

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Հ. Լ. Խաչատրյան, Տ. Վ. Ղուչիկյան, Ռ. Ս. Հարությունյան

**Ընդհանուր քիմիական
տեխնոլոգիա
(լաբորատոր աշխատանքների ձեռնարկ)**

**Երևան
ԵՊՀ հրատարակչություն
2017**

ՀՏԴ 66.0(07)

ԳՄԴ 35g7

Խ 282

*Հրապարակության է երաշխավորվել
ԵՊՀ դեղագիտության և քիմիայի ֆակուլտետի
գիտությունների որոշմամբ*

Գրախոսներ՝ քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. Օ. Քամալյան
քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. Գ. Թորոսյան
տեխ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. Ն. Կնյազյան

Հ. Լ. Խաչատրյան, Տ. Վ. Ղուչիկյան, Ռ. Ս. Հարությունյան
Խ 282 Ընդհանուր քիմիական տեխնոլոգիա լաբորատոր աշխատանք-
ների ձեռնարկ/Հ. Լ. Խաչատրյան, Տ. Վ. Ղուչիկյան, Ռ. Ս. Հարու-
նյան: -Եր., ԵՊՀ հրատ., 2017, 224 էջ:

Քիմիական տեխնոլոգիաների լաբորատոր աշխատանքների ձեռնարկում քննարկվում են ջերմաստիճանի չափման, հանքանյութերի մանրացման և հարստացման, լուծահանմամբ աղերի անջատման, ապակիների և կերամիկական նյութերի ու նուրբ թաղանթների ստացման եղանակներն ու հատկությունները, այրման տեխնոլոգիաների, սուլֆիդային հանքանյութերի բովման եղանակներն ու գործընթացները: Մանրամասն քննարկված են որոշ օրգանական նյութերի ստացման տեխնոլոգիական եղանակները և գործընթացները, ներկայացված են կոնկրետ տեխնոլոգիաների առանձնահատկությունները և գործընթացների մանրամասները: Աշխատանքը կազմված է տեսական և փորձնական (լաբորատոր) մասերից:

Նախատեսված է բուհերի ուսանողների, մագիստրոսների, ասպիրանտների, դասախոսների և բոլոր նրանց համար, ովքեր հետաքրքրվում են «քիմիական տեխնոլոգիա» առարկայով:

ՀՏԴ 66.0(07)

ԳՄԴ 35g7

ISBN 978-5-8084-2220-9

© ԵՊՀ հրատ., 2017

© Հեղ. խումբ, 2017

Լաբորատոր աշխատանք 1

1.1. Ջերմաստիճանի չափման եղանակները

Մոտավորապես մինչև 1550 թ. ջերմաստիճանի և ջերմության քանակի միջև հստակ բաժանում գոյություն չուներ, իսկ «ջերմաստիճան» հասկացությունը՝ որպես չափելի մեծություն, ձևավորվել է մոտավորապես 1600 թ., երբ պատրաստվեց առաջին ջերմաչափը (հավանաբար Գալիլեյի կողմից): Մոտավորապես 1726 թ. Ֆարենհայտի կողմից ներմուծվեց գործնականում կիրառելի ջերմաստիճանային սանդղակ, որը հիմնված էր երկու ջերմաստիճանների գրանցման և դրանց միջև համապատասխան միջարկման (ինտերպոլյացիայի) կիրառման վրա: Այս ամենը տեսական իմաստավորում ստացավ միայն մեկ դար անց, երբ 1849 թ. Վիլյամ Թոմսոնը ձևակերպեց թերմոդինամիկայի հիմունքները:

Ներկայումս ջերմաստիճանը չափվում է, այսպես կոչված, «միջազգային գործնական ջերմաստիճանային սանդղակի» (ՄԳՋՍ-68, IPTS-68) հիման վրա: Վերջինս հիմնված է տասնմեկ վերարտադրելի ջերմաստիճանների վրա (հենանիշային կետեր, տե՛ս աղ. 1.1), որոնց վերագրված են որոշակի թվային արժեքներ, ինչպես նաև երեք ստանդարտ միջարկման ջերմաչափների վրա, որոնք աստիճանավորված են մեկ կամ մի քանի հենանիշային կետերով և գրանցում են միջանկյալ ջերմաստիճաններն ըստ տրվող օրենքի:

Ջերմաստիճանի չափման եղանակները բաժանվում են երկու մեծ խմբերի՝ **հպումային** և **ոչ հպումային**: Առաջին դեպքում չափող սարքը պետք է հպված լինի չափվող առարկային և դրա հետ գտնվի ջերմային հավասարակշռության մեջ: Երկրորդ դեպքում ջերմաստիճանը չափվում է հեռավորության վրա՝ չափող սարքի և չափվող առարկայի միջև հպման բացակայությամբ: Սույն

աշխատանքում դիտարկվում են ջերմաստիճանի չափման մի շարք հպումային և ոչ հպումային եղանակներ:

Պատմականորեն առաջինը լայն կիրառություն գտած հեղուկային ջերմաչափներից լավագույններն ունեն Յելսիուսի աստիճանի մեկ հազարերորդականի ճշտություն, բայց այդպիսի մեծ ճշտություն ստանալը պահանջում է մանրակրկիտ աստիճանավորում, չափումների հաշվման ճշգրիտ եղանակ և մեծ թվով ուղղումներ: Հազվադեպ են հանդիպում այնպիսի ջերմաչափներ, որոնք կարող են չափել մինչև 200°C (լցված են պենտանով) և մինչև 600°C (բարձր ճնշման տակ գտնվող սնդիկ): Սակայն առավել ճշգրիտ հեղուկային ջերմաչափների օգտագործումը սովորաբար սահմանափակվում է $-40\div 400^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթով: Հայտնի է, որ հեղուկային ջերմաչափների կիրառությունը գնալով նվազում է, քանի որ ներկայումս մատչելի են ջերմաստիճանի չափման ավելի հուսալի և ճշգրիտ եղանակներ: Այս աշխատանքում հիմնականում դիտարկվում են ջերմաստիճանի չափման այն եղանակներն ու սարքերը, որոնց աշխատանքի սկզբունքը հիմնված է էլեկտրական չափումների վրա:

Աղյուսակ 1.1. Հեռանիշային կետեր

	T, Կ	T, $^{\circ}\text{C}$	dT/dP, Կ/մթն
Ne-ի եռակի կետ*	24.555	-248.595	
N ₂ -ի եռակի կետ	54.361	-218.789	
N ₂ -ի եռման կետը	63.148	-210.002	8.5
O ₂ -ի եռակի կետ	27.102	-246.048	3.3
O ₂ -ի եռման կետը	77.348	-195.802	9.6
Hg-ի պնդեցման կետը	194.674	-78.476	0.0054
H ₂ O-ի սառեցման կետը	234.288	-38.862	-0.007
H ₂ O-ի եռակի կետ	273.16	0.01	-0.007
H ₂ O-ի եռման կետը	373.15	100	28.0

Պնդեցման կետեր			
In	429.784	156.634	0.0049
Sn	505.1181	231.9681	0.0033
Bi	544.3592	544.3319	0.0035
Cd	594.258	321.108	0.0062
Pb	600.652	327.502	0.0080
Hg-ի եռման կետը	629.81	356.66	56
S-ի եռման կետը	717.824	444.674	69
Cu-Al էվտեկտիկա	821.38	548.23	
Sb	903.89	630.74	0.00085
Al	933.52	660.37	
Ag	1235.08	961.93	
Au	1337.58	1064.43	
Cu	1357.6	1084.45	
Ni	1728	1454.85	
Co	1767	1493.85	
Pd	1827	1553.85	
Pt	2045	1771.85	
Rh	2236	1962.85	
Or	2720	2446.85	
W	3660	3386.85	

**Եռակի կետ է կոչվում այն ջերմաստիճանը, որի դեպքում գոյություն ունեն հեղուկ, պինդ և լուծված հեղուկի հազեցած գոլորշի այլ զազերի բացակայության պայմաններում: Ջրի համար այդ ջերմաստիճանը 273.16 Կ է:*

1. 2. Ջերմաէլեկտրական երևույթների վրա հիմնված ջերմաչափներ

Ջերմաէլեկտրականության վրա հիմնված ջերմաչափները՝ ջերմագույգերը, կիրառվում են XIX դարից սկսած: Ջերմագույգի կառուցվածքը բավական պարզ է. այն կազմված է երկու տարբեր մետաղների հաղորդալարերից և միլիվոլտմետրից: Համապատասխան նյութի ընտրության դեպքում ջերմագույգերը հնարավորություն են ընձեռում չափումներ կատարելու $4\div 3000^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում՝ ապահովելով մեծ ճշտություն (երբեմն մինչև 0.01°C) և բարձր զգայունություն (մինչև 100 մկՎ/ $^\circ\text{C}$ ՝ մետաղական գույգերի համար և մի քանի մկՎ/ $^\circ\text{C}$ ՝ կիսահաղորդիչների համար): Եթե ջերմագույգերի համար ընտրված նյութերը մաքուր են, համասեռ և իզոտրոպ ու շահագործման ընթացքում ֆիզիկաքիմիական փոխարկումների չեն ենթարկվում, ապա ջերմագույգերի էլշուի կախվածությունը ջերմաստիճանից ամբողջությամբ վերաբառադրելի է:

1.2.1. Հիմնական օրինաչափությունները

Ջերմաէլեկտրական երևույթներ (էֆեկտներ): Ջերմագույգերի օգնությամբ ջերմաստիճանի չափումը հիմնված է երեք ջերմաէլեկտրական երևույթների վրա:

ա) ***Չեքքեկի երևույթ:*** Երկու տարբեր տաքանուն հաղորդիչներից կազմված փակ շղթայում, որոնց զոդված ծայրերը գտնվում են տարբեր ջերմաստիճաններում, առաջանում է հոսանք, ընդ որում՝ հոսանքի ուղղությունը փոխվում է, եթե զոդված ծայրերի ջերմաստիճանների հարաբերակցությունը փոխվում է:

բ) ***Պելյուսի երևույթ:*** Եթե տաքասեռ հաղորդիչներից կազմված շղթայում անցկացվի հոսանք, ապա զոդված ծայրերում

կկլանվի կամ կանջատվի ջերմություն: Եթե հոսանքի մի ուղղության դեպքում գողված մասում ջերմությունն անջատվում է, ապա հոսանքի ուղղությունը փոխելիս կկլանվի: Փորձնականորեն ապացուցված է, որ ջերմության կլանման կամ անջատման արագությունը համեմատական է հոսանքի ուժին և կախված է հաղորդիչ նյութի բնույթից:

գ) **Թոմսոնի երևույթ:** Եթե համասեռ ոչ հավասարաչափ տաքացված հաղորդչով անցնում է I հոսանք, ապա հաղորդչի յուրաքանչյուր մասում ջերմությունը կլանվում կամ անջատվում է այնպիսի արագությամբ, որը համեմատական է այդ տեղամասում անցնող հոսանքի ուժին և ջերմաստիճանների տարբերությանը:

Կարևոր է նշել Թոմսոնի և Պելտյեի երևույթների ու էլեկտրական հաղորդիչում ջոուլյան ջերմության անջատման միջև տարբերությունը: Առաջին երկու երևույթները թերմոդինամիկորեն դարձելի են, մինչդեռ ջոուլյան ջերմությունը, որը համեմատական է հոսանքի ուժի քառակուսուն, կախված չէ դրա ուղղությունից և դարձելի չէ (էլեկտրական հոսանք անցնելիս ջոուլյան ջերմությունը անջատվում է, սակայն հաղորդչի տաքացման ժամանակ Ջոուլի հոսանք չի առաջանում):

1.2.2. Ջերմագույգերի ասփիճանավորում

Տիպիկ ջերմագույգերը կազմված են երկու տարբեր մետաղական լարերից, որոնք տեղադրված են ոչ հաղորդիչ պատյանի մեջ: Դրանց ծայրերի մի գույգը (կոչվում է տաք կամ աշխատող մաս) գողում են միմյանց հետ, իսկ մյուս գույգը (կոչվում է սառը մաս) միացնում են պղնձե լարերին: Պղնձի հետ գողված ջերմագույգի մասը տեղադրում են սառույց պարունակող թերմոստատում, իսկ մյուս լարերի ծայրերը միացնում են լարումը չափող սարքին: Ջերմաստիճանի ճշգրիտ չափման համար պետք է համապա-

տասխան ճշտությամբ չափվի E_{AB} էլշուի կախվածությունը ջերմաստիճանից: E_{AB} -ի կախումը ջերմաստիճանից սովորաբար բավարար ճշտությամբ ներկայացվում է քառակուսի եռանդամի տեսքով.

$$E_{AB} = a + bT + cT^2: \quad (1.1)$$

Այս դեպքում սկզբունքորեն բավարար է միայն երեք կետում չափել ջերմաստիճանը լրիվ աստիճանավորման համար:

Ստորև բերված են ջերմաստիճանային տարբեր միջակայքերում աստիճանավորման ընդունված եղանակները:

1) $-250 \div 630^\circ\text{C}$ չափելու համար ջերմագույգի աշխատող մասը պլատինային դիմադրության ջերմաչափի հետ ընկղմում են դեկավարվող ջերմաստիճանով հավասարաջերմ (իզոթերմ) միջավայր: Այնուհետև չափում են ջերմագույգի էլշուի կախվածությունը ջերմաստիճանից՝ ելնելով պլատինային դիմադրության ջերմաչափի ցուցումներից:

2) $500 \div 1500^\circ\text{C}$ միջակայքում օգտագործում են նույն սկզբունքը, սակայն դիմադրության ջերմաչափը փոխարինվում է նախօրոք աստիճանավորած ստուգանմուշային ջերմագույգով (սովորաբար Pt 10Rh/Pt, որտեղ 10-ը ռոդիումի տոկոսային պարունակությունն է):

3) $1064 \div 3000^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում որպես ստուգանմուշային սարք օգտագործում են օպտիկական հրաչափ: Այս դեպքում աստիճանավորումն ավելի դժվար է և պակաս ճշգրիտ:

4) *Հենանիշային* կետերով աստիճանավորման դեպքում ջերմագույգը պատում են շատ մաքուր մետաղով (տե՛ս աղ. 1.1), տեղադրում հալքանոթում (տիգելում), այնուհետև հալքանոթը տեղադրում վառարանում մեջ ու գրանցում էլշուն ըստ մետաղի հալման կամ պնդեցման կետի: Սովորաբար վերցնում են պնդեցման կետը, քանի որ այս դեպքում առավել մեծ ճշտությամբ կարելի է ապահովել ջերմաստիճանային դաշտի համասեռությունը:

Արտադրական և հետազոտական լաբորատորիաներում ջերմագույգերը աստիճանավորում են տրված միջակայքում մի քանի ջերմաստիճանների համար, որից հետո ընտրում են համապատասխան հավասարումը, որն առավելագույնս համապատասխանում է տրված աստիճանավորմանը:

1.2.3. Միասնորեն ջերմագույգերի կիրառման դեպքում

Միասնը կարող է պայմանավորված լինել.

1. Ջերմագույգի թրծումով: Ջերմաստիճանի ճշգրիտ չափումը հնարավոր չէ, եթե ջերմագույգը թրծված չէ համապատասխան ձևով: Թրծումը հեռացնում է մշակման կամ մխման հետևանքով առաջացած լարվածությունները, իսկ երբեմն նաև ապահովում է խառնուրդների այրումը: Միասն թրծումը կարող է հանգեցնել մեծ անճշտությունների (տասնյակ $^{\circ}\text{C}$ -ով):

2. Ջերմագույգում խառնուրդների և անհամասեռությունների առկայությամբ: Յուրաքանչյուր մաքուր հաղորդիչ ունի սեփական ջերմաէջլու: Հաղորդիչում նույնիսկ փոքր քանակությամբ խառնուրդի առկայությունը հանգեցնում է սխալի: Խառնուրդի հետ մեկտեղ հաղորդիչներում առկա են կառուցվածքային արատներ: Եթե հաղորդիչում խառնուրդները և արատները բաշխված են անհավասարաչափ, ապա դրանք ջերմագույգի ներսում առաջացնում են փոքրիկ ջերմագույգեր: Վերջիններս չափման ընթացքում կարող են ունենալ զգալի ներդրում, ինչի հետևանքով ստացվող արդյունքները կարող են շեղվել իրական պատկերից:

3. Ջերմագույգի համաչուլվածքների բաղադրությամբ: Ջերմագույգերի լարերից մեկը կամ երկուսն էլ մեծ մասամբ պատրաստված են ոչ թե մաքուր մետաղներից, այլ համաձուլվածքներից: Համաձուլվածքների բաղադրության փոքր փոփոխությունը բերում է ջերմաէջլուի զգալի փոփոխության:

4. *Ջերմագույզի մեքաղների անհզորոպիայով*: Շատ անհզորոպ բյուրեղներում ջերմաէլշուի գործակիցը փոխվում է՝ կախված բյուրեղագիտական ուղղությունից: Բազմաբյուրեղ հաղորդիչների դեպքում դա տեղի չի ունենում, սակայն էական է կիսահաղորդչային նյութերից կազմված ջերմագույզերի համար:

5. *Ջերմագույզի ջերմահաղորդականությամբ*: Շատ դեպքերում ջերմագույզերի հետ աշխատելիս առաջանում է ջերմության հոսք կամ ջերմագույզի գողված մասից կամ էլ դեպի գողված մասը, որն ազդում է ջերմաստիճանի չափման ճշտության վրա:

6. *Ջերմագույզի անկայունությամբ*: Կախված շահագործման պայմաններից՝ ժամանակի ընթացքում կարող է տեղի ունենալ ջերմագույզի աստիճանավորման փոփոխություն:

Այն կարող է ի հայտ գալ մի շարք պատճառներով, այդ թվում՝ մետաղի *ցնդելիությամբ* (հատկապես բարձր ջերմաստիճաններում), *օքսիդացումով* և այլն:

1.2.3. Տիպական ջերմագույզեր

Սկզբունքորեն ցանկացած երկու տարբեր հաղորդիչներ կարող են առաջացնել ջերմագույզ, սակայն ընտրվում են այնպիսի նյութեր, որոնք հարաբերականորեն կայուն են ֆիզիկական և քիմիական ազդեցությունների նկատմամբ, և որոնցով զրանցված արժեքները վերարտադրելի են: Ակնհայտ է, որ ջերմագույզի բաղադրության մեջ մտնող նյութերի հալման ջերմաստիճանը պետք է լինի ավելի բարձր, քան չափելի ջերմաստիճաններն են: Ամիրաժեշտ է նաև, որ ջերմաէլշուն կախված լինի ջերմաստիճանից:

1. Ոչ ազնիվ մեքաղներից և դրանց համաձուլվածքներից պատրաստված ջերմագույզեր: Արտադրությունում օգտագործվող ջերմագույզերի ճնշող մեծամասնությունը պատրաստված է ոչ ազնիվ մեքաղներից և դրանց համաձուլվածքներից:

1. Պղինձ-կոնստանդանային* ջերմազույգ: Ջերմաստիճանային չափման իր միջակայքում ($-200\div 350^{\circ}\text{C}$) մյուս ոչ ազնիվ մետաղների համեմատ այս ջերմազույգը համարվում է համեմատաբար ճշգրիտ: -200°C -ից ցածր ջերմաստիճանում էլշտի գործակիցն ընկնում է ջերմաստիճանի անկման հետ և դառնում է շատ զգալուն պղնձի մեջ երկաթի առկայության կամ կոնստանտանի ոչ համասեռության նկատմամբ: 350°C -ով սահմանափակումը պայմանավորված է պղնձի օքսիդացմամբ:

2. Երկաթ-կոնստանդանային ջերմազույգ: Հաճախակի օգտագործվում է մատչելի գնի, բարձր զգայնության, օքսիդիչ և վերականգնիչ միջավայրերի նկատմամբ ցուցաբերած համեմատաբար բարձր կայունության շնորհիվ: Սակայն այս ջերմազույգը կարող է ցուցաբերել որոշ անճշտություններ, որոնք պայմանավորված են դրա ոչ բավարար մաքրությամբ (ստացվում է ոչ այնքան մաքուր, ինչքան պղինձը): Այս ջերմազույգը հազվադեպ է կիրառվում 0-ից ցածր ջերմաստիճաններում: Դրա վերին սահմանը 750°C է օքսիդիչ միջավայրում և 950°C ՝ վերականգնիչ միջավայրում:

3. Քրոմել-ալյումել: Այս ջերմազույգը ոչ ազնիվ մետաղների մեջ ունի ամենալայն աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթը ($-200\div 1100^{\circ}\text{C}$): Թերևս 0°C -ից ցածր ջերմաստիճանների համար առավել նախընտրելի է դառնում պղինձ-կոնստանտան ջերմազույգի օգտագործումը: Մինչև 600°C այն կարող է փոխարինել երկաթ-կոնստանտան ջերմազույգին (չնայած մի փոքր զիջում է իր զգայնությամբ, սակայն առավել մեծ է գծայնության տիրույթը): Քրոմել-*P* համաձուլվածքը կազմված է 90% Ni և 10% Cr, ալյումելի մոտավոր բաղադրությունը հետևյալն է՝ 94% Ni, 3%Mn, 2%Al, 1% Si: Նիկելի մեծ պարունակության շնորհիվ այս ջերմազույգը ցուցաբերում է ամենամեծ կայունությունն օքսիդացման նկատմամբ: Թերությունն այն է, որ զգալուն է անհամասեռության և մեխանիկական ձևափոխումների (դեֆորմացիաների)

նկատմամբ (հատկապես սառը մշակման ընթացքում), որը բերում է անկայունության:

Կոնստրանսիանը պղնձի և միկելի համաձուլվածքների ընհանուր անվանումն է, որոնցում քաղաղրիչների պարունակությունը փոփոխվում է 50 Cu-50Ni-ից մինչև 75Cu-25Ni: Համաձուլվածքները պարունակում են ոչ մեծ քանակության դոպանտներ: Ջերմագույգերի համար նախատեսված համաձուլվածքներն ունեն 57Cu-43Ni մոտավոր քաղաղրություն:

Բարձր ջերմաստիճաններում ի հայտ են գալիս փխրունության հետ կապված դժվարություններ, որոնք կարող է հանգեցնել ջերմագույգի շարքից դուրս գալուն: Բարակ ջերմագույգն առավել զգալուն է օքսիդացման նկատմամբ, որը հանգեցնում է աստիճանավորման արագ խախտման: Այդ ջերմագույգի աստիճանավորման տվյալները բերված են աղյուսակ 1.2-ում:

Աղյուսակ 1.2. Քրոմեյ-ալյումել ջերմագույգի աստիճանավորման տվյալները

<i>t</i> , °C	Միջոց									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0	-0.39	-0.77	-1.14	-1.5	-1.86	-	-	-	-
0	0	0.4	0.8	1.2	1.61	2.02	2.53	2.85	3.26	3.68
100	4.1	4.51	4.92	5.33	5.73	6.13	6.43	6.93	7.33	7.73
200	8.13	8.53	8.93	9.34	9.74	10.15	10.56	10.97	11.38	11.8
300	12.21	12.62	13.04	13.45	13.87	14.29	14.71	15.13	15.55	15.97
400	16.39	16.82	17.24	17.66	18.08	18.5	18.93	19.0	19.78	20.21
500	20.64	21.07	21.49	21.92	22.34	22.77	23.2	23.62	24.05	24.48
600	24.9	25.33	25.75	26.18	26.6	27.03	27.45	27.87	28.29	28.72
700	29.14	29.56	29.99	30.4	30.82	31.23	31.65	32.07	32.48	32.9
800	33.31	33.71	34.12	34.54	38.96	35.35	35.75	36.16	36.56	36.96
900	37.36	37.76	38.16	38.56	38.94	39.35	39.75	40.14	40.53	40.92
1000	41.31	41.7	42.08	42.47	42.86	43.24	43.62	44	44.38	44.76
1100	45.14	45.52	45.89	46.27	46.64	47.01	47.38	47.75	48.12	48.43
1200	48.85	49.21	49.57	49.95	50.29	50.65	51	51.36	51.71	52.06
1300	52.41	-	-							

4. Քրոմե-կոնսպանդանային ջերմագույգ: Չնայած այս ջերմագույգը լայնորեն չի կիրառվում ինչպես նախորդը, սակայն այն ցանկալի է օգտագործել այն դեպքերում, երբ հարկավոր է ստանալ ջերմաէլեկտրի բարձր գործակից ($25\text{մկՎ/}^{\circ}\text{C}$ - -200°C համար և մինչև $80\text{մկՎ/}^{\circ}\text{C}$ - 700°C -ի համար) կամ ապահովել ցածր ջերմահաղորդականություն: Դրա աշխատանքային ջերմաստիճանի վերին սահմանը օքսիդիչ միջավայրում կազմում է մոտ 1000°C :

II. Ազնիվ մետաղներից պատրաստված ջերմագույգեր: Ապացուցված է, որ ազնիվ մետաղներից պատրաստված ջերմագույգերն ունեն մեծ ճշտություն, կայունություն և վերարտադրելիություն: Չնայած դրանց ջերմաէլեկտրի գործակիցը առավել փոքր է, քան ոչ ազնիվ մետաղներից պատրաստված ջերմագույգերինը: Այս անփոխարինելի հատկությունները մեծապես պայմանավորված են քիմիական չեզոքությամբ (իներտությամբ) և բարձր մաքրություն ապահովելու հնարավորությամբ:

1. Պլատին-ռոդիումային ջերմագույգեր: Այս ջերմագույգերը բավականին կայուն են օքսիդացման նկատմամբ: Սակայն բարձր ջերմաստիճաններում ի հայտ է գալիս թերություն, որը բնութագրական է պլատինի պարունակությամբ բոլոր ջերմագույգերին, այն է՝ բարձր ջերմաստիճաններում պլատինը դանդաղ փոխարկվում է ցնդող օքսիդի: Վերջինս ավելի ցածր ջերմաստիճանում կարող է վերականգնվել (մի քանի հարյուր ժամում) մինչև մետաղական պլատին՝ սովորաբար առաջացնելով թելանման բյուրեղներ: Նման երևույթը կարող է հանգեցնել ջերմագույգի աստիճանավորման խախտման: Այս ջերմագույգերը հուսալի են վակուումում աշխատանքի ժամանակ, սակայն չեզոք և վերականգնիչ միջավայրերում ցուցաբերում են ոչ մեծ կայունություն:

Նշված խմբում լայնորեն տարածված տարատեսակ է Pt 10Rh-Pt (ինչպես նաև Pt 13Rh-Pt) ջերմագույգը: Այն կարող է օգտագործվել օդում կամ վակուումում անընդհատ չափումների համար $1400-1600^{\circ}\text{C}$ և 1750°C ջերմաստիճաններում, բայց կարճ

ժամանակով: Այս ջերմագույզի ջերմաէլշուն սովորաբար դանդաղորեն ընկնում է ժամանակի ընթացքում ռողիումի գոլորշացմամբ կամ դեպի պլատին տեղաշարժի (միգրացիայի) դեպքում, որը չափազանց զգայուն է աղտոտման նկատմամբ: Վերջերս մշակված բարձր ջերմաստիճանային ջերմագույզերից են Pt 20Rh-Pt 5Rh և Pt 30Rh-Pt 6Rh, որոնք կարող են բաց օդում անընդհատ չափել մինչև 1700°C ջերմաստիճան: Մինչև 1850°C հնարավոր է չափումներ կատարել Pt 40Rh-Pt 20Rh ջերմագույզով:

2. Իրիդիում-ռողիումային ջերմագույզ: (Ir60Rh-Ir, Ir40Rh-Ir, Ir 50Rh-Ir) Օգտագործվում է ավելի բարձր ջերմաստիճանների չափման համար, ինչը հնարավոր չէ ապահովել պլատինառողիումային ջերմագույզերի միջոցով: Սրանք օգտագործվում են վակուումում, օքսիդիչ և չեզոք միջավայրերում (բայց ոչ վերականգնիչ) մինչև մոտ 2200°C:

3. Պլատինե՝* տարբեր ազնիվ մետաղներից կազմված ջերմագույզ է, ջերմաէլեկտրական հատկություններով շատ մնացած պրոմեյ-ալյումելային ջերմագույզին, սակայն կարելի է օգտագործել ավելի բարձր ջերմաստիճաններում և ավելի երկար ժամանակ: Կարելի է օգտագործել վերականգնիչ միջավայրում մինչև 1000°C չափումներ կատարելու համար:

4. Պլատին-իրիդիումային ջերմագույզեր: Ավելի հաճախ օգտագործվում է Pt 15Ir-Pd ջերմագույզը: Կայուն է օքսիդիչ միջավայրերում և աշխատում է բարձր ջերմաստիճաններում (1500°C): Ունեն բարձր ջերմաէլշունի գործակից: Սակայն մեխանիկական կայունությունը բարձր չէ:

* Հայտնի է պլատինե փոսակի երկու ջերմագույզ՝ պլատինե-I՝ Pt 14Pt 3Au/Au 35Pd կազմով և պլատինե-II՝ Pt 13Pt 14Au/Au 35Pd: Վերջինս քնուրազվում է մեխանիկական բարձր փոխակերպով:

III. Դժվարահալ մեքաղներից պարբերական ջերմազույգեր: Սրանցից տարածված են W, Mo, Re, Ta և Nb-ից պատրաստված ջերմազույգերը:

1. W-Re ջերմազույգ: Այս ջերմազույգերն ընդունակ են աշխատելու մինչև $2600 \div 3000^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում: Դրանք կիրառվում են չեզոք, ջրածնային և վակուումային միջավայրերում, բայց ոչ թթվածնային միջավայրում: Անկայունություն է դիտվում ածխաջրածնային միջավայրում աշխատելիս հատկապես վոլֆրամի համար, քանի որ 2000°C -ից բարձր ջերմաստիճանում առաջանում է վոլֆրամի կարբիդ: Ջերմազույգում W-Re հարաբերությունը փոխվում է շատ լայն միջակայքում: Չնայած այն հանգամանքին, որ ռենիումն ունի ավելի բարձր կայունություն, այդուհանդերձ սովորաբար օգտագործվում է դրա համաձուլվածքը՝ W26Re, քանի որ W-W26Re ջերմազույգի ջերմաէլեկտրոնային ջերմաստիճանային կախվածությունը ցուցաբերում է ավելի բարձր գծայնություն, քան W-Re ջերմազույգը, իսկ 1500°C -ից բարձր ջերմաստիճաններում այս ջերմազույգն ունի ելքի հոսանքի ավելի մեծ գործակից: Սենյակային ջերմաստիճանում վոլֆրամն լարերն ունեն բավարար առաձգականություն, որն ապահովում է ձևախախտումային կայունություն: Սակայն բարձր ջերմաստիճաններում ($>1300^{\circ}\text{C}$) տեղի է ունենում վերաբյուրեղացում, ինչի հետևանքով սառչելուց հետո վոլֆրամը դառնում է չափազանց փխրուն: Վերջինս հանգեցնում է ջերմազույգի շարքից դուրս գալուն: Ռենիումի անգամ փոքր քանակները (W5Re) հանգեցնում են վոլֆրամի վերաբյուրեղացման ջերմաստիճանի բարձրացման (մոտ 2300°C): Այս ջերմաստիճանին չհասնելու դեպքում ջերմազույգը մնում է բավարար առաձգական: Այդ ջերմազույգի աստիճանավորման համար տվյալները բերված են աղյուսակ 1.3-ում:

**Աղյուսակ 1.3. Վոլֆրամ-ռենիումային ջերմագույգի
աստիճանավորման տվյալները**

t, °C	Մվոլտ									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0	0.118	0.241	0.367	0.497	0.63	0.766	0.905	1.047	1.191
100	1.337	1.486	1.637	1.798	1.944	2.1	2.258	2.417	2.577	2.739
200	2.901	3.065	3.229	3.395	3.561	3.728	3.896	4.063	4.232	4.401
300	4.57	4.74	4.91	5.08	5.251	5.422	5.593	5.764	5.936	6.107
400	6.279	6.451	6.623	6.794	6.966	7.138	7.31	7.481	7.653	7.825
500	7.996	8.163	8.339	8.511	8.682	8.853	9.024	9.194	9.365	9.535
600	9.706	9.876	10.046	10.215	10.385	10.554	10.723	10.892	11.061	11.229
700	11.397	11.565	11.733	11.9	12.067	12.234	12.4	12.566	12.732	12.898
800	13.063	13.228	13.392	13.557	13.72	13.882	14.057	14.21	14.372	14.534
900	14.695	14.857	15.017	15.177	15.337	15.497	15.656	15.814	15.972	16.13
1000	16.287	16.444	16.6	16.755	16.911	17.065	17.22	17.373	17.526	17.679
1100	17.831	17.983	18.134	18.285	18.435	18.585	18.734	18.883	19.031	19.179
1200	19.326	19.472	19.618	19.764	19.909	20.054	20.198	20.341	20.484	20.627
1300	20.769	20.911	21.052	21.192	21.332	21.472	21.611	21.75	21.888	22.026
1400	22.163	22.3	22.436	22.572	22.707	22.842	22.977	23.11	23.244	23.377
1500	23.509	23.642	23.773	23.904	24.035	24.165	24.294	24.424	24.552	24.68
1600	24.808	24.935	25.061	25.187	25.312	25.437	25.561	25.685	25.808	25.93
1700	26.052	26.173	26.293	26.412	26.531	26.649	26.766	26.882	26.998	27.112
1800	27.226	27.9	27.4			27.64				28.29
1900	28.32		28.48		28.57			28.9		29.27

2. W-Mo ջերմագույգ: Այն արդյունավետ աշխատում է վերականգնիչ միջավայրում, սակայն դրա բաղադրիչներն ունեն լուրջ թերություններ. բարձր ջերմաստիճաններում ցուցաբերում են փխրոնություն, ինչպես նաև այս գույգն ունի ջերմաէլշուի փոքր գործակից: Դրա ջերմաէլշուն 1200°C-ի մոտ փոխում է հոսանքի բևեռները, հետևաբար տարօրինակ չէ, որ այս ջերմագույգը չունի լայն տարածում:

3. W-Ir ջերմագույգ: Ջերմագույգի հիմնական առավելությունն է մեծ և գրեթե հաստատուն ջերմաէլշուի գործակիցը: Այն բավականին կայուն է. ջերմաստիճանի վերին սահմանը 2200°C է և կիրառվում է վակուումում կամ չեզոք միջավայրում չափումների համար:

Ստորև բերված են որոշ ջերմագույգեր՝ ըստ եվրոպական չափանիշների:

IV. Ջերմագույգեր ցածր ջերմաստիճանների համար: Ցածր ջերմաստիճաններում չափումներ կատարվում են բացարձակ և դիֆերենցիալ եղանակներով: Այս պայմաններում մաքուր մետաղների ջերմաէլշուն դառնում է խիստ զգայուն խառնուրդների և կառուցվածքային արատների նկատմամբ: Այդ պատճառով ջերմագույգի նյութի ընտրությանը մեծ ուշադրություն է դարձվում: Մինչև վերջերս որպես ցածրջերմաստիճանային ջերմագույգերի դրական բաղադրիչ օգտագործվում էր պղինձը կամ արծաթի համաձուլվածքը ոսկու հետ (Ag0.37Au), քանի որ նշված նյութերը հնարավոր է ստանալ շատ մաքուր և համասեռ: Բացասական բաղադրիչի դերում հաճախ հանդես է գալիս կոնստանտանը (80Կ-ից բարձր): Ավելի ցածր ջերմաստիճանում ցանկալի է օգտագործել 2Au.1Co համաձուլվածքը, չնայած այն ավելի փխրուն է: Առավել նպատակահարմար կարող է լինել Au0.03Fe համաձուլվածքը, որը մեծ համասեռությամբ օժտված պինդ լուծույթ է: Աղյուսակ 1.4-ում բերված են մի շարք ջերմագույգերի բնութագրեր:

Աղյուսակ 1.4. Մի շարք ջերմագույգերի բնութագրերը:

Ջերմագույգի տեսակը	Նյութերի անունները	Շահագործման ջերմաստիճանային տիրույթը
B	Պլատին 30% Ռոդիում (+) Պլատին 6% Ռոդիում (-)	$1370-1700^{\circ}\text{C}$

C	W5Re Վոլֆրամ 5% Ռենիում (+) W26Re Վոլֆրամ 26% Ռենիում (-)	1650-2315 °C
E	Քրոմել (+) Կոնստանտան (-)	95-900 °C
J	Երկաթ (+) Կոնստանտան (-)	95-760 °C
K	Քրոմել (+) Ալյումնել (-)	95-1260 °C
N	Նիբրոզիլ (+) Նիզիլ (-)	650-1260 °C
R	Պլատին 13% Ռոդիում (+) Պլատին (-)	870-1450 °C
S	Պլատին 10% Ռոդիում (+) Պլատին (-)	980-1450 °C
T	Պոլինձ (+) Կոնստանտան (-)	-200-350 °C

1.2.4. Ոչ մետաղական ջերմագույգեր

Այս ջերմագույգերն ունեն մի շարք անժխտելի առավելություններ՝ համեմատած մետաղական ջերմագույգերի հետ, այն է՝ ջերմաէլշուի մեծ գործակից, տարբեր միջավայրերում քիմիական և ֆիզիկական մեծ կայունություն, ինչպես նաև աշխատանքային ջերմաստիճանները մինչև 3000°C բարձրացնելու հնարավորություն: Որպես ջերմագույգեր հեռանկարային են համարվում որոշ կարբիդներ, բորիդներ, նիտրիդներ և սիլիցիդներ:

1.2.5. Ջերմագույզերի կառուցվածքը

Այսպես կոչված դասական կառուցվածքով ջերմագույզը բաղկացած է երկու տարբեր լարերից՝ պաշտպանված երկու միանցքանի կամ մեկ երկանցքանի էլեկտրամեկուսիչ խողովակներով (кембрик): Լարերի երկու ծայրերը միացված են՝ առաջացնելով աշխատանքային (տաք) զոդվածք: Անհրաժեշտության դեպքում ջերմագույզը պատում են պաշտպանիչ պատյանով կամ թաղանթով, որի համար օգտագործում են ալյումինի կամ բորի նիտրիդներ:

1.3. Պիմադրության ջերմաչափներ

Բոլոր տեսակի էլեկտրահաղորդիչ նյութերի էլեկտրահաղորդականությունը փոխվում է ջերմաստիճանի փոփոխման հետ, և այդ հատկությունը վաղուց օգտագործվում է ջերմաստիճանի չափման համար: Առաջին դիմադրության ջերմաչափները գլխավորապես մետաղական էին, և ներկայումս այս տեսակը ամենատարածվածն է: Սակայն այժմ սկսում են լայն տարածում ստանալ նաև կիսահաղորդչային և միջմետաղական դիմադրության ջերմաչափները:

Ամենատարածված դիմադրության ջերմաչափներից են գերմանիումային և ածխածնայինները, որոնք նախատեսված են շատ ցածր ջերմաստիճանների համար (1-20K), պարկուճի տեսքով պլատինային ջերմաչափներ՝ 10K-450K (որոշ դեպքերում կարող են չափել մինչև 650°C), նոր տեսակի՝ շատ փոքր դիմադրությամբ պլատինային ջերմաչափներ (400÷1100°C) (նկ.1.1): Որոշ դեպքերում օգտագործվում են նաև պղինձը, նիկելը, փոփրամը և մի շարք համաձուլվածքներ, որոնք ունեն դիմադրության բարձր ջերմաստիճանային գործակից:



Նկար 1.1. Պլաշինային դիմադրության ջերմաչափներ

Դիմադրության ջերմաչափները ամենաճշգրիտն են, ամենազգայունը և ամենակայունը հայտնի ջերմաչափների շարքում: Ծշտությունը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ չափող բջիջն ամբողջությամբ գտնվում է չափվող միջավայրում, և ստացված արդյունքը կախված չէ առարկայի ու շրջակա միջավայրի միջև առկա ջերմաստիճանային բաշխվածությունից: Զգայնությունը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ ջերմաստիճանի նկատմամբ զգայուն պարամետր է հանդիսանում այնպիսի էլեկտրական մեծություն, որը հնարավոր է չափել մեծ ճշգրտությամբ: Կայունությունն ապահովվում է պաշտպանիչ թաղանթի միջոցով, որը պահպանում է չափող բջիջը մեխանիկական և քիմիական ազդեցություններից:

1.3.1. Կիսահաղորդչային դիմադրության ջերմաչափներ

Մետաղական դիմադրության ջերմաչափների նման կիսահաղորդչային դիմադրության ջերմաչափները, որոնց բնութագրական ներկայացուցիչները *ջերմառեզիստորներն* են կամ *ջերմիստորները*, որոնք ջերմաստիճանը նույնպես չափում են նյութի էլեկտրական դիմադրության հատկության հիման վրա: Սակայն ի

տարբերություն դիմադրության ջերմաչափների, որտեղ որպես ջերմաստիճան չափող բջիջ օգտագործվում են մետաղական բնույթի նյութեր, այստեղ չափող բջիջը հիմնականում կիսահաղորդչային (մեծ մասամբ օքսիդային, օրինակ՝ NiO , Mn_2O_3 , Co_2O_3 , կամ օքսիդային պինդ լուծույթներ՝ MgCr_2O_4 , Fe_3O_4) միացություններ են: Ջերմառեգիստորների կարևոր տարբերությունը դիմադրության ջերմաչափներից այն է, որ այստեղ ջերմաստիճանի բարձրացման հետ դիտվում է դրա էլեկտրական դիմադրության նվազում (դիմադրության ջերմաչափներում, ընդհակառակը, դիմադրությունը մեծանում է):

Ջերմառեգիստորի էլեկտրական դիմադրության կախվածությունը ջերմաստիճանից կոչվում է *ջերմառեգիստորի ջերմաստիճանային բնութագիր*: Նշված կախվածությունը կիսահաղորդչային դիմադրությունների համար, որոնք ունեն բացասական ջերմաստիճանային գործակից, մեծ մոտավորությամբ նկարագրվում է հետևյալ արտահայտությամբ.

$$R_T = AT^{B_1} e^{B/T}, \quad (1.2)$$

որտեղ T -բացարձակ ջերմաստիճանն է, A -ն, B_1 -ը, B -ն հաստատուններ են՝ կախված կիսահաղորդչային նյութի բնույթից ու կառուցվածքային ձևավորումից:

Քանի որ $B_1 \ll 1$, այդ իսկ պատճառով շատ գործնական հաշվարկներում օգտագործվում է ավելի պարզ արտահայտություն.

$$R_T = Ae^{B/T} \quad (1.3)$$

Այս հավասարման մեջ տեղադրելով $T = \infty$ ՝ կստանանք

$$R_T = A = R_{\infty} \quad (1.4)$$

Ընդգծելու համար, որ A -ն ջերմառեգիստորի դիմադրությունն է անվերջ մեծ ջերմաստիճանների դեպքում, (1.3)-ը գրվում է այսպիսի տեսքով.

$$R_T = R_{\infty} e^{B/T} \quad (1.5)$$

Ջերմառեգիստորի ջերմաստիճանային բնութագիրը կառուցվում է դրա դիմադրության և միջավայրի ջերմաստիճանի անուղղակի չափման արդյունքների հիման վրա: Այս դեպքում հարկավոր է պահպանել ջերմաստիճանային հավասարակշռությունը ջերմառեգիստորի և միջավայրի միջև, ինչի դերում սովորաբար հանդես է գալիս ջերմապահպանված (թերմոստատացված) օդը:

Դիմադրության ածանցյալն ըստ ջերմաստիճանի ոչ գծայնության հետևանքով կախված է ջերմաստիճանից.

$$\frac{dR_T}{dT} = -\frac{B}{T^2} R_T = \beta_T R_T, \quad (1.6)$$

որտեղ $\beta_T = -B/T^2 = \frac{dR_T}{R_T dT}$ մեծությունը բնութագրում է ջերմաս-

տիճանի փոփոխման նկատմամբ ջերմառեգիստորի զգայունությունը և կոչվում է *դիմադրության ջերմաստիճանային գործակից*:

Ջերմառեգիստորների տեխնիկական տվյալները հրատարակվում են հատուկ տեղեկատու ուղեցույցներում: Դրանցից օգտվելու դեպքում հարկավոր է ուշադրություն դարձնել ջերմառեգիստորի այնպիսի պարամետրերի վրա, ինչպիսիք են՝ դիմադրության արժեքը (Օհմ), դիմադրության ջերմաստիճանային կախվածությունը, շահագործման ջերմաստիճանային տիրույթը, խոնավության նկատմամբ զգայունությունը և այլն: Ստորև բերված են մի շարք ջերմառեգիստորների տեխնիկական տվյալները և շահագործման ջերմաստիճանային տիրույթները:

Տեսակը՝ KMT-4E, MMT-4E

Նախատեսված են ջերմաստիճանի չափման և կարգավորման, ինչպես նաև էլեկտրական շղթայում տարրերի ջերմային փոխհատուցման համար, որոնք ունեն դիմադրության ջերմաստիճանային գործակցի դրական արժեք:

Շահագործման պայմանները

Շրջակա միջավայրի ջերմաստիճանը՝ -60 -ից մինչև $+85^{\circ}\text{C}$:

Շրջակա միջավայրի հարաբերական խոնավությունը՝ $+40 \pm 2^{\circ}\text{C}$ -ում մինչև 98% :

Մթնոլորտային ճնշումը՝ 2 մմ սնդ. սյունից մինչև 10 մմ:

Հիմնական տեխնիկական բնութագրերը

1. B հաստատունի արժեքը

KMT-4E..... 3600 Կ-ից ոչ պակաս

MMT-4E..... 2060 Կ-ից ոչ պակաս

2. Երկարակեցությունը..... $10\ 000$ ժամ
(2000 ժամ՝ $+70$ ից $+85^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում)

Աղյուսակ 1.5-ում բերված են KMT-4E և MMT-4E ջերմա-
նեղիստորների մի քանի բնութագրեր:

***Աղյուսակ 1.5. KMT-4E և MMT-4E
ջերմառեգիստորների մի քանի բնութագրեր***

Ջերմառե- գիստորի տեսակը	Անվանական դիմադրության արժեքների սահմանները $+20^{\circ}\text{C}$ -ում	Հզորություն		
		Առավելա- գույն, Վտ	Նվազա- գույն, մՎտ	$+85^{\circ}\text{C}$ -ում մՎտ նշված արժեքներից ոչ ավելի
KMT-4E	22 կՕհմ- 1 Օհմ	$0.4-0.5$	1	0.2
MMT-4E	1 կՕհմ- 220 Օհմ	$0.4-0.5$	2	0.4

CT1-30

Շահագործման պայմանները

Շրջակա միջավայրի ջերմաստիճանը՝ $+60$ -ից մինչև $+85^{\circ}\text{C}$:

Շրջակա միջավայրի հարաբերական խոնավությունը՝ $+40^{\circ}\text{C}$ -ում մինչև 98% :

Մթնոլորտային ճնշումը՝ 400 մմ սնդ. սյունից մինչև 15 մմ:

Հիմնական տեխնիկական բնութագրերը

1. Ձերմագայուն տարրի նվազագույն դիմադրությունը200 Օհմ
2. Տաքացուցիչի դիմադրությունը.....100 Օհմ
3. B հաստատունի արժեքը..... $4000\text{Կ}\pm 10\%$
4. Ժամանակի հաստատունը.....6-12 վրկ

1.4. Ձերմաստիճանի որոշումը ոչ հպումային եղանակով (օպտիկական ջերմաչափներ)

Եթե ճառագայթող միջավայրը կարող է բավականին լավ մոտավորությամբ հասնել թերմոդինամիկական հավասարակշռության, ապա հնարավոր է միջավայրի ջերմաստիճանը չափել՝ հիմնվելով ճառագայթի համապատասխան վերլուծության վրա: Այս եղանակի հիմնական առավելությունն այն է, որ գրանցող սարքը հնարավոր է տեղադրել չափվող միջավայրից բավականին հեռու: Սահմանափակող է համարվում այն գործոնը, որ տվիչը պետք է «տեսնի» առարկային: Բացի այդ՝ նշված եղանակի կիրառությունը կախված է նաև նյութի բնույթից, առարկայի և տվիչի միջև օպտիկական թափանցելիությունից: Այս եղանակը մեծապես օգտագործվում է բարձր ջերմաստիճանների չափման համար, որտեղ ջերմազույգերի օգտագործումը սահմանափակված է:

Որևէ մարմնի ջերմաստիճանի չափումը, ըստ դրա ճառագայթման, հիմնված է ճառագայթման օրենքների վրա: Համաձայն վերջիններիս՝ այս եղանակը կարելի է ստորաբաժանել երկու մեծ դասերի.

1. սպեկտրազննական (սպեկտրոսկոպիական) ջերմաչափություն,

2. օպտիկական ջերմաչափություն:

Սպեկտրազննական ջերմաչափությունը սովորաբար գործ է ունենում սպեկտրային գծերի կամ շերտերի ուժգնության չափման հետ, որոնք բնութագրում են գոլորշիների կամ պլազմայի կողմից ճառագայթումը 3000-100 000K տիրույթում: Այն հիմնված է ջերմաստիճանից կախված նշված գծերի ուժգնացման և լայնացման երևույթի վրա: Չնայած այս եղանակն իր ճշտությամբ զիջում է վերը նշվածներին, այդուհանդերձ այն անփոխարինելի է բարձր ջերմաստիճանային չափումների համար:

Օպտիկական ջերմաչափությունը հիմնված է ջերմային ճառագայթման անընդհատ սպեկտրի չափման վրա: Այս եղանակով հնարավոր է մարմնի ջերմաստիճանը չափել.

ա) դրա սպեկտրային պայծառությունը համեմատելով նախօրոք աստիճանավորած չափանմուշի պայծառության հետ (պայծառային հրաչափություն, яркостная пирометрия),

բ) աստիճանավորված գրանցող սարքով լրիվ ճառագայթման խտության չափման միջոցով (գումարային ճառագայթման հրաչափություն կամ ճառագայթային հրաչափություն (пирометрия суммарного излучения)),

գ) տարբեր երկարությամբ ալիքների սպեկտրային ուժգնությունների հարաբերակցությամբ (գունային հրաչափություն (цветовая пирометрия)): Այս մոտեցումների մեջ ամենաճշգրիտը պայծառաչափական հրաչափությունն է: Դճառագայթային հրաչափությունը ունի ավելի մեծ կիրառություն: Գունային հրաչափությունը նկատելի առավելություն չունի պայծառային հրաչափության նկատմամբ, այս դեպքում կիրառվող սարքավորումն ավելի բարդ է, ինչի հետևանքով այն լայն տարածում չի ստացել: Հրաչափների մի քանի տեսակ բերված են նկար 1.2-ում:



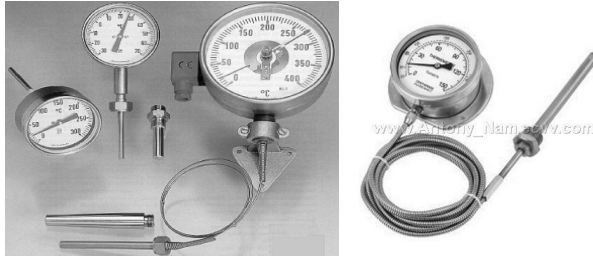
Նկար 1.2 Հրաշափներ

1.5. Գազային ջերմաչափներ

Բոլոր տեսակի գազային ջերմաչափները հիմնված են իդեալական գազերի վիճակի հավասարման վրա.

$$PV = \nu RT, \quad (1.7)$$

որտեղ P-ն և V-ն համապատասխանաբար, որոշակի զանգվածով գազի ճնշումն ու ծավալն են, T-ն՝ թերմոդինամիկական ջերմաստիճանը: Ցածր ճնշումների դեպքում (0.01-1 մթն.) իդեալական գազերի և իրական գազերի միջև տարբերությունները շոշափելի չեն և լավ հայտնի են, ինչը և օգտագործվում է գազային ջերմաչափներում՝ ջերմաստիճանը ճշգրիտ չափելու համար: Չափման ճշտությունը կազմում է 0.01-0.1 K, իսկ լիցքավորվող գազը, որպես կանոն, հելիումն է:

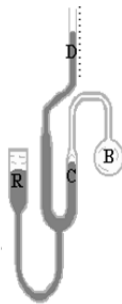


Նկար 1.3 Գազային ջերմաչափներ

Հայտնի են գազային ջերմաչափների երեք տեսակներ:

1. Հաստատուն ծավալով գազային ջերմաչափներ (նկ. 1.4). սարքը բաղկացած է երկու անոթներից (երկանոթային ջերմաչափներ): Առաջին անոթն ունի V_b ծավալ, որը գտնվում է չափվող ջերմաստիճանում, իսկ մյուսը՝ V_s (որի ծավալը շատ անգամ ավելի մեծ է), գտնվում է հենքային ջերմաստիճանում: Ջերմաստիճանի չափումը իրականացվում է ճնշման փոփոխության գրանցման միջոցով: Նման ջերմաչափի գծապատկերը բերված է նկար 1.4-ում:

2. Հաստատուն ճնշումով գազային ջերմաչափներ (հաստատուն ճնշման պայմաններում գրանցվող ծավալի փոփոխությունը վերահաշվարկվում է ըստ ջերմաստիճանի՝ ելնելով իդեալական գազերի ջերմային ընդարձակման հայտնի օրենքից):



Նկար 1.4. Հաստատուն ծավալով գազային ջերմաչափ

3. Հաստատուն ջերմաստիճանով գազային ջերմաչափներ: Այն բաղկացած է հայտնի ծավալներով երկու անոթներից, որոնցից մեկը գտնվում է չափվող ջերմաստիճանում, իսկ մյուսը՝ հենքային (опорная температура): Ջերմաստիճանի չափումն իրականացվում է ճնշման փոփոխության միջոցով, որն առաջանում է մի տարայից դեպի մյուսը գազի շարժման հետևանքով:

1.6. Փորձնական մաս

Աշխատանքի նպատակն է պատրաստել տարբեր ջերմագույգեր, աստիճանավորել և դրանց միջոցով չափել ու կառուցել էլեկտրական սալօջախի ստացիոնար ջերմային դաշտը, ինչպես նաև չափել տարբեր նյութերի այրման հետևանքով առաջացած բոցի ջերմաստիճանային բաշխվածությունը:

1.6.1. Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

Պղնձի, քրոմել և ալյումին, վոլֆրամ-ռենիում 5 և վոլֆրամ-ռենիում 20 համաձուլվածքի լարեր,

լարեր զոդող սարք՝ էլեկտրական կամ գազային գոդիչ,

միլիվոլտմետր,

ջերմաչափ մինչև 300°C ,

էլեկտրական սալօջախ,

լուցկի,

մոմ,

սպիրտայրոց,

յուղային կամ ավազե բաղնիք:

Փորձի նախապայմանություն

Ջերմագույգեր պատրաստելու համար վերցնել 15-20 սմ երկարությամբ լարեր (Cr/Al, W/Re5-W/Re20), մի ծայրը փաթաթել և տեղադրել գոդիչ սարքի մեջ՝ ներկայացնող պահանջներին համաձայն: Չողել փաթաթված ծայրը, հանել և խոշորացույցի տակ ստուգում առաջացած գոդիկի որակը: Չգողելու դեպքում նորից կրկնել վերոհիշյալ գործողությունները մինչև ստացվի գողված լավ գոդիկ: Պատրաստված ջերմագույգը միացնել միլիվոլտմետրին և կատարել ջերմագույգի ասստիճանավորում:

Պատրաստի ջերմագույգը աստիճանավորելու համար դրա սառը մասը միացնում ենք պղնձե հաղորդալարին: Այդ մասը տեղադրում են 0°C թերմոստատում (սովորաբար այն մեկուսացվում է ապակե կամ կերամիկական մագախողովակով և ընկղմվում է սառցաջրի մեջ), իսկ պղնձի մյուս ծայրերը միացնում են լարումը չափող սարքին: Հայտնի երեք տարբեր ջերմաստիճաններում չափում են ջերմագույգի էլշումները և կառուցում ջերմաէլշու-ջերմաստիճան կախվածությունը:

Հաստատում ջերմաստիճաններ ստանում են յուղային կամ սովազե բաղնիքի օգնությամբ, որի ջերմաստիճանը որոշվում է բարձրաջերմաստիճանային ջերմաչափով:

Աստիճանավորման գրաֆիկը կառուցելուց հետո կարելի է ջերմագույգը օգտագործել որպես ջերմաչափ: Այս ձևով պատրաստված ջերմաչափները (Cr/Al, W/Re5-W/Re20) տեղադրել սալօջախի վրա տարբեր բարձրությունների և դիրքերի վրա՝ կառուցելով ջերմային դաշտի պատկերը: Նույն ձևով կառուցել մոմի, սպիրտայրոցի և լուցկու բոցերի ջերմային դաշտերի պատկերներ: Համեմատել տարբեր ջերմագույգերի տված արդյունքները:

Լաբորատոր աշխատանք 2

Հանքանյութի մանրացումն ու դրա հափկային չափսի որոշումը: Մանրացնող սարքեր

2.1. Մետաղների հանքանյութերի հարստացում

Մետաղական հանքերի մեծամասնությունը համեմատաբար աղքատ բազմամետաղական ապարներ են: Շատ հազվադեպ են լինում այնպիսի հանքանյութեր, որոնց անմիջականորեն հնարավոր է ենթարկել քիմիական մշակման: Հանքանյութը նախ հարստացնում են, այսինքն՝ տասնյակ և հարյուրավոր անգամ մեծացնում են անհրաժեշտ բաղադրիչի կոնցենտրացիան հումքի մեջ, ընդ որում՝ մշակման ընթացքում հաճախ կորզվում են նաև մի շարք այլ արժեքավոր մետաղներ ևս: Գունավոր մետալուրգիայում հարստացման գործընթացն ունի մեծ նշանակություն: Այսպես՝ հումքում մետաղի պարունակությունից են կախված մետաղամշակման գործարանի արտադրողականությունը, աշխատանքի, ջերմության ու էլեկտրաէներգիաի ծախսերը և օժանդակ միջոցները, կորզվող մետաղի կորուստները և այս ամենի արդյունքում ստացվող վերջանյութի ինքնարժեքը: Որպես օրինակ կարող են ծառայել աղյուսակ 2.1-ում ներկայացված տվյալները, որոնք բնութագրում են կապարի հումքում մետաղի պարունակության ազդեցությունը դրա ցուցանիշների վրա: Ինչպես երևում է բերված տվյալներից, հումքում կապարի պարունակության նվազմանը գուրընթաց փոքրանում է արտադրողականությունը, կապարի կորզման աստիճանը, մեծանում է կորուստը և կոքսի ծախսը:

**Աղյուսակ 2.1. Կապարի ցուցանիշները հումքում կապարի տարրեր
պարունակության պայմաններում**

Հումքում Pb-ի պարունակու- թյունը, %	Գործարանի հարաբերական արտադրող., %	1 տ կապարի ստացման համար կոբալի ծախսը, տ	Կապարի կորուստը, %	Կապարի կորզման աստիճանը, %
50	≈100	1	4	96
30	53	2.6	8.8	91.2
10	1	11.4	31	69

Հումքում մետաղի հարստացումն իրականացվում է դատարկ (փուլ) ապարի հեռացմամբ: Եթե հումքը պարունակում է մի քանի մետաղներ, ապա հարստացման գործողությունն ընդլայնվում է: Այս ընթացում դատարկ ապարի հեռացման հետ լուծվում է նաև տարրեր մետաղների բաժանման հարցը մինչև առանձին արգասիքներ, որոնք հնարավոր են օգտագործել այս կամ այն մետաղի ստացման համար: Հարստացման այս եղանակը կոչվում է **ընկերողակյան**: Հումքի հարստացումն հիմնականում իրականացվում է մեխանիկական մշակման միջոցով, որի ժամանակ միներալի բաղադրությունը մնում է անփոփոխ: Հարստացման ընթացքում փոփոխվում է միայն հումքում պարունակվող օգտակար բաղադրիչի և դատարկ ապարի հարաբերակցությունը: Բայց հարստացման գործընթացում կարող է մտնել նաև սկզբնական մետաղագործական մշակումը, որի դեպքում հանքի կորզումն իրականացվում է քիմիական փոխազդեցության միջոցով: Այդպիսի «քիմիական» հարստացման օրինակ կարող են լինել կավահողի (Al_2O_3) ստացումը կավային հումքից, վոլֆրամի անհիդրիդի (WO_3) կորզումը վոլֆրամային հումքից և այլն:

Մեխանիկական հարստացման բազմաթիվ եղանակներ հիմնված են միներալների տարրեր ֆիզիկական հատկությունների վրա՝ խտություն, հատիկի չափս, ձև, գույն և փայլ, թրջելիություն, մագնիսական ձգողականություն և այլն:

Հումքի հարստացումից առաջ, որպես կանոն, այն բերում են այնպիսի վիճակի, որի դեպքում դրանում պարունակվող միներալները հնարավորինս ազատվեն միմյանց նկատմամբ խնամակցությունից: Դրան հասնում են հանքանյութի ջարդման ու մանրացման միջոցով և մանրացված նյութի տեսակավորմամբ՝ ըստ հատիկի չափսի կամ դասի:

Պետք է հաշվի առնել նաև, որ ջարդումն ու մանրացումը, ինչպես նաև տեսակավորումն ըստ հատիկի չափսի, լայնորեն օգտագործում են նաև մետաղագործական արդյունաբերության մեջ նախապատրաստական և օժանդակ մշակումների ժամանակ:

Արժի նաև հիշատակել, որ ելանյութի (փոշու) տեսակարար մակերեսը մեծ նշանակություն ունի նաև այնպիսի տեխնոլոգիական ցիկլերի ժամանակ, երբ փոշուց հարկավոր է ստանալ ամփոփ նյութ: Մասնավորապես փոշեմետաղագործությունում և կերամիկայի փոշեմշակման ժամանակ ելային հատիկի չափսի նկատմամբ դրվում են խիստ պահանջներ: Փոշու տեսակարար մակերեսի մեծությունը առանցքային նշանակություն ունի նաև պինդ ֆազի ներկայությամբ ընթացող ռեակցիաներում: Պետք է նշել, որ քիմիական տեխնոլոգիայում ռեակցիաները հիմնականում տարասեռ բնույթ ունեն, հետևաբար ելային ազդանյութերի հատիկայնությունը չունի խիստ կարևոր նշանակություն:

Ելնելով նշված խնդիրներից՝ մշակվել են պինդ նյութի (այդ թվում՝ հանքանյութի) մանրացման բազմաթիվ եղանակներ:

2.2. Հանքանյութի ջարդում և մանրացում

Պինդ նյութի մանրացման ցանկացած ձև բարդ գործընթաց է և պահանջում է մի շարք պարամետրերի բարենպաստացումը, որը նպատակ է հետապնդում ստանալ պահանջվող ֆազը, մասնիկների չափսը կամ միկրոկառուցվածքը: Դա կախված է բազ-

մաթիվ, հաճախ չղեկավարվող, ֆիզիկական և քիմիական պարամետրերից, ինչպիսիք են դինամիկական պայմանները, տեղային ջերմաստիճանը, գազային միջավայրի բնույթը, փոշեխառնուրդի քիմիական կազմը և այլն: Բացի այդ՝ գործընթացի այս բոլոր պարամետրերը լիովին անկախ չեն մեկը մյուսից: Օրինակ՝ մանրացման օպտիմալ տևողությունը կախված է աղացի տեսակից, մանրացվող նյութի չափսից, մանրացման ջերմաստիճանից ու փոշեխառնուրդ - գունդ հարաբերությունից և այլն:

Հարստացման ֆարրիկա մուտք գործող հումքը սովորաբար խոշոր հատիկայնությամբ (200-300-ից մինչև 1500մմ և ավել չափսով) կտորներ են, որոնցում միներալները սերտաճած են միմյանց և դատարկ ապարի հետ: Դրանք միմյանցից բաժանելու համար հումքը պետք է մանրացնել: Խիստ սերտաճած միներալների դեպքում դրանց մանրացնում են մինչև 0.2մմ և ավելի փոքր հատիկայնությամբ փոշու ստացումը:

Մանրացման **աստիճանը (k)** ամենամեծ կտորների տրամագծի (D) հարաբերությունն է մանրացված վերջնանյութի փոշու հատիկի տրամագծին (d). $k=D/d$: Հումքի ջարդումը և մանրացումը սովորաբար իրականացվում է մի քանի փուլերով՝ օգտագործելով տարբեր տեսակի ջարդիչներ և աղացներ: Ջարդման և մանրացման ընդհանուր բնութագիրը բերված է աղյուսակ 2.2-ում:

Աղյուսակ 2.2. Հանքի ջարդման ու մանրացման բնութագրական փուլերը

Փուլ	Մասնիկի չափս, մմ		K	Օգտագործվող սարքավորումներ
	ելային	մանրացված		
Առաջնային մանրացում	300-1500	100-300	3-6	Ծնոտային, կոնային, հարվածային ջարդիչներ
Միջին մանրացում	100-300	10-50	3-8	Ծնոտային, կոնային ջարդիչներ

Վերջնական մանրացում	10-50	3-10	3-8	Կարճ-կոնային, գլանաձև ստորագծային, գլանային աղացներ
Նուրբ մանրացում	3-10	0.05-2 և մանր	20-100	Գլանային, գնդային, մոլորակային և թրթռային աղացներ

Մանրացման եղանակները կարող են դասակարգվել ըստ մանրացման գործողության:

Գոյություն ունեն մեխանիկական մանրացման մի շարք եղանակներ, այդ թվում`

1. մանրացում ճզմամբ (раздавливание, crush), որի հիմքում ընկած է մասնիկների մանրացումը մամլման միջոցով,
2. քերամաշում (истирать, abrade). այս դեպքում մասնիկները սեղմվում են մաշակայուն մանրացնող մակերևույթների միջև և խուզվում» (shear) են,
3. մանրացում հարվածով (удар, impact),
4. մանրացում ճեղքելով (раскалывать, split):

Մանրացման փուլը հարստացման մեջ ամենածախսատարն է: Մանրացման վրա ծախսը կազմում է ստացվող վերջանյութի ինքնարժեքի մոտ 50%-ը: Մանրացնող գործիքների արտադրողականության մեծացման համար նվազեցվի աշխատատարությունն ու էլեկտրաէներգիայի ծախսը մանրացումն իրականացնում են մի քանի փուլերով. ամեն մի փուլից առաջ մանր մասնիկները հեռացնում են, որպեսզի խուսափեն դրանց լրացուցիչ մանրացումից:

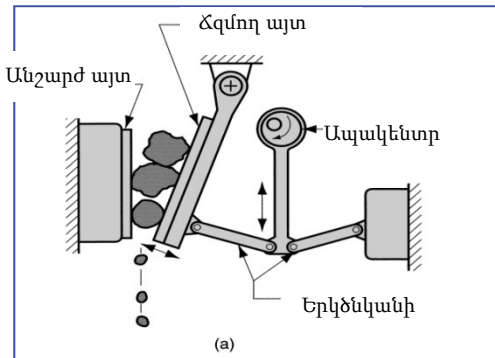
Մանրացման եղանակի և սարքի ընտրությունը կախված են մանրացվող նյութի ֆիզիկական բնույթից, ելային հումքի հատիկի չափսից և վերջանյութի հատիկի պահանջվող չափսից: Ամուր նյութի համար առավել արդյունավետ են ճզմամբ, հարվածով և

քերմաշմամբ մանրացումները, իսկ կաշուն նյութերի համար՝ հարվածով մանրացումը: Փափուկ նյութերի մանրացման համար նպատակահարմար է օգտագործել ճեղքումով մանրացումը:

Մանրացման համար օգտագործվող սարքերից ամենատարածվածներից են «այտավոր» ջարդիչ (щековая дробилка, jaw crusher), կոնաձև աղացները, գլանահաստոցային աղացները (валковый, rolling-mill), քրքռաաղացները, գնդաղացները, մուրճային աղացները (молотковые, hammer) և այլն, որոնց մի մասի աշխատանքի սկզբունքը հակիրճ ներկայացված է ստորև:

2.2.1. «Այտավոր» ջարդիչներ

Այդտեղ հումքի մանրացումը տեղի է ունենում չշարժվող և շարժվող «ծնոտների» միջոցով: Կողային պատերի հետ միասին «ծնոտները» առաջացնում են աղացի աշխատող տարածությունը:



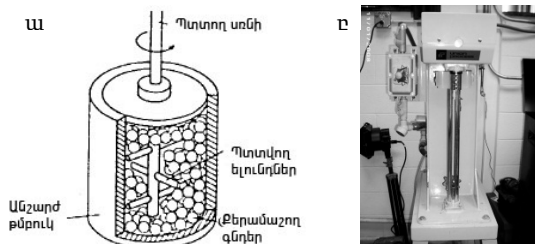
Նկար 2.1. «Այտավոր» ջարդիչի գծապատկերը (ձախից) և իրական տեսքը (աջից)

Շարժվող այտը ամրացված է առանցքի վրա և տատանվում է ծնկաձև լիսեռի օգնությամբ: Շարժվող այտի ճնշումը մեծանում է հատուկ զսպանակի միջոցով: Ծնկաձև լիսեռի պտտման ժամանակ շարժաքնը (шатун, connecting-rod) շարժվում է ներքև և վերև: Շարժաքնը, վերև բարձրանալով, ճնշում է գործադրում շարժվող այտի սալիկի վրա՝ մոտեցնելով դրան անշարժին: Այդ պահին տեղի է ունենում այտերի միջև հայտնված նյութի ճզմում: Շարժաքնի ներքև շարժվելու դեպքում այտը հեռանում է, և առաջանում է խոռոչ:

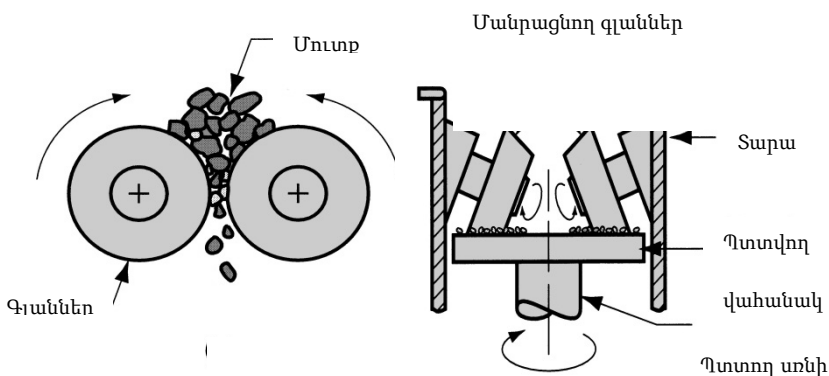
«Այտավոր» ջարդիչները պարբերաբար աշխատող սարքավորումներ են: Նյութի մանրացումն ընթանում է բեռնավորման և բեռնաթափման փուլերով: Սա այդ տեսակի աղացների հիմնական թերությունն է, որոնք ունեն ավելի փոքր արտադրողականություն՝ համեմատած անընդհատ աշխատող կոնաձև աղացների:

2.2.2. Գնդաղացներ

Հայտնի են գնդաղացների մի շարք տեսակներ. **առքիտորային**, որոնցում մանրացումը տեղի է ունենում հորիզոնական ուղղությամբ պտտվող պտուտակների միջոցով (250 պտ/րոպե), որոնք ապահովում են գնդերի և փոշեխառնուրդի շարժումը (նկ. 2.3), գլանային (նկ. 2.4), մոլորակային և թրթռաղացներ, արտաքին մագնիսական դաշտով դեկավարվող աղացներ և գնդային քմբուկային աղացներ:



Նկար 2.3. Ատրիպորային աղաց. ա) գծապատկերը, բ) “Union Process” մակնիշի ատրիպորի տեսքը



Նկար 2.4. Փլանային աղացների գծապատկերը

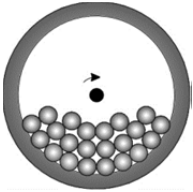
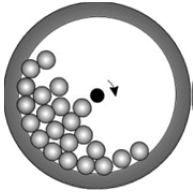
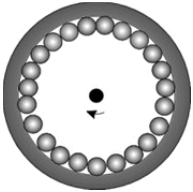
2.2.3. Գնդային թմբուկային աղացները

Ամենապարզ սարքավորումը գնդաղացն է, որը գլանաձև թմբուկ է: Այն պտտվում է առանցքի շուրջը, որի ընթացքում դրանում գտնվող մետաղական կամ կերամիկական գնդիկները հարվածում են մանրացվող նյութի հատիկներին (նկ. 2.5): Թմբուկի տարողությունը կարող է փոփոխվել 1լ-ից մինչև մի քանի

հազար լիտր: Թմբուկում գունդ - փռչի հարաբերությունը կարող է փոփոխվել 4-10 տիրույթում: Այս աղացներն ունեն մի շարք առավելություններ, այդ թվում՝ կառուցվածքի և կիրառման պարզություն, բաղադրիչների լավ խառնում (անհամասեռության գործակիցը կազմում է 3-5%): Թերություններից կարելի է նշել՝ գործընթացի երկարատևությունը (կարող է հասնել մինչև 100 ժամ), լիցքավորման ոչ մեծ գործակիցը (40-45%), մանրացվող նյութերի հատիկների չափսի բաշխվածության կորը ունի բավականին փռված տեսք (1-150 մկմ), իսկ մանրացված վերջանյութը սովորաբար ունի տձև կառուցվածք:

Մանրացումը հնարավոր է իրականացնել ինչպես խոնավ, այնպես էլ չոր պայմաններում: Խոնավ մանրացման դեպքում զգալիորեն նվազում է եռակալման վտանգը: Այս եղանակի հիմնական թերությունը վերջանյութի աղտոտումն է, որը կարող է առաջանալ մանրացնող միջավայրից աղտոտող նյութերի անցումով դեպի մանրացվող նյութին: Այդ իսկ պատճառով թմբուկի ցանկացած մաս, եթե հնարավոր է, պետք է պատրաստել այն նյութից, որն անհրաժեշտ է մանրացնել: Հաճախ օգտագործվող (հետևաբար ամենատարածված աղտոտիչները) միջավայրերից են վոլֆրամի կարբիդը (WC), պողպատը, ցիլկոնիումի օքսիդը (ZrO_2 - «կերամիկական պողպատ»), կորունդը (Al_2O_3), ագաթը (SiO_2): Այլընտրանքային տարբերակ է պոլիմերային թաղանթով (ռետին և պոլիուրետան) թմբուկի ներսի երեսապատումը, որն այրվում և հեռանում է մշակման հետագա փուլերում:

Մանրացման ժամանակ գնդաղացի պտտման արագությունը ընտրվում է $(0.78 \div 0.80) n_{պտտ.}$ առնչության միջոցով, որտեղ $n=42.3 \cdot D$, իսկ D -ն գնդաղացի տրամագիծն է: Դա համապատասխանում է մոտ 60-100 պտտ-րոպե պտտման արագության տիրույթին: 0.4-0.6 արժեքի դեպքում գնդիկները հավաքվում են թմբուկների ներքևում (նկ. 2.5ա), և այս դեպքում մանրացումը հիմնականում տեղի է ունենում քերամաշմամբ (attrition, трение):

		
Նկար 2.5 ա. Պարման փոքր արագությունների դեպքում գնդիկները պարվում են, և մանրացումը տեղի է ունենում քերամաշման միջոցով: $V = (0.4 - 0.6) n_{պար}$	Նկար 2.5 բ. Պարման միջին արագությունների դեպքում գնդիկները և՛ պարվում են, և՛ ընկնում: Մանրացումը տեղի է ունենում քերամաշման և հարվածի միջոցով: $V = (0.78 - 0.8) n_{պար}$	Նկար 2.4 գ. Պարման մեծ արագությունների դեպքում կենտրոնախույս ուժի ազդեցությամբ գնդիկները կաշում են պատերին, և մանրացում զրեթե տեղի չի ունենում: $V > 0.8 n_{պար}$

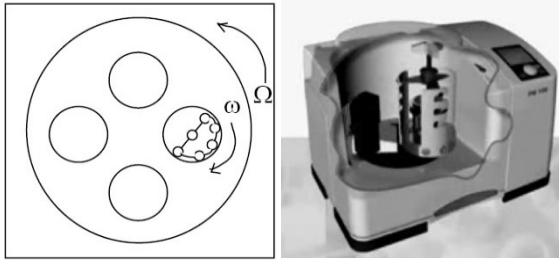
$(0.78 \div 0.80) n_{պար}$ - արժեքի դեպքում գնդիկները բարձրանում են դեպի վեր, ապա վայր ընկնում: Այս դեպքում քերամաշումով մանրացմանը միանում է նաև հարվածներով մանրացումը (նկ. 2.5բ): 0.8-ից մեծ արժեքի դեպքում կենտրոնախույս ուժի ազդեցության տակ թմբուկում առկա փոշեխառնուրդը և գնդիկները կաշում են թմբուկի պատերին (նկ. 2.5գ):

Մանրացումը ազդում է նաև մասնիկի ձևի վրա: Մանրացված փոշին փխրունության պատճառով սովորաբար լինում է անկյունավոր, չնայած դրանք շփման հետևանքով կարող են կլորավուն տեսք ունենալ:

Հարկ է նկատել, որ մանրացման դեպքում առկա է «մանրացման սահման», որից հետո մասնիկների չափսի փոքրացում կարող է տեղի չունենալ: Մանրացման գործընթացը շարունակելու դեպքում փոշին անգամ կարող է եռակալել: Մասնիկները, որոնցում չկան խոռոչներ, կարող են ենթարկվել առաձգական ձևափոխման (օր.՝ մետաղների մոտ), ինչը կարող է հանգեցնել տեղախախտումների (դիսլոկացիաների) առաջացմանը և դասավորվածության (stacking) սխալների: Հարկ է նշել, որ մանրացման ընթացքում կարող են տեղի ունենալ նաև բազմաձևային փոխարկումներ (օր.՝ քառանկյունից (t) մոնոկլինային (m) ZrO_2), ամորֆացում (անգամ ալյումինի), տեղախախտումներ և ֆազային փոփոխություններ (Si_3N_4 և SiC մասնիկները օքսիդացնում են՝ առաջացնելով SiO_2 -ի առաջացումով):

2.2.4. Մոլորակային գնդային աղացներ

Նման աղացներից կարելի է նշել գերմանական «Fritsch» արտադրության P5 կամ P7 տեսակի աղացները, որոնցում տարաներն ամրացվում են պտտվող սկավառակի վրա և պտտվում են սկավառակի պտտման հսկառակ ուղղությամբ (նկ. 2.6): Հայտնի է նաև G5 (կամ P4) տեսակի աղացը, որն աշխատում է նույն սկզբունքով, սակայն այս տեսակի աղացում հնարավոր է միմյանցից անկախ փոփոխել տարաների և սկավառակի պտտման արագությունները: Երկու դեպքում էլ պտտման արագությունները կազմում են թույլեղմ մոտ մի քանի հարյուր պտույտ:

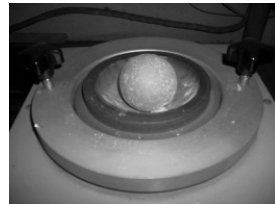


Նկար 2.6. Մոլորակային գնդադաշի գծապատկերը (շախից) և իրական տեսքը (աջից)

2.2.5.Թրթռադաշներ

Նման աղացներից է Spex 8000, որում տարաները 3 փոխադրահայաց ուղղությամբ տատանվում են մոտ 20 Հց հաճախականությամբ: Գնդերը միմյանց բախվում են մի քանի մ/վ արագությամբ, իսկ բախումների հաճախությունը կազմում է մի քանի հարյուր Հերց (նկ. 2.7):

Թրթռադաշների առավելություններից կարելի է ընդգծել լիցքավորման բարձր գործակիցը (80-85%), մանրացման համար պահանջվում է նկատելիորեն քիչ ժամանակ (0.1-2 ժամ): Թերություններից է խառնման ժամանակ բավականին բարձր անհամասեռությունը ($V_{\text{սնն.}} > 15\%$):



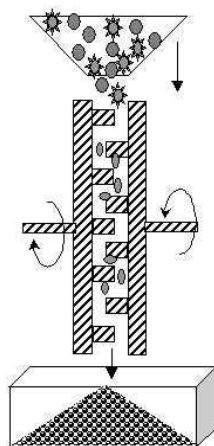
Նկար 2.7. Թրթռադաշի տեսքը

2.2.6. Մանրագրիչ, փիրիչ աղացներ

Նման աղացներում (նկ. 2.8) փոշենման նյութը լիցքավորման բունկերից կառավարվող արագությամբ (կարգավորվում է թողիչ

անցքի միջոցով) լցվում են հակառակ ուղղություններով բարձր արագությամբ պտտվող սկավառակների վրա (օգտագործվող շարժիչների պտտման անկյունային արագությունը կազմում է մոտ 50000 պտտ/րոպե և ավելի):

Նշված պտտոտակների վրա կան հատուկ կարծր մատեր կամ թիակներ: Յուրաքանչյուր հատիկ բախվում է նշված ելունդների հետ, հետևաբար մինչ դուրս գալը անցնելով բոլոր պտույտները՝ հատիկները ունենում են առավելագույն գծային արագություն, ինչի շնորհիվ ենթարկվում են առավելագույն բարձր էներգիական ազդեցության: Այս եղանակով մանրացումը հանգեցնում է ոչ միայն փոշու մանրացվածության աճին, այլ նաև փոշին ենթարկվում է հավելյալ մեխանիկական ակտիվացման, ինչը նպաստում է ստացվող փոշու հետագա եռակալմանը կամ արագացնում է պինդ ֆազային ռեակցիաները:



Նկար 2.8.
դեգինդերատորային աղացի
գծապատկերը

2.3. Պինդ նյութի դասակարգում՝ ըստ հատիկների չափսի: Փոշու հատիկային չափսի որոշումը

Որոշակի հատիկայնությամբ նյութի ստացման համար պահանջվում է իրականացնել տեսակավորում ըստ հատիկի չափսի: *Փոշու հատիկային չափսի (հատիկաչափաչին բաղադրություն) ասելով՝ հասկանում են փոշենման նյութում մասնիկների կշռային բաժինները՝ ըստ դրանց չափսերի:* Սովորաբար փոշու հատիկային չափսը ներկայացվում է հիստոգրամների, գրաֆիկների կամ աղյուսակների տեսքով: Նման կախումները լինում են ընդհատ կամ անընդհատ: Ընդհատ բաշխման դեպքում վերցվում են առանձին ընդհատ միջակայքեր, և ցույց է տրվում տվյալ միջակայքում պարունակվող մասնիկների քանակը: Անընդհատ բնույթի կախումը ներկայացվում է բաշխման կորի տեսքով: Տեխնոլոգիայում կիրառվում է փոշիների հատիկային չափսի որոշման երկու հիմնական եղանակ՝ նստեցման (հեղուկաբախշական (հիդրավլիկ) կամ սեդիմենտացման) և մաղային: Նստեցման եղանակով հիմնականում բաժանում են 40 մկմ-ից փոքր չափս ունեցող մանր փոշիները, իսկ 40 մկմ-ից խոշոր փոշիները բաժանում են մաղային անալիզի միջոցով:



Նկար 2.9. Մաղեր և մաղող սարք

Որոշ փոշիների համար մշակվել և հաստատվել են հատիկաչափային բաղադրության հատուկ չափորոշիչներ: Աղյուսակ 2.3-ում բերված են ստանդարտ հղկող փոշիների (արհեստական ավաատ, կորունդ, կարբորունդ և այլն) հատիկաչափական արժեքներն ըստ համապատասխան չափանիշի (ГОСТ –ի):

Աղյուսակ 2.3. Փոշու հատիկների միջին չափսերի արժեքները և դրանց նշանակումները

Հատիկների միջին չափսը, մմ	Նշանակումն ըստ ГОСТ-ի
0,35—0,25	No.25
0,25—0,20	No.20
0,20—0,12	No.12
0,12—0,08	No.8
0,08—0,06	No.6
0,04	M40
0,028	M28
0,02	M20
0,014	M14
0,01	M10
0,007	M7

2.3.1. Նստեցման անալիզ

Նստեցումը երևույթ է, երբ կախությամբ հատիկները ծանրության, կենտրոնախույս կամ էլեկտրամագնիսական ուժի ազդեցության տակ ձգտում են նստել:

Նստեցումը վերաբերում է տարբեր չափսի մասնիկներին, այդ թվում՝ քարի մեծ կտորին, որը ընկնում է ջրի մեջ, փոշու կախությին կամ բջջային կախությներին, որոնք պարունակում են այնպիսի միամոլեկուլներ, ինչպիսիք են սպիտակուցները: Անգամ

փոքր մոլեկուլներ, ինչպիսին է, օրինակ, ասպիրինը, հնարավոր է նստեցնել, չնայած այս դեպքում բավականին դժվար է օգտագործել համապատասխան ուժ՝ լրիվ նստեցման համար:

Նստեցման անալիզը հնարավորություն է ընձեռում գնահատելու ինչպես հատիկների միջին մանրասփռվածությունը (average characteristics of the dispersion), այնպես էլ մասնիկների հատիկների չափսի բաշխվածությունն ըստ զանգվածի կամ չափսի: Նստեցման անալիզի ժամանակ որոշում են նստեցման արագությունը և նստեցման-դիֆուզման կամ նստեցման հավասարումը:

Զգողականության դաշտով նստեցման անալիզը օգտագործում են այնպիսի կախությունների և էմուլսիաների համար, որոնցում հատիկի չափսը տատանվում է 10^{-2} - 10^{-4} սմ տիրույթում: Այս դեպքում սովորաբար գնահատում են նստեցման արագությունը:

Բարձր մանրասփռվածությամբ համակարգերը, որոնցում հատիկների չափսը փոքր է 10^{-4} սմ-ից, նորմալ ձգողության պայմաններում չեն ենթարկվում նստեցման: Այս դեպքում նստեցման անալիզը իրականացնում են կենտրոնախույս ուժի ազդեցության տակ: Նստեցման համար կենտրոնախույս ուժի օգտագործումը առաջին անգամ առաջարկվել է Ա. Վ. Դումանսկու կողմից 1912 թ.: Կենտրոնախույսակի (ցենտրիֆուգ) օգտագործման դեպքում հնարավոր է ստանալ տասնյակ ու հարյուր հազարավոր անգամ ավելի մեծ ուժ, քան սովորական ծանրության ուժն է: Այս դեպքում հնարավոր է ոչ միայն նստեցնել նուրբ կոլոիդային համակարգերը, այլ նաև մեծ մոլեկուլային զանգված ունեցող մոլեկուլները: Նստեցման հաստատումը, որը նստեցման արագության հարաբերությունն է կենտրոնախույս ուժի դաշտի արագացմանը, օգտագործվում է դիսպերս համակարգի հատիկների բնութագրման համար: Նստեցման հաստատումի չափման միավորը **սվերդբերգն է** (Svedberg, 10^{-13} վ): Այս հաստատումը կախված է հատիկի զանգվածից ու ձևից և սպիտակուցների համար տատանվում է 1-ից 200 սվերդբերգի տիրույթում: Կենտրոնախույսակներում նստեցման

արագությունը կամ նստեցման հավասարումը որոշվում է օպտիկական եղանակով: Այս դեպքում գրանցվում է կոլոիդ համակարգի լուծույթի անդրադարձող (refractive) կամ անցնող (transmittance) ինդեքսի փոփոխությունը:

Ծանրության ուժի ազդեցությամբ նստեցման անալիզը օգտագործվում է հողի և փոշու (նաև արդյունաբերական փոշու) հատիկների չափսի, իսկ կենտրոնախույս ուժի ազդեցությամբ նստեցման անալիզը՝ տարբեր պոլիմերների, այդ թվում՝ նաև կենսապոլիմերների մոլեկուլային զանգվածի և համասեռության որոշման համար:

2.3.2. Մաղային անալիզ

Սույն բաժինը նպատակ ունի ծանոթացնելու փոշիների հատիկաչափսային բաղադրության որոշման մաղային եղանակին: Այս եղանակը հնարավորություն է տալիս հետազոտվող փոշին բաժանելու առանձին ընդհատ մասնաբաժինների՝ մաղերի ստանդարտ հավաքածուների միջոցով: Յուրաքանչյուր հավաքածու կարող է պարունակել մեկ տասնյակից ավելի տարբեր չափսի անցքերով մաղեր:

2.4. Փորձնական մաս

2.4.1. Հանքանյութի փոշու հափհկաչափսային բաղադրության որոշումը

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքեր՝

- հանքանյութ (քվարցային ավազ),
- տեխնիկական կշեռք,

- գնդադաց,
- մաղերի հավաքածու:

Փորձի իրականացում

Քվարցային ավազից կշռել 0.3 կգ, կատարել հատիկաչափական անալիզ և տեղափոխել նախօրոք լավ մաքրված չժանգոտվող պողպատից պատրաստված գնդադացի թմբուկի մեջ: Ավելացնել պողպատյա գնդիկներ, որոնք պետք է նախապես խնամքով մաքրել: Գունդ-փոշի հարաբերակցությունը պետք է կազմի 4:1: Յուրաքանչյուր 0.5 ժ-ը մեկ համել թմբուկը, բացել, փոշին առանձնացնել գնդիկներից և փոշուց վերցնել 50գ՝ հատիկաչափային անալիզի ենթարկելու համար:

2.4.2. Հատիկաչափական անալիզ

Վերցնել մաղերի 021 տեսակի հավաքածու, մաղերը դասավորել փոքրից մեծ հաջորդականությամբ և ներքևում դնել թասը: Մանրացրած փոշին լցնել վերևի մաղի վրա, փակել բերանը կափարիչով և տեղափոխել թափահարող սարքի վրա: Տասը ըոպե թափահարելուց հետո սարքն անջատել, մաղերն առանձնացնել և կշռել յուրաքանչյուր մաղի վրայի մնացած փոշին: Հաշվարկել յուրաքանչյուր մասնաբաժնի կշռային բաժինը ըստ տրված ձևի՝

Ըստ մաղերի ցանցերի չափսերի՝

<u>Մասնաբաժինը</u>	<u>Քանակը, գանգ. %</u>
005 - 01	X ₁
01 - 02	X ₂
02 - 0315	X ₃
0315 - 04	X ₄
04 - 1,0	X ₅
1,0 - 1,6	X ₆

1,6 - 2,5

x_7

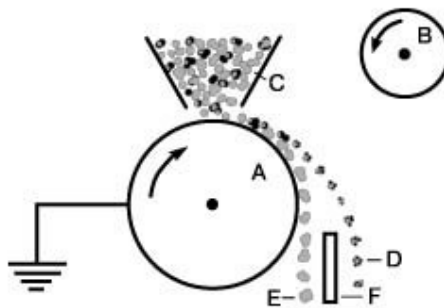
> 2,5

x_8

Ստացված տվյալներից ելնելով՝ համակարգչի MS Excel կամ գրաֆիկական այլ ծրագրի օգնությամբ կառուցել հանքանյութի հատիկաչափական բաղադրության հիստոգրամը, տպագրել և անցկացնել աշխատանքային տետր: Գնահատել մանրացման աստիճանի կախվածությունը ժամանակից:

Հումքի հարստացման եղանակները: Ֆլոտացում

Օգտակար բաղադրիչների պարունակությունը բնական հումքում արդյունավետ օգտագործման համար հաճախ լինում է անբավարար: Այդ իսկ պատճառով կատարվում է հումքի նախնական հարստացում, այսինքն՝ դրա մեջ արժեքավոր բաղադրիչի տոկոսային պարունակության բարձրացում կամ հումքի բաժանում տարբեր բաղադրիչների, որոնք կարող են տարբեր արտադրությունների համար հանդիսանալ հումք: Հարստացման համար կիրառվում են տարբեր եղանակներ և սարքավորումներ: Պինդ նյութերի հարստացման համար կիրառվում են մեխանիկական եղանակներ, որոնցից են նյութերի մաղումը, որն անվանում են քարային մաղում, քաց և չոր ձգողականության (գրավիտացային) եղանակը, էլեկտրամագնիսական հարստացումը, էլեկտրաստատիկ հարստացման եղանակը և ֆլոտացման եղանակը: Նկար 3.1-ում տրված է ձգողականության եղանակով հանքանյութի բաժանման գծապատկերը.

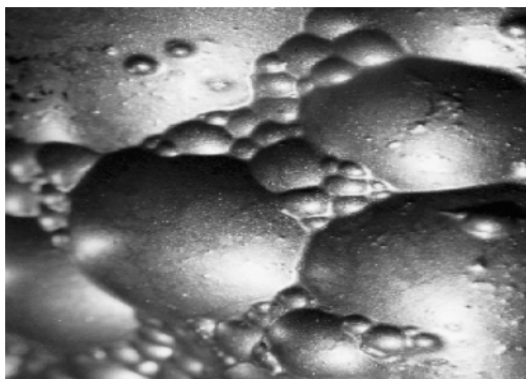


Նկար 3.1. Ձգողականության եղանակով հանքանյութի բաժանման գծապատկերը

3.1. Ֆլոտացում

Ֆլոտացումը անհամասեռ փոքրիկ պինդ մասնիկների խառնուրդի բաժանումն է՝ հիմնված ջրով տարբեր թրջելիության վրա: Ընդ որում՝ վատ թրջվող մասնիկները մղվում են հեղուկի մակերևույթ՝ օդի պղպջակների հետ առաջացնելով «հանքայնացված» փրփուր (նկ. 3.2): Ֆլոտացումը տարածված եղանակ է հանքահարստացման, բազմամիներալային հումքը ըստ բաղադրիչների բաժանման և քիմիական տեխնոլոգիական գործընթացներում պինդ ֆազի բաժանման համար:

Ջրավախ (հիդրոֆոբ) և ջրասեր (հիդրոֆիլ) մասնիկների բաժանումը տեղի է ունենում երկու ֆազերի (հեղուկ/գազ) բաժանման մակերևույթին դրանց տարբեր կաչողականության հաշվին: Ավելի տարածված է փրփուրային ֆլոտացումը որի դեպքում համակարգի ջրավախ մասնիկները կաչում են օդի պղպջակներին և միասին բարձրանում ֆազերի բաժանման մակերևույթ՝ հավաքվելով փրփուրի մեջ (փրփուրային արգասիք)*:



Նկար 3.2. «Հանքայնացված» փրփուրի տեսքը

* Մյուս ֆազը արդյունաբերության մեջ անվանում են խույս (պուլպ), որը չոր խտանյութի և ջրի 1:3 (ջրի պարունակությունը կարող է լինել ավելի շատ) հարաբերակցությամբ խառնուրդն է:

Չրով լավ թրջվող ջրասեր մասնիկները կախույթի ձևով մնում են ֆլոտացման խցում (խցիկային արգասիք): Փրփուրային արգասիքը անվանում են ֆլոտացման խտանյութ, որի մեջ գտնվում է օգտակար (նպատակային) միներալը, իսկ խցիկային արգասիքները՝ ֆլոտացման պոչեր: Որոշ դեպքերում փրփուրի մեջ անցնում են պոչերը, իսկ խտանյութը անջատում են խցիկային կախույթից: Հնարավոր է նաև ընտրողական ֆլոտացում, որի ժամանակ ոչ միայն խտանյութն անջատվում է պոչերից, այլ նաև այն բաժանվում է մի քանի բաղադրիչների:

Գոյություն ունեն ֆլոտացման նաև այլ եղանակներ՝ թաղանթային, յուղային, նստվածքային, իոնային: Ֆլոտացման եղանակներից ամենակիրառվողը փրփուրայինն է: Պինդ մասնիկների կաշումը օդի պոպջակներին ինքնաբերաբար ընթացող գործընթաց է, որի ժամանակ փոքրանում է մակերևույթի Գիբսի էներգիան (ΔG): ΔG -ի նվազումը հաշված նոր առաջացող պինդ ֆազ-գազ (պ-գ) բաժանման մակերևույթի 1սմ^2 համար արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$\Delta G = \gamma_{h-q} \{ [(S_{h-q} - S'_{h-q})/S_{u-q}] - \cos\theta \}, \quad (3.1)$$

որտեղ γ_{h-q} -ն հեղուկ-գազ բաժանման 1սմ^2 մակերևույթի Գիբսի էներգիան է, S_{h-q} և S'_{h-q} -ն հեղուկ-գազ բաժանման մակերևույթի մակերեսներն են պինդ մասնիկները պոպջակին կաշելուց առաջ և հետո, S_{u-h} -պինդ-գազ բաժանման մակերևույթի մակերեսն է, θ -ը՝ թրջման եզրային անկյունը: Թերմոդինամիկական հավասարակշռության դեպքում

$$\gamma_{h-q} \cos\theta = k(\gamma_{u-q} - \gamma_{u-h}), \quad (3.2)$$

որտեղ k -ն իրական և թվացյալ մակերևութների հարաբերությունն է: Քանի որ մասնիկների չափսերը պոպջակի չափսերի համեմատ շատ փոքր են և $(S_{h-q} - S'_{h-q}) \approx S_{u-q}$, ապա (3.1) հավասարումը կարելի է փոխարինել (3.3) մոտավոր հավասարումով.

$$\Delta G = \gamma_{h-q}(1 - \cos\theta) \quad (3.3)$$

Այստեղից հետևում է, որ մասնիկը ջրով լրիվ թրջվելիս պետք է $\theta=0$, և հետևապես $\Delta G=0$: Նշանակում է, որ մասնիկի կաշեղը պղպջակին հնարավոր է, եթե $\theta>0$: Ինչքան մասնիկը ջրավախ է, այնքան արագ և ամուր է կաշում պղպջակին: θ -ի մեծ արժեք ունեցող նյութերը բնականից ֆլոտացվող են: Օրինակ՝ ծծումբը, որի համար $\theta=85\div 88^\circ$: Անօրգանական նյութերի մեծամասնության համար ջրով թրջման եզրային անկյունը մեծ չէ, օրինակ՝ CaCO_3 -ի համար այն $35\text{-}45^\circ$ է, SiO_2 -ի համար՝ $21\text{-}26^\circ$, FeS_2 -ի համար՝ 30° և այլն: Նման նյութերի ֆլոտացումը իրականացվում է միայն հատուկ նյութերի օգնությամբ:

Եզրային անկյունը կարող է տարբեր լինել նույնիսկ նույն նյութի տարբեր նմուշների համար, որը պայմանավորված է դրանց մակերևույթի վիճակով և միջավայրից: Եզրային անկյունը, որն անհրաժեշտ է մասնիկը պղպջակին ամրացնելու համար, կախված է մասնիկի զանգվածից և պղպջակի չափսերից: Այդ կախվածությունը տրվում է հետևյալ մոտավոր հավասարմամբ.

$$\theta = k\sqrt{m/z}, \quad (3.4)$$

որտեղ m -ը մասնիկի կշիռն է ջրում, r -ը պղպջակի շառավիղը, k -ն գործակից է:

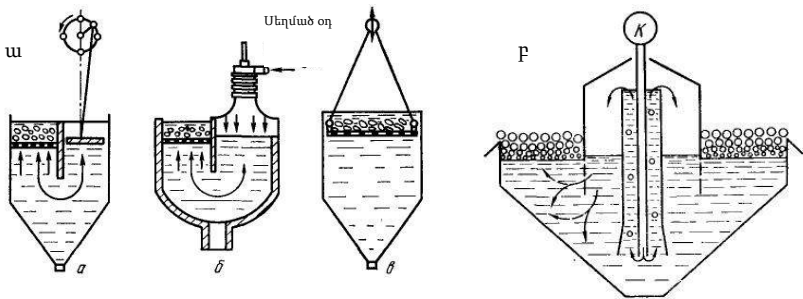
Ֆլոտացման արդյունավետությունը էապես կախված է մասնիկների զանգվածից և չափսերից: Պարզված է, որ մեծ արագությանը և օժանդակ նյութերի քիչ ծախսով ֆլոտացվում են 20-100 մկմ չափսերով մասնիկները: Մասնիկի փոքր խտությունը հանգեցնում է դրա չափսերի փոքրացման, իսկ ջրավախության (հիդրոֆորության) աճը՝ չափսի մեծացման: Չափսը մեծանում է դրա ջրավախության աճով և փոքրանում խտության փոքրացումով:

Հանքանյութերի ֆլոտացման համար մշակված է երկու հիմնական եղանակ.

- Լուծված գազի եղանակ, շարժաթիակով խառնում (Dissolved gas, растворённый газ, impeller agitation)- գազը ճնշման տակ ներմղվում է տարայի հատակ, որտեղ շարժաթիակը արագ

միախառնում է բարձրացող պղպջակները մասնիկների հետ (նկ. 3.3 ա):

• Ինքնահարուցված գազի եղանակ, շարժաթիակով խառնում (Self-induced, impeller agitation) - շարժաթիակը տեղադրվում է հեղուկի մեջ այնպես, որ դրա պտտման ժամանակ միջավայրի գազը ներմղվում է հեղուկի մեջ և առաջացնում պղպջակներ, որոնք հավում են շարժաթիակի կողմից խառնված մասնիկների հետ գործընթացի առավել դինամիկ հատվածում (նկ. 3.3 բ):



Նկար 3.3. Ֆլուացման լուծված գազի (ա) և ինքնահարուցված գազի (բ) եղանակների գծապատկերները

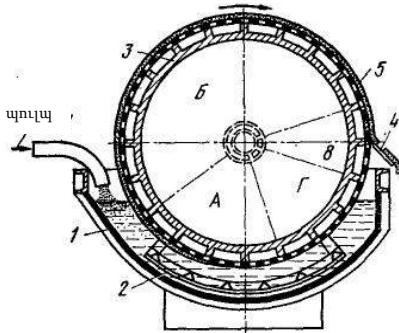
Մասնիկների պղպջակների նկատմամբ խնամակցությունը մեծացնելու համար օգտագործվում են ազդանյութեր, որոնք ստորաբաժանվում են հինգ խմբերի՝

1. հավաքողներ (collection),
2. կարգավորիչներ (conditioning),
3. փրփրագոյացնողներ (frothing),
4. ափսիվացնողներ (levitation),
5. ճնշողներ (depressant):

Յուրաքանչյուր խմբին պատկանող նյութերը երբեմն կարող են ունենալ մեկից ավելի նշանակություն:

3.1.1. Փրփրագոյացնողներ

Սրանք նյութեր են, որոնց մոլեկուլները միաժամանակ պարունակում են բևեռային և ոչ բևեռային խմբեր: Փրփուրների հիմնական նպատակը միներալային պղպջակների կրելն է մինչև



Նկար 3.4. Ֆլոտացման ընթացքում ավազանից փրփուրին հեռացնող բմբուկի ընդլայնական կտրվածքը

ֆլոտացման մեքենան այն կհեռացնի ավազանից (նկ 3.4): Սովորաբար որպես փրփրագոյացնողներ օգտագործում են սալիրտներ, սոճու խեժ (*pine oil*, *хвойное масло*, *скипидар*), կրեզոլաթթու (*cresylic acids*, *крезиловая кислота*), նիվենու խեժ (*eucalyptus oil*, *эвкалиптовое масло*) և քափուրայտուղ (կամֆարայի յուղ)

(*camphor oil*, *камфорное масло*), որը թեթևակիորեն լուծվում է ջրում: Որպես լուծվող փրփրագոյացնողներ՝ մեծ մասամբ օգտագործում են պրոպիլենի ալկիլ և ֆենիլ եթերներն ու պոլիպրոպիլենի գլիկոլը:

3.1.2. Հավաքիչներ

Սրանք նյութեր են, որոնք ընտրողաբար նստում են ֆլոտացվող հիդրոֆոբ մասնիկների (*water-repelling agent*, *гидрофобная добавка*) վրա և ամուր կաշում օդի պղպջակներին: Հավաքիչները սովորաբար ստորաբաժանում են՝ կատիոնային, անիոնային և ոչ-իոնային: Որպես օրինակ կարող են լինել քսանտատները

(*xanthates- a salt or ester of xanthic acid*), դիթիոֆոսֆատները (*dithiophosphates*), թիոկարբոնիլիդները (*thiocarbonilides, муокарбанилид*) և թիոնոկարբոնատները (*thiono-carbonates*), որոնք անիոնային հավաքիչներ են: Ճարպաթթուն և օճառը նույնպես անիոնային հավաքիչներ են, ամինային աղերը՝ կատիոնային հավաքիչներ, իսկ օքսիէթիլացված սպիրտները, պարզ ու բարդ եթերները, միտրոմիացությունները ոչ իոնային հավաքիչներ են:

3.1.3. Ճնշողներ

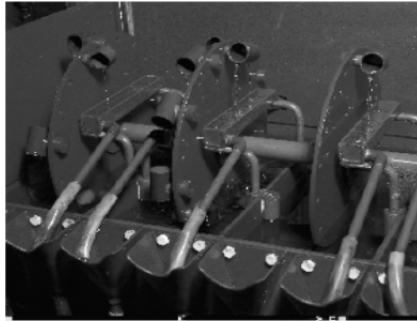
Որպես **ճնշողներ**՝ հիմնականում օգտագործում են անօրգանական աղերը, որոնք հավաքիչների հետ մրցում են սուլֆիդային մակերևույթի վրա կլանվելու համար: Սա հնարավորություն է տալիս բաժանելու մի սուլֆիդային հանքը մյուսից: Օրինակ՝ հիմնային լուծույթում NaCN -ի ավելացումը կանխում է քսանտատով սֆալերիտի (սֆալերիտ (*sphalerite*) հանքաքար է, որի հիմնական բաղադրիչը ցինկի սուլֆիդն է) և պիրիտի ֆլոտացումը, բայց չի ազդում գալենիտի (*galena, soft blue-grey mineral, lead sulfide, a major source of lead*), որի հիմնական բաղադրիչը կապարի սուլֆիդ է, ֆլոտացման վրա: Դրա շնորհիվ հնարավոր է ստանալ գալենիտի բարձր պարունակությամբ խտանյութ: Յիանիդը մշտական ազդեցություն չունի սֆալերիտի ֆլոտացիայի վրա, այսպես՝ լուծույթին CaSO_4 ավելացնելուց հետո հնարավոր է քսանտատով ֆլոտացնել նաև սֆալերիտը:

3.1.4. Ակտիվացնողներ

Նյութեր են, որոնք ակտիվացնում են սուլֆիդների մակերևույթները՝ փրփրագոյացնողների և հավաքիչների կլանումը մե-

ծացնելու համար: Ամենատարածված օգտագործվող ակտիվացնողը CaSO_4 -ն է: Օրինակ՝ քսանտատը որպես հավաքիչ օգտագործելիս աֆալերիտին նկատելիորեն չի փրփրեցնի, բայց խյուսին CaSO_4 ավելացնելուց այն փոխում է աֆալերիտի մակերևույթը՝ դարձնելով դրան CuS -ի նման: Դրանից հետո քսանտատը հեշտությամբ փրփրեցնում է ակտիվացված աֆալերիտին, ինչպես CuS -ին:

Ֆլոտաագդանյութերը տրվում են համակարգ հատուկ նախագծված սարքի օգնությամբ (նկ. 3.5):



Նկար 3.5. Ֆլոտաագդանյութերի բաժնավորիչ

Հարստացման ժամանակ կարևոր նշանակություն ունեն այնպիսի գաղափարները, ինչպիսիք են՝ խտանյութի ելքը, կորզման աստիճանը և արժեքավոր տարրի խտացման աստիճանը:

Խտանյութի ելք կոչվում է ստացված խտանյութի զանգվածի հարաբերությունը վերցված հանքի զանգվածին (%):

Խտացման աստիճան կոչվում է խտանյութի մեջ տարրի տոկոսային պարունակության հարաբերությունը հանքում դրա պարունակությանը:

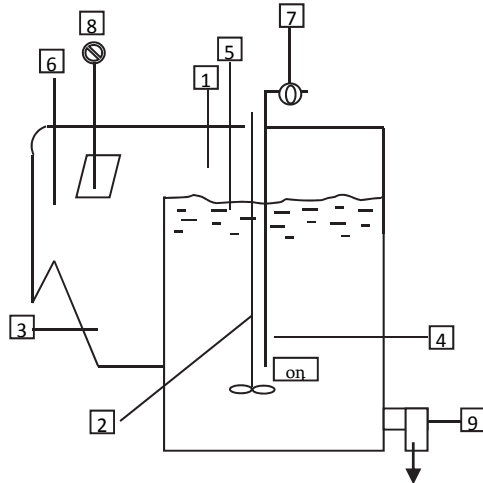
Կորզման աստիճան կոչվում է կորզված տարրի քանակության հարաբերությունը հանքում եղած քանակությանը:

Օրինակ՝ 2% ցինկ պարունակող 6տ հանքի հարստացման ընթացքում ստացվել է 350կգ 25% ցինկի պարունակությամբ խտանյութ: Որոշել.

- խտանյութի ելքը՝ $350 \cdot 100 / 6000 = 5.8\%$,
- ցինկի խտացման աստիճանը՝ $25 / 2 = 12.5$:

Օգտագործումը.

Ֆլոտացման եղանակը մշակվել է որպես միներալների բաժանման եղանակ և կարող է կիրառվել Cu, Pb, Zn, Fe, Mo, Co, As և Ni-ի սուլֆիդների բաժանման համար: Ֆլոտացումը օգտագործվում է նաև ոչ սուլֆիդային հանքերի բաժանման համար, ինչպեսիք են՝ ֆոսֆատները, NaCl, KCl, երկաթի օքսիդ,



Նկար 3.6. Ֆլոտացնող սարքի գծապատկերը

կրաքար, դաշտային սպաթը, ֆտորիդները, քրոմիտը, վոլֆրամատը, սիլիցիումի օքսիդը, քարածուխը: Ֆլոտացումն օգտագործվում է նաև ոչ միներալների բաժանման համար, քափոցների մշակման ժամանակ, մասնավորապես նավթից աղտոտված ջրերի մաքրման ժամանակ: Նկար 3.6-ում պատկերված է ֆլոտացնող սարքի ուղղահայաց կտրվածքի գծապատկերը: Սարքի հիմնական մասը խցիկն է (1), ներքևի բաժնում (2) պտտատակային խառնիչի օգնությամբ ընթանում է ուժգին խառնման գործընթաց: Խառնվում են ֆլոտացման կախույթը և օդը, որի արդյունքում տեղի է ունենում հեղուկի փրփրումը: Կախույթը տրվում է (3)

խողովակից, իսկ օդը (7) բացված ծորակից ներծծվում է (4) խառնիչի խողովակի միջոցով:

Խցիկի վերևի մասում համեմատաբար հանգիստ վիճակում փրփուրը հանդարտվում է և այնուհետև ֆլոտացվող միներալի հետ հավաքվում (5) վերին շերտում, և փրփրահան (8) հարմարանքի միջոցով լցվում (6) խցի մեջ՝ խտանյութի հավաքատեղը: Կախության մի մասը, որը պարունակում է դատարկ (փուչ) ապար, 9-րդ խցիկի միջոցով դուրս է մղվում սարքից:

3.2 Փորձնական մաս

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ՝

- CuS պարունակող հանքանյութ
- վայրկենաչափ,
- ֆլոտացման սարք,
- բաժակներ,
- առարկայական ապակի,
- քամիչ,
- կշեռք,
- չորանոց:

Փորձի իրականացում

Ֆլոտացման համար վերցնում են 3-5գ մանրացված հանքանյութ, որը պարունակում է 0.1-0.2% պղնձի սուլֆիդ և ավելացնում 300մլ ջուր: Ստացված կախությունը լցնում են ֆլոտացնող մեքենայի ընդունարան (նկ. 3.6): Մինչև մեքենայի բեռնավորումը միացնում են շարժիչը՝ փակելով օդի ծորակը: Ընդունարանից որոշակի քանակությամբ ներծծվում է ֆլոտացման ազդանյութը: Խառնումը կատարում են 5 րոպե, որից հետո բացում են 7 ծորակը, օդը ներս է մտնում, և միացնում են վայրկենաչափը: Կախության

մակարդակը պահում են հաստատուն՝ շարունակաբար ավելացնելով ջուր: Ինչպես փորձի սկզբում, այնպես էլ փորձի ընթացքում, ջրի քանակությունը չափվում է: Խտանյութը հավաքվում է բաժակում: Փորձի ավարտը որոշում են տեսանելի ձևով՝ փրփուրի գույնի պարզեցմամբ կամ փրփուրի հատիկավոր նյութի բնույթով (առարկայական ապակու վրա): Ֆլուտացման վերջում կանգնեցնում են վայրկենաչափը, փակում են օդի ծորակը, բացում են սարքի ներքևի մասում գտնվող ծորակը, որի միջոցով ստացված մնացորդները հավաքում են բաժակի մեջ և անջատում շաքիչը:

Ստացված խտանյութը և մնացորդը քամում են, այնուհետև չորացնում ու կշռում: Օգտակար բաղադրիչի քանակը կշռվածքում որոշում են քիմիական անալիզով:

Պղնձի որոշումը կատարում են յոդաչափական եղանակով: Նմուշը (0,1-0,2գ) մշակում են խիտ ազոտական թթվով, հետո ավելացնում 5մլ նոսր ծծմբական թթու և բաժակի պարունակությունը գոլորշիացնում էլեկտրասալիկի վրա մինչև ծծմբական թթվի սպիտակ գոլորշիների գոյացումը: Բաժակի պարունակությունը սառեցնում են, նոսրացնում ջրով և տաքացնում մինչև պղնձի սուլֆատի լրիվ լուծվելը: Պղնձի աղի ծծմբաթթվական լուծույթը չեզոքացնում են ամոնիակով մինչև պղնձի ամֆակատի կոմպլեքսին հատուկ երկնագույն գույնի գոյացումը: Գունավորված լուծույթին ավելացնում են քացախաթթու մինչև ինտենսիվ գույնի առկայությունը: Դրանից հետո ավելացնում են ևս 3-4մլ 80%-ոց քացախաթթու: Լուծույթը սառեցնում են մինչև սենյակային ջերմաստիճան, ավելացնում են 0,1-0,2 գ NaF (կամ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), հետո քիչ քանակությամբ լուծված 3-4գ կալիումի յոդիդ:

Բաժակի պարունակությունը լավ խառնում են և 2-3 րոպե հետո, անջատվող յոդը տիտրում 0.1Ն-ոց նատրիումի թիոսուլֆատով: Երբ խառնուրդի մուգ գույնը դառնում է դեղին, ավելացնում են 2-3 մլ օսլայի լուծույթ և շարունակում տիտրումը այնքան, մին-

չև 1 կաթիլ թիոսուլֆատի ավելացումից չնկատվի գույնի վերոհիշյալ փոփոխությունը:

Պղնձի տոկոսային պարունակությունը որոշում են հետևյալ բանաձևով.

$$\text{Cu}(\%) = v \cdot 0.1 \cdot 63.5 \cdot 100 / g, \quad (3.5)$$

որտեղ 0.1-ն մատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթի նորմալությունն է, 63.5-ն՝ պղնձի գ/էկվ, g-ն՝ կշռվածքը գրամներով, v-ն՝ մատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթի ծավալը, որը ծախսվել է տիտրման վրա, մլ:

3.2.1 Փորձնական տվյալների մշակում

Լրացնել աղյուսակ 3.1-ը և օգտագործել տվյալները: Օգտակար բաղադրիչի կորզման աստիճանը ֆլոտացման դեպքում որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$K = (\gamma \cdot c / b) \cdot 100\%, \quad (3.6)$$

որտեղ γ -ն գործակից է, որը հաշվի է առնում օգտակար բաղադրիչի պարունակությունը խտանյութում:

Օգտակար բաղադրիչի պարունակությունը մնացորդում որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$K = ((b - \gamma \cdot c) / b) \cdot 100\% \quad (3.7)$$

Ջրի տեսակարար ծախսը ֆլոտացման ժամանակ հաշվում են հետևյալ բանաձևով.

$$q = w / (a + b) \quad (3.8)$$

Սաքքի արտադրողականությունը ըստ էլային հումքի որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$Q = 0.06 \cdot (a + b) / \tau \quad (3.9)$$

Բոլոր փորձնական տվյալները և հաշվարկները գրվում են աղյուսակում.

Աղյուսակ 3.1. Փորձնական փվյալների գրանցման աղյուսակ

N	Մեծությունների անվանումը	Չափի միավոր	Նշանակումները	Թվային արժեքները
1	Դատարկ ապարի քանակը փորձանմուշում	գրամ	a	
2	Օգտակար բաղադրիչի քանակը փորձանմուշում	գրամ	b	
3	Ֆլոտացման տևողությունը	րոպե	τ	
4	Չոր խտանյութի կշռվածքը	գրամ	c	
5	Չոր մնացորդի կշիռը	գրամ	d	
6	Ֆլոտացման ժամանակ օգտակար բաղադրիչի կորզման աստիճանը	տոկոս	k	
7	Օգտակար բաղադրիչի քանակը մնացորդում	տոկոս	m	
8	Հարստացման աստիճանը	տոկոս		
9	Խտանյութի ելքը	տոկոս		
10	Ջրի ընդհանուր ծախսը	սմ ³	w	
11	Ջրի տեսակարար ծախսը	լ/կգ	q	
12	Սարքի արտադրողականությունն ըստ ելային հումքի	կգ/ժամ	Q	

Լաբորատոր աշխատանք 4

4.1. Կալիումի քլորիդի սպացումը սիլվինիտից

Սիլվինիտի քիմիկատեխնոլոգիական մշակման նպատակն է դրա բաղադրիչների (NaCl և KCl) լրիվ բաժանումը: Քանի որ սիլվինիտը NaCl -ի և KCl -ի համապատասխանաբար 75% և 25% մեխանիկական խառնուրդ է (նկ. 4.1.) և ոչ թե քիմիական միացություն, ապա դրանց բաժանումը հնարավոր է իրականացնել ոչ միայն տարբեր ջերմաստիճանում տարբեր լուծելիության աստիճան ունենալու շնորհիվ, այլ նաև ֆիզիկաքիմիական եղանակով:

Գոյություն ունեն սիլվինիտային հանքավայրեր, որոնցից և հիմնականում իրականացվում է դրա արդյունահանումը (նկ. 4.2):



Նկար 4.1. Սիլվինիտի բյուրեղ



Նկար 4.2. Միլվինիտի արդյունահանումը

Միլվինիտի վերամշակումը հիմնված է տարբեր ջերմաստիճաններում ջրում կամ աղային լուծույթներում համատեղ NaCl-ի և KCl-ի տարբեր լուծելիության վրա:

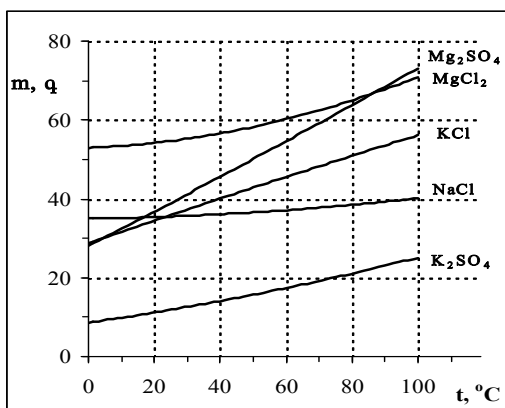
Նատրիումի, կալիումի և մագնեզիումի տարբեր աղերի (ծովային ծագման մատվածքի հիմնական բաղադրիչները) լուծելիության տվյալները բերված են աղյուսակ 4.1-ում և նկար 4.3-ում:

Աղյուսակ 4.1. Մի շարք բյուրեղների և սուլֆատների ջրում լուծելիության արժեքները (զանգվ. բաժին)

MgCl ₂	53.5	85.5*
MgSO ₄	31.5	79.9 [†]
KCl	32.0	56.6
NaCl	36.0	39.6
K ₂ SO ₄	9.7	26.2
CaSO ₄	0.25	0.18

* Այս քանակությամբ լուծվում է 116°C-ում

[†] Այս քանակությամբ լուծվում է 109°C-ում



Նկար 4.3. Ջրում աղերի լուծելիության ջերմաստիճանային կախվածության կորերը

Ելնելով դրանցում բերված տվյալներից՝ անհրաժեշտ է հատկապես ընդգծել հետևյալ հիմնական հանգամանքները, որոնցով պայմանավորված է KCl-ի անջատումը տարաբնույթ բնական աղերից.

1. ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց KCl-ի լուծելիությունը կտրուկ աճում է, մինչդեռ NaCl-ի լուծելիության աճը շատ աննշան է: Այսպես՝ 0-90°C տիրույթում NaCl-ի համար =3,6 գ, իսկ KCl-ի համար՝ 24,6 գ:

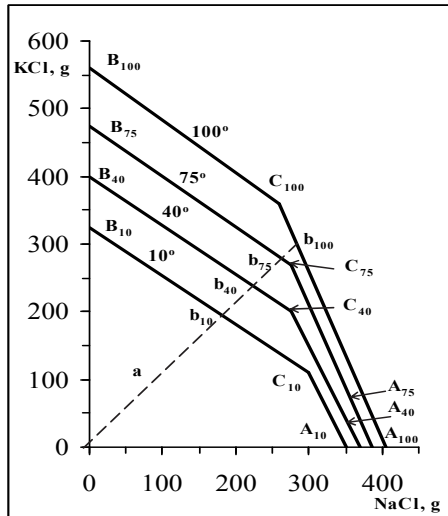
2. վերը քվարկած աղերից ջրում ամենաշատը լուծվում է MgCl₂-ը:

Փաստորեն՝ սիլվինիտից KCl-ի անջատումը իրականացվում է բարձր ջերմաստիճաններում դրա լուծմամբ և ջերմաստիճանի իջեցմամբ, որի հետևանքով KCl-ը բյուրեղանում է: Գործընթացի ժամանակ մշտապես շրջանառվում է NaCl-ով հագեցած լուծույթ: Սիլվինիտը լուծում են տաք լուծույթով, որը հագեցած է NaCl-ով և չհագեցած KCl-ով: Դրա հետևանքով սիլվինիտից KCl-ը անցնում է լուծույթ, իսկ նստվածքում մնում է NaCl-ը: Ստացված լուծույթի

սառեցումից անջատվում է KCl -ը: Մնացած լուծույթի հետագա տաքացումից այն դառնում է չհազեցած KCl -ի նկատմամբ, և այս ցիկլը կրկնվում է:

Այսպիսով՝ սիլվինիտային հանքից KCl -ի ստացումը լուծման և բյուրեղացման եղանակով բաղկացած է հետևյալ հիմնական գործողություններից.

1. KCl -ի բյուրեղացումից հետո ստացված տաք լուծույթով մանրացված սիլվինիտի լուծազատում (выщелачивание),
2. տաք մոխրաջրի (щелок) անջատումը $NaCl$ -ի թափոնակույտից և դրա պարզվածքազատում (декантация),
3. մոխրաջրի սառեցմամբ KCl -ի բյուրեղացում,
4. մայր լուծույթից KCl -ի բյուրեղների անջատում և դրանց չորացում,
5. մայր լուծույթի տաքացում և վերամղում ապարատ սիլվինիտի նոր բաժիններից KCl -ի լուծահանման համար:

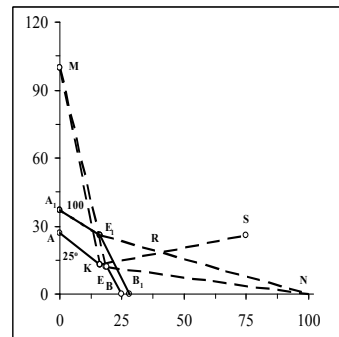


Նկար 4.4. $NaCl$ -ի և KCl -ի համապեղ լուծման իզոթերմները՝ 10, 40, 75, և 100°C ջերմաստիճանների համար

Գործողությունների անհրաժեշտ ցիկլը հաստատվում է տեսական և փորձնական ճանապարհով: Հաշվարկով ընտրվում է գործողությունների արդյունավետ ցիկլը, որի դեպքում ամենափոքր ծախսերի պայմաններում ստացվում է աղերի ամենամեծ ելքը: Հետո ստացված արդյունքները ստուգվում են փորձնականորեն:

Նկար 4.4-ում բերված են NaCl -ի և KCl -ի համատեղ լուծման 4 իզոթերմներ՝ 10, 40, 75, և 100°C ջերմաստիճանների համար: Ինչպես նախորդ, այնպես էլ այս նկարից երևում է, որ KCl -ի լուծելիությունը էապես կախված է ջերմաստիճանից, և դրա բարձրացմամբ լուծելիությունը մեծանում է, իսկ NaCl -ի լուծելիությունը գրեթե չի փոփոխվում: Երկու աղերի համատեղ հազեցման կետերը կամ իզոթերմի C էվտոնիկ կետն ընկած է AC և BC կորերի հատման կետում: AC կորը արտահայտում է NaCl -ով հազեցած լուծույթը, իսկ BC կորը՝ KCl -ով հազեցած լուծույթը: $OACB$ տիրույթի ներքին մասում ընկած կետերը արտահայտում են չհազեցած լուծույթը: Նկարում կորերի արտաքին տիրույթում հազեցումը պայմանավորված է KCl և NaCl հազեցած լուծույթներով կամ դրանց խառնուրդներով:

Նկար 4.4-ը հնարավորություն է ընձեռում հաստատելու KCl -ի և NaCl -ի բաժանման կարգն ու հերթականությունը լուծույթի տաքացման և սառեցման ժամանակ դրան պինդ KCl կամ NaCl ավելացնելիս: Այսպես՝ լուծույթի եռման ժամանակ մինչև դրա հազեցման տիրույթ, ջրի հեռացումը չի ազդում աղերի քանակական հարաբերակցության վրա: Եռման ճանապարհին արտահայտվում է ճառագայթով,



Նկար 4.5. $\text{KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ համակարգի լուծելիության իզոթերմներ 20°C -ում (AB կորը) և 100°C -ում ($A'B'$ կորը)

որն սկսվում է կոորդինատների սկզբնականից և անցնում մի կետով, որն արտահայտում է համակարգի նախնական վիճակը (օրինակ, a կետ): Գոլորշիացման ճառագայթի հատման կետերը հազեցման գծի հետ ցույց են տալիս, որ աղը սկզբից կանցնի նստվածք: 10°C -ում $b_{10}\text{C}_{10}$ գծով առաջինը անջատվում է KCl -ը, իսկ 100°C -ում $b_{100}\text{C}_{100}$ գծով՝ NaCl -ը: Հետագա գոլորշիացման դեպքում լուծույթի բաղադրությունը տեղաշարժվում է դեպի C կետը, որտեղ միաժամանակ սկսվում է երկրորդ աղի բյուրեղացումը: Այդ կետը հավասարաջերմային (իզոթերմիկ) գոլորշիացման վերջնական է (էվտոնիկ համակարգեր):

Նկար 4.4-ը ցույց է տալիս, որ 100°C -ում NaCl -ով և KCl -ով, հազեցված լուծույթի սառեցման դեպքում, ասենք մինչև 40°C , նստում է միայն KCl -ը՝ 147գ (359-212): Նկարից երևում է նաև, որ KCl -ի հազեցած լուծույթին պինդ NaCl ավելացնելու դեպքում, այն KCl -ին լուծույթից մասնակիորեն դուրս է մղում դեպի նստվածք: Բերված տվյալների հիման վրա կարելի է կառուցել սիլիվիմիտից կալիում քլորիդի բաժանման սկզբունքային սխեման: Նկար 4.5-ում բերված լուծելիության իզոթերմները գծապատկերը օժանդակում են դրան: Նկարում պատկերված է 25°C (AEB գիծ) և 100°C -ի ($\text{A}_1\text{E}_1\text{B}_1$ գիծ) իզոթերմները:

AEM եռանկյունում հազեցած լուծույթը, որի բաղադրությունը պայմանավորված է AE գծով, միախառնված են KCl -ի հետ, իսկ BEN եռանկյունում հազեցած լուծույթները, որոնց բաղադրությունը պայմանավորված է BE գծով, միախառնված են NaCl -ի հետ: MEN եռանկյունը արտահայտում է երկու աղերի խառնուրդները, որոնք գտնվում են 25°C -ում էվտոնիկ լուծույթների հետ հավասարակշռված վիճակում, որի բաղադրությունը որոշվում է E կետով: 100°C -ին համապատասխանող խառնուրդները արտահայտվում են $\text{A}_1\text{E}_1\text{M}$, $\text{B}_1\text{E}_1\text{N}$ և ME_1N եռանկյունիներով: E_1 կետը, որն արտահայտում է 100°C -ում երկու քլորիդներով հազեցումը, ընկած է AEM եռանկյան ներքին հատվածում: Հետևաբար՝ մինչև 25°C

սառեցնելու դեպքում այդ լուծույթից բյուրեղանում է միայն KCl -ը: E_1 լուծույթ հնարավոր է ստանալ $100^{\circ}C$ -ում ջրում կամ արդյունաբերությունում ստացվող այլ լուծույթում սիլվինիտի լուծմամբ:

$25^{\circ}C$ -ում E_1 լուծույթից KCl -ի բյուրեղացումը ընթանում է E_1K ճառագայթով, որն սկսվում է M ($100\% KCl$) կետից, ընդ որում՝ մայր լուծույթը կունենա K կետին համապատասխան բաղադրություն: KCl -ի բյուրեղների անջատման և K լուծույթը մինչև $100^{\circ}C$ տաքացման դեպքում հնարավոր է վերջինիս միջոցով կրկին անգամ մշակել սիլվինիտի նոր չափաբաժին և նորից ստանալ E_1 բաղադրությամբ լուծույթ: Մինչև $25^{\circ}C$ սառեցնելիս $NaCl$ -ի պարունակությունը չի փոփոխվում: Ակնհայտ է, որ K լուծույթով սիլվինիտի մշակման դեպքում, կլուծվի միայն KCl -ը: Հետևաբար, վերցնելով համապատասխան քանակությամբ K լուծույթ և սիլվինիտ՝ հնարավոր է լրիվությամբ անջատել KCl -ը $NaCl$ -ից և միաժամանակ վերականգնել E_1 լուծույթը: Այդ հարաբերությունը պետք է ընտրվի այնպես, որ սիլվինիտում KCl -ի ընդհանուր քանակությունը հավասար լինի KCl -ի այն քանակությանը, որը պետք է անջատվի բյուրեղացման ընթացքում:

Ընդունենք, որ սիլվինիտը պարունակում է $75\% NaCl$ և $25\%KCl$: Նկար 4.5-ի վրա դրա բաղադրությունը կարտահայտվի S կետով, որն ընկած է MEN (կամ ME_1N) եռանկյան MN կողի վրա: KS գիծը կարող է որպես K մայր լուծույթի և սիլվինիտի ցանկացած հարաբերակցությամբ խառնուրդ լինել: Մյուս կողմից, E_1 էվտոնիկ լուծույթի և պինդ $NaCl$ -ի խառնուրդի երկրաչափական տեղամասը արտահայտվում է E_1N ($N=100\%NaCl$) գծով: Երկու գծերի հատման կետը՝ R , տալիս է K լուծույթի և սիլվինիտի զանգվածային հարաբերակցությունը, որը $100^{\circ}C$ -ում ապահովում է KCl -ի ամբողջական լուծահանումը սիլվինիտից: Այդ փուլում մնում է միայն $NaCl$ -ը, որն այս կամ այն եղանակով անջատվում է E_1 լուծույթից, իսկ լուծույթը սառեցվում է KCl -ի բյուրեղացման համար: Այսպիսով՝ նկար 4.5-ի գծապատկերը հնարավորություն է

ընձեռում սիլվինիտից KCl-ի անջատման ժամանակ կազմելու գործողությունների հետևյալ հերթականություն.

1. NaCl-ով և KCl-ով հազեցած E_1 լուծույթի սառեցում 100°C -ից մինչև 25°C ,

2. K մայր լուծույթից բաժանել բյուրեղացած KCl-ը,

3. K մայր լուծույթը տաքացնել մինչև 100°C ,

4*. K լուծույթով սիլվինիտից KCl-ի լուծահանում,

5. E_1 լուծույթից բաժանել պինդ NaCl-ը:

Նկար 4.5-ի տվյալները հնարավորություն են ընձեռում առաջին մոտավորությամբ գնահատելու նաև արտադրության նյութական հաշվեկշիռը:

Վերցնենք 1 տ ելային E_1 լուծույթ: Համաձայն նկար 4.4-ի տվյալների՝ դրա բաղադրությունը կազմում է $21.5\%\text{KCl}$ և $16.9\%\text{NaCl}$: K մայր լուծույթի բաղադրությունը՝ $12.5\%\text{KCl}$ և $18.5\%\text{NaCl}$: K լուծույթի քանակությունը, որը ստացվում է մինչև 25°C սառեցնելով, հաշվենք՝ հիմնվելով չփոփոխվող բաղադրիչի (NaCl) հիման վրա:

$$16.9 \cdot 1000 / 18.5 = 913.5 \text{ կգ}$$

KCl-ի բյուրեղացած քանակությունը՝

$$1000 - 913.5 = 86.5 \text{ կգ}$$

Ըստ պայմանի՝ սիլվինիտը պարունակում է $25\%\text{KCl}$: Այստեղից 913.5 կգ K լուծույթի համար պահանջվող սիլվինիտի քանակությունը կկազմի.

$$86.5 \cdot 100 / 25 = 346 \text{ կգ}$$

Լուծահանումից հետո նստվածքում մնում է NaCl.

$$346 - 86.5 = 259.5 \text{ կգ}$$

Վերականգնվում է E_1 լուծույթը:

$$913.5 + 86.5 = 1000 \text{ կգ}$$

* (4) փուլը գործարաններում գործողությունների սկիզբն է, որին հետևում են (5),(1),(2) և (3) փուլերը:

Այս հաշվարկը ունի մոտավոր բնույթ, քանի որ այստեղ հաշվի չեն առնվում սիլվինիտում պարունակվող խառնուրդները, NaCl-ի հետ KCl-ի կորուստները և այլն: Համապատասխան ուղղումները պետք է մտցվեն նյութական հաշվեկշռի մեջ:

Իհարկե, սիլվինիտի աղտոտումը այլ քլորիդներով կամ սուլֆատներով կարող է որոշակիորեն դժվարեցնել տեխնոլոգիական գործընթացը, շեղել գործընթացի պայմանները նկար 4.5-ում բերված լուծման իզոթերմերից՝ հանգեցնելով աղտոտված վերջնանյութերի ստացմանը: Այս դեպքում KCl-ը ենթարկում են հավելյալ լվացման և վերաբյուրեղացման:

Սիլվինիտի մշակման բերված սկզբունքային սխեման առանձնաճանաչում է իր ցիկլայնությամբ. մայր լուծույթը վերադառնում է նոր չափաբաժին սիլվինիտ լուծելու համար: Մեծ թվով գործարաններում սիլվինիտի լուծումը իրականացվում է հակընթաց կամ համընթաց-հակընթաց հոսքի սկզբունքներով: Արտադրության մնացորդը հիմնականում պինդ նատրիումի քլորիդն է: Մնացորդային KCl-ի հեռացման դեպքում այն կարող է օգտագործվել տարբեր նպատակների համար:

4.2. Փորձնական մաս

4.2.1 Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

- Սիլվինիտ,
- Էլեկտրական տաքացուցիչ,
- բաժակներ,
- ձագար,
- քամիչ,
- կշեռք,
- նատրիումի կոբալտանիտրիտ,

- քացախաթթու,
- սալիքտ,
- չորանոց:

4.2.2 Փորձի իրականացում

Սիլվինիտի լուծահանումը սողայից կատարվում է մոխրաջրի միջոցով: Լվացման համար կշռվում է 50գ սիլվինիտ, ավելացվում է 100մլ ջուր և տաքացվում մինչև եռալը: Այնուհետև ապակե ձողիկով խառնելուց հետո սառեցվում է: Սառը լուծույթը պարզ-վաճառանջատում են նստվածքից, լուծույթի վրա նորից ավելացնում են 50գ սիլվինիտ և լուծույթը խառնելով՝ տաքացնում մինչև 100°C: Այնուհետև լուծույթը բաժանվում է տաք քամելու միջոցով: Լուծույթը սառեցվում է մինչև 25°C, կալիումի քլորիդի նստվածքը քանվում է, չորացվում և կշռվում:

Վերջանյութի անալիզի համար անալիտիկ կշեռքով կալիումի քլորիդի նստվածքից կշռում են 0.1-0.2 գ, լուծում 10-12մլ ջրում և վրան ավելացնում նատրիումի կոբալտանիտրիտի լուծույթ մինչև դեղին նստվածքի՝ $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ գոյացման ավարտը:



Նատրիումի վեցանիտրոկոբալտատը չի փոխազդում նատրիում, լիթիում և մագնեզիում իոնների հետ և հետևապես դրանք չեն խանգարում վերը նշված ռեակցիայի ընթացքին: Ռեակցիան պետք է իրականացնել թթվային միջավայրում $pH=3$, որի համար կարելի է ավելացնել նոսրացված քացախաթթու: Եթե $pH > 7$ -ից, ապա կարող է առաջանալ գորշ գույնի նստվածք, որը խանգարում է K^+ որոշմանը:



Ուժեղ թթվային միջավայրում կարող է նստվածք չառաջանալ, քանի որ առաջանում է անկայուն $H_3[Co(NO_2)_6]$ թթուն, որը քայքայվում է անջատման պահին: Պետք է նշել, որ անհրաժեշտ է աշխատել թերմոստատացված ազդանյութի հետ, քանի որ ժամանակի ընթացքում այն քայքայվում է: Պետք է նկատի ունենալ նաև, որ նոսր լուծույթների դեպքում նստվածք առաջանում է միայն երկար ժամանակից հետո:

Նստվածքը քամվում է ծակոտկեն թիթեյա ձագարով և ասրեստի մանր թելով: Նստվածքը լվացվում է 10% քացախաթթվի լուծույթով մինչև անգույն քամվածքի առաջանալը, որից հետո լվացվում է սալիտով, ապա չորացվում $110^\circ C$ -ում: Այնուհետև կշռվում և հաշվվում է կալիումի քլորիդի տոկոսային պարունակությունը վերջնական կշռանքում: Ըստ $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ զանգվածի՝ կալիումի քանակի որոշման անալիտիկ ֆակտորը (f) հավասար է 0.329: Դա նշանակում է, որ KCl-ի տոկոսային պարունակությունը պետք է որոշել հետևյալ բանաձևով՝

$$X = \frac{a \cdot f \cdot 100}{g}$$

որտեղ g-ն անալիզի համար վերցված նմուշի կշիռն է, a-ն՝ չորացնելուց հետո նմուշի կշիռը:

4.2.3 Փորձնական տվյալների մշակում

Փորձնական տվյալների ամփոփվում են աղյուսակի ձևով.

Ջրի զանգվածը, գ	Վերցված աղի զանգվածը, գ		Լուծույթից առաջացած աղի զանգվածը, գ		Աղի ելքը, %
	KCl	NaCl	KCl	NaCl	

Լաբորատոր աշխատանք 5

Ապակիներ: Ապակու կառուցվածքը

«Ապակի» հասկացությունը շատ լայն է, և այն կարող է բնութագրվել ու ձևակերպվել տարբեր տեսանկյուններով: ***Ապակիներն անօրգանական նյութեր են, որոնք սրացվում են հալույթից, որը սառեցվում է մինչև պնդացում՝ առանց բյուրեղացման:*** Այս դեպքում հեղուկ վիճակից անցումը ապակե վիճակի հակադարձելի է:

Ապակիները կարող են լինել լուսաթափանց, կիսաթափանց, անթափանց, ինչպես նաև գունավորված: Ապակիների քիմիական կազմը կարող է փոփոխվել շատ լայն տիրույթում: Ապակիները կարող են դիմանալ բեռնավորման, ենթարկվել կաղապարման և ձևավորման, կոտրվել կամ կտրվել: Այն մասն է այլ պինդ նյութերին՝ միաժամանակ ունենալով իր ուրույն յուրահատկությունները: Ապակե վիճակը բնորոշվում է որոշ բնութագրական հատկություններով, ինչպիսիք են.

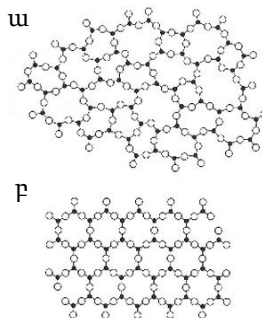
- Ապակին իզոտրոպ է, այսինքն՝ դրա բոլոր հատկությունները, անկախ չափման ուղղությունից, ունեն նույն արժեքը: Ապակու այս հատկությունը պայմանավորված է դրա մասնիկների անկանոն դասավորվածությամբ և տարբերվում է բյուրեղական կառուցվածք ունեցող նյութերից, որտեղ մասնիկները բաշխված են խիստ որոշակի հերթականությամբ:

- Նյութի ապակեվիճակը բնորոշվում է ներքին էներգիայի ավելի բարձր արժեքով, այսինքն՝ ապակին թերմոդինամիկական տեսանկյունից գտնվում է անկայուն վիճակում և հակում ունի ավելի կայուն՝ բյուրեղային վիճակի անցնելու: Սակայն սովորական ջերմաստիճանում այդ անցումը գործնականում տեղի չի ունենում, և ապակեվիճակը դիտարկվում է որպես կեղծ կայուն վիճակ:

- Ապակիներն ընդունակ են աստիճանաբար և հետադարձելիորեն հալույթից ապակեվիճակի անցնելու, ընդ որում՝ այդ գործընթացը կապված չէ նոր ֆազի առաջացման հետ: Ապակու ստացումը հալույթից, կախված ապակու բաղադրությունից, կատարվում է ջերմաստիճանային որոշակի տիրույթում, մինչդեռ բյուրեղական կառուցվածքով նյութերն ունեն հստակ հալման ջերմաստիճան:

- Ապակու ֆիզիկաքիմիական հատկությունները հալույթից ապակեվիճակի անցնելիս փոփոխվում են անընդհատ՝ առանց կտրուկ փոփոխությունների:

Պինդ նյութերի մեծ մասն ունեն ատոմների, մոլեկուլների կամ իոնների կարգավորված դասավորվածություն, մինչդեռ ապակիները խիստ կարգավորված են (նկ. 5.1):



Նկար 5.1.

Մասնիկների դասավորությունը

ա) ապակու և բ) բյուրեղական մարմնի հանգույցներում

Ապակիներում գոյություն ունի մոտ հեռավորության (մոտակա կարգի) (*short-range, ближнего действия*) դասավորվածություն, սակայն մեկ կամ երկու ատոմ հետո դասավորվածությունը դառնում է պատահական (*random, случайный*): Այսպիսով՝ միկ-

րոսկոպիկ մակարդակում ապակիներն ունեն ավելի շատ հեղուկի, քան թե պինդ մարմնի կառուցվածք:

Ա. Լեբեդևն առաջին անգամ առաջ քաշեց ապակիների բյուրեղային տեսությունը: Ըստ այդ տեսության՝ ապակիներում գոյություն ունեն առանձին հատվածներ, որտեղ մասնիկները կանոնավոր դասավորված են: Այդ հատվածները չափսերով շատ փոքր են, և Լեբեդևը անվանեց **բյուրեղիկներ**:

Մյուս տեսությունն *անկանոն տարաձախան ցանցի* տեսությունն է: Ըստ այդ տեսության՝ ապակիների կառույցի համար որպես հիմք ծառայում են SiO_4 քառանիստերը, որոնք, ի տարբերություն բյուրեղական սիլիկատների, ապակիներում դասավորված են անկանոն տարաձախան ցանցերի ձևով: Համաձայն այս տեսության՝ A_mO_n տեսակի օքսիդը կարող է ապակե վիճակի անցնել, եթե այն բավարարում է մի շարք պայմանների.

1. A_mO_n օքսիդի ներքին էներգիական պաշարը պետք է միայն մի քիչ ավել լինի նույն օքսիդի բյուրեղական վիճակի ներքին էներգիայից:

2. A-ն պետք է ունենա ոչ այնքան մեծ կոորդինացման թիվ:

3. Անկանոն տարաձախան ցանցի առաջացման ժամանակ անիոնային բազմանիստերը ընդհանուր կողեր կամ նիստեր չպետք է ունենան, այլ կարող են ունենալ միայն ընդհանուր գագաթներ:

4. Նշված պայմաններին բավարարում են մի շարք օքսիդներ, այդ թվում՝ B_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , այսինքն՝ A_2O_3 , AO_2 , A_2O_5 տեսակի օքսիդները:

Շատ ապակիներ կարող են առաջացնել բյուրեղներ, եթե դրանց ենթարկեն ջերմային որոշակի մշակման և դեկավարեն սառեցման արագությունը: Այս հանգամանքը հաստատում է այն դրույթը, որ ապակիները կարելի է դիտարկել որպես գերսառեցված հեղուկներ: Ինչո՞ւ ապակիների հալույթների սառեցման ժա-

մանակ որոշ դեպքերում առաջանում են բյուրեղներ, իսկ այլ դեպքերում՝ ոչ: Հարցն այն է, թե արդյոք հալույթը կարող է սառել այն ջերմաստիճանային տիրույթում, որտեղ սառեցման արագությունը ավելի մեծ է, քան բյուրեղի աճի արագությունը: Այսպես՝ սեղանի աղը չի կարող ապակի առաջացնել, սակայն քվարցային ավազը կամ SiO_2 -ը կարող են: Բյուրեղի աճի առավելագույն արագությունը սովորաբար փոքր է նյութի հալման ջերմաստիճանից, բայց նյութերը, որոնք կարող են ապակի առաջացնել, սովորաբար ավելի մածուցիկ են այդ ջերմաստիճաններում: Օրինակ՝ աղի և ավազի համապատասխան հալման կետերում դրանց մածուցիկության տարբերությունը մոտ ութ կարգի է:

Ապակիներին բնութագրական են կարծրությունը և փխրունությունը (բեկունությունը):

5.1. Ապակու քիմիական կայունությունը

Կարծիք կար, թե քիմիական լուծույթները ապակու վրա չեն ազդում: Այս ենթադրությունը հիմնված էր այն փաստի վրա, որ ամենաազդեհիվ քիմիական նյութերը, ինչպիսիք են թթուները կամ հիմքերը, պահվում և տեղափոխվում են ապակե տարաներով: Սակայն այս կարծիքը խաբուսիկ է: Ապակին ազդեցության է ենթարկվում թթուների, հիմքերի, ջրի, մթնոլորտային խոնավության և այլ ազդեհիվ նյութերի կողմից: Նշենք, որ հիմնային լուծույթները ապակու վրա ավելի մեծ քայքայող ազդեցություն ունեն, քան թթվային լուծույթները, ջուրը կամ խոնավությունը: Այդ ազդեցության տակ ապակիները քայքայվում են, և դրա բաղադրիչները անցնում են լուծույթ, որը անալիտիկ եղանակներով հնարավոր է հայտնաբերել: Այդ ժամանակ ապակու մակերևույթը կարող է դառնալ պղտոր կամ կաթնանման:

Կախված ապակու նշանակությունից ու կիրառությունից՝ դրա քիմիական կայունությունը պետք է բավարարի որոշակի պայմանների: Ակնհայտ է, որ ապակյա տարաները, որտեղ պահվում են դեղեր կամ սննդամթերք, պետք է ունենան շատ բարձր քիմիական կայունություն:

Պատուհանի ապակին, որը չունի քիմիական բավարար կայունություն, երկար ժամանակ ենթարկվելով մթնոլորտային խոնավության և ջրի ազդեցության՝ կարող է կորցնել իր սկզբնական փայլը:

Այսպիսով՝ քիմիական կայունությունն ունի կարևոր գործնական նշանակություն: Դրա համար առաջին հերթին պետք է հաշվի առնել ապակիների կայունությունը ջրի և օդի խոնավության նկատմամբ: Որոշ դեպքերում հարկավոր է հաշվի առնել քիմիական կայունությունը թթուների և հիմքերի նկատմամբ:

Քիմիական կայունությունը կախված է ապակու քիմիական բաղադրությունից և ազդող նյութի բաղադրությունից: Այսպես՝ ապակին, որը կայուն է թթվային լուծույթների կամ ջրի նկատմամբ, կարող է անկայուն լինել աղային լուծույթների կամ հիմնային լուծույթների նկատմամբ:

Ջրի ազդեցությունը սիլիկատային ապակու վրա տեղի է ունենում երկու փուլով: Նախ առաջին փուլում ջուրը ալկալահանում է ապակուն, որի հետևանքով առաջանում է ջրում լուծելի հիմք և սիլիկահողային թաղանթ: Առաջացող հիմքը, լուծվելով ջրում, հեշտությամբ հեռանում է ապակու մակերևույթից, իսկ սիլիկահողային թաղանթը, մնալով ապակու մակերևույթին, դժվարեցնում է դրա հետագա քայքայումը: Ապակու հետագա քայքայման համար անհրաժեշտ է, որ ջրի և առաջացած հիմքի մոլեկուլները դիֆուզվեն սիլիկահողային թաղանթի միջով: Այս երկրորդ փուլի արագությունը կախված է դիֆուզիայի արագությունից, իսկ սա իր հերթին կախված է թաղանթի բնույթից. որքան խիտ է թաղանթը, այնքան դժվարանում է դիֆուզիան, հետևաբար մեծ է ապակու

քիմիական կայունությունը: Նշենք, որ այս գործընթացում մեծ նշանակություն ունի ջերմաստիճանը: Յուրաքանչյուր 1°C ջերմաստիճանի բարձրացումը միջին հաշվով մոտ 30%-ով արագացնում է ապակու քայքայման արագությունը: Քիմիական կայունությունը կախված է նաև ապակու բաղադրությունից: Օրինակ՝ հիմնային օքսիդները՝ Na_2O , K_2O , Li_2O և այլն, նվազեցնում են ապակու քիմիական կայունությունը, մինչդեռ երկարժեք օքսիդները՝ մեծացնում: Ընդ որում՝ առավել արտահայտված քիմիական կայունությունը բարելավում են BeO , MgO և CaO օքսիդները, իսկ BaO և PbO ունեն ավելի փոքր ազդեցություն: Արժի առանձնացնել բորի օքսիդի ազդեցությունը ապակիների քիմիական կայունության վրա: Դրա ներմուծումը ապակու մեջ մինչև 12-13%-ի չափով մեծացնում է ապակու քիմիական կայունությունը, իսկ դրա հետագա ավելացումը ունենում է հակառակ ազդեցությունը: BaO , GeO , PbO -ն բարձրացնում են ապակու բեկման ցուցիչը (օպտիկական ապակի), Al_2O_3 -ը մեծացնում է մեխանիկական ամրությունը (տարալին ապակի), բայց փոքրացնում է թափանցիկությունը և այլն:

Բոլոր մետաղները, բացի Be -ից, իջեցնում են քիմիական կայունությունը հիմքերի նկատմամբ: Ապակու կայունությունը ջրում և ջրային գոլորշիներում հակադարձ համեմատական է ապակու մեջ պարունակվող հիմքի քանակությանը: Քիմիական բարձր կայունություն ունեն հատկապես ալյումինա-սիլիկատային և բորասիլիկատային ապակիները:

Ապակիների կայունությունը հիմնականում որոշում են երկու եղանակներով:

1. Թարմ կոտրված ապակու մակերևույթի փորձնական եղանակ: Այս դեպքում մոտ կոտրված ապակու մակերևույթը ենթարկում են ալկալահամման, իսկ այդ մակերևույթը ստանում են, երբ ապակին մանրացնում են մինչև որոշակի հատիկայնություն:

2. Կադապարային մակերևույթի փորձարկման եղանակ: Այս եղանակի դեպքում արդեն ակալահանում են փորձարկվող ապակուց պատրաստված կադապարի մակերևույթը:

Առաջին եղանակը ավելի համապիտանի է և թույլ է տալիս որոշել ցանկացած տեսակի ապակու քիմիական կայունությունը, ինչպես նաև ծախսվում է քիչ ապակի, և փորձարկվում է մեծ մակերևույթ:

Կադապարային մակերևույթի փորձարկման դեպքում ապակուց պատրաստում են 4 մմ-ի 5×10 սմ, մակերևույթը չափում, հետո լվանում են եթերով կամ սպիրտով, մեկ ժամ չորացնում են $100-110^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում, կշռում անալիտիկ կշեռքով՝ 0,0001 ճշտությամբ: Կշռված նմուշը տեղավորում են 0.8-1լ տարողություն ունեցող փորձանոթում, որտեղ նախօրոք լցված է անհրաժեշտ ազդանյութը, և 3 ժամ եռացնում են ջրային բաղնիքի վրա (փորձանոթին միացված է հետադարձ սառնարանը): Փորձից ստացված արդյունքները հնարավոր է արտահայտել ինչպես որակական, այնպես էլ քանակական բնութագրումով.

Որակական բնութագրումը.

1. ջրում չփոփոխվող ապակիներ,
2. կայուն ապակիներ,
3. սարքավորումների պինդ ապակիներ,
4. սարքավորումների փափուկ ապակիներ,
5. չբավարարող ապակիներ (ոչ կայուն):

Քանակական բնութագրումը.

1. ապակուց անջատված հիմքերի քանակությամբ, որը որոշվում է տիտրման կամ գունաչափական ճանապարհով,
2. ապակու ընդհանուր կշռի կորուստով, երբ դրան ենթարկում են տարբեր ազդանյութերի աղդեցությանը,
3. ապակու առանձին բաղադրիչների գումարային կորուստով, որը որոշվում է լուծույթի լրիվ քիմիական անալիզի ժամանակ:

5.2. Ապակու բյուրեղացման հատկությունները

Ապակու բյուրեղացման ուսումնասիրությունն ունի տեխնոլոգիական կարևոր նշանակություն: Ինչքան ապակու հալույթը քիչ հակված լինի բյուրեղացման, երբ այն երկար ժամանակ գտնվում է վառարանում, այնքան բարձր կլինեն ապակու որակական ցուցանիշները: Սակայն երբեմն անհրաժեշտ է լինում ապակին բյուրեղացնել՝ դրան այս կամ այն հատկություն հաղորդելու համար, օրինակ՝ կաթնապակու, մի շարք գունավոր ապակիների, ինչպես նաև ապակեբյուրեղային նյութերի ստացման ժամանակ: Պիտանի է համարվում այն ապակեզանգվածը, որում մյուս բոլոր հավասար պայմանների դեպքում, լայն ջերմաստիճանային սահմաններում տեսանելի բյուրեղացում չի առաջանում: Ապակիների բյուրեղացման արգելակման գործոններից մեկը դրա բարձր մածուցիկությունն է և վերջինիս արագ աճը ջերմաստիճանի իջեցման հետ: Բարձր մածուցիկությունը խոչընդոտում է մոլեկուլների բյուրեղացման համար անհրաժեշտ վերախմբավորմանը: Բյուրեղացումը սովորաբար տեղի է ունենում ֆազերի բաժանման սահմանում՝ ապակու մակերևույթի (ապակի-գազ), անոթի պատերի վրա (ապակի-պինդ նյութ) կամ ապակու ներսում՝ բշտիկների, օտար ներառուկների և ապակու անհամասեռությունների դեպքում: Ֆազերի բաժանման սահմանում բյուրեղացումը տեղի է ունենում մակերևութային ուժերի շնորհիվ: Այդ ուժերի ազդեցությամբ հեշտանում է բյուրեղացման կենտրոններ ստեղծելու համար անհրաժեշտ մոլեկուլների վերադասավորումը: Այդ է պատճառը, որ մի քանի մակերևութային ակտիվ նյութերի ավելացումը կարող է ուժեղ ազդեցություն ունենալ ապակու բյուրեղացման վրա:

Ապակիների բյուրեղացումը տեղի է ունենում երկու գործընթացների շնորհիվ՝ հալույթում բյուրեղացման կենտրոնների առաջացման և բյուրեղային սաղմի աճի: Առաջին դեպքում առաջանում են բյուրեղական կենտրոններ՝ փոքրագույն բյուրեղիկների

տեսքով: Դրանից հետո այդ բյուրեղիկները սկսում են աճել և մի քանի դեպքերում կարող են հասնել մեծ չափսերի: Դրա համար բյուրեղացման գործընթացում պետք է տարբերել նախ բյուրեղացման կենտրոնների առաջացման արագությունը, այնուհետև՝ բյուրեղների աճի արագությունը: *Բյուրեղացման կենտրոնների առաջացման արագությունն ասելով՝ հասկանում ենք փոքրագույն նոր բյուրեղիկների քանակությունը, որոնք սրացվում են զանգվածում միավոր ժամանակում, իսկ բյուրեղների «աճի արագություն» հասկացությունը ենթադրում է բյուրեղների գծային չափսերի մեծացումը միավոր ժամանակում:*

Բարձր ջերմաստիճաններում ապակեզանգվածի բյուրեղակենտրոնների առաջացման արագությունը և բյուրեղների աճման արագությունը հավասարվում են զրոյի: Այդպիսի ջերմաստիճաններում բյուրեղացում երբեք չի գնում: Ինչպես տեսնում ենք ապակիների բյուրեղացման հատկությունները բնութագրվում են տարբեր ջերմաստիճաններով, որոնց ժամանակ կարող են երևալ առաջին կամ անհետանալ վերջին բյուրեղիկները: Նշված ջերմաստիճանները կոչվում են բյուրեղացման վերին և ստորին սահմանների ջերմաստիճաններ: Վերին սահմանից վեր և ստորին սահմանից ցածր այլևս բյուրեղներ չեն առաջանում:

Այսպիսով՝ ապակու բյուրեղացման համար ամենավտանգավոր ջերմաստիճանային միջավայրն ընկած է բյուրեղացման վերին և ստորին ջերմաստիճանային սահմանների միջև: Այդ սահմաններին իմանալը խորապես նպաստում է գործընթացի ճիշտ կազմակերպմանը: Սովորաբար բյուրեղացման այդ ջերմաստիճանային միջակայքը համընկնում է մշակման ջերմաստիճանի հետ, և այդ պատճառով էլ ամենից հաճախ բյուրեղացումը նկատվում է ապակու վառարաններում մշակման գոտում կամ հենց ապակու մշակման ժամանակ: Բյուրեղացումը կարող է նկատվել նաև ապակու սառեցման ժամանակ:

Գործնականում արտադրության մեջ բյուրեղացումից խուսափում են երկու ճանապարհով՝ ջերմաստիճանի փոփոխությամբ և ապակու քիմիական բաղադրության փոփոխությամբ: Այս դեպքում անհրաժեշտ է մաս իմանալ առաջացող ֆազի բնույթը:

Ապակու բյուրեղացման հատկությունների և բաղադրության միջև կապը բավականին բարդ է: Այսպես՝ միևնույն օքսիդի ներմուծումը մի ապակու մեջ կարող է նպաստել բյուրեղացմանը, իսկ մի այլ բաղադրության մեջ, ընդհակառակը, կասեցնել բյուրեղացումը: Բացի այդ՝ մեծ նշանակություն ունեն ներմուծվող օքսիդների քանակները: Որպես կանոն, ապակու բյուրեղացումը կանխում են այն օքսիդները, որոնք բյուրեղացման ջերմաստիճանային տիրույթում մեծացնում են մածուցիկությունը: Ինչպես ցույց են տվել ուսումնասիրությունները, եռաբաղադրիչ մատրիում-կալցիում-սիլիկատային ապակիները ավելի են հակված բյուրեղացման, եթե դրանք պարունակում են 74% SiO_2 , իսկ Na_2O -ի և CaO -ի գումարային քանակությունը հավասար է 26%-ի: Այնուհանդերձ Na_2O - CaO - SiO_2 եռաբաղադրիչ համակարգի ապակին համարվում է ոչ օգտակար: CaO -ի քանակության ավելացումը առաջացնում է բյուրեղացման աստիճանի մեծացում, չնայած Na_2O -ի քանակության ավելացումը փոքրացնում է բյուրեղացման աստիճանը, բայց հանգեցնում է քիմիապես անկայուն ապակու առաջացմանը:

Կախված ապակեզանգվածի բաղադրությունից և կիրառման բնագավառից՝ այժմ տարածված են բյուրեղացման աստիճանի չափման հետևյալ եղանակները՝

- ջերմաստիճանի կայուն անկման կամ ստիպողական բյուրեղացման եղանակ,
- զանգվածային բյուրեղացման եղանակ,
- կոփման եղանակ:

Ստիպողական բյուրեղացման եղանակի էությունն այն է, որ նախօրոք որոշելով ջերմաստիճանի բաշխումը վառարանի ներսում (սա իրականացնում են մետաղալարի փաթույթների անհամաչափ դասավորման միջոցով)՝ տեղավորում են հրակայուն նյութից պատրաստված նավակ՝ փորձարկվող ապակու նմուշով: Այդ նմուշի երկայնքով առաջ է գալիս տարբեր ջերմաստիճանային պայմաններ: Նմուշը որոշակի ժամանակ պահելով ջերմային գրադիենտ ունեցող վառարանում՝ հանում են արագորեն և սառեցնում օդում ու տեսողությամբ որոշում դրա բյուրեղացման համար նպաստավոր ջերմաստիճանային տիրույթները: Ապակեզանգվածի բյուրեղացման աստիճանի որակական գնահատականը տալիս են հիմնգմիավորանոց սանդղակի միջոցով.

1. բյուրեղների լրիվ բացակայություն,
2. մակերևութային բյուրեղացում՝ բյուրեղային թաղանթի տեսքով,
3. մակերևութային բյուրեղացում՝ բյուրեղային կեղևի տեսքով,
4. մակերևութային բյուրեղացում՝ մակերևութային կեղևի տեսքով,
5. համատարած բյուրեղացում (ծավալային բյուրեղացում):

Ապակու զանգվածային (մասսայական) բյուրեղացման եղանակը հնարավորություն է տալիս միաժամանակ ուսումնասիրելու 50-60 և ավելի նմուշների բյուրեղացման հատկությունները: Բացի դրանից՝ այս եղանակը հնարավորություն է տալիս արագորեն և որակապես գնահատելու ապակեզանգվածի հակումը բյուրեղացման նկատմամբ: Եղանակի էությունը հետևյալն է: Տարբեր քիմիական բաղադրություն ունեցող ապակու նմուշները որոշակի ջերմաստիճանում ենթարկվում են ջերմային մշակման, որից հետո նավակի մեջ տեղադրում են ապակու միանման կտորներ և պահում վառարանում՝ փորձարկվող ջերմաստիճանի տակ: Ապակիների բյուրեղացման գործընթացը կարող է իրականացվել

երկու ուղղությամբ՝ ցածր ջերմաստիճանից բարձրի անցման ժամանակ կամ հակառակը: Չափման առաջին ձևը այնքան էլ լավ արդյունք չի տալիս, քանի որ ապակու կտորների հետ կարող են պարունակվել որոշ խառնուրդներ, որոնք էլ կառաջացնեն բյուրեղացման կենտրոններ: Իսկ երկրորդի ժամանակ այդ խառնուրդները բարձր ջերմաստիճանում վերածվում են հալույթի և հետագայում չեն ազդում բյուրեղացման գործընթացի վրա: Կոփման եղանակի միջոցով մշակված է բյուրեղական գոյացումների գծային չափման հնարավորությունը:

5.3. Ապակու տեսակները

Հայտնի է ապակիների շատ մեծ տեսականի: Դրանցից յուրաքանչյուրն ունի իր բնորոշ հատկությունները: Ապակիների հատկությունները որոշակիորեն բնութագրվում են դրա քիմիական բաղադրությամբ, և քանի որ բաղադրությունը կարող է փոխվել անսահմանորեն, հետևաբար կարող են գոյություն ունենալ հազարավոր տարաբնույթ ապակիներ: Սակայն դրանք կարելի է հիմնականում ստորաբաժանել հետևյալ տեսակների՝ նատրիում-կալցիում-սիլիցիումի օքսիդ հիմքով ապակիներ, կապարի հիմքով ապակիներ, բորասիլիկատային ապակիներ, մի շարք հատուկ ապակիներ, այդ թվում՝ զոդանյութային (solder glass, стекло-припой) ապակիներ, լազերային ապակիներ, սիլիցիում օքսիդային ապակիներ, ապակեկերամիկա և գունավոր ապակիներ (ավելի մանրամասն տե՛ս Chemical and process technology encyclopedia, chief editor D.M. Considine, 1974, 553p.):

Աղյուսակ 5.1-ում և աղյուսակ 5.2-ում բերված են գունավոր ապակիների և տեխնիկական ապակիների բաղադրությունները գանգվածային տոկոսներով:

**Աղյուսակ 5.1. Ապակիներին գունավորելու համար պահանջվող
գույների և գունանյութերի մի քանի քիմիական բնութագրեր**

Ապակու գույնը	Գունավորող բաղադրիչը	Օքսիդների գանգվածը, %
Կարմիր	Կադմիումի սուլֆիդ Կադմիումի սելենիդ Պղնձի օքսիդ Ոսկի (մետաղ)	
Դեղին	Ցերիումի օքսիդը տիտանի օքսիդի հետ	0.1-0.3 0.05-0.1
Դեղնականաչ	Ag(AgNO ₃) Քրոմի (III) օքսիդ	0.3-0.5
Կապտականաչ	Երկաթի (III) օքսիդ Երկաթի քրոմատ Երկաթի (II) օքսիդ	0.2-0.3 0.1-0.2 0.003-0.1
Կապույտ	Նիկելի (II) օքսիդ	
Մուգ կարմիր (Purple)	Կոբալտի օքսիդ	
Գորշ	Նեոդիումի օքսիդ	
Սև	Նիկելի օքսիդ՝ տիտանի օքսիդի հետ Պղնձի, կոբալտի, նիկելի և երկաթի (II) օքսիդներ, երբ վերցվում են երկու և ավելի օքսիդներ	1-2 0.01-0.05 5-6
Սաքազույն (Amber)	Ծծումբ	
Անգույն	Երկաթի սուլֆիդ (Fe ₂ S ₃)	
Մոխրակարմիր	Սելենի և կոբալտի օքսիդներ	
Կաթնապակի	Մանգանի (III) օքսիդ Անագի օքսիդ (SnO)	

**Աղյուսակ 5.2. Տեխնիկական ապակիների բաղադրությունները
գանգվածային տոկոսներով**

Բաղադրիչներ	Տարաներ	Ափսեներ, պատուհանի ապակի	Սեղանի սպասք	Ապակե մալուխներ, ապակե մեկուսիչներ	Բորասիլիկատային ապակիներ	Լազերային ապակիներ	Զոդանյութային ապակիներ	Կապարային ապակիներ	Ապակե-կերամիկա
SiO ₂	70-74	71-74	71-74	65-74	70-82	61-69	0.5-16	35-70	62-70
Al ₂ O ₃	1.5-2.5	1-2	0.5-2	2-4.5	2-7.5	0-5	0.1-4	0.5-2	17-22
B ₂ O ₃				3-5.5	9-14		7-20		
Li ₂ O									3-5
Na ₂ O	13-16	12-15	13-15	8-16	3-8	12-24		4-8	
K ₂ O				0-1				5-10	
CaO	10-14	8-12	5.5-7.5	5-16	0.1-1.2	3-10			0-5
MgO			4-6.5	3-5.5					0-7
BaO					0-2.5		0.4		
ZnO							7-62		
PbO							4-77	12-60	
CuO							0-10		
Nd ₂ O ₃						1-6			
CeO ₂						0.1-1			
KF							0-2		
ZrO ₂ և TiO ₂									3-10

5.4. Ապակու եփում

Ապակու պատրաստումը կատարվում է հետևյալ փուլերով՝

1. օքսիդների մանրացում և դրանց մաղում,
2. օքսիդների բաժնավորում (դոզավորում),
3. օքսիդների խառնում,

4. ապակու եփում:

Ապակու եփման ժամանակ տեղի են ունենում ֆիզիկաքիմիական բարդ գործընթացներ, որոնց հետևանքով հում նյութերի բովախառնուրդը վերածվում է որոշակի ֆիզիկաքիմիական հատկություններ ունեցող համասեռ հալույթի:

Ապակու եփման գործընթացը պայմանականորեն բաժանվում է հինգ փուլերի:

1. Սիլիկատի առաջացման փուլ. այն բնութագրվում է՝

- բովախառնուրդի բաղադրիչներն այլևս առանձին-առանձին հանդես չեն գալիս,

- գազանման նյութերի զգալի քանակը հեռանում է,

- պինդ վիճակի բովախառնուրդի բաղադրիչների միջև տեղի ունեցող հիմնական քիմիական ռեակցիաները ավարտվում են:

2. Ապակեգոյացման փուլ. այս փուլում ապակին դառնում է թափանցիկ, այսինքն՝ դրանում անհետանում են բովախառնուրդի չեփված բաղադրիչ մասերը, բայց ապակում մնում են բշտիկների մեծ քանակություն, այսինքն՝ ապակին դեռևս անհամասեռ զանգված է:

3. Գազագրկման փուլ. այն բնութագրվում է նրանով, որ ապակում այլևս չկան բշտիկներ, և հաստատվում է հավասարակշռություն հեղուկ և գազ ֆազերի միջև:

4. Համասեռացման փուլ: Ապակին դառնում է համասեռ զանգված:

5. Պաղեցման (*cmyðka, chilling*) փուլ, այս փուլում պատրաստի հալված ապակին աստիճանաբար սառեցվում է մինչև մշակման համար անհրաժեշտ ջերմաստիճան:

Թվարկված բոլոր փուլերն ունեն իրենց առանձնահատկությունները և նշանակությունները: Այդ փուլերից գուցե ամենակարևորը ապակեգոյացման փուլն է, որի ընթացքում կարող են տեղի ունենալ հետևյալ գործընթացները՝ **ֆիզիկական փոփոխությունները**.

1. գազերի հեռացում,
2. բովախառնուրդի տաքացում,
3. դրա առանձին բաղադրիչների հալում,
4. նյութերի լուծում,
5. բյուրեղական ձևերի անցում,
6. մի քանի բաղադրիչ մասերի հեռացում:

Քիմիական քայքայում.

1. հիդրատների քայքայում,
2. քիմիապես կապված ջրի հեռացում,
3. կարբոնատների, սուլֆատների, նիտրատների քայքայում,
4. տարբեր բաղադրիչների փոխազդեցություն:

Ֆիզիկա-քիմիական գործընթացներ.

1. հեղուկ ապակեզանգվածի և վառարանի մթնոլորտի գազանման բաղադրիչների փոխազդեցություն,

2. ապակեզանգվածի և դրա մեջ ներփակված գազերի փոխազդեցություն,

3. ապակեզանգվածի գազային ֆազի և բշտիկների գազերի փոխազդեցություն,

4. ապակեզանգվածի և հրակայուն նյութերի փոխազդեցություն:

Լաբորատոր պայմաններում ապակու եփումը հարմար է իրականացնել էլեկտրական վառարաններում: Առավել հեշտ սինթեզվում են կապարային և բորակապարային դյուրահալ ապակիները, քանի որ սրանց համար սինթեզվում պահանջվում են համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններ: Այդ ապակիների հիման վրա կարելի է հեշտությամբ ստանալ նաև գունավոր ապակիներ:

5.5. Փորձնական մաս

5.5.1 Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

- Մաղեր,
- վառարան,
- կշեռք,
- երկաթի կամ նիկելի թիթեղներ,
- կերամիկական սալիկ:

Բորակապարային ապակու բաղադրիչները տրված են աղյուսակ 5.3-ում:

Փորձի իրականացում

Թափանցիկ և դյուրահալ բորակապարային ապակիների պատրաստման համար կարելի է վերցնել աղյուսակ 5.3-ում բերված բաղադրությունները:

Աղյուսակ 5.3. Բորակապարային ապակիների սրացման քանակական տվյալները

Բաղադրությունը %-ներով			Հալման ջերմաստիճանը, °C
PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	
84,5	11	4.5	484
86	10.6	3.4	486
87.5	11.4	1.1	488
75	15	10	540
92.7	7.3	-	565
86.6	13.4	-	497
93.7	6.3	-	560
61.4	38.6	-	768
70.4	-	29.6	732
88.1	-	11.9	723
91.8	-	8.2	714

Եփման արդյունավետության համար ընտրում են այն խառնուրդները, որոնց հալման ջերմաստիճանը մոտավորապես 50-100°C ցածր է վառարանի ջերմաստիճանից: Հաշվարկը կատարում են 30-35գ բովախառնուրդի համար: Նախապես հումքանյութերը մանրացնում են և մաղում մանր անցքերով մաղով այնպես, որ մասնիկների չափեր 0.1 մմ-ից մեծ չլինի: Օքսիդները կշռում են տեխնիկական կշեռքի վրա 0.01 գ ճշտությամբ, ապա լավ խառնում հավանգում: Հետո խառնուրդից 8-10 գ լցնում են հալքանոթի մեջ և տեղադրում տաքացված վառարանում: Երբեմն փրփրելու պատճառով ապակին կարող է թափվել վառարանի մեջ և փչացնել վառարանի ներպատվածքը (футеровка, furnace lining): Փրփրումը հատկապես նկատվում է բորաթթվի օգտագործման դեպքում: Ստացված ապակու զանգվածը պետք է լինի համասեռ: Դրա համար այն առնվազն 10-15 րոպե պահում են հալված վիճակում: Ապակու եփումն արագանում է ապակու զանգվածի խառնման դեպքում: Սակայն եթե այդ նպատակով օգտագործվում է ոչ պլատինե լար, ապա ապակին կարող է կեղտոտվել խառնիչ մետաղի օքսիդներով: Եփման ավարտից հետո ապակին հանում են վառարանից և լցնում մաքուր երկաթե կամ միկելե թիթեղի կամ կերամիկական սալիկի վրա:

5-8 գ դյուրահալ ապակի հնարավոր է եփել նաև ապակե փորձանոթում գազայրիչի բոցի վրա: Փոքր քանակներով դյուրահալ ապակի հնարավոր է եփել նաև սպիրտայրոցի բոցի վրա: Ապակու ստացումը գազայրիչի բոցի վրա տևում է ընդամենը հինգ րոպե: Տաքացումն իրականացնում են մինչև ողջ զանգվածի հալվելը: Հետո այն արագ լցնում են կերամիկական սալիկի կամ մետաղական թիթեղի վրա: Եթե եփելու համար օգտագործվեն սովորական ապակյա փորձանոթներ, ապա ապակին դատարկելու ժամանակ այն կարող է սառչել և կպչել փորձանոթի սառը պատերին: Դրանից խուսափելու համար խորհուրդ է տրվում վերցնել կարճ պատերով փորձանոթ, իսկ դատարկելուց առաջ պատերը

տաքացնել: Գազայրիչի վրա եփելու դեպքում հնարավոր է օգտվել նաև փոքր ճենապակյա հալքանոթից:

Ապակու եփման համար անհրաժեշտ կապարի օքսիդ (PbO) հնարավոր է ստանալ Pb_3O_4 -ի, կապարի կարբոնատի կամ նիտրատի շիկացումով ($15-20$ բուլե, $500^\circ C$): Պոտաշը և սոդան պետք է նախապես չորացնել և շիկացնել $500-600^\circ C$ -ում և պահեստավորել հերմետիկ փակվող տարայում: Բորի օքսիդ ստանալու համար կարելի է որպես ելանյութ վերցնել բորաքթոն: Դրա համար բորաքթոն շիկացնում են քիչ քանակներով ($2-8$ գ) պլատինե կամ ճենապակյա հալքանոթներում՝ $650^\circ C$ -ում: Մածուցիկ զանգվածը լցնում են երկաթե, նիկելե կամ կերամիկական քիթեղի վրա: Մառած փխրում զանգվածը կոտրատում են: Հետագա ջրազրկումը պետք է կատարել փոքր բաժիններով ճենապակյա հալքանոթներում՝ $750^\circ C$ -ում: Պետք է անընդհատ հետևել ջրազրկման գործընթացին, քանի որ այս դեպքում էլ փրփրանման զանգվածը կարող է թափվել և փչացնել վառարանի ներպատվածքը: Բորի օքսիդը պետք է պահել ամուր փակվող անոթում, քանի որ այն խոնավածուծ է: Նշենք, որ բորի օքսիդը հալանգույն ձեռքով մանրացնելիս ցրվում է այս ու այն կողմ, և խորհուրդ է տրվում մանրացնելու ժամանակ հալանգը փակել թղթով:

5.5.2. Գունավոր ապակիների սրացում

Վերը նշված թափանցիկ ապակիների հիման վրա կարելի է ստանալ գունավոր ապակիներ: Դրա համար թափանցիկ ապակիներ առաջացնող բովախառնուրդին պետք է ավելացնել համապատասխան գունավորող օքսիդ (աղյուսակ 5.1): Գունավորման ուժգնությունը կախված է ավելացված օքսիդի քանակից: Հավասարաչափ բաշխման համար գունավորող նյութը խառնում են բովախառնուրդին, բայց այն կարելի է ավելացնել նաև հալված

զանգվածին՝ հալքանոթի կամ փորձանոթի զգույշ թափահարմամբ:

Ոչ թափանցիկ սև ապակու ստացման համար ծծումբը պետք է ներմուծել ապակու առաջին բաժինների հալումից հետո անմիջապես հեղուկ ապակու մեջ: Եթե ծծումբն ավելացվի հալման սկզբում, ապա այն կարող է այրվել:

Որպես գունավորող նյութեր՝ կարելի է վերցնել նաև այլ օքսիդներ, որոնք բերված չեն աղյուսակում: Օրինակ՝ կարելի է վերցնել նիկելի և կոբալտի տարբեր օքսիդներ, ինչպես նաև դրանց աղերը, որոնք եփման պայմաններում քայքայվում են և անցնում ավելի ցածր օքսիդացման աստիճանի: Mn_2O_3 -ի փոխարեն կարելի է վերցնել MnO_2 -ը և կալիումի պերմանգանատը: Անհրաժեշտ է հաշվի առնել, որ Mn_2O_3 -ը եփելու դեպքում հեշտությամբ անցնում է MnO -ի, որը գունավորում է ապակուն դեղնավուն երանգով: Ուստի Mn^{3+} -ի վերականգնումից խուսափելու համար խորհուրդ է տրվում ապակեզանգվածին ավելացնել կալիումական սելիտրայի մեկ-երկու հատիկ:

Ապակու եփման համար ավելի հարմար են կորունդե հալքանոթները, քանի որ դրանք չեն կեղտոտում ապակին և ջերմակայուն են: Ապակու եփումը կարելի է իրականացնել նաև ճենապակյա հալքանոթներում, սակայն դրանք երբեմն կարող են ճաքել: Եթե հալքանոթը վառարանում ընկնի կամ թեքվի, ապա պետք է վառարանը անհապաղ անջատել, արագ սառեցման համար բացել վառարանի դռները և հանել հալքանոթը: Հալված ապակին ուժեղ քայքայում է վառարանի ներպատվածքը, իսկ պարույրի վրա ընկնելու դեպքում այն շարքից դուրս է գալիս: Ուստի վառարանի սառելուց հետո թափված ապակին ամբողջությամբ պետք է հեռացնել: Ավելի հարմար է հալքանոթը վառարանում դնել աղյուսե տակդիրի վրա: Վերջինս կարելի է պատրաստել նաև սովորական կավից, որը չորացումից և թրծումից հետո ձեռք է բերում անհրաժեշտ մեխանիկական ամրությունը:

5.5.3. Ապակիների քիմիական կայունությունը

Խոնավության և ջրի ազդեցության տակ ապակու արտաքին շերտի սիլիկատները հիդրոլիզվում են, որի հետևանքով ստացված ալկալին, ջրում լուծվելով, հեռանում է, իսկ սիլիկաթթվի ժելը ապակու մակերևույթին առաջացնում է պաշտպանիչ շերտ:

Մովորական բաղադրության ապակիները թթուների նկատմամբ (բացի ֆտորաջրածնական և ֆոսֆորական) կայուն են: Որքան բարդ է ապակու բաղադրությունը, այնքան այն քիմիապես կայուն է: Հատկապես կայուն են կալցիումական և մագնեզիումական ապակիները, իսկ բարձր կայունությամբ օժտված են ալյումինասիլիկատներ և բորասիլիկատներ պարունակողները:

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ՝

1. հախճապակե հավանգ,
2. №0600 և №0850 ցանցով մաղեր,
3. տախտակ 75x50x0.5 սմ,
4. հարթահատակ անոթներ 60-70, 250մլ տարողությամբ,
5. ջրային բաղնիք,
6. հետադարձ սառնարան,
7. տիտրման համար 0.1 ն աղաթթվի լուծույթ,
8. 0.1% մեթիլ կարմիրի սպիրտային լուծույթ:

Փորձի իրականացում

Մոտ 100 գ ապակին մանրացվում է հախճապակե հավանգի մեջ և անցկացվում №0600, ապա՝ №0085 մաղով: №0600 մաղով անցած և №0085 մաղի վրա մնացած հատիկները հավաքել, առանձնացնել գնդիկավոր հատիկները հետևյալ ձևով. մաղով ընտրված հատիկները լցնել 75x50x0.5 սմ տախտակի վրա, պահել թեքությամբ, մյուս ձեռքով հարվածել տախտակի վերևի մասին, գնդիկավոր հատիկները գլորվում են ներքև: Անալիտիկ կշեռքով (0.0001 գ ճշտությամբ) կշռել ընտրված հատիկներից 2գ, լցնել

հաբքահատակ անոթի մեջ (60-70 մլ տարողությամբ), թորած ջրով երեք անգամ փոշուց լվանալ և պարզվածքը անջատել, ապա վրան ավելացնել 50 մլ նախօրոք 100 °C տաքացրած թորած ջուր, միացնել հետադարձ սառնարանը, փակել նատրոնակիր լցված խողովակով և պահել եռացող ջրային բաղնիքի վրա մոտ մեկ ժամ, ապա ամբողջ լուծույթը տեղափոխել 250 մլ կոնաձև անոթի մեջ և տաք վիճակով տիտրել 0.01N աղաթթվի լուծույթով 2-3 կաթիլ մեթիլ կարմիրի ներկայությամբ: Փորձը կրկնել 3 անգամ: Հետազոտման արդյունքները արտահայտվում են տիտրման ժամանակ ծախսված 0.01 N աղաթթվի միլիլիտրերով կամ Na₂O-ով վերահաշված (0.1 մլ 0.01N աղաթթվին համապատասխանում է 0.3 մգ Na₂O) և գրանցում հետևյալ ձևով.

N	Տիտրման համար ծախսված 0.01N աղաթթվի ծավալը, մլ	Na ₂ O, մգ

Փորձի տվյալների միջին արժեքները համեմատելով աղյուսակ 5.4-ի տվյալների հետ՝ կարելի է գնահատել ապակու քիմիական կայունությունը:

Աղյուսակ 5.4. Ապակիների դասակարգումն ըստ քիմիական կայունության

Հիդրոլիտիկ դաս	Ապակու անվանումը	0.01N աղաթթվի ծավալը, մլ	Na ₂ O զանգվածը, մգ
1	Ջրով փոփոխվող ապակիներ	0.00-0.32	0.00-0.11
2	Կայուն ապակիներ	0.32-0.65	0.11-0.20
3	Պինդ ապակիներ	0.65-2.80	0.20-0.87
4	Փափուկ ապակիներ	2.80-6.50	0.87-2.00
5	Ոչ բավարար ապակիներ	6.60	2.00

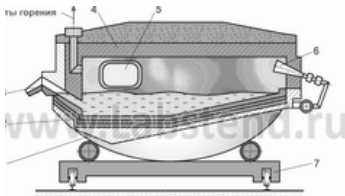
Լաբորատոր աշխատանք 6

Սև պղնձի գլուխ

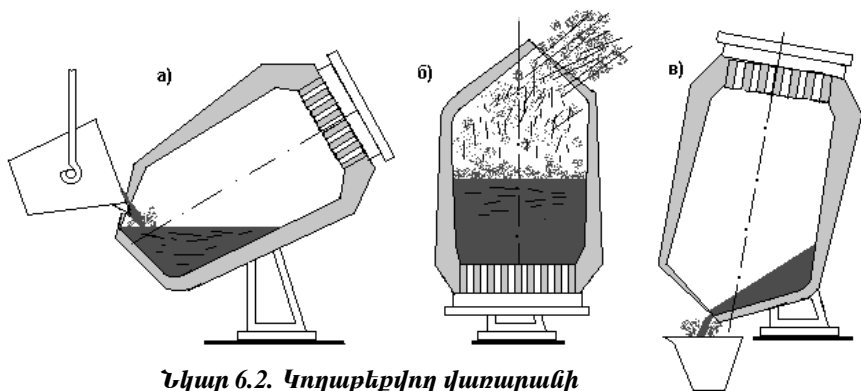
6.1. Կրակային գլուխ

Կրակային գլուխն եղանակով սև պղինձը մասամբ մաքրում են խառնուկներից (**impurity, примесь**), որոնք թթվածնի նկատմամբ ցուցաբերում են արդյունավետ խնամակցություն: Կրակային գլուխն ժամանակ ձգտում են հալված պղնձից հնարավորինս հեռացնել թթվածինը, ծծումբը, երկաթը, միկելը, ցինկը, կապարը, արսենը, անտիմոնը և լուծված գազերը: Կրակային գլուխից հետո հալված պղինձը լցնում են «ականջիկներով» կաղապարների մեջ և պատրաստում անոդներ, որոնք ուղարկվում են էլեկտրատարալուծման բաժանմունք: Այս պատճառով կրակային գլուխն վառարանները հաճախ անվանում են անոդային վառարաններ:

Ժամանակակից արտադրությունում պղնձի կրակային գլուխն համար օգտագործում են երկու տեսակի վառարաններ՝ անշարժ (հաստատուն) անդրադարձիչ (**отражательный, reflection, նկ. 6.1**) և կողաթեքվող (**наклоняющиеся печь, rocking furnace նկ. 6.2**):



Նկար 6.1 Անդրադարձիչ վառարանի գծապատկերը (ձախից) և իրական պատկերը (աջից)



**Նկար 6.2. Կողաքերվող վառարանի
գծապատկերը**

Անշարժ անդրադարձիչ վառարանն իր կառուցվածքով նման է հանքանյութի հալեցման համար օգտագործվող անդրադարձիչ վառարանին, սակայն ունի կառուցվածքային մի շարք առանձնահատկություններ: Ժամանակակից անդրային վառարանների տարողունակությունը հասնում է մինչև 400տ:

Չտող վառարանները սնուցվում են միայն բարձրորակ վառելիանյութով՝ բնական գազով կամ մագուրով:

Անշարժ անդրադարձիչ վառարանները կիրառվում են ինչպես հեղուկ, այնպես էլ պինդ վիճակում գտնվող սև պղինձը գտելու համար, ինչպես նաև վերածուլման կամ կատոդային պղնձից հատուկ ձև ունեցող ձուլվածքների՝ պղնձակոճղերի, ստացման համար, որոնք հետագայում օգտագործվում են մետաղալարերի ստացման համար:

Պղնձի կրակային գտումը պարբերական գործընթաց է: Այն բաղկացած է հետևյալ փուլերից՝ վառարանի նախապատրաստում և բեռնավորում, պղնձի հալում կամ տաքացում, օքսիդացումով հալույթի մշակում և խարամի հեռացում, վերականգնիչ մշակում և պատրաստի վերջանյութի լցումում:

Ավազանները մինչև 1200°C տաքացնելուց հետո սկսվում է օքսիդացնող գազով ներփչման փուլը՝ նպատակ ունենալով օքսիդացնել պղնձում պարունակվող խառնուկները, որոնք պղնձի համեմատ ավելի մեծ խնամակցություն ունեն թթվածնի նկատմամբ: Հալված պղինձը օքսիդացնում են հիմնականում օդով, որը պողպատյա խողովակների միջոցով փչում են ավազանի մեջ (խողովակները ընկղմում են 600-800մմ): Այս խողովակները արտաքինից պատված են հրակայուն թաղանթով: Տեսականորեն ներփչված թթվածնի հետ պետք է փոխազդեին միայն ներխառնուկները: Սակայն գործնականում առաջինը օքսիդանում է հենց պղինձը, որի կոնցենտրացիան, համեմատած խառնուկների հետ, շատ մեծ է: Օդի ներփչման ժամանակ պղինձը օքսիդանում է մինչև Cu_2O , որը լուծվում է պղնձի ավազանում մինչև 10-12%-ի չափով, որին հետևում է ներքոհիշյալ ռեակցիան՝ առավել ակտիվ մետաղների մասնակցությամբ (օրինակ՝ Fe, Zn և այլն)։



Ներխառնուկային մետաղների օքսիդներն ավելցուկային Cu_2O -ի և սիլիկատի հետ, որը քիչ քանակով նախապես բեռնավորվում է վառարանի մեջ, ավազանի մակերևույթին առաջացնում են խարամ: Չտման վառարանների խարամները պարունակում են մինչև 50% Cu: Խարամի ելքը կազմում է ամբողջ զանգվածի 1-2%-ը: Չտման խարամներն ուղարկվում են վերամշակման:

Առավելագույն խորությամբ օքսիդանում և խարամ են առաջացնում թթվածնի նկատմամբ մեծ խնամակցություն ունեցող տարրերը՝ ալյումին, ցինկ, երկաթ, ամագ: Սակայն, եթե խառնուկներն ունեն պղնձի հալույթում մեծ լուծելիություն, ապա դրանց հեռացման աստիճանը լինում է փոքր: Այսպես՝ հիկելի կոնցենտրացիան, որն ունի անսահմանափակ լուծելիություն պղնձում, հնարավոր չի լինում նվազեցնել 0.25-0.35%-ից ցածր: Դժվար հեռացվող խառնուկների թվին են դասվում արսենը և անտիմոնը, հատ-

կապես, եթե դրանց հետ համատեղ առկա է նաև միկել: Կրակային գտման ժամանակ գործնականում պղնձի մեջ մնում են ազնիվ մետաղները, սելենը և տելուրը:

Կրակային գտման տևողությունը կախված է ելային պղնձի աղտոտվածության աստիճանից: Այն կարող է տատանվել 1.5-4 ժամ տիրույթում: Օքսիդացնող մշակումից և խարամի հեռացումից հետո հետևում են վերականգնիչ մշակման, ապա լցման փուլերը: Կրակային գտման ընդհանուր տևողությունը, սովորաբար, կազմում է մոտ 24 ժամ:

6.2. Պղնձի էլեկտրոլիտային գտում

Անոդային պղինձը պարունակում է 99.4-99.6% Cu, իսկ մնացած մասը կազմում են կրակային գտումից հետո չհեռացած խառնուկները, այդ թվում՝ ոսկին, արծաթը, սելենը և տելուրը: Միջին հաշվով 1տ անոդային պղինձը պարունակում է 30-100գ ոսկի և մինչև 1000գ արծաթ: Այդպիսի պղինձը էլեկտրոլիտային եղանակով պարտադիր ենթարկում են գտման:

Էլեկտրոլիտային գտման եղանակով լուծում են երկու հիմնական խնդիրներ՝ խառնուկներից պղնձի խոր մաքրում և միաժամանակ պղնձին ուղեկցող այլ թանկարժեք մետաղների կորզում: Համաձայն չափորոշիչների (մախկին **ГОСТ 859-66**)՝ M0 բարձրագույն մակնիշի էլեկտրոլիտային պղինձը պետք է պարունակի ոչ ավել, քան 0.04% խառնուկներ, այդ թվում՝ ոչ ավել, քան 0.02% թթվածին, իսկ մնացած 0.02%-ը բաժին է ընկնում այլ խառնուկներին:

Պղնձի էլեկտրազտման էությունն այն է, որ անոդ հանդիսացող ձուլակտորները և էլեկտրոլիտային պղնձի բարակ մատրիցները՝ կաթոդները, տեղադրում են էլեկտրոլիտային տաշտակ-

ներում, որտեղ լցնում են էլեկտրոլիտ և այդ համակարգի միջով բաց է թողնվում հաստատուն հոսանք:

Էլեկտրոլիտը ծծմբական քսլի (135-200գ/լ) և պղնձի սուլֆատի ջրային լուծույթն է (160-200գ/լ), որում ավելացված են հատուկ խառնուրդներ և կոլոիդային հավելանյութեր, որոնց ծախսը կազմում է 50-60գ/տ Cu: Ամենից հաճախ որպես կոլոիդային հավելանյութ օգտագործվում են ատաղձագործական սոսինձը (**столярный клей, joiner's glue**) և քիմիզանյութը: Դրանք ավելացվում են, որպեսզի բարելավվի կատողային մատվածքի որակը (կառուցվածքը):

Պղնձի էլեկտրոլիտային զտումը ներառում է հետևյալ փուլերը.

1. անոդի էլեկտրաքիմիական լուծում, որի ժամանակ տեղի է ունենում կատիոնների առաջացում՝ $\text{Cu} - 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

2. էլեկտրոլիտի միջով կատիոնների տեղափոխություն դեպի կաթոդ.

3. կաթոդի վրա կատիոնների էլեկտրաքիմիական վերականգնում՝ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$.

4. առաջացած պղնձի ատոմների ներդրում կաթոդի մետաղի բյուրեղացանցի մեջ (կաթոդի աճ):

Մեկ գրամ-համարժեք մետաղի (երկարժեք պղնձի համար $63.56:2=31.78$ գ) ծախսվում է 96500 կուլ (Ա·վ) էլեկտրականություն կամ $96500:3600=26.8$ Ա·ժ:

Էլեկտրոլիտի միջով 1ժ 1Ա ուժեղ հոսանք բաց թողնելու դեպքում կանջատվի $31.78/26.8=1.186$ գ/Ա·ժ պղինձ: Այս մեծությունը կոչվում է պղնձի էլեկտրաքիմիական համարժեք: Հետևաբար, որպեսզի կաթոդի վրա մատեցվի ավելի մեծ քանակությամբ պղինձ, ապա հարկավոր է էլեկտրոլիտային տաշտակի միջով բաց թողնել մեծ քանակությամբ էլեկտրականություն: Էլեկտրոլիզի ուժգնության քանակական գնահատականը տալու համար գործնականում օգտվում են հոսանքի խտություն մեծությունից (D), որը որոշ-

վում է հոսանքի ուժի (I) և էլեկտրոդի միավոր մակերեսի (F) հարաբերությամբ.

$$D=I/F \quad U/\text{մ}^2 \quad (6.2)$$

Պղնձի էլեկտրագտման ժամանակ ամենից հաճախ օգտագործվում է 240-300 Ա/մ² հոսանքի խտություն: Հարկ է նշել, որ էլեկտրոդի հատուկ գործելակարգի (ռեժիմի) կիրառումը (հոսանքի դարձավոխում (Reversing), էլեկտրոլիտի շրջանառության համակարգ և այլն) ներկայումս թույլ է տալիս օգտագործել մինչև 400-500 Ա/մ² հոսանքի խտություն:

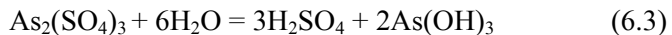
Գործնականում մետաղի ելքը կաթոդի վրա միշտ ավելի վոլտ է տեսականից: Իրական անջատված մետաղի քանակության հարաբերությունը այն քանակությանը, որը պետք է անջատվեր տեսականորեն, ըստ Ֆարադեյի օրենքի՝ կոչվում է *ելք ըստ հոսանքի*: Այդ ցուցիչը սովորաբար արտահայտում են տոկոսներով: Այդ ցուցիչի ֆիզիկական իմաստը կարելի է բնութագրել որպես էլեկտրոլիտով անցնող հոսանքի օգտագործման չափ: Այսպես, եթե ելքն ըստ հոսանքի հավասար է 95%, ապա էլեկտրաէներգիայի 5%-ը ծախսվում է կողմնակի այլ էլեկտրաքիմիական գործընթացներում: Հոսանքի ելքի մեծացումը հանգեցնում է արտադրողականության աճին և էլեկտրաէներգիայի տեսակարար ծախսի նվազմանը:

Անոդային պղնձում առկա բոլոր խառնուկները, ըստ դրանց էլեկտրաքիմիական վարքի բաժանվում են չորս խմբերի:

Առաջին խմբի մեջ մտնում են այն տարրերը, որոնք պղնձի համեմատ շատ ավելի էլեկտրաբացասական են, ուստի ամբողջությամբ լուծվում են: Դրանք կարող են հայտնվել կաթոդային պղնձի մեջ միջբյուրեղական ներառուկների (включения, inclusions) ձևով, երբ դրանց կոնցենտրացիան էլեկտրոլիտում շատ մեծ է (հատկապես մերձկաթոդային շերտում): Այս խմբի մեջ են մտնում երկաթը, միկելը, կոբալտը, ցինկը, անագը և կապարը:

Այդ խառնուկներով կաթոդի աղտոտումը կանխարգելելու համար էլեկտրոդիտը հաճախակի պետք է հանվի մաքրման՝ վերականգնման (ռեգեներացման): Այս խմբի մետաղներից յուրաքանչյուրի համար սահմանված է թույլատրելի առավելագույն կոնցենտրացիա (ԹԱԿ): ԹԱԿ-ին չգերազանցելու նպատակով կիրառում են հոսող էլեկտրոդիտ: Հոսման արագությունն որոշվում է՝ ելնելով հենց այս խմբի մետաղների կոնցենտրացիայից: Վերջինս ինչքան մեծ է, այնքան մեծ է հոսքի արագությունը: Այս խմբի խառնուկներից բացառություն են կազմում անագը և կապարը, որոնք անցնում են խարամի մեջ ծծմբական թթվում չլուծվող միացություններ առաջացնելու պատճառով:

Երկրորդ խմբի մեջ են մտնում արսենը, անտիմոնը և բիսմութը: Դրանց էլեկտրոդային պոտենցիալները մոտ են պղնձի անջատման պոտենցիալին, հետևաբար շատ հավանական է, որ դրանք կարող են հայտնվել կաթոդային նստվածքի մեջ: Այդ առավել վտանգավոր խառնուկների հայտնվելը կաթոդային նստվածք կանխարգելու համար անհրաժեշտ է բացառել սահմանվածից ավելի դրանց առկայությունը լուծույթում: Գործնականում դա ապահովում են էլեկտրոդիտի վերամշակման ժամանակ արսենի, անտիմոնի և բիսմութի հեռացման միջոցով: Այդ խմբի մետաղները, չնայած ունեն պղնձին մոտ պոտենցիալ, այնուամենայնիվ, ավելի էլեկտրաբացասական են, որի հետևանքով լուծվում են և անցնում լուծույթ՝ սուլֆատների ձևով, օրինակ՝ արսենի դեպքում $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$ -ի, որը լուծույթի տվյալ թթվայնության պայմաններում հիդրոլիզվում է.



Այս միջավայրում $\text{As}(\text{OH})_3$ հանդես է գալիս H_3AsO_3 ձևով, որը կորցնում է 1 մոլ ջուր և վերածվում է մետաարսենաթթվի (HAsO_2), որն անլուծելի է, բայց ջրից թեթև է և լողում է մակերևույթին: Այդ պատճառով նշված խումբը կոչվում է լողացող խարամի խումբ, և

դրանից լրիվ ազատվել չի հաջողվում: Դրանք հեռացվում են մակերևույթից էլեկտրոլիտի հոսքով կամ հատուկ թիերով, բայց և հաճախ մասամբ հայտնվում են կաթոդում:

Երրորդ խմբի մեջ մտնում են ազնիվ մետաղները, որոնք էլեկտրոլիզի պայմաններում չեն լուծվում, քանի որ, համեմատած պղնձի հետ, ավելի էլեկտրադրական են: Անողի լուծման ընթացքում 98-99%-ի չափով դրանք մտնում են խարամում:

Խառնուկների չորրորդ խմբի մեջ մտնում են անոդային պղնձում լուծված քիմիական միացությունները, ինչպիսիք են Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te , որոնք, ի հաշիվ էլեկտրաչեզոքության և էլեկտրոլիտում քիչ լուծելիության, ազնիվ մետաղների նման ամբողջությամբ անցնում են խարամ: Հաճախ այս և երկրորդ խումբը միացվում են և կոչում խարամային խումբ:

Էլեկտրոլիզի համար օգտագործում են բջջային տեսքի երկաթբետոնյա տաշտակներ: Էլեկտրոլիտում պարունակվող ծծմբական թթվի նկատմամբ տաշտակների քայքայումը (կոռոզիան) փոքրացնելու նպատակով այն հաճախ ներսից երեսպատում են վինիլպլաստով, ապակեպլաստով, պոլիպրոպիլենով, թթվակայուն բետոնով և այլ թթվակայուն նյութերով: Ժամանակակից տաշտակները (10-20 հատ մեկ համակարգում) սովորաբար ունեն 3.5-5.5 մ երկարություն, 1-1.1 մ լայնություն և 1.2-1.3 մ խորություն (նկ. 6.3): Տաշտակում տեղադրված կաթոդների թիվը սովորաբար մեկ հատով ավել են անոդներից: Կաթոդները պատրաստվում են բարձր մաքրությամբ պղնձից և ունեն անողից 20-30 մմ լայնություն, 0.4-0.6 մմ հաստություն ու գրեթե անողի չափ բարձրություն: Դրանք պատրաստում են էլեկտրոլիզի եղանակով՝ չժանգոտվող պողպատի կամ տիտանի հիմքերի վրա պղինձ մատեցնելով: Կաթոդային հիմքի նման ընտրությունը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ դրանց վրայից մատեցրած պղինձը հեշտությամբ պոկվում է: Էլեկտրոլիզային տաշտակներում կաթոդների ամբողջական աճեցման համար անհրաժեշտ է

մոտ 6-15 օր: Այդ ընթացքում կաթողի կշիռը կարող է հասնել 60-140 կգ-ի:



6.3. Պղնձի էլեկտրոլիզային տաշտակներ

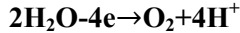
Անոդի լուծումը տևում է մոտ 20-30 օր և կախված է դրա չափսերից և էլեկտրոլիզի պայմաններից: Անոդային մնացորդը, որը կազմում է ելային զանգվածի մոտ 15-18%-ը, հալեցվում է, և ձուլվում են նոր անոդներ: Մեկ անոդի աշխատանքային ժամանակում հանվում են 2-3 կաթողներ:

Էլեկտրոլիզի ընթացքում էլեկտրոլիտը աղտոտվում է խառնուկներով և հարստացվում պղնձով: Պղնձի կուտակումը հիմնականում տեղի է ունենում այն պատճառով, որ ըստ հոսանքի՝ անողային ելքը ավելի մեծ է, քան կաթոդայինը, որը պայմանավորված է Cu^+ իոնների առաջացմամբ: Պղնձով էլեկտրոլիտի հազեցմանը նպաստում է նաև անոդի և կաթոդի, ինչպես նաև անոդում պարունակվող պղնձի օքսիդի քիմիական լուծումը:

Խառնուկների կոնցենտրացիայի մեծացումից և պղնձի իոնների կուտակումից խուսափելու համար էլեկտրոլիտն ենթարկում են վերամշակման: Վերամշակման համար էլեկտրոլիտը հաճախ տաշտակներից հեռացնում են: Հեռացվող էլեկտրոլիտի քանակություներ հաշվվում է՝ հիմնվելով առավել արագ կուտակվող խառնուկների սահմանային թույլատրելի կոնցենտրացիայի վրա: Սովորաբար որպես հիմք ընդունում են **նիկելի**, իսկ ավելի հազվադեպ՝ **արսենի** կոնցենտրացիաները:

Էլեկտրոլիտի վերամշակման համար այն հանվում է համակարգից ընդհատ շրջանառության ժամանակ, որի ընթացքում տեղի է ունենում նաև էլեկտրոլիտի բաղադրության համասեռացում: Այս ամենի շնորհիվ հնարավոր է ստանալ մաքուր կաթոդային պղինձ և նվազեցնել էլեկտրոլիտի ծախսը: Շրջանառությամբ տաշտակի ողջ պարունակությունը պետք է թարմացվի 3-4 ժամվա ընթացքում: Շրջանառության ընթացքում ջրային գոլորշիներով այն տաքացվում է մինչև $50-55^{\circ}\text{C}$, որի շնորհիվ փոքրանում է դրա էլեկտրական դիմադրությունը: Տաշտակների տաքացումից հետո այդ ջերմաստիճանը պահպանվում է անջատված ջրույան ջերմության հաշվին:

Վերամշակման համար կիրառվում են տարբեր հնարքներ: Ներկայումս ամենատարածված եղանակներից է պղնձի անջատումը էլեկտրոլիզի եղանակով՝ օգտագործելով չլուծվող կապարե անոդներ: Էլեկտրոլիզի ընթացքում պղինձը նստում է կաթոդի վրա, իսկ անոդի վրա անջատվում է թթվածին:



Այս երկու ռեակցիաների շնորհիվ լուծույթն աղքատանում է պղնձով և հարստանում ազատ ծծմբական թթվով: Այս եղանակով պղնձի պարունակության նվազեցումից հետո լուծույթը հնարավոր է կրկին ուղարկել էլեկտրոլիզի: Այս եղանակը շատ պարզ է, սակայն բավականին թանկարժեք (հսկայական քանակությամբ էլեկտրաէներգիայի ծախսի պատճառով):

Ներկայումս էլեկտրոլիտի վերականգնման համար դրանից ստանում են պղնձի սուլֆատ, որի համար լուծույթը չեզոքացնում են պղնձե հատիկներով, կտորտանքով կամ փշրանքով.



Այնուհետև լուծույթը գոլորշիացնում են, ապա ուղարկում բյուրեղացման, որտեղ սառեցման հետևանքով անջատվում են պղնձի սուլֆատի բյուրեղաջուրը ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): Պղնձաբջասպի առաջացման գործընթացի արագացման համար, բյուրեղացումը իրականացնում են վակուումային բյուրեղարարներում:

Բյուրեղացումը իրականացնում են երեք փուլով, որի ավարտին լուծույթը պարունակում է մոտ 50-60 գ/լ պղինձ: Այն չլուծվող առողների միջոցով ենթարկում են էլեկտրոլիզի և ստանում փխրուն կաթոդային պղինձ, որն աղտոտված է արսենով, ապա ուղարկում ձուլման: Այս ընթացքում կարող է անջատվել շատ քունավոր արսենաջրածնական (AsH_3) գազը: Լուծույթը այնուհետև ուղարկվում է նիկելի սուլֆատի ստացման՝ գոլորշիացման և բյուրեղացման եղանակով: Մնացած լուծույթը նիկելի կորզումից հետո պարունակում է ծծմբական թթու, որն ուղարկվում է էլեկտրոլիզային բաժին՝ թարմ էլեկտրոլիտ պատրաստելու համար:

Էլեկտրոլիզի ընթացքում անջատված խարամը օգտագործում են ազնիվ մետաղների, սելենի և տելուրի կորզման համար: Խարամից ստացված մետաղների գինը մեծ մասամբ ծածկում է

գտման ամբողջ ծախսերը: Կաթոդային պղինձը հիմնականում պիտանի չէ անմիջական օգտագործման համար, հատկապես եթե խոսքը վերաբերում է էլեկտրատեխնիկային: Դրա համար այն ենթարկում են հալեցման և կադապարման: Նախկինում հալեցումը կատարում էին անդրադարձիչ վառարաններում, ինչպես սև պղնձի կրակային գտման դեպքում, ապա կադապարելով ստանում են ձուլակտորներ (վայերբարսներ):

Ներկայում պղնձի որակի նկատմամբ դրված խիստ պահանջների պատճառով մշակվել է նոր ավտոմատ սխեմա, որը համալրված է հալեցման և միաժամանակյա լցոնման անընդհատ սարքավորումներով: Այս միջոցով ստանում են ինչպես ձուլակտորներ, այնպես էլ 2-12 մմ տրամագծով պղնձյա ձողալարեր (**катанка, rod**): Այս համակարգի շնորհիվ ստանում են մաքուր, առանց քթվածնի պարունակության պղինձ:

Պղնձի արդյունաբերության մեջ կարևոր նշանակություն ունի նաև պղնձի փոշու և նրբաթիթեղի ստացումը: Պղնձի փոշի ստանալու համար էլեկտրոլիզը իրականացվում է հոսանքի բարձր խտության (միջև 2000 Ա/մ²) և պղնձի փոքր պարունակության (10-13գ/լ) էլեկտրոլիտներում: Այս դեպքում պղնձի անջատումը կաթոդի վրա ընթանում է ավելի մեծ արագությամբ, քան դրա ներդրումը կաթոդի բյուրեղացանցում, ինչի շնորհիվ ստանում են փոշենման պղինձ: Էլեկտրոլիտիկ պղնձե նրբաթիթեղ ստանալու համար պղինձը նստեցնում են պտտվող թմբուկանման կաթոդների վրա: Նրբաթիթեղ ստանալու համար կիրառվող էլեկտրոլիտը պարունակում է 45-60գ/լ պղինձ և 40-60գ/լ H₂SO₄: Էլեկտրոլիզն իրականացնում են 3000 Ա/մ² հոսանքի խտության տակ, 35-50°C-ում սեղմված օդով էլեկտրոլիտի ուժգին խառնման պայմաններում:

6.3. Պղնձի ստացման ջրամետաղագործական եղանակ

Պղնձի ստացման ջրամետաղագործական եղանակը սկզբունքորեն պիտանի է ցանկացած տեսակի հանքանյութի մշակման համար: Սակայն այն ամենից հաճախ օգտագործում են օքսիդային հումքից պղնձի կորզման համար կամ սուլֆիդային հումքի նախնական փխրեցման համար: Ջրամետաղագործության դերը շարունակաբար աճում է, սակայն այդ եղանակով պղնձի ստացումը լայնորեն չի կիրառվում, ինչը պայմանավորված է օքսիդային հումքի սահմանափակ տարածվածությամբ: Նշենք, որ այս դեպքում բարդանում է նաև զուգահեռաբար ազնիվ մետաղների կորզման խնդիրը: Այդ իսկ պատճառով ջրամետաղագործությունը օգտագործում են աղքատ հումքերի մշակման ժամանակ, որոնք պարունակում են ոչ եկամտաբեր քանակությամբ ազնիվ մետաղներ, և որոնց դատարկ ապարը չի փոխազդում լուծիչի հետ: Ջրամետաղագործության համար կարևոր նշանակություն ունի նաև այն, որ հանքում պղինձի միացությունը լինի լուծելի, կամ լուծելի վիճակի գա ոչ առանձնակի մեծ ջանքերի գնով:

Ջրամետաղագործական եղանակը, չհաշված նախապատրաստական և օժանդակ գործողությունները, կազմված է երկու հիմնական փուլերից: Առաջինը լուծման փուլն է, իսկ երկրորդը՝ լուծահանման: Առաջին փուլում լուծիչի ընտրության ժամանակ հաշվի են առնվում մի շարք պահանջներ: Դրանցից ամենակարևորն այն է, որ այն լինի էժան և մատչելի, հանքի բաղադրիչների հետ փոխազդելիս ունենա բարձր արդյունավետություն, դատարկ ապարի հետ պետք է փոխազդի աննշանորեն և վերջապես լինի վերականգնվող: Պղնձային հումքի համար այս պահանջները բավարարող ամենահարմար լուծիչներն են ջուրը, ծծմբական թթվի և երկաթի եռսուլֆատի լուծույթները:

Չուրն ամենաէժան և մատչելի լուծիչն է և, որպես կանոն, պիտանի է հումքի և կիսաֆաբրիկատի մշակման համար, որոնք պարունակում են պղինձ՝ սուլֆատի կամ քլորիդի տեսքով: Սուլֆիդային հումքի բնական լուծահանման ժամանակ ջրի և օդի թթվածնի համատեղ ազդեցությամբ տեղի է ունենում սուլֆիդների օքսիդացում, ինչի շնորհիվ առաջանում է ծծմբական թթու և երկաթի (III) սուլֆատ, որոնք էլ վերջին հաշվով լուծում են սուլֆիդները:

Ծծմբական թթվի լուծույթը պղնձի ամենատարածված լուծիչն է: Այն օժտված է մեծ քանակությամբ պղինձ լուծելու ունակությամբ և հեշտությամբ վերականգնվում է: Սակայն այն նպատակահարմար չէ օգտագործել այնպիսի հանքերի լուծման ժամանակ, որոնք պարունակում են մեծ քանակությամբ հիմնային դատարկ ապար (կրաքար, կալցիտ, դոլոմիտ և այլն), քանի որ այս դեպքում կտրուկ մեծանում է լուծիչի ծախսը դրանց լուծման վրա և անհնար է դառնում այդ միացություններից H_2SO_4 -ի վերամշակումը:

Երկաթի (III) սուլֆատը հրաշալի լուծիչ է մի շարք պղնձի բնական սուլֆիդների համար: Սակայն այս լուծիչը, առանձին վերցրած, պղնձի ջրամետաղագործության մեջ կիրառություն չունի, քանի որ ջրային լուծույթում $Fe_2(SO_4)_3$ -ը ենթարկվում է հիդրոլիզի: Սուլֆատի կայունությունը մեծացնելու նպատակով հարկավոր է լուծույթը թթվեցնել ծծմբական թթվով՝ պահպանելով պահանջվող P^H -ը: Այս երկու բաղադրիչների համատեղ ազդեցության ժամանակ երկաթի (III) սուլֆատը ծառայում է որպես սուլֆիդների օքսիդիչ, իսկ ծծմբական թթուն՝ առաջացող արգասիքների լուծիչ: Երկաթի (III) սուլֆատը այդ ընթացքում վերականգնվում է մինչև $FeSO_4$ -ի: Լուծիչի վերամշակումը իրականացվում է $FeSO_4$ -ը մինչև $Fe_2(SO_4)_3$ օքսիդացնելու միջոցով, որի համար այն օդով ենթարկում են ներփչման (աէրացիայի):

Գործողությունը հաճախ իրականացնում է որոշակի տեսակի մանրէների առկայությամբ:

Պղնձային հումքի կամ խտանյութի լուծահանման համար օգտագործում են մի քանի եղանակներ.

1. կույտային լուծահանում (**кучное выщелачивание, heap leaching**).

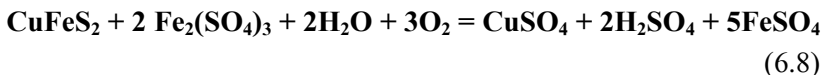
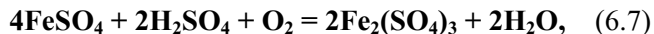
2. ստորգետնյա լուծահանում (**подземное выщелачивание, underground leaching**).

3. լուծահանում՝ լուծիչը հանքի շերտի միջով անցկացնելով (պերկոլացիա) (**перколяционное выщелачивание, percolation leaching**).

4. գոռեքում (чан, bowl) լուծահանում՝ մեխանիկական խառնմամբ (**чановое выщелачивание, agitation leaching**).

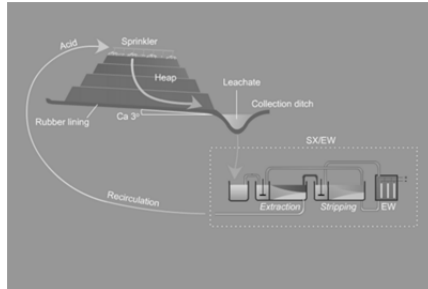
5. ավտոկլավային լուծահանում (ճնշման տակ) (**автоклавное выщелачивание, autoclave leaching**):

Լուծահանման հիմքում ընկած են ստորև բերվող ռեակցիաները.



Կույտային լուծահանման ժամանակ (մշակում են պղնձով աղքատ հումքը կամ պոչերը) հսկայական զանգվածով հումքը (մինչև 6000 տ) տեղադրում են հատուկ պատրաստված ջրաանթափանց հիմքի վրա, իսկ որպես հիմք օգտագործում են ժայռեղեն գրունտով հարթակ:

Հարթակը պետք է ունենա որոշակի թեքություն, որպեսզի անջատվող լուծույթը հոսի դեպի ներքև և հավաքվի հատուկ ավազաններում (նկ. 6.4):



Նկար 6.4. Կույտային լուծահանման գծապատկերը (չափից) և իրական պատկերը (աջից)

Պղնձի կորզումից հետո ջուրը և լուծույթը պարբերաբար լցվում են հանքանյութի կույտի վրա և դանդաղորեն ներծծվում մինչև հատակը, որի ընթացքում պղինձը լուծվում է: Կույտային լուծահանման ժամանակ ստացվող լուծույթը պարունակում է 0.3-3 գ/լ Cu:

Կույտերի լուծահանման դեպքում աննշան կապիտալի և շահագործողական ծախսերի դիմաց հնարավոր է մշակել հսկայական քանակությամբ աղքատ հումք և ստանալ շոշափելի քանակությամբ հավելյալ պղինձ: Կույտային լուծահանման ժամանակ անջատված լուծույթներում պղնձի փոքր քանակության կորզումը իրականացվում է ցեմենտացման, կլանման և լուծահանման եղանակներով:

Ցեմենտացման հիմքում ընկած է առավել էլեկտրաբացասական մետաղներով պղնձի դուրսմղման ռեակցիան.



Պղնձի արդյունաբերական նստեցման համար մեծ ակտիվության և մատչելիության շնորհիվ լայնորեն օգտագործվում են երկաթի հիման վրա նյութեր՝ երկաթային ջարդոցներ, մանրակտորներ, քիթեղների կտորտանքներ, պահածոյի օգտագործած տուփեր, սպունգանման երկաթ և այլն:



Նկար 6.5. Պղնձի ցեմենտացման ավազաններ

Ներկայումս ցեմենտացման ամենատարածված եղանակը ցեմենտացնող քիթեղներից պատրաստված պտտվող թմբուկների մոտեցումն է, որոնք պտտվում են գուռերում, որտեղ լուծույթը մեխանիկորեն անընդհատ խառնվում է (նկ. 6.5):

Ցեմենտացման հիմնական վերջանյութը՝ վերականգնված պղինձը, հետագա մշակումների համար ուղարկում են պղնձի հալեցման բաժանմունք: Այն պարունակում է 65-75% Cu, իսկ մնացածը հիմնականում երկաթ է: Մշակված լուծույթը, որը պարունակում է ոչ ավել քան 0.05% Cu, համարվում է վերամշակված և ուղարկվում է լուծահանման: Ցեմենտացման ընթացքում պղնձի կորզումը կազմում է մոտ 90-95%: Ցեմենտացման ժամանակ 1տ

պղինձ ստանալու համար երկաթի ծախսը կազմում է մոտ 1.5-2.5տ:

Ցեմենտացմամբ պղնձի նստեցման հիմնական թերություններից են.

1. FeSO_4 պարունակող լուծույթի վերամշակման ժամանակ անհրաժեշտաբար ծախսվում է ծծմբական թթու,

2. պղինձն ապրանքային տեսքի բերելու համար հարկավոր է այն ենթարկել հավելյալ մշակման:

Լուծահանման եղանակի դեպքում աղքատ հումքից պղնձի կորզումը իրականացվում է օրգանական լուծիչների միջոցով: Այս եղանակի դեպքում նախատեսվում է օրգանական ֆազի վերալուծահանումը, որի արդյունքում ստացվում է պղնձային լուծույթ, որը պարունակում է 90 գ/լ պղինձ: Այս եղանակով ստացված լուծույթը հնարավոր է մշակել էլեկտրոլիզային կամ ավտոկլավային եղանակներով և ստանալ համապատասխանաբար կաթոդային պղինձ կամ պղնձի փոշի:

Կլանման եղանակով պղնձի ստացման հիմքում ընկած է իոնափոխանակային նյութերի օգտագործումը, որը թույլ է տալիս ստանալ ինչպես կաթոդային, այնպես էլ փոշենման պղինձ:

6.4. Փորձնական մաս

6.4.1. Պղնձի էլեկտրազտում

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ՝

1. պղնձի նրբաթիթեղ (որպես անոդ),
2. տիտանե կամ չժանգոտվող պողպատյա թիթեղ (որպես կաթոդ),
3. անջուր, CuSO_4 ,

4. խիտ ծծմբական թթու $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.84 \text{ գ/սմ}^3$,
5. ատաղձագործական սոսինձ,
6. թորած ջուր,
7. էլեկտրոլիզարար,
8. վոլտ- ամպերմետր,
9. ջերմակայուն ապակուց պատրաստված բաժակ,
10. չափանոթ,
11. խառնիչ թակ,
12. կշեռք,
13. սնդիկային ջերմաչափ,
14. չորանոց,
15. հաստատուն հոսանքի աղբյուր:

Փորձի նախապարաստում

Էլեկտրոլիտի պատրաստումը. պատրաստել մոտ 200 մլ էլեկտրոլիտ, որի համար վերցնել 27-40գ (15-22մլ) խիտ ծծմբական թթու և այն լցնել մոտ 100 մլ թորած ջրի վրա (հակառակ հաջորդականությունը *խստիվ արգելվում է*): Ստացված լուծույթին ավելացնել նախօրոք կշռված 32-40 գ անջուր CuSO_4 (պետք է ունենա սպիտակ գույն): Եթե CuSO_4 -ը պարունակում է բյուրեղաջուր ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ապա այն պետք է հաշվի առնվի լուծույթ պատրաստելու ժամանակ: Լուծույթին ավելացնել թորած ջուր մինչև այն հասնի 200մլ-ի: Լուծույթը լավ խառնել: Ավելացնել 3-5 կաթիլ ատաղձագործական սոսինձ և խառնել: Աշխատանքի պահին էլեկտրոլիտի ջերմաստիճանը պետք է լինի $\sim 50\text{-}55^\circ\text{C}$, որի համար օգտագործելուց անմիջապես առաջ այն տաքացնել մինչև $\sim 60^\circ\text{C}$: Լուծույթի ջերմաստիճանի փոփոխությանը հետևել սնդիկային ջերմաչափի օգնությամբ:

Էլեկտրոլիզարարի նախապարաստում. Որպես անոդ վերցնել գտվող պղնձը (մրբաթիթեղ), իսկ որպես կաթոդ՝ չժանգոտվող պողպատյա (կամ տիտանե) թիթեղ: Անալիտիկ կշեռքի

օգնությամբ կշռել երկու էլեկտրոդները, գրանցել: Չափել էլեկտրոդների մակերեսները, որոնք չափսերով պետք է մոտ լինեն, գրանցել: Դրանք ամրացնել նախատեսված տեղերում: Էլեկտրոլիզարարին հաջորդաբար միացնել ամպերմետր (շղթայում հոսանքի ուժի անընդհատ գրանցման համար):

Փորձի ընթացքը. էլեկտրոլիզարարի տաշտի մեջ լցնել նախօրոք պատրաստված և մինչև $50-55^{\circ}\text{C}$ տաքացված էլեկտրոլիտը: Շղթան միացնել հաստատուն հոսանքի աղբյուրին: Հոսանքի խտությունը պետք է լինի $240-300 \text{ Ա/մ}^2$ (վերահաշվել ըստ էլեկտրոդների մակերեսի): Էլեկտրոլիզի տևողությունը՝ 1 ժամ: Անհրաժեշտ ժամանակից հետո հանել էլեկտրոդները, իրականացնել տեսողական դիտարկում, գրանցել ստացված արդյունքները: Կշռել երկու էլեկտրոդները և հաշվել անոդից լուծված և կաթոդի վրա նստած պղնձի քանակությունը: Հնարավոր անհավասարության դեպքում տալ բացատրություն: Հաշվել ելքը տոկոսներով՝ ըստ հոսանքի: Գրանցել:

6.5 Պղնձի ջրամետաղագործություն, պղնձի ստացումը ցեմենտացման եղանակով

Անհրաժեշտ նյութերը և սարքավորումները՝

1. երկաթե թիթեղ (որպես անոդ),
2. մալաքիտ, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$,
3. խիտ ծծմբական թթու ($\rho=1.84\text{գ/սմ}^3$),
4. թորած ջուր,
5. թթվահիմնային ինդիկատոր,
6. ջերմակայուն ապակուց պատրաստված բաժակ,
7. չափանոթ,
8. խառնիչ թակ,
9. կշեռք,
10. սնդիկային ջերմաչափ:

Փորձի նախապարասպում

Լուծույթի պարասպումը. պատրաստել մոտ 100 մլ լուծույթ, որի համար վերցնել 25գ նախօրոք ֆլուտացման եղանակով ստացված մալաքիտ: Անհրաժեշտ քանակության ծծմբական թթուն հաշվել ըստ հավասարման.



Վերցնել անհրաժեշտ քանակությամբ ծծմբական թթու և այն ավելացնել մոտ 100 մլ թորած ջրին: Ստացված լուծույթին դանդաղորեն ավելացնել մալաքիտ: Չուզահեռաբար ստուգել լուծույթի թթվայնությունը: Թթվային միջավայր ստանալը խոսում է ռեակցիայի ավարտի մասին: Լուծույթի չեզոքությունը ստուգել համապիտանի (ունիվերսալ) թթվահիմնային ինդիկատորի օգնությամբ: Դրական արդյունք ստանալու դեպքում ավելացնել մոտ 13.5-20գ ($\approx 7.5-11$ մլ) ծծմբական թթու: Լուծույթին ավելացնել թորած ջուր, մինչև ստացվի մոտ 100մլ լուծույթ:

Փորձի ընթացքը. թթվակայուն ավազանի մեջ լցնել նախօրոք պատրաստված և մինչև 35-40°C տաքացված լուծույթը: Վերցնել երկաթյա քիթեղ, մաքրել, կշռել և գրանցել: Այն տեղադրել լուծույթի մեջ, որն անընդհատ պետք է մեխանիկորեն խառնվի (որպես խառնող միջոց կարելի է օգտագործել օդի հոսքը): Գործընթացի տևողությունը մոտ 15-20 րոպե է: Անհրաժեշտ ժամանակից հետո հանել երկաթյա քիթեղը և կատարել տեսողական դիտարկում, գրանցել ստացված արդյունքները: Խնամքով լվանալ թորած ջրով և կշռել, գրանցել: Հաշվել լուծույթից երկաթի վրա նստած պղնձի քանակությունը: Հաշվել ելքը: Արդյունքները գրանցել աշխատանքային տետրում:

**7.1. Կերամիկական նյութեր: Տեսակները և հատկությունները:
Ամփոփ կերամիկայի ստացումը եռակալմամբ**

Կերամիկա ասելով՝ հասկանում են բազմաբյուրեղ նյութեր, որոնք ստացվում են բնական կամ արհեստական ծագմամբ ոչ մետաղական փոշիների եռակալումից («կերամիկա» բառը հունական ծագում ունի «կերամոս»-թրծած կավ, «կերամիկե»-բրուտի արվեստ): Կերամիկայի նման սահմանման դեպքում ապակին չի ընդգրկվում այդ դասի մեջ, քանի որ այն ստացվում է հեղուկ ֆազից, չնայած հաճախ այն նույնպես համարում են կերամիկայի տարատեսակ (ապակե-կերամիկա):

Ցանկացած, նույնիսկ ամենափոքր չափսի կերամիկական իրերը կազմված են բազմաթիվ բյուրեղներից, որոնց չափսերը, ձևը և հարաբերական դիրքը (միկրոկառուցվածք) պայմանավորում են դրա հատկությունները:

Կերամիկայի ժամանակակից տեսակները երբեմն բաժանում են երկու խմբի՝ **կառուցվածքային և ֆունկցային**: Կառուցվածքային համարվում է այն կերամիկան, որն օգտագործում են մեխանիկական կայուն կառուցվածքներ ստանալու համար, իսկ ֆունկցային կերամիկան ունի յուրահատուկ էլեկտրական, մագնիսական, օպտիկական կամ ջերմային բնութագրեր:

Կերամիկական նյութերն ունեն մի շարք բնութագրական հատկություններ, այդ թվում՝ մեծ կարծրություն (**hardness**), փխրունություն (**brittleness**), փոքր ճաքակայունություն (**toughness**) և խզակայունություն (**fracture toughness**), փոքր պլաստիկություն (**ductility**), էլեկտրական և ջերմային որոշակի հաղորդականություն, հալման բարձր ջերմաստիճան, քիմիական կայունություն, դիմացկունություն ճնշման ու հարվածի նկատմամբ, անտարբերության (իներտության) մեծ աստիճան և այլն:

Կերամիկական նյութերը, համեմատած մետաղների հետ, ունեն մաշակայունություն և ճառագայթակայունություն, որի շնորհիվ կերամիկական նյութերը երկար ժամանակ կարող են շահագործվել ագրեսիվ միջավայրերում: Կերամիկական նյութերն ունեն կենսաբանական ավելի մեծ համատեղելիություն (compatibility, совместимость), քան մետաղները և պոլիմերները, ինչը հնարավորություն է տալիս դրանք օգտագործելու բժշկության մեջ ինչպես արհեստական օրգանների համար, այնպես էլ որպես կառուցվածքային նյութեր կենսատեխնոլոգիայում և գենային ճարտարագիտությունում: Կերամիկայի օգտագործումը հնարավորություն է ընձեռում ստանալու միևնույն քիմիական բաղադրությամբ բազմապիսի հատկություններով նյութեր:

Կառուցվածքային և ֆունկցային կերամիկայի նկատմամբ հետաքրքրությունն անընդհատ աճում է: Դա պայմանավորված է բազմաթիվ հանգամանքներով և ամենից առաջ անհրաժեշտ հատկություններով, նյութերի ստեղծման լայն հնարավորություններով:

Կերամիկական նյութերը խմբավորվում են մի քանի մեծ դասերի մեջ.

1. *կավի հիմքի վրա ստացվող կերամիկա*, որի համար հումք են ծառայում ալյումինա սիլիկատները,

2. *օքսիդային կամ ալանդական*. այս միացությունները կազմված են երկու հիմնական բաղադրիչներից, դրանք են՝ դաշտային սպաթը և քվարցային ավազը:

3. *նյութ կամ նոր* (օրինակ, Si_3N_4 , SiC , WC , TiB_2 , MoSi_2 և այլն). գրականության մեջ հանդիպում է նաև «հատուկ կերամիկա» անվանումը,

4. *ֆերիդային կերամիկա*. ստացվում են երկաթի օքսիդը մի շարք ծանր մետաղներով (օրինակ՝ մանգան, կոբալտ և միկել) լեգիրացնելով: Մետաղական որոշ նոր կերամիկական միացություններ բնութագրվում են մագնիսական հատկություններով՝

միաժամանակ լինելով դիէլեկտրիկներ: Հայտնի են գերհաղորդչի հատկություններ ցուցաբերող (77 K) կերամիկական նյութեր,

5. *ամորֆ կերամիկա*. այս տեսակին պատկանող միացությունների բյուրեղները կամ թույլ են զարգացած, կամ լրիվ բացակայում են: Սրանք հիմնականում օգտագործվում են նուրբ թաղանթների պատրաստման համար,

6. *ապակե-կերամիկա*: Այս տեսակի միացություններն ստացվում են դեկավարվող ջերմային ռեժիմում միատեսակ բյուրեղների աճեցման միջոցով:

Վերջին ժամանակներում մեծ ուշադրության են արժանանում հատկապես նուրբ կերամիկական նյութերը (դրանց հատկությունները և ստացման եղանակները):

Նուրբ կերամիկա: Նուրբ կերամիկայից հնարավոր է ստանալ ինչպես կառուցվածքային, այնպես էլ ֆունկցային կերամիկա: Այս դասի նյութերի արտադրության համար օգտագործում են անցման շարքի մետաղների, ինչպես նաև ոչ մետաղների (սիլիցիում, բոր և այլն) կարբիդներ, նիտրիդներ, բորիդներ, սիլիցիդներ, որոնց ստացումն իրականացվում է համապատասխան մետաղների (Ti, Zr, Mo, W, Nb և այլն) և ոչ մետաղների (B, Si, C, N₂ և այլն) փոխազդեցության ճանապարհով:

Նյութագիտության մեջ նուրբ կերամիկան՝ որպես առանձին դաս, նկարագրվել է հիմնականում անցած դարի երկրորդ կեսին: Այս դասին բնութագրական են մի քանի առանձնահատկություններ՝ փոքր խտությունը, մեծ կարծրությունը, մաշակայունությունը, բարձր հալման կետը և այլն: Նշված հատկությունների շնորհիվ ժամանակակից արդյունաբերության մեջ դրանք դարձել են անփոխարինելի: Այս տեսակ կերամիկական նյութերի արտադրության և կիրառման զարգացման խթան հանդիսացավ տիեզերագնացությունը, որին խիստ անհրաժեշտ էին թեթև, ջերմակայուն, քիմիապես կայուն նյութեր: Այս ասպարեզում հաջողություն ունենալու շնորհիվ նուրբ կերամիկան սկսեցին լայնորեն օգտագործել

ինքնաքիռաշինության, էլեկտրատեխնիկայի, կտրող գործիքաշինության և այլ ոլորտներում: Կտրող և հղկող գործիքների պատրաստման համար կարևոր նշանակություն ունեցավ այս նյութերի մեծ կարծրությունը, որը բավականին մոտ է ալմաստի կարծրությանը (օրինակ՝ խորանարդային բորի նիտրիդի և ալմաստի կարծրությունները, ըստ Մոոսիի սանդղակի, կազմում են համապատասխանաբար 9.8 և 10): Ռազմական բնագավառում իրենց վրա մեծ հետաքրքրություն են սևեռել կարբիդները (SiC , B_4C , WC և այլն) և բորիդները (օրինակ, TiB_2), քանի որ դրանք բավական խոստումնալից են զրահաշինության մեջ: Այդ միացությունների համար հատկանշական են դրանց տարբեր բաղադրանյութերը (կոմպոզիտները): Բաղադրանյութեր ասելով՝ հասկանում են անհամասեռ նյութեր, որոնք պարունակում են երկու կամ ավելի միմյանց միացած համասեռ բաղադրիչներ: Բաղադրանյութերը ցուցաբերում են որոշ հատկություններ, որոնք առանձին վերցնելու դեպքում բացակայում են յուրաքանչյուր բաղադրիչում: Սկզբունքորեն երկու կամ ավելի միախառնված բոլոր նյութերը կարելի է համարել բաղադրանյութ: Որոշ նյութեր, առանձին վերցրած, բավարարելով առաջադրված պահանջներին, ունեն մաս որոշ թերություններ: Առաջացող խնդիրների լուծման լավագույն եղանակը կարելի է համարել բաղադրանյութերի ստացումը, որի շնորհիվ հնարավոր է նրբորեն համադրել երկու (կամ ավելի) բաղադրիչների որոշ հատկություններ և ստանալ անհրաժեշտ պահանջներին ամբողջությամբ բավարարող բաղադրանյութեր (կոմպոզիտներ):

7.1.1. Կապերի բնույթը կերամիկական նյութերում

Կերամիկական նյութերում գոյություն ունեն երկու տեսակի կապեր՝ **իոնային** և **կովալենտային**: Հարկ է նշել, որ այս երկու տեսակի կապերը կարող են գոյություն ունենալ համատեղ: Կախ-

ված կապի տեսակից՝ կերամիկական նյութերը ցուցաբերում են տարբեր հատկություններ:

Միացությունները, որոնցում գերակայում է իոնական կամ կովալենտ կապը, ունեն բարձր հալման ջերմաստիճան, քան այն միացությունները, որոնցում կապի ոչ մի տեսակը չի գերակայում:

7.1.2. Հադկություններ

Մեխանիկական հադկություններ

Կերամիկական նյութերը կարծր են, ցուցաբերում են նկատելի կայունություն սեղմման և ոլորման նկատմամբ: Ամենամուր կերամիկական նյութերից մեկը ցիրկոնիումի օքսիդն է (կերամիկական պողպատ), որի խզակայունությունը համարժեք է պողպատին: Ցիրկոնիումի օքսիդը պահպանում է իր ամրությունը ավելի քան 900°C-ում (այս ջերմաստիճանում տեղի է ունենում ֆազային փոխարկում), իսկ սիլիցիումի կարբիդը և միտրիդը պահպանում են իրենց ամրությունը մինչև 1400°C: Այդ իսկ պատճառով սիլիցիումի այդ միացությունները լայն տարածում են գտել բարձր ջերմաստիճանների կիրառության բնագավառում, մասնավորապես գազային տուրբինների մասերի պատրաստման համար: Չնայած կերամիկական նյութերը կարծր են, սակայն դրանք միաժամանակ փխրուն են (brittle, хрупкий) և կարող են հեշտությամբ կոտրվել հարվածի կամ արագ տաքացման ու սառեցման ժամանակ:

Ջերմային հադկություններ

Կերամիկական նյութերի ամենակարևոր ջերմային հատկություններն են **ջերմունակությունը, ջերմային ընդարձակման գործակիցը և ջերմհաղորդականությունը**: Կերամիկական նյութերի շատ կիրառություններ կախված են այս հատկություններից:

Ջերմային էներգիան կարող է կուտակվել կամ փոխանցվել պինդ մարմնի կողմից: Պինդ մարմնում $T > 0^{\circ}\text{C}$ դեպքում ատոմները կայուն տատանվում են: Ատոմների տատանումները կապերի միջոցով ազդում են նաև անմիջապես հարևան շերտում գտնվող ատոմների տատանման վրա: Հենց դրա շնորհիվ տատանումը կարող է փոխանցվել մարմնի ընդլայնական հատույթով: Որքան բարձր է ջերմաստիճանը, այնքան մեծ է տատանման հաճախությունը, և կարճ է ուղեկցող ճկուն ձևափոխման (դեֆորմացիայի) ալիքի երկարությունը:

Կերամիկական նյութերը հաճախ ունեն ամուր կապեր և թեթև տարրերի ատոմներ: Այս դեպքում դրանք կարող են ունենալ ատոմների տատանման մեծ հաճախություն՝ միաժամանակ չառաջացնելով բյուրեղացանցի մեծ շեղումներ: Սրա շնորհիվ է, որ կերամիկական նյութերը կարող են ունենալ մեծ ջերմունակություն և հալման բարձր ջերմաստիճան: Որքան ջերմաստիճանը բարձրանում է, այնքան կապի տատանման լայնույթը (ամպլիտուդան) մեծանում է: Ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց մեծանում է նաև միջատոմային հեռավորությունը, որով էլ պայմանավորված է ջերմային ընդարձակումը: Համեմատած մյուս միացությունների հետ՝ կերամիկական նյութերն առանձնանում են միջատոմային ամուր կապերով և հետևաբար բնութագրվում են փոքր ջերմային ընդարձակման գործակցով:

Պինդ մարմնում ջերմահաղորդականությունը տեղի է ունենում ատոմների տատանման միջոցով էներգիայի փոխանցմամբ: Համեմատելու նպատակով պատկերացնենք գնդեր (ատոմներ), որոնք զսպանակով (կապերով) միացած են հարևան գնդերին: Յուրաքանչյուր ատոմի տատանումը ազդում է հարևան ատոմի վրա, որի հետևանքով առաջանում է ճկուն ալիք, որը տարածվում է պինդ մարմնի միջով: Յաճախ ջերմաստիճաններում (մինչև 400°C) էներգիան փոխանցվում է պինդ (քվազիմասնիկ) մարմնով հիմնականում **ֆոնոններով**՝ ճկուն ալիքներով, որոնք տարածվում են

ձայնի արագությամբ: Ֆոնոնները առաջանում են մասնիկների տատանման արդյունքում և տարածվում են մարմնով մինչև ցրումը: Վերջինս կարող է տեղի ունենալ ֆոնոն-ֆոնոն փոխազդեցության հետևանքով կամ բյուրեղի արատների հետ փոխազդելիս: Բյուրեղական նյութերում ֆոնոնային հաղորդականությունը հիմնականում փոքրանում է ջերմաստիճանի մեծացման հետ, քանի որ այս դեպքում մեծանում է ցրումը: Կերամիկական նյութերը, որոնք չունեն որոշակի բյուրեղական կառուցվածք, ունեն մեծ ցրում, ինչի պատճառով դրանք վատ ջերմահաղորդիչներ են: Փոքր ցրման աստիճան է գրանցվում այն կերամիկական նյութերում, որոնք կազմված են չափսերով և զանգվածով մոտ մասնիկներից և ունեն պարզ կառուցվածք (օրինակ՝ ալմաստի կամ BeO-ի): Այդ նյութերն ունեն մեծ ջերմահաղորդականություն:

Բարձր ջերմաստիճաններում էներգիայի փոխանցումը տեղի է ունենում գերազանցապես **ֆոտոնային** (ճառագայթային) հաղորդականությամբ: Սա ֆոտոնների արագ կլանման և առաքման գործընթաց է, որն ընթանում է լույսի արագությամբ: Այս եղանակով հաղորդականությունը առավել կարևոր է ապակիների, թափանցիկ բյուրեղյա կերամիկայի և ծակոտկեն կերամիկայի համար: Այս նյութերում ջերմահաղորդականությունը մեծանում է ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ:

Ջերմահաղորդականության վրա առանցքային ազդեցություն ունեն բյուրեղական կառուցվածքում առկա խռոչները և արատները: Կերամիկայի ջերմամեկուսիչ հատկությունը հիմնականում կախված է միկրոսկոպիական արատներից: Երկու տեսակի ալիքների (ֆոնոնային կամ ֆոտոնային) փոխանցումը ընդհատվում է հատիկի սահմաններում կամ խռոչներում, հետևաբար որքան մեծ է նյութի ծակոտկենությունը, այնքան այն լավ մեկուսիչ է: Նշենք, որ խոսքը չի վերաբերում հաղորդակից խռոչներով բազմածակոտկեն նյութերին, որոնք լավ ջերմահաղորդիչներ են: Հե-

տևաբար կերամիկական նյութերը լայնորեն օգտագործվում են որպես մեկուսիչներ վառարանների և հնոցների համար:

Կերամիկական նյութերի մոտ էլեկտրոններով ջերմահաղորդականությունը շատ չնչին է, քանի որ դրանք տեղայնացված են: Միմյուր մետաղների մոտ ջերմահաղորդականությունը տեղի է ունենում գերազանցապես էլեկտրոններով, քանի որ մետաղներն ունեն մեծ թվով ազատ (ապատեղայնացված) էլեկտրոններ:

7.1.3. Կերամիկայի սրացում

Կերամիկա ստանում են հիմնականում փոշեմշակման (powder processing) եղանակով: Փոշեմշակումը հավաքական տեխնոլոգիաների ընդհանուր անվանումն է, որոնց միջոցով ելային մանր փոշիներից ստացվում են օբյեկտներ, իսկ միավորումը* տեղի է ունենում տաքացման (եռակալման) միջոցով: Եռակալման ջերմաստիճանը սովորաբար կազմում է եռակալվող նյութի հալման ջերմաստիճանի մոտ երկու երրորդը:

Փոշեմշակումն ընթանում է հիմնականում երեք փուլով.

ա) մանրաչափ փոշու պատրաստում,

բ) ամփոփ տեսքի ձևավորում,

գ) եռակալում:

Կախված կերամիկական նյութի բյուրեղական կամ ապակե-նման լինելուց՝ դրա ստացումը ընթանում է հետևյալ ձևով.

Կերամիկայի մշակում

Ելանյութի ընտրություն

Նախապատրաստում

Միավորում

Ապակու մշակում

Ելանյութի ընտրություն

Հալեցում

Լցում

* Միավորում – փոշու ամփոփացման(կոմպակտացման) և մասի ստացման գործընթաց:

Ելանյութի ընտրությունը:

Այն ներառում է վերջնանյութի համար համապատասխան նյութի ստացումը և պատրաստումը:

Բյուրեղական կերամիկայի համար ելային նյութի հատկությունները, ինչպես, օրինակ, դրանց մասնիկների չափսը և մաքրությունը, ունեն մեծ նշանակություն, քանի որ դա ազդում է վերջնանյութի կառուցվածքի (օր.՝ հատիկի չափս) և հատկությունների (օր.՝ ամրություն) վրա: Քանի որ վերջնանյութի ամրությունը մեծանում է ելանյութի հատիկի չափսի փոքրացմանը զուգընթաց, ապա շատ ելային փոշիներ մախօրոք լավ մանրացվում են մինչև ենթամիկրոնային չափս (այժմ լայնորեն տարածվում են նանոչափսի փոշիները): Քանի որ չոր փոշին դժվար է ձևավորել, ապա հաճախ օգտագործում են մշակման հավելանյութեր, օրինակ՝ ջուր, պոլիմերներ և այլն: Սրանք լավացնում են մշակվող զանգվածի պլաստիկությունը:

Ձևավորում (forming, формование)

Սա կերամիկական փոշիների որոշակի տեսքով ձևավորումն է, ընդ որում՝ այս դեպքում պետք է հալման գործընթաց տեղի չունենա: Սովորաբար եռակալված վերջնանյութերը ունենում են իրենց վերջնական տեսքը: Հատուկ դեպքերում ձևավորումը և եռակալումը իրականացվում է մեկ տեխնոլոգիական փուլով՝ միաժամանակ օգտագործելով բարձր ճնշում և ջերմաստիճան (տաք մամլում, տաք հավասարակայուն (իզոստատիկ) մամլում): Այս եղանակը կարող է օգտագործվել ինչպես մետաղների, այնպես էլ կերամիկայի ձևավորման համար: Ձևավորման փուլի համար մշակվել են բազմաթիվ եղանակներ, այդ թվում՝ մամլման տարբեր ձևերի օգտագործում, ինչպիսիք են՝ միառանցքային կամ հավասարակայուն մամլում, արտամղային կաղապարում, մածու-

կի լցոնում և ներարկումով կաղապարում: Միառանգքային մամլիչի տեսքը տրված է նկար 7.1-ում:

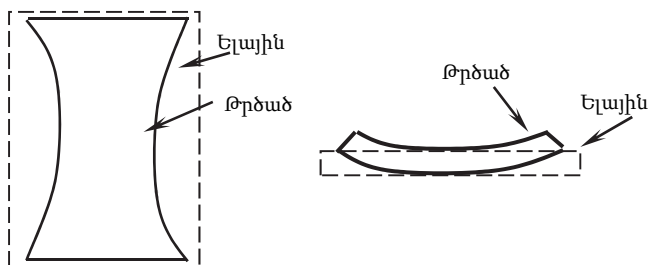
Մամլակաղապարումը (die pressing) սառը մամլման ամենատարածված եղանակն է (նկ. 7.1): Նախքան մամլումը, փոշին սովորաբար խառնում են օրգանական հավելանյութի հետ, ապա կաղապարի մեջ լցնելով՝ մամլում: Այդ նպատակով օգտագործում են մեխանիկական և հիդրավլիկ ճնշում, որը կարող է հասնել մինչ 400 ՄՊա:

Մասնիկների և պատի, ինչպես նաև միմյանց հետ սեղմվելու պատճառով փշրվում են, որի պատճառով խտացումը համասեռ չէ, որն ավելի արտահայտված է կենտրոնում:



Նկար 7.1. Միառանգքային մամլիչ և կաղապար

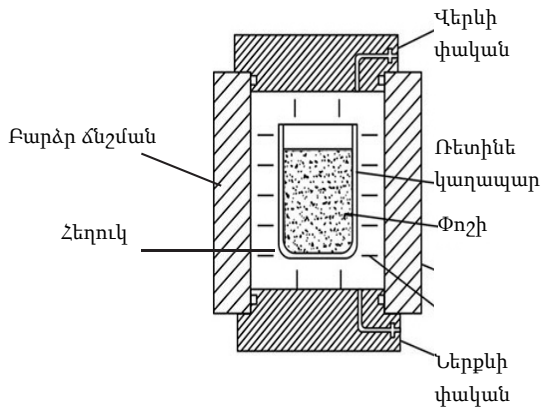
Դրա հետևանքով եռակալման ժամանակ կարող է առաջանալ ոչ հավասարաչափ կծկում (մստեցում) (shrinkage, усадка) (նկ. 7.2): Մամլման եղանակը տնտեսապես շահավետ է, սակայն կաղապարի թանկ լինելու պատճառով լայնորեն տարածված չէ:



Նկար 7.2. Անհավասարաչափ խորացման ազդեցությունը եռակալման վրա

Հավասարակայուն (իզոստատիկ) մամլում. ոչ հավասարաչափ կծկման երևույթից հնարավոր է խուսափել՝ օգտվելով հավասարակայուն մամլման եղանակից: Այս դեպքում փոշին լցվում է ռետինե կամ այլ սինթետիկ էլաստոմերի (էլաստիկ բարձրամոլեկուլային միացություն) մեջ, անհրաժեշտության դեպքում այն վակուումացվում է, ապա հեղուկում մամլվում (նկ. 7.3): Մամլման գործընթացը շատ կարճատև է, իսկ ճնշումը կարող է հասնել 200-500 ՄՊա-ի:

Այս եղանակի հիմնական առավելությունն է համասեռ մամլումը, ինչպես նաև այս դեպքում բացակայում է թանկարժեք կադապարների պահանջը:



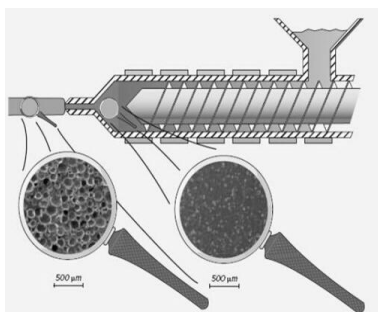
ա)



բ)

Նկար 7.3. Հափասարակայուն մամլիչի ա) գծապատկերը, բ) սարքի պատկերը

Արտամղման (էքստրուզիոն) կաղապարում. Այս եղանակը շատ տարածված է փոշեմետաղագործությունում: Արտամղային կաղապարման ժամանակ նյութի կտորը ձևավորվում է անցքի միջով (նկ. 7.4): Այս եղանակը լայնորեն օգտագործվում է խողովակների պատրաստման ժամանակ: Նշված գործընթացում օգտագործվում են որոշակի հավելանյութեր:



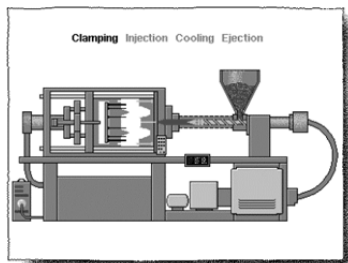
ա

բ

Նկար 7.4. Արբանդային ա) սարքի գծապատկերը, բ) արտադրական պատկերը

Մածուկի լցոնում. այս եղանակն ամենաառաջինն է եղել կերամիկայի ստացման բնագավառում: «Մածուկը» փոշու կախույթն է ջրում: Կերամիկական նյութը ստանալու համար լցվում է ծակոտկեն կաղապարի, օրինակ՝ գիպսե կաղապարի մեջ: Որոշ ժամանակ անց հեղուկը հեռանում է, իսկ ձևավորված նմուշը կարելի է հանել կաղապարից: Այս եղանակը համապիտանի է և լայնորեն օգտագործվում է կերամիկայի ստացման համար:

Ներարկումով կաղապարում (Injection molding, литье под давлением). այս եղանակը մշակվել է շերտերի (պլաստերների) ձևավորման համար: Այս դեպքում մանր փոշուն (<10 մկմ) խառնվում է մեծ քանակությամբ (15-20%) ջերմապլաստիկ կապակցանյութ: Խառնուրդը ձևավորվում է մամլմամբ: Օրգանական կապակցանյութի հեռացումը երբեմն առաջացնում է լուրջ դժվարություններ: Ներարկումով կաղապարումը օգտագործվում է փոշեմետաղագործությունում և կերամիկական մասերի ստացման համար, հատկապես, երբ հարկավոր է պատրաստել փոքր, բայց բարդ կառուցվածքով մասեր:



ա)

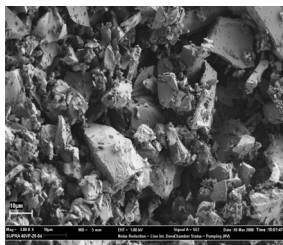


բ)

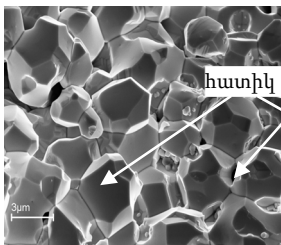
Նկար 7.5. Ներարկումով կաղապարման սարքի ա) գծապատկերը և բ) արտադրական պատկերը

7.1.4 Եռակալում

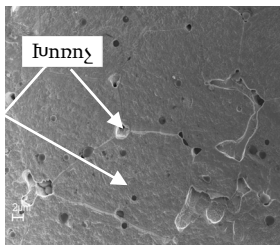
Եռակալումը (քրծում, sintering, спекание) *մշակման* վերջին փուլն է։ Եռակալումը բարձր ջերմաստիճանով (800-1800°C, եռակալվող նյութի հալման ջերմաստիճան անգամ 0.6-0.7) պայմանավորված խտացման գործընթացն է, որը կերամիկային տալիս է ամրություն և այլ հատկություններ։



ա



բ



գ

Նկար 7.6. Վոլֆրամի փոշու եռակալումը միկրոալիքային վառարանում

ա) ելային փոշի, բ) միջանկյալ վիճակ, գ) վերջնական արգասիք։

Թրծման ընթացքում խիտ մոուշում տեղի են ունենում առանցքային փոփոխություններ, որոնցից ամենակարևորը ծակոտկենության նվազումն է (խտացում, «կծկում») և վերջնական միկրոկառուցվածքի ձևավորումը (նկ. 7.6):

Խտացումը տեղի է ունենում տեսակարար մակերեսի նվազման հաշվին, ինչի շնորհիվ նվազում է համակարգի ազատ էներգիան: Ազատ էներգիայի փոփոխությունը շատ մեծ չէ (օրինակ՝ Al_2O_3 -ի համար մոտ 1 կալ/գ), որի հետևանքով ծակոտկենությունը ամբողջությամբ չի անհետանում: Այդուհանդերձ, եռակալված մոուշներն ունեն քիչ ծակոտկենություն: Տեսական խտությանը հասնելու համար հարկավոր է կիրառել արտաքին ուժեր, օրինակ՝ եռակալում հեղուկ ֆազի մասնակցությամբ, տաք մամլում և այլն: Ծակոտկենության նպատակահարմարությունը կախված է տվյալ իրի կիրառման ոլորտից: Կառուցվածքային կերամիկայի համար մնացորդային ծակոտկենությունը կարող է ճառագայթման պատճառ դառնալ, երբ իրը ենթարկվում է ուժի ազդեցության: Հետևաբար կառուցվածքային իրերի պատրաստման դեպքում հարկավոր է ծակոտկենությունը հնարավորինս փոքրացնել: Այլ բնագավառներում, օրինակ, քամիչների, ջերմային մեկուսիչների և այլնի պատրաստման ժամանակ կարևոր է մեծ ծակոտկենության ապահովումը: Խնամքով ընտրված պայմաններում եռակալմամբ հնարավոր է լայնորեն փոփոխել ստացվող իրերի ծակոտկենությունը:

7.5. Փորձնական մաս

7.5.1 Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

1. Գիպս,
2. կավ,
3. տարա,
4. մետաղյա չորսու $2 \times 2 \times 10$ սմ չափսի,
5. թրծատուփային վառարան, տաքացման ջերմաստիճանը 900°C ,
6. հոսքային վառարան, տաքացման ջերմաստիճանը 1450°C ,
7. կշեռք,
8. քանոն,
9. մոմ,
10. մեխեր,
11. սպիրտայրոց,
12. վայրկենաչափ:

Կավն առաջին կերամիկական նյութն է, որն օգտագործվել է մարդու կողմից, և այն շարունակում է լայնորեն օգտագործվել ներկայումս: Կավը, որն օգտագործվում է բրուտագործության մեջ, բաղկացած է հիմնականում սիլիցիումի օքսիդից և ալյումինի օքսիդից: Փոքր քանակներով առկա են նաև այլ օքսիդներ, օրինակ՝ Fe_2O_3 , MgO և այլն:

Խոնավ կավը առաձգական (պլաստիկ) է և հեշտությամբ ենթարկվում է ձևավորման: Առաձգականությունը կախված է ջրի պարունակությունից, մասնիկների չափսից և ձևից, իոնային բաղադրությունից և ջերմաստիճանից:

Կավի մածուկը (clay slip) ստացվում է կավը ջրի հետ խառնելիս, որն հեշտությամբ լցվում է կաղապարների մեջ: Այս եղանակը կոչվում է մածուկի լցումման (slip casting) եղանակ: Վերջինս

օգտագործվում է տարբեր կերամիկական մասերի պատրաստման համար (օրինակ՝ կավի հիմքով պատրաստված ամանեղեն, խոհանոցային և լոգարանային պարագաներ, ինչպես նաև սիլիցիումի նիտրիդ և այլն): Սա հաճախ օգտագործվում է եռաչափ բարդ մասերի պատրաստման ժամանակ, որոնք ունեն 2 սմ-ից բարակ պատեր:

Կադլապարի պատրաստման ժամանակ ամենահաճախ օգտագործվող նյութը գիպսն է, քանի որ այն էժան է, դրա հետ աշխատելը բավականին հեշտ է և ծակոտկեն է (ջուրը մածուկից հեշտությամբ կլանում է): Կավե իրերը մինչև թրծվելը նախապես պետք է ենթարկվեն չորացման, որպեսզի հեռացվի ջրի պարունակության հիմնական մասը: Մնացած ջրի բաժինը հեռացվում է թրծման սկզբնական փուլում մոտ 100°C-ում: Թրծումը և եռակայունը նկատելիորեն փոխում են նյութի հատկությունները: Մոտ 350°C-ում հիդրատներում պարունակվող ջուրը գրեթե ամբողջությամբ հեռանում է: Ջրի ոչ լրիվ չհեռացնելու հետևանքով եռակայման ընթացքում այն կարող է առաջացնել գոլորշի, ինչի պատճառով կարող են ճաքեր առաջանալ իրի վրա: Եռակայման փուլում ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց ծակոտիները փոխվում են՝ բաց տեսակից վերածվելով փակի, ապա՝ փոքրանում, իսկ իրը փոքրանում է, քանի որ ծակոտկենությունը նվազում է: Սա հանգեցնում է խտության մեծացմանը և մեխանիկական հատկությունների լավացմանը: Թրծված իրն ամուր է, խիտ, ավելի հուսալի և անթափանց հեղուկների համար, բայց փխրուն է:

Սույն լաբորատոր աշխատանքով կգնահատվի թրծված և չթրծված կավե իրերի մեխանիկական ամրության և ջերմադրդականության կախվածությունը խտությունից (ծակոտկենությունից):

7.5.2. Փորձի կատարում

Մաս առաջին, կաղապարի պատրաստում:

1. Գիպսը խառնել ջրի հետ հատուկ տարայում, այնպես, որ ստացվի մածուկ: Լցնել այն կաղապարի մեջ 3-5 սմ հաստությամբ: Հարթեցնել մակերևույթը՝ տարան թեթևակի հարվածելով սեղանին: Աշխատել արագ, քանի որ ջուր ավելացնելուց հետո Դուք ունեք ոչ ավել, քան 5 րոպե, որ գիպսը շաղկապվի:

2. Գիպսի մեջ մտցնել մետաղյա չորսու և ընկղմել 1 սմ խորությամբ: Պահել այն մի քանի րոպե մինչև գիպսը չորանա:

3. Գիպսի չորանալուց հետո հեռացնել չորսուն և թողնել ստացված կաղապարին չորանալ մոտ մեկ օր:

Մաս երկրորդ, աղյուսի պատրաստում:

1. Պատրաստել կավի մածուկ: Այդ նպատակով ջրին ավելացնել կավ և լավ միախառնել: Կավ ավելացնել այնքան ժամանակ (միաժամանակ լավ խառնելով), որ ստացվի մածուկ:

2. Կավի ստացված մածուկը լցնել նախօրոք գիպսից պատրաստված կաղապարի մեջ 1 սմ հաստությամբ: Սպասել մինչև չորանալը և հեռացնել այն կաղապարից: Պատրաստել երկու մմուշ:

3. Կշռել աղյուսի զանգվածը, չափել երկարությունը, հաստությունը և լայնությունը: Գրանցել: Հաշվել աղյուսի խտությունը

4. Նախքան թրծելը աղյուսը թողնել սենյակային ջերմաստիճանում, որ չորանա մոտ 3 օր կամ 100°C-ում՝ մի քանի ժամ: Թրծելուց հետո որոշել աղյուսի կշիռը, երկարությունը, լայնությունը և հաստությունը: Գրանցել: Հաշվել խտությունը:

5. Թրծումը իրականացնել երկու փուլով: Աղյուսներից մեկը թրծել (եռակալել) միայն մեկ փուլով, իսկ երկրորդը ենթարկել մաս բարձրջերմաստիճանային թրծման: Առաջին փուլում աղյուսը տաքացնել մինչև 350-400°C և պահել մոտ 1 ժամ (աղյուսը պետք է տաքանա վառարանի հետ, այլ ոչ թե դրվի արդեն 350-400°C տա-

քացված վառարանի մեջ՝ ջերմային գրադիենտից խուսափելու համար): Աղյուսը հանել վառարանից և սպասել մինչև սառչի: Սառչելուց հետո այն տեղափոխել բարձրջերմաստիճանային վառարան և տաքացնել մինչև 1250-1300°C և այդ ջերմաստիճանում պահել մոտ 1 ժամ (ցանկալի է ավելի երկար): Բարձրջերմաստիճանային վառարանի բացակայության դեպքում աղյուսը փաթաթել ալյումինե նրբաթիթեղի մեջ և տեղավորել այն սալօջախի վրա: Այս եղանակով հնարավոր է ապահովել մինչ 700-800°C: Ժամանակի լրանալուց հետո հանել և թողնել մինչև սառչի: Կշռել և գնահատել խտությունը:

6. Բացատրել նմուշի փոքրանալու և հնարավոր ծռմովելու պատճառները:

Մաս երրորդ, սրացված իրի փորձարկում:

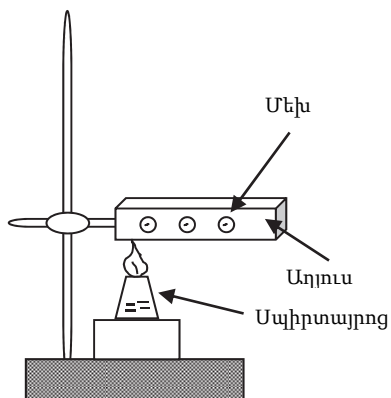
1. Ջերմային փորձարկումն իրականացվում է պարզագույն եղանակով: Վերցնել պարաֆին (մոմ) և աղյուսի վրա որոշակի հեռավորությունների վրա կաթեցնել հալված պարաֆինը և անմիջապես դրա վրա ամրացնել փոքր մեխեր: Գնահատել մեխերի միջև եղած հեռավորությունը: Մեխերով աղյուսը ամրացնել ամրակալանին, այնպես, որ մեխերը գրավեն ուղղահայաց դիրք դրա նկատմամբ (տե՛ս նկ. 7.5): Սպիրտայրոցով տաքացնել աղյուսի մի ծայրը և որոշել ժամանակը, երբ մեխերը կրնկնեն աղյուսից:

2. Նույն գործողությունը կրկնել թրծված և չթրծված աղյուսների համար: Գրանցել, թե որ աղյուսն ունի մեծ ջերմադրդականություն: Բացատրել:

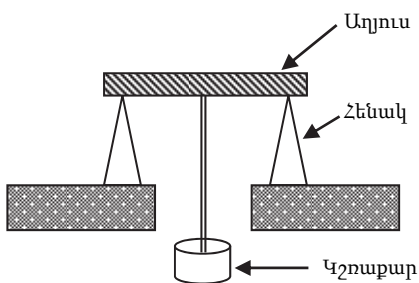
3. Մեխանիկական ամրությունը գնահատելու համար աղյուսը տեղադրել երկու ելունդների վրա այնպես, որ կենտրոնը մնա ազատ, իսկ աղյուսը հենվի հենակներին եզրերով (տե՛ս նկ. 7.6): Աղյուսի կենտրոնից կցել հատուկ հարմարանք, որպեսզի հնարավոր լինի կշռաքարեր տեղադրել: Ավելացնել կշռաքարերը այնքան, մինչև աղյուսը կոտրվի: Գրանցել խզում առաջացնող ծան-

րության արժեքները թրժած և չթրժած աղյուսների համար: Բացատրել ստացված արդյունքները:

4. Նույն գործողությունը կատարել այլ նյութերի (օրինակ՝ ապակու, մետաղի և այլն) հետ և համեմատել:



Նկար 7.5. Աղյուսի ջերմահաղորդականության գնահատման սարքի գծապատկերը



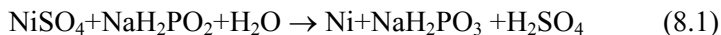
Նկար 7.6. Աղյուսի մեխանիկական ամրության գնահատման սարքի գծապատկերը

8.1. Նուրբ թաղանթների ստացում

Գալվանատեխնիկայում նիկելապատումը լայնորեն օգտագործվում է որպես պաշտպանիչ-գեղազարդային ծածկույթ, ինչը պայմանավորված է նրանով, որ նիկելը, չնայած լինելով էլեկտրաբացասական մետաղ ($\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} = -0.24$ վ), շնորհիվ պասիվացման՝ սովորական մթնոլորտային պայմաններում երկար ժամանակ պահպանում է իր փայլը: Նիկել-երկաթ գալվանական զույգում նիկելը կաթոդային թաղանթն է, հետևաբար այն երկաթին կարող է պաշտպանել միայն անցքերի և վնասվածքների բացակայության դեպքում, և այդ պատճառով նիկելային թաղանթը պետք է ունենա հնարավորինս քիչ ծակոտկենություն: Պողպատի վրա նիկելե թաղանթի հաստությունը սովորաբար տատանվում է 12-36 մկմ տիրույթում և կապված է կոնկրետ նպատակից և առարկայի շահագործման պայմաններից: Պողպատի վրա թաղանթի ծակոտկենությունը նվազեցնելու նպատակով առարկայի վրա նախ նստեցնում են պղինձ, ապա՝ նիկել: Որոշ դեպքերում նստեցնում են երեք շերտ՝ նիկել-պղինձ-նիկել, որի դեպքում հնարավոր է խուսափել պղնձի ցիանիդային էլեկտրոլիտի օգտագործումից: Պղինձ-նիկել ծածկույթ օգտագործելու դեպքում հնարավոր է նվազեցնել օգտագործվող նիկելե թաղանթի հաստությունը, սակայն պետք է հիշել, որ ընդհանուր ծածկույթում նիկելե թաղանթի բաժինը պետք է լինի 50%-ից ոչ պակաս:

Նիկելապատումը հնարավոր է իրականացնել ինչպես էլեկտրաքիմիական, այնպես էլ քիմիական եղանակներով:

Քիմիական եղանակով նիկելի սուլֆատի վերականգնումը մինչև մետաղական նիկելի տեղի է ունենում մատրիումի հիպոֆոսֆիտի միջոցով.



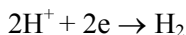
Միաժամանակ տեղի է ունենում ֆոսֆորի անջատում, որը նիկելի հետ առաջացնում է միացություն՝ մինչև 4-10% ֆոսֆորի պարունակությամբ: Նիկելապատման քիմիական եղանակի առավելություններից է թաղանթի հավասարաչափ նստեցումը՝ անկախ առարկայի կառուցվածքային և մակերևութային բարդությունից, ինչպես դրա արտաքին, այնպես էլ ներքին պատերին: Սակայն այս եղանակի հիմնական թերությունները բարձր ինքնարժեքն ու ծածկության շերտի ոչ մեծ հաստությունն են (≈ 10 մկմ), ինչի պատճառով հիմնականում նիկելային թաղանթ ստանում են էլեկտրաքիմիական եղանակով:

Նիկելապատման ժամանակ օգտագործում են քլորիդային, սուլֆատային, բոր-ֆտորաջրածնային, սուլֆամինային և այլ էլեկտրոլիտներ:

Նիկելի որոշ աղերի լուծելիությունը ջրում ներկայացված է ստորև՝

	20°C	
100°C		
NiSO_4 -----	26.9	43.5
NiCl_2 -----	39.0	47.0
$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -----	6.50	27.5

Նիկելի էլեկտրաքիմիական նստեցման ժամանակ կաթոդի վրա տեղի են ունենում երկու հիմնական գործընթացներ:



Ջրածնի իոններից ջրածնի ստացման պատճառով մերձ կաթոդային շերտում ջրածնի իոնների կոնցենտրացիան կարող է իջնել, ինչի պատճառով կարող են առաջանալ հիդրօքսիդներ կամ հիմնային աղեր:

8.1.1. Նիկելապատման սուլֆատային էլեկտրոլիզներ

Նիկելապատման էլեկտրոլիտների հիմնական բաղադրիչը $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ աղն է: Էլեկտրահաղորդականությունը մեծացնելու նպատակով ավելացնում են նատրիումի, մագնեզիումի կամ ամոնիումի սուլֆատներ: Էլեկտրոլիտների գլխավոր բաղադրիչներից է բորաթթուն, որը որպես թափամեղմիչ (բուֆերային) նյութ կարգավորում է լուծույթի pH-ը և խոչընդոտում կաթոդի մակերևույթին միկելի հիմնային աղի նստեցմանը:

Հարկ է նշել, որ ուժեղ թթվային էլեկտրոլիտները լավ էլեկտրահաղորդականության պատճառով խթանում են նստեցման գործընթացը, քանի որ թույլ են տալիս կիրառել հոսանքի մեծ խտություններ: Սակայն մեծ քանակությամբ ջրածին է անջատվում, ինչի արդյունքում մակերևույթի տեղային հատվածներում կարող են առաջանալ խոռոչներ (pitting, образование поверхностных раковин): Պետք է նկատի ունենալ, որ ջրածնի անջատման վրա զգալի էլեկտրաէներգիա է ծախսվում, ինչը բացասաբար է անդրադառնում տնտեսական ցուցանիշների վրա: Բացի այդ՝ այս դեպքում տեղի է ունենում նաև անոդի արագ լուծում, որի պատճառով էլեկտրոլիտի բաղադրությունը որոշելիս անհրաժեշտություն է առաջանում կատարելու հավելյալ հաշվարկներ: Պետք է նկատի ունենալ, որ թթվային էլեկտրոլիտներում փայլուն թաղանթ հնարավոր է ստանալ միայն ցածր ջերմաստիճաններում:

Նիկելային անոդները հակված են պասիվացման, որից խուսափելու համար լուծույթ են ներմուծում քլորիդ իոններ՝ NaCl , KCl , NiCl_2 աղերի միջոցով: Պասիվացում առաջացնող հոսանքի խտությունը կախված է էլեկտրոլիտում SO_4^{2-} և Cl^- իոնների կոնցենտրացիաների հարաբերակցությունից: Հոսանքի խտությունը մեծացնելիս անհրաժեշտ է մեծացնել քլորիդ իոնի կոնցենտրացիան: Նորմալ աշխատող անոդն ունի մոխրավուն երանգ և ոչ հարթ մակերևույթ: Անոդի ամբողջական պասիվացման դեպքում

քլորի հետ անջատվում է մաս թթվածին, իսկ մակերևույթը դառնում է ավելի հարթ և ունենում է դեղնադարչնագույն երանգ (նիկելի հիդրօքսիդ և օքսիդ):

Ստորև բերված են նիկելային էլեկտրոլիտների որոշ բաղադրություններ (գ/լ)՝

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----	175-200
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -----	80-160
NaCl -----	20
H_3BO_3 -----	20

Հոսանքի խտությունը՝ 0.5-1 Ա/դմ², ջերմաստիճանը՝ 18-25°C, ելքը ըստ հոսանքի՝ 95-97%: Մինչև 40°C տաքացնելու և խառնելու դեպքում հոսանքի խտությունը հնարավոր է բարձրացնել մինչև 2.5 Ա/դմ², pH=5,5:

Նիկելի թաղանթի արագ աճեցման համար խորհուրդ է տրվում վերցնել նիկելի աղի մեծ կոնցենտրացիա, իսկ էլեկտրահաղորդականությունը լավացնող աղերն ամբողջությամբ փոխել նիկելի քլորիդիով: Այդ դեպքում P^{H} -ը փոքրանում է, իսկ ջերմաստիճանը՝ բարձրանում: Ստորև բերված է նիկելային թաղանթի արագ աճեցման համար օգտագործվող էլեկտրոլիտի օրինակ:

Նիկելային թաղանթի արագ աճեցման համար օգտագործվող էլեկտրոլիտների խառնուրդի օրինակ բերված է ստորև (գ/լ).

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----	300-350
NiCl_2 -----	60-20
H_3BO_3 -----	35

Աշխատանքային ջերմաստիճանը՝ 45-55°C, $\text{p}^{\text{H}}=2$, հոսանքի խտությունը՝ 8-9 Ա/դմ², ելքն ըստ հոսանքի՝ 90-93%: Այդ դեպքում անհրաժեշտ է անընդհատ խառնել:

Այդ տեսակի էլեկտրոլիտներից մատում է անփայլ (матовый, dull) նիկել: Գեղազարդային նպատակների համար անհրաժեշտ է

կատարել մեխանիկական փայլեցում (*glossed, гляцованный*): Այս եղանակը ունի մի շարք թերություններ, ինչպիսիք են՝ լրացուցիչ աշխատանք, նյութի ծախս (նստեցված նիկելի մի մասը հեռացվում է), մակերևութային շերտի բյուրեղացանցի խաթրվում:

Ներկայումս մշակվել են այնպիսի բաղադրությամբ էլեկտրոլիտներ, որոնք հնարավորություն են ընձեռում միանգամից ստանալու փայլուն թաղանթ:

Փայլուն նիկելապատման համար խորհուրդ է տրվում էլեկտրոլիտի հետևյալ բաղադրությունը (գ/լ).

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----200-240

NaF -----5

NaCl -----5-15

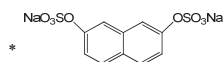
H_3BO_3 -----30

2,7-երկսուլֆոնաֆթալինաթթվի նատրիումական աղ*

Էլեկտրոլիտի ջերմաստիճանը՝ 45-55°C, pH=5.8-6.3, հոսանքի խտությունը՝ 1-3 Ա/դմ²: Այս էլեկտրոլիտին հաճախ ավելացնում են նաև 1-2 գ/լ ֆորմալին (40%):

Նիկելապատման էլեկտրոլիտները շատ զգայուն են խառնուկների նկատմամբ: Այսպես՝ երկաթի առկայության դեպքում առաջանում են ճաքեր, և թաղանթը շերտավորում է: Նիկելի թաղանթի փխրունության պատճառ կարող է դառնալ նաև լուծույթում որոշ օրգանական նյութերի առկայությունը: Ցինկի և պղնձի առկայության դեպքում ստացվող թաղանթի վրա առաջանում են գորշ կետեր և սև երիզներ: Մետաղական խառնուկների բույլատրելի կոնցենտրացիաներն են՝ 0.1 գ/լ Fe, 0.02 գ/լ Cu, 0.01 գ/լ Zn և 0.007 գ/լ Pb:

Պղինձը հեռացնում են՝ էլեկտրոլիտի թթվայնությունը բարձրացնելով մինչև pH=3 և էլեկտրոլիզային տաշտով փոքր խտու-



- 2,7-երկսուլֆոնաֆթալինաթթվի նատրիումական աղ

քյամբ հոսանք անցկացնելով: Յինկի նստեցման համար կալցիումի կարբոնատի ավելացմամբ էլեկտրոլիտը հիմնայնացնում են մինչև $\text{pH}=6.3$ և ուժգին խառնում: Երբ լուծույթը սառչում է պարզվածքաանջատում են: Յինկը և պղինձը մնում են նստվածքում: Երկաթը հեռացվում է օքսիդացմամբ և $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ի ձևով նստեցման միջոցով: Մինչև 75°C տաքացված էլեկտրոլիտի մեջ ավելացվում է կալիումի պերմանգանատի (KMnO_4) լուծույթ՝ $0.2-0.3$ գ/լ հաշվով, և պահում են այդ ջերմաստիճանում $4-5$ ժամ: Էլեկտրոլիտը պարբերաբար խառնում են: Երկաթով խիստ աղտոտված էլեկտրոլիտի համար անհրաժեշտ է ավելացնել պերմանգանատի քանակությունը: Էլեկտրոլիտի գունազրկումն ազդարարում է օքսիդացման ավարտի մասին: Առաջացող մանգանի երկօքսիդը էլեկտրոլիտից կլանում է նաև ոչ ցանկալի օրգանական միացություններ: Օրգանական միացությունները կարող են հեռացվել նաև ակտիվացված ածխով զտմամբ:

Էլեկտրոլիտն օրգանական նյութերով կամ կախույթային մասնիկներով աղտոտվելու, ինչպես նաև թաղանթի նստեցման պայմանների (pH , ջերմաստիճան) խախտման դեպքում կարող են առաջանալ կետային ծակոտիներ (питтинговая коррозия): Ծակոտիներ առաջանանում են, երբ ջրածնի պղպջակը կպչում է մակերևութին և պատվում մետաղական թաղանթով: Խոռոչներից խուսափելու համար պետք է էլեկտրոլիտը մաքրել երկաթից և օրգանական խառնուկներից: Խորհուրդ է տրվում նաև ավելացնել 10% ջրածնի պերօքսիդ (1սմ^3 մեկ լիտր էլեկտրոլիտի հաշվով): Նման կերամաշումը հնարավոր է վերացնել էլեկտրոլիտի խառնման և pH -ի փոփոխման միջոցով:

Որոշ դեպքերում նկատվում է թաղանթապատված մնուշներից թաղանթի պոկում (նիկելը նիկելից): Դա կարող է տեղի ունենալ, եթե էլեկտրոլիդի գործընթացը ընդհատվի: Շերտավորումը հատկապես տեսանելի է դառնում, երբ էլեկտրոլիտը պարունակում է անգամ աննշան քանակությամբ կապար:

Պետք է հաշվի առնել նաև, որ միևնույն արատը կարող է ունենալ տարբեր ծագում, ինչի պատճառով երբեմն հեշտ չէ ազատվել առաջացած դժվարություններից:

8.1.2. Նիկելապարման այլ էլեկտրոլիտներ

Նշված նպատակի համար ներկայումս հայտնի են բազմաթիվ այլ էլեկտրոլիտներ, այդ թվում՝ բոր-ֆտորային, սուլֆամինային և այլն:

Մեծ պահանջարկ ունեն բոր-ֆտորաջրածինային էլեկտրոլիտները, որոնք կարող են գործել ավելի ուժգնացված գործելակարգով և հոսանքի բարձր խտության պայմաններում: Այս էլեկտրոլիտի մեկ այլ առավելությունն այն է, որ այն ավելի կայուն է աղտոտումների նկատմամբ: Այս տեսակի էլեկտրոլիտների բաղադրության մեջ մտնում են (գ/լ).

$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ -----300

H_3BO_3 ----- 30.0

Էլեկտրոլիտի ջերմաստիճանը պետք է լինի 20-50°C, pH= 2.7-3.5, հոսանքի խտությունը՝ 5-10 Ա/դմ², ելքն ըստ հոսանքի՝ 95%: Օդով խառնումը հնարավորություն է ընձեռում հոսանքի խտությունը մեծացնելու մինչև 20 Ա/դմ²:

Սուլֆամինային էլեկտրոլիտներ (գ/լ)

$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ----- 250-300

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 250-300

H_3BO_3 -----25-30

2,7-երկսուլֆոնաֆթալինային թթվի
նատրիումական աղ

pH=3.5, ջերմաստիճանը՝ 25-50°C, հոսանքի խտությունը՝ 5-15 Ա/դմ²:

«Սև նիկելապատման» էլեկտրոլիտի բաղադրություն(գ/լ)

NiSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O-----	45
NiSO ₄ ·7H ₂ O -----	75
ZnSO ₄ ·7H ₂ O -----	40
NH ₄ CNS -----	15
H ₃ BO ₃ -----	25

pH =4.5-5.5, ջերմաստիճանը՝ 45-55°C: Սկզբում հոսանքի խտությունը պետք է լինի ~0.02 Ա/դմ², որից հետո շարունակաբար (10-12 ր) մեծացնել մինչև 0.2 Ա/դմ²: Դրանից հետո հոսանքի խտությունը կտրուկ մեծացնում են մինչև 1-3 Ա/դմ² և 3-5 ր հետո դադարեցնում են «սև նիկելի» նստեցումը:

8.2. Փորձնական մաս

8.2.1. Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

1. Նիկելի թիթեղ (որպես անոդ),
2. երեսապատվող իր (դետալ) (որպես կաթոդ),
3. նիկելի սուլֆատ NiSO₄·7H₂O կամ բյուրեղահիդրատ,
4. մատրիումի սուլֆատ Na₂SO₄·10H₂O կամ բյուրեղահիդրատ,
5. մատրիումի քլորիդ NaCl,
6. բորաթթու H₃BO₃,
7. թորած ջուր,
8. էլեկտրոլիզարար,
9. վոլտ ամպերմետր,
10. ջերմակայուն ապակույց պատրաստված բաժակ,

11. չափանոթ,
12. կշեռք,
13. սնդիկային ջերմաչափ,
14. չորանոց,
15. հաստատուն հոսանքի աղբյուր:

Փորձի նախապարասպում

Էլեկտրոլիտի պարասպումը պատրաստել մոտ 200 մլ էլեկտրոլիտ, որի համար վերցնել 120գ թորած ջուր: Կշռել նախօրոք 70°C ջերմաստիճանում 3 ժամ չորացած նիկելի սուլֆատ՝ 40գ, նատրիումի սուլֆատ՝ 32գ, նատրիումի քլորիդ՝ 4գ, բորաթթու՝ 4գ: Սրանք ավելացնել թորած ջրին և լավ խառնել: Աշխատանքի ժամանակ էլեկտրոլիտի ջերմաստիճանը պետք է լինի $-18-25^{\circ}\text{C}$, հոսանքի խտությունը՝ $0.5-1 \text{ Ա/դմ}^2$, ելքն ըստ հոսանքի՝ 95-97%: Մինչև 40°C տաքացնելու և խառնելու դեպքում հոսանքի խտությունը հնարավոր է բարձրացնել մինչև 2.5 Ա/դմ^2 , $P^H=5.5$: Լուծույթի ջերմաստիճանի փոփոխությանը հետևել սնդիկային ջերմաչափի օգնությամբ:

Էլեկտրոլիզարարի նախապարասպում Որպես անոդ վերցնել նիկելի թիթեղ, իսկ որպես կաթոդ՝ նիկելապատվող մասը կամ առարկան: Վերջինս պետք է լինի հաղորդիչ: Ոչ հաղորդիչ լինելու դեպքում այն պետք է դարձնել հաղորդիչ (տե՛ս գալվանապլաստիկա բաժինը): Կշռել երկու էլեկտրոդները և գրանցել: Չափել էլեկտրոդների մակերեսները և գրանցել: Դրանք ամրացնել նախատեսված տեղերում: Էլեկտրոլիզարարին հաջորդաբար միացնել ամպերմետր շղթայում հոսանքի ուժի անընդհատ գրանցման համար, իսկ վոլտմետրով հետևել հոսանքի լարմանը:

Փորձի ընթացքը Էլեկտրոլիզարարի մեջ լցնել նախօրոք պատրաստված և -40°C ջերմաստիճան ունեցող էլեկտրոլիտը: Շղթան միացնել հաստատուն հոսանքի աղբյուրին: Հոսանքի խտություն պետք է լինի 2.5 Ա/դմ^2 (վերահաշվել ըստ էլեկտրոդ-

ների մակերեսի), $pH=5.5$: Անհրաժեշտ ժամանակից հետո հանել էլեկտրոդները, իրականացնել տեսողական դիտարկում, գրանցել ստացված արդյունքները: Կշռել երկու էլեկտրոդները և հաշվել անոդից լուծված և կատոդի վրա նստած նիկելի զանգվածը: Հնարավոր անհավասարության դեպքում տալ բացատրություն: Հաշվել ելքն ըստ հոսանքի՝ տոկոսներով: Գրանցել:

8.3. Գալվանապլաստիկա

Գալվանապլաստիկայի խնդիրն է էլեկտրանստեցման եղանակով ստանալ նուրբ մետաղական թաղանթ ոչ հաղորդիչ մասի վրա:

Թաղանթը նստեցնելուց առաջ անհրաժեշտ է իրը պատել էլեկտրահաղորդիչ շերտով: Ոչ մետաղական մասերի վրա էլեկտրահաղորդիչ շերտի նստեցումից առաջ պետք է իրականացնել մի շարք նախապատրաստական աշխատանքներ: Ամենից առաջ մակերևույթը պետք է խնամքով մաքրվի կեղտից: Եթե առարկան պատրաստված է խոնավածուծ նյութից, օրինակ՝ գիպսից, ապա պետք է նախապես այն դարձնել անջրաթափանց: Օրինակ՝ այն կարելի է նախապես թաթախել հալված պարաֆինի մեջ: Այն դեպքերում, երբ հաղորդիչ շերտը նստեցնում են արծաթի կամ պղնձի քիմիական վերականգնման եղանակով, ապա օգտագործվում է անագի քլորիդի ($SnCl_2$) լուծույթով մշակումը: Սա ապահովում է մակերևույթի լավ թրջելիությունը և նպաստում նստող մետաղական թաղանթի որակյալ կառուցվածքի առաջացմանը:

Օգտագործվում են էլեկտրահաղորդիչ թաղանթի նստեցման տարբեր եղանակներ:

Մեխանիկական եղանակով *գրաֆիտապարմամբ* էլեկտրահաղորդիչ շերտի նստեցումը ամենապարզ և էժան տարբերակն է: Գրաֆիտը նուրբ վրձինով քսվում է առարկայի մակերևույթին: Այդ

նպատակի համար օգտագործում են բարձր որակի շերտավորվող գրաֆիտ: Վերջինիս էլեկտրահաղորդականությունը և մետաղին ծածկելու ունակությունը կախված է գրաֆիտի որակից և դրա հատիկի չափսից: Գրաֆիտը պետք է պարունակի ոչ պակաս, քան 96% ածխածին: Գրաֆիտում սիլիկատային և երկաթային խառնուկներից ազատվում են՝ այն մշակելով ծծմբական թթվի և աղաթթվի, ապա՝ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթներով: Գրաֆիտապատման ժամանակ գրաֆիտի մասնիկները չպետք է լինեն խիստ մանր, քանի որ հակառակ դեպքում դժվար կլինի ստանալ հավասարաչափ բաշխված շերտ:

Էլեկտրահաղորդիչ շերտ հնարավոր է ստանալ լուծույթում մետաղների վերականգնման միջոցով: Ներկայումս մշակված են արծաթի, պղնձի, ոսկու, նիկելի, կոբալտի և մի քանի այլ մետաղների թաղանթների ստացման եղանակներ: Առավել հաճախ օգտագործում են արծաթի և երբեմն նաև պղնձի թաղանթները: Արծաթապատման համար սովորաբար վերցնում են արծաթի օքսիդի ամոնիակային լուծույթը, իսկ որպես վերականգնիչ՝ ֆորմալդեհիդ, պիրոզալոլ, գլյուկոզ, սեզնետային աղ (сезнетова соль, Seignette salt կամ Rochelle salt (կալիումի, նատրիումի տարտրատ կամ գինեթթվական նատրիում, կալիում, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$):

Այն դեպքերում, երբ անհարժեշտ է ստանալ ոչ հաղորդիչ նյութերի, կերամիկայի կամ ապակու վրա ամուր և հատուկ մետաղական թաղանթ, ապա նախ քան երբ հաղորդիչ մածուկը և նոր ենթարկում քրծման:

Հաղորդիչ թաղանթներ նստեցնելու համար օգտագործում են հատուկ մածուկներ, որոնք քսվում են մակերևույթի վրա, որից հետո իրը տաքացվում է մինչև մածուկը միաձուլվի դիէլեկտրիկի հետ: Ամենատարածված մածուկները ստանում են արծաթային հիմքով:

Հաղորդիչ թաղանթով պատված իրը նախքան մետաղապատումը մշակում են հատուկ լուծույթով՝ թրջելիությունը մեծացնելու

համար: Այսպես, եթե էլեկտրահաղորդիչ շերտը գրաֆիտապատման եղանակով նստեցված է պարաֆինե կամ գիպսյա կաղապարի վրա, ապա կաղապարը նախքան պղնձապատելը նախապես թրջում են էթիլ սպիրտով կամ էլեկտրոլիտով, որը պարունակում է 1:1 հարաբերակցությամբ էթիլ սպիրտ:

Խորհուրդ է տրվում հոսանքին միացած հաղորդիչ շերտի խաժատումից (травления, etching) խուսափելու համար առարկան տաշտի մեջ ընկղմել նախապես:

Մետաղական շերտի և էլեկտրահաղորդիչ թաղանթի միջև «կցորդում», «կառչում» ապահովելու համար սովորաբար օգտագործում են թույլ թթվային նիկելային և պղնձային էլեկտրոլիտներ: Այսպես՝ արծաթային էլեկտրահաղորդիչ շերտի վրա պղինձ նստեցնելու դեպքում օգտագործում են հետևյալ բաղադրությամբ էլեկտրոլիտային լուծույթ.

$\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -----	45 գ/լ
H_2SO_4 -----	7-15 գ/լ
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -----	30-50 մլ

Գործընթացը իրականացնում են 1-2 Ա/դմ² կաթոդային հոսանքի խտության տակ, ջերմաստիճանը՝ 18-25°C:

Պղնձե թաղանթի ստացման ժամանակ ներքին լարումներից խուսափելու համար խորհուրդ է տրվում լուծույթին ավելացնել սեգնետային աղ: Սովորաբար առաջին թաղանթը ստանում են առանց լուծույթի խառնման և հոսանքի փոքր խտության տակ: Այս դեպքում չպետք է ստանալ մետաղի հաստ շերտ, քանի որ կպահանջվի երկար ժամանակ: Դրա համար անհրաժեշտ է առաջին շերտը ստանալուց հետո կաղապարը տեղափոխել հաջորդ տաշտ, որտեղ մետաղի նստեցումը իրականացվում է մեծ կոնցենտրացիայով էլեկտրոլիտում, անընդհատ խառնման պայմաններում և հոսանքի մեծ խտությունների տակ: Որոշ տաշտեր կարող են նաև տաքացվել:

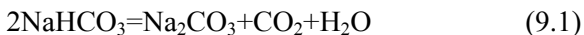
8.3.1. Բաժանիչ շերտի նստեցումը

Աճեցված շերտը մետաղական կադապարից հեշտությամբ բաժանելու համար ցանկալի է նստեցնել բաժանիչ շերտ: Դրա համար ամենատարածվածը սուլֆիդային շերտն է, որ կարող է առաջանալ կապարի, պղնձի, արծաթի և նիկելի վրա, երբ դրանք մշակվում են 1%-ոց Na_2S -ի լուծույթով: Արծաթի և կապարի քլոմատային թաղանթ ստացվում է՝ առարկան ընկղմելով լուծույթի մեջ, որը պարունակում է 1գ/լ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Տարբեր օքսիդային շերտեր կարելի է ստանալ՝ մշակելով համապատասխան օքսիդիչներով:

Լաբորատոր աշխատանք 9

Պինդ նյութերի բարձրջերմաստիճանային մշակում

Այս կամ այն քիմիական մշակումը իրականացնելու համար պինդ նյութերի և դրանց խառնուրդների ջերմային մշակումը կատարվում է տարբեր պայմաններում: Պինդ նյութերի ջերմային մշակումը հաճախ անվանում են բովում, հատկապես երբ հիմնական զանգվածը ամբողջ գործընթացի ընթացքում մնում է պինդ վիճակում: Կախված բովման ժամանակ ընթացող քիմիական երևույթների բնույթից՝ տարբերակում են բովման մի քանի տեսակներ՝ կալցինացման, օքսիդացման, քլորացման, վերականգնման և եռակալման: Բովման կալցինացման եղանակի դեպքում անջատվում են ջուր և ցնդող նյութեր: Օրինակ՝



Վերականգման գործընթացի օրինակներ են՝

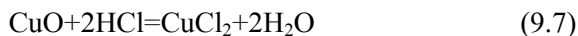
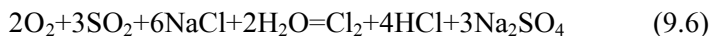


Եռակալման գործընթացում հումքը եռակալվում է ինչ-որ հավելանյութի հետ: Օրինակ՝ 1100-1200 °C ապատիտը եռակալվում է սոդայի հետ՝ SiO₂-ի ներկայությամբ՝

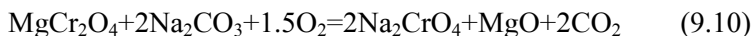
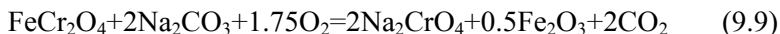


Եռակալման գործընթացում հումքը եռակալվում է ինչ-որ հավելանյութի հետ: Քլորացնող բովման դեպքում մետաղների սուլֆիդները վերածվում են լուծելի միացությունների: Որպես էական քլորացնող ազդակ՝ կիրառվում է NaCl: Օրինակ՝ մետաղի սուլֆիդը օդի ներկայությամբ NaCl-ի հետ քլորացվում է 550-600 °C:

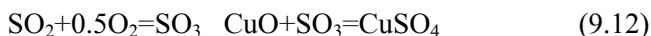




Օքսիդիչային բովման գործընթացը մեծ կիրառություն ունի արդյունաբերությունում: Օրինակ՝ երկաթի օքսիդի մշակումը և ջրալուծ նատրիումի քրոմատի ստացումը.



Օքսիդիչային բովման մասնավոր դեպք է սուլֆատացնող բովումը կամ սուլֆիդային բովումը: Այս դեպքում չլուծվող սուլֆիդները վերածվում են լուծելի սուլֆատների: Օրինակ՝



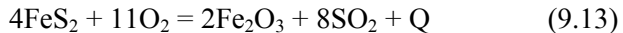
Հետևաբար մետաղի սուլֆիդի օքսիդացման ժամանակ արգասիքներում կարող է լինել մետաղի օքսիդի և սուլֆատի խառնուրդ: Դրանց պարունակությունը և հարաբերակցությունը կախված են բովման ջերմաստիճանից և տևողությունից, գազային ֆազում O_2 -ի և SO_2 -ի կոնցենտրացիայից և օքսիդացման հետևանքով ստացվող նյութերի բնույթից:

Լաբորատոր աշխատանքը կապված է սուլֆիդների բովման հետ, և մանրամասն քննարկենք այդ գործընթացը:

Սուլֆիդային բովումը գունավոր մետաղների սուլֆիդների մշակման անհրաժեշտ փուլերից է: Այն մասն օգտագործվում է ծծմբական թթվի արտադրությունում, երբ հարկավոր է ստանալ SO_2 : Այս գործընթացի հիմքում ընկած օրինաչափությունը գործում է ցանկացած տեսակի սուլֆիդային հանքի համար, օրինակ՝ պիրիտի՝ (FeS_2), պիրոտինի՝ (Fe_7S_8), խալկոպիրիտի՝ (CuFeS_2), պղնձափայլի՝ (Cu_2S), ցինկի խաբուսակի՝ (ZnS) և այլն: 600°C -ից բարձր ջերմաստիճաններում սուլֆիդների բովման ընհանուր

արագությունը, ինչպես նաև բազմաթիվ այլ բարձրջերմաստիճանային բովման գործընթացներ, սահմանափակվում են ազդանյութի (օդի թթվածին) տրման և ռեակցման գոտուց առաջացած արգասիքի (ծծմբի երկօքսիդ) հեռացման դիֆուզիայի արագություններով:

Քննարկենք սուլֆիդային հումքի բովման դեպք՝ կոլչեղանի բովման օրինակով: Կոլչեղանը, որը բաղկացած է պիրիտից և խառնուկներից, ծծմբի (IV) օքսիդի արտադրության հիմնական հումքն է: Կոլչեղանի բովման ժամանակ ընթացող քիմիական ռեակցիաները հնարավոր է ներկայացնել ներքոբերված ընդհանուր հավասարման տեսքով.



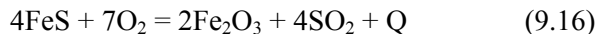
Իրականում սուլֆիդային հումքի բովման ժամանակ տեղի են ունենում բազմաթիվ հաջորդական ու գուգահեռ ռեակցիաներ, որոնց ընթացքը հիմնականում պայմանավորված է ջերմաստիճանով: Այս բոլոր ռեակցիաները, այդ թվում՝ բովումը, անդարձելի են: Վառարանում կոլչեղանը մինչև 500°C և բարձր ջերմաստիճան տաքացնելիս տեղի է ունենում դրա քայքայում.



Անջատված ծծումբը անմիջապես այրվում է.



600°C -ից բարձր ջերմաստիճանում երկաթի սուլֆիդի օքսիդացման գումարային ռեակցիան կարելի է ներկայացնել (9.16) հավասարումով՝



Երկաթի օքսիդը, ունենալով կատալիտիկ ազդեցություն, ծծմբի երկօքսիդի որոշ մասը վերածում է SO_3 -ի: (9.16) ռեակցիան սուլֆիդի բովման սահմանափակող փուլն է, քանի որ այս

դեպքում ի հայտ են գալիս դիֆուզային դժվարություններ: Օքսիդացման ընթացքում երկաթի սուլֆիդի հատիկը պատվում է երկաթի օքսիդի շերտով, ինչը դժվարեցնում է թթվածնի մուտքը դեպի երկաթի սուլֆիդի միջուկ և առաջացած ծծմբի օքսիդի հեռացումը:

Կոլչեդանի բովման գազը, կախված վառարանի տեսակից, պարունակում է SO_2 ՝ 7-13%, O_2 ՝ 4-11%, SO_3 մինչև 0.5 % և ազոտ: Բովման պինդ մնացորդը՝ թերայրուկը, կազմված է երկաթի օքսիդներից (Fe_2O_3 և Fe_3O_4) և 0.5-2% չայրված ծծմբից: Կոլչեդանի (ինչպես նաև այլ սուլֆիդների) բովման արդյունավետ (օպտիմալ) պայմանները որոշվում են փոխազդող ֆազերի մակերևույթին ազդանյութերի դիֆուզիայի կինետիկայով, և հնարավոր է հաշվել զանգվածատեղափոխության ընդհանուր հավասարումից.

$$u = \frac{dG_{\text{SO}_2}}{d\tau} = kF\Delta C, \quad (9.17)$$

որտեղ $u = \frac{dG_{\text{SO}_2}}{d\tau}$ -ը բովման ընդհանուր արագությունն է, որն արտահայտում է SO_2 -ի դիֆերենցիալ քանակությունը ժամանակի ընթացքում, k -ն՝ զանգվածատեղափոխության գործակիցը, F -ը միջֆազային մակերևույթի մեծությունն է, որը հաշվվում է բոլոր մասնիկների համար, ΔC -ն՝ բովման շարժիչ ուժն է, որը կախված է օդում թթվածնի և կոլչեդանում ծծմբի կոնցենտրացիաներից:

Բովման շարժիչ ուժի (ΔC) մեծացման համար հարկավոր է բազմակի անգամ ֆլոտացիայով մեծացնել հանքանյութում FeS_2 -ի կոնցենտրացիան մինչև 90% կամ օդը հարստացնել թթվածնով: Պրակտիկայում սովորաբար օգտագործում են թթվածնի ավելցուկ մինչև 1.2-1.8 անգամ, քան հարկավոր է ըստ քանակաչափական հաշվարկների:

Չանգվածատեղափոխությունը հնարավոր է մեծացնել վառարանում ջերմաստիճանի բարձրացմամբ և ուժգին խառնման

միջոցով: Ջերմաստիճանը, կախված վառարանի տեսակից, հնարավոր է բարձրացնել մինչև 800-1000°C: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացման դեպքում կոլչեդանի հատիկները ինտենսիվ եռակավում են: Վերջինիս պատճառով առաջացած եռակավված հանքանյութի տեսակարար մակերեսը կտրուկ փոքրանում է, ինչը իր հերթին բացասաբար է անդրադառնում ընդհանուր բովման գործընթացի վրա:

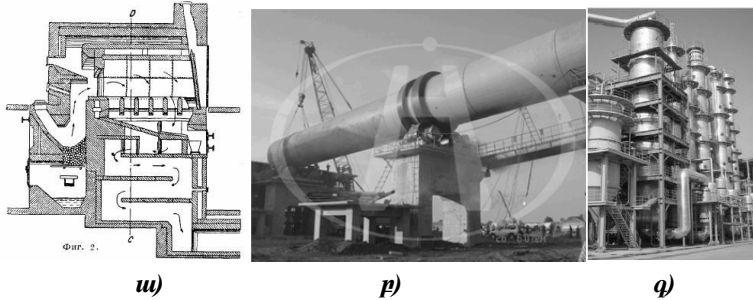
K-ի մեծացման համար ելային բովախառնուրդը ուժգնորեն խառնում են, ինչը ոչ միայն մեծացնում է դիֆուզիայի արագությունը, այլ նաև մեծացնում և քարմացնում է թթվածնի հետ հպվող երկաթի սուլֆիդի մակերևույթը(F): Դրա համար օգտագործում են մինչև 0.03-0.3 մմ մանրացված կոլչեդան: Թրծվող նյութի խառնման եղանակը որոշվում է օգտագործվող վառարանի տեսակով և կառուցվածքով:

Ներկայումս սուլֆիդային հումքի բովման համար օգտագործում են վառարանների երեք տեսակներ՝

- մեխանիկական դարակային (механические полочные),
- փոշենման բովման (пылевидного обжига),
- եռացող շերտի (кипящего слоя):

Նշված բոլոր տեսակի վառարաններում տաքացումը տեղի է ունենում ի հաշիվ սուլֆիդների օքսիդացման ջերմության (նկ. 9.1):

Դարակային վառարաններում մանրացված նյութի բովումը տեղի է ունենում վառարանի շերտավոր խցերում: Բովվող նյութի խառնումը և տեղաշարժը խցերում իրականացվում են մեխանիկական խառնիչներով:



Նկար 9.1. Մուլֆիդային հումքի բովման վառարաններ. ա) մեխանիկական դարակային, բ) փոշենման բովման, գ) եռացող շերտով:

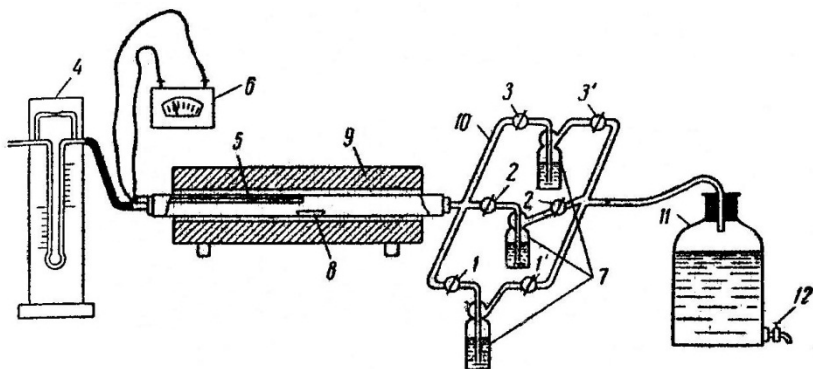
Փոշենման բովման վառարաններում մանրացված հումքը փոշեցրվում է օդի հոսքում, իսկ եռացող շերտով վառարաններում բովվող մասնիկները կախված են օդի հոսքում:

Վերջին երկու տեսակի վառարանները շատ արդյունավետ են, բայց ունեն մեկ կարևոր թերություն: Այս վառարաններում մեծ է փոշու անջատումը, և ստացվող գազերը կեղտոտված են փոշիով (մինչև 300գ/մ^3), ինչը դժվարեցնում է գազի մաքրումը փոշուց:

Այս աշխատանքում քննարկվում են տարբեր գործոնների՝ ջերմաստիճանի, օդի ավելցուկի, կոչեդանում ծծմբի պարունակության, մասնիկների չափսերի, ինչպես նաև վառարանի տեսակի, ազդեցությունները բովման արագության վրա:

9.1. Կոչեդանի բովումը անշարժ շերտում

Անշարժ շերտում կոչեդանի այրման կինետիկան ուսումնասիրում են նկար 9.2-ում պատկերված սարքի օգնությամբ:



Նկար 9.2. Անշարժ շերտով կոլչեղանի բովման սարքի գծապատկերը

Բովման համար օգտագործում են էլեկտրատաքացուցիչով հորիզոնական խողովակային վառարան (9): Հախճապակյա խողովակում տեղադրում են կոլչեղանով լցված նավակ (8): Վառարանում ջերմաստիճանը չափվում է ջերմազույգով (5): Ջերմաստիճանը կարգավորվում է ավտոմատ ջերմակարգավորիչով (6): Կոլչեղանի բովման համար անհրաժեշտ օդը ամբողջ վառարանի միջից քաշվում է ծծիչի (ասպիրատորի) (11) օգնությամբ: Օդի ծավալային արագությունը չափվում է հոսքաչափի (ռեոմետրի) (4) միջոցով:

Վառարանից դուրս եկող գազը ուղարկվում է անալիզի:

9.2. Փորձնական մաս

9.2.1 Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

- Երկաթի կոլչեղան,
- բովման սարք,
- կշեռք,
- յոդի և նատրիումի քիոսուլֆատի 0.1Ն լուծույթներ

Փորձի իրականացումը

Կշռել 1-2 գ կոլչեդան (0.02գ ճշտությամբ), լցնել նավակի (8)-ի մեջ և տեղադրել վառարանի (9)-ի մեջ, որը նախապես հասցվել է անհրաժեշտ ջարմաստիճանի: Անհրաժեշտ է, որ նավակը տեղադրվի ջերմագույգին հնարավորինս մոտ: Տեղադրելուց հետո խողովակը խցանով արագ փակել: Խցանին միացված է ապակյա խողովակ (10): Բացել 1 և 1' ծորակները և ծորակ (12)-ի և ծծիչի (11)-ի օգնությամբ սարքավորման միջով օդ անցկացնել, ընդ որում՝ հնարավորինս արագ հոսքաչափ (4)-ի օգնությամբ կարգավորել օդի հոսքի անհրաժեշտ արագությունը: Օդի բացթողման ժամանակը համարել փորձի սկիզբը: Վառարանային գազը անընդհատ անալիզի է ենթարկվում 0.1 N յոդի լուծույթով լցված տարաներում: Այդ նպատակով 1,1', 2,2', 3,3' ծորակների օգնությամբ գազը հաջորդաբար ուղարկվում է դեպի տարաներ: Յուրաքանչյուր տարայի միջով գազը բաց է թողնվում որոշակի ժամանակ անց, օրինակ՝ ամեն հինգ րոպե մեկ, կամ երբ լուծույթը գունազրկվում է: Եթե լուծույթը չի գունազրկվում, ապա հինգ րոպե անց վառարանային գազը ծորակների օգնությամբ անցկացվում է մյուս տարայի մեջ, իսկ նախորդ լուծույթը դատարկում են կոլբի մեջ, և յոդի ավելցուկը, որը չի կապվել SO₂-ի հետ, տիտրում են 0.1 Ն-ոց նատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթով: Դատարկված տարան նորից լցվում է յոդի լուծույթով, և անալիզը շարունակվում է այնքան ժամանակ, մինչև ծծումբը ամբողջությամբ այրվի, այսինքն՝ վառարանային գազում SO₂-ի լրիվ անհետանալը: Ամբողջ փորձը կատարում են խիստ հաստատուն ջերմաստիճանում և օդի անփոփոխ ծավալային արագության պայմաններում:

Փորձը կրկնել նոր չափաբաժին կոլչեդանով՝ փոփոխելով դրանում ծծմբի պարունակությունը (25-50% ծծմբի սահմաններում), ջերմաստիճանը (500-800°C) և օդի ծավալային արագությունը (5-10 մ³/ժամ):

9.2.2. Արդյունքների մշակում

Փորձի արդյունքները ներկայացնում են գրաֆիկորեն՝ կինետիկական կորերի տեսքով, որն արտահայտում է այրված ծծմբի քանակության կախվածությունը ժամանակից, տարբեր ջերմաստիճաններում և այլ պայմաններում: Դրա համար հաշվում են այրված ծծմբի քանակը ըստ ժամանակի հետևյալ բանաձևով.

$$G_S = 0.0016(nV_{I_2} - mVNa_2S_2O_3), \quad (9.18)$$

որտեղ G_S -ը այրված ծծմբի քանակն է տվյալ ժամանակում, գ, V_{I_2} -ը 0.1 Ն-ոց յոդի լուծույթի ծավալն է տարայում, սմ³, $VNa_2S_2O_3$ -ը 0.1 Ն-ոց լուծույթի ծավալն է, որը ծախսվել է յոդի ավելցուկի տիտրման վրա, սմ³: 0.0016-ը ծծմբի քանակն է (գ), որը, համաձայն ներքոբերված ռեակցիայի, համապատասխանում է 0.1 Ն 1 սմ³ յոդի լուծույթին.



n և m – լուծույթի նորմալության ուղղման գործակիցներն են:

Իմանալով ծծմբի պարունակությունը կոլչեդանում՝ հաշվում են այրված ծծմբի քանակությունը ժամանակի որոշակի հատվածներում ըստ ընդհանուր քանակի (%), այսինքն՝ ծծմբի ծախսի գործակիցը:

Փորձի տվյալների հիման վրա հաշվում են մաս օդի ավելցուկի գործակիցը ($\alpha = G_q/G_{տես}$): $G_{տես}$ -ը ծծմբի ամբողջ քանակի այրման համար օդի քանակությունն է, որը որոշում են ըստ գումարային ռեակցիայի քանակաչափության, իսկ G_q -ն որոշում են փորձի տվյալներով՝ իմանալով ընդհանուր ժամանակը և օդի ծավալային արագությունը:

Կոլչերանի քանակությունը, գ	
Ծծմբի պարունակությունը կոլչերանում, %	
Ծծմբի պարունակությունը խառնուրդում, %	
Ջերմաստիճանը, °C	
Օդի ծավալային արագությունը, l/ժ	
Այրման ժամանակը, ր	
0.1 գ յոթի լուծույթի ծավալը, սմ ³	
0.1 գ Na ₂ S ₂ O ₃ -ի լուծույթի քանակը, սմ ³	
Այրված ծծմբի քանակը, %	
Այրման ընդհանուր աստիճանը, %	
Օդի ավելցուկի գործակիցը	

Աղյուսակի տվյալներով կառուցել կինետիկական կորեր, որոնք արտահայտում են տարբեր պայմաններում այրված ծծմբի քանակությունը ժամանակի ընթացքում:

10.1. Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզ

1967 թվականին նախկին Խորհրդային Միության ԳԱ քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի Չեռնոգոլովկայի մասնաճյուղում պրոֆ. Ալեքսանդր Մերժանովի և աշխատակիցների կողմից հայտնաբերվեցին տարասեռ այրման նոր գործընթացներ, որոնց դեպքում մետաղի և ոչ մետաղի (կամ միացությունների) ջերմանջատիչ փոխազդեցությունն իրականանում է ինքնատարածման ձևով, և որի ժամանակ ելանյութերն ու այրման արգասիքները գտնվում են պինդ վիճակում: Այդ երևույթը ստացավ պինդ բոց (ՊԲ) անվանումը: Առաջին անգամ ՊԲ-ի երևույթը դիտվել է տիտանի և բորի փոշիների խառնուրդից պատրաստված գլանաձև հաբի որևէ եզրից կարճատև ջերմային ազդակի օգնությամբ այրման գործընթացը հարուցելիս (նկ. 10.1): Հարուցումից անմիջապես հետո մետաղի և ոչ մետաղի քիմիական փոխազդեցությունն ընդունում է այրման ալիքի տեսք և հաստատուն արագությամբ տարածվում նմուշի երկայնքով: Այրման գործընթացի ավարտից և նմուշի սառչելուց հետո կատարված անալիզները ցույց են տալիս, որ ստացվել է արժեքավոր դժվարահալ անօրգանական նյութ (այս դեպքում տիտանի երկբորիդ): Հաշվի առնելով ՊԲ-ի երևույթի առանձնահատկությունները՝ այն դասվեց գիտական հայտնագործությունների շարքին և պաշտոնապես գրանցվեց նախկին Խորհրդային Միությունում, ապա նաև մի շարք այլ երկրներում:

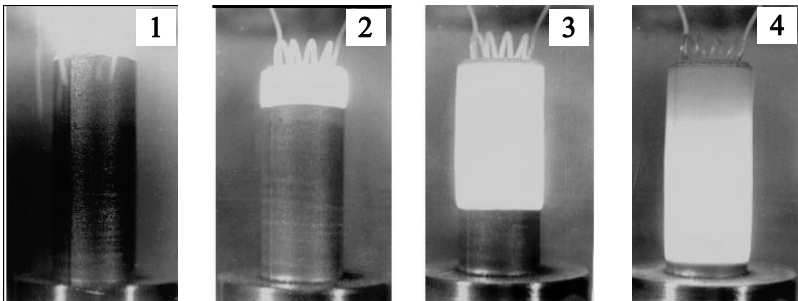
ՊԲ-ի երևույթի հիմնարար հետազոտությունների զարգացումը սկիզբ դրեց անօրգանական դժվարահալ և կերամիկական նյութերի *բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի* (կրճատ ԲԻՍ գործընթաց) եղանակի մշակմանը:

Այսպիսով՝ ԲԻՍ գործընթացները հիմնված են երկու կամ ավելի տարրերի կամ քիմիական միացությունների ջերմանջատիչ

փոխազդեցության վրա, որն ընթանում է ուղղորդված այրման ձևով: Քիմիական տեսանկյունից ԲԻՍ գործընթացն ընդհանուր ձևով կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.

$$\sum X_i + \sum Y_j = \sum Z_k + Q \quad (10.1)$$

որտեղ X -ը մետաղ է (օրինակ՝ Mg, Al, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb, Cr, Mo, Ni, Co, W, միջմետաղական կամ այլ միացություններ), Y -ը՝ ոչ մետաղ (կամ այլ մետաղ), որը գտնվում է պինդ, հեղուկ կամ գազանման վիճակում (օրինակ՝ C, B, Si, S, Se, N₂, O₂, H₂ և այլն), Z -ը ԲԻՍ արգասիքներն են, Q -ն՝ փոխազդեցության հետևանքով անջատված ջերմությունը:



Նկար 10.1 $Ti+2B$ խառնուրդից մասնված նմուշի այրումը.
1) հարուցում, 2) և 3) այրման ալիքի ձևավորում և տարածում,
4) այրման արգասիք

Դժվարահալ անօրգանական և բաղադրանյութերի սինթեզի այլ եղանակների հետ համեմատած՝ ԲԻՍ գործընթացներն ունեն հետևյալ առավելությունները.

- դժվարահալ բազմաբաղադրիչ նյութերի սինթեզ,
- սինթեզվող նյութի բարձր որակ,

- գործընթացի մեծ արագություն և դրա հետ կապված՝ մեծ արտադրողականություն,
- արգասիքների ֆազային բաղադրության և միկրոկառուցվածքի կարգավորման հնարավորություն,
- բաղադրանյութերի բաղադրիչների միավուլ ստացման հնարավորություն,
- նյութերի սինթեզի համար էներգածախսերի բացակայություն,
- օգտագործվող սարքավորումների պարզություն և այլն:

Կախված փոխազդեցության բնույթից և ազդանյութերի ագրեգատային վիճակից՝ այրման գործելակարգում ընթացող գործընթացները բաժանվում են երեք հիմնական դասերի՝ անգազ, գոման և վերականգնման փուլով ընթացող (հեղուկաֆազ):

ԲԻՍ գործընթացները բնութագրող պարամետրերի տիպական արժեքները բերված են ստորև.

- այրման ալիքի տարածման արագություն՝ 0.01-20 սմ/վ,
- այրման առավելագույն ջերմաստիճան՝ 700-3500 °C ,
- ազդանյութերի (եւանյութերի) մասնիկների չափսեր՝ 0.1-500 մկմ,
- բովախառնուրդի հարաբերական խտություն՝ 0.1-0.7,
- գազային միջավայի ճնշում՝ 0.1-50 ՄՊա,
- հարուցման ջերմաստիճան՝ 700-2000 °C ,
- հարուցման տևողություն՝ 0.5-3 վրկ,
- փոխազդեցության գոտում եւանյութերի տաքացման արագություն՝ 10^2 - 10^6 °C/վրկ:

ԲԻՍ գործընթացները բնութագրող հիմնական պարամետրերը՝ այրման ալիքի տարածման արագությունն ու առավելագույն ջերմաստիճանը, որոշվում են քիմիական փոխարկման ժամանակ ջերմանջատման և փոխազդող տաք գոտուց դեպի ելային խառնուրդ ջերմատվության գործընթացներով: Վերջիններս հնա-

րավոր է կարգավորել ֆիզիկաքիմիական մի շարք պարամետրերով, որոնք կարելի է բաժանել երկու խմբի՝ պարամետրեր, որոնք բնութագրում են ելային փոշեխառնուրդը (նմուշի տրամագիծ, խտություն, մասնիկների չափս և այլն), և պարամետրեր, որոնք բնորոշում են արտաքին պայմանները (գազային միջավայրի ճնշում, ուսումնասիրվող նմուշների սկզբնական ջերմաստիճան և այլն): Այրման արգասիքների հիմնական բնութագրերը (ֆազային և քիմիական բաղադրություն, միկրոկառուցվածք և այլն) կախված են այրման ալիքի տարածման արագությունից և առավելագույն ջերմաստիճանից, ինչպես նաև ֆազա- և կառուցվածքագոյացման գործընթացներից: ԲԻՍ գործընթացներում ելային ռեակցման միջավայրը որոշակի ֆազային բաղադրությամբ և միկրոկառուցվածքով փոշեխառնուրդ է, որը քիմիական փոխազդեցության ընթացքում անընդհատ ենթարկվում է որոշակի փոփոխության: Ռեակցիայի ընթանալու հետևանքով առաջանում են արգասիքներ, որոնց միկրոկառուցվածքն ու ֆազային բաղադրությունը խիստ տարբերվում են ելանյութերի համապատասխան բնութագրերից:

ԲԻՍ գործընթացների իրականացման ժամանակ մեծ մասամբ այրման ալիքի «ճակատն» ունի հարթ կամ մի փոքր կորացված տեսք: Սովորաբար ելային նմուշով այրման ալիքը տարածվում է ժամանակի ընթացքում հաստատուն (ստացիոնար) արագությամբ: Երբեմն այրման ճակատը կարող է տարածվել ժամանակային կամ տարածական անհամասեռությամբ (ոչ ստացիոնարություն): Այրման ալիքի տարածման այդպիսի ոչ հաստատուն գործելակարգերից են *ինքնաարանդականը* և *սպինալինը*: Առաջին դեպքում պահպանվում է այրման շերտ առ շերտ բնույթը, սակայն ճակատը տարածվում է ինքատատանդական գործելակարգով: Այս դեպքում այրման ալիքի տարածումը նման է բռնկումների և կանգառների հաջորդական կրկնման: Սպինալին այրման դեպքում խախտվում է այրման ալիքի տարածման

շերտ առ շերտ գործելակարգը, և քիմիական փոխազդեցությունն իրականանում է մնուշի միայն որոշակի տեղամասում (օջախներում), ու այդ փոխազդեցությունները հաստատուն արագությամբ և որոշակի ուղեծրով տարածվում են մնուշների արտաքին մակերևույթով:

10.2. Այրման ալիքի տարածումը պինդ նյութերի խառնուրդում: Անգազ այրում

Անգազ այրման դեպքում ելանյութերը, միջանկյալ միացությունները և վերջանյութերը գտնվում են խտացված (կոնդենսացված) վիճակում: Ընդ որում, այրման ջերմաստիճանն ու արագությունը, ինչպես նաև վերջանյութերի ֆազային և քիմիական կազմը թույլ են կախված կամ կախված չեն արտաքին միջավայր հանդիսացող անտարբեր (իներտ) գազի ճնշումից, այդ պատճառով գործընթացը կարելի է իրականացնել վակուումում կամ իներտ գազի միջավայրում: Անգազ համակարգերի այրման համար բնութագրական է այրվող մնուշի զանգվածի հաստատունությունը: Երբեմն այրումից հետո նկատվում է մնուշների զանգվածի որոշակի նվազում, ինչը կապված է ցնդող խառնուրդների հեռացմամբ: Նման համակարգերի այրման հետևանքով հնարավոր է սինթեզել դժվարահալ կարբիդներ, բորիդներ, սիլիցիդներ և այլն:

Այս տեսակի համակարգերում այրման գործընթաց իրականացնելու համար օգտագործում են մինչև 100 մկմ մասնիկի չափսերով մետաղափոշիներ և 0,1-10 մկմ հատիկայնությամբ ոչ մետաղներ: Ելանյութերի փոշեխառնուրդներից պատրաստված մնուշների հարաբերական խտությունը փոփոխվում է 0,2-0,7 տիրույթում: Փոխազդեցության գոտում, ելանյութերի կամ միջանկյալ միացությունների ազդեցատային վիճակից կախված, անգազ համակարգերը բաժանվում են երկու հիմնական դասի.

- պինդ-պինդ համակարգեր (օրինակ՝ փոխազդեցությունը Mo-B, Ta-C համակարգերում),
- պինդ-հալույթ համակարգեր (օրինակ՝ փոխազդեցությունը Mo-Si և Ti-C համակարգերում):

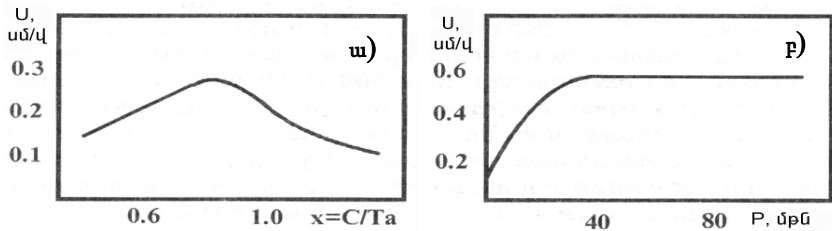
Պինդ-պինդ բաղադրիչներով խառնուրդների ալյուման դեպքում փոխազդեցության գոտում ալյուման ջերմաստիճանը ցածր է ելանյութերի և վերջնանյութերի հալման ջերմաստիճաններից: Աղյուսակ 10.1-ում բերված են Mo-B և Ta-C պինդ-պինդ համակարգերի ալյուման առավելագույն ջերմաստիճանները և ելանյութերի ու վերջնանյութերի հալման ջերմաստիճանները:

Աղյուսակ 10.1. Պինդ-պինդ բաղադրիչներով խառնուրդների ալյուման առավելագույն ջերմաստիճանները, ելանյութերի և ալյուման արգասիքների հալման ջերմաստիճանները

Ուսումնասիրվող համակարգ	Հալման ջերմաստիճան, °C			Այրման ջերմաստի ճան, °C
	Ելանյութեր		Վերջնանյութեր	
	Մետաղ	Ոչ մետաղ		
Mo-B	2620	2080	2560	2040
Ta-C	3020	3550	4000	2430

Այս երկու համակարգերի ալյուման դեպքում ելային խառնուրդներում բաղադրիչների հարաբերակցության ($x=C/Ta$, կամ B/Mo) ողջ տիրույթում ալյուման ալիքը տարածվում է ինքնատատանողական գործելակերպով: Օրինակ՝ Ta-C համակարգում ալյուման արագության առավելագույն արժեքը գրանցվել է, երբ $x=0.8$ (նկ. 10.2ա), իսկ Mo-B համակարգում՝ $x=1$ դեպքում: Պինդ-պինդ համակարգերի ալյուման արագության փոփոխությունը, կախված իներտ գազային միջավայրի ճնշումից, սովորաբար ունի հագեցող բնույթ (նկ. 10.2բ): Գազային միջավայրի փոքր ճնշումների դեպքում (մինչև 30մթն, Ta-C համակարգի համար,

Տմբն Mo-B համակարգի համար) այրման արագությունն աճում է ճնշման աճին զուգընթաց: Դճնշման հետագա բարձրացումը չի ազդում այրման արագության վրա: Իներտ գազային միջավայրի փոքր ճնշման պայմաններում ճնշումից այրման արագության ունեցած կախումը թույլ է տալիս եզրակացնել, որ այրման ժամանակ ազդանյութերի նյութափոխանակության գործընթացում գալի դեր ունեն գազային վիճակում գտնվող միջանկյալ նյութերը:



Նկար 10.2. $Ta-C$ խառնուրդի այրման արագության կախումը x -ի արժեքից (ա) և գազային միջավայրի ճնշումից (բ)

Պինդ-պինդ *բաղադրիչներով խառնուրդների* այրման դեպքում փոխազդեցության գոտում ելային ազդանյութերի նյութափոխանակությունը հնարավոր է իրականանա երկու մեխանիզմով.

1. պինդ ֆազային դիֆուզիայի ճանապարհով (նյութափոխանակության այս մեխանիզմը կարող է իրագործվել, եթե ելային փոշիների մասնիկները լինեն հնարավորինս փոքր, և մասնիկների միջև հպումը լինի առավելագույն),

2. ազդանյութերից մեկի տեղափոխման ճանապարհով (այսինքն՝ արգասիքի առաջացումը ընթանում է ոչ միայն ելային փոշեմասնիկների անմիջական հպման տեղերում, այլ նաև մասնիկների ամբողջ մակերևույթով):

Երկրորդ մեխանիզմով նյութափոխանակությունը կարող է իրականացվել միայն միջանկյալ գազային վիճակում գտնվող նյութերի միջոցով: Հայտնի է, որ օգտագործվող փոշեխառնուրդները միշտ պարունակում են որոշակի քանակությամբ թթվածին՝ կլանված վիճակում կամ օքսիդների ձևով: Օրինակ՝ Ta-C խառնուրդի այրման դեպքում ելանյութերի մակերևույթին կլանված CO և CO₂ օքսիդները, գտնվելով գազային վիճակում, կարող են կատարել ածխածնի տեղափոխումը: Mo-B համակարգի դեպքում մոլիբդենի և բորի օքսիդները սովորական պայմաններում գտնվում են պինդ վիճակում, սակայն այրման առավելագույն ջերմաստիճաններում այդ օքսիդները կարող են անցնել գազային վիճակի և մասնակցել ելանյութերի նյութափոխանակությանը:

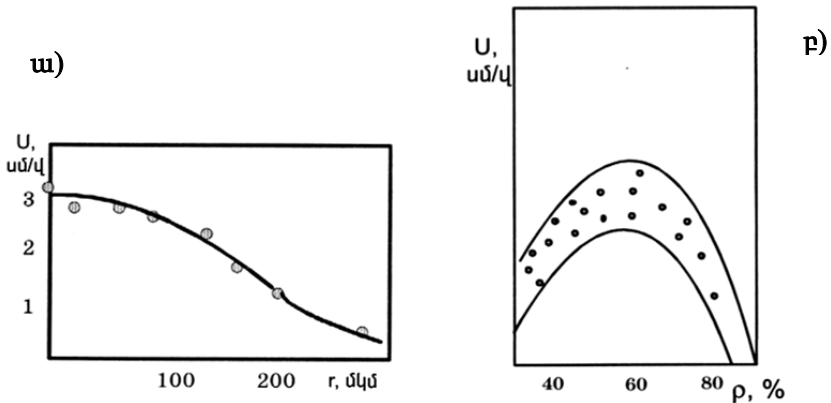
Պինդ-հալույթ բաղադրիչներով խառնուրդների այրման դեպքում փոխազդեցության գոտում այրման ջերմաստիճանը գերազանցում է ելանյութերից մեկի հալման ջերմաստիճանին (աղյուսակ 10.2):

***Աղյուսակ 10.2. Պինդ-հալույթ բաղադրիչներով
խառնուրդների առավելագույն
ջերմաստիճանների, ելանյութերի և այրման արգասիքների
հալման ջերմաստիճանները***

Ուսումնասիրվող համակարգ	Հալման ջերմաստիճան, °C			Այրման ջերմաստիճան, °C
	Ելանյութեր		Վերջնանյութեր	
	Մետաղ	Ոչ մետաղ		
Mo-Si	2620	1420	2020	1670
Ti-C	1670	3550	3020	3020

Նման համակարգերի այրման արագությունը և ջերմաստիճանը կախված են օգտագործվող փոշիների մասնիկների չափսերից:

Օրինակ՝ տիտան - ածխածին համակարգում ելային տիտանի մասնիկի չափսի մեծացումը բերում է այրման արագության նվազման (նկ. 10.3ա), ընդ որում՝ տիտանի մասնիկի առավել փոքր չափսերի դեպքում (մինչև 100 մկմ) այրման արագությունը գրեթե հաստատուն է, որը բացատրվում է այրման ալիքում հալված տիտանի հոսունությամբ:

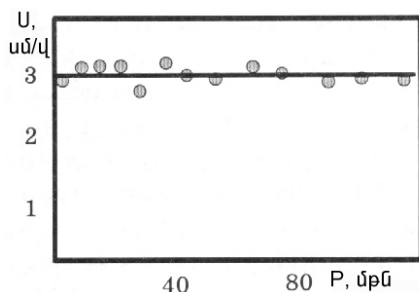


Նկար 10. 3. $Ti+C$ խառնուրդի այրման արագության փոփոխությունը՝ կախված ելային տիտանի մասնիկների չափսերից (ա) և ուսումնասիրվող նմուշների հարաբերական խտությունից (բ)

Ելային տիտանի մասնիկների չափսերի հետագա մեծացումը հանգեցնում է այրման արագության զգալի նվազման:

Այս համակարգերի այրման պարամետրերը, մասնավորապես արագությունը, կախված են նաև ուսումնասիրվող նմուշների

հարաբերական խտությունից: Խտությունից կախված՝ այրման արագության փոփոխությունն ունի առավելագույն արժեք ունեցող կորի տեսք: Խտության որոշակի արժեքների դեպքում (55-60%) այրման արագությունն ունենում է առավելագույն արժեք (նկ. 10.3բ): Խտության հետագա մեծացումը այրման արագության անկման պատճառ է դառնում, ինչը բացատրվում է փոխազդող գոտուց դեպի ելային խառնուրդ ջերմահաղորդականության մեծացմամբ:

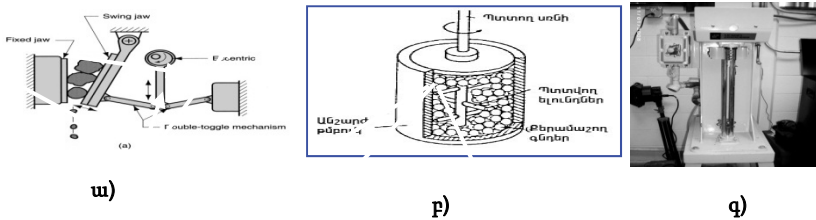


Նկար 10.4. Գազային միջավայրի ճնշումից $Ti+C$ խառնուրդի այրման արագության կախվածության կորը

Իներտ գազային միջավայրի ճնշումը գրեթե չի ազդում $Mo-Si$ և $Ti-C$ բաղադրիչներով խառնուրդների այրման արագության վրա: Նկար 10.4-ից երևում է, որ $Ti-C$ համակարգի համար գազային ճնշման փոփոխության լայն տիրույթում այրման արագությունը հաստատուն է:

Այդ բաղադրիչներով խառնուրդների այրման ժամանակ գործընթացի սկզբնական փուլում տեղի է ունենում դիֆուզիոն ելանյութի (վերը նշված դեպքերում տիտանի կամ սիլիցիումի) հալում և այնուհետև հալված ելանյութերի կաթիլների միաձուլում: Առաջացած հալույթը հոսում է դժվարահալ ելանյութի (մոլիբդեն կամ ածխածին) մասնիկների մակերևույթով: Բուն քիմիական փոխազդեցությունը սկսվում է մոլիբդենի (ածխածնի) փոշե-

հատիկի և հալված սիլիցիումի (տիտանի) բաժանման սահմանում տիտանի կարբիդի կամ մոլիբդենի սիլիցիդի շերտերի առաջացումով: Այնուհետև տեղի է ունենում առաջացած շերտերի անդեպի փոշեհատիկների խորք՝ ռեակցման դիֆուզիայի մեխանիզմով: Փոխազդեցության այսպիսի ընթացքը ապացուցված է ելանյութերի արագ սառեցված (մխված) նմուշների և վերջնանյութերի միկրոկառուցվածքային հետազոտություններով (նկ. 10.5):



Նկար 10.5. Ti-C ելային խառնուրդի (ա), արագ սառեցված նմուշների (բ) և սրացված փոփանի կարբիդի (գ) միկրոկառուցվածքները

Օրինակ՝ Ti-C ելային խառնուրդի միկրոկառուցվածքից երևում է, որ ելային տիտանի մասնիկները բավականին խոշոր են, ունեն գնդաձև տեսք (նկ. 10.5ա) և ծածկված են ածխածնի առավել մանր փոշեմասնիկներով: Արագ սառեցված նմուշների փոխազդեցության գոտու միկրոկառուցվածքում երևում են հալված տիտանով շրջապատված ածխածնի մասնիկները (նկ. 10.5բ): Այրման արգասիքի՝ տիտանի կարբիդի միկրոկառուցվածքի լուսանկարում պարզորոշ երևում են խոռոչներ (նկ. 10.5գ), որոնց չափսերը համաչափելի են ելային տիտանի փոշեմասնիկների չափսերի հետ: Այս խոռոչների առաջացումը պայմանավորված է հալված տիտանի հոսանքով:

Փոխազդեցության վերը շարադրված մեխանիզմից բացի՝ նյութափոխանակությունը այս համակարգերում հնարավոր է իրականացնել ևս մեկ այլ մեխանիզմով: Ըստ այդմ՝ ելային խառնուրդի դյուրահալ բաղադրիչի հալումից հետո ածխածնի կամ մոլիբդենի հատիկները կարող են լուծվել հալույթում, և տիտանի կարբիդը (կամ մոլիբդենի երկսիլիցիդը) կարող է բյուրեղանալ հալույթից:

10.3. Անգազ համակարգերում բաղադրիչների խառնուրդների այրման աղիաբատ ջերմաստիճանի հաշվարկումը

Հաշվարկը իրականացվում է՝ ընդունելով, որ ա) բաղադրիչների խառնուրդը գտնվում է իդեալական վիճակում, գործընթացը աղիաբատ է, և գործում է քիմիական ու ֆազային հավասարակշռության պայմանը, բ) գազերի և գազային խառնուրդների համար կիրառելի է իդեալական գազի հավասարումը, գ) կոնդենսացված ֆազի և գազ(եր)ի միջև առկա է ջերմաստիճանային և ֆազային հավասարակշռություն, դ) խտացված (կոնդենսացված) վերջնանյութերը չեն առաջացնում լուծույթներ և համաձուլվածքներ: Այս ենթադրությունների դեպքում խնդրի մաթեմատիկական ձևակերպումը հանգում է համակարգի թերմոդինամիկական պոտենցիալի նվազարկմանը՝ սահմանափակելով անորոշությունները, որոնք ծագում են նյութի զանգվածի պահպանման օրենքից և Գիբբսի ֆազերի կանոնից: Համակարգի այրման հաշվարկների դեպքում ավելանում է մաս էներգիայի պահպանման հավասարումը:

Ընդհանուր տեսքով վերջնանյութերի հավասարակշռային կոնցենտրացիաների հաշվարկները իրականացվում են հետևյալ կերպ: Դարձելի ռեակցիաների դեպքում հավասարակշռությունը հաստատվում է այն պահին, երբ ուղիղ և հակառակ ռեակցիանե-

րի արագությունները հավասարվում են: Դարձելի քիմիական ռեակցիաների համար կարելի է կիրառել փոփոխական բաղադրությամբ համակարգի հավասարաճնշային (իզոբար) և հավասարաջերմային(իզոթերմ) պոտենցիալի փոփոխությունը արտահայտող հավասարումը.

$$dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (10.2)$$

Հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգի համար կարող ենք գրել.

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \Leftrightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots \quad (10.3)$$

Չանգվածի պահպանման օրենքը հաշվի առնելով՝ կարող ենք գրել.

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \dots = d\chi, \quad (10.4)$$

որտեղ χ -ը արտահայտում է քանակաչափական հավասարումով արտահայտված ուղղությամբ քիմիական ռեակցիայի ընթանալու չափը: (10.4) բանաձևը տեղադրելով (10.2.)-ի մեջ և որոշ ձևափոխումներից հետո կունենանք.

$$dG = VdP - SdT + (\sum \mu'_i \nu'_i - \sum \mu_i \nu_i) d\chi, \quad (10.5)$$

որտեղ ν'_i և ν_i վերջնանյութերի և ելանյութերի մոլերի քանակներն են, իսկ μ_i -ն μ_i վերջնանյութերի և ելանյութերի քիմիական պոտենցիալներն են: Այս դեպքում Գիբբսի իզոբար-իզոթերմային պոտենցիալը ֆունկցիա է երեք պարամետրերից (P, T , և χ) և կստանաք՝

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{P,T} = \sum \mu'_i \nu'_i - \sum \mu \nu \quad (10.6)$$

Եթե փոխազդող համակարգում հավասարակշռություն է հաստատվել, հետևաբար $G=f(\chi)$ -ը ձգտում է նվազագույն արժեքի.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{P,T} = \sum \mu'_i \nu'_i - \sum \mu_i \nu_i = 0 \quad (10.7)$$

Հետևաբար (10.7) հավասարումն արտահայտում է քիմիական հավասարակշռության թերմոդինամիկական պայմանը: Այսպիսով՝ հիմնվելով Գիբբսի ազատ էներգիայի նվազարկման սկզբունքի վրա հնարավոր է հաշվել ստացվող վերջնանյութերի բաղադրությունը:

ԲԻՍ ռեակցիաների թերմոդինամիկական վերլուծությունը թույլ է տալիս նաև որոշել այրման ջերմաստիճանը ($T_{այր.}$)՝ ընդունելով, որ ռեակցիայի գոտում ջերմակորուստներ չկան (ադիաբատ պայմաններ): Սովորաբար այրման իրական ջերմաստիճանները ցածր են հաշվարկային ջերմաստիճաններից, քանի որ իրական պայմաններում միշտ առկա են ջերմակորուստներ: Այրման ադիաբատ ջերմաստիճանի որոշման հիմնական պայմանն է T_0 սկզբնական ջերմաստիճանում ելանյութերի և $T_{այր.}$ ադիաբատ ջերմաստիճանում վերջնանյութերի էնթալպիաների հավասարության պայմանը.

(10.8)

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_o)]_i = Q$$

Անվերջ փոքր փոփոխությունների դեպքում կունենաք.

$$\frac{dQ_p}{dT} = \sum \nu'_i C'_i - \sum \nu C = \Delta C, \quad (10.9)$$

C_p -ն ելանյութերի և վերջնանյութերի գումարային ջերմունակությունների տարբերությունն է: Ինտեգրելով այս հավասարումը՝ կստանաք.

$$Q_{T_{ad}} = Q_{T_0} + \int_{T_0}^{T_{ad}} \Delta C dT, \quad (10.10)$$

Եթե հաշվի առնենք հնարավոր ֆազային փոխարկումները այս հավասարումը կընդունի հետևյալ տեսքը.

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} C(T) dT = Q - \nu L, \quad (10.11)$$

որտեղ C -ն վերջնանյութերի ջերմունակությունն է, Q -ն՝ առաջացման ջերմությունը, և L -ը՝ ֆազային փոխարկման ջերմությունը, իսկ ν -ն՝ փոխարկված մասի բաժինը: Ընդ որում, երբ $T_{սղ} < T_{ֆ.փ.}$, ապա $\nu=0$, իսկ $T_{սղ} > T_{ֆ.փ.}$, $\nu=1$:

Ինտեգրումը կատարելու համար պետք է իմանալ յուրաքանչյուր ելանյութի և վերջնանյութի ջերմունակության կախումը ջերմաստիճանից ($G=\alpha+\beta T+\gamma T^2$):

Այսպիսով՝ այրման աղիաբատ ջերմաստիճանը և վերջնանյութերի հավասարակշռային կոնցենտրացիաները հաշվելու համար հարկավոր է լուծել հավասարումների համակարգ, որն իրականացվում է համակարգչային ծրագրի օգնությամբ:

Աղյուսակ 10.3. Մի քանի խառնուրդային համակարգերի այրման աղիաբատ ջերմաստիճանները

Համակարգ	Հաշվարկված աղիաբատ ջերմաստիճան, °C
Ta+C = TaC	2430
Mo+B = MoB	2040
Mo+2Si = MoSi ₂	1670
Ti+C = TiC	3020
5Ti+Si=Ti ₅ Si ₃	2230
Ti+2B=TiB ₂	2920

10.4. Փորձնական մաս

10.4.1. Այրումը $Mo-Si$ համակարգում և մոլիբդենի երկսիլիցիդի սրացումը

Հայտնի է, որ մոլիբդենի երկսիլիցիդը կայուն է բարձր ջերմաստիճաններում ($1000-1800^{\circ}C$) օդի, այլ ագրեսիվ գազերի և հանքային թթուների միջավայրում: Այն կիրառվում է օքսիդիչ միջավայրերում աշխատող վառարանների տաքացնող մարտկոցների պատրաստման ոլորտում: $MoSi_2$ -ն օգտագործվում է նաև մի շարք ջերմակայուն համաձուլվածքների պատրաստման համար, որոնք կիրառվում են գազային խցիկների, ռեակտիվ շարժիչների, մետաղագործական վառարանների մասերի պատրաստման համար:

Մոլիբդենի երկսիլիցիդը սովորաբար ստացվում է նաև վառարանային եղանակով: Այս դեպքում սինթեզն իրականացվում է մոլիբդենի և սիլիցիումի փոշեխառնուրդից պատրաստված մնուշները (բրիկետ) $1200-1300^{\circ}C$ ջերմաստիճաններում 1-2 ժամ տևողությամբ ջրածնի միջավայրում տաքացնելով: Սինթեզից հետո բրիկետների արտաքին մակերևույթը սովորաբար ունենում է չփոխադրած շերտ: Գործընթացից հետո ստացված զանգվածը ենթարկում են մաքրման, ապա բազմափուլ մանրացման: Որոշ դեպքերում սինթեզի ելքը մեծացնելու նպատակով ելային սիլիցիումը ենթարկում են նախնական բովման:

Վառարանային եղանակով $MoSi_2$ -ի ստացման հիմնական թերություններից են սինթեզի երկարատևությունը, բարդ կառուցվածքով վառարանների կիրառումը, ելանյութերի ոչ լրիվ փոխարկումը վերջնանյութի, ինչը բերում է 1% և ավել ազատ սիլիցիումի պարունակությամբ $MoSi_2$ -ի ստացման:

Համեմատելով մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման վառարանային եղանակը ԲԻՍ եղանակի հետ՝ պարզ երևում է, որ վերջինս

ունի տեխնոլոգիական և մի շարք տնտեսական առավելություններ: Բացի այդ՝ ԲԻՍ եղանակով ստացված մոլիբդենի երկսիլիցիդն ունի առավել մեծ մաքրության աստիճան: Մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման այս երկու եղանակների համեմատական բնութագիրը, ըստ տեխնոլոգիական փուլերի, բերված է աղյուսակ 10.4-ում:

Պետք է նշել, որ Mo-Si խառնուրդի այրումը կարելի է իրականացնել ինչպես իներտ գազի (արգոն, ջրածին), այնպես էլ օդի միջավայրում: Վերջինի դեպքում այրվող նմուշի արտաքին մակերևույթին առաջանում է բարակ օքսիդային շերտ, որը հեռացնելով հնարավոր է ստանալ մաքուր մոլիբդենի երկսիլիցիդ: Իներտ գազային միջավայրում սինթեզված վերջնանյութը գրեթե չի ունենում թերայրված (չփոխազդած) շերտ, և սինթեզված վերջնանյութը կարող է պարունակել առավելագույնը 0.05% չփոխազդած սիլիցիում:

Աղյուսակ 10.4. Մոլիբդենի երկսիլիցիդի սրացման եղանակների համեմատական բնութագրերը

	Վառարանային եղանակ	ԲԻՍ եղանակ
1	Ելային սիլիցիումի մանրացում	Ելային սիլիցիումի մանրացում
2	Սիլիցիումի նախնական բովում 1100°C ջերմաստիճանում և ջրածնի միջավայրում	Ելային խառնուրդի պատրաստում
3	Բովված սիլիցիումի մանրացում	Ելային խառնուրդից գլանաձև հաբի պատրաստում
4	Ելային խառնուրդի պատրաստում	Ռեակտորի բեռնավորում և սինթեզ (սինթեզի տևողությունը՝ 1 րոպե):

5	Ելային խառնուրդից բրիկետի պատրաստում	Չփոխազդած շերտի հեռացում
6	Ռեակտորի բեռնավորում և սինթեզ էլեկտրական վառարանում (սինթեզի տևողությունը՝ 1.5 ժամ, ջերմաստիճանը՝ 1200-1300°C):	Ստացված մոլիբդենի երկսիլիցիդի մանրացում գնդադացով (մանրացման տևողությունը՝ 8 ժամ):
7	Բրիկետների չայրված շերտերի հեռացում հատուկ սարքով	Վերջնանյութի դասակարգում
8	Բրիկետների առաջնային մանրացում	
9	Ստացված մոլիբդենի երկսիլիցիդի մանրացում գնդադացով (մանրացման տևողությունը՝ 48 ժամ):	
10	Վերջնանյութի դասակարգում	

10.4.2. Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

- Մետաղական մոլիբդենի 1-15 մկմ հատիկայնությամբ փոշի,
- սիլիցիումի 5-10 մկմ միջին հատիկայնության փոշի,
- մետաղական տիտանի 50 մկմ-ից մանր փոշի,
- մուր (C),
- տեխնիկական սպիրտ (կամ ացետոն),
- վոլֆրամի կամ քրոմնիկելի 0,5 -0,6 մմ հաստության լար,
- հախճապակե հավանգ,
- չորանոց,
- տեխնիկական կշեռք,
- հիդրավլիկ մամլիչ,

- մամլման 20 մմ տրամագծով գլանաձև կադապար,
- չափակարկին,
- վայրկենաչափ:

Փորձի նախապատրաստում

Հարուցող խառնուրդի պատրաստում: Հարուցող խառնուրդը 1:1 մոլ հարաբերությամբ տիտանի և ածխածնի փոշիների մեխանիկական խառնուրդ է: Ti-C հարուցիչ խառնուրդ պատրաստելու համար անհրաժեշտ է կշռել 12գ տիտանի փոշի և 3գ մուր: Այնուհետև այդ փոշիները 5-10 րոպե խառնել հախճապակե հավանգում մինչև համասեռ խառնուրդի ստացում:

Հիմնական խառնուրդի պատրաստում: Հետազոտվող խառնուրդը 1:2 մոլային հարաբերությամբ մոլիբդենի և սիլիցիումի փոշիների մեխանիկական խառնուրդ է: Հետազոտվող խառնուրդ պատրաստելու համար անհրաժեշտ է կշռել 24գ մոլիբդենի և 14գ սիլիցիումի փոշիներ: Այնուհետև այդ փոշիները 5-10 րոպե խառնել հախճապակե հավանգում մինչև համասեռ խառնուրդի ստացում:

Հարուցիչ և հետազոտվող հաբերի պատրաստում: Հարուցիչ հաբի պատրաստման համար անհրաժեշտ է կշռել 4գ Ti-C փոշե-խառնուրդ, լցնել նախապես սպիրտով կամ ացետոնով մաքրված 20մմ տրամագծով գլանաձև մամլակադապարի մեջ: Այնուհետև մամլակադապարը տեղափոխել մամլիչի տակ և սեղմել մինչև 3 տոննա ուժով:

Հետազոտվող հաբի պատրաստման համար անհրաժեշտ է կշռել 35գ $\text{Mo}+2\text{Si}$ փոշեխառնուրդ, լցնել նախապես սպիրտով կամ ացետոնով մաքրված 20մմ տրամագծով մամլակադապարի մեջ: Այնուհետև մամլակադապարը տեղափոխել հիդրավլիկ մամլիչի տակ և սեղմել մինչև 5 տոննա ուժով:

Հետազոտվող հաբի խտությունը որոշվում է հանքահայտ բանաձևով՝

$$\rho = \frac{m}{V} \quad , \quad (10.12)$$

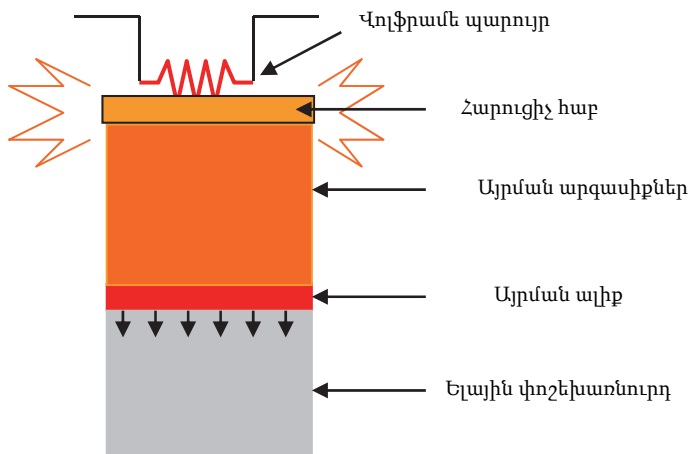
որտեղ m -ը հետազոտվող մնուշի զանգվածն է (q), V - ն մնուշի ծավալ ($սմ^3$), որը հավասար է.

$$V = \pi R^2 h \quad , \quad (10.13)$$

որտեղ h -ը մնուշի բարձրությունն է ($սմ$), R -ը մնուշի շառավիղը ($սմ$)

10.4.3. Փորձի ընթացքը

$Mo+2Si$ խառնուրդից պատրաստված հաբը տեղադրվում է ռեակտորի համապատասխան տեղամասում անկիզբաբաշխ (աս-բեստյա) թղթի վրա, և դրա վրա դրվում է հարուցիչ հաբը (նկ. 10.6): Հարուցիչ հաբի մակերևույթին մոտեցվում է հաստատուն հոսանքին միացված վոլֆրամե պարույրը և ամրացվում: Հարուցիչ հաբի բոցավառումն իրականացվում է վոլֆրամե պարույրի կարճատև շիկացմամբ: Հետազոտվող հաբի այրման ժամանակը ($t_{այր.}$) որոշվում է վայրկենաչափի միջոցով:



Նկար 10.6. Այրման ալիքի տարածումը ելային հարում

Նմուշը սառելուց հետո տեղափոխել աշխատանքային սեղանի վրա, բաժանել մասերի՝ հետագա հետազոտությունների համար:

Այրման արագությունը ($U_{այր.}$) որոշվում է ըստ հետևյալ բանաձևի՝

$$U_{այր.} = h / t_{այր.}, \quad (10.14)$$

որտեղ h -ն նմուշի բարձրությունն է (սմ), $t_{այր.}$ -այրման ժամանակը (վրկ):

Լաբորատոր աշխատանք 11

11.1. Երկաթմոլիբդենի (ֆեռոմոլիբդենի) ստացումը այրման գործելակարգում (ռեժիմում)

ԲԻՍ գործընթացների իրականացման ժամանակ հնարավոր է, որ փոխազդեցությունն ուղեկցվի ելանյութերի և վերջնանյութերի հալմամբ: Այդպիսի ԲԻՍ գործընթացները անվանում են հեղուկաֆազ: Հեղուկաֆազ ԲԻՍ գործընթացները իրականացվում են անցումային մետաղների օքսիդների և վերականգնիչների (մետաղական և ոչ մետաղական) փոշեխառնուրդների տեղային հարուցման միջոցով: Նմանատեսակ խառնուրդների այրումը ուղեկցվում է մեծ քանակությամբ ջերմության անջատմամբ, որի հետևանքով փոխազդեցության գոտում ելանյութերը և վերջնանյութերը հալվում են: Այս տեսակի ԲԻՍ գործընթացներ իրականացնելիս այրման արգասիքները կարող են լինել կարբիդներ, բորիդներ, սիլիցիդներ, պարզ և խառը օքսիդներ ու համաձուլվածքներ, որոնք սովորաբար ստացվում են ձուլածո կտորների տեսքով:

Անհրաժեշտ է ընդգծել, որ հեղուկաֆազ ԲԻՍ գործընթացները որոշ առումով նման են ջերմային մետաղագործական գործընթացներին: Հետևաբար որոշ դեպքերում այս գործընթացներն անվանում են ԲԻՍ-մետաղագործություն: Սակայն, ի տարբերություն մետաղաջերմային վերականգնման, ԲԻՍ-մետաղագործությունը ներառում է ինչպես վերականգնման (մետաղաջերմային), այնպես էլ բուն ԲԻՍ փուլերը:

ԲԻՍ-մետաղագործության մեկ այլ առանձնահատկությունն էլ այն է, որ այս դեպքում գործընթացը կարող է իրականացվել գազային ճնշման պայմաններում, կենտրոնախույս ուժի, էլեկտրամագնիսական և ուլտրաձայնային ազդեցությունների տակ: Այսինքն՝ ԲԻՍ-մետաղագործությունում հնարավոր է կառավարել

այրման գործընթացը, քիմիական փոխարկումները և ստացվող վերջնանյութի կառուցվածքը և հատկությունները:

ԲԻՍ-մետաղագործության հետաքրքիր և կիրառական օրինակներ կարող են ծառայել $\text{WO}_3+\text{Al}+\text{C}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}+\text{C}$, $\text{V}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2+\text{Al}$ համակարգերի այրումը: Այս բոլոր դեպքերում գործընթացի առաջին փուլը մետաղաջերմային փուլն է, որի դեպքում տեղի է ունենում օքսիդների վերականգնում վերականգնիչով՝ տվյալ դեպքում ալյումինով: Երկրորդ, ԲԻՍ փուլում տեղի է ունենում վերականգնված մետաղի և ածխածնի (կամ սիլիցիումի) փոխազդեցությունը: Արդյունքում ստացվում է համապատասխան դժվարահալ մետաղի կարբիդ, սիլիցիդ և այլն: Պետք է նշել, որ այրման հետևանքով ստացված արգասիքներում միշտ առկա է վերականգնիչ մետաղի օքսիդը: Հետևաբար անհրաժեշտություն է առաջանում մաքրել վերջնանյութերը վերականգնիչ մետաղների օքսիդներից:

Ինչպես ասվեց վերևում, այրման ժամանակ նպատակային և կողմնակի արգասիքներն առաջանում են հալված վիճակում, որոնք սովորաբար ունենում են տարբեր խտություն: Օրինակ, վոլֆրամի կարբիդի խտությունը 15.6գ/սմ^3 է, իսկ ալյումինի օքսիդինը՝ 3.9գ/սմ^3 : Միմյանցից խիստ տարբեր խտություններ ունեցող մնան հալված խառնուրդները երկար չեն կարող կայուն մնալ և ձգողական ուժերի ազդեցության տակ տեղի է ունենում ծանր (մետաղական) և օքսիդային զանգվածների (խարամ) միմյանցից առանձնացում: Այս երևույթը գրականության մեջ հայտնի է որպես ֆազաբաժանում կամ շերտավորում:

Ֆազաբաժանման գործընթացի արագությունը կախված է մի շարք կարևոր գործոններից՝ նպատակային վերջնանյութի և խարամի խտությունների տարբերությունից, դրանց պնդեցման ջերմաստիճանների տարբերությունից և բաղադրությունից, համակարգի թթվության աստիճանից, մածուցիկությունից և այլն:

Շերտավորման գործընթացի հիմքում ընկած է «մետաղական» ֆազի կաթիլների անկումը խարամում: Պարզ է, որ հոսող կաթիլները պետք է տվյալ ջերմաստիճանում չլուծվեն խարամի մեջ: Խարամի միջով որոշակի տրամագիծ ունեցող «մետաղական» գնդաձև կաթիլները հոսելուց պետք է հաղթահարեն միջավայրի դիմադրությունը: Եթե կաթիլը հոսում է հաստատուն արագությամբ, ապա ծանրության ուժը հավասար է խարամի դիմադրության ուժին և հոսող կաթիլի կշիռը կլինի.

$$m = 4\pi r^3 \rho g / 3, \quad (11.1)$$

որտեղ r -ը գնդաձև կաթիլի շառավիղն է, ρ -ն՝ խտությունը, g -ն՝ ազատ անկման արագությունը: «Մետաղական» ֆազի տեղում խարամի զբաղեցրած կաթիլների համար ևս կարելի է գրել այս արտահայտությունը.

$$m_1 = 4\pi r^3 \rho_o g / 3, \quad (11.2)$$

որտեղ ρ_o -ն խարամի խտությունն է:

Հոսող կաթիլների ծանրության ուժը հավասար է այս կշիռների տարբերությանը.

$$P_i = m - m_1 = 4\pi r^3 g (\rho - \rho_o) / 3 \quad (11.3)$$

Խարամի դիմադրության ուժը արտահայտվում է Ստոքսի բանաձևով.

$$P_v = 6\pi r \eta v, \quad (11.4)$$

որտեղ η խարամի մածուցիկության գործակիցն է, v -ն մետաղական կաթիլի շարժման արագությունն է: Եթե $v = \text{const}$, ապա $P_o = P_v$, այսինքն՝

$$\frac{4}{3}\pi r^3 g (\rho - \rho_o) = 6\pi r \eta v \quad (11.5)$$

Այստեղից ստացվում է, որ

$$v = 2r^2 g(p - p_0) / 9 \eta \quad (11.6)$$

(11.6) բանաձից երևում է, որ կաթիլների հոսքի արագությունն ուղիղ համեմատական է կաթիլի շառավղի քառակուսուն, «մետաղական» ֆազի և խարամի խտությունների տարբերությանը և հակադարձ համեմատական է խարամի մածուցիկությանը:

Երբ $p = p_0$, ապա $v = 0$, և շերտավորում տեղի չի ունենում: Շերտավորման համար անհրաժեշտ է, որ $p > p_0$: Սակայն իրականում դեպի ներքև «մետաղական» ֆազի կաթիլների շարժման ժամանակ տեղի է ունենում նաև այլ մասնիկների հետ միաձուլում, և այդ պատճառով կաթիլների շառավիղը աճում է, հետևաբար աճում է նաև անկման արագությունը: Շերտավորման գործընթացի համար կարևոր գործոն է խարամի մածուցիկությունը: Վերջինս կախված է խարամի բաղադրությունից և ջերմաստիճանից: Մածուցիկության գործակիցը որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$\eta = \frac{p_2}{F} \cdot \frac{dS}{dv}, \quad (11.7)$$

որտեղ p_2 - հեղուկ խարամի երկու հարևան շերտերի միջև եղած ներքին շփման ուժն է, F -ը շերտի մակերեսն է, dS -ը շերտերի միջև եղած հեռավորությունն է, dS/dv -ն հոսող խարամի հոսքի նորմալի ուղղությամբ արագության գրադիենտն է: Մածուցիկության գործակցի միավորը պուազն է: Մածուցիկության գործակցի ջերմաստիճանային կախվածությունն արտահայտվում է հետևյալ բանաձևով.

$$\eta = A e^{-B/T}, \quad (11.8)$$

որտեղ A -ն և B -ն տվյալ խարամի համար փորձնականորեն որոշվող գործակիցներ են:

Աղյուսակ 11.1-ում բերված են խարամների մածուցիկության գործակիցների արժեքները: Համեմատության համար բերված են նաև այլ հեղուկների մածուցիկության գործակիցների արժեքներ:

Հաճախ ԲԻՍ մետաղագործությունում մաքուր ելանյութեր օգտագործելու փոխարեն կիրառում են մետաղների օքսիդային հանքեր, որոնք կարող են իրենց մեջ պարունակել «դատարկ» ապարներ կամ այլ օքսիդներ: Պարզ է, որ այսպիսի ելանյութերի մշակման ժամանակ խարամը ներառելու է նաև հանքաքարում գտնվող «դատարկ» ապարը: Դա կրերի խարամի բաղադրությունը և մածուցիկության փոփոխման, ինչը պետք է անպայման հաշվի առնել ամբողջությամբ ֆազաբաժանումը ապահովելու համար:

***Աղյուսակ 11.1. Որոշ հեղուկների և խարամների
մածուցիկության գործակիցները***

Նյութը	Ջերմաստիճան, °C	Մածուցիկության գործակից, պզ
Ջուր	0	0.0178
	50	0.055
Սնդիկ	0	0.017
Գլիցերին	20	7.8
Հեղուկ խարամ	-	5 և փոքր
Թանձր խարամ	-	15-20
Մածուցիկ խարամ	-	30 և ավելի

Բացի մածուցիկությունից՝ մետաղագործական գործընթացներում շատ մեծ դեր ունի նաև պնդացման ջերմաստիճանը: Պնդեցման ջերմաստիճանի արժեքը կախված է խարամի բաղադրությունից, եթե խարամում առկա է ցածր հալման ջերմաստիճան ունեցող բաղադրիչ, ապա պնդացման ջերմաստիճանը կլինի ցածր: Ինչքան մեծ է այրման և խարամի պնդեցման ջերմաստիճանների միջև եղած տարբերությունը, այնքան ավելի լավ է ընթանում «մետաղական» ֆազի և խարամի շերտավորումը: Եթե խարամի պնդացման ջերմաստիճանը բարձր է, ապա որոշ դեպքերում ելային խառնուրդ են մտցնում այնպիսի նյութեր (ֆլյուս-

ներ), որոնք նվազեցնում են խարամի պնդացման ջերմաստիճանը՝ առաջացնելով դյուրահալ էվտեկտիկա: Որպես ֆլյուսներ հաճախ օգտագործում են CaO , CaF_2 , Fe_2O_3 , FeO և այլն: Օրինակ՝ ալյումինի օքսիդի պնդացման ջերմաստիճանը մոտ 2000°C է: Որոշակի քանակությամբ կալցիումի օքսիդ ավելացնելիս այն կարող է իջնել մինչև 1400°C : Պնդացման ջերմաստիճանի այդպիսի նվազելը պայմանավորված է դյուրահալ կալցիումի սիլիկատի առաջացմամբ: Սիլցիումի օքսիդին կալցիումի օքսիդ ավելացնելիս առաջանում է կալցիումի սիլիկատ, որի հալման ջերմաստիճանը մոտ 300°C -ով ցածր է մաքուր SiO_2 -ի հալման ջերմաստիճանից: Մետաղագործական գործընթացներում առավել հաճախ հանդիպում են այնպիսի խարամներ, որոնց պնդացման ջերմաստիճանը հասնում է մոտ 1000°C -ի, օրինակ՝ $\text{CaSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ սիլիկատային խառնուրդի պնդացման կետը 1030°C է: Երբեմն օքսիդային հանքում առկա «դատարկ» ապարներն հանդիսանում որպես ֆլյուսներ:

11.2. Երկաթմոլիբդենի (ֆեռոմոլիբդենի) ստացումը ԲԻՍ եղանակով

Պողպատների մեխանիկական և հակաքայքայիչ հատկությունների բարելավման նպատակով դրանց մեջ մտցվում են մետաղական մոլիբդեն: Սակայն մաքուր մոլիբդենի ավելացումը պողպատներին նպատակահարմար չէ մի քանի տեսանկյունից.

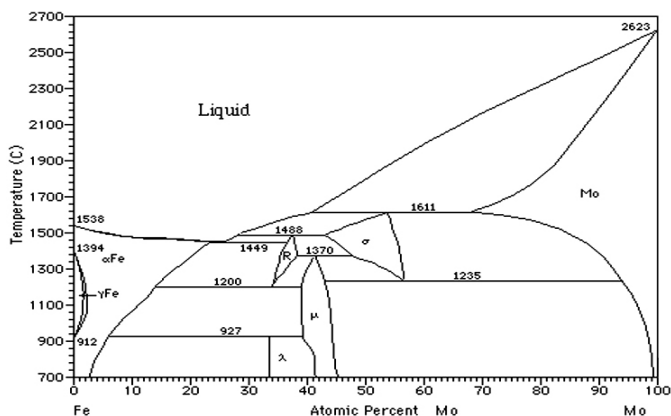
- մաքուր մոլիբդենն ունի մեծ խտություն (10.2գ/սմ^3) և բարձր հալման ջերմաստիճան (2620°C), հետևաբար մոլիբդենի ձուլակտորները հալված պողպատի մեջ մտցնելիս չեն տարրալուծվում,

- մոլիբդենի հալման բարձր ջերմաստիճանի պատճառով սիլիկաջերմային եղանակով MoO_3 վերականգնման ժամանակ ֆազաբաժանումը ընթանում է դժվարությամբ:

Այդ դժվարությունները շրջանցելու նպատակով առավել հարմար է կիրառել երկաթամոլիբդենային համաձուլվածք: Fe-Mo համակարգի վիճակի տրամագրից (նկ. 11.1) երևում է, որ մոլիբդենին որոշակի քանակությամբ երկաթի (25-45%) ավելացումը զգալի չափով նվազեցնում է առաջացող էվտեկտիկ խառնուրդների հալման ջերմաստիճանները, ինչն իր հերթին նպաստում է ֆազաբաժանման արդյունավետության մեծացմանը: Բացի այդ՝ երկաթամոլիբդենը, լինելով ավելի դյուրահալ և ունենալով ավելի փոքր խտություն ($8.5\text{-}9.7 \text{ գ/սմ}^3$), պողպատում առավել հեշտությամբ է տարրալուծվում:

Այս լաբորատոր աշխատանքում քննարկվում են Քաջարանի հանքավայրի մոլիբդենի օքսիդի կոնցենտրատի այրումը և որոշակի բաղադրությամբ երկաթամոլիբդենային համաձուլվածքի ստացումը:

Քաջարանի մոլիբդենայի հանքանյութը մոլիբդենի սուլֆիդ է, իսկ հանքանյութում մոլիբդենի պարունակությունը չի գերազանցում 1%-ը: Հանքից հանված զանգվածը հարստացնում են ֆլոտացիոն եղանակով: Հաջորդ փուլում սուլֆիդային խտանյութը բովում են, որի արդյունքում ստացվող խտանյութը ունենում է հետևյալ կազմը՝ MoO_3 , 0.15SiO_2 , $0.08\text{Fe}_2\text{O}_3$, $0.05\text{Al}_2\text{O}_3$:



Նկար 11.1. Fe-Mo համակարգի ֆազային պրամագիրը:

Սիլիկազերմային վերականգնման նպատակով օգտագործվում է երկաթասիլիցիումային համահալվածք, որը միևնույն ժամանակ երկաթի աղբյուր է: Բացի երկաթասիլիցիումային համաձուլվածքից՝ որպես վերականգնիչ օգտագործվում է նաև ալյումին: Ալյումինի օգտագործումը նպաստում է տեսակարար ջերմարդյունքի մեծացմանը և ռեակցիայի հարուցմանը:

Բովախառնուրդին ավելացվում են նաև ֆլյուսներ՝ կիր, պլավիկյան շաքար (CaO և CaF_2), որոնք իջեցնում են արգասիքների հալման ջերմաստիճանները, ինչպես նաև խարամի մածուցիկությունը:

11.3. Փորձնական մաս

11.3.1. Երկաթամոլիբդենային համաչուլվածքի սրացումը ԲԻՄ եղանակով

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ՝

- մոլիբդենի եռօքսիդի խտանյութ (85% MoO_3 պարունակությամբ),
- ալյումինի փոշի,
- երկաթասիլիցիումային համահալվածք ($\text{FeSi}_{1.6}$),
- CaO , CaF_2 ,
- մետաղական տիտանի 50 մկմ-ից մանր փոշի,
- մուր, տեխնիկական սալիքտ կամ ացետոն,
- փոփրամի կամ քրոմնիկելի (նիքրոմի) 0,5 -0,6 մմ հաստության լար,
- հախճապակե հավանգ,
- $\text{W}+5\%\text{Re}$ և $\text{W}+20\%\text{Re}$ համահալվածքների 200 մկմ տրամագծով լարեր,
- 3 և 1.5 մմ տրամագծով շաղափներ,
- 3-4 մմ տրամագիծ և 10-15 մմ երկարություն ունեցող ալունդե երկանցքանի խողովակներ,
- վայրկենաչափ,
- Չափիչ փորձանոթ:

Փորձի նախապարաստում

Հարուցող խառնուրդի պատրաստում: Հարուցող խառնուրդն 1:1 մոլ հարաբերությամբ տիտանի և ածխածնի փոշիների մեխանիկական խառնուրդ է: Ti-C հարուցիչ խառնուրդ պատրաստելու համար անհրաժեշտ է կշռել 12գ տիտանի փոշի և 3գ մուր: Այնու-

հետև այդ փոշիները 5-10 բուպե խառնել հախճապակե հավանգում մինչև համասեռ խառնուրդի ստացում:

Հեզագոտվող խառնուրդի և հաբերի պատրաստում: Ելային խառնուրդների պատրաստման համար անհրաժեշտ է կշռել հետևյալ նյութերը.

MoO_3 -ի խառնյուր – 85գ,

Ալյումին – 6.75գ,

$\text{FeSi}_{1.6}$ – 50.5գ,

CaO – 1.4գ,

CaF_2 – 2գ:

Այս փոշիները 5-10 բուպե խառնել հախճապակե հավանգում մինչև համասեռ խառնուրդի ստացում: Փոշեխառնուրդը լցնել նախապես սպիրտով կամ ացետոնով մաքրված 30 մմ տրամագծով մամլակաղապարի մեջ: Այնուհետև մամլակաղապարը տեղափոխել հիդրավլիկ մամլիչի տակ և սեղմել մինչև 3 տոննա ուժով:

11.3.2. Ջերմագույգերի պատրաստում և տեղադրում

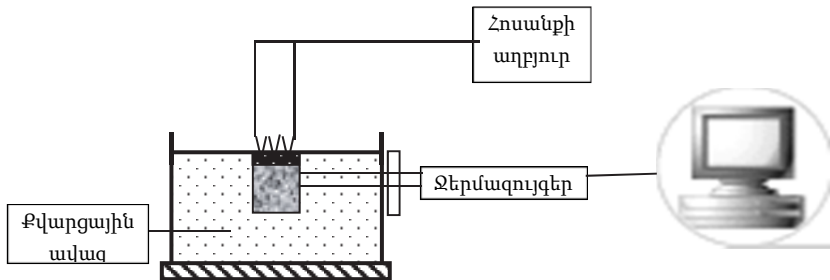
Ջերմագույգերի պատրաստման համար վերցնել 10 սմ երկարության $W+5\%\text{Re}$ և $W+20\%\text{Re}$ համահաճուլվածքի 200 մկմ տրամագծով լարեր և եռակցման սարքի միջոցով լարերի ծայրերը միաձուլել: Պատրաստված ջերմագույգերը տեղադրել օպտիկական մանրադիտակի տակ և հետազոտել դրանց որակը:

Պատրաստի ջերմագույգերը տեղադրել 3-4 մմ տրամագիծ և 10-15 մմ երկարություն ունեցող ալումնե երկանցքանի խողովակների մեջ: Այնուհետև խողովակից դուրս գտնվող գլխիկը ծածկել բորի նիտրիդի հիման վրա պատրաստված պաշտպանիչ խառնուրդով: Սպասել մինչև ջերմագույգերը ծածկող պաշտպանիչ խառնուրդը չորանա, որից հետո դրանք տեղադրել հետազոտվող նմուշներում:

11.3.4. Փորձի ընթացքը

Ուսումնասիրվող հաբի այրումն իրականացվում է քվարցային ավազի միջավայրում: Ավազը արգելք է դառնում օդի մուտքի համար և չի թողնում, որ ստացված համահալվածքը օքսիդանա:

Ելային փոշեխառնուրդից ստացված հաբը տեղադրվում է ավազի մեջ (նկ. 11.2), վրան ավելացվում է հարուցող փոշեխառնուրդից պատրասված հաբը, և ամրացվում են ջերմազույգերը: Հարուցումը կատարվում է պարույրի կարճատև շիկացմամբ: Փորձի գործընթացը սկսվելուց անհրաժեշտ է գրանցել այրման ջերմաստիճանն ու արագություն և կառուցել այրման ալիքում ջերմաստիճանային բաշխման կորերը:



Նկար 11.2. Փորձարարական հեղուկությունների սարքի գծապատկերը

Փորձից հետո սպասել 15 րոպե, որպեսզի հաբը սառչի: Այնուհետև հանել հաբը ավազի միջից, առանձնացնել մետաղական մասը խարամից, դրանք առանձին- առանձին կշռել: Հաշվել անջատված մետաղական համահալվածքի ելքը ըստ հետևյալ բանաձևի.

$$\omega = m_{(\text{համահալվածք})} / M_{(\text{ելային խառնուրդ})} \cdot 100\% \quad (11.9)$$

Չափել ձուլածոյի խտութիւնն ըստ հետեյալ բանաձի.

$$\mathbf{p=m/v} \quad (11.10)$$

Չափել ձուլածոյի ծավալն ըստ Արքիմեդի եղանակի:

**12.1 Ալիֆատիկ ճարպային թթուների և սպիրտների ստացումը
պարաֆինների օքսիդացմամբ**

Օրգանական նյութերի օքսիդացման գործընթացը կարևոր տեղ է զբաղեցնում օրգանական և նավթաքիմիական սինթեզի արտադրության մեջ, քանի որ հնարավորություն է տալիս ստանալու մեծ քանակությամբ թթվածին պարունակող միացություններ, որոնք օրգանական շատ միացությունների ելանյութեր են և կիրառվում են որպես լուծիչներ, պլաստիկարարներ, տարբեր տեսակի պոլիմերների արտադրության համար մոնոմերներ և այլն:

Օքսիդացման ռեակցիաները բնութագրական են բոլոր դասերի ածխաջրածինների և դրանց շատ ածանցյալների: Այդ տեսակի ռեակցիայի կիրառումը արդյունաբերության մեջ արդյունավետ գործընթաց է, քանի որ օքսիդիչների հիմնական մասը էժան է և մատչելի, իսկ դրանց շարքում առավել դեր ունի օդի թթվածինը:

Օքսիդացումն իրականացվում է ինչպես հեղուկ, այնպես էլ գազ ֆազում հարուցիչների և կատալիզատորների կիրառմամբ: Որպես հարուցիչ՝ օգտագործվում են օրգանական հիդրոպերօքսիդները, ուլտրամանուշակագույն լույսը և այլն, իսկ որպես կատալիզատորներ՝ մետաղները (արծաթ, պղինձ), մետաղների օքսիդները կամ դրանց խառնուրդները (Cu_2O , V_2O_5 , $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_3$), փոփոխական արժեքականությամբ մետաղների (Co , Cu , Mn , Pd) աղերը:

Արդյունաբերական նշանակություն ունեցող կարևորագույն գործընթացներից է բարձրամոլեկուլային պարաֆինների օքսիդացումը, որը հնարավորություն է տալիս ստանալու սինթետիկ ճարպաթթուներ, որոնց կիրառման ոլորտը շատ մեծ է: Դրանցից ստանում են օճառ, լվացող այլ միջոցներ, հոտավետ նյութեր,

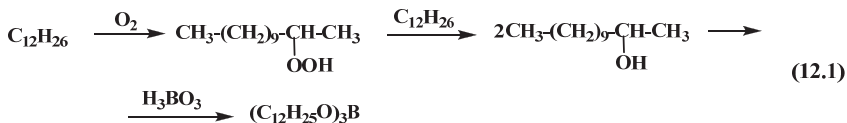
էնուլգատորներ, պլաստիկարարներ, սինթետիկ քսայուղեր և այլն:

Հաստատված է, որ ճարպաթթուների ստացման համար լավագույն հումք են պինդ պարաֆինները, որոնք պարունակում են ածխածնի 28-30 ատոմներ: 18-ից պակաս ածխածնի ատոմ պարունակող պարաֆիններից ճարպաթթուների ելքերը փոքր են, իսկ 30-ից ավելի ածխածնի ատոմ պարունակող պարաֆինների դեպքում ապահովվում են բարձրամոլեկուլային ճարպաթթուների բարձր ելքեր, սակայն կողմնակի ռեակցիաների հաշվին ստացվում են մեծ քանակությամբ կետոններ, սպիրտներ և ածխաջրածիններ: Հաստատված է նաև, որ անկախ օքսիդացվող պարաֆինի տեսակից ստացվող թթվի ածխածնային շղթայի երկարությունը մոտ երկու անգամ կարճ է պարաֆինի շղթայից: Հետևաբար 10-20 ածխածնի ատոմ պարունակող շղթայով ճարպաթթու ստանալու համար լավագույն տարբերակն այն է, որ պարաֆինը պարունակի ածխածնի 28-30 ատոմ:

Ճյուղավորման մեծ աստիճանով ածխածնային շղթայով պարաֆինները պիտանի չեն բարձրամոլեկուլային ճարպաթթուներ ստանալու համար, քանի որ դրանց օքսիդացման հիմնական արգասիքները ցածրամոլեկուլային օքսի- և երկկարբոնաթթուներ են, որոնք պարունակում են 12-ից պակաս ածխածնի ատոմ և հիմնականում ունեն ճյուղավորված կմախք: Ստացված թթուներն էլ անդուր հոտով միացություններ են, որոնց աղերը օժտված չեն բավարար լվացող հատկությամբ:

Պարաֆինների օքսիդացման կարևոր վերջնանյութերից են բարձրամոլեկուլային ճարպային սպիրտները, որոնք մեծ կիրառություն ունեն սինթետիկ լվացող միջոցների, պլաստիկարարների, ֆլոտացման ագլանյութերի և այլնի համար: Այս սպիրտների համար ելանյութ կարող է հանդիսանալ 275-320°C-ում եռացող ածխաջրածնային ֆրակցիան, որը ստացվում է գազոլի կարբամիդային ապապարաֆինացմամբ (այսպես կոչված՝ փափուկ

պարաֆին): Վերոհիշյալ սպիրտների արտադրության հիմքում ընկած է փափուկ պարաֆինների հեղուկ ֆազային ընտրողական օքսիդացումը, իսկ նպատակային սպիրտների հետագա օքսիդացումը արգելափակելու համար օգտագործվում է բորաթթու.



Բարձրամոլեկուլային ճարպաթթուների և սպիրտների հումքը արոմատիկ ածխաջրածիններ չպետք է պարունակի, քանի որ դրանց օքսիդացման արդյունքում ստացվում են ջրալուծ օքսիթթուներ:

12.2. Փորձնական մաս

12.2.1. Սինթետիկ ճարպաթթուների սինթեզ նորմալ պարաֆինային ածխաջրածիններից

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ՝

1. պինդ պարաֆին,
2. կալիումի պերմանգանատ,
3. 0,1 Ն կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթ,
4. ֆենոլֆտալեին,
5. ացետոն,
6. օդամղիչ,
7. օդի ծավալը կարգավորող հոսքաչափ,
8. կալցիումի քլորիդի կամ ակտիվացված ածխի աշտարակ,
9. ռեակտոր,
10. ջերմաչափ մինչև 200°C,

-

Փորձի իրականացում

195

մղիչով, անցնում չորացուցիչով և մտնում ռեակտորի ներքևի հատված: Օդի ծախսը որոշվում է հոսքաչափով:

Ռեակտորում տեղավորում են 25-50 գ պարաֆին, տաքացնում մինչև հալչելը և ավելացնում 0,4-0,75 մլ ջրում լուծված 0,05-0,1 գ KMnO_4 : 180 °C-ում ռեակտոր են թողնում օդ (60 մլ/ժամ արագությամբ օդ 1 կգ պարաֆինի հաշվարկով), որի հոսքի արագությունը կարգավորվում է փականով:

Օդը անցնելով ռեակտորով՝ հեռանում է հետադարձ սառնարանով, ջրային գոլորշիները կոնդենսանալով՝ կուտակվում են կլանիչում, իսկ օքսիդացման հեշտաեռ արգասիքները կոնդենսանում են սառնարանում և վերադառնում ռեակտոր: Օքսիդացման առավել թեթև թորամասերը օդի հետ հեռանում են մթնոլորտ, որոնք անհրաժեշտության դեպքում կարելի է հավաքել հատուկ կլանիչներում:

Օքսիդացման գործընթացը տևում է 4 ժամ: Յուրաքանչյուր ժամը մեկ կատարվում է մնուշառում, և որոշվում թթվային թիվը (KOH -ի մգ-ների թիվն է, որն անհրաժեշտ է 1 գ ուսումնասիրվող մնուշում պարունակվող բոլոր թթվային բաղադրամասերը չեզոքացնելու համար): Ամբողջ գործընթացի ժամանակ ռեակտորում պահպանվում է հաստատուն ջերմաստիճան և օդի հոսք:

Փորձի ընթացքում անընդհատ հետևում են սարքավորմանը և կատարում գրանցում աղյուսակում:

Աղյուսակ 12.1. Փորձի փվյալների գրանցման աղյուսակ

N	Ժամանակը փորձի սկզբից, ժամ	Ջերմաստիճան, °C	Օդի հոսքը, մլ/րոպե	Ջրի ծավալը կլանիչում, մլ
1.	1			
2.	2			
3.	3			
4.	4			

Նմուշառումը կատարվում է կաթոցիկով, տեղափոխվում նախապես կշռված սրվակների մեջ: Նմուշները լուծելու համար օգտագործվում է չեզոք ացետոն (թթվային թիվը ճշգրիտ որոշելու համար):

12.2.2. Փորձնական արդյունքների մշակման տարբերակ

Փորձի կատարման պայմանները	
Փորձի ջերմաստիճանը °C	180
Փորձի տևողությունը, Ժ	4
Համակարգից վերցրած նմուշների թիվը	4

Թթվային քվի որոշումը

Կաթոցիկով վերցրած նմուշի 0,5-1,0 գ կշռանքը, որը կշռված է անալիտիկ կշեռքի վրա, տեղափոխում են կոնաձև սրվակի մեջ, ավելացնում 150 մլ ջուր և 20-25 մլ չեզոք ացետոն: Խառնուրդը տաքացնում են ջրային բաղնիքի վրա մինչև համասեռանալը, սառեցնում են և տիտրում ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ 0,1 Ն կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթով: Թթվային թիվը որոշում են հետևյալ բանաձևով.

$$\text{Թթվային թիվ} = \frac{\alpha \cdot T \cdot k \cdot 100}{S}, \quad (12.2)$$

որտեղ α – 0,1 Ն KOH-ի լուծույթի ծավալն է, ծախսված կշռանքի վրա, մլ

T - KOH-ի տիտրը, գ/մլ

k – տիտրի ուղղման գործակիցը

S - վերցրած կշռանքի զանգվածը, գ

Տվյալների գրանցման ձևը բերված է աղյուսակ 12.2-ում:

**Աղյուսակ 12.2. Թթվային քվի որոշման փորձարարական
պվյալների գրանցման ձևը**

Նմուշի համարը	Ժամանակը փորձի սկզբից, ժամ	Կշռանքը, գ	Ծախսված KOH-ի լուծույթի ծավալը, մլ	KOH-ի տիտրը	Թթվային թիվը, մգ KOH/գ
1.	1	0,8230	2,9	0,0056	30
2.	2	0,7825	4,7	0,0056	34
3.	3	0,7360	5,5	0,0056	42
4.	4	0,7040	6,5	0,0056	52

Կառուցվում է ժամանակ-թթվային թիվ կախվածության կորը

**12.2.3. Բարձրամոլեկուլային սպիրտների սինթեզը
պարաֆինային ածխաջրածինների օքսիդացմամբ**

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ՝

1. փափուկ պարաֆին /եռ.ջերմ. 275-320°C/,
2. բյուրեղային բորաթթու,
3. հիդրօքսիլ խմբերի որոշման սարք,
4. գազային ազոտ (բալոն),
5. նախորդ փորձի համար օգտագործվող սարքավորում:

Փորձի իրականացում

Ռեակտորում տեղավորում են 25-50 գ պարաֆին, միացնում ազոտի հոսքը և ավելացնում 1,25-2,5 գ բորաթթու: Ռեակտորը տաքացնում են և 165°C-ում կարգավորում ազոտի և օդի հոսքի արագությունը (հոսքաշափով): Օքսիդացնող գազի հոսքը կարգավորում են 70 մլ/ժ 1 կգ պարաֆինի հաշվարկով՝ ազոտը՝ 45-50 լ/ժ, օդը՝ 20-22 լ/ժ: Այդ դեպքում թթվածնի կոնցենտրացիան կազմում է 5-7%: Ազոտի և օդի խառնուրդը չորանոցով անցնելուց հետո

տրվում է ռեակտոր: Օքսիդացման գործընթացը տևում է 4 ժամ: 2-րդ և 3-րդ ժամից հետո, ինչպես նաև փորձի վերջում կատարվում է 4-6-ական գրամ մնուշառում՝ հիդրօքսիլ խմբերի որոշման համար: Դիտարկումները գրանցվում են 12.3 աղյուսակում:

Աղյուսակ 12.3. Փորձի փվյալների գրանցման աղյուսակ

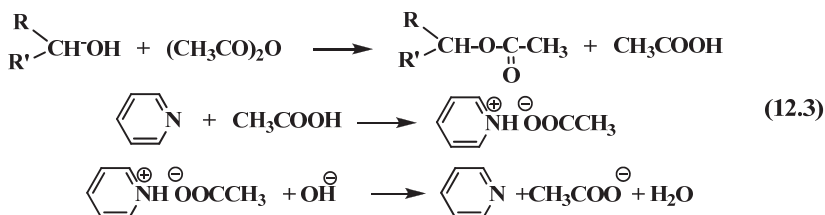
N	Ժամանակը փորձի սկզբից, ժամ	Ջերմաս- տիճան, °C	Ծախս, մլ/րոպ		Ջրի ծավալը կլանիչում, մլ
			Օդ	Ազոտ	
1.	0				
2.	1				
3.	2				
4.	3				

Պարաֆինի փոխարեն կարելի է օքսիդացնել բարձրամոլեկուլային ածխաջրածին, օրինակ՝ ցետան, որը հնարավորություն կտա հաշվելու սպիրտի ելքը:

Վերցրած փորձամուշները տեղավորում են կոնաձև սրվակների մեջ, ավելացնում 1:1 հարաբերությամբ թորած ջուր: Անոթները մի քանի թոպե պահում են եռացող ջրային բաղնիքի մեջ, որից հետո կաթոցիկով հեռացնում ներքևի ջրային շերտը: Օճառացումը շարունակում են մի քանի անգամ, մինչև ջրային շերտը պարզվում է (սովորաբար գործընթացը ավարտվում է 3-5 անգամ կրկնելուց հետո): Օճառացումը ավարտվելուց հետո լուծույթը սառեցնում են, վերջնանյութը լուծում երկէթիլ եթերում և չորացնում անջուր մագնեզիումի սուլֆատի վրա: Օրգանական մասը առանձնացնելուց հետո լուծիչը հեռացնում են:

Հիդրօքսիլ խմբերի որոշումն ըստ Վերլեյի: Կոնաձև երկու անոթների մեջ տեղավորում են 0,1-0,2-ական գրամ օքսիդացված չոր արգասիք և յուրաքանչյուրին ավելացնում 10-15 մլ խառնուրդ, որը բաղկացած է 12 կշռամաս քացախաթթվի անհիդրիդից և 88

կշռամաս ջրագրկված ու քարմ քորված պիրիդինից: Ջուգահեռ դրվում է ստուգիչ փորձ առանց օքսիդացվողի: Անոթները փակվում են կիպահողկված (շլիֆե) խցաններով և տաքացվում ջրային բաղնիքի վրա 0,5-2 ժամ 60°C-ում: Սառեցնելուց հետո ավելացվում է սրվակների պարունակության հավասար ծավալով քորած ջուր և տիտրվում 0,5 Ն մատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթով՝ ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ:



Ացիլացման արդյունքում անջատված թթուն կապվում է պիրիդինով: Աղագոյացման այս գործընթացը կանխում է ստացված էսթերի հիդրոլիզը, քանի որ գոյացած աղը կայուն է անջուր միջավայրում և շատ արագ հիդրոլիզվում է ջրի ներկայությամբ:

Հիդրօքսիլ խմբերի տոկոսային պարունակությունը որոշվում է հետևյալ բանաձևով:

$$X = \frac{(a-b) \cdot 0,0085}{g}, \quad (12.4)$$

որտեղ a – 0,5 Ն մատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի ծավալն է ծախսված ստուգիչ փորձի վրա, մլ,

b – 0,5 Ն մատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի ծավալն է ծախսված փորձանմուշի վրա, մլ,

0,0085 – 1 մլ մատրիումի հիդրօքսիդին համապատասխանող հիդրօքսիլ խմբերի զանգվածը, գ,

g – օքսիդացվողի զանգվածը,

Երկու սրվակների պարունակությունների համար որոշված տվյալների միջին թվաբանականով որոշվում է հիդրօքսիլ խմբերի պարունակության միջինը:

Օսիդացման վերջնանյութերից մաքուր սպիրտները անջատելու համար բորաթթվի մնացորդը քամում են, ցածր ճնշման տակ հեռացնում չեռակցված ածխաջրածինները (սովորաբար բորաթթվի էսթերների և ածխաջրածինների եռման ջերմաստիճանների տարբերությունը կազմում է 100°C): Մնացորդը հիմնականում կազմում են բորաթթվի էսթերներ, որոնք սենյակային ջերմաստիճանում պնդանում են, մուգ դեղին գույնի զանգված է, որը ենթարկում են հիդրոլիզի:



Հիդրոլիզն իրականացնում են 95-98 °C-ում ուժգին խառնման պայմաններում: Հիդրոլիզից հետո սպիրտները բաժանում են ջրից և թորում 3-5 մմ սնդ. սյան ճնշման տակ: Որոշում են հիդրօքսիլ խմբերի թիվը մաքուր սպիրտներում:

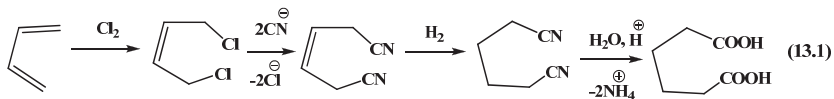
Լաբորատոր աշխատանք 13

13.1. Ադիպինաթթվի սինթեզը ցիկլոհեքսանոլի օքսիդացմամբ

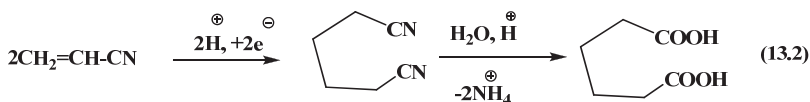
Ադիպինաթթուն (1,4-բուտանդիկարբոնաթթու) մեծաքանակ արտադրության վերջնանյութ է, և այն լայնորեն կիրառվում է որպես մոնոմեր նայլոնի արտադրության, ինչպես նաև պոլիէսթերների և պոլիուրետանային խեժերի արտադրության մեջ: Ադիպինաթթվի էսթերները մեծ կիրառություն ունեն որպես պլաստիկարարներ և հատուկ նշանակության քսայուղեր: Այն վատ է լուծվում ջրում, եթերում, լավ՝ սպիրտում:

Մշակված են ադիպինաթթվի ստացման արդյունաբերական մի շարք եղանակներ: Նշենք դրանք:

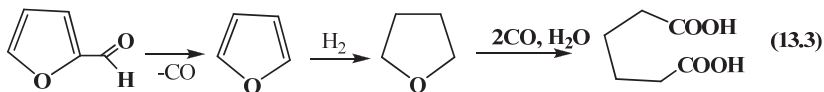
1. Ուշագրով է ադիպինաթթվի սինթեզը բուտադիեն-1,3-ի բազայի վրա: Բազմափուլ գործընթացում բուտադիեն-1,3-ը, որոշակի պայմաններում քլորացնելով, ստանում են 1,4-երկքլորբուտեն-2: Վերջինիս և նատրիումի կամ կալիումի ցիանիդի հետ փոխազդեցության արդյունքում ստացվում է համապատասխան չհագեցած երկկարբոնաթթվի երկնիտրիլը, որի ջրածնավորման և հետագա հիդրոլիզով ստացվում է նպատակային ադիպինաթթուն՝



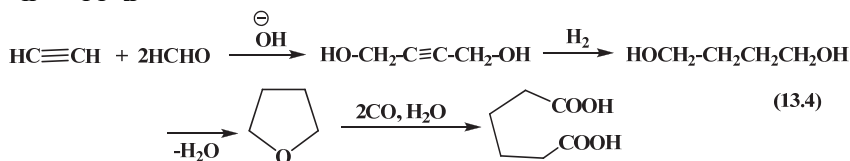
2. Ադիպինաթթվի ստացման մեկ այլ եղանակ է ակրիլոնիտրիլի էլեկտրաքիմիական հիդրոդիմերացումը: Ստացված ադիպինաթթվի երկնիտրիլը ենթարկում են թթվային հիդրոլիզի:



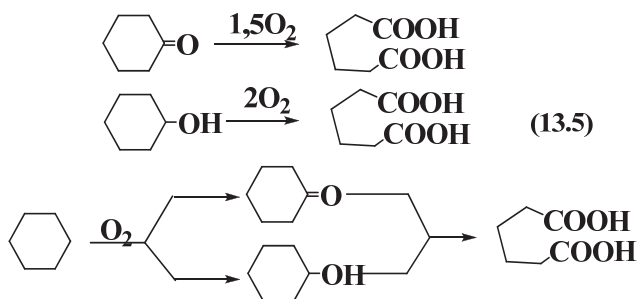
3. Աղիպինաթթվի ստացման համար լավ ելանյութ է ֆուրֆուրոլը: Գործընթացն իրականացվում է մի շարք փուլերով: Ֆուրֆուրոլի ապակարբոնիլացմամբ ստացված ֆուրանը ենթարկում են ջրածնավորման և ստացված քառահիդրոֆուրանը ջրային միջավայրում փոխազդեցության մեջ դնում ածխածնի(II) օքսիդի հետ՝



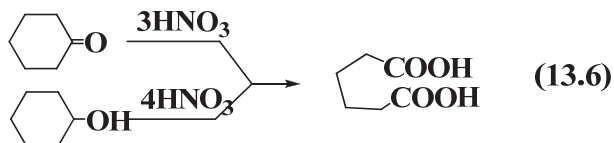
4. Ինչպես հայտնի է բուտադիեն-1,3-ի արտադրության միջանկյալ արգասիքներից մեկը քառահիդրոֆուրանն է: Այն ստացվում է ացետիլենի և մրջնալդեհիդի կոնդենսման արդյունքի՝ բուտինդիոլ-1,4-ի, ջրածնավորման արգասիքի՝ բուտանդիոլ-1,4-ի ջրազրկմամբ, որն էլ վերոհիշյալ եղանակով փոխարկում են աղիպինաթթվի:



Աղիպինաթթվի ստացման նշված բոլոր եղանակները արտադրական են, սակայն տնտեսապես առավել շահավետ և ձեռնտու են օքսիդացմամբ ընթացող եղանակները, որոնք հիմնված են մատչելի և էժան հումքի վրա: Այդպիսի հումք են ցիկլաիդրոքսանը, ցիկլաիդրոքսանոլը և ցիկլաիդրոքսանոնը, որոնք մեծ քանակությամբ ստացվում են նավթի վերամշակման արդյունքում:



Ֆիկլախեքսանոնի և ցիկլախեքսանոլի օքսիդացումը կարելի է իրականացնել օդով քացախաթթվի միջավայրում (80-85°C) կոբալտի և պղնձի աղետատների ներկայությամբ: Սակայն առավելապես կիրառելի է 50-60%-անոց ազոտական թթվով օքսիդացումը, որի արդյունքում ադիպինաթթուն ստացվում է ավելի մեծ ելքերով: Ռեակցիան իրականացվում է 60-80°C-ում, իսկ վերջնական փուլում՝ 115°C-ում և 0,2-1,0 ՄՊա ճնշման տակ՝ որպես կատալիզատոր օգտագործելով պղնձի վանադատ:



Ֆիկլախեքսանի օքսիդացումը մինչև ադիպինաթթու կարելի է իրականացնել ինչպես միափուլ, այնպես էլ երկփուլ եղանակներով: Միափուլ եղանակը, որը տարվում է մեղմ պայմաններում (քացախաթթվում և կոբալտի քլորիդի ներկայությամբ) ապահովում է ադիպինաթթվի 50% ելք:

Առավել նպատակահարմար է երկփուլ գործընթացը, որի առաջին փուլում ցիկլախեքսանը հեղուկ ֆազում օքսիդացնում են օդով կոբալտի օրգանական աղերի ներկայությամբ 120-160°C-ում: Ֆիկլախեքսանի փոխարկումը կազմում է 10-20%, իսկ ցիկլախեքսանոնի և ցիկլախեքսանոլի գումարային ելքը՝ 65-70%: Առաջին փուլում օքսիդացումը կարելի է իրականացնել նաև գազ

Ֆազում 160-180°C-ում, ելքերը կազմում են 75-80%: Հեղուկ և գազաֆազ գործընթացների տվյալների համեմատությունից պարզ է դառնում, որ գազաֆազ օքսիդացումը ավելի նպատակահարմար է: Այս դեպքում, մեծ ելքերից բացի, աճում է գործընթացի ուժգնությունն ի հաշիվ ռեակտորում ցիկլահեքսանի քանակի նվազման:

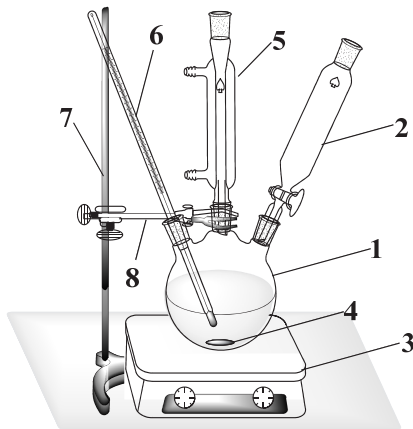
Չռեակցված ցիկլահեքսանը խառնուրդից բաժանելուց հետո ցիկլահեքսանոնը և ցիկլահեքսանոլը կարելի է բաժանել որպես առանձին բաղադրամասեր կամ էլ շարունակել խառնուրդի օքսիդացումը մինչև ադիպինաթթու: Երկրորդ փուլի օքսիդացումը կարելի է իրականացնել կա՛մ քացախաթթվի միջավայրում՝ օդի թթվածնով, կամ էլ 50-60%-անոց ազոտական թթվով: Սովորաբար կիրառվում է 2-րդ եղանակը, որի դեպքում ադիպինաթթվի ելքը կազմում է 80-90%՝ հաշված փոխարկված ցիկլահեքսանի վրա:

13.2. Փորձնական մաս

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ՝

1. ցիկլոհեքսանոլ 0,1 մոլ,
2. ազոտական թթու /51,7%-անոց 39.7 մլ (0.43 մոլ),
3. ամոնիումի վանադատ 0,02 գ,
4. կլորահատակ եռանցքանի անոթ 250 մլ,
5. հետադարձ սառնարան,
6. մեխանիկական խառնիչ,
7. կաթոցիկ,
8. քիմիական բաժակ,
9. ծոտտի քամիչ,
10. բունգենի անոթ,
11. ջրային բաղնիք,
12. էլեկտրական սալիկ,

13. ջերմաչափ:



- 1 – եռանցքանի անոթ,
- 2 – կաթոցիկ,
- 3 – մագնիսական խառնիչ,
- 4 – մագնիսական խառնիչի խարիսխ,
- 5- հետադարձ սառնարան
- 6- ջերմաչափ
- 7- կալան
- 8- բռնիչ

Նկար 13.1 Ցիկլահեքսանոլի օքսիդացմամբ ադիպինաթթվի սինթեզի սարք

Փորձի իրականացում

Մագնիսական խառնիչի վրա տեղադրված եռանցք անոթում, որին հարմարեցված է հետադարձ սառնարան (տե՛ս ծանոթ. 2), ջերմաչափ և կաթոցիկ, խառնման պայմաններում (տե՛ս ծանոթ. 1) լցնում են 39,7 մլ 51,7%-անոց ազոտական թթու, ավելացնում 0,02 գ ամոնիումի վանադատ (տե՛ս ծանոթ. 3): Ջրային բաղնիքի վրա խառնուրդը տաքացնում են մինչև 55°C և ուժգին խառնման պայմաններում կաթոցիկից ավելացնում մի քանի կաթիլ ցիկլահեքսանոլ (տե՛ս ծանոթ. 4): Ռեակցիան սկսվում է կարճ (մինչև 5 րոպե) պահաժամանակից հետո և ուղեկցվում գորշ գույնի գազերի անջատմամբ: Անոթում ջերմաստիճանը պահվում է 55-60°C (անհրաժեշտության դեպքում սառեցվում է սառցաջրով) (տե՛ս ծանոթ. 3): Ցիկլահեքսանոլի հետագա ավելացումով կարգավորվում է ջերմաստիճանը անոթում (սովորաբար 1-1,5 ժամ) (տե՛ս ծանոթ. 5): Ռեակցիայի ավարտին մոտ սառեցումը դադարեցվում

է, իսկ անհրաժեշտության դեպքում տաքացվում է 55-60°C-ում (տե՛ս ծանոթ. 6): Ամբողջ ցիկլահեքսամոլը ավելացնելուց հետո ռեակցման խառնուրդը տաքացվում է եռացող ջրային բաղնիքի վրա մինչև ազոտի օքսիդների անջատման ավարտը: Տաք լուծույթը տեղափոխում են բաժակի մեջ և թողնում, որ սառչի: Աղիալինաթթվի անջատված բյուրեղները քամում են Շոտտի քամիչի վրա, լվանում 10-12 մլ սառցաջրով և չորացնում օդում:

Որոշում են ստացված աղիալինաթթվի զանգվածն ու հալման ջերմաստիճանը և աղիալինաթթվի ելքը (%):

Անհրաժեշտության դեպքում մաքուր աղիալինաթթու ստանալու համար այն վերաբյուրեղացնում են ազոտական թթվից ($\rho=1,42$) և չորացնում 80°C-ում (տե՛ս ծանոթ. 7):

Ծանոթագրություններ

1. Եթե ռեակցիան իրականացվի առանց խառնման, ապա անհրաժեշտ է օգտագործել 500-750 մլ-անոց անոթ, որը, սակայն, հնարավոր պայթյունի պատճառով խորհուրդ չի տրվում:

2. Քանի որ ռեակցիայի ժամանակ անջատվում են ազոտի օքսիդներ, ապա փորձը կատարել միայն քարշիչ պահարանի տակ:

3. Ռեակցիան կարելի է իրականացնել նաև առանց կատալիզատորի, այդ դեպքում գործընթացը տարվում է 85-90°C-ում:

4. Մեծ քանակությամբ ցիկլահեքսամոլի ավելացումը կարող է բերել պայթյունի:

5. Քանի որ անջատվում են ազոտի օքսիդներ, ապա խցանները պետք է լինեն կիպահղկված (շլիֆե) կամ ազդեասից:

6. Անհրաժեշտության դեպքում անոթի պարունակությունը պետք է տաքացվի, քանի որ ջերմաստիճանի անկումը բերում է աղիալինաթթվի բյուրեղացման:

7. Աղիալինաթթուն կարելի է վերաբյուրեղացնել նաև ջրից կամ 50%-անոց էթանոլից՝ ըստ զանգվածի 2,5 անգամ ավել լուծիչ օգտագործելով: Այս դեպքերում ելքերը ավելի փոքր են:

Լաբորատոր աշխատանք 14

14.1.Եռնիտրոֆենոլի սինթեզ

Նիտրոմիացություններն արտադրական կարևոր նշանակություն ունեցող նյութեր են, որոնք մեծ կիրառություն են գտել քիմիական արտադրությունում, ընդ որում, կախված կառուցվածքից, փոխվում է մաս դրանց կիրառման ոլորտը: Այսպես, նիտրոալկանները օգտագործվում են որպես լուծիչ, դիզելային վառելիքի հավելուկներ, որոնք փոքրացնում են բոցավառման ջերմաստիճանը, պայթուցիկ նյութերի և հրթիռային տեխնիկայում կիրառվող պլաստմասսաների արտադրությունում, ինչպես մաս ներկանյութերի և հոտավետ նյութերի արտադրություններում: Արոմատիկ նիտրոմիացությունները կարևոր հումք են անիլինային ներկանյութերի և քիմիա-դեղագործական արտադրությունների համար: Դրանք հիմնականում մեծածավալ արտադրություններ են: Բերված տեղեկություններն արդեն վկայում են, որ շատ մեծ է նիտրոմիացությունների դերը քիմիական արդյունաբերությունում:

Նիտրոմիացությունների ստացման հիմնական եղանակը անմիջական նիտրացումն է, և սովորաբար այն կիրառում են արոմատիկ շարքի նիտրոմիացություններն ստանալիս: Եղանակի պարզությունը և ելանյութերի մատչելիությունը հնարավորություն են տալիս այն հաջողությամբ իրականացնելու ինչպես լաբորատոր, այնպես էլ արտադրական սարքավորումներով:

Արոմատիկ նիտրոմիացությունի շարքում հատկապես հետաքրքիր եռնիտրոֆենոլը, որը կարելի է կիրառել և՛ որպես պայթուցիկ, և՛ որպես ներկանյութ, ինչպես մաս ամիների մոյնականացման ազդանյութ:

Եռնիտրոֆենոլը դեղին գույնի բյուրեղային նյութ է, հալման ջերմաստիճանը՝ 122,5 °C:

Լուծվում է եռացող ջրում, էթանոլում, բենզոլում, երկբլորէթանում, լավ լուծվում է նիտրոբենզոլում: Մետաղների հետ առաջացնում է մեխանիկական ազդեցության նկատմամբ շատ զգայուն, բռնկվող և պայթող աղեր՝ պիկրինատներ և այլն:

Եռնիտրոֆենոլի համար ելանյութ է ծառայում ֆենոլը, որը ջրի հետ առաջացնում է հիդրատ, որը սովորաբար անվանում են կարբոլաքթո:

Արոմատիկ միացություններին բնութագրական են էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ, որոնց շարքում կիրառական կարևոր նշանակություն ունեն նիտրացման ռեակցիաները: Արոմատիկ օղակում ջրածնի ատոմի տեղակալումը նիտրո խմբով պարզագույն տեսքով կարելի ներկայացնել այսպես.

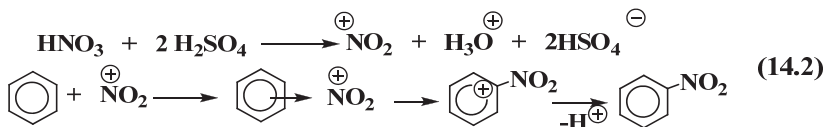


Արենների նիտրացման գործընթացը գործնականորեն ոչ դարձելի է. այն կարելի է իրականացնել միայն խիտ ազոտական թթվով: Սակայն ռեակցիայի ժամանակ անջատված ջուրը նուրացնելով՝ ազոտական թթուն նվազեցնում է վերջինիս նիտրացնող հատկությունը: Դրանից բացի՝ նոսր ազոտական թթուն անջատվող օքսիդների շնորհիվ գործում է որպես ուժեղ օքսիդիչ: Այդ իսկ պատճառով նոսր ազոտական թթվի բացասական ազդեցություններից խուսափելու համար նիտրացումն իրականացվում է նիտրացնող խառնուրդով՝ խիտ ազոտական և ծծմբական թթուների խառնուրդով, որն էլ առավել տարածված նիտրացնող ազդանյութ է արոմատիկ միացությունների նիտրացման համար: Ծծմբական թթվի օգտագործման նպատակահարմարությունը նշված գործընթացում պայմանավորված է մի շարք հանգամանքներով.

- ջուր կլանող ուժեղ միջոց է,
- լավ լուծիչ է շատ օրգանական միացությունների համար,

- նպաստում է նիտրոնիում իոնի առաջացմանը, որը նիտրացման գործընթացի իրական ազդանյութն է:

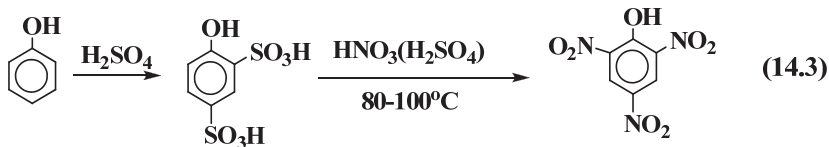
Գործընթացի մեխանիզմը պատկերացվում է այսպես.



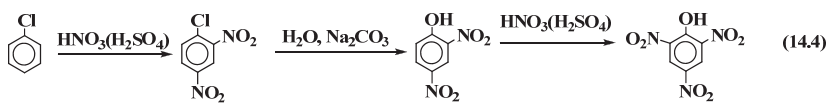
Նիտրացման գործընթացը ջերմանջատիչ է. մեկ նիտրո խմբի ներմուծման ժամանակ անջատվում է 152-153 Կջ/մոլ էներգիա և որևէ օրինաչափություն չկա, քե ինչ ջերմաստիճանային միջակայքում է տարվելու նիտրացումը: Մասնավորապես արենների նիտրացումը տատանվում է 0°C-ից մինչև 115 °C միջակայքում, և յուրաքանչյուր նիտրոմիացության ստացման համար ընտրված է արդյունավետ (օպտիմալ) ջերմաստիճանային գործելակերպ (ռեժիմ): Այդ է պատճառը, որ նիտրացնող խառնուրդով նիտրացնելիս սկզբնական փուլում ռեակցման խառնուրդը ոչ միայն սառեցվում է, այլ նաև չափավորվում է ավելացվող նիտրացնող խառնուրդի քանակը: Սովորաբար գործընթացի սկզբում պահանջվում է սառեցում, որից հետո՝ տաքացում արդյունավետ ջերմաստիճանում:

Ֆենոլները, որոնք պարունակում են օդակը խիստ ակտիվացնող առաջին կարգի տեղակալիչ (հիդրօքսիլ խումբ), նիտրացման ենթարկվում են անհամեմատ ավելի արագ, քան բենզոլը, և մեկ նիտրո խմբի ներմուծումը կատարվում է 0-ից 20°C-ում մոտ ազոտական թթվով: Այդ դեպքում ստացվում է օրթո- և պարանիտրոֆենոլների խառնուրդ 2:1 հարաբերությամբ: Երեք նիտրո խումբ ներմուծելու համար պահանջվում է մեծացնել ազոտական թթվի կոնցենտրացիան (60-65%), թթուն վերցնել ավելցուկով և ռեակցման խառնուրդը տաքացնել: Սակայն այդ պայմաններում ֆենոլը օքսիդանում (խեժանում) է: Այդ իսկ պատճառով եռնիտրոֆենոլը

ստանում են անուղղակի ճանապարհով՝ որպես միջանկյալ նյութ օգտագործելով ֆենոլերկսուլֆոթթուին: Ֆենոլը խիտ ծծմբական թթվով սուլֆուրացնում են մինչև 2,4-ֆենոլերկսուլֆոթթու, որը փոխազդում են նիտրացնող խառնուրդի հետ տաքացման պայմաններում: Տեղի է ունենում սուլֆոխմբերի տեղակալում նիտրո խմբերով և երրորդ նիտրո խմբի ներմուծում օդակ:



Պիկրինաթթվի ստացման արդյունաբերական նշված եղանակից բացի՝ կիրառվում է նաև մեկ այլ եղանակ՝ որպես հումք օգտագործելով քլորֆենոլը.



14.2. Փորձնական մաս

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

1. ֆենոլ 0,1 մոլ,
2. ծծմբական թթու / $\rho=1,84$ / 20 մլ,
3. ազոտական թթու / $\rho=1,4$ / 21 մլ,
4. քիմիական բաժակ 100 մլ,
5. կլորահատակ եռանցքանի անոթ 200 մլ,
6. հետադարձ սառնարան,
7. մեխանիկական խառնիչ,
8. շոտի քամիչ,
9. բունգենի անոթ,
10. ջրային բաղնիք,

11. էլեկտրական սալիկ,

12. ջերմաչափ:

Փորձի իրականացում

Աշխատանքը կատարվում է քարշիչ պահարանի տակ, նկար 13.1-ում բերված սարքի միջոցով:

Բաժակի մեջ տեղավորում են 0.1 մոլ ֆենոլ, փոքր բաժիններով ավելացնում 20 մլ ծծմբական թթու և զգուշորեն տաքացնում ջրային բաղնիքի վրա մինչև ֆենոլերկսուլֆոթթվի թափանցիկ լուծույթի ստացումը՝ թույլ չտալով ֆենոլի խեժացում: Գործընթացը սովորաբար ավարտվում է 25-30 րոպեում:

Ստացված լուծույթը լցնում են 20 մլ ջուր պարունակող եռանցքանի անոթի մեջ, որին հարմարեցված է մեխանիկական խառնիչ և ջերմաչափ, բաժակը ողողում են 15 մլ ջրով և լցնում հիմնական լուծույթի վրա: Անոթը սառեցնում են ջրային բաղնիքի վրա ու սառեցման և ուժգին խառնման պայմաններում դանդաղ կաթիլներով ավելացնում 15 մլ ազոտական թթու այնպես, որ ջերմաստիճանը չբարձրանա ելայինից: Հետևել գունափոխությանը և գազերի անջատման արագությանը (անհրաժեշտության դեպքում դանդաղեցնում կամ արագացնում են ազոտական թթվի ավելացումը): Վերջում ավելացնում են ևս 6 մլ ազոտական թթու, խառնում 15 րոպե առանց սառեցման, որից հետո տաքացնում ջրային բաղնիքի վրա 1-1,5 ժամ: Ստացված խառնուրդը լցնում են բաժակի մեջ, եռանցքանի անոթը ողողում 15 մլ ջրով և նույնպես ավելացնում խառնուրդին: Սառեցնելուց հետո անջատված դեղին գույնի բյուրեղները քանում են Շոտտի քամիչի վրա և մի քանի անգամ լվանում սառը ջրով: Պիկրինաթթուն վերաբյուրեղացնում են 50%-անոց էթանոլից: Չորանալուց հետո կշռում են և որոշում ռեակցիայի ելքն (%) ու թթվի հալման ջերմաստիճանը:

Լաբորատոր աշխատանք 15

15.1. Պարա-տոլուոլսուլֆոթթվի սինթեզ

Ածխաջրածինները բնական հզոր հումքային աղբյուր են գլոբալ մասշտաբով կենցաղային, արտադրական և էներգիայի պահանջարկը բավարարելու համար: Դրանք միաժամանակ խիստ անհրաժեշտ ելանյութեր են բազմատոննային քիմիական նյութերի և բաղադրանյութերի արտադրությունը կազմակերպելու համար: Ածխաջրածինների ածանցյալների շարքում կարևոր տեղ են գրավում ալիֆատիկ և ալկիլ տեղակալված ածխաջրածինների սուլֆոածանցյալները, որոնք արտադրական կարևոր նշանակություն ունեցող նյութեր են: Այս դասի միացությունների կիրառման ոլորտը շատ մեծ է: Գլխավորապես կիրառվում են մակերևութային ակտիվ նյութերի (ՄԱՆ) արտադրությունում, որոնք սուլֆոթթվների ջրալուծ աղեր են (սուլֆոնատներ): Արիլսուլֆոթթվները լավ հումք են տարբեր կառուցվածքի ֆենոլների, կրեզոլների, սուլֆամիդային պատրաստուկների (կարմիր և սպիտակ ստրեպտոցիդ, սուլֆիդին և այլն) համար: Դրանց որոշ ածանցյալների հենքի վրա ստացված բաղադրանյութերը օգտագործվում են որպես կերամաշման արգելակիչներ, թթուների և հիմքերի նկատմամբ կայուն մածուկներ, ինչպես նաև լայն կիրառություն են գտել մանրաթելերի արտադրությունում:

Ասվածից բխում է, որ ածխաջրածինների քիմիական վարքի ուսումնասիրման գործընթացում կարևորվում են սուլֆուրացման ռեակցիան և վերջինիս իրականացման պայմանների մշակումը արտադրական նպատակների համար:

Սուլֆուրացում կոչվում է այն գործընթացը, երբ օրգանական միացության մոլեկուլ ներմուծվում է սուլֆո ($-SO_3H$) խումբ $C-S$ կապի առաջացմամբ: Ռեակցիայի արգասիք են սուլֆոթթվները:

Սուլֆուրացումը կարելի է իրականացնել ինչպես ուղղակի, այնպես էլ անուղղակի ճանապարհներով: Ուղղակի սուլֆուրացման դեպքում ջրածնի ատոմը տեղակալվում է սուլֆո խմբով, կամ էլ սուլֆուրացնող ազդանյութը միանում է կրկնակի կապին: Նշված դեպքերում որպես սուլֆուրացնող ազդանյութեր կարող են հանդես գալ տարբեր կոնցենտրացիայի ծծմբական թթուն, 5-25%-անոց օլեումը, ծծմբական անհիդրիդը, քլորսուլֆոնաթթուն ($\text{Cl-SO}_3\text{H}$) և այլն:

Արոմատիկ միացությունների սուլֆուրացումը դարձելի գործընթաց է, որը կարելի է ներկայացնել հետևյալ ձևով.



Ռեակցիայի ժամանակ անջատված ջուրը նոսրացնում է ծծմբական թթուն, որի հետևանքով թթվի սուլֆուրացնող հատկությունը համարյա վերանում է: Արդյունքում աճում է հակադարձ ռեակցիայի արագությունը, և ստացված սուլֆոթթուն հիդրոլիզվում է: Այդ իսկ պատճառով սուլֆուրացման ժամանակ ծծմբական թթուն վերցվում է մեծ ավելցուկով:

Սուլֆուրացման գործընթացի վրա ազդում են ինչպես սուլֆուրացնող ազդանյութի բնույթը, այնպես էլ ջերմաստիճանը: Արոմատիկ միացությունների հիմնական մասի համար որպես սուլֆուրացնող ազդանյութ օգտագործվում է 92-93%-անոց ծծմբական թթու (բենզոլի համար 5-8%-անոց օլեում), իսկ պարաֆինների սուլֆուրացման ժամանակ՝ 5-25% -անոց օլեում:

Արոմատիկ միացությունների սուլֆուրացման ժամանակ, կախված տեղակալիչների բնույթից, ընտրվում է ջերմաստիճանային որոշակի միջակայք: Այդ միջակայքից դուրս նկատվում է կողմնակի վերջնանյութերի քանակական աճ: Դրանից բացի՝ ջերմաստիճանային գործելակերպը (ռեժիմը) ազդում է նաև արոմատիկ օղակում սուլֆո խմբի ներմուծման դիրքի վրա: Որ-

պես օրինակ՝ բերենք տոլուոլի սուլֆուրացման ժամանակ ստացվող արգասիքների քանակական տվյալները տարբեր ջերմաստիճանում (աղ. 15.1):

Աղյուսակ 15.1. Տոլուոլի սուլֆուրացման ժամանակ ստացվող արգասիքների քանակական տվյալները տարբեր ջերմաստիճաններում:

Ջերմասիճան, °C	Տոլուոլսուլֆոթթվի միաիզոմերներ, %		
	Պարա-	Օրթո-	Մետա-
0	52,3	45,2	2,5
100	79	13	8
≈ 150	96-97	≈ 3	հետքեր

Ինչպես տեսնում ենք ցածր ջերմաստիճանում գերակշռում է պարա- և օրթո- իզոմերների խառնուրդը, իսկ բարձր ջերմաստիճանում հիմնականում ստացվում է պարաիզոմերը:

Ազատ վիճակում սուլֆոթթուների առանձնացումը բարդ է, քանի որ դրանք բոլորն էլ ուժեղ թթուներ են (իրենց ուժով համարժեք են ծծմբական թթվին) շատ լավ լուծվում են ջրում, ծծմբական թթվում և խոնավածուծ են: Այդ իսկ պատճառով սուլֆոթթուները ռեակցող խառնուրդից առանձնացնում են աղերի տեսքով՝ հիմնականում մատրիումական: Դրանք մույնպես լուծվում են ջրում, սակայն աղերի մտեցման համար կիրառելի է «աղարկման» եղանակը:

Պարա-տոլուոլսուլֆոթթվի ստացման ընթացքում ռեակցիան ուղեկցվում է մաս կողմնակի վերջանյութերի առաջացմամբ, որի դեպքում զուգահեռ ստացվում են օրթո- և մետա-տոլուոլսուլֆոթթուներ, ինչպես մաս 2,4-տոլուոլերկսուլֆոթթու:

1.5.2. Փորձնական մաս

15.2.1. Պարա-փոլիուլաուֆոթթվի նափրհումական աղի սրացում

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ՝

- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| 1. տոլուոլ | 15 մլ /0,15 մոլ/, |
| 2. ծծմբական թթու $/\rho=1,84/$ | 9,5 մլ /0,15 մոլ/, |
| 3. նատրիումի կարբոնատ | 11,5 գ, |
| 4. նատրիումի քլորիդ | 20 գ, |
| 5. կլորահատակ եռանցքանի անոթ | 100 մլ, |
| 6. քիմիական բաժակ | 200 մլ, |
| 7. հետադարձ սառնարան, | |
| 8. մեխանիկական խառնիչ, | |
| 9. շոտի քամիչ, | |
| 10. բունգենի անոթ, | |
| 11. ջրային բաղնիք, | |
| 12. էլեկտրական սալիկ, | |

Փորձի իրականացում

Աշխատանքը կատարվում է քարշիչ պահարանի տակ, նկար 13.1-ում բերված սարքի միջոցով:

Կլորահատակ անոթում լցնում են 15 մլ տոլուոլ, մեջը գցում մի քանի կտոր հախճապակի և զգուշորեն ավելացնում 9,5 մլ ծծմբական թթու: Դանդաղ տաքացման և ուժգին խառնման պայմաններում խառնուրդի ջերմաստիճանը բարձրացնում են մինչև խառնուրդի եռալը և տոլուոլի հանդարտ եռալու պայմաններում ($\sim 110^{\circ}\text{C}$) տաքացնում 1 ժամ: Ուժգին խառնումը նպաստում է տարաֆազ սուլֆուրացման գործընթացին, շատ բարձր ջերմաստիճանը՝ երկսուլֆոածանցյալների ստացմանը: Այդ իսկ պատ-

ճառով ռեակցիայի իրականացման ամբողջ ընթացքում խառնուրդը ենթարկվում է ուժգին խառնման՝ պահպանելով նշված ջերմաստիճանը:

Ռեակցիան համարվում է ավարտված, եթե տոլուոլի շերտը համարյա անհետանում է: Տաք լուծույթը լցնում են 70 մլ ջուր պարունակող բաժակի մեջ: Ռեակցման անոթը ողողում են ջրով, դատարկում բաժակի մեջ, և եթե սկսվում է բյուրեղացում, ապա բաժակը տաքացնում են ջրային բաղնիքի վրա:

Թթվային լուծույթը զգուշորեն չեզոքացնում են 11,5 գ նատրիումի կարբոնատով՝ վերջինս ավելացնելով փոքր բաժիններով: Լուծույթին ավելացնում են 20 գ նատրիումի քլորիդ և տաքացնում մինչև եռման ջերմաստիճան: Եթե նատրիումի քլորիդը չի լուծվում, ապա փոքր բաժիններով ավելացնում են ջուր մինչև լուծվելը: Ստացված խառնուրդը սառցաջրով սառեցնում են, անջատված բյուրեղները՝ պարա-տոլուոլսուլֆոթթվի նատրիումական աղը, քանում Շոտտի քամիչով և չորացնում: Չորանալուց հետո որոշում են ռեակցիայի արգասիքի եքը %/:

Գրականություն

1. Приборы и методы физического металловедения. Под редакцией Ф. Вейнберга, том 1, Москва, «МИР», 1973.
2. <http://www.temperatures.com/sensors.html>.
3. <http://www.temperatures.com/tcs.html>.
4. Шашков А. Г., Терморезисторы. Москва, “Энергия”, 1967.
5. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. физико-химические основы неорганической технологии. Ленинград, «Химия», 1985.
6. Общая химическая технология (в 2-х т.). Под ред. Мухленова И.П. М.: «Высшая школа», 1984.
7. Беленький М. А., Иванов А. Ф., Электроосаждение металлических покрытий, М.: «Металлургия», 1985.
8. Гальванические покрытия в машиностроении, Под ред. М.А. Шлутер, том 1, Москва, «Машиностроение», 1985.
9. Гельперин Н. И., Основные процессы и аппараты химической технологии, том 1, М., «Химия», 1981.
10. Уткин Н. И., Металлургия цветных металлов. М.: «Металлургия», 1985.
11. Ceramic technology and processing by Alam G. King, Noyes Publication, William Andrew Publishing, Norwich, New York, USA, 2002.
12. Glass, Ceramics And Ceramic Superconductors, Principles, Testing, Characterization and Applications, Edited by David E. Clark and Bruce K. Zaitos, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey. U.S.A., 1992.
13. Handbook Of Composites Second Edition, Edited by S.T.Peters, *Process Research, Mountain View, California, USA*, CHAPMAN & HALL, 1999.
14. London - Weinheim . New York - Tokyo - Melbourne – Madras, 1998.
15. The history of grinding by Alban J. Lynch, Chester A. Rowland, 1930. Society for Mining, Metalurgy, and Explortaion, Inc (SME), republishes 2005.

16. Handbook Of Flotation Reagents: Chemistry, Theory And Practice by Srdjan M. Bulatovic, Hardbound, publication date: Imprint: ELSEVIER, 2007.
17. Chemical and process technology encyclopedia, chief editor D.M. Considine, 1974.
18. Аппен А. А., Химия стекла. М., «Химия», 1974.
19. Handbook of non-ferrous metal powders, technologies and applications, Edited by Neikov O. D., Noboychenko S. S., Dowson G., Elsevier, 2009.
20. Галдин Н. М., Чернега Д. Ф., Иванчук Д. Ф., Моисеев Ю. В., Чистяков В.В., Цветное литье, технология литейного производства. М.: «Машиностроение», 1989.
21. Arthur Gatenby, Sieve Testing, Standards, Certification & Calibration, CSC Scientific Company, Inc.Fairfax, Virginia, 2008.
22. Krell E., “Handbuch der Laboratoriumsdestillation”, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
23. Сухоруслова М. М. Новиков Т. В., Бондалетов В. Г., Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ, Томск, 2002, 132 стр.
24. Попова Л. М., Гончар Т. В., Гайдуков И. Н., Практикум по химии и технологии органических веществ, част. 1, Санкт- Петербург, 2008, 39 стр.
25. Թորոսյան Գ. Հ., Հովհաննիսյան Գ. Պ., Նազարեթյան Ա.Խ., Իսակով Ա. Ա., Օրգանական նյութերի քիմիական տեխնոլոգիա «Լաբորատոր աշխատանքների մեթոդական ցուցումներ», Երևան, «Ճարտարագետ», 2007:
26. Практикум по неорганической химии. Под ред. Третьякова Ю. Д., М., Изд.центр «Академия», 2004.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 1	3
1.1. Ջերմաստիճանի չափման եղանակները	3
1. 2. Ջերմաէլեկտրական երևույթների վրա հիմնված ջերմաչափներ.....	6
1.2.1. Հիմնական օրինաչափությունները	6
1.2.2. Ջերմազույգերի աստիճանավորում	7
1.2.3. Սխալները ջերմազույգերի կիրառման դեպքում	9
1.2.3. Տիպական ջերմազույգեր	10
1.2.4. Ոչ մետաղական ջերմազույգեր	18
1.2.5. Ջերմազույգերի կառուցվածքը	19
1.3. Դիմադրության ջերմաչափներ.....	19
1.3.1.Կիսահաղորդչային դիմադրության ջերմաչափներ	20
1.4. Ջերմաստիճանի որոշումը ոչ հպումային եղանակով (օպտիկական ջերմաչափներ).....	24
1.5. Գազային ջերմաչափներ	26
1.6 ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	28
1.6.1 Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ.....	28
ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 2	30
 ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԻ ՄԱՆՐԱՅՈՒՄՆ ՈՒ ԴՐԱ ՀԱՏԻԿԱՅԻՆ ՉԱՓՈՒ ՈՐՈՇՈՒՄԸ: ՄԱՆՐԱՅՈՒՂ ՍԱՐՔԵՐ.....	30
2.1. Մետաղների հանքանյութերի հարստացում	30
2.2. Հանքանյութի ջարդում և մանրացում.....	32
2.2.1. «Այտավոր» ջարդիչներ	35
2.2.2. Գնդաղացներ	36
2.2.3. Գնդային թմբուկային աղացները	37
2.2.4. Մոլորակային գնդային աղացներ.....	40
2.2.5.Թրթռաղացներ.....	41
2.2.6. Մանրագոլիչ, փխրիչ աղացներ.....	41
2.3. Պինդ նյութի դասակարգում՝ ըստ հատիկների չափսի: Փոշու հատիկային չափսի որոշումը	43
2.3.1. Նստեցման անալիզ.....	44
2.3.2. Մաղային անալիզ.....	46

2.4.ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	46
2.4.1. Հանքանյութի փոշու հատիկաչափսային բաղադրության որոշումը.....	46
2.4.2 Հատիկաչափական անալիզ	47
ԼԱՔՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 3	49
ՀՈՒՄՔԻ ՀԱՐՍԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ: ՖԼՈՏԱՅՈՒՄ	49
3.1 Ֆլոտացում	50
3.1.1. Փրփրագրյացնողներ	54
3.1.2. Հավաքիչներ.....	54
3.1.3.Ճնշողներ	55
3.1.4. Ակտիվացնողներ	55
3.2 ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	58
3.2.1 Փորձնական տվյալների մշակում.....	60
ԼԱՔՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 4	62
4.1.Կալիումի քլորիդի ստացումը սիլվինիտից	62
4.2. ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	70
4.2.1 Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ.....	70
4.2.2 Փորձի իրականացում	71
4.2.3 Փորձնական տվյալների մշակում.....	72
ԼԱՔՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 5	73
Ապակիներ: Ապակու կառուցվածքը.....	73
5.1. Ապակու քիմիական կալունությունը	76
5.2. Ապակու բյուրեղացման հատկությունները	80
5.3. Ապակու տեսակները	84
5.4. Ապակու եփում	86
5.5. Փորձնական մաս	89
5.5.1 Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ.....	89
5.5.2. Գումավոր ապակիների ստացում.....	91
5.5.3. Ապակիների քիմիական կալունությունը.....	93
ԼԱՔՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 6	95
Սև պղնձի գտում	95
6.1. Կրակային գտում	95
6.2. Պղնձի էլեկտրոլիտային գտում	98
6.3. Պղնձի ստացման ջրամետաղագործական եղանակ	107

6.4. Փորձնական մաս	112
6.4.1. Պղնձի էլեկտրագտում.....	112
6.5 Պղնձի ջրամետաղագործություն, պղնձի ստացումը ցեմենտացման եղանակով.....	114
ԼԱՔՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 7	116
7.1. Կերամիկական նյութեր: Տեսակները և հատկությունները:	
Ամփոփ կերամիկայի ստացումը եռակալմամբ.....	116
7.1.1. Կապերի բնույթը կերամիկական նյութերում	119
7.1.2. Հատկությունները	120
7.1.3. Կերամիկայի ստացում.....	123
7.1.4 Եռակալում	129
7.5. Փորձնական մաս	131
7.5.1 Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ.....	131
7.5.2. Փորձի կատարում.....	133
ԼԱՔՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 8	136
8.1. Նուրբ քաղանթների ստացում	136
8.1.1. Նիկելապատման սուլֆատային էլեկտրոլիտներ.....	138
8.1.2. Նիկելապատման այլ էլեկտրոլիտներ	142
8.2. Փորձնական մաս	143
8.2.1.Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ.....	143
8.3. Գալվանապլաստիկա	145
8.3.1. Բաժանիչ շերտի նստեցումը.....	148
ԼԱՔՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 9	149
Պինդ նյութերի բարձր ջերմաստիճանային մշակում.....	149
9.1. Կոլչեղանի բովումը անշարժ շերտում.....	154
9.2. ՓՈՐՉՆԱԿԱՆ ՄԱՍ.....	155
9.2.1 Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ.....	155
9.2.2. Արդյունքների մշակում.....	157
ԼԱՔՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 10	159
10.1. Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզ.....	159
10.2. Այրման ալիքի տարածումը պինդ նյութերի խառնուրդում: Անգազ այրում.....	163
10.3. Անգազ համակարգերում բաղադրիչների խառնուրդների այրման ադիաբատ ջերմաստիճանի հաշվարկումը.....	170

10.4. ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	174
10.4.1. Այլումը Mo-Si համակարգում և մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացումը	174
10.4.2. Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ	176
10.4.3. Փորձի ընթացքը	178
ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 11	180
11.1. Երկաթմոլիբդենի (ֆեռոմոլիբդենի) ստացումը այրման գործելակարգում (ռեժիմում).....	180
11.2. Երկաթմոլիբդենի (ֆեռոմոլիբդենի) ստացումը ԲԻՍ եղանակով	185
11.3. ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	188
11.3.1. Երկաթամոլիբդենային համաձուլվածքի ստացումը ԲԻՍ եղանակով	188
11.3.2. Ջերմազույգերի պատրաստում և տեղադրում	189
11.3.4. Փորձի ընթացքը	190
ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 12	192
12.1 Ալիֆատիկ ճարպային թթուների և սպիրտների ստացումը պարաֆինների օքսիդացմամբ	192
12.2.ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	194
12.2.1.Սինթետիկ ճարպաթթուների սինթեզ նորմալ պարաֆինային ածխաջրածիններից.....	194
12.2.2.Փորձնական արդյունքների մշակման տարբերակ	197
12.2.3.Բարձրամոլեկուլային սպիրտների սինթեզը պարաֆինային ածխաջրածինների օքսիդացմամբ	198
ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 13	202
13.1.Աղիպինաթթվի սինթեզը ցիկլոհեքսանոլի օքսիդացմամբ	202
13.2. ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	205
ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 14	208
14.1.Եռնիտրոֆենոլի սինթեզ.....	208
14.2.ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	211
ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ ԱՇԽԱՏԱՆՔ 15	213
15.1.Պարա-տոլուոլսուլֆոթթվի սինթեզ	213
1.5.2.ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	216
15.2.1. Պարա-տոլուոլսուլֆոթթվի նատրիումական աղի ստացում	216
Գրականության ցանկ	218

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

**Հայկ Լևոնի Խաչատրյան
Տարիել Վլադիմիրի Ղուչիկյան
Ռոմիկ Սուրենի Հարությունյան**

**Ընդհանուր քիմիական
տեխնոլոգիա**
(լաբորատոր աշխատանքների ձեռնարկ)

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի,
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. խմբագրումը՝ Մ. Հովհաննիսյանի

Տպագրված է «Արման Ամանգույան» ԱԶ-ում:
ք. Երևան, Հր. Ներսիսյան 1/125

Ստորագրված է տպագրության՝ 23.09.2017:
Չափսը՝ 60x84¹/₁₆: Տպ. մամուլը՝ 14:
Տպաքանակը՝ 100:

ԵՊՀ հրատարակչություն
ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1
www.publishing.ysu.am