MIS-FOSFOR QOTISHMALARINI OLIB CHIQISH USULI

Sharopova Durdona Yo`ldosh qizi
Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti Olmaliq filiali "Metallurgiya va kimyo texnologiya" fakulteti "Kimyoviy texnologiya " kafedrasi assistenti:
Anorboyeva Nilufar Alisher qizi
Islom Karimov nomidagi TDTU Olmaliq filiali "Metallurgiya va kimyo texnologiya" fakulteti "Metallurgiya" kafedrasi talabasi
Ramazonova Zumrad Baxtiyor qizi
Islom Karimov nomidagi TDTU Olmaliq filiali "Metallurgiya va kimyo texnologiya" fakulteti "Metallurgiya" kafedrasi talabasi -

Annotatsiya. Ushbu ishning asosiy maqsadi — mis-fosfor qotishmalarini mis fosfatni karbotermal qaytarish yo'li bilan sintez qilishni o'rganishdan iborat. Bu maqsadga erishish uchun mis fosfat mis (II) oksidi va fosfor kislotasi o'rtasidagi reaksiya orqali sintez qilinadi. Mis fosfatning ko'mir bilan karbotermal qaytarilish mexanizmi DTA/TG va XRD metodlari yordamida tadqiq qilindi. Qaytarish ikki bosqichda amalga oshiriladi: birinchi bosqichda mis oksidi 350–400 °C haroratda metall misga aylantiriladi, ikkinchi bosqichda esa P_2O_5 ning elementar fosfor va misdagi eritmasiga aylanishi 650 °C dan yuqori haroratda sodir bo'ladi. Fosfor yo'qotilishining oldini olish uchun dastlabki mis fosfatga oldindan belgilangan miqdorda mis va/yoki mis oksidi qo'shiladi. Olingan natijalar mis-fosfor qotishmalarini ishlab chiqarish texnologiyasini ishlab chiqishda qo'llaniladi. Ushbu qotishmalardagi fosfor miqdori 7 dan 12,5% gacha bo'lishi mumkin va ular rangli metallurgiyada mis qotishmalarini deoksidatsiya qilish va alyuminiy qotishmalarini modifikatsiya qilishda muvaffaqiyatli qo'llanilishi mumkin.

Kalit so'zlar: Karbotermal qaytarish, mis-fosfor qotishmasi, mis fosfatlar.

Annotation. The main purpose of this work is to study the synthesis of copper — phosphorus alloys by the carbothermal return of copper phosphate. To achieve this, copper phosphate is synthesized by a reaction between Copper (II) oxide and phosphoric acid. The mechanism of carbon-carbothermal reduction of copper phosphate has been researched using DTA/TG and XRD techniques. The return is carried out in two stages: in the first stage, copper oxide is converted to Metallic Copper at a temperature of 350-400 °C, and in the second stage, the conversion of P .o_5 to a solution in elementary phosphorus and copper occurs at temperatures above 650 °C. To prevent phosphorus loss, a predetermined amount of copper and/or copper oxide is added to the initial copper phosphate. The results obtained are used in the development of technology for the production of copper-phosphorus alloys. The phosphorus content in these alloys can range from 7 to 12.5%, and they

ISSN 3030-3907

can be successfully applied in non-ferrous metallurgy to deoxidize copper alloys and to modify aluminium alloys.

Keywords: Carbothermal return, copper-phosphorus alloy, copper phosphates.

Аннотация. Основная цель данной работы-изучение синтеза медно-фосфорных сплавов путем карботермического восстановления фосфата меди. Для достижения этой цели фосфат меди синтезируется реакцией между оксидом меди (II) и фосфорной кислотой. Механизм карботермического восстановления фосфата меди углем исследовали методами DTA/TG и Xrd. Восстановление происходит в два этапа: на первом этапе оксид меди превращается в металлическую медь при температуре 350-400 °C, а на втором этапе превращение P_2OMAS в раствор элементарного фосфора и меди происходит при температуре выше 650 °C. Чтобы предотвратить потерю фосфора, к исходному фосфату меди добавляют заранее определенное количество меди и/или оксида меди. Полученные результаты используются при разработке технологии производства медно-фосфорных сплавов. Содержание фосфора в этих сплавах может составлять от 7 до 12,5%, и они могут успешно применяться в цветной металлургии для раскисления медных сплавов и модификации алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: Карботермическое восстановление, медно-фосфорный сплав, фосфаты меди.

Kirish

Tarkibida 7 dan 12 % gacha fosfor bo‘lgan mis-fosfor qotishmalari rangli metallurgiyada keng qo‘llaniladi. Ular asosan mis qotishmalarini deoksidatsiyalash, alyuminiy qotishmalarini modifikatsiyalash, fosforli bronza ishlab chiqarish va lehimlash (payvandlash) jarayonlarida ishlatiladi.

Mis-fosfor qotishmalarini olishning bir necha usullari mavjud bo‘lib, ular quyidagi uch guruhga bo‘linadi:

- Qizdirilgan holatda erigan mis bilan qizil elementar fosforni to‘g‘ridan-to‘g‘ri reaksiyaga kiritish [1];
- Fosfin bilan mis oksidlari yoki halogenlari o‘rtasidagi reaksiyalar (700–900°C da) [2];
- Fosforni uning kislorodli birikmalaridan qaytarish, misni eritish va fosforni unda eritib yuborish orqali. Bu holatda vodorod [3], alyuminiy, magniy yoki kaltsiy qaytaruvchi sifatida ishlatilishi mumkin. Fosforning kislorodli birikmasi sifatida P_2O_5, apatit yoki fosforit konsentrati ishlatilishi mumkin [4, 5].

Mavjud usullarning kamchiliklari — nodir, qimmat, zaharli va ekologik jihatdan xavfli qizil fosforni ishlatish zarurati; germetik (havo o‘tkazmaydigan)

ISSN 3030-3907

uskunalardan foydalanish zaruriyati; oq fosforning chiqindilari bilan bog‘liq ekologik xavf va yuqori energiya sarfi bilan bog‘liq.

Bugungi kunda Bolgariyada fosfor ishlab chiqarilmaydi va so‘nggi yillarda uning importi ham amalga oshirilmagan. Shuning uchun bu ishning asosiy maqsadi — Bolgariya bozori ehtiyojlarini qondira oladigan yangi Cu-P qotishmalarini olish usulini ishlab chiqishdan iborat.

TAJRIBA

Mis fosfatni sintez qilish

Belgilangan maqsadga erishish uchun ushbu ishda mis-fosfor qotishmalarini mis fosfatni karbotermal qaytarish yo‘li bilan olish jarayoni o‘rganildi.

Bolgariyada mis fosfat ishlab chiqarilmaydi, shu sababli uni sintez qilish talab etiladi. Adabiyotlarda quyidagi Cu^{2+} ionini o‘z ichiga olgan fosfatlar tasvirlangan:

$Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_4P_2O_7$, $Cu_5(PO_4)_2$, $Cu_2P_2O_7$ va **$Cu_5P_2O_{10}$**, shuningdek Cu^+ ionini o‘z ichiga oluvchi **Cu_3PO_4**, va **Cu^+ hamda Cu^{2+}** ionlari mavjud bo‘lgan birikma — **Cu_4PO_4**.

Umuman olganda, bu birikmalar quyidagi ikki usuldan biri yordamida olinadi [6]:

- Qattiq holatdagi mis birikmasi (masalan, **$CuCO_3$, CuO, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ yoki CuCl**) ni **$(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$, BPO_4 yoki H_3PO_4** bilan reaksiyaga kiritish. Bu turdagi reaksiyalar orqali **$Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_4P_2O_7$, $Cu_5(PO_4)_2$, $Cu_2P_2O_7$** va **$Cu_5P_2O_{10}$** sintez qilingan.
- Eritmadan cho‘ktirish, so‘ngra suvsizlantirish va haroratda qizdirish. Bu usul yordamida **$Cu_4P_2O_7$** va **$Cu_5(PO_4)_2$** sintez qilingan.

Ushbu ishda mis fosfat quyidagi reaksiya orqali sintez qilindi: **mis (II) oksidi** va **75% fosfor kislotasi** o‘zaro reaksiyaga kiritildi.

$$3CuO + 2H_3PO_4 \rightarrow Cu_3(PO_4)_2 + 3H_2O \qquad \textbf{(1)}$$

Olingan mahsulot **105 °C** da **2 soat davomida quritildi**. **XRD (rentgen difraksiyasi) tahlili** (1-rasm, a) quyidagi ikkita birikmaning mavjudligini ko‘rsatdi:

- **$Cu_5(PO_4)_3OH \cdot (PO_4)_2 \cdot 7H_2O$**
- **$Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$**

Ushbu fosfat (fosfatlar aralashmasi)ning yuqori haroratdagi xatti-harakatlari **DTA/TG** (differensial termik analiz/termogravimetriya) yordamida 20–1000 °C oraliqda harorati har daqiqada 10 °C tezlikda ko‘tariladigan sharoitda o‘rganildi. Dastlabki mis fosfat namunalaridan olingan mahsulotlar **korund tigelida 1 soat davomida 300, 450, 650 va 800 °C da** kalsinatsiya qilindi va XRD yordamida hosil bo‘lgan fazalar tahlil qilindi (1-rasm).

ISSN 3030-3907

DTA/TG egri chizig‘ida taxminan **240 °C, 357 °C va 620 °C da uchta endotermik cho‘qqi** va **680 °C da bitta ekzotermik cho‘qqi** qayd etildi.

- **240 °C dagi birinchi cho‘qqi** suv ajralishi (dehidratatsiya) bilan bog‘liq deb hisoblandi. Bu haroratda **massa yo‘qotilishi 5,75 %** ni tashkil etdi.
- **357 °C dagi ikkinchi cho‘qqi** esa quyidagi reaksiya bo‘yicha **termik parchalanish** bilan bog‘liq deb baholandi:

$$8CuO*3P_2O_5 \xrightarrow{300-400°C} 2Cu_3(PO_4)_2 + Cu_2P_2O_7 \qquad (2)$$

"XRD tahlili 300°C da $Cu_3(PO_4)_2$ va $Cu_4P_2O_7$ birikmalari mavjudligini tasdiqladi (1-rasm, b)."

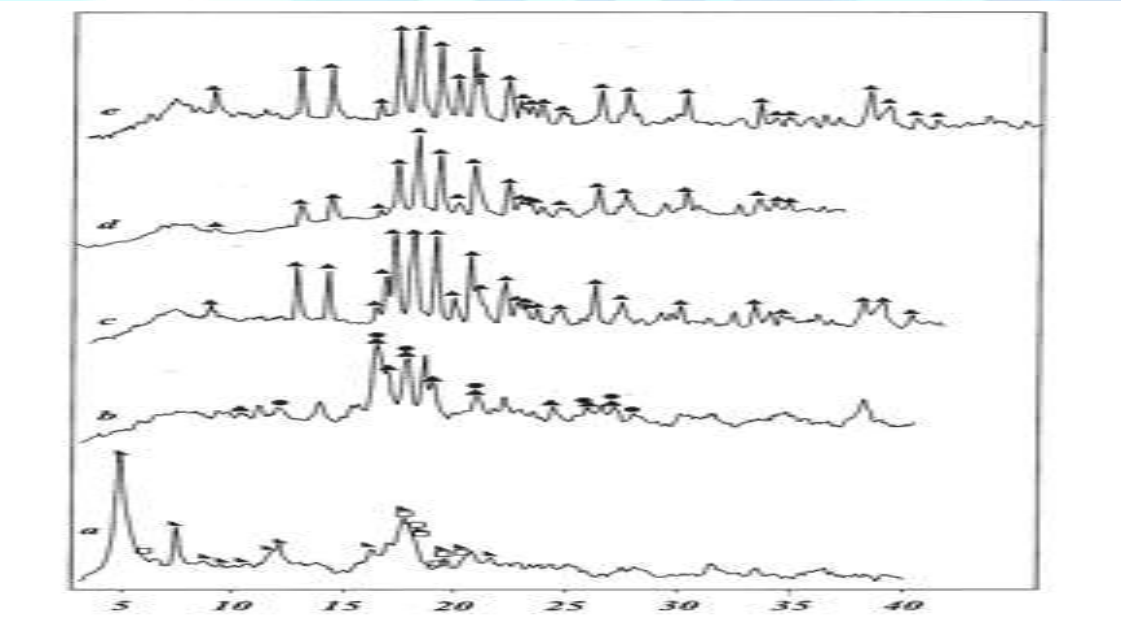


Fig.1.Mis fosfatning XRD tahlili.

a – 105 °C; b – 300 °C; c – 450 °C; d – 650 °C; e – 800 °C

▲ – $Cu_3(PO_4)_2$; ● – $Cu_4P_2O_7$; □ – $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$; ► – $Cu_5(PO_4)_3OH \cdot (PO_4)_2 \cdot 7H_2O$

400 °C dan yuqori haroratda parchalanishi mumkin, chunki 450–800 °C oraliq haroratda faqat **$Cu_3(PO_4)_2$** mavjudligi **XRD tahlili** orqali tasdiqlangan (1-rasm, c, d, e).

680 °C dagi ekzotermik cho‘qqi esa ehtimol **amorf mis fosfatning paydo bo‘lishi** bilan bog‘liq bo‘lishi mumkin.

Ko‘mir bilan mis fosfatning karbotermal qaytarilishi

Yuqorida tavsiflangan mis fosfatlar **~0,25 mm o‘lchamli ko‘mir bilan aralashtirib maydalangan**.

Ushbu aralashmadan olingan namunalar **qaytarilish mexanizmini aniqlash** maqsadida **DTA/TG** (4-rasm) usuli bilan tahlil qilindi.

Boshqa namunalar esa **grafit tigelda 300, 450, 650 va 800 °C da qizdirilib**, **XRD** tahliliga yuborildi (3-rasm).

ISSN 3030-3907

XRD tahlili shuni ko‘rsatdiki, oddiy mis fosfat va ko‘mir bilan aralashtirilgan mis fosfatning (1b-rasm va 3b-rasm) **300 °C dagi namunalaridagi difraksion namunalar bir xil**, ya’ni bu haroratda **karbotermal qaytarish boshlanmaydi**. XRD ma'lumotlariga ko‘ra, **450 °C da Cu^0 (metall mis) va Cu_2O** aniqlangan. Cu_2O ning uchta eng kuchli cho‘qqisi Cu^0 ning uchta cho‘qqisiga juda o‘xshash, bu esa **Cu_3PO_4 fazasining mavjudligini taxmin qilish** imkonini beradi. Ushbu kristallik fazalar **650 °C da mavjud bo‘lgan shisha fazada tarqalgan** bo‘lishi mumkin.

Faqat kristallik fazadagi metall mis 650 °C da aniqlangan. **540 °C dagi keskin ekzotermik cho‘qqi** (4-rasm) esa **mis oksidning metall misga qaytarilishi va ko‘mirning oksidlanishi** bilan bog‘liq.

Mis-fosfor teng muvozanat diagrammasi ga ko‘ra, **evtektik harorat 714 °C** bo‘lib, **fosforning tarkibi 8,4 massa %** ni tashkil etadi. 714 °C dagi endotermik effekt (4-rasm) aynan **evtektik aralashma hosil bo‘lishi bilan** izohlanadi.

Yuqoridagi natijalar asosida, karbotermal qaytarishning **birinchi bosqichi — mis oksidning metall misga aylanishi 450–650 °C oraliqda** sodir bo‘lishi kerakligi aniqlanadi.

Ikkinchi bosqich — P_2O_5 ning elementar fosfor va misdagi eritmasiga aylanishi bo‘lib, bu **650 °C dan yuqori haroratda** sodir bo‘ladi.

XRD tahlillari shuni ko‘rsatadiki, **800 °C da mis fosfat yo‘qoladi** (3-rasm, d).

Bu Cu_3P hosil bo‘lishining isboti bo‘lib, bu faza **karbotermal qaytarish orqali** olingan (3-rasm, e).

$$2Cu_3(PO_4)_2+3C\rightarrow 3Cu_2O+2P_2O_5+3CO \quad (3)$$

➞ **Mis ortofosfat** ko‘mir bilan reaksiyaga kirishib **mis(I) oksid**, **fosfor(V) oksid** va **uglerod(II) oksid** hosil qiladi.

$$Cu_2O+C\rightarrow 2Cu+CO \quad (4)$$

➞ **Mis(I) oksid** ko‘mir bilan reaksiyaga kirib **metall mis** va **uglerod(II) oksid** hosil qiladi.

$$P_2O_5+5C\rightarrow 2P+5CO \quad (5)$$

➞ **Fosfor(V) oksid** ko‘mir bilan reaksiyaga kirib **elementar fosfor** va **uglerod(II) oksid** hosil qiladi.

$$3Cu+P\rightarrow Cu_3P \quad (6)$$

➞ **3 ta metall mis** elementar **fosfor** bilan reaksiyaga kirib **mis fosfid** (Cu_3P) hosilqiladi.

ISSN 3030-3907

Bu reaksiyalar mis-fosfor qotishmasi (Cu_3P) ni olishning **karbotermal reduksiya** mexanizmini bosqichma-bosqich ifodalaydi.

Demak, umumiy reaksiya quyidagicha ifodalanadi:

$$Cu_3(PO_4)_2+8C \rightarrow Cu_3P + P+8CO \quad (7)$$

Mis fosfatni reaksiya (7) asosida ko‘mir bilan karbotermal qaytarish bo‘yicha tajribalar 1100 °C haroratda, ushlab turish vaqtiga qarab o‘tkazildi. Olingan Cu–P qotishmalarning kimyoviy tahlil natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

Elementar fosfor (P) 7-reaksiya davomida hosil bo‘ladi, lekin u **reaksiya sharoitida gaz holatida** bo‘ladi. **Fosfor yo‘qotilishini oldini olish** uchun zaryadga **CuO va/yoki Cu** qo‘shilishi lozim. Shunda reaksiya quyidagicha ifodalanadi:

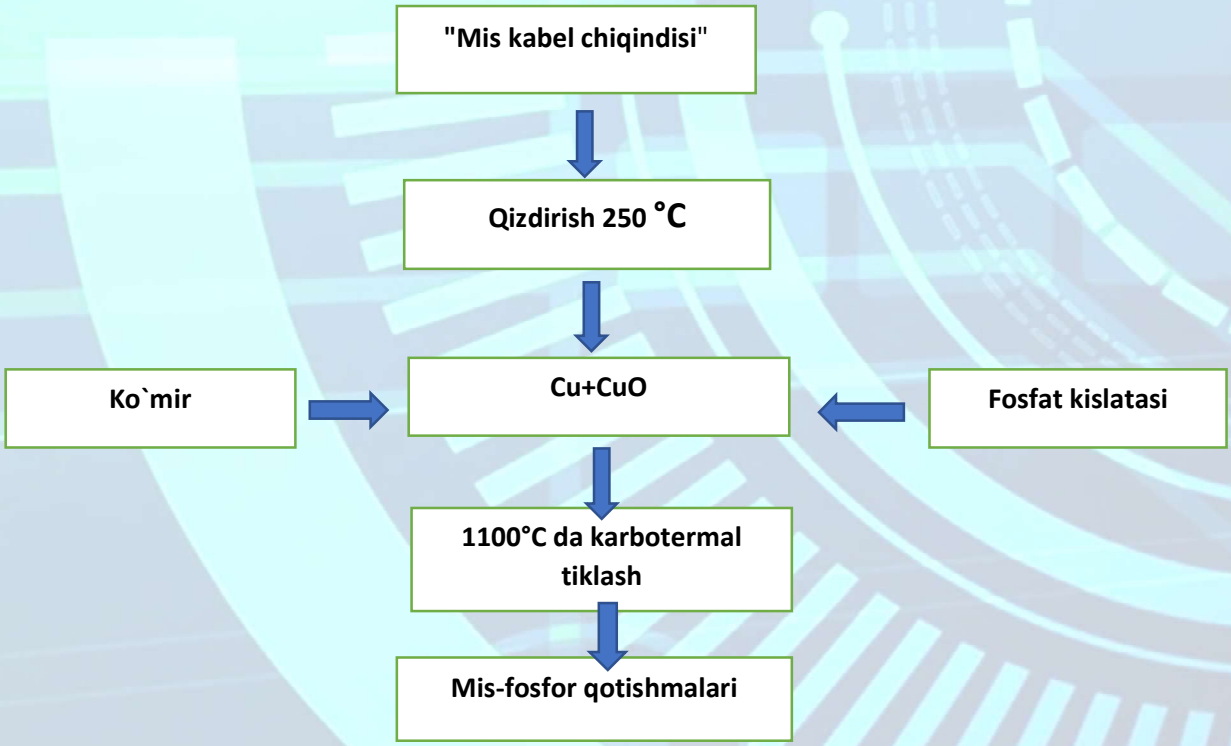
$$3CuO+Cu_3(PO_4)_2+11C \rightarrow 2Cu_3P+11CO \quad (8)$$

Tajribalar **8-reaksiyaning stexiometriyasiga** asoslangan holda olib borildi — ya’ni **karbotermal qaytarishni amalga oshirish uchun har 100 g mis uchun zaryadga 35 g sof ko‘mir yoki 40 g ko‘mir (80% uglerodli) kerak** bo‘ldi.

Ishlatilgan aralashma quyidagi tarkibga ega edi:

- **58 massa % CuO**
- **24 % H_3PO_4**
- **18 % ko‘mir**

Ushbu aralashma **induksion pechda** qayta ishlangan



5-rasm. Cu–P qotishmalarini olish texnologik sxemasi.

ISSN 3030-3907

Grafit tigel ichidagi pechda, 1100 °C haroratda 1 soat davomida qizdirildi. Natijada olingan mis-fosfor qotishmasi 12,6 % fosfor saqladi. 38 % Cu, 16 % CuO, 26 % H_3PO_4 va 20 % ko‘mir (charcoal) aralashmasi ham grafit tigelli induksion pechda 1100 °C da 1 soatga ishlov berildi. Bu usul bilan olingan mis-fosfor qotishmasining tarkibida 11,3 % fosfor bo‘ldi.

Keltirilgan natijalardan foydalanib Cu–P qotishmalarini olish texnologiyasi ishlab chiqildi. Ushbu texnologiyaning soddalashtirilgan sxemasi 5-rasmda keltirilgan.

1-jadval. Cu–P qotishmalarning kimyoviy tahlili

Ushbu qotishmalardagi **fosfor miqdori 7 dan 12,5 % gacha** bo‘lishi mumkin, bu reaksiya (8) bo‘yicha stexiometrik miqdorga nisbatan misning ortiqchaligiga bog‘liq. Bu qotishmalar rangli metallurgiyada, xususan **mis qotishmalarini deoksidatsiya qilish** va **alyuminiy qotishmalarini modifikatsiyalash** uchun muvaffaqiyatli qo‘llanilishi mumkin.

1100°C da ushlab turish vaqti:	Kirish materiallar massasi gr	Cu-P qotishmalari massasi, g	P, %	Cu, %
1	25	10.8	10.9	89.1
2	25	10.7	10.6	89.4
3	25	9.7	9.6	90.4

Xulosa

- **Mis fosfatni ko‘mir bilan karbotermal qaytarish** DTA/TG va XRD usullari orqali o‘rganildi. Qaytarish ikki bosqichda amalga oshiriladi:
  - **Birinchi bosqichda**, mis oksidi 350–400 °C haroratda metall misga qaytariladi.
  - **Ikkinchi bosqichda**, P_2O_5 elementar fosforgacha qaytariladi va bu fosfor 650 °C dan yuqori haroratda misda eriydi.
- **Cu–P qotishmalarini olish texnologiyasi ishlab chiqilgan.** Ushbu texnologiya oddiy, iqtisodiy jihatdan arzon va ekologik jihatdan xavfsiz bo‘lib, arzon mis chiqindilaridan foydalanish imkonini beradi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. O. Peterenko. Mis fosfidlarini olish usuli, RU 2108965, 1998 (rus tilida).
2. H. Buckholtz, G. Miller. Mis va trikopper fosfidli evtektik qotishma olish usuli, AQSH patenti US 5019157, 1991.
3. I. Kolesnikova, V. Serba. Mis-fosfor qotishmalarini vodorod bilan qaytarib olish usuli, *Metalli*, 1999, №6, bet 22–25 (rus tilida).
4. V. Serba. Fosfor saqlovchi mis qotishmasini ishlab chiqarish usuli, RU 2080405, 1997 (rus tilida).

ISSN 3030-3907

5. I. Kolesnikova, V. Serba. Apatit konsentratidan foydalangan holda mis-fosfor qotishmasini olish, *Metalli*, 1999, №1, bet 7–10 (rus tilida).
6. B. Carlos, E. Specht, L. Anovitz. Kristalli mis fosfatlar: sintez va termal barqarorlik, *J. Am. Soc.*, 80(12), 1997, bet 3133–3138.

ISSN 3030-3907