция жараёнини амалга ошириш усуллари ва дастгоҳлари

Экстракция жараёни икки хил усулда- даврий ва узлуксиз олиб борилиши мумкин. Қайси бир усулни танлаш асосан тақсимланиш коэффицентининг қийматига ва эритманинг микдорига (заводнинг қувватига) боғлиқ.

Агар, D катта қийматга ва металл эритманинг ҳажми нисбатан кичик бўлса, даврий усул қабул қилинади.

Даврий усулда экстракциялаш учун (экстрактор) экстракция жараёни олиб бориладиган дастгоҳ маълум ҳажмдаги эритма билан

гулдирилиб, унга аниқ микдордаги экстрагентнинг бир улуши қўшилади за 5- 10 минут давомида аралаштирлади. Сунгра аралаштиргич гухтатилиб, фазалар ажралгунга қадар кутилади. Органик фаза енгил бўлганлиги сабабли у эритманинг юқори қисмида йиғилади ва махсус кумрак ёрдамида бошқа идишга ўтказилади. (5.3- расм).

Дастгоҳда қолган эритмага экстрагентнинг янги бир улуши қўшилиб, жараён қайтарилади ва керак бўлса, жараён учинчи, гуртинчи ва хоказо марта қайтарилиши мумкин. Металл тўлиқ органик фазага ўтказилгандан кейин сувли фаза чиқиндиҳонага ёки ундан бошқа моддаларни ажратиб олиш учун, йиғилган органик фаза эса ээкстракцияга жўнатилади. Жараён неча марта кераклигини суйидагича мулоҳаза юритиш билан аниқлаши миз мумкин: айттайлик, металлнинг эритмадаги дастлабки концентрацияси $C_{сув}^o$; n - марта экстракциялагандан сўнг қолдиқ концентрацияси $C_{сув}^n$ ва эритманинг ҳамми $V_{сув}$, экстрагентнинг бир улушининг ҳамми $V_{орг}$ бўлсин, $D, V_{сув}$ за $V_{орг}$ ларнинг қийматлари экстракциянинг ҳамма босқичларида ўзгармас десак, у ҳолда:

1 – босқич экстракция учун қуйидаги тенгликни оламиз :

$$C_{орг}^1 V_{орг} + C_{сув}^1 V_{сув} = C_{сув}^o V_{сув} \quad (5.13)$$

Бу ерда $C_{орг}^1$ ва $C_{сув}^1$ – органик ва сувли фазалардаги металл концентрацияси.

$C_{орг}^1 = DC_{сув}^1$ бўлганлиги учун 5.13. тенглама қуйидаги сўринишга эга бўлади: $D C_{сув}^1 V_{орг} + C_{сув}^1 V_{сув} = C_{сув}^o V_{сув}$

ёки $C_{сув}^1 / (V_{сув} + DV_{орг}) = C_{сув}^o V_{сув}$ ва

$$C_{сув}^1 = C_{сув}^o [V_{сув} / (V_{сув} + DV_{орг})] \quad (5.14)$$

шунингдек, 2-босқич учун

$$C_{сув}^2 = C_{сув}^1 [V_{сув} / (V_{сув} + DV_{орг})] = C_{сув}^o [V_{сув} / (V_{сув} + DV_{орг})]^2$$

n – босқич учун

$$C_{сув}^n = C_{сув}^o [V_{сув} / (V_{сув} + DV_{орг})]^n \quad (5.15)$$

5.15. тенгламани тахлил қилиб айтганда, эритмадаги металлни қолдиқ концентрациясини энг кичик қийматга оз хажмдаги экстрагент билан кўп мартаба экстракциялаш орқали эришиш мумкин. У

Тенгламадаги ҳамма ифодаларнинг қийматлари маълум бўлганлиги сабабли n нинг қийматини аниқласа бўлади. Бунинг учун $C_{сув}^n / C_{сув}^o = B$ ва $[V_{сув} / (V_{сув} + DV_{орг})] = A$ десак, $A^n = B$ бўлади у ҳолда,

$n = I g_A B$ ни оламиз.

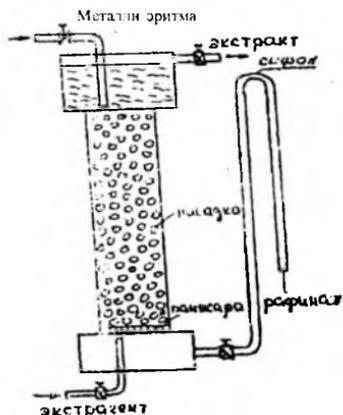
Таксимланиш коэффиценти кичик кийматга эга бўлиб, эритманинг хажми катта бўлган ҳолларда ундан металлни ажратиб олиш учун узлуксиз экстракция усулини қўллаш мақсадга мувофиқдир.

Узлуксиз экстракцияни тўсикли (насадкали) ёки ликопчали нульсацияланувчи калонналарда, аралаштирувчи- тиндирувчи ва марказга интилма экстракторларда олиб борилади.

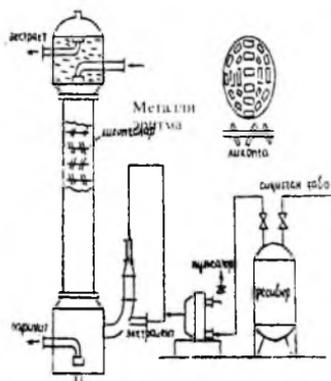
Экстракциялаш калонналари тик қувурдан иборат бўлиб, унинг маълум қисми юмалоқ (ёки чузинчоқ) шаклдаги (сопол, чинни ёки пулат) соққалар билан тўлдирилади. Бу насадка деб аталади. Насадканинг вазифаси эритма ва органик суюқликни парчалаб, уларнинг мулоқот юзаларини катталаштиришидир.

5.4.- расмда насадкали экстракциялаш колоннасининг чизмаси кўрсатилган.

Калоннанинг пастки қисмидан органик суюқлик, устки қисмидан сувли эритма берилади. Оғирлик кучи ҳисобига эритма юқоридан пастга, органик модда эса енгил бўлганлиги сабабли пастдан юқорига қараб ҳаракатланади. Колоннанинг насадкаси юқори қисмида фазалар ажралади ва экстракт жумрак орқали коланнани тарк этади. Сувли эритма эса сифон ёрдамида колоннанинг пастки қисмидан бошқа дастгоҳда узатилади.



5.4.-расм. Насадкали экстракторнинг чизмаси.



5.5.- расм. Пульсация мосламаси бўлган ликопчали экстракциялаш колоннасининг чизмаси.

Сифон колоннадаги эритма баландлигини бир хил ушлаб

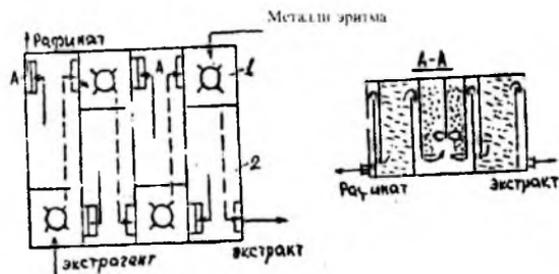
туришга хизмат килади.

Экстракциялаш колоннаси ичига насадка ўрнига бир-биридан маълум баландликда бир қанча ликопчалар ўрнатилган бўлса, бу дастгоҳ ликопчали колонналар деб аталади. Ликопчаларда жуда кўп туртбурчакли тешикчалар бор. (5.5- расм).

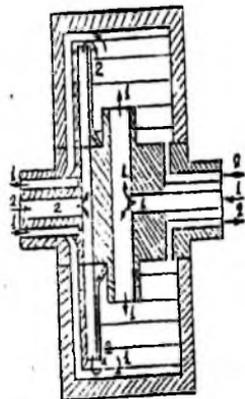
Тешикчалар юқорига ва пастга қараб эгилган қирқимлар бўлиб, бу қирқимларнинг йўналиши кўшни ликопчалардаги қирқимларнинг йўналишига қарама-қарши бўлади. Бу эритманинг парчаланишига ва унга айланма-илгарилама (қуюн) ҳаракати билан эритмани пастга қараб, органик суюқликни эса юқорига қараб юришига имкон беради. Ликопчали колонналарда экстрагент билан метали эритма жуда яхши аралашади.

Насадкали ва ликопчали колоннадаги эритмага илгариланма-кайтма ҳаракат (пульсация) ато этилса, бу дастгоҳларнинг унумдорлиги 3- 4 марта юртиши мумкин. Пульсация сиқилган хаво (компрессор) ёрдамида амалга оширилади.

Эритмалардан металлларни экстракция усули билан ажратиб олиш учун аралаштирувчи- тиндирувчи экстракторлардан ҳам фойдаланилади. Аралаштирувчи- тиндирувчи экстракторлар туртбурчакли кутисимон шаклда бўлиб, ички қисми катакчаларга бўлинган (5.6- расм). Биринчи гуруҳ катакчалар экстрагент билан



5.6.-расм. Аралаштирувчи-тиндирувчи экстракторларнинг чизмаси; 1-аралаштирувчи катакча; 2-тиндирувчи катакча.



5.7.-расм. Марказга интилма экстракторнинг чизмаси: 1) эритма, 2) экстрагент

эритмани аралаштириш учун иккинчи гурух катакчалар эса аралашмани тиндириб, уни органик ва сувли фазаларга ажралишга хизмат қилади. Катакчалар бир- бирига тугаштирилиб кетма-кетликни (каскад) ҳосил қилади. Металли эритма органик суюқликка қарама-қарши йуналишда ҳаракат қилади. Янги металсиз органик фаза концентратияси энг оз бўлган эритма билан учрашади. Бу эритмадан металлни тўлиқ ажратиб олишга имкон беради.

Аралаштирувчи- тиндирувчи экстракторларнинг афзалликлари- бу дастгоҳларнинг кўп босқичли жараён учун самаралилиги, бесунақай бўлса ҳам пастқам биноларга жойлаштириш мумкинлигидир. Камчилиги эса айланувчи қисмларининг кўплиги, фазаларни секин ажралишидир.

Юқорида зикр этилган экстракторларнинг унумдорлиги асосан органик ва сувли фазаларнинг ажралиш тезлигига боғлиқ, чунки металл ионларининг органик фазага ўтиш тезлиги катта бўлиб, 3- 5 дақиқа етарли. Органик ва сувли фазаларнинг ажралишини тезлаштириш учун, экстракция жараёни марказга интилма экстракторларда олиб бориш яхши натижалар беради. Бу экстракторнинг асосий қисми ротор бўлиб, унга тешикланган тасма спирали жойлаштирилган (5.7. расм). Ротор ариқчалли ўққа ўтказилган ва у минутага 2000- 2500 марта тезлик билан айланади.

Органик суюқлик ўқ ариқчаси орқали роторнинг чекка қисмига, эритма эса унинг марказига юборилади. Марказга интилма куч таъсирида сувли эритма, нисбатан оғир бўлганлиги учун марказдан чеккага қараб, органик модда эса енгил бўлганлиги сабабли эритма йуналишига қарама-қарши, чеккадан марказга қараб ҳаракатланади. Тасма тешикчаларидан ўтиш даврида фазалар ўзаро кўп маротаба учрашишлари мумкин. Сувли эритма ўқ ариқчаси орқали роторнинг чеккасидан, органик суюқлик эса унинг марказидан чиқариб юборилади.

Марказга интилма экстракторларнинг афзалликлари шуидан иборатки, улар ихчам, унумдор ва зичликлари яқин бўлган суюқликларни ҳам бир-бирдан ажратишга қулай. Камчилиги- кимёвий реакция секин кетадиган жараён учун қўллаб бўлмаслиги. Чунки суюқликларнинг дастгоҳ ичида бўлиш вақти жуда қисқа.

Эритмадан металлни ажратиб олиш мақсадида узлуксиз, қарши оқимли экстракция усули режалаштирилган бўлса, мулжалланган кўрсаткичларга эришиш учун жараён нечта босқичда олиб бориш кераклигини аниқлаш зарур. Босқичлар сонини (мувозанат чизиги) ва ишчи чизиклар орасида поғоначалар қуриш йўли билан топилади. Ишчи чизикни қуриш учун, олдин материаллар тенглигидан фойдаланиб, унинг тенграмаси аниқланади.

Айтайлик, жараён 5.8.- расмда кўрсатилганидек борсин. Бунда экстрагент биринчи боскичга берилиб, охириги боскичдан металл эритма эса охириги боскичга берилиб, биринчисидан чиқариб юборилади. Хамма боскичлар учун органик ва сувли фазалар нисбати $(V_{\text{сுவ}}) / (V_{\text{орг}} \cdot l / \text{соат})$ ўзгармас бўлса, биринчи боскич учун куйидаги ифодани ёзишимиз мумкин.

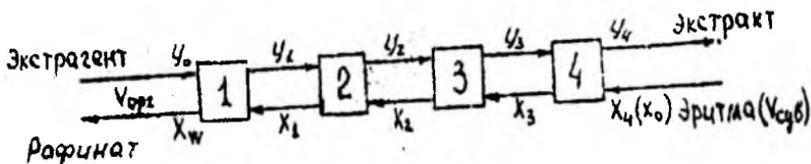
$$V_{\text{сுவ}} X_1 + V_{\text{орг}} Y_0 = V_{\text{сув}} X_w + V_{\text{орг}} Y_1$$

бундан

$$Y_1 = Y_0 + [V_{\text{сув}} (X_1 - X_w)] / V_{\text{орг}}$$

Бу ерда X_i, Y_i – металлни органик ва сувли фазалардаги концентрацияси. Ифода x ва y координаталарда оғиш тангенс бурчаги $\tan \alpha = V_{\text{сув}} / V_{\text{орг}}$ га тенг бўлган, а (X_0, Y_0) нуктадан ўтувчи тўғри чизик генгламасидар. Кўпинча $Y_0=0$ бўлганлиги учун а нукта X ўқида ётади. Бу тўғри чизик ишчи чизик деб аталади.

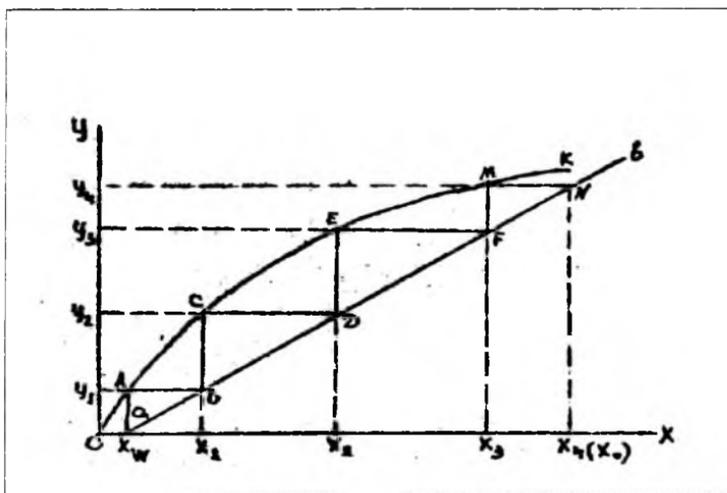
Экстракция жараёнининг мувозанат чизиги ОК, ишчи чизиги ав бўлсин (5.9.- расм). Бу чизиклар орасида погончалар курамыз.



5.8.-расм. Узлуксиз, қарши оқимли, кўп боскичли экстракциялаш чизмаси.

Бунинг учун а нуктадан (X_0) X ўқига перпендикуляр ўтказамиз. Бу чизикни изотерма билан кесишгунча давом эттириб А нуктани топамиз. А нуктадан U ўқига перпендикуляр ўтказиб U_1 топилади. U_1A чизигини ўнгга давом эттирсак, у ишчи чизик билан В нуктада кесишади. В нуктадан X ўқига перпендикуляр ўтказиб X_1 ни ўнгра С, U_2, D , нукталарни топамиз ва хоказо. Ушбу мисолда экстракция қараёни 4 боскичдан иборат экан.

Реэкстракция жараёни (металлни органик фазадан сувли фазага ўтказиш) экстракция жараёни билан бир хил бўлиб, унинг боскичлари оинини аниқлаш учун ҳам юқорида зикр этилган усул қўлланилади. Вақат реэкстракциянинг ишчи чизиги изотерма юқорисида жойлашади, чунки металлнинг органик фазадаги бошланғич концентрацияси $y = y_n$ охиригиси $y=0$; сувли фазада эса бошланғич концентрацияси $X=0$ охиригиси $X=X_n$ бўлади.

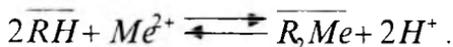


5.9.- расм. Экстракциялашнинг босқичлари
сонини аниқлаш.

6- боб. Ионалмашув жараёнлари

6.1. Умумий тушунчалар

Ионитлар деб аталувчи каттик моддаларнинг ўз ионларини ишораси бир хил бўлган эритмадаги ионларга алмаштириши хисобига эритмадан металл ионларини ажратиб олишига ионалмашув жараёнлари ийилади. Масалан:



Бу ерда, чизикча билан ионит фазаси белгиланган Me^{2+} металл иони.

Ионитлар ўзида ионоген гуруҳлари бўлган уч улчамли полимер эки дурлик тўридан ташкил топган. Ионноген гуруҳлари / тўрға боғланган ионларнинг зарядига қарама-қарши ишорали зарядга эга бўлган эркин ионлардан иборат. Масалан: SO_3H ионоген гуруҳи бўлиб, SO_3^- - боғланган H^+ эркин ион дейилади.

Эркин ион эритмадаги ион билан алмашади. Алмашинувчи ионларнинг ишорасига қараб, ионитлар катионитлар ва анионитларга бўлинади. Агар ионитлар ҳам мусбат, ҳам манфий ишорали ионларга алмаштириш қобилиятига эга бўлса, уларни амфолитлар деб аталади.

Ионитлар эквивалент миқдорда ион алмаштирадилар.

Табиий ионитлар- алюмосиликатлар ва темиралюмосиликатлар шунинг тозалаш учун илгаридан қўлланиб келинган. Сунъий анорганик ионитлар – пермутитлар ва силикогеллар ҳозирда ҳам саноатда фойдаланиб келинмоқда.

Ҳозирги вақтда гидрометаллургияда катрон деб аталувчи сунъий органик ионитлар кенг тарқалган. Катронлар ёрдамида ўта ююлтирилган эритмалардан металлларни ажратиб олиш, хоссалари жуда кин бўлган металлларни бир- биридан ажратиш, ишлаб чиқариш инкинди сувларини заҳарли моддалардан тозалаш мумкин.

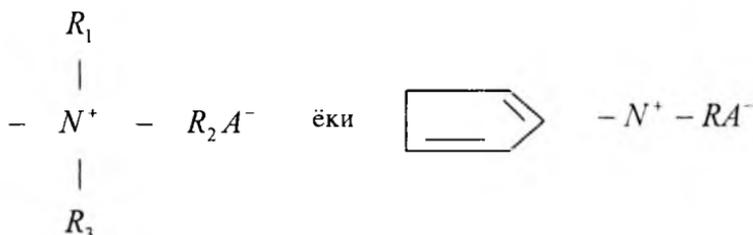
6.2. Катронларни синтез қилиш ва уларнинг таркиби хақида тушунчалар

Ионалмашувчи сунъий катронларнинг қурилиши пластмассалар қурилишига ўхшаш бўлиб, уларнинг таркибига ионноген гуруҳлар киритилиши ионитларга электрокимевий фаоллик бағишлайди. Катронлар юқори полимерли, углеводородлар занжирининг фазовий ўридан иборат бўлиб, боғланган (катионитларда $-SO_3^+$, $-COO^+$, $-PO^2_3$, $-AsO^2_3$ ва бошқалар; анионитларда $-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $\equiv N^+$ ва эркин (Cl^- , $-SO_3^-$, $-Na^+$, $-H^+$, $-K^+$ ва бошқалар) ионлардан ташкил топган.

Боғланган ион билан эркин ион биргаликда фаол гурухни ташкил қилади. Масалан: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COOH}$, NH_3Cl ва бошқалар. Катроннинг ионалмашув қобилияти фаол гурухининг диссоцияланиш даражасига боғлиқ, масалан, SO_3H тўлиқ диссоцияланади, шунинг учун, бундай катронлар билан ионалмашув рН нинг ҳамма қийматларида ҳам содир бўлади. Аксинча, COOH гурухлар хатто кучсиз кислотали эритмаларда ҳам кам диссоцияланади. Бундай катронларда ионалмашув фақат рН нинг маълум қийматларида содир бўлади.

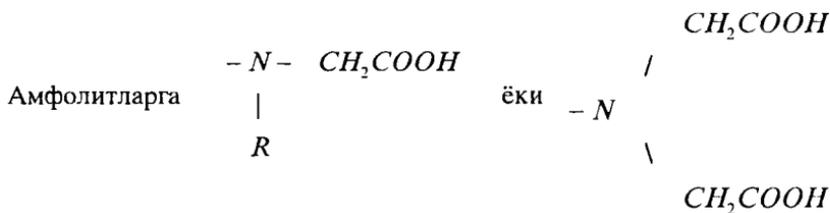
Катронлар фаол гурухининг диссоцияланиш даражасига қараб кучли ($-\text{SO}_3\text{H}$, PO_3H_2) ва кучсиз (COOH) кислотали катионларга, шунингдек, юқори ва паст асосли анионитларга бўлинади.

Юқори асосли анионитлар таркибида яхши диссоцияланувчи тўртламчи амомоний ёки пиридинли асослар бўлади:

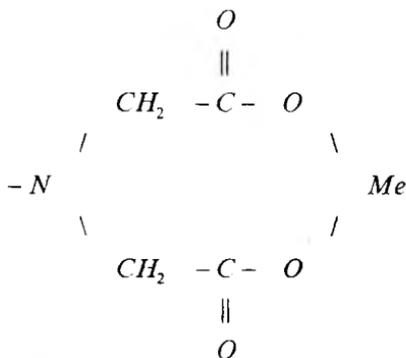
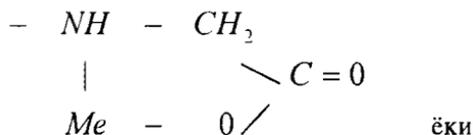


Бу ерда R_0 , R_1 , R_2 , R_3 , - углеводород радикаллари (синч) А- туз аниони. Бундай катронлар ҳар қандай мухитда ионалмашув хоссасига эга.

Паст асосли анионларга бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминогурухлар киради ва улар фақат рН 7 да диссоцияланади.

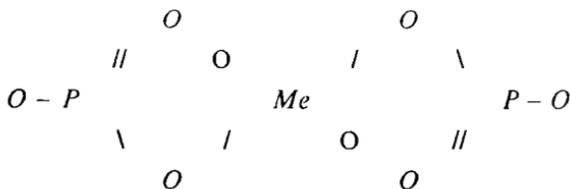


каби қурулишга эга бўлган катронлар киради. Улар металл ионларига нисбатан юқори танлаб «ютиш» қобилиятига эга. Чунки металл ионлари билан ҳелат турдаги комплекслар ҳосил қилади.



Қатронларнинг танлаш қобилиятини ошириш мақсадида уларнинг таркибига қўшимча гуруҳлар, ички комплекс ҳосил қилувчи моддалар киритилади.

Баъзи бир оддий ионитлар ҳам комплекс ҳосил қилиш хоссаига эга, масалан: $-PO(OH)_2$ фаол гуруҳли қатронлар Th^{4+} , UO^{2+} , Fe^{3+} ионлари билан бириқиб, қуйидагича комплекс (хелат) ҳосил қилади:

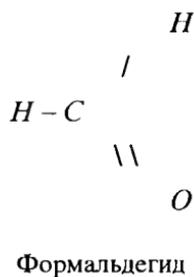
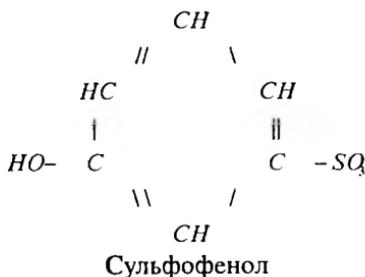


Оқорида айтилганлардан ташқари, ана шундай ионитлар борки, улар ионалмашув жараёнида эритмадаги ионларни оксидлаши ёки қайтариши мумкин. Уларни электрон ионалмашувчи (ЭИ) қатронлар дейилади ва лар икки синфга – оксидловчи (ЭИ⁺) ва қайтарувчи (ЭИ⁰) га ўлинадилар. ЭИ⁰ таркибида металл кукунлари (Си, Fe) ёки паст алентли гидрооксидлар $[Fe(OH)_2]$ бўлади. ЭИ⁺ таркибида эса оксидловчи сифатида металлларнинг юқори валентли гидрооксидлари

$[\text{Si}(\text{OH})_2 \text{Fe}(\text{OH})_3]$ бўлади.

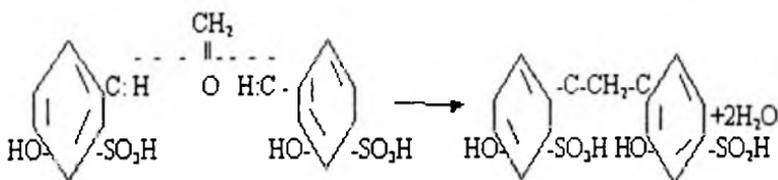
Қатронларни синтез қилиш учун пластмассалар олишда қўлланиладиган усуллардан, яъни бир улчамли органик бирикмаларни полимеризация ёки поликонденсациялаш усулларидан фойдаланилади. Кўпинча, синтез қуйидагича олиб борилади:

1) ионоген гуруҳи бўлган мономерларни полимеризациялаш ёки поликонденсациялаш; 2) олдин синтез қилинган полимер таркибига ионоген гуруҳларни боғлаш; 3) чизикли полимер таркибига ионоген гуруҳини боғлаб, турли полимерга айлантириш, масалан, фенолформальдегид, қатронини олиш учун хом ашё сифатида сульфифенол ва формальдегиддан фойдаланилади:

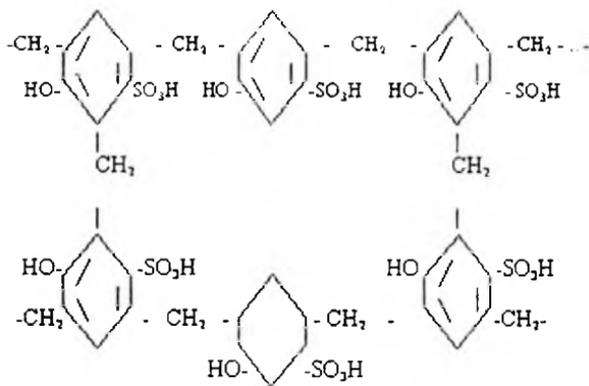


Поликонденсациялаш натижасида олдин молекулалар занжир ҳосил бўлади, сунгра занжирлар метилен кўприкчалар билан боғланади

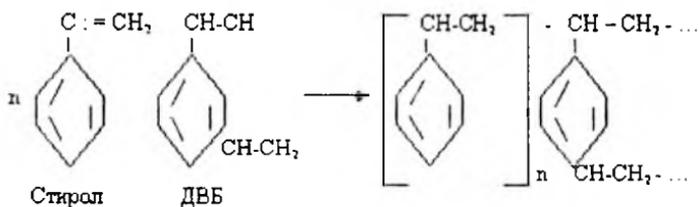
1. занжир ҳосил қилиш:



2. Занжирларнинг боғланиши:



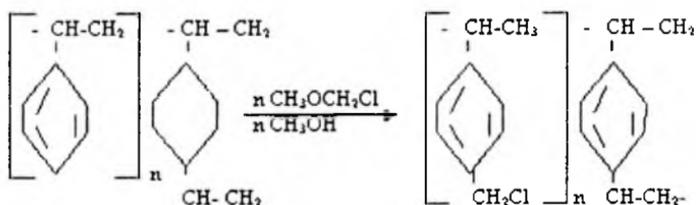
стирол билан дивинилбензолни (ДВБ) полимеризациялаш натижасида азотий сополимер олинади:



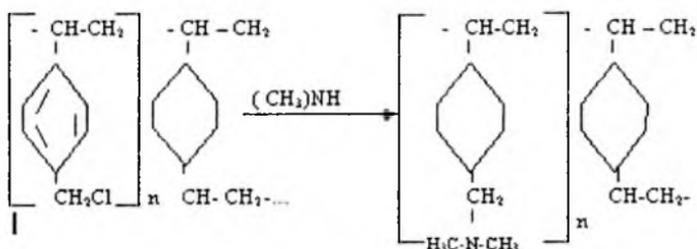
Бу ерда ДВБ кўприк хосил қилувчи вазифасини бажариб, олистирол молекулаларининг занжирини бир- бирига боғлаб туради. стирол билан ДВБ ҳар хил нисбатларда олиниб, турли катталиқдаги азотий қутичаларга эга бўлган қатрон олиш мумкин. Бу эса ироннинг маълум катталиқка эга бўлган ионларнигина ютишини ўминлайди.

Стирол билан ДВБ дан олинган сополимер кўпгина эналмашувчи қатронларни олиш учун хом- ашё ҳисобланади. Масалан, олимерни суюлтирилмаган сульфат кислотаси билан ювилса, SO_3 рухли кучли кислотали хоссага эга бўлган катионит олинади.

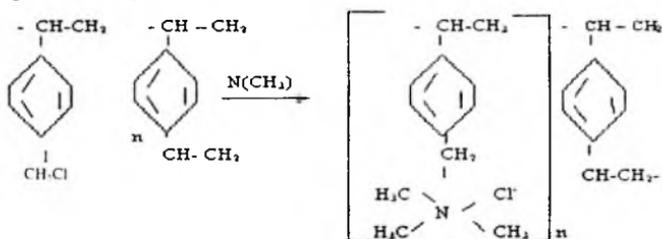
Анионитлар олиш учун сополимерни монохлорметил эфири план ювилади:



Хлорметилланган сополмерларни аминлаш орқали ҳар хил анионитлар олиш мумкин. Аммиак, бирламчи ёки иккиламчи аминлар билан аминланса, паст асосли анионитлар ҳосил бўлади, масалан:



Агарда учламчи аминлар билан аминланса, юқори асосли анионитлар ҳосил бўлади:



Аминлаш учун ҳар хил асосли аминлар аралашмасини ишлатилса, аралаш асосли аминлар олиш мумкин.

Ишлаб чиқаришда макроговакли ионитлар кенг қўлланилмоқда, чунки уларда ионалмашув жараёни тез ўтади ва улар катта ички юзага (40- 60 м²/г) эга. Микроговакли ионитларнинг ички юзаси бор йўғи 0,1-0,2 м²/г га тенг.

Макроговакли қатронларни олиш учун полимеризациялаш ёки поликонденсациялаш вақтида реакцияга кирувчи моддалардан ташқари бетараф органик эритувчилар (маслан, юқори молекулали углеводородлар ёки спиртлар) қўшилади. Улар реакция массага

қарлашиб кетади, сунгра хосил бўлган сополимердан хайдаб ичкарилади. Улар эгаллаган жойлар бўш қолади.

Саноатда қатронлар 0,5- 3,0 мм йирикликда ва юмалоқ шаклда ичкарилади.

Хозирга вақтда қатронларни номлари тизимга солилмаган. Қорижий мамлакатларда чиқариладиган қатронлар корхонанинг номи билан аталади. Русчада қатронларнинг номи қуйидагича белгиланади:

Биринчи ҳарфи қатроннинг турини билдиради (К- катионит, А- анионит), иккинчи ҳарфи эса қатроннинг кислотали ёки асослигини билдиради, масалан: КУ- универсал катионит; КБ- буфер катионит; Ф- фосфор кислотали катионит; АВ- юқори асосли анионит; АН- паст асосли анионит; АНКБ- паст асосли анионит ва кучсиз кислотали катионит ва ҳаказо. Ҳарфлардан кейин қуйилган сон қатроннинг тарқасини билдиради. (М, КУ- 1, КУ- 2) сондан кейин қуйилган «П» ҳарфи – қатрон синчининг макроғовакликлигини, Г- қатроннинг шаклини (гранула, юмалоқ) кўрсатади.

6.3. Қатронларнинг хусусиятлари. Қатроннинг шишиши

Саноатда ишлаб чиқарилаётган ва ҳавода қуритиладиган онадор қатронларнинг улчами 0,5- 3,0 мм (чузинчоқ бўлса 2-4 мм) бўлади. Қатрон сувга туширилганда маълум миқдордаги сувни шимиб олишади. Сувнинг қатрон ғовақларига кириб бориши, унинг ичидаги ионларнинг гидратланишга бўлган мойиллиги ҳисобига юз беради. Ғовақларга сув тўлган сари қатроннинг фазовий тўри чузила ошлайди ва ҳажми катталаша боради. Қатроннинг шишиш қобилияти онноген гуруҳлар ва кўндаланг боғлар сонига боғлиқ бўлади. Кўндаланг боғлар (кўприкчалар) сонининг ортиши билан қатроннинг шишиш қобилияти камаяди.

Шишиш миқдорини белгилаш учун шишиш коэффициентини деган ушунча қўлланилади. Шишиш қобилияти шишган қатроннинг олиштирма ҳажмини унинг қуруқ ҳолдаги солиштирма ҳажмига ўлинганига тенг, яъни $K_{ш} = V_{ш} / V_{к}$.

Бир грамм қатрон шимган сув миқдорини бўкиш оғирлиги сўйилади.

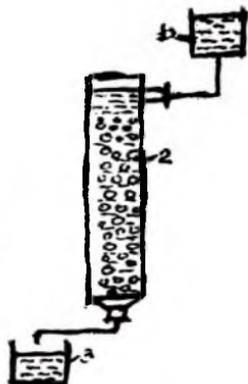
Қатроннинг ионалмашув сиғими

Қатронларнинг асосий хусусиятларидан бири, уларнинг ионалмашув сиғимидир. Ионалмашув сиғими деб, 1г қуруқ қатроннинг ритмадан юта олган ионлар миқдорига айтилади ва у мг-экв/г ёки мг/г билан ўлчанади.

Қатроннинг ионалмасув сиғимини ифодалаш учун тўлиқ алмасув сиғими (ТАС), мувозанатдаги алмасув сиғими (МАС) ва ҳаракатдаги (ишчи) алмасув сиғими (ХАС) деган тушунчалар қўлланилади.

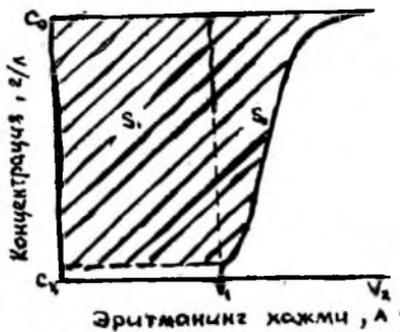
Тўлиқ алмасув сиғими деб, қатрон таркибидаги барча эркин ионларнинг ўрнига эритмадан ионит фазасига ўтган ионлар миқдорига айтилади ва бу қиймат шу қатрон учун ўзгармасдир.

Мувозанатдаги алмасув сиғими деб, маълум хажм ва маълум концентрацияга эга бўлган эритмадан мувозанат ҳолатда ионит фазасига ўтган ионлар миқдорига айтилади. Бу миқдор ўзгарувчан бўлиб, унинг қиймати эритманинг концентрациясига боғлиқ бўлади. МАС ни аниқлаш учун қатрон намунаси концентрацияси аниқ бўлган эритмадан мувозанат қарор топгунга қадар ушлаб турилади, сўнг ионлар миқдори аниқланади.



6.1.- расм. Ионитнинг ишчи сиғимини аниқлаш қурилмаси

- 1- металл эритма; 2-ионит;
3- металлсиз эритма



6.2.- расм Ютиш эгри чизигининг чизмаси;

Технологик жараёнларда эритма билан ионит ўртаси мувозанат қарор топишга улгурмайди, чунки мувозанатланиш учун қ вақт керак. Бундай ҳолларда ишчи алмасув сиғими деган тушун ишлатилади.

Қатроннинг ишчи алмасув сиғимини аниқлаш учун уни аниқ миқдордаги қатламидан узлуксиз, бир меъёрда концентрацияси (бўлган эритма ўтказилади. (6.1- расм). Сизиб ўтаётган эрит миқдорини ва ундаги модда концентрациясини назорат қилиб борили ютиш эгри чизиги қурилади. (6.2- расм).

Ионит қатламидан V_1 миқдорда эритма ўтказилгунга қадар,

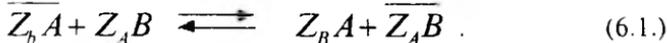
икинди эритманинг концентрацияси «О» билан «С₁» оралигида ўлади. Кейинги хажмларда эса унинг концентрацияси ошиб бориб, V₂ а Со га яқинлашади. Катроннинг ион алмашув имконияти тугайди.

Ионитнинг V₁ хажм эритмадан ютган ионлар миқдорига (S₁) чинг ишчи сифими дейилади. Ютиш эгри чизиғи билан чегараланган айдон (S₁+S₂) эса ионитнинг тўлиқ (харакатдаги) сифимини фодалайди.

Ионитнинг ишчи алмашув сифими ўзгарувчан миқдор бўлиб, у онит доналарининг ўлчамига, эритманинг дастлабки концентрациясига а унинг тезлигига боғлиқ.

6.4. Ионалмашув мувозанати

Ионит билан эритма мулоқотда турганда ўзаро ионалмашув то увозанат қарор топгунга қадар давом этади. Ионалмашув қайтар зақция бўлиб, оддий кимёвий реакцияга ўхшаб эквивалент исбатларда ўтади. Масалан: А ва В ионларининг алмашувини умумий ўринишда қуйидагича тенглама билан ифодалаш мумкин:



Бу ерда Z_A ва Z_B – А ва В ионларининг зарядлари, чизикча илан ионит фазаси белгиланган.

Массалар қонунига биноан термодинамик мувозанат эимийсининг ифодаси қуйидагича бўлади:

$$K_{B/A} = a_A^{Z_B} a_B^{-Z_A} / a_A^{-Z_B} a_B^{Z_A} \quad (6.2)$$

$\overline{a_A}, \overline{a_B}$, ва a_A, a_B – А ва В ионларининг ионит ва эритмадаги аолликлари. Ионит фазасидаги ионларнинг фаоллик коэффиценти омаълум бўлганлиги сабабли, амалда туюлма мувозанат доимийсидан ойдаганилади:

$$\overline{K}_{B/A} = C_A^{Z_B} \overline{C}_B^{-Z_A} / C_A^{-Z_B} \overline{C}_A^{Z_A} \quad (6.3)$$

$\overline{C}_A, \overline{C}_B$, ва C_A, C_B – А ва В ионларининг ионит ва эритмадаги оляр концентрациялари.

Баъзан эритмадаги ионлар миқдорини моляр концентрацияси илан, ионитдаги ионларни эса атом қисмлар билан ифодаланади. У олла

$$\overline{K}_{B/A} = C_A^{Z_B} \overline{N}_B^{-Z_A} / \overline{N}_A^{-Z_B} C_B^{Z_A} \quad (6.4)$$

ўлади.

Алмашинаётган ионларнинг зарядлари бир хил қийматга ($Z_A=Z_B$) эга бўлса, $K_{B/A}$ нинг қиймати ўлчамсиз бўлиб, ионларнинг ионит ва эритмадаги концентрациялари ўлчам бирлигига боғлиқ бўлмайди. Аммо, $Z_A \neq Z_B$ бўлса, $K_{B/A}$ нинг қиймати ионлар концентрациясининг ўлчам бирлигига боғлиқ бўлади. Агар ионларнинг эритмадаги фаоллик коэффициентлари маълум бўлса, у ҳолда туюлма мувозанат доимийлигининг бироз туғриланган ифодасини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_{B/A} = \frac{\bar{C}_B^{Z_A} a_A^{Z_B}}{a_B^{Z_A} \bar{C}_A^{Z_B}} = \bar{K}_{B/A} (\gamma_B^{Z_A} / \gamma_A^{Z_B}). \quad (6.5)$$

Амалда ионалмашув мувозанат ҳолатини тақсимланиш (D) ва ажралиш ($T_{B/A}$) коэффициентлари билан ифодалаш қулайроқ.

Тақсимлаш коэффициенти деб, алмашаётган ионнинг қатрондаги концентрациясини эритмадаги концентрациясига нисбатига айтилади.

$$D_A = \bar{C}_A / C_A = \bar{N}_A / N_A \quad (6.6)$$

Ажралиш коэффициенти эса алмашаётган ионларнинг тақсимланиш коэффициентларининг нисбатига тенг.

$$T_{B/A} = D_B / D_A = (\bar{C}_B / C_A) (\bar{C}_A / C_B) \quad (6.7)$$

Ажралиш коэффициенти ионитнинг танлаш қобилиятини ифодаловчи муҳим қийматдир ва у $K_{B/A}$ билан қуйидагича муносабатда бўлади.

Агар $Z_A=Z_B$ булса, $K_{B/A}=T_{B/A}$ бўлади, $Z_A < Z_B$ булса, $K_{B/A} < T_{B/A}$ ёки $Z_A > Z_B$ бўлса, $K_{B/A} > T_{B/A}$ бўлади.

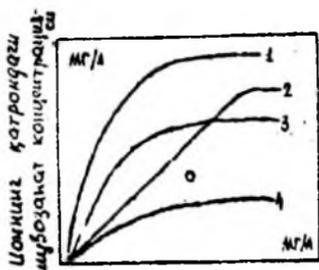
Ионалмашув мувозанатини график усулда тасвирлаш мумкин. Бу графикни ютиш изотермаси деб аталади. Ютиш изотермаси ёрдамида жараён бошқичларининг сони аниқланади ва ионитни танлаб ютиш қобилияти туғрисида мулоҳаза юритиш имконига эга бўлади.

Ютиш изотермасини қуриш учун ионитдан бир нечта бир хил микдорда намуна олиниб, уларни ҳар хил концентрацияли текширилади эритмага солинади ва ионит билан эритма ўртасида мувозанат қарор топгунча аралаштирилади. Сунгра ажратиб олинаётган металл ионининг эритмадаги ва ионитдаги концентрациялари аниқланади. Ордината ўқига ионнинг қатрондаги абцисса ўқига эса эритмадаги концентрацияларнинг қийматдари қўйилади. 6.3.- расмда А ионни 4 хил ионит билан ютиш изотермалари келтирилган. Бу изотермаларни таҳлил қилинса, қуйидаги хулосага келиш мумкин. Биринчи ионит А ионга нисбатан катта ютиш сифими ва танлаб ютиш қобилиятига эга. Изотерма чизигининг бирданига тик кўтарилиши

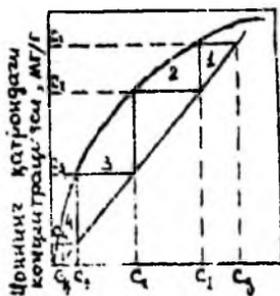
итмадан ионни тўлиғича ионитга ўтишини ва ионнинг эритмадаги возанат концентрацияси кичик бўлишини кўрсатади. Иккинчи ионит м А ионга нисбатан катта ютиш сиғимига эга, ammo биринчи ионитга рағанда танлаб ютиш қобилияти камроқ. Учинчи ионит нисбатан мроқ ютиш сиғимига эга. Изотерма чизигини юқори қисми ризонталга яқин. Бу юқори концентрацияли эритмаларда ионитнинг иш сиғими янада кам бўлишини кўрсатади. Тўртинчи ионитнинг этерма чизиги шуни кўрсатадики, жараён физикавий ютиш хисобига ради. Бундай ионитларни мураккаб таркибли эритмаларда ютиш учун ллаб бўлмайди.

Ютиш жараёни нечта босқичда олиб борилиши кераклигини иш изотермаси ёрдамида аниқлаш мумкин. Бунинг учун ионни ратиб олиш даражаси (ϵ , %) унинг эритмадаги қолдиқ нцентрацияси (C_2) ҳамда ионитнинг ишчи сиғими ($C_{и}$) қабул линади. Ишчи сиғими деб умумий сиғимнинг 80- 90 фоизи олинади. $= (0,8- 0,9) C_{Туй}$. Металлни эритмадаги дастлабки концентрацияси тўйинган қатрондаги концентрацияси C_T бўлса, C_u ва C_d дан тик зиклар ўтказилса, иккала тўғри чизик кесишган А (C_u ва C_d) нуқта ллади.

А (C_u , C_d) нуқта билан К (C_o , C_k) нуқтани бирлаштирсак, КА чи ютиш тўғри чизиги ҳосил бўлади. (6.4- расм).



5.3- расм. Ютиш изотермаси.



6.4- расм. Ютиш босқичларини график усулда аниқлаш.

Сунгра вертикал ҳамда горизонтал қирқимлардан иборат терма эғри чизиги ва ишчи тўғри чизиклар билан тўкнашув 1,2,3... иқ чизикларни қурамыз. Вертикал ёки горизонтал чизиклар сони ш жараённинг босқичлар сонига тенг бўлади. Келтирилган мисолда 4 га тенг.

Юқорида айтилганидек, ютиш изотермаси эритма- қатрон

тизимидаги мувозанат ҳолатини кўрсатади. Ҳар бир босқичда ютиш жараёни мувозанат қарор топгунга қадар давом этади. Тизим мувозанатлашгандан сўнг жараённи қанча давом эттирмайлик, эритмадаги ионнинг концентрацияси ўзгармайди.

Диаграммадан кўриниб турибдики, эритма ва қатрондаги металл ионларининг концентрациялари ўзаро $C_1 - Si, C_1 - C_2, \bar{C}_2 - C_3, C_3 - \bar{C}_4$ нисбатда изотерма чизиғи билан боғланган. Ишчи тўғри чизик билан эса $Sd - Si, C_1 - C_2, C_2 - C_3, C_3 - C_4$ нисбатда боғланган.

Бу шуни кўрсатадики, агар C_2 концентрацияли қатронни Sd концентрацияли эритма билан аралаштирилса, қатрон эритмадаги ионларни ютиб, унинг эритмадаги концентрациясини Sd дан C_1 гача камайтиради, қатрондаги ионлар концентрацияси эса C_2 дан Sd гача ошади. Ёки C_1 концентрацияли эритмага C_3 концентрацияли қатронни аралаштирсак, ионнинг эритмадаги концентрацияси C_1 дан C_2 гача камаяди, қатрондаги концентрацияси эса C_3 дан C_2 гача ошади ва хоказо. Шундай қилиб, босқичма- босқич ионнинг эритмадаги концентрацияси камайиб боради.

6.5. Ионалмашувда танловчанлик

Ишлов берилган руда ёки бойитманинг таркибига қараб, sanoat эритмаларида бир нечта металл ионлари бўлиши мумкин. Шулардан фақат бир ёки иккитасини танлаб, ажратиб олиш керак бўлади. Бунинг учун шундай ионит танлаш керакки, у фақат керакли металл ионлари билангина ион алмашсин.

Қатроннинг эритмадаги ҳар турли ионлар орасидан фақат ўзига мос келган ионни танлаб ютиш қобилиятига унинг танловчанлиги деб аталади.

Термодинамиканинг қонунига биноан ионит А ва В ионлари бўлган эритмадан фақат А ионни ютиши мумкин, қачонки А ва В ионларининг эритмадаги ионит фазасига ўтгандаги Гиббс энергияларини ўзгариши қийматларининг айирмаси нолдан кичик бўлса. А ва В ионларининг эритмадан ионит фазасига ўтгандаги Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидагича ифодалар билан аниқланади:

$$\Delta G_A - \Delta G_A = RT \ln (\gamma_A / \gamma_A) \quad (6.8)$$

$$\Delta G_B - \Delta G_B = RT \ln (\gamma_B / \gamma_B) \quad (6.9)$$

Уларнинг айирмаси эса

$$\overline{\Delta G_A} - \overline{\Delta G_A} - (\overline{\Delta G_B} - \overline{\Delta G_B}) = RT \ln (\gamma_A / \gamma_A) : (\gamma_B / \gamma_B) \quad (6.10)$$

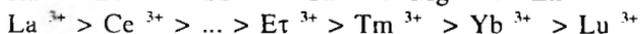
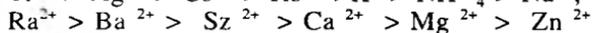
Бу ерда $\overline{\Delta G_A}$, $\overline{\Delta G_B}$ - А ва В ионларининг эритмадаги Гиббс энергиясининг қийматлари.

$\overline{\Delta G_A}$, $\overline{\Delta G_B}$ - А ва В ионларининг ионит фазасидаги Гиббс энергиясининг қийматлари.

γ_A , γ_B , γ_A , γ_B - А ва В ионларининг эритма ва ионит фазасидаги фаоллик коэффициентлари.

$$(\gamma_A / \gamma_A) : (\gamma_B / \gamma_B) = K_{A/B} - \text{ажралиш коэффициенти.}$$

Хозирги вақтда кўпчилик металл ионларининг ионит фазасидаги фаоллик коэффициентлари γ_i аниқланмаган. Шунинг учун ионитнинг танловчанлиги термодинамик микдорларга таяниб аниқлаб ўлмайди. Аммо тадқиқотлар шуни кўрсатадики, ионнинг эритмадан ионит фазасига ўтишдаги Гиббс энергияси- қийматларининг ўзгариши сосан икки омилга - ионларининг гидратланиш энергиясига ва эритмадаги ион билан ионитдаги боғланган ион орасидаги ўзаро электростатик таъсир кучларига боғлиқ. Масалан, Сульфокатионит боғланган ион SO_3 билан борадиган ионалмашув жараёнида зарядлари бир хил бўлган катионларнинг ионитга ютилиш тартиби қуйидагича ўлади:



Бу каторларни таҳлил қилсак, катионларнинг сульфокатионга ютилиш мойиллиги асосан уларнинг гидратланиш энергиясига таъсир қилишини кўрамиз. Гидратланиш энергияси катта қийматга эга бўлса кийинроқ ютилади, чунки бу ион сув диполлари қуршовида устаккам ушланиб турибди, аксинча гидратланиш энергияси кичик бўлса, сув қуршовидан осонроқ чиқиб ионит фазасига ўтади. Ti^+ - Li каторида

$$\Delta H_{\text{Ti}}^{\text{гид}} = -343; \Delta H_{\text{Li}}^{\text{гид}} = -531; \text{Ra-Zn каторида } \Delta H_{\text{Ra}}^{\text{гид}} = -1297; \Delta H_{\text{Zn}}^{\text{гид}} = -2075 \text{ тенг.}$$

Сульфокатионит билан катионлар орасида бўладиган ионалмашув жараёнида электростатик кучлар таъсири заифроқ. Сабаби- ионитдан SO_3^- ионининг заряди тарқок, чунки заряд учта кислород атомига бўлиниб, ҳар бирида - 1/3 тадан тақсимланган.

Ҳар хил зарядга эга бўлган катионлар орасида қайси ионнинг заряди катта бўлса, шуниси сульфокатионитга осонроқ ютилади. Масалан: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$

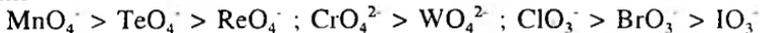
Карбоксилли (боғланган ион – COO^-) ва фосфор кислотал (боғланган ион – PO_3H_2^- , PO_3^{2-}) катионитларнинг танловчанликлари учу улар билан эритмадаги катионлар орасида ўзаро электростатик таъси кучларига боғлиқ бўлиб, ишқорий металллар учун куйидаги қаторни ташкил этади: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$.

Кўпчилик анионитларнинг боғланган ионлари (иккиламчи ё учламчи аминогурухлар, туртламчи ёки пиридинли асослар) битт мусбат зарядли кўп атомдан ташкил топганлари учун улар электростатик таъсир кучлар унчалик катта бўлмайди. Шунинг учу уларнинг танловчанликларининг асосий омили эритмадаги ионларни гидратланиш энергиясидир, яъни ионнинг гидратланиш энергияси канч кичик бўлса, қатронга шунчалик осон ютилади. Маълумк анионларнинг улчамлари катта бўлганлиги сабабли улар кучли гидратланган (фақат OH^- ва F^- ионлари бундан мустасно).

Зарядлар сони бир хил бўлган анионларнинг гидратлани энергияси ион радиуси катталашган сари камайиб боради. Шунинг учу юқори асосли ионитларга бир зарядли анионларнинг ютилиши ионл радиусларига қараб куйидагича тартибда жойлашган:



Кўп атомли анионларнинг гидратланиш даражаси фақ уларнинг улчамларига боғлиқ бўлмай, уларнинг таркибига кпрув гидрофил гурухларга боғлиқ бўлади. Масалан, даврий системани биринчи гуруҳида жойлашган унсурлардан ташкил топган, бир турл кўп атомли анионларнинг ютилиши уларнинг асослилиги ошиб борг сари сусайиб боради. Бунга мисол қилиб куйидаги қаторни кўрсати мумкин:



Бундан ташқари, кичик улчамли анионларга нисбатан кан улчамли анионлар сувнинг қурилишини кўпроқ бузади. Шу сабабл уларнинг ионит фазасига ўтиши қулайроқ, чунки ионит фазасида с тартибсиз қурилишга эга. Бу ионит фазасидан кичик ўлчам ионларнинг катта ўлчамлари томонидан сиқиб чиқарилиши осонлаштиради. Кучли асосли анионитларнинг катта ўлчам анионларга (маслан, AuCl_4^- , ReO_4^- , MoO_4^- , ClO_4^-) нисбат танловчанлигининг юқорилиги бунинг изоҳидир.

Аммо бу қонуният ионларнинг ўлчамлари ионит ғовақларини ўлчамидан кичик бўлсагина тўғри келади. Агар ютилиувчи ион ўлча ионит ғовақлари ўлчамидан катта бўлса, бу ион қаторонга юти олмайди.

6.6. Ионалмашув кинетикаси.

Ионалмашув жараёнининг босқичлари

Ионалмашув жараёнини уч босқичга бўлиш мумкин:

- 1) ионитга ютилиши керак бўлган ионларнинг эритмадан ионит юзасига диффузияланиши;
- 2) алмашаётган ионларнинг ионит ичида қарама- қарши томонга диффузияланиши;
- 3) катрондан сиқиб чиқарилган ионларнинг ионит юзасидан эритмага гарқалиши.

Шуни айтиб ўтиш керакки, жараённинг иккинчи босқичи иккита алоҳида жараёндан (ютилаётган ионнинг ионит ичидаги ҳаракати ва чиқариладиган ионнинг ионитдан чиқиши) иборат бўлса- да, уларни бир бутун жараён деб қаралади. Чунки ионлар эквивалент миқдорда алмашадилар, уларнинг оқим тезлиги ва концентрациялари ўзаро тенг.

Ионит фазасидаги оқим тезлиги $\vartheta_i = D_i (d\bar{C}/dx)$ бўлса, алмашаётган ионларнинг оқим тезликлари тенг бўлганлиги учун куйидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$\begin{aligned} \bar{D}_B (d\bar{C}_B/dx) &= - \bar{D}_A (d\bar{C}_A/dx) \\ \text{бундан} \\ \bar{C}_A + \bar{C}_B &= \bar{C}_x = \text{Const}; & \bar{C}_A &= \bar{C}_x - C_B \\ \text{у ҳолда} \\ d\bar{C}_A/dx &= - d\bar{C}_B/dx & \text{демак } \bar{D}_B &= \bar{D}_A = D \end{aligned}$$

Ионалмашув жараёнининг умумий тезлиги ионит фазасидаги диффузия тезлигига (гелевая диффузия) ёки ионитни ўраб турган ички суюқлик қатлами орқали ўтаётган ионлар тезлигига боғлиқ (пардали диффузия).

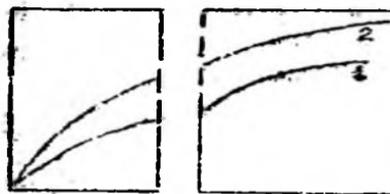
Ионалмашув жараёни юқори концентрацияли эрималарда ўтаётган бўлса, жараённинг умумий тезлиги ички диффузия тезлигига, паст концентрацияли эритмаларда эса пардали диффузиялар тезлигига боғлиқ бўлади.

Ионалмашув жараёнининг тезлиги қайси босқичга боғлиқлигини тажриба йўли билан аниқлаш мумкин. Бунинг учун «Узиш» усули қўлланилади. Бу усул шундан иборатки, жараён тезлигини аниқлаш учун ўтказилаётган тажриба маълум вақтга тухталади ва кейин яна давом эттирилади.

Агар тажриба давом эттирилганда ютилиш тезлиги тажриба

тўхтатилгандан юкори бўлса, жараён тезлиги ички диффузия тезлигига боғлиқ бўлади. (6.5.- расм, 1- чизик), чунки тажриба тухтатилган вақт ичида ионит фазасидаги ионлар концентрациялари тенглашади, тажриба давом эттирилганда эса концентрациянинг фарқи ошади.

Агар жараённинг тезлиги пардали диффузия тезлигига боғлиқ бўлса, ютилиши эгри чизигида ўзгариш бўлмайди (6.5- расм, 2- чизик).



6.5- расм. Ютилиш тезлиги.

Ташқи диффузия қонуниятлари

Ташқи диффузия тезлиги ФИК нинг биринчи қонунига асосан аниқланади: юмалоқ юзали дона учун

$$\frac{dG}{d\tau} = SD \frac{C - C_{ю}}{\Delta\delta} = 4\pi r^2 D \frac{C - C_{ю}}{\Delta\delta} \quad (6.11)$$

Бу ерда Q - ютилган ионнинг микдори;

r - катрон донасининг радиуси;

$\Delta\delta$ - парда қалинлиги;

C - ионинг эритмадаги концентрацияси;

$C_{ю}$ - ютилиши керак бўлган ионинг ионит юзасига тегиб турган эритмадаги концентрацияси.

Катрон донасига ютилган ионнинг умумий микдори

$$Q = 4/3 \pi r^3 \bar{C} \quad (6.12)$$

бунда: \bar{C} - ютилган ионнинг катрондаги концентрацияси.

Чегара сиртидаги эритма билан катрон мувозанат ҳолда деб фараз қилинса. « $C_{ю}$ » нинг функцияси C бўлади. Таксимланиш коэффициентини α нинг қиймати ўзгармас бўлганлиги учун:

$$C_{ю} = \bar{C} / \alpha = Q / (4/3 \pi r^3 \alpha) \quad \text{бўлади.} \quad (6.13)$$

6.13. тенгламадаги $C_{ю}$ нинг қийматини 6.11. га қўйсақ

$$\frac{dG_r}{d\tau} = (4\pi r^2 D / \Delta\delta) [C - Q / (4/3 \pi r^3 \alpha)] = [3D/r \Delta\delta \alpha] (4/3 \pi r^3 C - Q) \quad (6.14)$$

6.14. тенгламадаги ўзгармас миқдорларни $3D / (r\Delta\delta\alpha) = K$ билан, мувозанат шароитда ютилган ионнинг миқдори $Q_{ю} = 4/3 \pi r^3 C\alpha$ деб белгиласак:

$$\frac{dG_r}{d\tau} = K (Q_{ю} - Q) \quad (6.15)$$

ни оламиз.

6.15. ифодани интегралласак (бошланғич шарт $Q=0; \tau=0$)

$$F(\tau) = Q / Q_{ю} = 1 - \exp(-K\tau) \quad (6.16.)$$

Бунда $F(\tau)$ – мувозанат шароитида энг кўп ютилиши мумкин бўлган ион миқдorigа нисбатан ютилган ион миқдори.

6.16 тенгламани логарифмласак, ишлатишга қулай ифода оламиз:

$$Q(1-F) = -K\tau / 2,3 \quad (6.17)$$

Ички диффузия

Катрон донасининг ичида борадиган диффузия тезлиги концентрация градиентининг ўзгаришини ҳисобга олган ҳолда ФИКнинг иккинчи қонунига асосан аниқлаш мумкин.

$$\partial \bar{C}_i / \partial \tau = \bar{D} (\partial^2 C_i^2 / dx^2) \quad (6.18)$$

юмалок шаклдаги дона учун

$$\partial \bar{C}_i / \partial \tau = \bar{D} (\partial^2 C_i / \partial r^2 + \frac{2\partial C_i}{r}) \quad (6.19)$$

бунда r – донача радиуси; \bar{D} – катрон ичидаги диффузия коэффициентини

6.19- тенглама куйидаги чегарали шартлар орқали ечилади:

1) $\tau = 0$ да \bar{C}_i донанинг ҳамма ерида бир хил қийматга эга;

2) $\tau = \infty$ дан $\bar{C} = C_{(мувоз.)}$ донанинг ҳамма ерида бир қийматга эга;

3) ҳамма $\tau \neq 0$ қийматларда дона сирти эритма билан мувозанатда бўлади:

$$(C_i)_{r=r_0} = \bar{C}_s^{\text{ю}} = \alpha C_{ср}$$

бунда $C_{ср}^{\text{ю}}$ – модданинг чегара сиртидаги концентрацияси;

$C_{ср}$ – модданинг эритмадаги концентрацияси (C ўзгармас деб қабул қилинади);

α – тақсимланиш коэффициентини.

Тизимнинг $F(\tau)=Q/Q_{ю}$ гача ўзгариши учун куйидаги ифода олинган:

$$F(\tau) = \frac{Q}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{\delta}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 \tau}{r^2}\right) \quad (6.20)$$

бунда $n=1,2,3,\dots$

Ушбундан куришиб турибдики, $F(\tau)$ нинг қиймати фақат $\overline{D\tau/r_0^2}$ га боғлиқ экан. Шундай қилиб, ички диффузия шаронтида ионалмашув тезлигига тўғри пропорционал ва қатрон донаси радиусининг квадратиغا тесқари пропорционал булар экан.

6.20 тенгламани Q/Q_{∞} Вт координаталар шаклида фойдаланиш қулайроқ (бу ерда $V = \overline{D\pi^2/r_0^2}$).

Бунинг учун тажриба йўли билан топилган F нинг қийматлари ёрдамида 6.1-жадвалдан Вт нинг қиймати аниқланади ва F-Вт графиги қурилади. Сунгра Вт қийматини кетган вақтга бўлиб V нинг қиймати топилади. V нинг қиймати ёрдамида \overline{D} нинг қиймати ҳисобланади.

Ўзгариши унча катта бўлмаган ҳолларда

$$F = (6/\pi^2) \sqrt{V\tau} = 1,08 \sqrt{V\tau} \quad (6.21)$$

ифодадан фойдаланилса бўлади. $F = 0,7$ қийматгача 6.21 тенглама аниқ натижалар беради.

Шуни айтиб ўтиш керакки, қатронлардаги диффузия коэффицентининг қиймати $D = 10^6 - 10^9$ см/сек атрофида бўлади (эритмаларда $10^4 - 10^5$ см²/сек) ва қатрондаги боғловчи кўприкчаларнинг (чокнинг) кўпайиши билан \overline{D} нинг қиймати камайиб боради.

6.1.- жадвал

F нинг қийматига қараб Вт ўзгариши
(Бойда Аламсон ва Майерсларнинг ҳисоблари бўйича)

Вт x 10	F	Вт x 10 ²	F	Вт x 10 ³	F
0,10	0,0035	1,0	0,09	0,8	0,720
0,20	0,0050	2,0	0,125	1,0	0,775
0,40	0,0070	3,0	0,155	1,2	0,818
0,60	0,0083	4,0	0,180	1,5	0,865
0,80	0,0095	5,0	0,205	2,0	0,915
1,00	0,0105	6,0	0,225	2,5	0,950
1,50	0,0130	8,0	0,265	3,0	0,970
2,00	0,0153	10,0	0,300	3,5	0,980
3,00	0,0190	10,0	0,365		
4,00	0,0228	20,0	0,420		
5,00	0,0240	25,0	0,462		
6,00	0,026	30,0	0,497		
8,00	0,30	40,0	0,555		
10,00	0,034	50,0	0,605		
15,00	0,042	60,0	0,650		
20,00	0,048	70,0	0,690		
30,00	0,059	80,00	0,720		

6.7. Ионалмашув жараёнларини амалга ошириш усуллари ва дастгоҳлари

Ионалмашув жараёни статик ва динамик усуллар билан олиб борилиши мумкин.

Статик усул- маълум хажмдаги тоза ва тиниқ эритма билан қатроннинг маълум микдори бирор идишда ионалмашув жараёни мувозанатлашгуга қадар бир меъёрда аралаштирилиб турилади; сўнгра фазалар ғалвир ёрдамида ажратилади. Бу усулнинг афзалликлари шундан иборатки, дастгоҳлар оддий, камҳарж, ишлатилиши содда бўлади. Аммо унумдорлиги паст.

Сабаби эритмадан ионитга бир босқичда тўлиқ ўтказиб бўлмайди. Чунки юқорида (6.4.) айтилганидек, эритма билан қатрон ўргасида алмашинувчи ионнинг тақсимланиши $\overline{D}_A = \overline{C}_A / C_A$ бўлса, эритмада қолган металл ионинг микдори $C_A - C_A / D_A$ бўлади. Демак, эритмадан металлни тўлиқ ажратиб олиш учун бир неча бор ионитни янгисига алмаштириш керак. Бу эса вақт талаб қилади. Шунинг учун бу усулдан саноатда фойдаланилмайди.

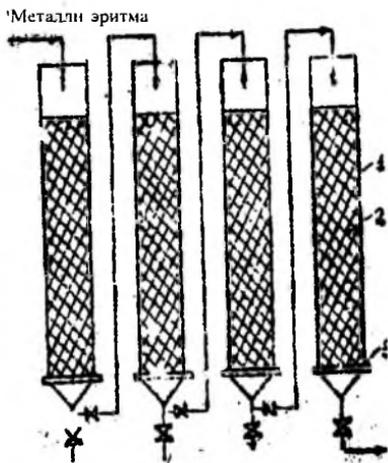
Динамик усул – саноатда кенг тарқалган бўлиб, металл ионларини бўтанадан ёки қаттиқ заррачалардан тозаланган, тиниқ эритмалардан ажратиб олишда фойдаланилади.

Тозаланган тиниқ эритмадан металл ионларини ажратиб олиш учун эритма кетма- кет уланган ва қатрон билан тўлдирилган коллонналардан (тик қувурлардан) узлуксиз ўтказилади (6.6 расм).

Эритмадаги металл ионлари дастлаб 1- колоннадаги қатронга ютила бошлайди. Ютилмай қолган ион эса кейинги колонналарда ютилади. Сўнгра юқори концентрацияли эритма металл қатрон билан учрашади, паст концентрацияли эритма эса янги, хали ишлатилмаган, концентрацияси паст бўлган қатрон қатламидан ўтади ва охириги коллоннадан металсиз эритма чиқариб юборилади.

Шундай қилиб, олдинги колонналардаги қатрон алмашаётган ионга тўйиниб боради. Бу усул қатроннинг алмашув сифимини тўлиқроқ ишлатишга имкон беради. Умумий алмашув сифимининг 80- 85 фоизи ишлатилгандан сўнгра қатрон тўйинган ҳисобланади.

Амалда колонналар сони ва уларнинг баландлиги (қатрон қатлам узунлиги – 4) ва эритманинг ҳаракат тезлиги шундай қабул қилинадикки, учунчи колоннадан чиқаётган эритмада ютилиши керак бўлган ион пайдо бўлса, 1- колоннадаги қатрон тўйинган бўлиши керак.



Тўйинган қатронли калонна (масалан биринчи) тизимдан узилиб, эритма кейинги колоннага (иккинчисига) берилади ва тизимга 4 - колонна уланади. Иккинчи калонна тизимидан узилиши билан 5-колонна уланади ва хоказо. Тизимдан узилган колонналарда эса ювиш (регенерация) ишлари бошланади.

6.6- расм. Ютиш колоннаси 1- колонна; 2- қатрон; 3-сузгич.

Эритма билан қатрон қанча вақт мулоқотда бўлиши кераклигини Н.А. Шилов тенгламаси ёрдамида аниқласа бўлади: $\tau = KL$; $K = a \cdot sd / C_0 \cdot V$ бўлиб, a – қатроннинг/мувозанат шароитида ва эритма концентрация C_0 бўлгандаги ютиш сифими, $г/см^3$;

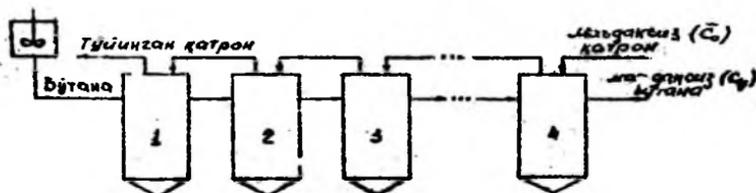
s – колонна қирқимининг юзаси, $см^2$;

d – қатрон тўқма массаси, $г/см^3$;

V – эритманинг ҳаракат тезлиги, $см/сек$;

L – қатрон қатламининг узунлиги, $см$.

Амалда, ионалмашув жараёнининг давомийлиги, самарадорлиги ва дастгоҳларининг унумдорлиги ҳамда бошқа қийматлар кўпинча ҳар бир аниқ жараён учун тажриба ўтказиш йўли билан аниқланади.



6.7- расм. Узлуқсиз ишлайдиган ютиш дастгоҳларининг чизмаси.

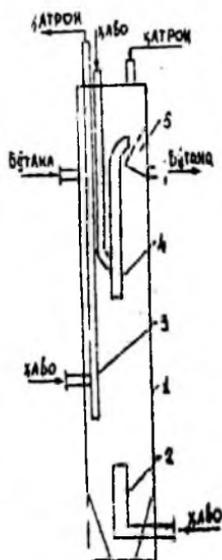
Саноатда бўтанадан металл ионларини ажратиш олиш учун 6.7-расмда кўрсатилгандай қарши оқим қондаси қўлланилади, яъни бўтана биринчи дастгоҳга берилиб, охиригидан чиқариб олинади, қатрон эса

охиргисига берилиб биринчисидан чиқариб олинади.

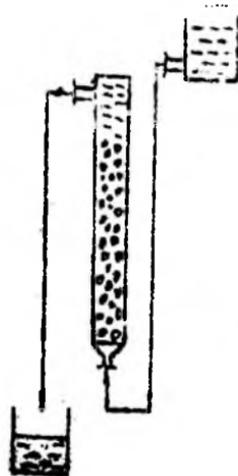
Бу усулда металсиз (янги ёки қайта тикланган) қатрон концентрацияси энг оз бўлган, охири дастгоҳдаги эритма билан учрашади ва ютиш жараёнида эритмадаги ионлар концентрацияси қабул қилинган микдоргача (C_k) камайтиради... охири дастгоҳдаги қатрон сиқилган ҳаво ёрдамида олдинги дастгоҳга ўзатилади, сўнгра ундан олдингисига ўтади ва хоказо. Ҳар бир дастгоҳда тўйинмаган қатрон концентрацияси юқорирок бўлган эритма билан учрашади. Шундай қилиб, эритма билан қатрон ўртасидаги мувозанат юқори концентрацияли муҳитга суриб борилади ва биринчи дастгоҳдан чиқариб олинади. Сўнгра ювиш учун жунатилади.

Бўтана сиқилган ҳаво ёрдамида махсус тўр қурилмада қатрондан ажралиб, 1- дастгоҳдан иккинчисига, сўнгра учунчисига ва хоказо ўтиб бориб охириги дастгоҳдан чиқиндиҳонага жунатилади.

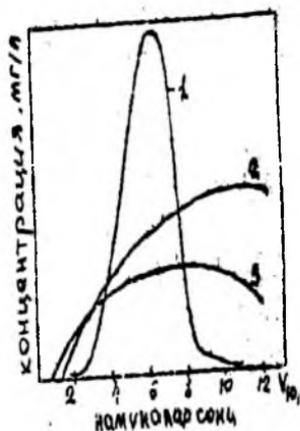
Бу усул олтин, уран ва молибден саноатида қўлланилади. Жараён куюк бўтанада (к:с- 1:1), механик мустаҳкамликка эга бўлган 0,5- 1,5 мм катталикда қатрон бўлган (бутана заррачаларининг катталиги 0,1 мм) ҳаво ёрдамида аралаштириладиган (6.8- расм) 6- 7 таси кетма- кет уланган дастгоҳларда олиб борилади.



6.8-расм. Ютиш дастгоҳининг чизмаси.



6.9- расм. Қатронни ювиш чизмаси.



6.10-расм. Ювиш эгри чизиғи

Қатрон доначалари металл ионларини ютиб оғирлашгани сабали, дастгоҳнинг пастки қисмида тўпланади ва қатрон хайдагич аэролифт ёрдамида дастгоҳдан чиқариб олинади. Ионалмашув жараёнларини амалга ошириш усулларида энг самаралиги жараёни бўтанада олиб боришдир. Чунки бу усулда гидрометаллургияда технологик схемани анча қисқартиради, энг кўп вақт ва сарф-ҳаражат талаб қиладиган босқич-эритмани қаттиқ моддалардан ажратиш жараёни (қуюлтириш, сузиш) керак бўлмайди.

Аммо ютиш жараёнида қатроннинг сарфи бошқа усулларга нисбатан кўпроқ бўлади. Бунга сабаб қатрон доначалари қаттиқ заррачалар билан туқнашганда, ишқаланиш натижасида емирила боради, унинг улчами кичиклашиб галвирдан бўтана билан бирга ўтиб чиқиндиҳонага ташланади.

Шу билан бирга (30 - 150 г/т) қатронга ютилган металл ҳам йуқолади.

6.8. Қатрондан металлни ажратиб олиш ва қатрон хоссасини қайта тиклаш

Қатрондан металлни ажратиб олиш учун уни қуйдириб қулига ишлов берилса ҳам бўлади. Аммо қатроннинг таннархи жуда юқори бўлганлиги учун унинг ёрдамида олиб бориладиган гидрометаллургия жараёнларининг самарадорлиги паст бўлади. Чунки қуйдириб юборилган қатронни қайта ишлатиб бўлмайди. Қатрон ёрдамида бажарилган жараёнларнинг самарадорлигини оширишнинг бирдан-бир йўли қатрондан кўп мартаба фойдаланишдир. Бунинг учун металлни қатронга шундай ишлов бериш керакки, бунда ҳам ундан металлни ажратиб олиш мумкин бўлсин, ҳам унинг дастлабки хоссалари қайта тиклансин.

Бундай жараён регенерация деб аталади. Қайта тиклаш жараёни қатронни бирор эритма билан ювиш (десорбция ёки элюирование) ҳисобига олиб борилади. Қатронни ювиш учун тайёрланган эритмани «ювувчи» (эллюент), қатронни ювиш натижасида олинган металл эритмани эса «ювинди» (эллюат: регенерат) деб аталади. Ювиш жараёни коллонналарда олиб борилиб, қатрон қатламидан пастдан юқорига қараб ювувчи эритма ўтказилади. (6.9-расм). Назарий ва амалий жиҳатдан ювиш жараёнини ўрганиш ювиш эгри чизигини қуриш ва уни таҳлил қилишдан иборат.

Ювиш эгри чизигини қуриш учун маълум миқдорда ювилиши керак бўлган металл қатрон олиниб, унинг қатламидан бир хил тезликда, узлуксиз ювувчи эритма ўтказилади, ва тенг вақт бирлигида бир хил ҳажмда қатрон қатламидан сизиб чиқаётган эритмадан

намуналар олиниб, улардан эритмага ўтиши керак бўлган модда концентрацияси аниқланади.

Ордината ўқига модданинг ювиндидаги концентрацияси, абоцесса ўқига эса намуналар сони кўйилади (6.10- рам).

Намуналар сони ўлчам бирлиги қилиб ўрганиш учун олинган ионитнинг хажмига тенг бўлган ювинди хажми олинади.

(масалан: ювиш учун 100 см^3 ионит олинган бўлса, 100 см^3 ёки 100 мл эритмани 1 намуна деб қабул қилинади).

6.10 - расм 1 - эгри чизикда кўрсатилган ювиш эгри чизигини таҳлил қилсак, биринчи ва иккинчи намуналарда модданинг эритмага ўтмаганлигини кўраимиз. Учинчи намунада қисман, тўртинчи намунада эса бирдан модда концентрацияси ошиб боради ва бешинчи намунада энг юқори қийматига эга бўлади. Кейинги 6-7 намуналарда модда концентрацияси озая бошлаб, 8- намунада ювиловчи модда концентрацияси нолга яқинлашади. Бу эса ювиш жараёни тамом бўлганлигини кўрсатади. Шундай қилиб, ювиловчи модда асосан 4-7 намуналарда ювилади ва улардан ажратиб олинади. 1-2 ва 8- 10 намуналар эса алохида ййгилиб, таркибига реагентлар қўшилгандан кейин қайта ювиш жараёнига жунатилади.

Ювиш эгри чизигининг кўринишига қараб, ювувчи эритманинг ва қабул қилинган ювиш тартибининг самарадорлиги туғрисида хулоса чиқариш мумкин. Ювиш эгри чизиги қанча тик бўлса, жараён шунча самарали, аксинча ювиш эгри чизиги қанча ёйик бўлса, қўлланилаётган ювувчи ва иш тартиби шунча самарасиз эканлигини кўрсатади. 6-10-расмда ҳар хил ювувчи эритма билан олинган ювиш эгри чизиги кўрсатилган. Бунда 2 ва 3 ювувчи эритмалар ювиш учун самарасиз, 1-ювувчи эса самаралидир. Чунки 1-ювувчи нисбатан оз сарфланиб юқори концентрацияли эритма олинади.

Умуман, ювиш жараёни ютиш жараёнига ўхшаш бўлиб, бунда ионит фазасида бўлган А моддани ювувчи эритмадаги В модда сиқиб чиқаради, яъни:



Ювиш 6.9-расмда кўрсатилганидек олиб борилса, ювувчи эритма дастлаб колоннанинг пастки қисмидаги қатрон билан учрашади ва унинг говакларидаги эритмани сиқиб чиқара бошлайди. Бу вақтда ювувчидаги В модда қатрондаги бўш ўринларни эгалайди. Бўш ўринлар тамом бўлгандан сунг В модда қатрондаги А моддани сиқиб чиқариб эритмага ўтказилади.

Юқорига ҳаракатланаётган ювувчида В ион кам еки умуман йук бўлганлиги учун ионитдан ўтган А модда юқори қатламлардаги қатроннинг бўш жойларини эгаллайди. Шундай қилиб, колоннадан чиқаётган эритманинг биринчи намуналарида А ва В моддалар бўлмайди. Бу ҳодиса ионитнинг хамма қатламлари В ва А ионларига тўйинмагунча давом

этади.

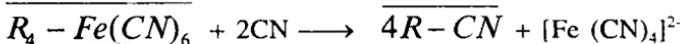
Ионитнинг бўш жойлари В га тўйингандан кейин секин-аста А модда эритмага ўта бошлайди.

Колоннадан чиқаётган эритмада В ва А лар бир вақтда пайдо бўлиб, ювиндида А нинг концентрацияси ошиб боради ва қатламнинг барча ерида А ионни В ион сиқиб чиқариши бошланади. Бу ювиш эгри чизигининг энг юқори чўққисига тўғри келади. Ионалмашув пастки қатламдан бошланганлиги сабабли, бу қатламда А нинг концентрацияси тез камайиб боради. А модда концентрациясининг камайиши юқори қатламга сурилиб боради ва секин-аста ионалмашув жараёнининг миқёси камайиб бориб, юқори қатламларда тамом бўлади. Натихада ювиндида А нинг концентрацияси камайиб бориб, ногла яқинлашади.

Қатрондан металлни ажратиб олиш ва уларнинг дастлабки хоссаларини қайта тиклаш кўп босқичли ва узок вақт талаб қиладиган жараёндир. Қайта тиклашнинг технологик схемасини танлаш кўпгина омилларга, жумладан, руданинг кимёвий таркибига, қатроннинг қурилишга, ютиш ва ювиш жараенларини олиб бориш тартибига боғлиқ. Қуйида бутанада ютиш усули билан олтинга тўйинган АМ-2Б қатроннинг қайта тиклаш жараенини кўриб чиқамиз. Жараен қуйидаги босқичларда олиб борилади:

1. Қатронни лойқадан ва ивиқлардан тозалаш. Бунинг учун қатрон қайта тиклаш колонналарига жойлаштирилиб, пастдан юқорига қараб колоннага матлум тезлик билан тоза сув юборилади. Ювиш 3-4 соат давом этади. I хажм қатронга 3-4 хажм сув сарфланади. Ювиш илиқ сув билан олиб борилса яхши натижалар беради. Колоннадан чиқаётган сув тиниқланса, жараён тамом бўлганлигини кўрсатади. Ювинди танлаб эритиш жараёнига юборилади.

2. Циан эритмаси билан ювиш. Қатронни 4-5 фоизли NaCN эритмаси билан ювишдан мақсад, унда тўпланиб қолган темир ва мис бирикмаларини ажратиб олишдир. Ювиш жараёнида оддий ионалмашув юз беради:



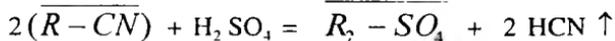
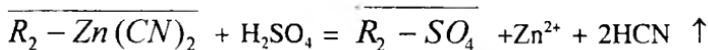
Бу усул билан қатрондан 80 фоизгача мис ва 50- 60- фоиз темир, 15 фоиз олтин ва 40- 50 фоиз кумуш ажралиб эритмага ўтади. Жараён 30- 36 соат давом этади. Унда бир хажм қатрон учун 5 хажм эритма сарфланади. Олтин ва кумушнинг бир қисми эритмага ўтиши сабабли, бу жараён баъзи- баъзида қатронда темир ва миснинг

концентрацияси кўпайиб кетгандагина бажарилади. Ювинди танлаб эритишга жўнатилади.

3. Цианидлардан тозалаш. Катрон қатлаמידан пастдан юқорига қараб тоза сув ўтказилади. Сув катрон доналари орасидаги циан эритмасини сиқиб чиқаради ҳамда устки юзасига ютилган цианид ионларини ювиб кетади. Ювиш колонналардан чиқаётган сувда озод ионлари йўқолгунча давом эттирилади. Бунинг учун 15- 18 соат вақт ва 1 хажм қатронга 5 хажм илиқ сув керак бўлади.

4. Катронни кислота эритмаси билан ювишдан мақсад уни рухнинг цианидли ионидан тозалашдир.

Бу босқичда қуйидаги реакциялар кетади.



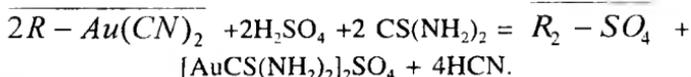
Ювиш сульфат кислотанинг 3 фоизли эритмаси билан 30- 36 соат давом этади. 1 – хажм қатрон учун 6 хажм эритма сарфланади. Ювинди бўтанага қўшиб чиқиндихонага жунатилади.

5.Тиомочеванани юттириш. Тажрибалар шуни кўрсатадики, АМ- 2 Б анионитдан олтинни ажратиш олиш учун тиомочевананинг кислотали эритмаси 9 фоиз $CS(H_2)_2$ ва 3 фоиз H_2SO_4 энг самарали ювувчи экан. Бунга сабаб, олтин тиомочевана билан мустахкам $Au[CS(NH_2)_2]_2^+$ комплекс ҳосил қилиб эритмага ўтишидир.

Олтиннинг ювиш эгри чизигидан (6.10-расм, 1-чизик) кўриниб турибдики, 1-2 хажм ювиндида олтин ва тиомочевина бўлмайди. Олтинли эритмани суюлтирмаслик учун ювиш жараёни икки босқичдан олиб борилади: биринчи босқич 30-36 соат давомида 1 хажм 1-2 жажм ювувчи билан ювилади. Колоннадан чиққан ювинди тиомочевинанинг янги эритмасини тайёрлашга ишлатилади: иккинчи босқичда эса олтин ювилади.

6. Олтинни ювиш. Жараён бир нечта кетма-кет уланган колонналарда ўтказилади. Катрон биринчи колоннадан охиргисига қараб, ювувчи эритма эса охиргисидан биринчи колоннага қараб ҳаракатланади. Бундай тартиб ионитдан олтинни тўлиқ эритмага ўтказиб, юқори концентрацияли олтин эритмасини олишга имкон беради.

Ювувчи эритма хизматининг тартибида 9 фоиз тиомочевина ва 3 фоиз сульфат кислотаси бўлган эритма бажаради. Жараён 70-90 соат давомида, 1 хажм қатрондан 5-6 хажм эритма ўтказиш йули билан олиб борилади. Ювиш жараёнида қуйидаги реакция содир бўлади:



Реакциядан кўришиб турибдики, ионалмашув HSO_4^- иони орқали бўлиб, ионит тўлиғича HSO_4^- шаклга ўтади. Кислота олтиннинг цианли комплексини парчалаб, Au^+ ионни ва учувчи синил кислотани HCN ҳосил қилади. Au^+ тиомочевина билан бирикиб, комплекс ҳосил қилади.

7. Тиомочевинадан тозалаш. Олтинни тиомочевина эритмаси билан ювиб олингандан сўнг ионит ғовақларида ва юзасида тиомочевина

қолган бўлади. Уни ионитдан ажратиш олиб, қайта ишлатиш мумкин. Бундан ташқари, агар таркибида тиомочевина бор ионитни ютиш жараёнига юборилса, у ҳолда эритмада бўлган металл ионлари тиомочевина билан бирикиб олтингугуртли бирикмалар ҳосил қилади. Бу эса ионитнинг ютувчанлик қобилиятини сусайтиради. Шунинг учун ионитдан тиомочевинани тўлиқ тозалаш керак бўлади. 1 хажм қатрон 3 хажм илиқ сувда ювилади.

8. Ишқор билан ювиш. Бундан мақсад, ионит фазасидан баъзи бир сувда эримайдиган бирикмаларни (кремний кислотанинг тузларини) ювиб ташлаш ва ионитни SO_4^{2-} шаклдан OH^- шаклга ўтказишдир. Ювувчи хизматини натрий гидроксиднинг 3-4 фоизли эритмаси ўтайди. 1 хажм қатрон учун 4-5 хажм ювувчи сарфланади.

9. Катронни ишқордан тозалаш учун тоза сув ишлатилади. Ювиш озод OH^- иони қолмагунга қадар давом эттирилади. Ювинди ишқор эритмасини тайёрлаш учун ишлатилади.

Қайта тиклаш жараёнидаги ҳамма босқичлар 50-60 °C ҳароратда олиб борилади.

ТҮРТИНЧИ БЎЛИМ

Металларни эритмалардан ажратиб олиш жараёнлари

7-боб. Кам эрувчан бирикма ҳолда чўктириш

Гидрометаллургияда эритмалардан металларни ажратиб олиш учун уларни кам эрувчан бирикмалар ҳолида чўктириш усулидан кенг фойдаланилади. Кам эрувчан бирикмаларга қўйидагилар киради.

1) Асослар (масалан $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ёки асосли тузлар (XMeSO_4 $\text{Y Me}(\text{OH})_2$)

2) Сульфидлар (масалан CuS , CoS , MoS_2 ва хоказо)

3) Аноорганик тузлар (AgCl , TlCl , CaWO_4 , CaCO_3 ва хоказо)

4) Органик тузлар (оксалатлар, ксатогенатлар, куфферонатлар)

Ушбу бобда кам эрувчан бирикмалар ҳосил қилишнинг шарт-шароитлари билан танишиб чиқамиз.

7.1.Эрувчанлик кўпайтмаси

Фараз қилайлик, кам эрувчан AgCl тузи сувда эриб Ag^+ ва Cl^- ионларини ҳосил қилсин, яъни:



Реакциянинг мувозанат доимийлиги

$$K_{\text{и}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{AgCl}} \quad (7.1.)$$

Эритма ўта суолтирилган бўлганлиги учун 7.1- ифодадаги модда фаоллиги ўрнига унинг концентрацияси қийматини қуйса ҳам бўлади. Чунки $a_i = C_i f_i$; $f_i=1$ у ҳолда

$$K_M = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] / [\text{AgCl}] \quad (7.2.)$$

Қаттиқ модданинг концентрацияси ўзгармас деб шартли завишда қабул қилинса $[\text{AgCl}]=1$, у ҳолда

$$K_M = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = L \quad (7.3.)$$

бу ерда L - тузнинг эрувчанлик кўпайтмаси деб аталади.

Реакциянинг шартига кўра кумуш ва хлор ионлари ўзаро тенг

$$[Ag^+] = [Cl^-] = C, \quad \text{у ҳолда}$$

$$L = C_1 \cdot C_2 = C^2 = S^2 \quad (7.4)$$

Бу ерда C - ион концентрацияси; $S_c = \sqrt{L}$ – модданинг тоза сувда эрувчанлиги.

Агар $Me_m A_n$ тузнинг эрувчанлиги S билан белгиласак, у ҳолда (Me^+) ва (A^-) ионларининг концентрациялари mS ва nS га тенг бўлади. Унда

$$L = [Me^{n+}]^m [A^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n \quad (7.5)$$

Агар тузнинг эритмасига бир хил ионга эга бўлган бошқа модда қўшилса (масалан $AgCl$ эритмасига KCl) тузнинг эрувчанлиги камайди, аммо эрувчанлик / кўпайтмаси (L) нинг қиймати ўзгармайди. Масалан, $Me_m A_n$ тузнинг эритмасига A иондан $У$ микдорда ортикча қўшилса Анионнинг умумий концентрацияси $C_A^n = (X_A - nS)^n$ бўлади. У ҳолда:

$$L = (mS)^m C_A^n \quad \text{ва} \quad S = \sqrt[m]{L / C_A^n m^m} \quad (7.6)$$

бўлади.

7.2. Тузларнинг эрувчанлигига таъсир этувчи омиллар

Тузларнинг эрувчанлиги эритманинг ион кучига, pH га, анион ва катионнинг гидролизланишига ҳамда эритмадаги комплекс ҳосил қилувчи моддалар бор йўқлигига боғлиқ.

Ион кучининг таъсири

7.1.- 7.3 ифодалардан тузнинг эрувчанлик кўпайтмаси

$$L = a_{Me^+} \cdot a_{A^-} = C_{Me^+} \cdot C_{A^-} \cdot f_{Me^+} \cdot f_{A^-} = S_{MeA}^2 \cdot f_{\pm} \quad (7.7)$$

бу ерда a_{Me^+} ; a_{A^-} - катион ва анионнинг фаоллиги;

C_{Me^+} ; C_{A^-} - катион ва анионнинг концентрацияси;

f_{Me^+} ; f_{A^-} - катион ва анионнинг фаоллик коэффициентлари;

f_{\pm} - Ионларнинг ўртача фаоллик коэффициенти. У ҳолда тузнинг эрувчанлиги:

$$S_{MeA} = \sqrt{L / f_{\pm}} \quad (7.8)$$

Тузнинг эрувчанлик кўпайтмасини ўзгармас қиймат десак, унинг эрувчанлиги (S) шу туздан ҳосил бўлган ионларнинг ўртача фаоллик коэффициентларига боғлиқ экан.

Модданинг фаоллик коэффициенти билан эритманинг ион кучи орасидаги муносабат Дебай-Гюккел тенгламаси билан ифодаланади:

$$\lg f_i = - 0,59 z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (7.9)$$

ёки:

$$\lg f_{\pm} = - 0,59 z_{\pm} z_{\pm} \sqrt{\mu} \quad (7.10)$$

бу ерда: z_i - ион заряди;

μ - эритманинг ион кучи.

7.9-7.10 – тенгламалардан кўринадики, эритма ион кучининг ортиши билан эритмадаги ионларнинг фаоллик коэффициентлари камайиб борар экан. 7.8- ифодадан эса фаоллик коэффициенти қийматининг камайиши тузнинг эрувчанлиги ортишига олиб келади, деган хулоса чиқади. Агар бирор тузнинг эритмасига бошқа бетараф ионлар (айниқса, кўп зарядли ионлар) қўшилса, бу эритманинг ион кучи кўпаяди, чунки

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_i Z_i^2) \quad (7.11)$$

Демак, тузнинг эрувчанлиги ошади. ♦

рН нинг таъсири

Эритмадаги водород ионларининг концентрациясини ортиши билан кучсиз кислота тузларининг эрувчанлиги ортиб боради. Чунки эритмада кислотанинг диссоцияланмаган молекулалари сони кўпайиб боради. Айтايлик, $MeAn$ туз бўлсин. Уни эритилса:



Бу ерда A^{-} – бир асосли кислота аниони.

Кучсиз кислота бўлганлиги сабабли, унинг диссоциацияланиш доимийлиги (K_a) ♦

$$HA = H^{+} + A^{-} \quad K_a = [H^{+}] [A^{-}] / [HA] \quad (7.12a)$$

Эритмадаги A^{-} нинг умумий концентрациясини C_A десак,

$$C_A = (A^{-}) + (HA) \quad (7.12b)$$

A^{-} нинг эркин (озод) ҳолдаги қисмини α билан белгиласак,

$$[A^-] = \alpha C_A \quad (7.12 \text{ в})$$

у холда

$$L = [Me^{n+}] [A^-]^n = [Me^{n+}] \alpha_1^n C_A^n \quad (7.12)$$

α_1 ни K_a ва (H^+) билан ифодалаймиз. (7.12 а, б, в дан)

$$\alpha_1 = [A^-] / ([A^-] + [HA]); \quad [A^-] = K_A [HA] / [H^+]$$

$$\alpha_1 = \frac{K_A [HA] / [H^+]}{K_A [HA] / [H^+] + [HA]} = \frac{K_A}{K_A + [H^+]} \quad (7.13)$$

α_1 нинг ифодасини 7.12. тенгламага куйсак

$$L = [Me^{n+}] \{ K_A / (K_A + [H^+]) \}^n C_A^n \quad (7.14)$$

Водород ионларининг концентрацияси (рН) маълум бўлса, 7.14. тенглама ёрдамида бир асосли кучсиз кислота тузининг эрувчанлигини ҳисоблаб топиш мумкин, масалан хлорид кислотасининг 0,05н эритмасида MgF_2 тузининг эрувчанлиги (S) ҳисоблаш.

$$K_{A(HF)} = 6 \times 10^{-4}; \quad L_{MgF_2} = 7,1 \cdot 10^{-9}$$

$$L = [Mg^{2+}] C_F^2 \alpha_1^2 = s (2s)^2 \alpha_1^2 = 7,1 \cdot 10^{-9}$$

Бундан

$$S = \sqrt[3]{7,1 \cdot 10^{-9} / (4 \cdot 0,012^2)} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

MgF_2 нинг тоза сувдаги эрувчанлиги $S = 1,92 \times 10^{-3}$ моль/ л. Икки асосли кучсиз тузининг эрувчанлигини ҳам юқорида келтирилган ҳисоблашлар орқали топса бўлади. Фақат α ни қиймати қуйидагича ифода билан ҳисобланади.

$$\alpha_2 = K_1 K_2 / (K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2) \quad (7.15)$$

бу ерда K_1 ва K_2 – биринчи ва иккинчи босқич диссоцияланиш доимийлиги: $H_2A - H^+ + HA^-$ (I) ва $HA^- - H^+ + A^{2-}$ (II) Масалан CaC_2O_4 тузини рН- 4 бўлган эритмадаги эрувчанлигини ҳисобланг:

$$L = 2 \times 10^{-9}; \quad K_1 = 6 \cdot 10^{-2}; \quad K_2 = 6 \times 10^{-5}$$

$$L = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] \alpha_2 C_{окс}$$

$$C_{окс} = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$$

$$[Ca^{2+}] = S = C_{окс} \quad \text{ва} \quad L = S^2 \alpha_2$$

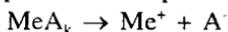
$$\alpha_2 \frac{6 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-5} + 6 \cdot 10^{-2} [10^{-4}] + [10^{-4}]^2} = 0,375$$

$$S^2 = L / \alpha_2 = 2 \cdot 10^{-9} / 0,375; \quad S = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ мол/л}$$

Тоза сувда CaC_2O_4 нинг эрувчанлиги $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Анионинг гидролизланиши таъсири

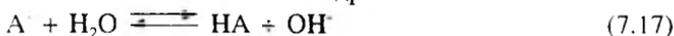
Кам эрувчан тузларнинг эрувчанлигига шу туз анионинг гидролизланиши маълум даражада таъсир этади. Масалан:



$$L = [Me^+] [A^-] \quad (7.16)$$

бўлсин

Анионинг гидролизланиши:



Гидролизланиш доимийлиги

$$K = [HA] \cdot [OH^-] / (A^-) = K_w / K_a \quad (7.18)$$

бу ерда

K_w - 1×10^{-14} - сувнинг ион кўпайтмиси;
 K_a - кислотанинг диссоцияланиш доимийси.

7.17 реакциянинг бориши эритмадаги А ионинг камайишига олиб келади. Бу эса реакциянинг мувозанатини чапдан ўнгга суради. Яъни MeA тузининг эрувчанлигини оширади.

Анионинг (A) эритмадаги умумий концентрацияси

$$C_A = (A^-) + (HA) \quad (7.19)$$

бўлса, унинг эритмадаги эркин қисми $(A^-) = \alpha \cdot C_A$ бўлади.
у холда

$$L = [Me^+] [A^-] = [Me^+] \alpha \cdot C_A \quad (7.20)$$

бу ерда ҳам водород ионларининг маълум концентрациялари учун α нинг қийматини 7.13 ва 7.15 тенгламалар ёрдамида аниқлаб, тузнинг эрувчанлигини 7.20 ифода буйича ҳисоблаймиз. Масалан, S^{2-} ионининг гидролизланишини ҳисобга олиб, Tl_2S нинг сувдаги эрувчанлигини аниқлаш керак бўлсин. Tl_2S нинг эрувчанлик кўпайтмиси:

$Tl_2S \longrightarrow 2Tl^+ + S^{2-}$ дан $L = [Tl^+]^2 [S^{2-}] = 1,2 \times 10^{-24}$
анионинг гидролизланиши



Эриш жараёни тоза сувда олиб борилганлиги сабабли $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ бўлади. K_1 ва K_2 ларнинг қийматларини 7.15 тенгламага куйиб, $\alpha_2 = 5 \times 10^{-7} = 0,5 \times 10^{-6}$ ни аниқлаймиз, у ҳолда 7.20 тенгламадан

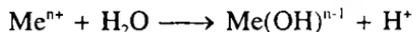
$$L = [Tl^+]^2 C_A \alpha_2 = [2S]^{2-} S \alpha_2 = 4S^3 \alpha_2$$

олаёмиз, тузнинг эрувчанлиги

$$S = \sqrt[3]{L / 4\alpha_2} = \sqrt[3]{1,2 \cdot 10^{-24} / 4 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6}} = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

бўлади.

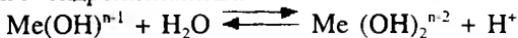
Тузнинг эрувчанлигига шу туз таркибидаги катионнинг гидролизланиши ҳам сезиларли даражада таъсир кўрсатиши мумкин. Масалан: $MeAn$ тузнинг сувда эришидан ҳосил бўлган катион (Me^{n+}) нинг гидролизланиши.



Гидролизланиш доимийси

$$K_1 = [Me(OH)^{n-1}][H^+] / [Me^{n+}] \quad (7.21)$$

Иккинчи босқич гидролизланиши



Унинг гидролизланиши доимийси

$$K_2 = [Me(OH)_2^{n-2}][H^+] / [Me(OH)^{n-1}] \quad (7.22)$$

ва ҳоказо.

Металлнинг эритмадаги умумий концентрацияси

$$C_{Me} = [Me^{n+}] + [Me(OH)^{n-1}] + [Me(OH)_2^{n-2}] + \dots \quad (7.23)$$

тузнинг эрувчанлик кўпайтмаси $L = [A]^n C_{Me} \alpha$

бу ерда α - металлнинг ион ҳолдаги улуши ёки

$$\alpha = [Me^{n+}] / [Me^{n+}] + [Me(OH)^{n-1}] + [Me(OH)_2^{n-2}] \quad (7.24)$$

7.13 ва 7.15 тенгламаларга ўхшаб, концентрацияни (H^+) ва гидролиз доимийликлари билан ифодаласак

$$\alpha = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots K_1K_2 \dots K_n} \quad (7.25)$$

бўлади.

$$C_{Me} = S; \quad [A^-] = nS$$

бўлганлиги учун

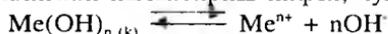
$$L = (nS)^n s \alpha \quad \text{ёки} \quad S = \sqrt[n]{L/(n^n \alpha)} \quad \text{бўлади.}$$

Кўп ҳолларда катионнинг гидролизланиши мураккаб ва кўп босқичли бўлиши мумкин.

Юқорида айтилганлардан (рН, анион ва катионларнинг гидролизланиши) ташқари тузнинг эрувчанлигига эритмада бўлган ва шу туз билан комплекс ҳосил қилувчи ионлар тузнинг эрувчанлигини оширади.

7.3. Асос ва асосли тузларни чўктириш

Эритмадан металл ионларини асос $Me(OH)_n$ ёки асосли туз $Me(OH)_n MeAn$ ҳолда чўктириш мумкин. Бунинг учун эритмага ишқор қўшиб, унинг нордонлигини камайтириш кифоя, чунки:



Асоснинг эрувчанлик кўпайтмаси

$$L = a_{Me}^{n-} a_{OH}^{n-}$$

$$a_{OH}^- = K_w / a_{H^+}$$

$$L = a_{Men}^+ K_w / a_{H^+}$$

эканлигини инобатга олсак
логарифмласак

$$\lg L = \lg a_{Me}^{n-} + n \lg K_w - n \lg a_{H^+}$$

ёки

$$\lg L = \lg a_{Me}^{n-} + n \lg K_w + n pH \quad (7.26)$$

7.26 тенгламага $K_w = 10^{-14}$ қийматни қўйиб, рН га нисбатан ечсак:

$$pH = 14 + 1/n \lg L - 1/n \lg a_{Me}^{n-} \quad (7.27)$$

7.27 тенглама асоснинг ҳосил бўлиши рН ни ҳисоблашга имкон беради. 7.26 ва 7.27 тенгламалар шуни кўрсатадики, асос ҳосил бўлиши рН нинг қийматига, ион зарядига, тузнинг эрувчанлик кўпайтмасига ва металл ионининг фаоллигига боғлиқ. Металл ионларининг фаоллигини ортириши асоснинг ҳосил бўлиши рН нинг кичик қийматлари томон суриб боради, масалан $Sn(OH)_2$ учун $L = 5,0 \times 10^{-26}$; $a_{Sn}^{2+} = 10^{-6}$ моль/л да унинг ҳосил бўлиши рН- 4,3; $a_{Sn}^{2+} = 1$ бўлса, рН- 1,4 бўлади.

7.26 ва 7.27 тенгламалар ёрдамида берилган рН нинг қийматларида эритмада чўкмай қолган металл ионларининг концентрациясини ёки дастлабки ёки охириги концентрациялар берилган бўлса, рН нинг қайси қийматларида асос ҳосил бўлиб, чўкмага туша

бошлашини ва рН нинг қайси қийматларида чўкиш жараёни тамом бўлишини аниқлаш мумкин.

Баъзи металллар учун 7.26 тенглама ёрдамида ҳисобланган асос ҳосил бўлиши рН нинг қийматлари 7.1- жадвалда келтирилган.

Кўпинча металлларнинг юқори валентли асослари паст валентли асосларга қараганда рН нинг кичик қийматларида чўкмага тушади. (масалан, $\text{Co}(\text{OH})_3$ рН= 1 да, $\text{Co}(\text{OH})_2$ эса рН= 6,4 да). Асосларнинг бу хусусиятлари чўкма ҳосил қилиш рН лари яқин бўлган металлларни бир- биридан ажратишда фойдаланилади. Масалан, саноатда кобальтни никелдан ажратиш учун $\text{Co}(\text{OH})_2$ – рН= 6,4;

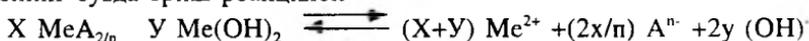
7.1- жадвал

Асосларни ҳосил бўлиш рН
($a_{\text{Me}^{n+}} = 1$)

Me ⁿ⁺	L	рН	Me ⁿ⁺	L	рН
Tl(IV)	-	0,5	Cu (II)	$5,6 \times 10^{-20}$	4,5
Tl(III)	$1,5 \times 10^{-14}$	0,5	En(II)	$4,5 \times 10^{-17}$	5,9
Sn(IV)	$1,0 \times 10^{-56}$	0,1	Co(II)	$2,0 \times 10^{-16}$	6,4
Co(III)	3×10^{-41}	1,0	Fe(II)	$1,0 \times 10^{-15}$	6,7
Sn(II)	5×10^{-26}	1,4	Co(II)	$1,2 \times 10^{-14}$	7,0
Fe(III)	4×10^{-38}	1,6	P3Э(III)	-	6,8+8,5
Ce(IV)	1×10^{-54}	0,8	Ni(II)	1×10^{-15}	7,1
Zr(IV)	-	2,3	Tl(I)	$7,2 \times 10^{-1}$	13,8
Al(III)	$1,9 \times 10^{-33}$	3,1	Mo(II)	$5,5 \times 10^{-2}$	8,4
Bi(III)	$4,3 \times 10^{-33}$	3,9			

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ рН = 7,1 $\text{Co}(\text{II})$ ни хлор ёрдамида $\text{Co}(\text{III})$ гача оксидланади $\text{Ni}(\text{II})$ эса кислотали муҳитда $\text{Ni}(\text{III})$ га утмайди. $\text{Co}(\text{OH})_3$ ни рН= 1÷1,5 да чуқтирилади. Шунингдек, эритмаларни темир ионларидан тозалаш учун хаво ёрдамида $\text{Fe}(\text{II})$ ни $\text{Fe}(\text{III})$ гача оксидлаб, рН= 1,6 ÷ 2,0 да $\text{Fe}(\text{OH})_3$ чуқтирилади.

Асосли тузларни чўкмага тушиши ҳам асослар каби рН га, эрувчанлик кўпайтмасига ҳамда анион ва катионларнинг фаоллигига боғлиқ. Буни қуйидаги ифодалар билан кўрсатиш мумкин. Асосли тузнинг сувда эриш реакцияси



Тузнинг эрувчанлик кўпайтмаси:

$$L = a_{\text{Me}^{2+}}^{x+y} a_{\text{A}^{n-}}^{2x/n} a_{\text{OH}^-}^{2y} = a_{\text{Me}^{2+}}^{x+y} a_{\text{A}^{n-}}^{2x/n} K_W^{2y} / a_{\text{H}^+}^{2y}$$

ёки

$$a_{H^+} = a_{Me^{2+}}^{(x+y)/2y} a_{A^{n-}}^{x/ny} K_W / L^{1/2y}$$

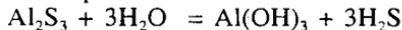
логарифмласак

$$pH = 1/(2y) \lg L - \lg K_W - (x+y)/(2y) \lg a_{Me^{2+}} + x/(ny) \lg a_{A^{n-}} \quad (7.28)$$

Асосли тузлар билан асосларнинг чўкмага тушиш рН қийматлари ҳар хил бўлганлиги сабабли бу фарқ саноатда моддаларни бир-биридан ажратишда ёки тузни ёт унсурлардан тозалашда фойдаланилади.

7.4. Металларни сульфид ҳолда чўктириш

Сульфидлар орасида фақат ишқорий металлларнинг сульфидлари сувда гидролизланиб яхши эрийди. Ишқорий ер металлларининг сульфидлари ҳамда Al_2S_3 ёки Cr_2S_3 лар эса кам эрийди. Аммо гидrolитик парчаланадилар.

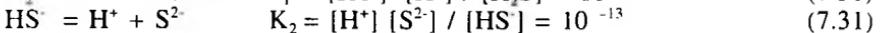
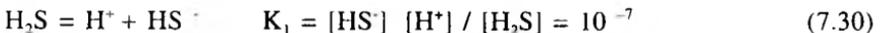


Оғир металлларнинг (Cu, Co, pb, Ni, Fe, Sn, Mo, As, Sb, Zn, Ag) сульфидлари кам эрувчан бўлиб, қисман гидролизга учрайди. Қийин эрувчан сульфидлар, асосларга ўхшаб рН нинг маълум қийматларида чўкмага тушади. Буни қуйида икки валентли металл сульфидининг хосил бўлиши мисолида кўриб чиқамиз. Маълумки, сульфид-сув тизимида қуйидаги мувозанат содир бўлиши мумкин:

1. Сульфиднинг диссоциацияланиш мувозанати:



2. Водород сульфиднинг диссоциацияланиш мувозанати:



Эритмадаги олтингургуртнинг умумий концентрацияси

$$C_s = [S^{2-}] + [HS^-] = [H_2S] \quad (7.32)$$

рН нинг 5 дан кичик қийматларида эритмада асосан H_2S молекулалари бўлади (7.2. –жадвал). Шунинг учун нордон эритмаларда олтингургурт концентрациясини $C_s = (H_2S)$ деб қабул қилинса бўлади.

У ҳолда:

$$[H_2S] = [S^{2-}][H^+]^2 / K_1 K_2 = [S^{2-}][H^+]^2 / K_{H_2S}$$

$$\text{бу ерда } K_{H_2S} = K_1 K_2 = 10^{-20}; [S^{2-}] = C_s K_{H_2S} / [H^+]^2$$

1. Катионнинг гидролизланиш мувозанати.

7.21-7.23 тенгламалардан металнинг умумий концентрациясини қуйидагича аниқлаймиз

$$C_{Me} = [Me^{2+}] + K^1 [Me^{2+}] / [H^+] + K^2 [Me^{2+}] / [H^+]^2 = [Me^{2+}] (1 + K^1 / [H^+] + K^2 / [H^+]^2) \quad (7.31)$$

бу ерда K^1 ва K^2 – катионнинг биринчи ва иккинчи босқич гидролизланиш доимийси.

Ковус ичидаги иккинчи ва учинчи ифодалар йиғиндиси рН 5 бўлганда бирдан анча кичик, чунки $K \cdot 10^{-7} + 10^{10}$; “к” эса ундан ҳам кичик. Шунинг учун катионнинг гидролизланишини ҳисобга олмаса ҳам бўлади. У ҳолда C_{Me} (Me^{2+}) деб қабул қилса бўлади. тенгламадаги Me^{2+} ва (S^{2-}) урнига уларнинг қийматларини қуйсак

$$L = [Me^{2+}] [S^{2-}] = C_{Me} C_s K_{H_2S} / [H^+]^2 \quad (7.32)$$

$$\lg L = \lg C_{Me} + \lg C_s + \lg K_{H_2S} - 2 \lg [H^+] \quad (7.33)$$

бундан, сульфид ҳосил бўлиш рН

$$pH = 1/2 (\lg L - \lg K_{H_2S} - \lg C_{Me} - \lg C_s) \quad (7.34)$$

8.34 тенглама ёрдамида метал ионларининг (C_{Me}) ва водород сульфидининг (C_s) ҳар хил концентрациялари учун эритмадан сульфид ажралиб чиқиш рН қийматини ҳисоблаб топиш мумкин. 8.3- жадвалда $C_s = 0,1$ моль/л даги (25 °С ва босими 0,1 Мпа бўлганда водород сульфидни сувда эрувчанлиги 0,1 моль/л бўлади) сульфидларни чуқа бошлаш рН қийматлари келтирилган.

Жадвалдан кўриниб турибдики, металл ионларининг концентрацияси юқори бўлганда уларни сульфид ҳолда чўкиш рН нинг қиймати кичик бўлади.

7.2- жадвал

Эритманинг рН қийматига қараб, олтингургуртни (S^{2-}) (HS^-) ва (H_2S) ҳолда тақсимланиши ($C_s = 1$ моль/л)

рН	(S^{2-})	(HS^-)	(H_2S)	рН	(S^{2-})	(HS^-)	(H_2S)
14	0,9	10^{-1}	$0,9 \times 10^{-8}$	7	10^{-6}	0,5	0,5
13	0,5	0,5	$0,5 \times 10^{-6}$	6	10^{-8}	10^{-1}	0,9
12	10^{-1}	0,9	1×10^{-5}	5	10^{-10}	10^{-2}	1,0
11	10^{-2}	1,0	1×10^{-4}	4	10^{-12}	10^{-3}	1,0
10	10^{-3}	1,0	1×10^{-3}	3	10^{-14}	10^{-4}	1,0
9	10^{-4}	1,0	1×10^{-2}	2	10^{-16}	10^{-5}	1,0
8	10^{-5}	0,9	1×10^{-1}	1	10^{-18}	10^{-6}	1,0

7.4- жадвалда сульфидларнинг эрувчанлигини мухитнинг нордонлигига боғлиқлиги келтирилган. Бундан кўринадики, эритманинг нордонлигини мослаш ва қўшилаётган чўктирувчи моддалар (Na_2S) ($NH_4)_2S$ ва H_2S) нинг микдорини тағлаш йўли билан металлари таглаб чўктириш

Сульфидларни ҳосил бўлиш рН
(25°C ва $C_s = 0,1$ моль/л)

Сульфид	L	lgL	$a_{Me^{2+}}$ моль/л да сульфид хосил бўлиш рН		
			1	10^{-3}	10^{-6}
MnS	$2,8 \times 10^{-13}$	-12,55	4,23	5,73	7,22
FeS	$4,9 \times 10^{-18}$	-17,31	1,65	3,15	4,65
NiS	$2,8 \times 10^{-21}$	-20,55	0,23	1,71	3,22
CoS	$1,8 \times 10^{-22}$	-21,64	-0,32	1,18	2,68
ZnS	$8,9 \times 10^{-25}$	-24,05	-1,5	-1,02	1,50
SnS	1×10^{-25}	-25,0	-2,0	-0,5	1,0
CdS	$7,1 \times 10^{-27}$	-26,15	-2,57	-1,07	0,42
PbS	$9,3 \times 10^{-28}$	-27,03	-3,01	-1,50	0,00
CuS	$8,9 \times 10^{-36}$	-35,05	-7,0	-6,0	-4,0

Кўпинча чуқтирувчи модда микдори эритмада керагидан ортикча бўлса баъзи бир сульфидларнинг ҳисоблаб топилган эрувчанлиги ҳақиқий эрувчанлигидан анча кичик бўлади. Бунга сабаб H_2 ($Me S_2$) турдаги комплекс бирикма хосил бўлишидир. Масалан, кургошин $H_2(PbS_2)$ комплексини хосил қилганлиги учун унинг сульфидини эрувчанлиги рН- 1,0 ÷ 5,5 да водород сульфидга туйинган эритмада $(3 \div 5) \cdot 10^{-3}$ г/л га тенг. Ҳисоблаб топилган қиймати эса $4 \cdot 10^{-4}$ г/л га (рН= 1,0), ёки $4 \cdot 10^{-13}$ г/л га (рН= 5,5 да) тенг. Худди шундай комплексни Ag_2S ва HgS ҳам хосил қилади. Рух, мис ва никеллар комплекс хосил қилмайди. Шунинг учун уларнинг ҳисоблаб топилган эрувчанлиги тажриба йўли билан аниқланган қийматга тенг.

Эритма рН нинг ҳар хил қийматларида сульфидларнинг эрувчанлиги
(харорат 25° С)

Сульфид	рН нинг қийматларида, эрувчанлик lgS, моль/л				
	1	3	7	9	11
MnS	3,1	1,6	-2,6	-3,8	-5,8
FeS	0,85	-1,0	-4,8	-6,0	-9,0
CoS	-0,4	-2,4	-6,2	-7,4	-6,2
NiS	-1,6	-3,6	-7,4	8,7	-9,2
SnS	-3,3	-5,3	-9,7	-11,6	-13,2
ZnS	-2,4	-4,5	-8,2	-9,4	-8,6
CdS	-3,5	-5,5	-9,3	-10,4	-11,4
PbS	-4,05	-6,05	-9,8	-11,0	-11,8
CuS	-8,1	-10,20	-13,8	-15,1	-14,0
HgS	-16,8	-18,7	-18,7	-17,9	-16,9
Ag ₂ S	-10,0	-9,9	-6,4	-5,2	-3,2

Эритмалардан металл ионлари сульфид ҳолда чўктириш жараёни юқори хароратда ва H₂S нинг юқори босимида (автоклавларда) олиб борилса, чўкиш тўлиқ ва тез ўтади. Чунки водород сульфиднинг эрувчанлиги хароратга ва газ фазасидаги H₂ S нинг концентрациясини ортиши билан ортиб боради. H₂S(газ) → H₂S (сув) тизимининг мувозанат доимийлиги қуйидагича ифодаланани:

$$K_m = a_{H_2S(сув)} / a_{H_2S(газ)} = m_{H_2S} \gamma_{H_2S} / N_{H_2S} P_{ум} f_{H_2S} \quad (7.35)$$

бу ерда m_{H_2S} - сувли мухитдаги H₂ S нинг молял концентрацияси;

γ_{H_2S} - H₂S нинг эритмадаги фаоллик коэффициентини;

N_{H_2S} - H₂ S нинг газ фазасидаги мольлар қисми;

$P_{ум}$ - эритма устидаги умумий босим;

f_{H_2S} - H₂ S нинг газ фазасидаги фаоллик коэффициентини.

Агар сувда кўп микдорда бошқа моддалар эриган бўлса, γ_{H_2S} нинг қийматини ўзгариши сабабли H₂S нинг эрувчанлиги анча озаяди. Масалан, аммоний сульфидининг 34 фоизли эритмасида тоза сувга қараганда 3 марта кам водород сульфид эрийди.

Баъзи бир ҳолларда қулай термодинамик шароит бўлишига

карамай, металл ионларини сульфид ҳолда чўкиши юз бермайди.

Бунинг сабаби чўкиш тезлигининг секин боришидир. Масалан, ҳисоблашларни кўрсатишча, никель сульфиди сульфатли эритмадан $\text{pH} = 3$ да чўкиши керак. Аммо ҳарорат 70°C ва водород сульфид босими $0,7 \text{ МПа}$ бўлганда ҳам никель сульфиди чўкмага тушмайди. Уни чўктириш учун эса катализатор (темир ва никел кукуни) керак бўлади. Агар ҳароратни $115 \div 120^\circ \text{C}$ га кўтарилса, хатто $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,36 \text{ МПа}$ бўлганда ҳам никел сульфидини катализаторсиз чўктириш мумкин. Металл ионларини сульфид ҳолда чўктириш саноатда анча кенг тарқалган.

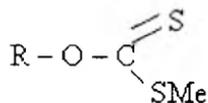
Масалан, темир ионлари кўп бўлган эритмадан кобальт Co S ҳолда чўктирилади. $\text{pH} = 3$ да CoS нинг эрувчанлиги ($10^{-2.4}$ моль/л), FeS нинг эрувчанлиги ($10^{-1.0}$ моль/л) дан 25 марта кам бўлганлиги учун FeS чўкмага камрок тушади. Темир рудасидан никел ва кобальтни ажратиб олиш учун эритмадан уларнинг сульфидлари чўктирилади. Чўктириш $t = 120 + 130^\circ \text{C}$ ва $P_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ МПа}$ бўлган шароитда 99 фоиз Ni ва 98 фоиз Co чўкмага тушади.

Бундан ташқари, молибден ишлаб чиқаришда аммоний молибдатни тозалаш учун ҳам эритмадан мис ва темир сульфид ҳолда чўктирилади. Вольфрам билан молибденни ажратиш учун эса молибден MoS_2 ҳолда чўктирилади ($\text{pH} = 3$). Баъзи бир технологик схемаларда индий, таллий ва ренийларни сульфид ҳолда чўктириш режалаштиришган. Сурьманинг уч ва беш валентли (Sb_2S_3 ва Sb_2S_5) сульфидларини олиш ҳам эритмадан уларни чўктириш усулига асосланган.

7.5. Металларни органик реагентлар билан чўктириш

Ҳозирги вақтда жуда кўп органик бирикмалар бўлиб, саноатда турли мақсадларда фойдаланилади. Шулардан бир гуруҳи фойдали қазилмаларни флотация усули билан бойитиш учун ишлатилади ва улар йиғувчилар деб аталади. Йиғувчилар таркиби ва қурилишига қараб турлича номланади. Шулардан бир гуруҳи сульфидгидриллар деб аталиб, уларга ксантогенатлар, дитиофосфатлар дитиокарбоматлар ва меркаптобестриозол (каптакс) қиради.

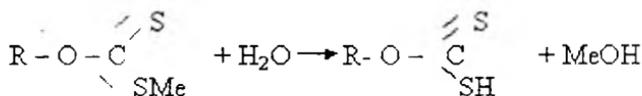
Ксантогенатлар кумир кислотасининг ҳосиласи бўлиб, қуйидагича қурилишга эга



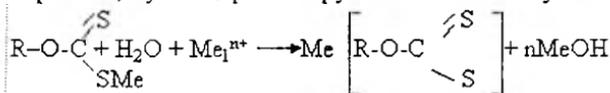
Бу ерда R - углеводород радикали; масалан, этил- C_2H_5 ; бутил- C_4H_9 ва бошқалар;

Me- K⁺, Na⁺, Си²⁺, Рв²⁺ ва Н⁺ катионлари (масалан, этил ксантогенат – C₂H₅OCS₂K).

Ксантогенатлар қаттик (дур) ҳолдаги модда бўлиб, уларнинг ранги таркибидаги металга боғлиқ бўлади. Улар сувда гидролизланиб, осон эрийди

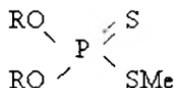


Ксантогенатлар рангли металллар ионлари билан реакцияга киришиб, сувда ҳар хил эрувчанликка эга бўлган тузлар ҳосил қилади.



Металлар ксантогенатларининг эрувчанлик кўпайтмалари 7.5 ва 7.6 – жадвалларда келтирилган.

Дитиофосфатларнинг қурилиши



7.5- жадвал

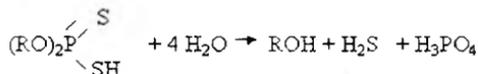
Оғир рангли металллар этилксантогенатларининг эрувчанлик кўпайтмаси (моль/л) Me(C₂H₅OCSS)_n

Ксантогенат	Эрувчанлик кўпайтмаси	Ксантогенат	Эрувчанлик кўпайтмаси
Олтин	6,0 x 10 ⁻³⁰	Калай	10 ⁻¹⁵
Мис	5,2 x 10 ⁻²⁰	Теллур	3,1 x 10 ⁻⁸
Симоб	1,5 x 10 ⁻³⁸	Кадмий	2,6 x 10 ⁻¹³
Кумуш	8,5 x 10 ⁻¹⁹	Кобальт	5,6 x 10 ⁻¹³
Висмут	1,2 x 10 ⁻³¹	Никел	1,4 x 10 ⁻¹²
Кургошин	1,7 x 10 ⁻¹⁷	Рух	4,9 x 10 ⁻⁹
Сурма	1,0 x 10 ⁻²⁴	Темир	8,0 x 10 ⁻⁸

Металлар ксантогенатларининг эрувчанлик кўпайтмалари

Ксантогенат	Эрувчанлик кўпайтмаси, моль / л						
	Рух	Кадмий	Симоб	Олтин	Кумуш	Теллур	Мис
Этил	$4,9 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-14}$	$1,55 \times 10^{-38}$	$6,0 \times 10^{-30}$	$8,5 \times 10^{-19}$	$3,05 \times 10^{-8}$	$5,2 \times 10^{-20}$
Пропил	$3,4 \times 10^{-10}$	-	$1,0 \times 10^{-49}$	-	$1,9 \times 10^{-30}$	$8,5 \times 10^{-9}$	-
Бутил	$3,7 \times 10^{-11}$	$2,08 \times 10^{-16}$	$1,1 \times 10^{-40}$	$4,8 \times 10^{-31}$	$5,4 \times 10^{-20}$	$2,95 \times 10^{-9}$	$4,7 \times 10^{-20}$
Амил	$1,55 \times 10^{-12}$	$8,5 \times 10^{-18}$	-	$1,0 \times 10^{-37}$	$1,5 \times 10^{-30}$	$6,65 \times 10^{-10}$	-
Гексил	$1,25 \times 10^{-13}$	$9,4 \times 10^{-19}$	-	$3,5 \times 10^{-32}$	$3,9 \times 10^{-21}$	$1,19 \times 10^{-10}$	-
Гептил	$1,35 \times 10^{-14}$	$9,15 \times 10^{-20}$	-	$1,02 \times 10^{-11}$	$1,68 \times 10^{-11}$	$6,0 \times 10^{-11}$	-
Октил	$1,49 \times 10^{-16}$	$7,2 \times 10^{-22}$	-	-	$1,38 \times 10^{-22}$	-	$8,8 \times 10^{-24}$

Ксантогенатларга ўхшаб дитиофосфатлар ҳам сувда диссоцияланади.



Аммо бу жараён жуда секин кетади.

Дитиофосфатлар органик эритувчилар ва ишкорий сувда яхши эрийди. Улар рангли металллар ионлари билан реакцияга киришиб, сувда кийин эрувчан бирикмалар ҳосил қилади.

Диэтилдитиофосфатларнинг эрувчанлик кўпайтмаси, моль/л;

Zn- $1,5 \cdot 10^{-2}$; Ni- $1,7 \cdot 10^{-4}$; Tl- $1,55 \cdot 10^{-5}$; Co- $1,5 \cdot 10^{-10}$; Pв- $7,5 \cdot 10^{-12}$;

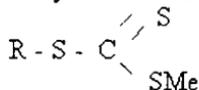
Cu(I)- $5,0 \cdot 10^{-17}$; Hg(II)- $1,15 \cdot 10^{-32}$.

7.7- жадвал

Дитиофосфатларнинг эрувчанлик кўпайтмаси, моль/л

Дитиофосфат	Рв	Со	Ag
Метил	$5,1 \times 10^{-11}$	-	$4,5 \times 10^{-16}$
Этил	$7,5 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-16}$
Пропил	$6,0 \times 10^{-14}$	$4,0 \times 10^{-11}$	$7,0 \times 10^{-18}$
Бутил	$6,1 \times 10^{-16}$	$3,0 \times 10^{-13}$	$4,7 \times 10^{-19}$
Изсамил	$4,2 \times 10^{-18}$	-	$4,0 \times 10^{-20}$

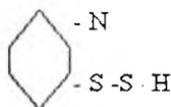
Тиокарбонталар – ксантогенатга ўхшаш модда бўлиб, умумий формуласи



Бу ерда R- углеводород радикали.

Сувда яхши эрийди. У металл ионлари билан бирикиб, кам эрувчан моддалар ҳосил қилади.

Меркантобензотиазол резина саноатида каучукнинг вулканизацияланишини тезлаштирувчи модда сифатида ишлатилади. Сувда эрмайди. Органик эритувчида ва ишқорий сувда эрийди. Унинг формуласи $C_7H_5NS_2$ булиб, қуйидаги кўринишга эга.



молекулалар массаси 167,25.

Меркантобензотиозол ҳам рангли металллар ионлари (симоб, платина, палладий ва бошқалар) билан реакцияга киришиб кам эрувчан бирикма ҳосил қилади, масалан



$Hg(RS)_2$ нинг эрувчанлик кўпайтмаси $1,0 \cdot 10^{-33}$ га тенг.

Эритмалардан металл ионларини органик моддалар билан чўктириш жараёни оддий ҳароратда, очик идишда ва бетараф муҳитда олиб борилади. Бу ишлаб чиқаришда анча қулайликларга эга. Бундан ташқари, реагентлар турини ва уларнинг таркибини ўзгартириб юқори танловчанликка эришиш мумкин. Бу эса кўп аъзоли эритмалардан керакли металлларни танлаб чўктириш имконини беради. Масалан, рух электролитини кобальт ионларидан тозалаш учун этилксантгенат ишлатилади. Кобальтни тўлиқ чўқиш даражасини қуйидагича аниқлаш мумкин:

$$Zn(RSS)_2 + Co^{2+} = Co(RSS)_2 + Zn^{2+}$$

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Co^{2+}]} = \frac{L_{Zn^{2+}}}{L_{Co^{2+}}} = \frac{4,9 \cdot 10^{-9}}{5,6 \cdot 10^{-13}} = 8,75 \cdot 10^3$$

ёки

$$[Co^{2+}] = [Zn^{2+}] / 8,75 \cdot 10^3$$

Ҳисоблар шуни курсатадики, рух эритмасидан мис, кадмий, кобальт, никеллар тўлиқ чўкмага тушади.

7.6. Металларни кам эрувчан бирикмалар ҳолда чўктириб бир- биридан ажратиш

Бирикмаларнинг эрувчанлиги ҳар хил бўлиб, эритманинг таркибига ҳамда рН га боғлиқдир. Моддаларнинг бу хусусияти эритмадаги металлларни алоҳида- алоҳида кам эрувчан бирикмалар ҳолида чўктиришга ёки асосий металлни ифлослантирувчи йулдош металлларни олдин чўктириб эритмани улардан тозалашга имкон беради.

Аммо амалда йулдош бирикма, маълум даражада асосий металл бирикмаси билан биргаликда чўкиши кузатилади. Бу эргашма чўкиш ёки бирга чўкиш ходисаси орқали юз беради. Агар эритма ҳам асосий металлга, ҳам йулдош металлга тўйинган бўлса ва иккала металл бирикмалари бир вақтда чўкмага тушса, бу ходисани “бирга” чўкиш деб аталади. Агар эритма асосий металлга тўйинган бўлиб, йулдош металлга тўйинмаган бўлса-да, йулдош металл асосий металл бирикмаси билан бирга чўкмага тушса, бу ходиса “эргашма” чўкиш дейилади.

Бирга чўкиш қонуният

Эритма иккала металлга ҳам тўйинган булса, у ҳолда металлларнинг бирикмалари бир вақтда алохида- алохида мустақил каттик фаза ҳолда чукмага тушишади. Чукма иккита мустақил бирикманинг оддий аралашмасидан иборат бўлади. Айтайлик, эритмада Me_1 ва Me_2 катионлари бўлиб, улар учун умумий анион A^- бўлсин. У ҳолда бу кам эрувчан тузларнинг эрувчанлик кўпайтмаси:

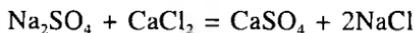
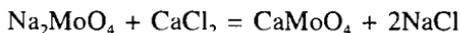
$$L_{Me_1A} = a_{Me_1} a_A \quad \text{ва} \quad L_{Me_2A} = a_{Me_2} a_A \quad \text{бўлади.}$$

у ҳолда

$$L_{Me_1A} / L_{Me_2A} = a_{Me_1} / a_{Me_2} \quad (7.36)$$

7.36 тенглама шуни кўрсатадики, умумий анион (чуктирувчи) га эга бўлган иккита бирикманинг бирга чўкиши, иккала металл ионлари фаолликларининг маълум нисбатига тўғри келади, яъни эритма иккала тузга нисбатан ҳам тўйинган бўлиши мумкин. Эритмага чуктирувчи кўшилса, агар $L_{Me_1A} < L_{Me_2A}$ ва $[Me_1] > [Me_2]$ бўлса, олдин Me_1A чукмага туша бошлайди, чунки $a_{Me_1} a_A > L_{Me_1A}$. Чўкиш давомида Me_1 нинг фаоллиги камайиб боради. Me_2 нинг фаоллиги эса ортиб боради ва нихоят эритма Me_2A га тўйинади ($a_{Me_2} a_A > L_{Me_2A}$).

Шу дақиқадан бошлаб, 7.36 тенглама шарти бажарилиб, иккала туз бирга чука бошлайди. Масалан, Na_2SO_4 бўлган эритмадан $CaCl_2$ ёрдамида $CaMoO_4$ ни чўктириш керак. Бундан куйидаги реакциялар бориши мумкин:



Агар $L_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$; $L_{CaMoO_4} = 9 \cdot 10^{-8}$ ва SO_4^{2-} нинг эритмадаги концентрацияси 35 г/л (35/96 = 0,37 моль/л) бўлса, молибденнинг қандай концентрациясида $CaMoO_4$ ва $CaSO_4$ тузлари бирга чука бошлайди.

7.36- тенгламага асосан:

$$[\text{MoO}_4^{2-}] / [\text{SO}_4^{2-}] = L_{\text{CaMoO}_4} / L_{\text{CaSO}_4}$$

ёки

$$[\text{MoO}_4^{2-}] = L_{\text{CaMoO}_4} [\text{SO}_4^{2-}] / L_{\text{CaSO}_4}$$

бундан

$$(\text{MoO}_4^{2-}) = 9 \cdot 10^8 \cdot 0,37/6,1 \cdot 10^{-5} = 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

ёки

$$(\text{MoO}_4^{2-}) = 0,55 \cdot 10^{-3} \cdot 96 = 0,051 \text{ г/л. Мо;}$$

бу ерда 96- молибденнинг атом массаси.

Демак, эритмада молибденнинг концентрацияси 0,051 г/л гача камайгандан сунг иккала туз бирга чўка бошлайди. Унгача CaMoO_4 тоза ҳолда чуқиши керак. Аммо чўкмада оз бўлса-да, маълум даражада CaSO_4 тузи бўлади. бунга сабаб, йулдош туз (CaSO_4) ни асосий туз (CaMoO_4) га ютилиши ҳисобига эргашма чўқишдир.

Эргашма чўқиш қонунияти

Асосий металл бирикмаси билан йулдош металл эргашиб, чўкмага тушиши куйидаги ҳолларда юз беради:

1. Металлар бирикмалари ўзаро қаттиқ эритма ҳосил қилса (изоморф эргашма чўқиш);
2. Йулдош металл ионлари асосий металл чўкмасига шимилса (ютилса);
3. Асосий металл бирикмаси дурларининг говакларига кириб қолган эритма ҳисобига эргашма чўқиш.

Изоморф эргашма чўқиш. Агар Me_1A ва Me_2A бирикмалари орасида қаттиқ эритма ҳосил бўладиган бўлса, эритмадан асосий металл бирикмаси (Me_1A) га эргашиб, йулдош бирикма (Me_2A) ҳам маълум миқдорда чўкмага тушади. Бундай чўкма иккита бирикманинг оддий аралашмаси бўлмай, балки бир бутун бирикмадир. Эргашма чуқишда йулдош металл бирикмасида текис ёки нотекис тарқалиши (таксимланиши) мумкин.

Текис (бир жинсли) таксимланиш асосий металл бирикмасини аралаштириб турилган, ўта тўйинган эритмада жуда тез чўктирилганда ёки чўкма эритма билан узоқ вақт мулоқотда бўлгандан сунг олинган чўкмада кузатилади. Бундай шароитда олинган чўкма майда заррачалардан иборат бўлиб, унда йулдош металл унинг ҳамма ерида тенг тарқалади ва қаттиқ фаза билан эритма ўртасида ҳақиқий мувозанат қарор топади. Чўқиш (дурланиш) давомида жараён Хлопиннинг таксимланиш қонунига бўйсунди, яъни массалар таъсири қонунига асосан, ҳар бир чўқаётган туз учун мувозанат шarti

$$K_1 = a_{\text{Me}_1} a_A / [a_{\text{Me}_1\text{A}}] \text{ ва } K_2 = a_{\text{Me}_2\text{A}} a_A / [a_{\text{Me}_2\text{A}}]$$

Агар эритма фақат битта туздан ҳосил бўлган бўлиб, шу туз чўктирилади бўлса, у ҳолда $a_{MeA} = 1$; $K_1=L_1$, ва $K_2=L_2$ бўлади. Агар эритмада бир нечта туз бўлиб. Улар чўктирилганда ўзаро бирикма ҳосил қилса, у ҳолда қаттиқ фазанинг фаоллиги бирдан кичик бўлади, яъни

$$a_{Me1} a_A = L_1 a_{Me1A} \quad \text{ва} \quad a_{Me2} a_A = L_2 a_{Me2A}$$

ёки

$$a_{Me1A} / a_{Me2A} = (L_2 / L_1) (a_{Me1} / a_{Me2}) \quad (7.37)$$

7.37 тенглама шуни кўрсатадики, изоморф чўкмаларнинг қаттиқ фазадаги фаолликларининг нисбати шу моддаларнинг сувли эритмадаги фаолликларининг нисбатига мутаносиб экан.

7.37 тенгламани бошқача ифодаласа ҳам бўлади.

$$x(a-x) = \lambda y (b-y) \quad (7.38)$$

бу ерда, a ва b - Me_1A ва Me_2A тузларининг эритмадаги бошланғич миқдори; x ва y - Me_2A ва Me_1A тузларининг t вақтда қаттиқ фазага ўтган миқдори; $\lambda = L_2/L_1$ - ажралиш коэффициенти. Агар $\lambda > 1$ бўлса, қаттиқ фаза Me_1A тузи билан бойинди, чунки $x/(a-x) > y/(b-y)$ λ ни қиймати қанча қатта бўлса, иккита металлнинг ажралиши шунча яхши ўтади.

Бир жинсли тақсимланиш қонуни бир қанча тизимлар учун ўрганилиб чиқилган ва қонун тасдиқланган. Аммо кўп ҳолларда, айниқса, чўктириш жараёни секин олиб борилиб, йирик дурлар олинадиган бўлса, тизимда ҳақиқий мувозанат қарор топишга улгурмаганлиги сабабли, йўлдош модда асосий модда чўкмасида нотекис тарқалган бўлади.

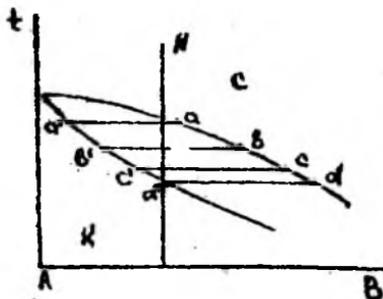
Нотекис тақсимланиш. Қаттиқ фазада йўлдош металл нотекис тарқалади: ҳар бир дақиқада фақат қатлам юзасигина эритма билан мувозанатда бўлади. Эритманинг таркиби эса вақт сайин ўзгариб туради.

Нотекис тақсимланишнинг асосий сабаби қаттиқ фазада йўлдош металлнинг тарқалиш (диффузияланиш) тезлигининг пастлигидир.

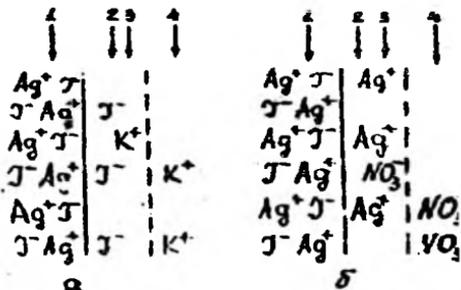
7.1- расмда ўзаро қаттиқ эритма ҳосил қилувчи икки аъзоли тизим ҳолат диаграммасининг бўлаги кўрсатилган. Дастлабки таркиби N бўлган эритмадан чўкма ҳосил бўлиши давомида суюқ фазанинг таркиби ad чизик бўйича, қаттиқ фазанинг таркиби эса $a^1 d^1$ чизик бўйича ўзгариб боради. Бошланғич дақиқалардаги чўкманинг таркиби (a^1) кейинги чўкмаларнинг таркиблари (b^1, c^1, d^1) билан бир хил бўлмайди. А модданинг дуридаги B модданинг миқдори a^1 дан d^1 га томон кўпайиб боради. Бунга сабаб A модданинг дурида B модданинг тарқалиши қийинлигидир. B модданинг текис тарқалиши фақат A

модда дурининг сиртидагина тақсимланиш қонунига риоя қилади ва қуйидаги дифференциал тенглама билан ифодаланади:

$$dx / dy = \lambda(a - x) / (v - y); \quad dx / (a - x) = \lambda dy (v - y) \quad (7.39)$$



7.1- расм. Ўзаро қаттиқ эритма ҳосил қилувчи икки аъзоли тизим.



7.2.-расм. AgI дурининг сиртида ион қатламининг ҳосил бўлиши; а) KJ- ортикча бўлганда; б) AgNO₃ ортикча бўлганда; 1-AgI дури; 2 - потенциал ҳосил қилувчи ионлар қатлами; 3- мустаҳкам боғланган ички қатлам; 4- диффузион қатлам.

бу ерда dx ва dy t дан $t + dt$ гача бўлган вақт орасида дур қатлами юзасига ўтган Me_1A ва Me_2A тузларининг миқдори. Бошланғич шартлар ($t=0, x=0, y=0$) да тенгламани интегралланса

$$\ln\{a/(a-x)\} = \lambda \ln\{v/(v-y)\} \quad (7.40)$$

7.40-тенглама Дернер-Госкинс тақсимланиш қонунини ифодалайди.

Агар $\lambda > 1$ бўлса, қаттиқ фаза Me_1A билан бойийди. Чунки $a/(a-x) > v/(v-x)$. Дернер-Госкинс қонуни қаттиқ фазада мувозанатланиш секин борадиган жараёнларга таалукли бўлиб, чегара ҳолатлар учун тўғри келади. Йўлдош бирикманинг қаттиқ фазада тақсимланиши Хлопин ва Дернер-Госкинс қонунилари оралиғига тўғри келади.

Шимилиш ҳисобига эргашма чўкиш

Шимилиш ҳисобига эргашма чўкиш шимилиш қонуниятларига бўйсунди, яъни эргашма чўкиш даражаси қаттиқ фазанинг солиштирма юзасига боғлиқ бўлиб, чўкманинг эскириши ва қайта дурланишига қараб ўзгариб боради. Дур юзасида потенциални бирданига ўзгартирувчи йўлдош ионларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Бундан ташқари, шимилиш ҳисобига эргашма чўкиш миқдори муҳитга боғлиқ бўлиб, шароитнинг (концентрация, рН, аралаштириш шиддати, ҳарорат ва хоказо) озгина ўзгаришига ҳам жуда сезгир бўлади. Ионлар, молекуллар ёки ионли

жуфтлар кутбланган дур ва амморф чўкмалар (асос, сульфидлар) юзаларига шимилади. Агар шимилиш қаттиқ жисм юзасида бир молекуляр қатлам ҳосил қилиш билан борса- бирламчи шимилиш деб, иккиламчи ташқи электр қатлами ҳосил қилиш билан борса- иккиламчи шимилиш деб аталади. Дурнинг сиртида жойлашган ионлар дур ичидаги ионлардан фарқли, тўлиқ валент боғга эга бўлмайдилар. Шунинг учун сиртдаги мусбат ионлар эритмадаги ионларни, манфий ионлар эса катионларни ўзига тортади. Агар эритмада бир нечта хил ион бўлиб, қайси бири дур панжарасига кирган бўлса, уша ион дурга афзалроқ тортилади. (масалан, CaSO_4 чўкмасидаги Ca^{2+} иони асосан SO_4^{2-} ионини ўзига тортади).

Кўпинча бирламчи шимилиш потенциал ҳосил қилувчи ҳисобланади, чунки катион ва анионлар эквивалент миқдорда ютилимайдилар. Шу сабабли дур сирти кутбланган бўлади ва потенциал бирданига ўзгаради. Потенциалнинг ўзгариш миқдорини Нернст тенгламаси билан аниқланади:

$$E = E_0 + (RT/ZF) \ln C \quad (7.41)$$

бу ерда C - эритмадаги потенциал ҳосил қилувчи ионнинг концентрацияси; E_0 - бир млярли эритма потенциалининг ўзгариши; Z - потенциал ҳосил қилувчи ионнинг заряди.

Потенциал ҳосил қилувчи ионларнинг қатламига эритмадан уларга қарама-қарши кутбли ионлар тортилади ва улар мустақкам ташқи қатламни ҳосил қиладилар. Ундан кейин ионлар ўрами туради (7.2- расм).

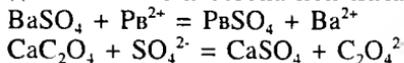
Дурлик панжараси таркибига кирган ионлардан бирининг концентрацияси эритмада ортиқча бўлса, шу ион потенциал ҳосил қилувчи ҳисобланади.

Масалан, $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgJ} + \text{KNO}_3$ реакция билан AgJ чўктирилган эритмада I^- ионлари ортиқча бўлса, шу потенциал ҳосил қилувчи бўлиб, дур сирти манфий кутбланади.

Агар Ag^+ ионлари ортиқча бўлса, дур сирти мусбат кутбланади. (7.2-расм б.)

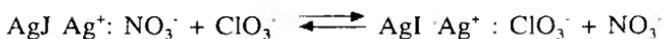
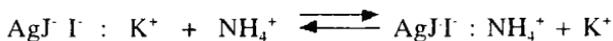
Агар туз чўкма билан умумий ионга эга бўлмаса, катион ва анионлар чўкмага эквивалент миқдорда шимиладилар. Шимилиш икки хил ион алмашув йули билан бориши мумкин:

1) Панжарадаги ион билан бегона ион алмашади:



Шимилган кўргошин ва SO_4^{2-} ионларининг миқдори (Pb^{2+}): (Ba^{2+}) эки (SO_4^{2-}): ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) нисбатларига мутаносиб бўлади.

2) Иккинчи қатламдаги қарши ионлар билан алмашинади:



Агар эритмада ҳар хил қарама-қарши ишорали ионлар бўлса, улар орасида иккинчи қатламдаги ўрин учун рақобат ҳукм суради:

1) бу ионлар орасида қай бирининг заряди катта бўлса, уша ион шимилади;

2) концентрациялари ва зарядлари тенг бўлса, у ҳолда қайси ион панжара ион билан шу муҳитда кам эрувчан бирикма ҳосил қилса, уша бегона ион шимилади;

3) ҳамма жиҳатдан бир хил ионлар орасида кам диссоцияланадиган бирикма ҳосил қиладиган ионлар, ўта кутбланувчи анионлар ва ўта кутбланувчи кучга эга бўлган катионлар юқори шимилиш имкониятига эга бўладилар.

Чўкманинг шимиш қобилиятини ўрганиш учун шимилган ион миқдори (N) билан шу ионнинг эритмадаги концентрацияси (C) орасидаги боғланишни кўрсатувчи шимилиш изотермаси қурилади. Агар чўкма эритмадаги ион ёки молекулаларни бирламчи шимиш механизми билан ютиб, бир молекуляр қатлам ҳосил қилса, шимилиш жараёни Лангмюр изотермаси билан ифодаланади:

$$N = KC / (1+KC) \quad (7.42)$$

Паст концентрацияли эритмаларда ($KC \ll 1$), $N = KC$ бўлиб, шимилган модданинг миқдори унинг концентрациясига мутаносиб бўлади (Генри қонуни). Юқори концентрацияли эритмаларда эса ($C \rightarrow \infty$, $N=1$) бўлиб, чўкма сирти шимилаётган модда билан тўйинган бўлади.

Бирламчи шимилиш механизми билан Ва SO_4 чўкмаси радий ионини, лантан фторид чўкмаси эса Ba^{2+} ва Zr (IV) ионларини шимади. Агар шимиш бир молекуляр қатлам ҳосил қилиш билан чегараланмасдан ва чўкма сиртида ҳар хил фаолликка эга бўлган жойлар бўлса, у ҳолда шимилиш изотермаси Фрейидликнинг тенгламаси билан ифодаланади:

$$N = KC^{1/n} \quad (\text{кўпинча } n - 2 - 4) \quad (7.43)$$

7.43 тенглама $C \rightarrow \infty$ да (Лангмюр тенгламасидан фаркли) сиртни тўйинишгача етиб бормайди. C нинг кичик қийматларида эса Генри қонунига тўғри келмайди.

Бир қанча металл (Сi, Zn, Ni ва бошқа) ионларини темир ва алюминий асосларига шимилиш қонуниятларини мукаммал ўрганилиб, куйидаги хулосага келинган:

Fe(OH)_3 ва Al(OH)_3 чукмалари гидроксил ионларни (OH^-) потенциал ҳосил қилувчи ион сифатида, металл ионларини эса қарши

ионлар сифагида шимади. Шимиш изотермаси Фрейдлих тенгламаси билан ифодаланadi. Аммиак билан чўктирилган темир гидрооксидига икки валентли металл ионларининг (Co, Ni, Zn, Cu, Ca, Mg) шимилиши эритмага NH_4 Cl тузи берилиши билан камаяди.

Бунга сабаб, эритма рН нинг камайиши, гидрооксил ионларининг чўкма сиртига ютилишининг сусайиши ҳамда металл ионлари билан NH_4^+ ионлари орасида рақобат борлигидир.

7.7. Чўкмаларнинг эскириши

Кам эрувчан бирикмаларнинг янги чўкмалари мукамал курилишга эришиб улгуролмаганлигидан уларнинг курилишида нуқсонлар бўлиши сабабли бекарор бўлди. Хатто рентгеноаморф бўлиши мумкин. Вақт ўтиши билан чўкманинг курилишида, баъзида эса таркибида ҳам ўзгариш содир бўлади. Бу чўкманинг эскириши деб аталади. Эскириш физикавий ва кимёвий бўлиши мумкин. Физикавий эскиришга: чўкма заррачаларининг қайта дурланиши, яъни бунда чўкма курилишида нуқсонлар камаяди ва аморф бўлса дур ҳолга ўтади:

- ўта майда заррачаларнинг йирикрок заррачаларда эриши хисобига заррачаларнинг катталаниши;

- заррачаларнинг ўзаро бирикиши хисобига дурларнинг йириклашиши киради.

Кимёвий эскириш. Эритмадаги ионлар билан чўкма ўртасида кимёвий бирикиш хисобига бирикманинг барқарор ҳолга ўтиши, гидратланиш ёки дегидратланиш жараёнлари юз беради. Бунга мисол килиб $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг эскиришини кўрсатиш мумкин:

Янги чўкма – AlOOH (бемит) ҳолда бўлиб, вақт ўтиши билан бекарор $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (байёрит) ҳолга ва нихоят барқарор $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (гидроаргелит) шаклига ўтади.

7.8. Ионларни флотациялаш

Суспензия орқали майда хаво пуфакчалари ўтказилганда, ундаги сув юкмас каттик заррачаларнинг пуфакчалар сиртига ёпишиб олиб тизимнинг юқори қисимда тулланишига флотация деб аталади.

Флотация усули металлларнинг сульфидли минералларини сув юқувчан моддалардан ажратишда фойдаланилади.

Бир- бирдан ажратилаётган заррачаларнинг сув юкмаслик даражалари фарқини ошириш учун тизимга ҳар хил реагентлар: йиғувчилар, созловчилар, кўпик ҳосил қилувчилар қўшилади.

Йиғувчилар керакли минерал заррачалари сиртини юпқа парда билан қоплаб олади ва уларнинг сув юкмаслик даражасини ошириб газ пуфакчаларига ёпишиб олиш қобилиятини кучайтиради.

Созловчиларга эса керакли заррачаларни фаоллаштириш (фаоллантирувчилар) ёки кераксиз заррачаларни тазиқлаши (тазиқловчилар) ва мухитнинг нордонлигини меъёрига келтириш учун хизмат қилади.

Купик хосил қилувчи реагентлар сирт- фаол моддалар бўлиб, пуфакча сиртига ёпишиб олади ва пуфакнинг ўлчамини кичиклаштиради ҳамда кўпикнинг турғунлигини оширади.

Юқорида баён этилган ва фойдали қазилмаларни бойитиш учун ишлатиладиган флотация усули эритмалардан ион ва молекулаларни ажратиб олишда ҳам фойдаланилса бўлади. Чунки кўпгина йиғувчи реганетлар эритмадаги металл ионлари билан реакцияга киришиб, сувда эрямайдиган сирт- фаол қаттик моддалар хосил қилади (7.5-боб). Хосил бўлган бу моддалар яхши флотацияланади.

Оддий суспензия катталиқдаги заррачаларни флотациялаш билан ион ва молекулаларни флотациялаш орасида фарқ заррачаларнинг ўлчамларидадир, ҳолос. Чунки иккала жараён ҳам ажратилаётган моддаларнинг газ пуфакчалари сиртига ёпишиб, тўпланиш қобилятига асосланган. Суспензия катталиқдаги қаттик заррачаларни флотациялаганда гап “сув юкмаслик” ва адгезия тўғрисида ион ва молекулаларни флотациялаганда эса сирт- фаоллик ва шимилиш ҳақида боради.

Жараён механизми

Ионларнинг флотацияланиши икки хил йўл билан бориши мумкин:

1) ажратилаётган ион “А” йиғувчи реагентнинг иони “В” билан реакцияга киришиб, кам эрувчан, сирт- фаол қаттик модда “С” ни хосил қилади. Сўнгра “С” ҳаво пуфакчаларига ёпишиб олиб, эритманинг юзига сузиб чиқади. Бу йўл билан ионларнинг флотацияланиши суюқмас қаттик заррачаларнинг флотациялаш механизми билан бир хил деса бўлади.

2) эритмадаги йиғувчи реагентнинг ионлари “В” кутбланмаган томонлари билан ҳаво пуфакчаларига шимилиб олгандан сўнг металл ионлари билан шу пуфакча сиртида реакцияга киришишади. У ҳолда ионларнинг флотацияланиши шимилиш жараёнини эслатади.

Ҳозирча икклала механизмнинг бирортасига ҳам имтиёз бермай туриб жараённинг босқичларини таҳлил қилиб чиқамиз.

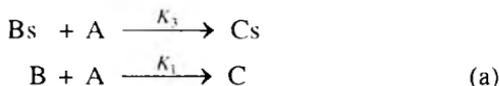
1. Йиғувчи реагентлар ионлари бир вақтнинг ўзида А иони билан реакцияга киришиши ва ҳаво пуфакчаларига шимилиши мумкин.

яъни:

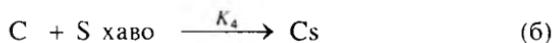




2. Эритмадаги В ва ҳаво пуфакчаларига шимилган B_s А иони билан реакцияга киришади:



3. Хосил бўлган С билан В ионлари ўртасида ҳаво пуфакчаларига шимилиб олиш учун рақобат бошланади:



фараз қилайлик:

1) $K_1 = K_3$, яъни метал ионларининг реагент ионлари билан реакцияга киришиш тезлиги эритмада ҳам пуфакча сиртида ҳам бир тезликка эга;

2) $K_2 = K_4$, яъни В ионнинг ва С молекуласининг пуфакча сиртига шимилиш тезликлари бир- бирига яқин.

У ҳолда ионларнинг флотацияланиш механизми (а) ва (б) реакциялар тезликларининг қийматлари билан баҳоланади.

Агар, $K_1 > K_2$ бўлса жараён биринчи, $K_1 < K_2$ бўлса жараён иккинчи, $K_1 = K_2$ бўлса жараён бир вақтда иккала механизм билан бориши мумкин.

Аммо жараённинг тўлиғича иккинчи механизм билан бориши учун эритмадаги В ионларининг барчаси бир вақтда ҳаво пуфакчаларига шимилиши керак. Бунинг учун жуда катта микдорда ҳаво пуфакчалари керак бўлади. Керакли ҳаво пуфакчаларини аниқлаймиз:

Пуфакчанинг радиуси r бўлса, унинг юзаси

$$S = 4\pi r^2 \quad \text{см}^2$$

унинг ҳажми

$$V = 4/3 \pi r^3 \quad \text{см}^3$$

Реагент молекуласининг пуфакча сиртидаги қалинлиги (бир молекула улчамига тенг десак) a а.А $^{0(-2)}$ ёки $a \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ бўлади. У ҳолда 1г.моль реагентнинг эгаллаши мумкин бўлган юзанинг улчами

$$S \text{ моль} = N \text{ а.А}^{0(-2)}$$

Бу ерда N - Авагадро сони, $N = 6,023 \cdot 10^{23}$

a - молекула ўлчами.

1 г.моль реагент ионларининг шимилиши учун керак бўлган пуфакчаларнинг сонини n десак $n \times 4\pi r^2 = N \text{ а}^{0(-2)}$ ёки

$$n = Na A^{0-2} / 4\pi r^2 \quad \text{бўлади.}$$

Битта пуфакчанинг хажми $4/3 \pi r^3$ бўлса, керак бўлган ҳавонинг хажми

$$V = n \cdot 4/3 \pi r^3 = \left(\frac{Na A^{0-2} \cdot 4/3 \pi r^2}{4\pi r^3} \right) = Na A^{0(-2)r} / 3; \text{ см}^3$$

маълумки, крезил аэрофлоти учун $a = 70$, этил ксантогенют учун $a = 29$, агар пуфакчанинг радиуси $0,1$ см бўлса, у ҳолда 1 г. моль крезил аэрофлотининг шимилишига керак бўлган ҳавонинг миқдори

$$V_{\text{хаво}}^{\text{кр}} = (6,23 \times 10^{23} \cdot 70 \cdot 10^{-16} \cdot 0,1) / 3 = 140,8 \text{ м}^3$$

этил ксантогенати учун эса

$$V_{\text{хаво}}^3 = (6,023 \cdot 10^{23} \cdot 29 \cdot 10^{-16} \cdot 0,1) / 3 = 58,2 \text{ м}^3$$

Келтирилган ҳисоблар шунни кўрсатадики, эритмага қўшилган реагент молекулаларнинг барчасини бир вақтда шимилиши учун керак бўлган пуфакчаларнинг етарли миқдорини бирданига ҳосил қилиш мумкин эмас. Шу сабабли эритмадаги реагентнинг асосий қисми металл ионлари билан эритма ичида реакцияга киришиб, сирт- фаол чукма ҳосил қилади, сўнгра ҳосил бўлган чўкма пуфакчаларига ёпишиб олиб эритма юзасига сузиб чиқади ва у суюқлик ҳаво чегара сиртларида тўпланади.

Шундай қилиб, ионларни флотациялаш механизми сув юқмас каттик заррачаларни флотациялаш механизмига ўхшаш бўлади.

Табий минералларни флотациялаш билан ионларни флотациялашдаги фарқи шундаки, ионларни флотациялаганда нисбатан майда ва реагентга нисбатан ўта фаол заррача билан иш олиб борилади.

Демак ионларни флотациялаш жараёни икки босқичли бўлиб, биринчи босқичи кам эрувчан сирт- фаол бирикма ҳосил бўлишда, иккинчи босқич эса шу бирикмаларнинг флотацияланишидан иборат.

Реагент билан метал ионларини реакцияга тўлиқ ва тез киришиши учун эритмага қўшилаётган реагент ионларини эритманинг ҳамма ерида тенг тарқалишини таъминлаш керак. Бунга қуйидагича эришиш мумкин:

1) Реагентни бирор эритувчида эритиб, уни молекуяр дисперс ҳолга келтириш;

2) Реагент эритмаси кичик ҳажмда (қувурда) катта тезлик билан ҳаракатланаётган металл эритмасига қўшиш керак. Чунки модда концентрациясининг эритманинг бутун ҳажмда бир хил қийматга эришиш вақти тизим ўлчамига боғлиқ бўлади, яъни:

$$\tau = l^2 / D$$

Бу ерда l - тизим ўлчами (қувур бўлса унинг диаметри)

D - диффузия коэффициенти.

3) эритмани аралаштириш.

Флотация жараёнини тезлаштириш учун эса эритма қатламидан маълум тезлик билан майда пуфакчаларини ўтказиш ва реакция натижасида ҳосил бўлган ўта майда заррачаларни ўзаро бирикиб йирик паға ҳосил қилишига имкон яратиш керак.

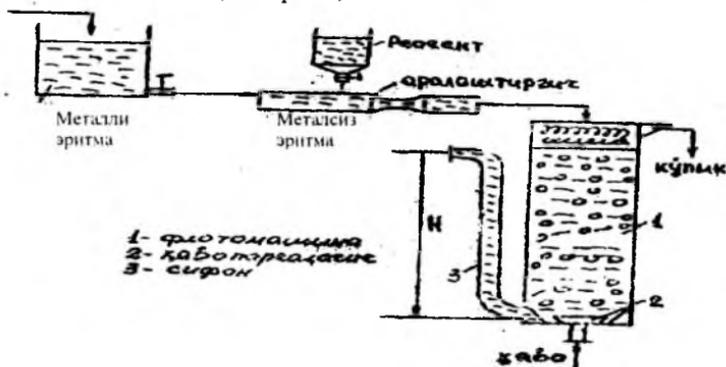
Ионларни флотациялаш технологияси ва дастгоҳлари

Флотация жараёнини амалга ошириш учун ишлатиладиган дастгоҳларни флотамашиналар деб аталади. Уларнинг механик ва пневматик турлари бор.

Ионларни (ўта майда ва енгил сирт- фаол моддаларини) флотациялаш учун асосан пневматик турдаги флотамашиналар қўлланилади. Чунки механик флотамашиналарда янги ҳосил бўлган паға ҳолдаги, енгил сирт- фаол моддалар катта тезлик билан айланаётган парракка тегиб парчаланиб кетади. Бу эса флотация даврининг чўзилиб кетишига олиб келади.

7.3- расмда эритмалардан ионларни флотация усули билан ажратиб олиш учун ишлатиладиган қурилманинг чизмаси кўрсатилган. Бунда металл эритма билан реагент эритмаси маълум миқдорларда қувурга бериледи. Улар қувурда аралаштирилиб, флотамашинага узатилади. Флотамашинанинг юқори томонидан кўпик ҳолда чўкма, пастки томонидан эса металлсиз эритма чиқарилиб турилади.

Пневматик флотамашиналарда ҳавони парчалаш учун асосан уни маълум катталиқдаги тешикчалари бўлган тусикдан мажбурий ўтказилади. Баландлиги H бўлган қатламининг тубида жойлашган ва r радиусли тешикдан ҳавони ўтказиш учун керак бўлган босим қуйидагича аниқланади. (7.3- расм).



7.3- расм. Ионларни флотациялаш усули билан ажратиб олиш дастгоҳининг чизмаси.

$$P = \Delta P_r + \Delta P_k = H\gamma - 2\sigma/\tau$$

Бу ерда, ΔP_r - суюкликнинг гидростатик босими;

ΔP_k - капилляр қаршиликни енгиб ўтиш учун сарфланган босим;

H - суюклик қатламининг баландлиги, см;

γ - суюкликнинг солиштирма оғирлиги;

δ - суюкликнинг сирт- таранглик кучи;

r - тешик радиуси.

Тешикдан узилиб чиққан пуфакчанинг диаметри

$$d = 0,233 \sqrt{\frac{2\sigma}{\gamma}}, \text{ см}$$

Кичик пуфакчаларнинг эритмада ҳаракатланиш (кўтарилиш) тезлиги

$$g = \frac{d^2(\rho_c - \rho_x)g}{18\mu_c} \quad (\text{ламинор оким учун})$$

ёки

$$g = +0.7 \sqrt{\frac{d(\rho_c - \rho_x)g}{\mu_c}} \quad (\text{турбулент оким учун})$$

бу ерда ρ_c ва ρ_x - суюклик ва хавонинг зичлиги;

μ_c - суюкликнинг ковушқоклиги;

g - эркин тушиш тезланиши.

Флотомашиналарнинг унумдорлигини аниқлаш учун танлаб эритиш дастгоҳларини ҳисоблаш усулидан фойдаланилади.

8- боб. Эритмалардан металларни дурлаш йўли билан ажратиб олиш

8.1.Умумий тушунчалар

Эритмалардан эриган моддани дур ҳолида ажаралиши дурланиш дейилади. Дурлар - қирралари ҳар хил геометрик шаклдаги бир жинсли қаттиқ моддалардир. Ҳар бир кимёвий бирикманинг ўзига хос дур шакли бўлиб, бошқалардан симметрия ўқларининг сони ва жойлашиши билан фаркланади. Бир бирикмадан бир нечта дур шаклларининг ҳосил бўлиши полиморфизм дейилади.

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

Дурланиш жараёни қуйидаги босқичлардан иборат:

- 1) ўта тўйинган эритма ҳосил бўлиши;
- 2) дур пушти (дурланиш маркази) нинг ҳосил бўлиши;
- 3) дурнинг ўсиши;
- 4) қайта дурланиш.

Ўта тўйинган эритмаларни икки хил усул билан олиш мумкин:

- 1) эритувчининг бир қисмини буғлатиб юбориш;
- 2) эритмани совутиш йули билан дурланаётган модданинг эрувчанлигини камайтириш.

Эритувчининг бир қисмини буғлатиб ўта тўйинган эритма олиниб, ундан ўзгармас ҳароратда дур олиш- изотермик дурланиш деб, эритмани совутиш йули билан дурни чўктириш – изогидрик дурланиш деб аталади.

Саноатда эритмалардан моддаларни дур ҳолда ажратиб олиш технологиясини оддий қилиб дурлаш дейилади. Дурлаш қуйидаги босқичлардан иборат:

- 1) дурланиш;
- 2) дурларни эритмадан ажратиб олиш;
- 3) дурларни ювиш ва қуритиш.

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

8.2. Дурланиш термодинамикаси

Сувли эритмаларда дурланиш термодинамикаси (дур- эритма системасининг мувозанат шарт) ни шу дурнинг эрувчанлик диаграммаси ёрдамида ифодалаш қабул қилинган.

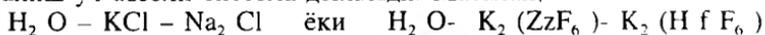
Маълумки, эритмалардаги дурланиш жараёни учун фазалар коидаси қуйидаги кўринишга эга:

$$F = C + 1 - P$$

Бу ерда: F эркинлик даражаси (босим ҳисобга олинмайди, чунки унинг таъсири йўқ ҳисобида); C- аъзолар сони; P- фазалар сони.

Бир тузли эритмаларда дурлаш (дурлар ҳар хил таркибли бўлса ҳам) – икки аъзоли система деб аталади. Масалан, сув- мис сульфат системасида бешта аъзо бўлиб, шу жумладан, 3 та ҳар хил таркибли дур ҳосил бўлади: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Шунга қарамай $c=2$; чунки ҳамма сувли дурлар $\text{CuSO}_4 - X \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot X \cdot \text{H}_2\text{O}$ реакция ҳисобига ҳосил бўлади (бу ерда $X= 1,2,3,5... \dots$).

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



Катиони ва аниони ҳар хил бўлган иккита тузнинг дурланиши тўрт аъзоли система дейилади. Масалан, $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Икки аъзоли системалар

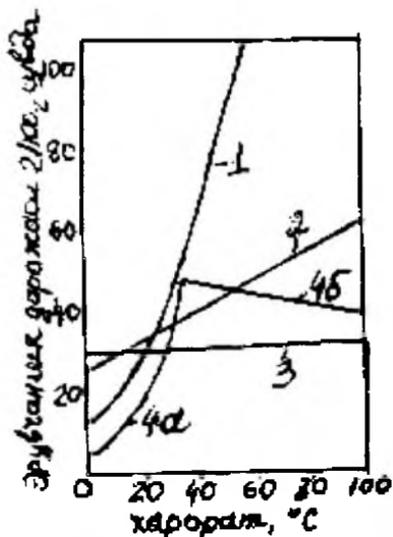
Икки аъзоли системалар учун эркинлик даражаси $F= 3- P$ га тенг. Бундай ситемалар учун эрувчанлик диаграммасини икки хил кўринишда:

- 1) эрувчанлик политермаси
- 2) таркиб- хосса эрувчанлик диаграммаси кўринишида тасвирлаш қабул қилинган.

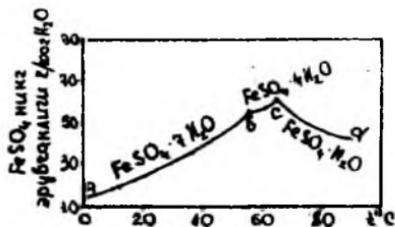
Эрувчанлик политермасини қуриш учун абсцисса ўқиғ ҳароратнинг қийматини, ордината ўқиғга эса тузнинг эрувчанлик даражаси (фоиз, г/л) қўйилади.

8.1- расмда ҳар хил тузларнинг ҳарорат таъсирида эрувчанлик кўрсатилган. Ҳарорат ортиши билан калий нитрат тузнинг эрувчанлиги бирдан кўпаяди. (1-чизик), калий хлорид тузнинг эрувчанлиги эса кам ўзгаради (2- чизик), натрий хлорид тузнинг эрувчанлиги жуда суст ўзгаради (3- чизик). Натрий сульфат тузнинг эрувчанлиги эса унинг таркибидаги сувига боғлиқ. Агар туз таркибид сув молекулалари бўлса ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), ҳарорат ортиши била унинг эрувчанлиги ошади (4а- чизик), сувсиз натрий сульфатни эрувчанлиги эса камайди (4б- чизик).

Баъзи ҳолларда эрувчанлик политермаси мураккаб кўринишга эга бўлиб, эрувчанлик эгри чизиғи максимум ва минимум қийматларига эга. Агар эрувчанлик эгри чизиғи бир текис ўзгаришга эга бўлса системада сувли ёки бошқа таркибли дур ҳосил бўлмайди. Аксинча эрувчанлик чизиғида синиш бўлса, сувли дур ҳосил қилган бўлади. Бунга темир сульфат тузининг эрувчанлик политермаси яққол мисол бўлади (8.2- расм). Темир сульфатнинг эрувчанлик эгри чизиғи иккита (В ва С) нуқтада синган, В нуқта 55°C га, С нуқта 55°C га тўғри келади. Демак, $\text{H}_2\text{O}-\text{FeSO}_4$ системасида темир сульфат ҳарорат 55°C гача $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ҳолда, $55-65^{\circ}\text{C}$ оралиғида $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ шаклида ва 65°C дан юқори ҳароратда эса $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ҳолда дурланади.



- расм. Тузларнинг эрувчанлиги:
1- KNO_3 ; 2- KCl ; 3- NaCl ;
4- Na_2SO_4



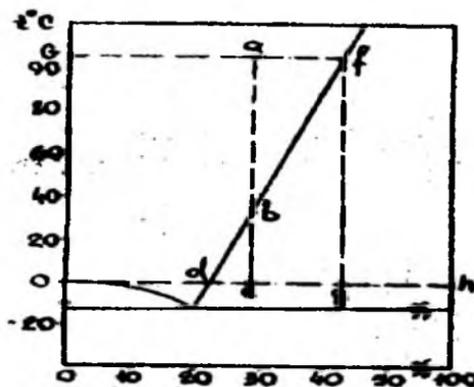
- 8-2 расм. FeSO_4 нинг сувдаги эрувчанлик политермаси.

Ҳар бир ораликда эритма ўзига мос сувли дур билан, синган нуқталарда эса иккита қаттик фаза (икки хил таркибли дур) билан мувозанатда бўлади.

Икки фазали мувозанат (а- в, в-с ва с-d ораликда) битта эркинлик даражасига эга ($F=3-2=1$). Синган нуктада эса эркинлик даражаси ($F=3-3=0$) нольга тенг. Бу нуктада бирорта омил (харорат ёки эритманинг таркиби) ни ўзгартириш системанинг мувозанатини бўзилишига олиб келади.

Агар эрувчанлик диаграммасини тасвирлашда абсцисса ўқига эритманинг таркибини фоизлар (масса ёки мольлар бўйича) ёки 100 г. сувда эриган модданинг миқдорини (граммларда) қўйиб, ордината ўқига ҳароратнинг қиймати қўйилса, туз- сув системасининг хоссаларини ифодалаш қулай бўлади.

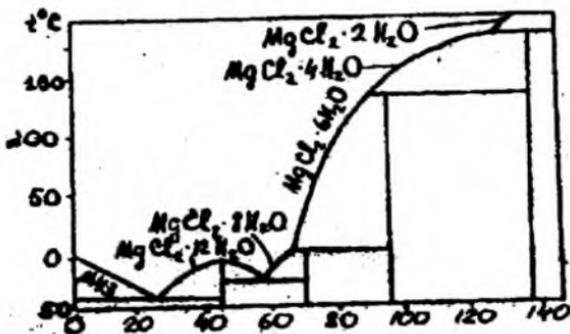
Кўпинча туз- сув системасида эфтетик турдаги диаграмма хосдир. Бунга $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ системасининг эрувчанлик диаграммаси мисол бўла олади (8-3 расм). Эрувчанлик диаграммаси ёрдамида изотермик дурланишни ҳам, изогидрик дурланишни ҳам аниқ миқдорий ҳисоблаш мумкин. Мисол: 8.3- расмдаги диаграмма бўйича ҳисоблаш берилган. NH_4Cl тузининг туйинмаган эритмаси $t = 95^\circ\text{C}$; $\text{NH}_4\text{Cl} = 29\%$, бу а нуктага тўғри келади.



8.3- расм. $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ системасида ҳарорат-гаркиб эрувчанлик диаграммаси.

4) Эритма 0°C гача совитилганда тушган дур миқдорини ҳисоблаймиз. Бунинг учун а нуктадан абсцисса ўқига перпендикуляр ўтказамиз (ае- чизик). 29°C гача (В нукта) эритманинг таркиби ўзгармайди. Совитишни давом этгирсак NH_4Cl дури чўкмага тушиб, эритма концентрацияси 22,67 % гача камаяди (d нукта). 1 кг эритмадан тушган дурнинг миқдори

$$de/dh = 29 - 22,7 / (100 - 22,7) = 0,0815 \text{ кг.}$$



8.4- расм. $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ системаси.

NH_4Cl дурини ажратиб олиш даражаси

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

3) 95°C да тўйинган эритма олиш учун қанча сувни буғлатиб юбориш кераклигини ва тўйинган эритmani 0°C гача совутганда қанча дур ажралишини ҳисоблаймиз. Буғланиш жараёни а f чизиғи билан тасвирланади. Буғлатилган сув миқдори а f / g f нисбат билан аниқланади:

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

Хосил бўлган тўйинган эритманинг миқдори $1 - 0,317 = 0,683$ кг. Бу эритmani 0°C гача совитилса,

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

Туз чўкмага тушади. Дурнинг ажралиш даражаси:

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

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

Мураккаб икки аъзоли системага $\text{MgCl} - \text{H}_2\text{O}$ системасини сўрсатиш мумкин (8.4- расм). Бунда 5 хил сувли дур мавжуд бўлиб, ларнинг ҳосил бўлиши асосан эритманинг ҳароратига боғлиқ бўлади.

8.3. Ўта тўйинган эритмалар

Берилган ҳароратда эритманинг қаттиқ фаза билан мувозанат ҳолатда бўлиши тўйинган эритма дейилади. Тўйинган эритма аркибидаги эриган модданинг миқдори эрувчанлик даражасини белгилайди. Эрувчанлик эриган модданинг ва эритувчининг хоссаларига, ҳароратга ҳамда бегона моддаларнинг бор- йўқлигига боғлиқ. Тўйинган эритмалар турғун бўлади.

Ўта тўйинган эритма эса ўз таркибида эрувчанлик даражасига нисбатан ортикча миқдорда эриган модда ушлайди. Шу сабабли ўта

тўйинган эритмалар турғун бўлмайди. Бунда эритмалардан ортикча эриган моддалар дур ҳолда ажралади, сунгра эритма яна тўйинган ҳолатга ўтади.

Ўта тўйинган эритмаларнинг турғунлигини баҳолаш учун ниҳоятда тўйиниш ёки чегара концентрация деган тушунчадан фойдаланилади. Тўйинтириш шу даражага етганда дурланиш ўз-ўзидан бошланади.

Ўта тўйинган эритма олиш учун қуйидаги усуллардан фойдаланади:

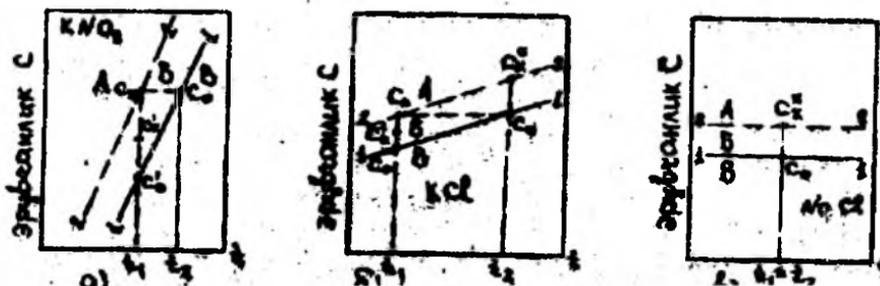
- 1) тўйинишга яқин бўлган эритмаларни совитиш;
- 2) эритувчининг маълум қисмини буғлатиб юбориш;

1) шу эритмада эрувчанлиги юқори бўлган янги бирикма хосил қилиш билан борадиган кимёвий реакциялар ўтказиш;

2) тузлаш- эритмага чўктирилаётган бирикманинг эрувчанлигини камайтирувчи модда қўшиш (масалан, эритмага чўктирилиши керак бўлган бирикма билан умумий ионга эга бўлган модда ёки спирт қўшилса, улар сув билан бирикиб, тузнинг чўкишига ёрдам беради).

Эритмаларнинг ҳолат диаграммасидан фойдаланиб, дурланиш жараёнининг энг қулай ва самарали усулини аниқлаш мумкин.

8.5- расмда уч бинар системадаги эритмаларнинг ҳолат диаграммаси келтирилган. Ҳар бир системада эрувчанлик эгри чизигидан пастда (1-1 чизик) тўйинмаган эритмалар соҳаси (Всоха) туради.



8.5- расм. Эритмаларнинг ҳолат диаграммаси:

1-1 - эрувчанлик чизиги; 2-2 – чегара концентрация чизиги (шартли!);

А- ниҳоятда тўйинган (ўзгарувчан) эритмалар соҳаси;

Б- ўта тўйинган турғун эритмалар соҳаси; В- турғун эритмала соҳаси.

Пунктир чизиклар (2-2) тўйинган эритмалар соҳасини икки қисмг бўлади. Бу чизик (2-2) чегара концентрацияси бўлиб, унинг пастк қисмида ўта тўйинган эритмалар (Б соха), юқорида эса ниҳоятда

тўйинган эритмалар (А соҳа) туради. Б соҳадаги эритмалар турғун бўлиши мумкин. А соҳадаги эритмалар турғун бўлмайди. Нотурғун концентрацияли соҳага тўғри келган ўта тўйинган эритмалар бирдан дурланади, турғун соҳада бу эритмаларнинг ҳолати ўзгармайди. Турғун соҳанинг чегаралари эритманинг ҳароратига, совитиш ва буғланиш тезлигига, аралаштиришнинг шиддатига боғлиқ. Ҳарорат таъсирида эрувчанлиги бирдан ўзгарадиган бирикмаларда (8.5- расм, а) тўйинган эритма ҳароратнинг озгина пасайиши (t_2 дан t_1 гача) тезда қаттик фаза – дур ажралиб чиқишига олиб келади. Бу вақтда эритманинг концентрацияси C_0 дан C'_x гача камайиши мумкин. Демак, бундай тўйиниш даражасига яқин бўлган эритмалардан бирикмани совитиш йули билан ажратиб олиш мумкин.

Ҳарорат ортиши билан эрувчанлиги секин ошадиган бирикмалар (8.5- расм, б) ҳароратнинг пасайиши натижасида ўта тўйиниш ҳолатига ўтади. Бунда эритмадан кам миқдорда қаттик фаза ажралади, уларнинг миқдори эритма концентрациясига муносиб бўлади. Бундай системадан бирикмаларни чўктириш учун эритувчининг бир қисмини буғлатиб йўқотиш керак.

Ҳарорат катта ораликда ўзгарганда ҳам эрувчанлиги доимий эритмалар (8.5- расм, в) фақат буғлатиб дурланади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, ўта тўйинган эритмаларнинг чегара концентрациялари эритувчи ва эрувчининг табиатига, муҳитнинг ҳароратига, эритма массасига, бегона модда бор- йўқлигига, аралаштириш тезлигига, идиш ва аралаштиргич қандай ашёдан ясалганлигига боғлиқ. Ҳозирги вақтда бу омилларнинг қай даражада таъсир этиши назарий ишлаб чиқилмаган. Шу сабабли ҳар бир аниқ система учун эритманинг турғунлигига таъсир этувчи омилларнинг қийматларини тажриба йули билан аниқланади.

Кўп йиллик кўзатишлар натижасида эритманинг турғунлиги куйидаги қонуниятларга буйсуниши аниқланган:

4) туз ҳосил қилган ионлар зарядларининг кўпайтмаси қанча катта бўлса, тўйинган эритма шунча турғун бўлади. Масалан, NaCl ва KCl тузларининг зарядлари кўпайтмаси бирга тенг, тўйиниш даражасининг чегараси ($\gamma = C/C_T$) 1,03 ва 1, 06 га тенг; CdSO_4 ва CaSO_4 лар зарядларининг кўпайтмаси 4 га тенг, тўйиниш даражаси эса 1,6 га тенг, бу ерда C_T t даги тўйинган эритманинг концентрацияси, C – эритманинг концентрацияси.

5) Эрувчанлиги ҳароратга кам боғлиқ бўлган ва эрувчанлик коэффициентини катта бўлган тузларнинг тўйинган эритмалари турғун бўлади:

Туз	NaNO ₃	KCl	KNO ₃	KClO ₃
Э%	7, 64	4,03	2,76	0,58
f °C	0,0024	0,0031	0,014	1,41
γ	1,064	1,09	1,36	1,41

1) кучли гидратланувчи ионлардан ташкил топган ва сувли дур хосил қилувчи тузларнинг тўйинган эритмалари барқарорроқ бўлади масалан: I < Br < Cl < SO₄, уларнинг тўйиниш даражаси:

1, 029, 1, 056, 1, 098, 1, 37.

2) Бир нечта сувли дур хосил қилувчи тузларнинг эритмалари турғун бўлади.

3) Паст симметрияли дурлик панжараси (моноклин, триклини сингонияли) га эга бўлган бирикмаларнинг тўйинган эритмалари турғун бўлади, аксинча оддий (куб) панжарали дур хосил қилувчи тузлақ беқарор эритма беради.

Ўта тўйинган эритмаларнинг турғунлигига юқорида келтирилган омилларнинг бир нечтаси биргалашиб таъсир қилиши эҳтимолдан ҳоли эмас.

Эрувчанликка заррача ўлчамининг таъсири

Заррача (дур) ўлчамлари 1- 2 мкм дан кичик бўлган бирикмаларнинг эрувчанлиги уларнинг ўлчамларига боғлиқ бўлади. Б: боғлиқликни Оствальд тенгламасининг тузатишган ифодаси ёрдамид аниқласа бўлади, яъни:

$$\ln(S_r / S_\infty) = 2M\sigma / [RTr\rho(1 - \alpha + n\alpha)] \quad (8.1)$$

бу ерда S_r - r радиусли заррачанинг эрувчанлиги;

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

M - бирикманинг молекуляр массаси;

σ - сирт таранглиги;

ρ - зичлиги;

α - диссоцияланиш даражаси;

n - диссоцияланганда хосил бўлган ионлар сони.

Масалан: AgCl учун $M = 143$ г/моль; $\rho = 4,5$ г/см³; $\sigma = 0,52$ н/м
Бу қийматларни (8.1) тенгламага қўйиб, 25 °С ҳарорат учун қуйидаг ифодани оламыз:

$$\lg(S_r / S_\infty) = 1,15 \cdot 10^{-7} / r \quad (8.2)$$

Тенгламани таҳлил қиламыз:

агар $r = 10^{-6}$ бўлса, $(S_r / S_\infty) = 1,297$; $r = 10^{-5}$ бўлса, $(S_r / S_\infty) = 1, 026$;

$r = 10^{-4}$ да $(S_r / S_\infty) = 1.0026$ бўлади. Демак, заррача қанча

кичик бўлса, унинг эрувчанлиги шунча катта бўлади.

8.4. Дур пуштининг хосил бўлиш механизми

Ўта тўйинган эритмаларда кўзга кўринарли дурланиш бошланишдан олдин ўз-ўзидан катгалашиш қобилиятига эга бўлган дур пушти хосил бўлиши керак.

Дур пушти ўз-ўзидан хосил бўлса, бу жараён бир жинсли дурланиш деб аталади. Агар эритмага дур пушти ташқаридан берилса, у ҳолда жараён кўп жинсли дурланиш деб аталади. Кўп жинсли дурланишда дур пушти (дурланиш маркази) вазифасини идиш деворлари, қаттиқ заррачалар, ҳатто бегона ионлар бажариши мумкин.

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

Бир жинсли дур пуштининг хосил бўлиши

Мутлоқ тиник эритмадан хосил бўлган дур пушти “ўзи нима, қандай тўзилишга эга ва қандай пайдо бўлади?”, деган саволга ҳозирги вақтда бир хил жавоб олиш қийин. Аммо адабиётларда келтирилган мулоҳазаларни таҳлил қилиб, дур пуштира қуйидагича таъриф бериш мумкин:

1) дур пушти шу бирикмага хос хоссаларга (маълум тузилишга ва катталikka) ва шу шароитда ўсиш қобилиятига эга бўлган жуда кичик заррачадир;

2) дур пушти олдин аморф ҳолда пайдо бўлиб, ўсиш даврида дур ҳолда шаклланиш қобилиятига эга бўлган заррачадир.

Дур пуштининг хосил бўлиш жараёнини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин: ўта тўйинган эритмаларда ионларнинг ўзаро тўқнашиши натижасида улар кетма-кет бирлашиб, занжир хосил қилади.



Занжирларни ўзаро уланиши икки ўлчамли дурни, устма-уст тутиши эса уч ўлчамли дурни хосил қилади. Маълум катталikka эришиб олган заррача турғун бўлади (бу вақтда дурнинг эриш тезлиги унинг ўсиш тезлигидан кичик бўлади).

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

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

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

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

$\Delta G_{\text{пук}}$ – ҳажм ўзгариши муносабати билан система деформацияга учрайди ва унинг Гиббс энергияси ўзгаради (бу микдор жуда кичик бўлганлиги сабабли ҳисобга олинмаса ҳам бўлади).

Шунинг учун дур пушти хосил бўлишидан Гиббс энергиясинини ўзгариши қуйидаги тенглама билан аниқланади:

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

Система Гиббс энергиясининг ўзгаришини хосил бўлган дур пушти ўлчамига боғлиқлигини аниқлаш учун заррача шаклининг радиуси r бўлган шар деб фараз қиламиз, у ҳолда

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \sigma \quad (8.4)$$

бу ерда $4\pi r^2$ – янги хосил бўлган дур пуштининг юзаси;
 σ – сирт таранглиги (юза солиштирма энергияси)

$$\Delta G_V = (\varphi_C - \varphi_{CT}) \Delta n \quad (8.5)$$

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

φ_{CT} – концентрацияси C_T бўлган туйинган эритмадаги қаттик фазанин кимёвий потенциали;

Δn – янги фаза хосил қилган молекулалар сони.

$$\varphi_C = \varphi^0 + RT \ln f_C C; \quad \varphi_{CT} = \varphi^0 + RT \ln f_{CT} C_T$$

Жараён мувозанатлашган ҳолда

$$\varphi_C - \varphi_{CT} = RT \ln [f_C / f_{CT}] (C / C_T) \quad (8.6)$$

агар C ва C_T ларнинг қийматлари бир бирига яқин бўлса

$f_C / f_{CT} = 1$ бўлади, у ҳолда

$$\varphi_C - \varphi_{CT} = RT (C / C_T) \quad (8.7)$$

янги фазани хосил қилган молекулалар сони заррача хажмининг моляр ҳажмга нисбати орқали аниқланади:

$$\Delta n = (4/3\pi r^3) / (M / \rho) = (4/3\pi r^3 \rho) / M \quad (8.8)$$

бу ерда r – заррача радиуси; ρ – заррачанин зичлиги; M – молекулалар массаси.

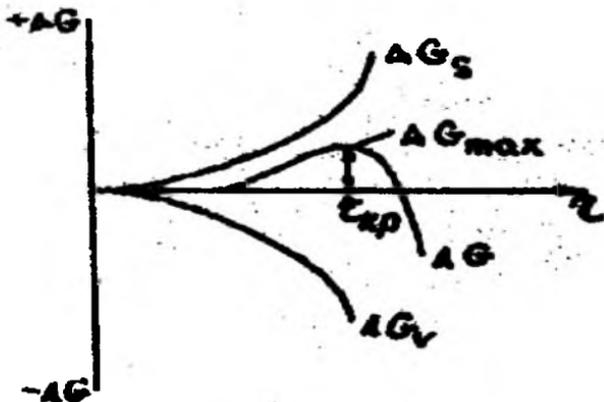
8.7 ва 8.8. ларнинг қийматларини (8.5) тенгламага қўйсақ

$$\Delta G_v = RT \ln(C/C_s) (4/3 \pi r^3 \rho) / M \quad (8.9.)$$

ифодани оламиз. У ҳолда, янги фаза ҳосил бўлгандаги система Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидагича бўлади:

$$\Delta G = 4 \pi r^2 \sigma - 4/3 \pi (\rho/M) r^3 RT \ln (C/C_s) \quad (8.10)$$

Системанинг ΔG_s , ΔG_v ва ΔG ларнинг қийматлари заррача ўлчами (r) га боғлиқ бўлади ва бу 8.6- расмда кўрсатилган.



8.6- расм. Дур пушти ҳосил бўлиши Гиббс энергиясининг заррача ўлчамига боғлиқлиги.

$\Delta G = f(r)$ функцияси заррача ўлчами $r_{кр}$ га етганда максимум қийматга эга бўлади. Шу нуқтада ΔG нинг r буйича биринчи ҳосиласи нольга тенг бўлади, у ҳолда:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln\left(\frac{C}{C_s}\right)} \quad (8.11)$$

8.11- тенглама турғун дур пушти радиусиги нисбатан ечилган ўствалд тенгламаси дейилади. $r_{кр}$ нинг қиймати 8.10- тенгламага ўйсак турғун дур пушти ҳосил бўлганда системасининг Гиббс энергиси анчага ўзгариши қийматини оламиз

$$\Delta G_{max} = (16 / 3 \pi r^3 M^2) / [\rho^2 RT \ln (C/C_s)]^2 \quad (8.12)$$

(8.11) ва (8.12) тенгламалар шуни кўрсатадики, турғун пуштининг ўлчами ва унинг ҳосил бўлиши Гиббс энергиси дурланаётган модданинг

хоссаларига (σ , M , ρ) га ва ташқи шароитга (тўйинганлик даражасига) боғлиқ бўлар экан. Тўйиниш даражасининг камайиши билан заррачанинг Гиббс энергиси ошиб боради: тўйинмаган эритмаларда дур пуштининг хосил бўлиши мумкин эмас. ($\Delta G_{\max} = \infty$). Турғун дур пушти турли микдордаги молекуладан иборат бўлиб, унинг ўлчами $10^8 + 10^6$ см атрофида бўлади.

Кўп жинсли дур пуштини хосил қилиш

Ишлаб чиқариш эритмаларида кўпинча ҳар хил қаттиқ заррачалар бўлади. Шулар дурланиш жараёнида дур пушти вазифасини бажариши мумкин. Эритмадаги бегона заррачаларнинг ўлчамлари ва уларнинг дурлик тузилишлари дурланаётган тузнинг дурлик тузилишига қанча яқин бўлса, дурланиш жараёни шунча осон бошланади. Агар эритмага ташқаридан дурланаётган модданинг қаттиқ заррачалари туширилса дурланиш жараёни яна ҳам осон ўтади, чунки бу заррачалар тайёёр дурланиш марказидир.

Кўп жинсли дурланишда дур пушти хосил қилиш учун систем. Гиббс энергиясининг ўзгариши нолга тенг бўлади, чунки тайёёр дур пуштида дурланиш бошланади.

8.5. Дурнинг ўсиши

Эритмада хосил бўлган дур пуштининг ўсиши икки босқичда боради:

- 1) ионлар (ёки молекулалар) дур пушти юзасига диффузияланади;
- 2) диффузияланган заррачалар пуштининг дурлик панжарасида ўрнини топиб жойлашади.

Дурнинг ўсиш тезлиги шароитга (тўйиниш даражасига, ҳароратга аралаштириш шиддатига, тузнинг табиатига) қараб, шу босқичларнинг бирининг тезлиги билан ўлчанади.

Дурнинг ўсиш жараёнини изоҳлаш учун бир неча назари яратилган. Шулардан иккитаси- дислокация (жойлашиш) йўли билан дурнинг ўсиши назарияси ва шимилиш қатламининг термодинамикаси назариялари билан танишиб чиқамиз.

Термодинамик тушунчада эритма билан мувозанатда турган дурнинг юза энергияси энг кичик қийматга эришган бўлиши керак яъни $\Sigma \sigma_i S_i = \min$. Бу ерда σ_i - қирранинг сирт таранглиги, S_i - i қирранинг юзаси; V - дурнинг ҳажми. Дурнинг юза энергияси ўзини энг кичик қийматига эга бўлиши учун дурнинг қирралари уни оғирлик марказидан қирра сирт таранглигига муганосиб масофа узоқлашган бўлиши керак. Бунинг учун куйидаги шарт бажарилиши

рак: $\sigma / h_1 = \text{Const}$ бу ерда h_1 - кирра билан дурнинг оғирлик маркази асидаги масофа.

Демак, эритма билан мувозанат шароитида турган дур ўз геометрик клини ўзгартирмай бир текисда ўсади. Бундай хол эритма тўйинган тмага яқин ва дурланиш жуда секин ўтадиган шароитда кузатилади. алда кўнинча дурнинг ўсиши мувозанат шароитидан фаркли мухитда танлиги сабабли хосил бўлган дурнинг шакли ўзгариб кетади, баъзи кирралари тез, баъзиси эса секин ўсади, натижада дур сиртида тма (дендрид) лар хосил бўлиши мумкин.

Фольмер таклиф қилган “шимилиш қатлами назарияси” таълимоти ича дур пуштининг кирраларида эритмадан шимилган ион ва текулалар қатлами мавжуд. Шимилиш жараёнида заррачалар қисман энергиясини йўқотади, аммо улар ҳаракатланувчанлигини сақлаб ган бўлиб, у дур сиртида “югуриб” юритади. Маълум вақтда ва мос онлари билан дур кирраларига урилиш натижасида урилиш ларига янги икки ўлчамли пушт хосил бўлади. Дурнинг усиши шу тда тез бошланади ва унинг ҳамма кирраларининг тузилиш тамом гунча давом этади. Сўнгра кейинги қатламда икки ўлчамли янги дур ти хосил бўлади. Янги дур пуштининг хосил бўлиши учун маълум дорда энергия сарфланади.

Икки ўлчамли турғун дур пуштининг хосил бўлиш энергияси чингдек, дурнинг критик ўлчами ва хосил бўлиш тезлиги) ўта шган эритмаларда хосил бўлган уч ўлчамли пушт каби қуйидаги лама билан ифодаланади:

$$\Delta G_{\max} = a \chi M / [4\rho RT \ln(C/C_r)] \quad (8.13)$$

бу ерда ΔG_{\max} - икки ўлчамли дур пуштининг хосил бўлиш гияси:

X-пушт чегара сирти узунлиги бирлиги бўйича энергия;

a- пушт шаклининг коэффиценти;

Пуштнинг критик чизикли ўлчами

$$L_{\text{кр}} = \chi M / [2\rho RT \ln(C/C_r)] \quad (8.14)$$

Дур ўсишининг чизикли тезлиги

$$J_1 = dl/d\tau = K \exp[-\Delta G_{\max} / (RT)] \quad (8.15)$$

Бу ерда K- мутаносиблик коэффиценти.

8.15- ифодадан кўринадики, дурнинг ўсиш тезлиги асосан ланинг тўйиниш даражасига боғлиқ экан, чунки

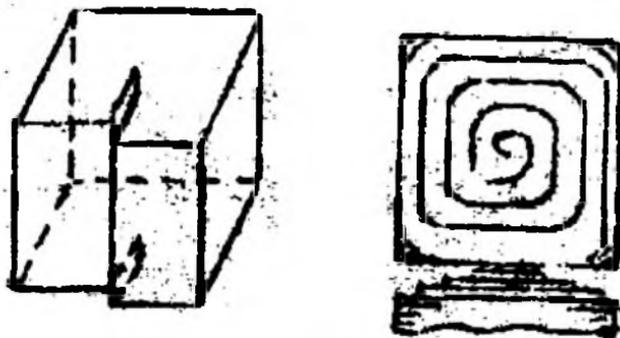
$$\Delta G_{\max} = f \{ \ln(C/C_r) \} \text{ ва } C/C_r = 1 \text{ бўлганда, } J_1 = 0 \text{ бўлади.}$$

Амалда тўйиниш даражаси жуда кичик бўлганда ҳам дурнинг и кузатилади. Бу ходисани дислокация назарияси асосида изохласа и. бу назариянинг мазмуни шундан иборатки, янги хосил

бўлаётган дурнинг қурилиши мукамал бўлмай унда винтсимон дислокация мавжуд. Дислокация- дурлик панжаранинг соф геометрия бузилишидир.

Дурнинг ўсиш жараёнида дурлик панжарасининг зўриқиш туйғайли дурнинг бир қисми бир атом узунлигида пастга қарай силжийди, натижада дур юзаси бўйлаб поғонача ҳосил бўлади. Поғоначанинг ҳосил бўлиши кирраларнинг спиралсимон тўхтовсига ўсишига сабаб бўлади, бу эса дурнинг пушт ҳосил қилмай ўсишига таъминлайди. Дурнинг бундай ўсиши поғоначани спиралсимон эшилишига олиб келади, чунки поғоначанинг бугун узунлиги бўйлаб дур бир хил тезлик билан ўсишини сақлаши керак.

Дурнинг спиралсимон ўсиши (8.7- расм) микроскоп остида яқин кўрилади.



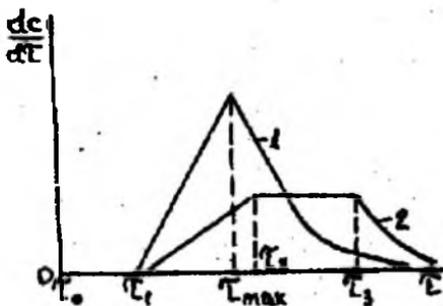
8.7- расм. Дурларнинг ўсиш схемаси.



8.8.- расм. Дурланиш даврида эритма концентрациясининг ўзгариши.

Ялли дурланиш тезлиги кўп омилли мураккаб функциядир. Чунки эритманинг тўйиниш даражасига, ҳароратга, пуштнинг ҳосил бўлиш игига, аралаштириш шиддатига ва эритманинг таркибига боғлиқ. дан ташқари, бир вақтда дур пушти ҳосил бўлиши ва унинг ўсиши да эритмани аралаштириш натижасида ҳосил бўлган дур ачалари ўзаро тўкнашиб парчаланиши каби жараёнлар бир вақтда ш.

8.8- расмда ялли дурланиш жараёнида эритма концентрациясининг га боғлиқлиги кўрсатилган. 1- эгри чизикдаги а в кесма дур пушти л бўлиши даврига тўғри келади. Бу вақтда пушлар ўта майда ва катчан бўлганлиги сабабли дурланиш кўзга кўринмайди ва эритма центрацияси ўзгармайди. Яширин дур ҳосил бўлишининг бошланғич и эриган модда ва эритувчининг табиатига, ўта тўйиниш даражасига ритма тозалигига боғлиқ бўлиб, бир неча секунддан то ойларгача м этиши мумкин.



8.9- расм. Дурланиш тезлигининг вақтга боғлиқлиги.

Бу жараённи тезлатиш учун ўта тўйинган эритмаларга ирилаётган модда дурлари кўшилади ёки ўта тўйиниш даражаси зилади. Ўта тўйиниш даражаси ошган сари индукция даври ариб боради ёки бутунлай йўқолади. (8.8- расм, 2- эгри чизик).

Дурланишнинг индукция даврини аниқлаш учун бир қанча рик тенгнамалар таклиф қилинган. Шулардан бири Фольмер туласидир:

$$\ln(1/\tau_{\text{инд}}) = -v\sigma^3 \ln^2 \gamma \quad (8.16)$$

Бу ерда σ – сирт таранглик кучи; γ – ўта тўйиниш даражаси; v – мас қиймат.

Бу ифодадан кўриниб турибдики, индукция даврининг давомийлиги

асосан ўта тўйиниш даражаси (γ) га боғлиқ. Е.В. Хамский аммо титан – сульфат тузини эритмадан дур ҳолда чўктириш жараён ўрганиб, дурланишнинг индукция даври кўйидаги тенгламани бўйсунганини аниқлаган.

$$\lambda g \tau_{инд} = K - B \lg \gamma \quad (8.17)$$

бу ерда K ва B – ўзгармас сонлар.

Асосий ялпи дурланиш vd кесмага тўғри келади (8.8- расм, 1- чизик). Бу ерда $C = f(\gamma)$ функция ҳар хил кўринишга эга бўлиши мумкин. Бу босқичда олдин ҳосил бўлган дур пушти ўсади ва янги пуштар ҳосил бўлади. Дурланиш тезлиги вақт бўйича кенг интервалда ўзгаради. Индукция даврида дурланиш тезлиги нолга тенг (τ_0 дагача, 8.9- расм, 1- эгри чизик) бўлиб, маълум вақт давомида (τ_1 дагача) максимум қийматга эришади, кейин эса тезлик пасая бориши нолга яқинлашади.

τ_1 ва τ_{max} оралиқда ўта тўйиниш даражаси камайиб борса дурланиш тезлиги ошириб боради. Сабаби бу даврда ялпи дурланиш бошланиб, пуштар ҳосил бўлиши ва унинг ўсиши бир вақтда давом эттиради.

Ўта тўйиниш даражаси пастроқ бўлган ёки дурланиш жараёни салбий таъсир қилувчи моддалар бўлган эритмаларда дурланиш тезлиги маълум вақтгача максимал қийматга эга бўлиб, у горизонтал чизик бўйича ўзгармас қийматга эга бўлади. (8.9- расм, 2- чизик).

Ялпи дурланиш тезлигини кимёвий реакцияларнинг тезлигини ифодаловчи тенгламалар билан аниқлаш мумкин. Масалан, Френкел-Кандл қилган тенгламани кўриниши:

$$-dC/dt = K\alpha^n S/V \quad (8.18)$$

бунда C - шу дақиқада эритма концентрацияси; S - дурларнинг майдони; V - эритманинг ҳажми; α - муҳим ўта тўйинганлик; n – ўзгармас сонлар.

$V=1$ ва $\alpha=C-C_t$ бўлганда (8.18) тенглама кўйидаги кўринишга эга бўлади:

$$-dC/dt = K(C-C_t)^n S \quad (8.19)$$

Тенгламалардаги n кимёвий реакциянинг тартибига тўғри келадиган унинг қиймати тузнинг табиатига, ўта тўйиниш даражасига, ҳароратга, аралаштириш шиддатига ва бошқа омилларга боғлиқ бўлади. Кўп жинсли дурланиш учун $n=2$ бўлади. Расмдаги de кесма қайта дурланиш жараёнига тўғри келади. Бу жараёнда дурланишнинг сунгги босқичи бўлиб, бу даврда майда дурлар эришиб, йирик дурлар катталаниб, бир хил ўлчамли дурлар ҳосил бўлади.

Агар бегона унсурлар бўлса, у дурнинг ҳамма ерига бир тарқалади. Бундан ташқари, дур тузилиши мукаммалашади.

8.6. Дур хоссаларига дурлаш шароитининг таъсири

Дурнинг хоссаларига таъсир қилувчи омилларни кўриб чиқамиз:

1) **Дурнинг шакли.** Дурнинг шакли асосан дурланаётган модданинг табиатига боғлиқ. Аммо дурланиш шароити дур шаклини ўзгартиши ҳам мумкин. Масалан, эритмани аралатириш юқори тезлик билан олиб борилса, ҳосил бўлган дурлар ўзаро кучли тукнашиши ва дурлагич деворларига ишқаланиши натижасида дур қирралари сйилиб кетиши мумкин. Бундан ташқари, дурнинг шакли эритмадаги бегона моддаларнинг бор- йўқлигига ҳам боғлиқ. Масалан, калий хлорид тоза сувли эритмада куб шаклида, мочевина бўлса- кубооктаэдр шаклида дурланади.

2) **Дурнинг ўлчами.** Йирик дурлар ўта тўйиниш даражаси камроқ бўлган эритмадан ва ўсиши секин борган дурлаш шароитида олинади. Дурнинг ўлчамига эритманинг аралаштириш тезлиги қатта таъсир қилади. Эритма тез аралаштирилса, бир томондан дур қирраларига диффузия йули билан ионларнинг келиши осонлашади, натижада дур тез ўсади, иккинчи томондан, янги дур пушлари ҳосил бўлиши тезлашиб, майда дур олинаши мумкин. Шунинг учун аралаштириш шиддати ҳар бир модда учун тажриба йули билан аниқланади. Дурнинг ўлчами эритмадаги бегона моддаларга ҳам боғлиқ. Баъзи бир моддалар дурнинг йириклашишига ёрдам берса, бошқалари эса тўсқинлик қилади. Йирик дур олишнинг асосий усули эритмага ташқаридан дур пуштини (затравка) беришдир. Саноатда олинадиган дурларнинг йириклиги 10- 12 мм гача бўлади.

3) **Гранулометриқ таркиби.** Бир хил йирикликдаги дур олиш учун эритманинг концентрацияси ва ҳароратнинг интервалини камайтириш керак.

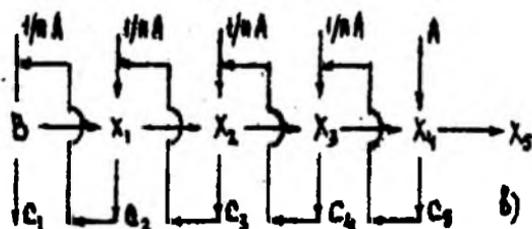
4) **Дурнинг софлиги.** Дурнинг тозаллиги асосан эритманинг гозалигига боғлиқ. Эритма тоза бўлса, тоза дур олинади. Эритмада бегона моддалар эриган бўлса, улар дур ғовақларига кириб қолиши ёки дурлик кўрилиши дурланаётган модданинг дурлик қурилишига яқин бўлган изоморф тузлар бўлса, улар дурлик панжарасига ўтириб олиши мумкин. Дурни бегона моддалардан тозалаш учун уни тоза сув билан қайта-қайта ювиш ёки қайта дурлаш усулидан фойдаланилади.

8.7.Қайта дурлаш йўли билан тузларни тозалаш ва хоссалари яқин бўлган моддаларни бир- бирдан ажратиш

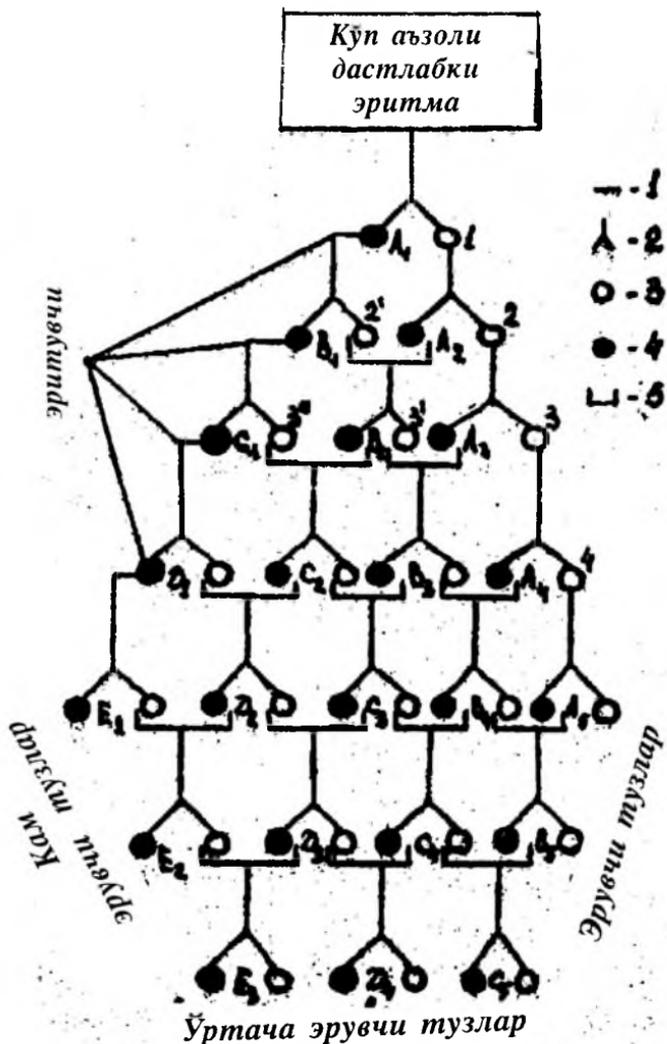
Тузларни тоза эритувчида эритиб, ундан яна дур олиш қайта дурлаш дейилади. Қайта дурлаш йўли билан тузларни ноизоморф унсурлардан тозалаш мумкин. Ўта тоза туз олиш учун кетма-кет бир неча бор қайта дурлаш ўтказилади. 8.10- (а)- расмда қайта дурлашнинг оддий схемаси кўрсатилган. Бу схема билан ўтказилган қайта дурлаш жараёнида махсулотнинг чиқиши кам бўлади. Шунинг учун қайта дурлаш йўли билан тузларни тозалашда кўпроқ 8.10- (б)- расмда кўрсатилган схема қўлланилади.

Агар икки аъзоли туз бўлса, 8.10- (б) схемадан фойдаланилади. Кўп аъзоли туз учун эса 8.11- расмда келтирилган ўта мураккаб схема қўлланилади. Бунда дастлабки кўп аъзоли эритманинг маълум қисми буғлатилади ва қолган эритма совитилиб, дурланади.

Эритмадан дур тиндириш усули билан ажратиб олинади. Биринчи дур (A_1) тоза эритувчида эритилади, буғлатилади ва совитилиб дур (B_1) ва қолдик эритма (2_1) олинади: биринчи қолдик эритма (1) буғлатилади, совитилиб дур (A_2) ва эритма (3) олинади. Дур (A_2) эритма (2_1) билан эритилиб, буғлатилади, совитилиб дур (C_1) ва эритма (3^{11}) олинади ва хоказо.



8.10- расм. Қайта дурлаш билан тузни тозалаш схемаси: А- эритувчи; В- туз; Х- дурлар; С- қолдик эритма.



8.11- расм. Бўлақаб дурлаш схемаси: 1-эритиш; 2- буғлатиш; 3- эритма; 4- дур; 5- эритма билан эритиш.

Ажратилаётган дурларнинг тозалиги белгиланган даражага етганда тэйёр махсулот (E_1 , E_2) сифатида жараёндан чиқарилади. Бу усул жуда кўп босқичли, унумдорлиги паст ва мураккаб бўлганлиги учун hozirги вақтда саноатда кам қўлланилади.

8.7. Дурлаш усуллари

Моддаларни дур ҳолда ажратиб олиш учун эритмалар ўта тўйинган ҳолга келтирилиши керак. Ўта тўйинган эритмалар қуйидаги усуллар билан олинади:

- 1) Эритмадаги эритувчининг бир қисмини буғлатиб, эритма кўйилтирилади;
- 2) Эритмани совитиш билан эрувчанликни камайтириш;
- 3) Эритмаларга эритувчининг ўзини бириктириб олувчи ёки эрувчанликни камайтирувчи моддаларни кўшиш;
- 4) Махсус усуллар.

Биринчи усул билан дурлаш учун эритма буғлатиш дастгоҳига жойлаштирилади. Дастгоҳ ичига ўрнатилган “илон изи” труба орқали иситувчи агент (буғ юборилади) труба деворлари орқали исиклик эритмага ўтади ва унинг ҳароратини қайнаш ҳароратигача кўтарлади. Эритувчини маълум қисми буғлангандан сунг шу дастгоҳнинг ўзида дурланиш бошланади. Буғланиш мулжалдаги дур олингунга қадар давом эттирилади. Бу усулнинг камчилиги шундаки, дурлар труба сиртига ёпишиб қолиши мумкин.

Бу жараёни олдини олиш мақсадида эритма шиддатлироқ аралаштирилади.

Дурлар эритмадан сузгичда ёки центрифигуралар ажратиб олиниб, кейин ювилади.

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

Эрувчанлиги кам бўлган тузли эритмалардан дур олиш учун бу эритмани қиздиришга туғри келади.

Махсус усуллар. Буларга қуйидагилар киради: вакуумда дурлаш, эритувчини бир қисмини ташувчи агент (ҳаво) оқими ёрдамида буғлатиб дурлаш; бўлаклаб дурлаш.

Вакуумда дурлаш. Қайноқ тўйинган эритма вакуум дурлагичга келиб тушади. Дурлагич вакуум сургичга (насосга) уланганлиги сабабли ундаги босим озайиб боради. Натижада эритманинг қайнаш ҳарорати мос равишда пасайиб, буғланади. Хосил бўлган буғ тухтовсиз ташқарига чиқарилиб турилади. Эритма ўзининг физик исиклиги ҳамда дур хосил бўлиш исиклиги ҳисобига буғланади. Буғланиш, совитиш ва дурланиш жараёнлари эритманинг бутун хажмида ўтади. Шунинг учун дурлагич деворларига дур ўтириб қолмайди.

Эритмани ташувчи агент оқими ёрдамида буғлатиб дурлаш, усулда эритувчининг маълум қисми ҳаво оқимига бевосита эритма юзасидан ўтказиш ҳисобига буғлатилади. Шунинг билан бирга эритма ҳам совийди.

Бўлақлаб дурлаш. Агар эритмада бир нечта керакли унсур бўлиб, уларни алоҳида- алоҳида дур шаклида ажратиш олиш керак бўлса, у ҳолда 8.11- расмда кўрсатилган бўлақлаб дурлаш усули қўлланилади. Бу усул кўп босқичли бўлиб, ҳар бир босқич ўзининг меъёрий шарт-шароитларига (ҳарорат, концентрация, ва бошқалар) эга.

8.9. Дурлагичлар

Ишлаш услугига қараб саноат дурлагичлари қуйидаги турларга бўлинади:

- 1) буғлатувчи – дурлагичлар;
- 2) совитувчи – дурлагичлар;
- 3) вакуум - дурлагичлар;
- 4) мавҳум қайновчи- дурлагичлар.

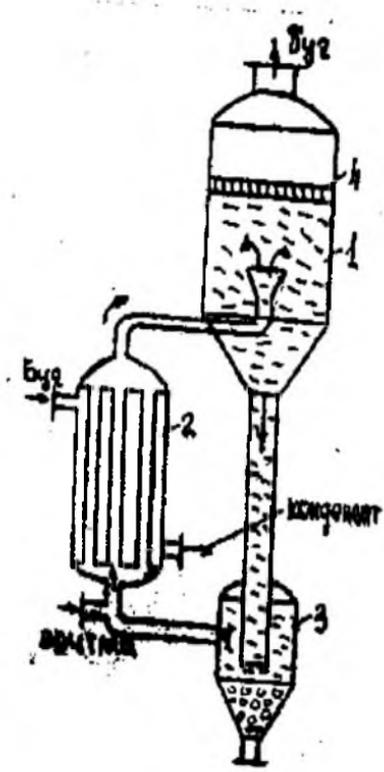
Ҳамма турдаги дурлагичлар даврий ва узлуксиз маромда ишлаши мумкин. Дурлагичлар хилма- хил кўринишга ва конструкцияга эга. Улардан баъзи бирлари билан танишиб чиқамиз.

Буғлатувчи – дурлагичлар. Бу дурлагичларда эритма қиздирилиб, эритувчининг бир қисми буғлатилади ва ўта тўйинган эритма олинади. Ҳаётда тўйинган эритмадан эса дурлар ажралиб чиқади.

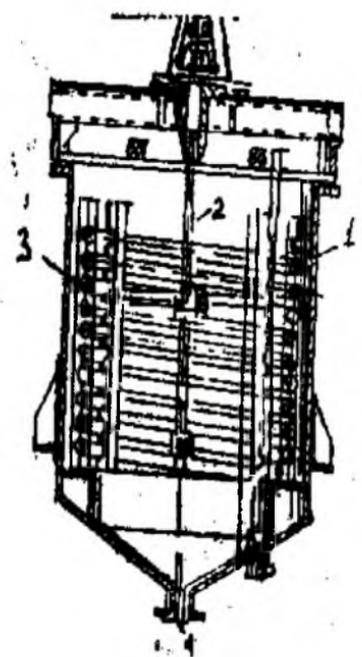
8.12- расмда кенг тарқалган, унумдорлиги юқори, ишлатилишида юнгли, буғлатувчи хонаси ташқарига чиқарилган дурлагич кўрсатилган. Дастлабки эритма иситиш камераси (2) га берилади, унда эритма қайнаб, дурланиш бўлимига ўтади ва унинг бир қисми буғланиб чиқади. Эритма концентрациясининг ортиши ва қисман табиий совитиш шартларида эритма оғирлашади. Шунинг учун у пастга қараб оқиб чиқиб беради. Хосил бўлган дурлар йиғувчи ишдишнинг (3) тубида жамланади. Йиғувчи идиш иситувчи камера билан бирлашган бўлиб, ундаги эритма дастлабки эритма билан иситиш камерасига ўтади. Ҳаётда шундай қилиб, эритма узлуксиз ҳаракатда (циркуляция) бўлади. Дастлабки эритма массасининг 10- 20 % майда дурлардан иборат. Ҳаётдаги эритма камерасидаги эритманинг тезлиги 3 м/ сек.дан ошмаслиги мумкин, акс ҳолда дурлар трубаларга зарб билан урилиб, уқаланиб иши мумкин. Бундай дурлагичларда олинган дурлар йирик ва батан бир хил катгаликка эга бўлади.

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

Аралаштиргичли дурлагичлар ичида аралаштиргичи бўлган идишдан иборат. Совитувчи агент (сув ёки ҳаво) “илон изи” трубаси ичида ҳаракат қилади (8.13- расм).



8.12- расм. Иситиш камераси ташқарида бўлган буглатувчи дурлагич: 1-дурлагич; 2- иситиш камераси; 3- йиғувчи идиш; 4- томчи – ушлагич.

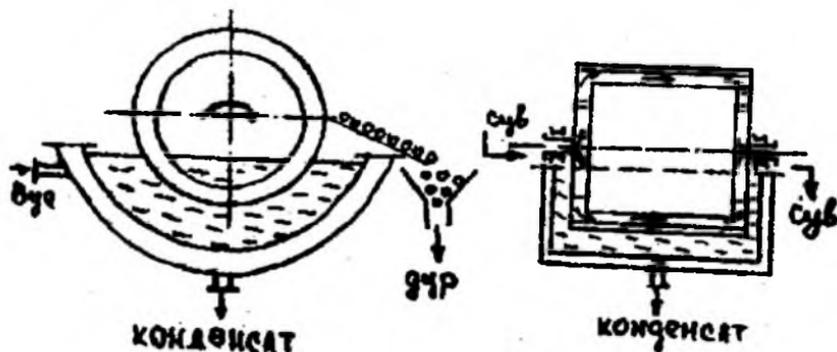


8.13- расм. Аралаштиргичли дурлагич: 1- дурлагич; 2- аралаштиргич; 3- совитгич; 4 жумрак.

Аралаштиргич айланиши натижасида эритмадан ажралаётган дур эритмада муаллақ ҳолда бўлади. Бундай дастгоҳлар даврий ёки узлук маромда ишлаши мумкин. Агар дастгоҳ даврий ишласа, у эритма бил тўлдирилади, дурланиш жараёни тугагач, пастки жумрак орқ; маҳсулот туширилади. Узлуксиз маромда ишласа, бир неча дастгоҳ кетма- кет уланган бўлиб, эритма биринчисидан иккинчисига, ун кейингисига ўтказилади. Аралаштиргичли дурлагичларнинг тузилиши

оддий, ишлатилиши кулай.

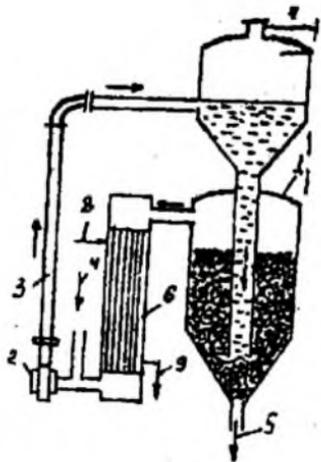
Жували дурлагичнинг асосий ишчи қисми ташқи ва ички деворлари эрасида совуқ сув ҳаракатланишидан совийдиган, айланиб турувчи, гемирдан ясалган барабан бўлиб, у қисман эритма тўлдирилган каретага ботирилган (8.14- расм). Дурланиш барабан сиртида содир бўлиб, дурлар унга ўтиради. Барабан юзасидан дурлар киргич билан қириб олиниб, махсус идишга туширилади.



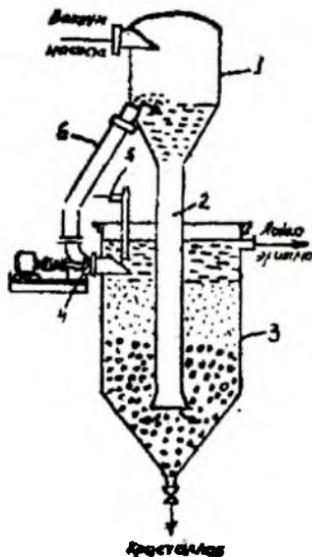
8.14- расм. Жували дурлагич: 1- барабан; 2- карета; 3- вал; 4- киргич.

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

Мавҳум қайновчи дурлагич. Бундай дурлагичлар йирик ва бир хил ақлдаги дурлар олиш учун ишлатилади. Бу дастгоҳда дурланиш араёни эритмани бир қисмини буғлатиш ёки эритмани совитиш билан иб борилади. Дастгоҳнинг тузилиши 8.15- расмда келтирилган. У итгич (совуғич) дан, эритмани узлуксиз ҳаракатга келтирувчи насосдан, буғлатиш ва мавҳум қайнатиш бўлинмаларидан иборат. итгич (1) дан чиқаётган майда дурлари бўлган қолдик эритма билан алаштирилиб, насос (2) ёрдамида, буғлатиш бўлинмасига (3) атилади. Буғлатиш бўлинмасида эритма қайнаб буғланади, нцентрацияси ошади, дурланиш бошланиб, дастгоҳнинг пастки смига қараб ҳаракатланади.



8.15- расм. Мавҳум қайновчи дурлагич: 1- йиғгич; 2- насос; 3- Труба; 4- дастлабки эритма; 5- дурлар; 6- иситгич; 7- буғлатгич; 8- буғ; 9- конденсат.



8.16- расм. Вакуум дурлагич: 1- буғлатгич; 2- барометрик труба; 3- йиғгич; 4- насос; 5- эритма.

Мавҳум қайнаш бўлинмасида (4) майда дурлар муаллақ ҳол сузиб юради ва ўсиши давом этади. Йирик дурлар дастгоҳнинг паст қисмида тупланади.

Концентрацияси пасайган, қисман дурлардан ажралган қолд эритма иситкичга ўтади ва цикл қайтадан такрорланади. Баъзи ҳоллар иситгич – совитгич вазифасини ўтайди.

Узлуксиз ишлайдиган вакуум – дурлагич. Эритмани қисм буғлатиш учун у буғлатиш бўлинмасига юборилади. Буғлатгичда вакуум насос ва конденсатор ёрдамида вакуум (бўшлиқ) ҳосил қилади (8. расм).

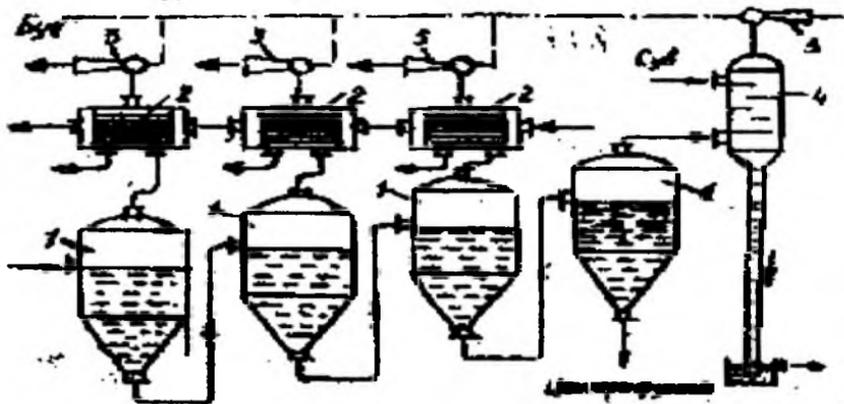
Буғлатгичдан эритма барометрик қувур орқали йиғгичга ўта Чўкмага тушган дурлар йиғгичнинг пастки қисмида тупланади ва у ер системадан чиқарилади.

Дурлардан ажралган эритма йиғгичнинг юқори қисмида на ёрдамида яна буғлатиш бўлинмасига узатилади. Унинг маълум қисми

истемадан чиқариб юборилиши мумкин.

Кўп поғонали вакуум- дурлагич. Бу дурлагич саноатда кўп инкорда дурлар олиш учун ишлатилади. Бунда бир неча дастгоҳ кетма-кет уланиб вакуумнинг миқдори биринчи дастгоҳдан охиригисига қараб шиб боради (8.17- расм). Ҳар қайси дастгоҳ учун буғларни конденсациялашга алоҳида сиртқий конденсаторлар ўрнатилади.

Конденсаторлар совитувчи сувнинг оқими йуналиши буйича кетма-кет уланган. Иссик, тўйинган эритма узлуксиз биринчи дастгоҳга эрилиб, қисман буғлатилади ва вакуум ҳисобига совитилади. Бирмунча эриган дурлар ҳосил бўла бошлаган эритма кейинги дастгоҳларда ўпроқ вакуум бўлгани учун уларга ўз-ўзидан оқиб тушади. Ҳар бир дастгоҳда эритманинг маълум қисми буғланиб, эритувчининг миқдори кайсиб боради. Шу сабабли эритма концентрацияси дурланиш араёнининг давом этишини таъминлаб туради. Охириги дастгоҳнинг ттки қисмида дурлар тўпланади, юқори қисмидан эса дурдан ажралган юклик барометрик турба орқали ториб олинади. Ҳосил бўлган дурларнинг катталиги, 0,2 – 0. 25 мм бўлади.



8.17- расм. Кўп поғонали вакуум дарлагич.

8.10. Дурланиш жараёнини ҳисоблаш

Эритувчининг бир қисмини йўқотиш билан дурланиш жараёнида палар миқдоларини аниқлаш учун уларнинг катталикларини ҳақиқатга белгилаймиз: m_1, m_2, m_k – дастлабки эритманинг, ажралган эритманинг ва қолдиқ эритманинг миқдори; v_1, v_k – дастлабки ва қолдиқ эритмадаги эриган модда концентрацияларининг улушлари; $a = M/M_d$ – ан мутлоқ қуруқ модда молекуляр массасининг сувли дурнинг

молекуляр массасига нисбати; W - эритувчининг йўқотилган миқдори.

Бунда умумий тенглик қуйидагича бўлади:

$$m_3 = m_d + m_k + W \quad (8.21)$$

эриган мушук қуруқ моддага нисбатан тенглик қуйидагича ёзилади

$$m_3 v_3 = m_d a + m_k v_k \quad (8.22)$$

8.21- тенгламани m_k га нисбатан ечиб, унинг қийматини 8.2 ифодага қуйсак, ҳосил бўлган дурнинг миқдори қуйидаги тенгла билан топилади:

$$m_g = \frac{m_3 (v_3 - v_k) + W v_k}{a - v_k} \quad (8.23)$$

совитиш усули билан борадиган жараёнда $W = 0$ бўлганли сабабли 8.23- тенглама

$$m_g = \frac{m_3 (v_3 - v_k)}{a - v_k} \quad (8.24)$$

қуринишга эга бўлади. агар $a=1$ бўлса:

$$m_g = \frac{m_3 (v_3 - v_k)}{1 - v_k} \quad (8.25)$$

Дурлагичларнинг совитиш (ёки иситиш) юзалари умумий иссиқ баланси тенгласидан топилади ва бу қийматлар асос дурлагичларнинг асосий ўлчамлари аниқланади.

9. боб. Металлар ионларини қайтариш жараёнлари

Эритмадан металллар ионларини автоклавларда қайтариб чўктириш металл кукунини ишлаб чиқаришда истиқболли усуллардан ҳисобланади. Ҳундан ташқари, автоклав усули билан кўп аъзоли эритмалардан юдаларни танлаб, оралик валентлик шаклдаги бирикма ҳолда ажратиб олиш мумкин. Бунда қайтарувчи вазифасини органик ва анорганик формальдегид, гидрозин, тиосульфат) моддалар ёки газлар (H_2 , CO , O_2) бажариши мумкин. Биринчи турдаги қайтарувчилар аналитик имёда ва кичик ҳажмдаги тажриба ишларида муваффақиятли ўлланилмоқда. Аммо гидроталлургияда органик ва анорганик айтирувчилардан фойдаланиш йулга қуйилмаган. Сабаби, улар ёрдамида айтирилган металл ва оқава эритмалар шу модда қолдиғи билан флосланган бўлиб, махсулотларни улардан тозалаш учун қўшимча араёнларни қўллашни талаб қилади.

Эритмаларда ионларни қайтариш учун газлардан фойдаланиш ақсадга мувофиқдир.

Автоклава қайтариш паст ҳароратда қайтаришга нисбатан бир тор афзалликларга эга, жумладан:

- юқори босим ва ҳароратда (айниқса, $373 - 383$ ° К да) ларнинг эритмадаги эрувчанлиғи ортади.
- Юқори босим ва ҳароратда тузларнинг эрувчанлиғи гаради (кўп аъзоли эритмадан тузларни алоҳида- алоҳида ажратиб олиш осонлашади);
- Қайтариш жараёни тезлашади.

Автоклава металллар ионларини газлар ёрдамида қайтариш раёнларини қуйидагича таснифлаш мумкин:

- 1) ишлов бераётган эритмаларнинг тури бўйича;
 - а) оддий тузларнинг сувли эритмасидан қайтариш;
 - б) комплекс бирикмаларнинг сувли эритмасидан қайтариш;
 - в) органик эритмалардан қайтариш.
- 2) қайтарувчилар бўйича:
 - а) водород билан;
 - б) олтингурут икки оксиди билан;
 - в) углерод оксиди билан қайтариш.

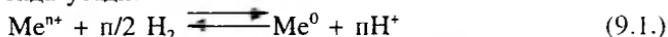
9.1. Водород билан қайтариш

Эритмадаги металл ионларини водород билан қайтар мумкинлигини биринчи бўлиб 1859 йили Н.Н.Бекетов аниқлаган жараённинг бориши учун таъсир қилувчи омиллар (босим, ҳароғ катализатор, металл тузининг концентрацияси) ҳақида мулоҳазаларини билдирган.

Хозирги вақтда металл ионларини водород билан қайтари саноатда кенг тарқалган. Бунга сабаб бу усулнинг бошқа усулла нисбатан техник ва иқтисодий афзаллиги ва тоза металл кукуни ол мумкинлигидир.

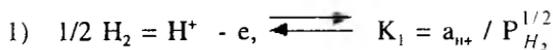
9.1.1. Жараён термодинамикаси

Металл ионларини водород гази билан қайтариш куйидаг реакция асосида ўтади:



Бу реакциянинг бориши учун водороднинг потенциали металл электрод потенциалидан кичик ($E_{\text{H}_2} < E_{\text{ME}}$) бўлиши керак.

Агар ($E_{\text{H}_2} = E_{\text{ME}}$) бўлса, система мувозанатда бўлади, реак тухтайди. 9.1. реакцияни алоҳида иккита реакцияга бўлиб, тах қиламиз:



Реакциянинг потенциали

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^0 + \frac{2,3RT}{F} \frac{\lg a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$E_{\text{H}_2}^0 = 0$ ва водород ионининг фаоллигини рН билан алмашти куйидагини оламиз:

$$E_{\text{H}_2} = -\frac{2,3RT}{F} (pH + 1/2 \lg P_{\text{H}_2}) \quad (9.2)$$

тенгламадан кўришиб турибдики, водороднинг потенция камайтириш учун эритманинг рН ни ёки водороднинг босимини

шириш керак. рН нинг қийматини ошириш қулайроқ, чунки рН ни 1р эквивалентига тенг қиймат олиш учун водород босимини 100 марта ширишга тўғри келади. Водород босимини ошириш унинг эритмадаги концентрациясини оширишни таъминлайди холос.

2) металл электрод ($Me^{n+} + e = Me^0$) потенциали:

$$E_{Me^{n+}} = E_{Me^+}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}} \quad (9.3)$$

(9.1) реакция мувозанатда бўлса, яъни $E_{ME} = E_{H_2}$, у ҳолда

$$E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}} = -\frac{2,3RT}{F} (pH + 1/2 \lg P_{H_2}),$$

дан

$$\lg a_{Me^{n+}} = -npH - n/2 \lg P_{H_2} - \frac{E_{Me^{n+}/Me} nF}{2,3RT} \quad (9.4)$$

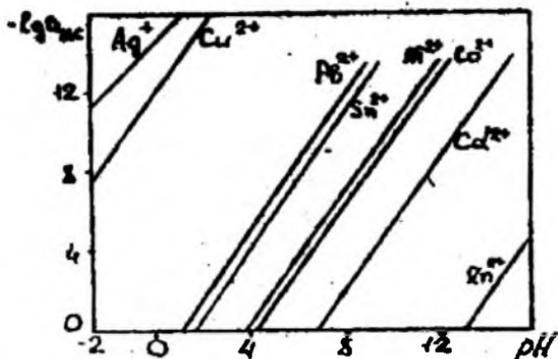
9.4. тенгламанинг иккинчи (водород босими) ва учинчи аъзоларини армас катталиқ деб қаралса, бу тенглама ёрдамида металл эллигининг энг кичик (мувозанат) қийматини рН га боғлиқлигини соблаб топиш мумкин. Бошқача қилиб, айтганда, рН нинг маълум иматида, эритмадан қайтарилмай қолган металл ионларининг концентрациясини аниқлаш мумкин.

9.1- расмда 9.4. тенглама ёрдамида $P_{H_2} = 0,1 M_{па}$ бўлганда собланган металл ионлари фаоллигининг рН га боғлиқлик қийматлари тирилган.

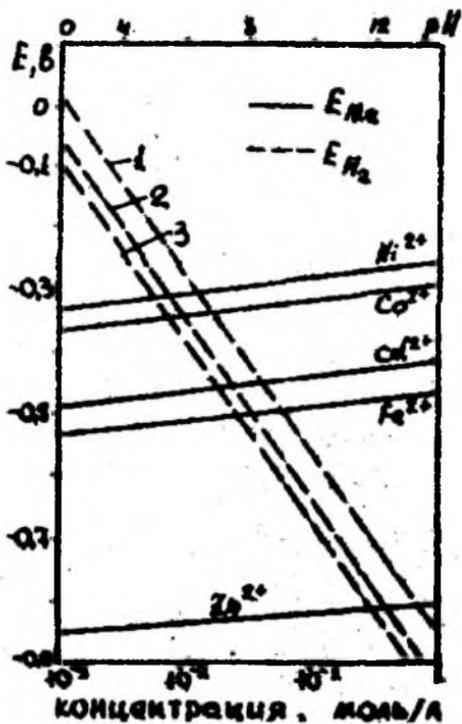
(9.1) реакциянинг мувозанат константаси (концентрацияси буйича):

$$K_c = \frac{[H^+]^n}{[Me^{n+}] P_{H_2}^{n/2}} \quad (9.5)$$

(9.5) тенгламани водород ионига нисбатан ечиб, ўзгартириш итсак



9.1- расм. Ионлар фаоллигининг рН га боғлиқлиги



9.2- расм. Металлар потенциалларини концентрациясига боғлиқлиги.

$$[H^+] = K_c^{1/n} [Me^{n+}]^{1/n} \cdot P_{H_2}^{1/2}$$

ёки

$$-\lg[H^+] = \frac{1}{n} \lg K_c - \frac{1}{2} \lg[Me^{n+}] - \frac{1}{2} \lg P_{H_2} \quad (9.6)$$

оламиз. Бу тенглама водород мувозанат концентрациясининг реакциянинг мувозанат доимийлиги кийматига, металл ионларининг аслабки концентрациясига ва водороднинг босимига боғлиқ канлигини кўрсатади. Харорат 298^0 K , $(Me^{n+}) = 10^{-2} \text{ г-ион дм}^{-3}$

$$P_{H_2} = 0,1 \text{ МПа} \quad \text{ва} \quad \frac{1}{2} \lg K_c = \frac{FE^0}{2,3RT}$$

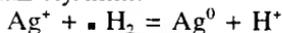
ўлганда, бу кийматларни (9.6) тенгламага қуйиб ечсак:

$$\lg[H^+] = 16,904E^0 - \frac{2}{n} - 0,5 \quad (9.7)$$

ни оламиз. Бундан эритманинг мувозанат нордонлиги металлниг андарт потенциалига ва шу ионнинг валентлигига боғлиқ бўлар экан. йидаги баъзи бир ионлар учун (9.7) тенглама билан хисобланган $\lg [H^+]$ ининг кийматлари келтирилган: $Hg^{2+} = 12,93$; $Ag^+ = 11,01$; $Cu^+ = 26$; $Bi^{3+} = 4,18$; $Sn^{2+} = 4,18$; $Pb^{2+} = 3,64$; $Sn^{2+} = 3,88$; $Ni^{2+} = 5,49$; $2^+ = 6,20$; $In^{3+} = 6,92$; $Ti^+ = 8,18$; $Cd^{2+} = 8,32$; $Fe^{2+} = 8,41$; $Zn^{2+} = 14,40$.

Бу кийматлар шуни кўрсатадики, симоб, кумуш, мис ва мутлар водород билан осонгина қайтарилади.

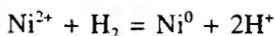
Электромусбат ионларни қайтариш жараёни экзотермик бўлиб, хоратнинг ортиши унинг мувозанат доимийлигини камайишига олиб ади, аксинча электорманфий ионларни қайтарилиши эндотермик иб, хароратнинг ортиши унинг мувозанат доимийлиги ўсишига олиб ади. Буни кумуш ва никел ионларининг қайтарилиш жараёнида иш мумкин:



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

$$\Delta S = 42,581 - (72,622 - \frac{1}{2} 130,57) = -95,326$$

$$\lg K_f = \frac{-105,55 \cdot 10^3}{19,144T} - \frac{-95,326}{19,144} = \frac{5513,34}{T} - 4,9793$$



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

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

$$\lg K_T = \frac{53,18 \cdot 10^3}{19,144T} + \frac{25,43}{19,144} = \frac{2777,8}{T} + 1,3283$$

Олинган тенгламаларга ҳароратнинг қийматини қўйиб ечса масалан, $T = 373^0 \text{ К}$ кумушнинг қайтарилиш реакцияси мувозанат доимийлиги қиймати (298^0 К га нисбатан) $5,2 \times 10^{-3}$ марта камайганин никел қайтарилиш реакциясининг мувозанат доимийлиги 74,6 марта ошганини кўрамиз.

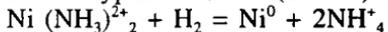
Келтирилган мисоллар шуни кўрсатадики, ўта нордон муҳит фақат электромусбат ионларнигина тўлиқ чўктириш мумки Қайтарилиш жараёнида кислота ҳосил бўлади: $\text{Si}^{2+} + \text{H}_2 - \text{SO}_4 = \text{Si}^0 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ шунинг учун водород потенциалидан потенциали анча кат бўлмаган металлarnи водород билан қайтаришда муҳитни нордонлигини бир меъёрга ушлаб туришга тўғри келади. Бунинг уч эритмага ишқор қўшиш керак. 9.2- расмда водород электро потенциалининг рН га (водород босимининг 01 (1), 10 (2) ва 100 (3) МПА қийматларида) ва баъзи бир металллар потенциалларни концентрациясига (сульфатли эритмада) боғлиқлиги келтирилган: Бундан кўриниб турибдики, водороднинг босими ва муҳит ишқорлигининг ортиши билан унинг потенциали анча камайар экан.

9.1 ва 9.2- расмлардан шундай хулоса қилиш мумкин:

оғир металллар (Pb, Sn, Ni, Co, Cl, Fe) ни рН нинг 4- қийматларида водород билан қайтариб, тўлиқ чўктириш мумкин. Ам амалда буни бажариб бўлмайди, чунки рН нинг юқори қийматлар ионлари гидрооксид ҳолда чўкмага тушиб қолади.

Шунинг учун чўкмага тушмайдиغان ишқор ишлатиш керак. Бун ишқор-аммиакдир. У кўпгина металллар билан турғун компл бирикмалар ҳосил қилади.

Масалан, никелни амиакли муҳитда водород билан қайтар жараёнини кўриб чиқамиз (298^0 К) .



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

Бу никелни нордон муҳитда қайтариш реакцияси K_c қийматидан $4,5 \times 10^{13}$ марта кўп.

Амиакли муҳитда қайтаришда шунга эътибор бериш кера металл иони аммиак билан (координацион сони 2 дан ортик) компл бирикма ҳосил қилмаслиги керак. Юқори комплекс бирикмалар қайтариш қийин бўлади. Масалан:



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

$$K_c = 24,1.$$

Демак, $Ni (NH_3)_2^{2+}$ ни қайтариш реакциясининг мувозанат қиймати $1,9 \cdot 10^4$ марта кам.

Металл ионларини аммиакли муҳитда қайтариш жараёнида аммиакнинг вазифаси – реакция натижасида ҳосил бўлган водород ионларини бетарафлаштиришдан иборатдир.

NH_3 ; $Ni^{2+} = 2$ нисбатда ҳосил бўлган водород аммиак билан ириқиб аммоний сульфитини ҳосил қилади. $2NH_3 + H_2 + SO_4^{2-} = (NH_4)_2O_4$ аммоний сульфат гидролизланиб, эритманинг рН ни камайишига олиб келади. Аммиакнинг ортиқча миқдори эритмада аммоний гидроксиди (NH_4OH) ҳолда бўлиб, водороднинг қайтариш қобилиятини усайтиради ҳамда юқори даражали никел комплекси ҳосил бўлишига эдамлашади. Шунинг учун саноатда NH_3 : $Ni^{2+} = 2,2-2,5$ нисбатда шлаб турилади.

9.1.2. Жараён механизми ва тезлиги

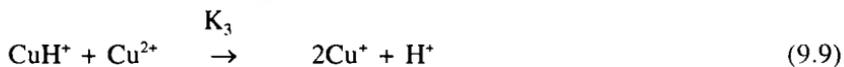
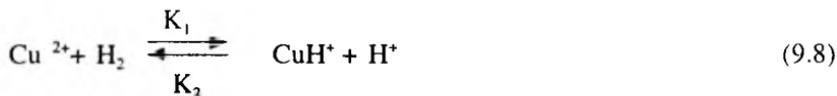
Юқорида кўриб чиқилган термодинамик маълумотларнинг ўрнатишича, Si , Ni , Co , Cd ионларини осонгина (25^0 ва водород қисми $0,1$ МПа) водород газини билан қайтариш мумкин. Аммо амалда қайтариш ишлари бажариб бўлмайди. Чунки жараён жуда секин ўтади. Металл ионларини водород билан қайтариш кўп босқичли бўлиб, биринчи босқичи дур пушти ҳосил бўлишидир. 8- бободан кўриб ўтилганидек, ионлар водород билан қайтарилганда металл ажралиб чиқиши бир жинсли ёки кўп жинсли пушт ҳосил бўлиш йўли билан ўтиши мумкин аслан Si^{2+} ни нордон муҳитда қайтариш бир жинсли пушт ҳосил олиш билан боради). Бир жинсли пушт ҳосил бўлиши билан борадиган жараённи саноатда қўллаб бўлмайди, чунки унинг индукция даври катта водород молекуласининг диссоцияланиш энергияси жуда юқори (425 ж/моль). Водород билан қайтариш реакциясининг фаолланиш энергиясининг қиймати қаттиқ катализатор (Ni , Co , Pd , Pt ва графит, Cr , $с$, $хром$, $цинк$ оксидлари) иштирокида анча камайдир. Бу вақтда ишга қўшилган катализаторлар дурланиш маркази вазифасини ўтаб, талл ажралиб чиқиши кўп жинсли пушт ҳосил бўлиши билан боради.

Водород билан қайтариш реакциялари механизмини мисоллар амада кўриб чиқамиз.

Мисни чўктириш.

9.1- расмдан маълумки, мис ионларини нордон ва ишқор муҳитда қайтариш билан қайтариш мумкин. Нордон муҳитда Si^{2+} эритмада қайтариш билан тез реакцияга киришади. Шунинг учун катализатор

кўшилса, мис сульфати эритмасида реакция куйидаги боскичлард ўтади:



(9.10) реакция жуда тез ўтганлиги учун жараённинг умумий тезли (9.8) ва (9.9) реакциялар тезликларига боғлиқ.

Жараённинг тезлиги куйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$-d[\text{Cu}^{2+}] / dt = K_1[\text{Cu}^{2+}]^2 / \{[\text{Cu}^{2+}] + (K_2/K_3)[\text{H}^+]\} \quad (9.11)$$

Эритмага натрий сульфат кўшилса, реакциянинг мувозана қайтарилиш томонга силжийди. Бунга сабаб, водород ионлари, к диссоцияланувчи HSO_4^- ионини ҳосил қилиш эҳтимолидир. Мис аммиакли эритмада чўктиришда жараённинг тезлиги ташқарид кўшилган мис кукунининг миқдорига боғлиқ бўлади. Шу билан бир янги пушт ҳосил бўлиши ҳам кузатилади. Бу жараённинг бориши х кўп жинсли ҳамда бир жинсли пушт ҳосил бўлишини кўрсатади.

Умунан аммиакли мухитда мис ионларини водород билан қайтар икки боскичда ўтади.



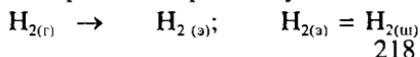
9.13- реакциянинг тезлиги $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ионларин концентрациясига боғлиқ бўлмай, водород босимига ва мис кукунин юзасига мутаносиб равишда ўзгаради:

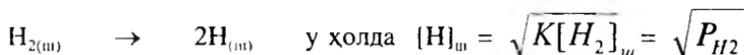
$$-d[\text{Cu}^{2+}] / dt = KS P_{\text{H}_2}^{0.5} \quad (9.14)$$

водород босимининг ярим даражаллиги, реакцияда ато шимилган водород қатнашаётганлигини кўрсатади:



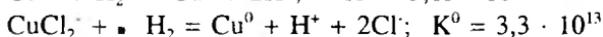
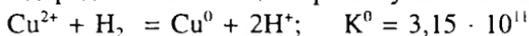
Атомар водородни юзадаги концентрацияси кетма-кет боради куйидаги реакцияларнинг мувозанати билан аниқланади:





Хлорли муҳитда қайтариш

Термодинамик ҳисоблар металл ионларини хлорли эритмалардан ва водород гази билан қайтариш мумкинлигини кўрсатади, масалан:



Тажрибалар шуни кўрсатадики, Si^{2+} ионини водород билан хлорли эритмалардан қайтариш сульфатли эритмага нисбатан жуда секин ҳади ва олинган маҳсулот Cu^0 эмас, балки эритмада эримайдиган Cl^- ҳолда чўкмага тушади ва хлорид кислота ҳосил бўлади.

Металл ионларини бўтананда қайтариш

Гидрооксидлар, карбонатлар ва асосли карбонатлар бутанасидан алл кукунини олиш учун фойдаланиш бир қатор афзалликларга эга.

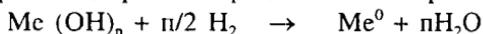
$Me(OH)_n \rightarrow Me^{n+}$ системасида қайтарилган металл ионларини концентратиясини ўзгармас миқдорда ушлаб туриш, демак жараённинг кинигини бир маромда боришини таъминлаш;

- эритманing нордонлигини бир маромда ушлаб туриш мумкинлигини;

- қайтарувчи – газ молекулаларини фаоллаштириш вазифини қайтарувчи қаттиқ фаза юзасининг катталиги;

- дур пушти ҳосил бўлишига ва унинг ўсишига қаттиқ зачаларнинг ижобий таъсири;

Гидрооксидларни водород билан қайтариш реакцияси



Термодинамика нуқтаи назаридан амалга ошириш мумкин, аммо алл ионларининг мувозанат концентратиялари жуда кичик ганлиги сабабли жараён секин бориши мумкин, ҳолос.

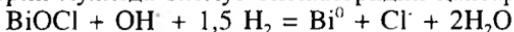
Адабиётларда келтирилган маълумотлар шуни кўрсатадики, аллар ва асослар бўтанасидан водород ёрдамида қайтариш усули ан мис, кобальт ва никель кукунини олиш учун ҳарорат 473- 523° K $P_{H_2} = 2-3$ МПа бўлиши керак.

Канада олимлари никелни унинг асосли корбанати бўтанасидан 1° K ва $P_{H_2} = 2,5 - 2,8$ МПа шароитида чўктириш мумкинлигини кўрсатганлар. Уларнинг фикрича, жараён қуйидаги реакция билан ўтади:

$$2NiCO_3 + 3Ni(OH)_2 + 5H_2 + 4NH_4OH = 5Ni + 2(NH_4)_2CO_3 + 10H_2O$$

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

1) ишқорий мухитда висмут оксихлоридни қайтариш:



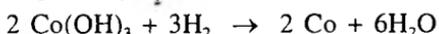
3 соатда, ҳарорат 473 – 453° К бўлганда 93 % висмут қайтарилган.

2) мис асосли сульфатни қайтариш:



$T = 413^\circ \text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ МПа}$, $\tau = 0,7$ соат ва $p\text{H} = 4,7 + 5,0$ бўлганда Si_2O чўкмага тушган; $T = 428$ ва $p\text{H} = 4,7$ да мис қукуни ҳосил бўлган, $p\text{H} = 5$ да эса бир ва икки валентли мис оксидларининг аралашмаси олинган.

3) кобальт гидрооксидини қайтариш:



Бўтанага дурулиниш маркази сифатида қайтарилаётган металл қукуни берилса, индукция даври қисқариб қайтариш жараёни тезлашиши кузатилади.

Сульфидли бирикмалардан металл ионларини қайтариш

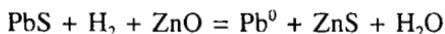
Металл ионларини уларнинг сульфидли бирикмаларидан водор билан қайтаришга мисол қилиб Тошкент политехника институтининг доценти В.Н.Чазов олиб борган ишларни кўрсатиш мумкин. Улар валентли сурма ионини унинг тиотузлари эритмасидан водород ёрдами қайтариб, сурма қукунини олишга муваффақ бўлган. Сурма ионни қайтариш учун $T = 433 - 493 \text{ К}$ ва $P_{\text{H}_2} = 2,0 - 3,0 \text{ МПа}$ керак бўлиб жараён қуйидаги реакция асосида ўтган:



Бу усулнинг ижобий томони шундан иборатки, сурма қукуни тозаланган эритма сурма бойитмасини танлаб эритишга юборилиб, сурма эритмасини олиш мумкин, яъни $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2 \text{Na}_3 \text{SbS}_3$

«Гинццветмет» олимлари кўрғошин бирикмалари (PbO , PbSO_4) водород билан қайтариб, кўрғошин металини олиш мумкинлиги исботлашган. Жумладан, CaCl_2 эритмасидаги кўрғошин карбонатини $T = 473^\circ \text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 5-5,5 \text{ МПа}$ ва 11 соатда 93- 99 % кўрғошин қайтаришган. Кўрғошин сульфатини қайтариш учун эса 40 соат вақт

кетган. 40- 50 % NaOH эритмасида $T = 603- 613^{\circ} \text{ K}$ ва $P_{\text{H}_2} = 3 \text{ МПа}$ бўлганда кўроштин сульфиди 10- 15 мин. давомида тўлиқ қайтарилган. Қайтарилиш реакциясини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:



Бундай маромда олиб борилиши керак бўлган жараёнлар учун махсус дастгоҳлар ва бир қатор муҳандислик ишларини бажаришга туғри келади.

Органик эритмалардан металл ионларини қайтариш

Органик фазадан металл ионларини водород ёрдамида қайтариш усули фанда анча қизиқарли йўналиш ҳисобланади. Чунки гидрометаллургияда рангли металлларни эритмалардан ажратиб олишда экстракция жараёни кенг тарқалган. Аммо органик фазага ўтган металлни ундан ажратиб олиш технологияси мураккабдир. Водород билан қайтариш усули эса анча содда технологик схемага асосланган ва экстрагент реэкстракция жараёнисиз осонгина ўз аксига қайтади. Бундан ташқари, органик моддаларнинг қайнаш ҳарорати юқори бўлганлиги сабабли автоклавдаги умумий босим сувли эритма билан ишлагандаги босимга нисбатан анча паст бўлади.

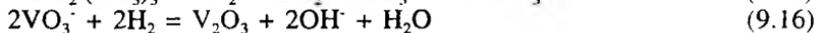
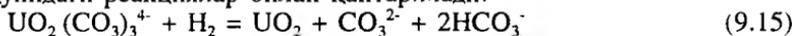
Шунинг учун органик фазадан металл ионларини водород ёрдамида қайтариш борасида кўпгина илмий тажрибалар ўтказилган. Жумладан, В.Ф.Борбат ва унинг шогирдлари бирламчи аминларнинг керосиндаги ралашмасидан иборат, кўп металл органик фазадан платина ва латинаоишлар ҳамда нодир металллар (олтин, кумуш, селен) ни водород билан қайтаришга муваффақ бўлганлар.

Pt, Pd, Rh лар $T = 393^{\circ} \text{ K}$, $P_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ МПа}$ бир соатда тўлиқ ўкса, Ir, Ru лар $T = 453^{\circ} \text{ K}$, $P_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ МПа}$ да икки соат давомида ўқади. Сунг олтин, кумуш ва селен аралашмаси олинган. Жараён давомида HCl ажралиб чиққан ва амин ўз ҳолига қайтган, $T = 413^{\circ} \text{ K}$, $n_2 = 1,0 \text{ МПа}$ да ТБФ нинг керосиндаги 20% ли эритмасидан олтин ва умушни, алкилсульфиднинг керосиндаги 10% ли эритмасидан алладийни ва триалкиламиннинг ($\text{C}_7 - \text{C}_9$) 20 % ли эритмасидан татинани водород билан қайтариш мумкинлиги аниқланган.

Урол политехника институтида ТБФ нинг керосиндаги эритмасидан $T = 423^{\circ} \text{ K}$, $P_{\text{H}_2} = 2-3 \text{ МПа}$ да) 20- 30 минут давомида 93 % висмутнинг юридоксида шаклида чўкмага тушиши кузатилган.

9.1.3. Паст валентли кам эрувчан оксидларни чўктириш

Баъзи бир металл ионларини сувли эритмалардан водород билан қайтарилганда улар паст валентли кам эрувчан оксид ҳолда чўкмага тушади. Масалан, уранилчорбанат, – ванадат – ва молибдат ионлари куйидаги реакциялар билан қайтарилади:



(9.15) ва (9.16) реакциялар катализаторлар ёрдамида тез ўтади ва уларнинг тезлиги куйидаги ифодага бўйсунди:

$$-d[\text{U}_3\text{O}_8]/dt = K_1 S_{\text{Ni}} P_{\text{H}_2} \exp(-4950/T) \quad (9.18)$$

$$-d[V]/dt = K_2 S_{\text{Ni}} P_{\text{H}_2}^{0.5} \exp(-3950/T) \quad (9.19)$$

бу ерда $[\text{U}_3\text{O}_8]$ ва $[V]$ – U_3O_8 ва V нинг эритмадаги концентрацияси г/л; S_{Ni} – никель катализаторининг юзаси см²/л $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ни қайтариш $P_{\text{H}_2} = 1,3$ МПа ва $t = 150^\circ\text{C}$ да олиб борилди. Жараён тезлиги, кам ҳаржлиги ва уларни тулиқ ажратиш олиш мумкинлиги билан фарқланади.

MoO_4^{2-} ни қайтариш $p_{\text{H}_2} = 2$, $t = 200^\circ\text{C}$ ва $P_{\text{H}_2} = 4-6$ МПа да юқори тезлик билан ўтади. Эритмага дурланиш маркази сифатида молибден кукуни қўшилса, жараён яна ҳам тезлашади:

$1 \text{ MoO}_4^{2-} + \text{Mo} + 2\text{H}^+ = 3 \text{ MoO}_2 + 2\text{OH}^-$ қайтарилиш тезлиги P_{H_2} га мутаносиб ошиб боради. Реакция тулиқ ўтади.

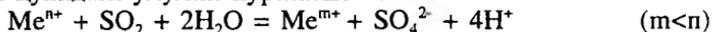
9.2. Металл ионларини олтингугурт икки оксиди билан қайтариш

Саноатда олтингугурт икки оксиди металл ионларини металлгача ёки паст валентли, кам эрувчан бирикма ҳолигача қайтариш учун ишлатилади, жумладан, – Мис (II) ионини SiCl , SiBr , Si_2O ҳолда чўктириш;

- темир (III) ионини темир (II) гача қайтариш;

- селен (VI) ионларини MeO_2 ҳолда чўктириш.

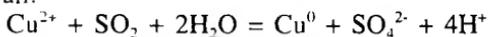
Металл ионларини олтингугурт икки оксиди билан қайтариш реакцияси куйидаги умумий кўринишга эга:



Қайтарилиш жараёнида олтингугурт икки оксиди оксидланиб, эритмада SO_4^{2-} ва HSO_4^- шаклида бўлади. Уларнинг миқдорий нисбати эритманинг pH га боғлиқ.

Олтингугурт икки оксиди ёрдамида мис кукуни олиш куйидаги

реакцияга асосланган:



Бу реакция учун

$$K_m = a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} / a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{Lg}K_m = -12,7384 + \frac{5716,82}{T}; \quad \Delta H = -109,45 \text{ кДж}$$

Жараённинг тезлигига $\text{Cu}(\text{II})$ ионининг (0,05- 0,23 –г-ион/л) ва сульфат кислотанинг (0,1-0,6 М) бошланғич концентрациялари, эритманинг бошланғич рН (0,2- 4,5), SO_2 нинг босими (0,25 – 1,0 Мпа) ва ҳароратнинг (398- 453⁰ К) таъсирини ўрганиш натижасида қуйидаги кинетик тенглама олинган:

$$-\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{d\tau} = 2 \cdot 10^5 P_{\text{SO}_2} \quad \text{ёки} \quad \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = \exp(-3458/T)$$

Тенгламанинг шакли, фаоллаштириш энергиясининг ($E = 66,2$ кДж/моль) катталиги, реакция тезлиги аралаштириш шиддатига боғлиқ эмаслиги жараённинг кинетик соҳада ўтишини кўрсатади.

$\text{Cu}(\text{II})$ иони SO_2 билан қайтариш қуйидаги босқичларда ўтиши тасдиқланган

- SO_2 сувда эриб, H_2SO_3 ҳосил бўлиши:
$$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$$
- гидросульфат ионини мис (II) иони билан таъсирлаш
$$\text{HSO}_3^- + \text{Cu}^{2+} = \text{CuSO}_3 + \text{H}^+$$
- мис (II) сульфитни мис иони билан таъсирланиши
$$\text{CuSO}_3 + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}^+ + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$$
- мис (I) ионларининг диспропорцияланиши
$$2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$$

Ушбу реакцияларда энг секин кетадиган икки валентли мис ионини бир валентли мисгача қайтариш реакцияси эканлиги аниқланган.

Мис кукуни олиш учун жараённи 120- 180⁰ С ва рН= 0-2 да олиб бориш керак., рН = 3-5 бўлганда эса мис кукуни билан Si_2O ҳам чўкмага тушади.

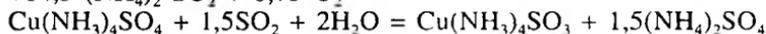
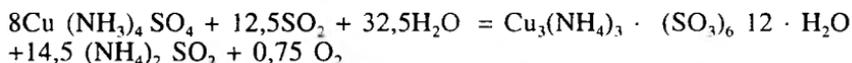
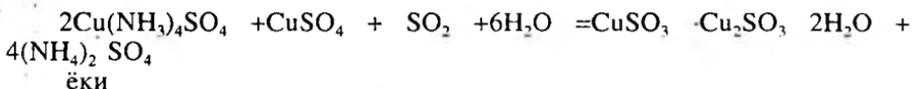
Олтингургут икки оксидининг қайтарувчанлик қобилияти эритма қордонлигининг ортиши билан камайиб боради. Шунинг учун SO_2 ни ишқорли, жумладан, аммиакли эритмаларда металлларни ажратиб олишда ишлатиш мақсадга мувофиқдир.

Масалан, мис аммиакат эритмасига SO_2 билан ишлов берилганда 50% гача мис металл ёки кам эрувчан мис тузи шаклида чўкмага ушиши мумкин. Мис туздан юқори ҳароратли (413-443⁰ К) идролizлаш йўли ёки унга сульфат кислота эритмаси билан ишлов

бериб, мис кукуни олиш мумкин. Бу жараён куйидагича ўтказилади:

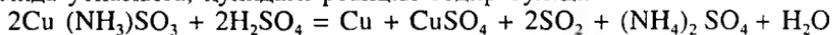
Ишлов берилаётган эритмада аммиак ва миснинг моляр нисбати $\text{NH}_3:\text{Cu}=4:2$ бўлиши $\text{S}_x \text{O}_y^{2-}$ шаклида тўйинмаган олтингугурт бирикмаларини оксидлаш мақсадида эритма хаво билан азрация қилинган бўлиши керак (азрация қилинмаган эритманинг нордонлиги оширилганда) /рН < 6/ S^{2-} ионлари хосил бўлиб, CuS чўкмага тушиши мумкин.

Бундай эритмадан SO_2 гази ўтказилганда куйидаги реакция юз беради:

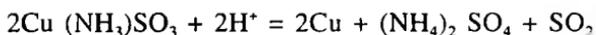


рН 3-5 бўлганда 99% мис тезлик билан тоза ҳолда чўкмага тушади.

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



Мис сульфитаммоний тузини гидролизлаш $T = 413-443^\circ\text{K}$ ва сульфат кислота эритмасида олиб борилади ва 10-15 мин давомида тамомланади:



Юқори ҳароратли гидролизлашда сульфат кислотанинг меъёрий сарфи ишлов берилаётган тузнинг 4 фоизига тенг.

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

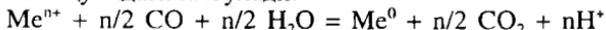
Эритмалардан металл ионларини олтингугурт икки оксид билан қайтаришининг асосий камчилиги – бу усулни фақат суялтирилган эритмаларгагина қўллаш мумкинлигидир (чунки эритмада сульфат кислота тўпланиб бориб, эритмани қайта ишлатиб бўлмайди) ва олинган металл кукуни олтингугурт билан ифлосланиши хавфи борлигидир.

Аммо SO_2 «юшоқ» қайтарувчи бўлганлиги сабабли ишқорли эритмаларни электромусбат ионлардан тозалашда, юқори валентли гидроксидларни танлаб эритишда у жуда қўл келади. Бундан ташқари пирометаллургия жараенидан чиқаётган, таркибида SO_2 бўлган ташлам газларни гидрометаллургияга жалб қилиш ҳам иқтисодий, ҳам экологик жихадан юқори самара беради.

9.3. Металл ионларини углерод оксиди билан қайтариш

XX асрнинг 50- йилларида Олмония, Япония олимлари аммиакли эритмаларга СО газидан ишлов берилганда никель карбонати ҳосил бўлишини аниқлаганлар. Миснинг аммиак карбонатли эритмаси кимё саноатида газларни СО дан тозалаш учун фойдаланилган. АҚШ да аммиакли – карбонатли эритмалардан автоклавларда углерод оксиди билан мисни чуқртириб оладиган дастгоҳлар қурилган. Мис ионини СО билан чуқртириш $T = 423- 433^{\circ} \text{K}$ ва $P_{\text{CO}} = 5,0-6,5 \text{ МПа}$ шароитида олиб борилган.

Металл ионларини углерод оксиди билан қайтариш реакциясининг умумий кўриниши қуйидагича бўлади:

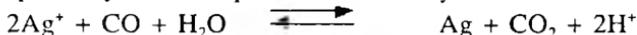


Реакциянинг мувозанат доимимйлиги:

$$K_{\text{н}} = P_{\text{CO}_2}^{n/2} a_{\text{H}^+}^n / a_{\text{Me}^{n+}} \cdot P_{\text{CO}}^{n/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{n/2}$$

Бундан реакциянинг тўлиқ кетиши учун металл ионларининг фаоллигини ва СО нинг босимини ошириш ҳамда водород ионларининг фаоллигини камайитириш мақсадга мувофиқдир.

Кумуш (I) ионини қайтариш. Кумуш ионини углерод оксиди шраида қайтариш қуйидагича реакция асосида ўтади:



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

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

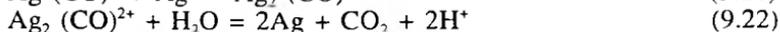
Аммоний ацетат бўлмаган эритмаларда эса ΔE нинг қиймати 59 Дж/ моль га тенг бўлиб ва $P_{\text{CO}} = 1,0- 6,0 \text{ МПа}$, $T = 343- 423^{\circ} \text{K}$ жараённинг тезлиги

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

тенгламага бўйсундиши аниқланган.

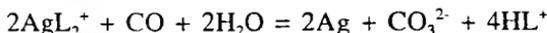
Кумуш ионининг СО билан қайтарилиш жараёни қуйидаги

босқичларда ўтиши эхтимоллиги бор:



Ушбу реакциялардан энг секин кетадигани кумуш карбонилининг парчаланиши (9.22) эканлиги аниқланган.

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



Бу жараён учун реакциянинг тезлиги

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

тенглама билан аниқланади.

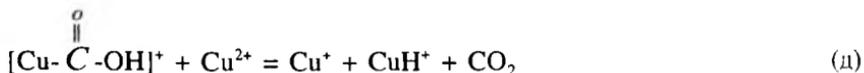
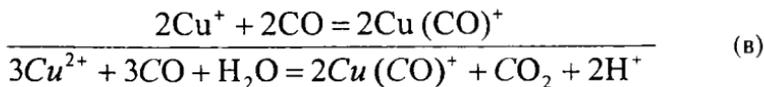
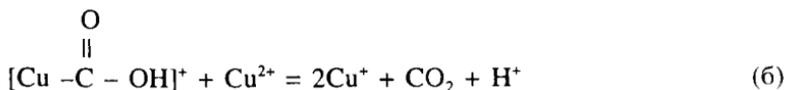
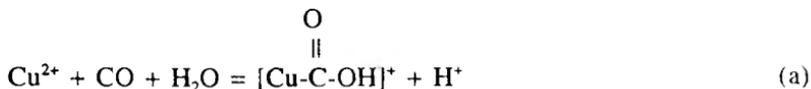
Худди шундай механизм билан сувли муҳитда $\text{Hg}(\text{II})$ ва $\text{Mn}(\text{II})$ ионлари углерод оксиди билан қайтарилади.

Мис (II) ионини қайтариш. Мис (II) ионини буферли (сульфат ва перхлорат) эритмалардан углерод оксиди билан қайтариш икки босқичда:

а) мис (II) ионини $\text{Cu}(\text{I})$ гача қайтарилиши;

б) $\text{Cu}(\text{I})$ ионини металл (Cu^0) гача қайтарилиши.

Жараённинг тахминий механизми қуйидаги реакцияларга асосланган:





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

г,д - реакцияларда СО,ОН⁻ гуруҳидаги кислород билан оксидланади ва CuH⁺ ҳосил бўлади. CuH⁺ иони Cu(II) билан реакцияга киришиб Cu(I) ни ҳосил қилади (ж- реакция). Ҳосил бўлган Cu(I) ионлари диспропорцияланиш йўли билан (3) мис металлини ҳосил қилади.

Натрий ацетат қўшилган эритмалардан Cu(II) ионини қайтаришнинг тезлиги бошлангич босқичларда СО нинг босимига ва Cu(II) нинг концентрациясининг иккинчи даражасига тўғри ҳамда (H⁺) концентрацияга тескари мутаносиб равишда ўзгаради. Иккинчи асосий босқичда эса СО нинг босими (г-ж) реакциялар тезлигига таъсир қилмайди, водород ионларини концентрациясининг ортиш жараёнини секинлаштиради. Жараённинг умумий тезлиги қуйидаги тенгламага бўйсунади:

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

бу ерда $K_1 = 5 \cdot 10^6 \text{ C}^{-1}$; $K_2 = 1,2 \cdot 10^6 \text{ C}^{-1} \text{ МПа}^{-1}$ (Т-393⁰К) ва (NaAc) – 0;25 м.

Ҳароратнинг 378- 400⁰К оралигида аниқланган ΔЕ нинг қиймати 10 кДж/моль га тенг.

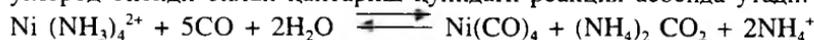
Сулфатли эритмаларда жараённинг тезлиги қуйидаги тенглама билан аниқланган

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

Бу ерда $K_{\text{HSO}_4^-}$ - HSO₄ нинг 2- босқич диссоцияланиш доимийлиги:

К- тезлик доимийлиги, у (5,4- 0,5) x 10⁵ C⁻¹ га тенг.

Никель ионини қайтариш. Аммиакли эритмалардан никель ионини углерод оксиди билан қайтариш қуйидаги реакция асосида ўтади:



Ni(CO)₄ нинг қайнаш ҳарорати 43⁰С бўлганлиги сабабли автоклавдан газ ҳолда чиқарилиб, совитилади ва конденсацияланади. Суюкликка ишлов берилиб, тоза никель ва углерод оксиди олинади. Жараён t= 150- 175⁰С ва P_{CO} = 7,5 МПа да олиб борилади.

10 - боб. Металл ионларини металллар билан қайтариш (цементация)

Эритмадаги металл ионларини бошқа бир металл билан қайтариб чўктириш жараёнига цементация деб аталади. Цементация- қайтарувчи ва қайтарилувчи металллар орасида ўтадиган электркимёвий реакцияга асосланган:



цементация гидрометаллургияда асоан металл эритмаларни бегона ионлардан тозалашда (масалан, рух сульфат эритмасини мис, кадмий ва галлий ионларидан) ва эритмадан асосий металлни ажратиб олишда (мисни темир ёрдамида, олтинни рух ёрдамида чўктиришда) фойдаланилади.

10.1. Жараён термодинамикаси

Агар ҳар қандай металлни ўзининг эритмасига солинса, у эритма билан таъсирланади, натижада электролит билан металл чегарасида потенциаллар фарқи вужудга келади. Бу фарқ турли металллар учун турлича бўлиб, металлнинг табиатига (валент электронларини қанчалик осон беришига) боғлиқ. Потенциаллар фарқининг мутлоқ қийматини ўлчаб бўлмаганлиги сабабли уларнинг нисбий қиймати аниқланади. Бунинг учун нормал водород электродининг потенциали нолга тенг деб шарли қабул қилинган. Нормал водород электродини тайёрлаш учун 1 молярли сульфат кислотанинг таркибида 1г- ион/л водород ионлари бўлган эритмага платина электроди туширилиб, унга 1 атм. босимда водород юборилиб турилади.

Ҳарорати 298⁰ К бўлган 1 г – ион/л концентрацияли эритмага туширилган металл электродининг потенциали водородникига нисбатан ўлчанади ва у айнан шу металлнинг нормал электрод потенциали деб аталади.

Нормал электрод потенциалининг қийматларига қараб, металллар қуйидагича жойлашган:

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

Бу қатор металлларнинг электркимёвий кўчланишлар қатори деб аталади.

Кўчланишлар қаторида водороддан олдин турган металллар уни нордон эритмалардан сиқиб чиқариши, қаторнинг олдинги қисмида жойлашган металл ўзидан кейингисини эритмадан сиқиб чиқариши (қайтариши) мумкин. Демак, цементация юз беришининг термодинамик эҳтимоллиги металлларнинг электрод потенциаллари нисбати билан аниқланади, яъни қайтарувчи металл (Me₂) электрод потенциал қайтарилувчи метал (Me₁) потенциали қийматидан кичик бўлиши

керак.

$$E_{Me_2} < E_{Me_1}$$

10.1 – реакция шуни кўрсатадики, цементация жараёни давомида эритмада Me_1 нинг концентрацияси камайиб боради, Me_2 ники эса ортиб боради. Жараён металллар потенциаллари тенглашгунга қадар ($E_{Me_2} = E_{Me_1}$) давом этади ва мувозанат қарор топади. У ҳолда:

$$E^0_{Me_2} + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_{Me_2} = E^0_{Me_1} + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_{Me_1}$$

$$E^0_{Me_2} - E^0_{Me_1} = \frac{2,3RT}{F} [\lg (a^{1/n_1}_{Me_1} / a^{1/n_2}_{Me_2})] \quad (10.1)$$

Бундан

$$\lg (a^{1/n_1}_{Me_1} / a^{1/n_2}_{Me_2}) = (E^0_{Me_2} - E^0_{Me_1}) F / (2,3 : RT) \quad (10.2)$$

бу ерда a_{Me_1} ва a_{Me_2} – металллар ионларининг эритмадаги фаолликлари, n_1 ва n_2 – зарядлар сони.

10.2 – тенглама ёрдамида баъзи бир металллар фаолликларининг мувозанат шароитидаги нисбатлари ҳисоблаб чиқилган (10.1- жадвал). Келтирилган қийматлар шуни кўрсатадики, баъзи бир металлларни (маслан, мисни рух, темир ва никел билан) эритмалардан тўлиқ қайтариб чўктириш мумкин. Аммо амалда кинетик қийинчиликлар сабабли, айниқса, эритмадаги металл ионлари комплекс бирикма ҳолда бўлса, термодинамик мувозанатгача етиб бориш қийин. Маълумки, металлнинг электрод потенциали, унинг эритмадаги эркин ионларининг фаоллигига (концентрациясига) боғлиқ. Агар эритмада комплекс ҳосил қилувчи ион бўлса, металлнинг эркин ионлари камайиб кетади ва унинг электрод потенциали манфий томонга сурилади, у ҳолда системанинг электрод потенциали комплекснинг диссоцияланиши доимийлиги (K_d) билан аниқланади:

$$E^1 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln K_d$$

ионларнинг ҳар қандай концентрациясида электрод потенциали қуйидаги тенглама билан ҳисобланади:

$$E^1 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me A_m^{n-m}]}{[A^-]^m} \quad (10.3)$$

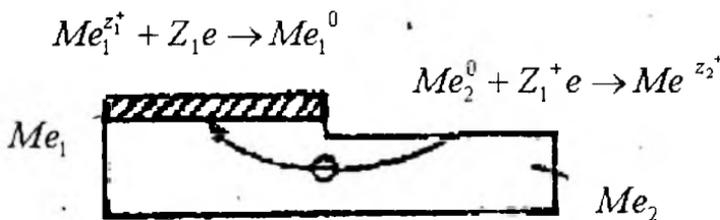
бу ерда A^- - бир валентли комплекс ҳосил қилувчи ион;
 m – комплекснинг координацион сони;
 n – металлнинг валентлиги.

Комплекс ҳосил қилувчи ион концентрациясининг ортиши билан металл электроманфийрок, комплекс концентрациясининг ортиши билан эса электормусбатроқ бўлиб боради. 10.2- жадвалда 10.3 – тенглама ёрдамида ҳисобланган баъзи бир металлларнинг синил эритмасидаги потенциал қийматлари келтирилган. 10.1 ва 10.2 – жадваллардаги қийматларни бир- бирига таққосласак (маслан, Zn/Zn^{2+} учун $E^0 = - 0,763$; $Zn/Zn(CN)_4^{2-}$ учун $E^0 = -1,338$) юқорида айтилган мулоҳазаларнинг тўғри эканлигини кўраимиз.

10.2. Цементация механизми ва тезлиги

Қайтарилши керак бўлган металл ионлари бор эритмага қайтарувчи металл туширилса, электрохимёвий таъсирланиш юз бериши натижасида қайтарувчи металл сиртида қайтарилувчи металл билан қопланган юза- катод ва шу вақтни ўзида қайтарувчи металл ионлашадиган юза- анод ҳосил бўлади (10.1- расм).

Қаттиқ эритмада бегона унсурларнинг борлиги, атомларни тебраниши ва дурлик панжарасидаги нуқсонларнинг мавжудлиги сабабли қайтарувчи металл сиртидаги атомлар бир хил энергияга эга эмаслар.



10.1- расм. Цементация жараёнининг схемаси

Шунинг учун металлнинг қайси нуқтасида атомларнинг электрод потенциаллари юқори бўлса, уша ерда катод юза, потенциали кичик бўлган ерда эса- анод юза ҳосил бўлади. Катод ва анод юзалари ўзаро туташ бўлганлиги учун электронлар аноддан катодга қараб, оқали. Бундай элементнинг ташқи занжири хизматини электролит ўтайди.

Катод юза ҳосил бўлгандан сўнг қайтарилаётган металл фақат шу юзага ўтиради, чунки тайёр дурланиш марказида дурланиш учун кам

энергия сарфланади. Цементация иккита кетма- кет боровчи босқичдан иборат:

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

2) электрохимёвий реакция содир бўлиши (ионларнинг катод юзасида зарядсизланиши, анод юзада ионланиши).

Электрохимёвий реакция оралиқ босқичлар орқали ўтади, катодда: ионнинг сув диполлари қуршовидан чиқиши ва катод юзага шимилиши, ионнинг металл атомига айланиши, дур пушти ҳосил бўлиши ва уни қайтарилган металл дурлик панжарасига жойлашиши; анодда: атомни ионланиши, ионнинг гидратланиши ва юзадан эритмага ўтиб тарқалиши.

Цементация жараёнининг тезлиги энг секин ўтадиган босқич тезлиги билан ўлчанади. Босқичларнинг тезлиги эса электроднинг қутбланиш сабабига ва унинг даражасига боғлиқ.

Қутбланиш деб, гальваник элементдан ток ўтганда электрод потенциалининг мувозанат қийматидан бошқа қийматига силжишига айтилади. Бу ходисага сабаб, электронларни аноддан кетиш ва катодга келиш тезлигининг электроддаги реакция (анодда ионланиш) сидир.

10.1 – жадвал.

Металларнинг электрод потенциаллари ва икки жуфт металл фаолликларининг мувозанат нисбати

Me ₂	Me ₁	Me ₂	Me ₁	aMe ₁ /aMe ₂
Zn	Cu	-0,763	+0,34	1,0 x 10 ⁻⁵³
Fe	Cu	-0,443	+0,34	1,3 x 10 ⁻²⁷
Ni	Cu	-0,23	+0,34	2,0 x 10 ⁻²⁰
Zn	Ni	-0,763	-0,23	5,0 x 10 ⁻¹⁹
Cu	Hg	+0,34	+0,798	1,6 x 10 ⁻¹⁶
Zn	Cd	-0,763	-0,402	3,2 x 10 ⁻¹³
Zn	Fe	-0,763	-0,44	8,0 x 10 ⁻¹²
Co	Ni	-0,270	-0,23	4,0 x 10 ⁻²

Металлар синилли комплексларнинг диссоциацияланиш доимийлиги (Kg) ва уларнинг нормал электрод потенциаллари (E⁰)

Комплекс	Kg	E ⁰
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	4 x 10 ⁻³⁶	-1,4600
Zn(CN) ₄ ²⁻	3,6 x 10 ⁻²⁰	-1,3380
Zn(CN) ₃ ⁻	1,15 x 10 ⁻¹⁷	-1,2640
Cu(CN) ₃ ²⁻	3,0 x 10 ⁻²⁹	-1,1691
Ni(CN) ₄ ²⁻	8,0 x 10 ⁻³¹	-1,1262
Cu(CN) ₆ ³⁻	7,2 x 10 ⁻²⁶	-0,9692
Cd(CN) ₄ ²⁻	1,6 x 10 ⁻¹⁹	-0,9595
Cu(CN) ₂ ⁻	3,0 x 10 ⁻²⁴	-0,8734
Cd(CN) ₃ ⁻	6,0 x 10 ⁻¹⁶	-0,8537
Pd(CN) ₄ ²⁻	1,0 x 10 ⁻⁵³	-0,7110
Au(CN) ₂ ⁻	3,5 x 10 ⁻⁴¹	-0,5430
Pt(CN) ₄ ²⁻	1 x 10 ⁻⁶⁰	-0,5330
Ag(CN) ₂ ⁻	1,7 x 10 ⁻²¹	-0,4294
Hg(CN) ₄ ²⁻	3,4 x 10 ⁻⁴²	-0,3732
Hg(CN) ₃ ⁻	1,4 x 10 ⁻³⁹	-0,2958

катодда зарядсизланиш) ва ионларнинг диффузия йўли билан аноддан кетиш ва катодга келиш тезликларидан анча юқорилигидир.

Катоднинг қубланишига сабаб, унга келаётган электронлар оқимига нисбатан катионлар зарядсизланишининг кечикишидир. Натижада катод атрофида манфий зарядлар (электронлар сони) ошади ва унинг потенциали манфийроқ томонга сурилади. Анодда эса ҳосил бўлган ионларни эритмага тарқалиш тезлиги электронларни ундан кетиш тезлигидан анча кичик бўлганлиги сабабли анодда мусбат зарядларнинг тўпланиб қолишидир. Натижада анод потенциали мусбатроқ томонга сурилади.

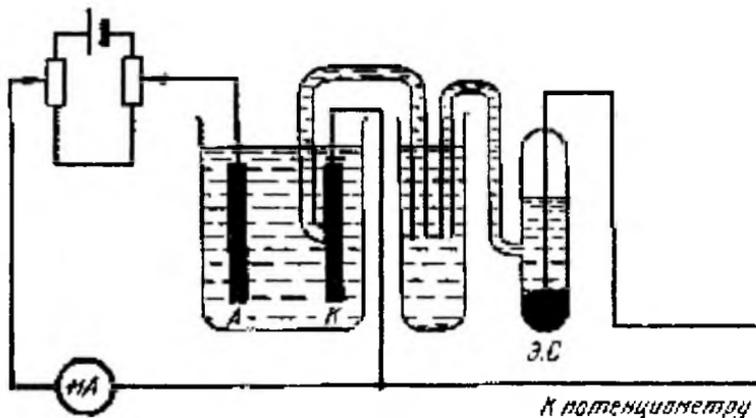
Электродларнинг қутбланиши концентрацион ва кимёвий қутбланишга фарқланади. Агар ионларнинг зарядсизланиши уларнинг катодга келиш оқимидан юқори бўлса, концентрацион қутбланиш, аксинча, ионларнинг зарядсизланиши (ионлашиши) уларнинг электрод юзасига келиш (ундан кетиш) тезлигидан кичик бўлса, кимёвий қутбланиш деб аталади.

Электрод жараёнининг тезлиги (қайси босқич секин ўтиши) ҳақида суз юритиш учун қутбланиш эгри чизигига мурожаат қилинади. Анод ва катодларнинг қутбланиш эгри чизикларини куриш учун

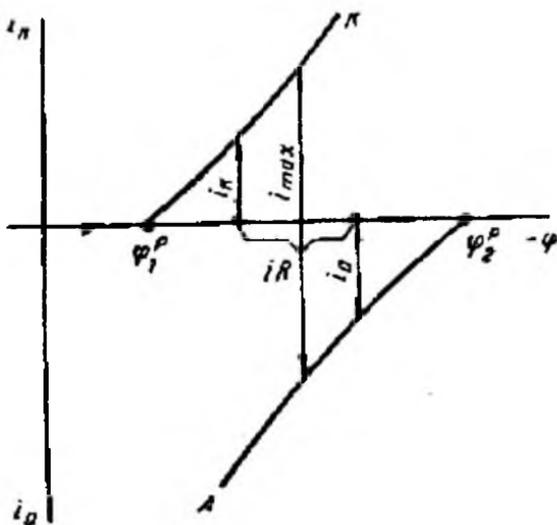
микроэлемент моделига (10.2-расм) ташқаридан турли қийматда ўзгармас ток берилиб, анод ва катод потенциалларининг (E_a , E_k ток кучи I) га қараб ўзгариши аниқланади ва ток зичлиги – потенциал ($i - E$) диаграммаси қурилади.

Цементацияни ўтиши (катодда қайтарилиш, анодда оксидланиш) учун катодга ютилаётган электронлар сони анодда ажралиб чиқаётган электронлар сонига тенг бўлиши керак. Бошқача қилиб айтганда, анодда ўтадиган реакциянинг тезлиги катодда ўтадиган реакциянинг тезлигига тенг бўлиши керак. Реакцияларнинг тезлиги эса анод ва катоддаги ток кўчига боғлиқ. У ҳолда $I_a = I_k$ бўлади. Айттайлик, S_k ва S_a – анод ва катод юзалари булсин ($S_a + S_k = 1$) у ҳолда $i_k = I_k / S_k$ ва $i_a = I_a / S_a$ – катод ва анод юзасидаги токнинг зичлиги. Бундан:

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



10.2-расм. Қутбланиш эгри чизигини қуриш учун микроэлемент схемаси.



10.3-расм. Кимёвий кутбланишнинг кутбланиш эгри чизиғи.

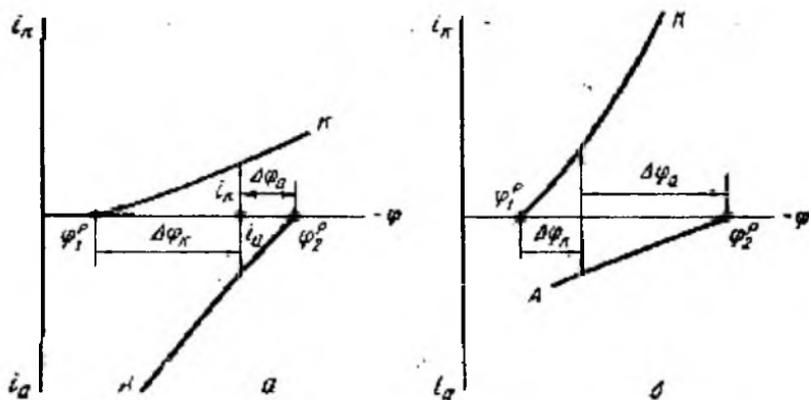
Кутбланиш эгри чизиғини қуриш учун микроэлементнинг анод ва катод юзаларини тенг қилиб олинади, яъни $S_a = S_k$ (у ҳолда $i_a = i_k$) ва координаталарда кутбланиш эгри чизиғи диаграммаси қурилади. Диаграмманинг кўринишига қараб жараённинг тезлигини чегараловчи босқич аниқланади.

Масалан, 10.3- расмда кимёвий кутбланиш ходисаси билан ўтадиган жараённинг кутбланиш эгри чизиғи кўрсатилган.

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

Потенциалларни ўзгариш микдори ўзаро тенг ($\Delta\phi_1 = \Delta\phi_2$).

электролитнинг қаршилиги бўлса, элементнинг ЭЮК $E = IR = \varphi_1 - \varphi_2$ бўлади. Агар $R=0$ бўлса, $E=0$. У ҳолда жараённинг тезлиги энг юқори қийматга эга бўлади. Агар $I_k = I_a$ бўлиб, катод потенциалнинг силжиши анодникига нисбатан катта бўлса ($\Delta\varphi_k > \Delta\varphi_a$) жараён тезлиги катодда ўтадиган реакция тезлигига боғлиқ бўлади (10.4-расм, а). Агар $\Delta\varphi_a > \Delta\varphi_k$ бўлса, жараёни чегараловчи босқич анодда ўтадиган реакция бўлади (10.4-расм, б).



10.4-расм. Катод (а) ва анод (б) даги реакцияларга боғлиқ бўлган кутбланиш эгри чизиги.

Каттик ва сув фазалар чегара сиртларида борадиган кўп жинсли реакциялар кинетикасининг умумий қонуниятларидан келиб чиқиб, катод ва анодда ўтадиган реакцияларнинг тезлиги қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$i_k = K_1 C^1 \exp \{-\omega_k / (RT)\} \quad (10.4)$$

$$i_a = K_2 \exp \{-\omega_a / (RT)\} \quad (10.5)$$

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

10.5 – тенгламада ионларнинг концентрацияси K_2 нинг қийматида ҳисобга олинади, чунки анод юзасида ионларнинг концентрацияси ўзгармас бўлади.

Электродлардаги реакцияларнинг тезлиги потенциалга, фаоллантириш энергияси эса потенциалнинг ўзгаришига боғлиқ. Маълумки, ўз тузи эритмасига туширилган металл юзасида икки қаватли электр қатлами ҳосил бўлади, бири – зич қатлам (δ - қалинлиги гидратланган ионлар радиусига тенг), иккинчиси – диффузия қатлами.

Металл юзаси билан эритма орасидаги потенциаллар айирмаси (φ) зич (Ψ) ва диффузия (Ψ^1) қатламидаги кўчланишнинг камайишлари йиғиндисига тенг: $\varphi = \Psi + \Psi^1$ бунда $\Psi \gg \Psi^1$ юқори концентрацияли эритмаларда $\Psi^1 = 0$ у холда

$$\varphi = \Psi$$

Кўпинча анод ва катодларнинг кутбланиш даражаси Тафел тенгламаси билан аниқланади:

$$-\Delta\varphi_k = a + b \lg i_k \quad (10.6)$$

$$\Delta\varphi_a = a + b \lg i_a \quad (10.7)$$

Агар $\Delta\varphi$ ни $\lg i$ га боғлиқлиги $\Delta\varphi - \lg i$ координатасида тўғри чизиган иборат бўлса (10.5-расм), жараён электрохимий кутбланиш билан бормаётганлигини кўрсатади. Графикдан тўғри чизик оғиш бурчаги ёрдамида коэффицент b ни $i=1, \lg i=0$ бўлганда ордината ўқидан коэффицент a қийматини ҳисоблаш мумкин 10.3- ва 10.4 – расмларда келтирилган кутбланиш эгри чизиклари аниқ бир вақтда олинган. Катод ва анод потенциалларининг вақ буйича ўзгаришини ўрганиш жараён хақида қушимча маълумот олишга ёрдам беради.

10.6 –расмда катод ва анод потенциалларининг вақт бўйича ўзгариши кўрсатилган. Агар жараённинг тезлиги анодда ўтадиға реакциянинг тезлиги билан ўлчанадиган бўлса (атомларнинг ионланиши секин борса), катод юза потенциалнинг қиймати олди манфийроқ томонга силжийди, сунгра қайтарилаётган металл потенциалига яқинлашади (10.6- расм, а).

Агар катионларнинг зарядсизланиши секин борса, катод юза потенциали электроманфий томонга сурилиб бориб вақт ўтиши билан қайтарувчи металл потенциалига яқинлашади (10.6 –расм, б).

10.6- расмда кўрсатилган жараёнларни таҳлил қиламиз. Фарқ қилайлик, кутбланиш эгри чизиклари текис кўринишга эга. У холда:

$$i_k = K_k \Delta\varphi_k; \quad i_a = K_a \Delta\varphi_a$$

Ток кучи $I = i_k S_k = i_a S_a$ бу ерда S_k ва S_a анод ва катоднинг юзалар Бундан:

$$I = K_k \Delta\varphi_k S_k = K_a \Delta\varphi_a S_a \quad (10.8)$$

$$IR = \varphi_k - \varphi_a = (\varphi_k^{Mc} - \varphi_a^{Mc}) - (\Delta\varphi_k - \Delta\varphi_a)$$

$$\Delta\varphi_k + \Delta\varphi_a = E^{Me} - IR \quad (10.9)$$

10.8 ва 10.9 тенгламаларни биргаликда ечиб, куйидаги тенгламани оламиз:

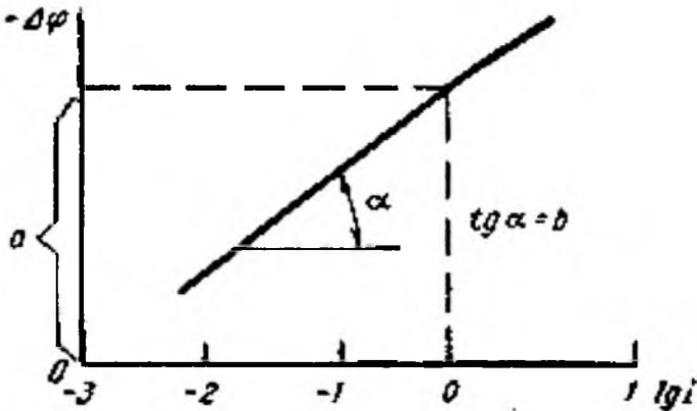
$$\Delta\varphi_k + K_k \Delta\varphi_k S_k / (K_a S_a) + RK_k \varphi_k S_k = E^{Me}$$

$$\Delta\varphi_k = \frac{E^{Me}}{1 + RK_k S_k + (K_k / K_a)(S_k / S_a)} \quad (10.10)$$

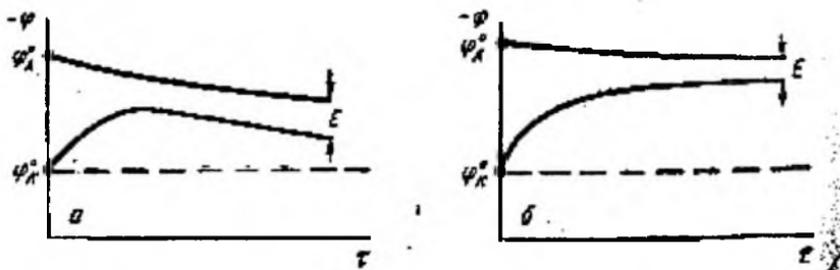
Худди шундай φ_a учун

$$\Delta\varphi_a = \frac{E^{Me}}{1 + RK_a S_a + (K_a / K_k)(S_a / S_k)} \quad (10.11)$$

10.10 ва 10.11 – ифодаларни тахлил қиламиз.



10.5 -расм. Ярим логарифм координатадаги катоднинг кутбланиш эгри чизиги.



10.6 –расм. Катод ва анод потенциалининг вақт бўйича ўзгариши; а) атом ионлашиши секин борганда; б) ионлар секин зарядсизланганда.

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

Аноднинг юзаси эса кам ўзгаради ва бошланғич қиймати S_0 га яқин бўлади. S_k/S_a нисбат нолдан биргача ўзгаради. S_a/S_k нисбат эса чексиздан биргача ўзгаради.

Анодда ўтадиган жараён суст бўлган ҳолни кўриб чиқамиз ($K_a \ll K_k$) (10.6 –расм, а). $\tau = 0$ да $S_k = 0$ бўлади. 10.10 –тенгламадан $\Delta\varphi_k = E^M$. Бошланғич дақиқаларда катод потенциали манфий томон сурилади. $\tau > 0$ да эса $\Delta\varphi_k \rightarrow 0$ ва $S_k \rightarrow S_0$, яъни катод потенциали мусбат томонга сурилиб, мувозанат қийматга яқинлашади.

10.11 –ифодадан $\tau = 0$ да $S_k = 0$ ва $S_a = S_0$, яъни бошланғич даврда анод потенциалининг ўзгариш қиймати жуда кичик:

$\tau > 0$ да $S_k \rightarrow S_0$ ва $S_a \rightarrow S_0$; $K_a \ll K_k$ ва $\Delta\varphi_a \rightarrow E^{Mc}$, демак анод потенциалининг силжиши мусбат томонга йуналган.

Худди шундай, $K_a \gg K_k$ бўлган ҳол учун (10.6 –расм, б) цементация жараёнини кўриб чиқамиз: $\tau = 0$ да $S_k = 0$ ва $\Delta\varphi_k = E^{Mc}$, яъни катод потенциали манфий томон сурилган. $\tau > 0$ да $S_k \rightarrow S_0$ ва $\Delta\varphi_k = E^M$, яъни катод потенциалининг манфий томонга силжиши анча камаяди: $\tau = 0$ да $S_k = 0$ ва $\Delta\varphi_k = 0$; $\tau > 0$ да $S_k \rightarrow S_0$ ва $\Delta\varphi_a > 0$, яъни анод потенциали мусбат томон силжийди.

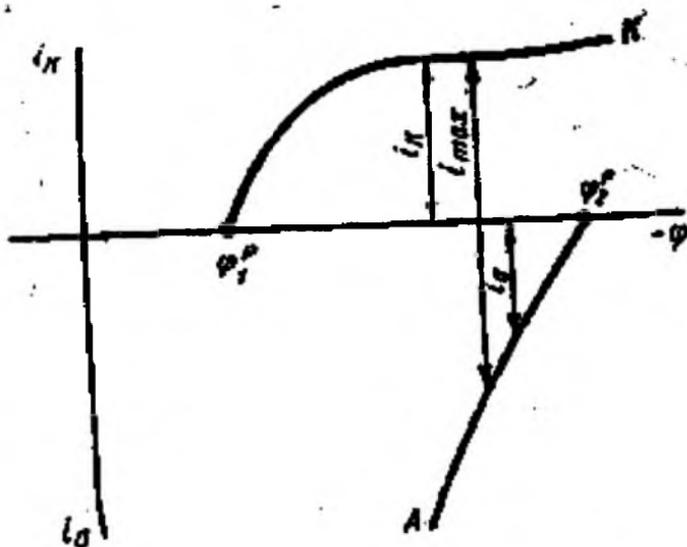
Агар цементация жараёнининг тезлиги ионларнинг катодга келиш тезлиги билан ўлчанадиган бўлса, кутбланиш эгри чизиғи 10.7 –расмдагидек кўринишга эга бўлади.

Бунда катодда ток зичлиги чегара катталигигача ўсиб боради $i_z = ZFDCo/\delta$ бу ерда D - диффузия коэффициентини; Co – электролитдаги

катионлар концентрацияси; δ -диффузион қатлам қалинлиги.

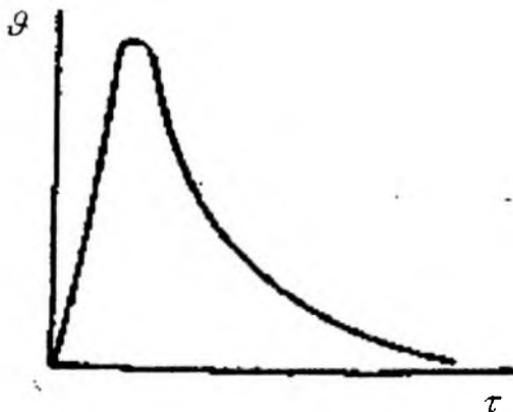
Анод эгри чизиғи кимёвий қутбланишга ухшаш бўлиб, тикрок бўлади. Диффузия тезлиги билан чегараланиш цементация жараёнининг охирида юз бериши мумкин, чунки бу вақтда қайтарилаётган металл ионларининг концентрацияси озайиб кетади.

Агар эритмага ўтаётган металл ионларининг концентрацияси шу металл тузининг эрувчанлик даражасига яқин микдоргача кўпайиб кетса, цементациянинг тезлиги диффузия тезлиги билан чегараланади. Чунки ионларнинг аноддан эритмага тарқалиши қийинлашади.



10.7- расм. Концентрацион қутбланиш даврида катод ва аноднинг қутбланиш эгри чизиғи.

Цементациянинг тезлиги ва жараёни чегараловчи босқичлар вақт ўтиши билан ўзгариб боради. Бунга сабаб, эритмада қайтарилаётган металл ионларининг камайиб бориши, чўкма қатламининг ортиши, катод ва анод юзаларининг ўзгаришидир. Шунинг учун жараёнининг тезлигини бошдан охиригача битта тенглама билан ифодалаб бўлмайди.



10.8-расм. Цементация тезлигининг вақтга боғлиқлиги

Цементациянинг умумий тезлиги 10.8 –расмда келтирилган кўринишга эга. Жараённинг бошланғич даврида унинг тезлиги бирдан кўтарилади. Бу катод юзанинг шаклланиш вақтига тўғри келади. Сўнгра эритманинг таркиби ўзгара бориши ва чўкма катламининг узиши сабабли жараённинг тезлиги аста-секин сусая бошлайди. Цементация кинетик, диффузион ёки оралик босқичларда ўтиши мумкин. Шунинг учун жараённинг солиштирма тезлиги қуйидаги умумий тенглама билан ифодаланади.

$$i = \frac{C_0}{\delta_1 / D_1 + \delta_2 / D_2 + 1 / K} \quad (10.12)$$

бу ерда: C_0 – Me_1 ни эритмадаги дастлабки концентрацияси; δ_1 – ташқи диффузион қатлам қалинлиги; δ_2 – чўкма қалинлиги; D_1 ва D_2 – диффузия коэффициентлари; K – электрохимик реакция тезлигининг доимийлиги. Унинг қиймати қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$K = [(2,3V) / (\tau S)] \lg (C_0 / C_\tau) \quad (10.13)$$

бу ерда: V – эритманинг ҳажми; S – юза; C_τ – чўктириляётган металнинг τ вақтдаги концентрацияси.

Агар чўкма катламининг қаршилиги катта бўлса, K қуйидаги ифода билан топилади:

$$K = (1/\tau) \ln(C_o / C_\tau) - (1/\tau) \beta(C_o - C_\tau) \quad (10.14)$$

бу ерда: β - диффузион қаршилиқ коэффициенти ($0 < \beta < 1$).

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

Маълумки, кинетик соҳада бораётган жараённинг тезлигини ошириш учун ҳароратни кўтариш керак. Аммо ҳамма вақт ҳам бу усул цементациясининг кўрсаткичларини яхшилашга олиб келмайди. Масалан, мисни рух билан чўктиришда ҳароратнинг ортиши жараённи тезлатади, кадмийни рух билан чўктиришда эса жараён секинлашади, чунки юқори ҳароратда кадмийни эритмада эриш жараёни тезлашади.

Чўктирилатган металлнинг (кадмий, никел) эритмада қайта эриши асосан цементация жараёнининг охирида кузатилади. Чунки бу вақтда анод юза жуда кичиклашиб қолган бўлади.

Цементациянинг тезлиги, қайтарувчи металлнинг фаоллигига ва солиштирма юзасига боғлиқ бўлади. Масалан, рух бугини конденсациялаб олинган кукун суюқ рухни ҳаво ёрдамида чанга айлантирилган кукундан фаолроқ бўлади ва цементация тезроқ ўтади.

Баъзи бир металллар (Co, Ni, Fe) рух билан чўктирилганда эритмада электромусбат ионларнинг (Cu^{+2}) бўлиши жараённинг тезлигини оширади. Бунга сабаб рух улар билан электрохимёвий жуфт (Cu - Zn) ҳосил қилади ва металллар (Co, Ni, Fe) ўта кўчланиши камроқ бўлган мис юзасида осонроқ қайтарилади.

Цементация жараёнида асосий реакциядан ташқари водород ажралиб чиқиши ва эриган кислороднинг қайтарилиши кўзатилади. Бу жараёнларнинг бориши қушимча сарф-ҳаражатларни келтириб чиқаради.

Агар анод юзанинг потенциали водород потенциалидан кичик бўлса, водород ажралиб чиқади. Водороднинг ажралиб чиқиш потенциали (φ_{H_2}) унинг шу эритмадаги мувозанат потенциали (φ_{H_2}) ва микрокатоддаги ўта кучланиш η_{H_2} кийматларининг йиғиндисига тенг:

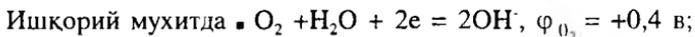
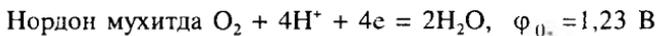
$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2} + \eta_{\text{H}_2} \quad (10.15)$$

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

Металл	Pb	Zn	Sb	Sn	Al	Cd	Cu	Ta
$-\eta_{\text{H}_2}$, В ...	1,05	0,83	0,63	0,63	0,58	0,51	0,48	0,46
металл....	Ge	Fe	Mo	Ag	Co	Ni	W	pt
$-\eta_{\text{H}_2}$, В ...	0,39	0,36	0,35	0,34	0,32	0,30	0,26	0,15

Водород ионлари концентрациясининг ортиши η_{H_2} нинг кийматини мусбат томонга суради. Шунинг учун водород ажралиши нордон эритмаларда кўзатилади.

Кислород юқори электромусбат потенциалга эга:



Кислороднинг сувли эритмалардаги эрувчанлиги кичик бўлганлиги сабабли унинг потенциали электроманфий томонга сурилади. Бу кислородни катоддан қайтарилишини чегаралайди. Аммо циан эритмасидан олтинни рух билан қайтаришда эритмада кислороднинг булиши жараёнга салбий таъсир қилади, чунки чўктирилган олтин қайта эритмага ўтади:



Шунинг учун цементациядан олдин эритма кислородсизлантирилади.

10.3 Амальгама ёрдамида қайтариш

Амальгама – металлларнинг симоб билан ҳосил қилган қотишмасидир. Металлларнинг симобдаги эрувчанлиги ҳар хил, баъзилари кўп, баъзилари эса умуман эримади. 10.3 –жадвалда баъзи бир металлларнинг симобдаги эрувчанлиги келтирилган.

Гидрометаллургияда эритмалардан металл ионларини симоб катод билан электролиз ёрдамида ёки амальгама ёрдамида қайтариш мумкин. Кўпинча цементация рух ёки натрий амальгамаси билан амалга оширилади.

Амальгама ёрдамида цементациялашнинг бир қатор афзалликлари бор, жумладан:

1. Симоб ва амальгамада водород потенциалининг ўта кўчланиш киймати юқори. Шунинг учун сувли эритмалардан оддий цементация ёрдамида ажратиб олиш мумкин бўлмаган металлларни амальгама ёрдамида қайтариш мумкин.

2. Бир қанча металлларнинг қайтарилиши ўз электрод потенциалларига нисбатан симоб электродда манфий томонга сурилган. Бу эса металлларни танлаб чўктиришга ёрдам беради.

3. Амальгамани фаоллаштириш хисобига қайтаришга қатнашаётган юзани доимо янгилаш ва бир хил ўлчамда ушлаб туриш мумкин.

Қаттиқ металл билан қайтаришда эса анод юза кичиклашиб боради.

10.3 –жадвал.

Металларнинг симобда эрувчанлиги (S) % (ат), 25⁰C

Метал	S	Метал	S	метал	S
J	70.3	K	2.3	Ag	0.079
Tl	43.7	Pb	1.93	Al	0.015
Cd	10.06	Bi	1.6	Cu	0.0079
Zn	6.4	Ca	1.48	Ni	7.6 x10 ⁻⁶
Na	5.3	Sn	1.21	Co	3.4 x10 ⁻⁶
Ga	3.6	Au	0.133	Fe	1.8 x10 ⁻⁶

$Me^{II+} + Me^0$ системаси электрод потенциалидан фаркли $Me(Hg)$
 $+ pe \rightarrow Me^{II+} + Hg$ системасининг электрод потенциали куйидаги
 тенглама билан ифодаланади:

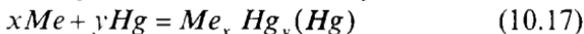
$$E = E_1^0 + - \frac{RT}{nF} \ln (a_{Me^{n+}} / a_{Me(Hg)}) \quad (10.16)$$

бу ерда $a_{Me(Hg)}$ – металнинг амальгамадаги фаоллиги;

E_1^0 – амальгама электродининг нормал потенциали.

Шундай қилиб, амальгаманинг потенциали металл ионларининг эритмадаги ва амальгамадаги фаолликлари нисбати функциясидир.

Маълумки, симоб металллар билан брикми, симобда эрийдиган интерметал брикма ҳосил қилиши мумкин:



У ҳолда электрод потенциалининг қиймати ($a_{Hg}=1$) да куйидаги ифода билан аниқланади:

$$E = E_x^0 + \frac{2,3RT}{xnF} \lg \frac{a_{Me^{n+}}^x}{a_{Me_x Hg_y (Hg)}} \quad (10.18)$$

$E_x^0 = E_1^0 - E^1$, E^1 – кимёвий брикма ҳосил бўлиш ҳисобига E_1^0
 нинг ўзгариши, $E^1 = -\Delta G / (nF)$ ΔG – интерметалл брикма ҳосил бўлиш Гиббс энергияси.

10.16 –ифода амальгаманинг потенциали асосан металлнинг амальгамадаги ва сувли эритмадаги концентрацияларига боғлиқлигини кўрсатади. Шунинг учун амальгаларнинг потенциалларини металл концентрацияси амальгамада ҳам, эритмада ҳам бир хил қийматга эга бўлган системалар учун поляррографда ўлчанади ва олинган қиймат ярим тўлқин потенциаллари деб аталади.

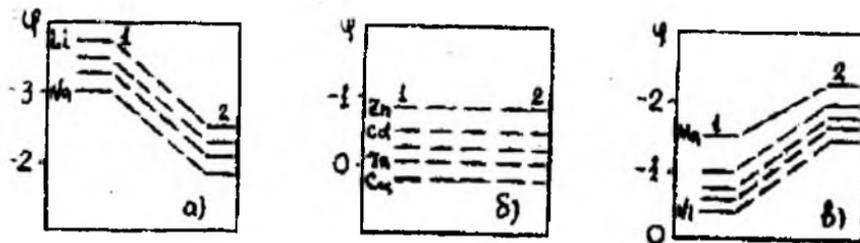
10.9– расмда металлларнинг нормал ва колемел электродига нисбатан ўлчанган ярим тўлқин потенциаллари кўрсатилган. Расмдаги

маълумотлардан металлари уч гуруҳга бўлиш мумкин:

1) Симобга юқори мойилликка эга бўлган металллар. Бу гуруҳга ишқорий ва ишқорий – ер металллар киради. Уларнинг ярим тулқин потенциаллари электромусбат томонга сурилган ва реакцияга киришувчанлик қобилятлари тоза ҳолдагига нисбатан амальгамада анча паст.

2) Симобда эрийдиган, аммо кимёвий бирикма ҳосил қилмайдиган металллар (Zn, Cd, Σ p, Tl, Bi). Буларнинг ярим тулқин потенциаллари нормал потенциалларидан фарқ қилмайди.

3) Симобга мойиллиги бўлмаган, унда кам эрийдиган металллар (Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn ва бошқалар). Уларнинг ярим тулқин потенциаллари нормал потенциалига нисбатан электроманфий томонга силжиган.



10.9 –расм. Металлларнинг нормал (1) ва ярим тулўин потенциаллари: а) – симобга мойлигини бўлган металллар; б) – симобда эрувчан металллар; в) –симобда кам эрувчан металллар.

10.9 –расмда келтирилган қийматларга асосланиб, эритмалардан металлари қайси амальгама ёрдамида чўктириш мумкинлигини аниқлаш мумкин. Масалан, кобальт, никель ва темирни рух амальгамаси билан қайтариб бўлмайди. Рух амальгамаси билан кадмий, индий ва таллийни осонгина қайтариш мумкин.

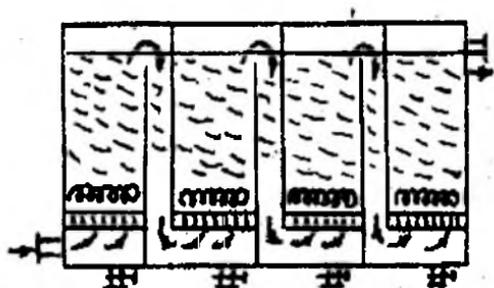
10.4. Цементация усуллари ва дастгоҳлари

Цементация усули қайтарилиши керак бўлган металлнинг ҳоссаларига, эритманинг таркибига, қайтарувчининг турига ва шаклига, эритма билан қайтарувчининг мулоқот вақтига ва эритманинг ҳажмига қараб танланади.

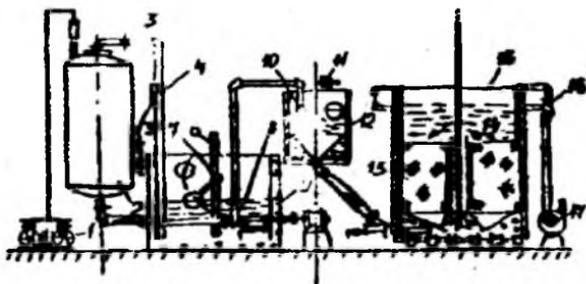
Ҳар қандай шароитда ҳам цементацияга келаётган эритма тиник ва бегона қаттиқ заррачалардан ҳоли бўлиши керак. Бегона, қаттиқ моддаларнинг бўлиши цементация жараёнини секинлаштиради ва олинган чўкманинг сифатини бузади. Эритмани тиник ҳолга келтириш учун, албатта, уни сузгичлардан ўтказиш керак. Саноатда эритмаларни сузиш учун кўпроқ кум, рамали вакуум ёки рамали пресс-сузгичлардан фойдаланилади.

Қуйида баъзи бир металлارни эритмалардан цементация усули билан ажратиб олиш технологияси ва дастгоҳлари билан танишиб чиқамиз.

10.10–расмда олтинни синил эритмасидан рух парахаси билан қайтариш дастгоҳининг схемаси келтирилган. Дастгоҳ тўғри тўрт бурчак шаклида бўлиб, пўлат ёки ёғоч тахтадан ва темир бетонидан ясалиши мумкин. У экстрактор деб аталади. Экстрактор секцияларга бўлинган. Секцияларнинг туби галвирсимон бўлиб (1); унинг устига рух парахаси (кириндиси) жойлаштирилади. Эритма параха (2) қатламидан сизиб ўтиб кейинги бўлинмага тушади. Экстракторда эритма илон изи ҳаракат қилади ва қайтарувчи билан бир неча бор учрашади.



10.10-расм. Экстракторнинг схемаси.



10.11- расм. Цементациялаш дастгоҳининг схемаси.

Цементация давомида рух парахасининг ўлчами кичиклашиб бориб, галвир тешиклари орқали экстрактор тубига тушади.

Чуктирилган олтин ва рух майдаси экстракторнинг тубида тупланеди ва вакти-вакти билан махсус кувур ёрдамида экстрактордан чиқариб турилади.

10.11 –расмда синил эритмасидан олтинни рух кукуни билан пементациялаш дастгоҳининг схемаси кўрсатилган. Бунда тиник эритма йиғувчи бакка (1) берилади ва ундан деайраторга (2) ўтказилади. Деайратор вакуум насосга уланган бўлиб, эритмани кислородсизлантиришга ёрдам беради.

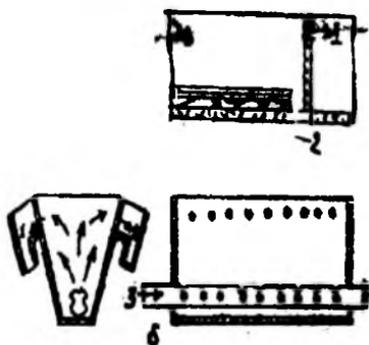
Кислородсизлантирилган эритма аралаштиргичга (3) ўтказилади.

Бу ерда эритма рух кукуни ва кўрғошин тузининг эритмаси билан аралаштирилади ва сузгичга (4) юборилади.

Цементация жараёни сузгичда давом этади, чунки эритма сузгичдаги рух кукуни қатламидан ўтказилади.

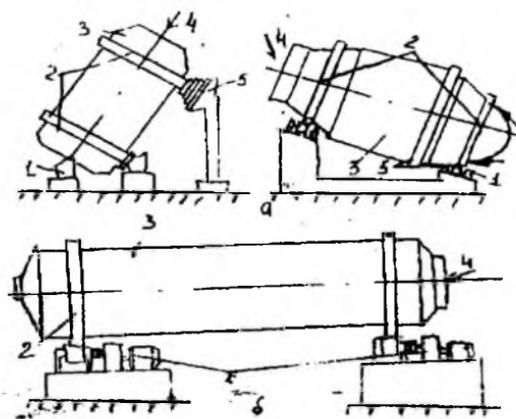
Хозирги даврда цементациялаш учун саноатда энг кенг тарқалган дастгоҳлардан нов, айланувчи барабан, тослар, аралаштиргичли чан ва конуссимон дастгоҳлардир. 10-12 –расмда цементациялаш нови кўрсатилган. Бу дастгоҳ тахтадан ёки темир бетондан қилинади. Нов 1-3⁰ қиялик билан ўрнатилган бўлиб, кенглиги 0,5-2,0 м, чуқурлиги 0,8-1,5 м, узунлиги эса эритманинг хажмига боғлиқ бўлади.

Новнинг пастки қисмига тахтадан қилинган галвирсимон панжара ўрнатилган бўлиб, унинг устига темир кириңдилари жойлаштирилади. Эритма галвир ва кириңди қатламидан ўтиб, махсус тешиклар орқали чиқариб юборилади.



10.12–расм. Цементациялаш новининг схемаси.

Чуктирилган мис кукуни нов тубида йиғилади ва у ерда даврий чиқарилиб турилади.



10-13–расм. Тик ва ётиқ барабан цементаторларнинг схемаси.

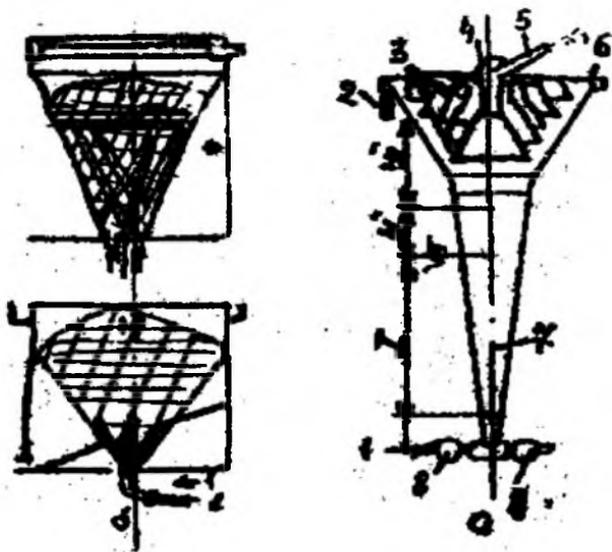
Цементациялаш новлари содда, арзон, энергия танлаб қилмайди, аммо узун. Эритманинг тезлиги $0,5-3 \text{ м}^3/\text{мин}$; новнинг махсулдорлиги $0,7-1,6 \text{ м}^3/\text{соат}$.

10.13–расмда айланувчи барабан схемаси келтирилган. Бундай дастгоҳлар биринчи марта Чили корхоналарида ишлатилган. Барабан ўронзадан ясалган бўлиб, унинг ички қисми мис билан қопланган. Барабаннинг диаметри $2,1 \text{ м}$, узунлиги 3 м , айланиш тезлиги 8 айл./мин . Барабан цементлагич ихчам, эритма билан қайтарувчи яхши мулоқотда бўлади. $94-97 \%$ мисни чўктиришга имкин беради.

Барабан цементлагични тахта ёки темирдан ҳар хил ҳажмда исаш мумкин.

«Кинекот» (АКШ) фирмасининг корхоналарида эритмадан мисни ажратиб олиш учун конус цементаторлар ишлатилади (10.14 – расм).

Дастгоҳнинг кенглиги $4,3-4,5 \text{ м}$ ва баландлиги $7,3-8,0 \text{ м}$ бўлиб, чанга ухшайди. Чаннинг ичига баландлиги $3,1-3,6 \text{ м}$ бўлган тескари конус ўрнатилган. Конуснинг учидан бир неча най орқали эритма берилади. Конус 15 т темир қириндиси билан тўлдирилади. Эритма қайтарувчи қатламидан ўтиб, чанда тўпланadi. Бу билан бирга, чўкмага ушган мис кукунини ювиб чанга ўтказadi. Мис чаннинг тубида ўпланadi. Бу дастгоҳ ёрдамида бир кунда 10000 м^3 эритмадан 98% мис ажратиб олинади.



10.14-расм. Конус-цементатор.

10.14,б-расмда конуссимон цементлаш дастгоҳининг бир тури кўрсатилган. Эритма конуснинг учидан берилади ва у юқорига қараб ҳаракатланади. Юқрига кўтарилган сари эритманинг тезлиги камайиб боради. Бу қайтарувчининг ўлчами бўйича таснифланишини таъминлайди (каттароқ заррача пастда, майдаси юқорида). Дастгоҳнинг юқори қисмида бир нечта конус симон тўсиқлар бўлиб, улар майда мис заррачаларини эритма билан чиқиб кетишидан сақлайди. Бу дастгоҳнинг унумдорлиги юқори ва 99 фоиз мисни чўктиришга имкон беради.

БЕШИНЧИ БЎЛИМ

Гидрометаллургияда тиндириш, сузиш ва чўкмаларни ювиш жараёнлари

Ҳар хил фазалардан (масалан, суюклик-қаттиклик) ташкил топган аралашмалар кўп жинсли система деб аталади. Кўп жинсли системалар ишлаб чиқариш шароитида технологик жараёнларни амалга ошириш пайтида ҳосил бўлади. Заррачалари жуда майда бўлган фаза дисперс (ёки ички) фаза дейилади. Дисперс фаза заррачаларини ўраб турган фаза эса дисперсион (ёки ташки) фаза (мухит) дейилади.

Фазаларнинг физик ҳолатига кўра турли жинсли системалар куйидаги гуруҳларга: суспензиялар, эмульсиялар, кўпиклар, чанглар, тутунлар, туманларга бўлинади.

Суюклик ва қаттиқ модда заррачаларидан ташкил топган аралашмалар суспензия дейилади. Қаттиқ модда заррачаларининг ўлчамига кўра суспензиялар шартли равишда куйидагича таснифланади: дағал суспензиялар (заррачалар ўлчами 100 мкм дан ортик); майин суспензиялар (заррачалар ўлчами 0,5-100 мкм); лойқа (заррачалар ўлчами 0,1-0,5 мкм); коллоид суспензиялар (заррачалар улчами 0,1 мкм дан кичик). Таркибида кўп микдорда қаттиқ заррачалар бўлган суспензия бўтана деб аталади.

Эмульсиялар икки хил, ўзаро бир-бирида эримайдиган суюкликларнинг аралашмасидан иборат бўлиб, бунда биринчи суюкликнинг ичида иккинчи суюкликнинг томчилари тарқарган бўлади. Дисперс фаза заррачаларининг улчамлари кенг интервалда ўзгариши мумкин.

Суспензия, эмульсия ва коллоидларнинг хоссалари бир-бирига ўхшаш бўлади. Бу системаларнинг асосий тавсифи - уларнинг турғунлигидир. Суспензиянинг турғунлиги дисперс фазанинг ўлчамига, фазалар ўртасидаги зичликлар фарқига, мухитнинг қовушқоклигига, ҳароратга, бегона моддаларнинг бир-йўклигига ва бошқа омилларга боғлиқ.

Саноатда кўп жинсли системаларни ташкил этувчи фазаларга ажратишга тўғри келади. Гидрометаллургия саноатида кўп жинсли системаларни ажратиш учун куйидаги усуллардан фойдаланилади: 1) чўктириш; 2) сузиш; 3) центрифугалаш.

Оғирлик кучи, инерция кучи (жумладан, марказдан қочма куч), ёрдамида кўп жинсли системалар таркибидаги қаттиқ заррачаларни ажратиш чўктириш деб аталади. Агар чўктириш оғирлик кучи таъсирида олиб борилса, бу жараён тиндириш деб юритилади. Тиндириш асосан турли жинсли системаларни бирламчи ажратиш учун

ишлатилади.

Сузиш – суюқ аралашмаларни ғовак тўсиқ-сузгич ёрдамида ажратишдан иборат. Бу жараёнда ғовак тўсиқ суюқликни ўтказиб юборади, мухитдаги қаттиқ модда заррачаларини эса ўзида ушлаб қолади. Сузиш босим ёки марказдан қочма куч таъсирида олиб борилади ва асосан суюқликни қаттиқ моддадан тўлиқ тозалаш учун ишлатилади.

Центрифугалаш – суспензия ва эмульсияларни марказдан қочма куч таъсирида яхлит ёки ғовак тўсиқлар ёрдамида ажратиш жараёнидир. Центрифугалаш жараёнида чўкма ва суюқлик фазалари (фугат) ҳосил бўлади.

11 - боб. Тиндириш (чўктириш)

11.1. Тиндириш қонуниятлари

Гидрометаллургияда катта ҳажмда бўтана ҳосил бўлади. Бўтанга ишлов берилгандан сўнг уни фазаларга ажратиш керак. Бўтанани фазаларга ажратиш учун эса асосан тиндириш (чўктириш) усулидан фойдаланилади. Чунки бу усул оддий, кам ҳарж, кўп меҳнат талаб қилмайди. Лекин тиндириш қурилмалари катта майдонни эгаллайди. Масалан, олтин ажратиш олиш фабрикаси умумий майдонининг 25 фоизини тиндиргичлар эгаллайди. Шунинг учун тиндириш қонуниятларини ўрганиб, чўкиш жараёнини тезлаштириш анча иқтисодий самара беради.

Чўкиш тезлигини аниқлаш учун олинган шарсимон қаттиқ заррачанинг суюқлик мухитида эркин чўкиши текширилади. Бунда заррачага оғирлик кучи m , кўтариш кучи A ва мухитнинг қаршилик кучи R таъсир қилади. Чўктиргичнинг ҳаракатлантирувчи кучи родини оғирлик ва кўтариш кучлари ўртасидаги фарқ, яъни заррачаларнинг суюқликдаги оғирлиги бажаради:

$$P = -m + A = \frac{\pi d^2}{6} g \cdot (\rho_k - \rho_{\text{мух}}) \quad (11.1)$$

бу ерда: d – заррача ўлчами, м; g – оғирлик кучи тезланиши, м/с^2 ;
 ρ_k – заррачанинг зичлиги, кг/м^3 ; $\rho_{\text{мух}}$ – мухитнинг зичлиги, кг/м^3 .

Мухитнинг қаршилиги R заррача йўналишига қарама-қарши бўлиб, ишқаланиш ва инерция кучларига нисбатан катта бўлади. Стокс қонунига кўра, ламинар маромда шарсимон заррачанинг чўкишида мухитнинг қаршилик кучи куйидаги тенглама билан топилади:

$$R = 3\pi d\mu\omega_g \quad (11.2)$$

бу ерда: μ - муҳитнинг динамик қовушқоқлиги, н.с/м²; ω_g - заррачанинг эркин чўкиш тезлиги, м/с.

Чўкаётган заррача дастлаб тезроқ чўкади, бир оз вақт ўтгач муҳитнинг қаршилик кучи ҳаракатлантирувчи кучга тенглашганда ўзгармас тезлик билан бир текисда чўка бошлайди:

Демак, заррача ўзгармас тезликка эга бўлганда $R=P$ бўлади. R ва P нинг қийматларини тенглаштириб, қуйидагиларни оламир:

$$\frac{\pi d^3}{6} g (\rho_k - \rho_m) = 3 \pi d \mu \omega_r$$

бундан чўкиш тезлиги

$$\omega_r = \frac{d^2 g (\rho_k - \rho_m)}{18 \mu} \quad (11.3)$$

11.3. – тенглама Стокс тенгламаси деб юритилади ва $Re < 2$ бўлганда ишлатилади. Турбулент маромда ($Re > 500$ бўлганда) инерция кўчлари ишқаланиш кучларидан устун келади. У ҳолда қаршилик кучи R Ньютон қонунига кўра топилади:

$$R = KF \frac{\rho_m \omega_r}{2} \quad (11.4)$$

бу ерда: K – қаршилик коэффициенти.

Агар $Re > 500$ бўлса, $K = 0,44$.

Агар $2 < Re < 500$ булса, $K = 18,5 / Re^{0,6}$.

F – заррачанинг ҳаракат йўналишига перпендикуляр бўлган текисликка туширилган проекцияси.

Масалан: шарсимон заррача учун $F = \pi d^2 / 4$

Re – Рейнольдс мезони, $Re = \omega_r \rho_m / \mu$

Турбулент маром учун қуйидаги тенгликни ёзиш мумкин:

$$\frac{\pi d^3}{6} g (\rho_k - \rho_m) = KF \frac{\rho_m \omega_r^2}{2}$$

g , K ва F нинг қийматларини тенгламага қуйгандан сунг чўкиш тезлиги

$$\omega_r = 5,45 \sqrt{\frac{d(\rho_k - \rho_m)}{\rho_m}} \quad (11.5)$$

Шарсимон бўлмаган заррачаларнинг чўкиш тезлиги қуйидагича аниқланади:

$$\omega = v\omega_r \quad (11.6)$$

бу ерда: v – шакл коэффициенти ва

$v = 0,77$ – думалок зарра учун.

$v = 0,43$ – лаппаксимон зарра учун.

$v = 0,66$ – учбурчак шаклдаги зарра учун.

(11.3), (11.5) ва (11.6) тенгламалар оркали алоҳида олинган заррачанинг суюқлик муҳитдаги эркин чўкиш тезлиги аниқланади.

Амалда чўктириш жараёни маълум ҳажмда қаттиқ заррачаларнинг концентрациялари юқори бўлган муҳитда олиб борилади. Бунда сиқилган ҳолатдаги чўкиш юз беради. Сиқилган ҳолатдаги чўкиш тезлиги (ω_c) эркин чўкиш тезлигидан кичик бўлади, яъни $\omega_c < \omega_s$, чунки сиқилган ҳолатдаги чўкишда умумий қаршилиқ муҳитнинг қаршилиги ва заррачаларнинг ўзаро бир-бирига ишқаланиши ҳамда урилиши натижасида ҳосил бўлган қаршилиқлар йиғиндисига тенг бўлади.

Сиқилган ҳолатдаги чўкиш тезлигини аниқлаш учун қуйидаги умумий тенгламадан фойдаланилади:

$$Re = \frac{Ar \varepsilon^{4,75}}{18 + 0,6 \sqrt{Ar \varepsilon^{4,75}}} \quad (11.7)$$

Бу ерда $Ar = d^3 \rho g (\rho_k - \rho_w) / \mu$; Ar – Архимед мезони;

$\varepsilon = (V_0 - V) / V_0$ ε – суюқликнинг бўтанадаги ҳажмий улуши;

V_0 – суюқликнинг бўтанадаги ҳажми, m^3 ;

V – қаттиқ заррачаларнинг бўтанадаги ҳажми, m^3 .

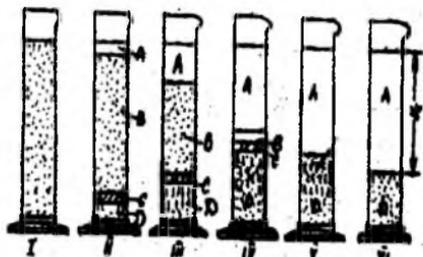
Шарсимон қаттиқ заррачаларнинг сиқилган ҳолатдаги чўкиш тезлигини қуйидаги ифодалар оркали ҳисоблаш мумкин:

$$\omega_c = \omega_s \varepsilon^2 10^{-1,82(1-\varepsilon)}, \text{ агар } \varepsilon > 0,7 \text{ бўлса} \quad (11.8)$$

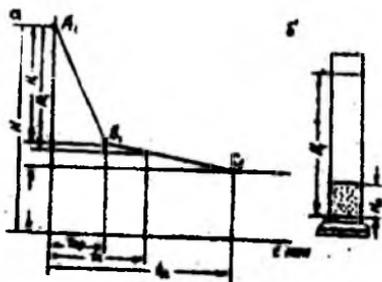
$$\text{ёки } \omega_c < \omega_s \frac{0,123\varepsilon^3}{1-\varepsilon}, \text{ агар } \varepsilon \leq 0,7 \text{ бўлса} \quad (11.9)$$

11.2. Чўкиш тезлигини тажриба йўли билан аниқлаш

Чўкиш тезлигини тажриба йўли билан аниқлаш учун текширилаётган бўтананинг намунаси цилиндрга жойлаштирилиб, маълум вақт давомида тиндирилади (11.2 –расм). Цилиндрга миллиметрларга бўлинган қоғоз ёпиштирилган бўлади.



11.2-расм. Чўкиш тезлигини аниқлаш.



11.3 –расм. Чўкиш графиги.

Биринчи цилиндрда (I) дастлабки бўтана кўрсатилган. Маълум вақтдан сўнг цилиндрнинг баландлиги бўйича бўтана қатламларга ажралади: А – тиниқ суюқлик; В – чўкаётган қатлам; С – оралик қатлам; Д – зичлашаётган қатлам (II ва III цилиндрлар). Кейин (III ва IV цилиндрлар) А ва Д қатламлар қалинлашиб боради. В – қатлам эса озаяди. Тиндириш давом эттирилса (V цилиндр) В ва С қатлам йўқолиб, А қатлам ва Д қатлам бир-бири билан учрашади. Бу вақтда чўкиш жараёни секинлашади. VI цилиндрда узок вақт давомида чўкма зичлашиб, унинг ҳажми озайганлиги кўрсатилган. Демак, чўктириш жараёни А ва Д қатламлари учрашган вақтгача давом эттирилади. Бу вақт критик нуқта деб аталади.

11.3 –расмда чўктириш жараёнининг графиги кўрсатилган. Бунда абсцисса ўқига чўктириш вақти, ордината ўқига эса А қатламнинг баландлиги қуйилган. A_1 нуқта тиниқ қатламни ҳосил бўлиш дақиқасига тўғри келади. Тиниқ қатлам кенгайя бориб, B_1 нуқта (критик нуқта) га келади. Сўнгра чўкма зичлашиб, тиндириш жараёни C_1 нуқтада тамом бўлади.

Графикда қуйидагича белгилаймиз:

H – цилиндрдаги бўтананинг умумий баландлиги;

H_1 – эркин чўкиш қатламининг баландлиги;

H_2 – зичлашиш баландлиги;

H_3 – чўкманинг баландлиги;

$\tau_{кр}$ – B_1 нуқтагача чўктириш вақти;

τ – тўлиқ чўктириш вақти.

Чўктириш эгри чизиғи ёрдамида қаттиқ заррачаларнинг чўкиш тезлигини аниқлаш мумкин:

меъёрий тезлик (м/с)

$$v_0 = H_1 / \tau_{кр}$$

Берилган қуюлтириш даражасигача чўктириш тезлиги:

$$v_i = H_i / \tau_i$$

Амалда юқорида келтирилган қатламларни аниқ кўриш қийин. Тиник қатламни кузатиб бориш ва унинг баландлиги тез-тез улчаб туриш катта аҳамиятга эга.

Жараённинг ўртача тезлигини аниқлаш учун бошланғич ва охириги қуюклик даражасини белгилаш керак, яъни (II.3 – расм, б)

$C : K = n_1$ – бошланғич қуюклик даражаси;

$C : K = n_2$ – охириги қуюклик даражаси;

Q – бўтанадаги каттик модаларнинг миқдори;

$V_1 H_1$ – бўтананинг дастлабки ҳажми ва баландлиги;

у ҳолда $V_1 = Q n_1$; $V_2 = Q n_2$

бундан $V_1 / n_1 = V_2 / n_2$; $V_1 / V_2 = H_1 / H_2$ бўлганлиги учун

$$\frac{H_1}{n_1} = \frac{H_2}{n_2} \quad \text{ва нихоят } H_2 = H_1 \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

Тажрибада H_1 баландлик ўлчаниб (II.3 – расм, б); тенглама ёрдамида H_2 аниқланади ва жараённинг ўртача тезлиги қуйидаги ифода билан ҳисобланади:

$$\rho_y = (H_1 - H_2) / \tau, \quad \text{м/с}$$

11.3. Чўктириш жараёнини жадаллаштириш усуллари

Гидрометаллургияда ҳосил бўладиган бўтаналардаги каттик заррачаларнинг ўлчамлари кенг интервалда бўлиб, миллиметрлардан то микроннинг улушигача катталиқдаги заррачалардан иборат. Бўтанани фазаларга ажратишда йирик заррачалар қийинчилик туғдирмайди, улар узларининг оғирлик кучи ҳисобига осонгина чўкиши мумкин. Майин суспензия, лойка ва коллоид даражасидаги майда заррачалар эса жуда секин чўқади. Улар хатто узоқ вақт давомида чўкмаслиги ҳам мумкин. Чунки бу заррачаларнинг оғирлик кучи муҳит қаршилигини енгиб ўта олмайди. Бундай заррачаларнинг чўкиши учун улар бир-бири билан бирикиб, йирик зарра ҳосил қилиши керак.

Аммо, ўта майда заррачаларнинг сирти катта бўлганлиги учун суюқликдаги ионлар уларга осон ёпишади, яъни адсорбцияланади. Натижада барча заррачалар мусбат ёки манфий зарядга эга бўлиб, бу заррачалар бир-биридан қочади, бу эса коллоид эритманинг барқарор бўлишига олиб келади. Зарядланган коллоид заррача эритмадан қарама-қарши зарядли ионларни тортиб олишга интилади, натижада заррача билан суюқлик орасида қарама-қарши зарядли ионлар қавати, яъни қўш электр қават вужудга келади.

Суюқ фазадаги қарама-қарши зарядли ионлар икки куч

таъсирида туради: бу кучлардан бири электростатик куч бўлиб, коллоид заррачалар ионларни ана шу куч билан тортади, иккинчиси эса суюқлик заррачаларининг иссиқлик ҳаракат кучи бўлиб, бу куч қарама-қарши зарядли ионларни тарқатиб юборишга интилади, яъни бу ионлар диффузилланишга ҳаракат қилади. Бир-бирига қарама-қарши ана шу электростатик ва диффузион кучлар таъсирида коллоид заррача атрофида қарама-қарши зарядли ионларнинг диффузион атмосфераси ҳосил бўлади, яъни дисперсион муҳит сув бўлса, заррачалар сув диполлари қуршовида бўлади.

Бундан ташқари, суюқлик қаттиқ заррачага (ёки заррача суюқликка) нисбатан ҳаракатланганда қўш электр қаватнинг адсорбцион ва диффузион қаватлар чегарасида электрокинетик потенциали (ёки дзета-потенциал) ҳосил бўлади. Уни ξ - ҳарфи билан белгиланади. Бу ходиса ҳам заррачаларнинг бир-бири билан ёпишиб, йириклашишига тусқинлик қилади.

Демак, чўктириш жараёнини жадаллаштириш учун заррачаларни бир-бири билан бирикишига ҳалакит берувчи юқорида зикр этилган кучларни бартараф этиш керак бўлади. Бу қуйидагича амалга оширилиши мумкин.

1. Суспензияни қиздириш йўли билан: бунда суспензиянинг қовушқоклиги камайиши натижасида заррачалар бир-бирига яқинлашиш ва бирикиш имкониятига эга бўлади.

2. Суспензияга магнит майдонида ишлов бериш йўли билан: бунда магнитланиш хусусиятига эга бўлган заррачалар магнитланиб, бир-бирини кўчлироқ тортиш кўчига эга бўлади ва бирлашиб йирик зарра ҳосил қилади.

3. Суспензияга, ундаги қаттиқ заррачаларнинг зарядларига қарама-қарши ишорали ионлари, молекулалари бўлган моддалар – аорганик электролитлар (ишқорлар, кислоталар, тузлар), коллоидлар (желатина, агар-агар, сапонин), сирт-фаол органик моддаларнинг сувдаги эритмалари (юқори молекуляр спиртлар, кислоталар, эфирлар) қўшиш йўли билан: бунда қўшилган реагентлар таъсирида заррачалар зарядсизланиб, уларнинг электрокинетик потенциали 0,03 В гача пасайиши сабабли ўзаро бирикиш имкониятига эга бўлади, бундан ташқари, бўтанага қўшилган модда молекулалари қутбланган томони билан заррачага шимилиб, зарядсиз томони ташқарига қараган бўлганлиги сабабли, заррача нам юкмас (гидрофоб) бўлиб, сув диполлари қўршовидан озод бўлади ва бир-бири билан Ван-дер-вальс тортиш кучи ҳисобига ўзаро бирикиб (коагуляцияланиб) йирик зарра (пага) ҳосил қилади.

4. Суспензияга чизикли тузилишига эга бўлган юқори полимерли – табиий (крахмаллар, дурадгорлик елимлари) ва сунъий

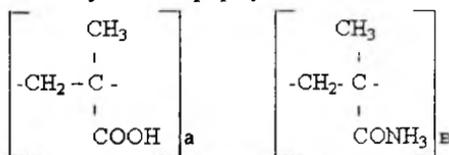
(полиакриламид, “комета”, “метас” реагентлари) бирикмаларни кўшиш йўли билан: бунда қаттиқ заррачалар қўшилган реагентнинг юпка пардаси билан ўраб олинади ва шу полимер молекулаларининг ўзаро тортишиш кучи ҳисобига заррачалар бир-бирига ёпишади. Бу жараён флокуляцияланиш деб аталади.

Ишлаб чиқаришда кенг ишлатилаётган полиакриламид (ПАА) нинг тузилиши формуласи:

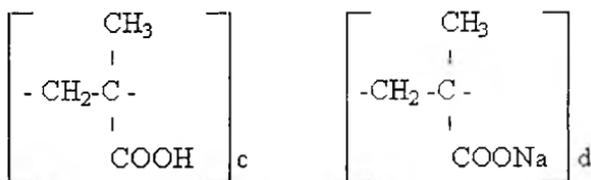


ПАА нинг молекуляр массаси $0,5 \times 10^6$ дан $5,3 \times 10^6$ гача бўлиб, 8% эритма ҳолда чиқарилади. Сувда яхши эрийди. Бўтананага 4 - 40 г/т дан 30 - 200 г/т гача қўшилади (қаттиқ заррача ҳисобидан).

“Метас” нинг тузилиш формуласи:



«Комета»нинг молекуляр массаси 300 000 га тенг, у 0,05% ли эритма ҳолда ишлатилади.



11.4. Тиндиргичлар

Бўтанани тиндириш йўли билан фазаларга ажратиш учун тиндиргичлар (чўктиргичлар, қуюлтиргичлар деб ҳам аталади) дан фойдаланилади. Тиндиргичлар катта хажмли идиш (чан) бўлиб, цилиндр ёки пирамидасимон шаклга эга. Бўтана тиндиргичга даврий, узлуксиз ёки ярим узлуксиз берилиши мумкин. Бўтананадаги қаттиқ заррачалар секин-аста чўка бошлайди, идиш тубида зичлашади. Тиник суюқлик эса идишнинг юқори қисмида тупланиб, махсус мосламалар орқали чиқазиб турилади. Чўкма эса дастгоҳнинг остки қисмидан

тушириб олинади.

Бутанани тавсифловчи катталиклар:

1 м³ бутанадаги қаттик (V_k) ва суюк (V_c) фазаларнинг ҳажмлари

$$V_k = \frac{K}{\gamma} ; \quad V_c = \frac{\gamma - K}{\gamma} \quad (11.10)$$

Масса бўйича суюқлик ва қаттик фазалар нисбати

$$C : K = n = \frac{(\gamma - K)1000}{\gamma K} \quad (11.11)$$

1 м³ бутанадаги қаттик фазанинг массаси (кг)

$$K = \frac{\gamma 1000}{n\gamma + 1}$$

(11.12)

бутананинг зичлиги (кг/м³)

$$\gamma_6 = 1 + \frac{(\gamma - K)1000}{\gamma} \quad (11.13)$$

масса бўйича қаттик заррачаларнинг концентрацияси

$$C = \frac{K - 100}{\gamma}, \% ; \quad K = \gamma \frac{\gamma_\delta - 1000}{\gamma - 1000} \quad (11.14)$$

бу ерда γ - қаттик фазанинг зичлиги кг/м³.

11.4 -расмда тиндиргичнинг ишлаш қоидаси кўрсатилган. Бунда бутана тиндиргичнинг бир томонидан узлуксиз берилиб, иккинчи томонидан тухтовсиз тиндирилган суюқлик чиқарилиб турилади. Чўкмалар эса дастгоҳнинг пастки қисмидан чиқариб олинади.

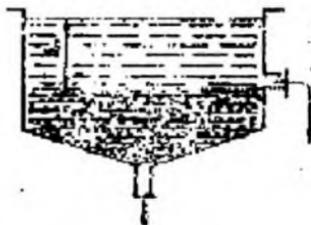
Тиндиргични ҳисоблаш қуйидагича олиб борилади:

Тиндиргичнинг суюқлик бўйича унумдорлиги

$$V_c = Bh\vartheta_\delta, \quad \text{м}^3/\text{соат} \quad (11.5)$$



11.4-расм. Тиндиргичнинг ишлаш схемаси.



11.5-расм. Даврий маромда ишлайдиган тиндиргич схемаси.

Тиндиргичнинг узунлиги $L = \tau_1 \vartheta_0$, м бу ерда ϑ_0 - бўтананинг харакат тезлиги, м/с; τ_1 - бўтанани тиндиргичда бўлиш вақти, соат. Энг кичик заррачани h - чуқурликкача чўкиш вақти $\tau_2 = h/\vartheta_0$; $\tau_2 = h/\omega_3$. Энг кичик заррача суюклик оқими билан чиқиб кетмаслиги учун $\tau_2 < \tau_1$, бўлиши керак ёки $\tau_1 = L / \vartheta_0$, бўлса $h / \omega_3 < L / \vartheta_0$ бунда $\vartheta_0 = L \omega_3 / h$ ning қийматини (11.15) тенгламага қуйсак,

$$V_c = Bh \frac{L \omega_3}{h} = BL \omega_3 = F \omega_3 \quad (11.16)$$

у ҳолда $F = V_c / \omega_3$.

бу ерда: F - чўктириш юзаси, м²;

ω_3 - энг кичик заррачанинг чўкиш тезлиги, м/соат.

Тиндиргичдан чиқиб кетаётган суюкликдаги тоза сувнинг ҳажми (м³/соат)

$$V_{\text{суб}} = \frac{Qn - Qn_1}{\gamma_{\text{суб}}}$$

бу ерда: $n = C : K$ бўтанада;

$n_1 = C : K$ чўкмада (масса буйича).

Тиндиргичдан чиқиб кетаётган суюкликдаги қаттиқ фазанинг ҳажми (м³/соат)

$$V_k = \frac{Q - Q_1}{\gamma_k}$$

бу ерда Q - бўтана билан тиндиргичга тушаётган қаттиқ

фазанинг микдори, т/м;

Q_1 – қуюлтирилган махсулотдаги қаттиқ фазанинг микдори, т/соат.

Шундай қилиб:

$$V_c = V_{\text{сун}} + V_k = \frac{Qn - Q_1 n_1}{\gamma_c} + \frac{Q - Q_1}{\gamma_k} \quad (11.17)$$

Бундан V_c ning ифодасини (11.16) тенгламага қўйсак:

$$F \omega_s = \frac{Qn - Q_1 n_1}{\gamma_{\text{сун}}} + \frac{Q - Q_1}{\gamma_k}$$

$$\text{ёки: } F = \left(\frac{Qn - Q_1 n_1}{\gamma_{\text{сун}}} \right) + \left(\frac{Q - Q_1}{\gamma_k} \right) / \omega_s$$

Агар $(Q - Q_1) / \gamma_k$ ning қиймати кичиклигини ҳисобга олиб, $Q = Q_1$ десак, у ҳолда

$$F = \frac{Q(n - n_1)}{K \omega_s \gamma_{\text{сун}}} \quad (11.18)$$

Бу ерда K - коэффициент ($K \approx 0,7 + 0,8$).

11.18 – тенгламанинг ўнг ва чап томонларини Q га бўлсак, 1 соатда 1 т чўкмани чўктириш учун керак бўлган солиштирма чўктириш юзасини топган бўламиз, яъни:

$$f = \frac{F}{Q} = \frac{(n - n_1)}{K \omega_s \gamma_{\text{сун}}} \quad (11.19)$$

Кўпинча бўтанани фазаларга ажратиш учун цилиндрсимон тиндиргичлар ишлатилади. 11.5 –расмда даврий маромда ишлайдиган

конус асосли тиндиргич кўрсатилган. Унга бўтана юқоридан берилади. Каттиқ заррачалар дастгоҳнинг пастки қисмига чўқади.

Дастгоҳнинг юқори қисмида тозаланган суюқлик тўпланиб, махсус жумрак орқали дастгоҳдан чиқарилиб олинади. Сўнгра дастгоҳнинг пастки қисмида жойлашган жумрак орқали чўкма чиқарилади.

Ишлаб чиқариш ҳажми катта бўлган корхоналарда узлуксиз ишлайдиган цилиндрсимон тиндиргичлар ўрнатилади. Бу дастгоҳлар чўкмани ўртага тўплаб берадиган кўрақлар (яруслар) билан жихозланган.

11.6 –расмда цилиндрсимон бир ярусли, марказий айлантиргичли тиндиргич кўрсатилган. Бу тиндиргич катта ҳажмли чандан иборат бўлиб, унинг юқори қисмида халқасимон нов бор.

Тинган суюқлик идишдан тошиб, шу новга ўтади ва керакли ерга (сузишга) юборилади.

Бўтана дастгоҳнинг ўртасига жойлашган «чунтагига» берилади. Чан бўтана билан тўлдирилади. Бу вақтда айланиб турувчи ўққа ўрнатилган кўрақ ёрдамида чўкмага тушаётган қаттиқ моддалар дастгоҳнинг ўртасига тупланади ва пастки қисмидан насослар ёрдамида чиқарилиб турилади.

Цилиндрсимон тиндиргичлар қуйидагича ҳисобланади: чўқтириш юзаси:

$$F = [\pi(D^2 - d^2)]/4 = V_c / K\omega_o$$

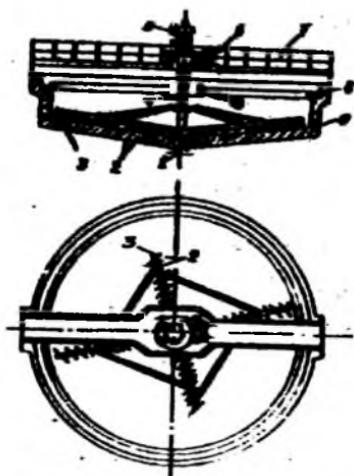
$$\text{Бундан } D = \sqrt{\frac{4V_c}{K\pi\omega_c} + d^2}$$

D – чаннинг диаметри.

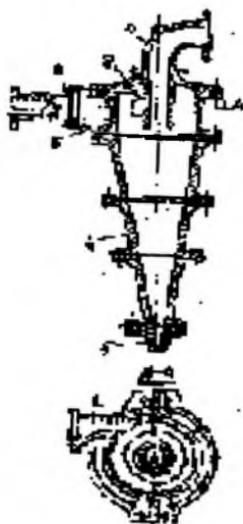
бу ерда: K = 0,75; d – бўтана келадиган қувурнинг диаметри. Ёки олдин солиштирма юза топиб олинади:

$$f = \frac{n - n_1}{K\omega_c \gamma_{суб}}$$

$$\text{у ҳолда } F = f Q_{чўк}; \text{ бундан } D = \sqrt{\frac{4fQ_ч Q_ч}{\pi} + d^2} \text{ м}$$



11.6-расм. Бир ярусли цилиндрсимон тиндиргич.



117-расм. Гидроциклон.

11.5. Гидроциклонларда қуюлтириш

Гидроциклонлар қуюлтириш, таснифлаш ва бойнтиш учун ишлатилади. Гидроциклонлар қуйма ва пайвандланган тузилишга эга; ичи резина ёки бошқа материал билан қопланган бўлади. Бу уни ейилиб кетишдан сақланади. Улар цилиндр ва конуссимон қисмлардан иборат бўлиб, бўтана юборувчи ва ажралган суюқлик чиқиб кетадиган қувурлари бор. Дастгоҳга берилётган бўтана катта айланма тезлик билан ҳаракат қилади. Ҳосил бўлган марказдан қочма куч таъсирида қаттиқ заррачалар гидроциклон деворларига бориб урилади ва унга ёпишиб қолади ва секин пастга қараб сирпалиб туша бошлайди. Суюқлик эса солиштирма оғирлиги кичик бўлганлиги учун цилиндрнинг ўртасида йиғилиб ташқарига чиқариб юборилади (11.7 -расм).

Гидроциклонларнинг улчамлари қуйидагича аниқланади:

$$V = 0,3 d_s d_c \sqrt{gH} \text{ м}^3/\text{с} \quad (11.21)$$

$$D = 0,38 \cdot 10^{-2} \left(\frac{dr}{dc} \right) d \max \cdot (\rho_k - \rho_c) \sqrt{P/g}, \text{м} \quad (11.22)$$

бу ерда: d_s - бўтана келувчи қувур диаметри, м; d_c - суюқлик чиқиб кетадиган қувур диаметри, м; d_r - чўкма чиқиб кетадиган қувур диаметри; g - $9,91 \text{ м/с}^2$; P - гидроциклонга қираётган бўтананинг босими; d_{\max} - энг катта заррачанинг диаметри; ρ_k - қаттиқ заррачанинг зичлиги (сув учун $\rho_c = 1$).

Гидроциклонни ҳисоблаш тартиби:

1. Гидроциклоннинг диаметри аниқланади (11.21) – тенглама ёрдамида ва $d_r, d_c = 0,3 \div 0,4$ қийматларда).
2. Ҳисоблаб топилган диаметрга яқинроқ диаметрли гидроциклон танланади.
3. Гидроциклоннинг унумдорлиги аниқланади.
4. Берилган ҳажмдаги бўтанани фазаларга ажратиш учун керак бўлган гидроциклонлар сони аниқланади.

11.6. Центрифугалаш

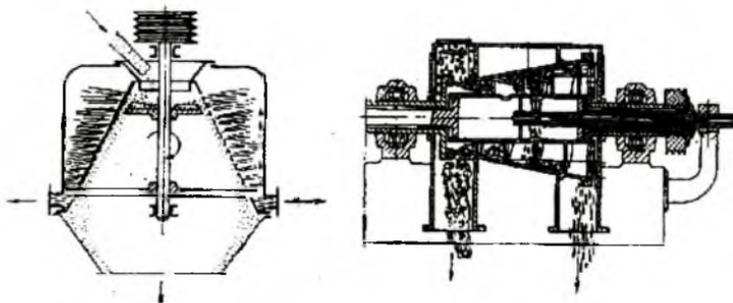
Суспензиядаги қаттиқ модда заррачаларини марказдан қочма кучлар таъсирида ажратиш олиш жараёни центрифугалаш дейилади. Б жараён центрифугаларда амалга оширилади.

Центрифугаларнинг асосий қисми (горизонтал) ётиқ ёки ти (вертикал) ўққа ўрнатилган катта тезликда айланувчи барабан бўлиб, у электр двигатель ёрдамида айланма ҳаракатга келтирилади. Марказдан

қочма куч таъсирида суспензиядаги қаттиқ модда заррачалари чўкмага тушиб, суюқ фазадан ажралади. Суюқ фаза фугат дейилади.

Кўп жинсли аралашмаларни ажратиш принципига кўра центрифугалар икки турга бўлинади: 1. Сузувчи центрифугалар. 2. Чўктирувчи центрифугалар.

Сузувчи центрифугаларнинг (11.8 –расм, а) барабани ғалвирсимон тўрдан иборат бўлиб, тўрнинг ички юзаси сузгич мато билан қопланган бўлади. Суспензия барабаннинг ичига берилади. Сузувчи центрифугаларда суспензия марказдан қочма кўч таъсирида барабан деворларига қараб отилади, бунда қаттиқ заррачалар мато юзасида ушланиб қолади, суюқ фаза бу кўч таъсирида чўкма қатлами ва сузгич тўсикдан ўтиб, узлуксиз центрифугадан чиқарилиб турилади.



11.8- расм. Центрифуга.

Чўктирувчи центрифугаларда (11.8 –расм, б) барабан яхлит смир пластикалардан қилинади. Бу центрифугаларда босимлар фарқи марказдан қочма кўч таъсирида ҳосил қилинади. Барабаннинг йланиши натижасида суспензия барабан деворлари томон ҳаракат илади. Зичлиги катта бўлган қаттиқ заррачалар барабан девори қинида, зичлиги камроқ бўлган суюқ фаза эса ўқ атрофида тўпланади.

Иш маромига кўра центрифугалар даврий ва узлуксиз бўлади. арабан ўқининг ўрнатилишига қараб, ётик ва тик центрифугалар ўлади. Даврий ишлайдиган центрифугаларда чўкма кўл ёрдамида, ғирлик кўчи ва пичоқ билан туширилади. Узлуксиз ишлайдиган энтрифугаларда чўкма шнек ёрдамида инерцион ва пульсацион кўчлар ғсирида туширилади.

Центрифугаларнинг иш унумдорлиги ажратиш коэффицентига эелик. Ажратиш коэффиценти центрифугаларда марказдан қочма

кўчлар майдонида ҳосил бўлган кучланиш билан тавсифланади.

Центрифугада ҳосил бўлаётган марказдан қочма кучлар микдорининг оғирлик кучи тезланишидан неча марта кўплигини кўрсатувчи катталиқ ажратиш коэффиценти дейилади.

$$K_a = \omega^2 R / g \quad (11.23)$$

бу ерда: R барабан радиуси; ω – айланаётган барабанининг бурчак тезлиги; g – эркин тушиш тезланиши.

Ажратиш коэффицентиغا кўра центрифугалар икки гуруҳга бўлинади:

1. Нормал центрифугалар ($K_a < 3500$). Бундай центрифугалар суспензиялардан йирик, ўртача ва майдарок заррачаларни ажратиб олиш учун ишлатилади.

2. Ўрта центрифугалар ($K_a > 3500$). Бундай центрифугалар майда заррачали суспензияларни ва эмульсияларни ажратиш учун кулланилади.

Центрифугада ажратиш тезлиги қуйидагича аниқланади:

Жисмнинг айланишидан ҳосил бўлган марказдан қочма куч

$$F = m\vartheta^2 / R = mR\omega^2 \quad (11.24)$$

бу ерда: F – марказдан қочма куч, н;

ϑ - жисмнинг айланиш тезлиги, м,с;

R - айланиш радиуси, м;

m - жисм массаси, кг;

ω - айланиш бурчак тезлиги, рад/сек;

n - айланишлар сони, айл/дақиқа.

11.34 – тенгламага ϑ ни ифодасини қуйсак

$$F = m R \omega^2 = \frac{\pi^2 m R n^2}{900} \quad (11.25)$$

Марказдан қочма кучни кгс билан ифодалаб ва $\pi^2 = 9,8$ деб, қуйидагини оламиз:

$$F = \frac{QRn^2}{900} \quad (11.26)$$

Тенгламанинг иккала томонини Q га бўлсак

$$\frac{F}{Q} = \frac{Rn^2}{900}$$

Бу фурданинг ажралиш коэффиценти дейилади.

$$F_r = \frac{\omega^2 R m}{mg} = \frac{F}{Q} = \frac{\omega^2 R}{g} = \frac{R n^2}{900} = K_a \quad (11.27)$$

Марказдан кочма куч билан суз иш тезлиги Дарси қонуни билан аниқланади:

$Re < 1$ (ламинар ҳаракат) да

$$W = K_{\Phi} \frac{P}{h} = K_{\Phi} \frac{\rho_1 \omega^2}{2} (D-h) = K_{\Phi} \omega^2 \rho_1 \left(R - \frac{h}{2}\right). \quad (11.28)$$

$Re > 1$ (турбулент ҳаракатда)

$$W = \sqrt{K_c \rho_1 \omega^2 (R - h/2)} \quad (11.29)$$

бу ерда: K_{Φ} K_c - сузилиш коэффициенти;

P_{mk} - босим, н;

ρ_1 - суюкликнинг зичлиги, кг/м³;

D - центрифуганинг диаметри.

чўктирувчи центрифугалардаги чўкиш тезлиги Стокс қонуни билан аниқланади:

$$\mathcal{G} = [K_z^3 f^2 d^2 (\rho_k - \rho_c) \omega^2 R] / 18\mu \quad (11.30)$$

Бу ерда: K_r - ғоваклик коэффициенти;

f - шакл коэффициенти, $f = 0,5 - 0,7$;

d - заррачанинг диаметри;

μ - қовушқоқлик, Па с.

Ялли чўкиш даврида тезлик (м/с)

$$\mathcal{G}_o = [2K_z^3 (\rho_k - \rho_c) \omega^2 R] / S_c^2 \mu \quad (11.31)$$

бу ерда:

ρ_k - ўртача динамик зичлик;

S_c - ажратилаётган заррачаларнинг солиштирма юзаси, 1/м
Йирик заррачаларнинг чўктириш тезлиги

$$V_{ii} = K_z^2 \mathcal{G}_o \sqrt{F}. \quad (11.32)$$

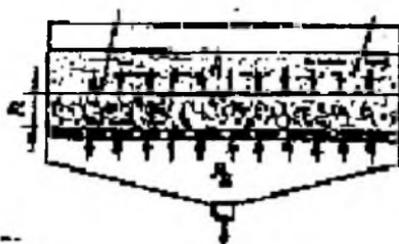
12–боб. Сузиш

12.1. Сузиш қонуниятлари

Суспензияни босимлар фарқи таъсирида ғовак тўсиклар ёрдамида суюқ ва қаттиқ фазаларга ажратиш сузиш (фильтрлаш) деб аталади. Босимлар фарқи ҳавони сийраклаштириш ёки ортиқча босим бериш йули билан ҳосил қилинади. Суюқлик тўсикнинг ғоваклари орқали ўтиб кетади, қаттиқ заррачалар эса тўсик сиртида ушланиб қолади ва у чўкма деб аталади.

Сузиш жараёнининг бошлангич даврида суюқлик фақат ғовак тўсикдан ўтади, кейинчалик тўсик юзасига чўкма ўтиргандан сўнг у чўкма қатламидан ҳам сизиб ўтиши керак. Жараён давомида чўкма қатлами қалинлашиб боради; шунга мутаносиб суюқликнинг сизиб ўтишига қаршилиги ортиб боради (12.1-расм). Чўкма қалинлиги маълум даражага етганда, сузиш юзасига бўтана бериш тухтатилади. Ҳосил бўлган чўкма қатлами орқали ҳаво ўтказилиб, у қуритилади. Сунгра сузиш юзасидан чўкма олиб ташланади ва жараён қайтарилади. Ҳозирги замон сузиш дастгоҳларида сузиш юзасига бўтана бериш, чўкмани тўплаш, уни қуритиш, ажратиб олиш каби ишлар тартиб билан автоматик бажарилади.

Олинган чўкманинг таркибида $10 \div 20$ % гача намлик (W) бўлади. Намликнинг миқдори заррачаларнинг ўлчамига, чўкманинг тузилишига, сузгичнинг турига ва бошқа омилларига боғлиқ.



12.1-расм. Сузиш жараёни схемаси.

Сузиш жараёнида сиқилувчи ва сиқилмайдиган чўкмалар ҳосил бўлади. Сиқилувчи чўкмалардаги заррачалар босим ортиши билан деформацияга учраб, уларнинг ўлчами кичиклашади. Сиқилмайдиган

чўкмаларда босим ортиши билан заррачаларнинг шакли ва ўлчами деярли ўзгармайди. Сиқилмайдиган чўкмаларда сузиш жараёни осонрок ўтади ва чўкмадаги намлик анча кам бўлади.

Сузиш жараёнининг унумдорлиги ва олинадиган суюқликнинг тозаллиги, асосан сузгич тўсиқнинг хусусиятларига боғлиқ. Сузгич тўсиқнинг тешиклари катта ва гидравлик қаршилиги кичик бўлиши зарур. Сузгич тўсиқлар сифатида майда тешикли тўрлар, турли газламалар, сочилувчан ашёлар (қум, майдаланган кумир ва х.к.), сопол буюмлар ишлатилади. Сузгич мато сифатида пахта, юнг ва сунғий толалардан тўқилган газламалар ишлатилади.

Сузгич тўсиқлардан олдинги ва кейинги босимлар фарқи ёки сузгич матога суюқлик босимини ҳосил қилувчи марказдан қочма кўчлар сузиш жараёнининг ҳаракатлантирувчи кучи вазифасини бажаради.

Ҳаракатлантирувчи кучлар турига қараб, сузиш икки гуруҳга бўлинади: 1. Босимлар фарқи таъсирида сузиш. 2. Марказдан қочма кучлар таъсирида сузиш (центрифугалаш).

Сузиш жараёнининг самарадорлилиги ва сузиш дастгоҳининг иш унуми сузиш тезлиги билан тавсифланади.

Сузиш тезлиги вақт бирлиги ичида сузгичдан ўтган суюқликнинг ҳажмини билдиради. Сузиш тезлиги бўтана, чўкма ва суюқликнинг хоссаларига, сузиш маромига ва бошқа катталикларга боғлиқ. Сузиш ламинар оқимда боради. Сузиш тезлигининг тенгламаси қуйидагича мулоҳаза юритиш билан келтириб чиқарилган.

Сувнинг сузгич мато ва чўкма қатлаמידан сизиб ўтишини чўкмадаги капилярлардан ўтишига ухшатиш мумкин. Капиляр найчадан ўтаётган сувнинг ҳажми (m^3/c) Пуазейл қонунига биноан қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$V_k = \frac{\pi}{128} \frac{\Delta P d^4}{\lambda \mu} \quad (12.1)$$

бу ерда: ΔP – босимлар фарқи, Па;

d – капиляр диаметри, м;

λ – капиляр узунлиги, м;

μ – суюқликнинг қовушқоқлиги, Па с.

12.1. – тенгламадан суюқликнинг капилярдан оқиб чиқш тезлиги:

$$g = \frac{V_k}{F} = \frac{4V_k}{\pi d^2} = \frac{\Delta P d^2}{32\lambda \mu} \quad (12.2)$$

Бу ерда: $F = \frac{\pi d^2}{4}$ - капиллярнинг кесим юзаси

$\frac{d^2}{32\lambda} = \frac{1}{k}$ ёки $\frac{32\lambda}{d^2} = R$ бўлиб, бу капилляр деворларнинг сув оқимиغا кўрсатаётган қаршилиги у ҳолда

$$\mathcal{G} = \frac{\Delta P}{\mu R}$$

Бўтанани сузиш жараёнида суюқлик оқимиغا чўкма ва сузгич мато қаршилиқ кўрсатади, яъни:

$$R = R_z h + R_c \quad (12.3)$$

бу ерда: R_z - чўкманинг ҳажм бирлигидаги солиштирма қаршилиги; R_c - сузгич матонинг солиштирма қаршилиги; h - чўкма қалинлиги.
у ҳолда:

$$\mathcal{G} = \frac{\Delta P}{\mu R} = \frac{\Delta P}{\mu(R_z h + R_c)}$$

маълумки, $\mathcal{G} = dV_k / Fdt$,
бундан

$$\frac{1}{F} \frac{dV_k}{d\tau} = \frac{\Delta P}{\rho(R_z h + R_c)}$$

$$\frac{dV_k}{d\tau} = \frac{F\Delta P}{\mu(R_z h + R_c)} \quad (12.4)$$

Чўкма қатламнинг қалинлиги

$$h = \alpha V_k / F; \quad \alpha = V_r / V_c$$

Бу ерда α - бир ҳажм суюқликдаги чўкманинг ҳажми, у ҳолда 12.4 – тенгламадан

$$\frac{dV_k}{d\tau} = \frac{\Delta P F^2}{\mu(R_z \alpha V_k + R_c F)} \quad (12.5)$$

12.5 – тенгламани босим ўзгармас ҳолатида интегралласак

$$\tau = \frac{\mu R_r \alpha}{2\Delta p F^2} V_k^2 + \frac{\mu R_c}{\Delta p F} V_k \quad (12.6)$$

$$\frac{\tau}{V_k} = \frac{\mu R_r \alpha}{2\Delta p F^2} V_k + \frac{\mu R_c}{\Delta p F} \quad (12.7)$$

12.7 –тенглама $\frac{\tau}{V_k} = f(V_k)$ бўлиб,

$$y = ax + b \quad (12.8)$$

кўринишдаги тўғри чизик тенгламасидир:

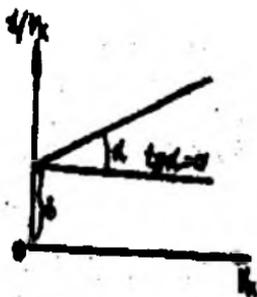
бу ерда $a = \frac{\mu R_r \alpha}{2\Delta p F^2}$ - сузиш эгри чизигининг оғиш

бурғчаги тангенси ($\operatorname{tg} \beta = a$),

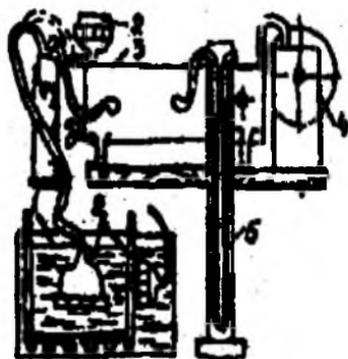
$b = \frac{\mu_c R_c}{\Delta p F}$ - ордината ўқини кесиб ўтиш баландлиги (12.2 –расм).

a ва b ларнинг қийматлари топилгандан сунг R_r ва R_c ларни қийматлари қуйидаги тенгламадан топилади

$$R_r = \frac{\lambda \Delta p F^2 a}{\mu \alpha} ; \quad R_c = \frac{\Delta p F b}{\mu} \quad (12.9)$$



12.2-расм. Сузиш графиги.



12.3-расм. Сузиш жараёнини ўрганиш дастгоҳи.

12.2. Тажриба йўли билан сузиш жараёнининг параметрларини аниқлаш

12.3 –расмда кўрсатилган ускуна ёрдамида сузгич мато ва чўкманинг солиштирма қаршилигини ҳамда сузиш жараёнининг тенгلامасини аниқласа бўлади.

Тажриба ускунаси бўтана турадиган тосдан, сузгич мато уралган воронкадан, суюқликни йиғувчи идишдан (ресивер), вакуум-насосдан ва симоб манометридан иборат. Сузувчи воронка шланг ёрдамида ресиверга уланади, ресивер вакуум-насосга уланган. Воронка маълум вақт бўтанага ботирилиб турилади. Чўкма туплангандан сунг воронка бўтанадан тортиб олинади ва маълум вақт давомида чўкма қатламидан ҳаво сўрилиб қурилади.

Сузгич мато юзасидан чўкмани олиш учун шланг вакуумдан узилиб, сиқилган ҳаволи жумракка уланади.

Тажриба ўтказиш йўли билан сузиш жараёнининг меъёрий параметрлари: вакуум миқдори, чўкмани пуфлаб тушириш учун босим миқдори, чўкма қатламининг қалинлиги, жараёни давомлилиги ва ҳоказолар аниқланади.

Тажриба давомида вақт бирлиги ичида олинган суюқликнинг ҳажми, маълум қалинликдаги чўкмани олиш даврида олинган суюқлик миқдори, чўкманинг массаси, сувини кочиришга кетган вақт ва чўкманинг намлиги ўлчанади.

Тажриба натижаларидан қуйидагилар аниқланади:

1. Сузиш графиги қурилади.

2.Сузиш графигидан оғиш бурчаги β ўлчаниб, а хисобланади ва унинг қиймати 12.9 – тенгламага қуйиб, чўкманинг солиштирма қаршилиги R_c аниқланади.

3.Координата бошидан ордината ўқини сузиш чизиғи кесиб ўтган масофа ўлчаниб, в нинг қиймати топилади ва 12.9 – тенгламага қуйиб сузгич матонинг солиштирма қаршилиги аниқланади.

Сузиш жараёнининг меъёрий кўрсаткичларини аниқлаш учун ΔP нинг ҳар хил қийматларида тажриба ўтказилади ва $R_r = f(p)$ ҳамда $R_c = f(p)$ координаталарда график қурилади.

Тажриба натижаларига асосланиб қуруқ чўкма бўйича солиштирма юк ($t/cm^2 \cdot соат$) аниқланади:

$$q_w = 0,06q_o / F\tau \quad (12.10)$$

ва

$$q = q_w(100 - W^n) / 100 \quad (12.11)$$

бу ерда q_w - намлиги W бўлган чўкма бўйича $1 m^2$ сузиш юзасига тўғри келадиган солиштирма юк $t/cm^2 \cdot соат$;

q_o - нам чўкманинг массаси, кг;

F - сузиш юзаси, m^2 ;

τ - тажрибанинг давомлиги, дақиқа;

q - қуруқ чўкма бўйича солиштирма юк, $t/m^2 соат$;

W^n - чўкманинг ишчи намлиги, %.

Бўтанадаги қаттиқ заррачалар миқдори ($t/соат$)

$$Q_k = \gamma_k V_o / (nk + 1) \quad (12.12)$$

бу ерда V_o - дастлабки бўтананинг ҳажми, $m^3/соат$;

γ_k - қаттиқ фазанинг зичлиги, t/m^3 ;

n_1 - дастлабки бўтанадаги суюқлик ва қаттиқ модда массаларининг нисбати ($c : k$).

Юқорида келтирилган тенгламалар ва қонуниятларнинг ҳаммаси сиқилмайдиган чўкмалар учун тааллуқлидир. Сиқилмайдиган чўкмалар учун сузиш тезлиги босимга тўғри мутаносибдир (12.2). Сиқилувчан чўкмалар учун бу ифодани қўллаб бўлмайди. Чунки босим ўзгариши билан сиқилувчан чўкмаларнинг ҳажми кичраяди, зичлиги ошади ва суюқлик ўтказиш қобилияти озаяди. Яъни солиштирма қаршилиги ортади:

$$K_z = R_z^1 P^n$$

бу ерда: R_z^1 – босим $P = 1 \text{ кгс}/\text{см}^2 = 10^6 \text{ Па}$ бўлгандаги

чўкманинг солиштирма солиштирма қаршилиги. У ҳолда сиқилувчан чўкма учун сузиш жараёнининг дифференциал тенгламаси:

$$\frac{dV_k}{d\tau} = \frac{\Delta p F^2}{\mu(R_r^1 P^n \alpha V_k + R_c F)} \quad (12.13)$$

Сузиш жараёнига таъсир қилувчи омиллар

Сузиш жараёнининг самарали ўтишига бўтанадаги қаттиқ ва суюқ фазаларнинг хоссалари, сузгич матонинг хусусиятлари, босимлар фарқи, чўкманинг тузилиши ва унинг қалинлиги, сузгич дастгоҳнинг мукамаллиги ва бошқа омиллар таъсир қилади.

Бўтана аъзоларининг физик ва кимёвий хоссаларига қаттиқ заррачаларнинг катта-кичиклиги ва уларнинг гранулометриқ таркиби, с:к нисбати, қовушқоклиги ва хоказолар қиради.

Катта ўлчамли заррачалари бўлган бўтана осон сузилади. Қовушқоклиги юқори бўлган бўтанани сузиш кийин бўлади.

Босимлар фарқи 0,4 дан 08 ($404 \times 10^2 - 808 \times 10^2$ Па) гача ортиб борса, сузиш тезлиги ортиб боради. Ундан кўпроқ фарқ бўлса, сузиш жараёнига унчалик таъсир қилмайди.

Бўтананинг қовушқоклигини камайтириш учун уни иситиш керак. Иситиш буг билан амалга оширилади.

Сузиш тезлигини ошириш учун бўтанага сирт фаол моддаларни қушиш анча самара беради. Чунки ўта майда заррачалар бирикиб, йириқлашади ва заррача сирти сув юқмас бўлиб қолади.

12.3. Сузиш технологияси ва дастгоҳлари

Сузиш маромлари. Амалда сузиш уч хил маромда олиб борилади.

1. $\Delta P = \text{Const}$. Бунда вақт бирлиги ичида сузиш тезлиги камайиб боради. Бу маромда сиқилган ҳаво ёрдамида филтр билан чўкма остида доимий ўзгармас босим ҳосил қилиниб турилади ва сузгич очик бўлиб, суюқлик вакуум ёрдамида тортиб олинади.

2. $Q = \text{Const}$. Тезлик ўзгармас бўлиши учун босимлар фарқини ошириб бориш керак. Бу маромда ишлайдиган сузгичларга бўтана поршенли насос орқали берилади.

3. Бир вақтнинг ўзида босим ва сузиш тезлиги ўзгариб туради. Бу маромда ишлайдиган сузгичларга бўтана вакуум насос ёрдамида берилади.

Сузгич матолар. Сузгич матолар қуйидаги талабларга жавоб

бериши керак: юкори сузиш ва ҳаво ўтказувчанлик қобилиятига, кам гидравлик қаршиликка эга бўлиши, майда заррачаларни ушлаб қолиши, эгилиш ва чузилишга мустаҳкам, муҳитга чидамли бўлиши, сузиш қобилиятини осон тиклай олиши ва хизмат муддати узоқ бўлиши керак. Амалда қуйидаги сузувчи матолар ишлатилади:

Пахта толасидан тўқилган матолар – сузувчи диагональ, фильтробельтинг, фильтромиткаль, сунъий толадан тўқилган матолар – капрон, нейлон ва лавсан; металл симлардан тўқилган – бронза, пўлат, латун тўрлар.

Пахтадан тўқилган сузгич матоларнинг хизмат муддати 200 : 300 соат; муҳитга чидамсиз.

Металл турларнинг хизмат муддати 600 ÷ 1000 соат, муҳитга чидамсиз, қиммат.

Сунъий толали сузгич матолар энг яхшилари ҳисобланади. Уларнинг хизмат муддати 800-1000 соат, муҳитга чидамли, арзон.

Сузиш дастгоҳлари

Ҳозирги вақтда саноатда ишлатилаётган сузиш дастгоҳларининг хилма-хил турлари бор. Уларни технологик мақсадларга кўра, босимлар фарқини ҳосил қилиш усулига кўра, сузгич тўсикларнинг турига ва бошқа хусусиятларига қараб таснифлаш мумкин.

Барча турдаги сузувчи дастгоҳлар сузиш юзасининг ҳаракатига қараб икки хил бўлади:

1. Ҳаракатсиз сузиш юзасига эга бўлган сузгичлар (рамали ва камерли сузувчи пресслар).

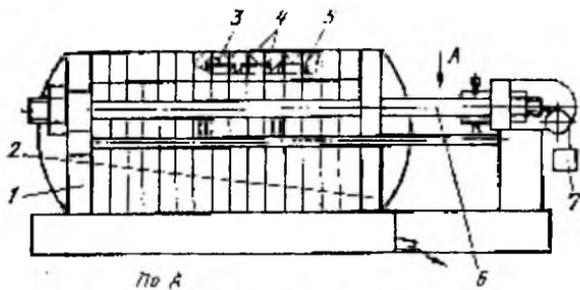
2. Ҳаракатли сузиш юзасига эга бўлган сузгичлар (барабанли вакуум сузгичлар, диски ва лентали сузгичлар).

Бундан ташқари, сузгичлар ишлаш маромига кўра даврий ва узлуксиз ишлайдиган бўлади. Қуйида сузгичларнинг айримлари билан танишиб иқамиз.

Сузгич-пресслар. Сузгич-пресслар плита ва рамалардан тузилган бўлиб, (12.4-расм), унда рамаларнинг сони 22 тадан 42 тагача бўлади. Рамаларнинг қалинлиги 25 ÷ 46 мм. Плита ва рамалар ён томонидан иккита параллел жойлашган стерженга ўрнатилади. Ҳар бир плитага сузувчи газлама кийдирилади. Рама ва плиталар гидравлик қурилма – плунжер ҳосил қилган босим ёрдамида сиқилади.

Суспензия каналча орқали раманинг ичига кириб, сузувчи матодан ўтади (12.5-расм), сўнгра юзасидаги арикчалар орқали пастга ушади. Суяқлик плитанинг пастки қисмига жойлашган каналча орқали иқиб, умумий тарновчага тушади. Раманинг ички қисми чўкма билан

тулганда, суспензияни бериш тухтатилади. Шундан сунг ювиш учун сув берилади. Ювиш жараёни тамом бўлгач қўзғалувчан плита сурилиб, чўкма туширилади.

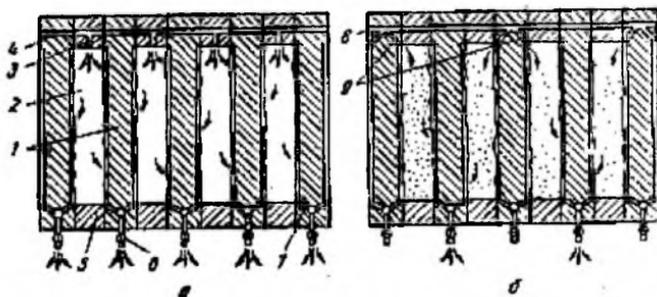


12.4-расм. Рамали сузгич-пресс.

Шундай қилиб, сузгич-пресснинг иш цикли –ишга тайёргарлик қўриш, сузиш, ювиш ва сузгичдан чўкмани ажратиб олиш жараёнларидан иборат.

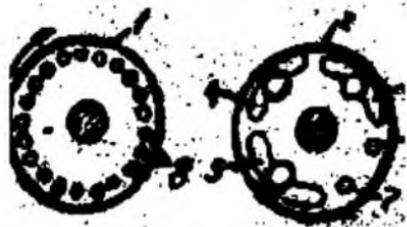
Бундай дастгоҳларни ишлатиш қўл меҳнатини талаб, қилади, 30% вақт ёрдамчи ишларни бажаришга сарфланади ва кўп миқдорда газлама сарф бўлади.

Барабанли вакуум-сузгич. Сузгичнинг асосий қисми диаметри 3000 мм гача, узунлиги 5400 мм гача бўлган горизонтал барабандан иборат. Барабан ўққа ўрнатилган подшипник ва электр двигател орқали аста-секин айланма ҳаракат қилади. Барабanning 1/2 қисми суспензияли махсус тоғорага туширилган бўлади. Тоғорада силкиниб турувчи аралаштиргич суспензиянинг таркибини бир хилда ушлаб туради.

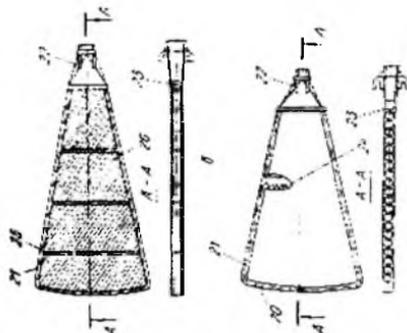


12.5-расм. Рамали сузгич-пресснинг ишлаш схемаси.

Айланувчи лаппакнинг ҳар бир тешиги у айланганида бирин - кетин қўзғалмас лаппакнинг тешиклари билан уланади. Шунинг учун барабан бир марта айланганда сузиш жараёнининг барча босқичлари бажарилади. Масалан, айланувчи лаппакнинг тешиги қўзғалмас лаппакнинг каттароқ бўлган тешиги 3 га тўғри келса, барабан-секторлари вакуум насос билан уланади ва сузгичдан ўтган суюқлик -махсус идишга тушади. Барабан айланиши билан қўзғалувчи лаппакнинг тешиклари бирин-кетин қўзғалмас лаппакнинг 4 ва 5 тешикларига тўғри келганда барабан секторларининг ювувчи суюқлик манбаи билан ўланиб, чўкма ювилади. Кейин эса қўзғалувчан лаппакнинг тешиклари қўзғалмас дискнинг 6 ва 7 тешикларига тўғри келганда барабан секторлари сиқилган хаво каналлари билан ўланиб, чўкма қурилади ва сузгич юзаси тозаланadi. Барабаннинг айланиш тезлиги 0,2-2 айл/ дақиқа.



12.7-расм. Таксимлагич.



12.8-расм. Лаппак сузгичнинг секторлари.

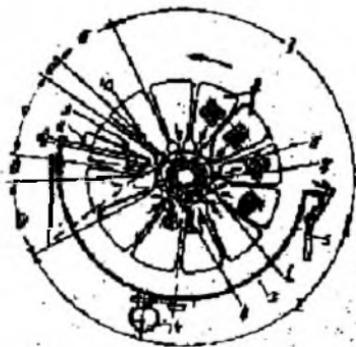
Барабанли вакуум сузгичларнинг сузиш юзаси 5-50 м², хатто 140 м² бўлади. Бундай сузгичлар оғирлик кучи таъсирида секин чўкувчи суспензия таркибидаги каттик заррачаларни ажратиш учун ишлатилади.

Барабанли вакуум-сузгичларнинг ишлатилиши ва тузилиши содда, мослаштирилиш осон. Аммо жойни кўп эгаллайди ва қимматроқ.

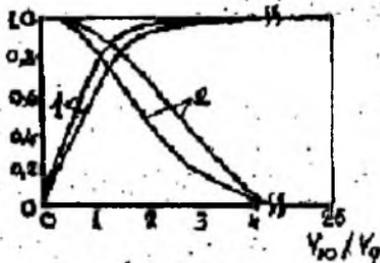
Лаппакли вакуум-сузгич. Бу сузгич ҳам барабанли вакуум сузгич каби ишлайди. Унинг ярмидан озроқ қисми суспензияли тоғорага туширилган. Суспензия тоғорага узлуксиз бериб турилади. Лаппакли вакуум-сузгичнинг асосий қисми валга ўрнатилган лаппаклар бўлиб, ҳар бир лаппак 12 та сектордан иборат. Секторлар ёғоч ёки темирдан қилинган бўлиб, ичи бўш бўлади (12.8-расм). Секторнинг устки қисми сузгич мато билан қопланган. Секторнинг ички қисми қувурча ёрдами билан валга ўрнатилган таксимловчи мосламанинг тешиклари билан

ўланади. Лаппак бир марта айланганда сузиш жараёнининг ҳамма боскичлари (12.9-расм) навбатма-навбат содир бўлади.

Лаппакли вакуум сузгичларнинг тузилиши содда, ишлатилишга қулай, кам жой эгаллайди, катта сузиш юзасига эга. Сузиш юзаси 50-250 м². Битта секторнинг сузиш юзаси 0,7 + 1,12 м².



12.9-расм. Лаппак сузгичнинг ишлаш схемаси.



13.1-расм. Ювилиш даражаси ва ювилувчи модда концентрациясининг ювувчи эритма ҳажмига боғлиқлиги:

Сузгичларни ҳисоблаш

Узлуксиз ишлайдиган сузгич дастгоҳлари қуйидагича ҳисобланади. Сузиш юзаси маълум бўлса, дастгоҳнинг сони, суюқлик миқдори ва сузиш вақти аниқланади.

1. Суюқлик миқдори $V_c = h_z F / \alpha, \text{ м}^3$
2. Сузиш циклининг умумий вақти $T = \tau + \tau_{ю} + \tau_{\epsilon}$ бу ерда:

$$\tau = \frac{\mu R_z h_z}{2 \Delta p \alpha}$$

τ - сузишнинг умумий вақти; $\tau_{ю}$ - ювишга кетган вақт, тажриба йўли билан аниқланади; τ_{ϵ} - ёрдамчи жараёнларни бажариш учун кетган вақт.

3. Сузувчи дастгоҳнинг унумдорлиги:

$$Q = 3600 VF / T \quad (12.14)$$

4. Агар Q берилган бўлса, 12.14 – тенгламадан сузиш юзасини аниқлаш мумкин:

$$F = QT / (3600V) \quad (12.15)$$

Ёки сузгичнинг қаттиқ фаза бўйича унумдорлиги

$$Q_k = qF_c, \quad m/coam \quad (12.16)$$

бу ерда: q – 1 м² юзали сузгич матонинг унумдорлиги тажриба йўли билан ёки маълумотномалардан топилади (солиштирма унумдорлиги);

F_c – сузиш юзаси, м².

Сузгич дастгоҳни танлаб, унинг сузиш юзасини (F_c) билган ҳолда берилган миқдордаги суспензияни фазаларга ажратиш учун керак бўладиган сузгичлар сонини аниқлаш мумкин.

$$N = Q_{yn} / Q_c = Q_{yn} / q F_c \quad (12.17)$$

q – солиштирма юк (солиштирма унумдорлик), $q = 0,1 + 0,4$ гача бўлади.

3 - боб. Чўкмаларни ювиш

Тиндиргичларда қуюлтирилган бўтанада, сузиш жараёнида олинган чўкмалар таркибида 5-50% гача намлик бўлади. Бу дегани дастлабки суспензиядаги суюқ фазанинг маълум қисми қаттиқ фазада қолади. Қаттиқ фазадаги суюқликнинг таркиби суспензиядаги суюқ фазанинг таркиби билан бир хил бўлади. Танлаб эритиш жараёнида олинган бўтана фазаларга ажратилганда, қаттиқ фаза – қолдиқ ташлаб юборилади, суюқ фазадан эса металл ажратиб олинади. Агар қолдиқ ювмай ташлаб юборилса, унинг намлиги ҳисобига эритмага ўтган металлнинг маълум қисми ҳам ташлаб юборилади. Ёки, кўп аъзоли эритмадан танлаб, бирорта аъзосини кам эрувчан бирикма ҳолда чўктириб фазаларга ажратилса, қаттиқ фазанинг намлиги ҳисобига дастлабки эритмадаги бошқа металл ионларининг маълум қисми ҳам чўкмага ўтади. Танлаб чўктирилган металл бирикмаси бошқа металллар билан ифлосланади.

Демак, чўкмаларни ювишдан мақсад: металлларни эритмага ўтказиш даражасини ёки чўкманинг тозалигини оширишдир. Ювиш жараёнида қаттиқ фазадаги намлик (эритма) бошқа бир юувчи эритма (сув) билан алмаштирилади.

Чўкмаларни ювиш икки хил усул: декантациялаш ва сузгичда ювиш йўли билан бажарилиши мумкин. Декантациялаб ювиш усулида қуюлтирилган бўтана ёки сузиб олинган чўкма рекулпаторларга (аралаштиргичли идиш) жойлаштирилиб, юувчи эритма (сув) билан аралаштирилади ва қайтадан тиндирилади ёки сузилади. Бу жараён бир неча марта қайтарилади. Натижада қаттиқ фаза – чўкма ва суюқ фаза – ювинди олинади.

Иккинчи усулда эса юувчи эритма бевосита сузгичга берилади. Узлуксиз ишлайдиган дастгоҳларда юувчи эритма сузгичда ёпишиб турган чўкма юзасига ёмғирсимон қилиб сепиб турилади. Бунда босимлар таъсири остида ҳаво-эритма аралашмасининг оқими чўкма ғоваклари орқали ўтиб, ундан эритмани сиқиб чиқаради.

Ювиш жараёни даврий ишлайдиган дастгоҳларда олиб борилганда эса юувчи эритма чўкма қатлампидан сузиб ўтади. Чунки бунда юувчи эритма чўкма юзасига тинч оқим билан берилади.

Бевосита сузгичларда ювиш самарасиз ҳисобланади, чунки чўкма тўлиқ ювилмайди. Аммо кам ҳарж усул бўлганлиги сабабли санатда кенг тарқалган.

Кейинги йилларда ювиш жараёни “қайновчи қатлам” деб аталувчи дастгоҳларда олиб борилаёпти. Бунда тик қувур шаклидаги дастгоҳларга ювилиши керак бўлган чўкма узлуксиз берилади ва

дастгоҳнинг пастки қисмидан юқорига қараб сув берилади. Сувнинг тезлиги шундай танланадики, бунда чўкма заррачалари эритмада муаллақ ҳолда сузиб юради. Бу анча самарали усул ҳисобланади.

Даврий маромда ишлайдиган дастгоҳларда олиб бориладиган ювиш жараёнининг тавсифи 13.1 –расмда кўрсатилган. Бунда чўкманинг ювилиш даражаси ($M_{ю}/M_{д}$) асосан юувчи эритманинг хажмига ($V_{ю}/V_{д}$) боғлиқ бўлади.

Бу ерда: $M_{ю}$ – ювилаётган модданинг ювиндидаги миқдори; $M_{д}$ – ювилаётган модданинг чўкма ғовакларида жойлашган дастлабки эритмадаги миқдори; $V_{ю}$ – юувчи эритманинг хажми; $V_{д}$ – чўкма ғовакларидаги дастлабки эритманинг хажми (бу чўкманинг намлиги орқали топилади).

Ювиш жараёни уч даврда ўтади. Биринчи даврда юувчи эритма қаттиқ фаза ғовакларидаги йирик капиллярлардан суюқликни сиқиб чиқариб, уларнинг урнини эгаллайди. Бу босқичда ажралиб чиққан эритманинг (ювиндининг) таркиби, дастлабки суспензиядаги суюқлик фазасининг таркиби билан бир хил бўлади. Бу босқич А нуктагача давом этади (13.1-расм, 2 эгри чизиклар).

$$\begin{aligned} 1) \quad & -m_{ю}/m_{г} = f(V_{ю}/V_{г}) \\ 2) \quad & -C_{ю}/C_{г} = f(V_{ю}/V_{г}) \end{aligned}$$

Иккинчи даврда, юувчи эритма чўкма қатламидаги майда капиллярлардаги эритмани сиқиб чиқара бошлайди. Сиқиб чиқарилган эритма йирик капиллярларни тўлдириб турган юувчи эритмага кўшилиб, ташқарига чиқади. Бу даврда ювиндининг таркиби тезлик билан ўзгариб боради. Бу жараён В нуктагача давом этади.

Учинчи босқичда чўкма қатламидаги ҳамма капиллярлардан суюлтирилган эритма чиқа бошлайди ва ювиндининг таркиби сусл ўзгариб, юувчи эритма таркибига яқинлашади. Бу даврда эритмада эриган ва қаттиқ заррача юзасига ёпишиб тўрган моддалар секин-аста диффузия йўли билан ювинди эритмага ўтади.

Даврларнинг чегаралари (яъни ювиш эгри чизигининг шакли) ҳар хил бўлади. Бу асосан ювилаётган чўкманинг хоссаларига (чўкманинг қалинлигига ва тузилишига) ва ювиш тезлигига боғлиқ.

Кўпинча биринчи давр чегараси $V_{ю}/V_{г} = 0,5 \div 0,7$ бўлганда кузатилади. Иккинчи даврдан учинчи даврга ўтиш чегараси эса $V_{ю}/V_{г} = 1,3 \div 1,5$ бўлганда кузатилади. Учинчи давр жуда секин ўтади. Чўкмани тўлиқ ювиш учун бир хажм намлик учун тахминан 25 хажм юувчи эритма керак бўлади.

Саноатда ювиш жараёни бир хажм намлик учун 3 хажм юувчи эритма берилиб тухтатилади.

Биринчи даврда чўкманинг ювилиш даражаси юувчи эритманинг миқдорига боғлиқлиги қуйидаги ифодага буйсунади:

$$m_w/m_g = V_w/V_g \quad (13.1)$$

Кейинги даврларда бу боғлик мураккаблашади. Агар ювиш жараёни сузгичларда олиб борилаётган бўлса, унинг тезлиги сузиш конуниятларига бўйсунди.

Суолтириш усули билан олиб бориладиган ювиш жараёни ҳам даврий ва узлуксиз маромда ўтказилиши мумкин.

Даврий маромда ювиш бир ёки кўп мартали ювишга бўлинади. Кўп мартали ювиш қуйидагича ўтказилади. Ювилаётган чўкма реакторга жойлаштирилиб унга ювувчи эритманинг бир қисми берилади ва маълум муддат аралаштириб турилади. Сунгра аралаштириш тухтатилиб, бутана тиндирилади. Тиниқ ювинди реактордан чиқарилиб юборилиб, ўрнига янги ювувчи эритманинг иккинчи қисми берилади ва аралаштирилади. Бу цикл бир неча марта қайтарилади.

Худди шундай тартибда ювиш узлуксиз маромда олиб борилиши мумкин. Бунинг учун бир нечта кетма-кет ўланган сузгич ёки тиндиргичлардан фойдаланилади (13.2-расм). Биринчи реакторга ювилиши керак бўлган чўкма ва ювувчи эритма бериб аралаштирилади ва ҳосил бўлган бутана сузгич ёрдамида фазаларга ажратилади. Сузгичдан чиққан чўкма иккинчи реакторга ўзатилиб, тоза ювувчи эритма билан аралаштирилади ва иккинчи сузгичга ўтказилади ва ҳоказо. Ҳар бир сузгичдан чиққан суюқ фаза (ювинди) ювиш жараёнидан чиқарилади.

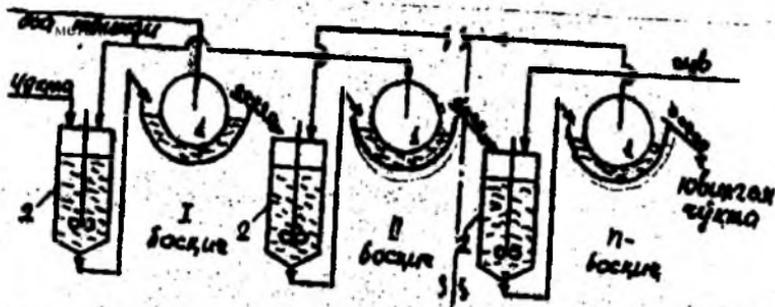


13.2-расм. Кўп босқичли кетма-кет ювиш схемаси.

Бундай схемада ўтказиладиган ювиш жараёнида яхши ювилган чўкма олинади. Аммо жуда кўп ювинди ҳосил бўлади. Унда ювилган модданинг (металлни) концентрацияси жуда кичик бўлиб, уни ажратиш мураккаблашади. Шунинг учун бу схема асосан тоза чўкма олиш учунгина ишлатилади.

Агар чўкмани ювишдан мақсад – металл ажратиш олиш

даражасини оширишга қаратилган бўлса, у ҳолда ювиндининг микдорини камайтириб, ундаги металл концентрациясини оширишга ҳаракат қилинади. Бунинг учун қарама-қарши оқимли ювиш схемасидан фойдаланилади (13.3-расм).



13.3-расм. Қарши оқимли ювиш схемаси: 1 – барабан сузгич; 2- репульпатор.

Бунда ювилиши керак бўлган чўкма биринчи реакторга берилди ва иккинчи сузгичдан чиққан ювинди билан аралаштирилиб, биринчи сузгичга узатилади. Биринчи сузгичдан чиққан ювинди ювиш жараёнидан чиқарилади ва ундан металл ажратиб олинади. Чўкма эса иккинчи реакторга берилиб, учинчи сузгичдан чиққан ювинди билан аралаштирилади ва иккинчи сузгичга узатилади ва ҳоказо. Тоza ювувчи эритма (сув) системанинг охириги реакторига берилди, ҳолос. Бу системада ювилаётган чўкма билан ювувчи эритма қарама-қарши йуналишда ҳаракат қилади.

Кўп маротаба (узлуксиз) ювиш жараёнини ҳисоблаш учун куйидаги тенгламадан фойдаланишади:

$$C_n = C_0 [1 / (1 - V_{ю} / V_{д})]^n$$

Қарама-қарши оқимли узлуксиз ювиш жараёнини ҳисоблаш учун эса:

$$C_n = C_0 \frac{(V_{ю} \cdot V_{д}) - 1}{(V_{ю} \cdot V_{д})^{n+1} - 1}$$

бу ерда: C_0 - ювилаётган модданинг дастлабки чўкмадаги концентрацияси;

C_n - шу модданинг ювилган чўкмадаги концентрацияси;

$V_{ю}$ - ювилишга берилган сувнинг микдори;

$V_{д}$ - ювилаётган чўкма ушлаб турган эритманинг микдори.

АДАБИЁТЛАР

1. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgy, 1983. 423 с.
2. Салимов З., Тўйчиев И. Химиявий технология процесслари ва аппаратлари. Тошкент: Ўқитувчи, 1987. 407 б.
3. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. 270 с.
4. Руденко К.Г., Шемаханов М.М. Обезвоживание и пылеулавливание. М.: Недра, 1981. 350 с.
5. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и Аппараты урановых производств. М.: Машиностроение, 1968. 381 с.
6. Касаткин А.Н. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971.
7. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. М.: Metallurgy, 1974. 272 с.
8. Вольдман Л.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М. Metallurgy, 1982. 376 с.
9. Кузкин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. М.:Недра, 1971, 136 с.
10. Мещеряков Н.Ф. Флотационные машины. М.:Недра, 1972. 250 с.
11. Абдурахмонов С.А. Разработка аппаратурного оформления процесса ионной флотации ртути из сточных вод (Тематич. Сб. ТашПИ, 1979. С 50-62.
12. Абдурахмонов С. Гидрометаллургия жараёнлари назарияси ва дастгохлари. Тошкент, ТошПИ, Т.1.-1992 й, 100 б., Т.2.-1993 й., 91 б., Т.3.-1994 й., 106 б.
13. Рахимов Х.Р. Физикавий ва каллоид химия. «Ўқитувчи» нашриёти, Тошкент – 1978. 412 бет.
14. Кучное и подземное выщелачивание металлов. Москва «Недра» 1982. 112 с. под редакцией С.Н.Волошука.
15. Польшин С.Н., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. Москва, «Недра» 1982. 288 с.
16. Масленицкий И.Н. Доливо-Добровильский В.В. и др. Автоклавные процессы в цветной металлургии. Изд-во «Металлургия», М., 1969. 349 с.

МУНДАРИЖА.

КИРИШ	3
БИРИНЧИ БЎЛИМ	4
1.боб. Эритмалар ва уларнинг хосслари	4
1.1. Эритма тушунчаси , концентрация	4
1.2. Кимёвий термодинамикадан қисқача маълумотлар.....	5
1.3. Идеал эритмаларнинг термодинамик хоссалари.....	10
1.4. Реал эритмалар.....	13
1.5. Электродларнинг фаоллик коэффициенти ва уни аниқлаш	15
2.боб. Оддий эриш термодинамикаси	17
2.1. Сув ва унинг хоссалари.....	17
2.2. Ионларнинг гидратланиш энергияси ва уни аниқлаш	21
2.3. Тузнинг эрувчанлиги ва унинг эриш Гиббс энергиясини ҳисоблаш	26
ИККИНЧИ БЎЛИМ	29
Танлаб эритиш жараёнлари	29
3.боб. Танлаб эритиш термодинамикаси	29
3.1. Реагент сарфи билан мувозанат доимийлиги орасидаги боғлиқлик	29
3.2. Мувозанат доимийлигини тажриба йўли билан аниқлаш...	30
3.3. Мувозанат доимийлигини ҳисоблаш усуллари	31
3.4. Потенциал – рН диаграммаси ва уни тузиш	35
4.боб. Танлаб эритиш механизми ва тезлиги.	47
4.1. Танлаб эритиш оқимининг умумий тенгламаси	47
4.2. Газлар иштирокида борадиган танлаб эритиш	52
4.3. Ташқи диффузия қонуниятлари	54
4.4. Ички диффузия қонуниятлари	59
4.5. Иккита ёки ундан ортиқ эриган реагентлар иштирокида борадиган жараёнлар тезлиги	60
4.6. Кинетик соҳада борадиган жараёнлар' қонунияти'	62
4.7. Танлаб эритиш тезлигини тажриба йўли билан ўрганиш услуби	64
4.8. Танлаб эритиш тезлигига таъсир қилувчи омиллар	74
4.9. Қаттиқ жисмни фаоллаштириш усуллари	77
4.10. Танлаб эритиш жараёнини тезлаштириш усуллари	81

4.11. Танлаб эритиш усуллари ва дастгоҳлари	83
4.11.1. Сиздириб ўтказиш усули [11].....	83
4.11.2. Уюмда танлаб эритиш	85
4.11.3. Ер остида танлаб эритиш	87
4.11.4. Бактерия ёрдамида танлаб эритиш	92
4.11.5. Аралаштириш усули билан танлаб эритиш	96
4.11.6. Танлаб эритиш мароми ва дастгоҳлар сонини аниқлаш	102
УЧИНЧИ БЎЛИМ.	105
Экстракция ва ионалмашув жараёнлари	105
5-боб. Экстракция жараёнлари	105
5.1. Умумий тушунчалар ва атамалар	105
5.2. Экстрагентларга қўйиладиган талаблар ва уларнинг турлари	107
5.3. Бетараф экстрагентлар билан экстракциялаш	108
5.4. Катионалмашув экстракцияси	112
5.5. Анионалмашув экстракцияси	117
5.6. Экстракцияда мувозанат	118
5.7. Экстракцияда синергент самараси.....	123
5.8. Экстракция жараёнини амалга ошириш усуллари ва дастгоҳлари	124
6-боб. Ионалмашув жараёнлари	131
6.1. Умумий тушунчалар	131
6.2. Катронларни синтез қилиш ва уларнинг таркиби ҳақида тушунчалар	131
6.3. Катронларнинг хусусиятлари	137
6.4. Ионалмашув мувозанати	139
6.5. Ионалмашувда танловчанлик	142
6.6. Ионалмашув кинетикаси	145
6.7. Ионалмашув жараёнларини амалга ошириш усуллари ва дастгоҳлари	149
6.8. Катрондан металлни ажратиб олиш ва катрон хоссасини қайта тиклаш	152
ТЎРТИНЧИ БЎЛИМ.	157
Металларни эритмалардан ажратиб олиш жараёнлари	157
7-боб. Кам эрувчан бирикма ҳолда чўктириш	157
7.1. Эрувчанлик кўпайтмаси	157
7.2. Тузларнинг эрувчанлигига таъсир этувчи омиллар	158
7.3. Асос ва асосли тузларни чўктириш	163

7.4. Металларни сульфид ҳолда чўктириш	165
7.5. Металларни органик реагентлар билан чўктириш	169
7.6. Металларни кам эрувчан бирикмалар ҳолда чўктириб бир-биридан ажратиш	172
7.7. Чўкмаларнинг эскириши	179
7.8. Ионларни флотациялаш	179
8-боб. Эритмалардан металларни дурлаш йўли билан ажратиш олиш	185
8.1. Умумий тушунчалар	185
8.2. Дурланиш термодинамикаси	186
8.3. Ўта тўйинган эритмалар	189
8.4. Дур пуштининг ҳосил бўлиш механизми	193
8.5. Дурнинг ўсиши	196
8.6. Дур хоссаларига дурлаш шароитининг таъсири.....	201
8.7. Қайта дурлаш йўли билан тузларни тозалаш ва хоссалари яқин бўлган моддаларни бир-биридан ажратиш	202
8.8. Дурлаш усуллари	204
8.9. Дурлагичлар	205
8.10. Дурланиш жараёнини ҳисоблаш	209
9-боб. Металлар ионларини қайтариш жараёнлари	211
9.1. Водород билан қайтариш	212
9.1.1. Жараён термодинамикаси	212
9.1.2. Жараён механизми ва тезлиги	217
9.1.3. Паст валентли кам эрувчан оксидларни чўктириш	222
9.2. Металл ионларини олтингугурт икки оксиди билан қайтариш	222
9.3. Металл ионларини углерод оксиди билан қайтариш	225
10-боб. Металл ионларини металлар билан қайтариш (цементация)	228
10.1. Жараён термодинамикаси	228
10.2. Цементация механизми ва тезлиги	230
10.3. Амальгама ёрдамида қайтариш	242
10.4. Цементация усуллари ва дастгоҳлари	244
БЕШИНЧИ БЎЛИМ.	249
Гидрометаллургияда тиндириш, сузиш ва чўкмаларни ювиш жараёнлари	249
11-боб. Тиндириш (чўктириш)	250
11.1. Тиндириш қонуниятлари	250

11.2. Чўкиш тезлигини тажриба йўли билан аниқлаш	252
11.3. Чўктириш жараёнини жадаллаштириш усуллари	254
11.4. Тиндиргичлар	256
11.5. Гидроциклонларда қуюлтириш	262
11.6. Центрифугалаш	262
12-боб. Сузиш	266
12.1. Сузиш қонуниятлари	266
12.2. Тажриба йўли билан сузиш жараёнининг параметрларини аниқлаш	270
12.3. Сузиш технологияси ва дастгоҳлари	272
13-боб. Чўкмаларни ювиш	279
АДАБИЁТЛАР	283

ДАРСЛИК

Абдурахмонов Сойибжон Абдурахмонович,

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ ЖАРАЁНЛАРИ НАЗАРИЯСИ ВА ДАСТГОҲЛАРИ

Масъул муҳаррир: **Мусулмон Асқаров**
Техник муҳаррир: **Рустам Исломов**
Компьютерда саҳифаловчилар:
Рустам Саибов, Нигора Насимова

© **НАВОИЙ ДАВЛАТ КОНЧИЛИК
ИНСТИТУТИ БОСМАХОНАСИ**

Теришга берилди 10.10.2001 й.
Босишга рухсат этилди 10. 12. 2001й.
МДССИ №2025

Буюртма № 260 - 2001 йил.

Адади 500 нусха.

Баҳоси келишилган нархда

Босмахона манзили:

Навоий шаҳар, Меъморлар кўчаси 4^А уй.

Тел: 224-63-31