

ISSN 2091-5527  
№ 3/2025

Ўзбекистон

# **K**ompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал  
**Композиционные материалы**

1 -jadvalda Lengmyur va Freyndlix izoterma modellarining doimiy parametrlari va  $R^2$  korrelyasion koeffitsienti ko'rsatilgan.

1-jadval

**Cu<sup>2+</sup> va Ni<sup>2+</sup> ionlari sorbsiyasida Lengmyur va Freyndlix konstanta qiymatlari**

| Ionlar           | Lengmyur konstantalari  |                |                |                | Freyndlix konstantalari |                |                |
|------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|
|                  | q <sub>max</sub> , mg/g | K <sub>L</sub> | R <sub>L</sub> | R <sup>2</sup> | 1/n                     | K <sub>F</sub> | R <sup>2</sup> |
| Cu <sup>2+</sup> | 163,09                  | 0,0066         | 0,705          | 0,9952         | 8,496                   | 128,5          | 0,835          |
| Ni <sup>2+</sup> | 150,36                  | 0,0061         | 0,713          | 0,9925         | 6,983                   | 112,4          | 0,874          |

Keltirilgan 1-jadvalda sorbsiya izotermasining Lengmyur va Freyndlix tenglamalari bo'yicha hisoblangan natijalari keltirilgan. Freyndlix parametrlari qiymatlariga ko'ra mos ravishda Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ionlari 1/n=8,496 va 6,983 ga teng bu esa tarkibida karboksil va amino guruhlarini saqlagan PMV-GA poliamfolitga metal ionlarining sorbsiyasi yuqori darajada borganligini bildiradi. Korrelyasion koeffitsientlari R<sup>2</sup> qiymatlari Cu<sup>2+</sup> uchun 0,9952, Ni<sup>2+</sup> uchun 0,9925 ga teng va konsentratsiya o'zgarishi adsorbsiya jarayoni Lengmyurning monomolekulyar sorbsiya nazariyasiga bo'ysinadi deb xulosa qilish mumkin.

**Xulosa.** Ushbu ishda mahalliy xomashyo - Tebinbuloq vermikuliti asosida poliakrilonitril va malein anhidrid ishtirokida yangi polimer-

kompozitsion material (PMV) sintez qilindi. Polimer-kompozitsion material gidroksilamin bilan modifikatsiyalanib, amidoksim guruhlarini bilan boyitilgan PMV-GA sorbenti olindi. PMV-GA sorbentining Cu(II) va Ni(II) ionlarini selektiv ravishda sorbsiyalash qobiliyatiga ega ekanligini o'rganildi. PMV-GA namunalarning ion almashinish sig'imi (SAS) dastlabki vermikulitga nisbatan ancha yuqori bo'lib, 4,4 mg-ekv/g ga yetdi. Sorbsion jarayonlarga pH, ion konsentratsiyasi va harorat sezilarli ta'sir ko'rsatgan. Sorbsiyaning kinetikasi va izotermik xatti-harakatlari Freyndlix va Lengmyur modellari orqali chuqur tahlil qilindi. PMV-GA kompoziti ekologik xavfsizlik va oqava suvlardan og'ir metallarni tozalashda istiqbolli sorbent sifatida tavsiya etiladi.

**FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR**

1. Wang, W., & Wang, A. (2019). 9 - Vermiculite Nanomaterials: Structure, Properties, and Potential Applications. In A. Wang & W. Wang (Eds.), *Nanomaterials from Clay Minerals* (pp. 415-484): Elsevier.
2. Jin, F., Liu, R., Pu, W., & Wen, C. (2014). Preparation and Properties of Polymer/ Vermiculite Hybrid Superabsorbent Reinforced by Fiber for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Chemistry*, 2014, 2089-2097.
3. You, C., Yang, C., Tsai, W., Wu, S., & Su, C. (12-13 Nov. 2016). Preparation and characterization of epoxy/vermiculite nanocomposites. Paper presented at the 2016 International Conference on Advanced Materials for Science and Engineering (ICAMSE).
4. Zhou, F., Gu, H.-Z., & Wang, C.-F. (2013). Preparation and microstructure of in-situ gel modified expanded vermiculite. *Ceramics International*, 39(4), 4075-4079.
5. Zubair Ahmeda, f, Pingxiao Wu, Lu Jianga, Junqin Liu, Quanyun Yea, Qiliang Yanga, Nengwu Zhu Enhanced simultaneous adsorption of Cd(II) and Pb(II) on octylamine functionalized vermiculite Colloids and Surfaces A 604 (2020) 125-185
6. Meiqing Chen, Pingxiao Wu, Shuaishuai Li, Shanshan Yang, Zhang Lin, Zhi Dang. The effects of interaction between vermiculite and manganese dioxide on the environmental geochemical process of thallium Science of the Total Environment 669 (2019) 903–910.
7. C. Ferronato1 B. Silva F. Costa T. Tavares. Vermiculite bio-barriers for Cu and Zn remediation: an ecofriendly approach for freshwater and sediments protection Int. J. Environ. Sci. Technol. (2016) 13:1219–1228.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ МОЛИБДЕНИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ**

**Тошпулатова Г.Р., Хушвактова У.А., Абдурахимов К.Г., Дехканбаева С.А., Камолов Т.О.**

*Государственное учреждение «Фан ва тараккиёт»*

**Аннотация.** В работе рассмотрен механизм окисления молибденита (MoS<sub>2</sub>) азотной кислотой. Приведены основные стадии процесса, продукты реакции, а также влияние концентрации кислоты, температуры и дисперсности руды на кинетику. Особое внимание уделено образованию промежуточных соединений и пассивации поверхности твёрдой фазы.

**Ключевые слова:** молибденит; азотная кислота; окисление; механизм; кинетика; пассивация; гидрометаллургия; молибденовая кислота; оксид молибдена; серная кислота; сульфидные руды.

**Введение.** В последние годы в производстве молибдена всё большее внимание уделяется гидрометаллургическим методам переработки концентратов и промышленных продуктов. Это обусловлено обеднением

молибденовых месторождений и, как следствие, получаемых концентратов, к которым во многих случаях оказываются неприемлемы традиционные методы переработки, в частности методы обжига [1, 2].

Гидрометаллургические способы переработки бедных молибденовых концентратов и промпродуктов позволяют комплексно извлекать ценные компоненты - как молибден, так и сопутствующие ему редкие и благородные металлы. Однако данные процессы характеризуются рядом недостатков: нестабильностью протекания, недостаточно высокой эффективностью извлечения как основных, так и сопутствующих компонентов, а также отсутствием достаточных рекомендаций, обеспечивающих возможность целенаправленного регулирования технологических параметров. Причиной указанных ограничений является недостаточная разработанность фундаментальной теоретической базы гидрометаллургической переработки молибденитовых сырьевых материалов [3,4].

Настоящая работа представляет собой один из этапов исследования механизма и химизма азотнокислотного разложения молибденитовых промпродуктов. Основной целью исследования являлось выявление путей совершенствования метода азотнокислотного вскрытия молибденитовых материалов на основе создания и развития теоретических основ данного процесса.

**Полученные результаты и их обсуждение.** Молибден является стратегически важным металлом, используемым в металлургии, химической промышленности и производстве катализаторов. Основным промышленным минералом является молибденит ( $\text{MoS}_2$ ). Одним из эффективных методов переработки молибденсодержащих концентратов является гидрометаллургический способ, в частности окисление азотной кислотой. Однако данный процесс протекает многостадийно и сопровождается образованием оксидных и сульфидных плёнок, что усложняет кинетику [5,6].

На Узбекистанском комбинате тугоплавких и жаропрочных металлов осуществляется азотнокислотное вскрытие молибденитовых концентратов и промпродуктов. В данном способе молибденит ( $\text{MoS}_2$ ) под действием азотной кислоты окисляется, сульфид-ион переходит в сульфаты, а молибден – в растворимые формы молибдатов. В результате молибден окисляется с образованием водорастворимых молибдатов. Этот процесс создаёт благоприятные условия для выделения молибдена из концентратов и последующих стадий металлургической переработки.

Но вследствие недостаточной изученности химизма азотнокислотного окисления

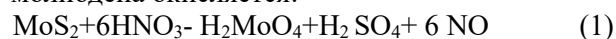
молибденита и сопутствующим ему минералов сложной задачей является регулирование технологического процесса в производственных условиях. Это требует детального изучения химизма и механизма этого процесса.

Этапы азотнокислотного вскрытия молибденитовых концентратов [7,8,9]:

1. Подготовка концентрата. Молибденитовый концентрат ( $\text{MoS}_2$ ) и промпродукты высушивают, измельчают и сортируют по крупности частиц для увеличения реакционной поверхности.

2. Приготовление реакционной смеси. Концентрат загружают в реактор, устойчивый к действию кислот. Подают концентрированную азотную кислоту ( $\text{HNO}_3$ ). При необходимости добавляют воду для регулирования кислотности и оптимальной температуры реакции.

3. Окислительное вскрытие. При нагревании и перемешивании происходит взаимодействие  $\text{MoS}_2$  с  $\text{HNO}_3$ . Сульфид молибдена окисляется:



4. Фильтрация и разделение фаз. После окончания реакции смесь охлаждают. Твёрдые нерастворимые остатки (балластные минералы) отделяют фильтрацией. Жидкая фаза содержит молибден в виде растворимых молибдатов.

5. Концентрирование и очистка раствора. Проводят упаривание и осаждение для выделения молибдата аммония или других промежуточных соединений молибдена. При необходимости удаляют примеси (Fe, Cu, Pb, Zn и др.) с помощью нейтрализации или селективного осаждения.

6. Получение готового продукта. Из очищенного раствора получают аммоний парамолибдат  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Далее его прокачивают с образованием чистого  $\text{MoO}_3$ , который служит сырьём для выплавки металлического молибдена и сплавов.

Таким образом, при высоких концентрациях  $\text{HNO}_3$  реакция протекает интенсивно, сопровождается выделением бурых газов ( $\text{NO}_2$ ). При разбавленных растворах процесс идёт медленнее, но образование пассивирующей оксидной плёнки менее выражено. Повышение температуры ускоряет реакцию, однако может привести к образованию плотного слоя  $\text{MoO}_3$ , затрудняющего дальнейшее взаимодействие.

Дисперсность молибденита играет ключевую роль: чем меньше размер частиц, тем выше степень окисления. Опыты проводили в термостатированной ячейке с автоматическим регулированием температуры. Изменяли концентрацию азотной кислоты,

продолжительность, температуру. Определяли концентрации молибдена в растворах, объемы выделившихся газов, скорости выделения их. Опыты проводили при отношении Ж:Т4 50:1. Навеска  $MoS_2$  – 1 г. Использовали молибденитовый концентрат с содержанием молибдена 52%, т.

Предварительно проведенные эксперименты показали, что для определения объема выделяющихся газов необходимо подобрать в промежуточном сосуде жидкость, которая практически не поглощала бы газов  $NO$ , и  $NO_2$ . Известно, что практически не поглощает  $NO$  вода и насыщенный раствор  $NaCl$ . Сведений

о жидкостях, не поглощающих  $NO_2$ , в литературе нами не обнаружено. Поэтому эмпирическим путем подбирались растворы и жидкости, не поглощающие  $NO_2$ . Было установлено, что органические растворители (ТБФ, керосин) использовать для этих целей нельзя, так как они взаимодействуют с  $NO_2$  дальнейшем для определения объема  $NO_2$  использовали азотную кислоту (60%), насыщенную двуокисью азота. В тех случаях, когда преимущественно выделялся  $NO$  промежуточный сосуд заполняли водой или насыщенным раствором  $NaCl$ .

Таблица 1

Зависимость содержания молибдена в растворе от температуры ( $\lambda = 30$  мин., с  $HNO_3$  -207 г/л, Ж:Т=50:1)

| Т, °С | Объем газа, мл | Содержание молибдена в растворе, г/л | Степень окисления молибдена, % |
|-------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 60    | 88             | 1,91                                 | 20,0                           |
| 70    | 424            | 4,36                                 | 45,4                           |
| 80    | 832            | 5,72                                 | 58,3                           |
| 90    | 1166           | 7,72                                 | 78,8                           |

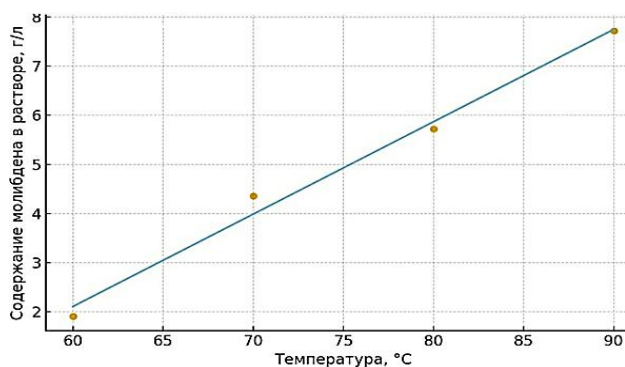


Рис. 1. Зависимость содержания молибдена в растворе от температуры ( $\lambda = 30$  мин., с  $HNO_3$  -207 г/л, Ж:Т=50:1)

Полученные данные показывают, что при сравнительно низких температурах (60–70 °С) экспериментально измеренные объёмы выделившегося газа значительно уступают теоретически рассчитанным по реакции при соответствующих концентрациях молибдена в растворе. Напротив, при повышении

температуры до 80–90 °С наблюдается практически полное совпадение экспериментальных и расчётных значений в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, можно заключить, что при низких температурах имеет место несоответствие между количеством выделившегося газа и содержанием молибдена в растворе, что свидетельствует о замедленности процесса окисления и, вероятно, наличии побочных стадий.

Исследовано влияние нескольких солей ( $NaNO_3$ ,  $Na_2 SO_4$  и  $NH_4 NO_3$ ) на окисление молибденита азотной кислотой. Соли вводили в исходный азотнокислый раствор с содержанием  $HNO_3$  400 г/л. Концентрация вводимых солей составляла 100 г/л. Опыты проводили при 90°. Определяли распределение окисленного молибдена между твердой и жидкой фазами и общее количество окисленного молибдена. Результаты экспериментов в присутствии  $Na_2 SO_4$  приведены в табл.2. и на рис.2.

Таблица 2

Зависимость содержания молибдена в растворе и осадке от продолжительности в присутствии  $Na_2SO_4$

| Продолжительность, мин. | Объем раствора, мл. | Содержание Мо в растворе |      | Вес осадка, г. | Содержание Мо в осадке |      | Общее количество Мо, г. |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|------|----------------|------------------------|------|-------------------------|
|                         |                     | г/л                      | г    |                | г/л                    | г    |                         |
| 15                      | 74                  | 24,8                     | 1,83 | -              | 0                      | 0    | 1,83                    |
| 30                      | 80                  | 27,1                     | 2,17 | -              | 0                      | 0    | 2,17                    |
| 60                      | 82                  | 29,4                     | 2,41 | 1,69           | 7,1                    | 0,12 | 2,53                    |
| 120                     | 88                  | 26,2                     | 2,31 | 1,77           | 20,4                   | 0,36 | 2,67                    |

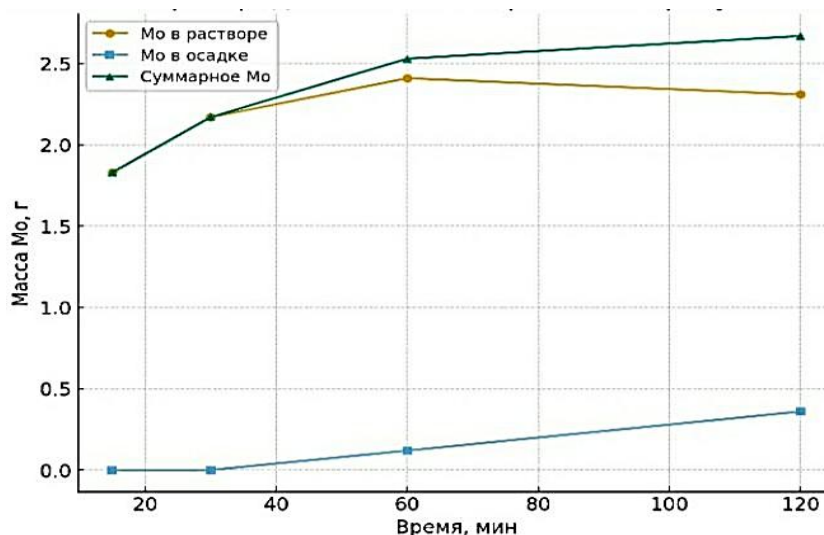


Рис. 2. Зависимость распределения Мо от времени в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Проведённые исследования зависимости распределения молибдена между раствором и твёрдой фазой в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показали, что процесс извлечения металла характеризуется выраженной стадийностью. На начальных этапах (15–30 мин) молибден практически полностью присутствует в растворе, что указывает на активное растворение минеральной фазы. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки (60–120 мин) наблюдается перераспределение молибдена: его концентрация в растворе снижается, тогда как содержание в осадке существенно возрастает. К 120 мин массовая доля молибдена в осадке достигает 20,4 %, что свидетельствует о переходе части металла из раствора в твёрдую фазу, вероятно, в виде малорастворимых соединений или продуктов соосаждения.

Суммарное количество молибдена в системе

возрастает от 1,83 г (15 мин) до 2,67 г (120 мин), что указывает на интенсификацию вскрытия сырья с течением времени, хотя процесс к этому моменту близок к установлению равновесия. Полученные результаты подтверждают важность учёта времени обработки и роли сульфат-иона в формировании фазового распределения молибдена при азотнокислотном разложении.

**Заключение.** Исследование механизма окисления молибденита азотной кислотой показывает, что процесс включает последовательные стадии образования  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и серной кислоты. Ключевым фактором является пассивация поверхности, определяющая скорость реакции. Оптимизация условий (температура, концентрация, дисперсность) позволяет повысить эффективность переработки молибденосодержащего сырья.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федулов О. В. Исследование окисления молибденита азотной кислотой: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1967. – 24 с.
2. Бондарь И. П., Шевченко Г. Д. Гидрометаллургия цветных и редких металлов. – М.: Metallurgia, 1984. – 312 с.
3. Тарасов А. В., Кузнецов В. В. Кинетика процессов выщелачивания сульфидных концентратов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 215 с.
4. Чантурия В. А., Пирсон В. Г. Гидрометаллургические методы переработки упорных руд и концентратов. – М.: Наука, 2001. – 356 с.
5. Абрамов А. А. Технология переработки руд цветных металлов. – М.: Академия, 2005. – 592 с.
6. Nabashi F. Extractive Metallurgy of Molybdenum. – Quebec: Laval University, 1997. – 145 p.
7. Gupta C. K. Extractive Metallurgy of Molybdenum. – Boca Raton: CRC Press, 1992. – 390 p.
8. Torma A. E. Leaching of sulfide minerals. – Metallurgical Transactions, 1978, Vol. 9B, pp. 531–539.
9. Hiskey J. B., Wadsworth M. E. Kinetics of the oxidation of molybdenite in nitric acid solutions // Metallurgical Transactions B. – 1975. – Vol. 6B. – P. 183–191.

|   |    |
|---|----|
| <b>Негматов С.С., Исмаилов Р.И., Раупова Д.Н., Рахимов Х.Ю., Мусабеков Д.Х.</b> Исследование процесса обессоливание нефтеемульсии в зависимости от вида и содержания деэмульгаторов .....                 | 53 |
| <b>Неъматова С.Т., Каттаев Н.Т., Колядин В.Г., Акбаров Х.И.</b> Получение оксида ванадия (V) на основе промышленных отходов .....   | 56 |
| <b>Якубов М.М., Суннатов Ж.Б., Максудходжаева М.С., Валиев Х.Р.</b> Вовлечение в пирометаллургическую переработку золотосодержащих упорных руд и отходов обогатительных фабрик АО «Алмалыкский ГМК» ..... | 60 |
| <b>Эминов Аф.А., Эминов А.М., Кадырова З.Р.</b> Обжиг тонкокерамических изделий: режимы и сущность процессов образования структуры .....  | 62 |
| <b>Турсунов А.С., Турдалиев У.М., Оразимбетова Г.Ж.</b> Обогащения глауконитовых руд по методу простого отмучивания .....   | 68 |
| <b>Каршиев М., Файзиев М.М.</b> Определение адгезионных свойств лабораторных образцов полученным газопламенным напылением с последующим оплавлением .....   | 70 |
| <b>Ochilov M., Mamatkulov N.N., Abdushukurov A.K.</b> Fenil-4-metoksifenoksipropionat sintez usuli va uning texnologik sxemasini ishlab chiqish .....   | 73 |

#### 4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов

|   |     |
|---|-----|
| <b>Абед Н.С., Негматов С.С., Нормуродов А.А., Туляганова В.С., Джабборов Б.Т., Бозорбоев Ш.А.</b> Исследование электрофизических свойств разрабатываемых композиционных полимерных материалов и покрытий на их основе .....                                       | 76  |
| <b>Фузаилова К.Р.</b> Исследование свойств композиционных материалов, использующихся в раскладках головного убора .....   | 79  |
| <b>Во'rixonov B.X., Rajabova G.R., Berdimurodov E.T., Panjiyev A.X.</b> Uchlamchi aminlar asosida sintez qilingan to'rtlamchi ammoniy tuzlarini kvant-kimyoviy hisoblashlarni amalga oshirish .....   | 81  |
| <b>Махкамов В.Г.</b> Mahalliy xomashyodan sintez qilingan pan/vermikulit kompozitining Cu(II), Ni(II) ionlari bilan sorbsiyasi .....  | 86  |
| <b>Тошпулатова Г.Р., Хушвактова У.А., Абдурахимов К.Г., Дехканбаева С.А., Камолов Т.О.</b> Исследование механизма окисления молибдена азотной кислотой .....  | 89  |
| <b>Xudoynazarov F.S.</b> Piroliz qurumining termodinamik xossalari .....  | 93  |
| <b>Lutfullayev S.Sh., Sayfullayev T.X., Xayitov J.K.</b> Qayta ishlangan polietilen asosidagi kompozitlarning mexanik xossalariга somon tolalaring miqdori va o'lchami ta'siri .....  | 96  |
| <b>Негматов С.С., Мусабеков Д.Х., Исмаилов Р.И., Раупова Д.Н., Рахимов Х.Ю.</b> Проведение опытно-производственные испытания разработанных композиционных химических деэмульгаторов для обезвоживания и обессоливания нефти в условиях ООО «Ферганский НПЗ» ..... | 99  |
| <b>Абдувалиева К.Х.</b> Экологические аспекты интенсификации процесса извлечения платиноидов из техногенного сырья .....  | 102 |
| <b>Сайназаров А.М., Маткаримов С.Т., Мухаметджанова Ш.А., Носирходжаев С.К.</b> Микроструктурное и фазовое исследование шлака донной корки кислородно-взвешенной плавки меди на стадии шлакоотвода .....  | 103 |

#### 5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов

|   |     |
|---|-----|
| <b>Qarshiyev H.K., Xasanov A.S., Murashkeyevich S.M., Mirzanova Z.A.</b> Eritmadan kobaltni oksidlab-cho'ktirishning zamonaviy holati va oksidlab cho'ktirishga ta'sir etuvchi omillarni tadqiq qilish..... | 107 |
| <b>Во'rixonov B.X., Ahmadova R.S., Tojimuhamedov H.S., Panjiyev A.X.</b> Etilenxlorgidrin asosida to'rtlamchi ammoniy tuzlari sintezi va ularni xitozan bilan modifikatsiyasi .....                         | 113 |
| <b>Сидрасулиева Г.Б., Каттаев Н.Т., Акбаров Х.И.</b> Синтез, идентификация и морфология поверхности нанокompозита O-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO .....  | 116 |
| <b>Мнажов А.Н., Абылова А.Ж.</b> Қорақалпоғистон республикаси устурт текислиги гипс минералларининг кимёвий, физик-кимёвий таҳлил натижалари .....  | 120 |