57--83

CHO'LPON
nomidagi nashriyot-matbaa
ijodiy uyi

N. P. ISMOILOV

KAMYOB, TARQOQ VA NODIR METALLAR KIMYOVIY TEXNOLOGIYASI



Ya35.2
54ka
U-86
45
VIIB-5
Kimy-44

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

N.P. ISMOILOV

KAMYOB, TARQOQ VA NODIR METALLAR KIMYOVIY TEXNOLOGIYASI

Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi tomonidan 5522400 – kimyoviy texnologiya bakalavriat va magistratura ta’lim yo‘nalishi talabalari uchun «Kamyob, tarqoq va nodir metallar kimyoviy texnologiyasi» fanidan darslik sifatida tavsiya etilgan

2/8
B 9714
O‘zMU
ilmiy kutubxonasi

Cho‘lpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi
Toshkent – 2005

Taqrizchilar:

Q. A. Ahmedov – *kimyo fanlari doktori, professor,*
M. M. Yakubov – *texnika fanlari nomzodi, dotsent,*
Toshkent davlat texnika universitetining
«Rangli metallar metallurgiyasi» kafedra mudiri.

Mazkur darslik «Kamyob, tarqoq va nodir metallar texnologiyasi» fani bo'yicha o'quv dasturi asosida yaratilgan bo'lib, unda kamyob elementlarning olinishi, qo'llanilishi, texnologik chizmalari, sanoat chiqindilari va ularning qayta ishlash usullari, olingan moddalarni tozalash jarayonlari aniq yoritib berilgan. Shu bilan birga asosiy texnologik jarayonlarning nazariy va amaliy mohiyati, ularni olib borish shart-sharoitlari, texnika xavfsizligi va atrof-muhitni muhofaza qilish masalalari keng yoritilgan.

Darslik yuqori malakali kadrlar tayyorlash uchun texnika oliy o'quv yurtlari talabalari uchun mo'ljallangan.

I $\frac{4306020600-86}{360/04/-2005}$ – 2005

ISBN 5–8250–0978–7

© Cho'lpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi, 2005-y.

KIRISH

XX asr boshlariga kelib oldinlari qo'llanilmagan kimyoviy elementlarning sanoat miqyosida ishlatilishi katta ahamiyat kasb eta boshladi. Bu elementlarni birlashtirib «kamyob elementlar», keyinchalik esa «kamyob metallar» deb yuritila boshlandi.

D.I.Mendeleyev tomonidan tuzilgan davriy tizimning barcha guruhida kamyob metallar joylashganini ko'rish mumkin. Ular o'zining fizik-kimyoviy xossalari bilan boshqa elementlardan katta farq qiladi va sanoat miqyosida qo'llashning bir qator xususiyatlariga ko'ra, kamyob metallar guruhiga kiritilgan.

Kamyob metallarning kashf etilishi, asosan, XVIII asr oxirlari va XIX asr boshlariga to'g'ri keladi. Shu bilan birga, ularni ishlab chiqarishda qo'llash uchun ham ma'lum bir vaqt kerak bo'lgan. Kamyob metallar yer qobig'ida kam uchrashi va tarqoq holda bo'lgani uchun ularni sanoat miqyosida ajratib olish davri murakkab tarzda kechgan. Kamyob metallarni amalda qo'llash va ularning texnologiyasini ishlab chiqish, asosan, XIX va XX asrlarga to'g'ri keladi.

Demak, «kamyob metallar» tushunchasi kam yoki texnikada butunlay ishlatilmagan metallar bilan bog'liq bo'lgan. Hozirgi vaqtda esa zamonaviy texnikaning asosiy qismi kamyob metallardan iborat ekanligini ko'rish mumkin. Ayrim sanoat ishlab chiqarish turlarini kamyob metallarsiz tasavvur qilib bo'lmaydi. Quyidagi 1-jadvaldan ko'rinib turganidek, sanoat miqyosida ishlab chiqariladigan 70 xil metallarning 41 xili kamyob metallar guruhini tashkil qiladi.

«Kamyob metallar» deb nomlangan metallar guruhining hosil bo'lishi nazariy jihatdan ishlab chiqilgan elementlar sinfiga mansub bo'lmay, balki turli xil ilmiy qarashlarga ham bog'liqdir.

Kamyob metallar tabiatda kam tarqalgan.Yer qobig'ida joylashgan elementlarning miqdorini tahlil qilish natijasida ularning miqdoriy foizi Amerika olimi Klark tomonidan aniqlangan.

1-jadval

Metallurgiya sanoatida ishlab chiqarilishi yo'lga qo'yilgan metallar (kamyob metallar ajratilib ko'rsatilgan)

Davriy tizimlar guruhlari	Elementlarning belgilanishi	Umumiy miqdori	Kamyob metallar soni
I	**Li**, Na, K, **Rb, Cs**, Cu, Ag, Au	8	3
II	**Be**, Mg, Ca, Sr, **Ra**, Zn, Cd, Hg	9	2
III	Al, **Sc, Y, La, Ga, Yn, Tl**	7	6
IV	**Ti, Zr, Hf, Ge**, Sn, Pb	6	4
V	**V, Nb, Ta**, As, Sb, Bi	6	3
VI	Cr, **Mo, W, Se, Te, Po**	6	5
VII	Mn, **Rc**	2	1
VIII	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Rt	9	-
Lantanoidlar	58 (Ce) dan 71 (Lu)	14	14
Aktinoidlar	**Th, U, Pu**	3	3
	Jami	70	41

Akademik A.E. Fersman elementlarning o'rtacha miqdorini aniqlashni «KLARK» o'lchovi bilan yuritishni taklif qilgan. Quyidagi 2-jadvalda elementlar miqdoriy foizlarining klarki keltirilgan. Jadvalda elementlar o'nliklarda berilgan bo'lib, birinchi o'nlikda elementlarning 10 dan yuqori bo'lganlari, ikkinchi o'nlikda 10 dan 1 gacha, uchinchi o'nlikda dan 0,1 gacha va hokazo. Demak, elementlarning yer qobig'idagi miqdori turlicha ekanligi ko'rinib turibdi. Eng ko'p tarqalgan 9 ta elementning miqdori 98,13% ni tashkil qilgan holda, qolgan barcha elementlarning miqdori 1,87% ni tashkil etmoqda. Jadvaldan kamyob metallarning barchasi yer qobig'ida juda kam ekanligini ham aniqlash mumkin. Kamyob metallarning ayrimlari yer qobig'ida tarqoq holda joylashgani uchun ular juda kam bo'lib, asosan boshqa metallarning minerallari bilan birga uchraydi. Masalan, galliy qalay, margimush va simobga nisbatan ko'p bo'lgani bilan uning minerali uchramaydi. Galliy faqat boshqa minerallar tarkibida bo'ladi.

Shunday qilib, yer qobig'ida elementlarning joylashishi kamyob metallar guruhlanishining asosiy belgilaridan biri bo'lsa, ularni ishlab chiqarish va sanoatdagi qo'llanilishi asosiy ma'noni kasb etadi.

2-jadval

Yer qobig'idagi elementlarning o'rtacha kimyoviy og'irligi

№	Miqdorining oralig'i	Kimyoviy elementlar va ularning miqdori, (og'ir) %
I	10-50	O 47,2 Si 27,6
II	1-10	Al 8,80 Fe 5,10 Ca 3,6 Na 2,64 K 2,60 Mg 2,1
III	$1-10^{-1}$	Ti 0,60 H (0,15) C 0,10
IV	$10^{-1}-10^{-2}$	Mn 0,09 P 0,08 S 0,05 Ba 0,05 Cl 0,045 Sr 0,04 Rb 0,031 F 0,027 Zr 0,02 Cr 0,02 V 0,015 Cu 0,01 N 0,01
V	$10^{-2}-10^{-3}$	Ni $8\cdot10^{-2}$ Li $6{,}5\cdot10^{-3}$ Zn $5\cdot10$ Ce $4{,}5\cdot10^{-3}$ Sn $4\cdot10^{-3}$ Co $3\cdot10^{-3}$ Y $2{,}8\cdot10^{-3}$ Nd $2{,}5\cdot10^{-3}$ La $1{,}8\cdot10^{-3}$ Pb $1{,}6\cdot10^{-3}$ Ga $1{,}5\cdot10^{-3}$ Nb 10^{-3} Gb 10^{-3}
VI	$10^{-3}-10^{-4}$	Th $8\cdot10^{-3}$ Cs $7\cdot10^{-4}$ Pr $7\cdot10^{-4}$ Sm $7\cdot10^{-4}$ Ge $7\cdot10^{-4}$ Be $6\cdot10^{-4}$ Sc $6\cdot10^{-4}$ As $5\cdot10^{-4}$ Dy $4{,}5\cdot10^{-4}$ Er $4\cdot10^{-4}$ Yb $3\cdot10^{-4}$ U $3\cdot10^{-4}$ $3\cdot10^{-4}$ $3\cdot10^{-4}$ $3{,}2\cdot10^{-4}$ $3\cdot10^{-4}$ $1{,}6\cdot10^{-4}$ $1{,}3\cdot10^{-4}$ Eu $1{,}2\cdot10^{-4}$ W 10^{-4} Lu 10^{-4}
VII	$10^{-4}-10^{-5}$	Tu $8\cdot10^{-5}$ Se $6\cdot10^{-5}$ Cd $(5\cdot10^{-5})$ Sb $(4\cdot10^{-5})$ I $(3\cdot10^{-5})$ Bi $(2\cdot10^{-5})$ Ag (10^{-5}) In (10^{-5})
VIII	$10^{-5}-10^{-6}$	Hg $70\cdot10^{-6}$ Os $5\cdot10^{-6}$ Pd 10^{-6} Te (10^{-6})
IX	$10^{-6}-10^{-7}$	Ru $(5\cdot10^{-7})$ Pt $5\cdot10^{-7}$ Au $5\cdot10^{-7}$ Rh 10^{-7} Re 10^{-7} Ir 10^{-7}
X	10^{-9} kam bo'lganlari	Ac $(6\cdot10^{-10})$ Ra 10^{-10} Pa 10^{-10} Po $(2\cdot10^{-14})$ Pu 10^{-15} Rh $(7\cdot10^{-16})$

I bob

1. KAMYOB METALLAR KLASSIFIKATSIYASI

Kamyob metallar o'zining fizik-kimyoviy xossalarining bir-biriga yaqinligi, ularni xomashyolardan ajratib olish hamda ishlab chiqarish usullarining o'xshashligi va boshqa turli xususiyatlari bo'yicha beshta guruhga bo'linadi.

1. Yengil kamyob metallar. Ularga litiy, rubidiy, seziy, berilliy elementlari kiradi. Yengil kamyob metallar zichliklarining kattakichikligi (litiy — 0,5; berilliy — 1,85; rubidiy — 1,55; seziy — 1,87) hamda kimyoviy faolligi bilan ajralib turadi. Shuning uchun yengil kamyob metallarning kimyoviy birikmalari (oksidlari, xloridlari) mustahkam bo'lib, ularni metall holiga qaytarish murakkab jarayon hisoblanadi. Bu metallarni olishda ularning tuzlari suyultmasi elektroliz qilinadi yoki metallotermik usul qo'llaniladi.

2. Qiyin eriydigan kamyob metallar. Ularga titan, sirkoniy, gafniy, vanadiy, niobiy, tantal, molibden, volfram va boshqa elementlar kiradi. Bu elementlarning hammasi davriy tizimining 4,5 va 6-guruhlarida joylashgan bo'lib, bir elementdan qo'shni qavatdagi elementga o'tganda, ichki d-elektronlari qayta taqsimlanish xususiyatiga ega. Shuning uchun metallar atom tuzilishining bu xususiyatlari ularning fizik va kimyoviy xossalarining o'zgarishiga olib keladi.

Ular bir-biridan o'zlarining qattiqlikligi (masalan, titan — 1680°C haroratda suyuqlansa, volfram — 3400°C) hamda korroziyaga chidamliligi bilan farq qiladi. Kimyoviy xossalari bilan esa bu metallar o'zlarining o'zgaruvchan valentliliklari bilan farqlanadilar. Hamma qiyin eriydigan metallar yuqori haroratda suyuqlanadigan va metallmaslar bilan kimyoviy barqaror birikmalar (karbidlar, nitridlar, boridlar, sitsilidlar) hosil qiladi. Bu moddalar katta amaliy ahamiyatga egadir. Shuning uchun qiyin suyuqlanuvchi metallar sanoatda po'latlarni ligerlashda, karbidlari qattiq qotishmalar hosil qilishda hamda elektrotexnika va vakuum elektrotexnikasida ishlatiladi.

3. Tarqoq kamyob metallar. Ularga galliy, indiy, talliy, germaniy, selen, tellur, reniy elementlari kiradi. Tarqoq kamyob metallar izomorf aralashma holida turli metall minerallari tarkibida kam miqdorlarda uchraydi. Shuning uchun ular metallurgiya va kimyoviy korxonalarning chiqindilaridan ajratib olinadi.

Masalan: galliy alyuminiy minerallarida (boksidlarda) uchraydi. Shuning uchun galliy alyuminiy korxonalari chiqindilaridan olinadi. Indiy, talliy va germaniy rux konsentratlari va boshqa sulfidli minerallarning tarkibida uchraydi. Ular sulfidli xomashyolarni qayta ishlash jarayonida ajratib olinadi. Germaniy ko'mir yoqilishi natijasida hosil bo'lgan kullar tarkibida bo'ladi, reniy elementi esa molibdenli xomashyolarni qayta ishlash orqali ajratib olinadi.

Demak, tarqoq kamyob metallar xomashyo bazasi turli-tuman bo'lib, ular kuydirish o'choqlarining kullarida, rux-qo'rg'oshin korxonalarining keklari va kukunlarida, sulfat kislotasi zavodlari qoldiqlarida, yongan ko'mir kullarida va boshqa turdagi chiqindilar tarkibida uchraydi.

4. Kamyob yer metallari. Ularga skandiy, ittriy, lantan va lantanoidlar kiradi. Lantanoid fizik-kimyoviy xossalarining bir-biriga yaqinligi shundan iboratki, ularning tashqi elektron qavatlari tuzilishi bir xilligi bilan farq qiladi va bir elementdan ikkinchi elementga o'tganda 4-f qavatdagi elektronlarning to'yinishi bilan sodir bo'ladi.

Shuning uchun ma'dan xomashyolarida bu elementlar bir-biri bilan birgalikda bo'ladi. Bu metallarni ajratishda avval ular aralash oksidlar holida olinadi. So'ng ularni bir-biridan zamonaviy usullar bilan ajratiladi.

5. Radioaktiv kamyob metallar. Ularga hamma radioaktiv elementlar: poloniy, radiy, aktiniy va aktinoidlar kiradi. Bu metallarni ishlatish sohasi va ular bilan ishlash texnologiyasi radioaktivlik xususiyatlari bilan bog'liq bo'ladi. Aktinoidlar xarakteri elektronlarni bir elementdan ikkinchisiga o'tishda 5-f qavatdagi elektronlarning o'zaro joylashuviga bog'liq.

Radioaktiv kamyob metallar ma'dan xomashyolarida birgalikda va ularda kamyob yer metallari ergashgan holda uchraydi. Tabiiy va ayrim sun'iy radioaktiv metallar atom energiyasi ishlab chiqarish sanoatida katta rol o'ynaydi.

2. KAMYOB METALLAR ISHLAB CHIQARISH TEXNOLOGIYASI

Kamyob metallar ishlab chiqarish texnologiyasi — ishlatiladigan xomashyoning xususiyatiga, metallarning fizik-kimyoviy xossalariga hamda ishlab chiqariladigan mahsulotlarga bo'lgan talablarga bog'liq.

Ma'lumki, ma'danlarda kamyob metallarning miqdori juda kam bo'lgani sababli ular boyitiladi. Kamyob metallar bo'lgan rudalarning tarkibi juda murakkab: ular volfram —molibdenli, titan — niobiy — antalli, uran — vanadiyli, litiy — seziyli, volfram — surmali, sirkoniy — niobiyli bo'lishi mumkin. Bundan tashqari, kamyob metallar kimyoviy korxonalarining hamda rangli va qora metallurgiya zavodlarining chiqindilari tarkibida ham bo'ladi. Shuning uchun bu xomashyolarni kompleks ravishda ishlash va undan asosiy mahsulotlarni ajratib olish katta ahamiyat kashf etadi.

Boshlang'ich mahsulot tarkibi murakkab bo'lganligi uchun undan toza holda mahsulotni ajratib olishga bo'lgan talab yuqoridir, chunki asosiy mahsulotning tarkibida boshqa moddalarning miqdori yuzdan, mingdan, ayrim hollarda o'n mingdan bir foizini tashkil qilishi mumkin. Ayrim metallarning xossalari bir-biriga yaqinligi kamyob metallarni sof holda olishda katta qiyinchiliklarni vujudga keltiradi (masalan, gafniy va sirkoniy, niobiy va tantal kabi yer metallarini ajratishda). Shuning uchun xomashyolarni qayta ishlashda ularni aralashmalardan tozalash va sof birikmalarini olish asosiy maqsadlardan biri deb hisoblanadi.

Kamyob metallarning hech birini ajratilgan holda xomashyodan eritib olib bo'lmaydi. Avvalo, ruda konsentratlarida ularning birikmalari hosil qilinadi va ulardan asosiy mahsulotlar ajratib olinadi.

Ruda konsentratlarini qayta ishlash asosan uch bosqichda amalga oshiriladi, ya'ni:

a) konsentratlarni parchalash;
b) kimyoviy toza birikmalar olish (tuzlari yoki oksidlari);
d) toza kimyoviy birikmalardan metallar olish.

Birinchi bosqichning asosiy maqsadi — minerallarni parchalash, ularni asosiy massadan ajratib olish hamda eritma yoki cho'kmada miqdorini oshirish. Bunga pirometallurgiya (kuydirish, oksidlash, suyultirish yoki quruq haydash va boshqalar) yoki gidrometallurgiya (kislotalar yoki ishqorlarda erishi) usullari orqali erishiladi.

Ikkinchi bosqich esa hosil qilingan kimyoviy birikmalarni ajratish va tozalashdan iborat bo'lib, bunga cho'ktirish, durlash (kristallash), ekstraksiya va ion almashinish jarayonlari orqali erishiladi.

Uchinchi bosqichda vodorod yoki uglerod ishtirokida yuqori haroratda qaytarish jarayonlari natijasida sof kamyob metallar olinadi.

Qaytarish usuli asosan uch guruhga bo'linadi:

— qotirish (sementatsiya) yoki elektroliz qilish usuli bilan metallarni suvli eritmalardan ajratish: bu usulda galiy, indiy va talliy, reniy olinadi;

— yuqori haroratda oksid yoki tuzlarni vodorod, uglerod oksidi yoki uglerod yordamida qaytarish: bunda volfram, molibden, reniy, germaniy kabi metallar ajratib olinadi;

— oksid yoki tuzlarni metallar bilan qaytarish yoki suyultirilgan muhitda elektroliz qilish: bunda — tantal, niobiy, vannadiy, titan, litiy, berilliy, kamyob yer metallari — toriy, uran singari metallar olinadi.

Qiyin eriydigan ko'pchilik kamyob metallar avvalo kukun holiga keltiriladi, so'ng yuqori haroratda suyultirilib metallarning quymasi hosil qilinadi.

Galliy, indiy, talliy va reniy metallarini ularning suvli eritmalaridan olish mumkin, qolgan metallar pirometallurgiya usulida olinadi.

II bob
Qiyin eriydigan kamyob metallar texnologiyasi

1. VOLFRAM

1.1. Volfram ishlab chiqarish texnologiyasi

Volfram (Wolfram) W, A= 183,85. Volfram yer po'stlog'ining 0,007 foizini tashkil etadi, uni 1771- yilda Sheyele topgan. Volframning beshta tabiiy izotopi va 12 ta sun'iy izotopi ma'lum. Volframning eng muhim rudalari volframat kislota H_2WO_4 ning tuzlari — volframatlardir. Tabiatda temir va marganes volframatlari izomorf holda uchraydi, uni $x FeWO_4 \cdot y MnWO_3$ yoki qisqacha $(Fe, Mn)WO_4$ shaklida yozish mumkin. Tabiatda kalsiy volframat $CaWO_4$ ham mavjud, u sheyelit deb ataladi. Volfram konlari Rossiya, O'zbekiston, Qozog'iston, Xitoy, Portugaliya va Birmada ochilgan. Toza volfram olish uchun volframning boyitilgan rudasi, masalan, volframit konsentratiga soda qo'shib qizdiriladi:

$$4FeWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 = 4Na_2WO4 + 2Fe_2O_3 + 4SO_2$$

$$6MnWO_4 + 6Na_2CO_3 + O_2 = 6Na_2WO_4 + 2Mn_3O_4 + 6CO_2$$

So'ngra suv ta'sir ettirilib, Na_2WO_4 eritmaga o'tkaziladi, Fe_2O_5 va Mn_3O_4 suvda erimaydi va cho'kma holida qoladi. Keyin Na_2WO_4 ga NS1 ta'sir ettirilib, H_2WO_4 olinadi:

$$Na_2WO_4 + 2HC1 = H_2WO_4 + 2NaCl$$

Bunda H_2WO_4 sariq tusli cho'kma holida tushadi so'ngra u qizdirilib, WO_3 olinadi:

$$H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$$

WO_3 vodorod bilan qaytarilib, volfram olinadi.

Volfram kumushday oq yaltiroq metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 19,3 ga teng; t_c= 3400°C, $t_{qay.}$ = 5930°C. Volfram havoda barqarordir, faqat qattiq qizdirilganda oksidlanadi. Kukun holidagi volfram esa nam havoda oksidlanadi. Volfram xlorid, sulfat va nitrat

kislotalarda, hatto zar suvida ham erimaydi, faqat HNO_3 da va zar suvida yuzasi oksidlanadi. Volfram nitrat kislota bilan ftorid kislota aralashmasidagina eriydi. Volframga ishqor qo'shib, kislorod ishtirokida qizdirilganda ishqor bilan reaksiyaga kirishadi.

Volframat kislota H_2WO_4 ham suvda g'oyat oz eriydigan, och sariq rangli kuchsiz kislotadir. K, Na volframatlar rangsiz tuzlar bo'lib, suvda yaxshi eriydi.

Volfram o'z birikmalarida 4, 5 va 6 valentli bo'ladi. Eng muhim birikmalari olti valentli volfram birikmalaridir. WO_3 — kislotali oksiddir; u sariq tusli qattiq modda bo'lib, suvda juda oz eriydi, ishqorlarda erib, volframat kislotaning tuzlari — volframatlar hosil qiladi.

2000°C haroratda azot bilan volfram nitridini — WH_2, 600—700°C da esa volfram suv bug'i bilan quyidagi jarayon asosida boradi:

$$W+3H_2O = WO_3+3H_2$$

qattiq ko'mir va ko'mirli gazlar (CO_2, CH_4, C_2H_2) bilan 800—1000°C haroratda volfram WC va W_2C karbidlarini hosil qiladi.

Sovuq holatdagi ishqorlarda volfram erimaydi, ammo suyultma holidagi ishqor havo ta'sirida volframni oksidlaydi va volframatlar hosil qiladi. Bu jarayonda oksidlovchilar ($NaNO_3$, $NaNO_2$, $KClO_3$, PbO_2) ishtirokida volframatlarni hosil bo'lishi tezlashadi.

Volfram barcha metallar orasida eng yuqori haroratda suyuqlanadigan bo'lganidan, elektr lampalarning tolasi volframdan ishlanadi. Buning uchun volfram olmosli teshiklardan tortilib, juda ingichka tolaga aylantiriladi. Turli radiolampalarning, rentgen naylarining ba'zi qismlari, vodorod yondirgichining elektrodlari volframdan ishlanadi. Volframning eng ko'p qismi (90% ga yaqini) volframli po'lat tayyorlashga ketadi. Buning uchun volfram rudasining konsentratlari ko'mir yoki alyuminiy bilan qaytariladi; bunda temir bilan volfram qotishmasi — ferrovolfram hosil bo'ladi, keyin undan turli po'latlar tayyorlanadi. Vanadiy va xrom qo'shilgan volframli po'latlardan tezkesar parmalar yasaladi. Bunday po'latlarda 14% dan 22% gacha volfram bo'ladi.

W qo'shilgan po'latlar aviatsiya va avtomobil sanoatida hamda konstruktiv qotishmalar tayyorlashda ishlatiladi.

«Pobedit» nomli qotishma, asosan, volfram karbiddan iborat bo'lib (tarkibida kobalt ham bor) qattiqligi 9,9 ga yetadi

(olmosning qattiqligi 10 ga tengdir). U chinni, shisha, cho'yan va po'latlarni kesish hamda tarashlashda ishlatiladi. Toshkent viloyatidagi O'tga chidamli va qattiq qotishma ishlab chiqarish zavodi hamdo'stlik mamlakatlaridagi eng katta zavodlardan biridir.

1.2. Volfram minerallari va ularni boyitish

Volfram elementi yer qobig'ida kam tarqalgan element bo'lib, u tabiatda erkin holda uchramaydi. Tabiatda volframning 15 ga yaqin minerallari topilgan. Ulardan, asosan, volframit va sheyelit minerallari amaliy ahamiyatga ega.

Temir volframati ($FeWO_4$) va marganes volframati ($MnWO_4$) larning qattiq eritma holidagi izomorf aralashmalari volframitlar deyiladi. Har ikkala tuzning kristallik panjaralari bir xil tuzilishga ega bo'lganligi uchun marganes atomlari kristall panjara tugunlarida bir-biriga almasha oladi. Agarda volframit minerali tarkibida marganes volframati 20% dan kam bo'lsa, mineral ferberit, 80% dan kam bo'lsa gyubnerit deb ataladi. Ko'rsatilgan tarkib aralashmasidagi minerallarni volframitlar deyiladi. Ularning rangi qora, jigarrang yoki qizil-jigarrang bo'lishi mumkin. Bu minerallarning zichligi 7,1 – 7,9 gr/sm^3, qattiqligi 5 – 5,5 ni tashkil qiladi. Volframit minerallarida WO_3 ning miqdori 76,3 – 76,6% ni tashkil qiladi. Mineral magnit xususiyatiga ega.

Sheyelit toza holdagi kalsiy volframatini ($CaWO_4$) tashkil qiladi. Mineral oq-sariq rangli bo'lib, zichligi 5,9 – 6,1, qattiqligi 4,5 – 5 ga teng. Sheyelit minerali tarkibida qisman povelit ($CaMoO_4$) bo'lib, unga ultrabinafsha nur ta'sir qilinsa, havo rangda nurlanishi mumkin. Mineraldagi molibdenning miqdori 1% dan ko'p bo'lsa, sariq rangli nurlanish hosil bo'ladi. Sheyelitda magnit xususiyati yo'q.

Volfram minerallari esa quyidagilardan iborat: volfram oxrasi yoki tungstit – WO_3H_2; kuprotungstit – $CuWO_4H_2O$; shtolsit – $PbWO_4$; gillagit – $3PbWO_4 \cdot PbMnO_4$; ferritungstit – $Fe_2O_3 \cdot WCO_3 \cdot 6H_2O$; tungstenit – WS_2.

Volfram rudalarini boyitishdan maqsad, ularning konsentratlarini olish bo'lib, uning tarkibida 55—60% WO_3 bo'ladi.

Volfram rudalaridan konsentratlar olishda quyidagi boyitish usullari ishlatiladi: gravitatsion, flotatsion, magnitli va elektrostatik

separatsiyalash hamda kimyoviy boyitish. Gravitatsion boyitish volframit rudalaridan volfram olishning asosiy uslubiyatidir. Sheyelit rudalarini bu usul bilan boyitish natijasida volframning ajralishi 70% dan oshmaydi, chunki sheyelit rudalari maydalanish hisobiga jarayon davomida chiqindidagi shlakka o'tib ketadi va uning ancha qismi yo'qotiladi. Shuning uchun sheyelit rudalarini flotatsiya usuli bilan boyitish yo'lga qo'yilgan bo'lib, flotatsiya jarayonining boshqaruvchi reagent sifatida – soda, suyuq shisha, tanin; kollektor sifatida – olein kislotasi, natriy oleati, suyuq sovun; ko'pik hosil qiluvchi sifatida – sosna yog'i, terpinol, texnik krezol va boshqa reagentlar qo'shiladi.

Flotatsiya jarayoni ishqorli muhitda rH=9-10 da olib boriladi.

Ayrim hollarda sheyelit rudalarini boyitishda gravitatsiya va flotatsiya usullarini qo'shib amalga oshiriladi.

Boyitish yo'li bilan sheyelit rudasi tarkibidagi molibdendan qutilib bo'lmaydi. Shuning uchun sheyelit konsentratlari gidrometallurgik usul bilan qayta ishlov berilgandan keyin ajratib olinadi. Xuddi shunday, sheyelit konsentratlari tarkibidagi boshqa chiqindilar yoki aralashmalar ma'lum miqdorga keltiriladi, so'ng gidrometallurgik qayta ishlash yordamida ulardan tozalanadi.

1.3. Volfram konsentratlarini qayta ishlash texnologiyasi

Volfram konsentratlarini qayta ishlashdagi asosiy mahsulot volfram 3-oksidi bo'lib, volfram karbidi va volframni metall holida olish uchun xizmat qiladi. Sanoatda volfram konsentratlari qayta ishlashning bir qancha texnologik usullari ma'lum.

Qaysi texnologik usulni qo'llash xomashyoning turiga, ishlab chiqarish miqyosiga, volfram 3-oksidining texnologik talablariga va uning fizikaviy sifatiga hamda xomashyoni qanday usul bilan keltirilishiga, ya'ni uning tannarxiga bog'liq bo'ladi.

Konsentratlarni qayta ishlash quyidagi uch bosqichda amalga oshiriladi:

— konsentratlarni parchalash;
— texnik volfram kislotasini olish;
— texnik kislotani aralashmalardan tozalash.

Bunda quyidagi texnologik parchalash usullari ishlatiladi. Volframit va sheyelit konsentratlari kuydiriladi yoki soda bilan

suyultirilib, suvda ishqorlanadi yoki avtoklavda sodaning suvli eritmasi bilan qayta ishlanadi. Ayrim hollarda volframit konsentratlari natriy gidroksidining suvli eritmasi bilan qayta ishlov beriladi. Sheyelit konsentratlari esa kislotalar bilan parchalanadi.

Bu usullarning hammasida ishqorli reagentlar (soda, o'yuvchi natriy) qo'llanganda, natriy volframatning suvli eritmasi hosil bo'ladi va undan texnik volfram kislotasi yoki volfram birikmalari hosil qilinadi.

Volfram konsentratlarini kislotalar bilan parchalashda volfram kislotasi cho'kmada hosil bo'ladi va aralashmalardan tozalanadi. Quyida parchalash texnologik usullaridan ayrimlarini ko'rib chiqamiz.

Sodali kuydirish texnologiyasi. Sodali kuydirish texnologiyasi sanoatda eng ko'p qo'llaniladigan parchalash texnologiyasi hisoblanadi. Bu usulda quyidagi texnologik jarayonlar boradi va uning texnologik tizimi 1- chizmada berilgan.

Kuydirish volframit konsentrati kislorod ishtirokida soda bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

$$2FeWO_4 + 2Na_2CO_3 + 1/2O_2 = 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2$$

$$3MnWO_4 + 3Na_2CO_3 + 1/2O_2 = 3Na_2WO_4 + Mn_3O_4 + 3CO_2$$

Reaksiya qaytmas bo'lib, CO_2 uchib chiqadi va Mn va Fe to'liq oksidlanadi. Bu jarayon 800—900°C haroratda ro'y beradi. Reaksiya to'liq borishi uchun sodaning miqdori 10—15% nazariy jihatdan ko'p olinadi. Konsentrat tarkibidagi boshqa elementlarni ham oksidlashga sarf bo'ladi. Temir va marganesning oksidlash jarayonini tezlatish uchun 1—4% miqdorda o'g'it solinadi. Konsentrat tarkibidagi kremniy, fosfor, margimush, molibden va boshqa moddalar ham soda ta'sirida eruvchan tuzlarni hosil qiladi, ya'ni:

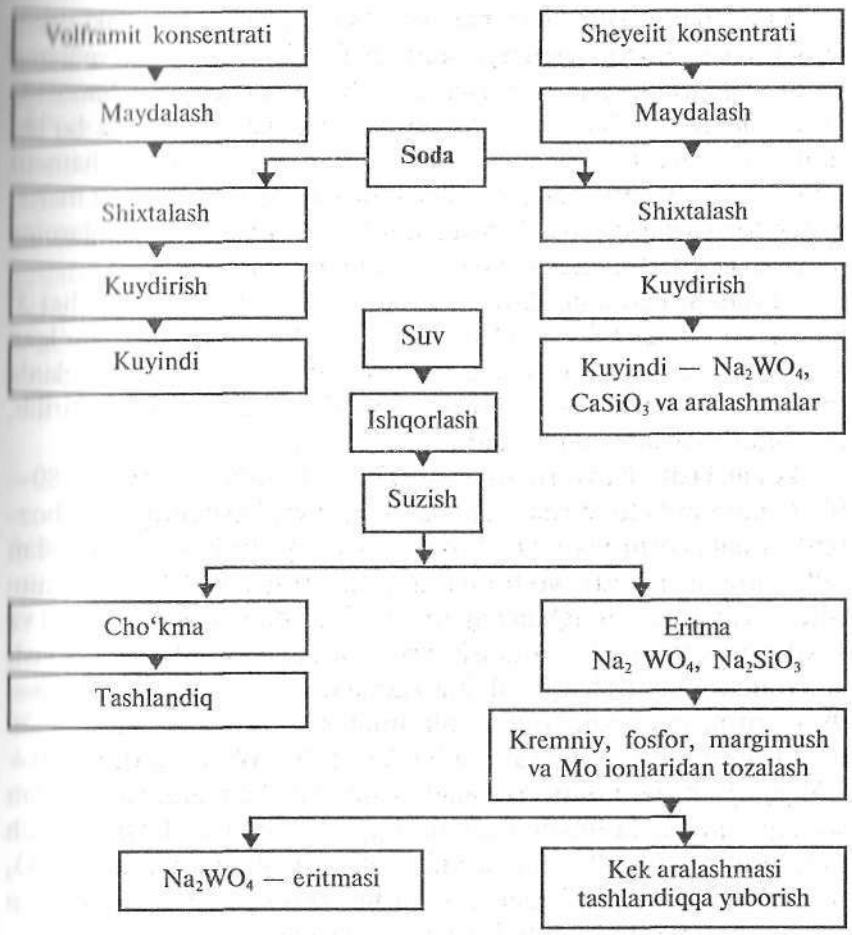
$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = Na_3PO_4 + 3CaCO_3$$

$$As_2S_3 + 6Na_2CO_3 + 7O_2 = 2Na_3AsO_4 + 3Na_2SO_4 + 6CO_2$$

$$MoS_2 + 3Na_2CO_3 + 2O_2 = Na_2MoO_4 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2$$

Shixtadagi ortiqcha soda temir oksidi bilan reaksiyaga kirishib, natriy ferritlarini hosil qiladi va u oqavali ishqorlash jarayonida ishqor hosil bo'lishi bilan boradi.



1- chizma. *Volfram yoki sheyelit konsentratlarini kuydirish texnologiyasi.*

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$$

$$2NaFeO_2 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3$$

800—900°C haroratli o'zgarishda yuqoridagi reaksion moddalar aralashmasi xamirsimon suyultma holida bo'ladi va uni kuydirma deyiladi. Bu kuydirmaning tarkibi — natriy volframati, temir oksidi va ferriti, marganes oksidlari va aralashmalarning natriyli tuzlari, ortiqcha soda va reaksiyaga kirishmasdan qolgan volframit mineralidan iborat bo'ladi.

Sanoatda bu jarayonlar maxsus ishlangan to'xtovsiz yoki davrli aylanuvchi o'choqlarda amalga oshiriladi. Bunday o'choqlarda volframat konsentratlarining parchalanishi 98—99% ni tashkil qiladi. Sanoatda qo'llaniladigan aylanuvchi o'choqlarni uzunligi 20—25 m bo'lib, uning ichi shamot g'ishtlari bilan o'ralgan bo'ladi. Ichki diametri 1,8—2 m 2—3° qiya holida o'rnatiladi. Bu o'choqlardagi harorat mazut, generator gazlarini yoqish bilan amalga oshiriladi. O'choqlarning aylanish tezligi daqiqada 0,5 dan 2 gacha bo'ladi.

Masalan: uzunligi 20 m va tashqi diametri 2,2 m, qiyaligi 3° bo'lgan o'choqlar bir kecha-kunduzda 20—22% WO_3 bo'lgan konsentratli 25 tonna shixtani qayta ishlab chiqara oladi. O'choqlarda hosil bo'lgan kuydirma ho'l tegirmonlarda bo'tana holiga keltirilib, ishqorlash tizimiga yuboriladi.

Ishqorlash. Kuydirmani suv bilan ishqorlash jarayoni 80—90° C haroratda to'xtovsiz yoki davrli ishlovchi aylantirgichli jihozlarda amalga oshiriladi. Qizdirish jarayoni qizdirilgan bug'lar bilan olib boriladi va natriy volframatni to'liq eritmaga o'tkazish uchun ishqorlash 2—3 bosqichda bajariladi. Natijada natriy volframati va suvda eruvchi tuzlar aralashmasi eritmaga o'tadi. Ishqorlash jarayonlari maxsus barabanli jihozlarda olib boriladi, volfram 98—99% eritmaga o'tadi. Natriy volframati eritmasining zichligi 1,26 dan 1,40 gr sm^3 oralig'ida bo'lib, eritmada WO_3 miqdori 190—270 gr/l gacha bo'lishini ko'rsatadi. Ishqorlash va suzish jarayonidan so'nggi quruq holidagi tashlandiqlar konsentrat boshlang'ich miqdorining 30—40% ni tashkil qiladi. Tashlandiqlardagi WO_3 ning miqdori 1,5—2% dan oshmasligi kerak, agar 2% dan ko'p bo'lsa, bunday tashlandiqlar jarayonga qaytariladi (ya'ni, shixtalarga).

1.4. Natriy volframat eritmasini aralashmalardan tozalash

Natriy volframat eritmasi tarkibida kremniy, fosfor, margimush, molibden va oltingugurtning natriyli tuzlaridan iborat aralashmalari bo'lib, ular volfram kislotasining tozaligiga ta'sir qiladi. Shuning uchun natriy volframat eritmasi bu ionlardan tozalanishi shart.

Kremniydan tozalash. Volfram eritmasini kremniydan tozalashdan avval eritmaga HCl qo'shib neytrallanadi. Neytrallash

jarayonida qizdirilgan volfram eritmasiga tomchilab, xlorid kislotasi qo'shiladi va bu eritmadan olingan alikvotni fenoftalin indikator yordamida tekshirib boriladi. Eritma pH —8—9 bo'lganda natriy silikat tuzi gidrolizlanadi, ya'ni:

$$Na_2SiO_3 + H_2O = H_2SiO_3 + 2NaOH$$

Bu eritma qizdirilsa, H_2SiO_3 cho'kmaga tushadi va uni suzish orqali ajratib olinadi. Ko'pincha neytrallash uchun HCl o'rniga NH_4Cl ishlatiladi, suvli eritmada gidrolizlanib, HCl ni hosil qiladi, u esa NaOH ni neytrallashga olib keladi, ya'ni:

$$NH_4Cl + H_2O = NH_4OH + HCl$$

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Bu esa hosil bo'ladigan muhitning o'zgarishini kamaytiradi, NH4OH ni qo'llash fosfor va margimushni tozalash jarayonini olib borishni yaxshilaydi.

Margimush va fosfordan tozalash. Margimush va fosforni natriy volframati eritmasidan tozalashda ular magniy va arsenatlar holida cho'kishi mumkin. Shuning uchun ham asosan kam eruvchi ammoniy-magnezidli fosfat va arsenat tuzlarini hosil qilish orqali tozalash eng qulay usuldir: $Mg(NH_4)PO_4;6H_2O$ va $Mg(NH_4)AsO_4;6H_2O$ tuzlarining 20°C da suvda eruvchanligi 0,053 va 0,038% ni tashkil qiladi, agar eritmada Mg^{++} va NH_4^+ ionlari ko'proq bo'lsa, bu tuzlarning eruvchanligi yanada kamayadi.

Cho'ktirish reaksiyasi:

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4 + 2NaCl + H_2O$$

$$NaHAsO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)AsO_4 + 2NaCl + H_2O$$

Lekin hosil bo'lgan $Mg(NH_4)PO_4$ va $Mg(NH_4)AsO_4$ tuzlari suvli eritmada gidrolizga uchrashi hamda suvda yaxshi eruvchi tuzlarni hosil qilishi mumkin:

$$Mg(NH_4)PO_4 + H_2O = MgHPO_4 + NH_4OH$$

Reaksiyadan ko'rinib turibdiki, cho'ktirish jarayonini to'liq amalga oshirish uchun uni ko'proq miqdordagi NH_4OH ga qo'shish bilan olib borish kerak ekan. Shu bilan birga, cho'ktirish jarayoni

ancha past haroratda olib borilishini taqozo etadi hamda $MgCl_2$, NH_4Cl va NH_3 ni nazariy jihatdan ancha ko'p miqdorda ishlatishni talab qiladi.

Molibdendan tozalash. Agarda natriy volframat eritmasida molibdenning miqdori 0,3 g/l dan ko'p bo'lsa, unda tozalash jarayoni, volfram kislotasi hosil qilish jarayonida amalga oshiriladi.

Sanoatda molibdendan tozalash jarayoni asosan molibden sulfidini hosil qilishga asoslangan bo'lib, buning uchun eritmaga Na_2S qo'shiladi, molibdenning sulfo tuzlari hosil bo'ladi. Eritmaga xlorid kislotasini qo'shib, uning muhitini pH – 2,5—3 gacha olib borilsa, eritmadagi hamma molibden MoS_2 holida cho'kmaga tushadi, ya'ni:

$$Na_2MoO_4 + 4Na_2S + 4H_2O = Na_2MoS_4 + 8NaOH$$

$$Na_2MoS_4 + 2HCl = MoS_2 + 2NaCl + H_2S$$

Bu jarayon quyidagicha amalga oshiriladi: Na_2S eritmaga qo'shilgandan so'ng eritma pH –3 gacha neytrallanadi (kongo qizil indikator qog'ozida nazorat qilib turiladi). Eritma 1—2 soat qizdirilgandan so'ng jigarrang molibdenning sulfo tuzlari va u bilan birga — 1% ga yaqin volfram cho'kmaga tushadi.

Molibden ionlaridan tozalash texnologiyasi margimush va fosfordan tozalangandan so'ng bajariladi.

1.5. Volfram eritmalarini olish

Natriy volfram eritmasi turli birikmalar holida olinadi. Amalda quyidagi usullar qo'llaniladi:

1. Volfram kislotasini to'g'ridan-to'g'ri ajratish.
2. Kalsiy volframat holida cho'ktirish, uni kislotalarda parchalash.
3. Natriy parovolframat va volframatlar holida durlash (kristallash).

Bu usullar orasida to'g'ridan-to'g'ri volfram kislotasi hosil qilish eng oddiy usul hisoblanadi. Lekin bu usulda kolloid birikmalar beruvchi dispers cho'kmalar hosil bo'lishi texnologik qiyinchiliklarni tug'diradi.

Bu usul mayda zarrachali volfram kislotalari olishda ishlatiladi. Ikkinchi usul ishlab chiqarish amaliyotida keng qo'llaniladi, chunki unda, asosan, yuviladigan volfram kislotasi olinadi. Uchinchi usul ishlab chiqarishda oxirgi mahsulotlarni ishlatishga qarab qo'llaniladi.

Volfram kislotasini cho'ktirish. Bunda, asosan, xlorid kislotasi ishlatiladi, ya'ni:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + 2NaCl$$

Cho'kmaning hosil bo'lishi boshlang'ich eritmaning konsentratsiyasiga, haroratiga hamda cho'ktirish usuliga bog'liq bo'ladi. Agarda eritmalar oddiy sovuq holida bo'lsa, oq rangli volfram kislotasining kolloid cho'kmasi hosil bo'ladi. Qaynatilgan xlorid kislotasiga natriy volframatni 80—90°C gacha isitilgan eritmasi qo'shilsa, sariq rangli oson yuviladigan dag'al volfram kislotasini olish mumkin. Katta zarrachali volfram kislotasi hosil bo'lishi, eritmani xlorid kislotasiga quyish tezligiga bog'liq bo'ladi, chunki kristallarning (durlarni) o'sishi cho'kma zarrachasining kattaligini ifodalaydi.

Hosil bo'lgan volfram kislotasi cho'kmasi natriy xloriddan va erigan aralashmalardan yuvib tashlanadi. Bunda avval isitilgan distillangan suv bilan dekontaksiyalanadi, so'ng 1% li HCl yoki NH_4Cl eritmasi bilan yuviladi, chunki bu holatda volfram kislotasi yaxshi cho'kma hosil qiladi.

Kalsiy volframat holida cho'ktirish. Bu usulda quyidagi reaksiya boradi:

$$Na_2WO_4 + CaCl_2 = CaWO_4 + 2NaCl$$

Kalsiy volframatni cho'ktirish jarayoni va uni to'liq cho'ktirish eritmadagi natriy volframatning konsentratsiyasiga hamda eritmaning ishqoriy muhitda bo'lishiga bog'liq bo'ladi. Natriy volframat eritmasi qizdirilib, zichligi 1,14—1,16 (ya'ni, 120—130g/l) gacha keltiriladi, ishqor miqdori 0,3—0,7% gacha borishi kerak.

Agarda ishqor miqdori 0,3% dan kam bo'lsa, eritmadagi volfram to'liq cho'kmaydi, ishqor miqdori 0,7% dan ko'p bo'lsa, cho'kish jarayoni sekinlashadi, hajmi kattalashadi va cho'kmadagi chiqindilar miqdori normadan oshiq bo'ladi. So'ng xlorid kislotasi eritmasi bilan ishlov beriladi, unda quyidagi reaksiya hosil bo'ladi:

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + CaCl_2$$

1.6. Sheyelit konsentratini parchalash texnologiyasi

Ko'pchilik sanoat korxonalarida sheyelit konsentratini parchalash orqali volfram olinadi. Bunda quyidagi texnologik usullar qo'llaniladi: soda bilan parchalash, sodaning suvli eritmasi bilan avtoklavda parchalash va kislotalar bilan parchalash. Bu texnologik jarayonlarni alohida-alohida ko'rib chiqamiz.

Soda bilan parchalash texnologiyasi.

Bu jarayon quyidagi reaksiya asosida olib boriladi:

$$CaWO_{4(qattiq)} + Na_2CO_{3(suyult)} = Na_2WO_{4(qattiq)} + CaCO_{3(qattiq)}$$

Bu reaksiya to'liq oxirigacha borishi reaksiyaning muvozanat konstantasiga bog'liq, ya'ni jarayon 20°C haroratda $[Na_2CO_3]/[Na_2WO_4]=0,78$ ga teng bo'lib, jarayon davomida to'liq sheyelit konsentratini parchalash uchun, ya'ni 294 g Na_2WO_4 hosil qilish uchun reaksiya bo'yicha 106 gr Na_2CO_3 olish kerak. Lekin jarayonni oxiriga yetkazish uchun eritmada ko'p miqdorda soda $[Na_2CO_3]/294=0,78$ yoki $[Na_2CO_3]=0,78\cdot294=230$ gr kerak bo'ladi. Shunga ko'ra reaksiya to'liq borishi uchun sodaning umumiy miqdori 230+106=336 grammni tashkil qilishi kerak. Bu sodani stexeometrik jihatdan 3,17 marta ko'p sarflanishini ko'rsatadi.

Shuning uchun bu jarayonda soda minimal qiymatidan ko'proq olinishi kerak. Bu reaksiyada cho'ktirish jarayonini to'liq olib borish uchun ma'lum miqdorda kvars qumi hamda qisman chiqindilardan qo'shish lozim. Unda shixtada kechadigan jarayon quyidagi reaksiyalar ko'rinishida bo'ladi:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2WO_4 + CaSiO_3 + CO_2$$

Bu reaksiya ikki bosqichda boradi, ya'ni:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

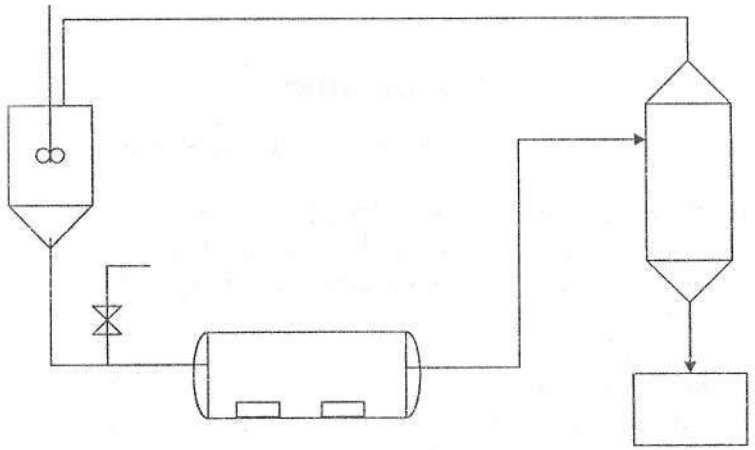
$$CaWO_4 + Na_2SiO_3 = Na_2WO_4 + CaSiO_3$$

Ko'rinib turibdiki, sheyelitni sodali parchalashda shixtaning tarkibi maydalangan sheyelit konsentrati 50—100% miqdorda ko'p bo'lgan Na_2CO_3 kvars qumi va chiqindilardan iborat bo'lishi kerak.

Demak, bu texnologik jarayonda ko'p miqdorda soda sarflashga to'g'ri keladi. Bu esa olingan mahsulot tannarxiga ta'sir qiladi. Shuning uchun hozirgi vaqtda sheyelit konsentratini parchalashda boshqa usullardan foydalaniladi.

Bu texnologik jarayon quyidagi 2- chizma orqali amalga oshiriladi va unda ushbu reaksiya sodir etadi:

$$Ca_2WO_{4(qattiq)} + Na_2CO_{3(eritma)}\ Na_2WO_{4(eritma)} + CaCO_{3(qattiq)}$$



2- chizma. Sodaning suvli eritmasi bilan avtoklavda parchalash texnologiyasi.

Kislota bilan parchalash. Sheyelit konsentratini kislotalar bilan parchalash texnologiyasida quyidagi reaksiya ketadi:

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + CaCl_2$$

Asosiy moddalari bilan bir qatorda, ko'p miqdorda boshqa moddalar ham hosil bo'ladi.

Jarayonni olib borish uchun xlorid kislotasining miqdori nazariy hisoblanganiga qaraganda, taxminan 250% ko'p miqdorda olinadi va qisman 0,2—0,5% miqdorda Na_2CO_3 solinadi. Tayyorlangan eritma ustiga maydalangan sheyelit konsentratini solib, uni aralashtirib turiladi. Jarayon harorati 70—80°C da bo'lib, bu jarayon 6—8 soat davom etadi.

Oqibatda, cho'kmada volfram kislotasi hosil bo'lib, u bilan birga parchalanmasdan qolgan sheyelit minerali, qum tuproq va

boshqa moddalar bo'ladi. Natijada, texnik volfram kislotasi olinadi. Uni issiq suv bilan bir necha marta yuvib tashlanadi. Olingan texnik volfram kislotasi tarkibida 2—3% chiqindilar bo'lgani sababli, tozalash uchun yuboriladi.

Volfram kislotasini tarkibida 0,2—0,3% kalsiy, natriy, silikat kislotasi (H_2SiO_3), molibden kislotasi (H_2MoO_4) bo'ladi. Volfram kislotasining yuzasi yutilgan (sorbsiyalangan) temir, margimush, alyuminiy, fosfor, margimush birikmalari hamda boshqa bir qancha moddalar bilan ifloslangan bo'ladi. Shuning uchun volfram kislotasini tozalash lozim.

2. MOLIBDEN

2.1. Molibden ishlab chiqarish texnologiyasi

Molibden (Molybdenum) Mo, A = 95,94. Molibden yer po'stlog'ining 0,001 foizini tashkil etadi. Uni 1778- yilda Sheyele topgan. Molibdenning 7 ta tabiiy izotopi ma'lum, 11 ta sun'iy izotopi olingan.

Molibdenning minerallari orasida eng muhimi va eng ko'p uchraydigani molibdenit MoS_2 (yaltiroq molibden). Hamdo'stlik mamlakatlarda molibden rudalari Rossiya, Qozog'iston va O'zbekistonda uchraydi. Molibden minerallari AQSH, Norvegiya va Marokashda ham ko'p. Sof molibden olish uchun MoS_2 yondirilib, MoO_3 hosil qilinadi:

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

Keyin MoO_3 vodorod bilan qaytarilib, Mo olinadi. Alyuminotermiya usuli bilan ham molibden olish mumkin.

Molibden kumushday oq va yaltiroq metall, kukun holidagisi kulrangdir. Uning solishtirma og'irligi 10,2 ga teng; $t_s = 2620°C$, $t_{qay} = 4700°C$. Odatdagi haroratda Mo barqaror, lekin 600°C gacha qizdirilganda MoO_3 hosil bo'ladi,

Mo xlorid kislotada, suyultirilgan sulfat kislotada va konsentrlangan qaynoq sulfat kislotada eriydi.

Elektr lampochkalarining volfram tolasi molibdendan yasalgan simlarga o'rnatiladi. Mo yuqori harorat hosil qilinadigan elektr pechlarida, rentgen nayida va radio lampalarida ishlatiladi. Molibdenning eng ko'p miqdori (taxminan 90 foizi) korroziyaga

va o'tga chidamli elastik po'latlar tayyorlashga ketadi. Buning uchun molibden rudasiga temir va koks aralashtirilib, elektr pechlarida qizdiriladi, bunda temir bilan molibden qotishmasi — ferromolibden hosil bo'ladi, undan esa molibdenli po'latlar tayyorlanadi. Bunday po'latlar aviatsiya sanoatida, avtomobilsozlikda, tezkesar asboblar, kimyo uskunalari ishlab chiqarishda va harbiy texnikada ishlatiladi.

Mo o'z birikmalarida 2, 3, 4, 5 va 6 valentli bo'ladi. Eng ahamiyatli va barqaror birikmalari 6 valentli Mo birikmalaridir.

Molibden oksidi — MoO_3, yuqorida aytilganidek, MoS_2 yondirilganda yoki Mo qizdirilganda hosil bo'ladi. U oq poroshok bo'lib, suvda oz eriydi, ammo konsentrlangan qaynoq sulfat va xlorid kislotada, shuningdek, ammiakda yaxshi eriydi.

MoO_3 ga muvofiq keladigan kislota molibdat kislota H_2MoO_4 dir. H_2MoO_4 — oq kukun bo'lib, suvda juda oz eriydi. Uning tuzlari molibdatlar deb ataladi. Molibdatlar rangsizdir. H_2MoO_4 da amfoterlik xossalari bor, u ishqorlarda va ammiakda erib, molibdatlar hosil qiladi, kislotalarda ham eriydi; kuchsiz kislotada eriganda $Mo_2O_7^{"}$ tuzlari, kuchli kislotada eriganda esa MoO_2^{+2} molibdenil tuzlari hosil bo'ladi. Ko'pgina molibdatlar kompleks birikmalar bo'lib, tarkibi murakkabdir. Ulardan ammoniy molibdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ analitik kimyoda fosfat ionini topish va fosfat miqdorini aniqlash uchun ishlatiladi. Ammoniy molibdatning nitrat kislotadagi eritmasi fosfat bilan reaksiyaga kirishganda $(NH_4)_2PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$ tarkibli sariq cho'kma hosil bo'ladi. Mo o'simliklar uchun zarur bo'lgan mikroelementdir. O'simliklarning azot, fosfor va kalsiyni o'zlashtirishida Mo ning ahamiyati katta.

Masalan, Mo dukkakli o'simliklar va azotobakteriyalar faoliyatini oshiradi, ya'ni azotning bog'lanishiga yordam beradi. Mo o'simliklar orqali hayvon organizmiga ham o'tadi, ammo Mo ning ortiqcha miqdoridan o'simliklar ham, hayvonlar ham kasallanadi.

Molibden konsentratlarini qayta ishlash usullari. Ferromolibden va turli tozalikdagi molibdenning kimyoviy birikmalari — molibden uch oksidi, paramolibdat ammoniy, molibdat natriy va molibdat kalsiy kabi moddalarni olish uchun molibdenit konsentrati asosiy xomashyo bazasi hisoblanadi.

Korxonalarda qanday va qaysi modda olishdan qat'iy nazar, avval molibdenit konsentratlari oksidlash va gidrometallurgik ishlov

berish jarayonlari olib boriladi. Oksidlash jarayoni natijasida ko'p aralashmalar kuyindi hosil qiladi. Hosil bo'lgan kuyindidan molibden uch oksidi olish uchun foydalaniladi. Bu moddani olish uchun uchirish usuli yoki gidrometallurgik usul qo'llaniladi.

Hozirgi vaqtda molibden konsentratlarini parchalashda asosan gidrometallurgik usullar qo'llanib kelinmoqda.

Ularga quyidagi usullar kiradi:

1. Molibdenit minerallarini kislotalar bilan parchalash.
2. Molibdenit kislorod bilan ishqorli eritmalarini bosim ta'sirida oksidlash.
3. Gipoxlorat natriyni ishqorli eritmasi bilan ishlov berish.

Molibdenit konsentratini oksidlash. Bu usulda bir qancha kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lib, ular yuqori haroratda olib boriladi. Oksidlash jarayonida:

a) molibdenit minerali molibden uch oksidiga oksidlanadi;
b) molibden uch oksidi molibdenit bilan birikadi;
d) konsentrat tarkibidagi mis, temir va boshqa elementlar oksid yoki sulfat holigacha oksidlanadi;
e) hosil bo'lgan molibden uch oksidi metall oksidlari, sulfatlari va ularni korbonitlari bilan birikishi mumkin.

Molibdenning oksidlanishi.

Bu jarayon 500°C da kislorod ishtirokida boradi.

$$MoS_2 + 3/2O_2 = MoO_3 + 2SO_2$$

MoO_3 ning MoS_2 bilan birikishi.

Bu jarayon kam havoli muhitda harorat 600—700°C bo'lganda kechadi, ya'ni:

$$MoS_2 + 6MoO_3 = 7MoO_2 + 2SO_2$$

Harorat 600°C da 60 daqiqadan so'ng bu reaksiyani 45 %, 700°C da esa 90% reaksiyaga kirishadi.

Boshqa metall sulfitlarining oksidlanishi.

Ya'ni:

$$MeS + 3/2O_2 = MeO + SO_2$$

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

so'ng

$$MeO + SO_3 = MeSO_4$$

hosil bo'ladi, reaksiya tarkibidagi

$$CaCO_3 + SO_3 = CaSO_4 + CO_2$$

holida reaksiyaga kirishadi.

Molibden uch oksidining sulfidlari, korbonitlari, metall oksidlari 500—600°C li haroratda hosil bo'la boshlaydi, ya'ni:

$$CaCO_3 + MoO_3 = CaMoO_4 + CO_2$$

$$CuO + MoO_3 = CuMoO_4$$

$$CuSO_4 + MoO_3 = CuMoO_4 + SO_3$$

bunda avval:

$$SO_2 + O_2 = SO_3$$

hosil bo'ladi:

$$ZnO + MoO_3 = ZnMoO_4$$

$$PbO + MoO_3 = PbMoO_4$$

Ferromolibden tuzi esa havosi so'rib olingan idishda hosil bo'ladi. Uni havoli joyda qizdirilsa, unda Fe_2O_3 va MoO_3 ham oksidlanib parchalanadi.

2.2. Toza MoO_3 ishlab chiqarish texnologiyasi

Bu texnologik usulni amalga oshirishda jarayon yuqori bosimda olib boriladi, chunki bosim oshgan sari yuqori haroratda MoO_3 bug'lari hosil bo'lib, ular chang zarrachalari holida uchib chiqa boshlaydi. Bu usulni bug'latish (vozgonka) bilan haydash deyiladi. MoO_3 ning jarayoni 900—1100°C harorat oralig'ida yaxshi boradi. Bu haroratda mineral tarkibidagi temir oksidi, kremniy oksidlari bug'lanmaydi. Bu jarayonni amalga oshirish uchun aylanuvchi elektr o'choqlarda kvarsdan tayyorlangan qozonchalarga (tigel) qizdirilgan molibdenit minerali quyiladi. Bu o'choqlar 35°C da egilgan bo'lishi kerak. Qozonchalar 900—1100°C qizdirilganda, minerallar suyuqlanadi va bu qozonchalarning ustidan to'xtovsiz ravishda havo yuborib turiladi. Bu havo hosil bo'lgan MoO_3 bug'larini olib ketib turadi va ular o'z yo'lida qopli elaklardan o'tkazib turiladi va ushlab qolinadi.

Bu usulda olingan MoO_3 99,95% miqdorida ajralib chiqadi hamda nihoyatda boshqa moddalardan sof holatda bo'ladi.

Bundan tashqari, boshqa kimyoviy usullar bo'lib, bunda molibdenit konsentrati yuqori haroratda qizdiriladi. Hosil bo'lgan kuyindi ammiak bilan ishqorlanadi, ya'ni:

$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2\,MoO_4 + H_2O$$

Konsentrat tarkibidagi $CaMoO_4$, MoO_2 hamda molibdenit ammiakda erimaydi va chiqindi tarkibida qoladi.

Qizdirish natijasida hosil bo'lgan molibden tuzlari, mis va rux sulfitlari (xuddi shunday nikel ham) ammiakli suvda yaxshi eriydi va ular komplekslar holida eritmaga o'tadi:

$$MeMoO_4 + 6NH_4OH = [Me(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2MoO_4 + 4H_2O$$

$$MeSO_4 + 6NH_4OH = [Me(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$$

Ferromolibdat ammiakli suvda parchalanadi, lekin bu reaksiya juda sust boradi. Shuning uchun ular molibdenit zarrachalari yuzasida gidroksid va gidrooqsillar holida yupqa pardalar hosil bo'lishiga olib keladi hamda ular molibdenitlarning erishini kamaytiradi.

Eritmada hosil bo'lgan Fe^{+2} valentli birikmalari esa yaxshi eriydi hamda temirning ammiakli komplekslarini hosil qiladi:

$$Fe(OH)_2 + 6HN_4OH = [Fe(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

Bu usulda olingan molibdenning miqdori 80—95% ni tashkil qiladi. Chiqindilarning miqdori 10% dan 30% gacha bo'lib, unda qoladigan molibden miqdori 5% dan 25% gacha bo'lishi mumkin. Shuning uchun bu chiqindilar yana texnologik qayta ishlashga yuboriladi.

Texnologik jarayon davomida quyidagilar suv bilan yuvilib turadi. Natijada uning tarkibidagi MoO_3 qisman suvda eruvchan bo'lgani uchun, uning miqdori suvli eritmada 3—5 g/l ni tashkil qiladi va bu eritma texnologik tizimga qaytariladi.

Ishlab chiqarish korxonalarida kuyindilar (molibdenit kuyindilari) 8—10 % ammiak bilan ishqorlanadi va bu jarayon 3—4 marta amalga oshiriladi. Bundan maqsad molibdenni to'liq olishdir.

Birinchi va ikkinchi ishqorlangan eritmalarni bir-biriga qo'shib, temir va mis ionlaridan tozalash uchun yuboriladi.

Qolgan ishqorlash natijasida hosil bo'lgan eritmalar esa texnologik qismning boshlang'ich qismiga yuboriladi. Har qaysi ishqorlash bosqichidan so'ng eritma elakdan o'tkaziladi va cho'kma suv bilan yuviladi. Suv bilan yuvilgan eritma tizimga qaytariladi, ya'ni, yana qayta ishlashga yuboriladi.

2.3. Eritmani mis va temir ionlaridan tozalash

Ammiak bilan ishqorlash natijasida kuydirilgan molibden konsentrati tarkibidagi molibden bilan birga mis, temir, rux, nikel, ishqoriy yer metallari ionlari bilan birga SO_4^{-2} ionlariga qo'shilib eritmaga o'tadi. Eritma tarkibida mis va temir ionlarining miqdori boshqa ionlarga qaraganda miqdor jihatidan ko'p bo'lganligi uchun ularni tozalash kerak bo'ladi. Yuqorida ko'rsatilgan boshqa ionlar miqdor jihatidan juda kam foizni tashkil qiladi.

Mis va temir ionlarini sulfidlar holida cho'ktirish uchun eritmadagi kompleks ionlari parchalanib, ya'ni:

$$[Cu(NH_3)_4]^{+2} \rightleftarrows Cu^{+2} + 4NH_3$$

hosil bo'ladi.

Mis ioni (Cu^{++}) bilan ($NH_4)_2S$ quyidagi holatda reaksiyaga kirishadi:

$$[Cu(NH_3)_4(OH)_2 + NH_4HS + 3\,H_2O = \downarrow CuS + 5NH_4OH$$

Xuddi shunday usulda FeS ham cho'kmaga tushadi.

$$[Cu\,(NH_3)_4](OH)_2 + NH_4HS + 3H_2O = \downarrow FeS + 5NH_4OH$$

Eritmaga qo'shilayotgan ammoniy sulfidini nazorat qilib turish kerak bo'ladi, chunki eritmaga qo'shilgan ortiqcha ammoniy sulfidi eritmadagi molibden bilan sulfotuzlarni hosil qilib, asosiy mahsulotning ifloslanishiga olib keladi.

Bu reaksiya quyidagicha boradi:

$$(NH_4)_2MoO_4 + NH_4S = (NH_4)_2MoS_4 + 4NH_4OH$$

Ammiakli cho'kmaga ammoniy sulfidi taqsimlab quyiladi, so'ng to'liq cho'kma hosil bo'lishi tekshirilib ko'riladi. Eritmada sulfid ionlarini tekshirish uchun eritmadan ozroq olib, unga rux nitrat eritmasi ta'sir ettiriladi. Agarda eritmada ortiqcha sulfid

ionlari bo'lsa, rux molibdat ionini oq cho'kmasi hosil bo'ladi. Bu reaksiyalar orqali eritmalardagi ortiqcha sulfid ionlari bor yoki yo'qligi aniqlanadi. Eritmadagi ortiqcha sulfid ionlarini yo'qotish kuyindini ishqorlashda hosil bo'lgan ammiakli eritmalardan qo'shish bilan amalga oshiriladi. Mis va temirning sulfidlarini cho'ktirish jarayoni maxsus yasalgan uskunalarda olib boriladi.

2.4. Ammiakli eritmadan molibdenni ajratib olish

Ammiakli eritmalardan molibdenni ajratib olishda 2 ta variant qo'llanadi:

1. Bug'latish.
2. Neytrallash usullari.

Bug'latish usuli. Bu usulda eritma mis va temir ionlaridan tozalash uchun filtrlanadi. Hosil bo'lgan eritma qizdiriladi. Eritmani qizdirish davomida qisman ammiak ajralib chiqadi. Undan so'ng quyidagi reaksiya bo'yicha paromolibdat ammoniy hosil bo'la boshlaydi, ya'ni:

$$7(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow 3(NH_4)_2 \cdot O \cdot 7MoO_3 + 8NH_4OH$$

Nordon molibdat tuzlarining hosil bo'lishini oldini olish uchun bug'latish jarayoni ozroq erkin holdagi ammiak bo'lgan (4—6 g/l) hamda eritmani aralashtirgan holda olib borish kerak bo'ladi. Chunki eritmada bir xil qizish hosil bo'lishi kerak.

Tarkibida 120-140 g/l MoO_3 (d=1,09—1,12) bo'lgan eritmani bug'latish jarayoni, avval zichligi 1,20—1,23 bo'lguncha olib boriladi va uni tindirish uchun quyiladi, so'ng filtrlanadi. Unda qolgan mis va temir sulfidlari cho'kmaga tushadi. Undan ajratib olingandan so'ng asosiy bug'latish jarayoni davom ettiriladi. Bug'latish natijasida eritmaning zichligi 1,38—1,40 (400 g/l MoO_3)ga teng bo'lganda, issiq eritma filtrlanadi va ular kristallizatorlarda yig'iladi. Kristallizatorlarga solingan eritma aralashtirilib sovitilishi natijasida paromolibdat ammoniy — $3(NH_4)_2 \cdot O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ holidagi mayda kristallari hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan bu kristallar sentrifugada ajratib olinadi va distillangan suv bilan yuvib tashlanadi. Kristallardan ajratib olingan paromolibdat ammoniy ionlari kristallanadi va bu kristallash jarayoni bir necha marta amalga oshiriladi. Birinchi kristallashda 50—60% hosil bo'ladi.

Birinchi va ikkinchi bosqichdagi paromolibdat ammoniy kristallar yuqori tozalikka ega bo'lgan tuzlardan iborat bo'ladi.

Oxirgi bosqichda qolgan nordon eritmani quruq holiga kelguncha bug'latiladi va 350—400°C da qizdirilib, hosil bo'lgan MoO_3 ni iflos holida ishqorlash bo'limiga qaytariladi.

Bu bug'latish jarayoni uzoq vaqt davom etuvchi va ikkinchi hamda undan so'nggi bug'latishda olinadigan kristallar toza bo'lmagani uchun korxonalarda kam ishlatiladi.

Neytrallash usuli. Bu usulda molibden polimolibdat holida ajratib olinadi. HCl bilan neytrallash natijasida ammoniy molibdat eritmasining pH muhiti va harorati o'zgarishiga qarab turli tarkibdagi polimolibdat ajralib chiqa boshlaydi.

Ishlab chiqarish korxonalarida polimolibdat tuzlarini cho'ktirish uchun eritmadagi MoO_3 konsentratsiyasi 280—300 g/l bo'lishi kerak. Polimolibdatni cho'ktirish uchun eritma 55—65°C da qizdiriladi va unga asta-sekin xlorid kislotasi (pH=2—3) aralashtirilib turiladi. Natijada, 96—97% molibden 2 molekulali suvli tetromolibdat holida cho'kadi. Gidrolizlanish reaksiyasi natijasida cho'kma hosil bo'ladi.

$$4(NH_4)_2MoO_3 + 5H_2O \rightarrow (NH_4)_2 \cdot O \cdot 4MoO_3 \cdot 2H_2O + 6NH_4OH$$

Cho'kma tezda filtrlanib ajratib olinadi. Chunki kristallarning nordon eritma bilan ko'proq turishi natijasida suvsiz tetromolibdat $(NH_4)_2 \cdot O \cdot MoO_3$ hosil bo'lib, uni filtrlash ancha qiyinlashadi. Uni filtrlab, yuvilgandan so'ng kristallar tarkibida volfram ionlaridan tashqari boshqa ionlar (Cu, Ni, Zn, Sb, Ag, Mg, P, S) bo'lmaydi. Bundan tashqari cho'kmada 0,2—0,4 % gacha xlor ionlari qoladi. Shuning uchun, olingan polimolibdat kristallari qayta kristallanadi. Buning uchun kristallar 3—5% li ammiakli eritma bilan 70—80°C da ishlov beriladi. Zichligi 1,41—1,42 gacha bo'lgan to'yingan eritma hosil bo'lgandan so'ng uni 15—20°C gacha sovitiladi. Shunda eritmadagi 50—60% molibden paromolibdat ammoniy $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ holida kristallga aylanadi. Eritmada qolgan molibden qayta kristallashda ishlatiladi.

Eritma qayta ishlanishi natijasida undagi aralashmalar miqdori oshib boradi va qolgan nordon eritmada 3—4% Mo bo'lib, bu eritmani pH=2 ga keltirilgan holda uzoq saqlanadi. Oqibatda turli tarkibli amorf holidagi polimolibdat kristallari cho'kmaga tushadi va ular aralashmadan tozalash bo'limiga yuboriladi.

Oxirgi nordon eritmadagi molibdenning miqdori 1% atrofida bo'ladi va bu eritmadan molibden ionitlar bilan sorbsiya qilish orqali ajratib olinadi.

2.5. Ishqorlash natijasida hosil bo'lgan chiqindilardan molibdenni ajratib olish

Yuqorida ko'rsatilgan texnologiyadan ma'lumki, kuydirish jarayoni va konsentrat tarkibiga qarab oksidlashdan so'ng ishqorlash natijasida ajratib olingan chiqindilar tarkibida 5%dan 25% gacha molibden bo'ladi. Bu chiqindilar molibden, temir, kalsiy molibdatlari, molibden 2 oksidi va oksidlanmay qolgan molibdenitlardan iborat bo'ladi. Qisman suv bilan yuvilmaydigan MoO^{-2}_4 ioni temir gidroksidi yuzasiga yutilgan holda bo'ladi. Chiqindi tarkibida temir oksidi va gidroksidi, kremnazem, ayrim hollarda volfram (1—5% atrofida) sheyelit yoki volframit minerali ko'rinishida bo'ladi.

Bunday chiqindi tarkibidagi molibdenni ajratib olish uchun quyidagi usullardan foydalaniladi:

1. Sodali kuydirish.
2. Soda eritmasi bilan avtoklavda ishqorlash.
3. Kislotalar bilan parchalash.

Sodali kuydirish. Bunda kul holidagi soda bilan aralashtirilib xamirsimon massa hosil qilinadi. Uni o'choqqa quyilib 700—750°C da 6—8 soat qizdiriladi.

$$CaMoO_4 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CaCO_3$$

$$2FeMoO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = 2Na_2MoO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2$$

$$MoO_2 + Na_2CO_3 + 1/2O_2 = Na_2MoO_4 + CO_2$$

$$2MoS_2 + 6Na_2CO_3 + 9O_2 = 2Na_2MoO_4 + 4Na_2SO_4 + 6CO_2$$

Bu olingan kuyindi suv bilan ishqorlanadi. Eritmadagi cho'kma temir molibdati natriy molibdatidagi eritmadan ajratib olinadi. Cho'kmaga tushgan temir molibdati ammiak bilan parchalanadi va hosil bo'lgan molibdat ammiak siklga qaytariladi.

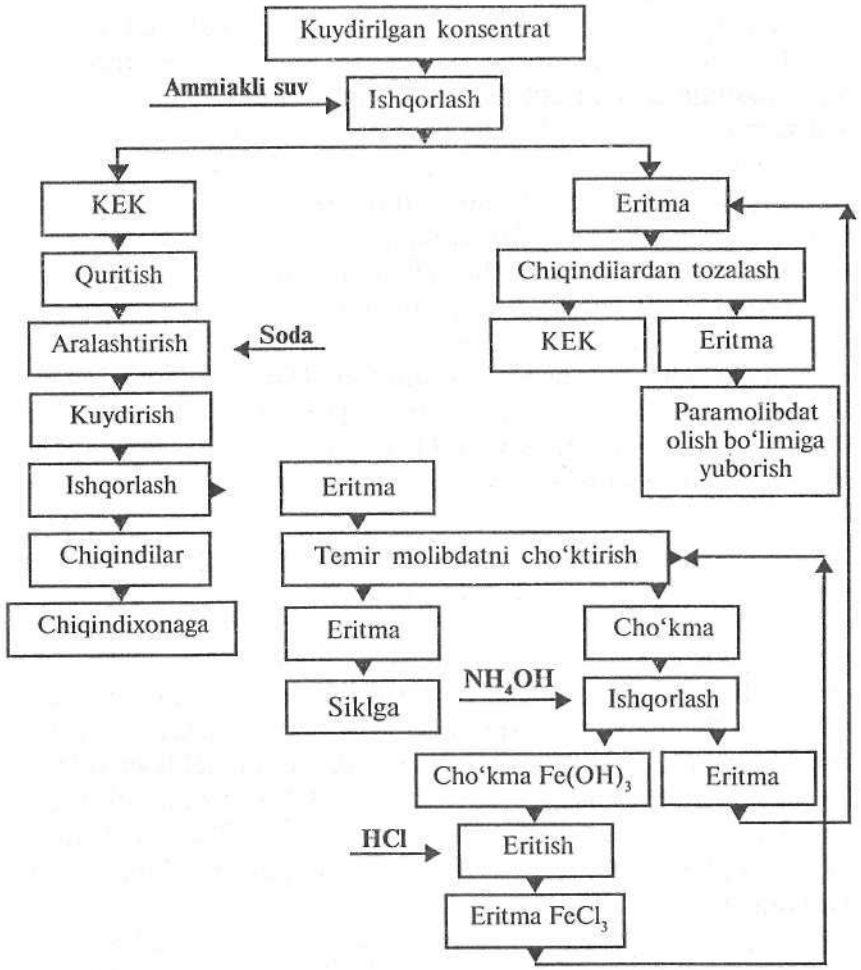
Eritmadagi temir molibdati temir xloridi yordami pH=3,4—5 da cho'kmaga tushiriladi. Hosil bo'lgan cho'kmada Fe_2O_3 va MoO_3 bo'lib, u $Fe_2(MoO_4)_3$ tarkibiga to'g'ri kelmaydi.

Eritma filtr-pressda tozalanadi. Qoldiq cho'kma ammiakli suv bilan ishqorlanadi, ya'ni:

$$Fe_2(MoO_4)_3 + 6NH_4OH = 3(NH_4)_2MoO_4 + 2Fe(OH)_3$$

hosil bo'ladi.

Chiqindilardan molibden olish texnologiyasi 3-chizmada berilgan. Chiqindilar tarkibidagi molibdenni ajratib olish bilan birga, uni umumiy miqdori 93—94% ni tashkil qiladi. Tashlandiq chiqindilarda 1—1,5% molibden bo'ladi.



3- chizma. Chiqindilardan molibden olish texnologiysi.

Soda eritmasi bilan avtoklavda ishqorlash. Agar molibden chiqindi tarkibida $CaMoO_4$ va molibdatlar holida bo'lib, unda MoO_2 va MoS_2 ning miqdori juda kam bo'lsa, soda eritmasi bilan avtoklavda ishqorlash usulini qo'llash mumkin. U holda avtoklavdagi harorat 180—200°C va bosim 12—15 atm. da bo'ladi.

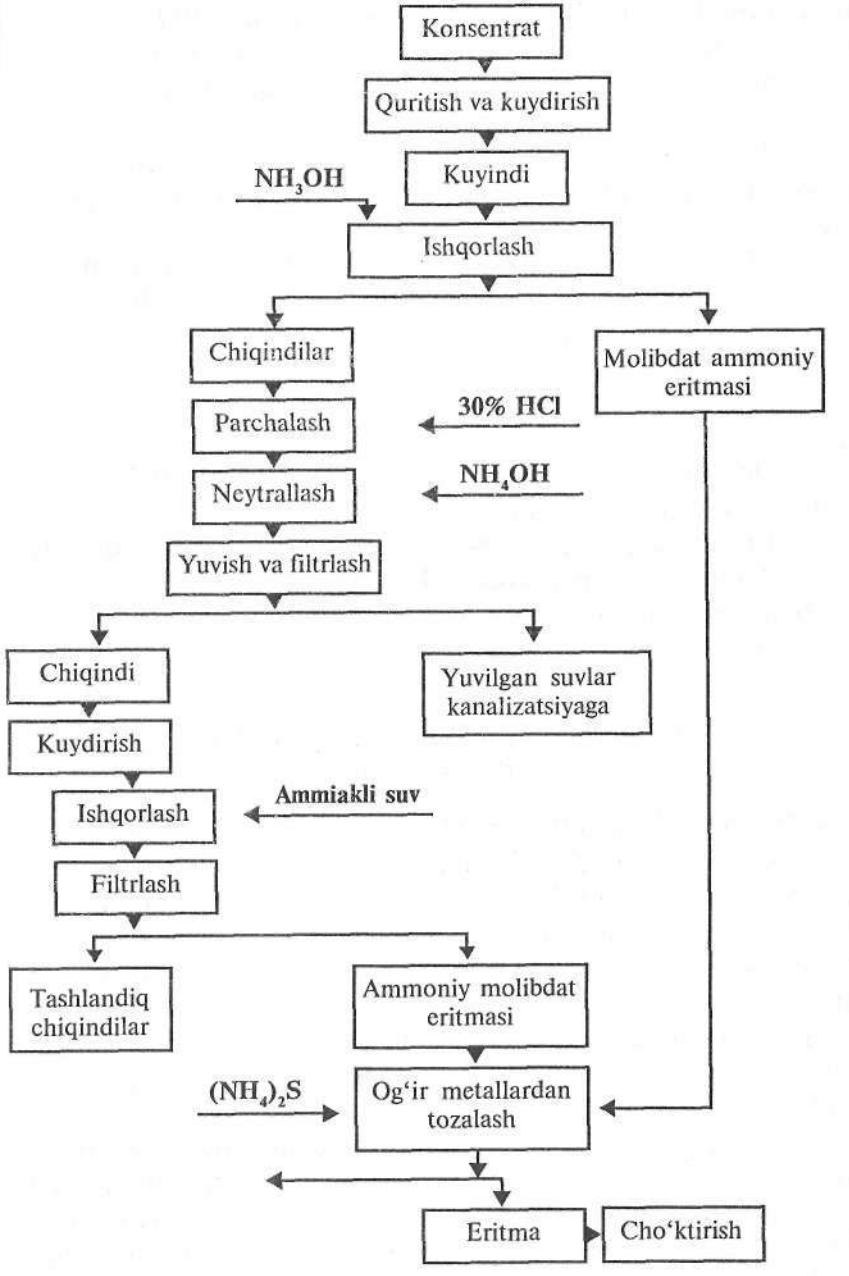
Kislotalar bilan parchalash. (3-chizma). Chiqindilar tarkibida volframning tarkibi 3—5% dan ko'p bo'lsa, ularni kislotalar bilan parchalash yaxshi natija beradi. Bu usulda chiqindilarga qayta ishlov berishda 30% li HCl aralashtirilib, jarayon qizdirish bilan olib boriladi. Bunda chiqindi tarkibidagi hamma turdagi molibden birikmalari xlorid kislotasida yaxshi eriydigan molibden kislotasi holida eritmaga o'tadi. Xuddi shu tarzda eritmaga temir, mis, kalsiy va aralashmalar ham erib o'tadi. Chiqindi tarkibidagi sheyelit va volframit holidagi volfram qisman eriydi. Kislotada erimay (parchalanmay) qolgan volfram, SiO_2, MoO_2, MoS_2, cho'kmada qoladi. Nordon aralashmani (pulpani) ammiakli suv bilan pH=2,5—3 gacha neytrallansa, temir molibdati molibden kislotasi bilan aralashgan holda polimolibdatlar bilan birga cho'kmaga tushadi. Eritmada esa kalsiy, qisman temir, mis va boshqa aralashmalar qoladi.

Cho'kma filtrlangandan so'ng uni 580—600°C da MoO_2 va MoS_2 lar bilan birga oksidlanadi. Hosil bo'lgan kuyindi ammiakli suv bilan ishqorlanadi. Bunday usulda chiqindilar tarkibidagi molibdenni ajratib olish 80—85% ni tashkil qiladi.

2.6. Molibden tayyor mahsulotini olish va uning tannarxi

Molibdenit konsentratlaridan molibdenni paromolibden ammoniy holida ajratib olish xomashyodagi aralashmaning miqdoriga, qo'llanilayotgan texnologiyaga va texnologik shart-sharoitga bog'liqdir. Shunga ko'ra korxonalarda olinadigan molibden miqdori 93—95% ni tashkil qiladi. Undan 1—1,5% texnologik oksidlashda, 2—2,5% kuyindini ishqorlashda, 3—2% esa eritmani aralashmalardan tozalashda va ammoniy paromolibdat olishda yo'qotiladi.

Ammoniy paromolibdat tannarxining shakllanishini tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, mablag'ning asosiy qismi xomashyo bo'lgan molibdenit konsentrati uchun sarf bo'ladi. Shuning uchun



3- chizma. Chiqindidan kislota bilan parchalash orqali molibden olish.

tannarxni kamaytirishning asosiy yo'nalishi molibden ishlab chiqarish texnologiyasini takomillashtirishni taqozo etadi.

Buning uchun mexanik ishlov berishdagi chang ushlovchi jihozlarni yaxshilashni, oqava va nordon eritmalar tarkibidagi molibden ajratishni ko'paytirishni va oksidlash jarayoni uchun boshqa usullarni qo'llash hamda ularni takomillashtirish zarurligini ko'rsatadi.

Bir tonna paromolibdenit ammoniy ishlab chiqarishning taxminiy tannarxi shakllanishi % hisobida molibden ishlab chiqarish sexi uchun:

1. Molibdenit konsentrati, xomashyo — 91,8.
2. Asosiy materiallar: ammiakli suv, xlorid kislotasi va boshqalar — 2,0.
3. Qo'shimcha materiallar: filtrlar, polotnolar, bronzali setkalar, fonarlar, o'ramli qog'ozlar va boshqalar — 0,2.
4. Energetik chiqimlar: elektroenergiya, yoqilg'i, bug', suv —1,1.
5. To'lanadigan maoshlar —1,72.
6. Sex xarajatlari — 3,18.

Sexning tannarxi — 100.

2.7. Boshqa turdagi konsentratlarni qayta ishlash usuli

Mis-molibdenli rudalar boshqa turdagi va organik moddalari bo'lgan konsentratlar bo'lib, ularning tarkibi molibden bilan bir qatorda, ko'p miqdorda temir, mis va boshqa aralashmalardan tashkil topgan bo'ladi. Bunday konsentratlarda molibden molibdenit holida bo'lmasdan, povellit va molibdit shaklida ham bo'lishi mumkin.

Boshqa turdagi konsentratlarda molibdenning miqdori taxminan 5% dan 20% gacha bo'lib, uning tarkibida mis va temir juda ko'p bo'ladi.

Masalan, mis-molibden rudalarini boyitish natijasida olinadigan boshqa turdagi konsentratlarning tarkibi taxminan quyidagicha bo'ladi: 15—20% Mo, 3—5% Cu, 12—13% SiO_2, 10—15% Fe, 20—25% S dan iborat. Tarkibida povellit bo'lgan boshqa turdagi molibden konsentratida 5—6% molibden bo'ladi. Bunday konsentratlar asosan oksidlash jarayoni va soda eritmasi bilan ishqorlash, ulardan texnik kalsiy molibdati olishga

asoslangan bo'lib, uning texnologik jarayoni 4- chizmadagi ko'rinishga ega bo'ladi.

Bu konsentratlar oksidlash jarayonidan so'ng sodali eritma bilan ishqorlanadi. Chunki kuyindi tarkibidagi hamma molibdatlar oson parchalanadi.

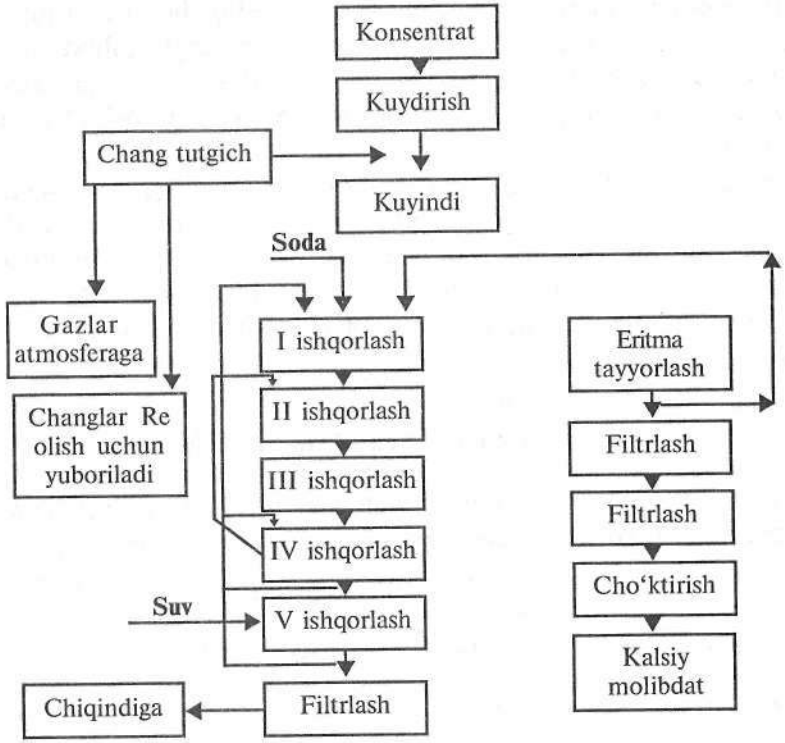
Ishqorlash. Soda eritmasi bilan ishqorlash natijasida quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi:

$$MoO_3 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CO_2$$

$$2CuMoO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O =$$
$$2Na_2MoO_4 + CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + CO_2$$

$$FeMoO_4 + Na_2CO_3 + H_2O = Na_2MoO_4 + Fe(OH)_2 + CO_2$$

$$CaMoO_4 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CaCO_3$$



4- chizma. *Molibden konsentratini parchalash texnologiyasi.*

Ishqorlash natijasida eritmaga ma'lum qism miqdorda kremniy, fosfor, margimush, qisman mis (beqaror kompleks holidagi $xCuCO_3 \cdot yNa_2CO_3$) erigan holda o'tadi. Ishqorlashning oxirgi bosqichida eritma neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda bo'lgani uchun mis karbonatlari holida cho'kmaga tushadi. Xuddi shu sharoitda eritmadagi kremniy ham gidrolizga uchrab (Na_2SiO_3 dan H_2SiO_3 ga o'tadi), cho'kmaga tushadi.

Ishqorlash jarayoni 80—100% soda eritmasi bilan 4—5 bosqichda qarama-qarshi yo'nalishda olib boriladi. Bu tarzdagi jarayon sodadan unumli foydalanish va eritmani pH=8—8,7 larga olib keladi. Hosil bo'lgan eritma filtrlanib bo'lganidan so'ng uning tarkibidagi molibden 1 litrda 50—70 grammni tashkil qiladi. Va bu eritma kalsiy molibdat holida cho'kmaga tushirish uchun yuboriladi.

Kalsiy molibdatni cho'ktirish. Cho'ktirish uchun kalsiy xlorid eritmasidan foydalaniladi. Cho'ktirish jarayoni eritmani 80—90°C qizdirib olib boriladi. Kalsiy molibdatning to'liq cho'kishi eritmani pH iga, kalsiy xloridning miqdoriga va eritmadagi molibdenning miqdoriga bog'liq bo'ladi. Kalsiy molibdenni 97—98% cho'ktirish jarayoni kuchsiz ishqoriy sharoitda, 10—15% kalsiy xloridi ko'proq holda olib boriladi.

Hosil bo'lgan oq mayda kalsiy molibdat kristallari sulfatlardan suv bilan yuvib tashlanadi va 600—700°C da qizdiriladi. Filtrlab olingan nordon eritma tarkibida taxminan 1% atrofida molibden qoladi, uni ionitlardan adsorbsiyalab ajratib olinadi. Ionitlardan ammiakli eritmadagi molibdenni konsentratsiyasi 50—70 g/l ni tashkil qiladi.

2.8. Molibden uch oksidini olish

Molibden uch oksidi molibden kislotasi yoki paromolibdat ammoniyni qizdirish orqali olinadi.

$$H_2MoO_4 \rightarrow MoO_3 + H_2O$$

$$3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O \rightarrow 7MoO_3 + 6NH_3 + 7H_2O$$

Molibden kislotasi 500—550°C haroratda o'zidagi suvni yo'qotadi. Paramolibdat ammoniy esa 250—280°C da to'liq parchalanadi.

Bu jarayonlarni olib borish uchun korxonalarda molibden kislotasini qizdirish o'chog'ida 450—500°C haroratda qizdiriladi.

Molibden uch oksidini vodorod ishtirokida qaytarish. Molibden uch oksidi vodorod, uglerod, uglerodli tuzlar va metallotermik yo'l bilan qaytariladi. Ishlab chiqarishda asosan vodorod bilan qaytarish usuli ko'p qo'llaniladi.

Molibden uch oksidini qaytarish uch bosqichda boradi:

$$4MoO_3 + H_2 = Mo_4O_{11} + H_2O \quad (1)$$

$$Mo_4O_{11} + 3H_2 = 4MoO_2 + 3H_2O \quad (2)$$

$$MoO_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2O \quad (3)$$

Bu reaksiyalar uchun muvozanat konstantasi — suv bug'i parsial bosimi bilan vodorod gazi parsial bug' bosimlarining nisbati orqali ifodalanadi:

$$K_p = P_{H_2O} / P_{H_2}$$

(1) va (2) reaksiyalar uchun 400—700°C harorat oralig'ida muvozanat konstantasi molibden uch oksidini qaytarish volfram uch oksidini qaytarishga qaraganda birmuncha yuqori qiymatga ega bo'ladi.

Demak, bir xil sharoitda $MoO_3 \rightarrow MoO_2$ o'tish harorati $WO_3 \rightarrow WO_2$ o'tish haroratidan past haroratda borishini ko'rsatadi. (3) reaksiya esa molibden uchun muvozanat konstantasi volframga qaraganda neytral qiymatga ega, demak, MoO_2 ning metall holigacha qaytarilishi yuqori haroratda sodir bo'ladi. Shunga ko'ra, birinchi bosqichda qaytarilish jarayoni past haroratda, taxminan 450—550°C da, oxirgi bosqichdagi qaytarilish jarayoni esa 1000—1100°C da amalga oshiriladi.

Ishlab chiqarish sharoitida molibden uch oksidini qaytarish jarayoni 2 yoki 3 bosqichda olib boriladi.

Birinchi bosqichda ($MoO_3 \rightarrow MoO_2$) harorat 450°C dan 650°C oralig'ida, ikkinchi bosqichda ($MoO_2 \rightarrow Mo$) 650°C dan 950°C gacha davom etadi. Lekin oraliqda molibden oksidini 0,7—2% qaytarilmasdan qoladi. Shuning uchun qo'shimcha uchinchi bosqichda qaytarilish 1000—1100°C da olib boriladi va to'liq molibdenning metall holidagi poroshogi hosil bo'ladi.

Birinchi va ikkinchi qaytarilish jarayoni 9—11ta xromnikeldan yasalgan po'lat trubali o'choqlarda, 1000—1100°C esa xromnikel po'lat trubalari nixromli elektr qizdirgichlar bilan qoplangan o'choqlarda olib boriladi.

3. TITAN

3.1. Titanning xossasi, ishlatilishi va olinishi

Titan (Titanum) Ti, A=47,90. Titan tabiatda juda ko'p uchraydi, u yer po'stlog'ining 0,61 foizini tashkil etadi. Uning eng muhim minerallari ilmenit — $FeTiO_3$ va rutil — TiO_2 dir. Titan hayvon va o'simliklar organizmi uchun muhim mikroelementdir. Titan 1791- yilda topilgan. Uning 5 ta barqaror izotopi bor; sun'iy yo'l bilan bir qator radioaktiv izotoplari olingan.

Titan titanomagnetitlar deb ataladigan minerallar tarkibiga kiradi.

Titan TiO_2 dan Mg bilan, $TIS1_4$ dan Na bilan qaytarish orqali va elektroliz usuli bilan olinadi.

Titan kul rang tusli, yaxshi yassilanuvchi metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 4,5 ga teng; T_c-= 1660°C. Kukun holidagi titan to'q kul rang bo'ladi hamda vodorod, kislorod va azot kabi gazlarni yaxshi adsorbsiyalaydi. Titan odatdagi darajada havoda barqaror, lekin qizdirilganda havoning kislorodi bilan ham, azoti bilan ham birikadi.

Titan odatdagi haroratda suvga chidaydi, qizdirilganda esa suvdan vodorodni siqib chiqaradi. Yuqori haroratda galogenlar, oltingugurt, uglerod, kremniy va fosfor bilan oson birikadi.

Titan suyultirilgan HS1 da, isitilganda erib, $TiCl_3$ hosil qiladi, konsentrlangan HNO_3 da oksidlanib, titanat kislota hosil qiladi. Titan HF da, ayniqsa, zar suvida va HF + HNO_3 da yaxshi eriydi.

2 va 3 valentli titan birikmalari nihoyatda beqaror va kuchli qaytaruvchidir, ya'ni tez oksidlanib, 4 valentli holga o'tadi.

Titan kislorod oqimida qizdirilsa, titan (IV)-oksid TiO_2 hosil bo'ladi. TiO_2 oq tusli modda bo'lib, qizdirilganda sarg'ayadi; suvda va suyultirilgan kislotalarda erimaydi, konsentrlangan H_2SO_4 da eriydi. TiO_2 nihoyatda o'tga chidamlidir. U 1825°C da suyuqlanadi.

TiO_2 amfoter bo'lib, uning kislotalik va asoslik xossalari g'oyat kuchsiz, ammo asoslik xossalari kislotalik xossalaridan sal ortiqroq.

TiC_2 ga muvofiq keladigan gidroksid — $Ti(OH)_4$ stannat kislotaga o'xshash — α va β — shakllarda bo'ladi. TiO tuzlari gidroliz qilinsa, — $Ti(OH)_4$ α shaklda, oq amorf cho'kma holida hosil bo'ladi. Bu modda kislotalarda oson eriydi, ammo ishqorlarda qariyb erimaydi. $Ti(OH)_4$ ning α — shakli eskirganda yoki qizdirilganda β — shaklga aylanadi. Bu mayda kristall bo'lib, konsentrlangan qaynoq H_2SO_4 da va HF da eriydi.

TiO_2 ga ishqorlar yoki ishqoriy metall karbonatlari qo'shib qizdirilganda, titanat kislota tuzlari — titanatlar hosil bo'ladi. Ular M_2TiO_3 va M_4TiO_4 kabi bo'lishi mumkin. Bu tuzlarning ko'pchiligi suvda erimaydi, eriydiganlari esa kuchli tarzda gidrolizlanadi. To'rt valentli titan tuzlari ularga qaraganda barqarordir, lekin shunday bo'lsa-da, ular ham birmuncha gidrolizlanadi va TiO — titanil ionlarini hosil qiladi. Masalan, titanil sulfat — $TiOSO_4$, titanil xlorid — $TiOC1_2$ va hokazo.

Titan temirga qaraganda ancha pishiq, yengil hamda korroziyaga chidamli bo'lganligi uchun keyingi vaqtlarda metallurgiya sanoatida uning ahamiyati ortib bormoqda.

Tovushdan tez samolyotlar, kemalar, raketalar uchun titan qotishmalari ishlatiladi. Uning ko'pgina boshqa qotishmalari, masalan, ferrotitan mustahkam qotishma bo'lib, po'latlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Titan po'latning mustahkamlik va korroziyaga chidamlilik kabi mexanik xossalarini oshirib, sifatini yaxshilaydi. Po'latga titan qo'shishning yana bir ahamiyati bor. Po'lat quyilganda, undagi kislorod va azotni titan oson biriktirib oladi, shuning uchun po'lat zich va mustahkam bo'lib qotadi. TiO_2 titan va uning birikmalari olinadigan asosiy moddadir. TiO_2 moyli oq bo'yoqlar, qiyin suyuqlanuvchi va issiqqa chidamli shishalar, ko'zguga surtiladigan sir bo'yoqlar tayyorlash uchun ishlatiladi. TiCl — suyuq modda, undan titan ajratib olinadi. $TiOSO_4$ — titanil sulfat, bu modda kristallardan iborat bo'lib, titan va uning turli birikmalarini olishda ishlatiladi.

TiN nihoyatda qattiq va qiyin suyuqlanuvchi (t_c =2930°C) bo'lgani uchun qimmatbaho toshlarni tarashlash uchun olmos o'rnida ishlatiladi.

TiC ham qattiq va qiyin suyuqlanuvchi (t_c = 3140°C) bo'lganligidan, qayroqtosh sifatida va shishalarni kesishda; yaxshi elektr o'tkazuvchi bo'lgani uchun yoy lampalar ko'mirini tayyorlashda ishlatiladi.

Titan azot kislotasining har qanday konsentratsiyasida — sovuq va qizdirilganda barqaror bo'lib, kislota yuzasida yupqa qatlam hosil bo'lishida ko'rinadi. Sulfat kislotasining 5% li eritmasida ham barqaror bo'lib, konsentratsiya oshishi bilan korroziya tezligi oshib, 40% lida maksimal va 60% da minimal qiymatga ega bo'ladi, 80% da esa yana oshadi va yana kamayadi. HCl 5—10% li eritmalarida barqaror bo'lib, konsentratsiya oshishi bilan uning korroziyasi oshib boradi. Lekin bu jarayon ozgina oksidlovchi qo'shish bilan (HNO_3, $KMnO_4$, Kt_2, $CrCO_4$), (mis, temir, tuzlar) korroziya kamaytiriladi. Titanning bir qancha oksidlari bo'lib, ular tabiatda 3 xil minerallar: rutil, anagaza va brukita holida, allotropik ko'rinishda uchraydi. Rutil eng asosiy barqaror oksid bo'lib, u suvda va suyultirilgan kislotalarda erimaydi. Konsentrlangan HCl, H_2SO_4 va konsentrlangan azot kislotalari qizdirilsa eriydi. Kislotali eritmalarda Ti^{+4} va TiO_2^{+2} kationlarini hosil qiladi. TiO_3 oksidi poroshok bo'lib, uni TiO_2 1100—1200°C da H bilan qaytarish orqali hosil qilinadi. 1350—1400°C da esa suvda kam eriydi. Qizdirilgan sulfat kislotasida Ti erib, II valentli sulfat tuzlarini hosil qiladi. TiO oksidi, bu oksid TiO ni Mg, Al, C lar bilan kamaytirib olinadi. TiO suvda erimaydi, H_2SO_4 va HCl kislotalarida H_2 chiqarish bilan boradi.

Titanlar — bu *orto* va *meto* titanlar bo'lib, ular TiO_2 ni ishqor bilan kuydirib olinadi. Na_4TiO_4, Na_2TiO_3 TiO_2:Na_2O > I nisbatida hosil qilinadi. Tabiatda esa $CaTiO_3$ — perovskit, temir titanati — $FeTiO_3$, ilmenit — silikatotitanat kalsiy — $CaO \cdot TiO_{2n}CO_2$ — sfen va $BaTiO_3$ — titanat bariy holida uchraydi. Bundan tashqari, sulfat, xlorid, iodid, ftorid, karbid va nitridlar holida bo'ladi. $TiOSO_4$ yoki $TiOSO_4$ $2H_2O$ (lekin $Ti(SO_4)_3$ holida olinmagan).

Titanning ishlatilishi. Titan va u asosidagi qotishmalar kam og'irlikka ega bo'lib, mustahkam bo'ladi, shuning uchun aviatsiyada ishlatiladi. Masalan, 1 kg samolyot dvigateli og'irligini 8—10 marta kamaytiradi. Aviatsiyada porshen, shatun, klapanlarni yasashda ishlatiladi. Xuddi shunday reaktiv dvigatellarning agregatlari, kompressor disklari, turbina kuraklari, roptor va boshqa narsalar yasaladi. Bundan tashqari dengiz kemalari, avtomobillar va temir yo'l transportlarida qo'llaniladi.

Po'latlar yasashda ham titan ishlatiladi.

Rangli metallarning qotishmasida ham 6—11% li Ti bo'ladi. Ko'proq titan-mis qotishmasi uchraydi. Alyuminiyli bronzaning

mustahkamligini oshirish uchun bronzaga 0,5 dan 1,55% gacha Ti qo'shiladi.

Qattiq va issiqqa chidamli qotishmalar. Bunga TiC karbit titan kiradi. Bundan qattiq titan volfram hosil qilinadi. Ularning tarkibi 10—40% TiC dan, 50% C dan va qolgani kobaltdan iborat bo'ladi. Titan karbididan issiqqa chidamli qotishmalar yasaladi va ulardan reaktiv agregatlarning trubalarini yasashda qo'llaniladi.

TiO_2 oksidi oq pigment tayyorlashda ishlatiladi. TiO_2 mashina qismlarini, kemalarning rezina tarkibiga qo'shishda, qog'oz ishlab chiqarishda, glazurlar, emallar tayyorlashda ishlatiladi. Qattiq dielektriklar va elektrodlarni qoplovchi sifatida ishlatiladi.

Titan minerallari, rudalari va ruda konsentratlari. Yer qobig'ida titan TiO_2 yoki titan kislotasi — titanlar holida uchraydi. 70 ga yaqin titan minerallari bo'lib, ulardan rutil, ilminit, perovskit va sfen — ishlab chiqarish minerallari hisoblanadi. Bu 3 ta minerallardan rutil ko'proq sanoat xomashyosi hisoblanadi; d=4,18—4,28. Rutil olmos kabi yaltiroq, tiniq, ko'proq qizil-jigarrang, ayrim hollarda sarg'ishroq, ko'kishroq, siyoh va qora rangli bo'ladi. Rutil minerali tarkibida TiO_2 90—95% ni tashkil etadi. Ilminit-metatitanat temir ($FeTiO_3$) minerali ko'proq uchraydi; d=4,56—5,21, unda TiO_2 56,66% ni tashkil etadi. Bundan tashqari $FeTiO_3$, $MgTiO_3$ va $MnTiO_3$ lar bo'lib, ular izomorf holida bo'ladi. Perovskit-titanat kalsiy ($CaTiO_3$) 58,7% TiO_2 va 41,3% CaO dan iborat. Sfen-titanosilikat kalsiy — $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ bo'lib, unda TiO_2 38,8% tashkil etadi. Bu mineral sariq tusli, zichligi d=3,4—3,56 dir. CaO ning bir qismini FeO va MnO ni tashkil qiladi.

Titan konsentratlarini qayta ishlash mahsulotlari. Titan konsentratlarini qayta ishlab, 3 xil asosiy mahsulotlar hosil qilinadi. Titan IV xloridi, TiO_2 va ferrotitan.

1. $TiCl_4$ — Ti olish uchun asosiy kimyoviy birikmadir. $TiSl_4$ ni olish uchun xloridlar yuqori tozalikda bo'lishi kerak. Bu moddalar olingandan so'ng, albatta, tozalanadi. Tozalangan $TiCl_4$ — tiniq, sariq suyuqlikdir.

2. TiO_2 — Titan (II) oksidining pigment navlarida (oq titan) 94—98% TiO_2 va qisman chiqindilar qo'shilgan bo'lishi mumkin, ular ma'lum bir fizik-kimyoviy xususiyat beradi. Pigmentning ayrimlariga anatazan qo'shiladi.

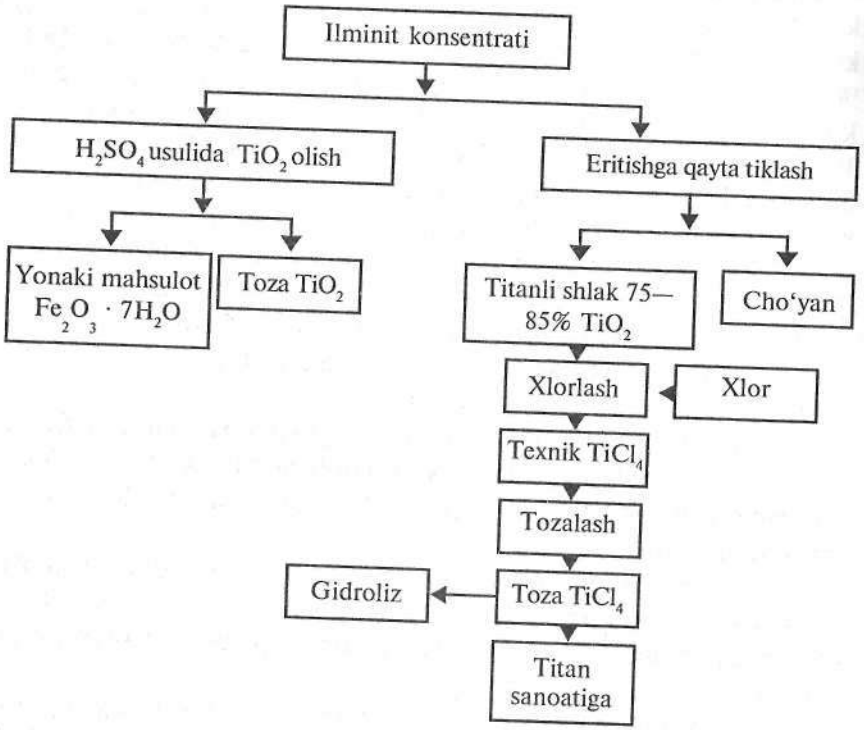
3. Ferrotitan — bu modda elektr pechlari yordamida ilminit konsentratlari tarkibidan alyuminotermik usul bilan olinadi. Bu-

lardan tashqari ularning qotishmasida tarkibi 25—30% Ti, 5—8% Al, 3—4,65% SiO_2 bo'lib, qolganini temir tashkil qiladi.

Ilminitni qayta ishlash. 5- chizma ilminit konsentratlari 42—60% TiO_2 va 40—48% $FeO + Fe_2O_3$ dan iborat bo'ladi. Ko'rinib turibdiki, bu aralashmalarda juda ko'p temir bo'lganligi uchun to'g'ridan-to'g'ri xlorlab bo'lmaydi. Chunki temir xloridlari jarayonni murakkablashtirib yuboradi. Temirdan qutilish uchun qaytadan eritiladi. Undan titan shlaki va chugun hosil bo'ladi (80—87%). Bundan titan va temir oksidlarini ajratib olish oksidlarning qattiqligiga bog'liq bo'ladi. Titan shlaki yuqori suyuqlanish T° ga ega bo'lib (1500°C), elektr yoy o'choqlarida qayta eritiladi. Bunda asosan quyidagi reaksiyalar ro'y beradi. Bu reaksiyalar 1240°C gacha haroratda kechadi:

$$FeTiO_3 + C = Fe + TiO_2 + CO$$

$$3TiO_2 + C = Ti_3O_5 + CO$$



5-chizma. *Ilminit konsentratidan $TiCl_4$ yoki TiO_2ni olish.*

$$2Ti_3O_5 + C = 3Ti_2O_3 + CO$$

$$2Ti_3O_5 + C = 3Ti_2O_3 + CO \qquad 1270\text{-}1400°C$$

$$Ti_2O_3 + C = TiO_2 + CO \qquad 1400\text{-}1600°C$$

Reaksiyadan ko'rinib turibdiki, Ti_3O_5, Ti_2O_3 oksidlar TiO_2 bilan har xil murakkab birikmalar hosil qiladi va ular bilan birga Fe, Al, Mg kabi metallar ham shlak holida qattiq birikmaga aylanadi. Ularni xlorlashga ko'p miqdorda xlor sarflashga to'g'ri keladi, shunda $CaCl_2$, $FeCl_3$ tuzlari hosil bo'ladi. Bu eritish elektr yoy o'choqlarida amalga oshiriladi. Ularning quvvati 5000 – 10000 kvt ni tashkil qiladi.

3.2. $TiC1_4$ ishlab chiqarish texnologiyasi

1. Jarayon kimyosi. $TiO_2 + 2Cl_2 = TiCl_4 + O_2 = 45$ kkal.

Bu reaksiya 800—1000°C da sekin boradi. Amalda 700—900°C da uglerod ishtirokida xlorlash yaxshi natija beradi. Bunda uglerod kislorod bilan CO, CO_2, qisman fosgen ($COCl_2$) lar hosil qiladi, ya'ni:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C = TiCl_4 + CO_2 + 49 \text{ kkal}$$

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C = TiCl_4 + 2CO + 78 \text{ kkal}$$

$$TiO_2 + 4Cl_2 + 2C = TiCl_4 + 2COCl_2 + 62 \text{ kkal}$$

Bu reaksiyada 600—800°C da $COCl_2$ hosil bo'lishi va bosimi kam bo'lgani uchun asosan birinchi va ikkinchi reaksiyalar ro'y beradi.

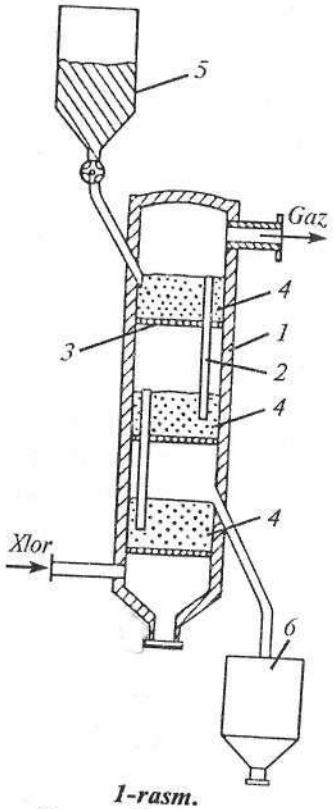
2. Xlorlash. Ishlab chiqarishda 3 xil xlorlash usuli ishlatiladi:

— qo'zg'almas qavatlarda briketlangan shaxtani xlorlash;
— tuz suyultmalarda xlorlash;
— qaynovchi qavatlarda xlorlash.

Qo'zg'almas qavatlarda xlorlash shaxta elektr o'choqlarda amalga oshiriladi. Avval maydalanadi, aralashma hosil qilinadi, briketlanadi. Shaxtaga yuboriladigan uglerodning miqdori xlorlanadigan moddaga va undagi Ti ga bog'liq bo'ladi.

Agar xlorlash jarayoni 800—900°C da olib borilsa, shlakdagi 80% TiO_2 miqdori uchun nazariy jihatdan 100 kg shlakka 24 kg

uglerod sarf bo'ladi. Amalda 20—25% gacha maydalangan shlak ishlatiladi. 1 t $TiCl_4$ olish uchun nazariy hisobda 0,75 t xlor kerak bo'ladi. Amalda esa 1 t ga 0,85—0,9 t xlor sarflanadi.



1-rasm.
Qaynovchi qavatlarda xlorlash.

Chunki xlor har xil elementlarning xlorli birikmalari hosil bo'lishi uchun ham sarf bo'ladi. Bu usulda shlakdan olinadigan $TiCl_4$ ning miqdori 83—85% ni tashkil etadi.

Tuz suyultmalarda xlorlash. Bu usulda KCl va NaCl suyultmalar hosil qilingan vannalardan maydalangan koks shaxtalarga yuboriladi.

Apparatning pastki qismiga yuborilgan xlor panjaralar orqali tarqaladi. 700—800°C da jarayon yaxshi kechadi.

Qaynovchi qavatlarda xlorlash uch kamerali qaynovchi xloratorlarda olib boriladi (1- rasm).

1. Shaxta o'chog'i (pechi).
2. Yuqori kameralardan pastki kameralarga oquvchi quvur.
3. Taqsimlovchi panjara.
4. Qaynovchi qavatlar.
5. Shaxta bunkeri.
6. Xlorlanmagan va uchuvchi xlorlarni yig'uvchi uskuna.

3.3. TiO_2 ishlab chiqarish texnologiyasi

Ilminit konsentratdan TiO_2 asosan sulfat usulida olinadi va u quyidagi bosqichlardan iborat:

1. Konsentratni H_2SO_4 da parchalash.
2. Eritmani Fe ionidan tozalash.
3. Metotitan kislotasini sulfatli eritmasidan ajratib olish.
4. Cho'kmani TiO_2 gacha qizdirish. Bu usul bilan Ti ajratib olish uchun faqat H_2SO_4 ishlatiladi.

H_2SO_4 da parchalash.

$$FeTiO_3 + 3H_2SO_4 = Ti(SO_4)_2 + FeSO_4 + 3H_2O$$

$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 = TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$$

Hosil bo'lgan eritmada Ti^{+4} va TiO_2^{2+} ionlari bo'ladi. Parchalash 92—94% li H_2SO_4 da olib boriladi va reaksiyada chiqayotgan issiqlik hisobiga harorat 180—200°C ga ko'tarilib, 5—10 daqiqa davom etadi.

Eritmani temir ionidan tozalash. Parchalash natijasida 110—120 g/l TiO_2 ($TiOSO_4$ formada) $FeSO_4$ va $Fe_2(SO_4)_3$ tuzlar eritmasi va 200—240 g/l faol holdagi H_2SO_4 ni avval Fe dan tozalash kerak. Buning uchun uch valentli temir Fe^{+2} gacha qaytariladi va u $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ holida bo'ladi. Qaytarish jarayoni temir kukunlarini qo'shish bilan olib boriladi:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3FeSO_4$$ to'liq holida, ya'ni:

$$2TiOSO_4 + Fe + 2H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 2H_2O$$

Bu eritmadagi $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ holida kristallari tarkibi 140—150 g/l TiO_2, 280—300 g/l H_2SO_4, 30—35 g/l temir sulfati (temirga nisbatdan hisoblanganda) hamda Al, Mg va Mn sulfatlaridan iborat bo'ladi.

Gidroliz. Metotitan kislotasini sulfatli eritmasidan ajratib olish. Bunda $TiOSO_4 + H_2O = \downarrow H_2TiO_3 + H_2SO_4$

Eritmani tarkibi va gidroliz usuli cho'kmaning tarkibi uning strukturasiga qattiq bog'liq bo'ladi. Masalan, pigment uchun qo'llaniladigan TiO_2, uning gidrolizli 180—200 g/l konsentratsiyali TiO_2 va H_2SO_4 : TiO_2 bo'lgan nisbati 2 dan oshmasligi kerak. Eritmani TiO_2 konsentratsiyasi 120—150 g/l eritmadan metotitan eritmasi olinib, uni qizdirish yo'li bilan yuqori zarrachali TiO_2 hosil qilinadi. Metallurgiya sanoatida ishlatiladigan TiO_2 uchun yuqoridagi talablar bo'lishi shart emas, balki mahsulot ma'lum tezlikda olinsa bas. Shu bilan birga, SO_4 ionlari H_2TiO_3 ni katta zarrachalari yuzasiga yutilgan bo'ladi. Uni 850—900°C da qizdirish yo'li bilan yo'qotiladi.

Qizdirish (H_2TiO_3 ni). Qizdirilganda SO_3 va H_2O (bug') ajralib chiqadi va kristall holida TiO_2 hosil bo'ladi. 200—300°C suv, 500—900°C da esa SO_3 ajralib chiqadi. Natijada 950°C da anotaz strukturali va 950°C dan yuqorida esa rutil strukturali TiO_2 hosil bo'ladi. Metallurgiya sanoati uchun 1000—1100°C da olib borilib, SO_3 tamomila uchirib

yuboriladi. Sulfatli usulning kamchiligi juda qimmatga tushishi hisoblanadi, chunki H_2SO_4 ning asosan ko'p miqdori temirni eritishga sarf bo'ladi. 1kg temir uchun 1,76 kg H_2SO_4 darkor.

TiO_2 ni $TiCl_4$ dan olish. Bu usul iqtisodiy jihatdan samarali bo'lib, $TiCl_4$ va TiO_2 olish mumkin. Bu usul 3 bosqichda kechadi.

1. $TiCl_4$ ning suvli eritmasini gidrolizlash.
2. $TiCl_4$ ning gazini suv bug'i bilan parchalash (gaz fazalarda gidrolizlash).
3. Ti (VI) xloridlarini kislorod yoki havoda yoqish.

Birinchi usulda avval $TiCl_4$ sovuq suv yoki suyultirilgan HCl ga solinadi. Eritma asta qizib, loyqalanadi. Bunga $TiCl_4$ ni qo'shib borsak, eritma tiniqlashadi. 550 g/l TiO_2 va 600 g/l HCl ekvivalent miqdorda hosil bo'lib, unda $TiCl_4$ 1,0 dan 2,7 gacha o'zgaradi, bu esa nazariy hisobda ortiqligini ko'rsatadi, chunki qizish natijasida HCl bug'lanadi. H_2TiO_3 metotitan kislotasi hosil bo'lishida trubalar tiqilib qolishi mumkin, shuning uchun jarayon $TiCl_4$ bilan birga quruq havo yoki inert gazlar ishtirokida olib boriladi. Joylarda qizib ketmasligi uchun aralashtirib turiladi. TiO_2 miqdori 150 dan 300 g/l gacha boradi. Gidroliz reaksiyasi:

$$TiCl_4 + 3H_2O = \downarrow H_2TiO_3 + 4HCl$$

Cho'kma sovib tozalanadi va 850—900°C da qizdirilib, TiO_2 olinadi. Buning tozaligi juda yuqori bo'ladi.

Gaz fazalarda gidrolizlash. Suv bug'i va gaz holidagi $TiCl_4$ hosil bo'lishi 300—400°C da boradi.

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$$

Bu jarayon to'xtovsiz 300—400°C da qizdirish yo'li bilan olib boriladi. Bunda havoda to'yingan suv bug'i va havo bilan aralashgan $TiCl_4$ bug'lari reaksiyaviy aralashmaga beriladi va ular avval 300—400°C da qizdirib boriladi. Bu jarayonning qiyinchiligi shundaki, HCl ga chidamli material topish muammodir.

$TiCl_4$ ni «yoqish» usuli. Bu jarayon quyidagi reaksiya asosida olib boriladi:

$$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$$

Reaksiya 900—1100°C da amalga oshiriladi. 1000—1100°C gacha qizdirilgan havo bilan $TiCl_4$ bug'lari (azot bilan suyultirilgan

holda) 750°C lik reaksiyaviy kameralarga kelib tushadi. Kameralaridan chiqishda kislorodda yonib, sariq-yashil olov hosil qiladi. Chiqayotgan gaz tutunlari TiO_2 ni mayda zarrachalar holida o'zi bilan olib keta boshlaydi va ular chang kameralarida tutib qolinadi.

Reaksiyaviy kameraga boradigan moddalar: 1 litr hajmli reaksion kameraga taxminan 0,5 litr $TiCl_4$, 0,5 litr azot va 1 litr havodan tashkil topgan bo'ladi. Bu usul TiO_2 olish uchun qo'llaniladigan materiallar, gaz fazasida olib boriladigan gidroliz jarayonida ishlatiladigan materiallarda ancha arzon va qulay bo'ladi.

3.4. Titan ishlab chiqarish usullari

$TiCl_4$ ni Mg yoki Na ishtirokida qaytarish. Bu usulda jarayon 800—900°C olib boriladi.

$$TiCl_{4(bug')} + 2Mg_{(suyuq)} = Ti_{(qattiq)} + 2MgCl_{2(suyuq)}.$$

Bunda po'latdan yasalgan germetik apparatlar olinib, uning ichi inert gazlar (argon yoki geliy) bilan to'ldirilgan bo'ladi. Bu apparatning ostki qismida suyultirilgan magniy eritmasi bo'lib, unga titan to'rt xloridning bug'i yuboriladi. Reaksiya ekzotermik bo'lib, 1 kg titan 2545 kkal yoki 1 *mol* $TiCl_4$ 122 kkal issiqlik chiqaradi, bu esa reaksiya o'zidan-o'zi borishi uchun yetarli bo'ladi. Ushbu jarayon juda murakkab va to'liq o'rganilmaganligi uchun ishlab chiqarishda kam ishlatiladi.

Korxonalarda natriy bilan qaytarish magniy bilan qaytarish usuliga qaraganda ko'proq qulayliklarga ega:

1. Natriy past eritish haroratiga (98°C) ega bo'lgani uchun trubalarda qizishi osonroq va uni reaktorlarga uzatish birmuncha qulay.
2. $TiCl_4$ bilan natriyni qaytarish reaksiyasini katta tezlikda amalga oshirish mumkin, ya'ni uni qo'llash (ishlatish) koeffitsiyenti 100% ga teng (magniyda 70—90% ni tashkil qiladi). Natriy bilan to'liq qaytarish natijasida natriy xloridni ajratmasdan (to'kmasdan) olib borish mumkin, bu esa apparatlarning konstruksiyasini ixchamlashtirishga olib keladi.
3. Natriy xlorid magniy xloridga nisbatan kam suvni o'ziga tortadi, bu esa jarayonda elementlar natriyni bo'lmasligini

hamda hosil bo'ladigan shlaklardan titanni osonlik bilan ajratishda arzon va oddiy suv bilan ishqorlash usulini qo'llashga imkon beradi.

4. Natriy bilan qaytarish natijasida olingan titan kukuni, magniy bilan qaytarishdan olingan titan gubkaga nisbatan qulay bo'lib, undan tayyorlanadigan qotishmalar strukturasi bir xil tuzilishga ega bo'ladi.

Bu usul quyidagi kamchiliklarga ega: 1 kg titan uchun ko'p miqdorda qaytaruvchi va shlakni hosil bo'lishi, bu esa katta hajmda apparatlar qo'llashga, texnika xavfsizligiga qattiq rioya qilishga undaydi, chunki natriy boshqa metallarga qaraganda juda faol metall hisoblanadi. Kamchiliklar amalda, texnika xavfsizligiga rioya qilgan holda, bu usulni ishlatish mumkinligini ko'rsatadi. Yuqorida ko'rsatilgan bir qancha boshqa usullardan ham korxonalarda sharoitga qarab foydalaniladi.

4. TANTAL VA NIOBIY

4.1. Tantal va niobiyning texnologiyasi

Tantal (Tantalum) Ta, A= 180,948. Tantal yer po'stlog'ining $2,4—10^{-5}$ foizini tashkil etadi, tabiatda ancha kam tarqalgan. Tantal 1802- yilda topilgan. Tantalning ikkita tabiiy izotopi bor: Ta^{181} (99,988%), Ta^{180}(0,0112%); o'n yettita sun'iy radioaktiv izotoplari olingan. Tabiatda tantal minerallari niobiy minerallari bilan birga uchraydi va ular tantaloniobatlar deb ataladi. Bu minerallarning tarkibida temir, marganes, volfram, surma, uran va boshqa radioaktiv elementlar ham uchraydi. Tantal konlari Avstraliya, Afrika, Janubiy Amerika, O'zbekiston, Oltoy va Sibirda bor.

Tantal kulrang tusli, yaltiroq, og'ir va yassilanuvchi metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 16,6 ga teng; $t_c = 2850°$, $t_{qay} = 5300°$. Havo va suv ta'siriga, shuningdek, turli kimyoviy ta'sirlarga ancha chidamli. Kukun holidagi tantal qizdirilganda yaxshi yonadi. Barqarorlik jihatidan u asl metallarga o'xshash deyish mumkin; tantal anchagina qimmat turadi. U kislotalarda va ishqor eritmalarida erimaydi; HNO_3 bilan HF aralashmasida va suyuqlantirilgan ishqorlarda eriydi; gazlarni yaxshi yutadi.

Tantalning 2, 3, 4 va 5 valentli birikmalari ma'lum, lekin ulardan eng muhimlari 5 valentli tantal birikmalaridir.

Tantal oksidi — Ta_2O_5 suvda va kislotalarda erimaydigan, lekin HF da eriydigan oq moddadir. T 3265 ga ishqor va ishqoriy metall karbonatlari qo'shib qizdirilganda tantalat kislota tuzlari — tantalatlar, masalan, Na_3TaO_4, K_3TaO_4 hosil bo'ladi.

Tantal korroziyaga chidamli bo'lgani uchun uning qotishmalari jarrohlik, ayniqsa, suyak jarrohlikda keng qo'llaniladi. Tishni davolashda ishlatiladigan asboblar tayyorlashda, radiotexnikada va rentgen apparatlari tayyorlashda ham tantaldan foydalaniladi.

Niobiy (Niobium) Nb, A=92,906. Niobiy yer po'stlog'ining $3\text{-}10^{-5}$ foizini tashkil etadi; tabiatda ancha kam tarqalgan. Uning tabiatda hamisha tantalit $Pe(TaO_3)_2$ ga aralashgan holda uchraydigan kolumbit $Pe(NbO_3)_2$ deb ataluvchi minerali bor. Niobiy birinchi marta 1801- yil topilgan va kolumbit deb atalgan, ammo uning tarkibida tantal borligi aniqlangandan keyin, niobiy deb ataldi. Niobiy so'zi afsonaviy qahramon Tantalning qizi Niobiyning nomidan olingan, tabiiy 1 va sun'iy 17 izotopi ma'lum.

Niobiy kulrang tusli yaltiroq metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 8,6 ga teng; $t_c = 2415°$, $t_{qay} = 3700°$. Mo'tadil haroratda niobiyga havo va suv ta'sir etmaydi, u kislotalarda ham, ishqor eritmalarida ham erimaydi, HNO_3 bilan HF aralashmasida va suyuqlantirilgan ishqorlarda eriydi; vodorodni yaxshi yutadi. 2, 3, 4 valentli niobiy birikmalari beqaror, 5 valentli niobiy birikmalari esa barqarordir.

Nb_2O_5 — oq tusli modda, amfoter xossaga ega, ammo uning kislotalilik xossalari ortiqroq. U ishqorlar yoki ishqoriy metall karbonatlari bilan reaksiyaga kirishib, niobitlar hosil qiladi. Niobit kislotalari erkin holda olinmagan. Niobiy ham vanadiyga o'xshash po'latlarning maxsus navlarini tayyorlashda ishlatiladi. Bunday po'latlar korroziyaga chidamli va mexanik jihatdan pishiq bo'lganidan, choklari payvandlanadigan qismlar shunday po'latlardan ishlanadi. Niobiydan elektrotexnikada ham keng foydalanilmoqda.

Tantal va niobiy davriy tizimning V guruhida joylashgan bo'lib, fizik va kimyoviy xossalari bilan bir-biriga juda yaqin turadi.

Ular gazlarni yaxshi yutish qobiliyatiga ega bo'lganligi tufayli radiolampalarda keng vakuum hosil qilish uchun ishlatiladi. Tantal va niobiy metallari «issiq armaturalar» — anodlar, setkalar, katod qizitkichlar kabi elektron lampalari va kuchli generatorlarning lampalari tayyorlashda ishlatiladi.

Ulardan ishlangan elektrolitik kondensatorlar kichik va ixcham bo'lib, katta hajmga va yuqori izolyatsiyaga egaligini namoyon qiladi. Ularni – 80°C dan +200°C daraja haroratda ham ishlatsa bo'ladi. O'ta mayda kondensatorlarga uzatuvchi radiostansiyalarda, radar qurilmalarida va boshqa turli asbob-uskunalarda ham qo'llaniladi.

Kimyoviy mashinasozlikda, kislotali va boshqa muhitlarda ishlatiladigan konstruksion uskunalarni korroziyadan saqlashda va shu kabi apparatlarni tayyorlashda ham ishlatiladi.

Tantal va niobiy, shuningdek, kondensatorlar, isituvchi, apparatlarni o'rovchi, qoruvchi (meshalkalar) va boshqa mexanizmlarning qismlarini tayyorlashda ishlatiladi.

Tabiiy ipak olishda, filerlar tayyorlashda ham qo'llaniladi.

Atom texnikasida tantal va niobiy konstruksion materiallarda ishlatiladi, chunki ular erish darajasi yuqoriligi, qayta ishlashga moyilligi, korroziyaga yuz tutmasligi va neytronlar issiqligini kichik sig'imda torta olish xususiyatiga ega bo'lganligi bilan ajralib turadi.

Niobiy 900°C haroratda ham uran bilan reaksiyaga kirishmaydi, shuning uchun u energiya beruvchi reaksiyalarda issiqlikdan saqlovchi va izolyatsiya qiluvchi material sifatida qo'llaniladi.

O'tga chidamli va qattiq qotishmalar ishlab chiqarishda tantal va niobiydan tayyorlangan qotishmalar asosida reaktiv dvigatellarning gaz chiqaruvchi trubalarini yasashda ishlatiladi. Ulardan tayyorlangan turli xildagi qotishmalar reaktiv dvigatellarning ko'plab qismlarini tayyorlashda qo'llaniladi, masalan, trubinalar parraklarini, qanotlarining old qismini, raketa va samolyotlarning burun uchlarini, raketalarni ulashda ishlatiladi. Niobiy va uning qotishmalarining 1000—1200°C darajalarda ishlatish mumkin.

Tantal va niobiy karbidlari va ulardan qo'shib tayyorlangan materiallarni po'lat qoquvchi moslamalar uchun ishlatiladi. Shu bilan birga, turli nav po'latlar olishda qo'llaniladi. Tantal va niobiy qo'shib tayyorlangan po'latlar korroziyaga qarshi mustahkam, issiqqa chidamli bo'lgani uchun uskunalar hamda magniyli po'latlar olishda ishlatiladi.

Bulardan tashqari tantal va niobiy tibbiyotda (simlari va varaqalari) – suyak va plastik jarrohlikda (suyaklarni ulashda, bosh suyaklarining singan bo'laklarini ulashda hamda ularni tikishda) qo'llaniladi. Bulardan yasalgan materiallar tirik organizmga zararsizdir.

Organik kimyoda niobiy va tantal asosan moddalarni sintez qilishda katalizator sifatida ishlatiladi.

4.2. Tantal va niobiyning asosiy rudalari va konsentratlari

Yer qobig'idagi niobiy miqdori 10^{-3}%, tantal $2 \cdot 10^{-4}$% ni tashkil qiladi. Ular tabiatda birga uchraydi, shuning uchun ular 100 dan ortiq minerallar tarkibiga kiradi. Niobiy va tantal minerallarini ikki guruhga bo'lish mumkin.

1. Tantaloniobatlar – tantal va niobiy kislotalari turlari. Bu tantalit va kolimbit minerallardir.

2. Titano (tantano) – niobatlar – tantal, niobiy (tantal) kislota tuzlaridir. Bu guruhning hamma minerallarida kamyob yer elementlari bo'ladi. Guruh minerallaridan piroxlor, loporit, kopit, bitofit va boshqalar asosiy minerallardir.

Quyida tantal va niobiyning asosiy minerallari haqida to'xtalib o'tamiz. Tantalit-kolumbit. Uning tarkibi (Fe, Mn) $[(Ta, Nb)_9]$ formula bilan ifodalanadi. Demak, bu mineral izomorf holidagi to'rtta tuzdan tashkil topgan:

$$Fe(TaO_3)_2,\ Mn(TaO_3)_2,\ Fe(NbO_3)_2,\ Mn(NbO_3)_2.$$

Agarda mineral tarkibida niobiy ko'p bo'lsa, u kolumbit, tantal ko'p bo'lsa, tantalit deyiladi. Unda 82—86% tantal va niobiy umumiy miqdorda bo'ladi. Bulardan boshqa bu guruh minerallariga: fergyusonit-ittri, erbi va seriy elementlari tantobolitlari; samarskit-kalsiy, temir, ittri va seriy elementlari tantaloniobatlari, stibiotantalit-surma tantanolitlari kiradi.

Piroxlor — ikkinchi guruh minerali bo'lib, o'zining kimyoviy tarkibining murakkabligi bilan ajralib turadi. U niobiy va titan kislotalarining natriy, kalsiy va kamyob yer elementlari [KYEE] tuzlaridan iborat. Uning umumiy formulasi quyidagicha:

$$(Na,\ Ca...)_2(Nb,Ti)_2O_6[(F_1OH)].$$

Xuddi shunday tarkibli, faqat niobiy o'rnida tantal bo'lsa, uni mikrolit deyiladi. Bu ikki mineral tabiatdan birga uchraydi, uning tarkibi murakkab va o'zgaruvchan bo'ladi. Piroxlor minerallariga koppit minerali (niobiy, kalsiy, natriy va seriy) ham kiradi.

Loparit minerali kimyoviy tabiati bilan natriy, kalsiy va KYEEning titanoniobiylaridir.

Uning formulasi $(Na,Ca,Ce...)_2(Ti,Nb)_2O_6$ bo'lib, unda: 39,2—40% TiO_2, 32—34% $(KYEE)_2O_3$, 8—10% $(Nb, Ta)_2O_5$, 4,2—5,2% CaO, 7,8—9% Na_2O, 2—3,4% SrO, 0,2—0,7% K_2O, 0,2—0,7% ThO_2 miqdorda bo'ladi.

Tantal va niobiy konsentratlari asosan rudalarni gravitatsiya usulida boyitib olinadi. So'ng flotatsiya usuli bilan yana boyitiladi.

Olingan tantalli konsentratlar: I navida 60—65% Ta_2O_5 va 10% dan kam bo'lmagan Nb_2O_5; II navida esa 40% dan kam bo'lmagan Ta_2O_5 bo'ladi. Kolumbit konsentratining I navida – 60% Nb_2O_5, II navida 50% Nb_2O_5 dan kam bo'lmaydi.

Piroxlor rudalarining boyitish natijasida olingan konsentratlari 37% dan kam bo'lmagan $(Nb, Ta,)_2O_5$ dan, loporitli rudalarning konsentratsiyalari 8% dan kam bo'lmagan $(Nb,Ta)_2O_5$ dan iborat bo'ladi. Tantal va niobiyli xomashyolarni ng asosiy ishlab chiqaruvchilari Braziliya, Kongo, Nigeriya, Mozambik, Avstraliya, AQSH, Norvegiya, O'zbekiston, Germaniya va Rossiya davlatlari hisoblanadi.

4.3. Tantal-niobiy konsentratlarini qayta ishlash usullari

Ruda konsentratlariga 3 xil kimyoviy birikmalar: (Ta_2O_5,Nb_2O_5) oksidlari, xlorli birikmalari va $(K_2TaF_7$ va $K_2NbF_7)$ ftorli tuzlarining komplekslari holida ishlov beriladi.

Bu moddalarni ishlab chiqarishda ularning texnologik chizmasi konsentratlarning mineralogik va kimyoviy tarkibiga qarab tanlab olinadi. Tantalit va kolumbit ruda konsentratlari kislotalarda erimaydi, parchalanmaydi. Shuning uchun ularni parchalashda ishqorlar (KOH, NaOH) bilan kuydirish yoki plavik kislotasida parchalash usuli qo'llaniladi.

Titan-tantal-niobiy guruh minerallari (loporit, piroxlor), tantalit va kolumbitga nisbatan niobiyning mustahkamligi kam bo'lgani uchun ularni kislotalar (HF va H_2SO_4) bilan parchalash mumkin, lekin ularning tarkibi juda murakkab tuzilishga ega.

Tantalit-kolumbit konsentratini natriy ishqori bilan qayta ishlash texnologiyasi.

Bu texnologik usul ko'p tarqalgan bo'lib, tantalit-konsentratlarini qayta ishlashga asoslangan. Unda quyidagi asosiy jarayonlar bo'ladi.

Qattiq suyultma va uni suv bilan ishlash. Bu jarayon natijasida:

$$Fe(TaO_3)_2 + 6\ NaOH = 2Na_3TaO_4 + FeO + 3H_2O$$

$$Fe(NbO_3)_2 + 6NaOH = 2Na_3NbO_4 + FeO + 3H_2O$$

Xuddi shunday reaksiyani $Mn(TaO_3)_2$ va $Mn(NbO_3)_2$ lar bilan ham yozish mumkin.

Suyultmaga suv bilan ishlov berilganda:

$$6Na_3TaO_4 + 30H_2O = 4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 25H_2O + 10NaOH$$

$$12Na_3NbO_4 + 43H_2O = 2Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 32H_2O + 22\ NaOH$$

Texnologik jarayonda suyultmadagi kislorod ishtirokida FeO va MnO bilan birga, Fe_2O_3 va Mn_3O_4 lar ham hosil bo'ladi. Temir oksidlari suyultmada $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ ferit holida bo'ladi va suv bilan ishlov berilganda parchalanadi:

$$Na_2O \cdot Fe_2O_3 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3$$

Ishqor bilan suyultma hosil qilishda aralashmalarda kremniy (SiO_2), qalay (SnO_2), volfram, alyuminitlar natriy gidrooksidi bilan eruvchan natriy tuzlarini (Na_2SiO_3, Na_2SnO_3, Na_2HCO_3, $NaAlO_2$) hosil qiladi. Titan esa titanat natriy Na_2TiO_3 yoki erimaydigan $Na_2Ti_2O_5$ hosil qilib, tantal va niobiy bilan cho'kmada qoladi.

Agar jarayon ishqorning miqdori birmuncha ortiqcha holida olib borilsa, natriy niobiy yoki tantanlar cho'kmada to'liq qoladi. 7% li natriy ishqori eritmasida natriy niobiy $7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 32H_2O$ 90°C da 7,1 g/l eriydi. Shuning uchun jarayon 5% dan kam bo'lmagan ishqor bilan amalga oshiriladi.

Hosil bo'lgan suvli eritma tindiriladi va cho'kmani birinchi marta 5% li NaOH bo'lgan issiq suv bilan yuviladi, chunki bunda tantal va niobiy eritmaga o'tib ketmaydi.

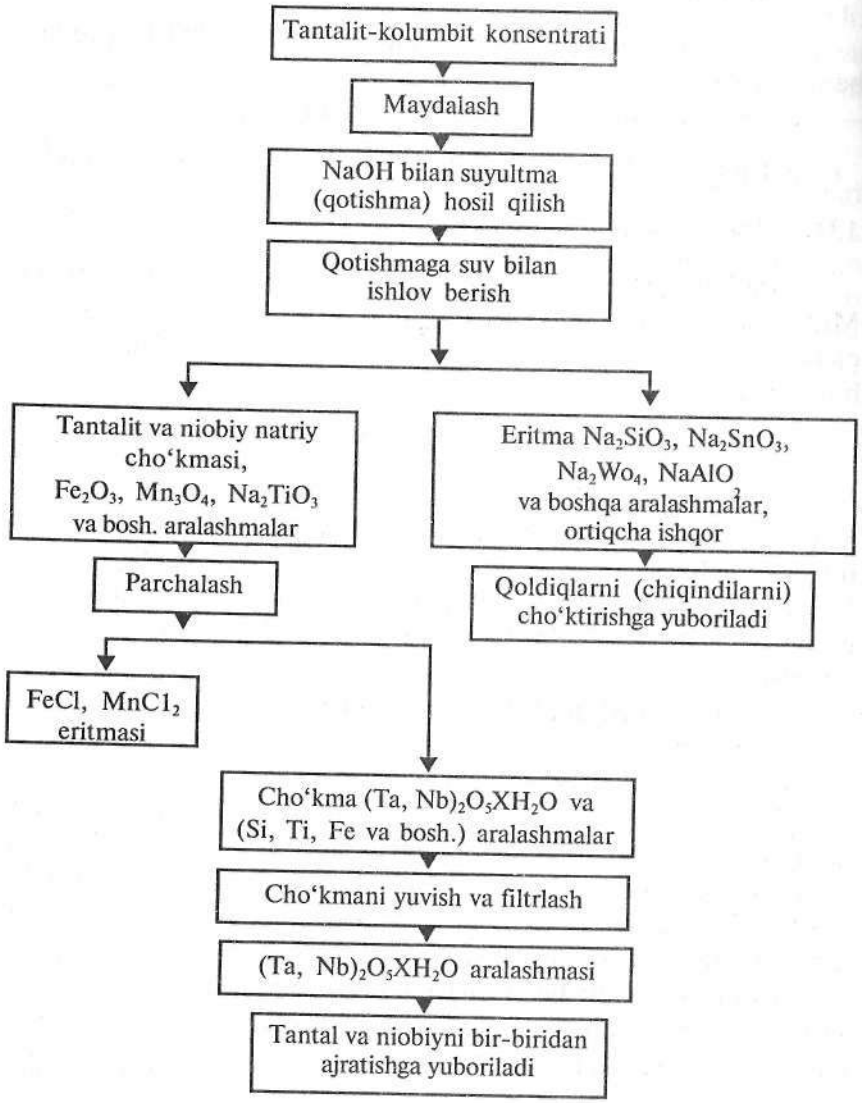
Cho'kmani kislota bilan parchalash. Cho'kma qizdirilgan xlorid kislotasi (20% li) bilan parchalanadi va tantal hamda niobiyning gidratlangan oksidlari hosil bo'ladi:

$$4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 + 8HCl + (X\text{-}4)H_2O = 3Ta_2O_5XH_2O + 8NaCl$$

$$7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 + 14HCl + (X\text{-}7)H_2O = 6Nb_2O_5XH_2O + 14NaCl$$

Kislota erib temir va marganes oksidlarini , ularning xloridlarini hosil qiladi.

$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$$



6- chizma. *Tantalit-kolumbit konsentratiga ishqor bilan ishlov berish texnologiyasi.*

Titanat natriy kislotada eritib, titan kislotasini hosil qiladi. H_2TiO_3 qisman eriydi, asosiy qismi cho'kmada tantal va niobiy bilan qoladi.

Cho'kma temir va marganes tuzlaridan issiq suv bilan yuvib tashlanadi. Yuvilgan cho'kma filtrlanadi va 100—120°C darajada quritiladi. Quritilgan gidratlangan tantal kukunida 20—25% suv bo'ladi. Olingan bu kukunni tarkibi 96—99% (Ta, $Nb)_2O_5$, 0,1—0,5 SnO_2; 0,5% gacha SiO_2, 0,5—1% TiO_2; 1% gacha FeO + MnO lardan iborat bo'ladi. Hosil bo'lgan oksid aralashmasi toza birikmalar olish uchun yuboriladi. Uning texnologik jarayoni 6-chizmada berilgan.

4.4. Tantal va niobiyni ajratish va ularni aralashmalardan tozalash texnologiyasi

Tantal va niobiy elementlarining fizik-kimyoviy xossalari bir-biriga juda yaqin bo'lganligi uchun ularni ajratish juda murakkab jarayondir. Sanoat ishlab chiqarishida ularni ajratish uchun ikki usul qo'llaniladi.

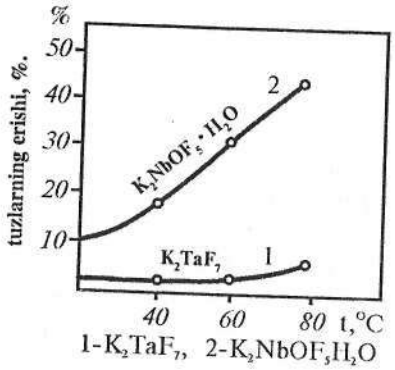
1. Organik erituvchilar bilan ekstraksiyasi.
2. Kompleks ftor tuzlarini kasrli durlash usuli.

Bulardan tashqari korxonalarda xloridli birikmalarning turlicha uchishiga qarab, tanlab qaytarilishiga (besh valentli xlorid niobiyni eng past valent xloridlarigacha) va ion almashuvchi smolalarda yutish qobiliyatiga qarab, ajratiladi. Ion almashinish jarayoni toza tantal va niobiy olishda ishlatiladi.

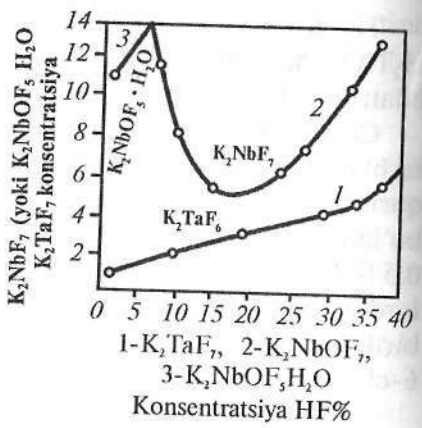
Ftor-kompleks tuzlarini kasrli durlash (kristallash) texnologiyasi. Bu usulda asosan ftortantal kaliy – K_2TaF_7 va ftoroksiniobiy kaliy – $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ larni har xil erishlariga qarab ajratiladi. Bu moddalarning kristall (dur) tizimi tarkibi har xil tuzilishda bo'lishi ham katta ahamiyatga ega.

2—3- rasmlarda bu tuzlarni plavik kislotada erishi harorat bilan bog'liqligi hamda kislota konsentratsiyasining o'zgarishi ko'rsatilgan.

Ko'rinib turibdiki (1-grafik), agar 1%-li HF kislotasida turli haroratlarda tuzlarning erishi kuzatilsa, olingan niobiy tuzining erishi 10—12 marta ortiqligini aniqlash mumkin. 2-grafikda plavik kislota konsentratsiyasi o'zgarishi bilan ko'rsatilgan bo'lib, unga ko'ra tuzlarning optimal sharoiti ≈ 7% HF kislotasiga to'g'ri keladi.



1- grafik. Kaliy ftortantalat ftoroksiniobat tuzlarining 1% li plavik kislotasi va harorat o'zgarishi.



2- grafik. Turli konsentratsiyali plavik kislotalarda tantal va niobiyning ftorli komplekslarining (25°C da) erishi.

Demak, aniqlangan optimal sharoitlarda ularni kasrli kristallash orqali ajratib olish mumkinligi ko'rsatiladi. Nazariy asoslarga suyangan holda, tantal va niobiy oksidlari quyidagicha texnologik chizma orqali kasrli kristallash usuli bilan ajratib olinadi. Buning uchun ho'l yoki 100—120°C da quritilgan tantal va niobiy oksidlari aralashmasi konsentratlangan (35—40%) plavik kislotasida eritiladi (7- chizma).

Unda:

$$Ta_2O_5 + 14HF = 2H_2[TaF_7] + 5H_2O$$

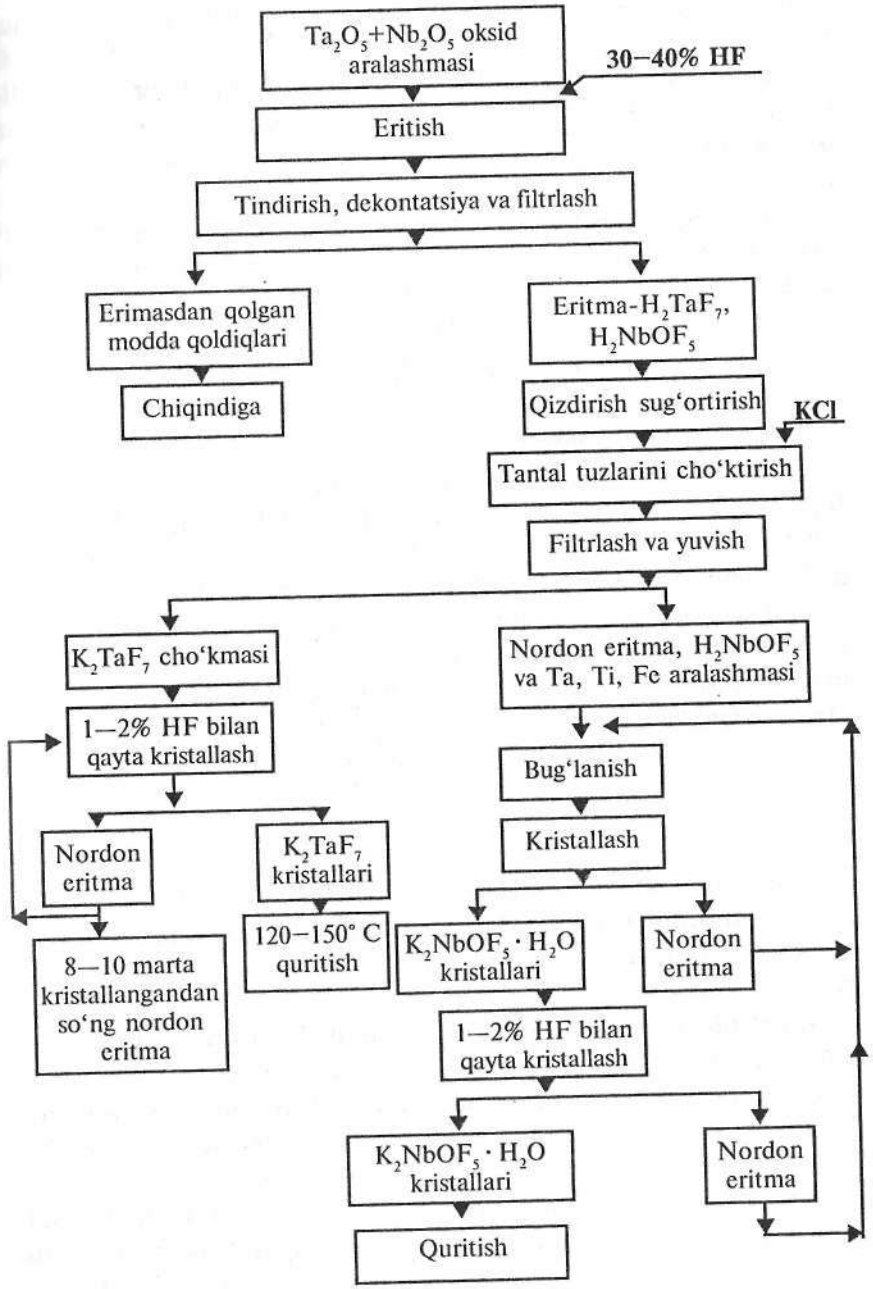
$$Nb_2O_5 + 10HF = 2H_2[NbOF_5] + 3H_2O$$

Eritish jarayoni 70—80°C da olib boriladi. Eritma tindiriladi, so'ng paxtadan yoki perxlorvinil gazlamali filtrdan o'tkaziladi. Hosil bo'lgan eritmaga KCI yoki K_2CO_3 solib, tantal va niobiyni kompleks tuzlari cho'ktirib olinadi.

$$H_2[TaF_7] + 2KCl = K_2[TaF_7] + 2HCl$$

$$H_2[NbOF_5] + 2KCl = K_2[NbOF_5] + 2HCl$$

Eritmadan tantal tuzining kristallarini sovitish va filtrlash bilan ajratib olinadi. Kremniy 50% gacha titan va qisman niobiy



7- chizma. Tantal va niobiyning ftor kompleks tuzlarini olish texnologiyasi.

(5—6% Nb) ftorli tuzlar holida, tantalni ftorli tuzi bilan birga cho'kmaga tushadi.

K_2TaF_7 kristallarini tozalash uchun qo'shimcha kristallanadi, unga 1—2% HF berish bilan, olingan tantaloit ftor kaliy tuzida 0,1—0,3% niobiy, ≈ 0,2 % temir, 0,01—0,02% gacha titan bo'ladi.

Filtrlangan qolgan eritma bug'latilib, uni sovitiladi va $K_2NbOF \cdot H_2O$ tuz kristallari ajratib olinadi. Bu ham qayta kristallash orqali tozalanadi.

4.5. Ekstraksiyalash usuli

Oxirgi yillarda gidrometallurgiyada ekstraksiya jarayoni ko'p ishlatilib kelmoqda. Bu jarayon suvli eritmalardan modda va modda birikmalarini organik erituvchilardan foydalanib ajratib olishga asoslangan. Suvli va organik erituvchi bir-biriga qo'shilganda suvli eritmadagi moddalarning har ikki faza bo'yicha tarqalishi — ekstraksiya deyiladi. Ma'lum vaqtdan so'ng har ikki faza o'rtasida muvozanat qaror topadi. Muvozanat vaqtidagi moddalarning taqsimlanishi — taqsimlanish koeffitsiyenti (D) bilan tavsiflanadi. Organik fazadagi modda konsentratsiya bilan suvli fazadagi modda konsentratsiyalar nisbati orqali aniqlanadi:

$$D = (S_{org.f})/(S_{suv.f})$$

Taqsimlanish koeffitsiyenti erituvchining tabiatiga, ajratib olinadigan moddalarning konsentratsiyasiga, eritmaning muhitiga, haroratga va eritmadagi boshqa moddalarning bor yoki yo'qligiga bog'liq bo'ladi.

Organik fazaga asosan suvli fazadan dissotsiatsiyalanmagan moddalar o'tadi. Agarda suvli eritmada ikkita modda bo'lsa, ularning ajralishi taqsimlanish koeffitsiyentlari nisbati orqali ifodalanadi va bu qiymat ajralish koeffitsiyenti deyiladi (β):$\beta = (D_1)/(D_2)$.

Bu qiymat ikki moddaning samarali ajralishini ko'rsatadi. Agarda β ning qiymati 2 va undan katta bo'lsa, unda ikkita moddani ekstraksiya usuli bilan ajratish mumkinligini ko'rsatadi. Organik erituvchilar sifatida organik birikmalar: efirlar, ketonlar, spirtlar, aminlar va uglevodorodlar ishlatiladi.

Erituvchilar ajratib olinishi kerak bo'lgan moddalarga nisbatan ekstraksiyalash qobiliyati va undan moddalarni qaytarish hamda suvda kam eruvchanlik xususiyatiga ega bo'lishi kerak, qovushqoqligi kam bo'lishi kerak.

Texnika xavfsizligi bo'yicha uchuvchan bo'lmasligi, zararsiz va qiyin yonuvchi bo'lishi kerak. Bulardan tashqari, organik erituvchi mineral kislotalarga qarshiligi va uni tanlashda unga nisbatan qiymati past bo'lishi kerak.

Ekstraksiya jarayonida ikki turdagi asboblar ishlatiladi: kolonnali va aralashtirib-tindiruvchi. Kolonna turidagi ekstraktorlarda organik erituvchilar bilan suvli eritmalar bir-biriga qarama-qarshi yo'nalgan bo'ladi va bir-biri bilan to'qnashadi. Ekstraktorning kolonnalari ikki xil usulda yasaladi. Birinchisi, kolonnalar, to'qnashish amalga oshishi uchun temir halqachalar (nasadkalar) bilan to'ldiriladi. Ikkinchisi, kolonnalarda bir-biriga yaqin teshik tarelkalar o'rnatiladi.

Har ikki holda ham eritmalarning tortish kuchi ishga tushib, to'qnashish sodir bo'ladi.

Hozirgi vaqtda ekstraksiya jarayoni depsinish (pulsatsiya) usulida olib boriladi. Bu usulning samaradorligi nasadkali va teshik tarelkali kolonnalarda olib boriladigan eksraksiya jarayoniga nisbatan 2—3 barobar ko'p.

Aralashtirib-tindiruvchi asbob bir-biriga ulangan xonalaridan iborat bo'ladi. Gorizontal ikki bo'limdan iborat aralashtiruvchi xonada aralashtirib turuvchi uskuna o'rnatilgan bo'lib, organik va suvli fazalar aralashtirib boriladi.

Aralashtiruvchi uskuna ishlaganda nasos yordamida yengil faza bilan og'ir fazalar aralashib, gorizontal joylashgan bo'limlar orqali tinishga o'tadi va u yerda bir-biridan ajratib olinadi. Aralashgan og'ir va yengil fazalardagi suyuqlik balandligi va nisbati avtomatik ushlab turiladi.

Tantal va niobiyni ekstraksiya usulida ajratish va aralashmalardan tozalashda metilizobutilketon va tributilfosfat ishlatiladi. Tributilfosfat metilizobutilketonga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi va yonadi. Kamchiligi — zichligi va qovushqoqligining kattaligi.

Ularning ayrim xususiyatlari 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval

Ekstragentlarning fizik xossalari

Xossasi	Metilizobutilketon	Tributilfosfat
Kimyoviy formulasi	O II $CH_3—C—C_4H_9$	$(C_4H_9O)PO$
Qaynash darajasi	115,6°C	177—178; 289°C parchalanadi
Zichligi	0,80	0,97
Qovushqoqligi	0,546	3,45
Uchqun hosil qilish darajasi	≈27°C	≈145°C
Suvda eruvchanligi	1,7—2,2	0,6

Ekstraksiya qilinganda quyidagi komplekslarni hosil qiladi:

$$\left[\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C—O—H\right] TaF_6^-;\qquad \left[\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C—O—H\right] TaF_7^{-2}$$

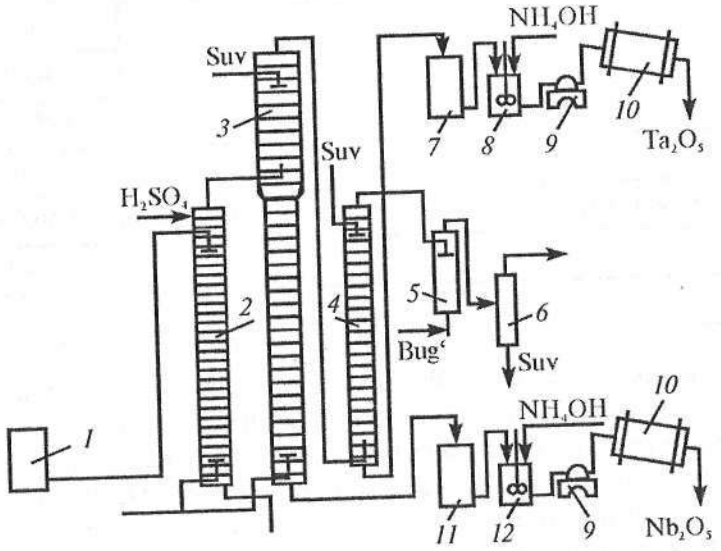
Demak, tantal va niobiy kislotali ftor komplekslari metilizobutilketon bilan oksoniy tuzlarining kompleks birikmalarini hosil qiladi. Bunda kislotaning vodorodi ketondagi kislorod bilan o'zaro birikadi. Bu oksoniy tuzlari organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Tantal va niobiyning ftorli komplekslar eksraksiyasi taqsimlanish koeffitsiyenti eritmadagi plavik kislotasini konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, plavik kislotasining eritmadagi konsentratsiyasi 4 *mol/l* kam bo'lgan qiymatlarida niobiy eksraksiyalanmaydi.

Agarda plavik kislotasining yuqori konsentratsiyasiga ozroq sulfat kislota qo'shib, eksraksiya jarayoni olib borilsa, unda tantal va niobiyning hammasi organik fazaga o'tadi, eritmada esa Fe, Mn, Ti, Sn kabi aralashmalar qoladi, chunki bu moddalar yuqori konsentratsiyalarda ekstraksiyalanmaydi. Shunday qilib, ekstraksiya usulida tantal va niobiy ajratish uch bosqichdan iborat bo'ladi.

1. Tantal va niobiyni birga eksraksiya qilgan holda aralashmalardan (Fe, Mn, Ti, Sn, Si va boshq.) tozalash.
2. Organik fazadan suv bilan reekstraksiya qilib niobiyni olish.
3. Suv yoki ammoniy ftorit tuzlarni suvli eritmalari (mas. NH_4F) bilan reekstraksiya qilib, tantalni ajratish.

Ekstraksiya qilish uchun tantal va niobiy oksidlari 0,074 mm gacha maydalanib, 40% li HF kislotada eritiladi. Eritma yaxshi hosil bo'lishi uchun u qizdiriladi va aralashtirib turiladi. Hosil bo'lgan eritma 17 mol/l bo'lgunga qadar suyultiriladi va filtrlanadi. Bu toza eritma qo'zg'aluvchi ekstraktsiya kolonnasining ustki qismidan yuboriladi, ostki qismidan esa ekstragent MIBK (metilizobutilketon) yuboriladi. (2- rasm).



2- rasm. *Ekstraksiya usulida tantal va niobiyni ajratib olish texnologiyasi.*

1—plavik kislotada eritilgan konsentrat eritmasi; *2*—tantal va niobiyni birgalikda ekstraksiyalash kolonnasi; *3*—niobiyni reekstraksiya qilish kolonnasi; *4*—tantalni reekstraksiya qilish kolonnasi; *5* va *6*—bug' bilan haydash uskunasi; *7*—tantalni yiguvchi moslama; *8*—Ta_2O_5 ni cho'ktirish uskunasi; *9*—filtrlar; *10*—qizdirish o'choqlari; *11*—Nb_2O_5 to'plovchi moslama; *12*—Nb_2O_5 ni cho'ktirish uskunasi.

4-jadval

Tantal va njobiy oksidlari aralashmasining tarkibi

Element	Oksidlarning miqdori %	
	Nb_2O_5	Ta_2O_5
Zn	<0,05	<0,05
Ta	<0,03	-
Nb	-	<0,03
F	0,06	0,06
Fe	<0,03	<0,01
Ti	<0,015	<0,015
Si	0,01	0,01
W	<0,01	<0,01
Mi	0,005	0,005
Cu	<0,004	<0,004
Al	0,02	0,02
Mg, Co, Zn, Cr, Mn, Sn, V, Mo	<0,002	<0,002
Cd	<0,005	<0,0005
B	0,0001	<0,0001

Organik qismda tantal va niobiy, suvli qismida esa aralashmalar qoladi. Aralashmalar miqdorini kamaytirish uchun kolonnaning yuqori qismidan asosiy eritma bilan birga suyultirilgan sulfat kislotasi ham yuboriladi. Hosil bo'lgan organik erituvchi reekstraksiya kolonnasining o'rta qismiga yuboriladi, suv bilan niobiyni reekstraksiya qilish vaqtida niobiy bilan birga plavik kislotasining ko'p miqdori suvli fazaga o'tadi.

Bu esa qisman tantalning ham suvli fazaga o'tishiga olib keladi.Tantal suvli fazaga o'tishni yo'qotish niobiyning suvli fazasi kolonnaga berilayotgan toza MIBK bilan uchrashadi va suvli eritmadagi tantalning organik fazasi o'zi bilan olib ketadi. Kolonnaning ostidan chiquvchi suvli eritmada faqat niobiy bo'ladi. Qolgan organik eritma keyingi reekstraksiya kolonnasiga yuboriladi

va undan tantal reekstraksiya qilinadi. Reekstraksiya qilingan niobiy suv bug'i bilan haydaladi va organik faza ekstraksiya qismiga qaytariladi. Suvli eritmalarga ammiakli suv qo'shib, tantal va niobiylarni cho'ktirib olinadi. Cho'kmalar vakuum-filtrlarda tozalanadi va gardishli o'choqlarda qizdirilib, oksidlari olinadi. Oksidlar tarkibidagi aralashmalar miqdori 4-jadvalda ko'rsatilgan:

Tantal va niobiy xloridlarini rektifikatsiyalash usuli: Xloridli tuzlarni tanlab qaytarish ionitlarda sorbsiyalash usullaridan bo'lib, bular moddalarni olish sharoitiga qarab qo'llaniladi. Ionitlar bilan ajratish usulidan EOE—10P anioniti qo'llaniladi, uning (=NH) va (=N) kabi faol guruhlari bo'lib, ionli almashinishi TaF_7^{2-} $>TiF_6^{2-}$ $> NbF_7^{2-}$ qator bo'yicha o'zgaradi. Ularni ionitlardan ajratib olishda avval niobiy, titan, so'ng tantal ionitdan desorbsiya qilib olinadi. Anionitni dinamik yutish hajmi nisbiy bo'yicha 10, tantal bo'yicha 7 va titan bo'yicha 5 mg-ekv/g ni tashkil qiladi.

5. SIRKONIY

Sirkoniy (Zirconium) Zr, A = 91,22. Sirkoniy tabiatda ko'p tarqalgan element, yer po'stlog'ining 0,025% ini tashkil etadi va nihoyatda tarqoq holda uchraydi. Sirkoniyning muhim minerallari badaleit ZrO_2 va sirkon $ZrSO_4$. Sirkoniy rudalari Donbassda bor.

Sirkoniy 1787- yilda topilgan. U kulrang yaltiroq metall, kukun holida esa qora rangda bo'ladi; sirkoniyning kimyoviy xossalari titanga o'xshaydi. Odatdagi sharoitda unga suv va havo ta'sir etmaydi, yuqori haroratda birmuncha faol bo'ladi; suyultirilgan kislotalar va ishqorlar unga ta'sir etmaydi. HF da va zar suvida erimaydi. Uning asoslilik xossalari titannikidan ortiq. 2 va 3 valentli sirkoniy birikmalari titannikiga qaraganda ko'proq beqarordir. Demak, sirkoniy o'z birikmalarida hamisha 4 valentlidir.

ZrC_2 — suvda erimaydigan va nihoyatda qiyin suyuqlanadigan oq modda ($t_c = 2680°C$). Sirkoniy tuzlari eritmasiga ishqorlar ta'sir ettirilganda oq iviq cho'kma — sirkoniy gidroksid hosil bo'ladi. Bu gidroksid kolloid holga oson o'tadi, kislotalarda eriydi, ishqorlarda erimaydi. Ishqorlar va ishqoriy metall karbonatlari bilan qizdirilganda sirkonatlarni, ya'ni sirkonat kislota tuzlarini hosil qiladi. Bularning tarkibi M_2ZrO_3, M_4ZrO_4 bilan ifodalanadi. Sirkonatlarning suvda eriydiganlari gidrolizlanadi.

Zr^{+4} tuzlarning eritmalari ham gidrolizlanadi va titanilga o'xshash, sirkonil ZrO^{+2} ionlarini hosil qiladi. Sirkonil xlorid $ZrOCl_2$ bunga misol bo'la oladi.

Sirkoniy po'latning turli navlarini tayyorlashda ishlatiladi. ZrO_2 o'tga chidamli idishlar, shishalar, moy bo'yoq va emallar tayyorlashda ishlatiladi.

ZrC dan qimmatbaho toshlarni tarashlash va shishalarni kesishda foydalaniladi. ZrN ham g'oyat qattiq va qiyin suyuqlanuvchan moddadir (t_s=2950°C).

6. GAFNIY

Gafniy (Hafnium) Hf, A = 178,49. Gafniy yer po'stlog'ining $4 \cdot 10^{-4}$ foizini tashkil etadi. U xossalari jihatidan sirkoniyga o'xshaydi va ko'pincha, sirkoniy minerallarida aralash holda uchraydi, shu sababli uning mavjudligi kech bilingan, faqat davriy qonun va davriy sistema kashf etilgandan keyingina bilingan va 1923- yilda topilgan.

Gafniy birikmalarining xossalari ham sirkoniy birikmalarining xossalariga o'xshab ketadi.

Gafniy elektrotexnika va radiotexnikada ishlatiladi.

7. VANADIY

Vanadiy (Vanadium) V, A = 50,942. Bu element tabiatda ko'p tarqalgan, lekin juda tarqoq holda uchraydi. U yer po'stlog'ining 0,02 foizini tashkil etadi. Vanadiy 1830- yilda topilgan; uning birikmalari rang-barang bo'lgani uchun qadimgi skandinav go'zallik xudosi Vanadis nomi bilan atalgan.

Tabiatda vanadat kislotaning turli tuzlari — vanadatlar, masalan, $Pb_5(VO_4)_3Cl$ uchraydi. Ular Afrika, AQSH, Rossiya (ba'zi temir rudalar bilan), Qozog'iston, O'zbekiston (qo'r-g'oshin kon)da bor. Vanadiyning patronit V_2S_5, ferganit $V_3(VO_4)_2O6—6H_2O$ kabi minerallari ma'lum. Uning 2 tabiiy va 7 sun'iy izotopi olingan.

Vanadiy rudasiga H_2SO_4, NaOH yoki Na_2CO_3 ta'sir ettirib, undagi vanadiy V_2O_5 ga yo kalsiy vanadat yoki ferrovanadatga aylantiriladi, so'ngra uglerod yoki Al bilan qaytarib, vanadiy olinadi.

Vanadiy kulrang tusli qattiq metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 5,87 ga teng, t_c=1720°C, t_{qay}=3400°C.

U odatdagi sharoitda havo va suv ta'siriga ancha chidaydi. Zar suvi va nitrat kislota kabi oksidlovchilarda, shuningdek, HF da eriydi. Yuqori haroratlarda kislorod va azot bilan birikadi. Uning hamma birikmalari zaharlidir.

Vanadiyning VO, V_2O_3, VO_4, V_2O_5 kabi oksidlari bor. VO, V_2O_3 qora rangda bo'lib, asos xossalariga ega, VO_2 ko'k rangda bo'lib, amfoter xususiyatiga ega.

V_2O_5 esa qizg'ish-sariq tusda bo'lib, kislotali oksiddir. VO ga muvofiq keladigan $V(OH)_2$, VCl_2, VSO_4 kabi birikmalar ma'lum.

VO_3 ga muvofiq keladigan tuzlar binafsha, V_2O_3 ga muvofiq keladigan tuzlar yashil, VO_2 ning birikmalari esa havorang tusda bo'ladi.

VO_2 ko'k tusli modda bo'lib, amfoter oksiddir, ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib, vanaditlar hosil qiladi. Vanaditlarning suvda eriydiganlari, masalan, kaliy va natriy vanaditlar $K_2[V_4O_9]\cdot 7H_2O$, $Na_2[V_4O_9]\ 7H_2O$ holida kristallanadi.

VO_2 ni kislotalarda eritib, VCl_4, $V(SO4)_2$ lar hosil qilib bo'lmaydi, chunki ular eritmada gidrolizlanib ketadi va $VOCl_2$, $VOSO_4$ shaklida kristallanadi. $VO^{"}$ ni vanadil ioni deb, $VOSO_4$ ni esa vanadil sulfat deb ataladi.

Vanadiyning eng barqaror, ko'p uchraydigan, ko'p ishlatiladigan va eng muhim birikmalari 5 valentli vanadiy birikmalari, ya'ni V_2O_5 ga muvofiq keladigan birikmalardir. Vanadiyning 2, 3, 4 valentli birikmalari oson oksidlanib, 5 valentli birikmalarga aylanadi. VaO_5 ning ozroq amfoterlik xossalari bo'lsa-da, u, asosan, kislotali oksid, ya'ni angidriddir, P_2C_5 ga o'xshash, VaO_5 ga ham muvofiq keladigan meta, orto va pirokislotalar bor.

Bu kislotalarning tuzlari oson hosil qilinadi; natriy va kaliy vanadatlar suvda yaxshi eriydi, boshqa ko'pgina vanadatlar suvda erimaydi. Vanadiy qo'shilgan temir rudalaridan olinadigan va ferrovanadiy deb ataladigan qotishmadan vanadiyli po'lat tayyorlanadi. Tarkibida 0,1—0,2% V bo'lgan po'latlar mayda kristalli, pishiq va elastik bo'ladi. Ulardan, ko'pincha, avtomobil va samolyot dvigatellarining detallari ishlanadi.

Va_2O_5 yaxshi katalizatordir. Masalan, H_2SO_4 ishlab chiqarishda katalizator sifatida temir, qalay oksidlari bilan birga V_2O_5 ishlatiladi. Vanadiy birikmalaridan shisha sanoatida, tibbiyotda va fotografiyada foydalaniladi.

III bob
Tarqoq kamyob metallar texnologiyasi

1. GERMANIY

1.1. Germaniyning asosiy xossalari

Tarqoq kamyob elementlar yer qobig'ida kam tarqanganligi bilan ajralib turadi. Bu elementlar o'zlarining xossasi bilan boshqa element minerallarining tarkibida uchraydi. Shuning uchun ular izomorf holida boshqa minerallarning panjaralariga yopishgan bo'ladi.Ularni asosan chiqindilar tarkibidan ajratib olinadi. Xomashyolar turli xilda bo'lishi mumkin.

Germaniy (Germanium) Ge, A = 72,59. Tabiatda germaniy nihoyatda tarqoq holda uchraydi, yer po'stlog'ining $2 \cdot 10^{-4}$ % foizini tashkil etadi. Uning argirodit $GeS_2 \cdot 4Ag_2S$ va germanit 6 $CuS \cdot GeS_2$ degan minerallari bor, lekin ular oz uchraydi va, ko'pincha, rudalarda, masalan, turli silikatlar, karbonatlar va sulfidlarda, shuningdek, toshko'mirlarda aralash holda uchraydi.

1871- yilda D.I. Mendeleyev o'zining davriy qonuni asosida germaniyning fizik va kimyoviy xossalarini, hatto, bir qator birikmalarining xossalarini ham nihoyatda katta aniqlik bilan oldindan aytib bergan. 1885- yilda nemis olimi K. Vinkler bu elementni topib, amalda tekshirib, D.I. Mendeleyev aytganlari to'g'ri ekanligini tasdiqladi. Bu esa davriy qonun tabiatning obyektiv qonuni ekanligini isbotladi.

Germaniyning atom og'irliklari 70, 72, 73, 76 dir, barqaror 5 izotopi bor, 13 sun'iy izotopi olingan. Germaniy suvga chidamli, havoda odatdagi haroratda barqaror, och kulrang tusli, yaltiroq va mo'rt metalldir.

Germaniy qizdirilganda kislorod, oltingugurt va galogenlar bilan yaxshi birikadi. U HCl va suyultirilgan H_2SO_4 da erimaydi, konsentrlangan qaynoq H_2SO_4, HNO_3 va zar suvida eriydi. Germaniyga ishqorlar kam ta'sir etadi. Germaniyning metallik va nometallik xossalari baravardir. Germaniy o'z birikmalarida 2 va 4 valentli bo'ladi, lekin 4 valentli germaniy birikmalari barqarordir.

Ikki valentli germaniy birikmalari oson oksidlanib, 4 valentli germaniy birikmalariga aylanadi.

Uglevodorod va kremnevodorodlarga o'xshash $Ge_n H_{2n+2}$ tipidagi germanovodorodlar ham ma'lum.Germaniyning vodorod bilan hosil qilgan monogerman GeH_4, digerman Ge_2H_6 va trigerman Ge_3H_8 birikmalari olingan. Germaniyning magniyli qotishmasiga kislotalar ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan vodorodga aralashgan holda GeH_4 ham chiqadi. Germaniyning $GeCl_2$, $GeBr_2$, GeJ_2, GeJ_4, $GeCl_4$, GeF_4, $GeBr_4$ kabi birikmalari bor. Ikki valentli germaniy galogenidlari beqarordir. CHJ_3, $CHCl_3$ ga o'xshash, $GeHJ_3$ va GeHCU ham ma'lum. GeO qora tusli, GeO_2 esa oq tusli kristall moddalardir. Ular ishqorlarda eriydi. GeO kislotalarda ham eriydi, GeO_2 esa erimaydi. Germaniyni yoki GeS_2 ni kislorodda yondirib, GeO_2 hosil qilish mumkin; bu modda suvda oz eriydi.

GeO ga muvofiq keladigan gidroksid — H_2GeO_2 jigarrang tusli, GeO_2 ga muvofiq keladigan gidroksid — H_2GeO_3 esa oq tusli moddadir.

H_2GeO_3 kuchsiz kislotada, suvda bir oz eriydi, organik kislotalarda erimaydi. Ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib, K_2GeO_3, Na_2GeO_3 kabi germanatlar hosil qiladi. Na_2O va K_2O ga GeO_2 ni qo'shib, qizdirish usuli bilan Na_2GeO_3 va K_2GeO_3 lar olish mumkin. Bular suvda yaxshi eriydi va gidrolizlanadi. Boshqa germanitlar suvda erimaydi. H_2GeO_2 ga muvofiq keladigan K_2GeO_2 va Na_2GeO_2 *germanitlar* deb ataladi, ular beqaror bo'lganidan tez oksidlanadi va suvda kuchli gidrolizlanadi.

1.2. Germaniy haqida umumiy tushuncha va ishlatilishi

Germaniyga bo'lgan qiziqish yarim o'tkazgich elektron texnikasi rivojlanishi bilan kuchaydi. Germaniy ishlab chiqarish 1945—1950- yillarda yo'lga qo'yildi.

Germaniy uy haroratida sinuvchan bo'lib, 550°C dan yuqorida deformatsiyalanish xossasiga ega. Germaniy kremniy kabi yarimo'tkazgich elektronikasida qo'llashda qo'l keladi.

Germaniyning elektr o'tkazuvchanlik xususiyati. Ma'lumki, ko'pchilik moddalar elektr o'tkazuvchanligi xususiyatiga ko'ra uch guruhga bo'linadi.

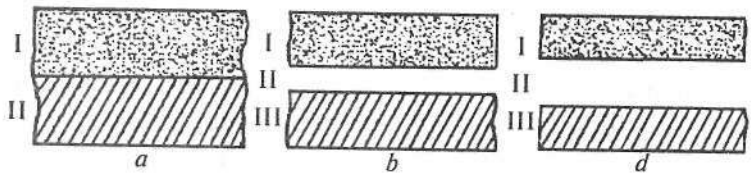
1-guruh o'tkazgichlar. Bunga elektr tokini yaxshi o'tkazuvchi moddalar (metallar va ularning qotishmasi) kiradi. Ularning elektr o'tkazuvchanligi 10^4—10^5 om^{-1} sm^{-1} oralig'ida bo'ladi.

2-guruh izolyatorlar. Bunga elektr tokini butunlay o'tkazmaydigan moddalar (kvorux, slyuda, asbest va boshqalar) kiradi. Ularning elektr o'tkazuvchanligi 10^{-14} —10^{-15} om^{-1} sm^{-1} ga teng.

3-guruh yarimo'tkazgichlar. Bunday moddalarga (kremniy, germaniy, selen, tellur va boshqalar) kiradi. Ularning elektr o'tkazish qobiliyati o'tkazgichlar bilan izolyatorlar oralig'ida bo'ladi, ya'ni 10^2—10^{-10} $om^{-1}sm^{-1}$ teng.

Yuqorida ko'rsatilgan 3-guruh moddalarni elektr o'tkazuvchanligi elementlarning elektronlari joylashuvi nazariyasi (zona nazariyasi) orqali tushuntiriladi. Ma'lumki, atomdagi elektronlar aniq energetik pog'onalarda (kvantlangan pog'onalarda) joylashgan bo'ladi. Elektronlarning bir pog'onadan boshqa pog'onaga ko'chishi ularning zaxiradagi energiyalarining o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Tashqi qavatda joylashgan elektronlar valent elektronlari deyiladi.

Har qanday qattiq moddaga bir butun elektron tizimi deb qarash mumkin, chunki qattiq moddalarning energetik pog'onalariga ayrim olingan atomlarning energetik pog'onalari sifatiga qarash mumkin. (Holbuki, atomning energetik pog'ona energiyasi son jihatdan qattiq modda energetik pog'onasi energiyasidan farqli bo'lsa-da). Shunga ko'ra, har bir qattiq modda ma'lum darajada yoki to'liq elektronlardan: o'tkazuvchi yoki harakatlanuvchi bo'laklardan iborat bo'ladi. Bu ikki bo'laklar taqiqlangan chegaralari (zonalar) bilan ajralgan bo'lib, oraliq masofasi o'tkazuvchanlikning qiymatini ko'rsatib beradi. Quyidagi 3-rasmdan ko'rinib turibdiki, o'tkazuvchanalik, yarimo'tkazuvchanlik va izolyatorlar taqiqlangan zonani qiymati bilan farq qiladi.



3-rasm. Energiya zonalari.
a—o'tkazuvchanalik; *b*—yarim o'tkazuvchanalik; *d*—izolyatorlar.
I—o'tkazuvchanlik zonasi; *II*—taqiqlangan zona; *III*— to'yingan (valent) zona.

O'tkazuvchilarda taqiqlangan bo'lim (zona) butunlay bo'lmaydi, shuning uchun hamma to'yingan bo'linmadagi elektronlar o'tkazuvchilar bo'limiga osonlik bilan o'tadi. Izolyatorlarda esa taqiqlangan bo'lim keng bo'lib, elektronlarning III bo'limdan I bo'limga o'tishi uchun juda katta energiya kerak bo'ladi, buning esa iloji yo'q. Shuning uchun bunday moddalarda o'tkazuvchanlik ma'lum qiymatga ega bo'ladi. Yarim o'tkazuvchilarda taqiqlangan bo'lim qisqa bo'lib, III bo'limdan I bo'limga elektronlarning o'tishi uchun kam energiya sarf qilinadi, ya'ni jismni yoritish, isitish, elektr quvvati berish va h.k. kerak bo'ladi.

Yarimo'tkazuvchilarda o'tkazuvchanlik ikki xil bo'ladi — elektron va teshikli. Har ikkala holda ham, o'tkazuvchanlik ayrim valent bog'larini (issiqlik, yorug'lik ta'sirida) buzilishi natijasida ro'y beradi. Agar jismga elektr maydon ta'sir ettirilsa, undagi erkin ionlar ma'lum yo'nalish bo'yicha elektr tokini hosil qiladi. Bunday o'tkazuvchanlik elektron o'tkazuvchanlik deyiladi.

Boshqa turdagi o'tkazuvchanlikda tashqi ta'sir natijasida valent bo'limdagi bitta elektron ajralib chiqadi va uning o'rni bo'shab qoladi, bu «teshilgan holat» deyiladi. Elektron musbat zaryadlanadi. Hosil bo'lgan teshikli o'rinlarga boshqa elektronlar kelib joylashishi mumkin va bu jarayon ketma-ket davom etadi. Bunday o'zgarishlar, issiqlik ta'siridagi tebranishlar natijasida sodir bo'ladi. Bu esa yangi teshikchalarni hosil qiladi. Elektr toki ta'sirida esa aniq yo'nalishi bo'lgan teshikchalar sodir bo'lib, musbat qiymatli bo'ladi, buni musbat qiymatlangan teshikli o'tkazuvchanlik deyiladi.

Germaniyning qo'llanilishi. Germaniy yarimo'tkazuvchanalik elektron texnikasida ko'p ishlatiladi. Germaniy kristall tok to'g'rilagichlar (diodlar) va kristall tok ko'targichlar (triodlar) yasashda ishlatiladi. Diodlar va triodlar oddiy elektron chiroqlarga qaraganda bir qancha afzalliklarga ega. Masalan, ular uchun elektr quvvati vakuum lampalariga qaraganda kam sarflanadi, ishlash muddati ham ancha ko'p, chunki tebranish va urilishlarga mexanik barqarorligi ancha mustahkam, hajmi bilan ham ajralib turadi.

Germanitdan yasalgan tok to'g'rilagichlar va ko'targichlarning bu xususiyatlari murakkab hisoblash mashinalari, telemexanikada, radar uskunalarni ishlatishda ancha qulayliklar yaratadi.

Hozirgi vaqtda germaniy asosida yasalgan to'g'rilagichlar radiotexnikadan tashqari 1000—10000 a va undan yuqori tok kuchiga ega bo'lgan yuqori quvvatli o'zgaruvchan toklarni to'g'rilovchilar olishda ishlatilmoqda.

Germaniydan diod va triodlar yasashdan tashqari, termisterlar ham tayyorlanadi. Ular haroratni aniq o'lchashga yordam beradi, ya'ni har qanday o't quvurlar, har xil mexanizmlarning haroratini avtomatik signallashtirishda va boshqarishda qo'llaniladi. Germaniy fotoelementlar va termoelementlar tayyorlashda ham ko'p ishlatiladi.

Germaniyning asosiy xomashyolari. Germaniy turli sulfidli, silikatli minerallar tarkibida uchraydi. Mis, temir, rux, qo'rg'oshin sulfidlarining aralashmalarida germaniy 0,001 dan 0,0001% miqdorgacha bo'ladi. Tabiatda germaniy quyidagi minerallar tarkibida ko'p uchraydi.

Argerodit Ag_8GeS_6 — unda Ge = 5—7% ni tashkil qiladi.

Germanitning taxminiy formulasi $Cu_3(Fe, Ge, Ga, Zn)(As, S)_4$. Unda Ge — 6—8%, Fe — 6—8 , Ga— 0,5—0,8% dir.

Reniyerit $(Cu, Fe)_3(Fe, Ge, Zn, Sn)(S,As)_4$ bo'lib, undagi Ge — 6,37—7,8% tashkil etadi. Bundan tashqari germaniyni asosiy manbayi ko'mir hisoblanadi va unda 0,001—0,01% gacha Ge bo'ladi. Ko'mir yoqilganda qancha kam kul hosil bo'lsa, bunday ko'mirlarda shuncha ko'p germaniy bo'ladi. Ayniqsa, metamorfli (masalan, antratis), ya'ni kam kul hosil qiluvchi ko'mirlarda ko'proq uchraydi.

1.3. Sulfidli xomashyolarni qayta ishlashda germaniyning holati

Polimetall holidagi sulfid rudalarini boyitish natijasida rux, mis yoki mis-rux konsentratlari tarkibida germaniy yig'ilib, o'zining xomashyodagi formasiga bog'liq bo'ladi. Germaniy sulfidli aralashmalarda izomorf yoki germanit hamda reniyerit minerali holida bo'lishi mumkin.

Rux ishlab chiqarish sanoatida rux konsentratlari avval oksidlanish jarayoni, so'ng aglomerik usul bilan kuydiriladi. 1200—1300°C haroratda aglomerik kuydirish natijasida margimush, qo'rg'oshin, kadmiy moddalarining bir qismi, germaniyning esa ko'proq qismi gaz chang holatida uchib chiqadi. Ular elektr

filtrlar yoki chang yutkichlarda ushlab qolinadi. Retorta o'choqlarida ruxni distillyatsiya qilishda germaniy yuqori haroratda qaynash xususiyatiga ega bo'lgani uchun, rentorta qoldiqlari tarkibida qoladi. Undagi germaniyning miqdori 0,01 dan 0,1% gacha bo'lishi mumkin.

Gidrometallurgik rux ishlab chiqarish sanoatida esa germaniy ishqorlash natijasida hosil bo'ladigan keklarda bo'ladi. Rux sulfat eritmalarini elektroliz qilib olish uchun beriladigan eritmadagi germaniyning miqdori 0,1 mg/l dan oshmasligi kerak, chunki elektrolitik usul bilan olinayotgan ruxning miqdorini kamaytirib yuboradi.

Rux keklarini (ishqorlash chiqindilari) bug'lash (vels jarayon) usuli bilan olingan germaniy oksidlar holida yig'iladi. GeO uchuvchanligi bilan ajralib turadi. Shunday qilib, rux ishlab chiqarish sanoatida hosil bo'ladigan aglomeratsiya changlari, retorta qoldiqlari va rux kuyindilarini ishqorlashda hosil bo'ladigan keklari germaniyning xomashyosi hisoblanadi.

Shuningdek, mis ishlab chiqarish sanoatiga qarashli shaxta, karyerlarda nurli eritish o'choqlarida hosil bo'lgan changlar hamda bug'lanish natijasidagi fyuning shlaklari germaniy uchun xomashyo hisoblanadi. Shlaklarda germaniyning miqdori changdagiga qaraganda ko'proq bo'ladi.

1.4. Ko'mirlarni qayta ishlashda germaniyning holati

Agar ko'mir to'liq yoqilsa, germaniyning asosiy miqdori hosil bo'luvchi shlak va kullarda qoladi. Masalan, tarkibida 0,009% germaniy bo'lgan ko'mir yoqilsa, unda germaniy quyidagicha taqsimlanadi:

— shlaklarda — 51,7%;
— kullarda — 19,0 %;
— changlarda — 0,25% ;
— germaniyning turli gazlar bilan yo'qolishi — 29,0%.

Agar ko'mir kam havo ishtirokida yoqilsa (gazogenerator asboblarida), germaniyning tarqalishi boshqacha bo'ladi, ya'ni, 75% uchuvchan gaz va changlarda, 25% shlak va kullarda bo'ladi. Jarayonning bu holda kechishi qaytarilish muhitda uchuvchan GeO (monokis) hosil bo'lishidir. Chang va kuyindilarda hosil

bo'lgan germaniy ayrim vaqtlarda 0,1% tashkil qiladi. Masalan, ishlab chiqarish korxonalarida GeO_2 ning miqdori 0,29—1,24% ni tashkil qiladi, changlarda esa GeO_3 0,38—0,75% miqdorda bo'ladi.

Koksakimyoviy zavodlarda germaniy ammiakli suvlarda va smolali mahsulotlarda bo'lishi mumkin.

Har xil turdagi xomashyolardan germaniyni ajratish. Boshlang'ich xomashyoning tarkibiga qarab, germaniyga boy konsentratlardan mahsulotlarni tayyorlashda turli usullar qo'llaniladi. Korxonalarda asosan boyitilgan mahsulotlardan texnik germaniy IV-xloridi ishlab chiqariladi, so'ng u tozalanadi.

Tarkibida germaniy bo'lgan mahsulotlarga birlamchi ishlov berish usullari.

1. Eritmalardan germaniy ajratib olish usuli asosan sulfidli material uchun qo'llaniladi. Bunday usulda avval material kuydiriladi, so'ng uni sulfat kislotasi bilan ishqorlanadi, unda qo'rg'oshin ajralib chiqadi ($PbSO_4$ holida). Sulfatli eritmaga rux changi qo'shilib qotirilsa, germaniy mis va margimush bilan birga cho'kmaga tushadi, eritmada esa kadmiy va boshqa metallar qoladi.

2. Germaniy sulfidi (GeS) yoki monokisi (GeO) holida uchirish usuli germaniyni ruda konsentratlaridan, changlar tarkibidan yoki boshqa xomashyolardan ajratib olishda qo'llaniladi. Bunda sulfidlashda oltingugurt yoki pirit ishlatiladi.

3. Sulfatlash usulida mahsulot sulfat kislotasi bilan 450—500°C qizdirilib, olingan mahsulot kuchsiz sulfat kislotasi bilan ishqorlanadi va eritmadan germaniy ajratib olinadi. Bu usulda mahsulot tarkibidagi margimushning asosiy qismi qizdirish natijasida As_2O_3 holida uchib ketadi.

4. Natriy ishqori bilan suyultirish usulida eritmada natriy germanat hosil bo'lib, uni suv bilan ishqorlash natijasida suvda eruvchi moddalar qatorida eritmaga o'tadi. Hosil bo'lgan eritmadan, ma'lum pH muhiti oralig'ida gidratlangan germaniy ikki oksidi ajratib olinadi.

5. Qaytaruvchilar bilan suyultma hosil qilish usuli mis yoki temir qotishmalari tarkibidagi germaniyni boyitishga asoslangan bo'lib, qotishmani xlorid kislotasida qayta ishlash orqali undan germaniy ajratib olinadi.

1.5. Konsentratlardan texnik germaniy IV xloridini olish

Tarkibida 2—10% germaniy bo'lgan boyitilgan mahsulotlarga xlorid kislotasi bilan yuqorida ko'rsatilgan usullardan foydalanilgan holda ishlov beriladi. Xlorid kislotasining qaynash haroratida tarkibida germaniy bo'lgan mahsulotga ishlov berilsa, $GeCl_4$ distillyatsiyaga uchrab, kondensatorlarda ushlab qolinadi va unda bo'lgan ko'pchilik elementlardan (Fe, Cu, Cd, Zn, Pb, Si va boshqalar) ajratiladi. $GeCl_4$ bilan birga margimush ham uchib chiqadi ($AsCl_3$ ning qaynash harorati 130°C). Demak, $GeCl_4$ bilan birga $AsCl_3$ ham distillyatsiyaga uchraydi. Margimushni eritmadan ajratish uchun As^{+3} dan As^{+5} gacha xlor bilan oksidlash kerak. Unda quyidagi reaksiya kechadi:

$$AsCl_3+Cl_2+4H_2O=H_3AsO_4+5HCl$$

va margimush kislotasi hosil bo'lib, u eritmada qoladi. Kondensatlangan $GeCl_4$ esa aralashmalardan tozalash uchun yuboriladi.

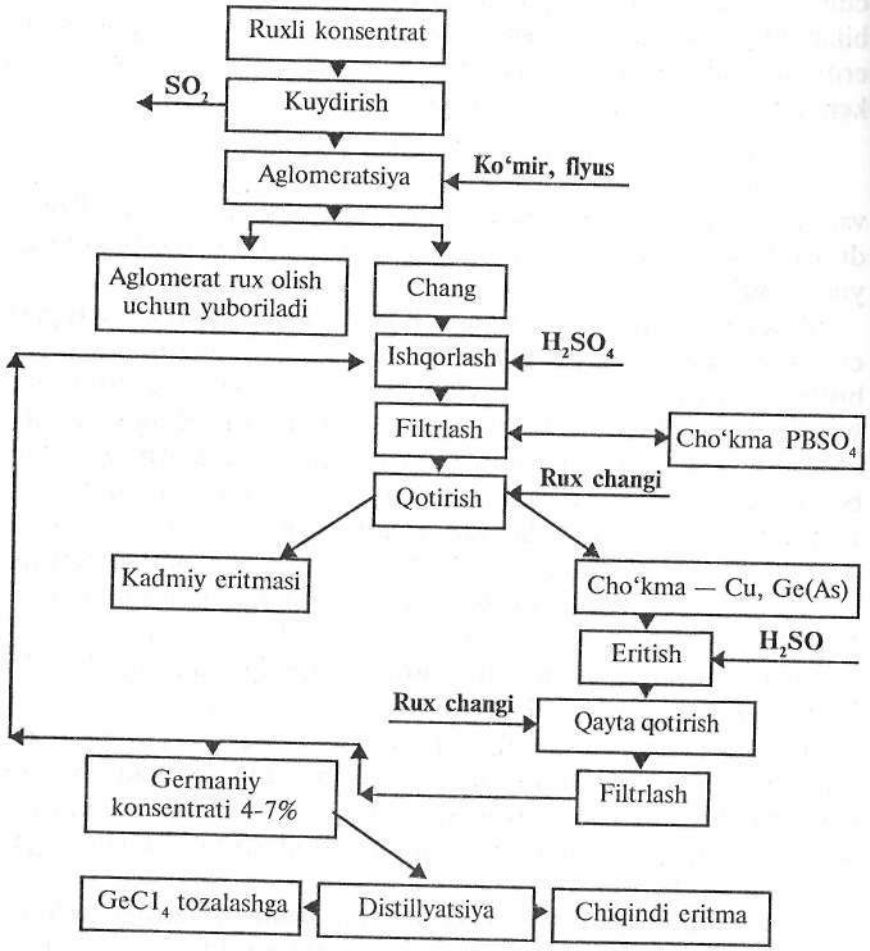
Rux konsentratlarni aglomerik kuydirishda hosil bo'ladigan changlardan germaniyni ajratib olish. Oksidlash natijasida hosil bo'lgan kuyindiga ko'mir va flyuslarni qo'shib, aglomerik kuydirish 1200—1300°C da amalga oshiriladi. Bunda uchib chiqqan germaniy changlari qo'rg'oshin va kadmiy bilan boyitiladi. Hosil bo'lgan chang sulfat kislotasi bilan ishqorlanadi. Eritmaga Cu, Cd, Zn, As, Ge o'tadi va qo'rg'oshin — $PbSO_4$ holida ajraladi. Eritmaga ma'lum miqdorda rux changi berilib qotiriladi. Kadmiyning asosiy qismi eritmada qoladi va kadmiy olish uchun yuboriladi. Hosil bo'lgan cho'kma (qotma) H_2SO_4 eritiladi va yana qayta qotiriladi, germaniy miqdori 4—7% bo'lgan konsentrat hosil qilinadi.

Bu germaniy konsentrati quritiladi va kuydiriladi. Kuyindiga konsentrlangan xlorid kislotasi qizdirilib ishlov beriladi. So'ng germaniy IV-xloridi distillyatsiya qilinadi va muz bilan sovitilgan kondensatorlarda margimush hamda xlorid kislotasi bilan birga ushlab qolinadi.

$GeCl_4$ to'yingan xlorid kislotasida kam eriganligi uchun kondensatorda ikkita qavat hosil bo'ladi: ostki qavatda $GeCl_4$ bo'lsa, yuqori qavatda HCl bo'ladi. Margimush esa ustki va ostki qavatlarda

o'zaro taqsimlangan holda bo'ladi. Hosil bo'lgan germaniy IV-xloridi tozalash uchun yuboriladi.

Bundan tashqari, germaniy mis konsentratlaridan ham ajratib olinadi. Ma'lumki, mis-rux-qo'rg'oshin rudalari tarkibida germaniy germanit yoki reniyerit minerallari bilan uchraydi. Bu rudalarni flotatsiya usulida boyitish natijasida quyidagi tarkibli mis konsentratlari hosil qilinadi, ya'ni konsentratning o'rtacha tarkibi: 0,25% Ge, 25% Pb,27,8% Cu, 7,92% Zn, 7,5% As, 22,2% S, 2,3% Fe.



8- chizma. *Germaniy olish texnologiyasi.*

Bunday konsentratlardan germaniyni ajratib olishda monosulfid germaniy holida bug'latish usuli qo'llanilib, jarayon neytral yoki qaytaruvchi atmosferada konsentratlarni qizdirish orqali amalga oshiriladi. Harorat 800°C H_2 va CO atmosferasi Cu Ge 90—93%. Neytral atmosfera muhitida esa 90—93% Ge ni bug'latish 1000°C olib boriladi. 800—900°C CO atmosferasida qo'rg'oshin haydalmaydi. Margimush germaniy bilan haydaladi va (SO) atmosferada quyidagi reaksiya bo'yicha qaytariladi.

$$As_2S_3+3CO \rightarrow 2As+3COS.$$

Elementar holidagi margimush oson haydaladi va kondensatlanadi. COS – karbonilsuld kondensatorlardan chiqish jarayoni SO_2 va CO_2 gacha yoqib yuboriladi. Olingan GeS kuydiriladi va uni xlorid kislotasida eritib, $GeCl_4$ olinadi (8-chizma).

Mis konsentratlarni shaxtada eritish (suyultirish)da ajralib chiquvchi changlardagi germaniy sulfatlash orqali ajratib olinadi. Bu jarayon kuydirish, sulfat kislotasida ishqorlash, margimushni oksidlash va cho'ktirish hamda germaniyga boyitilgan mahsulot olishdan iborat bo'ladi. Natijada olingan germaniyli mahsulot xlorid kislotasi bilan ishlov berilib, germaniy IV-xloridi olinadi.

1.6. Korxona gazlari changlaridan germaniyni ajratib olish

Ishlab chiqarishdagi gaz, chang qora kuyasidan germaniyni ajratib olishda to'g'ridan-to'g'ri xlorid kislotasi qo'llaniladi. $GeCl_4$ ni distillyatsiya qilish orqali yoki changlarni sulfat kislotasi bilan ishqorlash va undan germaniyni ajratish usuli birmuncha yaxshi natija berishi mumkin. Agarda eritma tarkibida germaniy kam bo'lsa, uni organik birikmalar ishlatib, masalan, tanin bilan cho'ktirib olish mumkin. Agarda eritmada germaniyning miqdori ko'p bo'lsa, unda eritmadan germaniy disulfidi yoki rux changi bilan qotirilib, ajratib olinadi. Germaniy kislotalar bilan parchalanmaydigan birikmalar holida bo'lganda uni kislota bilan gazlardagi changlardan ajratish darajasi kamayib ketadi. Bunday holda pirometallurgiya jarayonlari bilan parchalash usuli ishlatiladi. Bunda ikki usuldan foydalaniladi:

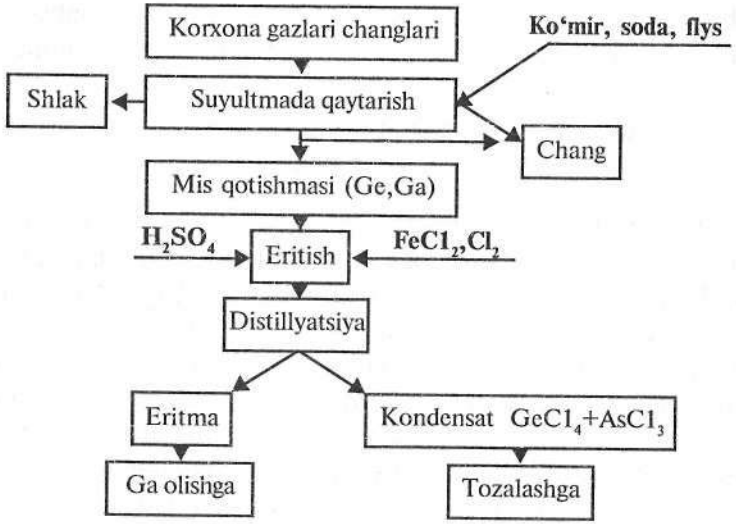
1. Suyultmada qaytarish jarayoni 0,3—1,24% GeO_2 va 0,38—0,75% Ga_2O_3 bo'lgan korxona gazlaridagi changdan germaniyni

ajratib olishda qo'llaniladi. Changda germaniydan tashqari SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O bo'ladi. Changlarni suyultmada qaytarish jarayonida suyultmaga mis oksidi, ko'mir, soda, kvars qumi, glinazyom kuyindi qo'shimchalari solinib eritiladi.

Bunda 90% Ge va 50—60% Ga suyultmaga qotishma holida o'tadi. Bu qotishma o'rtacha miqdorda 3—4% Ge va 1,5—2% Ga dan iborat bo'ladi. Qotishmada bundan tashqari margimush, temir, qisman oltingugurt va boshqa aralashmalar bo'ladi.

Olingan germaniy qotishmasi temir xloridning suvli eritmasida xlor ishtirokida eritiladi va erish jarayonini tezlashtiradi. Eritmada hosil bo'lgan $GeCl_4$ distillyatsiya qilinadi. Distillyatsiya davomida unga tomchilab konsentrlangan xlorid kislotasi berib boriladi. $GeCl_4$ bilan birga oksidlangan bir qism $AsCl_3$ va HCl ham haydala boshlaydi. Olingan germaniy IV-xloridi tozalash uchun yuboriladi. Eritmada germaniyni haydash (distillyatsiya) usulidan so'ng galliy ajratib olinadi.

Uning texnologik 9- chizmasi quyida keltirilgan.



9- chizma. Korxona gazlari va changidan germaniyni olish texnologik sxemasi.

2. Ishqorda suyultirish. Chang natriy ishqori bilan po'lat qozonlarda suyultiriladi va suv bilan ishqorlanadi. Eritmaga germaniy, galliy, silikat va alyuminiy natriy o'tadi. Eritmadagi

kremniy va alyuminiyning asosiy og'irlik qismlarini ajratib olish uchun xlorid kislotasi bilan NaOH ni 0,2 n bo'lguncha neytrallanadi. Hosil bo'lgan $Al(OH)_3$ va H_2SiO_3 cho'kmalari filtrlab olingandan so'ng eritma pH = 5 bo'lguncha neytrallanadi, ($Ge(OH)_3$ va $Ga(OH)_3$) germaniy va galliy gidroksidi holida cho'kmaga tushadi va cho'kma filtrlab ajratib olinadi. Gidrooksid galliy va germaniy xlorid kislotada eritilib, uni disulfid germaniy GeS_2 holida cho'ktirib olinadi (H_2S ning konsentratsiyasi 4—5 n bo'lishi kerak). Ayrim texnologik chizmalarda kam eruvchan magniy germanatlarni hosil qilish orqali ajratib olinadi.

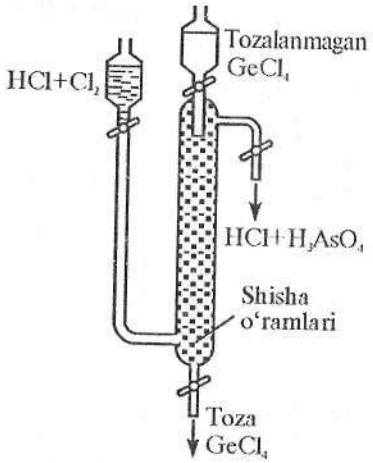
1.7. Germaniy IV xloridni tozalash usullari

Yarim o'tkazgich elektronikasi uchun yuqori darajada toza bo'lgan germaniy olish kerak bo'ladi. Shuning uchun asosiy kimyoviy mahsulot bo'lgan germaniy birikmalari aralashmalarda tozalanib olinadi, bunda ayniqsa uning tarkibidagi margimushdan tozalash katta ahamiyatga ega.

Germaniy xloridini aralashmalardan tozalashda distillyatsiya usulidan foydalaniladi, chunki boshqa elementlarning xloridlari, germaniy xloridining qaynash haroratidan yuqori turadi. Yuqori tozalikka ega bo'lgan germaniy to'ri xlorid olish uchun rektifikatsiya yoki xlorid kislotasi bilan ekstraksiya usuli ishlatiladi.

Rektifikatsiya usulida tozalash. Bu usulda germaniy xloridni tozalashda nasadkali kolonkalardan foydalaniladi. Kolonkalar kvars (pireks) shishalarida yasalgan bo'lib, uning nasadkasi kvarsli spiral (o'ramlar) dan iboratdir (diametri 1,5 mm sim o'ramining diametri 4-5 mm ni tashkil qiladi). Kolonkaning balandligi 1220 mm va diametri 25,4 mm bo'lib, 40 ta tarelka (bo'lak) lardan tashkil topgan. Kolonkani harorati 84°C, rektifikatsiya usulida tozalangan margimush miqdori 0,02—0,002% gacha yetadi.

Rektifikatsiya kolonkasi mis bo'lakchalari bilan to'ldirilgan bo'ladi. Rektifikatsiya kolonnasida eritma distillyatsiya qilingani natijasida germaniy va margimushning xloridlari bug' holida qaynab ko'tariladi. Hosil bo'lgan bug'lar mis bo'lakchalari bilan o'zaro reaksiyaga kirishib, margimushning kimyoviy birikmasi — mis arsenidlarini (Cu_3As_2) hosil qiladi. $GeCl_3$ ning bug'lari qanchalik ko'p mis bilan ushlansa, shuncha ko'p miqdorda Cu_3As_2 hosil bo'ladi, $GeCl_4$ shuncha ko'proq tozalanadi va uni 0,0001% gacha



4- rasm. Germaniy IV xloridini margimushdan tozalash.

tozalash mumkin bo'ladi. Kolonkadagi distillyatsiya jarayoni 12—15 soat davom etgandan so'ng undan germaniy xloridi haydash orqali ajratib olinadi.

Xlorid kislotasi bilan ekstraksiya usulida tozalash. Konsentrlangan xlorid kislotasida $GeCl_4$ va $AsCl_3$ larning har xil erishi, ularni xlorid kislotasi bilan ekstraksiya usulida ajratib olishga erishish mumkinligini ko'rsatdi. Agar ekstraksiya jarayoni Cl_2 gazi bilan to'yintirilgan xlorid kislotasida amalga oshsa margimushdan tozalash samarali bo'lishi mumkin. Unda eritmadagi $AsCl_3$ oksidlanib, margimush kislotasi hosil bo'lishiga olib keladi, ya'ni:

$$AsCl_3+4H_2O+Cl_2 \rightarrow H_3AsO_4+5HCl$$

Xlorni xlorid kislotasiga konsentratsiyasi ko'p bo'lishi uchun ekstraksiya jarayoni 0°C yoki undan ham pastroq haroratda olib boriladi. Agarda ekstraksiya jarayoni xlor gazi bilan to'yingan 37,4% li HCl da ikki bosqichda amalga oshirilsa, eritmadagi margimushning boshlang'ich miqdori 0,01% dan $2,4 \cdot 10^{-5}$% gacha, to'rtta bosqichda ekstraksiya qilinsa taxminan $1,7 \cdot 10^{-5}$ gacha kamaytirish mumkin. Ekstraksiya jarayonini to'xtovsiz usulda amalga oshirish uchun nasadkali kolonkalardan foydalaniladi (uni ko'rinishi 4-rasmda ko'rsatilgan). Kolonka shishada ishlanib, uni ichiga spiral holidagi shishachalar solingan bo'ladi. Eritmadagi yengil faza ($HCl+Cl_2$) kolonkani ostki qismidan, tozalanishi kerak bo'lgan og'ir faza (germaniy to'rt xloridi) kolonkani yuqori qismidan berib boriladi. Tozalangan $GeCl_4$ kolonkadan to'xtovsiz ravishda ostki qismidan olib turiladi.

Germaniy ikki oksidining olinishi. Germaniy ikki oksidi germaniy ishlab chiqarishning asosiy xomashyosi hisoblanadi. Uni olish uchun tozalangan $GeCl_4$ ni gidroliz qilinadi.

$$GeCl_4+(2+n)H_2O \rightarrow GeO_2nH_2O+4HCl.$$

Gidroliz qilish uchun olinadigan suv nihoyatda toza bo'lishi kerak. Buning uchun avval suv faollangan ko'mirli kolonkadan o'tkaziladi. Bunda suvning tarkibidagi organik moddalar va kolloid zarrachalar ushlab qolinadi. So'ngra suv ketma-ket anionitli va kationitli kolonkalardan o'tkaziladi, unda suvdagi kation (Mg^{+2}, C^{+2})lar va anionlar (HCO_3^{-2}, SO_4^{-2}) ushlab qolinadi. Bunday tozalangan suvning solishtirma qarshiligi $5 \cdot 106$ om^{-1} sm^{-1} bo'lishi kerak. Germaniy xloridini gidroliz qilishda (perkis yaramaydi) shisha yoki plastmassadan (polietilen) yasalgan asboblar ishlatiladi. Suvga $GeCl_4$ ma'lum tezlikda va ma'lum darajada qo'shiladi, chunki gidroliz natijasida eritmada 5n HCl miqdorda bo'lib turishi kerak. Gidroliz oldin tez, so'ng sekin boradi. Reaksiyani oxirigacha olib borish uchun uni aralashtirib turish lozim bo'ladi.

Olingan GeO_2 filtrlanadi, tozalangan suv va spirtda yuviladi, so'ng 150—200°C da quritiladi. Natijada GeO_2 butunlay suvsizlanadi. Quritish jarayoni kvarsdan ishlangan likopchalarda mufel o'choqlarida amalga oshiriladi.

1.8. Germaniyni olish

Germaniy ikki oksidni vodorod bilan qaytarish natijasida germaniy olinadi:

$$GeO_2+2H_2 \rightarrow Ge+2H_2O$$

Bu reaksiya ikki bosqichda kechadi:

$$GeO_2+H_2 \rightarrow GeO+H_2O$$

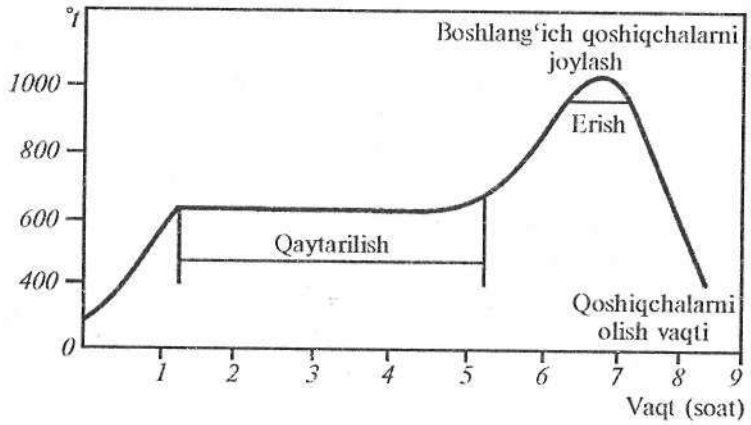
$$GeO+H_2 \rightarrow Ge+H_2O$$

Reaksiya natijasida hosil bo'ladigan monokis germaniy 700°C dan yuqori haroratda uchishi mumkin. Shuning uchun jarayon 600—685°C haroratda olib boriladi. GeO_2 ni vodorod bilan qaytarish kvars yoki grafitdan yasalgan trubali elektr o'choqlarda olib boriladi (3-grafik).

Qaytarish jarayoni tamom bo'lgandan so'ng, jarayon harorati 1000°C gacha ko'tariladi, bundan maqsad, hosil bo'lgan germaniy kukunini suyultirishdir. So'ng uni o'choqlardan tortib olinadi. Shu bilan germaniy birinchi tozalash usulidan o'tkazilgan bo'ladi.

Agarda jarayon to'xtovsiz borsa, unda grafit quvurli o'choqlarda va grafitli qoshiqchalarda amalga oshiriladi.

$GeCl_4$ ni aralashmalardan ($AsCl_3$) tozalash uchun rektifikatsiya usuli ishlatiladi va distillyatsiya qilingan toza holdagi $GeCl_4$ gidroliz qilinib, sof germaniy ikki oksidi olinadi.

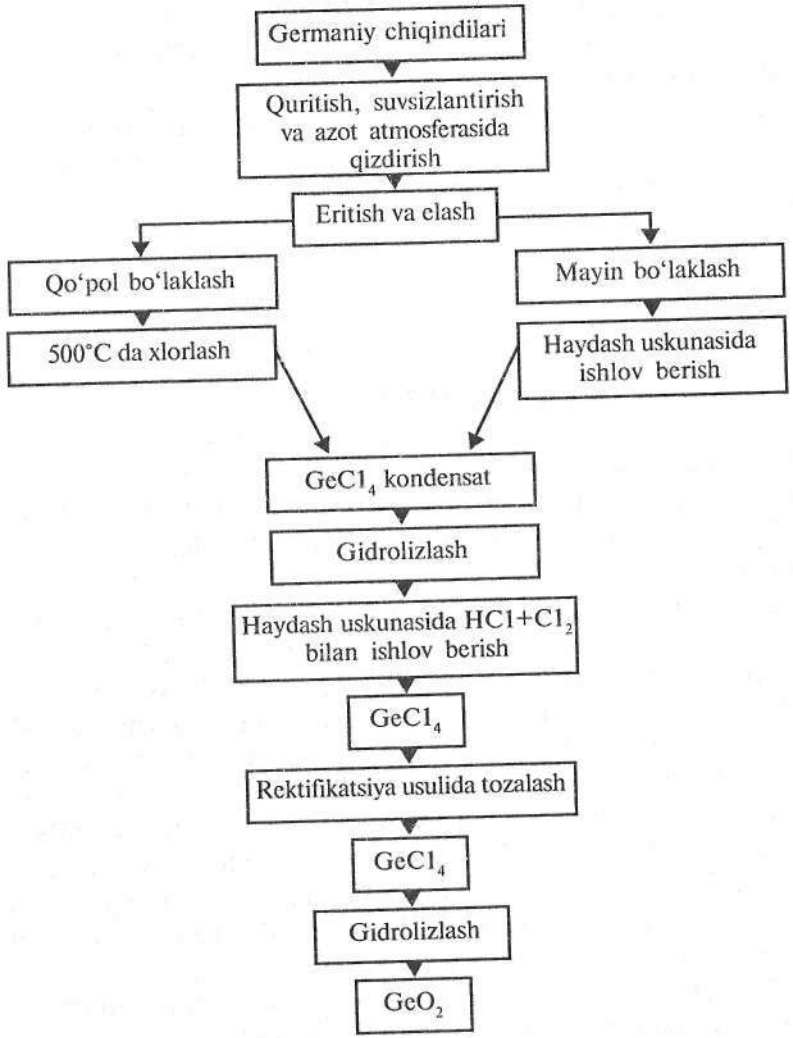


3- grafik. GeO_2 ni qaytarish sharoiti va undagi germaniyli qoshiqchaning o'choqda harakatlanishi.

1.9. Germaniy chiqindilarini qayta ishlash texnologiyasi

Yarimo'tkazgichlar (diod va triodlar) tayyorlashda germaniyning monokristall holidagi quyilmalaridan mayda yupqa plastinkalar kesib olinadi. Bu plastinkalar 1x1x0,5 mm o'lchamli bo'lishi kerak. Plastinkalar silliqlanadi (shlifovka), yuzasida hosil bo'lgan oksid qatlamlari va har xil ifloslari ma'lum moddalar (travial) bilan tozalanadi. Plastinkalar tayyorlashda har xil kesilgan, singan, silliqlanishda chiqqan kukunlar va ma'lum moddalar bilan tozalashda hosil bo'lgan eritmalardan iborat ko'p miqdordagi germaniy qoldiqlari qoladi.

Amalda quyilmalardan plastinka tayyorlash uchun faqat uning 20% ishlatiladi, qolgan 80% esa chiqindiga chiqadi. Shuning uchun chiqindi holidagi shlak, uning maydalangan bo'laklari qayta ishlov berish uchun yuboriladi. Bundan tashqari, eritmadagi germaniy kislotada ohorlab yuvilgandan so'ng germaniy magniy germaniti yoki boshqa birikmalari holida cho'ktirib olinadi.



***10-chizma.** Germaniy IV oksidini chiqindilardan olish.*

Germaniy chiqindilari 10-chizma maxsus uskunalarda quritiladi, so'ng azot atmosferasi ishtirokida suvsizlantiriladi. Olingan har xil chiqindi birikmasi eritiladi va elaklardan o'tkaziladi. Hosil bo'lgan bo'lakchalarga haydash uskunasida ishlov beriladi, qo'pol bo'lakchalar esa 500°C haroratda xlor bilan maxsus xlorlash uskunasida xlorlanadi va har ikkala usuldagi ishlov berishda hosil bo'lgan eritmalar kondensatlash uskunasiga yuborilib, ulardan

$GeCl_4$ olinadi. Hosil bo'lgan $GeCl_4$ gidrolizlanadi. So'ng Cl_2 gazi bilan to'yingan xlorid kislotasida ishlov berilib, undan $GeCl_4$ ni ajratib olinadi.

$GeCl_4$ ni aralashmalardan ($AsCl_4$) tozalash uchun rektifikatsiya usuli ishlatiladi va distillyatsiya qilingan toza holdagi $GeCl_4$ gidroliz qilinib, sof holidagi germaniy ikki oksidi olinadi.

2. INDIY

2.1. Indiyning xossasi va ishlatilishi

Indiy. (Indium) In, A = 114,82. Indiy o'z xossasiga ko'ra 1,2 va 3 valentli birikmalar hosil qiladi. Uning bir qancha kislorodli oksid birikmalari, xlorli, sulfatli birikmalari ma'lum. Indiy sof va birikma holida ajratib olinadi. U asosan qoplamalar hosil qilishda, qotishmalar ishlab chiqarishda va yarimo'tkazgich elektronikada qo'llaniladi.

Indiydan yasalgan qoplamalar korroziyaga qarshi materiallar olishda (samolyotlarning podshipniklarini qoplashda) hamda nurlanishni kuchaytirguvchilarni qoplashda (masalan, reflektorlarni) ishlatiladi. Indiyli qoplash jarayoni elektrolitik usulda amalga oshiriladi. Qoplamalar hosil qilingandan so'ng uni yuqori haroratda, ya'ni indiyni suyuqlanish haroratidan yuqori darajada qizdiriladi, bunda indiy qoplangan yuzani ichki qismlariga diffuziyalanib ko'chmaydigan qavat hosil qiladi. Indiyli qoplamala o'zidan kuchli nurlarni yaxshi tarqata olish xususiyatiga ega bo'lgani uchun ulardan reflektorlar tayyorlashda qo'llaniladi. Indiy qo'shib tayyorlangan qotishmalar, masalan: In-Sn-Cd-Bi, In-Pb-Sn, In-Pb metallarni, shishalarni, sopol va kvars materiallarni bir-biriga ulashda ulovchi modda sifatida ishlatiladi.

Vakuum texnikasida 50% In va 50% Sn qotishmasi shishani shisha bilan ulovchi moddalardir. Yengil suyuqlanuvchan indiyli qotishmalar esa 18,4% In, 40,7% Bi, 22% Pb, 10,6% Sn, 8,16% Cd yong'in haqida darak beruvchi qo'ng'iroqlarini yasashga qo'llaniladi.

Shu bilan birga, 19% In, 71% Ag va 10% Sd indiyli qotishmalardan yasalgan boshqaruvchi sterjen — o'qi yadro texnikasida; 54—62 In, 8—s16% Cd, Bi li qotishmasi esa issiqlik beruvchi neytronlarni ushlovchilar sifatida ishlatiladi.

Yarim o'tkazgichlar elektronikasida esa indiy metalli germaniy yarim o'tkazgichlarning quvvatini oshirib berish xususiyatiga ega. Shuning uchun toza holdagi indiy aralashmasi germaniyli yarim o'tkazgichlar hosil qilishda juda katta ahamiyatga ega.

Indiyni ayrim birikmalari — sulfid oksidi, selenid, tellurid, antimonid, arsenid va boshqalar yarimo'tkazgichlar sifatida ishlatiladi. Bundan tashqari ularni termoelementlar tayyorlashda ham ishlatsa bo'ladi.

Indiyning asosiy xomashyolari. Yer bag'rida indiyning miqdori 10^{-5}% ni tashkil qiladi. Indiyning o'zining asosiy minerallari tabiiy holda uchramaydi, lekin sulfidli rux minerallari hamda rux va qo'rg'oshin sulfostanati va sulfoantimonat ko'rinishida duch keladi. Quyidagi moddalarning minerallarida esa indiy eng ko'p miqdordadir. Klindrit — $Pb_6Sb_2Sn_6S_2$ da 0,1 dan 1%; In, frankeitda — $Pb_6Sb_2Sn_6S_{12}$ da 0,1%; In va staninda $CuFeSnS_4$ da 0,1% In bo'ladi.

Indiy ishlab chiqarishning asosiy xomashyo bazasi — turli ishlab chiqarish chiqindilari va yarim ishlab chiqarish mahsulotlari hisoblanadi. Bularga asosan rux va qo'rg'oshin ishlab chiqarish korxonalarining chiqindilari va yarim mahsulotlari kiradi.

2.2. Rux va qo'rg'oshin ishlab chiqarishda indiyni ajratib olish usullari

Rux konsentratlarini 850—950°C kuydirilganda, indiyning asosiy qismi rux kuyindilari tarkibida qoladi. Ular ikki usulda — pirometallurgiya va gidrometallurgiya usulida ajratib olinadi.

Ruxga pirometallurgik ishlov berish usuli. Bu usulda qaytarish jarayoni 1200—1300°C haroratda retorta o'choqlarida rux kuyindisi qizdirilib, ko'mir ishtirokida olib boriladi. Qaytarish jarayonida rux distillyatsiyaga uchrab, suyuq holida cho'kmaga tushadi. Retorta o'choqlarida aglomerat yoki qotirilgan (briketlangan) holidagi rux kuyindilari qaytarilganda (1200—1300°C da) 60—70% indiy rux bilan distillyatsiya bo'ladi va undan 10—15% In qoldiqlari retorta o'choqlarida qoladi. Qolgan qismi esa bug'lanish natijasida chang holatida boshqa chiqindilarga taqsimlanadi. Shuning uchun, indiyni asosiy xomashyosi pirometallurgiya sanoatidagi birikmalarni kokslash natijasida hosil bo'lgan changlarda va rektifikatsiya usulida tozalangan qora ruxlarda bo'ladi.

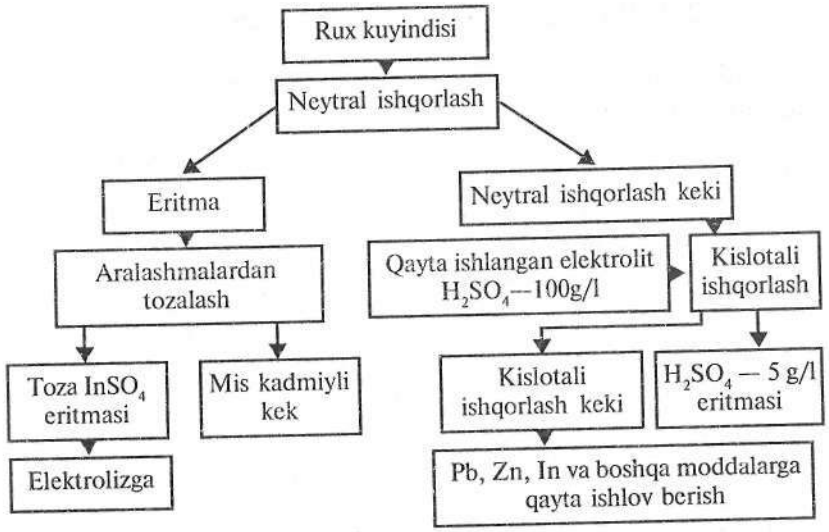
Gidrometallurgiya usuli. Bu usulda rux kuyindilari kuchsiz sulfat kislotasida ishqorlanishi, sulfatli eritmalarni aralashmalardan tozalanishi (Cu, Cd, Co, Cl) va uni eritmalardan elektrolitik usulda ajratib olish bosqichlaridan iborat bo'ladi. Kuyindilar neytral yoki kislotali sharoitda ishqorlanadi. Ishqorlash natijasida indiyning asosiy miqdori kuyindining erimaydigan bo'laklarida qoladi, bunga sabab, neytrallash natijasida pN=5,2 bo'lganda, rux gidrooksid holida ajrala boshlaydi. Ma'lumki, indiy gidrooksidi pN=4,67—4,85 bo'lganda, to'liq cho'kmaga tushadi. Demak, hosil bo'ladigan ruxning cho'kmasida (kekida) indiy va boshqa metallar — temir, galliy, germaniy gidrooksidlari ham ajralib chiqadi. Kislotali ishqorlarda ruxning asosiy massasi eritmada, cho'kmada esa indiy, galliy, germaniy va boshqa moddalar kek holida qo'rg'oshin sulfati bilan birga qoladi. Indiyning ma'lum qismi neytral ishqorlarda, sulfatli eritmalar tarkibida bo'ladi, chunki mis-kadmiyli keklarda indiyning bor ekanligi aniqlangan. Demak, mis va kadmiyning bir qismi sementlashuvi natijasida indiy mis-kadmiyli keklarda saqlanib qoladi.

Rux qoldiqlarini qattiq holidagi shixtalari (vels-jarayoni) bug'latish yoki suyuq shlaklar (fyuming-jarayon) jarayonlarda ishlov beriladi. Ushlangan bug'lar (rux, qo'rg'oshin, kadmiy va boshqa oksidlar) 40—65% rux,4—8% qo'rg'oshin, 0,3—0,4% kadmiydan iborat bo'ladi. Bularda galiy, indiy, germaniy metallari ham yig'ilib boradi. Indiyning miqdori esa 0,001—0,1% gacha bo'ladi. Xuddi shu miqdordagi indiy mis-kadmiyli keklarda ham bo'ladi. Shuning uchun gidrometallurgik usulda indiy yoki uning asosiy xomashyosi bug'latilgan vozgonlar (vels-fyuming jarayoni) va mis-kadmiy keklardan ajratib olinadi.

Quyidagi gidrometallurgiya usulida indiy olish 11-chizmada berilgan.

Birlamchi (qora) indiy olish. Rux yoki alyuminiyli likopchalarda oldindan birmuncha tozalangan eritmalarni qotirish usuli bilan birlamchi qora indiy olinadi. Indiyning to'liq qotish tezligi eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Konsentratsiya kamayishi bilan katod potensiali ham kamayadi, uning qiymati esa $E = E_o + \frac{RT}{nF} \times 1nC$ formula bilan aniqlanadi. Bunda, EC — normal potensial; C — eritmadagi ionlarining konsentratsiyasi; n — ionlarning valentliligi; F — faradey soni.



11- chizma. *Rux ishlab chiqarishning gidrometallurgik texnologiyasu.*

Bu holda qotiruvchi va qotuvchi metallarning absolyut potensiallar qiymatining kamayishi, qotish jarayonining sekinlanishiga olib keladi. Eritmada ortiqcha sulfat kislotasining bo'lishi esa indiyning katod potensialini elektromanfiy tomonga siljishiga olib keladi. Bu esa — indiyni sulfat ionlariga qo'shilib komplekslar hosil qilishi bilan tushuntiriladi.

$$In^{3+} + 2SO_4^{-2} = [In(SO_4)_2]^-$$

Agarda alyuminiyni qotirishda xlor ioni qo'llanilsa, unda kompleks ionlarni parchalanishga olib keladi hamda alyuminiyning yuzasida yupqa oksid pardalarini hosil qiladi.

$$[In(SO_4)_2]^- + 3Cl^- = InCl_3 + 2SO_4^{-2}$$

Indiyni alyuminiy bilan qotirish natijasida oson ajraluvchi cho'kma hosil bo'ladi. Bu jarayon davomida margimushning eritmadagi miqdori kam bo'lishi kerak. Ko'p bo'lsa, qotirish natijasida ajralishi kamayib ketadi. Qotirish natijasida olingan indiy gubkasi suv bilan yuvib tashlanadi, uni briket holida presslanadi va natriy ishqori o'ralgan holda suyuqlantiriladi. Boshlang'ich eritmadagi aralashmalarning miqdoriga qarab, birlamchi indiyning metalldagi miqdori 96—99% ni tashkil qiladi.

2.3. Birlamchi (qora) indiyni ishlab chiqarish

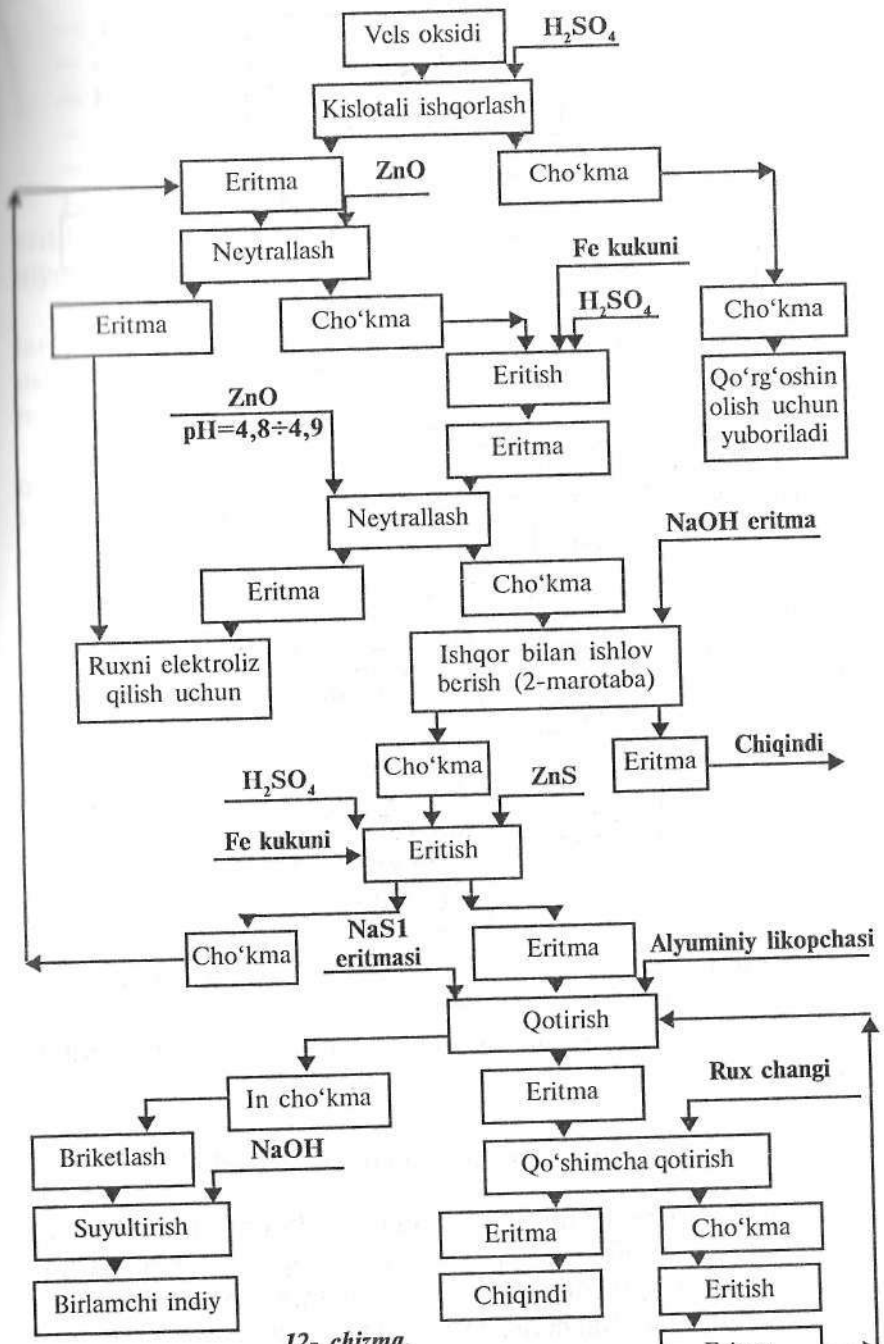
Indiyli mahsulotlardan birlamchi indiyni ajratib olishning yuqorida biz ko'rib o'tgan usullari bilan konsentratlarni va ularning aralashmalarini tozalab olinadi. Shunday texnologik chizmalardan biri vels oksidlarini ajratib olishda qo'llaniladi.

Taxminan 0,03—0,07% indiy bo'lgan vels oksidlari kislotali ishqorlanadi va u $PbSO_4$ cho'kmada qoladi. Tozalangan eritma rux oksid bilan pH=4,8—4,9 gacha neytrallanadi, natijada tarkibida 0,1—0,2% indiy bo'lgan gidrat oksidli cho'kma hosil bo'ladi. Bu jarayon, ya'ni rux oksidi bilan neytrallash 2—3 marta qaytariladi. Hosil bo'lgan cho'kmani ishqor eritmasi bilan qizdirib ishlov beriladi, natijada eritmaga natriy gallati, alyuminati, stanatlari o'tadi, indiy esa cho'kmada qoladi. Bu cho'kma sulfat kislotasida eritiladi va eritmaga temir kukuni, shuningdek, rux sulfid qo'shilib, mis hamda margimushdan tozalanadi. Bunda mis temir kukuni bilan qotadi. Margimush va boshqa metallar esa sulfidlar holida yo'qotiladi.

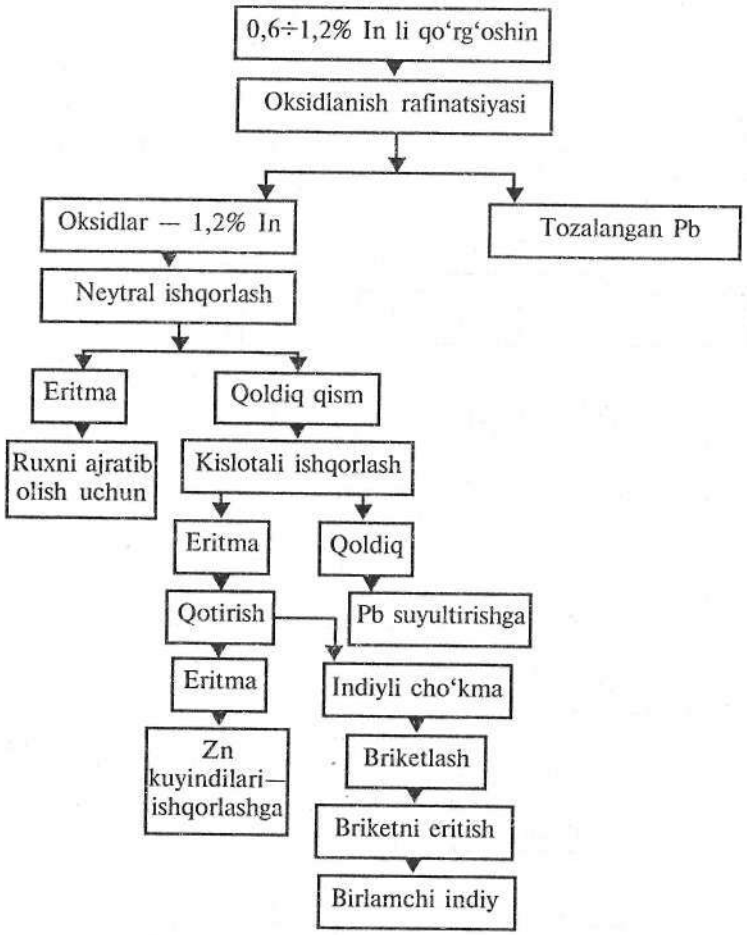
Aralashmalardan tozalangan indiy alyuminiyli likopchalarda qotirib ajratib olinadi va 95% indiy ajraladi. Eritmada qolgan indiyga esa yana rux kukunlari qo'shiladi, so'ng uni sulfat kislotasida eritilib, hosil bo'lgan bu eritma texnologik chizmaning boshlang'ich qismiga yuboriladi. Olingan indiy gubkasi (mochalkasi) briketlanadi va po'lat qozonchalarga yoyilgan yupqa natriy ishqori ustida eritiladi. Bunday usulda olingan birlamchi metallning tozalik darajasi 98—99% ni tashkil qiladi. Uning texnologik chizmasi 12-chizmada keltirilgan.

Xuddi shunday texnologik chizmalardan yana biri birlamchi qo'rg'oshin ishlab chiqarishda olingan qo'rg'oshin tarkibidagi rux qorasidan indiyni olish (13-chizma).

Taxminan 0,6—1,2% indiysi bo'lgan qo'rg'oshin oksidlanish rafinatsiyaga kelib tushadi. Hosil bo'lgan oksidlar: 2—5% In, 15—16% Zn, 73—74% Pb va boshqa elementlardan iborat. Bular neytral, so'ng kislotali ishqorlanadi. Bunda qo'rg'oshinni asosiy massasi qattiq cho'kmada qoladi. Hosil bo'lgan 10 g/l indiyli eritma ruxli likopchalarda qotiriladi. Ular natriy sian qatlami ustida suyultiriladi, hosil bo'lgan birlamchi metallda – 94—96% In va 0,3—1,5% Sn, 0,2—1,0% Te, 0,2—1,5% Zn; < 0,5% Cd, Cd, < 3 3% Pb aralashmasi bo'ladi.



12- chizma.
Birlamchi indiyni olishning texnologik chizmasi.



13-chizma. *Rafinatsiyalashda hosil bo'lgan qo'rg'oshin tarkibidagi rux qorasidan indiy ajratib olish texnologiyasi.*

Birlamchi indiyning umumiy ajratib olish miqdori 90% atrofida bo'ladi.

2.4. Birlamchi qora indiyni tozalash

Olingan birlamchi indiyda quyidagi aralashmalar — Cd, Pb, Al, Zn, Sn, Cu, Fe, Te va boshqalar bo'ladi. Indiyni yarim-o'tkazgich elektronikasida ishlatish uchun uni tozalash (rafinatsiya qilishi)ga katta ahamiyat beriladi va amalda quyidagi tozalash usullari ishlatiladi:

— tanlab qotirish;
— elektrokimyoviy usullar;
— kimyoviy usullar;
— vakuumda distillyatsiyalash;
— zonali suyuqlantirish va quymani suyultmadan tortib olish.

Tanlab qotirish usuli. Bunda birlamchi indiy sulfat kislotada eritiladi, so'ng elementlarning normal potensiallarining turli qiymatiga asoslanib, aralashmalar qotiriladi.

Masalan, qalay qora indiy plastinalarida qotirib olinadi. Agar jarayonni uzoq vaqt (70—100 soat) qotiruvchi metall qo'shib ushlansa, qalayning miqdorini 0,003 g/l gacha kamaytirish mumkin.

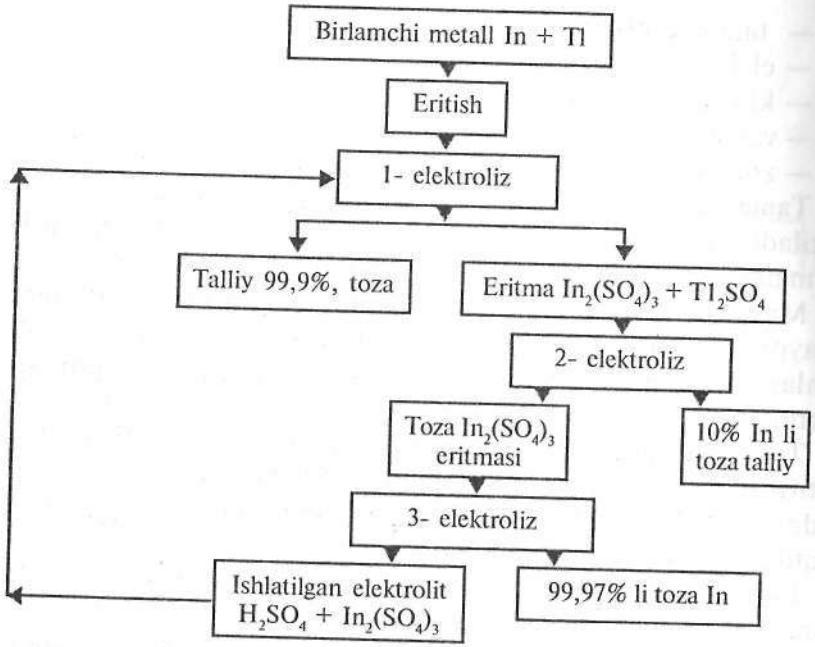
Talliy va kadmiydan tozalashda, quyma rux plastinalarida qotiriladi va oqibatda indiy bilan birga juda oz miqdorda talliy va kadmiy ajralib chiqadi. Bu usul ancha murakkabligi uchun hozirgi vaqtda boshqa usullar ishlatilmoqda.

Elektrokimyoviy usullar. Elektrokimyoviy rafinatsiyalashda qora indiy eruvchan anod sifatida ishlatilib, eritmadagi Sn, Pb, Cu elementlari anodli shlakda qolsa, boshqa elementlar esa eritma tarkibida qoladi. Bu usul bilan indiyni tozalashda, elektrolit eritma sifatida har xil tarkibli elektrolit eritmalari taklif qilingan bo'lib, ulardan: — 40 g/l — 60 g/l In, 100 g/l gacha NaC1,1,0 g/l hayvon yelimi va pH=2—2,5. Qo'shilgan yelim katodda qattiq cho'kma hosil qilishga yordam beradi. Anod — paxtadan to'qilgan gazmol qoplaridan iborat bo'lib, qo'rg'oshin, mis, qalay zarrachalarini o'tkazib yubormaydi. Katodlar sifatida toza holidagi indiy yoki yupqa alyuminiy likopchalari ham ishlatilishi mumkin. Elektroliz jarayoni 100 a/m^2 va 2 volt kuchlanishda amalga oshiriladi. Bu elektrolitik tozalash ikki marta amalga oshirilsa 99,995—99,9999% toza indiy olinadi.

Agarda indiyli eritmada talliy ham bo'lsa, unda ularni quyidagi 14-chizmada ko'rsatilganidek ajratib olish mumkin.

Bu chizmaga ko'ra birinchi bosqich elektrolizda tozaligi 99,9% bo'lgan, 80% talliy, ikkinchi bosqich elektrolizda 80% talliy 10% indiy bilan to'liq ajraladi. Uchinchi bosqich elektrolizda esa sof indiy ajratib olinadi.

Kimyoviy tozalash usuli. Ishqorli qavatdagi g'ovak gubkali indiyni eritish orqali tozalanganda, aralashmadagi Pb, Zn, Sn, Al, Ga larning bir qismi yo'qotiladi. Eritish jarayoni po'lat



14-chizma. *Indiyni elektrokimyoviy usulda olish.*

qozonlarda 320—350°C da olib boriladi (15-chizma). Agarda eritish jarayoni 250°C $ZnCl_2$ va NH_4Cl tuzlarini 3:1 nisbatdagi suyultma qavatlarida amalga oshirilsa, indiyni sof tozalikda olish mumkin. Bu usulda birinchi galdagi tuzli suyultmaga talliy quyidagi reaksiya bo'yicha o'tadi:

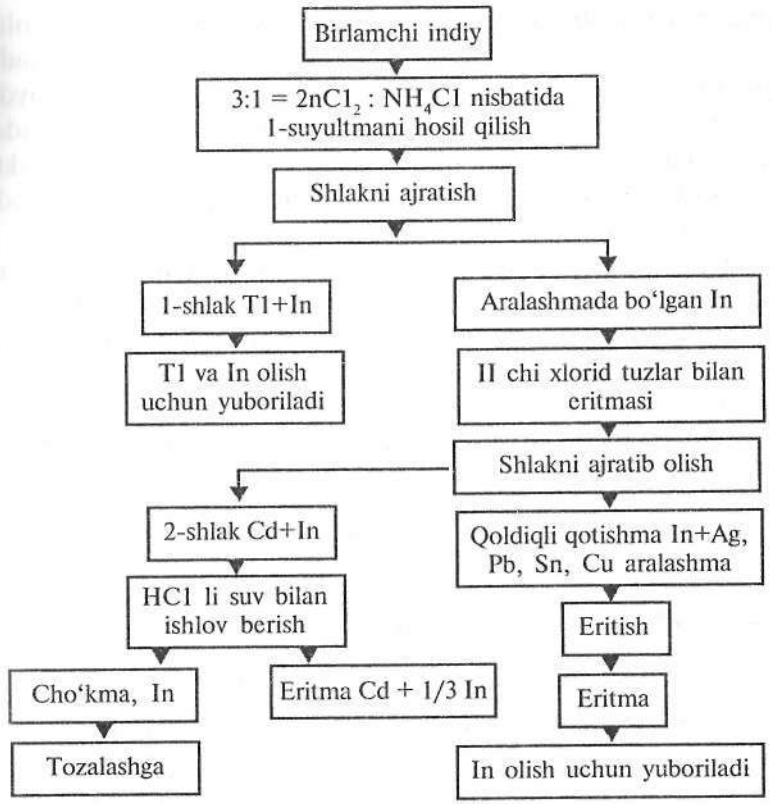
$$NH_4Cl + Tl \rightarrow TlCl_4 + NH_3 + (1/2)H_2$$

Tuzli suyultmada talliyning hammasi, qisman indiy bo'ladi. Qolgan qismiga tuz qo'shsa, ikkinchi asosiy qismi suyultmaga (shlakka) kadmiy bilan birga o'tadi. Qolgan qotishmada qo'r-g'oshin, qalay, mis va ko'mir yig'iladi. Shlakdan esa toza holida indiy ajratib olinadi, chunki u shlakda InCl – monoxlorid holida bo'ladi, ya'ni:

$$In + 2NH_4Cl = InCl_2 + 2NH_3 + H_2$$

$$In + InCl_2 = 2InCl + Zn$$

$$InCl_2 + In = 2InCl$$



15-chizma. *Kimyoviy usulda indiy olish.*

Demak, indiy tuzli suyultmada dixlorid indiy holida va sof indiy bilan birikib, monoxlorid indiyga aylanadi.

Undan toza indiy olish va kadmiydan tozalash uchun disproporsiyalash natijasida shlakdan ajratib olinadi, ya'ni:

$$2InCl \rightarrow In + InCl_2$$

3. RENIY

3.1. Reniy va uning texnologiyasi

Reniy. (Rhenium) Re, A = 186,2. Reniy metalli o'zining suyuqlanish harorati bo'yicha volframdan so'ng ikkinchi va zichligi bo'yicha osmiy, irridiy va platinadan so'ng to'rtinchi o'rinda turadi.

Reniydan yasalgan buyumlar qizdirish va sovitish bilan olib boriladigan jarayonlarda bir necha marta ishlatish imkonini beradi, chunki ular isitilgan va sovitilgan vaqtda o'z qattiqligini saqlaydi. Reniy elektr lampalari tayyorlashda, elektr vakuum asboblarida, yuqori haroratga chidamli termoparalar yasashda, elektr kontaktlari yasashda, o'tga chidamli va qiyin eriydigan qotishmalar hamda asbobsozlik sohalarida ko'p ishlatiladi.

Reniyning asosiy xomashyosi molibden konsentratlarini qayta ishlashda hosil bo'lgan bo'tana va metallarning uchuvchan changlaridan iboratdir. Molibdenit konsentratlariga qayta ishlov berilganda reniy turli birikmalar holida bo'ladi. Mineral tarkibidagi $CaCO_3$ bilan reaksiyaga kirishib, kalsiy peranat yoki Re_2O_7 oksidlari MoS_2 bilan birikishi natijasida ReO_3 va ReO_2 oksidi holida bo'ladi:

$$CaCO_3 + Re_2O_7 \rightarrow Ca(ReO_4)_2 + CO_2$$

yoki:

$$6Re_2O_7 + MoS_2 = 12ReO_3 + MoO_2 + 2SO_2$$

$$2Re_2O_7 + MoS_2 = 4ReO_3 + MoO_2 + 2SO_2$$

Mis konsentratlarini shaxtalarda suyultirish natijasida esa 30—50% reniy chang holida rux, qo'rg'oshin, kadmiy, talliy, germaniy, selen kabi metallar oksidlari bilan birga bo'g'lanadi va ular chang ushlagichlarda ushlab qolinadi. Ayrim o'choqlarda esa 75% gacha reniy chang holida uchib chiqadi.

3.2. Molibden chiqindilaridan reniyni olish usullari

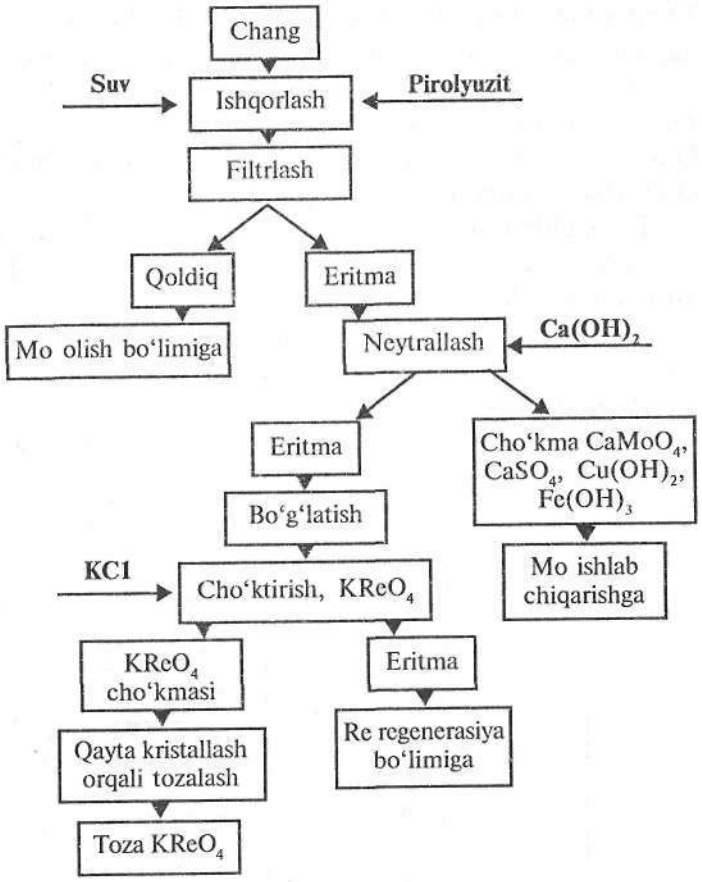
Reniy quyidagi chiqindilardan — changlarni suvli ishqorlashda hosil bo'lgan eritmalardan yoki kislotali eritmalar tarkibidan ajratib olinadi. U quyidagi jarayonlar asosida amalga oshiriladi:

— kam eriydigan birikmalar holida cho'ktirish ($KReO_4$, Re_2S_7);

— ionitlarda yoki ko'mirda sorbsiyalash;

— organik erituvchilarda ekstraksiya qilish usullari bilan ajratib olinadi.

Elektrofiltrlarning changlaridan reniyni ajratib olish texnologiyasi. Elektrotozalagichlarda ushlab qolingan changlar 0,4—



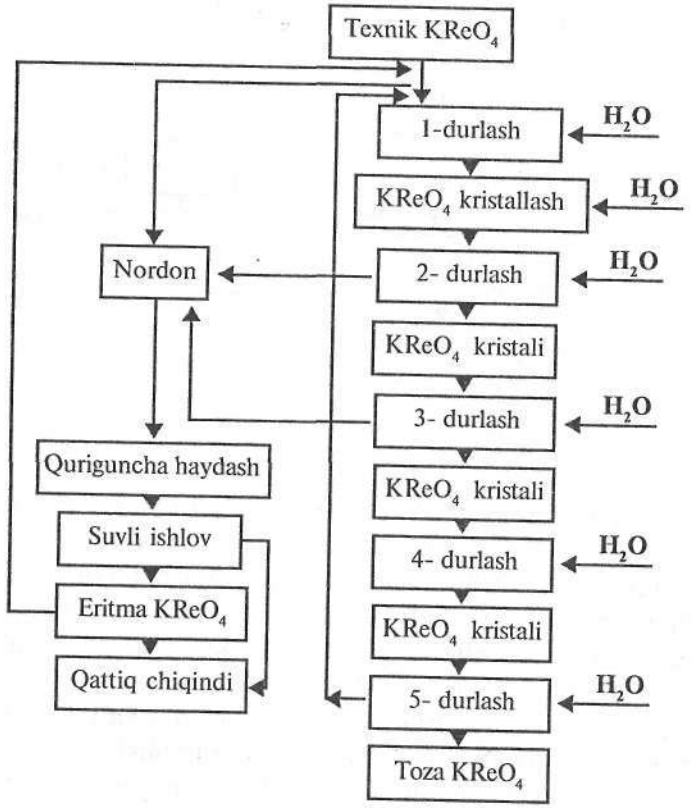
16-chizma. *Peranat reniyni changlardan ajratib olish texnologiyasi.*

1,5% gacha reniy va molibden birikmalari (MoO_3 va MoS_2) dan iborat bo'ladi. Changlar issiq suv bilan ikki marta ishqorlanadi. Unda k:c = 1:2,5—3 nisbatda bo'lib, maydalangan pirolyuzit MnO_2 eritmaga qo'shiladi. Natijada reniyning kichik birikmalarining oksidlanishi osonlashadi. Eritma cho'kmadan tozalanib ajratib olinadi. Eritma 0,5—0,6 g/l Re, 8—10 g/l Mo, 20—30 g/l H_2So_4 hamda $CuSO_4$ va $Fe_2(SO_4)_3$ lardan iborat bo'ladi. Hosil bo'lgan eritmadan molibden, mis va temirni ajratib olish uchun $Ca(OH)_2$ bilan pH=11—12 gacha neytrallab, uni 60—70°C gacha qizdiriladi.Oqibatda $CaMoO_4$, $CaSO_4$, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ cho'kmaga tushadi. Cho'kmada reniy miqdori juda kam bo'ladi.

Eritmadagi reniyning konsentratsiyasi 15—20 g/l bo'lguncha qaynatiladi va issiq eritma ustiga kaliy xlorid eritmasidan solib 1 litr eritma uchun 50—60 g/l, so'ng sovitiladi. Unda 98—99% peranat reniy cho'kmaga tushadi, eritmada esa 0,02—0,5 g/l Re qoladi. Qolgan reniyni sorbsiyalash orqali ajratib olinadi. Uning texnologik chizmasi 16-chizmada keltirilgan.

Bu usulda olingan texnik reniy ketma-ket qayta durlash bilan tozalab olinadi. Kaliy perranat tuzi 90—100°C da 100 g/l , 20°C da esa 10g/l suvda eriydi. Demak, qayta durlash natijasida, taxminan 90% hosil bo'ladi, uni 5°C gacha sovitilsa, 95% ni ajratib olish mumkin. Qayta durlash texnologik chizmasi 17-chizmada keltirilgan.

Qayta durlash natijasida kaliy perranat 85% miqdorda ajratib olinadi.



17-chizma. *Kaliy perranatini qayta durlash orqali tozalash texnologiyasi.*

3.3. Eritmalar tarkibidan reniyni sorbsiyalash usuli

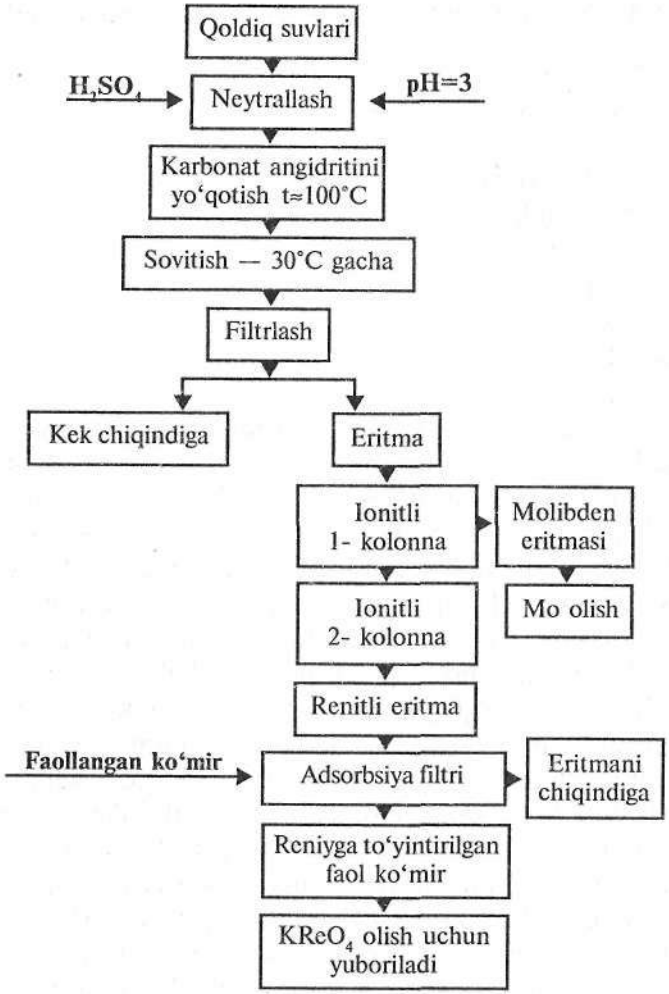
Molibdenit konsentratlari qayta ishlangandan so'ng nordon eritma qoladi va uning tarkibida quyidagi moddalar bo'ladi (g/l hisobida):

Re — 0,015 — 0,04
Mo — 0,4 — 0,9
Cl — 27 — 30
SO_4^{-2} — 15 — 35
ClO_3 — 0,7 — 1,3
Na — 28 — 35
PH — 8,5 — 8,7

Bunday eritmadan: molibden anionli smolalar bilan, reniy faollashtirilgan ko'mir bilan sorbsiyalanadi (18-chizma). Jarayonni olib borish uchun eritmaga pH=3 bo'lguncha kislota qo'shiladi va qizdiriladi. Qizdirish natijasida eritmadagi soda tarkibiga kiruvchi uglerod (II) oksidi gaz holida chiqib ketadi. Sovitilgan — tozalangan eritma SO_4^{-2} AH—1 formulada ifodalanadigan anionit bilan to'ldirilgan kolonkadan o'tkaziladi. Anionit zarrachalarining diametri 0,15—0,6 mm bo'ladi. Eritmada molibden ionlari kuchsiz kislotali sharoitda $[Mo_4O_{13}]^{-2}$ ion holida (izopolikislota) ionitga yutiladi. Ionitda molibden bo'yicha yutilish hajmi 20% ni tashkil qiladi. Ionitda filtrlash tezligi 1 soatda 1 hajm ionitda 5 hajm eritma o'tkaziladi. Smola to'yingandan so'ng ammiak bilan desorbsiya qilinadi. Ionit esa qaytadan SO_4^{-2} formulaga o'tkaziladi.

Kuchsiz kislotali muhitda AH—1 anioniti ReO_4^- ionini yutmaydi. Shuning uchun filtratda 15—40 mg/l ReO_4^- va 10—20 mg/l molibden qoladi. Bu eritma KAD markali (zarrachalari 0,1—0,8 mm bo'lgan) faollangan ko'mirdan o'tkaziladi va Re bilan Mo ko'mirda yutiladi.

Yutilgan molibden va reniy Na_2CO_3 eritmasi bilan desorbsiya qilib ajratib olinadi. Buning uchun, avval 1% li Na_2CO_3 ning sovuq eritmasi ko'mirdan o'tkaziladi, natijada molibden to'liq desorbsiyalanadi. So'ng Na_2SO_3 eritmasini 90°C gacha qizdirib ko'mirdan o'tkaziladi va reniy eritmaga to'liq desorbsiyalanadi. Eritmadagi reniyning konsentratsiyasi 200—400 mg/l ni tashkil qiladi, uning miqdorini oshirish uchun qaytadan ko'mirda sorbsiyalanadi. Hosil bo'lgan tozalovchidan reniyni KCl qo'shib, kaliy perranat holida cho'ktirib olinadi.



18-chizma. Reniyni sorbsiyalash texnologiyasi.

Hozirgi vaqtda yangi markadagi ionitlar qo'llanilib kelinmoqda. AB—17ON turlardagi aniotlar ishlatilmoqda.

4. GALLIY

Galliy (Gallium) Ga A=69,72. Galliy yer po'stlog'ining $1 \cdot 10^{-4}$ foizini tashkil etadi. Tabiatda rux sulfid va boksidlarga qo'shilgan holda uchraydi. Toshko'mirning ba'zi navlarida galliy bo'ladi.

Galliyning mavjudligini 1871- yilda D. I. Mendeleyev aytgan va hamma xossalarini davriy qonun asosida juda aniq ko'rsatib o'tgan. Galliyni 1875- yilda fransuz olimi Lekok de Buabodran ZnS ni spektral analiz qilib topgan va Fransiyaning qadimgi nomi sharafiga galliy deb atagan. Galliyning 2 ta tabiiy va 14 ta sun'iy izotopi bor.

Galliy birikmalarini elektroliz qilish yoki oksididan vodorod orqali qaytarish yo'li bilan sof galliy olinadi.

Galliy kumushday oq metalldir. U quruq havoda barqaror bo'ladi. Ammo xlor va brom bilan oson birikadi, kislorod, oltingugurt va yod bilan esa qizdirilganda birikadi. Galliy kislotalarda ham, ishqorlarda ham eriydi. Suvga chidamli bo'ladi. Galliy oson suyuqlanadi (t_c=30°C) va ehtiyotlik bilan saqlansa, suyuq holatda uzoq vaqt turadi. Qaynash harorati yuqori bo'lgani uchun (t_{qay}=20700°C) u yuqori haroratlar o'lchanadigan kvars termometrlarini to'ldirishda ishlatiladi. Suyuq galliy shishani ishlab chiqarishda qo'llaniladi, shu xossasidan foydalanib, undan ko'zgular tayyorlanadi. U yarimo'tkazgichdir.

Galliy oksid Ga_2O_3 suvda erimaydigan oq moddadir. Galliy tuzlariga ishqorlar ta'siridan $Ga(OH)_2$ hosil bo'ladi. Galliy gidroksid amfoter gidroksiddir, ya'ni u kislotalarda ham, ishqorlarda ham eriydi. Ga^{+3} ioni rangsiz bo'ladi, uning xlorid, sulfat va nitratlari suvda eriydi. Galliy birikmalari simob va margimushdan ham zaharliroqdir.

5. TALLIY

Talliy (Tailium) Tl, A = 204,37. Talliy yer po'stlog'ining $1 \cdot 10^{-5}$ foizini tashkil etadi. Talliy 1861- yilda spektral analiz yordamida topilgan va spektrida yashil chiziq bo'lgani hamda birikmalari alangani yashil tusga kiritgani uchun talliy deb atalgan. «Talliy» so'zi grekcha bo'lib, ko'k novda demakdir. Talliy o'z xossalari jihatidan og'ir metallarga ham, ishqoriy metallarga ham o'xshaydi. Shuning uchun u tabiatda og'ir metallarning sulfidlari bilan ham, ishqoriy metallarning minerallari, masalan, kaliy va litiy slyudalari bilan ham uchraydi. Uning 27 ta izotopi ma'lum.

ZnS dan pyx, FeS_2 dan sulfat kislota olishda bu minerallarga aralashgan talliy birikmalari ham chiqadi. Talliy elektroliz qilish yo'li bilan olinadi.

Talliy oq tusli, nihoyatda yumshoq metalldir. U havoda oksidlanib, oksid qavati bilan qoplangani uchun tez xiralashadi. Uning solishtirma og'irligi 11,9 ga teng; t_c =303°C, t_{qay} = 1460°C. Talliy kislotalarda eriydi. U qizdirilganda oltingugurt bilan, odatdagi haroratda galogenlar bilan birikadi.

Talliy o'z birikmalarida bir va uch valentlidir, bir valentli birikmalarning barqarorligi jihatidan talliy indiydan farq qiladi. Tl_2O qora, TlOH esa sariq tusli modda. TlOH ishqoriy metall gidroksidlariga o'xshash, suvda yaxshi eriydi; u kuchli ishqoriy muhitga ega. Uning kuchsiz kislotalar bilan hosil qilgan tuzlari ham suvda gidrolizlanib, ishqoriy reaksiya beradi. Talliy bu jihatdan ishqoriy metallarga o'xshaydi, lekin oksid, sulfid va xromatlarining rangli bo'lishi hamda galogenidlarining oz eruvchanligi jihatidan kumushga o'xshab ketadi.

Tl^+ ning karbonat, sulfat va nitratlari suvda eriydi.

Tl^+ ning oksidlanishidan Tl^{+++} olinadi. Tl_2O_3 to'q jigarrang tusli amorf kukun holida, shuningdek, qora tusli yassi kristallar holida bo'ladi va suvda erimaydi.

Uch valentli talliy tuzlariga NH_4OH ta'sir ettirilsa, qizg'ish jigarrang $Tl(OH)_3$ hosil bo'ladi. Bu moddada asos xossalari bo'lib, ishqorlarda erimay, faqat kislotalarda eriydi, bu jihatdan amfoter $Ga(OH)_2$ va $In(OH)_3$ lardan farq qiladi. Talliy birikmalari nihoyatda zaharli, shuning uchun ular tibbiyotda dori sifatida ishlatiladi. Talliy sulfat sichqon va kalamushlarga qarshi ishlatiladi. Talliy birikmalaridan fotografiyada ham foydalaniladi.

6. SELEN VA TELLUR

Bu elementlar oltingugurtning analoglari bo'lib, kimyoviy xossalari jihatidan bir-biriga juda o'xshab ketadi. Tabiatda ularning turli birikmalari oltingugurt birikmalari bilan, qo'rg'oshin, simob, mis va kumush metallari bilan birga uchraydi. Ular sulfat kislota sanoatida qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'ladi va misni elektroliz qilish yo'li bilan tozalashda elektrolitda cho'kib qolgan shlakdan ajratib olinadi.

Selen va tellurning bir necha allotropik shakl o'zgarishi bor: amorf selen qizil tusli, amorf tellur esa qo'ng'ir tusli kukunlardir. Ularning durlash shakl o'zgarishlari amorf shakl o'zgarishlariga qaraganda barqarordir.

Bu elementlar hozircha uncha ko'p ishlatilmaydi. Selen o'zgaruvchan elektr tokini o'zgarmas elektr tokiga aylantiruvchi asboblar — to'g'rilagichlar tayyorlashda, shisha sanoatida, kauchukni vulkanizatsiya qilishda va fotografiyada ishlatiladi. Selenning elektr o'tkazuvchanligi nur ta'sirida oshadi. Uning shu xossasi tufayli undan optik va elektr signal asboblari, termoelementlar va televizorlar tayyorlashda foydalaniladi. Tellur, asosan, rangdor metallarning maxsus qotishmalarini tayyorlashda ishlatiladi. Qo'rg'oshinga ozgina tellur qo'shib tayyorlangan qotishmadan yasalgan sim elastik, kimyoviy reagentlarga chidamli va mustahkam bo'ladi.

Bu elementlar havoda buzilmaydi, suvda va suyultirilgan kislotalarda erimaydi, faqat konsentrlangan nitrat kislotada, zar suvida va konsentrlangan ishqorlar eritmasidagina eriydi. Bu elementlar ham oksidlovchi-qaytaruvchilardir.Kuchli qaytaruvchilar ta'sirida oksidlovchilardir:

$$2Na + Se = Na_2Se$$

Aksincha, kuchli oksidlovchilar ta'sirida qaytaruvchilar bo'ladi, bu vaqtda ular 4 + yoki 6 + valentlikkacha oksidlanadi.

$$Te + O_2 = TeO_2$$

$$Se + 3F_2 = SeF_6$$

Selen bilan tellur qizdirilganda ko'pchilik metallar bilan bevosita birikib, sulfidlarning analoglari bo'lgan selenidlar va telluridlar hosil qiladi: K_2Se, K_2Te. Bu tuzlarga suyultirilgan kislota ta'sir ettirib, H_2S ning analogi bo'lgan vodorod selenid — H_2Se va vodorod tellurid — H_2Te hosil qilinadi. Ular suvda erib, H_2S dan ko'ra kuchliroq kislotalar hosil qiladi. Bu kislotalar H_2S ga qaraganda kuchliroq qaytaruvchilar hamdir.

Bu elementlar havoda (yoki kislorodda) yonib, selenit angidrid SeO_2 va selenat angidrid SeO_3, tellurit angidrid TeO_2 va tellurat angidrid TeO_3 hosil qiladi. Bu angidridlar ham SeO_2 va SO_3 singari, suvda erib, tegishli kislotalar hosil qiladi. Masalan, H_2SeO_3 — selenit kislota, H_2TeO_3 — tellurit kislota. Selenit va tellurit kislotalar H_2SeO_8 ga qaraganda kuchsizroq kislotalardir. Birikmalarda oltingugurt S^{6+} ga oson, to'rt valentli oltingugurtga esa qiyin aylanadi. Shuning uchun S^{4+} birikmalarining qaytarish xossalari oksidlash xossalaridan kuchliroqdir. Se^{4+} va Te^{4+} ning birikmalarida bu holning

aksi kuzatiladi. Ular musbat olti valentlikka (Se^{6+} va Te^{6+} ga) juda qiyinlik bilan, faqat kuchli oksidlovchilar vositasidagina, neytral atomga (nul valentlikka) esa oson aylanadi. Shunga ko'ra, Se^{4+} va Te^{4+} ning birikmalari uchun oksidlash xossalari xarakterlidir.

TeO_3 oksid tellurat kislota H_2TeO_4 (kuchsiz kislota) hosil qiladi.

Bu kislota kuchli oksidlovchidir. Ular oq tusli, suvda yaxshi eriydigan kristall moddalardir. Selenit va selenat, tellurit va tellurat kislotalar va ularning tuzlari selenit va selenatlar, tellurit va telluratlar sulfit va sulfat kislota, sulfit va sulfatlarga o'xshab ketadi.

Poloniy elementi radioaktiv modda bo'lib, uning xossalari uncha yaxshi tekshirilgan emas. Biz bu elementga to'xtalib o'tirmaymiz.

IV bob
Kamyob yengil metallar texnologiyasi

BERILLIY

1. Berilliyning kimyoviy xossasi va ishlatilishi

Bu metallarga berilliy, litiy, seziy va rubidiy elementlari kiradi. Bulardan quyida asosan berilliyni ko'rib chiqamiz.

Berilliy (Beryllium) Be, A = 9,0122. Berilliy nodir elementlardan bo'lib, u yer qobig'ining $4 - 10^{-4}$ foizini tashkil etadi. 1798- yilda berilliyning oksidi topilgan va tekshirilgan. O'zi esa sof holda 1828- yilda olingan. Tabiatda uning bitta barqaror izotopi ma'lum; sun'iy yo'l bilan esa Be^7, Be^8, Be^{10} izotoplari olingan. Berilliy erkin holda uchramaydi, balki minerallar tarkibiga kiradi. Bu minerallardan ko'proq uchraydigani berilliy alyumosilikat ($Be_3Al_2(SiO_3)_6$) dir. U berill deb ataladi. Qo'shimchalariga qarab, berillning rangi xira oq, havo rang, yashil, tillarang yoki pushti bo'ladi. Ba'zan uning tiniq, go'zal kristallari uchraydi va ular javohirlar qatoriga kiradi. Tarkibida Fe^{++} bo'lgan berill havorang bo'lib, *akvamarin* deb ataladi. Xrom oksidi qo'shilgan berill yashil tusli bo'lib, *zumrad* deb ataladi. Agar berillda Fe^{+++} qo'shimchasi bo'lsa, u tillarang tusli bo'ladi va *geliodor* deb ataladi. *Vorobevit* deb ataladigan berillda esa Cs", Rb", Mn" qo'shimchalari bo'ladi; ularning ham tiniq kristallari qimmatbaho toshlardir.

Berill mineralidan dastavval berilliy xlorid yoki berilliy oksiftorid olinadi so'ngra ular elektroliz qilinib, berilliy metalli ajratib olinadi.

Berilliy och kulrang tusli qattiq metall bo'lib, oynani chiza oladi. Odatdagi haroratda mo'rt bo'ladi, qizdirilganda esa yassilanuvchan holatga o'tadi.

Berilliy yengil metalldir, uning solishtirma og'irligi (s. o.) 1,9 ga teng; t_c =1284°C,C t_{qay} = 2970°C. Yaxlit berilliy suv va havo ta'siriga chidamli, chunki uning sirtida zich oksid parda

hosil bo'ladi va bu parda uni oksidlanishdan saqlab turadi. Ammo qizdirilganda, ayniqsa, kukun holida kislorod, xlor, azot va ko'pgina metallmaslar bilan oson birikadi. Berilliy kislotalarda oson erib, vodorodni siqib chiqaradi, natijada berilliy ($Be^{"}$) tuzlari hosil bo'ladi. Berilliy ishqorlarda ham erib, berillatlar hosil qiladi. Demak, berilliyda amfoterlik xossalar bor. Berilliy sanoatda atom va raketa texnikasida hamda har xil qotishmalar tayyorlashda ishlatiladi.

Berilliy atom massasining kichikligi, undan yadro reaktorlaridagi neytronlar tezligini kamaytiruvchi materiallar tayyorlashda juda katta samara berishi aniqlangan. Bu materiallar neytronlarning tezligini kamaytirishda vodorod, deyteriy, grafit va kislorodlardan ham yuqori turishi mumkin ekan.

Bundan tashqari, berilliy neytronlarni qaytaruvchi hamdir, shuning uchun undan yadro reaktorlarining yoqilg'i zonalarida hosil bo'ladigan nurlanishning oldini oluvchi ekranlar uchun materiallar hamda konstruksion materiallari sifatida foydalanish mumkin.

Berilliyning neytronlarni kamaytiruvchi va qaytaruvchi hamda konstruksion materiallar sifatida ishlatilishi neytronlar bilan nurlanishdan saqlaydi va radioaktivlikning yo'qolishiga olib keladi.

Berilliy yengil metall bo'lgani uchun undan ayrim transportlarning yadro reaktorlarini tayyorlash katta qulayliklarga olib keladi, masalan, kemalar, samolyotlar va suv osti kemalari uchun.

Berilliy yadro yoqilg'isida issiqlik chiqaruvchi sifatida qo'llash, uning haroratini 500—600°C ga ko'tarishga imkon beradi. Berilliyni alfa zarrachalar bilan nurlanish xususiyatidan foydalanib, ularni radio-berilliyli va poloniy-berilliyli neytronlar manbayi sifatida qo'llash mumkin. Geyger hisoblagichlarining oynalari (tirqishlari)ni yasashda berilliy falgalar ishlatiladi.

Metall berilliydan tashqari uning oksid va karbidlari ancha arzon material sifatida atom texnikasida ko'p qo'llaniladi.

Berill 600—700°C haroratda ham yaxshi solishtirma modul egiluvchanlik xossaga ega bo'lganligi uchun, reaktiv samolyotlarning qo'zg'aluvchan qismlarini ulashda, raketalarni va o'zi boshqariluvchi snaryadlarning burun (old) qismlarini yasashda ishlatiladi. Berilliyni yuqori issiqliklarga chidamli bo'lganligi sababli, undan qattiq reaktiv yoqilg'ilar tarkibiga qo'shib ishla-

tiladi. Masalan, bor va berilliy birikmalari ichida borgidrat berilliy $Be(BH_4)_2$ ning issiqlik o'tkazuvchanligi eng yuqori bo'lib, 16100 kkal/kg ni tashkil qiladi. Metall holidagi berilliy esa 15000 kkal/kg issiqlik o'tkazishga ega.

Uning asosiy qotishmasi mis bilan qo'shib yasalgan berill bronzasidir (0,5—5,0 Be%). Berilliy qotishmalari o'zining qattiqligi va tashqi zarbaga chidamliligi bilan ajralib turadi hamda berilliy ko'pchilik metallar bilan qotishmalar hosil qiladi.

Berilliyga mis qo'shilganda hosil bo'lgan qotishmalar o'zining mexanik xususiyatlari bilan ajralib turadi: qattiqligi 400 kg/mm², uzilish qarshiligi 120—130 kg/mm², egilish bo'yicha charchash qarshiligi 30—32 kg/mm² ni tashkil qiladi.

Berilliy bronzalarining yuqori mexanik xususiyatlari, keng miqyosda mashinalarning asosiy qismlarini yasash va ishlatish imkonini beradi.Masalan: mashina prujinalari, klapanlari, podshipniklar, har xil uskunalarning qismlarini, soat mexanizmlarini, telefon va telegraf apparatlarining qismlarini tayyorlashda ishlatiladi. Berilliy bronzalari tashqi zarba berilganda, urilganda hosil bo'ladigan uchqunlarni hosil qilmaydi. Shuning uchun berilliy bronza qotishmalaridan yasalgan zubila, bolg'alar va boshqa asboblar asosan ayrim yengil metallar, yonuvchan materiallar bilan ishlashda, shaxta sharoitida va yong'in chiquvchi sexlarda ishlatiladigan asboblarni ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Berilliy oksidlarining yuqori haroratda suyuqlanishi, qattiqligi. Yuqori issiqlik o'tkazuvchanligi, yuqori elektrga qarshiligi, issiqqa chidamliligi o'tga chidamli materiallar yasashda qo'l keladi. Shuning uchun Be oksidlaridan tigellar, trubalar yasashda, pechlarni futerovka qilishda, grafitli ligellarning ustki qismini bo'yashda, rentgen texnikasida, elektrolizda va katalizda qo'llanilmoqda.

2. Berilliy rudalari va minerallari

Berilliyning 30 dan ortiq Be minerallari uchraydi. Ularning asosiylari berill, ya'ni:

$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 14% BeO, 19% Al_2O_3, 9% SiO_2.

Qattiqligi: 7,5; C=2,08—3,91.

Fenokit minerali — silikat berilliy $BeO \cdot SiO_2+(Be_2(SiO_3)_3)$ 45% Be, 54,5% SiO_2. Qattiqligi: 7,5; S=2,96-3 g/s³ .

Gelvin $Mn_2(BeSiO_4)_6S_2$ 13,6 % BeO va 15% gacha Fe, Zn va boshqalar bor. Qattiqligi: 6—6,5 d=3,16—3,36 g/sm³ .

3. Berilliy oksidini olish usullari

Hozirgi vaqtda berilliy 2 xil — ftorit va sulfatli usullarda ajratib olinadi.

Berilliy konsentratlarini qayta ishlash usullari. Berilliy konsentratlari asosiy berilliy oksidi olish va undan suvsiz xlorid hamda ftorid berilliyni tuz holida ajratib olishga asos bo'ladi. Chunki bu tuzlarni elektroliz yoki magneterik qayta ishlab, berilliy metall olinadi. Hozirgi vaqtda berilliy 2 xil — ftorit va sulfatli usulda ajratib olinadi.

Sulfatli usul. Ohak bilan kuydirish sulfatli usulning ko'rinishidir. Bu usul besh bosqichdan iborat bo'lib, ularga kuydirish, sulfatlash, ishqorlash, bug'lash va durlash, quritish va qizdirish kiradi (20- chizma).

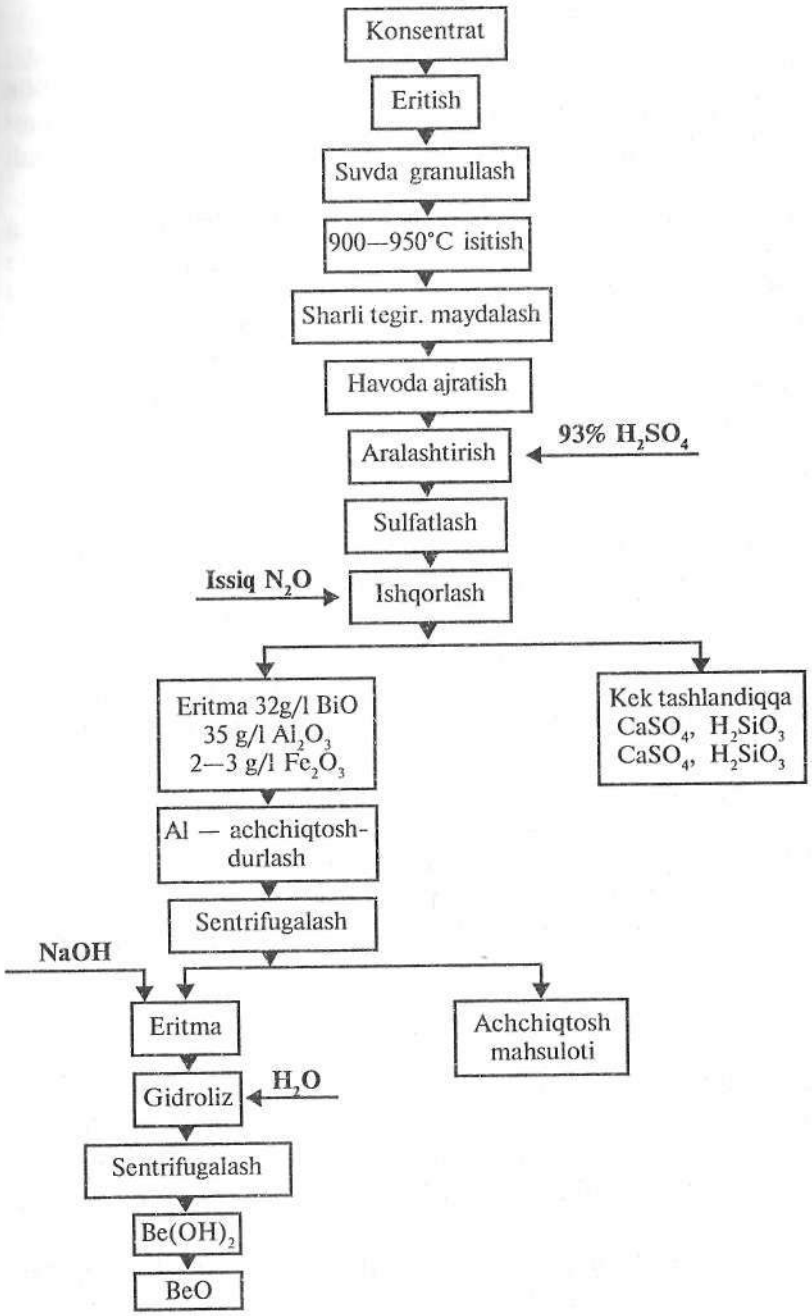
Kuydirish (suyultirish). Berill konsentrati ohak bilan 2:1 nisbatda aylanuvchi elektr o'choqlarida 1500—1600°C da kuydiriladi. Berill konsentrati kuydirilganda alyuminat berilliy hosil bo'ladi. Uni H_2SO_4 va $CaSiO_3$ bilan ishlash osonlashadi.

$$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 6CaO \rightarrow 3BeO \cdot Al_2O_3 + 6CaSiO_3$$

Sulfatlash. Yuqori kuydirishda hosil bo'lgan (suv bilan) zo'ldirli tegirmonda maydalanib (0,1—0,074 mm) konsentrlangan kislotasi H_2SO_4 bilan sulfatlashga yuboriladi. Bu jarayon po'lat reaktorlarida yoki 63% H_2SO_4 bilan avtoklavda o'tkaziladi. Jarayon qizdirish uchun unga suv qo'shib turiladi, chunki suv qo'shilganda issiqlik ajralib chiqadi.

Ishqorlash. Sulfatlash jarayonida hosil bo'lgan Al, Be, Mg va Ca sulfatlari issiq suv bilan aylantirish orqali ishqorlanadi. Undan so'ng qattiq holdagi $CaSO_4$ va H_2SiO_3 tozalanadi va tozalangan aralashmaning tarkibida (eritma) 32 kg/l BeO, 35 g/l Al_2O_3 va 2—3 g/l Fe_2O_3 bo'ladi.

Bug'lash va durlash. Jarayonda eritmaning zichligi 1,32g/l bo'lguncha bug'latiladi va uni kristallizatorlarga yuboriladi. U yerda $(NH_4)_2SO_4$ (25% ortiqcha qilib) qo'shilib, undan alyuminiy achchiqtoshlari cho'ktirib olinadi.



19- chizma. *Sulfatlash usuli bilan berilliy oksidini olish.*

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$$

Buni ajratib olish uchun eritma 15°C gacha sovitiladi, so'ng qaynatiladi. Cho'kmaga 250 g/l $BeSO_4$ va 60 g/l $(NH_4)_2SO_4$ eritmasi bilan ishlov beriladi. Natijada aralashmadan 750g/l konsentratsiyali $BeSO_4$ sulfatlari ajratib olinadi.

Eritmada qolgan Al va Be sulfatlari orqali kalsiy sulfatlarining eruvchanlik xossasi aniqlanadi: 20°C da 2 g/l $CaSO_4$ eriydi. Eritma bug'latilsa, $CaSO_4$ ning eruvchanligi kamayadi va $CaSO_4Al$ achchiqtoshlari bilan to'liq cho'kmaga tushadi. $BeSO_4$ ajratib olinadi.

Quritish va qizdirish. $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ kristallari sentrofugada siqilib qizdiriladi.

$$BeSO_4 \cdot 4H_2O = BeO + SO_3 + 4H_2O$$

Bu jarayonni aylanuvchi trubasimon pechlarda 1000—1050°C da olib boriladi. Natijada BeO hosil bo'ladi. Uning tarkibida 0,1% Fe_2O_3 va Al_2O_3, 0,08% CO_2 va 0,2% SiO_2 bo'ladi.

Hozirgi vaqtlarda yoyli o'choqlarda olish ancha osonligi isbotlab berilgan. Buning uchun berilliy konsentrati 1700°C da yoyli o'choqlarda suyultirib, uni suv bilan donalanadi va H_2SO_4 qo'shib qaynatiladi.

Aylanma gazli o'choqlarda esa bu jarayon 900°C da kechadi va oqibatda 90% berilliy eruvchan shaklga o'tadi. Uni qayta ishlash ham yuqoridagi tartibda olib boriladi. Bu usulning asosiy farqi shundaki, alyuminiy achchiqtosh holida ajratib olingandan so'ng, gidroliz usulida Be ajratib olinadi. Uning reaksiyasi mana shu tarzda yuz beradi:

$$Na_2BeO_2 + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2NaOH$$

Eritmadagi boshqa element ionlarini ushlab qolish uchun unga EDTA (etilendiamintetrauksus kislota) qo'shiladi. Cho'kmaga tushgan Be(OH) ni H_2SO_4 eritib, $BeSO_4$ holida ajratib olinadi. Sulfatli usulda berilliy olish texnologiyasi 19-chizmada berilgan.

Ftoridli usul bilan BeO olish. Buning uchun konsentrat kremneftor natriy ishlatiladi:

$$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 6Na_2SiF_6 = 3Na_2BeF_4 + 2NaAlF_6 + 9SiO_2 + 3SiF_4$$

Bu reaksiyada ftor berillat natriy suvda eriydi, shuning uchun ishqorlab berilliy ajratib olish qulay. Bu usul quyidagicha boradi: berilliy konsentrati maydalanib, kremniyftor natriy bilan aralashtirilgach, 1:1 nisbatda shixta tayyorlanadi va aylanuvchi yoki mufel o'choqlarida 700—750°C da kuydiriladi. Kuydirilgan moddalar o'tkir bug' bilan qizdirilib, suvda ishqorlanadi. Eritmada Na_2BeF_4 va qisman H_2SO_4, Al_2Si va Fe bo'ladi, lekin ularning asosiy qismi cho'kmada qoladi. Cho'kma ajratilib, kek tashlanadi, 82—88% berilliyli eritmaga esa 40—50°C issiq bug' bilan 20% NaOH qo'shib, $Be(OH)_2$ ajratib olinadi.

$$Na_2BeF_4 + 3NaOH = Be(OH)_2 + 4NaF$$

Bu holatda NaOH ni ortiqcha qo'shish mumkin emas, chunki berillat natriy holida berilliy eritmaga o'tib ketadi. Hosil bo'lgan $Be(OH)_2$ ikki-uch soat tindirilib, so'ng ajratib olinadi. 70—80°C li suv bilan yuvib tashlanadi. Keyin H_2SO_4 eritiladi, eritma $Fe(OH)_3$ dan tozalanadi va $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ kristallanadi.

Bundan tashqari, berilliy konsentratini natriy kremniy ftoriga soda va temir krioliti Na_2FeF_6 ni qo'shish bilan, qisman Na_2SiF_6 kamaytirish orqali ishlov berish chizmasi bor. U quyidagi reaksiya bilan amalga oshadi:

$$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2NaSiF_6 + 2Na_2CO_3 =$$

$$= 3Na_2BeF_4 + 8SiO_2 + Al_2O_3 + 2Co_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_3 + 2Na_3FeF_6 = 3Na_2BeF_4 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + 6SiO_2$$

Bu usulni qo'llaganda, qimmatbaho Na_2SiF_6 ning miqdori ancha kam ishlatiladi, chunki reaksiya davomida ajralgan NaF bilan $Fe_2(SO_4)_3$ reaksiyaga kirishib, Na_3FeF_6 ni hosil qiladi.

$$12NaF + Fe_2(SO_4)_3 = 2Na_2FeF_6 + 3Na_2SO_4$$

Bu usul bilan 60% Na_3SiF_6 ni temir kriolit bilan almashtirish orqali erishiladi. Hamda 92% eruvchan berilliy birikmasi hosil bo'ladi.

Berilliy oksiddan berilliy xloridini olish texnologiyasi. Bu jarayonni I.V. Avdeyev XIX asr o'rtalarida o'rgangan bo'lsa, keyinchalik uni V. I. Spitsin, A. I. Belyayev va A. B. Novoselovalar

mukammallashtirdilar. Bu jarayon BeO ga gaz holidagi xlor ko'mir ishtirokida yuz beradi. Unda $BeO+C+Cl_2= BeCl_2+CO$ reaksiya 600°C da boshlanadi, 900—950°C da yumshoq boradi.

Agar xlor gazi o'rniga CCl_4 ishlatilsa, jarayonning haroratini kamaytirish mumkin. Shuningdek, ko'mir qo'shishning ham keragi qolmaydi, texnologiya ancha osonlashadi, 650—700°C da boradi.

$2BeO+CCl_4=2BeCl_2+CO_2$ 92—94% hosil bo'ladi.

BeO tarkibidagi Fe, Al, Si oksidlari xlorlanish haroratida (900—950°C) xlorlanib, ular ham xuddi $BeCl_2$ ga o'xshab gaz holatiga o'tadi. Bu aralashmalarni sovish haroratlari har xil bo'lgani uchun birinchi galda $BeCl_2$ kondensatlanadi va undan so'ng Fe, Al, Si xloridlari kondensatlanadi, ularning xloridlar qaynash t°C si bilan bog'liqligi quyidagicha ketadi:

Xloridlar	$BeCl_2$	$FeCl_3$	$AlCl_3$	$SiCl_4$
Qaynash t°si	492	319	183	58

Lekin bunda toza holida $BeCl_2$ ni olib bo'lmaydi, shuning uchun uni qayta haydash orqali tozalab olinadi.

Quruq holidagi BeO (50% BeO) yog'och ko'mir bilan yopishqoq modda qo'shib briket qilinadi va 150 kg/sm² bosimdan briketlar 1000°C da kokslanadi. Keyin shaxta elektro'choqlarida xlorlanadi. Xlorli Be, Al, Fe, Si nikelli yig'gichlarda yig'iladi va uni vodorodli po'lat mufel o'choqlarida 500—550°C da haydaladi. Sovitish yo'li bilan metall xloridlari gazlari kondensatsiya qilinib, yuqoridagi jadvalga asosan tozalanadi.

$BeCl_2$ elektrolizi. Elektroliz jarayoni $BeCl_2+NaCl$ = 1:1 nisbatda berilliy metallini erish haroratidan past haroratda olib boriladi. $BeCl_2+NaCl$ = 1:1 nisbati evtektik nuqtaga yaqin (58,7 $BeCl_2$+41,3% NaCl) bo'lib, 215°C da eriydi. $BeCl_2$ ning ajralish potensiali evtektik tarkibida quyidagi haroratlar bilan bog'langan:

Harorat: °C	420,	600,	700
Ajralish kuchlanishi:	2,08,	1,99,	1,93

Elektroliz jarayoni qopqoqli nikel tigellarida (balandligi 800 mm, diametri 500 mm) olib boriladi. Tigel katod, grafit anod

(d=100, h=1200 mm) sifatida ishlatiladi. Elektrolit eritmasining harorati 350°C bo'lib, 10 ta elektrolizyorlarda amalga oshiriladi. Bu hamma elektrolizyorlardagi 40—50 volt kuchlanish va 500 amper tok kuchini tashkil qiladi.

Ajralib chiqayotgan xlor gazi tigelning qopqog'idagi quvur orqali chiqarib yuboriladi. Berilliy elektroliz natijasida tikelni devorlarida sumalakcha shaklida yopishib qoladi. Ularni ajratib olinadi, presslarda siqib elektrolitlardan tozalanadi, sovitiladi hamda uni suv bilan berilliy xloridan yuvib tashlanadi. Undagi alyuminiy oksididan esa ishqor eritmasi bilan yuvilib tashlanadi. Hamda hosil bo'lgan berill oksidlari kuchsiz azot kislotasi eritmasi bilan yuviladi. Sumalakchalardagi berilliyning miqdori 99% ni tashkil qiladi.

V bob
Kamyob yer metallari texnologiyasi

1. KAMYOB YER METALLARI

1.1. Kamyob yer metallarining xossasi va ishlatilishi

Kamyob yer elementlari (KYEE) 14 elementdan iborat. Ularga davriy tizimning VI davrida joylashgan seriydan (tartib raqami 58) lyuteriygacha (tartib raqami 71) bo'lgan elementlar kiradi.

Bu guruh elementlarga lantan va undan keyin keluvchi elementlar hamda ularning analogi bo'lgan III guruh elementi skandiy ittrid ham kiradi. Kamyob elementlar (lantanoidlar) 2 kichik guruhga bo'linadi: seriy [(La), Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu] va ittriy [Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu (Y)] larga bo'linadi. Bunday 2 ta kichik guruhga bo'linish asosan lantanoidlar ichki xususiyatlari ayrim xossalarining davriy o'zgarishi tufaylidir.

Masalan: ularning har ikki guruhchasining ham valentliliklari barqarorligi hamda ionlarning rangi ham davriy o'zgaradi. Birinchi guruh eritmadagi ionlarning rangi ikkinchi guruhdagi ionlarning rangi bilan teskari davriy ravishda bir xil o'zgaradi. Shu bilan birga, magniy xossalari ham davriy xarakter orqali o'zgarish beradi. Shunday qilib, ayrim xossalari davriy ravishda o'zgarib borardi.

Lantanidlarning sirtqi qavatlarida ikkitadan, sirtdan ikkinchi qavatlarida esa 9 tadan elektron bor.

Demak, lantanidlarning barchasida sirtdan birinchi va ikkinchi qavatlar bir xildir.

Bu elementlarning farqi faqat sirtdan uchinchi qavatdadir, bu qavatdagi elektronlar soni 18 dan 32 gacha ortib boradi. Sirtdan birinchi va ikkinchi qavatlari bir xil bo'lgani uchun ular bir-biriga nihoyatda o'xshaydi.

Lantanidlar o'z xossalari jihatidan skandiy, ittriy bilan lantan orasida turadi va 14 ta lantanid bilan bu uch element (hammasi bo'lib 17 element) siyrak-yer elementlari deb yuritiladi.

Lantanidlarning qariyb hammasi uch valentlidir, faqat seriy, prazeodim va terbiygina to'rt valentli bo'la oladi; samariy, yevropiy va itterbiy esa ikki valentli ham bo'lishi mumkin.

Lantanidlar tabiatda lantanga va ittriyga aralashgan holda nihoyatda oz miqdorda uchraydi. Masalan, lyunatsit mineralida lantan, seriy va ko'pgina lantanidlar bor. Lantanidlarning ko'pi hozirgacha ayrim va toza holda olinmagan, ko'plari spektral analiz va ba'zilari rentgen analiz yo'li bilan topilgan. Xossalari o'xshash bo'lganidan ularni bir-biridan ajratish qiyin. Seriy, prazeodim, neodim, yevropiy va samariy kabi bir necha lantanidlar ajratib olingan. Ularning ba'zilari lantanga, ba'zilari esa ittriyga ko'proq o'xshaydi. Ularda skandiy guruhi elementlaridagi kabi asos xossalari bor. Lantanidlarning ko'pchiligi odatdagi haroratda, ba'zilari esa qizdirilgan suvda parchalanadi va kislotalarda eriydi. Lantanidlarning oksidlari o'tga chidamli bo'ladi va suvda erimaydi, ularda asos xossalari bor, gidroksidlari suvda oz eriydi, ishqorlarda erimaydi, lekin kislotalarda eriydi. Bu elementlardan ba'zilarining oksidlari va ionlari rangli bo'ladi; masalan, neodim oksidi havorang tusda, Eu, Tb, Er oksidlari pushti, Tu, Pr oksidlari yashil, Sm, No, Dy oksidlari sariq tusda, Ce, Gd, Yb oksidlari esa rangsizdir. Ularning tuzlari gidrolizlanmaydi, xlorid, sulfat, nitrat, ftorid, fosfat, karbonat va oksalatlari suvda eriydi

Kamyob yer elementlarining qo'llanish sohalari. Kamyob yer metallari texnikaning turli sohalarida ishlatiladi: qora va rangli metallurgiyada, shisha va keramika sanoatida, kimyoviy sanoatda, tibbiyotda, qishloq xo'jaligida. Shu bilan birga, juda ko'p boshqa sohalarda ularning birikmalari va qotishmalari ishlatiladi.

Qora va rangli metallurgiyada ular po'lat, chugun, rangli metallarning qotishmalariga qo'shiluvchi asosiy komponentlar sifatida qo'llaniladi. Bunda asosan ferro-seriy yoki lantanoidlarni qotishmalari yengil metall yoki seriy va lantan qo'shilgan qotishmalardan foydalaniladi hamda KYEE ning oksidlari ham ishlatiladi.

KYEE larning qo'shilishi korroziyalanmaydigan va tez qirquvchi po'latlarning sifatini yaxshilashga yordam beradi. O'tga chidamli va elektrotexnika sanoati uchun zarur bo'lgan kremniyli po'latga qo'shilganda uning mexanik xossalarini yaxshilaydi; ishlov berishni osonlashtiradi, harorat rekristallanishini oshiradi. Ishlab chiqarishda 1 tonna po'lat olish uchun 0,9 dan 2,25 kg gacha

mishmetall qo'shiladi. Seriy yoki mishmetall qo'shilganda po'latni oltingugurt va azotdan tozalab, chidamli qiladi. 0,35% mishmetall nixromga qo'shilsa, uning 1000°C haroratdagi ishlash qobiliyati 10 marta oshadi.

Seriy guruhidagi (70—75% KYEE va 25—30% Fe) metallardan ko'p miqdorda qo'shib tayyorlangan temir qotishmalari chaqmoqtoshlarning kremniylarini hamda artilleriyada yonib iz qoldiruvchi tarkibi sifatida ishlatiladi. Buning uchun magniy va qalayga qo'shilgan mishmetall yoki mishmetall qotishmasi ishlatiladi.

Alyuminiy va magniy qotishmalariga KYEE lardan qo'shilsa, ularning yuqori haroratda ishlashini yaxshilaydi. Mis alyuminiyli va miskremniyalyuminiyli qotishmaga 0,05 dan 0,35% gacha seriyli qotishmasi qo'shilgan aralashma esa, aviadvigatellarning turli qismlarini yasash uchun ishlatiladi. Bundan tashqari, magniy qotishmasining 0,5 dan 4% Zn, 0,6—0,7% Ir va 1,25—2,25% KYEE lari qo'shib tayyorlangan qotishmalari aviatsiyada qarshilikni yenguvchi materiallar sifatida ishlatiladi.

Shisha va kulolchilik sanoatida KYEE lar eng ko'p ishlatiladi.

Shisha tayyorlashda qo'shilgan lantanoidlar ularning ultrabinafsha va infraqizil nurlarni yaxshi yutishini oshiradi. 2—4% Ce_2O_3 qo'shib tayyorlangan shishalardan payvand qilishadi va shishalarni eritishda foydalaniladigan ko'zoynaklarda ishlatiladi. Atom texnikasida radioaktiv nurlanishga qarshi seriy qo'shilgan shishalar ishlatiladi. Ayrim lantanoidlarning oksidlari, masalan La_2O_3 dan qo'shib tayyorlangan shishalar fotoapparat va periskoplarda, Nd_2O_5 qo'shib tayyorlangan shishalar esa fotometrlarda, nikola prizmasi va boshqa priborlar uchun ishlatiladi.

KYEE larni oksidlaridan shishalarni nursizlantirish va ularni bo'yashda foydalaniladi. Masalan, CeO_2 ozgina miqdori shishani nursizlantiradi. 1% qo'shilgan seriy shishaga sariq rang, ko'prog'i esa jigarrang beradi. Neodim oksidi tiniq qizil rang, praziodim oksidi yashil rang, neodim va praziodim oksidlarining aralashmasi havo rang beradi.

Lantanoid oksidlari optika sanoatida shishalarni silliqlashda ishlatiladigan abraziv sifatida qo'llaniladi. Bu maqsad uchun turli kattalikdagi seriy oksidi («poliriy» deyiladi) poroshok kukunlari eng yaxshi silliqlovchi material hisoblanadi. Kulolchilik sanoatida KYEE farforlarni bo'yashda, glazur bo'yoqlarida, emal hamda ularning tiniqligini o'zgartishda qo'llaniladi.

Atom texnikasida. Atom texnikasida gadoloniy, samariy, yevropiy lantanoidlari neytronlar issiqligini ushlashda, oksidlari (KYEE) esa yadro reaktorlari va atom dvigatellarida qoplash uchun ishlatiladigan keramikalarning tarkibini tashkil qiladi.

Lantan tuzlari yadro reaktorlarida urandan olinadigan plutoniy va neptuniy elementlarini eritmalardan ajratishda cho'ktiruvchilar sifatida ishlatiladi.

Elektrovakuum, rentgen texnikasi va radiotexnikada ishlatiladi.

KYEElar elektrovakuum texnikasida changlanmaydigan gaz yutuvchilar tarkibiga qo'shib ishlatiladi. Masalan, gaz yutuvchi — SETOning materiali alyuminiy va toriyli mishmetall qotishmasi bo'lib, uni 80% toriy, 14,5% mishmetall va 5,5% alyuminiyni tashkil qiladi. Toriy vodorodni faol yutsa-da, lekin seriy va lantanga nisbatan faolsiz azotni ham yutadi.

Neodim oksidi elektron priborlarida dielektrik sifatida qo'llaniladi.

Tulliy elementi neytronlar bilan nurlantirilgandan so'ng uni atom reaktorlarida γ — nur taratuvchi bo'ladi. Natijada hosil bo'lgan Tu^{170} izotopi tibbiyotda qo'llaniladigan rentgen apparatlarini portativ generatorlari va defektoskoplar tayyorlashda qo'llaniladi. Shunday apparatlarni bir yil davomida ishlatish uchun 0,1—0,2 g tulliy oksidi sarflanadi. Uni qaytadan neytronlar bilan nurlantirib, yana ishlatish mumkin. Prometey Pm^{147} izotoplaridan «mikrobatareya» tayyorlashda foydalaniladi. Bu batareyalar kichik priyomniklarda, quloq apparatlarida hamda sun'iy yo'ldosh va raketa apparatlarida qo'llaniladi.

Elektr yoritish texnikasida. Bu sohada KYEE larning ftorli birikmalarida, projektorlarning va kino olishda ishlatiladigan yorituvchi apparatlarning ko'mirli elektrodlarida qo'llaniladi. CeF_3 elektrodning markaziy qismida pilik sifatida ishlatiladi.

Kimyoviy yengil sanoatda. KYEE lar bu sanoatda laklar, bo'yoqlar tayyorlashda va yorug'lik beruvchilarning tarkibiga (lyuminoferlar) qo'shiladi. Ammiak sintez qilishda katalizator va organik kimyoda oksidlash jarayonlarida hamda reaktivlar va fotorengentlar tayyorlashda ishlatiladi. Lantanoid birikmalaridan ko'pchiligi terilarni bo'yashda va oshlashda, to'qimachilik sanoatida suv o'tkazmaydigan matolar olishda qo'llaniladi.

Qishloq xo'jaligida KYEE lar har xil zararkunandalarga qarshi qo'llaniladigan preparatlar (insektofuntisizlar), mikroo'g'itlar

hamda o'simliklarning o'sishini tezlashtiruvchi moddalar tayyorlashda ishlatiladi.

KYEE larning xomashyolari. Lantanoidlar yer yuzasida katta miqdorda bo'lib, 0,01% tashkil qiladi, ya'ni ularning miqdori taxminan misni miqdori bilan baravarlashadi. Eng ko'p tarqalgan KYEE larga La, Ce va Nd kiradi. Atom tartib raqami toq bo'lgan KYEEning miqdori o'ziga yaqin turgan juft KYEEga qaraganda kam bo'ladi. KYEElarning 250 dan ortiq minerallari bo'lib, ulardan 60—65 tasi asosiy KYEE minerallari hisoblanadi va ularda KYEE larning umumiy miqdori 5—8% ni tashkil qiladi. Kimyo tabiatiga ko'ra bu minerallar – sulfatlar, xloridlar, karbonatlar, ftoridlar, ftorkarbonatlar, silikatlar va silikatitanatlar, niobotantalitlar, titanonibatlar holida bo'ladi.

Ularning minerallarida ma'lum miqdorda toriy, uran elementlari bo'ladi.

Sanoat ishlab chiqarishida asosan monotsit, bastnezit, loparit va boshqa minerallar qo'llaniladi.

Monatsit minerali pegmatit va ayrim gneys hamda granitlarda uchraydi. Bu mineral seriyli guruhchaga kiradi. Tog' jismlarini parchalaganda kukunlar hosil bo'ladi. Kukunlarda monotsit minerali 1% ga yaqin. Undan tashqari ilmenit, sirkon, magnetit va boshqa minerallar ham bo'ladi. Gravitatsiya va magnitli boyitish usulida olingan monatsit konsentratlarda 58—65% R_2O_3 bor. Bu konsentratdan toriy bilan birga lantanoidlar ajratib olinadi.

Monatsit konsentratining taxminiy tarkibi quyidagicha bo'ladi:

$\Sigma(KYEE)_2O_3 + Y_2O_3$ 58—65 Boshqa $(KYEE)_2O_3 + Y_2O_3$ 1—2

Ce_2O_3 — 21—30
La_2O_3 — 16—48
Pr_2O_3 — 3—4
Nd_2O_3 — 10—12
Cm_2O_3 — 1—1,5
SiO_2 — 1—2

ThO_2 — 3,5—6,5
U_3O_8 — 0,15—0,3
P_2O_5 — 26—30
Fe_2O_3 — 0,5—0,8
TiO_2 — 0,2—1,7

Sanoat minerallaridan yana biri murakkab tarkibli loparit mineralidir. Loparit rudalari oson boyitiladi va undan olingan loparit konsentrati 80—90% tashkil qiladi. Ularga qayta ishlov berishda lantanoidlar bilan niobiy, tantal va titanni ham ajratib olib chiqadi.

Ittriy guruhiga esa eng boy minerallar — fergyusonit va ksenotim minerallari kiradi.

1.2 Monatsit konsentratini qayta ishlash texnologiyasi

Monatsit KYEE va toriy ishlab chiqarish uchun asosiy xomashyo bo'lib hisoblanadi va uni qayta ishlash natijasida ikkita mahsulot hosil bo'ladi: toriy konsentrati va KYEE lari bo'lgan texnik aralashma.

Monatsit konsentrati sanoat miqyosida ikki usul bilan qayta ishlanadi:

— sulfat kislotasida parchalash;
— natriy ishqori eritmasida parchalash.

Sulfat kislotasi bilan parchalash texnologiyasi. Monotsit konsentrati taxminan 0,15—0,1 mm maydalangandan keyin, 180—200°C da konsentrlangan sulfat kislotasi bilan parchalash, konsentratning tarkibiga bog'liq bo'ladi. 1 tonna konsentrat uchun taxminan 1,5—2 tonna sulfat kislotasi sarflanadi, ya'ni nazariy hisoblashdagi 2,5—3 barobar ko'p bo'lishi kerak. Chunki sulfat kislotaning bir qismi bug'lanish natijasida yo'qoladi. Parchalash 2—4 soat davom etadi va jarayon po'lat yoki cho'yandan yasalgan uskunalarda olib boriladi.

Uchib chiqayotgan kislota bug'lari skrubber yoki elektrotozalagichlarda ushlab qolinadi.

Parchalanishning asosiy reaksiyalari quyidagicha:

$$2(KYEE)PO_4 + 3H_2SO_4 = (KYEE)_2(SO_4)_3 + 2H_3PO_4$$

$$Th_3(PO_4)_4 + 6\ H_2SO_4 = 3\ Th(SO_4)_2 + 4\ H_3PO_4$$

Titan minerallari – ilminit va rutil ham parchalanib, titan sulfatlarini hosil qiladi.

Parchalash jarayonidan so'ng olingan massa sovuq suv bilan ishqorlanib eritiladi. Bunda 1 kg parchalangan konsentratga 10 litr suv ishlatiladi, bu esa KYEE lari sulfatlarini va toriyni eritmaga o'tishiga yordam beradi. Ishqorlash jarayoni so'nggida harorat 20—25°C dan ko'p bo'lmasligi kerak, chunki harorat ko'tarilishi bilan KYEE larning sulfatlarini eruvchanligi ortib boradi.

Eritmadan qolgan qoldiqda SiO_2, sikron, kassiterit va reaksiyaga kirishmay qolgan monatsit, shu bilan birga, qisman toriy va uranni parchalanishidan hosil bo'lgan radioaktiv mahsulotlar ham bo'ladi.

Hosil bo'lgan qattiq moddalar eritmadan tindirilib va tozalanib olinadi, sovuq suv bilan yuviladi.

Eritmada kremniyning kislotasi kolloidlangan bo'lgani uchun tozalashni qiyinlashtiradi. Shuning uchun eritma yog'och qirindilari bilan tozalanadi.

Eritmada kamyob yer elementlari, toriy, fosfor kislotasi, ortiqcha sulfat kislotasi, titan, temir va boshqa aralashmalar bo'ladi. Shu bilan birga, tozalanayotgan eritmada toriyning parchalanishidan hosil bo'lgan mezatoriy (radiy izotopi) bo'ladi. Buni yo'qotish uchun eritmaga bariy xloridi qo'shiladi va sulfat radiy hosil bo'lib, cho'kmaga tushadi.

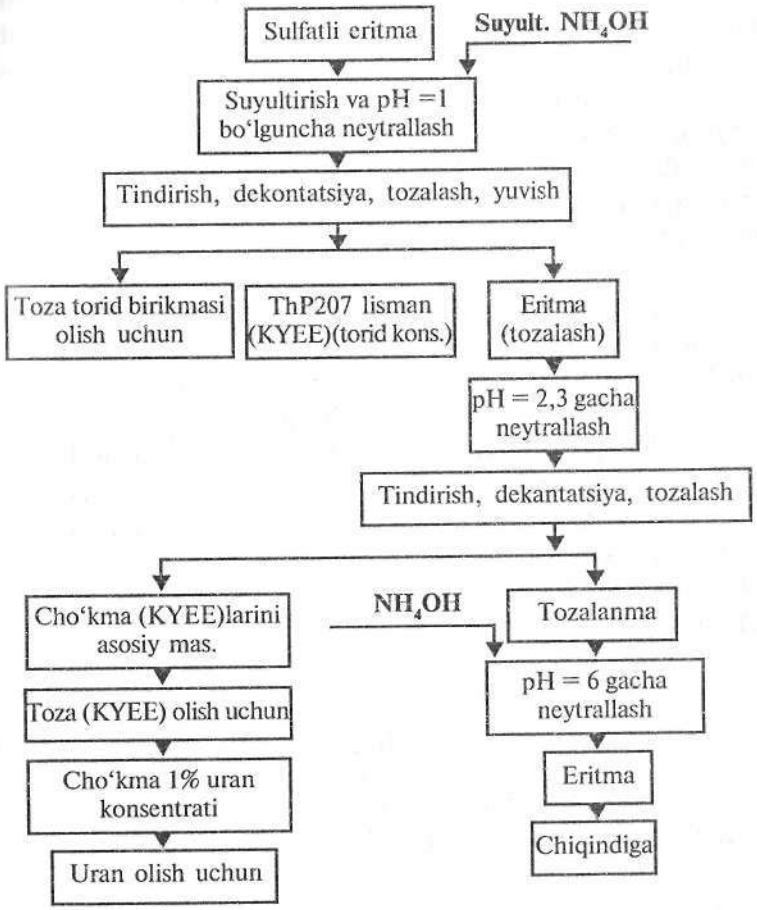
1.3. Toriy va KYEE larini sulfatli eritmalardan ajratib olish

Bunda, asosan, bosqichma-bosqich neytrallash usuli qo'llaniladi. Bu usul turli muhitda toriy fosfati va KYEElar fosfat tuzlarini cho'kma hosil qilishiga asoslangan. Toriyning fosfat tuzlari pH=2,3 da cho'kmaga tushadi. Bartaraflash jarayoni suyultirilgan ammiak eritmasi bilan olib boriladi. Avval toriyni ajratish uchun sulfatli eritmaga ammiak eritmasi asta-sekin aralashtirilib, pH=7 bo'lguncha betaraflanadi va hosilani qaynaguncha isitiladi. Shunda 99% toriy yomon eriydigan pirofosfat toriy $ThP2O7{\cdot}2H_2O$ holida ajralib chiqadi. Neytrallash jarayoni oxirida KYEElarning eritmadagi umumiy konsentratsiyasi 2% dan oshmasligi kerak, chunki kam eriydigan (KYEE)larni ikkilamchi sulfatli va ammoniylari eritmada cho'kmasdan qolishi lozim. Shunga qaramasdan toriy bilan birga 5—8% lantanoidlar cho'kmaga o'tib ketadi. Eritma cho'kmadan tozalab ajratib olingandan so'ng unga ammiak qo'shib, pH=2,3 bo'lguncha neytrallanadi. Bunda eritmadagi asosiy KYEElarni nordon fosfatlar – $(KYEE)_2(HPO_4)_{3s}$ holida cho'ktiriladi. Tindirilib va filtrlab olingandan keyin, cho'kma toza KYEElar olish uchun yuboriladi.

Tozalanmada qisman KYEE va uran bo'ladi. Uni pH=6 qadar neytrallab uranni gidrooksidi va qolgan KYEElari bilan birga

cho'kma tushiriladi. Cho'kmaning tarkibida 1% uran bo'lgan konsentrat hosil bo'ladi, uni uran olish uchun yuboriladi.

Bu texnologik jarayon 20- chizmada berilgan.



20-chizma. *Monatsit konsentratini sulfatlash usulida parchalash texnologiyasi.*

1.4. Natriy ishqori bilan parchalash

Oxirgi yillarda monatsit mineralini natriy ishqori bilan parchalash uslubi ishlatilmoqda. Bu jarayon quyidagi reaksiyaga asoslangan.

$$(KYEE)PO_4 + 3NaOH \rightarrow (KYEE)(OH)_3 + H_3PO_4$$

Jarayon to'liq borishi uchun 0,044 mm bo'lgan konsentratga 45% li NaOH eritmasi solinadi (ya'ni, 1kg monatsit uchun 1,5 kg NaOH), uni 140°C da 3 soat davomida qizdiriladi. Agarda haroratini 200°C ga ko'tarilsa, unda monatsitning hammasi to'liq parchalanadi, lekin hosil bo'lgan cho'kma qisman degidratatsiyaga uchrab, kislotalarda yomon eriydigan gidroksidlar hosil bo'ladi. Bu usulning asosiy kamchiligi NaOH ning ko'p sarf qilinishidir. Keyingi vaqtda olib borilgan ilmiy ishlarga ko'ra, agar jarayon 130°C da qizdirilgan zo'ldir tegirmonlarida olib borilsa, unda sarflanadigan ishqor miqdorini 150% gacha kamaytirish va maydalash bilan parchalash bitta uskunada amalga oshishi mumkinligi ko'rsatib berildi. Bu texnologik jarayon 21-chizmada berilgan.

Hosil bo'lgan suyultma sanoat suvlari NaOH konsentrati 30% li bo'lguncha suyultiriladi. Natriy fosfat kristallashmasligi uchun uni 100—110°C qizdirilib, 1 soatdan so'ng tozalanadi. Cho'kma (gidratlar) suv bilan P_2O_5 ni miqdori 0,4% gacha tushguncha yuvib tashlanadi. Tozalanma Na_3PO_4 va ortiqcha NaOH bug'latish apparatida bug'latiladi va durlanadi, trinatriyfosfat — $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ holida, NaOH esa ishlab chiqarishga qaytariladi.

Cho'kma — KYEE gidrooksidlari va boshqalar konsentrlangan HCl da (stixometrik koeffitsiyentiga ko'ra 125% ko'p bo'ladi) eritiladi.

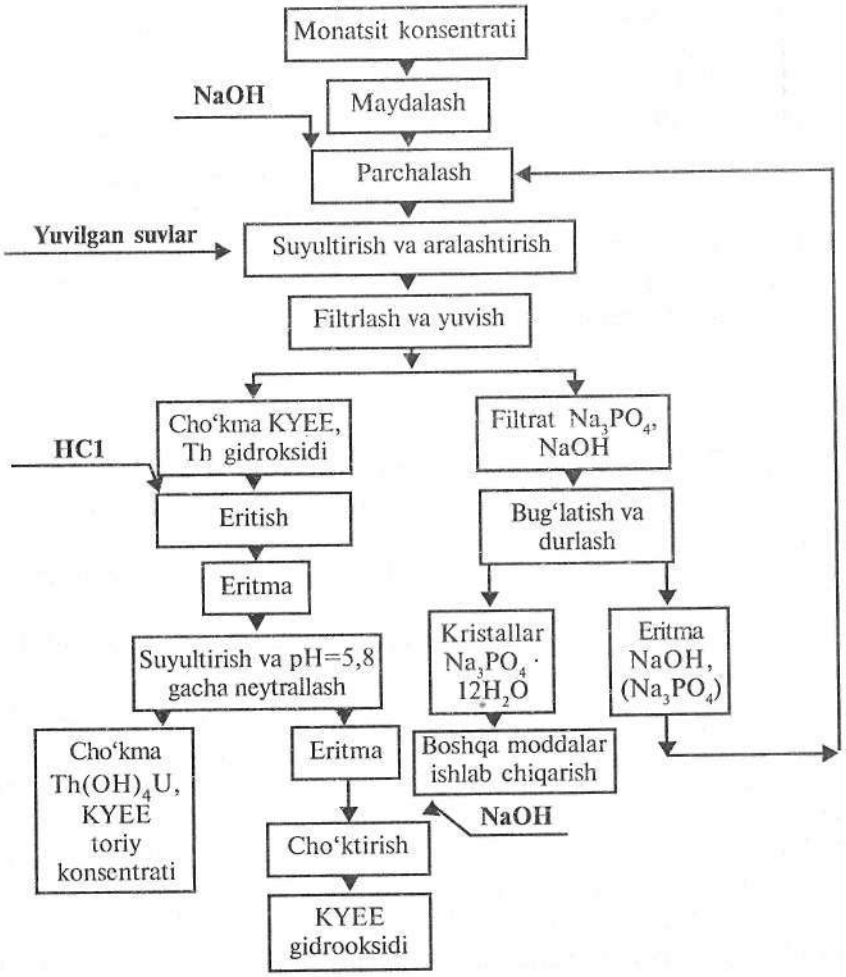
$$(KYEE)(OH)_3 + 3HCl \rightarrow (KYEE)Cl_3 + 3H_2O$$

$$Th(OH)_4 + 4HCl \rightarrow ThCl_4 + 4H_2O$$

Keyin uni suv bilan suyultiriladi. Eritmadan qolgan moddalar tozalab ajratib olinadi. Hosil bo'lgan xlorid kislotali eritma suyultiriladi va pH=5,8 bo'lguncha, NaOH bilan neytrallanadi. Bunda eritmadagi hamma toriy gidrooksidi cho'kmaga tushadi. Bu bilan birga, uranning asosiy qismi (99,3%) va KYEElar ham cho'kadi. Toriy konsentrati toza toriy olishga yuboriladi.

Toriy konsentratining taxminiy tarkibi:

Th — 36,4
KYEE — 7,45
U — 0,74
Fe — 2,21
Ti — 6,73
Si — 4,74



21-chizma. *Monatsit konsentratini ishqor bilan parchalash texnologiyasi.*

P — 0,44
Cl — 0
Kislotada erimasdan qolgan qoldiq — 23.

Filtratdan natriy ishqori bilan KYEE gidroksidlari cho'ktiriladi. Quritilgan lantanoid oksidlarining tarkibi:

Th — 0,05
KYEE — 73
U — 0,005

Fe — 0,02
Si — 0,4
P — 0,1
Cl — 7,9

Bu usulning afzalligi: fosfor birinchi bosqichlardayoq toriy va lantanoidlardan ajralib chiqadi, natijada chiqindi hamda foydali natriy-fosfat mahsuloti hosil bo'ladi.

Kamchiligi: ko'p ishqor sarflanishi va parchalanish darajasining kamroq ekanligi.

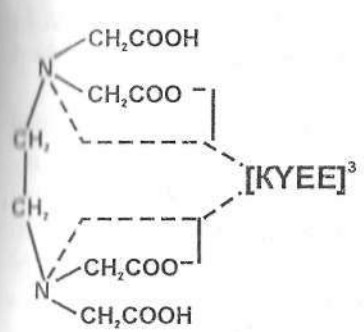
1.5. KYEE larini ajratish usullari

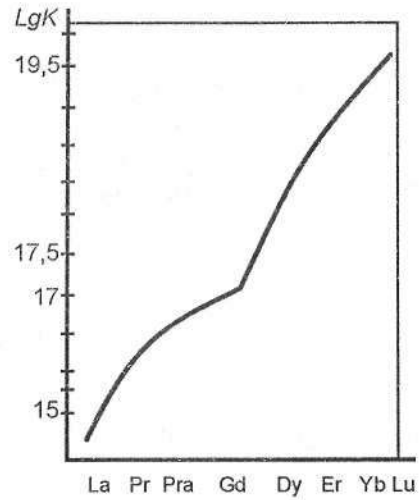
KYEE lari kasrli kristallash va cho'ktirish usullari ko'p bosqichli, ortiqcha mehnat talab qiladigan jarayondir. Hozirgi vaqtda bu usullarning o'rniga ionitlar bilan sorbsiyalash va ekstraksiya usullar qo'llanilmoqda. Shuning uchun ion almashinish va ekstraksiya usullarini ko'rib chiqamiz.

Ion almashinish usuli bilan ajratish. Bu usulda lantanoidlar ajratib olish uchun kuchli kislotali kationidlarda KU—2 ishlatiladi. KU—2 stirol bilan divinilbenzolni polimerizatsiya qilish natijasida hosil qilingan bo'lib , SO_3H faol guruhga ega bo'ladi.

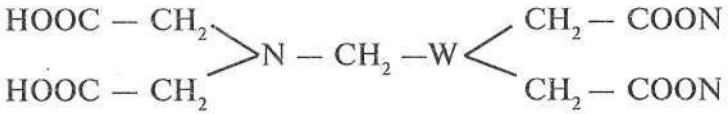
Lantanoidlarning ionidda yutilishi lantandan (La^{+3}) lyutitsiyga (Lu^{+3}) tomon kamayib boradi. Chunki gidratlangan ionlarning o'lchami tartib bo'yicha kamayadi. Ammo KYEE larning ionitlari bir-biriga juda yaqin bo'lgani uchun ion almashtirish usulida ularni ajratish yaxshi samara bermaydi. KYEE larni ajratishda desorbsiya usulini qo'llash esa samaraliroqdir. Bunda desorbsiya jarayonini organik birikmalar bilan KYEE larning komplekslarini hosil qilishi, hamda hosil bo'ladigan komplekslarni barqarorligiga qarab, ajratish mumkinligini kuzatamiz.

Shunga ko'ra lantanoid anionlari komplekslari barqarorligi tartibida desorbsiyalashiga ko'ra har bir sorbsiyalangan zonadan o'tib, ma'lum bir tartib bilan ajraladi. Desorbsiya qilish (yuvish) uchun turli organik birikmalar ishlatiladi. Masalan, nitrilotriuksus kislotasi (HTA) va etilendiamintetrosirka kislotasi (EDTA). Bulardan oxirgisi xromotografik usul bilan KYEE larni ajratishda ko'proq qo'llaniladi. EDTS a — aminokislotalar sinfiga kiradi. Bu modda to'rt asosli kislota bo'lib, ikkita azot bilan bog'langan bo'ladi.





4- grafik. *KYEE larining tartib raqami barqarorlik konstantasiga nisbatan oshishi.*



Uch valentli lantanoidlari EDTA bilan qisqichsimon kompleks hosil qilib, unda azot atomi bilan lantanoid atomlari koordinatsion bog' hosil qiladi.

Bu komplekslarni barqarorlik konstantasi quyidagicha topiladi.

$$(HEDTA)^{3-} + [KYEE]^{3+} \leftrightarrows H[(KYEE)HEDTA]$$

$$K=\{H[(KYEE)EDTA\}\ \{[KYEE]^{3+} \cdot (HEDTA)^{3-}\}$$

Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, KYEE larning tartib raqami oshgan sari barqarorlik konstantasi ham lantan va lyuseniyga qarab oshib boradi (4-grafik). KYEE larning bir-biriga yaqin ikki element orasidagi barqarorlik konstantasi qiymati o'rtacha 2,4 marta farq qiladi. Demak, bundan EDTA kislotasi ionitlardan KYEE larni yuvish uchun eng yaxshi reagent ekanligini ko'rsatadi. KYEE larni bir-biridan ajratib olishda, birinchi kolonna ionit bilan to'yintirish uchun xizmat qiladi, qolganlari esa ajratish uchun xizmat qiladi. Yuvish jarayonida kolonnalarda sorbsiyalash zonalari hosil bo'ladi.

Kolonnalardagi ionitlar avval NH_4^+ yoki $Na^+(NH_4^+$ yoki Na^+- shaklli) ionlar bilan zaryadlanadi. Ajratish kolonnalaridagi ionitlar Cu^{2+}- formasida bo'ladi.

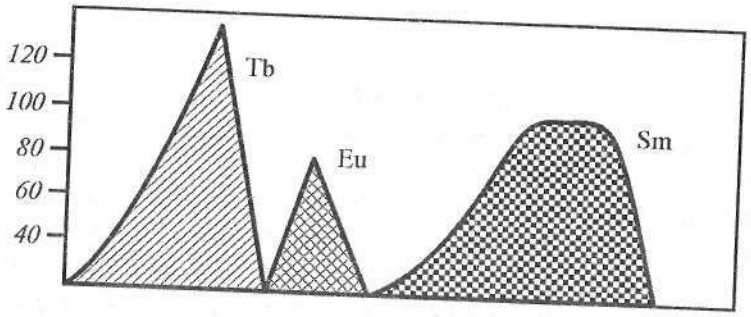
Bunda Cu^{2+} ionlari ionlarni ajralishida sekinlatuvchi rolini bajarib, EDTA bilan komplekslari lantanoidlarnikidan mustahkam bo'ladi. Shuning uchun KYEE lar ionitdan elyuanit bilan ajralishi oson bo'ladi va ularning EDTA bilan ajralib chiqqani esa hosil qiladigan komplekslarni barqarorlik tarkibi bo'yicha amalga oshadi. Ko'pincha yuvish (elyuanit) uchun pH= 4—8,5 ga teng bo'lgan eritma ishlatiladi. Neytrallash uchun NH_4OH qo'llaniladi.

Demak, elyuanit EDTA ning ammoniy tuzlarini tashkil qiladi. $[NH_4(KYEE{\cdot}EDTA)nH_2O$ va kam eruvchi Lu_2 (EDTA)—$5H_2O$ komplekslari bo'lib, 0,5—1 %li EDTA eritmasi ishlatiladi. Yuqori konsentratsiyali eritma bilan yuvish yaxshi natija bermaydi va uning ishlash sharoiti buziladi.

Oz miqdorli konsentratsiyali elyuanit ishlatishdan maqsad, KYEE lar kam miqdorda ishlatilishidadir.

Yuvib olingan tozalanmalar ayrim-ayrim bo'laklar holida yig'iladi, unda birinchi bo'lakda mis ionlarining hammasi, so'ng KYEE larning bo'laklari ular komplekslarining barqarorligiga qarab ajralib chiqishini kuzatish mumkin.

Quyidagi 8-rasmda KYEE lardan uchtasini: terbiy, yevropiy va samariylarni ajralishi ko'rsatilgan. Ko'rinib turibdiki, avval terbiy, so'ng yevropiy va oxirida samariy elementlari yuvilib — ajralib chiqadi.



8- rasm. *Smolada yutilgan terbiy, yevropiy va samariy elementlarini pN = 3,62 da 0,26 molarli ETDS eritmasi bilan ajratib (yuvib) olish egri chiziqlari.*

EDTA eritmasini regeneratsiya qilish uchun unga pH = 0,5 — 1 gacha kislota qo'shiladi.

Natijada lantanoidning kompleks birikmalari buzilib, eritmaga kam eruvchi EDTA cho'kma tushadi. Shunday qilib, xromotografik usul bilan KYEE lar bir-biridan ajratib olinadi.

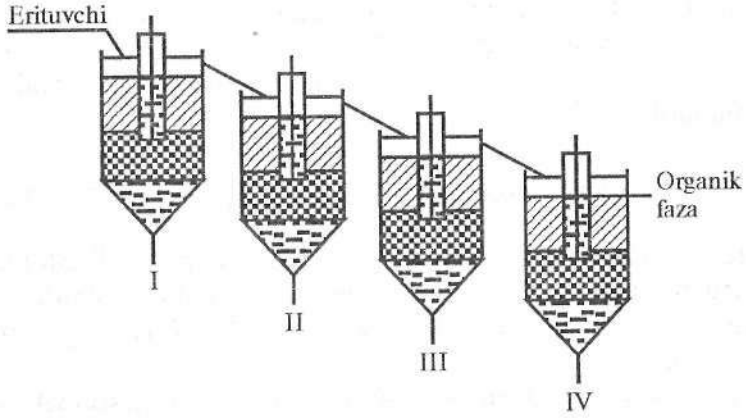
Ekstraksiya usuli. KYEE larni ekstraksiya usulida ajratib olish lantanoidlarning taqsimlanish koeffitsiyentlari organik va suvli eritmalarda metallarning taqsimlanishiga bog'liq bo'ladi. Amalda, ko'pincha, TFB ekstragent sifatida ishlatiladi.

U quyidagicha kompleks ionlarini hosil qiladi — KYEE $(Na_3)_3{\cdot}3TBF$. Eritmadagi lantanoidlarning konsentratsiyasi oshishi bilan taqsimlanish koeffitsiyenti ham oshib boradi. Ekstraksiya usulida ajratish ikki usulda olib boriladi.

1. Bir-biriga qarama-qarshi ishlovchi ekstraktor kolonnalarida yoki aralashtirib — tindirib ishlovchi asboblarda organik va suvli bosqichlarning ajralishiga qarab bo'linadi.

2. Birinchi faza qo'zg'aluvchi, ikkinchi faza esa to'xtalmasdan harakatlanuvchi uskunalarda amalga oshirish.

Birinchi usulda boshlang'ich aralashma ikkita fraksiyaga ajraladi. Chunki aralashma bir qancha elementlar aralashmasidan iborat bo'lib, u bir necha marotaba, ya'ni bir necha bosqichda (n—1) gacha ekstraksiya qilinadi. Bu yerda n — ajralishi kerak bo'lgan elementlar soni.



9-rasm. *Yarim teskari oqimda ekstraksiyalash I, II, III, IV suvli eritma fraksiyalari: 1— aralashtirish kamerasi; 2— tindirish kamerasi.*

Ikkinchi usulda esa birini ekstraktorga boshlang'ich aralashmalar eritmasi quyiladi, qolgan hamma ekstraktorlarda azot kislotasi eritmasi solinadi.

So'ng tizimga organik faza (TBF) yuboriladi, u ekstraktort tizimlaridan birin-ketin oqib o'ta boshlaydi. Bu jarayon yuqoridagi 9-rasmdagidek o'tadi.

Buning natijasida organik faza bilan suvli fazalarning o'zaro to'qnashishi sodir bo'lib, fazalararo elementlarning taqsimlanish muvozanati qaror topadi.

Birinchi ekstraktorlarda tartib raqami kichik bo'lgan element, oxirgi ekstraktorda esa tartib raqami katta bo'lgan element ekstraksiyalanadi. Shunday qilib, bir marta ekstraksiya qilinish natijasida lantanoidlar har bir fraksiyalarda ajralib chiqa boshlaydi. Bu yarim qarama-qarshi usuli kam konsentratsiyali eritmalar uchun yaxshi natija beradi.

Agarda ikki fazalarning ham konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, ya'ni nitrat lantanoidlarining konsentratsiyasi 100—200 gr/l $(KYEE)_2O_3$ va TBF suyultirilmagan bo'lsa, unda aralashtirib tindiruvchi ekstraktorlardan foydalaniladi.

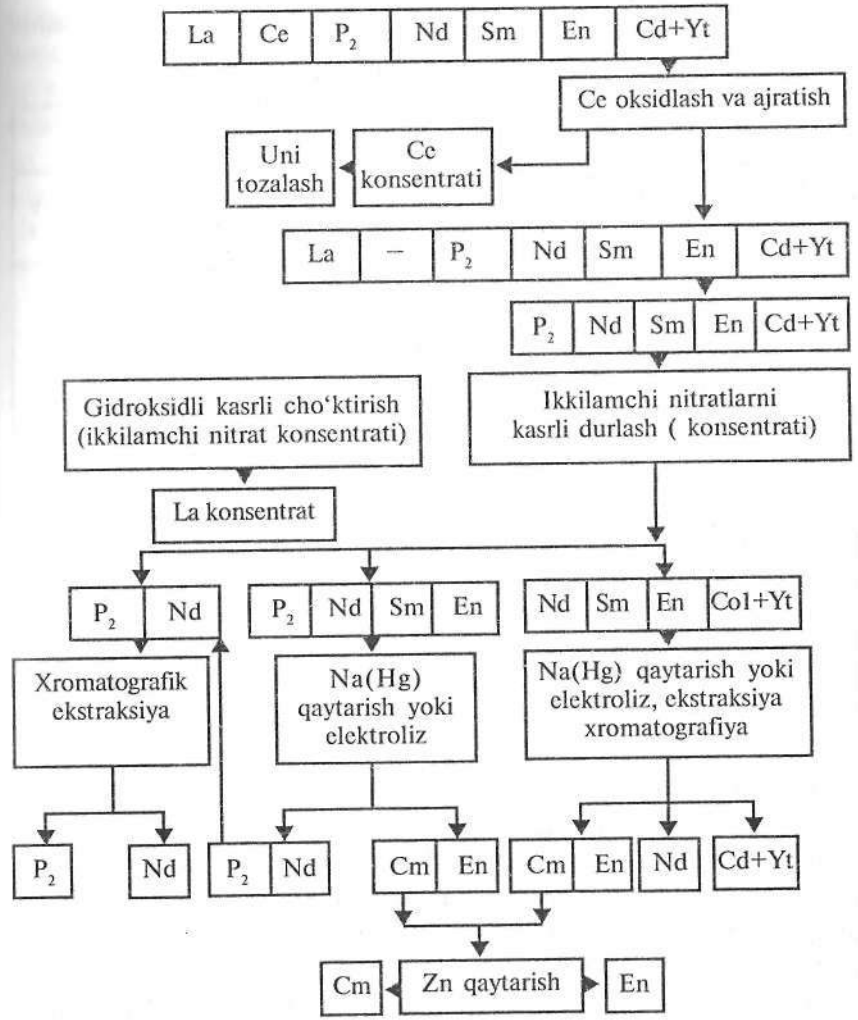
Ekstraksiya usuli katta samarali ishlab chiqarish usuli bo'lib, amalda bu usul keng miqyosda qo'llaniladi.

Niodin proziodim ekstraksiya yoki xromotografik usul ham qo'llaniladi. Keyingi fraksiyalardan ajratib olingan samariy va yevropiy qorishmasi natriy yoki simob bilan aralashtirish usulida ajratiladi. Qolgan uchinchi fraksiyadan elementlarni ajratib olishda esa ion almashinish yoki ekstraksiya va qaytarish usuli bilan ishlatiladi. Bu usulning eng zamonaviy usuli ekstraksiya hisoblanadi.

1.6. KYEE larining umumiy ajratish usullari

Hozirgi vaqtda ajratishning turli usullari qo'llaniladi. Shunday usullardan biri 24-chizmada keltirilgan. Elementlarni ajratib olish uchun boshqa aralashmalardan tozalangan KYEE larning gidroksidlari olinadi.

Avval oksidlash usuli bilan seriy konsentrati ajratib olinadi. So'ng azotli eritmalardan lantan konsentrati cho'ktirib olinadi (kasrli cho'ktirish yoki kristallash orqali). Qolgan elementlar ham shu usulda bir qancha fraksiyalardan ajratib olinadi.



24-chizma. *Seriy guruhidagi elementlarni bir-biridan ketma-ket ajratib olish texnologiyasi.*

2. SKANDIY, ITTIRIY, LANTAN VA LANTANOIDLAR

Lantanidlar (lantanoidlar). Davriy tizimning tartib raqamlari 58—71 bo'lgan elementlari xossalari jihatidan lantanga o'xshash bo'lgani uchun lantanidlar deb ataladi va davriy tizimi jadvalining pastiga alohida joylashtiriladi (9-jadval). Lantanidlarning sirtqi

9-jadval

Lantanidlarning davriy tizimdagi o'rni

	Elementlar	A	Valent-liligi	Elektronlarning taqsimlanishi					
				K s	L sp	M s p d	N s p d f	O s p d	p s
58	Seriy Ce	140,12	III IV	2	2,6	2, 6, 10	2, 6, 10, 1	2, 6, 1	2
59	Prazeodim Pr	140,907	III IV	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10, 2	2, 6, 1	2
60	Neodim Nd..	144,24	III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10, 3	2, 6, 1	2
61	Prometiy Pra	[147] ·	III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10, 4	2, 6, 1	2
62	Samariy Sm	150,35	II III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10, 5	2, 6, 1	2
63	Yevropiy Yey	151,96	III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10, 6	2, 6, 1	2
64	Gadoliniy Gd	157,25	III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10, 7	2, 6, 1	2
65	Terbiy Tb	158,924	III IV	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10, 8	2, 6, 1	2
66	Disproziy Dy	162,5,0	III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10, 9	2, 6, 1	2
67	Golmiy Ho	164,930	III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10,	2, 6, 1	2
68	Erbiy Er ...	167,26	III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10,11	2, 6, 1	2
69	Tuliy Ti ..	168,934	III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10,	2, 6, 1	2
70	Itterbiy Yb .	173,04	II III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10,	2, 6, 1	2
71	Lyutetsiy Lu,	174,97	III	2	2,6	2, 6,	2, 6, 10,14	2, 6, 1	2

qavatlarida ikkitadan, sirtdan ikkinchi qavatlarida esa to'qqiztadan elektron bor. Demak, lantanidlarning barchasida sirtdan birinchi va ikkinchi qavatlar bir xildir. Bu elementlarning farqi faqat sirtdan uchinchi qavatdadir. Bu qavatdagi elektronlar soni 18 dan 32 gacha ortib boradi. Sirtdan birinchi va ikkinchi qavatlari bir xil bo'lgani uchun ular bir-biriga nihoyatda o'xshaydi.

Lantanidlar o'z xossalari jihatidan skandiy, ittriy bilan lantan orasida turadi va 14 ta lantanid bilan bu uch element (hammasi bo'lib 17 element) siyrak yer elementlari deb yuritiladi.

Lantanidlarning qariyb hammasi uch valentlidir. Faqat seriy, prazeodim va terbiy to'rt valentli ham bo'la oladi; samariy, yevropiy va itterbiy esa ikki valentli ham bo'lishi mumkin. Lantanidlar tabiatda lantanga va ittriyga aralashgan holda nihoyatda oz miqdorda uchraydi. Masalan, lyunasit mineralida lantan, seriy va ko'pgina lantanidlar bor. Lantanidlarning ko'pi hozirgacha ayrim va toza holda olinmagan, ko'plari spektral analiz va ba'zilari rentgen analiz yo'li bilan topilgan. Xossalari o'xshash bo'lganidan ularni bir-biridan ajratish qiyin.

Seriy, prazeodim, neodim, yevropiy va samariy kabi bir necha lantanidlar olingan. Ularning ba'zilari lantanga, ba'zilari esa ittriyga ko'proq o'xshaydi. Ularda skandiy guruhdagi elementlardagi kabi, asos xossalari bor. Lantanidlarning ko'pchiligi odatdagi haroratda, ba'zilari esa qizdirilganda suvni parchalaydi va kislotalarda eriydi. Lantanidlarning oksidlari o'tga chidamli bo'ladi va suvda erimaydi, ularning asos xossalari bor. Gidroksidlari suvda oz eriydi, ishqorlarda esa erimaydi, lekin kislotalarda eriydi. Bu elementlardan ba'zilarining oksidlari va ionlari rangli bo'ladi; masalan, neodim oksidi havo rang tusda; Eu, Tb, Er oksidlari pushti; Tu, Rr oksidlari yashil; Sm, Ho, Dy oksidlari sariq tusda; Se, Gd, Yb oksidlari esa rangsizdir. Ularning tuzlari gidrolizlanmaydi, xlorid, sulfat, nitrat, ftorid, fosfat, karbonat va oksalatlari suvda eriydi.

Lantanidlar orasida hozircha ko'proq amaliy ahamiyatga ega bo'lgani seriydir. Gaz lampalarining turlarida 98% toriy oksidi va 2% seriy oksidi bo'ladi, ular turlarning ravshan shu'lalanishiga yordam beradi. Fotografiyada ishlatiladigan magniy kukuniga ozgina seriy nitrat qo'shiladi. Seriy shisha va chinnilarni bo'yash uchun ishlatiladi. Tarkibida seriy bo'lgan temir, alyuminiy va magniy qotishmalaridan chaqmoqtoshlar tayyorlanadi.

Sc 1879- yilda Skandinaviyada olingan. Ammo shundan 8 yil ilgari, ya'ni 1871- yilda D.I. Mendeleyev davriy qonun asosida bu elementning mavjudligini va uning xossalarini oldindan aytib bergan hamda uni «ekabor» (borga o'xshash) deb atagan edi. Ittriy 1794-yilda Shvetsiyada, lantan 1839- yilda, aktiniy esa 1899- yilda topilgan. Bular siyrak elementlar bo'lib, bir necha xil minerallar bilan birga uchraydi, Ac esa U (uran) rudalariga aralash holda bo'ladi. Bu elementlarning sirtqi qavatida 2 tadan, sirtdan ikkinchi qavatida esa to'qqiztadan elektron bor. Ular uch valentli elementlardir (10-jadval).

10-jadval

Skandiy, ittriy, lantan va aktiniy elementlarining xossalari

Elementlar	C. O.	t_c	t_q	Valentliligi
Skandiy Sc	4,26	50°C	2400°C	III
Ittriy Y	5,866	1720°C	(2500)	III
Lantan La	6,2	826°C	1800°C	III
Aktiniy Ac		1700°C		III

Bu elementlar orasida eng ko'p tekshirilgani va bir qadar amaliy ahamiyatga ega bo'lgani lantandir. Aktiniy lantanga o'xshaydi. Bu elementlar alyuminiy kabi uch valentli birikmalar hosil qilsa ham, ammo xossalari jihatidan ishqoriy metallarga o'xshaydi. Bu elementlarning oksidlari suvda amalda erimaydi, ammo suvni biriktirib olib, gidroksid hosil qiladi. Ularning gidroksidlarida asos xossalari bor, ammo $Al(OH)_3$ kabi amfoter emas, ya'ni ishqorlarda erimaydi. Skandiy guruhi elementlarining oksidlari oq kukun holida bo'ladi va ular gidroksidlari hamda karbonatlarini qizdirish yo'li bilan olinadi. Bu elementlarning oksidlari suv bilan birikkanda gidroksidlar hosil qiladi. Tuzlari eritmasiga ishqor yoki NH_3 ta'sir ettirib ham oq iviq cho'kma holidagi gidroksidlar hosil qilish mumkin. Gidroksidlari suvda oz eriydi. Asos xossalari lantanga tomon ortib boradi, shuning uchun $Sc(OH)_3$ kuchli asos.

$Y(OH)_3$ kuchsizroq asos, $Sc(OH)_3$ undan ham kuchsiz asosdir, unda bir oz amfoterlik xossalar bor.

Sc''', Y''', La''' ionlari rangsiz bo'ladi; ularning xlorid, yodid, bromid, nitrat va atsetatlari suvda yaxshi eriydi; ftorid, karbonat va fosfatlari esa oz eriydi.

Bu elementlarning ichida eng ko'p tekshirilgani lantandir. Lantan suyuqlashtirilgan $LaCl_3$ ni elektroliz qilish yo'li bilan olinadi. Lantan oq tusli metall bo'lib, ikki izotopdan iborat. Sun'iy yo'l bilan lantanning 17 ta radioaktiv izotopi olingan. Lantan kimyoviy jihatdan faol element bo'lib, suvni parchalaydi, havoda oksidlanadi, yondirilganda shiddatli yonadi. Lantan oksidi La_2O_3 optik shisha va sir tayyorlashda foydalaniladi.

VI bob
Radioaktiv kamyob elementlar

1. AKTINIY VA AKTINOIDLAR

Radioaktiv kamyob elementlarga Aktiniy va aktinoidlar hamda hamma radioaktiv elementlar kiradi.

Aktiniy. Aktiniy radioaktiv. Yarim yemirilish davri 30 yilga teng, uning bir necha izotopi bor. Bu element hozirgacha yaxshi tekshirilmagan. Tabiatda aktiniy uran rudasida aralash holda uchraydi.

Aktinidlar (aktinoidlar). Davriy tizimda aktiniydan keyin turgan elementlar o'z xossalari jihatidan aktiniyga o'xshagani uchun aktinidlar deb ataladi; ular davriy tizim jadvalining pastiga, lantanidlardan keyin qo'yiladi. Aktinidlar ham, lantanidlar kabi bir oiladan iborat bo'lib, bu oilaga tartib raqamlari 90—103 bo'lgan elementlar kiradi (11-jadval).

Davriy tizimda IV davr elementlarida 18 elektronli bitta qavat, V davr elementlarida 18 elektronli ikkita qavat bor. VI davr elementlarida esa 18 elektronli bitta qavat tuzila boshlab, 32 elektrongacha ortib boradi — lantanidlarda seriydan boshlab, shunday tuzilish paydo bo'ladi.

Xuddi shunga o'xshab, aktiniydan keyingi elementlardan to tartib raqami 103 bo'lgan elementga qadar 18 elektronli yana bitta qavat 32 ga yetguncha ortib boradi. Aktinidlarning ba'zi xossalari lantanidlarning xossalariga o'xshaydi. Bu esa yuqorida aytilganlarning to'g'riligini isbotlaydi. 104-raqamli element kurchatoviy Ku bu qatorga kirmaydi. Aktinidlardan toriy Th 1828-yilda, protaktiniy Re 1918-yilda, uran U esa 1789-yilda topilgan. Boshqalari sun'iy yo'l bilan olingan. Berkliy va undan keyingi elementlar birikmalaridan hozirgacha ajratib olingan emas.

11-jadval

Aktinoidlarning elektron tuzilishi

Tartib raqami	Elementlar	A	Valentligi	Elektronlarning taqsimlanishi							Topilgan yili
				K s	L s p	M s p d	N s p d	O s p d	P s p	Q	
90	Toriy	232,038	II III IV	2	2,6	2, 6 10	2, 6, 10 14	2, 6, 10	2, 6,2	2	1828
91	Protaktiniy	231	III III IV	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1917
92	Uran U	238,03	III IV V	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1789
93	Neptuniy	237	III V V	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1940
94	Plutoniy	242	III IV V	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1940
95	Ameritsiy	243	II III IV	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1944
96	Kyuriy	247	III IV	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1944
97	Berkliy	247	III IV	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1948
98	Kaliforniy	249	III	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1950
99	Eynshteyniy	254	III	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1954
100	Fermiy	253	III	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1954
101	Mendeleyeviy	256	II III	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1955
102	Nobeliy No	256	II III	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1957
103	Lourensiy	257	III	2	2,6	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2,6	2	1957

Toriy yer po'stlog'ining $1 \cdot 10^{-3}$ foizini, uran esa $2 \cdot 10^{-5}$ foizini tashkil etadi. Uranning eng muhim rudalari uranit U_3O_8, ya'ni $UO_2 \cdot 2UO_3$ va karnotit $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$ dir. Toriyning asosiy minerallari torianit ThO_2 bilan torit $ThSiO_4$ dir. Uran rudalarida toriy, oz miqdorda protaktiniy va nihoyatda oz miqdorda neptuniy hamda plutoniy bo'ladi.

Bular orasida eng yaxshi tekshirilgani uran va toriy edi. Ammo ularning ko'pchiligi atom energiyasidan foydalanish nuqtai nazaridan katta ahamiyatga ega va hozir yanada faollik bilan tekshirilmoqda. Davriy tizimning barcha elementlari orasida hozirda yanada faollik bilan tekshirilgani plutoniy deyish mumkin.

Bu elementlarning hammasi og'ir metallar, yadrolari beqaror bo'lganidan radioaktivdir. Ularning bir necha izotopi ham bor.

Toriy tuzlarini elektroliz qilib toriy olinadi. U tuz ta'siriga chidamli, kulrang tovlanadigan oq metalldir. Toriy kislotalarda eriydi, ishqorlarda esa erimaydi. Kislorod, oltingugurt, uglerod, azot va galogenlar bilan qizdirilganda birikadi. Toriy o'z birikmalarida 2, 3 va 4 valentli bo'ladi. Eng barqaror birikmasi 4 valentli birikmasidir. ThO_2 suvda erimaydi. $Th(OH)_4$ ham suvda erimaydi, unda asos xossalari borligidan kislotalarda erib, Thg" g" tuzlarini hosil qiladi. Thg" g" rangsiz bo'ladi, tuzlarining eritmalari esa gidrolizlanadi. Toriyning nitrat va sulfatlari suvda yaxshi eriydi, fosfat va oksalatlari esa oz eriydi. Toriyning sulfat va nitratlari ko'pgina kompleks birikmalar hosil qiladi, bu kompleks birikmalar yaxshi tekshirilgan. Toriyning radioaktivligini 1898-yilda Mariya Kyuri topgan.

Toriy ilgari gaz lampalarining to'rlarini tayyorlash uchun ishlatilar edi. Hozir esa toriydan atom energiyasi olishda foydalanilmoqda.

Uranning tuzlari elektroliz qilinib, uran olinadi. U havorang tovlanadigan oq metalldir; solishtirma og'irlign 18,3 ga teng; t_c =1138°C; suvga ta'sir etadi. Uran kislotalarda erib, tuzlar hosil qiladi, ishqorlarda esa erimaydi; kislorod, oltingugurt, uglerod, azot va galogenlar bilan qizdirilganda birikadi. Uran o'z birikmalarida 2, 3, 4, 5 va 6 valentli bo'lib, eng barqaror birikmalari 6 valentli birikmalaridir. UO_2 jigarrang tusli, UO_3 esa qizg'ish-sariq tusli modda. Uran tabiatda, ko'pincha, shu ikkala oksidining birikmasi $UO_2 \cdot 2UO_3 = U_3O_8$ holida uchraydi va uran uranati $U(UO_4)_2$ deb ataladi. U_3O_8 isitilganda suvda erib, uranat

kislota H_2UO_4 hosil qiladi; uranat kislotada, amfoterlik xossalari bor, lekin uning asoslik xossalari ortiqroq bo'lgani uchun ishqorlar ta'siridan deyarli erimaydi; kislotalarda erib, uranil UO_2^{2+} tuzlarini hosil qiladi.

Shuning uchun H_2UO_4 ko'pincha, $UO_2(OH)_2$ shaklida yoziladi. Uranil tuzlarining ko'pchiligi suvda eriydi. Uranil tuzlari eritmasiga ishqorlar ta'sir ettirilsa, uranatlar va diuranatlar hosil bo'ladi. Uranatlar, odatda, $MgUO_4$ holida emas, balki diuranat $M_2U_2O_7$ holida bo'ladi. Ular suvda erimaydi. Uranning hamma birikmalari zaharlidir; Uranning ko'pgina tuzlari kompleks birikmalar hosil qiladi. Uning 15 ta izotopi ma'lum, hammasi radioaktiv.

Uranning radioaktivligi aniqlanishi bilan radioaktivlik jarayoni va radioaktiv elementlar topila boshlandi. Uranning yarim yemirilish davri 4500000000 yilga teng. Tabiiy uran uch izotopdan iborat: U^{238} 99,27%', U^{235} 0,72% va U^{234}.

Uranatlar sabza rang tusli bo'lganidan shisha va chinni bo'yog'i sifatida; shuningdek, sarg'ish-jigar rang fotosuratlar olishda ishlatilar edi, hozir esa urandan, asosan, atom energiyasi olishda foydalaniladi.

Neptuniy Np. Neptuniy davriy tizimda urandan keyingi birinchi elementdir. Unga Neptun planetasining nomi berilgan. Neptuniy tabiatda oz miqdorda uranga aralash holda (U^{238}:Np^{237}= $1{,}8{:}10^{-12}$)uchraydi. Neptuniyning izotoplari ko'p, ulardan biri, masalan, massa soni 239 bo'lgan U^{239} ning p—yemirilishidan hosil bo'ladi. U^{238} ni deytronlar bilan bombardimon qilib ham neptuniy izotoplari hosil qilish mumkin.

Neptuniy havoda sekin oksidlanadigan, kumushday oq metalldir; uning solishtirma og'irligi 19,5 ga teng; t_c =640°C.

Neptuniy xiyla kuchli elektromusbat metall bo'lib, alyuminiy yonida turadi, lekin undan bir oz passiv.

Neptuniy o'z birikmalarida 3, 4, 5, 6 va 7 valentli bo'ladi, ammo eng barqaror birikmalarida 4 va 6 valentlidir. Neptuniy boshqalariga qaraganda, uranga eng ko'p o'xshaydigani, lekin 4 valentli neptuniy birikmalari 4 valentli uran birikmalaridan, 6 valentli neptuniy birikmalari esa 6 valentli plutoniy birikmalaridan barqarorroqdir. Neptuniyning shu xossasidan foydalanib, uni uran va plutoniydan ajratish mumkin.

Neptuniy oksid NpO_2 jigarrang kristallardan iborat moddadir. Neptuniyning Np_2O_8, ya'ni $NpO_2 \cdot 2NpO_3$ kabi oksidi ham bor.

Nr" "ning tuzlari eritmasiga NH_3 ta'sir ettirib, neptuniy gidroksid $Np(OH)_4$ olish mumkin, bunda u yashil iviq cho'kma holida hosil bo'ladi. Bu amfoter gidroksiddir, uning asoslik xossalari ortiqroq bo'lgani uchun kislotalarda yaxshi erib, tuzlar hosil qiladi.

6 valentli neptuniy birikmalarida NpO_2^{2+} neptunil ionlari bo'ladi.

4 valentli neptuniy birikmalari sabzirang, 3 valentli neptuniy birikmalari pushti, 5 valentli neptuniy birikmalari esa havorang tusli bo'ladi.

Np" " o'z-o'zini oksidlashi va qaytarishi mumkin, bunda 4 valentli va olti valentli neptuniy birikmalari hosil bo'ladi.

Plutoniy Ru. Plutoniy davriy tizimda neptuniydan keyinda turadi. Unga Pluton planetasining nomi berilgan. U yaqinda topilgan bo'lsa-da, atom energiyasi olishda muhim element bo'lganidan, hozir uni barcha elementlar orasida eng yaxshi tekshirilgan element deyish mumkin. Quyidagi 12-jadvalda plutoniyning izotoplari ko'rsatilgan:

12-jadval

Plutoniyning izotoplari

Izotopi	Yemirilishi	Yarim yemirilish	Izotopi	Yemirilishi	Yarim yemirilish
Pu^{232}	E, α	36 daqiqa	Pu^{240}	α	6580 yil
Pu^{234}	E, α	9 soat	Pu^{241}	β, α	13 yil
Pu^{235}	E, α	26 daqiqa	Pu^{242}	α	333 ming yil
Pu^{236}	α	2,85 yil	Pu^{243}	β	5 soat
Pu^{237}	E	40 ko'p	Pu^{244}	α	$7{,}6 \cdot 10^7$ yil
Pu^{238}	α	86,4 yil	Pu^{245}	β	10 soat
Pu^{239}	α	24400 yil	Pu^{246}	β	11 kun

Bularning orasida eng barqarori Pu^{244} dir. Pu^{239} g'oyat oz miqdorda uran rudalariga aralash holda (ruda: $Pu^{239} = 4{:}\ 10^{-14}$) uchraydi. Kosmik nurlar bilan kelgan neytronlar va uranning yemirilishidan chiqqan neytronlar tabiiy U^{238} ga yutiladi, buning natijasida tabiatda plutoniy hosil bo'lib turadi.

Birinchi yadro reaktori Chikagoda 1942- yili ishga tushirildi va unda plutoniy sintez qilina boshlandi. Ammo u vaqtda grammning milliondan bir ulushi misdoridagi plutoniy bilan ish olib borilib, uning xossalari ultramikrokimyoviy usulda ancha mukammal tekshirilgan edi. Hozir bir necha kilogramm miqdorida plutoniy olinmoqda.

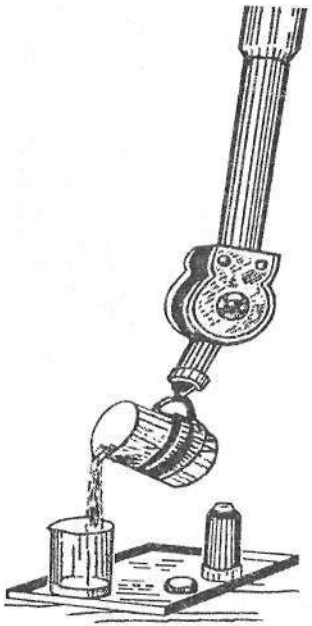
Plutoniy ko'kimtir tovlanadigan oq metalldir, uning solishtirma og'irligi 16,4—19,8 ga teng; tc = 640°C. Plutoniy qizdirilganda kengaymay, balki torayadi. Hozircha uning eng muhim izotopi X-Pu^{239} dir. Yadro reaktorlarida olinadigan asosiy modda ana shu. U^{238} suyet neytronlarni tutadi, so'ngra 2β — yemirilishda Pu^{239} hosil bo'ladi:

$$U^{238}(n,\gamma)U^{239} \xrightarrow[23m]{\beta^-} Np^{239} \xrightarrow[2,3k]{\beta^-} Pu^{239}$$

Plutoniy o'z birikmalarida 3, 4, 5, 6 va 7 valentli bo'ladi. Eng barqaror birikmalari 4 valentli plutoniy birikmalari bo'lib, 7 valentli birikmalari beqarordir; yaqinda $Ba_3(P_4O_5)_2 \cdot n$ olingan.

PuO_2 — sarg'ish-jigarrang kristallardan iborat modda, PuO va Pu_2O_3 ham bor. Bulardan eng muhim va barqarori PuO_2 dir. Pu^{+4}: ning tuzlari eritmalariga NH_3 mo'l qo'shilganda, och yashil tusli iviq cho'kma $Pu(OH)_4$ hosil bo'ladi. $Pu(OH)_4$ amfoter modda bo'lib, asoslik xossalari ozgina ortiqroq.

6 valentli plutoniy birikmalarida PuO_2 plutoniy ioni bo'ladi. Plutonil tuzlarining ko'pchiligi suvda eriydi, ammo Pu^{+4} ioni Pu^{+2} ga aylanadi. Pu^{+3} havo rang, Pu^{+4} esa pushti tuslidir; 5 valentli plutoniy rangsiz, 6 valentli plutoniy esa qizg'ish-sariq birikmalar hosil qiladi. 1944- yilda ameritsiy (№ 95) va kyuriy (№ 96), 1949- yilda berkliy (№ 97), 1950- yilda kaliforniy (№ 98), 1954- yilda eynshteyniy (№ 99) va fermiy (№ 100), 1955- yilda mendeleyeviy (101), 1957- yilda esa nobeliy (102), 1961- yili lourenskiy (№ 103) va 1967- yili Dubna olimlari tomonidan kurchatoviy (104) sintez qilindi. Hozir ular 105 — elementni kashf etish ustida ish olib bormoqdalar.



10-rasm. Mashina-qo'l.

Demak, hozircha 12 ta transuran element ma'lum. Lekin ularning izotoplari 100 tadir. Faqat keyingi ikki yil ichida 40 ga yaqin izotop topildi. Aktinidlar — 103 tartib raqamli lourensiy bilan tamom bo'ladi, 104 — kurchatoviy

Ku IV guruhi elementi bo'lib, aktinidlar orasiga kirmaydi. Avval olimlar elementlarning atom og'irliklari ortgan sari barqarorligi kamayib boradi, shuning uchun yangi transuran elementlarini sintez qilib bo'lmas, deb o'ylar edilar. Endilikda esa 32 elektronli qavatdan 50 elektronli qavatga qadar qurilib borishi ehtimolligi aniqlandiki, bu narsa yana xiylagina yangi elementlarni sintez qilish mumkin, degan gipotezalarni tug'dirmoqda.

Radioaktiv elementlar ultramikrokimyoviy usul bilan tekshiriladi. Ultramikrokimyoviy usulning odatdagi usuldan farqi yo'q, ya'ni ularning prinsipi bir xil, lekin tekshiriladigan moddalar konsentratsiyasi nihoyatda oz, shuning uchun tekshiruvlar ko'lami kichik, ish texnikasi va asboblar boshqachadir. Ba'zi tekshiruvlar pleksiglasdan yasalgan shkaflar ichida qo'lqoplar bilan, ba'zilari esa mashina-qo'llar (10-rasm) bilan bajariladi. Bu metodda grammning milliondan va yuz milliondan bir ulushlari bilan ish olib boriladi, eritmalarining hajmi 10^{-3} — 10^{-6} ml bo'ladi; bunday kichik miqdorlar uchun ultramikrotarozilar, diametri 0,1 — 1 mm bo'lgan kapillyar naychalardan yasalgan idishlar va probirkalar hamda mikroskop ishlatiladi. Lantanidlar va aktinidlarning o'zaro o'xshashliklari valentliklariga asoslangan edi, lekin so'nggi ilmiy tadqiqotlar ba'zi aktinidlarning valentliklari uchdan kattaligini, ba'zilarining valentliklari esa uchdan kichikligini ko'rsatdi. Masalan, Cm va Bk ni to'rt valentli, Md va No ni ikki valentli bo'la olishi, Np va Pu ni yetti valentli bo'lishini ko'rsatish mumkin. Ehtimol, Pu sakkiz valentli birikma hosil qilishi mumkin, degan fikrlar ham bor. Bu, albatta, davriy qonunga bog'liq va shu qonun bilan isbot etilajak.

2. TEXNETSIY

Texnetsiy (Technetium) Tc, A = 99. D. I. Mendeleyev elementlar davriy tizimini tuzishda 43 tartib raqam joyini bo'sh qoldirib, unga qo'shilishi kerak bo'lgan elementni ekamarganes deb atadi va uning asosiy xossalarini oldindan aytib berdi. Bu element birinchi marta 1937- yilda sun'iy yo'l bilan (molibdenni deytronlar bilan bombardimon qilish orqali) hosil qilinib, unga texnetsiy degan nom berildi. Texnetsiy sun'iy radioaktiv elementdir, u yer qobig'ida hozirgacha topilgan emas, ammo turli yadro reaksiyalari orqali g'oyat ko'p izotoplari ($_{43}Tc^{92}$—$_{43}Tc^{107}$) olingan. Masalan, yadro reaktorlarida uran, toriy va

plutoniyning zanjir reaksiyalarida texnetsiy hosil bo'ladi, uning Quyosh atmosferasida ham borligi aniqlangan. Texnetsiy metallining solishtirma og'irligi 11,5 ga teng. Texnetsiy barcha metallar orasida eng yuqori haroratga egadir; u o'z xossalari jihatidan marganesga va ko'proq reniyga o'xshaydi. Texnetsiy ham o'z birikmalarida 4, 6 va 7 valentli bo'ladi. $KmnO_4$ kabi $KTcO_4$ — kaliy pertexnetat ham kuchli oksidlovchi moddadir. Uning korroziyaga eng yaxshi ingibitorligi aniqlangan.

3. RADIY

Radiy (Radium) Ra, A=[226]. Radiy yer qobig'ining $1 \cdot 10^{-10}$% ini tashkil etadi. U uran rudalarida, ba'zi mineral suvlarda, burg'ilangan quduqlarda juda oz miqdorda uchraydi. Masalan, bir *t* uran rudasida 0,2—0,3 *g* radiy bo'ladi. Radiyni 1898- yil Mariya Kyuri kashf etdi va radioaktiv bo'lgani uchun «radius» deb atadi. Lotincha «radius» so'zi «nur» demakdir. Bu elementning tabiatda mavjudligini 1871- yil D. I. Mendeleyev avvaldan aytgan edi.

Mariya Kyuri radiyning xloridi RaCl ni oldi. Toza metall radiy 1910- yilda olindi. Radiyning tabiiy va sun'iy izotoplari bo'lib, eng muhimi va eng katta yarim yemirilish davriga ega bo'lgani Ra^{226} dir. U U oilasiga kiradi. Radiy kumushday oq yaltiroq metall. C. o. 6, t_c — 960°, t_{qay} = 1140°C. Radiy α — va γ faol. Uning 1 grammi 1 sekundda 37 mlrd. (bir kyuri) α — zarra chiqaradi, 1 soatda 137 *kall* issiqlik beradi. Yarim yemirilish davri 1622 yil. Radiyning yemirilishidan geliy va radon hosil bo'ladi:

$$_{88}Ra^{226} \rightarrow {}_{86}Ra^{22} + {}_{2}He^{4}$$

Radiy kimyoviy faol metall, uning faolligi bariynikidan ortiq. U havoda kislorod va azot bilan birikkanidan usti oksid RaO va nitrid Ra_3N_2 parda bilan qoplanadi. Uglerod, vodorod bilan ham oson birikadi. Suvga shiddatli ta'sir etib, $Ra(OH)_2$ hosil qiladi. Bu suvda yaxshi eriydigan kuchli ishqor. Radiy xlorid $BaCl \cdot 2H_2O$ bromid $RaBr_2 \cdot 2H_2O$ suvda yaxshi eriydi. Karbonat $RaCO_3$ va sulfat $RaSO_4$ deyarli erimaydi. Radiy sulfat bariy sulfatga qaraganda ham oz eriydi. Tirik jismga radiy nurlari fiziologik ta'sir etadi. To'qimalarni yemiradi, bakteriyalarni o'ldiradi. Radiy tibbiyotda rak va turli teri kassaliklariga qarshi ishlatiladi. Ishlab chiqarishda turli avtomatik asboblarda qo'llaniladi.

VII bob
Nodir metallar

1. OLTIN VA KUMUSHNING XUSUSIYATLARI HAMDA ISHLATILISHI

Nodir metallar qatoriga ruteniy, rodiy, palladiy, osmiy, iridiy, platina, kumush va oltin kiradi. Bu elementlar kimyoviy ta'sirga chidamli hisoblanadi.

Oltin va kumush sariq va oq rangli metallardir. Ular o'zlarining yassilanishi va cho'ziluvchanlik xususiyatlari bilan boshqa metallardan ajralib turadi, ularning chegaralari to'g'ri kub shaklidagi panjaraga ega.

Oltin metallidan 0.001mm gacha qalinlikdagi zar qog'ozlar va diametri 0.004 mm bo'lgan simlar yasash mumkin. Oltin metallining issiq o'tkazuvchanligi yuqori bo'lib, bu xossalari bilan mis va kumushdan keyingi o'rinda turadi.

Oltin va kumushning kristallik panjarasi o'lchami bir-biriga juda yaqin bo'lgani uchun cheksiz ravishda aralashmalar hosil qiladigan qotishmalar tayyorlash imkonini beradi.

Oltin va kumushdan yo'g'onligi 0,001mm bo'lgan sim olish mumkin. Oltin — sarig', kumush esa oq rangli metall.

Oltin va kumushning asosiy fizik xossalari 13-jadvalda keltirilgan.

13-jadval

Oltin va kumushni fizik xossalari

Xususiyatlar	Au	Ag
Atom tartib raqami	79	47
Atom og'irligi	196,967	107,868
Zichligi (20°C da) g/sm³	19,32	10,49
Kristall reshetkasining doimiyligi, nm	0,40786	0,40862
Atom radiusi, nm	0,144	0,144
Erish harorati, °C	1064,4	960,5

Jadvalning davomi

Qaynash harorati, °C	2880	2200
Issiqlik sig'imi (25°C da), k J(mol)	25,2	25,4
Erish issiqligi, kJ/mol	12,5	11,3
Bug'lanish issiqligi, kJ/mol	368	285
Issiqlik o'tkazuvchanligi (25°C),Qt (mk)	315	433
Solishtirma elektr qarshiligi (25°C), m k Om.sm	2,42	1,61
Moos shkalasi bo'yicha qattiqligi (olmos=10)	2,5	2,7

2. OLTINNING KIMYOVIY XUSUSIYATLARI

Oltin — asl metall. Oltin yuqori haroratda ham vodorod, kislorod, azot, oltingugurt va uglerod bilan birikmaydi.

Oltin galogenlar bilan birikadi: brom bilan uy haroratida; ftor, xlor va yod bilan qizdirilganda birikma hosil qiladi.

Oltinni suvli eritmasini elektrod potensiali nisbatan yuqori:

$$Au \rightarrow Au^{+}+e,\ \varphi_0 = +1{,}88B;$$

$$Au \rightarrow Au^{3+}+3e,\ \varphi_0 = +1{,}58B$$

Shuning uchun oltin ishqorda: sulfat, nitrat, xlorid va organik kislotalarda erimaydi.

Oltin kuchli oksidlovchilar ishtirokida mineral kislotalarda eriydi. Masalan: kuchli sulfat kislotasida, yod kislotasi — H_5IO_6 nitrat kislotada marganes (IV)oksid ishtirokida, shuningdek, qaynoq suvsiz selen kislotasi — H_2SeO_4 da eriydi, chunki bular kuchli oksidlovchi hisoblanadi. Oltin zar suvda, xlor bilan to'yintirilgan xlorid kislotasida, ishqoriy muhitda sianidlar eritmasida va kislorod ishtirokida ishqoriy hamda ishqoriy yer metallarida eritmaga o'tishi mumkin.

I.P. Plaksin va M.A. Kojuxovalarning ma'lumoti bo'yicha, tiomochevina eritmasida oksidlovchi temir xlorid yoki sulfat (III) ishtirokida oltin eritmaga o'tadi. Oltinni erituvchilaridan qo'shimcha xlorli va bromli suvni: yodning kaliy yoddagi eritmasini yoki yod kislotasini ko'rsatish mumkin.

Oltin birikmalarda +1 va +3 valentda bo'ladi. Oltinning hamma birikmalari eritmada qizdirilganda metall holiga oson qaytariladi.

Oltinning bir valentli birikmalari. Oltinni (1) oksidi — Au_2O gunafsha rangli modda bo'lib, kuchli asos xossasiga ega, 200°Cdan yuqorida elementlarga parchalanadi:

$$2Au_2O = 4Au+O_2$$

Au_2O suvda erimaydi, nam holda oltinga va Au_2O_3 ajraladi:

$$3Au_2O = 4Au+ Au_2O_3$$

Oltin oksidini olish uchun ishqor eritmasiga AuCl qo'shiladi:

$$:AuCl+KOH = AuOH+KCl$$

Hosil bo'lgan gidrooksidni sekin qizdirilsa (200°C dan oshmasligi kerak), Au_2O hosil bo'ladi.

Oltin gidrooksid (1) kuchli ishqor eritmasida erib, aurit hosil qilishi mumkin, masalan:

$$Na[Au(OH)_2]$$

Oltin (1) xlorid olish uchun oltin (III) xloridni (180—90°C gacha) asta qizdirish kerak:

$$AuCl_3 = AuCl+Cl_2$$

$$3AuCl = 2Au+AuCl_3$$

Kuchli ishqoriy metall xloridida AuCl eritmaga o'tib, kompleks anion hosil qiladi $AuCl_2^-$:

$$AuCl + Cl^- = [AuCl_2]^-$$

Bu anionlardan oltin ajralib, oltin (III) kompleks anionini hosil qilishi mumkin:

$$3[AuCl_2]^- = 2Au+[AuCl_4]^- +2Cl^-$$

Oltin (I) bromid xususiyatlari bo'yicha AuCl ga o'xshaydi. Uni olish uchun $AuBr_3$ 200°C dan yuqoriroq haroratda qizdiriladi. Harorat 250°C dan oshsa, elementlarga ajraladi. Ishqoriy metallning bromli eritmasida $AuBr_2$ erib, $[AuBr_2]^-$ kompleks anion hosil qiladi.

Oltin (I) yodid AuI_3 ning xona haroratida parchalanishidan hosil bo'ladi. AuI qizdirilganda yengil parchalanadi. AuI yodit-ion ishtirokida erib, kompleks $[AuI_2]^-$ hosil qiladi.

HI yoki KI eritmaga yod eritmasini qo'shib, mayda oltin zarrachalarini eritib, kompleks AuI_2^- ioni hosil qilish mumkin.

$$2Au+I_2+2I^- = 2AuI_2^-$$

Au (I) yodid eritmalari oltini bor chiqindilarni qayta ishlashda qo'llaniladi.

Oltin (I) sulfid Au_2S olish uchun K $[Au(CN)_2]$ ga kislota va vodorod sulfid qo'shish kerak:

$$2[Au(CN)_2]^- + 2H_2S = Au_2S+4HCN$$

Oltin sulfid suvda va kuchsiz kislotalarda erimaydi, ammo ishqoriy metall sulfidi eritmasida eriydi, $[AuS]^-$ va $[AuS_2]^{3-}$ kompleks hosil qiladi. Kislotali muhitda kompleks parchalanib, oltin sulfid cho'kmaga tushadi:

$$2[AuS]^- +2H^+ = Au_2S+H_2S$$

Au_2S 240°C gacha qizdirilsa, elementlarga parchalanadi.

Natriy, kaliy va kalsiyning sianidli kompleksi yaxshi eriydigan bo'lgani sababli, metall holidagi oltinni havo kislorodi ishtirokida eritmaga o'tkazishda qo'llaniladi:

$$4Au+8NaCN+O_2+2H_2O = 4Na[Au(CN)_2]+4NaOH$$

Bu reaksiya asosida oltinni eritmaga o'tkazish amalga oshiriladi.

$Au(CN)_2^-$ anioni kislotali muhitda qizdirilganda, suvda erimaydigan oltin sianid hosil bo'ladi:

$$[Au(CN)_2]^- +H^+ = AuCN+HCN$$

Oltin sianidli suvda, suyultirilgan kislotalarda erimaydi, ammo ishqoriy metallar sianidida erib, kompleks tuz hosil qiladi:

$$AuCN+CN^- = [Au(CN)_2]^-$$

Oltinni eritmaga o'tkazishda oltinning tiomochevina kompleksi $Au[CS(NH_2)_2]_2^+$ katta ahamiyatga ega. Uni olish uchun sof oltinni tiomochevina kislotasi Fe (III) ioni eritmasi ishtirokida eritiladi:

$$Au+2CS(NH_2)_2+Fe_3^+ = Au[CS(NH_2)_2]_2^+ +Fe^{2+}$$

Tiomochevina kompleksi kationli hisoblanadi. Tiomochevina oltinni anionitli smoladan desorbsiya qilishda asosan qo'llaniladi.

Oltinning uch valentli birikmalari. Oltin (III) oksid — Au_2O_3 suvda erimaydigan to'q qoramtir poroshok, uni $Au(OH)_3$ gidrooksididan olinadi. $HAuCl_4$ kuchli eritmasiga kuchli ishqor ta'sir qilib, $Au(ON)_3$ olinadi, uni fosfor (V) oksidi ustida quritilganda, AuO(OH) poroshogi hosil bo'ladi va uni 140°C gacha sekin qizdirganda, suvini yo'qotadi va Au_2O_3 hosil bo'ladi. Agarda 160°C ga yaqin qizdirilsa, elementlarga ajraladi. Oltin (III) gidrooksid amfoter xususiyatiga ega. Ayrim hollarda uni oltin kislotasi deb ham atashadi. Uning tuzlarini auritlar deyiladi, tuziga kuchli ishqor ta'sir etib olinadi:

$$Au(OH)_3+NaOH = Na[Au(OH)_4]$$

Auritli tuzlari suvda yaxshi eriydi.

Oltin gidrooksidiga kuchli kislota qo'shilsa, uning tuzi hosil bo'ladi:

$$Au(OH)_3+4HCl = H[AuCl_4]+H_2O;$$

$$Au(OH)_3+4HNO_3 = H[Au(NO_3)_4]+3H_2O$$

Oltin (III) xloridni olish uchun oltin poroshogiga xlor gazini 240°C da ta'sir etiladi. Hosil bo'lgan xloridni sovitib, qizil kristal holidagi tuz hosil qilinadi. AuCl suvda eriydi va qo'ng'ir-qizg'ish rangli eritma hosil bo'ladi:

$$AuCl_3+H_2O = H_2[AuOCl_3]$$

Oltin (III) kompleks anion hosil qilish xususiyatiga ega.

Oltinning (III) xlorid eritmasiga xlorid kislotasi qo'shilsa, oltinning xloridli kislotasi $H[AuCl_4]$ hosil bo'ladi.

$$H_2[AuOCl_3]+HCl = H[AuCl_4]+H_2O$$

Hosil bo'lgan eritma sariq rangli bo'ladi.

Oltinning xloridli kislotasi metall holidagi oltinga xlor bilan to'yingan xlorid kislotasi ta'sir etib ham olish mumkin:

$$2Au+3Cl_2+2HCl = 2H[AuCl_4]$$

Oltinni xloridli kislotasi eritmasi qizdirilsa, suvining bir qismini yo'qotib, $H[AuCl_4] \times 4H_2O$ kristalli gidratini hosil qiladi. Bu tuz suvda yaxshi eriydi va oltinni tozalashda qo'llaniladi.

Oltinning xloridli eritmalariga qaytaruvchilardan shavel kislotasi, chumoli kislotasi, qalay (II) xlorid, uglerod, uglerod (II) oksid, oltingugurt (IV) oksid va boshqalar qo'shganda: reaksiya quyidagicha kechadi:

$$2\ H[AuCl_4]^- + 3H_2C_2O_4 = 2Au + 6CO_2 + 8Cl^- + 8H^+;$$

$$4[AuCl_4]^- + 3C + 6H_2O = 4Au + 3CO_2 + 16Cl^- + 12H^+;$$

$$2[AuCl_4]^- + 3SO_2 + 6\ H_2O = 2Au + 3SO_4^{2-} + 8Cl^- + 12H+.$$

Vodorod peroksid oksidlovchi xususiyatga ega bo'lishiga qaramay, oltinni xloridli eritmasiga ta'sir etilsa, oltin qaytariladi va cho'kmaga tushadi:

$$2AuCl_4^- + 3H_2O_2 = 2Au + 8Cl^- + 6H^+ + 3O_2$$

Oltinni tozalashda (affinaj) xloridli eritmalar, oltinni cho'kmaga tushirishda asosan temir (II) sulfat qo'llaniladi.

Oltinning kuchsiz eritmalaridan cho'kma hosil bo'lmay, kolloid eritma paydo bo'ladi. Buni quyidagi tenglamada ko'rish mumkin:

$$2H[AuCl_4] + 3SnCl_2 = Au + 3SnCl_4 + 2HCl$$

Bu reaksiyani oltinni ozi bo'lgan eritmani tekshirishda qo'llaniladi. Eritmadagi oltin miqdoriga qarab eritma qizil, havorang va boshqa rangda bo'lishi mumkin. Kolloid eritmalardan oltinni qaytarishda gidrazin, formaldegid va boshqalar qo'llaniladi.

Au (III) galogenlaridan AuJ_3 suvda erimaydigan to'q ko'kish rangli bo'ladi, uni olish uchun, masalan, oltinning xloridli kislotasiga kaliy yodid qo'shib olish mumkin:

$$AuCl_4^- + 3J^- = AuJ_3 + 4Cl^-$$

Oltin (III) CN^- ion bilan kompleks anion hosil qiladi. KCN eritmasiga $AuCl_3$ qo'shilsa, rangi o'zgaradi, natijada $[Au(CN)_4]_3^-$ anion hosil bo'ladi.

Oltin (III) sulfid Au_2S_3 qora poroshok bo'lib, 200°C dan yuqori haroratda parchalanadi.

Oltin sulfidni olish uchun $AuCl_3$ ga vodorod sulfidi qo'shiladi. Oltin (III) sulfid HCl va H_2SO_4 da erimaydi, ammo zar suvida, kaliy sianid eritmasida eriydi.

Au_2S_3 ga natriy sulfid eritmasi qo'shilsa, eruvchi tioaurat hosil bo'ladi:

$$Au_2S_3 + Na_2S = 2Na\ AuS_2$$

Bu birikma quyidagicha parchalanishi mumkin:

$$NaAuS_2 = NaAuS + S$$

NaAuS suv ta'sirida gidrolizlanadi:

$$2NaAuS + H_2O = Au_2S_3 + NaSH + NaOH$$

3. KUMUSHNING KIMYOVIY XUSUSIYATLARI

Kumush kimyoviy faolligi jihatidan oltin bilan mis o'rtasidadir.

Kumush kislorod bilan birikmasa ham, erigan holatda bir hajm metall 20 hajm kislorodni biriktirishi mumkin. Kumush vodorod, azot va uglerod bilan birikmaydi. Fosfor bilan 500—600°C da fosfid hosil qiladi. Kumushni oltingugurt bilan qizdirganda Ag_2S oson hosil bo'ladi. Bu sulfid kumushga oltingugurt oksidi ta'sirida, ya'ni sulfidli minerallarni qizdirganda va kumushni sulfidlar bilan qizdirganda hosil bo'ladi. Kumushga vodorod sulfid ta'sir etilsa, qora parda tortib, Ag_2S hosil bo'ladi. Shuningdek, kumush xlor, brom va yod bilan galogenidlarini hosil qiladi.

Kumushning suvdagi eritmasini elektrod potensiali yuqori:

$$Ag \rightarrow Ag+ + e,\ \varphi_0 = +0{,}799$$

Shuning uchun oltin kumush kislotali eritmalardan vodorodni siqib chiqarmaydi, ishqor bilan birikmaydi. Kumush nitrat va konsentratlangan sulfat kislotada eriydi. Kumush zar suvida va xlor bilan to'yingan xlorid kislotada ham eriydi va cho'kmada AgCl — kam eruvchan tuzni hosil qiladi. Kumush ham oltin singari havo bilan to'yingan ishqoriy va ishqoriy yer metallari sianidida eritmaga o'tadi, shuningdek, temir (III) tuzi ishtirokida tiomochevina eritmasida eriydi.

Kumush birikmalarida asosan (+1) holida bo'ladi. Kumushning (+2 va +3) valentli birikmalari juda oz va amaliyotda ahamiyatga ega emas. Kumush Ag_2O oksidi qoramtir rangli bo'lib, Ag^+ eritmasiga ishqor qo'shilsa, gidrooksid hosil bo'ladi, so'ng oksidga aylanadi:

$$Ag^+ + OH^- = AgOH$$

$$2AgOH = Ag_2O + H_2O$$

Kumush oksidi suvda kam eriydigan birikma. Ag_2O ni 185—190°C gacha qizdirilsa, elementlarga parchalanadi:

$$2Ag_2O + = 4Ag + O_2$$

Ag_2O ammiakning S suvli eritmasida erib, kompleks birikma hosil qiladi:

$$Ag_2O + 4NH_4OH = 2Ag(NH_3)_2OH + 3H_2O$$

Hosil bo'lgan kompleksdan kumush nitrid Ag_3N cho'kmaga tushadi, bu o'ta xavfli portlovchi modda.

Kumush galogenlari kam eruvchi birikma hisoblanadi, faqat AgF — ftoridi eruvchan. AgCl — xlorid, AgBr — bromid va AgJ — yoditlar hosil bo'lishi uchun Ag^+ ioni bor eritmaga Cl^-, Br^- va J^- ionlari ta'sir etib olinadi.

Asl metallarni gidrometallurgik tozalashda tarkibida kumush bo'lgan eritmalarga NaCl yoki HCl qo'shib, kumush xlorid olinadi. Kumush xloridning erish harorati 455°C. AgCl qaynash temperaturasi 1550°C bo'lsada, 1000°C dan oshganda ucha boshlaydi.

Kumush ionlari bir qator ionlar va molekulalar bilan kompleks birikma hosil qiladi (CN^-, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, Cl^-, NH_3, $CS(NH_2)_2$) va boshqalar.

Shu sababli, suvda erimaydigan AgCl, sianid, tiosulfat, natriy sulfat va ammiak eritmalarida oson eritmaga o'tadi, masalan:

$$AgCl + 2CN^- = Ag(CN)_2^- + Cl^-$$

$$AgCl + 2S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Cl^-$$

$$AgCl + 2NH_4OH = Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H_2O$$

Kumush xloridning suyultirilgan sulfat kislotali aralashmasiga rux yoki temir qo'shilsa, kumush cho'kmaga o'tadi. Bu usul asl metallarni tozalashda keng qo'llaniladi.

Kumush bromid — AgBr o'z xususiyatlari bilan AgCl ga o'xshaydi. U ammiakli, tiosulfat, sulfidli va sianidli eritmalarda eriydi va oson metallgacha qaytariladi.

Kumushning qiyin eriydigan galogenlari yorug'lik ta'sirida parchalanadi: $2\,AgI = 2\,Ag + I_2$

Kumush galogenlarning bu xususiyati rasm olish uchun ishlatiladigan materiallarda — yorug'likka ta'sirchan plyonka, plastinka va qog'ozlarda foydalaniladi.

Kumushning amaliyotda ishlatish uchun ahamiyatga ega bo'lgan birikmalari: kumush nitrat va sulfatdir.

Metall holidagi kumushga nitrat kislota ta'sir etib, kumush nitrat $AgNO_3$ olish mumkin:

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + 2H_2O$$

Kumush nitrat rangsiz kristallardan iborat bo'lib, 208,5°C da eriydi; 350°C dan yuqori haroratda ajraladi.

$AgNO_3$ suvda yaxshi eriydi. Uni 20°C haroratda 100 g suvda 22 g; 100°C da 100 g suvda esa 95,2 g kumush nitrat tuzi eriydi. $AgNO_3$ suvdagi eritmasi kumushni elektrolitik tozalashda elektrolit hisobida ishlatiladi.

Kumush sulfatni Ag_2SO_4 metall holidagi kumushga qaynoq konsentrlangan sulfat kislota ta'sir etib olish mumkin:

$$2Ag + 2H_2SO_{4(qizdirilgan)} = Ag_2SO_4 + SO_2 + H_2O$$

Kumush sulfat rangsiz kristall bo'lib, 660°C da eriydi, 1000°C dan yuqorida parchalanadi.

Kumush sulfat tuzi suvda kam eriydi, 25°C da 100 g suvda 0,80 g tuzi eriydi, xolos. Sulfat kislotaning to'yingan eritmasida uni erishi kumush bisulfat $AgHSO_4$ hosil bo'lishi hisobiga ortadi.

Kumush sulfid Ag_2S qiyin eruvchi tuz. Kumush tuzi eritmalaridan vodorod sulfid o'tkazilsa, qora cho'kma holida hosil bo'ladi. Ag_2S ni hosil bo'lishi metall holidagi nam kumushga havo kislorodi ishtirokida vodorod sulfid ta'sir etib olish mumkin:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

Shuningdek, kumushga oltingugurt qo'shib qizdirilsa, kumush sulfid olish mumkin.

Kumush sulfid sianidli eritmalarda eriydi va kompleks birikma hosil qiladi:

$$Ag_2S + 4CN^- \rightarrow 2Ag(CN)_2^- + S^{2-}$$

Kumush sulfidga konsentrlangan sulfat va nitrat kislotasi qo'shganda kumush sulfat hosil bo'ladi. Kumush sulfidni havo kislorodi ishtirokida qizdirilsa, kumush hosil bo'ladi:

$$Ag_2S+O_2 = 2Ag+SO_2$$

Kumushga havo kislorodi ishtirokida ishqoriy muhitda sianid eritmasi ta'sir qilinsa, eriydi:

$$4Ag+8CN^- +O_2+2H_2O = 4Ag(CN)_2^- +4OH^-$$

Oltin singari kumush ham tiomochevinaning eritmasida Fe(III) tuzlari ishtirokida eritmaga o'tadi va kompleks kation $Ag[CS(NH_2)_2]_2^+$ hosil qiladi.

4. OLTIN VA KUMUSHNING ISHLATILISHI

Oltin, asosan, valyuta hisoblanadi.

Oltinning asosiy qismi zargarlik buyumlari ishlab chiqarishda, tish ishlashda va tibbiyotda qo'llaniladi.

Oltin va uning qotishmalari elektron hisoblash mashinalarida ishlatiladi. Oltin kimyo sanoatida ham ko'p qo'llaniladi. Zargarlik buyumlari toza oltindan va uning qotishmalaridan tayyorlanadi. Oltinga kumush va misning qo'shilishi qotishmani qattiqligini oshiradi.

Zargarlikda oltin, kumush yoki platina qotishmalaridagi 1000 gramm og'irlik qismidagi ulushi probasini ko'rsatadi. Oltin buyumlari 375, 583, 750 va 958-proba bilan ishlab chiqariladi. Ayrim mamlakatlarda (AQSH, Buyuk Britaniya, Shveytsariya) toza oltin (1000 probali) — 24 karatga teng.

Zargarlik buyumlarining har xil tizimdagi probasi quyida keltirilgan (14-jadval).

14-jadval

Zargarlik buyumlarida ishlatiladigan proba

Metrik proba	1000	958	750	583	375
Oltin proba	96	92	72	56	36
Karat proba	24	23	18	14	9

Hamdo'stlik davlatlarida va O'zbekistonda zargarlik buyumlari qotishmasi 750, 583 va 375 probada ishlab chiqariladi. Chet davlatlarda 18 va 14 karatli qotishma buyumlar ishlab chiqariladi.

Oltinning bir qismi tanga va medallar ishlab chiqarishga sarflanadi.

Kumush. Kumushni texnik xususiyatlariga qarab sanoatda keng ishlatiladi. Kumush eng yuqori elektr va issiqlik o'tqazuvchi metall hisoblanadi.

Kumushning asosiy qismi sanoatdan tashqari zargarlikda ham ishlatiladi. Kumush, shuningdek, kino va suratchilik sanoatida; elektrotexnika va elektronikada; har xil metall va qotishmalarni kovsharlashda qo'llaniladi.

Kumushning bir qismi tibbiyotda; har xil taqinchoqlar; medallar; oshxona buyumlari yasashda va boshqa ko'plab sohalarda qo'llaniladi.

5. OLTIN VA KUMUSH KONLARI

Rudalarda oltin sof holda, sulfidlarda mayda dispers holda, tellur yoki selen bilan kimyoviy birikma holda uchraydi.

Sof oltin kimyoviy toza holda bo'lmaydi — kumush, mis, temir, vismut, palladiy va boshqa qo'shimchalar bilan uchraydi. Odatda sof oltinning probasi 700 dan 900 gacha bo'ladi.

Sof oltin nihoyatda mayda zarrachadan iborat, katta, tug'ma — og'irligi o'nlab kilogrammgacha bo'lishi mumkin.

Sof oltin sulfidli minerallar: pirit, arsenopirit, xira ma'dan, xalkopirit, galenit va birikmalar bilan ham uchraydi.

Oltin konlaridagi noma'dan minerallar asosan kvars, kalsit, barit va silikatlardan iborat bo'ladi.

Oltin, shuningdek, kompleks rudalarda: oltini bor margimushli, oltini bor sheyelitli, oltin-misli va boshqa rudalar tarkibida bo'ladi.

Oltin konlari sochma va ma'danli bo'ladi. Oltin konlarining alohida turini oltinli konglomeratlar tashkil qiladi. Bu turdagi dunyodagi eng katta kon Vitvatersranddadir. U ma'danli konlar safiga kiradi.

Oltinni sochma holda bo'lganini ajratib olish ma'danli konlardan ajratib olishga nisbatan arzonga tushadi. Sochma oltin konlarida oltin miqdori kam bo'lsa ham, uni ajratib olish mumkin.

Hozirgi mavjud texnologiyalar asosida ma'danli konlardagi oltinning miqdori 1—4g/t bo'lganda, ajratib olish samarali bo'ladi.

Qadim zamonda Afrika, Janubiy Amerika, Osiyo (Xitoy), Yevropa (Ispaniya) va boshqa bir qator mintaqalarda oltin sochma konlardan ishlab chiqarilgan.

XIX asr oxirlariga kelib sochma konlardagi oltin zaxiralari juda kamayib ketdi. Hozirgi vaqtda oltin asosan ma'danli konlardan va umumiy miqdorining 2—3% ini sochma konlardan olinadi.

Dunyodagi eng katta oltin koni Vitvatersrand hisoblanadi. Bu ulkan kondan 100 yillardan buyon oltin qazib chiqarilmoqda. Bu kondagi ma'danda o'rtacha 13 g/t hisobida oltin bo'lib, katta chuqurlikkacha saqlanadi. Dunyodagi eng chuqur shaxta shu konda bo'lib, 4300 m gacha boradi. Bu konda oltin bilan birga uran ham bo'lib, uranni ajratib olish hisobiga samarali hisoblanadi.

Zamonaviy ma'danli oltin konlar Kanada, AQSH, Avstraliya, Zimbabve, Gana, Dominikan Respublikasi, Filippin orollari va boshqa davlatlarda bor.

Sof oltin konlaridan tashqari, rangli metallarni: sulfidli, misli, mis-nikelli, mis-molibdenli, qo'rg'oshin-ruxli ma'danlarni qayta ishlashda qo'shimcha oltin va kumush ajratib olinadi. Quyidagi 15-jadvalda 1970-yillarning ikkinchi yarmida ayrim kapitalistik mamlakatlarda oltin ishlab chiqarish bo'yicha olingan taxminiy ma'lumotlari keltirilgan.

15-jadval

Ayrim chet mamlakatlarda oltin ishlab chiqarishning 1976- yil ma'lumotlariga qarab taqsimlanishi (% hisobida)

Ruda turi	JAR	Kanada	AQSH	Avstraliya
Ma'danli	95,0	73,0	33,0	71,2
Sochma	5,0	0,6	1,0	-
Misli	-	17,4	34,0	13,5
Qo'rg'oshin-ruxli	-	0,3	32,0	8,8
Boshqalar	-	8,7	-	6,5
Jami	100	100	100	100

16-jadval

Chet mamlakatlarda 1972—1984- yillarda ishlab chiqarilgan oltin miqdori (tonna hisobida)

Yil	1972	1974	1976	1978	1980	1982	1984
Jami	1157,0	1010	972	980,3	954,4	1025,1	1148,7
Shu jumladan:							
JAR	909,9	727,7	713,4	706,4	675,1	664,3	683,3
Kanada	64,7	52,8	52,6	54,0	50,6	64,7	81,3
AQSH	45,1	35,0	32,6	30,2	30,2	45,0	71,5
Braziliya	-	7,4	5,1	22,0	35,0	34,8	55,1
Avstraliya	23,5	15,9	15,6	20,1	17,0	27,0	39,0
Filippin	18,8	16,7	15,6	20,2	22,0	31,0	34,1
Kolumbiya	5,8	8,2	9,3	7,6	17,0	15,9	21,3
Yangi Gvineya	12,4	20,7	20,5	23,4	14,3	17,8	18,3
Zimbabve	15,6	24,9	18,7	17,0	11,4	13,4	14,5
Gana	22,6	19,1	17,1	14,2	10,8	13,0	11,6

Yuqorida keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, chet mamlakatlarda ishlab chiqarilgan oltinning 60% iga yaqini JAR ga to'g'ri keladi (16-jadval).

1991—2002- yillar mobaynida oltin ishlab chiqarish va uning ishlatilishi tendensiyalarini dunyodagi oltin ishlab chiqaradigan asosiy mamlakatlar o'rtasida taqsimlanishini quyidagi 16-jadvalda ko'rib chiqamiz.

17-jadval

Dunyoda qazib olingan va ishlatilgan oltin miqdori (tonna hisobida)

Yillar	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Jami i/ch, shu jumladan	2159	2237	2291	2282	2276	2361	2479	2537	2567	2584	2601	-
JAR	601,1	614,1	619,5	579,3	522,4	494,5	491,7	482	449,5	428	394	395
AQSH	293,5	322,2	332,1	326	317	326	362	366	340	355	335	299
Avstraliya	236,1	243,5	247,2	252,2	253,5	288,8	314,5	321	303	296	285	264
Kanada	175,3	161,4	150,9	146,4	150,3	163,5	171,5	166,1	158	155	157	148
Rossiya	143,7	134,5	144,2	136,8	127,8	119,8	123,9	114	125,9	155	165	171
Xitoy	104	112	119	121	133	145	157	178	171	162	173	202
O'zbekiston	75	64,5	66,6	64,6	66	78	81,7	83	84	88	85	87
Indoneziya	24	46	52	55	74	92	101	151	130	139	183	158
Peru	15	18	27	39	57	65	75	92	128	133	134	157
Braziluya	88,6	86	75,7	72,4	64,4	60	59	58,5	55	53	51	-
Jami ishlatilishi	-	-	2605	2592	2864	2779	3054	2712	3282	3281	-	-

Kumush asosan rangli metallar ishlab chiqarilganda, oltin ishlab chiqarilganda va sof kumush rudalarni qayta ishlash jarayonida olinadi (18-jadval).

18-jadval

Chet mamlakatlarda ishlab chiqarilgan kumush

(tonna hisobida)

Yil	1970	1975	1980	1982	1984
Jami	8040	7435	8160	9247	10046
Shu jumladan:					
Meksika	1330	1180	1473	1550	1988
Peru	1238	1166	1340	1691	1664
AQSH	1399	1086	1006	1252	1381
Kanada	1378	1235	1070	1314	1169
Avstraliya	808	725	767	907	1063

Oltin minerallari. Oltin ma'danlarda asosan sof metall holida qo'shimchalar bilan birga uchraydi. Sof oltin tarkibida qo'shimchalardan asosan kumush, mis, temir, oz miqdorda margimush, vismut, tellur, selen va boshqa elementlar bo'ladi.

Sof metall tarkibidagi oltin miqdori 75—90% (asosan 85% atrofida), kumush 1—10% (ayrim hollarda 20% va hatto 40% gacha), temir va mis 1% gacha bo'ladi. Mis rudalarida misli oltin, mis-nikelli rudalarda palladiyli, platinali, rodiyli oltin uchraydi. Tarkibida sof oltin bo'lgan minerallarning kimyoviy tahlili 19-jadvalda keltirilgan.

Kimyoviy birikma holidagi minerallardan oltin telluridi (kalaverit $AuTe_2$, silvanit $AuAgTe_4$, krennerit $AuAgTe_2$, petsit Ag_3AuTe_2 va boshqalar), shuningdek, aurostibit $AuSb_2$.

Oltinning ma'lum bo'lgan minerallaridan 20 dan ortig'i sanoat ahamiyatiga egadir.

Ma'danlarda sof oltin har xil shaklda bo'ladi: irmoqli, simli, dendritli, plastinkali, tangasimon va boshqa turda. Sof oltin zarrachalarining o'lchami har xil, hatto mikroskop ostida ham

19-jadval

Sof oltin minerallarining kimyoviy tahlili (% hisobida)

Mineral nomi	Oltin	Kumush	Temir	Mis	Boshqa qo'shimchalar
Sof oltin	70—100	30	0-1	0-1	
Elektrum	50—70	30-50	0-1	0-1	
Misli oltin	74,3-80,1	2,3-20	-	9—20,4	
Palladiy oltin (porpetsit)	86,0	4,2	-	0,1	8,2—11,6 Pd
Platinali oltin	86,0	3,0	-	-	10,5 Pt
Rodiyli oltin (rodit)	88,4	-	-	-	11,6 Rh
Iridiyli oltin (iraurit)	62,1	2,1	0,6	0,6	3,8 Pt; 30,0 Ir
Maldonit	64,5	-	-	-	35,5 Bi
Oltin amalgamasi	34,2—41,6	0-5	-	-	57—61 Hg

ko'rinmaydigan mayda zarrachalardan tortib, ulkan tug'ma oltin (og'irligi 10—100 kg) bo'lishi mumkin. Katta tug'ma sof oltin juda kam uchraydi. Sof oltinning asosiy qismi mayda zarrachalardan iborat — 0,5—1 mm va undan kichik bo'ladi. Sof oltinning rudadagi o'lchamiga qarab yirik (+70 mkm), mayda (-70+1mkm) va juda mayda zarrachalarga (-1mkm) bo'linadi. Oxirgisi sulfidli rudalarga xos.

Yirik oltin zarrachalari rudasi yanchilganda noma'dan qismidan ajraladi va gravitatsiya usuli qo'llanilganda, gravitatsion boyitmaga o'tadi.

Yirik oltin zarrachalari flotatsion boyitmaga yaxshi o'tmaydi va sianid eritmasida sekin eriydi.

Mayda oltin zarrachalari yanchilganda, qisman toza holda va boshqa minerallar bilan birikkan bo'ladi. Sof holdagi mayda oltin zarrachalari asosan flotatsiyalanadi, sianid eritmasida tez eriydi, gravitatsion jarayonda boyitmaga yaxshi o'tmaydi. Juda mayda zarrachali oltin sulfid minerallari bilan birikkan bo'lib, yanchilganda qisman ajraladi, asosiy qismi pirit va arsenopirit minerallari bilan birga bo'ladi.

Juda mayda zarrachali oltini bo'lgan rudalar qiyin boyitiladi va maxsus usullar qo'llanib, qayta ishlanadi.

Ko'p hollarda oltin zarrachalari temir yoki marganes oksidlari; arsenopirit (FeAsS), kovellin (CuS), galenit (PbS) va boshqa minerallar bilan qoplangan bo'ladi. Oltin zarracha ustidagi qoplama zich bo'lganda, oltin sianid eritmasiga kam o'tadi.

Oltin zarrachasi yirik bo'lib, usti plyonka bilan qoplangan bo'lsa, gravitatsiya qo'llanilganda boyitmaga o'tadi, boyitmadan ajratishda maxsus usul qo'llaniladi.

Bunday rudalarni flotatsiyalashda olinadigan boyitmada oltin miqdori nisbatan kam bo'ladi.

Kumush minerallari. Kumushning 60 dan ortiq minerallari mavjud bo'lib, ularni quyidagi asosiy guruhlarga bo'lish mumkin:

1. Sof kumush va kumushni oltin bilan hosil qiladigan qotishmalari (kyustelit-sof kumushda 10—20% oltin bor, elektrum) deyiladi.
2. Sulfidlar, masalan, argentit Ag_2S, shromeyerit AgCuS.
3. Sulfotuzlar, masalan, pirargirit Ag_3SbS_3, prustit Ag_3AsS_3, stefanit Ag_5SbS_4 va boshqalar.
4. Antimonitlar va arsenidlar, masalan, diskrazit Ag_3Sb.
5. Telluridlar va selinidlar: gessit Ag_2Te, naumannit Ag_2Se, petsit Ag_3AuTe_2 va boshqalar.
6. Galoidlar va sulfatlar: kerargerit AgCl, argentoyarozit $AgFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ va boshqalar.

Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan kumush minerallaridan asosiysi sof kumush va tarkibida oltin bo'lgan qotishma, argentit, prustit, kerargerit hisoblanadi. Bulardan tashqari, kumush rangli metall rudalarida: galenit, xira ma'dan va boshqa minerallarda qo'shimcha hisobida uchraydi.

Tarkibida oltin bo'lgan ma'danlarni boyitish usullari.

1. Konlarning zaxiradagi miqdori, t:
Juda katta >1000.
Katta 100—1000.
O'rtacha 10—100.
Kichik 1—10.
Juda kichik <1,0.
2. Ma'dandagi oltinning miqdori g/t hisobida:
Juda boy >10.
Boy 5—10.

O‘rtacha sifatli 2—5.
Kambag‘al 0,5—2.
Juda kambag‘al <0,5.
3. Ishlab chiqaradigan oltinning miqdori t/yil hisobida:
Juda katta >50.
Katta 10—50.
O‘rtacha 5—10.
Kichik 1—5.
Juda kichik <1.
4. Oltinni ishlab chiqarish tannarxi bo‘yicha AQSH $/g hisobida:
Yuqori rentabelli <4.
Rentabelli 4—6.
O‘rtacha rentabelli 6—10.
Past rentabelli 10—14.
Foydasiz ishlovchi >14.

O‘zbekistondagi ayrim oltin konlari to‘g‘risida. Ko‘chbuloq koni oltinli ma’dan tomirlaridan va kvarslangan maydonlardan iborat.

Bu konda quyidagi minerallar aniqlangan: gyubenirit, arsenopirit, pirit, vismutin, sfalerit, xalkopirit, xira ma’dan, stibiolyutsionit, djemsonit, plagionit, markazit, galenit, argentit, tetrademit, jozeit, petsit, tellurli vismutit, sof vismut, altait, silvanit, kalaverit, gessit, sof oltin va boshqalar.

Noma’dan minerallardan kvars, serisit, kalsit va barit bor.

Sof oltin har xil kattalikda (chang holidan 0,1—0,2 mm gacha). Oltin zarrachalari tomirsimon, simli va dendritli. Oltinning probasi 849—885 gacha.

Kuranax koni karbonatli jinslardan — ohaktosh, dolomit va mergellardan tashkil topgan.

Asosiy oltinli mineral har xil o‘lchamli kvarsda bo‘lib, qo‘shimcha mayda o‘lchamli xalsedon tipli kvarsdan iborat. Bu konda pirit, markazit, sof oltin, kumush va vismut, pirrotin, xalkopirit, arsenopirit, galenit va sfalerit minerallari mavjud. Oltin mayda, o‘rtacha va juda mayda zarrachalardan (0,5—1mm) iborat. Oltinning probasi 900 dan 923 gacha.

Muruntov koni janubiy Tyan-Shan tog‘ tizmasida joylashgan. Oltinning asosiy qismi konning uch ma’danli qatlamida joylashgan. Muruntov oltin koni oltin-kvarsli hisoblanadi. Oltin kvarsda va

sulfidli minerallardan: pirit, arsenopirit, xalkopirit, sfalerit, vismutin va sof vismut, kumushning sulfidlari bilan birga bo‘ladi. Sulfidlarda oltin mayda zarracha holida (0,005—0,99mm) va yupqa holda (0,005—0,09mm). Oltinning asosiy qismi mayda zarrachalaridan iborat. Oltinning probasi 890—910; qo‘shimchalar — kumush, mis, vismut, qo‘rg‘oshin, margimush va temirdan iborat.

Qumni yuvish texnologiyasi va qo‘llaniladigan asboblar. Hozirgi vaqtda oltini bor qumlarni boyitish asosan gravitatson usul bilan amalga oshiriladi.

Qumni boyitish texnologiyasi va asboblarni tanlashga quyidagilar ta’sir etadi: boyitilish sinfi; qumning mineral tarkibi; og‘ir minerallar va oltin zarrachalarining miqdori; oltin, qumning granulometrik tarkibi va kerak bo‘ladigan suvning miqdori.

Qumni boyitishda har xil yuvuvchi asboblar qo‘llaniladi.

6. TARKIBIDA OLTIN BO‘LGAN MA’DANLARNI QAYTA ISHLASH TEXNOLOGIYASI

Oltinli rudalarni qayta ishlash jarayoni ikki asosiy bosqich: boyitish va metallurgiyadan iborat. Oltinli ma’danlarni boyitish quyidagi jarayonlarni o‘z ichiga oladi: maydalash, elash, yanchish, gravitatsion va flatatsion usullar.

Metallurgiya usuli: ma’dan va boyitmalarni sianidlash, amalgamatsiyalash, kuydirish, eritma va bo‘tanadan sorbsiya usuli bilan oltinni ajratib olish, ekstraktsiya usuli, suvda xlorlash, avtoklavda qayta ishlash va boshqalar.

Tarkibida oltin bo‘lgan ma’danlarni qayta ishlash texnologik chizmasini tanlashda, ma’danning texnologik xususiyatlariga e’tibor beriladi.

Hozirgi vaqtda hamdo‘stlik mamlakatlari ittifoqida boyitish va ajratib olishda rudalar sinflarga bo‘linadi.

Bunda oltin zarrachalarini kattaligiga (juda katta > 0,6 mm; katta 70—60 mkm; mayda 1—6 mkm; juda mayda < 1mkm), zarrachalarning shakliga (izometrik, plastinka, tangasimon, noma’lum, dendro tipli, kristall), tashqi tuzilishiga (toza, qisman qoplangan, qoplangan), qayta ishlanishi (sof, tarkibida surmali, margimushli, uglerodli va loy minerallarining bo‘lishi) va boshqa sabablar mavjudligiga qaraladi.

Tarkibida oltin bo'lgan rudalarni qayta ishlash texnologiyasi quyidagilarni aniqlaydi: ma'dan tarkibida oltinga qo'shimcha sanoatbop foydali komponentlarning bo'lishi; ma'dan tarkibida sulfidli minerallar bilan bir qatorda, oksidlangan minerallarning bo'lishi; ma'dan tarkibida qayta ishlashni qiyinlashtiradigan komponentlarning bo'lishi; ma'dandagi oltinning turi, birinchi navbatda uni kattaligi.

Shularni e'tiborga olib, biz tarkibida oltin bo'lgan ma'danlarni qayta ishlashni quyidagi sinflarga bo'ldik.

Dastlabki rudani −25+0 mm gacha maydalash ikki-to'rt bosqichda amalga oshiriladi. Ayrim hollarda (oltin-uranli bo'lsa) radiometrik separatsiya qilinadi.

Rudani 0,25—0,04mm gacha quruq yoki suvda yanchish ishqoriy, sianidli eritmada ikki-uch bosqichda amalga oshiriladi. Buning uchun har xil: sterjenli, zo'ldir va o'z-o'zini yanchish tegirmonlardan foydalaniladi.

Gravitatsion usul bilan rudani boyitishda shlyuzlardan, konsentratsion stoldan, cho'ktirish mashinalaridan va boshqa uskunalardan foydalaniladi.

Hozirgi vaqtda har xil turdagi ma'danlarni flotatsion boyitishda asosan 7 chizma qo'llaniladi.

Kvarsli va kvars-sulfidli rudalarni flotatsion boyitishda boyitma va chiqindi olinadi.

Nihoyatda mayda zarrachali oltini bo'lgan pirit va arsenopirit rudalarni boyitishda flotatsiyalash, boyitmani kuydirish+sianidlash chizmasi qo'llaniladi.

Tarkibida asl metallar bo'lgan polimetall ma'danlarni flotatsion boyitishda olingan boyitmalar, qayta ishlash uchun pirometallurgik zavodlarga jo'natiladi.

Tarkibida tellurli oltin, pirrotin, xalkopirit bo'lgan arsenopiritli ma'danlarni flotatsion usul bilan boyitma olinadi, qoldiq va yarim mahsulot sianidlanadi. Boyitma kuydiriladi, so'ng sianidlanadi. Agarda ma'danda mis minerallari bo'lsa, boyitma pirometallurgik zavodga jo'natiladi.

Oltin arsenopirit, pirit, sfalerit sulfidli minerallari bilan bog'langan bo'lsa, ruda sianidlanadi, qoldiq flotatsiyalanadi va boyitma zavodda qayta ishlanadi. Flotatsion boyitishda muhit o'zgartiruvchi reagentlardan soda, ohak, sulfat kislotasi, oltingugurt angidridi va boshqalar ishlatiladi.

Aktivator hisobida − mis kuporosi, sirka kislotasi, natriy sulfid, sianid-detiokarbonat, izopropil ksantogenat kaliy, etil ksantogenat kaliy ishlatiladi.

Yig'uvchi reagentlar sifatida Z-200, fenolli aeroflot 31, aeroflot 343, ksantogenatlar va boshqalar qo'llaniladi; ko'pik hosil qiluvchilardan −aeroflot 15, 25, qarag'ay yog'i, aerofos, T—66, T—80, T—82 va boshqalar: depressor sifatida − kraxmal, reagent 520, suyuq shisha, rux sulfat va boshqalardan foydalaniladi.

7. PLATINA GURUHIDAGI METALLAR

Umumiy ma'lumot. VIII guruhning ikkinchi va uchinchi tiadasi elementlari Ru, Rh, Pd va Os, 1r, Pt platina guruhidagi metallar deb yuritiladi.

Ular tabiatda kam tarqalgan nodir metallar bo'lib, ba'zan erkin o'zaro qotishgan, ba'zan mis, oltin va temir rudalariga aralashgan holda uchraydi.

Bu elementlar orasida platina qadimdan ishlatilib kelingan bo'lsa-da, kimyo fanida 1748-yilda aniqlandi. Ruteniyni 1845-yilda rus olimi K. Klaus topdi va Rossiya sharafiga ruteniy deb atadi (Ruthenia — Rossiya demakdir).

Platina guruhidagi boshqa metallar 1803—1804-yillar orasida topilgan.

Platina guruhidagi metallar Uralda, Kolumbiya, Alyaska, Transvaal va Habashistonda uchraydi.

Bu metallar o'z xossalari jihatidan temir guruhidagi metallardan ancha farq qiladi, lekin o'zaro juda o'xshash, shuning uchun ularni bir-biridan ajratib olish juda qiyin.

Platina guruhidagi metallar yuqori haroratda suyuqlanadigan, uchuvchan, yaltiroq, g'oyat qattiq va mo'rt, oq tusli metallardir. Faqat platina bilan palladiy yaxshi yassilanadi.

Bular vodorodni adsorbsiyalaydi, bu xossa palladiyda, ayniqsa, kuchlidir. Kimyoviy jihatdan olganda platina guruhidagi metallar juda barqarordir, ularning ba'zilari hatto zar suvida ham erimaydi. Platina zar suvida, palladiy esa HMO_3 da eriydi.

Platina, ko'pincha 2 va 4 valentli, rodiy 3, ruteniy va palladiy 4; iridiy 3 va 4 valentli bo'ladi. 6 va 8 valentli osmiy birikmalari barqarordir.

Umuman, bu elementlarning hamma yuqori valentliklari triadalarda chapdan o'ngga tomon kamaya boradi.

Ruteniy Ru va Os kimyoviy xossalari jihatidan Fe ga o'xshab ketadi, Rh va 1g esa Co ga o'xshaydi.

Pd davriy tizimda o'zidan keyin turgan Ag ga, Pt esa Au ga o'xshaydi. Quyidagi 20-jadvalda platina guruhidagi elementlarning eng muhim konstantalari keltirilgan:

20-jadval

Platina guruhi elementlarining asosiy qiymatlari

Davrlar	Qatorlar	Elementlar	Tartib raqami	%	t_{qay}
5	VI	Ruteniy Ru	44	2450	4900
5	VI	Rodiy Rh	45	1960	4500
5	VI	Palladiy Pd	46	1552	4000
6	VIII	Osmiy Os	76	2700	5500
6	VIII	Iridiy	77	2443	5300

Bu elementlar orasida eng muhimi platinadir. Platina yer po'stlog'iining $5—10^{-7}$ foizini tashkil etadi va bu guruhdagi boshqa metallarga qaraganda ko'proq miqdorda uchraydi. Platina havoda odatdagi haroratda ham, qizdirilganda ham oksidlanmaydi. Unga kislotalar ham ta'sir etmaydi.

Platina zar suvidagina eriydi; kislorodda qizdirilganda kislorod bilan birikadi. Platina qizdirilganda, galogenlar, oltingugurt va fosfor bilan ham birikadi. Platina ko'pgina metallar bilan qotishmalar hosil qiladi, uning 6 tabiiy va 15 sun'iy radioaktiv izotopi bor.

Platina havoda ishqorlar bilan ham reaksiyaga kirishadi, chunki havoda qizdirilganda ishqorlar g'oyat oz bo'lsa-da, peroksid hosil qiladi, peroksid esa platina bilan reaksiyaga kirishadi.

Platina o'z birikmalarida 2 va 4 valentlidir. Platina kompleks birikmalar hosil qilishga juda moyildir, shu sababli uning kompleks birikmalari ko'p, oddiy birikmalari esa ozdir.

Platina zar suvida eritilganda, platinaxlorid kislota $H_2[PtCl_6]$ hosil bo'ladi va eritmadan qizg'ish-qo'ng'ir tusli modda — $H_2PtCleGFbO$ tarzida kristallanadi.

Pt ga xlor va konsentrlangan xlorid kislota ta'sir ettirilganda ham hosil bo'ladi:

$$Pt + 2C1_3 + 2HCl - H_2[PtCi_6]$$

Bu kislotaning kaliyli tuzi — $PtCl_2$ — kaliygeksaxlorplatinat suvda erimaydi va analitik kimyoda kaliyni topishda ishlatiladi. H^$PtCl_2$] dan RC1 ham olish mumkin.

$PtCl_2$ esa to'g'ridan-to'g'ri Pt va Cb ni biriktirish yo'li bilan olinadi.

Ikki valentli platina oksidi RYu olinmagan, lekin unga muvofiq keladigan gidroksid $Pt(OH)_2$ tetraxlorplatinatga ishqor ta'siridan qora cho'kma tarzida hosil bo'ladi. $Pt(OH)_2$ qizdirilganda qizg'ish-qo'ng'ir tusli RYu_2 hosil bo'ladi; bu modda oksidlanganda qo'ng'ir tusli $Pt(OH)_4$ ga aylanadi. Pt(OH) ni platinat kislota deyish ham mumkin. Platinat kislota $H_2(PtCl_6)$ ga ishqorlar ta'sir ettirish yo'li bilan hosil qilinishi mumkin.

$Pt(OH)_4$ da kislotalilik xossalari bo'lgani uchun ishqorning ortig'i bilan reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladi:

$$2Pt(OH)_4 + 2NaOH = 2Na,[Pt(OH)_4]$$

Pt(OH)4 kislotalar bilan ham reaksiyaga kirishib, kompleks birikma hosil qiladi:

$$Pt(OH)_4 + 6HCl = H_2[PtCl_6] + 4H_2O$$

Ikki valentli platinaning kompleks tuzlaridan eng muhimlari tetratsianoplatinat kislota H2[$Pt(CN)_4$] ning tuzlaridir.

Platina metallining ahamiyati birikmalarining ahamiyatidan ko'ra kattaroqdir. Yuqori haroratda suyuqlanuvchi, kimyoviy jihatdan barqaror bo'lgani uchun undan turli kimyoviy idishlar, apparatlar, asboblar va jarrohlik hamda astronomiya uskunalari tayyorlanadi. Laboratoriyalarda elektr bilan qizdiriladigan pechlar va plitalarning spirallari platinadan yasaladi.

Platina bir qadar yassilanuvchan va yumshoq bo'lganidan uni qattiq qilish uchun unga taxminan 10% iridiy yoki rodiy qo'shiladi. 90% Pt va 10% Rh dan iborat qotishmadan termoparalar tayyorlanadi.

Platina kimyo sanoatida ishlatiladigan muhim katalizatordir: Platinadan zargarlikda ham ko'p foydalaniladi.

Platina guruhi elementlari orasida ahamiyati jihatidan ikkinchi o'rinda palladiy turadi. U yaxshi yassilanuvchi yaltiroq oq metalldir.

Odatdagi haroratda bir hajm palladiy 700 hajm vodorodni adsorbilaydi.

U o'z birikmalarida 2 va 4 valentli bo'ladi, lekin 2 valentli palladiy birikmalari 4 valentli palladiy birikmalariga qaraganda barqarorroqdir. Palladiyning oddiy birikmalari ham bor, kompleks birikmalari ham ko'p.

Palladiy platina guruhining birmuncha faol elementidir. U qizdirilganda oksidlanib, qora tusli PdO hosil qiladi. Uning PdO_2 tarkibli oksidi ham ma'lum.

Bu oksid eritmada qizil tusli cho'kma holida hosil bo'ladi va quritilganda parchalanib ketadi. Palladiyning $PdCl_2 \cdot 2N_2O$, $PdSO_4$-$2H_2O$, $Pd(NOz)_2 \cdot 2H_2O$ tapkibli tuzlari bor. $PdCi_2$-qizil-qo'ng'ir tusli tuz; qaytaruvchilar ta'sirida undagi palladiy juda oson qaytariladi va tuzning rangi yo'qolib, metall palladiy hosil bo'ladi.

Masalan, $PdC1_2$ shimdirilgan tozalagich qog'oz rangining yo'qolishiga qarab, havoda oz miqdorda SO borligini bilish mumkin:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2HC1 + CO_2$$

Palladiyning ham tetraxloropalladat — $KJPdC_4$, geksaxloropalladat — KatPdCy nomli kompleks birikmalari bor.

Palladiy organik moddalarning gidrogenlanish jarayonida katalizator sifatida ishlatiladi.

Iridiy va rodiy qattiq hamda qiyin suyuqlanuvchan metallardir. Ular kislotalar ta'siriga nihoyatda chidaydi. Rodiy o'z birikmalarida, ko'pincha, uch valentli bo'ladi. Rodiy havoda qattiq qizdirilganda oksidlanadi.

Iridiy o'z birikmalarida 3, 4 va hatto 6 valentli ham bo'ladi. Lekin 4 valentli iridiy birikmalari ko'proq.

Rh va 1g platinata qo'shib ishlatiladi. Bular ham yaxshi katalizatorlardir.

Ruteniy Ru havosiz joyda hatto zar suvida ham erimaydi, lekin havo yoki kislorod ishtirokida u HCl da odatdagi haroratda ham erishi mumkin. Ruteniy kislorod bilan birikib, RuO_2 hosil qiladi, qattiq qizdirilganda RuO_4 hosil bo'ladi.

Platina guruhidagi metallar orasida eng qiyin suyuqlanadigani osmiydir. U ham, ruteniy kabi, OsO_4 oksidi hosil qiladi. Platina

guruhidagi shu ikki elementing 8 valentli birikmalari bor. Bu elementlarning rutenatlar M_2RuO_4, osmatlar M_2OsO_4 va M2[$RuCl_6$], M^R M^OsCle], M[$Os(CN)_6$] va boshqa kompleks birikmalari bo'ladi.

Ruteniy 1600°C dan yuqori haroratlar o'lchanadigan ruteniy-rodiy termoparalari tayyorlashda ishlatiladi va ba'zi platina qotishmalari tarkibiga kiritiladi.

Osmiydan katalizator sifatida foydalaniladi. Uning oksidi — OsO_4 kuchli oksidlovchi bo'lganidan, ba'zi organik moddalarni oksidlab, o'zi qora tusli OsO_2 gacha qaytariladi, shuning uchun u mikroskopik preparatlarni bo'yashda ishlatiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т. 1–3. Под редак. *Большакова К.А.* М., "Высшая школа", 1976.

Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. М., "Металлургия", 1973.

Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М., "Металлургия", 1983.

Плющеув В.Е., Плющеув Б. Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М., "Химия", 1970.

Сергеев В.В., Безукладников А.Б., Мальшин В.М. Металлургия титана. М., "Металлургия", 1979.

Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасс И.М. Производство четыреххлористого титана. М., "Металлургия", 1980.

Шека И.А., Карлышева К.Ф. Химия гафния. Киев, "Нуаков думка", 1972.

Ф. Файбротер. Химия ниобия и титана. М., "Химия", 1972.

Зеликман А.Н. Молибден. М., "Металлургия", 1970.

Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М., "Металлургия", 1978.

Технология вторичных цветных металлов. Под. ред. *Худякова И.Ф.* М., "Металлургия", 1981.

Металлургия циркония и гафния. Под. ред. *Нехамкина Л.Г.* М., "Металлургия", 1979.

Большаков К.А. Химия и технология кобальта. МИТХТ, 1981.

Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В. И. и др. Металлургия меди, никеля и кобальта. Ч. 2. Металлургия никеля и кобальта. М., "Металлургия", 1977.

Коленкова М. А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. М., "Металлургия", 1977.

Смирнов В.И., Худяков И.Ф., Деев В.И. Извлечение кобальта из медных и никелевых руд и концентратов. М., "Металлургия", 1970.

Мурач Н.Н., Северников Н.Н., Полькин С.И. Металлургия олова. М., "Металлургиздат", 1964.

Сурьма. Под. ред. *Мельникова С.М.* Металлургия. "Металлургия", 1977.

Чижиков Д.М. Кадмий. М., "Наука", 1967.

Мельников С.М. Металлургия ртути. М., "Металлургия", 1971.

Полывянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. и др. Металлургия висмута. Алма-Ата, "Наука", 1973.

Шпирт М.Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. М., "Металлургия", 1977.

Грейвер Т.Н., Зайцева И. Г., Косовер В.М. Селен и теллур. М., "Металлургия", 1977.

MUNDARIJA

Kirish....3

I Bob

1. Kamyob metallar klassifikatsiyasi....6
2. Kamyob metallar ishlab chiqarish texnologiyasi....8

II Bob

Qiyin eriydigan kamyob metallar texnologiyasi

1. Volfram....10
1.1. Volfram ishlab chiqarish texnologiyasi....10
1.2. Volfram minerallari va ularni boyitish....12
1.3. Volfram konsentratlarini qayta ishlash texnologiyasi....13
1.4. Natriy volframat eritmasini aralashmalardan tozalash....16
1.5. Volfram eritmalarini olish....18
1.6. Sheyelit konsentratini parchalash texnologiyasi....20
2. Molibden....22
2.1. Molibden ishlab chiqarish texnologiyasi....22
2.2. Toza MoO_3 ishlab chiqarish texnologiyasi....25
2.3. Eritmani mis va temir ionlaridan tozalash....27
2.4. Ammiakli eritmadan molibdenni ajratib olish....28
2.5. Ishqorlash natijasida hosil bo'lgan chiqindilardan molibdenni ajratib olish....30
2.6. Molibden tayyor mahsulotini olish va uning tannarxi....32
2.7. Boshqa turdagi konsentratlarni qayta ishlash usuli....34
2.8. Molibden uch oksidini olish....36
3. Titan....38
3.1. Titaning xossasi, ishlatilishi va olinishi....38
3.2. $TiCl_4$ ishlab chiqarish texnologiyasi....42
3.3. TiO_2 ishlab chiqarish texnologiyasi....44
3.4. Titan ishlab chiqarish usullari....47
4. Tantal va niobiy....48
4.1. Tantal va niobiyning texnologiyasi....48

4.2. Tantal va niobiyning asosiy rudalari va konsentratlari....51
4.3. Tantal-niobiy konsentratlarini qayta ishlash usullari....52
4.4. Tantal va niobiyni ajratish va ularni aralashmalardan tozalash texnologiyasi....55
4.5. Ekstraksiyalash usuli....58
5. Sirkoniy....63
6. Gafniy....64
7. Vanadiy....64

III bob

Tarqoq kamyob metallar texnologiyasi

1. Germaniy....66
1.1. Germaniyning asosiy xossalari....66
1.2. Germaniy haqida umumiy tushuncha va ishlatilishi....67
1.3. Sulfidli xomashyolarni qayta ishlashda germaniyning holati...70
1.4. Ko'mirlarni qayta ishlashda germaniyni holati....71
1.5. Konsentratlardan texnik germaniy IV xloridni olish....73
1.6. Korxona gazlari changlaridan germaniyni ajratib olish....75
1.7. Germaniy IV xloridni tozalash usullari....77
1.8. Germaniyni olish....79
1.9. Germaniy chiqindilarini qayta ishlash texnologiyasi....80
2. Indiy....82
2.1. Indiyning xossasi va ishlatilishi....82
2.2. Rux va qo'rg'oshin ishlab chiqarishda indiyni ajratib olish usullari....83
2.3. Birlamchi indiyni ishlab chiqarish....86
2.4. Birlamchi (qora) indiyni tozalash....88
3. Reniy....91
3.1. Reniy va uning texnologiyasi....91
3.2. Molibden chiqindilaridan reniyni olish usullari....92
3.3. Eritmalar tarkibidan reniyni sorbsiyalash usuli....95
4. Galliy....96
5. Talliy....97
6. Selen va tellur....98

IV bob

Kamyob yengil metallar texnologiyasi

Berelliy....101
1. Berilliyning kimyoviy xossasi va ishlatilishi....101
2. Berilliy rudalari va minerallari....103
3. Berilliy oksidini olish usullari....104

V bob

Kamyob yer metallari texnologiyasi

1. Kamyob yer metallari.....110
1.1. Kamyob yer metallarining xossasi va ishlatilishi.....110
1.2. Monatsit konsentratini qayta ishlash texnologiyasi.....115
1.3. Toriy va KEE larini sulfatli eritmalarini ajratib olish.....116
1.4. Natriy ishqori bilan parchalash.....117
1.5. KEE larini ajratish usullari.....120
1.6. KEE larining umumiy ajratish usullari.....124
2. Skandiy, ittiriy, lantan va lantanoidlar.....125

VI Bob

Radioaktiv kamyob elementlar

1. Aktiniy va aktinoidlar.....129
2. Texnetsiy.....135
3. Radiy.....136

VII Bob

Nodir metallar

1. Oltin va kumushning xususiyatlari hamda ishlatilishi.....137
2. Oltinning kimyoviy xususiyatlari.....138
3. Kumushning kimyoviy xususiyatlari.....143
4. Oltin va kumushni ishlatilishi.....146
5. Oltin va kumush konlari.....147
6. Tarkibida oltin bo'lgan ma'danlarini qayta ishlash texnologiyasi 155
7. Platina guruhidagi metallar.....157
Foydalanilgan adabiyotlar.....162

NASRULLA PATXULLAEVICH ISMOILOV

KAMYOB, TARQOQ VA NODIR METALLAR KIMYOVIY TEXNOLOGIYASI

Muharrir ***Ra'no Azimova***
Badiiy muharrir ***Uyg'un Solihov***
Texnik muharrir ***Yelena Tolochko***
Musahhih ***Mahmuda Usmonova***

№ 09-197

Bosishga ruxsat etildi 28. 12. 2005. Bichimi 60×90$^{1}/_{16}$. Tayms TAD garniturasi. Shartli b.t. 10,5. Nashr b.t.13,2. Shartnoma № 86–2005. 1000 nusxada. Buyurtma № 189.

Cho'lpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi. 700129, Toshkent, Navoiy ko'chasi, 30-uy.

«Arnaprint» MCHJ bosmaxonasida chop etildi. 700182. Toshkent, H. Boyqaro ko'chasi, 41-uy.

34.1
181

Ismoilov N. P.

181 Kamyob, tarqoq va nodir metallar kimyoviy texnologiyasi. Darslik N. P. Ismoilov. O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi. — T.: Cho'lpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi, 2005. −168.

BBK 34.1 ya7 +26.341 ya7