

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

---

---

N.P. ISMOILOV

**KAMYOB, TARQOQ  
VA NODIR METALLAR  
KIMYOVIY TEXNOLOGIYASI**

*Oliy va o'rtta maxsus ta'limgazirligi tomonidan  
5522400 – kimyoviy texnologiya bakalavriat  
va magistratura ta'limgazirligi yo'naliishi talabalari uchun  
«Kamyob, tarqoq va nodir metallar kimyoviy texnologiyasi»  
fanidan darslik sifatida tavsiya etilgan*

*Cho'lpox 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 chizmalar, 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 talabalarini 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 guruvida 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 xususiyatlari ga ko'ra, kamyob metallar guruhiba 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'rinish 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.

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

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

Nº	Miqdorining oralig'i	Kimyoiy 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 <sup>-1</sup>	Ti 0,60	H (0,15)	C 0,10				
IV	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-2</sup>	Mn 0,09	P 0,08	S 0,05	Ba 0,05	Cl 0,045	Sr 0,04	
		Zr 0,02	Cr 0,02	V 0,015	Cu 0,01	N 0,01	Rb 0,031	
V	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-3</sup>	Ni $8 \cdot 10^{-2}$	Li $6,5 \cdot 10^{-3}$	Zn $5 \cdot 10$	Ce $4,5 \cdot 10^{-3}$	Sn $4 \cdot 10^{-3}$	Co $3 \cdot 10^{-3}$	
		Y $2,8 \cdot 10^{-3}$	Nd $2,5 \cdot 10^{-3}$	La $1,8 \cdot 10^{-3}$	Pb $1,6 \cdot 10^{-3}$	Ga $1,5 \cdot 10^{-3}$		
VI	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-4</sup>	Nb $10^{-3}$	Gb $10^{-3}$					
		Th $8 \cdot 10^{-3}$	Cs $7 \cdot 10^{-4}$	Pr $7 \cdot 10^{-4}$	Sm $7 \cdot 10^{-4}$	Ge $7 \cdot 10^{-4}$	Be $6 \cdot 10^{-4}$	
VII	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup>	Sc $6 \cdot 10^{-4}$	As $5 \cdot 10^{-4}$	Dy $4,5 \cdot 10^{-4}$	Er $4 \cdot 10^{-4}$	Yb $3 \cdot 10^{-4}$	U $3 \cdot 10^{-4}$	
		Eu $3 \cdot 10^{-4}$	W $3 \cdot 10^{-4}$	Lu $3,2 \cdot 10^{-4}$		1,6 $3 \cdot 10^{-4}$	1,3 $1,3 \cdot 10^{-4}$	
VIII	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$				
		Tu $8 \cdot 10^{-5}$	Se $6 \cdot 10^{-5}$	Cd $(5 \cdot 10^{-5})$	Sb $(4 \cdot 10^{-5})$	I $(3 \cdot 10^{-5})$	Bi $(2 \cdot 10^{-5})$	
IX	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-7</sup>	Ag $(10^{-5})$	In $(10^{-5})$					
		Hg $70 \cdot 10^{-6}$	Os $5 \cdot 10^{-6}$	Pd $10^{-6}$	Te $(10^{-6})$			
X	10 <sup>-9</sup> kam bo'lganlari	Ru $(5 \cdot 10^{-7})$	Pt $5 \cdot 10^{-7}$	Au $5 \cdot 10^{-7}$	Rh $10^{-7}$	Re $10^{-7}$	Ir $10^{-7}$	

## 1. KAMYOB METALLAR KLASSIFIKATSIYASI

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

**1. Yengil kamyob metallar.** Ularga litiy, rubidiy, seziy, berilliy elementlari kiradi. Yengil kamyob metallar zichliklarining katta-kichikligi (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 xossalaringin 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 korxonalarining chiqindilaridan ajratib olinadi.

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

**4. Kamyob yer metallari.** Ularga skandiy, ittriy, lantan va lantanoidlar kiradi. Lantanoid fizik-kimyoviy xossalaring 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: poloni, radiy, aktiniy va aktinoidlar kiradi. Bu metallarni ishlatish sohasi va ular bilan ishslash 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 — ishlataligan xomashyoning xususiyatiga, metallarning fizik-kimyoviy xossalariiga 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 — niobiylar — 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, niobiylar — 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 birikmalarini 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 gid-

rometallurgiya (kislotalar yoki ishqorlarda erishi) usullari orqali erishiladi.

Ikkinci bosqich esa hosil qilingan kimyoviy birikmalarini ajratish va tozalashdan iborat bo'lib, bunga cho'ktirish, durlash (kristallah), 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 galiv, 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, niobi, vannadiy, titan, litiy, beriliy, 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 eritmalardan olish mumkin, qolgan metallar pirometallurgiya usulida olinadi.

## II bob

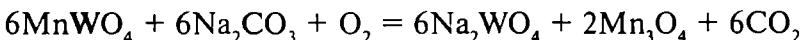
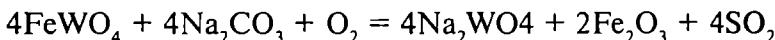
# Qiyin eriydigan kamyob metallar texnologiyasi

---

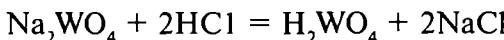
## 1. VOLFRAM

### 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 volframmat kislota  $H_2WO_4$  ning tuzlari — volframatlardir. Tabiatda temir va marganes volframatlari izomorf holda uchraydi, uni  $xFeWO_4 \cdot yMnWO_3$  yoki qisqacha  $(Fe, Mn)WO_4$  shaklida yozish mumkin. Tabiatda kalsiy volframmat  $CaWO_4$  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, volframat konsentratiga soda qo'shib qizdiriladi:



So'ngra suv ta'sir ettirilib,  $Na_2WO_4$  eritmaga o'tkaziladi,  $Fe_2O_3$  va  $Mn_3O_4$  suvda erimaydi va cho'kma holida qoladi. Keyin  $Na_2WO_4$  ga NS1 ta'sir ettirilib,  $H_2WO_4$  olinadi:



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



$WO_3$  vodorod bilan qaytarilib, volfram olinadi.

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

kislotalarda, hatto zar suvida ham erimaydi, faqat  $\text{HNO}_3$ , da va zar suvida yuzasi oksidlanadi. Volfram nitrat kislota bilan storid kislota aralashmasidagina eriydi. Volframga ishqor qo'shib, kislorod ishtirokida qizdirilganda ishqor bilan reaksiyaga kirishadi.

Volframat kislota  $\text{H}_2\text{WO}_4$  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 birikmalar ulti valentli volfram birikmalaridir.  $\text{WO}_3$  — 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 —  $\text{WH}_2$ , 600—700°C da esa volfram suv bug'i bilan quyidagi jarayon asosida boradi:



qattiq ko'mir va ko'mirli gazlar ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) bilan 800—1000°C haroratda volfram WC va  $\text{W}_2\text{C}$  karbidlarini hosil qiladi.

Sovuq holatdagi ishqorlarda volfram erimaydi, ammo suyultma holidagi ishqor havo ta'sirida volframni oksidlaydi va volframatlar hosil qiladi. Bu jarayonda oksidlovchilar ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KCIO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ) ishtirokida volframatlarni hosil bo'lishi tezlashadi.

Volfram barcha metallar orasida eng yuqori haroratda suyuqlanadigan bo'lganidan, elektr lampalarining tolasi volframdan ishlanadi. Buning uchun volfram olmosli teshiklardan tortilib, juda ingichka tolaga aylantiriladi. Turli radiolampalarining, 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 ishlataladi.

«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 mamlakatlari dan 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 ( $\text{FeWO}_4$ ) va marganes volframati ( $\text{MnWO}_4$ ) larning qattiq eritma holidagi izomorf aralashmalari volframitlar deyiladi. Har ikkala tuzning kristallik panjaralarini 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  $7,1 - 7,9 \text{ gr/sm}^3$ , qattiqligi 5 – 5,5 ni tashkil qiladi. Volframit minerallarida  $\text{WO}_3$  ning miqdori 76,3 – 76,6% ni tashkil qiladi. Mineral magnit xususiyatiga ega.

Sheyelit toza holdagi kalsiy volframatini ( $\text{CaWO}_4$ ) tashkil qiladi. Mineral oq-sariq rangli bo'lib, zichligi 5,9 – 6,1, qattiqligi 4,5 – 5 ga teng. Sheyelit minerali tarkibida qisman povelit ( $\text{CaMoO}_4$ ) bo'lib, unga ultrabinafsha nur ta'sir qilinsa, havo rangda nurlanishi mumkin. Mineraldagagi 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 –  $\text{WO}_3\text{H}_2$ ; kuprotungstit –  $\text{CuWO}_4\text{H}_2\text{O}$ ; shtolsit –  $\text{PbWO}_4$ ; gillagit –  $3\text{PbWO}_4 \cdot \text{PbMnO}_4$ ; ferritungstit –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{WCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; tungstenit –  $\text{WS}_2$ .

Volfram rudalarini boyitishdan maqsad, ularning konsentratlarini olish bo'lib, uning tarkibida 55–60%  $\text{WO}_3$  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 molibdenden 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 konsentratlari qayta ishlash texnologiyasi**

Volfram konsentratlari qayta ishlashdagi asosiy mahsulot volfram 3-oksiidi bo'lib, volfram karbidi va volframni metall holida olish uchun xizmat qiladi. Sanoatda volfram konsentratlari qayta ishslashning 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 xomashyonini 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 ishlataladi. Volframit va sheyelit konsentratlari kuydiriladi yoki soda bilan

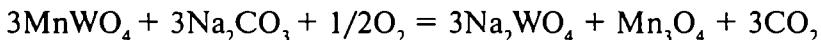
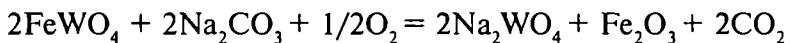
suyultirilib, suvda ishqorlanadi yoki avtoklavda sodaning suvli eritmasi bilan qayta ishlanadi. Ayrim hollarda volframit konsentratlari natriy gidroksidining suvli eritmasi bilan qayta ishlov beriladi. Sheyelit konsentratlari esa kislotalar bilan parchalanadi.

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 birikmali hosil qilinadi.

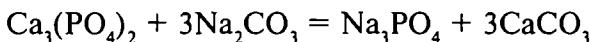
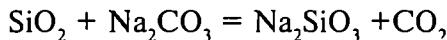
Volfram konsentratlarini kislotalar bilan parchalashda volfram kislotasi cho'kmada hosil bo'ladi va aralashmalardan tozalanadi. Quyida parchalash texnologik usullaridan ayrimlarini ko'rib chiqamiz.

**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.

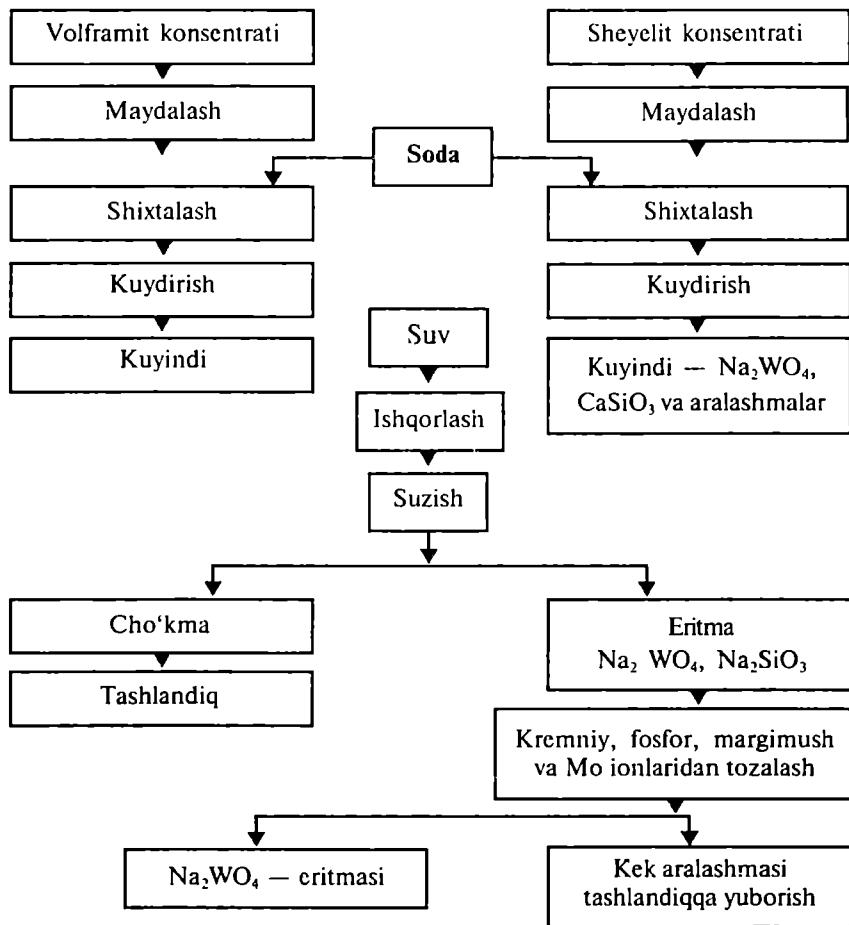
**Kuydirish** volframit konsentrati kislorod ishtirokida soda bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



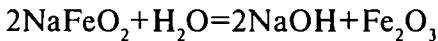
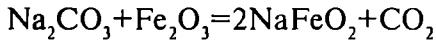
Reaksiya qaytmas bo'lib,  $\text{CO}_2$  uchib chiqadi va Mn va Fe to'liq oksidlanadi. Bu jarayon 800—900°C haroratda ro'y beradi. Reaksiya to'liq borishi uchun sodaning miqdori 10—15% nazariy jihatdan ko'p olinadi. Konsentrat tarkibidagi boshqa elementlarni ham oksidlashga sarf bo'ladi. Temir va marganesning oksidlash jarayonini tezlatish uchun 1—4% miqdorda o'g'it solinadi. Konsentrat tarkibidagi kremliy, fosfor, margimush, molibden va boshqa moddalar ham soda ta'sirida eruvchan tuzlarni hosil qiladi, ya'ni:



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



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



800—900°C haroratli o'zgarishda yuqoridagi reaksiyon moddalar aralashmasi xamirsimon suyultma holida bo'ladi va uni kuydirma deyiladi. Bu kuydirmaning tarkibi — natriy volframati, temir oksidi va ferriti, marganes oksidlari va aralashmalarning natriyili 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 volframit 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° qiyi holida o'matiladi. 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%  $\text{WO}_3$  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.

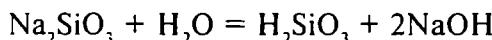
**Ishqorlash.** Kuydirmani suv bilan ishqorlash jarayoni 80—90° C haroratda to'xtovsiz yoki davrli ishlovchi aylantirgichli jihozlarda amalga oshiriladi. Qizdirish jarayoni qizdirilgan bug'lar bilan olib boriladi va natriy volframati to'liq eritmaga o'tkazish uchun ishqorlash 2—3 bosqichda bajariladi. 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  $\text{sm}^3$  oraliq'ida bo'lib, eritmada  $\text{WO}_3$  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  $\text{WO}_3$  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**

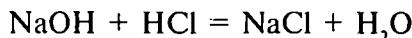
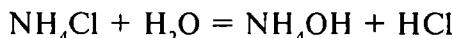
Natriy volframat eritmasi tarkibida kremniy, fosfor, marginush, molibden va oltingugurtning natriyli tuzlaridan iborat aralashmalari bo'lib, ular volfram kislotasining tozaligiga ta'sir qiladi. Shuning uchun natriy volframat eritmasi bu ionlardan tozalanishi shart.

**Kremniydan tozalash.** Volfram eritmasini kremniydan tozalashdan avval eritmaga  $\text{HCl}$  qo'shib neytrallanadi. Neytrallash-

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



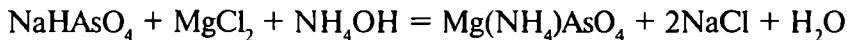
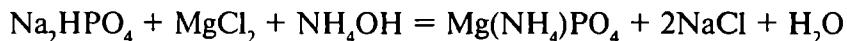
Bu eritma qizdirilsa,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  cho'kmaga tushadi va uni suzish orqali ajratib olinadi. Ko'pincha neytrallash uchun HCl o'mniga  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ishlataladi, suvli eritmada gidrolizlanib, HCl ni hosil qiladi, u esa NaOH ni neytrallashga olib keladi, ya'ni:



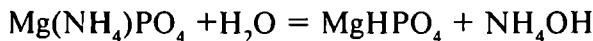
Bu esa hosil bo'ladigan muhitning o'zgarishini kamaytiradi,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ni qo'llash fosfor va margimushni tozalash jarayonini olib borishni yaxshilaydi.

**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:  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  va  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzlarining 20°C da suvda eruvchanligi 0,053 va 0,038% ni tashkil qiladi, agar eritmada  $\text{Mg}^{++}$  va  $\text{NH}_4^+$  ionlari ko'proq bo'lsa, bu tuzlarning eruvchanligi yanada kamayadi.

Cho'ktirish reaksiysi:



Lekin hosil bo'lgan  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  va  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$  tuzlari suvli eritmada gidrolizga uchrashi hamda suvda yaxshi eruvchi tuzlarni hosil qilishi mumkin:

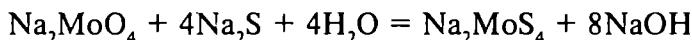


Reaksiyadan ko'rinish turibdiki, cho'ktirish jarayonini to'liq amalga oshirish uchun uni ko'proq miqdordagi  $\text{NH}_4\text{OH}$  ga qo'shish bilan olib borish kerak ekan. Shu bilan birga, cho'ktirish jarayoni

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

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

Sanoatda molibdenden 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, eritmadiagi hamma molibden  $MoS_2$  holida cho'kmaga tushadi, ya'ni:



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:

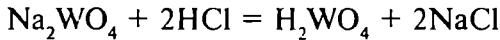
1. Volfram kislotasini to'g'ridan-to'g'ri ajratish.
2. Kalsiy volframat holida cho'ktirish, uni kislotalarda parchalash.
3. Natriy parovolframat va volframatlар holida durlash (kristallash).

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 ishlataladi. Ikkinci usul ishlab chiqarish amaliyotida keng qo'llaniladi, chunki unda, asosan, yuviladigan volfram kis-

lotasi olinadi. Uchinchi usul ishlab chiqarishda oxirgi mahsulotlarni ishlatishga qarab qo'llaniladi.

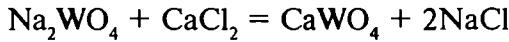
**Volfram kislotasini cho'ktirish.** Bunda, asosan, xlorid kislotasi ishlatiladi, ya'ni:



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.

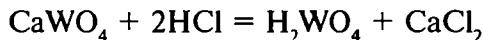
Hosil bo'lgan volfram kislotasi cho'kmasi natriy xloriddan va erigan aralashmalardan yuvib tashlanadi. Bunda avval isitilgan distillangan suv bilan dekontaksiyalanadi, so'ng 1% li HCl yoki NH<sub>4</sub>Cl eritmasi bilan yuviladi, chunki bu holatda volfram kislotasi yaxshi cho'kma hosil qiladi.

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



Kalsiy volframatni cho'ktirish jarayoni va uni to'liq cho'ktirish eritmadiagi 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, eritmadiagi 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:

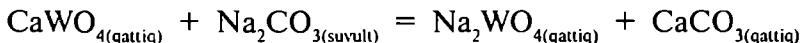


## 1.6. Sheyelit konsentratini parchalash texnologiyasi

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.

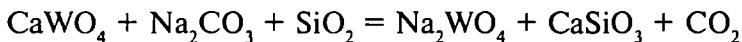
### Soda bilan parchalash texnologiyasi.

Bu jarayon quyidagi reaksiya asosida olib boriladi:

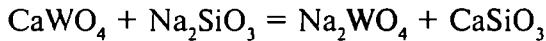
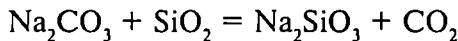


Bu reaksiya to‘liq oxirigacha borishi reaksiyaning muvozanat konstantasiga bog‘liq, ya’ni jarayon  $20^{\circ}\text{C}$  haroratda  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{Na}_2\text{WO}_4]=0,78$  ga teng bo‘lib, jarayon davomida to‘liq sheyelit konsentratini parchalash uchun, ya’ni 294 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  hosil qilish uchun reaksiya bo‘yicha 106 gr  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  olish kerak. Lekin jarayonni oxiriga yetkazish uchun eritmada ko‘p miqdorda soda  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/294=0,78$  yoki  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,78 \cdot 294=230$  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‘sish lozim. Unda shixtada kechadigan jarayon quyidagi reaksiyalar ko‘rinishida bo‘ladi:



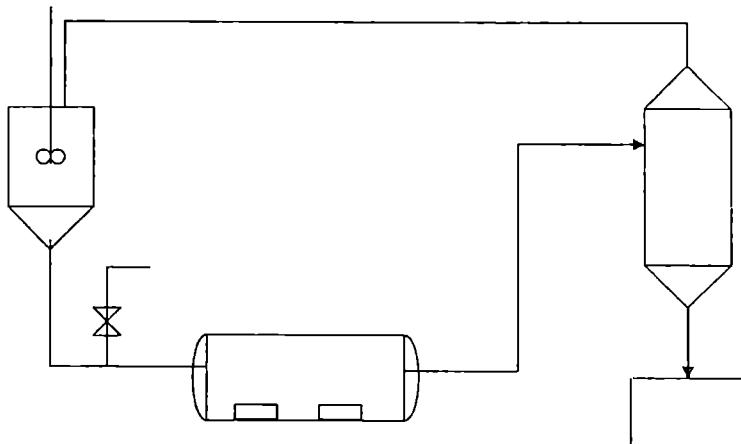
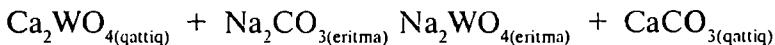
Bu reaksiya ikki bosqichda boradi, ya’ni:



Ko‘rinib turibdiki, sheyelitni sodali parchalashda shixtaning tarkibi maydalangan sheyelit konsentrati 50—100% miqdorda ko‘p bo‘lgan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kvars qumi va chiqindilardan iborat bo‘lishi kerak.

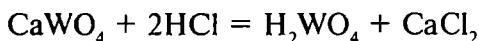
Demak, bu texnologik jarayonda ko‘p miqdorda soda sarflashga to‘g‘ri keladi. Bu esa olingan mahsulot tannarxiga ta’sir qiladi. Shuning uchun hozirgi vaqtida sheyelit konsentratini parchalashda boshqa usullardan foydalaniлади.

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



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

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



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

Jarayonni olib borish uchun xlорид kislotasining miqdori nazariй hisoblanganiga qaraganda, taxminan 250% ko‘p miqdorda olinadi va qisman 0,2—0,5% miqdorda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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.

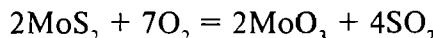
Volfram kislotasini tarkibida 0,2–0,3% kalsiy, natriy, silikat kislotasi ( $H_2SiO_3$ ), molibden kislotasi ( $H_2MoO_4$ ) bo‘ladi. Volfram kislotasining yuzasi yutilgan (sorbsiyalangan) temir, margimush, alyuminiy, fosfor, margimush birikmlari hamda boshqa bir qancha moddalar bilan ifloslangan bo‘ladi. 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:



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;  $t_s = 2620^{\circ}C$ ,  $t_{qay} = 4700^{\circ}C$ . Odadagi haroratda Mo barqaror, lekin  $600^{\circ}C$  gacha qizdirilganda  $MoO_3$  hosil bo‘ladi,

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

Elektr lampochkalarining volfram tolasi molibdenden yasalgan simlarga o‘rnataladi. Mo yuqori harorat hosil qilinadigan elektr pechlarida, rentgen nayida va radio lampalarida ishlataladi. 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 uskunalarini ishlab chiqarishda va harbiy texnikada ishlataladi.

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

Molibden oksidi —  $\text{MoO}_3$ , yuqorida aytilganidek,  $\text{MoS}_2$  yondirilganda yoki Mo qizdirilganda hosil bo'ladi. U oq poroshok bo'lib, suvda oz eriydi, ammo konsentrangan qaynoq sulfat va xlorid kislotada, shuningdek, ammiakda yaxshi eriydi.

$\text{MoO}_3$  ga muvofiq keladigan kislotasi molibdat kislotasi  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  dir.  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  — oq kukun bo'lib, suvda juda oz eriydi. Uning tuzlari molibdatlar deb ataladi. Molibdatlar rangsizdir.  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  da amfoterlik xossalari bor, u ishqorlarda va ammiakda erib, molibdatlar hosil qiladi, kislotalarda ham eriydi; kuchsiz kislotada eriganda  $\text{Mo}_2\text{O}_7$  tuzlari, kuchli kislotada eriganda esa  $\text{MoO}_2^{+2}$  molibdenil tuzlari hosil bo'ladi. Ko'pgina molibdatlar kompleks birikmalar bo'lib, tarkibi murakkabdir. Ulardan ammoniy molibdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  analitik kimyoda fosfat ionini topish va fosfat miqdorini aniqlash uchun ishlataladi. Ammoniy molibdatning nitrat kislotadagi eritmasi fosfat bilan reaksiyaga kirishganda  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tarkibli sariq cho'kma hosil bo'ladi. Mo o'simliklar uchun zarur bo'lgan mikroelementdir. O'simliklarning azot, fosfor va kalsiyini 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 konsentratlari qayta ishslash usullari.** Ferromolibden va turli tozalikdagi molibdenning kimyoviy birikmaları — 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'tiy 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 vaqtida 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.

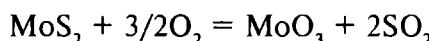
3. Gipoxlorat natriyni ishqorli eritmasi bilan ishlov berish.

**Molibdenit konsentratini oksidlash.** Bu usulda bir qancha kimyoiy 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;
- c) 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.

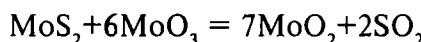
*Molibdenning oksidlanishi.*

Bu jarayon 500°C da kislorod ishtirokida boradi.



*MoO<sub>3</sub> ning MoS<sub>2</sub> bilan birikishi.*

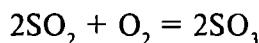
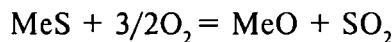
Bu jarayon kam havoli muhitda harorat 600—700°C bo'lganda kechadi, ya'ni:



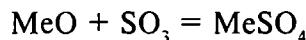
Harorat 600°C da 60 daqiqadan so'ng bu reaksiyani 45 %, 700°C da esa 90% reaksiyaga kirishadi.

*Boshqa metall sulfitlarining oksidlanishi.*

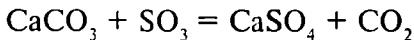
Ya'ni:



so'ng

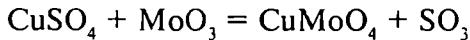
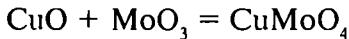
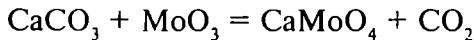


hosil bo‘ladi, reaksiya tarkibidagi

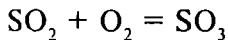


holida reaksiyaga kirishadi.

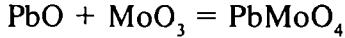
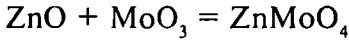
*Molibden uch oksidining sulfidlari*, korbonitlari, metall oksidlari 500—600°C li haroratda hosil bo‘la boshlaydi, ya’ni:



bunda avval:



hosil bo‘ladi:



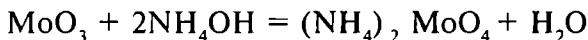
Ferromolibden tuzi esa havosi so‘rib olingan idishda hosil bo‘ladi. Uni havoli joyda qizdirilsa, unda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  va  $\text{MoO}_3$  ham oksidlanib parchalanadi.

## 2.2. Toza $\text{MoO}_3$ ishlab chiqarish texnologiyasi

Bu texnologik usulni amalga oshirishda jarayon yuqori bosimda olib boriladi, chunki bosim oshgan sari yuqori haroratda  $\text{MoO}_3$  bug‘lari hosil bo‘lib, ular chang zarrachalari holida uchib chiqqa boshlaydi. Bu usulni bug‘latish (vozgonka) bilan haydash deyiladi.  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  bug‘larini olib ketib turadi va ular o‘z yo‘lida qopli elaklardan o‘tkazib turiladi va ushlab qolinadi.

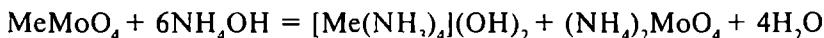
Bu usulda olingan  $\text{MoO}_3$  99,95% miqdorida ajralib chiqadi hamda nihoyatda boshqa moddalardan sof holatda bo‘ladi.

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



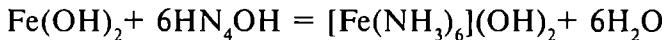
Konsentrat tarkibidagi  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{MoO}_2$  hamda molibdenit ammiakda erimaydi va chiqindi tarkibida qoladi.

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:



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  $\text{Fe}^{+2}$  valentli birikmalari esa yaxshi eriydi hamda temirning ammiakli komplekslarini hosil qiladi:



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  $\text{MoO}_3$  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 kuyindilar) 8—10 % ammiak bilan ishqorlanadi va bu jarayon 3—4 marta amalga oshiriladi. Bundan maqsad molibdenni to‘liq olishdir.

Birinchi va ikkinchi ishqorlangan eritmalmanni 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

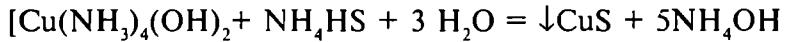
Ammiak bilan ishqorlash natijasida kuydirilgan molibden konsentrati tarkibidagi molibden bilan birga mis, temir, rux, nikel, ishqoriy yer metallari ionlari bilan birga  $\text{SO}_4^{2-}$  ionlariga qo'shilib eritmaga o'tadi. Eritma tarkibida mis va temir ionlarining miqdori boshqa ionlarga qaraganda 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 eritmada kompleks ionlari parchalanib, ya'ni:



hosil bo'ladi.

Mis ioni ( $\text{Cu}^{++}$ ) bilan  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  quyidagi holatda reaksiyaga kirishadi:

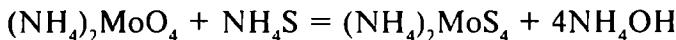


Xuddi shunday usulda FeS ham cho'kmaga tushadi.



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

Bu reaksiya quyidagicha boradi:



Ammiakli cho'kmaga ammoniy sulfidi taqsimlab quyiladi, so'ng to'liq cho'kma hosil bo'lishi tekshirilib ko'rildi. 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 eritmada molibdenni ajratib olish**

Ammiakli eritmaldan 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:



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  $\text{MoO}_3$  ( $d=1,09$ — $1,12$ ) 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  $\text{MoO}_3$ )ga teng bo'lganda, issiq eritma filtrlanadi va ular kristallizatorlarda yig'iladi. Kristallizatorlarga solingan eritma aralashtirilib sovitilishi natijasida paromolibdat ammoniy —  $3(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  holdagi 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 kristallahash jarayoni bir necha marta amalga oshiriladi. Birinchi kristallahashda 50—60% hosil bo'ladi.

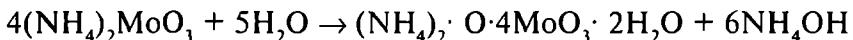
Birinchi va ikkinchi bosqichdagи paromolibdat ammoniy kris-tallar yuqori tozalikka ega bo‘lgan tuzlардан iborat bo‘ladi.

Oxirgi bosqichda qolgan nordon eritmani quruq holiga kelguncha bug‘latiladi va 350—400°C da qizdirilib, hosil bo‘lgan MoO<sub>3</sub> 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‘limagan uchun korxonalarda kam ishlatiladi.

**Neytrallah usuli.** Bu usulda molibden polimolibdat holida ajratib olinadi. HCl bilan neytrallah natijasida ammoniy molibdat eritmasining pH muhitи va harorati o‘zgarishiga qarab turli tarkibdagi polimolibdat ajralib chiqa boshlaydi.

Ishlab chiqarish korxonalarida polimolibdat tuzlarini cho‘ktirish uchun eritmадagi MoO<sub>3</sub> 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 tetro-molibdat holida cho‘kadi. Gidrolizlanish reaksiyasi natijasida cho‘kma hosil bo‘ladi.



Cho‘kma tezda filtrlanib ajratib olinadi. Chunki kristallarning nordon eritma bilan ko‘proq turishi natijasida suvsiz tetro-molibdat  $(\text{NH}_4)_2\cdot \text{O}\cdot \text{MoO}_3$  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, olingen 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 eritmадagi 50—60% molibden paromolibdat ammoniy  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 7\text{MoO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  holida kristallga aylanadi. Eritmada qolgan molibden qayta kristallahsha 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.

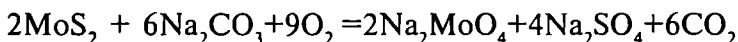
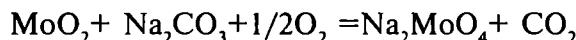
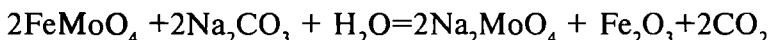
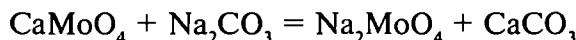
## **2.5. Ishqorlash natijasida hosil bo'lgan chiqindilardan molibdenni ajratib olish**

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  $\text{MoO}_4^{2-}$  ioni temir gidroksidi yuzasiga yutilgan holda bo'ladi. Chiqindi tarkibida temir oksidi va gidroksidi, kretnazem, ayrim hollarda volfram (1–5% atrofida) sheyelit yoki volframit minerali ko'rinishida bo'ladi.

Bunday chiqindi tarkibidagi molibdenni ajratib olish uchun quyidagi usullardan foydalilanadi:

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

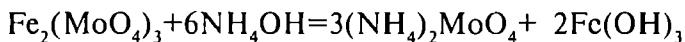
**Sodali kuydirish.** Bunda kul holidagi soda bilan aralashtirilib xamirsimon massa hosil qilinadi. Uni o'choqqa quyilib 700—750°C da 6—8 soat qizdiriladi.



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.

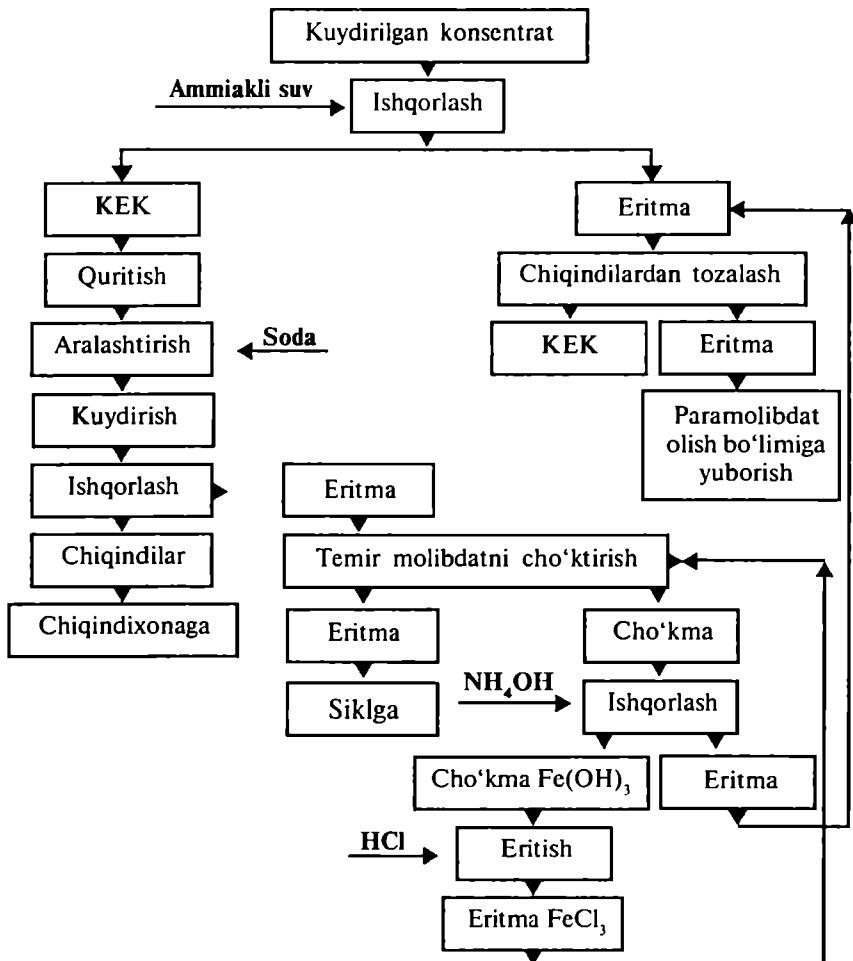
Eritmadagi temir molibdati temir xlориди yordами pH=3,4—5 da cho'kmaga tushiriladi. Hosil bo'lgan cho'kmada  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  va  $\text{MoO}_3$  bo'lib, u  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  tarkibiga to'g'ri kelmaydi.

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



hosil bo'ladi.

Chiqindillardan 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. Chiqindillardan molibden olish texnologiyasi.**

**Soda eritmasi bilan avtoklavda ishqorlash.** Agar molibden chiqindi tarkibida  $\text{CaMoO}_4$  va molibdatlar holida bo'lib, unda  $\text{MoO}_2$  va  $\text{MoS}_2$  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.

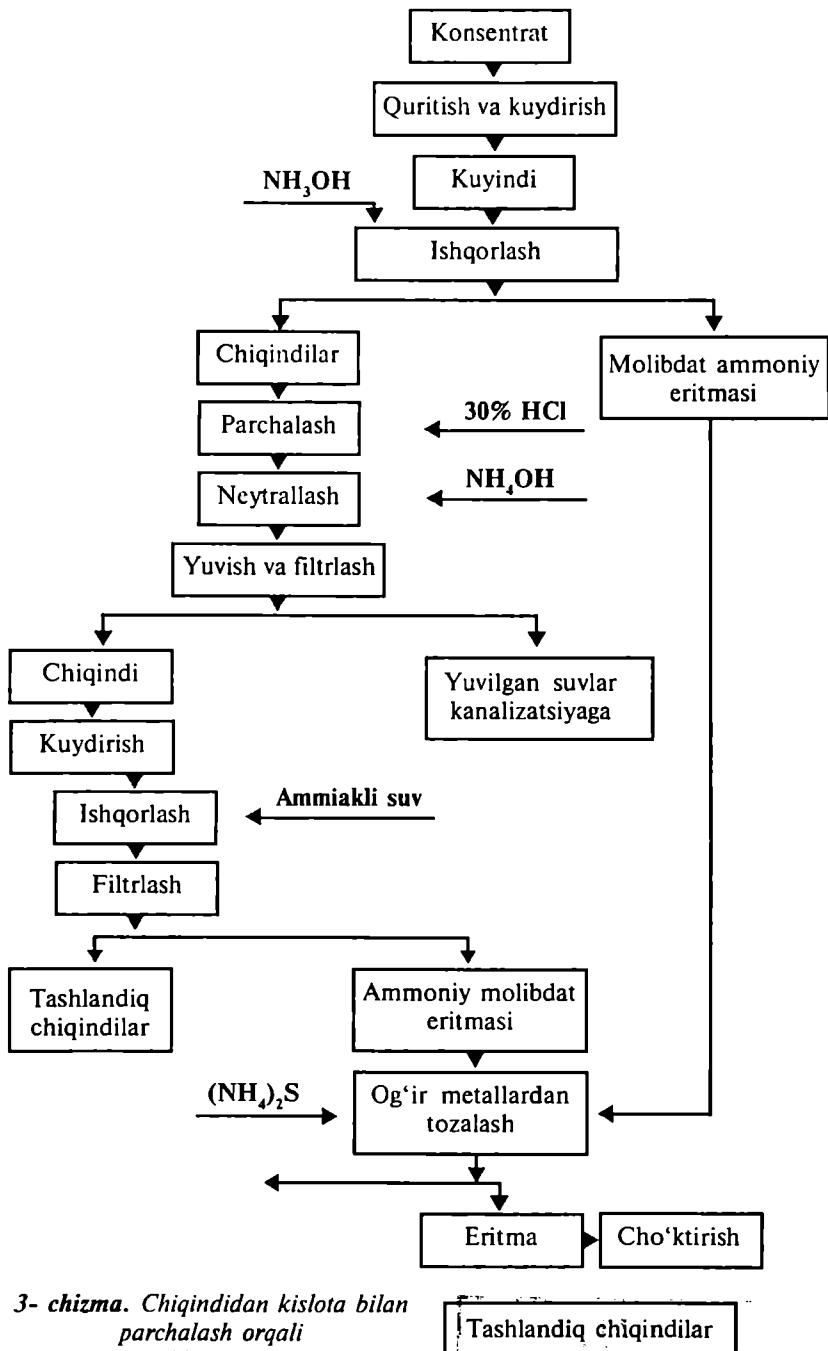
**Kislotalar bilan parchalash.** (3-chizma). Chiqindilar tarkibida volframning tarkibi 3—5% dan ko'p bo'isa, ularni kislotalar bilan parchalash yaxshi natija beradi. Bu usulda chiqindilarga qayta ishlov berishda 30% li HCl aralashdirilib, jarayon qizdirish bilan olib boriladi. Bunda chiqindi tarkibidagi hamma turdagи 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,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ , 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  $\text{MoO}_2$  va  $\text{MoS}_2$  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



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‘sishimcha materiallar: filtrlar, polotnolar, bronzali setkalar, fonaqlar, 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 turdag'i konsentratlarni qayta ishlash usuli**

Mis-molibdenli rudalar boshqa turdag'i 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‘imasdan, povellit va molibdit shaklida ham bo‘lishi mumkin.

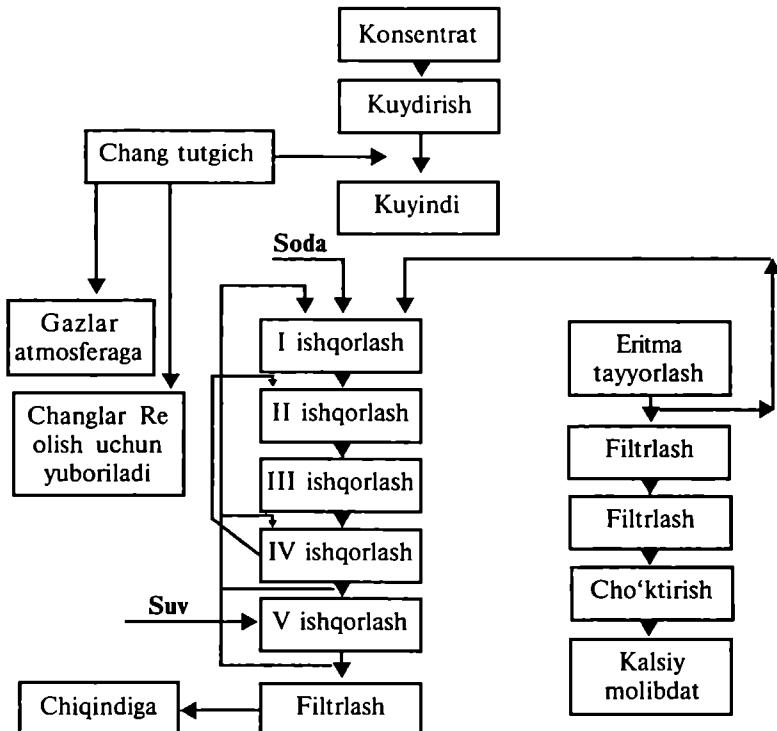
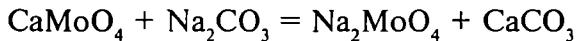
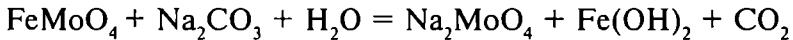
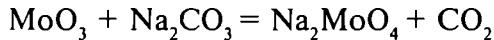
Boshqa turdag'i konsentratlarda molibdenning miqdori taxminan 5% dan 20% gacha bo‘lib, uning tarkibida mis va temir juda ko‘p bo‘ladi.

Masalan, mis-molibden rudalarini boyitish natijasida olindigan boshqa turdag'i konsentratlarning tarkibi taxminan quydagicha bo‘ladi: 15—20% Mo, 3—5% Cu, 12—13% SiO<sub>2</sub>, 10—15% Fe, 20—25% S dan iborat. Tarkibida povellit bo‘lgan boshqa turdag'i 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:



**4- chizma. Molibden konsentratini parchalash texnologiyasi.**

Ishqorlash natijasida eritmaga ma'lum qism miqdorda kremniy, fosfor, marginush, qisman mis (beqaror kompleks holdagi  $\text{xCuCO}_3 \cdot \text{yNa}_2\text{CO}_3$ ) 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 eritmadiagi kremniy ham gidrolizga uchrab ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ga o'tadi), cho'kmaga tushadi.

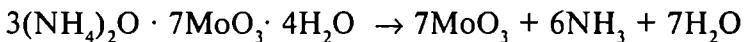
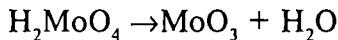
Ishqorlash jarayoni 80–100% soda eritmasi bilan 4–5 bosqichda qarama-qarshi yo'nalishda olib boriladi. Bu tarzdag'i jarayon sodadan unumli foydalanish va eritmani  $\text{pH}=8–8,7$  larga olib keladi. Hosil bo'lgan eritma filtrlanib bo'lganidan so'ng uning tarkibidagi molibden 1 litrda 50–70 grammni 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 eritmadiagi 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 eritmadiagi molibdenni konsentratsiyasi 50–70 g/l ni tashkil qiladi.

## 2.8. Molibden uch oksidini olish

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

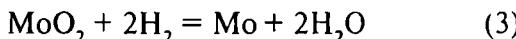


Molibden kislotasi 500–550°C haroratda o'zidagi suvni yo'qotadi. Paramolibdat ammoniy esa 250–280°C da to'liq parchalanadi.

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:



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

$$K = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$$

(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  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$  o'tish harorati  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2$  o'tish haroratidan past haroratda borishini ko'rsatadi. (3) reaksiya esa molibden uchun muvozanat konstantasi volframga qaraganda neytral qiymatga ega, demak,  $\text{MoO}_2$  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 ( $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ ) harorat 450°C dan 650°C oralig'ida, ikkinchi bosqichda ( $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$ ) 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, ishlatalishi 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 —  $\text{FeTiO}_3$ , va rutil —  $\text{TiO}_2$  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 titanomagnetlar deb ataladigan minerallar tarkibiga kiradi.

Titan  $\text{TiO}_2$  dan Mg bilan,  $\text{TlS}_1$  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;  $T_c = 1660^\circ\text{C}$ . Kukun holidagi titan to'q kul rang bo'ladi hamda vodorod, kislород va azot kabi gazlarni yaxshi adsorbsiyalaydi. Titan odatdag'i darajada havoda barqaror, lekin qizdirilganda havoning kislороди bilan ham, azoti bilan ham birikadi.

Titan odatdag'i haroratda suvg'a chidaydi, qizdirilganda esa suvdan vodorodni siqib chiqaradi. Yuqori haroratda galogenlar, oltingugurt, uglerod, kremniy va fosfor bilan oson birikadi.

Titan suyultirilgan  $\text{HS}_1$  da, isitilganda erib,  $\text{TiCl}_3$  hosil qiladi, konsentrangan  $\text{HNO}_3$  da oksidlanib, titanat kislota hosil qiladi. Titan HF da, ayniqsa, zar suvida va  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  da yaxshi eriydi.

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

Titan kislород oqimida qizdirilsa, titan (IV)-oksid  $\text{TiO}_2$  hosil bo'ladi.  $\text{TiO}_2$  oq tusli modda bo'lib, qizdirilganda sarg'ayadi; suvdan va suyultirilgan kislotalarda erimaydi, konsentrangan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  da eriydi.  $\text{TiO}_2$  nihoyatda o'tga chidamlidir. U  $1825^\circ\text{C}$  da suyuqlanadi.

$\text{TiO}_2$  amfoter bo'lib, uning kislotalik va asoslik xossalari g'oyat kuchsiz, ammo asoslik xossalari kislotalik xossalardan sal ortiqroq.

TiC<sub>2</sub> ga muvofiq keladigan gidroksid — Ti(OH)<sub>4</sub> stannat kislotaga o'xshash —  $\alpha$  va  $\beta$  — shakllarda bo'ladi. TiO tuzlari gidroliz qilinsa, — Ti(OH)<sub>4</sub>  $\alpha$  shaklda, oq amorf cho'kma holida hosil bo'ladi. Bu modda kislotalarda oson eriydi, ammo ishqorlarda qariyb erimaydi. Ti(OH)<sub>4</sub> ning  $\alpha$  — shakli eskirganda yoki qizdirilganda  $\beta$  — shaklga aylanadi. Bu mayda kristall bo'lib, konsentrangan qaynoq H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> da va HF da eriydi.

TiO<sub>2</sub> ga ishqorlar yoki ishqoriy metall karbonatlari qo'shib qizdirilganda, titanat kislota tuzlari — titanatlar hosil bo'ladi. Ular M<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> va M<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> 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<sub>4</sub>, titanil xlorid — TiOCl<sub>2</sub> va hokazo.

Titan temirga qaraganda ancha pishiq, yengil hamda korroziyaga chidamli bo'lganligi uchun keyingi vaqtarda 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 xossalarni oshirib, sifatini yaxshilaydi. Po'latga titan qo'shishning yana bir ahamiyati bor. Po'lat quyliganda, undagi kislorod va azotni titan oson biriktirib oladi, shuning uchun po'lat zich va mustahkam bo'lib qotadi. TiO<sub>2</sub> titan va uning birikmalari olinadigan asosiy moddadir. TiO<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> — titanil sulfat, bu modda kristallardan iborat bo'lib, titan va uning turli birikmalarini olishda ishlatiladi.

TiN nihoyatda qattiq va qiyin suyuqlanuvchi ( $t_c = 2930^\circ\text{C}$ ) bo'lgani uchun qimmatbaho toshlarni tarashlash uchun olmos o'rniда ishlatiladi.

TiC ham qattiq va qiyin suyuqlanuvchi ( $t_c = 3140^\circ\text{C}$ ) 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'rindi. 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 ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Kt}_2$ ,  $\text{CrCO}_4$ ), (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. Konsentrangan  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  va konsentrangan azot kislotalari qizdirilsa eriydi. Kislotali eritmalarida  $\text{Ti}^{+4}$  va  $\text{TiO}_2^{+2}$  kationlarini hosil qiladi.  $\text{TiO}_3$  oksidi poroshok bo'lib, uni  $\text{TiO}_2$  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.  $\text{TiO}$  oksidi, bu oksid  $\text{TiO}$  ni Mg, Al, C lar bilan kamaytirib olinadi.  $\text{TiO}$  suvda erimaydi,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  va  $\text{HCl}$  kislotalarida  $\text{H}_2$  chiqarish bilan boradi.

**Titanlar** — bu *orto* va *meto* titanlar bo'lib, ular  $\text{TiO}_2$  ni ishqor bilan kuydirib olinadi.  $\text{Na}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} > \text{I}$  nisbatida hosil qilinadi. Tabiatda esa  $\text{CaTiO}_3$  — perovskit, temir titanati —  $\text{FeTiO}_3$ , ilmenit — silikatotitanat kalsiy —  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_{2n}\text{CO}_2$  — sfen va  $\text{BaTiO}_3$  — titanat bariy holida uchraydi. Bundan tashqari, sulfat, xlorid, iodid, ftorid, karbid va nitridlar holida bo'ladi.  $\text{TiOSO}_4$  yoki  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (lekin  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$ , holida olinmagan).

**Titanning ishlatalishi.** Titan va u asosidagi qotishmalar kam og'irlikka ega bo'lib, mustahkam bo'ladi, shuning uchun aviatsiyada ishlataladi. Masalan, 1 kg samolyot dvigateli og'irligini 8—10 marta kamaytiradi. Aviatsiyada porshen, shatun, klapanlarni yasashda ishlataladi. 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 ishlataladi.

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 yashshaq qo'llaniladi.

TiO<sub>2</sub> oksidi oq pigment tayyorlashda ishlataladi. TiO<sub>2</sub> mashina qismlarini, kemalarning rezina tarkibiga qo'shishda, qog'oz ishlab chiqarishda, glazurlar, emallar tayyorlashda ishlataladi. Qattiq dielektriklar va elektrodlarni qoplovchi sifatida ishlataladi.

**Titan minerallari, rudalari va ruda konsentratları.** Yer qobig'ida titan TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 90—95% ni tashkil etadi. Ilminit-metatanat temir (FeTiO<sub>3</sub>) minerali ko'proq uchraydi; d=4,56—5,21, unda TiO<sub>2</sub> 56,66% ni tashkil etadi. Bundan tashqari FeTiO<sub>3</sub>, MgTiO<sub>3</sub> va MnTiO<sub>3</sub> lar bo'lib, ular izomorf holida bo'ladi. Perovskit-titanat kalsiy (CaTiO<sub>3</sub>) 58,7% TiO<sub>2</sub> va 41,3% CaO dan iborat. Sfen-titanosilikat kalsiy — CaO · TiO<sub>2</sub> · SiO<sub>2</sub> bo'lib, unda TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> va ferrotitan.

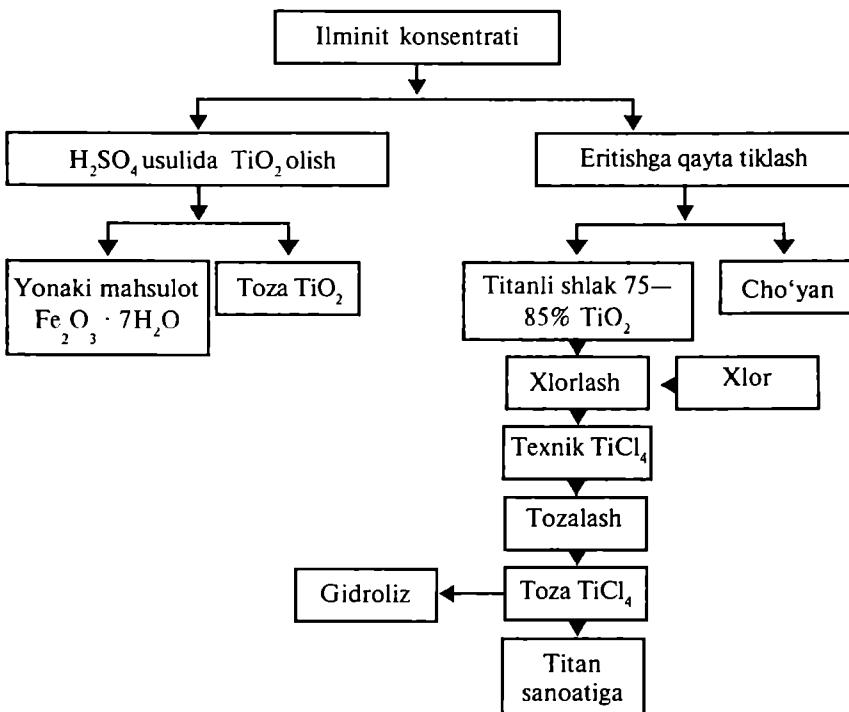
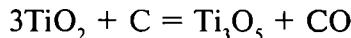
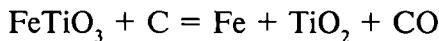
1. TiCl<sub>4</sub> — Ti olish uchun asosiy kimyoviy birikmadir. TiSi<sub>4</sub> ni olish uchun xloridlar yuqori tozalikda bo'lishi kerak. Bu moddalar olingandan so'ng, albatta, tozalanadi. Tozalangan TiCl<sub>4</sub> — tiniq, sariq suyuqlikdir.

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

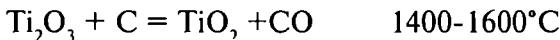
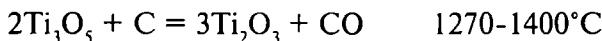
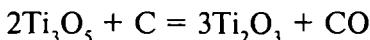
3. Ferrotitan — bu modda elektr pechlari yordamida ilminit konsentratları tarkibidan alyuminotermik usul bilan olinadi. Bu-

lardan tashqari ularning qotishmasida tarkibi 25—30% Ti, 5—8% Al, 3—4,65%  $\text{SiO}_2$  bo'lib, qolganini temir tashkil qiladi.

**Ilminitni qayta ishlash.** 5- chizma ilminit konsentratlari 42—60%  $\text{TiO}_2$  va 40—48%  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  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 ( $1500^{\circ}\text{C}$ ), elektr yoy o'choqlarida qayta eritiladi. Bunda asosan quyidagi reaksiyalar ro'y beradi. Bu reaksiyalar  $1240^{\circ}\text{C}$  gacha haroratda kechadi:



**5-chizma.** Ilminit konsentratidan  $\text{TiCl}_4$  yoki  $\text{TiO}_2$  ni olish.



Reaksiyadan ko‘rinib turibdiki,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  oksidlar  $\text{TiO}_2$  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  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  tuzlari hosil bo‘ladi. Bu eritish elektr yoy o‘choqlarida amalga oshiriladi. Ularning quvvati 5000 – 10000 kvt ni tashkil qiladi.

### 3.2. $\text{TiCl}_4$ ishlab chiqarish texnologiyasi

**1. Jarayon kimyosi.**  $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = 45 \text{ kkal}$ .

Bu reaksiya  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  da sekin boradi. Amalda  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  da uglerod ishtirokida xlorlash yaxshi natija beradi. Bunda uglerod kislorod bilan  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , qisman fosgen ( $\text{COCl}_2$ ) lar hosil qiladi, ya’ni:



Bu reaksiyada  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  da  $\text{COCl}_2$  hosil bo‘lishi va bosimi kam bo‘lgani uchun asosan birinchi va ikkinchi reaksiyalar ro‘y beradi.

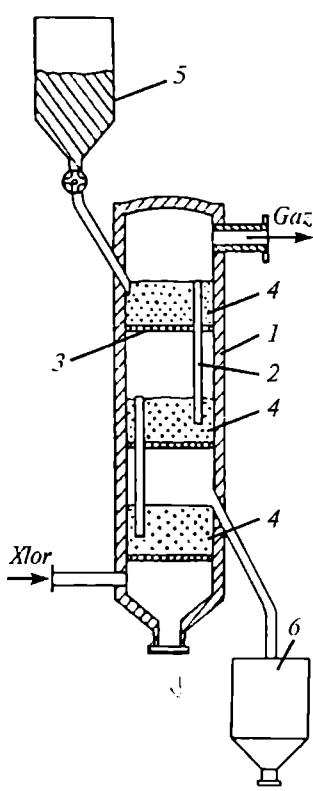
**2. Xlorlash.** Ishlab chiqarishda 3 xil xlorlash usuli ishlataladi:

- 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 maydalananadi, aralashma hosil qilinadi, briketlanadi. Shaxtaga yuboriladigan uglerodning miqdori xlorlanadigan moddaga va undagi Ti ga bog‘liq bo‘ladi.

Agar xlorlash jarayoni  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  da olib borilsa, shlakdag‘i 80%  $\text{TiO}_2$  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.



**I-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).

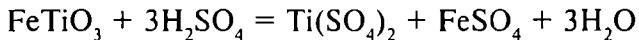
- 1. Shaxta o'chog'i (pechi).
- 2. Yuqori kameralardan pastki kameralarga oquvchi quvur.
- 3. Taqsimlovchi panjara.
- 4. Qaynovchi qavatlar.
- 5. Shaxta bunkeri.
- 6. Xlorlanmagan va uchuvchi xlorlarni yig'uvchi uskuna.

### 3.3. $TiO_2$ ishlab chiqarish texnologiyasi

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

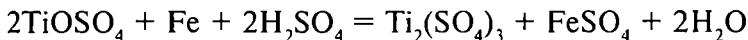
1. Konsentratni  $H_2SO_4$  da parchalash.
2. Eritmani Fe ionidan tozalash.
3. Metotitan kislotosasini sulfatli eritmasidan ajratib olish.
4. Cho'kmanni  $TiO_2$  gacha qizdirish. Bu usul bilan Ti ajratib olish uchun faqat  $H_2SO_4$  ishlatiladi.

$H_2SO_4$  da parchalash.



Hosil bo‘lgan eritmada  $\text{Ti}^{+4}$  va  $\text{TiO}_2^{2+}$  ionlari bo‘ladi. Parchalash 92—94% li  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiOSO}_4$  formada)  $\text{FeSO}_4$  va  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  tuzlar eritmasi va 200—240 g/l faol holdagi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ni avval Fe dan tozalash kerak. Buning uchun uch valentli temir  $\text{Fe}^{+2}$  gacha qaytariladi va u  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  holida bo‘ladi. Qaytarish jarayoni temir kukunlarini qo‘sish bilan olib boriladi:



Bu eritmadiagi  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  holida kristallari tarkibi 140—150 g/l  $\text{TiO}_2$ , 280—300 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30—35 g/l temir sulfati (temirga nisbatdan hisoblanganda) hamda Al, Mg va Mn sulfatlaridan iborat bo‘ladi.

*Gidroliz.* Metotitan kislotasini sulfathi eritmasidan ajratib olish. Bunda  $\text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \downarrow\text{H}_2\text{TiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Eritmani tarkibi va gidroliz usuli cho‘kmaning tarkibi uning strukturasiga qattiq bog‘liq bo‘ladi. Masalan, pigment uchun qo‘llaniladigan  $\text{TiO}_2$ , uning gidrolizli 180—200 g/l konsentratsiyali  $\text{TiO}_2$  va  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{TiO}_2$  bo‘lgan nisbati 2 dan oshmasligi kerak. Eritmani  $\text{TiO}_2$  konsentratsiyasi 120—150 g/l eritmadan metotitan eritmasi olinib, uni qizdirish yo‘li bilan yuqori zarrachali  $\text{TiO}_2$  hosil qilinadi. Metallurgiya sanoatida ishlataladigan  $\text{TiO}_2$  uchun yuqoridagi talablar bo‘lishi shart emas, balki mahsulot ma’lum tezlikda olinsa bas. Shu bilan birga,  $\text{SO}_4$  ionlari  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  ni katta zarrachalari yuzasiga yutilgan bo‘ladi. Uni 850—900°C da qizdirish yo‘li bilan yo‘qotiladi.

*Qizdirish ( $\text{H}_2\text{TiO}_3$  ni).* Qizdirilganda  $\text{SO}_3$  va  $\text{H}_2\text{O}$  (bug‘) ajralib chiqadi va kristall holida  $\text{TiO}_2$  hosil bo‘ladi. 200—300°C suv, 500—900°C da esa  $\text{SO}_3$  ajralib chiqadi. Natijada 950°C da anotaz strukturali va 950°C dan yuqorida esa rutil strukturali  $\text{TiO}_2$  hosil bo‘ladi. Metallurgiya sanoati uchun 1000—1100°C da olib borilib,  $\text{SO}_3$  tamomila uchirib

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

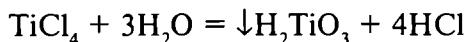
**TiO<sub>2</sub> ni TiCl<sub>4</sub> dan olish.** Bu usul iqtisodiy jihatdan samarali bo'lib, TiCl<sub>4</sub> va TiO<sub>2</sub> olish mumkin. Bu usul 3 bosqichda kechadi.

1. TiCl<sub>4</sub> ning suvli eritmasini gidrolizlash.

2. TiCl<sub>4</sub> ning gazini suv bug'i bilan parchalash (gaz fazalarda gidrolizlash).

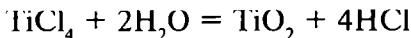
3. Ti (VI) xloridlarini kislород yoki havoda yoqish.

*Birinchi usulda* avval TiCl<sub>4</sub> sovuq suv yoki suyultirilgan HCl ga solinadi. Eritma asta qizib, loyqalanadi. Bunga TiCl<sub>4</sub> ni qo'shib borsak, eritma tiniqlashadi. 550 g/l TiO<sub>2</sub> va 600 g/l HCl ekvivalent miqdorda hosil bo'lib, unda TiCl<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> bilan birga quruq havo yoki inert gazlar ishtirokida olib boriladi. Joylarda qizib ketmasligi uchun aralashtirib turiladi. TiO<sub>2</sub> miqdori 150 dan 300 g/l gacha boradi. Gidroliz reaksiyasi:



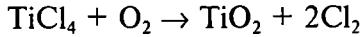
Cho'kma sovib tozalanadi va 850—900°C da qizdirilib, TiO<sub>2</sub> olinadi. Buning tozaligi juda yuqori bo'ladi.

*Gaz fazalarda gidrolizlash.* Suv bug'i va gaz holidagi TiCl<sub>4</sub> hosil bo'lishi 300—400°C da boradi.



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<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> ni «yoqish» usuli.* Bu jarayon quyidagi reaksiya asosida olib boriladi:



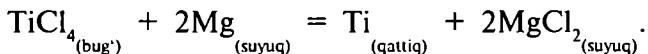
Reaksiya 900—1100°C da amalga oshiriladi. 1000—1100°C gacha qizdirilgan havo bilan TiCl<sub>4</sub> bug'lari (azot bilan suyultirilgan

holda) 750°C lik reaksiyaviy kameralarga kelib tushadi. Kameralaridan chiqishda kislorodda yonib, sariq-yashil olov hosil qiladi. Chiqayotgan gaz tutunlari TiO<sub>2</sub> ni mayda zarrachalar holida o'zi bilan olib keta boshlaydi va ular chang kameralarida tutib qolinadi.

Reaksiyaviy kameraga boradigan moddalar: 1 litr hajmli reaksiyon kameraga taxminan 0,5 litr TiCl<sub>4</sub>, 0,5 litr azot va 1 litr havodon tashkil topgan bo'ladi. Bu usul TiO<sub>2</sub> olish uchun qo'llaniladigan materiallar, gaz fazasida olib boriladigan gidroliz jarayonida ishlataladigan materialarda ancha arzon va qulay bo'ladi.

### 3.4. Titan ishlab chiqarish usullari

**TiCl<sub>4</sub> ni Mg yoki Na ishtirokida qaytarish.** Bu usulda jarayon 800—900°C olib boriladi.



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<sub>4</sub> 122 kkal issiqlik chiqaradi, bu esa reaksiya o'zidan-o'zi borishi uchun yetarli bo'ladi. Ushbu jarayon juda murakkab va to'liq o'r ganilmaganligi uchun ishlab chiqarishda kam ishlataladi.

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<sub>4</sub> bilan natriyni qaytarish reaksiyasini katta tezlikda amalgamoshirish mumkin, ya'ni uni qo'llash (ishlatish) koefitsiyenti 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 ix-chamlashtirishga 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'inинг 2,4— $10^{-5}$  foizini tashkil etadi, tabiatda ancha kam tarqalgan. Tantal 1802- yilda topilgan. Tantalning ikkita tabiiy izotopi bor: Ta<sup>181</sup> (99,988%), Ta<sup>180</sup>(0,0112%); o'n yettita sun'iy radioaktiv izotoplari olingan. Tabiatda tantal minerallari niobiy minerallari bilan birga uchraydi va ular tantaloniobatlar deb ataladi. Bu mineralarning 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;  $t_c = 2850^\circ$ ,  $t_{qay} = 5300^\circ$ . 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;  $\text{HNO}_3$  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 —  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  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,  $\text{Na}_3\text{TaO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{TaO}_4$  hosil bo'ladi.

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

**Niobiy (Niobium) Nb, A=92,906.** Niobiy yer po'stlog'ining  $3-10^{-5}$  foizini tashkil etadi; tabiatda ancha kam tarqalgan. Uning tabiatda hamisha tantalit  $\text{Pe}(\text{TaO}_3)_2$  ga aralashgan holda uchraydigan kolumbit  $\text{Pe}(\text{NbO}_3)_2$  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 I va sun'iy 17 izotopi ma'lum.

Niobiy kulrang tusli yaltiroq metall bo'lib, uning solishtirma og'irligi 8,6 ga teng;  $t_c = 2415^\circ$ ,  $t_{qay} = 3700^\circ$ . Mo'tadil haroratda niobiya havo va suv ta'sir etmaydi, u kislotalarda ham, ishqor eritmalarida ham erimaydi,  $\text{HNO}_3$  bilan HF aralashmasida va suyuqlantirilgan ishqorlarda eridi; vodorodni yaxshi yutadi. 2, 3, 4 valentli niobiy birikmalari beqaror, 5 valentli niobiy birikmalari esa barqarordir.

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  — 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 olimmagan. Niobiy ham vanadiyga o'xshash po'latlarning maxsus navlarini tayyorlashda ishlataladi. Bunday po'-latlar korroziyaga chidamli va mexanik jihatdan pishiq bo'lganidan, choklari payvandlanadigan qismlar shunday po'latlardan ishlanadi. Niobiyan elekrotexnikada ham keng foydalilmoqda.

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

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

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 uskunalarini 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 i pak 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 niobiyan dan tayyorlangan qotishmalar asosida reaktiv dvigatel-larning gaz chiqaruvchi trubalarini yashashda 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, raketalarini 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, issiqliqqa 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 zarsizdir.

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

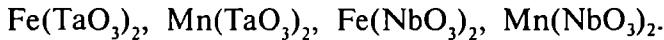
#### 4.2. Tantal va niobiyning asosiy rudalari va konsentratlari

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.

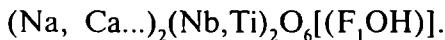
2. Titano (tantano) – niobatlar – tantal, niobiy (tantal) kislota tuzlaridir. Bu guruhning hamma minerallarida kamyob yer elementlari bo‘ladi. Guruh minerallaridan piroxlor, loporit, kopit, bitofit va boshqalar asosiy minerallardir.

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



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: fergusonit-ittri, erbi va seriy elementlari tantabolitlari; samarskit-kalsiy, temir, ittri va seriy elementlari tantaloniobatları, stibio-tantalit-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:



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 tabiatini bilan natriy, kalsiy va KYEEning titanoniobiylaridir.

Uning formulasi  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce}...)_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$  bo'lib, unda: 39,2–40%  $\text{TiO}_2$ , 32–34%  $(\text{KYEE})_2\text{O}_3$ , 8–10%  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ , 4,2–5,2%  $\text{CaO}$ , 7,8–9%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2–3,4%  $\text{SrO}$ , 0,2–0,7%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,2–0,7%  $\text{ThO}_2$  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%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  va 10% dan kam bo'lmagan  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; II navida esa 40% dan kam bo'lmagan  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  bo'ladi. Kolumbit konsentratinining I navida – 60%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , II navida 50%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dan kam bo'lmaydi.

Piroxlor rudalarining boyitish natijasida olingan konsentratlar 37% dan kam bo'lmagan  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$  dan, loporitli rudalarning konsentratsiyalari 8% dan kam bo'lmagan  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$  dan iborat bo'ladi. Tantal va niobiylar xomashyolarni ng asosiy ishlab chiqaruvchilar 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:  $(\text{Ta}_2\text{O}_5, \text{Nb}_2\text{O}_5)$  oksidlari, xlorli birikmali va  $(\text{K}_2\text{TaF}_7, \text{K}_2\text{NbF}_7)$  ftorli tuzlarining komplekslari holida ishlov beriladi.

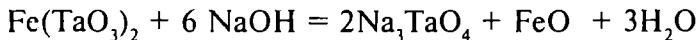
Bu moddalami ishlab chiqarishda ularning texnologik chizmasi konsentratlarning mineralogik va kimyoviy tarkibiga qarab tanlab olinadi. Tantalit va kolumbit ruda konsentratlari kislotalarda erimaydi, parchalanmaydi. Shuning uchun ularni parchalashda ishqorlar ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) bilan kuydirish 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 ( $\text{HF}$  va  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bilan parchalash mumkin, lekin ularning tarkibi juda murakkab tuzilishga ega.

**Tantalit-kolumbit konsentratini natriy ishqori bilan qayta ishlash texnologiyasi.**

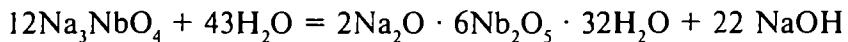
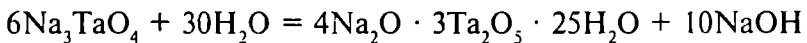
Bu texnologik usul ko'p tarqalgan bo'lib, tantalit-konsentratlarini qayta ishlashga asoslangan. Unda quyidagi asosiy jarayonlar bo'ladi.

*Qattiq suyultma va uni suv bilan ishlash.* Bu jarayon natija-sida:

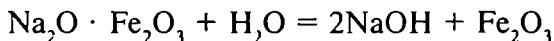


Xuddi shunday reaksiyani  $\text{Mn}(\text{TaO}_3)_2$  va  $\text{Mn}(\text{NbO}_3)_2$  lar bilan ham yozish mumkin.

Suyultmaga suv bilan ishlov berilganda:



Texnologik jarayonda suyultmadagi kislород ishtirokida  $\text{FeO}$  va  $\text{MnO}$  bilan birga,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  va  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  lar ham hosil bo‘ladi. Temir oksidlari suyultmada  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ferit holida bo‘ladi va suv bilan ishlov berilganda parchalanadi:

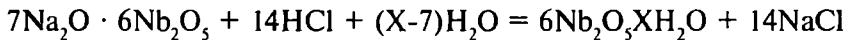
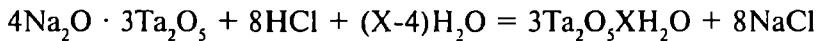


Ishqor bilan suyultma hosil qilishda aralashmalarda kremniy ( $\text{SiO}_2$ ), qalay ( $\text{SnO}_2$ ), volfram, alyuminitelar natriy gidrookside bilan eruvchan natriy tuzlarini ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ) hosil qiladi. Titan esa titanat natriy  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  yoki erimaydigan  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  hosil qilib, tantal va niobiyl bilan cho‘kmada qoladi.

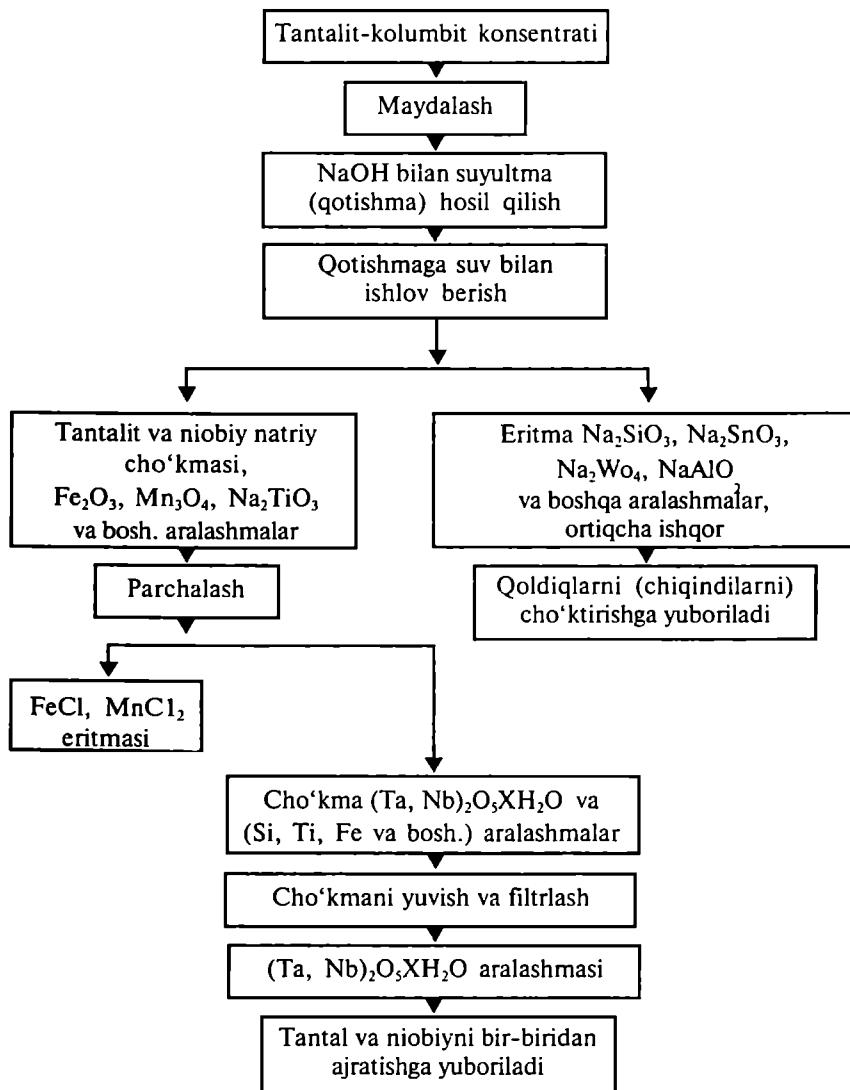
Agar jarayon ishqorning miqdori birmuncha ortiqcha holida olib borilsa, natriy niobiyl yoki tantanlar cho‘kmada to‘liq qoladi. 7% li natriy ishqori eritmasida natriy niobiyl  $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$   $90^\circ\text{C}$  da 7,1 g/l eriydi. Shuning uchun jarayon 5% dan kam bo‘limgan ishqor bilan amalgalash oshiriladi.

Hosil bo‘lgan suvli eritma tindiriladi va cho‘kmani birinchi marta 5% li  $\text{NaOH}$  bo‘lgan issiq suv bilan yuviladi, chunki bunda tantal va niobiyl eritmaga o‘tib ketmaydi.

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



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



**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.

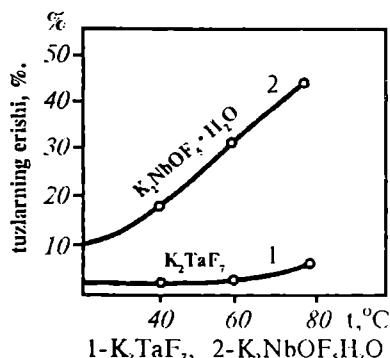
1. Organik erituvchilar bilan ekstraksiyasi.
2. Kompleks ftor tuzlarini kasrli durlash usuli.

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 ishlataladi.

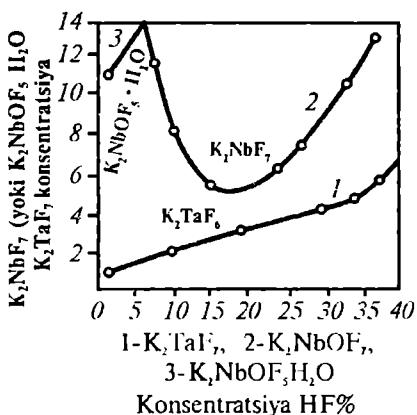
**Ftor-kompleks tuzlarini kasrli durlash (kristallah) texnologiyasi.** Bu usulda asosan ftortantal kaliy —  $K_2TaF_7$ , va ftorok-siniobiyligi kaliy —  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  larni har xil erishlariga qarab ajratiladi. Bu moddalarning kristall (dur) tizimi tarkibi har xil tuzilishda bo'lishi ham katta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

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

Ko'rinish 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.



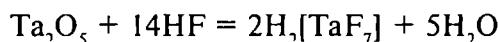
**1- grafik.** Kaliy  
ftortantalat storoksiniobat  
tuzlarining 1% li  
plavik kislotasi  
va harorat o'zgarishi.



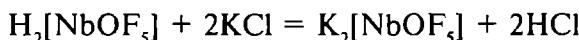
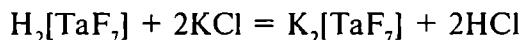
**2- grafik.** Turli konsentratsiyali  
plavik kislotalarda tantal va  
niobiying storli komplekslarining  
(25°C da) erishi.

Demak, aniqlangan optimal sharoitlarda ularni kasrli kristallahsh orqali ajratib olish mumkinligi ko'rsatiladi. Nazariy asoslarga suyangan holda, tantal va niobiy oksidlari quyidagicha texnologik chizma orqali kasrli kristallahsh 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).

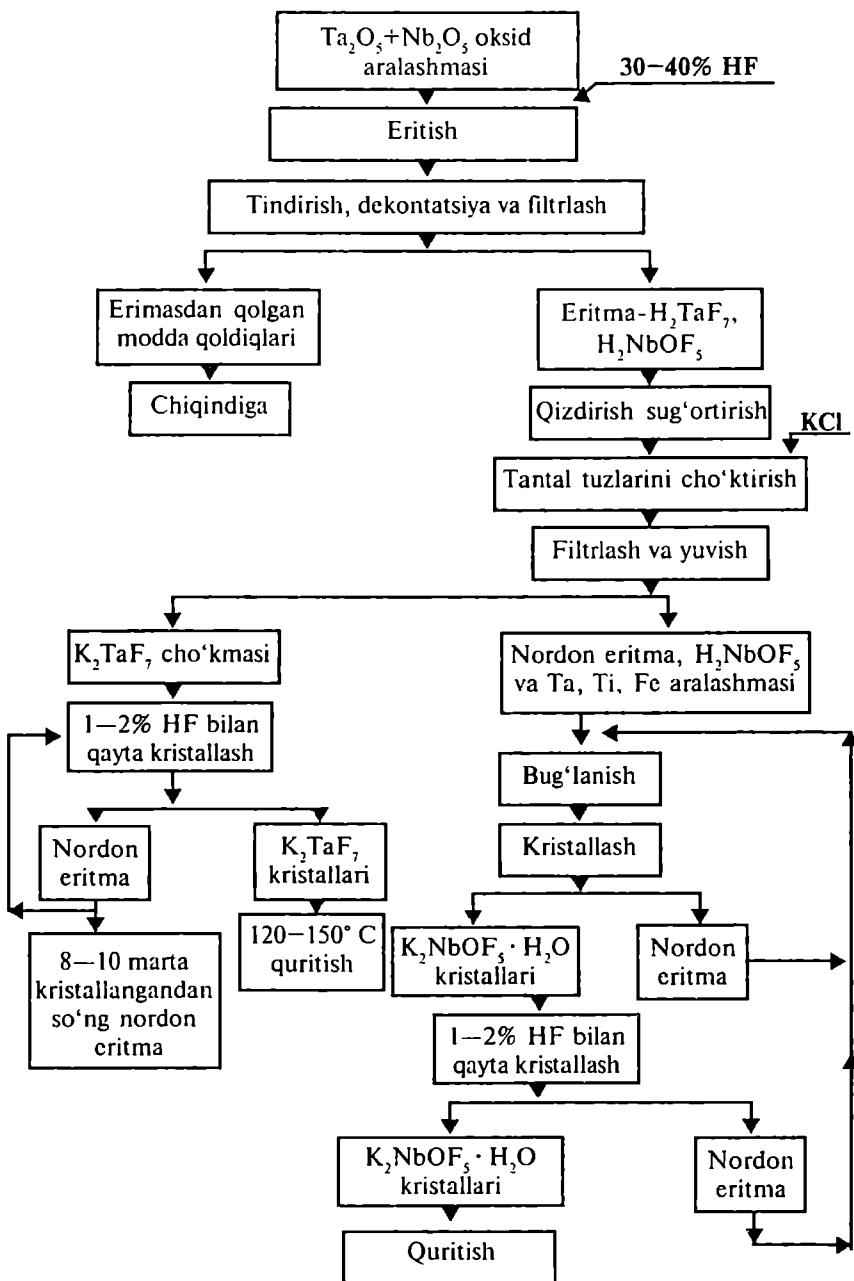
Unda:



Eritish jarayoni 70—80°C da olib boriladi. Eritma tindiriladi, so'ng paxtadan yoki perxlorvinil gazlamalni filtrdan o'tkaziladi. Hosil bo'lган eritmaga KCl yoki K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solib, tantal va niobiyni kompleks tuzlari cho'ktirib olinadi.



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



**7- chizma. Tantal va niobiyning fitor kompleks tuzlarini olish texnologiyisi.**

(5–6% Nb) fторли тузлар holida, tantalni fторли tuzi bilan birga cho'kmaga tushadi.

$K_2TaF_6$ , kristallarini tozalash uchun qo'shimcha kristallanadi, unga 1–2% HF berish bilan, olingan tantaloit fтор 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 kristallahash orqali tozalanadi.

#### 4.5. Ekstraksiyalash usuli

Oxirgi yillarda gidrometallurgiyada ekstraksiya jarayoni ko'p ishlatalib kelmoqda. Bu jarayon suvli eritmalaridan 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 vaqtadan 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:

$$D = (S_{\text{org},f}) / (S_{\text{suv},f})$$

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 ( $\beta$ ):  $\beta = (D_1) / (D_2)$ .

Bu qiymat ikki moddaning samarali ajralishini ko'rsatadi. Agarda  $\beta$  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 ishlataladi.

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 turdag'i asboblar ishlataladi: 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. Ekstraktorming kolonnalarini 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‘rnataladi.

Har ikki holda ham eritmalarining tortish kuchi ishga tushib, to‘qnashish sodir bo‘ladi.

Hozirgi vaqtida ekstraksiya jarayonidepsinish (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.

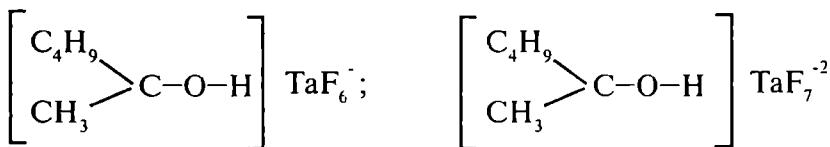
Tantal va niobiyni ekstraksiya usulida ajratish va aralashmalardan tozalashda metilizobutilketon va tributilfosfat ishlataladi. Tributilfosfat metilizobutilketonga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi va yonadi. Kamchiligi — zichligi va qovushqoqligining kattaligi.

Ularning ayrim xususiyatlari 3-jadvalda keltirilgan.

## Ekstragentlarning fizik xossalari

Xossasi	Metilizobutilketon	Tributilfosfat
Kimyoviy formulasi	O II $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PO}$
Qaynash darajasi	115,6°C	177–178; 289°C parchalanadi
Zichligi	0,80	0,97
Qovushqoqligi	0,546	3,45
Uchqun hosil qilish darajasi	$\approx 27^\circ\text{C}$	$\approx 145^\circ\text{C}$
Suvda eruvchanligi	1,7–2,2	0,6

Ekstraksiya qilinganda quyidagi komplekslarni hosil qiladi:



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 eksraksiyasiga taqsimlanish koefitsiyenti eritmadiagi plavik kislotasini konentratsiyasiga bog‘liq bo‘lib, plavik kislotasining eritmadiagi 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. Shun-

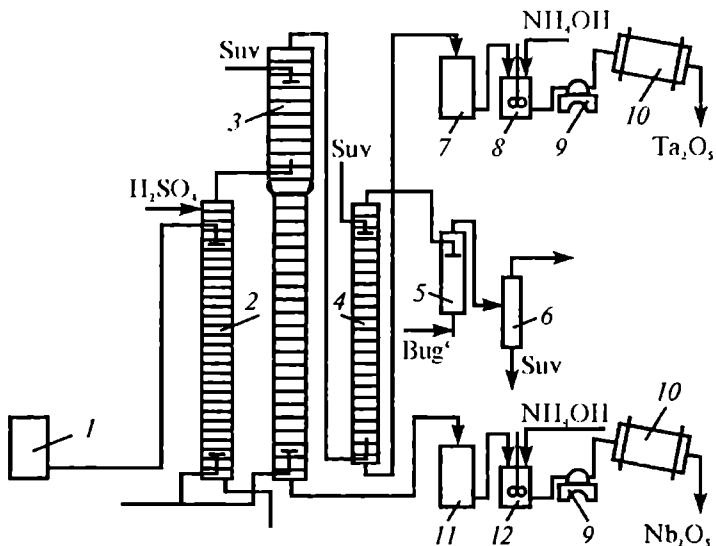
day qilib, ekstraksiya usulida tantal va niobiy ajratish uch bosqichdan iborat bo‘ladi.

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.  $\text{NH}_4\text{F}$ ) bilan reekstraksiya qilib, tantalni ajratish.

Ekstraksiya qilish uchun tantal va niobiy oksidlari 0,074 mm gacha maydalaniib, 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— $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ni cho'ktirish uskunasi; 9—filtrlar; 10—qizdirish o‘chqlari; 11— $\text{Nb}_2\text{O}_5$  to‘plovchi moslama; 12— $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ni cho'ktirish uskunasi.

### Tantal va njobiy oksidlari aralashmasining tarkibi

Element	Oksidlarning miqdori %	
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
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 eritmadiagi 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 rektifikasiyalash 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 ( $=\text{NH}$ ) va ( $=\text{N}$ ) kabi faol guruhlari bo'lib, ionli almashinishi  $\text{TaF}_7^{2-} > \text{TiF}_6^{2-} > \text{NbF}_6^{2-}$  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  $\text{ZrO}_2$  va sirkon  $\text{ZrSO}_4$ . 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. Odadagi 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.

$\text{ZrC}_2$  – suvda erimaydigan va nihoyatda qiyin suyuqlanadigan oq modda ( $t_c = 2680^\circ\text{C}$ ). 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  $\text{M}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{M}_4\text{ZrO}_4$  bilan ifodalanadi. Sirkonatlarning suvda eriydiganlari gidrolizlanadi.

Zr<sup>+4</sup> tuzlarning eritmalari ham gidrolizlanadi va titanilga o'xshash, sirkonil ZrO<sup>+2</sup> ionlarini hosil qiladi. Sirkonil xlorid ZrOCl<sub>2</sub>, bunga misol bo'la oladi.

Sirkoniy po'latning turli navlarini tayyorlashda ishlataladi. ZrO<sub>2</sub> o'tga chidamli idishlar, shishalar, moy bo'yoq va emallar tayyorlashda ishlataladi.

ZrC dan qimmatbaho toshlarni tarashlash va shishalarni kesishda foydalaniлади. ZrN ham g'oyat qattiq va qiyin suyuqlanuvchan moddadir ( $t_s=2950^\circ\text{C}$ ).

## 6. GAFNIY

**Gafniy (Hafnium) Hf, A = 178,49.** Gafniy yer po'stlog'ining  $4 \cdot 10^{-4}$  foizini tashkil etadi. U xossalari jihatidan sirkoniya 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 ishlataladi.

## 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 birikmali rang-barang bo'lgani uchun qadimgi skandinav go'zallik xudosi Vanadis nomi bilan atalgan.

Tabiatda vanadat kislotaning turli tuzlari — vanadatlar, masalan, Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl uchraydi. Ular Afrika, AQSH, Rossiya (ba'zi temir rudalar bilan), Qozog'iston, O'zbekiston (qo'r-g'oshin kon)da bor. Vanadiyning patronit V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, ferganit V<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—6H<sub>2</sub>O kabi minerallari ma'lum. Uning 2 tabiiy va 7 sun'iy izotopi olingan.

Vanadiy rudasiga H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH yoki Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ta'sir ettirib, undagi vanadiy V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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,  $t_c=1720^\circ\text{C}$ ,  $t_{qay}=3400^\circ\text{C}$ .

U odatdagи sharoitda havo va suv ta'siriga ancha chidaydi. Zar suvi va nitrat kislota kabi oksidlovchilarda, shuningdek, HF da eriydi. Yuqori haroratlarda kislород 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 xossalariга 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  $V(OH)_2$ ,  $VC1_2$ ,  $VSO_4$  kabi birikmalar ma'lum.

$VO_2$  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  $K_2[V_4O_9] \cdot 7H_2O$ ,  $Na_2[V_4O_9] \cdot 7H_2O$  holida kristallanadi.

$VO_2$  ni kislotalarda eritib,  $VC1_4$ ,  $V(SO_4)_2$  lar hosil qilib bo'lmaydi, chunki ular eritmada gidrolizlanib ketadi va  $VOCl_2$ ,  $VOSO_4$  shaklida kristallanadi.  $VO_2$  ni vanadil ioni deb,  $VOSO_4$  ni esa vanadil sulfat deb ataladi.

Vanadiyning eng barqaror, ko'p uchraydigan, ko'p ishlatalidigan va eng muhim birikmalari 5 valentli vanadiy birikmali, ya'ni  $V_2O_5$  ga muvofiq keladigan birikmalardir. Vanadiyning 2, 3, 4 valentli birikmali 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'xhash,  $VaO_5$  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 foydalaniлади.

# 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 holda 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  $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$  va germanit  $6\text{CuS} \cdot \text{GeS}_2$  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 xossalari, hatto, bir qator birikmalarining xossalari 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 suvgaga chidamlı, havoda odatdagı haroratda barqaror, och kulrang tusli, yaltiroq va mo‘rt metalldir.

Germaniy qizdirilganda kislород, oltingugurt va galogenlar bilan yaxshi birikadi. U  $\text{HCl}$  va suyultirilgan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  da erimaydi, konsentrangan qaynoq  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  va zar suvida eriydi. Germaniya 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 birikmaları barqarordir.

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

Uglevodorod va kremnevodorodlarga o‘xhash  $\text{Ge}_n \text{H}_{2n+2}$  tipidagi germanovodorodlar ham ma’lum. Germaniyning vodorod bilan hosil qilgan monogerman  $\text{GeH}_4$ , digerman  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  va trigerman  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  birikmali olingan. Germaniyning magniyli qotishmasiga kislotalar ta’sir ettiliganda hosil bo‘ladigan vodorodga aralashgan holda  $\text{GeH}_4$  ham chiqadi. Germaniyning  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{GeBr}_2$ ,  $\text{GeJ}_2$ ,  $\text{GeJ}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{GeBr}_4$  kabi birikmali bor. Ikki valentli germaniy galogenidlari beqarordir.  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , ga o‘xhash,  $\text{GeH}_3$  va  $\text{GeHCl}$  ham ma’lum.  $\text{GeO}$  qora tusli,  $\text{GeO}_2$  esa oq tusli kristall moddalaridir. Ular ishqorlarda eriydi.  $\text{GeO}$  kislotalarda ham eriydi,  $\text{GeO}_2$  esa erimaydi. Germaniyni yoki  $\text{GeS}_2$  ni kislrororra yondirib,  $\text{GeO}_2$  hosil qilish mumkin; bu modda suvda oz eriydi.

$\text{GeO}$  ga muvofiq keladigan gidroksid —  $\text{H}_2\text{GeO}_2$  jigarrang tusli,  $\text{GeO}_2$  ga muvofiq keladigan gidroksid —  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  esa oq tusli moddadir.

$\text{H}_2\text{GeO}_3$  kuchsiz kislotada, suvda bir oz eriydi, organik kislotalarda erimaydi. Ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib,  $\text{K}_2\text{GeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  kabi germanatlar hosil qiladi.  $\text{Na}_2\text{O}$  va  $\text{K}_2\text{O}$  ga  $\text{GeO}_2$  ni qo’shib, qizdirish usuli bilan  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  va  $\text{K}_2\text{GeO}_3$  lar olish mumkin. Bular suvda yaxshi eriydi va gidrolizlanadi. Boshqa germanitlar suvda erimaydi.  $\text{H}_2\text{GeO}_2$  ga muvofiq keladigan  $\text{K}_2\text{GeO}_2$  va  $\text{Na}_2\text{GeO}_2$  *germanitlar* deb ataladi, ular beqaror bo‘lganidan tez oksidlanadi va suvda kuchli gidrolizlanadi.

## 1.2. Germaniy haqida umumiyl tushuncha va ishlatalishi

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,  $550^\circ\text{C}$  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.

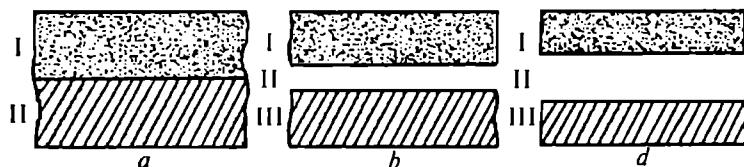
1-guruh o'tkazgichlar. Bunga elektr tokini yaxshi o'tkazuvchi moddalar (metallar va ularning qotishmasi) kiradi. Ularning elektr o'tkazuvchanligi  $10^4$ — $10^5 \text{ om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$  oralig'ida bo'ladi.

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

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

Yuqorida ko'rsatilgan 3-guruh moddalarni elektr o'tkazuvchanligi elementlarning elektronlari joylashuvi nazariyasi (zona nazariyasi) orqali tushuntiriladi. Ma'lumki, atomdagи 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'rinish turibdiki, o'tkazuvchanlik, yarimo'tkazuvchanlik va izolyatorlar taqiqlangan zonani qiymati bilan farq qiladi.



*3-rasm. Energiya zonalari.*

a—o'tkazuvchanlik; b—yarimo'tkazuvchanlik; d—izolyatorlar.  
I—o'tkazuvchanlik zonası; II—taqiqlangan zona; III— to'yingan (valent) zona.

O'tkazuvchilarda taqiqlangan bo'lim (zona) butunlay bo'l-maydi, shuning uchun hamma to'yigan 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'naliш bo'yicha elektr tokini hosil qiladi. Bunday o'tkazuvchanlik elektron o'tkazuvchanlik deyiladi.

Boshqa turdag'i 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'rirlarga 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 teshikchalarini hosil qiladi. Elektr toki ta'sirida esa aniq yo'naliш bo'lgan teshikchalar sodir bo'lib, musbat qiymatli bo'ladi, buni musbat qiymatlangan teshikli o'tkazuvchanlik deyiladi.

**Germaniyning qo'llanilishi.** Germaniy yarimo'tkazuvchanlik 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, temexanikada, radar uskunalarini ishlatishda ancha qulayliklar yaratadi.

Hozirgi vaqtida 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 ishlatalmoqda.

Germaniydan diod va triodlar yasashdan tashqari, termisterlar ham tayyorlanadi. Ular haroratni aniq o‘lhashga 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 ishlataladi.

**Germaniyning asosiy xomashyolari.** Germaniy turli sulfidli, silikatl 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  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  — unda Ge = 5—7% ni tashkil qiladi.

Germanitning taxminiy formulasi  $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Zn})(\text{As}, \text{S})_4$ . Unda Ge — 6—8%, Fe — 6—8 , Ga— 0,5—0,8% dir.

Reniyerit  $(\text{Cu}, \text{Fe})_3(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{Sn}) (\text{S}, \text{As})_4$  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 oksidanish 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 agglomeratsiya changlari, retorta qoldiqlari va rux kuyindilarini ishqorlashda hosil bo'ladigan keklari germaniyning xomashyosi hisoblanadi.

Shuningdek, mis ishlab chiqarish sanoatiga qarashli shaxta, kayerlarda 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 ishslashda 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 vaqtarda 0,1% tashkil qiladi. Masalan, ishlab chiqarish korxonalarida  $\text{GeO}_2$  ning miqdori 0,29—1,24% ni tashkil qiladi, changlarda esa  $\text{GeO}_3$  0,38—0,75% miqdorda bo‘ladi.

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

**Har xil turdag'i xomashyolardan germaniyini ajratish.** Boshlang‘ich xomashyoning tarkibiga qarab, germaniyiga 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 ( $\text{PbSO}_4$  holida). Sulfatli eritmaga rux changi qo‘silib qotirilsa, germaniy mis va margimush bilan birga cho‘kmaga tushadi, eritmada esa kadmiy va boshqa metallar qoladi.

2. Germaniy sulfidi ( $\text{GeS}$ ) yoki monokisi ( $\text{GeO}$ ) holida uchirish usuli germaniyini ruda konsentratlaridan, changlar tarkibidan yoki boshqa xomashyolardan ajratib olishda qo‘llaniladi. Bunda sulfidlashda oltingugurt yoki pirit ishlatiladi.

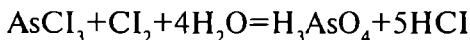
3. Sulfatlash usulida mahsulot sulfat kislotasi bilan 450—500°C qizdirilib, olingan mahsulot kuchsiz sulfat kislotasi bilan ishqorlanadi va eritmadan germaniy ajratib olinadi. Bu usulda mahsulot tarkibidagi margimushning asosiy qismi qizdirish natijasida  $\text{As}_2\text{O}_3$  holida uchib ketadi.

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 muhitini oralig‘ida gidratlangan germaniy ikki oksidi ajratib olinadi.

5. Qaytaruvchilar bilan suyultma hosil qilish usuli mis yoki temir qotishmalari tarkibidagi germaniyini 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,  $\text{GeCl}_4$  distillyatsiyaga uchrab, kondensatorlarda ushlab qolinadi va unda bo‘lgan ko‘pchilik elementlardan (Fe, Cu, Cd, Zn, Pb, Si va boshqalar) ajratiladi.  $\text{GeCl}_4$  bilan birga margimush ham uchib chiqadi ( $\text{AsCl}_3$ , ning qaynash harorati  $130^\circ\text{C}$ ). Demak,  $\text{GeCl}_4$  bilan birga  $\text{AsCl}_3$ , ham distillyatsiyaga uchraydi. Margimushni eritmada ajratish uchun  $\text{As}^{+3}$  dan  $\text{As}^{+5}$  gacha xlor bilan oksidlash kerak. Unda quyidagi reaksiya kechadi:



va marginush kislotasi hosil bo‘lib, u eritmada qoladi. Kondensatlangan  $\text{GeCl}_4$  esa aralashmalardan tozalash uchun yuboriladi.

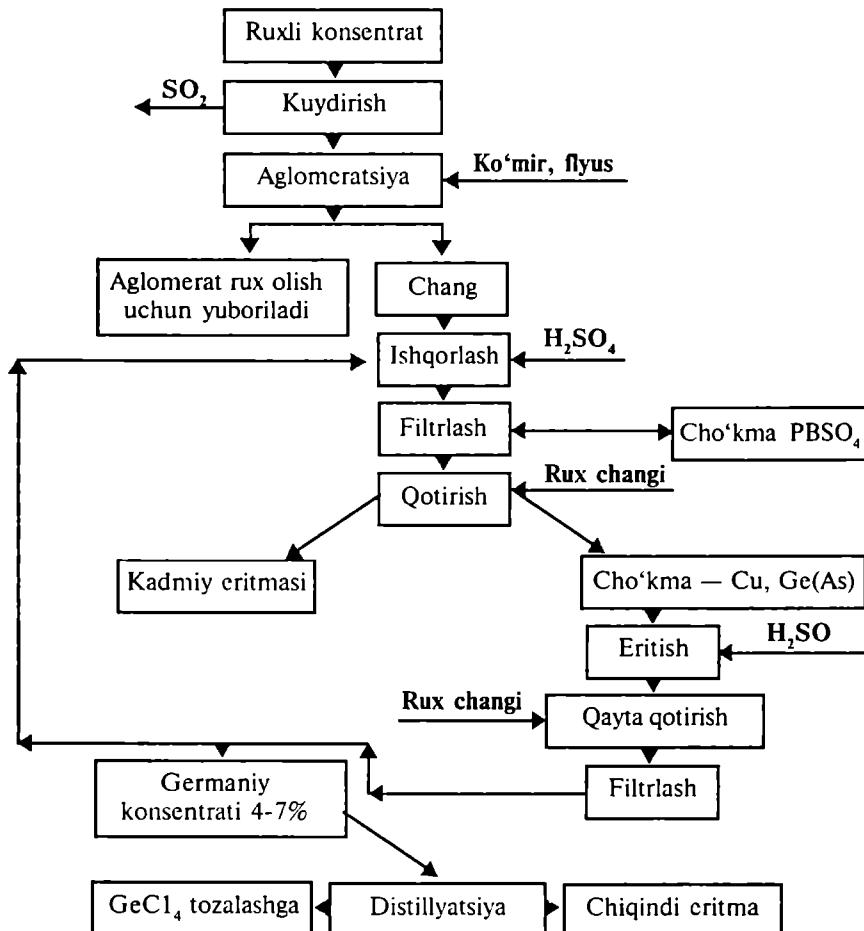
**Rux konsentratlarni aglomerik kuydirishda hosil bo‘ladigan changlardan germaniyini ajratib olish.** Oksidlash natijasida hosil bo‘lgan kuyindiga ko‘mir va flyuslarni qo‘shib, aglomerik kuydirish  $1200—1300^\circ\text{C}$  da amalga oshiriladi. Bunda uchib chiqqan germaniy changlari qo‘rg‘oshin va kadmiy bilan boyitiladi. Hosil bo‘lgan chang sulfat kislotasi bilan ishqoranadi. Eritmaga Cu, Cd, Zn, As, Ge o‘tadi va qo‘rg‘oshin —  $\text{PbSO}_4$  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)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eritiladi va yana qayta qotiriladi, germaniy miqdori 4—7% bo‘lgan konsentrat hosil qilinadi.

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

$\text{GeCl}_4$  to‘yingan xlorid kislotasida kam eriganligi uchun kondensatorda ikkita qavat hosil bo‘ladi: ostki qavatda  $\text{GeCl}_4$  bo‘lsa, yuqori qavatda  $\text{HCl}$  bo‘ladi. Marginush esa ustki va ostki qavatlarda

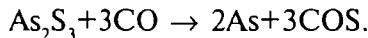
o'zaro taqsimlangan holda bo'ladi. Hosil bo'lgan germaniy IV-xloridi tozalash uchun yuboriladi.

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 germaniyini ajratib olishda monosulfid germaniy holida bug'latish usuli qo'llanilib, jarayon neytral yoki qaytaruvchi atmosferada konsentratlarni qizdirish orqali amalga oshiriladi. Harorat 800°C H<sub>2</sub> 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'rgoshin haydal-maydi. Margimush germaniy bilan haydaladi va (SO) atmosferada quyidagi reaksiya bo'yicha qaytariladi.



Elementar holidagi margimush oson haydaladi va kondensatlanadi. COS – karbonilsuld kondensatorlardan chiqish jarayoni SO<sub>2</sub> va CO<sub>2</sub> gacha yoqib yuboriladi. Olingan GeS kuydiriladi va uni xlorid kislotasida eritib, GeCl<sub>4</sub> 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 germaniyiga boyitilgan mahsulot olishdan iborat bo'ladi. Natijada olingan germaniyili mahsulot xlorid kislotasi bilan ishlov berilib, germaniy IV-xloridi olinadi.

## **1.6. Korxona gazlari changlaridan germaniyini ajratib olish**

Ishlab chiqarishdagi gaz, chang qora kuyasidan germaniyini ajratib olishda to'g'ridan-to'g'ri xlorid kislotasi qo'llaniladi. GeCl<sub>4</sub> ni distillyatsiya qilish orqali yoki changlarni sulfat kislotasi bilan ishqorlash va undan germaniyini 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 germaniyining 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 kislotasi bilan gazlardagi changlardan ajratish darajasi kamayib ketadi. Bunday holda pirometallurgiya jarayonlari bilan parchalash usuli ishlatiladi. Bunda ikki usuldan foydalaniladi:

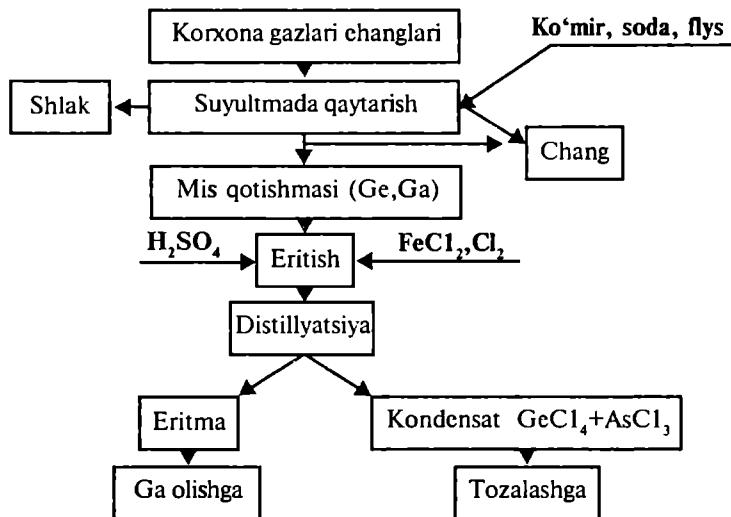
**1. Suyultmada qaytarish jarayoni** 0,3—1,24% GeO<sub>2</sub> va 0,38—0,75% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bo'lgan korxona gazlaridagi changdan germaniyini

ajratib olishda qo'llaniladi. Changda germaniyidan tashqari  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  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  $\text{GeCl}_4$  distillyatsiya qilinadi. Distillyatsiya davomida unga tomchilab konsentrangan xlorid kislotasi berib boriladi.  $\text{GeCl}_4$  bilan birga oksidlangan bir qism  $\text{AsCl}_3$ , va  $\text{HCl}$  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. Korxonon gazlari va changidan germaniyini olish texnologik sxemasi.**

**2. Ishqorda suyultirish.** Chang natriy ishqori bilan po'lat ozzonlarda suyultiriladi va suv bilan ishqoranadi. 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)<sub>3</sub> va H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> cho'kmalari filtrlab olingandan so'ng eritma pH = 5 bo'lguncha neytrallanadi, (Ge(OH)<sub>3</sub> va Ga(OH)<sub>3</sub>) 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<sub>2</sub> holida cho'ktirib olinadi (H<sub>2</sub>S ning konsentratsiyasi 4—5 n bo'lishi kerak). Ayrim texnologik chizmalarida kam eruvchan magniy germanatlarni hosil qilish orqali ajratib olinadi.

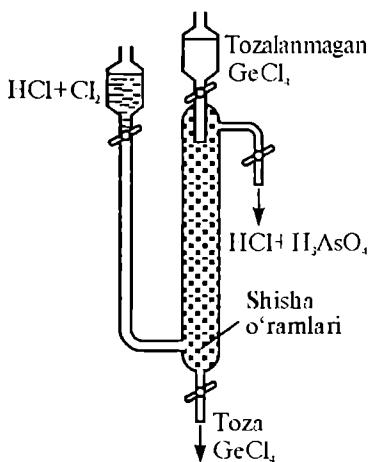
### 1.7. Germaniy IV xloridni tozalash usullari

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 ishlataladi.

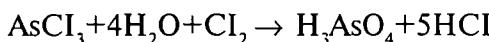
**Rektifikatsiya usulida tozalash.** Bu usulda germaniy xloridni tozalashda nasadkali kolonkalardan foydalaniladi. Kolonkalar kvars (pireks) shishalarida yasalgan bo'lib, uning nasadkasi kvarsli spiral (o'ramlar) dan iboratdir (diametri 1,5 mm sim o'ramining diametri 4-5 mm ni tashkil qiladi). Kolonkaning 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<sub>3</sub>As<sub>2</sub>) hosil qiladi. GeCl<sub>3</sub> ning bug'lari qanchalik ko'p mis bilan ushlansa, shuncha ko'p miqdorda Cu<sub>3</sub>As<sub>2</sub> hosil bo'ladi, GeCl<sub>4</sub> shuncha ko'proq tozalanadi va uni 0,0001% gacha



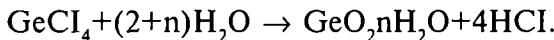
**4- rasm.** Germaniy IV xloridini marginushdan tozalash.

kin. Unda eritmadi AsCl<sub>3</sub> oksidlanib, marginush kislotasi hosil bo'lishiga olib keladi, ya'ni:



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'yigan 37,4% li HCl da ikki bosqichda amalga oshirilsa, eritmadi marginushning boshlang'ich miqdori 0,01% dan 2,4 · 10<sup>-5</sup>% gacha, to'rtta bosqichda ekstraksiya qilinsa taxminan 1,7 · 10<sup>-5</sup> gacha kamaytirish mumkin. Ekstraksiya jarayonini to'xtovsiz usulda amalga oshirish uchun nasadkali kolonkalardan foydalaniladi (uni ko'rinishi 4-rasmida ko'rsatilgan). Kolonka shishada ishlanib, uni ichiga spiral holidagi shishachalar solingan bo'ladi. Eritmadagi yengil faza (HCl+Cl<sub>2</sub>) kolonkani ostki qismidan, tozalanishi kerak bo'lgan og'ir faza (germaniyl to'rt xloridi) kolonkani yuqori qismidan berib boriladi. Tozalangan GeCl<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> ni gidroliz qilinadi.



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

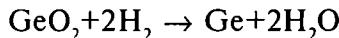
**Xlorid kislotasi bilan ekstraksiya usulida tozalash.** Konsentrlangan xlorid kislotasida GeCl<sub>4</sub> va AsCl<sub>3</sub>, larning har xil erishi, ularni xlorid kislotasi bilan ekstraksiya usulida ajratib olishga erishish mumkinligini ko'rsatdi. Agar ekstraksiya jarayoni Cl<sub>2</sub> gazi bilan to'yintirilgan xlorid kislotasida amalga oshsa marginushdan tozalash samarali bo'lishi mum-

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 anionithi 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 qarsiligi  $5 \cdot 106 \text{ om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$  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.

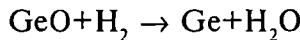
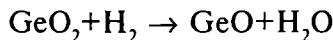
Olingan  $GeO_2$  filtrlanadi, tozalangan suv va spiritda yuviladi, so'ng  $150-200^\circ C$  da quritiladi. Natijada  $GeO_2$  butunlay suvsizlanadi. Quritish jarayoni kvarsdan ishlangan likopchalarda mufel o'choqlarida amalga oshiriladi.

## 1.8. Germaniyni olish

Germaniy ikki oksidni vodorod bilan qaytarish natijasida germaniy olinadi:



Bu reaksiya ikki bosqichda kechadi:

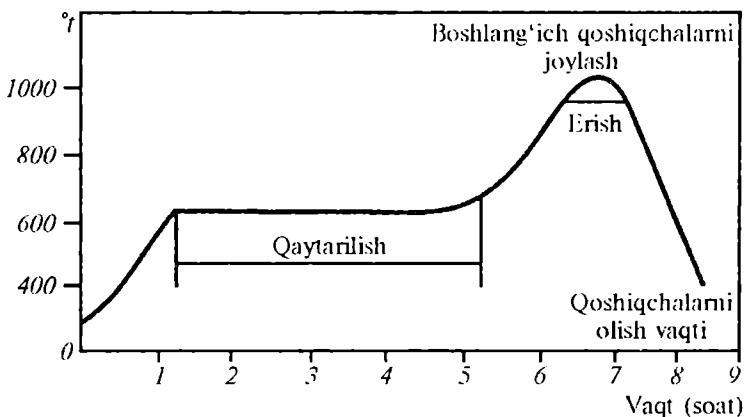


Reaksiya natijasida hosil bo'ladigan monokis germaniy  $700^\circ C$  dan yuqori haroratda uchishi mumkin. Shuning uchun jarayon  $600-685^\circ C$  haroratda olib boriladi.  $GeO_2$  ni vodorod bilan qaytarish kvars yoki grafitdan yasalgan trubali elektr o'choqlarda olib boriladi (3-grafik).

Qaytarish jarayoni tamom bo'lgandan so'ng, jarayon harorati  $1000^\circ C$  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‘choq-larda va grafitli qoshiqchalarda amalga oshiriladi.

$\text{GeCl}_4$  ni aralashmalardan ( $\text{AsCl}_3$ ) tozalash uchun rektifikasiya usuli ishlataladi va distillyatsiya qilingan toza holdagi  $\text{GeCl}_4$  gidroliz qilinib, sof germaniy ikki oksidi olinadi.

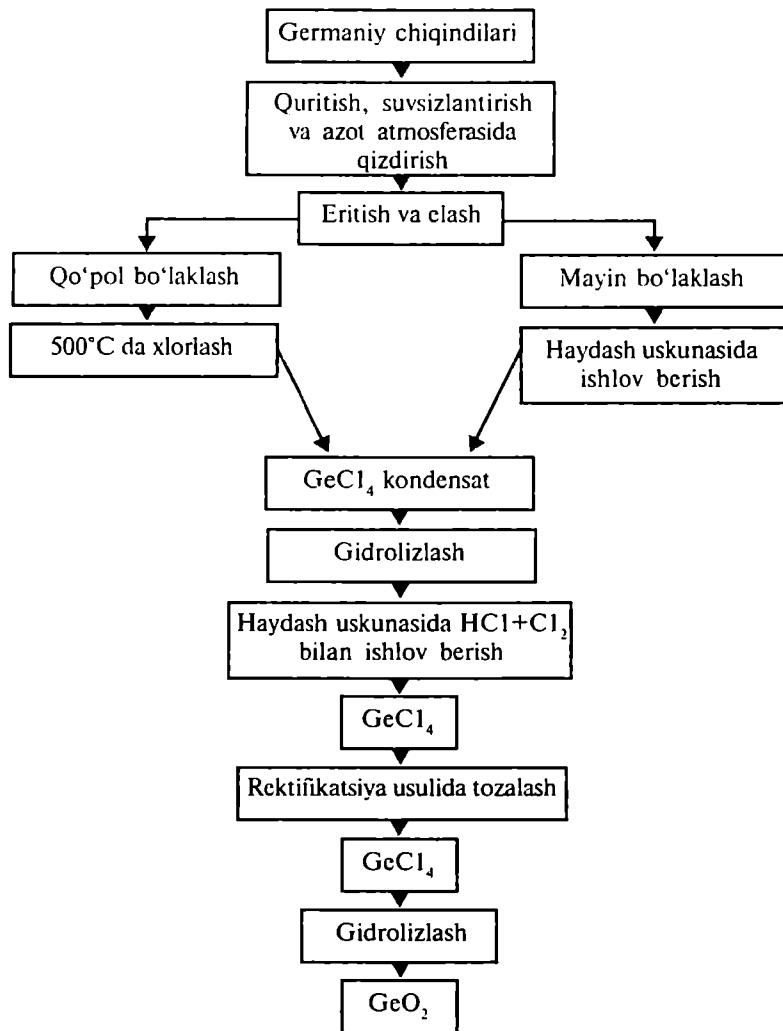


3- grafik.  $\text{GeO}_2$  ni qaytarish sharoiti va undagi germaniyli qoshiqchaning o‘choqda harakatlanishi.

### 1.9. Germaniy chiqindilarini qayta ishlash texnologiyasi

Yarimo‘tkazgichlar (dirod va triodlar) tayyorlashda germaniy-ning monokristall holidagi quyilmalaridan mayda yupqa plastinkalar kesib olinadi. Bu plastinkalar  $1 \times 1 \times 0,5$  mm o‘lchamli bo‘lishi kerak. Plastinkalar silliqlanadi (shlifovka), yuzasida hosil bo‘lgan oksid qatlamlari va har xil ifloslari ma’lum moddalar (trivial) bilan tozalanadi. Plastinkalar tayyorlashda har xil kesilgan, singan, silliqlanishda chiqqan kukunlar va ma’lum moddalar bilan tozalashda hosil bo‘lgan eritmalaridan iborat ko‘p miqdordagi germaniy qoldiqlari qoladi.

Amalda quyilmalardan plastinka tayyorlash uchun faqat uning 20% ishlataladi, qolgan 80% esa chiqindiga chiqadi. Shuning uchun chiqindi holidagi shlak, uning maydalangan bo‘laklari qayta ishllov 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 quritildi, so'ng azot atmosferasi ishtirokida suvsizlantiriladi. Olingan har xil chiqindi birikmasi eritildi va elaklardan o'tkaziladi. Hosil bo'lgan bo'lakchalar 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

$\text{GeCl}_4$  olinadi. Hosil bo'lgan  $\text{GeCl}_4$  gidrolizlanadi. So'ng  $\text{Cl}_2$ -gazi bilan to'yingan xlorid kislotasida ishlov berilib, undan  $\text{GeCl}_4$  ni ajratib olinadi.

$\text{GeCl}_4$  ni aralashmalardan ( $\text{AsCl}_4$ ) tozalash uchun rektifikatsiya usuli ishlatiladi va distillyatsiya qilingan toza holdagi  $\text{GeCl}_4$  gidroliz qilinib, sof holdagi 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 qoplamlar hosil qilishda, qotishmalar ishlab chiqarishda va yarimo'tkazgich elektronikada qo'llaniladi.

Indiydan yasalgan qoplamlar korroziyaga qarshi materiallar olishda (samolyotlarning podshipniklarini qoplashda) hamda nurlanishni kuchaytiruvchilarni qoplashda (masalan, reflektorlarni) ishlatiladi. Indiyli qoplash jarayoni elektrolitik usulda amalga oshiriladi. Qoplamlar 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 ularshda 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—16% 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 ishlataladi. 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  $850\text{--}950^{\circ}\text{C}$  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  $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$  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 qotirlilgan (briketlangan) holidagi rux kuyindilari qaytarilganda ( $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$  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.

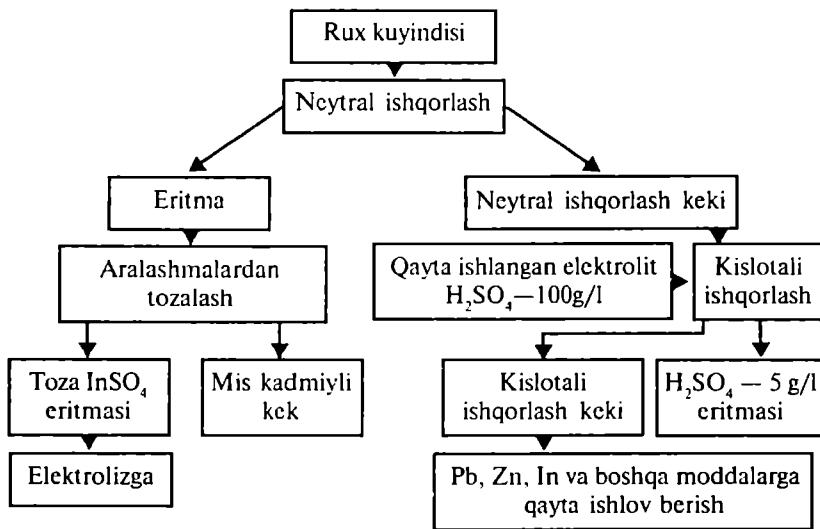
**Gidrometallurgiya usuli.** Bu usulda rux kuyindilari kuchsiz sulfat kislotasida ishqoranishi, sulfatli eritmalarini aralashmalardan tozalanishi (Cu, Cd, Co, Cl) va uni eritmalaridan elektrolitik usulda ajratib olish bosqichlaridan iborat bo‘ladi. Kuyindilar neytral yoki kislotali sharoitda ishqoranidi. 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 gidrookssidi  $pN=4,67-4,85$  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.

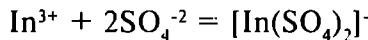
**Birlamchi (qora) indiy olish.** Rux yoki alyuminiyli likopchalarda oldindan birmuncha tozalangan eritmalarini qotirish usuli bilan birlamchi qora indiy olinadi. Indiyning to‘liq qotish tezligi eritmaning konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘ladi.

Konsentratsiya kamayishi bilan katod potensiali ham kamayadi, uning qiymati esa  $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \ln C$  formula bilan aniqlanadi. Bunda,  $E$  — normal potensial;  $C$  — eritmadagi ionlarining konsentratsiyasi;  $n$  — ionlarning valentliligi;  $F$  — faradey soni.

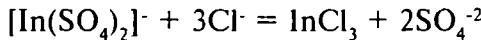


**11- chizma. Rux ishlab chiqarishning gidrometallurgik texnologiyas.**

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 elektromansiy tomonga silijsiga olib keladi. Bu esa — indiyni sulfat ionlariga qo‘shilib komplekslar hosil qilishi bilan tushuntiriladi.



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



Indiyni alyuminiy bilan qotirish natijasida oson ajraluvchi cho‘kma hosil bo‘ladi. Bu jarayon davomida marginushning eritmadiagi 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 eritmadiagi aralashmalarning miqdoriga qarab, birlamchi indiyning metalldagi miqdori 96—99% ni tashkil qiladi.

### **2.3. Birlamchi (qora) indiyni ishlab chiqarish**

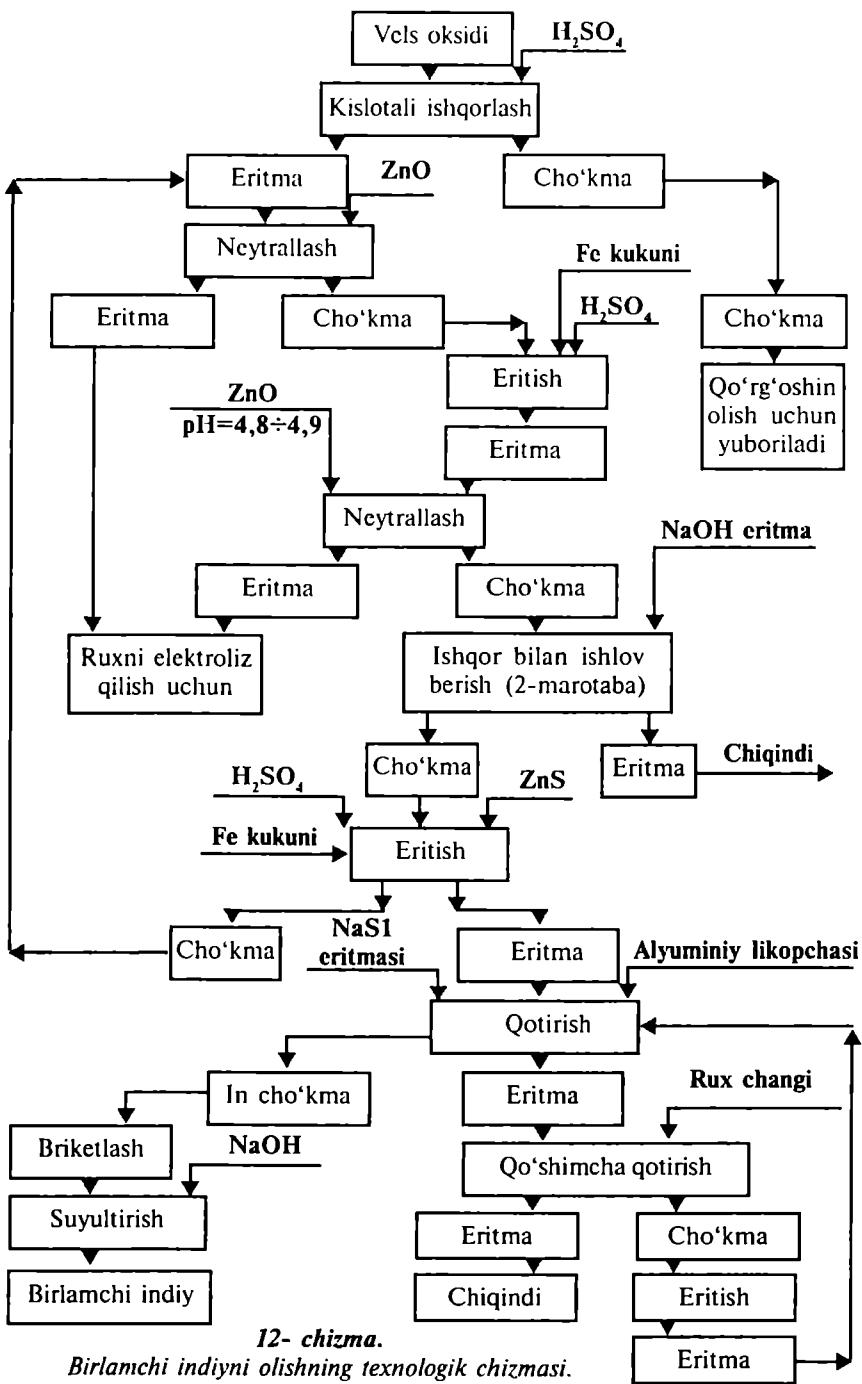
Indiyli mahsulotlardan birlamchi indiyni ajratib olishning yuqorida biz ko'rib o'tgan usullari bilan konsentratlarni va ularning aralashmalarini tozalab olinadi. Shunday texnologik chizmalardan biri vels oksidlarini ajratib olishda qo'llaniladi.

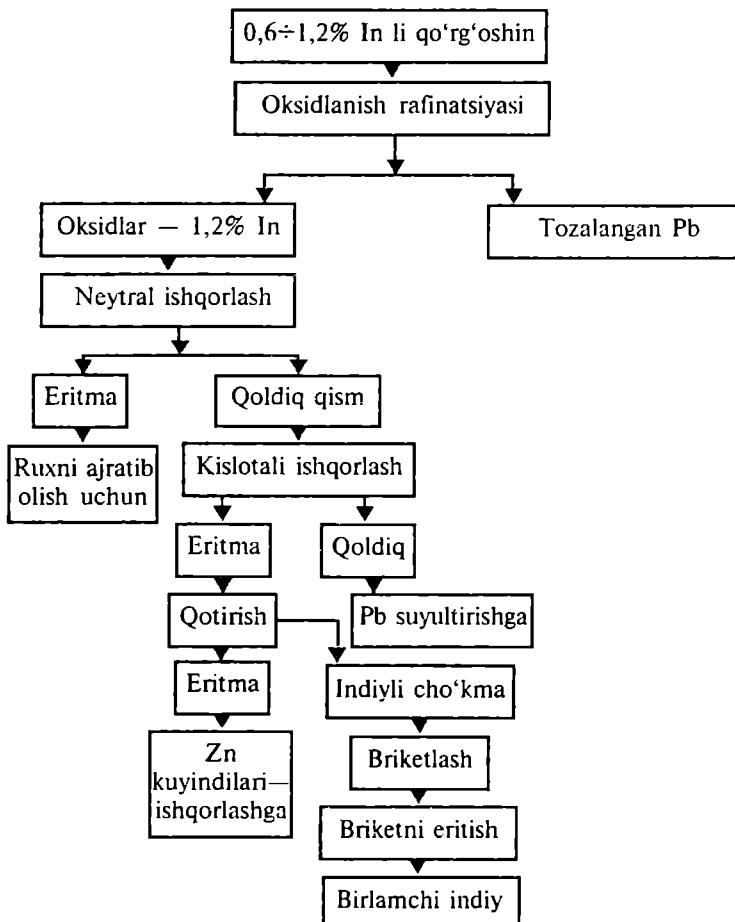
Taxminan 0,03—0,07% indiy bo'lgan vels oksidlari kislotali ishqorlanadi va u  $\text{PbSO}_4$  cho'kmada qoladi. Tozalangan eritma rux oksid bilan  $\text{pH}=4,8-4,9$  gacha neytrallanadi, natijada tarkibida 0,1—0,2% indiy bo'lgan gidrat oksidli cho'kma hosil bo'ladi. Bu jarayon, ya'ni rux oksidi bilan neytrallah 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 eriladi va eritmaga temir kukuni, shuningdek, rux sulfid qo'shilib, mis hamda marginushdan tozalanadi. Bunda mis temir kukuni bilan qotadi. Marginush va boshqa metallar esa sulfidlar holida yo'qotiladi.

Aralashmalardan tozalangan indiy alyuminiyli likopchalarda qotirib ajratib olinadi va 95% indiy ajraladi. Eritmada qolgan indiyya esa yana rux kukunlari qo'shiladi, so'ng uni sulfat kislotasida erilib, 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 eriladi. 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 rafmatsiyaga 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.





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

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

#### 2.4. Birlamchi qora indiyni tozalash

Olingan birlamchi indiyya 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.

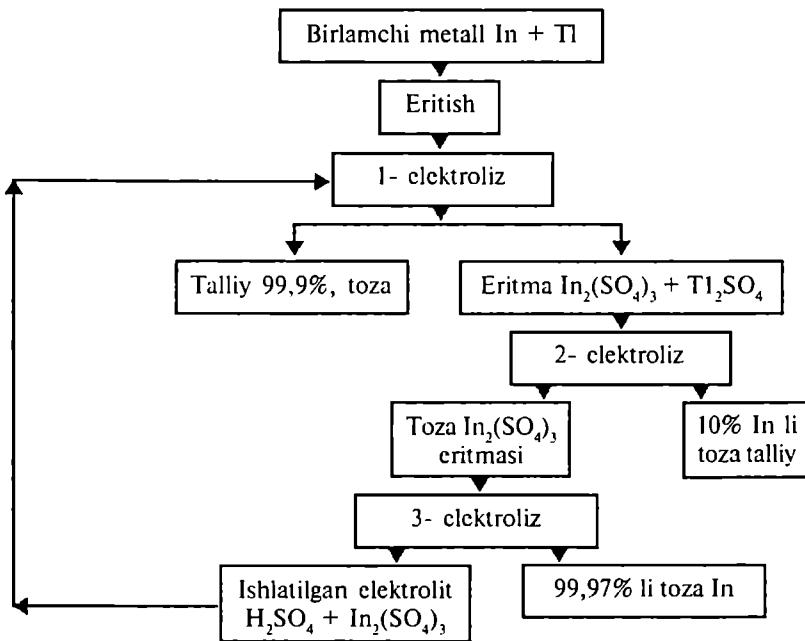
Talliy va kadmiydan tozalashda, quyma rux plastinalarida qotiriladi va oqibatda indiy bilan birga juda oz miqdorda talliy va kadmiy ajralib chiqadi. Bu usul ancha murakkabligi uchun hozirgi vaqtda boshqa usullar ishlatilmoqda.

**Elektrokimyoviy usullar.** Elektrokimyoviy rafinatsiyalashda qora indiy eruvchan anod sifatida ishlatilib, eritmadiagi 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 NaCl, 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<sup>2</sup> 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

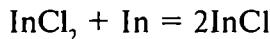
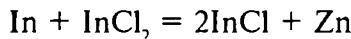


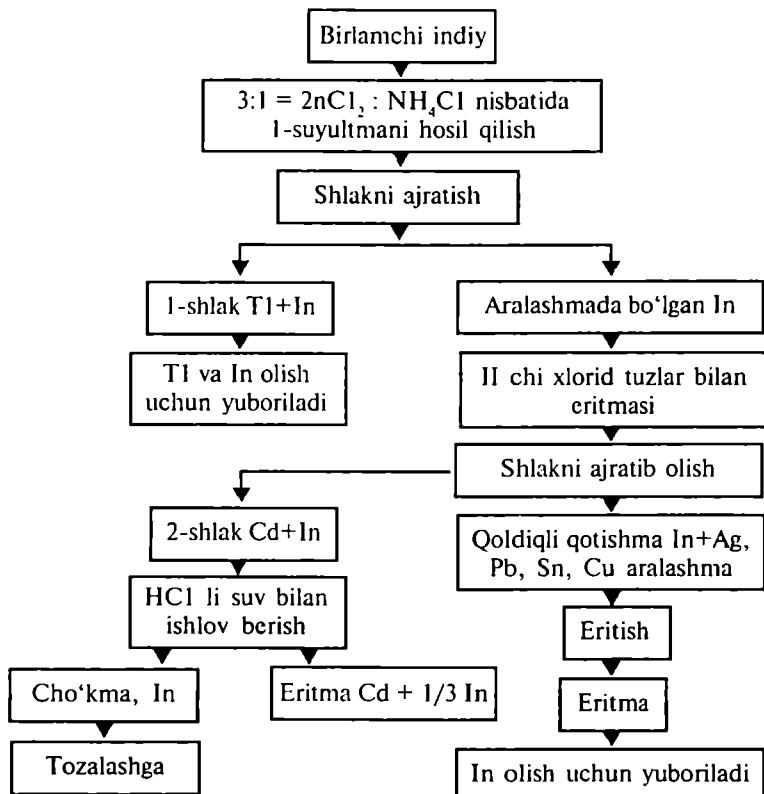
**14-chizma. Indiyni elektrokimiyoviy usulda olish.**

qozonlarda 320—350°C da olib boriladi (15-chizma). Agarda eritish jarayoni 250°C ZnCl<sub>2</sub> va NH<sub>4</sub>Cl tuzlarini 3:1 nisbatdagi suyultma qavatlarida amalga oshirilsa, indiyni sof tozalikda olish mumkin. Bu usulda birinchi galdeg'i tuzli suyultmaga talliy quyidagi reaksiya bo'yicha o'tadi:



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:

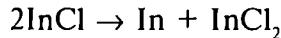




### *15-chizma. Kimyoviy usulda indiy olish.*

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

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



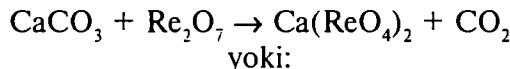
## 3. RENIY

### 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'tinchi o'rinda turadi.

Reniydan yasalgan buyumlar qizdirish va sovitish bilan olib boriladigan jarayonlarda bir necha marta ishlatish imkonini beradi, chunki ular isitilgan va sovitilgan vaqtida 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 xornashyosi 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  $\text{CaCO}_3$ , bilan reaksiyaga kirishib, kalsiy peranat yoki  $\text{Re}_2\text{O}_7$  oksidlari  $\text{MoS}_2$ , bilan birikishi natijasida  $\text{ReO}_3$ , va  $\text{ReO}_2$  oksidi holida bo‘ladi:



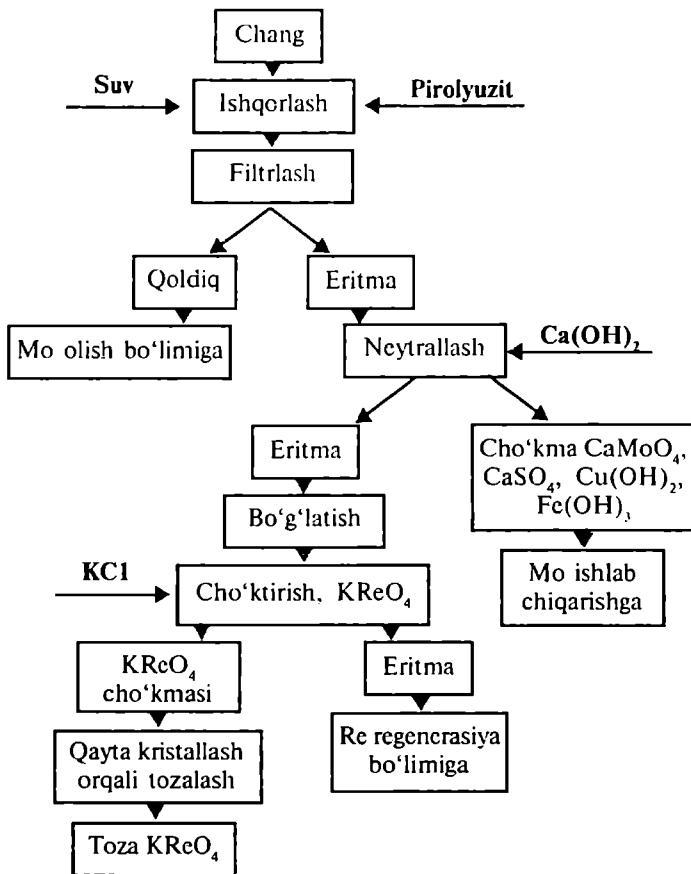
Mis konsentratlarini shaxtalarda suyultirish natijasida esa 30—50% reniy chang holida rux, qo‘rg‘oshin, kadmiy, talliy, germaniy, selen kabi metallar oksidlari bilan birga bo‘g‘lanadi va ular chang ushlagichlarda ushlab qolinadi. Ayrim o‘choqlarda esa 75% gacha reniy chang holida uchiib chiqadi.

### **3.2. Molibden chiqindilaridan reniyni olish usullari**

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

- kam eriydigan birikmalar holida cho‘ktirish ( $\text{KReO}_4$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$ );
- ionitlarda yoki ko‘mirda sorbsiyalash;
- organik erituvchilarda ekstraksiya qilish usullari bilan ajratib olinadi.

**Elektrofiltrlarning changlaridan reniyni ajratib olish texnologiyasi.** Elektrotosalagichlarda ushlab qolingga changlar 0,4—



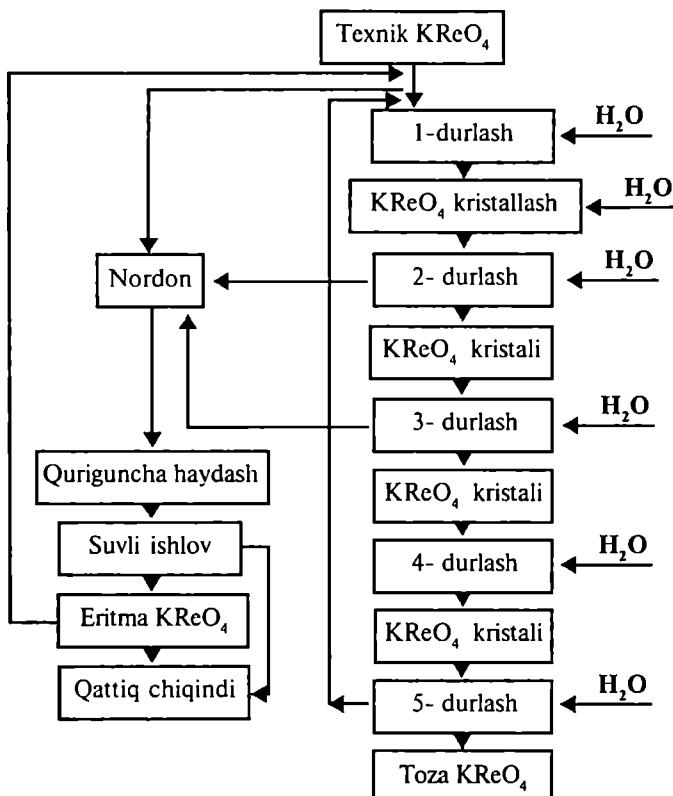
*16-chizma. Peranat reniyi changlardan ajratib olish texnologiyasi.*

1,5% gacha reniy va molibden birikmaları ( $\text{MoO}_3$  va  $\text{MoS}_2$ ) dan iborat bo'ladi. Changlar issiq suv bilan ikki marta ishqoranadi. Unda k:c = 1:2,5—3 nisbatda bo'lib, maydalangan pirolyuzit  $\text{MnO}_2$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hamda  $\text{CuSO}_4$  va  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  lardan iborat bo'ladi. Hosil bo'lgan eritmadan molibden, mis va temirni ajratib olish uchun  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bilan pH=11—12 gacha neytrallab, uni 60—70°C gacha qizdiriladi. Oqibatda  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  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

$\text{SO}_4^{2-}$  — 15 – 35

$\text{ClO}_3^-$  — 0,7 – 1,3

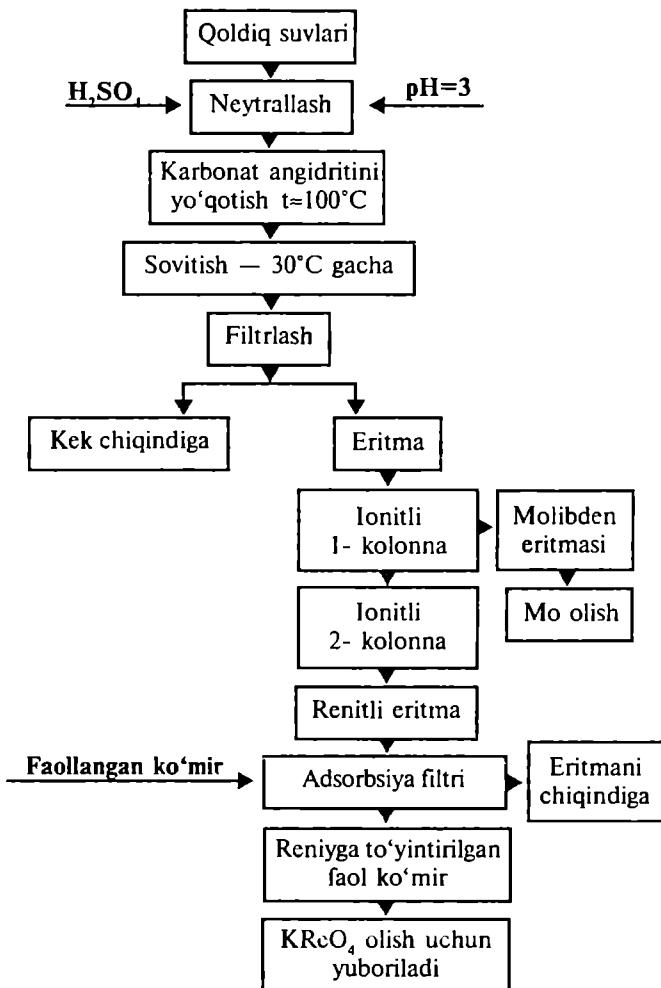
Na — 28 – 35

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 eritmadiagi soda tarkibiga kiruvchi uglerod (II) oksidi gaz holida chiqib ketadi. Sovitilgan – tozalangan eritma  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  formulaga o'tkaziladi.

Kuchsiz kislotali muhitda AH—1 anioniti  $\text{ReO}_4^-$  ionini yutmaydi. Shuning uchun filtratda 15–40 mg/l  $\text{ReO}_4^-$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eritmasi bilan desorbsiya qilib ajratib olinadi. Buning uchun, avval 1% li  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ning sovuq eritmasi ko'mirdan o'tkaziladi, natijada molibden to'liq desorbsiyalanadi. So'ng  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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. Re niyini sorbsiyalash texnologiyasi.*

Hozirgi vaqtida yangi markadagi ionitlar qo'llanilib kelinmoqda. AB—17ON turlardagi aniotlar ishlatalmoqda.

#### 4. GALLIY

**Galliy (Gallium) Ga A=69,72.** Galliy yer po'stlog'inining 1 · 10<sup>-4</sup> 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 xossalari 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, kislород, oltingugurt va yod bilan esa qizdirilganda birikadi. Galliy kislotalarda ham, ishqorlarda ham eriydi. Suvga chidamli bo'ladi. Galliy oson suyuqlanadi ( $t_c = 30^\circ\text{C}$ ) va ehtiyyotlik bilan saqlansa, suyuq holatda uzoq vaqt turadi. Qaynash harorati yuqori bo'lgani uchun ( $t_{qay} = 20700^\circ\text{C}$ ) u yuqori haroratlar o'chanadigan kvass termometrlarini to'ldirishda ishlatiladi. Suyuq galliy shishani ishlab chiqarishda qo'llaniladi, shu xossasidan foydalanib, undan ko'zgular tayyorlanadi. U yarimo'tkazgichdir.

Galliy oksid  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , suvda erimaydigan oq moddadir. Galliy tuzlariga ishqorlar ta'siridan  $\text{Ga(OH)}_2$ , hosil bo'ladi. Galliy gidroksid amfoter gidroksiddir, ya'ni u kislotalarda ham, ishqorlarda ham eriydi.  $\text{Ga}^{+3}$  ioni rangsiz bo'ladi, uning xlorid, sulfat va nitratlari suvda eriydi. Galliy birikmalari simob va margimushdan ham zaharliroqdir.

## 5. TALLIY

**Talliy (Tailium) T1, 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<sub>2</sub> dan sulfat kislota olishda bu minerallarga aralashgan talliy birikmalari ham chiqadi. Talliy elektroliz qilish yo'li bilan olinadi.

Tallyi oq tusli, nihoyatda yumshoq metalldir. U havoda oksidlanib, oksid qavati bilan qoplangani uchun tez xiralashadi. Uning solishtirma og'irligi  $11,9$  ga teng;  $t_c = 303^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qav}} = 1460^\circ\text{C}$ . Talliy kislotalarda eriydi. U qizdirilganda oltingugurt bilan, odatdag'i haroratda galogenlar bilan birikadi.

Tallyi o'z birikmalarida bir va uch valentlidir, bir valentli birikmalarning barqarorligi jihatidan tallyi indiydan farq qiladi.  $\text{Ti}_2\text{O}$  qora,  $\text{TiOH}$  esa sariq tusli modda.  $\text{TiOH}$  ishqoriy metall gidroksidlariga o'xhash, 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'xhab ketadi.

$\text{Tl}^+$  ning karbonat, sulfat va nitratlari suvda eriydi.

$\text{Tl}^+$  ning oksidlanishidan  $\text{Ti}^{+++}$  olinadi.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  to'q jigarrang tusli amorf kukun holida, shuningdek, qora tusli yassi kristallar holida bo'ladi va suvda erimaydi.

Uch valentli tallyi tuzlariga  $\text{NH}_4\text{OH}$  ta'sir ettirilsa, qizg'ish jigarrang  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ , hosil bo'ladi. Bu moddada asos xossalari bo'lib, ishqorlarda erimay, faqat kislotalarda eriydi, bu jihatdan amfoter  $\text{Ga}(\text{OH})_2$  va  $\text{In}(\text{OH})_3$  lardan farq qiladi. Talliy birikmali nihoyatda zaharli, shuning uchun ular tibbiyotda dori sifatida ishlataladi. Talliy sulfat sichqon va kalamushlarga qarshi ishlataladi. Talliy birikmalaridan fotografiyada ham foydalaniadi.

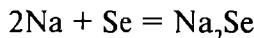
## 6. SELEN VA TELLUR

Bu elementlar oltingugurning analoglari bo'lib, kimyoviy xossalari jihatidan bir-biriga juda o'xhab ketadi. Tabiatda ularning turli birikmali oltingugurt birikmali 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.

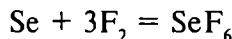
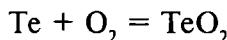
Selen va tellurning bir necha allotropik shakl o'zgarishi bor: amorf selen qizil tusli, amorf tellur esa qo'ng'ir tusli kukunlardir. Ularning durlash shakl o'zgarishlari amorf shakl o'zgarishlariga qaraganda barqarordir.

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 ishlataladi. Selennenning elektr o‘tkazuvchanligi nur ta’sirida oshadi. Uning shu xossasi tufayli undan optik va elektr signal asboblari, termoelementlar va televizorlar tayyorlashda foydalilanildi. Tellur, asosan, rangdor metallarning maxsus qotishmalarini tayyorlashda ishlataladi. Qo‘rg‘oshinga ozgina tellur qo‘sib tayyorlangan qotishmadan yasalgan sim elastik, kimyoviy reagentlarga chidamli va mustahkam bo‘ladi.

Bu elementlar havoda buzilmaydi, suvda va suyultirilgan kislotalarda erimaydi, faqat konsentrangan nitrat kislotada, zar suvida va konsentrangan ishqorlar eritmasidagina eriydi. Bu elementlar ham oksidlovchi-qaytaruvchilaridir. Kuchli qaytaruvchilar ta’sirida oksidlovchilaridir:



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



Selen bilan tellur qizdirilganda ko‘pchilik metallar bilan bevosita birikib, sulfidlarning analoglari bo‘lgan selenidlar va telluridlar hosil qiladi:  $\text{K}_2\text{Se}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$ . Bu tuzlarga suyultirilgan kislotada ta’sir ettirib,  $\text{H}_2\text{S}$  ning analogi bo‘lgan vodorod selenid —  $\text{H}_2\text{Se}$  va vodorod tellurid —  $\text{H}_2\text{Te}$  hosil qilinadi. Ular suvda erib,  $\text{H}_2\text{S}$  dan ko‘ra kuchliroq kislotalar hosil qiladi. Bu kislotalar  $\text{H}_2\text{S}$  ga qaraganda kuchliroq qaytaruvchilar hamdir.

Bu elementlar havoda (yoki kislorodda) yonib, selenit angidrid  $\text{SeO}_2$  va selenat angidrid  $\text{SeO}_3$ , tellurit angidrid  $\text{TeO}_2$  va tellurat angidrid  $\text{TeO}_3$  hosil qiladi. Bu angidridlar ham  $\text{SeO}_2$  va  $\text{SO}_3$  singari, suvda erib, tegishli kislotalar hosil qiladi. Masalan,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  — selenit kislotasi,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  — tellurit kislotasi. Selenit va tellurit kislotalar  $\text{H}_2\text{SeO}_8$  ga qaraganda kuchsizroq kislotalardir. Birikmalarda oltingugurt  $\text{S}^{6+}$  ga oson, to‘rt valentli oltingugurtga esa qiyin aylanadi. Shuning uchun  $\text{S}^{4+}$  birikmalarining qaytarish xossalari oksidlash xossalardan kuchliroqdir.  $\text{Se}^{4+}$  va  $\text{Te}^{4+}$  ning birikmalarida bu holning

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

$\text{TeO}_3$  oksid tellurat kislota  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  (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 ishlatalishi

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  $\text{Be}^7$ ,  $\text{Be}^8$ ,  $\text{Be}^{10}$  izotoplari olingan. Berilliy erkin holda uchramaydi, balki minerallar tarkibiga kiradi. Bu minerallardan ko'proq uchraydigani berilliy alyumosilikat ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ) 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  $\text{Fe}^{++}$  bo'lgan berill havorang bo'lib, *akovamarin* deb ataladi. Xrom oksidi qo'shilgan berill yashil tusli bo'lib, *zumrad* deb ataladi. Agar berillda  $\text{Fe}^{+++}$  qo'shimchasi bo'lsa, u tillarang tusli bo'ladi va *geliodor* deb ataladi. *Vorobevit* deb ataladigan berillda esa  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Mn}^+$  qo'shimchalar bo'ladi; ularning ham tiniq kristallari qimmatbaho toshlardir.

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

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

Berilliy yengil metalldir, uning solishtirma og'irligi (s. o.) 1,9 ga teng;  $t_c = 1284^\circ\text{C}$ ,  $C t_{qay} = 2970^\circ\text{C}$ . Yaxlit berilliy suv va havo ta'siriga chidamlı, chunki uning sirtida zich oksid pardalari.

hosil bo'ladi va bu pardasi oksidlanishdan saqlab turadi. Ammo qizdirilganda, ayniqsa, kukun holida kislorod, xlor, azot va ko'pgina metallmaslar bilan oson birikadi. Berilliya kislotalarda oson erib, vodorodni siqib chiqaradi, natijada berilliya ( $Be$ ) tuzlari hosil bo'ladi. Berilliya ishqorlarda ham erib, berillatlar hosil qildi. Demak, berilliya amfoterlik xossalar bor. Berilliya sanoatda atom va raketa texnikasida hamda har xil qotishmalar tayyorlashda ishlatiladi.

Berilliya 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 kislordlardan ham yuqori turishi mumkin ekan.

Bundan tashqari, berilliya 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.

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

Berilliya yadro yoqilg'isida issiqlik chiqaruvchi sifatida qo'llash, uning haroratini  $500-600^{\circ}\text{C}$  ga ko'tarishga imkon beradi. Berilliyni alfa zarrachalar bilan nurlanish xususiyatidan foydalanib, ularni radio-berilliylar va poloniy-berilliylar neytronlar manbayi sifatida qo'llash mumkin. Geyger hisoblagichlarining oynalari (tirqishlari)ni yasashda berilliya falgalar ishlatiladi.

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

Berilliya  $600-700^{\circ}\text{C}$  haroratda ham yaxshi solishtirma modul egiluvchanlik xossaga ega bo'lganligi uchun, reaktiv samolyotlarning qo'zg'aluvchan qismlarini ulashda, raketalarini 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<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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 qotishmalar o'zining qattiqligi va tashqi zARBaga chidamliligi bilan ajralib turadi hamda berilliy ko'pchilik metallar bilan qotishmalar hosil qiladi.

Berilliya mis qo'shilganda hosil bo'lgan qotishmalar o'zining mexanik xususiyatlari bilan ajralib turadi: qattiqligi 400 kg/mm<sup>2</sup>, uzilish qarshiligi 120—130 kg/mm<sup>2</sup>, egilish bo'yicha charchash qarshiligi 30—32 kg/mm<sup>2</sup> ni tashkil qiladi.

Berilliy bronzalarining yuqori mexanik xususiyatlari, keng miyosda mashinalarning asosiy qismlarini yasash va ishlatish imkonini beradi. Masalan: mashina prujinalari, klapanlari, podshi-pniklar, har xil uskunalarining 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, issiqliqa 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 asosiyлари berill, ya'ni:



Qattiqligi: 7,5; C=2,08—3,91.

Fenokit minerali — silikat berilliy  $\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2 + (\text{Be}_2(\text{SiO}_3)_3)$  45% Be, 54,5% SiO<sub>2</sub>. Qattiqligi: 7,5; S=2,96-3 g/s<sup>3</sup>.

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/sm<sup>3</sup>.

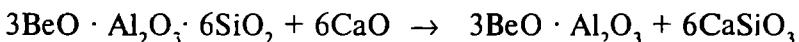
### 3. Berilliy oksidini olish usullari

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

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

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

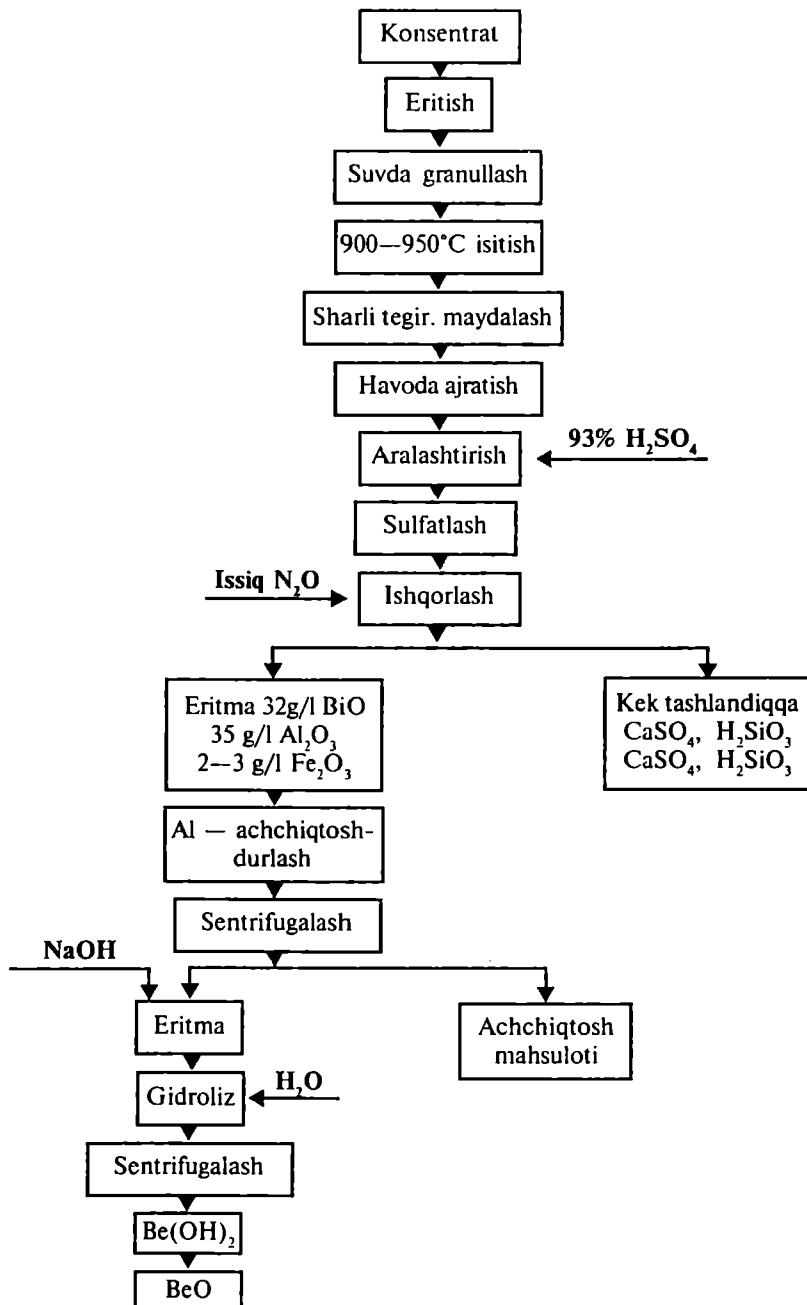
**Kuydirish (suyultirish).** Berill konsentrati ohak bilan 2:1 nisbatda aylanuvchi elektr o‘choqlarida 1500—1600°C da kuydiriladi. Berill konsentrati kuydirilganda alyuminat berilliy hosil bo‘ladi. Uni  $H_2SO_4$  va  $CaSiO_3$  bilan ishlash osonlashadi.



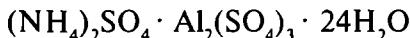
**Sulfatlash.** Yuqori kuydirishda hosil bo‘lgan (suv bilan) zo‘ldirli tegirmonda maydalaniib (0,1—0,074 mm) konsentrlangan kislotasi  $H_2SO_4$  bilan sulfatlashsga yuboriladi. Bu jarayon po‘lat reaktorlarida yoki 63%  $H_2SO_4$  bilan avtoklavda o‘tkaziladi. Jarayon qizdirish uchun unga suv qo‘shib 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 zinchligi 1,32g/l bo‘lguncha bug‘latiladi va uni kristallizatorlarga yuboriladi. U yerda  $(NH_4)_2SO_4$  (25% ortiqcha qilib) qo‘silib, undan alyuminiy ach-chiqtoshlari cho‘ktirib olinadi.



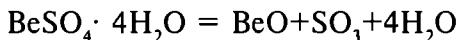
**19- chizma.** Sulfatlash usuli bilan berilliý oksidini olish.



Buni ajratib olish uchun eritma 15°C gacha sovitiladi, so'ng qaynatiladi. Cho'kmaga 250 g/l BeSO<sub>4</sub> va 60 g/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eritmasi bilan ishlov beriladi. Natijada aralashmadan 750g/l konsentratsiyali BeSO<sub>4</sub> sulfatlari ajratib olinadi.

Eritmada qolgan Al va Be sulfatlari orqali kalsiy sulfatlarining eruvchanlik xossasi aniqlanadi: 20°C da 2 g/l CaSO<sub>4</sub> eriydi. Eritma bug'latilsa, CaSO<sub>4</sub> ning eruvchanligi kamayadi va CaSO<sub>4</sub>Al achchiqtoshlari bilan to'liq cho'kmaga tushadi. BeSO<sub>4</sub> ajratib olinadi.

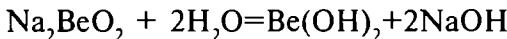
*Quritish va qizdirish.* BeSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O kristallari sentrofugada siqilib qizdiriladi.



Bu jarayonni aylanuvchi trubasimon pechlarda 1000—1050°C da olib boriladi. Natijada BeO hosil bo'ladi. Uning tarkibida 0,1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> va Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,08% CO<sub>2</sub> va 0,2% SiO<sub>2</sub> bo'ladi.

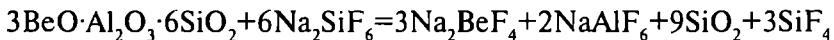
Hozirgi vaqtarda yoyli o'choqlarda olish ancha osonligi isbotlab berilgan. Buning uchun berilliy konsentrati 1700°C da yoyli o'c-hoqlarda suyultirib, uni suv bilan donalanadi va H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qo'shib qaynatiladi.

Aylanma gazli o'choqlarda esa bu jarayon 900°C da kechadi va oqibatda 90% berilliy eruvchan shaklga o'tadi. Uni qayta ishslash 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:

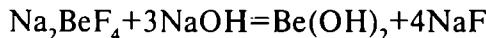


Eritmadagi boshqa element ionlarini ushlab qolish uchun unga EDTA (etilendiamintetrauksus kislota) qo'shiladi. Cho'kmaga tushgan Be(OH)<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eritib, BeSO<sub>4</sub> holida ajratib olinadi. Sulfatli usulda berilliy olish texnologiyasi 19-chizmada berilgan.

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

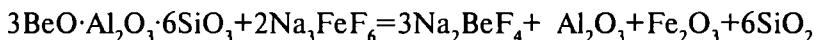
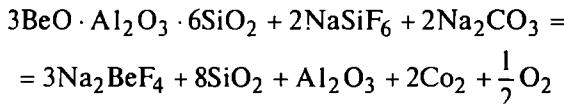


Bu reaksiyada fтор berillat natriy suvda eriydi, shuning uchun ishqorlab berilliylajratib olish qulay. Bu usul quyidagicha boradi: berilliyl konsentrati maydalanib, kremniy fтор natriy bilan aralash-tirilgach, 1:1 nisbatda shixta tayyorlanadi va aylanuvchi yoki mufel o'choqlarida 700—750°C da kuydiriladi. Kuydirilgan moddalar o'tkir bug' bilan qizdirilib, suvda ishqorlanadi. Eritmada  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  va qisman  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}$  va Fe bo'ladi, lekin ularning asosiy qismi cho'kmada qoladi. Cho'kma ajratilib, kek tashlanadi, 82—88% berilliyl eritmaga esa 40—50°C issiq bug' bilan 20% NaOH qo'shib,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  ajratib olinadi.

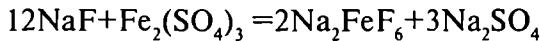


Bu holatda NaOH ni ortiqcha qo'shish mumkin emas, chunki berillat natriy holida berilliyl eritmaga o'tib ketadi. Hosil bo'lган  $\text{Be}(\text{OH})_2$  ikki-uch soat tindirilib, so'ng ajratib olinadi. 70—80°C li suv bilan yuvib tashlanadi. Keyin  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eritiladi, eritma  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dan tozalanadi va  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristallanadi.

Bundan tashqari, berilliyl konsentratini natriy kremniy fторiga soda va temir krioliti  $\text{Na}_2\text{FeF}_6$  ni qo'shish bilan, qisman  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  kamaytirish orqali ishlov berish chizmasi bor. U quyidagi reaksiya bilan amalga oshadi:



Bu usulni qo'llaganda, qimmatbaho  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ning miqdori ancha kam ishlatiladi, chunki reaksiya davomida ajralgan NaF bilan  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  reaksiyaga kirishib,  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  ni hosil qiladi.

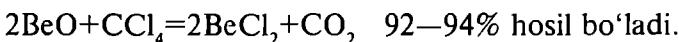


Bu usul bilan 60%  $\text{Na}_3\text{SiF}_6$  ni temir kriolit bilan almash-tirish orqali erishiladi. Hamda 92% eruvchan berilliyl birikmasi hosil bo'ladi.

**Berilliyl oksiddan berilliyl xloridini olish texnologiyasi.** Bu jarayonni I.V. Avdeyev XIX asr o'rtilalarida 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  $\text{BeO} + \text{C} + \text{Cl}_2 = \text{BeCl}_2 + \text{CO}$  reaksiya  $600^\circ\text{C}$  da boshlanadi,  $900 - 950^\circ\text{C}$  da yumshoq boradi.

Agar xlor gazi o'rniga  $\text{CCl}_4$  ishlatsa, jarayonning haroratini kamaytirish mumkin. Shuningdek, ko'mir qo'shishning ham keragi qolmaydi, texnologiya ancha osonlashadi,  $650 - 700^\circ\text{C}$  da boradi.



BeO tarkibidagi Fe, Al, Si oksidlari xlorlanish haroratida ( $900 - 950^\circ\text{C}$ ) xlorlanib, ular ham xuddi  $\text{BeCl}_2$  ga o'xshab gaz holatiga o'tadi. Bu aralashmalarni sovish haroratlari har xil bo'lgani uchun birinchi galda  $\text{BeCl}_2$  kondensatlanadi va undan so'ng Fe, Al, Si xloridlari kondensatlanadi, ularning xloridlar qaynash  $t^\circ\text{C}$  si bilan bog'liqligi quyidagicha ketadi:

Xloridlari	$\text{BeCl}_2$	$\text{FeCl}_3$	$\text{AlCl}_3$	$\text{SiCl}_4$
Qaynash $t^\circ\text{si}$	492	319	183	58

Lekin bunda toza holida  $\text{BeCl}_2$  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  $150 \text{ kg/sm}^2$  bosimdan briketlar  $1000^\circ\text{C}$  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  $500 - 550^\circ\text{C}$  da haydaladi. Sovitish yo'li bilan metall xloridlari gazlari kondensatsiya qilinib, yuqoridagi jadvalga asosan tozalanadi.

**BeCl<sub>2</sub> elektrolizi.** Elektroliz jarayoni  $\text{BeCl}_2 + \text{NaCl} = 1:1$  nisbatda berilliy metallini erish haroratidan past haroratda olib boriladi.  $\text{BeCl}_2 + \text{NaCl} = 1:1$  nisbatli evtektik nuqtaga yaqin (58,7  $\text{BeCl}_2 + 41,3\%$  NaCl) bo'lib,  $215^\circ\text{C}$  da eriydi.  $\text{BeCl}_2$  ning ajralish potensiali evtektik tarkibida quyidagi haroratlар bilan bog'langan:

Harorat:  $^\circ\text{C}$       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 ishlataladi. Elektrolit eritmasining harorati 350°C bo'lib, 10 ta elektrolizyordarda amalga oshiriladi. Bu hamma elektrolizyordagi 40—50 volt kuchlanish va 500 amper tok kuchini tashkil qiladi.

Ajralib chiqayotgan xlor gazi tigelning qopqog'idagi quvur orgali chiqarib yuboriladi. Berilliy elektroliz natijasida tikelni devorlarida sumalakcha shaklida yopishib qoladi. Ularni ajratib olinadi, presslarda siqib elektrolitlardan tozalanadi, sovitiladi hamda uni suv bilan berilliy xlorididan yuvilib tashlanadi. Undagi alyuminiy oksididan esa ishqor eritmasi bilan yuvilib tashlanadi. Hamda hosil bo'lган 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 ishlatalishi

Kamyob yer elementlari (KYEE) 14 elementdan iborat. Ularga davriy tizimning VI davrida joylashgan seriyidan (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 ittid 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 xossalaring davriy o‘zgarishi tufaylidir.

Masalan: ularning har ikki guruhchasingin 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.

Lantanidlarning 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.

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. 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. 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 lantanidlarning ko'proq o'xshaydi. Ularda skandiy guruhi elementlаридаги каби асос xossalari bor. Lantanidlarning ko'pchiligi odatdagи 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 ishlataliladi: 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 ishlataliladi.

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 foydalilaniladi hamda KYEE ning oksidlari ham ishlataliladi.

KYEE larning qo'shilishi korroziyalanmaydigan va tez qirquvchi po'latlarning sifatini yaxshilashga yordam beradi. O'tga chidamli va elekrotexnika sanoati uchun zarur bo'lgan kremliyli po'latga qo'shilganda uning mexanik xossalari 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.

Seri y guruhidagi (70—75% KYEE va 25—30% Fe) metallardan ko'p miqdorda qo'shib tayyorlangan temir qotishmalari chaq-moqtoshlarning kremniylarini hamda artilleriyada yonib iz qoldi-ruvchi 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 miskremniyaluminiyli 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 ultrabianfsha va infraqizil nurlarni yaxshi yutishini oshiradi. 2—4% Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qo'shib tayyorlangan shishalardan payvand qilishadi va shishalarni eritishda foydalilaniladigan ko'zoynaklarda ishlatiladi. Atom texnikasida radioaktiv nurlanishga qarshi seriy qo'shilgan shishalar ishlatiladi. Ayrim lantanoidlarning oksidlari, masalan La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan qo'shib tayyorlangan shishalar fotoapparat va periskoplarda, Nd<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qo'shib tayyorlangan shishalar esa fotometrlarda, nikola prizmasi va boshqa priborlar uchun ishlatiladi.

KYEE larni oksidlardan shishalarni nursizlantirish va ularni bo'yashda foydalilaniladi. Masalan, CeO<sub>2</sub> 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 gadoloni, samariy, yevropiy lantanoidlari neytronlar issiqligini ushlashda, oksidlari (KYEE) esa yadro reaktorlari va atom dvigatellarida qoplash uchun ishlatiladigan keramikalarning tarkibini tashkil qiladi.

Lantan tuzlari yadro reaktorlarda 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 reaktorlarda  $\gamma$  – 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  $Pm^{147}$  izotoplariidan «mikrobatareya» tayyorlashda foydalaniadi. Bu batareyalar kichik priyomniklarda, qulqoq apparatlarida hamda sun'iy yo'l-dosh va raketa apparatlarida qo'llaniladi.

*Elektr yoritish texnikasida.* Bu sohada KYEE larning fitorli birikmalarida, projektorlarning va kino olishda ishlatiladigan yorituvchi apparatlarining 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 beruvchilarining 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'jaligidagi KYEE lar har xil zararkunandalarga qarshi qo'llaniladigan preparatlar (insektofuntisizlar), mikroog'itlar

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

**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 just 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 guruuhchaga kiradi. Tog' jismilarini 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 konsentrating 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	$ThO_2$	3,5—6,5
$La_2O_3$	16—48	$U_3O_8$	0,15—0,3
$Pr_2O_3$	3—4	$P_2O_5$	26—30
$Nd_2O_3$	10—12	$Fe_2O_3$	0,5—0,8
$Cm_2O_3$	1—1,5	$TiO_2$	0,2—1,7
$SiO_2$	1—2		

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 niobiyl, tantal va titanni ham ajratib olib chiqadi.

Ittryi guruhi 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.

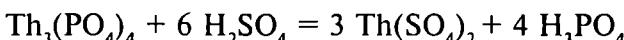
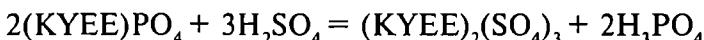
Monatsit konsentrati sanoat miqyosida ikki usul bilan qayta ishlanadi:

- sulfat kislotasida parchalash;
- natriy ishqori eritmasida parchalash.

**Sulfat kislotasasi bilan parchalash texnologiyasi.** Monotsit konsentrati taxminan 0,15—0,1 mm maydalangandan keyin, 180—200°C da konsentrangan sulfat kislotasasi bilan parchalash, konsentratning tarkibiga bog'liq bo'ladi. 1 tonna konsentrat uchun taxminan 1,5—2 tonna sulfat kislotasasi 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:



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 toriyini eritmaga o'tishiga yordam beradi. Ishqorlash jarayoni so'ngida 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<sub>2</sub>, 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 eritmada 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, ortiq-cha 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.

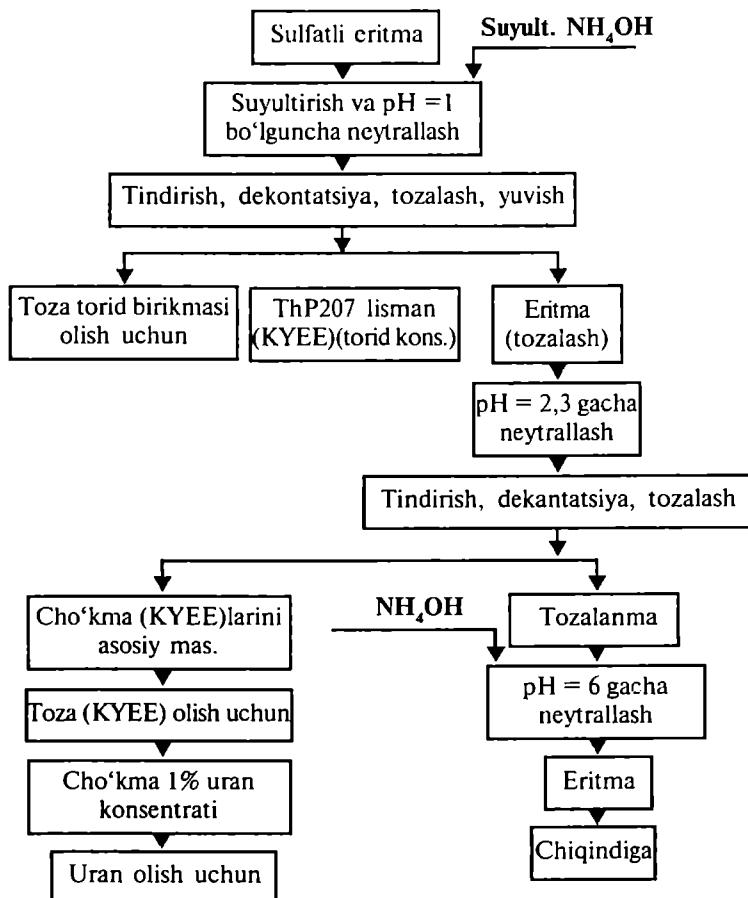
### **1.3. Toriy va KYEE larini sulfatli eritmalaridan ajratib olish**

Bunda, asosan, bosqichma-bosqich neytrallash usuli qo‘ilaniladi. 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  $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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‘sib, pH=2,3 bo‘lguncha neytrallanadi. Bunda eritmadagi asosiy KYEElarni nordon fosfatlar –  $(\text{KYEE})_2(\text{HPO}_4)_{3s}$  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.

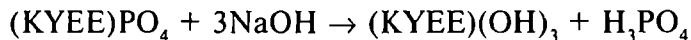
Bu texnologik jarayon 20- chizmada berilgan.



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

#### 1.4. Natriy ishqori bilan parchalash

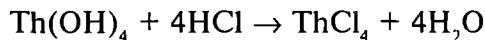
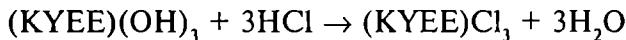
Oxirgi yillarda monatsit mineralini natriy ishqori bilan parchalash uslubi ishlatalmoqda. Bu jarayon quyidagi reaksiyaga asoslangan.



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 vaqtida olib borilgan ilmiy ishlarga ko'ra, agar jarayon 130°C da qizdirilgan zo'ldir tegirmonlarida olib borilsa, unda sарланадиган исхор миқдорини 150% гача камайтириш ва майдалаш билан 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ni miqdori 0,4% gacha tushguncha yuvib tashlanadi. Tozalanma Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> va ortiqcha NaOH bug'latish apparatida bug'latiladi va durlanadi, trinatriyfosfat – Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O holida, NaOH esa ishlab chiqarishga qaytariladi.

Cho'kma – KYEE gidrooksidi va boshqalar konsentrangan HCl da (stixometrik koeffitsiyentiga ko'ra 125% ko'p bo'ladi) eritiladi.



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 konsentrating taxminiy tarkibi:

Th – 36,4

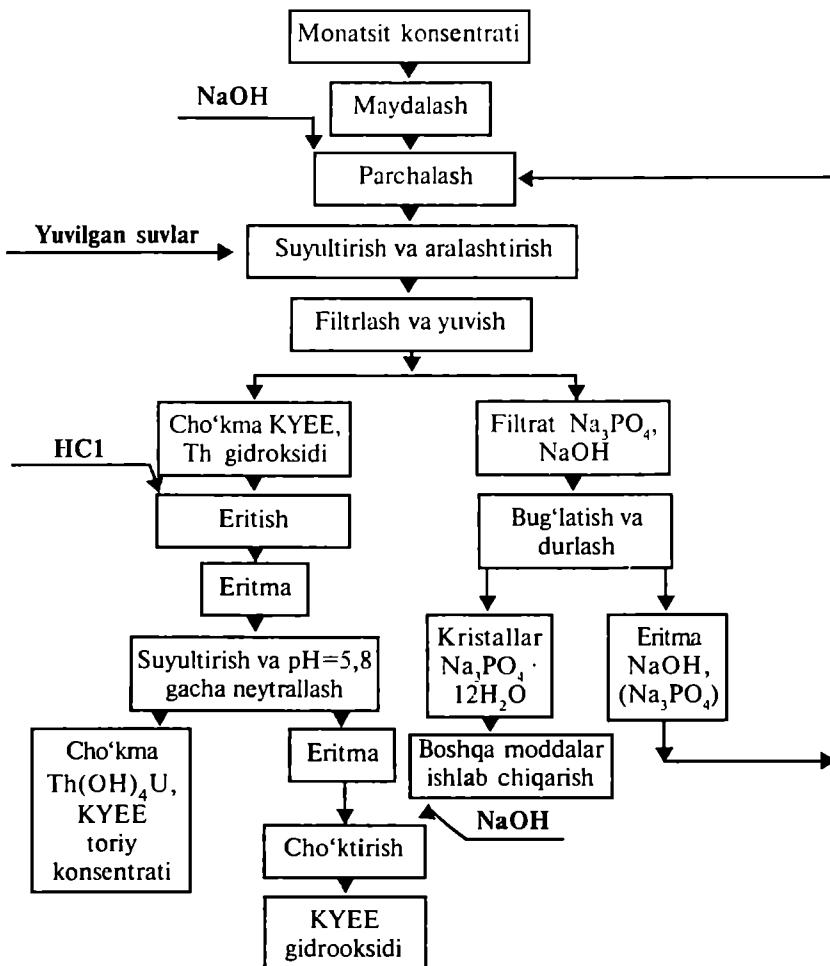
KYEE – 7,45

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 hidroksidlari 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 darajasi ning kamroq ekanligi.

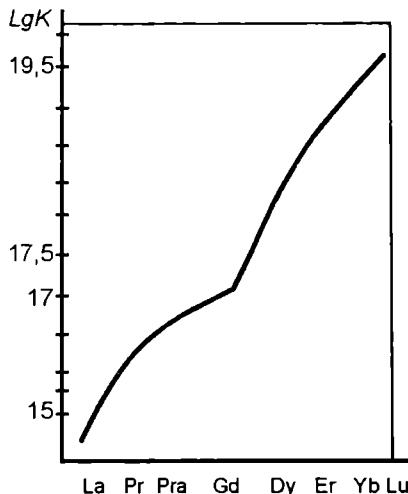
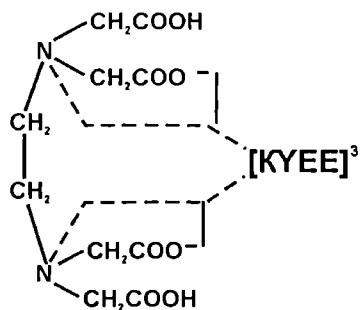
### 1.5. KYEE larini ajratish usullari

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

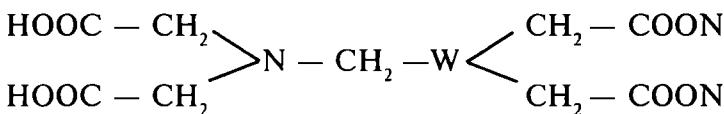
**Ion almashinish usuli bilan ajratish.** Bu usulda lantanoidlar ajratib olish uchun kuchli kislotali kationidlarda KU—2 ishlatiladi. KU—2 stirol bilan divinilbenzolni polimerizatsiya qilish natijasida hosil qilingan bo‘lib,  $\text{SO}_3\text{H}$  faol guruhgaga ega bo‘ladi.

Lantanoidlarning ionidda yutilishi lantandan ( $\text{La}^{+3}$ ) lyutitsiyga ( $\text{Lu}^{+3}$ ) tomon kamayib boradi. Chunki gidratlangan ionlarning o‘lchami tartib bo‘yicha kamayadi. Ammo KYEE larning ionitlari bir-biriga juda yaqin bo‘lgani uchun ion almashtrish usulida ularni ajratish yaxshi samara bermaydi. KYEE larni ajratishda desorbsiya usulini qo‘llash esa samaraliroqdир. 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, nitrilotriksus kislotosi (HTA) va etilendiamintetrosirkva kislotosi (EDTA). Bularidan 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.

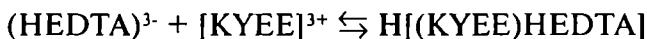


4- grafik. KYEE larining tartib raqami barqarorlik konstantasiga nisbatan oshishi.



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.



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

Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, KYEE larning tartib raqami oshgan sari barqarorlik konstantasi ham lantan va lyuseniya 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  $\text{NH}_4^+$  yoki  $\text{Na}^+(\text{NH}_4^+)$  yoki  $\text{Na}^+$ - shaklli ionlar bilan zaryadlanadi. Ajratish kolonnalaridagi ionitlar  $\text{Cu}^{2+}$ - formasida bo‘ladi.

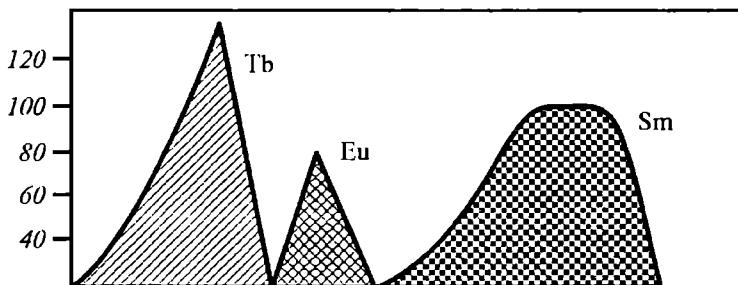
Bunda  $\text{Cu}^{2+}$  ionlari ionlarni ajralishida sekinlatuvchi rolini bajarib, EDTA bilan komplekslari iantanoidlarnikidan mustahkam bo‘ladi. Shuning uchun KYEE lar ionitdan elyuanit bilan ajralishi oson bo‘ladi va ularning EDTA bilan ajralib chiqqani esa hosil qiladigan komplekslarni barqarorlik tarkibi bo‘yicha amalga oshadi. Ko‘pincha yuvish (elyuanit) uchun  $\text{pH}=4\text{--}8,5$  ga teng bo‘lgan eritma ishlatiladi. Neytrallash uchun  $\text{NH}_4\text{OH}$  qo‘llaniladi.

Demak, elyuanit EDTA ning ammoniy tuzlarini tashkil qiladi.  $[\text{NH}_4(\text{KYEE}\cdot\text{EDTA})_n\text{H}_2\text{O}$  va kam eruvchi  $\text{Lu}_2(\text{EDTA})\text{--}5\text{H}_2\text{O}$  komplekslari bo‘lib, 0,5—1 %li EDTA eritmasi ishlatiladi. Yuqori konsentratsiyali eritma bilan yuvish yaxshi natija bermaydi va uning ishslash 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.

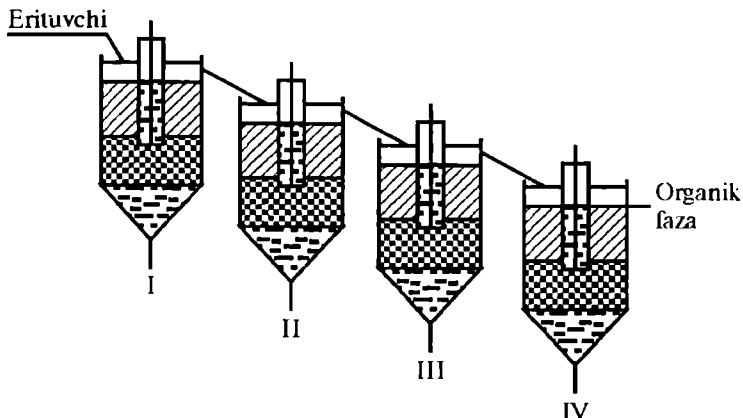
**Ekstraksiya usuli.** KYEE larni ekstraksiya usulida ajratib olish lantanoidlarning taqsimlanish koeffitsiyentlari organik va suvli eritmalarda metallarning taqsimlanishiga bog‘liq bo‘ladi. Amalda, ko‘pincha, TFB ekstragent sifatida ishlatiladi.

U quyidagicha kompleks ionlarini hosil qiladi — KYEE ( $\text{Na}_3\text{:}3\text{TB}\text{F}$ ). 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.*

Ikkinci usulda esa birini ekstraktorga boshlang‘ich aralash-malar 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 chiqqa 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  $(\text{KYEE})_2\text{O}_3$ , va TBF suyultirilmagan bo‘lsa, unda aralashtirib tindiruvchi ekstraktorlardan foydalaniladi.

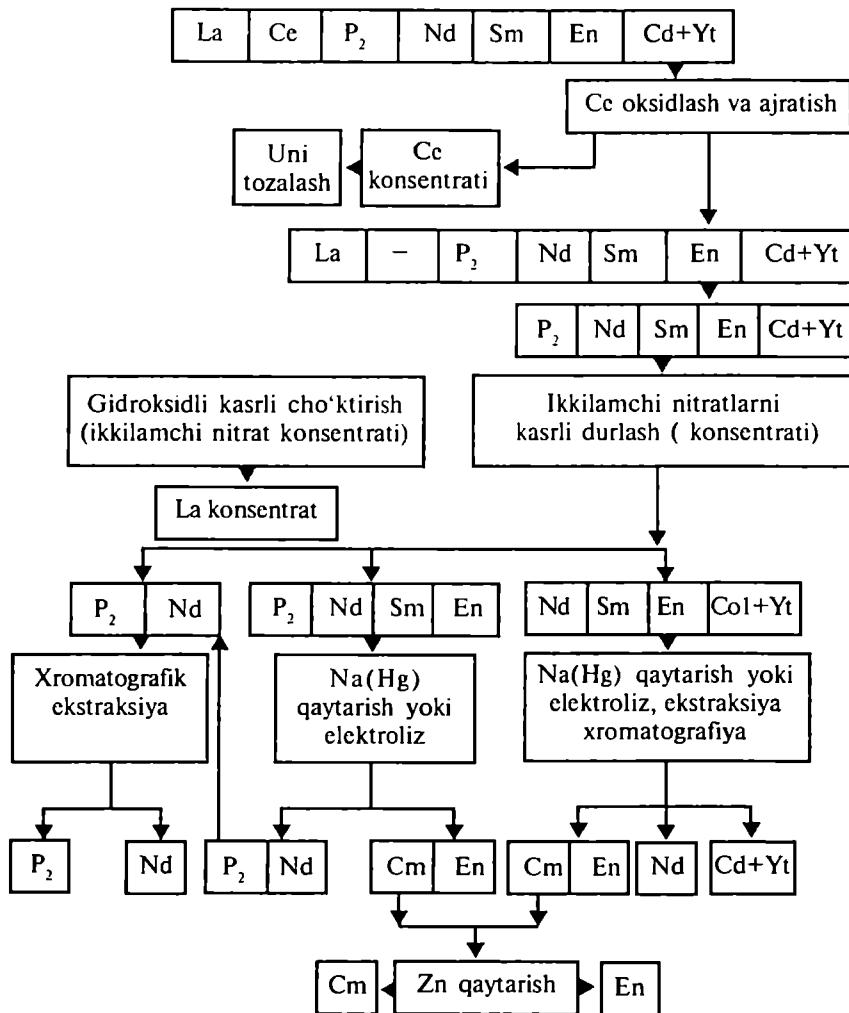
Ekstraksiya usuli katta samarali ishlab chiqarish usuli bo‘lib, amalda bu usul keng miqyosda qo‘llaniladi.

Niodin proziódim 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 ishlataladi. Bu usulning eng zamonaviy usuli ekstraksiya hisoblanadi.

## 1.6. KYEE larining umumiy ajratish usullari

Hozirgi vaqtida 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 eritmalaridan 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

## Lantanidlarning davriy tizimdag'i o'rni

	Elementlar	A	Valent-liligi	Elektronlarning taqsimlanishi						
				K s	L s p	M s p d	N s p d f	O s p d	p s	
58	Seriyl 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	Heodium 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 qavatdag'i 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 seriyl, praeodim 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, seriyl va ko'pgina lantanidlarn 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 ittriya ko'proq o'xshaydi. Ularda skandiy guruhdagi elementlardagi kabi, asos xossalari bor. Lantanidlarning ko'pchiligi odatdag'i 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, fторид, 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. Mendeleev davriy qonun asosida bu elementning mavjudligini va uning xossalarni 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, sirdan 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.	$t_c$	$t_q$	Valentiligi
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 gidroksidlari asos xossalari bor, ammo  $\text{Al(OH)}_3$ , kabi amfoter emas, ya’ni ishqorlarda erimaydi. Skandiy guruhi elementlarning 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  $\text{NH}_3$ , 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  $\text{Sc(OH)}_3$ , kuchli asos.

$\text{Y(OH)}_3$ , kuchsizroq asos,  $\text{Sc(OH)}_3$  undan ham kuchsiz asosdir, unda bir oz amfoterlik xossalari bor.

$\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  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  $\text{LaCl}_3$ , 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 kimyoiy jihatdan faol element bo‘lib, suvni parchalaydi, havoda oksidlanadi, yondirilganda shiddatli yonadi. Lantan oksidi  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 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‘xshagini uchun aktinidlar deb ataladi; ular davriy tizim jadvalining pastiga, lantanidlardan keyin qo‘yiladi. Aktinidlar ham, lantanidlardan 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 seriyidan 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 xossalariiga 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.

## 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 IIII 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  $\text{U}_3\text{O}_8$ , ya'ni  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$  va karnotit  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dir. Toriyning muhim minerallari torianit  $\text{ThO}_2$  bilan torit  $\text{ThSiO}_4$  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. Kislород, 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.  $\text{ThO}_2$  suvda erimaydi.  $\text{Th(OH)}_4$  ham suvda erimaydi, unda asos xossalari borligidan kislotalarda erib,  $\text{Thg}^+ g^-$  tuzlarini hosil qiladi.  $\text{Thg}^+ g^-$  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 foydalalmoqda.

Uranning tuzlari elektroliz qilinib, uran olinadi. U havorang tovlanadigan oq metalldir; solishtirma og'irligi 18,3 ga teng;  $t_c = 1138^\circ\text{C}$ ; suvg'a ta'sir etadi. Uran kislotalarda erib, tuzlar hosil qiladi, ishqorlarda esa erimaydi; kislород, oltingugurt, uglerod, azot va galogenlar bilan qizdirilganda birikadi. Uran o'z birikmalarida 2, 3, 4, 5 va 6 valentli bo'lib, eng barqaror birikmali 6 valentli birikmalaridir.  $\text{UO}_2$  jigarrang tusli,  $\text{UO}_3$  esa qizg'ish-sariq tusli modda. Uran tabiatda, ko'pincha, shu ikkala oksidining birikmasi  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3 = \text{U}_3\text{O}_8$  holida uchraydi va uran uranati  $\text{U}(\text{UO}_4)_2$  deb ataladi.  $\text{U}_3\text{O}_8$  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  $UO_2$  tuzlarini hosil qiladi.

Shuning uchun  $H_2UO_4$  ko‘pincha,  $UO_2(OH)_2$  shaklida yoziladi. Uranil tuzlarining ko‘pchiлиgi 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 birikmalarи 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 45000000000 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 ishlatalar 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;  $t_c = 640^\circ C$ .

Neptuniy xyla 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 birikmali 4 valentli uran birikmalaridan, 6 valentli neptuniy birikmali esa 6 valentli plutoniyl 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<sub>3</sub> ta'sir ettirib, neptuniy gidroksid Np(OH)<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>" 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

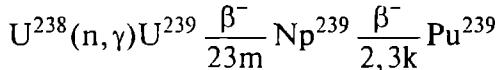
#### Plutoniyning izotoplari

Izotopi	Yemirilishi	Yarim yemirilish	Izotopi	Yemirilishi	Yarim yemirilish
Pu <sup>232</sup>	E, $\alpha$	36 daqiqa	Pu <sup>240</sup>	$\alpha$	6580 yil
Pu <sup>234</sup>	E, $\alpha$	9 soat	Pu <sup>241</sup>	$\beta$ , $\alpha$	13 yil
Pu <sup>235</sup>	E, $\alpha$	26 daqiqa	Pu <sup>242</sup>	$\alpha$	333 ming yil
Pu <sup>236</sup>	$\alpha$	2,85 yil	Pu <sup>243</sup>	$\beta$	5 soat
Pu <sup>237</sup>	E	40 ko'p	Pu <sup>244</sup>	$\alpha$	$7,6 \cdot 10^7$ yil
Pu <sup>238</sup>	$\alpha$	86,4 yil	Pu <sup>245</sup>	$\beta$	10 soat
Pu <sup>239</sup>	$\alpha$	24400 yil	Pu <sup>246</sup>	$\beta$	11 kun

Bularning orasida eng barqarori Pu<sup>244</sup> dir. Pu<sup>244</sup> g'oyat oz miqdorda uran rudalariga aralash holda (ruda: Pu<sup>239</sup> = 4: 10<sup>-14</sup>) uchraydi. Kosmik nurlar bilan kelgan neytronlar va uranning yemirilishidan chiqqan neytronlar tabiiy U<sup>238</sup> 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 vaqtida 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.

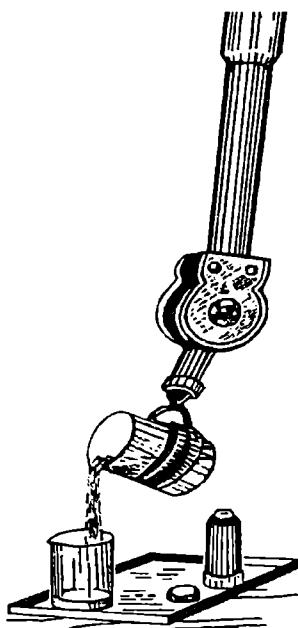
Plutoniy ko'kimdir tovlanadigan oq metalldir, uning solishtirma og'irligi 16,4—19,8 ga teng;  $t_c = 640^\circ\text{C}$ . Plutoniy qizdirilganda kengaymay, balki torayadi. Hozircha uning eng muhim izotopi  $\text{X-Pu}^{239}$  dir. Yadro reaktorlarida olinadigan asosiy modda ana shu.  $\text{U}^{238}$  suyet neytronlarni tutadi, so'ngra  $2\beta^-$  — yemirilishda  $\text{Pu}^{239}$  hosil bo'ladi:



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  $\text{Ba}_3(\text{P}_4\text{O}_5)_2$  n olingan.

$\text{PuO}_2$  — sarg'ish-jigarrang kristallardan iborat modda,  $\text{PuO}$  va  $\text{Pu}_{+4}^2\text{O}_3$  ham bor. Bularidan eng muhim va barqarori  $\text{PuO}_2$  dir.  $\text{Pu}^{+4}$  : ning tuzlari eritmalariga  $\text{NH}_3$ , mo'l qo'shilganda, och yashil tusli iviq cho'kma  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  hosil bo'ladi.  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  amfoter modda bo'lib, asoslik xossalari ozgina ortiqroq.

6 valentli plutoniy birikmalarida  $\text{PuO}_2$  plutoniy ioni bo'ladi, Plutonil tuzlarining ko'pchiligi suvda eriydi, ammo  $\text{Pu}^{+4}$  ioni  $\text{Pu}^{+3}$  ga aylanadi.  $\text{Pu}^{+3}$  havo rang,  $\text{Pu}^{+4}$  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 nobelyi (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-qa'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 gi potezalarni tug'dirmoqda.

Radioaktiv elementlar ultramikrokimyoviy usul bilan tekshiriladi. Ultramikrokimyoviy usulning odatdag'i usulidan farqi yo'q, ya'ni ularning prinsipi bir xil, lekin tekshiriladigan moddalar konsentratsiyasi nihoyatda oz, shuning uchun tekshiruvlar ko'lamni 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 metoddagi grammning milliondan va yuz milliondan bir ulushlari bilan ish olib boriladi, eritmalarining hajmi  $10^{-3} - 10^{-6}$  ml bo'ladı; bunday kichik miqdorlar uchun ultramikrotarozilar, diametri 0,1 — 1 mm bo'lgan kapillyar naychalardan yasalgan idishlar va probirkalar hamda mikroskop ishlataladi. Lantanidlar va aktinidlarning o'zaro o'xshashliklari valentliklariga asoslangan edi, lekin so'nggi ilmiy taddiqotlar 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

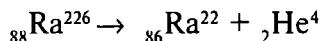
**Texnetsiy (Technetium) Tc, A = 99.** D. I. Mendeleyev elementlar davriy tizimini tuzishda 43 tartib raqam joyini bo'sh qoldirib, unga qo'shilishi kerak bo'lgan elementni ekamarganes deb atadi va uning asosiy xossalari oldindan aytib berdi. Bu element birinchi marta 1937-yilda sun'iy yo'l bilan (molibdenni 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 ( $_{43}\text{Tc}^{92}$ — $_{43}\text{Tc}^{107}$ ) 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 reniyya 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'inining  $1 \cdot 10^{-10}\%$  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. Mendeleev 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 muhimmi va eng katta yarim yemirilish davriga ega bo'lgani  $Ra^{226}$  dir. U U oilasiga kiradi. Radiy kumushday oq yaltiroq metall. C. o. 6,  $t_c = 960^\circ$ ,  $t_{qay} = 1140^\circ C$ . Radiy  $\alpha$  — va  $\gamma$  faol. Uning 1 grammi 1 sekundda 37 mlrd. (bir kyuri)  $\alpha$  — zarra chiqaradi, 1 soatda 137 *kall* issiqqlik beradi. Yarim yemirilish davri 1622 yil. Radiyning yemirilishidan geliy va radon hosil bo'ladi:



Radiy kimyoiy faol metall, uning faolligi bariynikidan ortiq. U havoda kislorod va azot bilan birikkanidan usti oksid  $RaO$  va nitrid  ${}_{88}Ra_3N_2$  parda bilan qoplanadi. Uglerod, vodorod bilan ham oson birikadi. Suvga shiddatlari ta'sir etib,  ${}_{88}Ra(OH)_2$  hosil qiladi. Bu suvda yaxshi eriydigan kuchli ishqor. Radiy xlorid  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  bromid  ${}_{88}RaBr_2 \cdot 2H_2O$  suvda yaxshi eriydi. Karbonat  ${}_{88}RaCO_3$  va sulfat  ${}_{88}RaSO_4$  deyarli erimaydi. Radiy sulfat baryi 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 kimyoiy 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/sm <sup>3</sup>	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

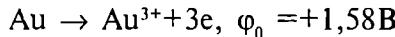
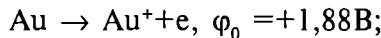
Qaynash harorati, °C	2880	2200
Issiqlik sig'imi (25°C da), k J/mol	25,2	25,4
Erish issiqligi, kJ/mol	12,5	11,3
Bug'lanish issiqligi, kJ/mol	368	285
Issiqlik o'tkazuvchanligi (25°C), Qt ( mk)	315	433
Solishtirma elektr qarshiligi (25°C), m kOm.sm	2,42	1,61
Moos shikalasi bo'yicha qattiqligi (olmos=10)	2,5	2,7

## 2. OLTINNING KIMYOVİY XUSUSİYATLARI

Oltin — asl metall. Oltin yuqori haroratda ham vodorod, kislorod, azot, oltингугурт va uglerod bilan birikmaydi.

Oltin galogenlar bilan birikadi: brom bilan uy haroratida; fтор, xlor va yod bilan qizdirilganda birikma hosil qiladi.

Oltinni suvli eritmasini elektrod potensiali nisbatan yuqori:



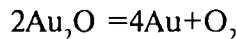
Shuning uchun oltin ishqorda: sulfat, nitrat, xlorid va organik kislotalarda erimaydi.

Oltin kuchli oksidlovchilar ishtirokida mineral kislotalarda eriydi. Masalan: kuchli sulfat kislotasida, yod kislotasi —  $\text{H}_5\text{IO}_6$  nitrat kislotada marganes (IV)oksid ishtirokida, shuningdek, qaynoq suvsiz selen kislotasi —  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  da eriydi, chunki bular kuchli oksidlovchi hisoblanadi. Oltin zar sunda, 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, tiromochevina 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 birikmaliari eritmada qizdirilganda metall holiga oson qaytariladi.

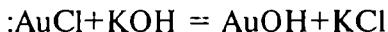
**Oltinning bir valentli birikmalari.** Oltinni (1) oksidi – Au<sub>2</sub>O gunafsha rangli modda bo‘lib, kuchli asos xossasiga ega, 200°Cdan yuqorida elementlarga parchalanadi:



Au<sub>2</sub>O suvda erimaydi, nam holda oltinga va Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ajraladi:

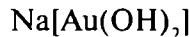


Oltin oksidini olish uchun ishqor eritmasiga AuCl qo‘shiladi:

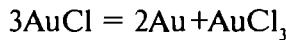


Hosil bo‘lgan gidrooksidni sekin qizdirilsa (200°C dan oshmasligi kerak), Au<sub>2</sub>O hosil bo‘ladi.

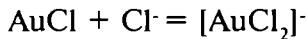
Oltin gidrooksid (1) kuchli ishqor eritmasida erib, aurit hosil qilishi mumkin, masalan:



Oltin (1) xlorid olish uchun oltin (III) xloridni (180—90°C gacha) asta qizdirish kerak:



Kuchli ishqoriy metall xloridida AuCl eritmaga o‘tib, kompleks anion hosil qiladi AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>:



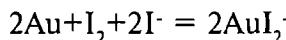
Bu anionlardan oltin ajralib, oltin (III) kompleks anionini hosil qilishi mumkin:



Oltin (I) bromid xususiyatlari bo‘yicha AuCl ga o‘xshaydi. Uni olish uchun AuBr<sub>3</sub>, 200°C dan yuqoriroq haroratda qizdiriladi. Harorat 250°C dan oshsa, elementlarga ajraladi. Ishqoriy metallning bromli eritmasida AuBr<sub>2</sub> erib, [AuBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup> kompleks anion hosil qiladi.

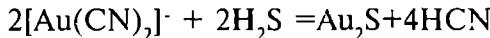
Oltin (I) yodid AuI<sub>3</sub> ning xona haroratida parchalanishidan hosil bo‘ladi. AuI qizdirilganda yengil parchalanadi. AuI yodit-ion ishtirokida erib, kompleks [AuI<sub>2</sub>]<sup>-</sup> hosil qiladi.

HI yoki KI eritmaga yod eritmasini qo'shib, mayda oltin zarrachalarini eritib, kompleks  $\text{AuI}_2^-$  ioni hosil qilish mumkin.

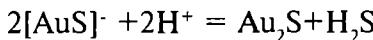


Au (I) yodid eritmalari oltini bor chiqindilarni qayta ishlashda qo'llaniladi.

Oltin (I) sulfid  $\text{Au}_2\text{S}$  olish uchun K  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$  ga kislota va vodorod sulfid qo'shish kerak:

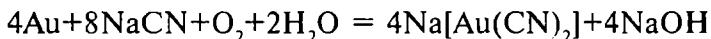


Oltin sulfid suvda va kuchsiz kislotalarda erimaydi, ammo ishqoriy metall sulfidi eritmasida eriydi,  $[\text{AuS}]$  va  $[\text{AuS}_2]^{3-}$  kompleks hosil qiladi. Kislotali muhitda kompleks parchalanib, oltin sulfid cho'kmaga tushadi:



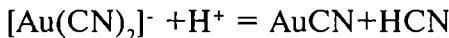
$\text{Au}_2\text{S}$  240°C gacha qizdirilsa, elementlarga parchalanadi.

Natriy, kaliy va kalsiyning sianidli kompleksi yaxshi eriydigan bo'lGANI sababli, metall holidagi oltinni havo kislorodi ishtirokida eritmaga o'tkazishda qo'llaniladi:

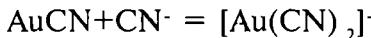


Bu reaksiya asosida oltinni eritmaga o'tkazish amalga oshiriladi.

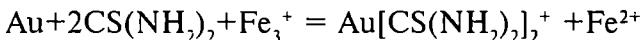
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anioni kislotali muhitda qizdirilganda, suvda erimaydigan oltin sianid hosil bo'ladi:



Oltin sianidli suvda, suyultirilgan kislotalarda erimaydi, ammo ishqoriy metallar sianidida erib, kompleks tuz hosil qiladi:

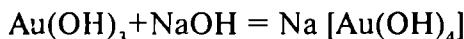


Oltinni eritmaga o'tkazishda oltinning tiomochevina kompleksi  $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$  katta ahamiyatga ega. Uni olish uchun sof oltinni tiomochevina kislotasi Fe (III) ioni eritmasi ishtirokida eritiladi:



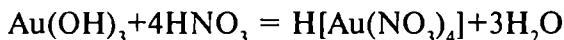
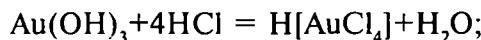
Tiomochevina kompleksi kationli hisoblanadi. Tiomochevina oltinni anionitli smoladan desorbsiya qilishda asosan qo'llaniladi.

**Oltinning uch valentli birikmalari.** Oltin (III) oksid —  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , suvda erimaydigan to‘q qoramtilor poroshok, uni  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , gidrooksidan olinadi.  $\text{HAuCl}_4$  kuchli eritmasiga kuchli ishqor ta’sir qilib,  $\text{Au}(\text{ON})_3$ , olinadi, uni fosfor (V) oksidi ustida quritilganda,  $\text{AuO}(\text{OH})$  poroshogi hosil bo‘ladi va uni  $140^\circ\text{C}$  gacha sekin qizdirganda, suvini yo‘qotadi va  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , hosil bo‘ladi. Agarda  $160^\circ\text{C}$  ga yaqin qizdirilsa, elementlarga ajraladi. Oltin (III) gidrooksid amfoter xususiyatiga ega. Ayrim hollarda uni oltin kislotosi deb ham atashadi. Uning tuzlarini auritlar deyiladi, tuziga kuchli ishqor ta’sir etib olinadi:

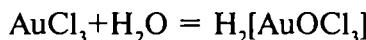


Auritli tuzlari suvda yaxshi eriydi.

Oltin gidrooksidiga kuchli kislota qo‘silsa, uning tuzi hosil bo‘ladi:

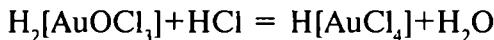


Oltin (III) xloridni olish uchun oltin poroshogiga xlor gazini  $240^\circ\text{C}$  da ta’sir etiladi. Hosil bo‘lgan xloridni sovitib, qizil kristal holidagi tuz hosil qilinadi.  $\text{AuCl}$  suvda eriydi va qo‘ng‘ir-qizg‘ish rangli eritma hosil bo‘ladi:



Oltin (III) kompleks anion hosil qilish xususiyatiga ega.

Oltinning (III) xlorid eritmasiga xlorid kislotosi qo‘silsa, oltinning xloridli kislotosi  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  hosil bo‘ladi.



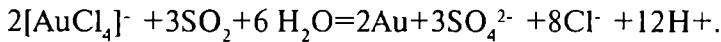
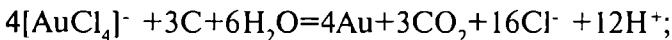
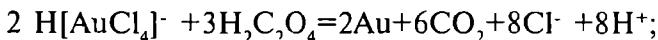
Hosil bo‘lgan eritma sariq rangli bo‘ladi.

Oltinning xloridli kislotosi metall holidagi oltinga xlor bilan to‘yingan xlorid kislotosi ta’sir etib ham olish mumkin:



Oltinni xloridli kislotosi eritmasi qizdirilsa, suvining bir qismini yo‘qotib,  $\text{H}[\text{AuCl}_4] \times 4\text{H}_2\text{O}$  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, oltin gugurt (IV) oksid va boshqalar qo'shganda: reaksiya quyidagicha kechadi:

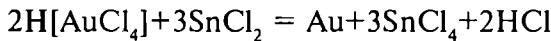


Vodorod peroksid oksidlovchi xususiyatga ega bo'lishiga qaramay, oltinni xloridli eritmasiga ta'sir etilsa, oltin qaytariladi va cho'kmaga tushadi:



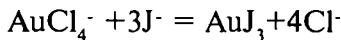
Oltinni tozalashda (affinaj) xloridli eritmalar, oltinni cho'kmaga tushirishda asosan temir (II) sulfat qo'llaniladi.

Oltinning kuchsiz eritmalaridan cho'kma hosil bo'lmay, kolloid eritma paydo bo'ladi. Buni quyidagi tenglamada ko'rish mumkin:



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  $\text{AuJ}_3$ , suvda erimaydigan to'q ko'kish rangli bo'ladi, uni olish uchun, masalan, oltinning xloridli kislotasiga kaliy yodid qo'shib olish mumkin:

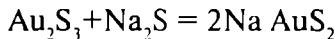


Oltin (III)  $\text{CN}^-$  ion bilan kompleks anion hosil qiladi.  $\text{KCN}$  eritmasiga  $\text{AuCl}_3$  qo'shilsa, rangi o'zgaradi, natijada  $[\text{Au}(\text{CN})_4]_3^-$  anion hosil bo'ladi.

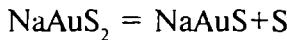
Oltin (III) sulfid  $\text{Au}_2\text{S}$ , qora poroshok bo'lib,  $200^\circ\text{C}$  dan yuqori haroratda parchalanadi.

Oltin sulfidni olish uchun  $\text{AuCl}_3$  ga vodorod sulfidi qo'shiladi. Oltin (III) sulfid  $\text{HCl}$  va  $\text{H}_2\text{SO}_4$  da erimaydi, ammo zar suvida, kaliy sianid eritmasida eriydi.

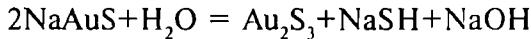
$\text{Au}_2\text{S}_3$  ga natriy sulfid eritmasi qo'shilsa, eruvchi tioaurat hosil bo'ladi:



Bu birikma quyidagicha parchalanishi mumkin:



$\text{NaAuS}$  suv ta'sirida gidrolizlanadi:

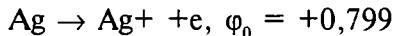


### 3. KUMUSHNING KIMYOVİY XUSUSIYATLARI

Kumush kimyoviy faolligi jihatidan oltin bilan mis o'rtasidadir.

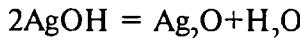
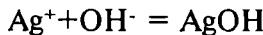
Kumush kislorod bilan birikmasa ham, erigan holatda bir hajm metall 20 hajm kislorodni biriktirishi mumkin. Kumush vodorod, azot va uglerod bilan birikmaydi. Fosfor bilan 500—600°C da fosfid hosil qiladi. Kumushni oltingugurt bilan qizdirganda  $\text{Ag}_2\text{S}$  oson hosil bo'ladi. Bu sulfid kumushga 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,  $\text{Ag}_2\text{S}$  hosil bo'ladi. Shuningdek, kumush xlor, brom va yod bilan galogenidlarini hosil qiladi.

Kumushning suvdagi eritmasini elektrod potensiali yuqori:

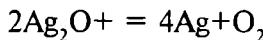


Shuning uchun oltin kumush kislotali eritmalaridan vodorodni siqib chiqarmaydi, ishqor bilan birikmaydi. Kumush nitrat va konsentratlangan sulfat kislotada eriydi. Kumush zar suvida va xlor bilan to'yingan xlorid kislotada ham eriydi va cho'kmada  $\text{AgCl}$  — kam eruvchan tuzni hosil qiladi. Kumush ham oltin singari havo bilan to'yingan ishqoriy va ishqoriy yer metallari sianidida eritmaga o'tadi, shuningdek, temir (III) tuzi ishtirokida tiromochevina eritmasida eriydi.

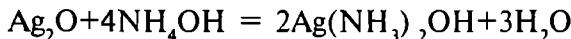
Kumush birikmalarida asosan (+1) holida bo'ladi. Kumushning (+2 va +3) valentli birikmalari juda oz va amaliyatda ahamiyatga ega emas. Kumush  $\text{Ag}_2\text{O}$  oksidi qoramtil rangli bo'lib,  $\text{Ag}^+$  eritmasiga ishqor qo'shilsa, gidrooksid hosil bo'ladi, so'ng oksidga aylanadi:



Kumush oksidi suvda kam eriydigan birikma. Ag<sub>2</sub>O ni 185–190°C gacha qizdirilsa, elementlarga parchalanadi:



Ag<sub>2</sub>O ammiakning S suvli eritmasida erib, kompleks birikma hosil qiladi:



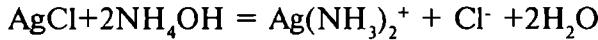
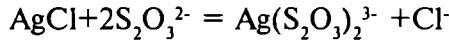
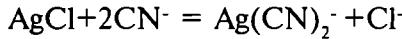
Hosil bo‘lgan kompleksdan kumush nitrid Ag<sub>3</sub>N cho‘kmaga tushadi, bu o‘ta xavfli portlovchi modda.

Kumush galogenlari kam eruvchi birikma hisoblanadi, faqat AgF — ftoridi eruvchan. AgCl — xlorid, AgBr — bromid va AgJ — yoditlar hosil bo‘lishi uchun Ag<sup>+</sup> ioni bor eritmaga Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> va J<sup>-</sup> ionlari ta’sir etib olinadi.

Asl metallarni gidrometallurgik tozalashda tarkibida kumush bo‘lgan eritmalariga NaCl yoki HC<sup>-</sup> 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<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) va boshqalar.

Shu sababli, suvda erimaydigan AgCl, sianid, tiosulfat, natriy sulfat va ammiak eritmalarida oson eritmaga o‘tadi, masalan:



Kumush xloridning suyultirilgan sulfat kislotali aralashmasiga rux yoki temir qo‘silsa, kumush cho‘kmaga o‘tadi. Bu usul asl metallarni tozalashda keng qo‘llaniladi.

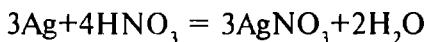
Kumush bromid — AgBr o‘z xususiyatlari bilan AgCl ga o‘xshaydi. U ammiakli, tiosulfat, sulfidli va sianidli eritmalarida eriydi va oson metallgacha qaytariladi.

Kumushning qiyin eriydigan galogenlari yorug'lik ta'sirida parchalanadi:  $2 \text{AgI} = 2 \text{Ag} + \text{I}_2$

Kumush galogenlarning bu xususiyati rasm olish uchun ishlataladigan materiallarda — yorug'likka ta'sirchan plyonka, plastinka va qog'ozlarda foydalilanadi.

Kumushning amaliyotda ishlatalish uchun ahamiyatga ega bo'lgan birikmalari: kumush nitrat va sulfatdir.

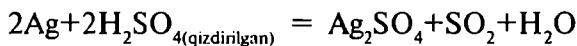
Metall holidagi kumushga nitrat kislota ta'sir etib, kumush nitrat  $\text{AgNO}_3$  olish mumkin:



Kumush nifrat rangsiz kristallardan iborat bo'lib,  $208,5^\circ\text{C}$  da eriydi;  $350^\circ\text{C}$  dan yuqori haroratda ajraladi.

$\text{AgNO}_3$  suvda yaxshi eriydi. Uni  $20^\circ\text{C}$  haroratda 100 g suvda 22 g;  $100^\circ\text{C}$  da 100 g suvda esa 95,2 g kumush nitrat tuzi eriydi.  $\text{AgNO}_3$  suvdagi eritmasi kumushni elektrolitik tozalashda elektrolit hisobida ishlataladi.

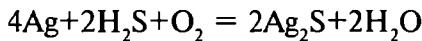
Kumush sulfatni  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  metall holidagi kumushga qaynoq konsentrangan sulfat kislota ta'sir etib olish mumkin:



Kumush sulfat rangsiz kristall bo'lib,  $660^\circ\text{C}$  da eriydi,  $1000^\circ\text{C}$  dan yuqorida parchalanadi.

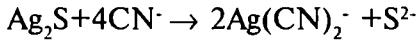
Kumush sulfat tuzi suvda kam eriydi,  $25^\circ\text{C}$  da 100 g suvda 0,80 g tuzi eriydi, xolos. Sulfat kislotaning to'yingan eritmasida uni erishi kumush bisulfat  $\text{AgHSO}_4$  hosil bo'lishi hisobiga ortadi.

Kumush sulfid  $\text{Ag}_2\text{S}$  qiyin eruvchi tuz. Kumush tuzi eritmalardan vodorod sulfid o'tkazilsa, qora cho'kma holida hosil bo'ladi.  $\text{Ag}_2\text{S}$  ni hosil bo'lishi metall holidagi nam kumushga havo kislorodi ishtirokida vodorod sulfid ta'sir etib olish mumkin:

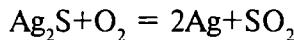


Shuningdek, kumushga oltingugurt qo'shib qizdirilsa, kumush sulfid olish mumkin.

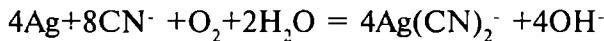
Kumush sulfid sianidli eritmalarda eriydi va kompleks birikma hosil qiladi:



Kumush sulfidga konsentrangan sulfat va nitrat kislotasi qo'shganda kumush sulfat hosil bo'ladi. Kumush sulfidni havo kislorodi ishtirokida qizdirilsa, kumush hosil bo'ladi:



Kumushga havo kislorodi ishtirokida ishqoriy muhitda sianid eritmasi ta'sir qilinsa, eriydi:



Oltin singari kumush ham tiomochevinaning eritmasida Fe(III) tuzlari ishtirokida eritmaga o'tadi va kompleks kation  $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$  hosil qiladi.

#### **4. OLTIN VA KUMUSHNING ISHLATILISHI**

Oltin, asosan, valyuta hisoblanadi.

Oltinning asosiy qismi zargarlik buyumlari ishlab chiqarishda, tish ishslashda 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 tizimdagи 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 ishlataladi. Kumush eng yuqori elektr va issiqlik o'tqazuvchi metall hisoblanadi.

Kumushning asosiy qismi sanoatdan tashqari zargarlikda ham ishlataladi. 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 konlari dagi noma'dan minerallar asosan kvars, kalsit, barit va silikatlardan iborat bo'ladi.

Oltin, shuningdek, kompleks rudalarda: oltini bor margin-mushli, 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 turdag'i 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—4 g/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 taxminiyl 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

**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 Gvinciya	12,4	20,7	20,5	23,4	14,3	17,8	18,3
Zimbabwe	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'rinish 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 ishlatalishi tendensiyalarini dunyodagi oltin ishlab chiqaradigan asosiy mamlakatlar o'rtasida taqsimlanishini quyidagi 16-jadvalda ko'rib chiqamiz.

**Dunyoda qazib olingan va ishlataligan oltin miqdori (tonna hisobida)**

150

<b>Yillar</b>	<b>1991</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>
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 ishlatalishi	-	-	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 marginush, 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  $\text{AuTe}_2$ , silvanit  $\text{AuAgTe}_4$ , krennerit  $\text{AuAgTe}_2$ , petsit  $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2$ , va boshqalar), shuningdek, aurostibit  $\text{AuSb}_2$ .

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

### Sof oltin minerallarining kimyoviy tahlili (% hisobida)

Mineral nomi	Oltin	Kumusb	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
Rodiylı 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'rinchaydigan 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 ( $\text{FeAsS}$ ), kovellin ( $\text{CuS}$ ), galenit ( $\text{PbS}$ ) 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 pylonka bilan qoplangan bo'lsa, gravitatsiya qo'llanilganda boyitmaga o'tadi, boyitmadaan 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ , shromeyerit  $\text{AgCuS}$ .

3. Sulfotuzlar, masalan, pirargirit  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , prustit  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , stefanit  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  va boshqalar.

4. Antimonitlar va arsenidlar, masalan, diskrazit  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ .

5. Telluridlar va selinidlar: gessit  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , naumannit  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , petsit  $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2$  va boshqalar.

6. Galoidlar va sulfatlar: kerargerit  $\text{AgCl}$ , argentojarozit  $\text{AgFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  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, djemonosit, 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‘sishma mayda o‘lchamli xalsedor tipli kvarsdan iborat. Bu konda pirit, markazit, sof oltin, kumush va vismut, pirrotin, xalkopirit, arsenopirit, galenit va sfalerit mineralari 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 holda (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 vaqtida 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 boyitmalarini 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 vaqtida 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  $< 1$  mkm), 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‘sishimcha 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  $0,25-0,04$  mm 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 foydalанилади.

Gravitatsion usul bilan rudani boyitishda shlyuzlardan, konsentratsion stoldan, cho‘ktirish mashinalaridan va boshqa uskunalaridan foydalанилади.

Hozirgi vaqtida har xil turdag'i 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 sianidланади. Boyitma kuydiriladi, so‘ng sianidланади. Agarda ma’danda mis minerallari bo‘lsa, boyitma pirometallurgik zavodga jo‘natiladi.

Oltin arsenopirit, pirit, sfalerit sulfidli minerallari bilan bog‘langan bo‘lsa, ruda sianidланади, qoldiq flotatsiyalanadi va boyitma zavodda qayta ishланади. 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 ishlataladi.

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

**Umumiyy ma'lumot.** VIII guruhning ikkinchi va uchinchi tiadasi elementlari Ru, Rh, Pd va Os, Ir, 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 ishlatalib 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<sub>3</sub> 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 Ig 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	%	$t_{\text{qy}}$
5	VI	Ruteniy Ru	44	2450	4900
5	VI	Rodiyl Rh	45	1960	4500
5	VI	Palladiyl 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 guruhidagi boshqa metallarga qaraganda ko'proq miqdorda uchraydi. Platina havoda odatdag'i 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 —  $H_2PtCl_6 \cdot GFbO$  tarzida kristallananadi.

Pt ga xlor va konsentrangan xlorid kislota ta'sir ettirilganda ham hosil bo'ladi:



Bu kislotaning kaliyli tuzi —  $\text{PtCl}_2$  — kaliygeksaxlorplatinat suvda erimaydi va analitik kimyoda kaliyni topishda ishlatiladi.  $\text{H}^+[\text{PtCl}_6]$  dan  $\text{RCl}$  ham olish mumkin.

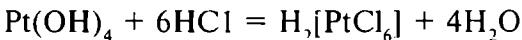
$\text{PtCl}_2$  esa to'g'ridan-to'g'ri Pt va Cb ni biriktirish yo'li bilan olinadi.

Ikki valentli platina oksidi  $\text{RYu}$  olinmagan, lekin unga muvosiq keladigan gidroksid  $\text{Pt(OH)}_2$  tetraxlorplatinatga ishqor ta'siridan qora cho'kma tarzida hosil bo'ladi.  $\text{Pt(OH)}_2$  qizdirilganda qizg'ish-qo'ng'ir tusli  $\text{RYu}_2$  hosil bo'ladi; bu modda oksidlanganda qo'ng'ir tusli  $\text{Pt(OH)}_4$  ga aylanadi.  $\text{Pt(OH)}_2$  ni platinat kislota deyish ham mumkin. Platinat kislota  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  ga ishqorlar ta'sir ettirish yo'li bilan hosil qilinishi mumkin.

$\text{Pt(OH)}_4$  da kislotalilik xossalari bo'lgani uchun ishqorning ortig'i bilan reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladi:



$\text{Pt(OH)}_4$  kislolar bilan ham reaksiyaga kirishib, kompleks birikma hosil qiladi:



Ikki valentli platinaning kompleks tuzlaridan eng muhimlari tetratsianoplatinat kislota  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  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.

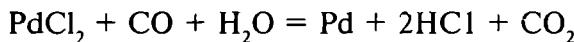
Odatdagи haroratda bir hajm palladiy 700 hajm vodorodni adsorbilaydi.

U o'z birikmalarida 2 va 4 valentli bo'ladi, lekin 2 valentli palladiy birikmali 4 valentli palladiy birikmalariga qaraganda barqarorroqdir. Palladiyning oddiy birikmali ham bor, kompleks birikmali ham ko'p.

Palladiy platina guruhining birmuncha faol elementidir. U qizdirilganda oksidlanib, qora tusli PdO hosil qiladi. Uning PdO<sub>2</sub> tarkibli oksidi ham ma'lum.

Bu oksid eritmada qizil tusli cho'kma holida hosil bo'ladi va quritilganda parchalanib ketadi. Palladiyning PdCl<sub>2</sub> · 2N<sub>2</sub>O, PdSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O tapkibli tuzlari bor. PdCl<sub>2</sub>-qizil-ko'ng'ir tusli tuz; qaytaruvchilar ta'sirida undagi palladiy juda oson qaytariladi va tuzning rangi yo'qolib, metall palladiy hosil bo'ladi.

Masalan, PdCl<sub>2</sub> shimdirlgan tozalagich qog'oz rangining yo'qolishiga qarab, havoda oz miqdorda SO borligini bilish mumkin:



Palladiyning ham tetraxloropalladat — KJPdC<sub>4</sub>, geksaxlo-rappalladat — KatPdCy nomli kompleks birikmali 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 birikmali 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 kislород ishtirokida u HCl da odatdagи haroratda ham erishi mumkin. Ruteniy kislород bilan birikib, RuO<sub>2</sub> hosil qiladi, qattiq qizdirilganda RuO<sub>4</sub> hosil bo'ladi.

Platina guruhidagi metallar orasida eng qiyin suyuqlanadigani osmiydir. U ham, ruteniy kabi, OsO<sub>4</sub> oksidi hosil qiladi. Platina

guruhidagi shu ikki elementning 8 valentli birikmalari bor. Bu elementlarning rutenatlar  $M_2RuO_4$ , osmatlar  $M_2OsO_4$  va  $M_2[RuCl_6]$ ,  $M^R M^OsCl_6$ ,  $M[Os(CN)_6]$  va boshqa kompleks birikmalari bo‘ladi.

Ruteniy  $1600^{\circ}C$  dan yuqori haroratlar o‘lchanadigan ruteniy-rodiy termoparalari tayyorlashda ishlatiladi va ba’zi platina qotish-malari 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 редакц. 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.

Плющев В.Е., Плющев 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., Чепрасов 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.

Поливянный И.Р., Абланов А.Д., Батыrbекова 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
<b>I Bob</b>	
<b>1. Kamyob metallar klassifikatsiyasi.....</b>	<b>6</b>
<b>2. Kamyob metallar ishlab chiqarish texnologiyasi.....</b>	<b>8</b>
<b>II Bob</b>	
Qiyin eriydigan kamyob metallar texnologiyasi	
<b>1. Volfram.....</b>	<b>10</b>
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
<b>2. Molibden.....</b>	<b>22</b>
2.1. Molibden ishlab chiqarish texnologiyasi.....	22
2.2. Toza MoO <sub>3</sub> 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 turdag'i konsentratlarni qayta ishlash usuli.....	34
2.8. Molibden uch oksidini olish.....	36
<b>3. Titan.....</b>	<b>38</b>
3.1. Titaning xossasi, ishlatilishi va olinishi.....	38
3.2. TiC <sub>1</sub> <sub>4</sub> ishlab chiqarish texnologiyasi.....	42
3.3. TiO <sub>2</sub> ishlab chiqarish texnologiyasi.....	44
3.4. Titan ishlab chiqarish usullari.....	47
<b>4. Tantal va niobiy.....</b>	<b>48</b>
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
<b>5. Sirkoniy.....</b>	<b>63</b>
<b>6. Gafniy.....</b>	<b>64</b>
<b>7. Vanadiy.....</b>	<b>64</b>

### III bob

#### Tarqoq kamyob metallar texnologiyasi

<b>1. Germaniy.....</b>	<b>66</b>
1.1. Germaniyning asosiy xossalari.....	66
1.2. Germaniy haqida umumiy tushuncha va ishlatilishi.....	67
1.3. Sulfidli xomashyolarni qayta ishlashda germaniyining holati...	70
1.4. Ko'mirlarni qayta ishlashda germaniyini holati.....	71
1.5. Konsentratlardan texnik germaniy IV xlоридни olish.....	73
1.6. Korxona gazlari changlaridan germaniyini ajratib olish.....	75
1.7. Germaniy IV xlоридни tozalash usullari.....	77
1.8. Germaniyini olish.....	79
1.9. Germaniy chiqindilarini qayta ishlash texnologiyasi.....	80
<b>2. Indiy.....</b>	<b>82</b>
2.1. Indiying 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
<b>3. Reniy.....</b>	<b>91</b>
3.1. Reniy va uning texnologiyasi.....	91
3.2. Molibden chiqindilaridan reniyni olish usullari.....	92
3.3. Eritmalar tarkibidan reniyni sorbsiyalash usuli.....	95
<b>4. Galliy.....</b>	<b>96</b>
<b>5. Talliy.....</b>	<b>97</b>
<b>6. Selen va tellur.....</b>	<b>98</b>

### IV bob

#### Kamyob yengil metallar texnologiyasi

<b>Berelliy.....</b>	<b>101</b>
1. Berilliying kimyoviy xossasi va ishlatilishi.....	101
2. Berilliylrudalari va mineralllari.....	103
3. Berilliyl oksidini olish usullari.....	104

## **V bob**

### **Kamyob yer metallari texnologiyasi**

<b>1. Kamyob yer metallari.....</b>	<b>110</b>
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
<b>2. Skandiy, ittiriy, lantan va lantanoidlar.....</b>	<b>125</b>

## **VI Bob**

### **Radioaktiv kamyob elementlar**

<b>1. Aktiniy va aktinoidlar.....</b>	<b>129</b>
<b>2. Texnetsiy.....</b>	<b>135</b>
<b>3. Radiy.....</b>	<b>136</b>

## **VII Bob**

### **Nodir metallar**

<b>1. Oltin va kumushning xususiyatlari hamda ishlatilishi.....</b>	<b>137</b>
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  
KIMYOVİY TEXNOLOGİYASI**

*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 60x90<sup>1/16</sup>, Tayms TAD garniturası. Shartli b.t. 10,5. Nashr b.t. 13,2. Sharhnomalar № 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.

**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**