

**ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALARI INSTITUTI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALARI INSTITUTI**

**TULAGANOV SARDOR ANVAROVICH**

**TEXNOGEN XOMASHYODAN NANODISPERSLI AMORF  
KREMNIY DIOKSIDINING SINTEZI VA FIZIK-KIMYOVIY  
XOSSALARI**

**01.04.12 – Nanomateriallar fizikasi va texnologiyasi**

**Texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi  
AVTOREFERATI**

**Toshkent-2024**

**Texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati  
mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)  
по техническим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)  
on technical sciences**

**Tulaganov Sardor Anvarovich**

Texnogen xomashyodan nanodispersli amorf kremniy dioksidining sintezi va fizik kimyoviy xossalari..... 3

**Тулаганов Сардор Анварович**

Синтез и физико-химические свойства нанодисперсного аморфного диоксида кремния из техногенного сырья..... 21

**Tulaganov Sardor Anvarovich**

Synthesis and physicochemical properties of nanodispersed amorphous silicon dioxide from technogenic raw materials..... 41

**E'lon qilingan ishlar ro'yhati**

Список опубликованных работ  
List of published works..... 45

**ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALARI INSTITUTI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH  
ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALARI INSTITUTI**

**TULAGANOV SARDOR ANVAROVICH**

**TEXNOGEN XOMASHYODAN NANODISPERSLI AMORF  
KREMNIY DIOKSIDINING SINTEZI VA FIZIK-KIMYOVIY  
XOSSALARI**

**01.04.12 – Nanomateriallar fizikasi va texnologiyasi**

**Texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi**

**AVTOREFERATI**

**Toshkent-2024**

**Texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.1.PhD/T4357 raqam bilan ro'yxatga olingan.**

**Dissertatsiya O'zR FA Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutida bajarilgan.**

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus va ingliz (rezume)) Ilmiy kengash veb- sahifasida ([www.iplt.uz](http://www.iplt.uz)) hamda «ZiyoNet» axborot-ta'lim portalida ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Kurbanov Mirtemir Shodiyevich**  
Texnika fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Ziyamuxamedova Umida Alijonovna**  
Texnika fanlari doktori, professor

**Maxmanov Urol Kudratovich**  
fizika-matematika fanlari doktori, kat.i.x.

**Yetakchi tashkilot**

**Islom Karimov nomidagi Toshkent Davlat  
Texnika Universiteti**

Dissertatsiya himoyasi Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 raqamli ilmiy kengashning 2024 yil «6» dekabr soat 16-00 dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100125, Toshkent shahri, Do'rmon yo'li ko'chasi, 33-uy. Tel./faks: (99871) 262-32-54, e-mail: [info@iplt.uz](mailto:info@iplt.uz), Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti majlislar zali).

Dissertatsiya bilan Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (7 raqam bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 100125, Toshkent shahri, Do'rmon yo'li ko'chasi, 33-uy. Tel: (99871) 262-31-69.)

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil «22» noyabr kuni tarqatildi.  
(2024 yil «22» noyabrdagi 7 raqamli reestr bayonnomasi)



**X.B. Ashurov**  
Ilmiy daraja beruvchi  
Ilmiy kengash raisi, texnika fanlari  
doktori, professor

**I.D. Yadgarov**  
Ilmiy daraja beruvchi  
Ilmiy kengash ilmiy kotibi,  
f.-m.f.d., professor

**U.K. Maxmanov**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash  
qoshidagi ilmiy seminar raisi  
f.-m.f.d., katta ilmiy xodim

## KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiya annotasiyasi)

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va ahamiyati.** Jahonda bugungi kunda nanoo'lchamdagi amorf kremniy dioksidi ( $\text{SiO}_2$ ) qishloq xo'jaligida, tibbiyotda, sanoatning turli tarmoqlarida, shuningdek, nano va mikro o'lchamli  $\text{SiO}_2$  zarralari rezina, plastmassa, sun'iy teri ishlab chiqarishda to'ldiruvchi sifatida va lak-bo'yoq mahsulotlari (bo'yoqlar, yelimlar, gellar va germetiklar)da to'ldiruvchi sifatida qo'llanilmoqda. Bundan tashqari, amorf xolatdagi nanodispersli  $\text{SiO}_2$  sirt strukturasi samarali xususiyatlari sabab tibbiyot, farmatsevtika va boshqa sohalarda keng qo'llaniladigan juda yaxshi sorbent hisoblanadi. Ushbu material mikroelektronikada izolyatsiyalovchi qatlam sifatida hamda issiqlikka chidamli materiallar, gidrofob qoplamalar yaratishda va oziq-ovqat mahsulotlarining barqarorligini saqlashda muhim xomashyo bo'lganligi sabab sanoatda jiddiy ehtiyojni hosil qilmoqda.

Dunyoda nanoo'lchamli kremniy dioksidiga bo'lgan ehtiyoj ortib borishi bilan, yangi turdagi xomashyo, jumladan, texnogen xomashyoni izlash va ularni iqtisodiy jihatdan samarali amorf nanoo'lchamdagi kremniy dioksidi sintez qilish uchun ratsional usullarda qayta ishlash ustivor vazifalardan biri hisoblanmoqda. Bundan tashqari, mavjud texnologiya bo'yicha amorf  $\text{SiO}_2$  sintezi ko'p tonnalik tabiiy xomashyodan foydalanishga asoslangan bo'lib, bunda ko'plab zararli reagentlarning qo'llanilishi, yuqori energiya iste'molini talab qilishi sababli texnogen xomashyodan foydalanib resursni tejaydigan texnologiyalarni ishlab chiqishga qaratilgan ilmiy tadqiqotlar dolzarb hisoblanadi.

O'zbekistonda ilm-fan rivojiga, zamonaviy nanotexnologiyalarni ishlab chiqishga va yangi nanomateriallar olishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Shu munosabat bilan, har yili ortib borayotgan metallurgiya texnogen chiqindilarini qayta ishlash va ulardan iqtisodiyotimiz uchun zarur bo'lgan qimmatbaho mahsulotlar, jumladan, nanomateriallar olish hamda ularning fizik-kimyoviy xususiyatlarini har tomonlama o'rganish va qo'llanilish mumkin bo'lgan sohalarni aniqlash bo'yicha ratsional texnologiyalarni ishlab chiqish muhim ahamiyat kasb etmoqda.

Ushbu dissertatsion tadqiqot O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi "2022-2026 yillarda yangi O'zbekistonni rivojlantirish strategiyasi to'g'risida"gi PF-60-sonli Farmoni, 2017-yil 17-fevraldagi "Fanlar akademiyasi faoliyatini yanada takomillashtirish, ilmiy-tadqiqot ishlarini tashkil etish, boshqarish va moliyalashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PF-2789-sonli Farmoni va 2019-yil 22-avgustdagi "Xo'jalik va maxsus sohalarda energiya samaradorligini oshirish, energiyani tejash texnologiyalarini joriy etish va qayta tiklanadigan energiya manbalarini rivojlantirish bo'yicha tezkor choralar to'g'risida"gi PF-4422-sonli Farmonlarida belgilangan vazifalarning amalga oshirilishiga ma'lum darajada hissa qo'shadi.

**Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi.** Mazkur dissertatsiyaning tadqiqot ishlari O'zbekiston Respublikasida ilm-fan va texnologiyalar rivojlanishining "Fizika, astronomiya, energetika va mashinasozlik" yo'nalishlariga muvofiq amalga oshirildi.

**Muammoning o'rganilganlik darajasi.** Hozirda eng keng qo'llaniladigan pirogen kremniy dioksidi nanozarrasi maxsus kimyoviy xomashyo –  $\text{SiCl}_4$  ning vodorod-kislород alangasida yuqori haroratli gidrolizi yo'li bilan sintez qilinadi, bu esa katta energiya talab qiluvchi va ekologik jihatdan xavfli usuldir. Muammoni hal qilish uchun resurs va energiya tejankor hamda ekologik xavfsiz texnologiyalarni, xususan, texnogen chiqindilar, ishlab chiqarish va qishloq xo'jaligi qo'shimcha mahsulotlaridan foydalanishga asoslangan sintez usullarini ishlab chiqish bo'yicha tadqiqotlar olib borilmoqda.

E.D. Hyde (Avstraliya), G. Singh (Hindiston), H.B. Dizaji (Germaniya), Q. Wang (Xitoy), D.P. Sharma (Hindiston), Zh. Yuan (Kanada) va D. Dhaneswara (Indoneziya) ishlarida amorf kremniy dioksidini suyuq fazada sintez qilish usullarining istiqbollari haqidagi xulosalar keltirilgan. Bu usullar iqtisodiy jihatdan ustunlikka ega bo'lib, yuqori haroratli gaz usullariga qaraganda kamroq energiya talab qiladi. Tadqiqotlarda resursni tejaydigan va ekologik xavfsiz sintez texnologiyalari taklif qilingan bo'lib, guruch po'chog'i, mis ishlab chiqarish chiqindilari, issiqlik elektr stansiyalari kuli, turli o'simliklar, bambuk barglari va hokazolardan foydalanilgan. IQ-Furye spektrlari texnogen xomashyo yoki o'simliklardan sintez qilingan kremniy oksidining tipik spektrlari bilan o'xshash, ammo OH-guruhi intensivligi bilan farq qiladi, bu suv miqdori bilan bog'liq. Kremniy oksidi qizdirilganda, fizik jihatdan bog'langan suv chiqariladi va silanol ( $\text{Si-OH}$ ) guruhlarini kondensatsiyalanib, siloksan ( $\text{Si-O-Si}$ ) guruhlarini hosil qiladi. O'tkazilgan tadqiqotlarda fizik jihatdan sorbsiyalangan suvni to'liq chiqarib, ammo silanol guruhlarini saqlab qoladigan aniq harorat darajasi haqida bir xulosaga kelingan emas.

V. Gun'ko, V. Zarko, A. Chuyko, E. Pakhlov (Ukraina) yuqori dispersli kremniy ikki oksidlarini gaz va suyuq muhitlarda o'rganishdi. Ular pirogen kremniy oksidining morfologiyasi va sirt strukturasi tabiatining suvli dispersiyalardagi xususiyatlariga ta'sir qilish qonuniyatlarini aniqladilar. Solishtirma sirt maydoni  $S_{\text{BET}}$  qiymati kamayishi bilan birlamchi zarralarning agregatsiyasi va adsorbsion sig'imi kamayishi ko'rsatilgan. Suv adsorbsiyasi  $S_{\text{BET}}$  qiymati ortishi bilan oshadi, ammo sirt gidroksillari (OH) uchun teskari effekt kuzatiladi. Kremniy oksidining erish tezligi  $S_{\text{BET}}$  qiymati va pH oshishi bilan ortadi. Biroq, sirt zaryadi zichligi va zeta-potensial moduli  $S_{\text{BET}}$  qiymati kamayishi bilan ortadi.

L. Khouchaf (Fransiya), Kh. Boulahya (Ispaniya), Nicolopoulos (Belgiya) va P.P. Das (Ispaniya) ishlarida kremniy oksidining nanostrukturallari va uning gidrotermal reaksiyalari turli vaqt oralig'ida o'rganildi. Si-OH guruhlarining zarralar sirt strukturasi hosil bo'lishi amorf kremniy oksidining nanostrukturallari va nanog'ovaklarining kattalashishi bilan birga kelishi aniqlandi. Olingan materialning amorf tabiati va yuqori burchaklar tomon siljigan keng diffuz pik tezlashtirilgan ishqoriy-kremniy reaksiyasi bilan ishlov berilgan materialning reaksiya vaqti oshishi tufayli kuzatildi.

Ko'plab tadqiqotlarga qaramay, mavjud amorf nanoo'lchamdagi kremniy dioksidini sintez qilish texnologiyalari hali ham katta energiya talab qiluvchi, ko'p mehnat talab qiluvchi, ekologik jihatdan xavfli, maxsus xomashyo va ko'p

reagentlarni talab qiluvchi usullardir. Bu shuni anglatadiki, ushbu materialni sintez qilishning samarali texnologiyalarini ishlab chiqish va uning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganish, bu xususiyatlar sintez usuli, sharoitlari va boshlang'ich xomashyo turiga katta darajada bog'liq bo'lgan holda, yetarli darajada o'rganilmagan, shu sababli ushbu dissertatsiya tadqiqotlari ushbu masalaga bag'ishlangan.

**Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan ilmiy tadqiqot muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya ishi Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutining ilmiy-tadqiqot ishlar rejasiga muvofiq, Institutning 2021-yilgi ilmiy-tadqiqot dasturi doirasida "Mahalliy xomashyo asosida nanotexnologiya materiallari va iqtisodiyot tarmoqlarida qo'llanilishi uchun berilgan xususiyatlarga ega kremniy birikmalarining mikro va nanozarralarini sintez qilish texnologiyasini rivojlantirish" mavzusidagi tadqiqotlar va 2020-2023 yillarga mo'ljallangan №FZ-201907045 "Olmaliq KMK shlaklaridan rangli va qimmatbaho metallarni ajratib olish uchun tajriba-sanoat uskunasi yaratish" ilmiy loyihasi doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi:** metallurgiya sanoatining texnogen xomashyosidan amorf kremniy dioksidining nanozarralarini sintez qilishning samarali usulini ishlab chiqish, shuningdek, uning fizik-kimyoviy xususiyatlarini pirogen kremniy oksidi bilan solishtirish orqali o'rganish va aniqlashdir.

**Tadqiqotning vazifalari:**

ftorammoniy texnologiyasi asosida metallurgik texnogen xomashyodan yuqori dispersli amorf kremniy dioksidini sintez qilish metodikasini ishlab chiqish;

kremniy tarkibli texnogen xomashyoni qayta ishlash uchun tajriba-sanoat uskunasi ishlab chiqish, yaratish va sinovdan o'tkazish, shuningdek, ushbu uskunani "Olmaliq KMK" mis ishlab chiqarish shlaklari va "O'zmetkombinat" AJ ferrosilitsiy ishlab chiqarish mikrokremnizemi kabi metallurgik texnogen chiqindilardan yuqori dispersli kremniy dioksidini ajratib olish uchun qo'llash;

taklif etilayotgan texnologiya bo'yicha yuqori sifat va maksimal SiO<sub>2</sub> chiqishini ta'minlaydigan yuqori dispersli amorf kremnizemni sintez qilishning optimal sharoitlarini aniqlash;

foydalanilgan boshlang'ich xomashyo turiga qarab sintez qilingan SiO<sub>2</sub> zarralarining o'lchamlari bo'yicha taqsimoti, o'ziga xos sirt strukturasi va g'ovakligini o'rganish;

metallurgik texnogen xomashyodan sintez qilingan kremnizemlarning morfologiyasi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xususiyatlarini kompleks o'rganish va ularni A-60 markali pirogen kremnizem xususiyatlari bilan solishtirish;

texnogen chiqindilardan sintez qilingan yuqori dispersli kremniy dioksidi zarralarining suvli muhitdagi xususiyatlarini, shu jumladan suv muhitining pH darajasining elektrokinetik potensialga, agregatsion va adsorbsion xususiyatlariga ta'sirini aniqlash.

**Tadqiqotning ob'ekti** – Olmaliq KMKning mis eritish ishlab chiqarishidagi metallurgik texnogen kremniy tarkibli chiqindilar va "O'zmetkombinat" AJning ferrosilitsiy ishlab chiqarish chiqindilaridir. Metallurgik texnogen xomashyoni qayta

ishlash uskunasi va uning optimal ishlash rejimlari, shuningdek, sintez qilingan nanodispers amorf kremniy dioksidi tadqiqot ob'ektlaridir.

**Tadqiqot predmeti** – texnogen xomashyoni ftorid usuli bilan qayta ishlash va suyuq fazada amorf kremniy oksidini sintez qilishning fizik-kimyoviy jarayonlari, shuningdek, sintez qilingan amorf kremniy dioksididir.

**Tadqiqotning usullari.** Dissertatsion ishni bajarishda elektron mikroskopiya (SEM va TEM), rentgen difraksiyasi, infraqizil spektroskopiya, lazer korrelyatsion spektroskopiya, induktiv bog‘langan plazma mass-spektrometriyasi (ISP), Brunauer–Emmett–Teller (BET) usuli, dasturlashtirilgan harorat desorbsiyasi mass-spektrometriyasi, termik tahlil va mikrokalorimetriya metodlaridan foydalanildi.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi:**

metallurgik texnogen kremniy tarkibli xomashyodan nanoo‘lchamli amorf kremniy dioksidini sintez qilish uchun yangi uskuna ishlab chiqildi. Ishlab chiqilgan uskunaning yangiligi shundaki, uning sublimatsiya jarayoni zonasi ikkita qismdan iborat bo‘lib, har biri mustaqil harorat nazorati va xomashyoni harakatlantirish tizimiga ega. Hosil bo‘lgan gazlar sublimatorning boshlang‘ich qizdirish zonasidan chiqariladi, kremniy tarkibli gazning desublimatsiyasi esa alohida sovutish kamerada amalga oshiriladi;

ammoniy geksaftorsilikatning gidroliz jarayoni samaradorligi uning eritmadagi konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘lib, maksimal SiO<sub>2</sub> ajratib olish uchun optimal texnologik rejim ammoniy geksaftorsilikati konsentratsiyasi 3 % bo‘lganida samaradorligi yuqori bo‘lishi aniqlandi;

birinchi marta kompleks tadqiqotlar asosida metallurgik texnogen xomashyodan sintez qilingan amorf xolatdagi kremniy dioksidi zarralarining fizik-kimyoviy xususiyatlari pirogen kremnizem bilan solishtirganda o‘ziga xos xususiyatlari aniqlandi;

suvli muhitdagi ammoniy geksaftorsilikat konsentratsiyasi 3 dan 20 % gacha oshganda, sintez qilingan kremnizem zarralarining samarali diametri 4 baravar oshishi aniqlandi;

kremniy dioksidi zarralarining effektiv diametri suv muhitining pH darajasiga bog‘liq bo‘lib, SiO<sub>2</sub> zarralarining eng kuchli aglomeratsiyasi kislotali muhitda (pH 2,38-2,54) kuzatilishi, hamda bu yerda hosil bo‘ladigan aglomeratlar ishqorli muhitdagiga qaraganda 4 baravar yirik bo‘ladi, bu holat A-60 markali pirogen kremnizem uchun 2 baravar kam ekanligi aniqlandi;

birinchi marta taklif qilingan texnologiya bo‘yicha metallurgik texnogen xomashyodan sintez qilingan materiallarning kation va anion bo‘yoqlarga nisbatan turli sorbsion xususiyatlarga ega bo‘lishi mumkinligi aniqlandi, bu zarralar sirt strukturasi turli zaryadga ega ekanligidan dalolat beradi.

**Tadqiqotning amaliy natijalari:**

ftorammoniy texnologiyasiga asoslangan metallurgik texnogen kremniy tarkibli chiqindilarni qayta ishlash va amorf kremniy dioksidi nanozarralarini sintez qilish uchun yangi tajriba-sanoat uskunasi ishlab chiqildi va tayyorlandi;

metallurgik texnogen xomashyoni qayta ishlash va undan yuqori tozalikdagi (99,97%) nanodispers amorf kremniy oksidini sintez qilishning iqtisodiy samarali

usuli ishlab chiqildi. Ushbu usulda jarayonning maksimal harorati 400 °C dan oshmaydi va qayta tiklanadigan bitta reagentdan foydalaniladi;

metallurgik texnogen xomashyo asosida nanodispers amorf kremniy oksidini sintez qilish uchun maksimal samaradorlikni ta'minlovchi optimal sharoitlar taklif etildi;

qo'llanilish sohalarini aniqlash uchun kremniy oksidi nanozarralarining fizik-kimyoviy xususiyatlari sintez usuli va sharoitlari hamda ishlatilgan xomashyo turiga bog'liq ekanligi aniqlandi.

**Tadqiqot natijalarining ishonchliligi** zamonaviy standartlashtirilgan usullar va qo'shimcha tadqiqot usullarini qo'llash, yuqori aniqlikdagi asboblardan foydalanish, shuningdek, aniq statistik natijalar olish uchun eksperimental ma'lumotlarning borligi bilan asoslanadi. Natijalarning ishonchliligi, shuningdek, zamonaviy eksperimental texnologiyani qo'llash va olingan natijalar va boshqa mualliflarning ma'lumotlari bilan muvofiqligiga asoslanadi.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Tadqiqot natijalarining *ilmiy ahamiyati* texnogen kremniy tarkibli xomashyolarni qayta ishlash uchun yangi qurilmani yaratish va uning ilmiy asoslanishida, ftorid ammoniy bilan o'zaro ta'sir mexanizmi, ammoniy geksaftorosilikatining sublimatsiya va gidroliz jarayonining kinetikasini ishlab chiqishdadir, bu esa yuqori tozalikdagi nanodispers amorf kremniy dioksidini sintez qilish imkonini beradi. Turli texnogen xomashyolardan olingan kremniy oksidi nanozarralarining fizik-kimyoviy xususiyatlarini pirogen kremniy oksidi bilan solishtirish va ularning suvli muhitdagi xossalari o'rganish amorf kremniy oksidining tabiati haqida chuqurroq tushunchaga ega bo'lish uchun keng qamrovli nazariy tadqiqotlar o'tkazish imkonini beradi.

Tadqiqot natijalarining *amaliy ahamiyati* shundaki, ishlab chiqilgan texnologiya har qanday qattiq kremniy tarkibli xomashyoni qayta ishlash va undan nanodispers kremniy oksidini sintez qilish uchun qo'llanilishi mumkin. Olingan amorf kremniy dioksidini nanozarralari turli sanoat tarmoqlarida, tibbiyot va farmatsevtika sohalarida hamda qishloq xo'jaligida qo'llanilishi mumkin.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Texnogen xomashyodan nanodispers amorf kremniy dioksidini sintez qilishning samarali usuli va uning fizik-kimyoviy xususiyatlari bo'yicha tadqiqot natijalari:

metallurgik shlaklarni qayta ishlash uskunasi uchun O'zbekiston Respublikasi Intellektual mulk agentligining foydali modelga patenti olindi (№ FAP 01956, 2022 y.). Natijada, metallurgik shlaklarni qayta ishlash uchun yangi uskuna texnogen xomashyo bilan ftorid ammoniy aralashmasining suyuq va yopishqoq holda qurilma devorlariga yopishib qolishini oldini olishga, shuningdek, reaksiya natijasida hosil bo'ladigan gazlarning absorberga chiqishini yaxshilashga imkon berdi;

metallurgik shlaklarni qayta ishlash uskunasi uchun O'zbekiston Respublikasi Intellektual mulk agentligining foydali modelga patenti olindi (№ FAP 02256, 2023 y.). Natijada, metallurgik shlaklarni qayta ishlash uchun yangi uskuna sublimatsiya bo'limidan gazlar va suv bug'larini chiqarib yuborish, ftorlash jarayonining boshlang'ich bosqichida yuzaga keladigan jarayonni vizual kuzatish va nazorat

qilish hamda texnogen xomashyoni qayta ishlash jarayonining xavfsiz sharoitlarini optimallashtirish imkonini berdi.

**Tadqiqot natijalarining aprobeasiyasi.** Mazkur tadqiqotning natijalari 18 ta xalqaro ilmiy-texnik va ilmiy amaliy anjumanlarda aprobeasiyadan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.**

Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 26 ta ilmiy ish chop etilgan, shundan, 2 ta O'zbekiston Respublikasi patentlari, O'zbekiston Respublikasi Oliy Attestatsiya Komissiyasining dissertatsiyalarning asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta, jumladan 4 ta xorijiy va 2 ta respublika ilmiy jurnallarda nashr etilgan.

**Dissertatsiya tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibiy tuzilishi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 117 betni tashkil etadi, 51 ta rasm, 12 ta jadval va 1 ta ilova qo'shimcha qilinadi.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiya **kirish** qismida dissertatsiya mavzusining ahamiyati va dolzarbligi asoslab berilgan. Tadqiqotning maqsadi va vazifalari aniqlangan, tadqiqot ob'yekti, predmeti va usullari haqida ma'lumot keltirilgan. Olingan natijalarning ilmiy yangiligi va ilmiy-amaliy ahamiyati ta'riflangan. Ushbu natijalarning ishonchiligi, ularning amaliyotga tatbiq qilinishi, ishning aprobeasiya natijalari hamda dissertatsiya tuzilishi haqida ma'lumot berilgan.

**Dissertatsiyaning birinchi bobida** zamonaviy adabiyotlar asosida nanodispers amorf kremniy dioksidi  $\text{SiO}_2$  sintezi va uning fizik-kimyoviy xususiyatlari sohasidagi ilmiy tadqiqotlarning holati tahlil qilingan, shuningdek, ushbu sohadagi mavjud muammolar bayon etilgan.

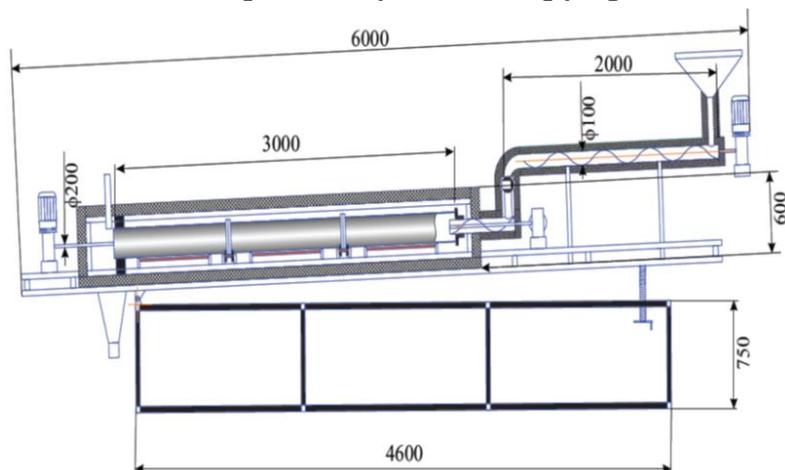
**Ikkinchi bob «Boshlang'ich materiallarning xususiyatlari va tadqiqot usullari»** dissertatsiyada ishlatilgan asosiy boshlang'ich materiallarning xususiyatlari haqida ma'lumot beradi: texnogen chiqindilar — Olmaliq KMK mis shlaklari, mikrosilikat — yuqori dispers texnogen chiqindilar, «Uzmetkombinat» AJ ning F65 markali ferrosilikon ishlab chiqarish chiqindilari, ftorlovchi reagent — ftorid ammoniy ( $\text{NH}_2\text{F}$ ), A-60 markali pirogen  $\text{SiO}_2$  va bo'yoqlar — metilen ko'k (MK) va Kongo qizil (KQ). Shuningdek, boshlang'ich materiallar va yuqori dispers  $\text{SiO}_2$  namunalari o'rganish usullari ham tavsiflangan.

Kremniy tarkibli texnogen xomashyoni qayta ishlashning ftorid usuli bayon etilgan. Bu usulning muhim qismi  $\text{NH}_4\text{F}$  eritmalarining  $\text{SiO}_2$  bilan samarali o'zaro ta'siridir, natijada kremniy tarkibli birikma — ammoniy geksaftorsilikati (GFSA) —  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  hosil bo'ladi.

Ushbu moddani sublimatsiya, desublimatsiya va ammiakli suv eritmasida gidroliz jarayonlari asosida amorf yuqori dispers  $\text{SiO}_2$  sintezi amalga oshiriladi.

Ko'rsatilganki, texnologiyada ishlatiladigan yagona reagent ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) yangi  $\text{SiO}_2$  sintez qilish uchun jarayonning boshiga qaytariladi va jarayonning maksimal harorati  $400\text{ }^\circ\text{C}$  dan oshmaydi, bu esa qo'llanilayotgan texnologiyaning muhim afzalligi hisoblanadi.

**Uchinchi bob «Texnogen xomashyodan nanodispers amorf kremniy dioksidi sintez qilish uchun tajriba-sanoat qurilmasini ishlab chiqish va texnologik jarayon xususiyatlarini o‘rganish»** mavzusiga bag‘ishlangan bo‘lib, unda tajriba-sanoat qurilmasining (keyingi o‘rinlarda - qurilma) asosiy talablari, tajriba asosida ishlab chiqilgan va tayyorlangan eksperimental qurilma, uning yig‘ish bosqichlari va ishlash prinsipi tasvirlangan. Qurilmaning umumiy konstruksiyasi ishlab chiqilganda mavjud analoglarining kamchiliklari, iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiqlik va ekologik xavfsizlik inobatga olingan. Belgilangan talablar asosida qurilma aylanuvchi qiya pech shaklida loyihalashtirilgan (1-rasm).



**1-rasm.** Kremniyli texnogen xomashyoni ftorlash va GFSA sublimatsiyasi uchun ishlab chiqilgan aylanuvchi qiya pechning sxemasi.

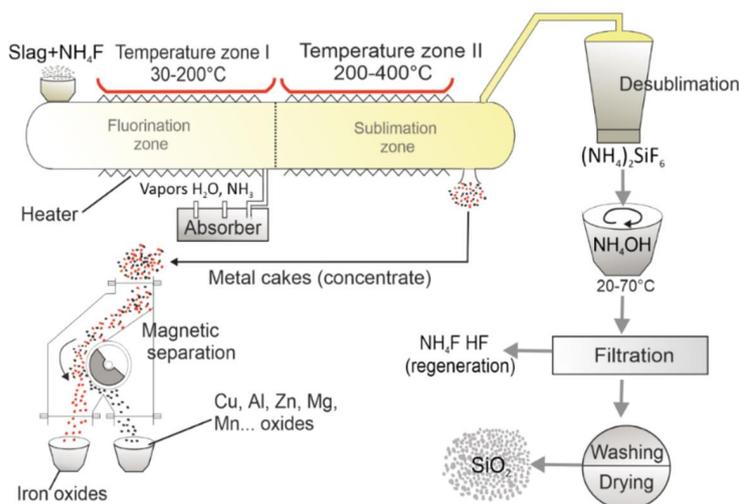
Xomashyoni ftorlash samaradorligini oshirish uchun qayta ishlanayotgan aralashmani eng past tezlikda qizdirish amalga oshiriladi. Bu jarayonni past haroratlarda o‘tkazishga, energiya sarfini kamaytirishga va GFSA ni uchuvchan bo‘lmagan aralashmalardan tozalash samaradorligini oshirishga imkon beradi.

Aylanuvchi qiya pech 2 qismdan iborat: ftorlash pechi va sublimatsiya pechi. Pechlar gorizontal tarzda o‘rnatilgan, bunda ftorlash pechi aylantirilmaydi va xomashyoni pech bo‘ylab harakatlanishi ichiga o‘rnatilgan shnek yordamida amalga oshiriladi, shnekni 850 Vt quvvatli elektromotor boshqaradi. Ftorlash pechining oxirida xomashyo ftorlashdan keyin sublimatsiya pechiga tushiriladi, bu pech tayanchlarda o‘rnatilgan aylanuvchi trubadan iborat. Ftorlash pechida xomashyoni harakatlantirish tezligi shnekning aylanish tezligi orqali boshqariladi.

Texnogen xomashyoni qayta ishlash va ftorid texnologiyasi yordamida amorf  $\text{SiO}_2$  ni sintez qilish umumiy jarayoni sxemasi (2-rasm) quyidagi bosqichlarni o‘z ichiga oladi: boshlang‘ich xomashyoni ammoniy ftoridi- $\text{NH}_4\text{F}$  bilan maydalash va aralastirish;  $\text{NH}_4\text{F}$  va shlakdan iborat aralashmani qizdirish va aralastirish; GFSA sublimatsiyasi va desublimatsiyasi, shuningdek, uning ammiak eritmasida gidrolizini amalga oshirish; ammiak eritmasini filtrlash va  $\text{SiO}_2$  ni olish;  $\text{NH}_4\text{F}$  kristallizatsiyasi va uni texnologik jarayonning boshiga qaytarish;  $\text{SiO}_2$  ni quritish va kuydirish; (mis shlaki qayta ishlangan holda) qimmatbaho komponentlarning kollektiv konsentratini olish.

Qurilmaning sublimatsiya blokiga yangi texnik yechim ishlab chiqilgan bo‘lib, u kremniy tarkibli xomashyoni ftorid ammoniy bilan qizdirish jarayonida yuzaga keladigan muammolarni bartaraf etishga yo‘naltirilgan. Bu yechim xomashyo va yarim tayyor mahsulotlarning apparat devorlari hamda ularning harakatlanish va

aralashtirish moslamalari yuzasiga yopishib qolishini oldini oladi, shuningdek, reaksiyon gazlarni chiqarish samaradorligini oshiradi. Yangi texnik yechimning mohiyati shundan iboratki, sublimatsiya bo'limi ikki qismdan iborat: ftorlash amalga oshiriladigan harakatsiz qism va harakatlanuvchi qism. Harakatsiz qism xomashyoni yuklash va uni aralashtirish va harakatlantirish vositalariga ega truba shaklida ishlangan, bunda shnek silindrsimon valga o'rnatilgan prujinadan iborat. Harakatlanuvchi qism ham truba bo'lib, u qizdirish vositalari hamda o'zining uzun o'qi atrofida aylanishini ta'minlovchi mexanizmlarga ega. Aylanadigan truba katta diametrlilik boshqa, harakatsiz truba ichida koaksial joylashtirilgan va butun konstruktsiya germetik qilingan.



**2-rasm.** Texnogen xomashyoni qayta ishlash va ftorid texnologiyasi asosida yuqori dispersli amorf SiO<sub>2</sub> sintez qilish jarayonining sxematik tasviri.

Qurilmaning muhim qismi shundan iboratki, harakatsiz truba va katta diametrlilik truba orasida tashqaridan boshqariladigan to'siq o'rnatilgan. Bundan tashqari, harakatsiz truba qizdirilgan xomashyoni aylanadigan truba bo'shlig'iga tushirish uchun vizual kuzatish oynalariga ega, bu oyna germetik tarzda o'rnatilgan va uning bo'shlig'i xomashyoni qizdirish jarayonida chiqarilgan gazlarni absorberga yo'naltiruvchi uchta trubka bilan bog'langan. Qurilmaning yangi qismlari 3-rasmda ko'rsatilgan.



a) uchta kuzatuv oynasidan biri; b) xomashyoni qo'zg'almas trubadan aylanuvchi trubaga to'yuk orqali tushirish uchun dastakli teshik; c) kuzatuv oynalari ostiga germetik tarzda o'rnatilgan va qimirlamas truba tashqarisida joylashgan bo'shliqlar bilan, bir tomondan, ulanadigan quvurlar va boshqa tomondan, absorberning kirish quvurlari bilan bog'langan.

**3-rasm.** Aylanuvchi qiya pechining harakatsiz qismining yangi elementlari va bo'g'inlari.

Yangi qurilma Olmaliq KMK vakillari ishtirokida sinovdan o'tkazildi. Sinov natijalariga ko'ra, ishlab chiqilgan va tayyorlangan qurilma namunasi ishlashga yaroqli ekanligi, unda Olmaliq KMK mis shlaklaridan yuqori dispers SiO<sub>2</sub>

kukunlarini olish hamda rangli va qimmatbaho metallar konsentratini ajratib olish mumkinligi aniqlandi.

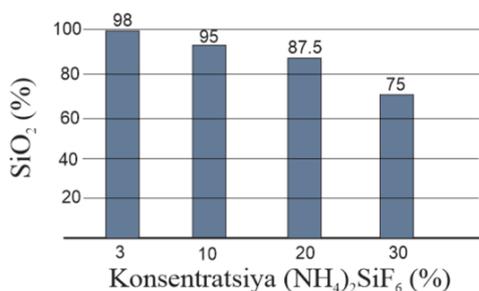
Tayyorlangan qurilmada texnogen xomashyodan yuqori dispers  $\text{SiO}_2$  sintezi jarayoni xususiyatlari o'rganildi.  $\text{SiO}_2$  sintezida GFSA ammiakli suv bilan 10–25% konsentratsiyada,  $\text{pH}=8\div 9$  da va  $25^\circ\text{C}$  haroratda ishlov berildi. Bunday sharoitlarda  $\text{SiO}_2$  ni optimal cho'ktirishga erishiladi, chunki GFSA ni 10% massadan kam bo'lgan eritmasi bilan ishlaganda, filtrlash qiyin bo'lgan qalin massa hosil bo'ladi, 25% massadan yuqori konsentratsiyada esa  $\text{SiO}_2$  chiqishi kamayadi, bu esa texnologiyaning iqtisodiy samaradorligiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Filtrlashdan keyin eritmadan  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ajratilib, yuqori tozalikdagi amorf  $\text{SiO}_2$  kukuni olinadi.

Tajriba natijalari shuni ko'rsatdiki, sintez qilingan  $\text{SiO}_2$  kukunlari yuqori disperslikka va 99,97 massadan kam bo'lmagan sof  $\text{SiO}_2$  ga ega. Bu ko'rsatkichlarga xomashyo va yarim tayyor mahsulotlarning qurilma devorlariga yopishib qolishi hamda sublimat gazlarining yo'qotilishining oldini olish, ftorlash jarayonida reaksion gazlarini olib tashlashni ta'minlash, jarayonni vizual nazorat qilish va sublimatsiyani boshqarish orqali erishildi.

Ammiak gidrolizining samaradorligi  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  qator omillarga bog'liq. Yakuniy natijaga ammiak va  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  konsentratsiyalari, jarayon davomiyligi va aralashtirish tezligi ta'sir qiladi. Tajribalar shuni ko'rsatdiki,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ning to'liq  $\text{SiO}_2$  ga aylanishi bo'yicha eng yaxshi natijalar ammiakning 20% konsentratsiyasida va jarayon davomiyligi kamida 0,5 soat bo'lganda erishiladi.

$\text{SiO}_2$  ni maksimal miqdorda olish, ya'ni 98% ga teng miqdorda GFSA ning 3% massalik konsentratsiyasi bilan erishilgan, bu ko'rsatkich  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ning 30% massalik konsentratsiyasi bilan 75 massagacha kamayadi (4-rasm). Shunday qilib,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  konsentratsiyasining gidroliz eritmasida 10 baravar oshishi  $\text{SiO}_2$  kukuni chiqishining 25% ga kamayishiga olib keladi.

Shunday qilib, metallurgiya ishlab chiqarishining kremniy tarkibli texnogen chiqindilarini qayta ishlash uchun yangi tajriba-sanoat qurilmasi ishlab chiqilib, tayyorlandi, u ftorammoniy texnologiyasiga asoslangan. Bu ishlanma texnogen xomashyodan nanoo'lchamdagi amorf  $\text{SiO}_2$  ni sintez qilish imkonini beradi va shu bilan birga mis shlaklaridan foydalanilganda, qimmatbaho metallar konsentratlarini olish mumkin. Xomashyoni qayta ishlash jarayonidagi maksimal harorat  $400^\circ\text{C}$  dan oshmaydi, yagona ishlatiladigan reagent –  $\text{NF}_4$  regeneratsiya qilinib, texnologik jarayon boshiga qaytariladi.



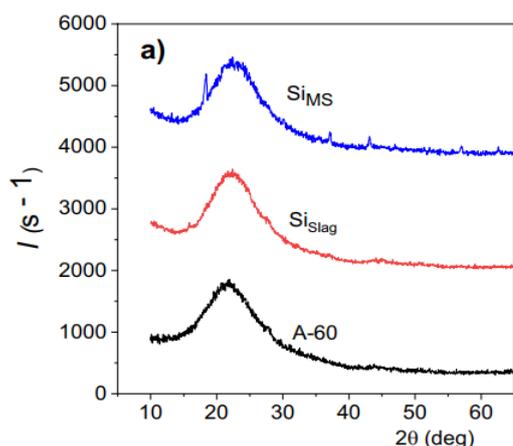
**4-rasm.** GFSA ning turli konsentratsiyalarida ammiak eritmasida gidroliz qilishda kremniy dioksidini ajratib olish darajasi.

**Dissertatsiyaning to'rtinchi bobida** metallurgiya ishlab chiqarishining texnogen chiqindilaridan sintez qilingan amorf  $\text{SiO}_2$  ning fizik-kimyoviy

xususiyatlari va ularning pirogen usuli bilan sintez qilingan  $\text{SiO}_2$  xususiyatlari bilan solishtirma tahliliga bag'ishlangan.

Skaner elektron mikroskop (SEM) usuli yordamida sintez qilingan amorf  $\text{SiO}_2$  zarralarining morfologik xususiyatlari ko'rsatildi, ya'ni ularga xos bo'lgan muayyan strukturaviy iyerarxiya. Birlamchi nanozarralar agregatlar (50–1000 nm o'lchamda) va ulardan kattaroq aglomeratlar ( $> 1$  mkm) hosil qiladi. Mis shlaklaridan olingan  $\text{Si}_{\text{slag}}$  namunalari uchun sintez jarayonida sferik zarralar va katta agregatlar hosil qilishi kuzatiladi. Mikrosilikatdan sintez qilingan  $\text{Si}_{\text{MS}}$  namunalari uchun esa mayda boshlang'ich zarralar sirt strukturasi yopishgan kichik zarralar ko'rinadi. Katta zarralar agregatlar va aglomeratlar hosil qiladi. Pirogen A-60  $\text{SiO}_2$  esa donador tuzilmalar va kattaroq agregatlar hosil qiladigan ancha kichik sferik zarralardan iborat zich aglomeratlar ko'rinadi.

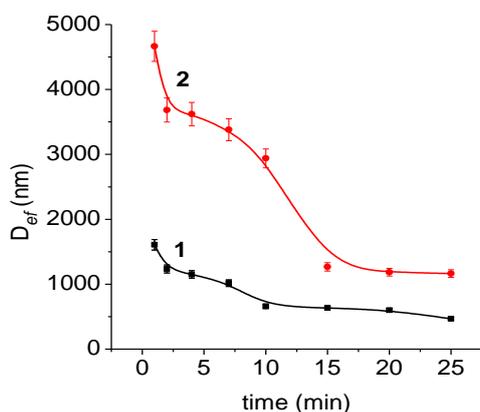
5-rasmda mis ishlab chiqarish texnologiyasidan olingan  $\text{SiO}_2$  kukunlarining rentgen difraktogrammalari va ferrosilitsiy ishlab chiqarish chiqindisi bo'lgan mikrosilikatdan olingan  $\text{SiO}_2$  keltirilgan. Difraktogramma uchun  $2\theta$  ning 25 darajasi atrofidagi keng cho'qqi umumiy bo'lib, bu namunada rentgen amorf materialning mavjudligi bilan bog'liq.



**5-rasm.** Nanoo'lchamli  $\text{SiO}_2$  zarralarining rentgen difraktogrammalari

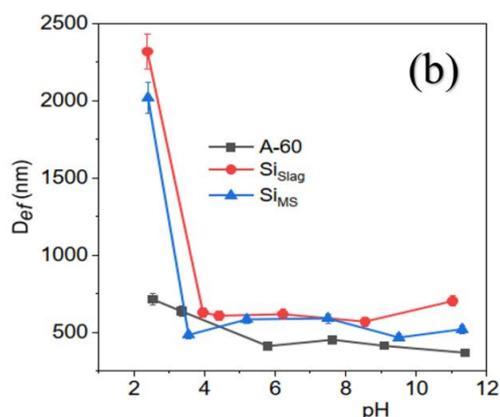
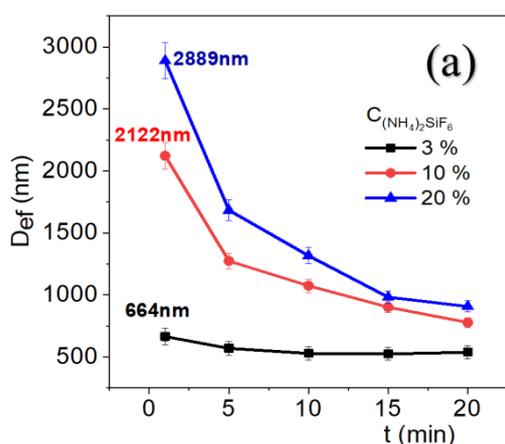
Olingan  $\text{SiO}_2$  zarralarining o'lchamlari bo'yicha taqsimoti tadqiqotlari shuni ko'rsatdiki, barcha taqsimotlar bimodal xarakterga ega bo'lib, agregatlardan (130–250 nm) va ularning aglomeratlaridan (1300 nm va 5400–5500 nm) iborat.  $\text{SiO}_2$  namunalari suv suspenziyalarini ultratovus yordamida 1 daqiqadan 25 daqiqagacha 20 kHz chastotada qayta ishlash vaqti o'lchamlar taqsimoti xarakteriga sezilarli ta'sir ko'rsatmagani aniqlandi. Shu bilan birga, ultratovushda ishlov berish vaqti 1 daqiqadan 25 daqiqagacha oshishi bilan zarra o'lchamlari deyarli ikki baravardan ko'proq kichraydi. Masalan, hajm bo'yicha 1300 nm dan 600 nm gacha va soni bo'yicha 220 nm dan 100 nm gacha, bu esa aglomeratlarning qisman parchalanishi bilan izohlanadi.

Effektiv diametr ( $D_{\text{ef}}$ ) zarralar o'lchamlarining qayta ishlash jarayonidagi o'zgarishini soddalashtirilgan holda baholash imkonini beradi. 6-rasmdan ko'rinib turibdiki, ultra tovush bilan ishlov berish vaqti 1 daqiqadan 25 daqiqagacha oshganda  $\text{SiO}_2$  ning  $D_{\text{ef}}$  kamayadi. Mis shlaklaridan olingan  $\text{SiO}_2$  namunasida  $D_{\text{ef}}$  qiymati (1600 nm dan 460 nm gacha) mikrosilikatdan olingan  $\text{SiO}_2$  namunasiga qaraganda ancha kichik ekanligi aniqlandi.



**6-rasm.** SiSlag (1) va SiMS (2) olingan SiO<sub>2</sub> kukunlarining suv muhitida ( $C_{SiO_2} = 1$  massa. %) zarralarning  $D_{ef}$  ning ultra tovush bilan ishlov berish vaqtiga bog'liqligi.

Sintez jarayonida  $(NH_4)_2SiF_6$  konsentratsiyasining o'zgarishi SiO<sub>2</sub> zarralarining suv suspenziyalaridagi  $D_{ef}$  ga ham ta'sir ko'rsatishi aniqlandi. GFSA konsentratsiyasi 3 % mass. bo'lganida,  $D_{ef}$  eng past qiymatiga ~660 nm yetgan, GFSA konsentratsiyasi 20 % ga oshirilganda esa zarralarning agregatsiyasi tufayli  $D_{ef}$  4 martadan ko'proqqa oshgan (7a-rasm).



**7-rasm.** (a)  $D_{ef}$  ning GFSA konsentratsiyasiga bog'liqligi ( $C_{SiO_2} = 1$  massa. %) (b) suv muhitining pH darajasiga bog'liqligi ( $C_{SiO_2} = 0,02$  massa. %).

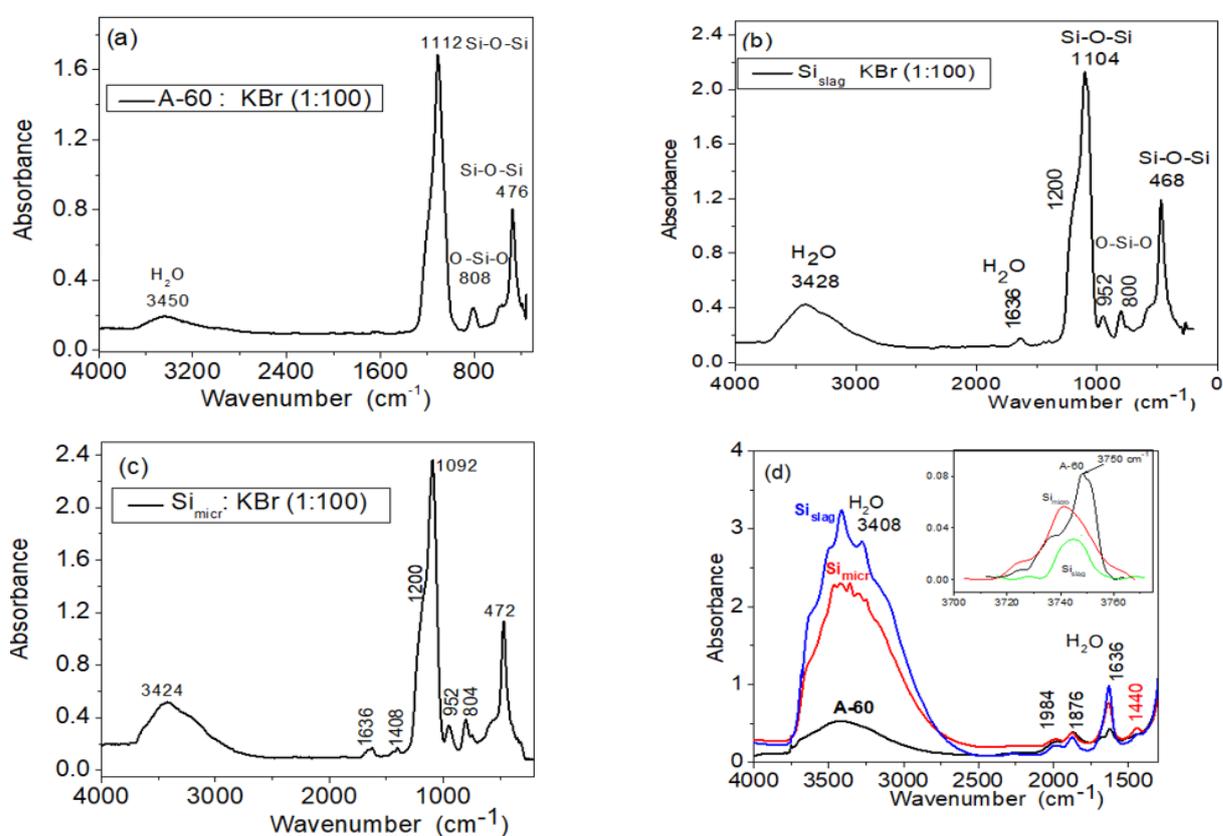
Ekspiriment natijalari zarra aglomeratlari uchun maksimal  $D_{ef}$  qiymatlarini pH 2,38-2,54 oralig'ida ko'rsatadi (7b-rasm), bu izoelektrik nuqtaga yaqin bo'lib, zarralar orasida elektrostatik itarilish yo'q bo'lgan holatdir. Ftorid usuli bilan sintez qilingan SiO<sub>2</sub> namunalarida kislotali muhitda aglomeratlar hajmining to'rt barobar oshishi, pirogen SiO<sub>2</sub> esa 1,7 marta ortishi kuzatiladi.

Muhit pH qiymatining kuchli ishqoriy sohalarga (pH 9-11) o'zgarishi SiO<sub>2</sub> zarralari  $D_{ef}$  qiymatlarida sezilarli o'zgarishlarga olib kelmaydi. Ehtimol, bu ishqoriy muhitda sirt gidroksillarining dissotsiatsiya jarayoni kuchayishi bilan bog'liq bo'lib, bu zarralar orasidagi elektrostatik itarilishni kuchaytiradi.

Barcha tadqiq qilingan namunalar uchun olingan IQ-Furye spektrlari (9-rasm) 468  $cm^{-1}$  (kuchli) va 800  $cm^{-1}$  (o'rtacha intensivlik) da Si-O-Si deformatsion tebranishlarini, shuningdek, Si-O-Si valent tebranishlarini 1000-1200  $cm^{-1}$  oralig'ida (8-a, b, c rasmlar) yutish chiziqlarini ko'rsatadi. Bu aniq chiziqlar SiO<sub>2</sub> ning reaksiya qobiliyatini tavsiflaydi.

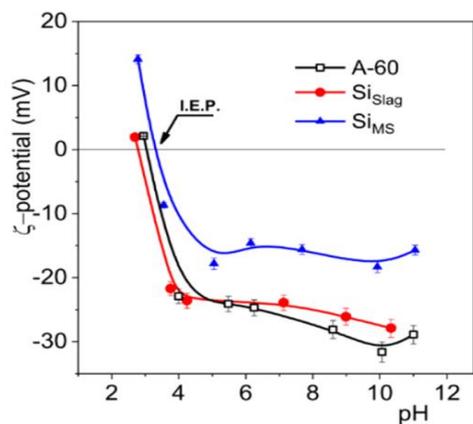
OH-guruhlar bilan bog'liq yutilish chiziqlari quyidagicha aniqlanadi: 1) 3740-3750  $cm^{-1}$  oralig'idagi chiziq izolyatsiyalangan sirt silanolarning Si-OH valent tebranishlariga mos keladi; 2) 3540-3550  $cm^{-1}$  oralig'idagi chiziq vitsinal

silanollarga (OH–OH, vodorod bog‘lari orqali bog‘langan qo‘shni OH-guruhlarining izolyatsiyalangan juftliklari) tegishli bo‘lishi mumkin; va 3) 3650-3715  $\text{cm}^{-1}$  oralig‘idagi keng chiziq zarra oralig‘idagi kontaktlar orqali silanollarga tegishli bo‘lib, ular sorbtsiyalangan suv molekulari bilan vodorod bog‘lari orqali bog‘langan. 1636  $\text{cm}^{-1}$  va 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  oralig‘idagi chiziqlar silanol guruhlariga tegishli bo‘lib, bu  $\text{Si}_{\text{slag}}$  va  $\text{Si}_{\text{MS}}$  namunalarda sezilarli darajada mavjud suvning borligini ko‘rsatadi, bu sintez sharoitlarining xususiyatlariga bog‘liq. 8-d rasmga keltirilgan 3750  $\text{cm}^{-1}$  oralig‘idagi yutilish chizig‘i ko‘rinib turibdi, bu asosiy sorbtsiya markazlariga –  $\text{SiO}_2$  sirt strukturasi teng taqsimlangan erkin silanol guruhlariga  $\equiv\text{Si-OH}$  mos keladi. Bu chiziqning intensivligi  $\text{Si}_{\text{slag}}$  va  $\text{Si}_{\text{MS}}$  namunalarda suvning yuqori miqdori tufayli ancha past.



**8-rasm.** A-60,  $\text{Si}_{\text{shlak}}$  va  $\text{Si}_{\text{MS}}$  namunalarning amorf dioksidlarining IQ spektrlari: a) KBr bilan 1:100 nisbatda, g) KBr siz, uzatishda olingan.

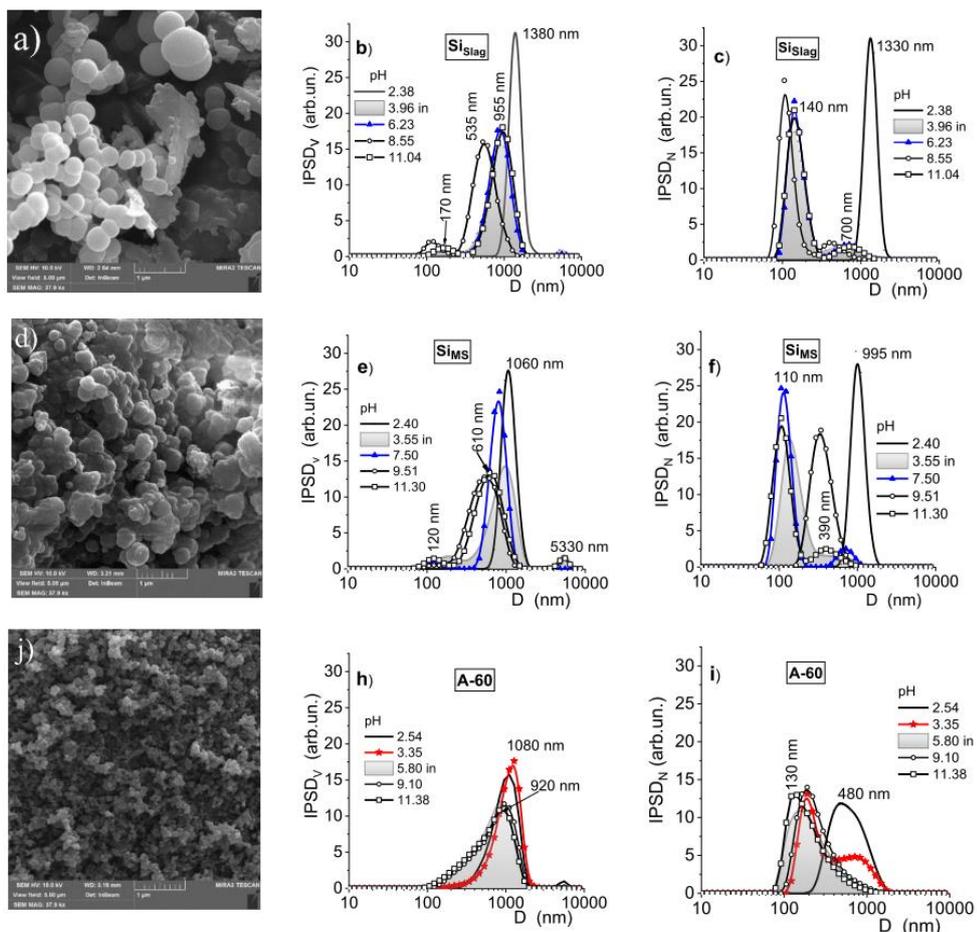
Tadqiqot shuni ko‘rsatdiki, o‘rganilgan  $\text{SiO}_2$  lari uchun  $\zeta$ -potensial kislotali muhitda (pH 2,70 - 2,78) +1,92 mV ( $\text{Si}_{\text{slag}}$  va A-60 uchun) va +14,1 mV ( $\text{Si}_{\text{MS}}$  uchun) ijobiy qiymatga ega. Muhitning pH qiymatini ishqoriy tomonga (12 gacha) o‘zgartirganda,  $\zeta$ -potensialning manfiy qiymatlari -0 dan -28,9 gacha ( $\text{Si}_{\text{slag}}$ , A-60) va -15,7 mV ( $\text{Si}_{\text{MS}}$ ) oralig‘ida kuzatiladi.  $\text{Si}_{\text{slag}}$ ning  $\zeta$ -potensialining pH qiymatiga bog‘liqligi deyarli A-60 uchun chiziq bilan mos keladi (9-rasm), lekin  $\text{Si}_{\text{MS}}$  namunasi uchun  $\zeta$ -potensial qiymati pH=5÷12 oralig‘ida nisbatan barqaror bo‘ladi.



**9-rasm.** A-60,  $Si_{Slag}$  va  $Si_{MS}$  kremniy dioksidlarining suv muhitidagi pH ga bog‘liq zeta-potensialini.

$\zeta$ -potensialning bunday xatti-harakati  $SiO_2$  sirt strukturasi adsorbsiyalangan ionogen gidroksillar va suv molekulari mavjudligi bilan izohlanishi mumkin, ular amfoter tabiati bilan ajralib turuvchi faol markazlar bo‘lib, suvli muhitda dissotsiatsiyalanish qobiliyatiga ega. Yuzadagi ionlashgan markazlarning zichligi sirtning o‘ziga xos zaryadiga javob beradi. Vodorod bog‘lari dissotsiatsiyalanmagan yuzaki markazlar (masalan,  $Si-OH$  guruhlari) ishtirokida yuzaga kelishi mumkin.

Ammiakning suvli eritmasida  $SiO_2$  sintez qilish natijasida alohida nanozarralar, ularning agregatlari va aglomeratlaridan iborat ierarxik tuzilma shakllanadi (10-a, d, j-rasmlar).

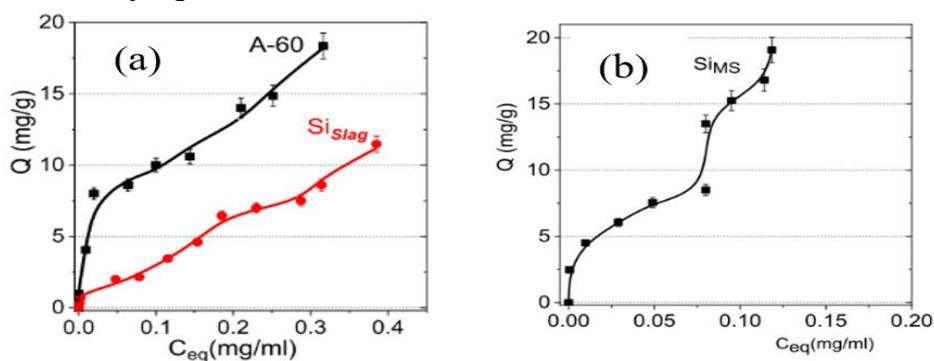


**10-rasm.** SEM tasvirlari va hajm va zarra soniga nisbatan  $Si_{Slag}$ ,  $Si_{MS}$  va A-60 amorf kukunlari ( $C_{SiO_2} = 0,02$  mass. %) zarra o‘lchamlarining taqsimoti

Aniqlanishicha,  $\text{SiO}_2$  ning suspenziyalari pH qiymatining o'zgarishi zarralarning suvli muhitda agregatsiyalanish jarayonlariga ta'sir ko'rsatadi. Eksperiment natijalariga ko'ra (10-rasm),  $\text{Si}_{\text{Slag}}$  ning dastlabki suspenziyalari 3,96 pH qiymati bilan kuchsiz kislotali muhitga ega.  $\text{Si}_{\text{Slag}}$  ning suvli suspenziyalariga 0,1 M HCl qo'shilishi pH qiymatini kislotali tomonga (2,38) siljishiga olib keladi va bu agregatsiya jarayonlarini keltirib chiqaradi.  $\text{Si}_{\text{Slag}}$  va  $\text{Si}_{\text{MS}}$  namunalarining hajm bo'yicha hamda zarra miqdori bo'yicha zarralarning hajm bo'yicha taqsimoti kislotali muhitda 1330-1380 nm ( $\text{Si}_{\text{Slag}}$ ) va 995-1060 nm ( $\text{Si}_{\text{MS}}$ ) oralig'ida intensiv maksimumni ko'rsatadi. Bu hodisa pH 2,38 qiymatida zarralarning kuchli agregatsiyasi mavjudligini, dastlabki suspenziya bilan ( $\text{pH}=3,55\div 3,96$ ) solishtirganda, tasdiqlaydi. Kolloid kremniy dioksidi A-60 ning pH qiymatining kislotali muhitga siljishi sezilarli ta'sir ko'rsatmaydi. Faqatgina hajmdagi 920-1080 nm zarralar va 130-480 nm o'lchamdagi zarralar miqdorining biroz aglomeratsiyasi kuzatiladi.

Sintez qilingan kremniy dioksidlarining xususiyatlari va parametrlarining ularning sorbsiya qobiliyatiga ta'siri bo'lishi mumkin, bu esa ularni turli sohalarda qo'llash uchun muhimdir. Ularning adsorbsion faolligi va sig'imini aniqlash uchun marker sifatida nisbatan past molekulyar massali bo'lgan bo'yoqlar – metilen ko'k (MK) va Kongo qizil (KQ) tanlandi.

O'rganilgan  $\text{SiO}_2$  lari orasida A-60 eng yuqori adsorbsion qobiliyatga ega bo'lib, MK bo'yicha adsorbentning massasi nisbatan  $Q_{\text{maks}} = 18 \text{ mg/g}$  ga yetdi. Bu A-60 ning katta o'ziga xos sirt maydoni va Si-OH guruhlarining yuqori konsentratsiyasi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.  $\text{Si}_{\text{Slag}}$  nisbatan kichik adsorbsion faollikka ega bo'lib,  $Q_{\text{maks}} = 11 \text{ mg/g}$  (11-a rasm), bu esa uning kichik o'ziga xos sirt maydoni va sezilarli darajada adsorbsiyalangan suv miqdori bilan bog'liq, bu xomashyoning o'ziga xosligi va sintez sharoitlari bilan belgilanadi. MK kationli bo'yoq ekanligini hisobga olsak, A-60 va  $\text{Si}_{\text{Slag}}$  namunalarining sirt strukturasida manfiy zaryadga ega, deb xulosa qilish mumkin. Biroq, bu bo'yoq  $\text{Si}_{\text{MS}}$  sirt strukturasi adsorbsiyalanmaydi. MK eritmalari  $\text{Si}_{\text{MS}}$  namunalariga tegishli bo'lganda, eritmadagi bo'yoq konsentratsiyasining keskin oshishi kuzatiladi, bu esa bo'yoqni emas, balki suvni sezilarli darajada o'zlashtirishni ko'rsatadi. Shu sababli anionli bo'yoq sifatida KQ tanlandi.



**11-rasm.** (a) A-60 va  $\text{Si}_{\text{Slag}}$ da MK ning va (b)  $\text{Si}_{\text{MS}}$  sirt strukturasi KQ ning adsorbsion izotermasi

Tadqiqot natijalariga ko'ra, A-60 va  $\text{Si}_{\text{MS}}$  bo'yoq bilan ta'sirlashgandan so'ng KQ eritmadagi konsentratsiyasi besh baravar oshdi. Bu A-60 va  $\text{Si}_{\text{Slag}}$  sirt strukturasi suvning bo'yoqqa nisbatan adsorbsiyasi ancha ustun ekanligini ko'rsatadi. Bu A-60 va  $\text{Si}_{\text{Slag}}$  sirt strukturasi manfiy zaryadlanganligini yana bir

bor tasdiqlaydi. Ushbu SiO<sub>2</sub> laridan farqli o‘laroq, mikrosilikatdan sintez qilingan Si<sub>MS</sub> KQ bo‘yicha yuqori sorbtion faolligini ko‘rsatib, Q<sub>maks</sub> = 20 mg/g ga yetadi (11-b rasm).

Shunday qilib, manfiy zaryadlangan KQ A-60 va Si<sub>Slag</sub> ning manfiy zaryadlangan sirt strukturasi elektrostatik mexanizm orqali adsorbsiyalanolmaydi, ammo Si<sub>MS</sub> da yaxshi adsorbsiyalanadi. Shundan kelib chiqib, Si<sub>MS</sub> sirt strukturasi musbat zaryadlarga ega ekanligi xulosa qilindi.

1-jadvalda SiO<sub>2</sub> namunalarining bo‘yoqlarni maksimal yutish qobiliyati, o‘ziga xos sirt strukturasi va g‘ovak radiusi keltirilgan. Si<sub>MS</sub> ning o‘ziga xos sirt strukturasi A-60 va Si<sub>Slag</sub> ga qaraganda ancha past bo‘lishiga qaramay (bu g‘ovaklarning azot molekulari uchun mavjud emasligi yoki ularning suv bilan to‘ldirilganligi bilan bog‘liq bo‘lishi mumkin), Si<sub>MS</sub> ning Q<sub>maks</sub> qiymati gramm va kvadrat metr bo‘yicha sezilarli darajada yuqori. Bunday adsorbsion qobiliyat Si<sub>MS</sub> ning eng katta g‘ovak o‘lchamlari (25,6 nm, ya‘ni Si<sub>MS</sub> makrog‘ovak bo‘lganligi) bilan izohlanadi, bu bo‘yoq molekularining o‘lchamlaridan ancha katta bo‘lib, ularning oson kirib borishiga imkon beradi. Si<sub>Slag</sub> o‘zining eng kichik g‘ovak radiusi (7,6 nm) bilan ajralib turadi va mos ravishda gramm va kvadrat metr bo‘yicha eng kichik adsorbsion qiymatga ega.

#### 1-jadval.

A-60, Si<sub>Slag</sub>, Si<sub>MS</sub> ning teksturaviy xususiyatlari va adsorbsion qobiliyati

Namuna	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	R <sub>p</sub> , nm	Q <sub>max</sub> , mg/g	Q <sub>max</sub> , mg/m <sup>2</sup>
A-60	80	23.8	18	0.26
Si <sub>Slag</sub>	64	7.6	11	0.19
Si <sub>MS</sub>	11	25.6	20	2.0

Sintez qilingan SiO<sub>2</sub> larining suvli muhitdagi adsorbsion qobiliyatiga pH ta‘sirini o‘rganish natijalari shuni ko‘rsatdiki, kislotali va biroz kislotali pH sohasida adsorbsiyaning miqdori deyarli o‘zgarmaydi va A-60 uchun 15 mg/g, Si<sub>Slag</sub> uchun esa 13 mg/g ga teng. Biroq, muhit ishqoriy bo‘lganida, adsorbsiyaning miqdori keskin oshib, A-60 uchun 15 mg/g dan 49,6 mg/g gacha ko‘tariladi. Si<sub>MS</sub> va KQ uchun esa teskari tendensiya kuzatiladi. Eritmadan bo‘yoqning to‘liq ajralib chiqishi kuchli kislotali muhitda, pH=2,53 da sodir bo‘ladi, bu yerda Si<sub>MS</sub> ning ζ-potentsiali +14 mV ni tashkil etadi, bu qiymat A-60 va Si<sub>Slag</sub> ning ushbu pH sohasidagi ζ-potentsialidan ancha yuqoridir.

## XULOSALAR

Dissertatsiyaning asosiy natijalari quyidagilardan iborat:

1. Metallurgiya sanoati kremniy tarkibli texnogen chiqindilaridan yuqori dispersli amorf kremniy dioksidini sintez qilish usuli ishlab chiqildi. Ushbu usul ftoqrammoniy texnologiyasiga asoslangan bo‘lib, mis shlaklaridan nanoo‘lchamdagi kremniy dioksidini ajratib olish va bir vaqtning o‘zida qimmatbaho metallar konsentratlarini olish imkonini beradi. Jarayonning maksimal harorati 400 °C dan oshmaydi va yagona ishlatiladigan reagent - ammoniy ftoridi (NH<sub>4</sub>F) regeneratsiya qilinib, texnologik jarayonning boshiga qaytariladi.

2. Kremniy tarkibli texnogen chiqindilarni qayta ishlash uchun yangi tajriba-sanoat qurilmasi loyihasi ishlab chiqilib, ishga tushirildi, bu qurilma qiya aylanma pech shaklida bo'lib, Olmaliq KMKning mis ishlab chiqarish shlaklari va "O'zmetkombinat" AJning ferrosilitsiy ishlab chiqarish mikrosilikatlarini qayta ishlab kremniy dioksidi nanozarralarini ajratib olish maqsadida qo'llanildi.
3. Taklif etilgan sintez texnologiyasining optimal sharoitlari aniqlanib, bu sharoitlar yuqori tozalikka (99,97%) va olingan materialning maksimal miqdorda chiqishiga erishishni ta'minlaydi. GFSAning gidroliz jarayoni samaradorligi uning eritmadagi konsentratsiyasiga bog'liqligi ko'rsatildi va SiO<sub>2</sub> ning maksimal ajratib olishni (98%) ta'minlovchi optimal texnologik rejim GFSA ning 3 mass.% konsentratsiyasida erishiladi. GFSA konsentratsiyasining 10 barobar oshishi (30 mass.% gacha) kremniy dioksidining chiqishini 25% ga kamayishiga olib keladi.
4. Sintez qilingan SiO<sub>2</sub> zarralarining o'lchamlar bo'yicha taqsimoti polimodal xarakterga ega bo'lib, agregatlar (100-220 nm) va agregatlar aglomeratlari (1300-5000 nm) shaklida ekanligi aniqlandi. SiO<sub>2</sub> zarralarining effektiv diametri D<sub>ef</sub> ning suvli muhitdagi GFSA konsentratsiyasiga bog'liqligi aniqlanib, GFSA konsentratsiyasi 3 mass.% dan 20 mass.% gacha oshirilganda, u 4 martadan ko'proq oshishi aniqlandi.
5. Metallurgiya ishlab chiqarish texnogen chiqindilaridan sintez qilingan kremniy dioksidlarining fizik-kimyoviy xususiyatlarini kompleks tadqiq qilish va ularning A-60 markali pirogen kremniy dioksidi xususiyatlari bilan solishtirma tahlili asosida birinchi marta ularning morfologik, teksturaviy, adsorbsion va agregatsion xususiyatlari, shuningdek, zarralar sirt strukturasi o'ziga xosliklari ishlatilgan dastlabki xomashyo va sintez usuliga bog'liqligi aniqlangan.
6. Sintez qilingan SiO<sub>2</sub> zarralari rivojlangan gidroksil qavatiga ega bo'lib, sirt strukturasi turli shakldagi adsorbsiyalangan suvni o'z ichiga oladi, bu suv turli haroratlarda bir necha bosqichda chiqariladi. Kremniy dioksidlarning BET bo'yicha o'ziga xos sirt strukturasi va g'ovak hajmi sintez usuli va dastlabki xomashyoga sezilarli darajada bog'liqligi aniqlandi.
7. Mis shlaklaridan olingan kremniy dioksidi rivojlangan yuzaga ega ( $S_{BET} = 60 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bo'lib, bu A-60 markali pirogen kremniy dioksidining o'ziga xos sirt strukturasi ( $S_{BET} = 70 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ga yaqin va asosan mezog'ovaklardan iborat ( $S_{mezo} = 55 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $R_p = 7,6 \text{ nm}$ ) hisoblanadi. Shu bilan birga, mikrosilikatda sintez qilingan kremniy dioksidi ancha kichik o'ziga xos yuzaga ega ( $S_{BET} = 11 \text{ m}^2/\text{g}$ ), rivojlangan mezo va makrog'ovaklarga ega, bu boshlang'ich xomashyolarga bog'liqligi aniqlandi.
8. Sintez qilingan kremniy dioksid zarralarining suv muhitida o'ziga xos xususiyatlari aniqlanib, SiO<sub>2</sub> kremniy dioksid zarralarining effektiv diametri suv muhitining pH qiymatiga bog'liqligi va izoelektrik nuqtaga yaqin  $\text{pH} = 2,38 \div 2,54$  da maksimal qiymatga (2000-2400 nm) ega ekanligi ko'rsatildi. Bu pH sohasida SiO<sub>2</sub> zarralarining eng intensiv aglomeratsiyasi kuzatiladi, bu yerda aglomeratlar diametri ishqoriy muhitdagidan to'rt baravar katta bo'lib, bu elektrostatik itarishning yo'qligi bilan bog'liq. Ushbu tendentsiya A-60 markali pirogen kremniy dioksidi uchun ikki marta kamroq ifodalangan.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSC.02/30.12.2019.FM/Т.65.01 ПО  
ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ  
И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

---

**ИНСТИТУТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**ТУЛАГАНОВ САРДОР АНВАРОВИЧ**

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОДИСПЕРСНОГО АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ  
ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

**01.04.12- Физика и технология наноматериалов**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам**

**Ташкент – 2024**

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером № B2024.1.PhD/T4357.

Диссертация выполнена в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице по адресу [www.iplt.uz](http://www.iplt.uz) и на Информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

**Научный руководитель:**

**Курбанов Миртемир Шодиевич**  
доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Зиямухамедова Умида Алижоновна**  
доктор технических наук, профессор

**Махманов Урол Кудратович**  
доктор физико-математических наук, с.н.с.

**Ведущая организация:**

**Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова**

Защита диссертации состоится «6» декабря 2024 г. в 16-00 часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 по присуждению учёных степеней при Институте ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз (адрес: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули, 33. Тел./Факс: (99871) 262-32-54, e-mail: [info@iplt.uz](mailto:info@iplt.uz)).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ионно-плазменных и лазерных технологий (зарегистрирована за № 7 ). Адрес: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули, 33. Тел.: (99871) 262-31-69).

Автореферат диссертации разослан «22» ноября 2024 года.  
(Реестр протокола рассылки 7 от «22» ноября 2024 года).



**Х.Б. Ашуров**  
председатель Научного совета по  
присуждению ученых степеней,  
д.т.н., профессор

**И.Д. Ядгаров**  
ученый секретарь Научного совета по  
присуждению ученых степеней,  
д.ф.-м.н., профессор

**У.К. Махманов**  
председатель научного семинара при Научном  
совете по присуждению ученых степеней,  
д.ф.-м.н., старший научный сотрудник

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы.** В настоящее время в мире наноразмерный аморфный диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) используется в сельском хозяйстве, медицине, различных отраслях промышленности, а также нано- и микроразмерные частицы  $\text{SiO}_2$  применяются в качестве наполнителей при производстве резины, пластмасс, искусственной кожи, а также в лакокрасочных изделиях (краски, клеи, гели и герметики) в качестве загустителей. Кроме того, благодаря своим эффективным свойствам, таким как структура поверхности аморфного нанодисперсного  $\text{SiO}_2$ , этот материал является отличным сорбентом, широко используемым в медицине, фармацевтике и других областях. Данный материал также создает изолирующие слои в микроэлектронике и является важным сырьем для производства теплопроводных материалов, гидрофобных покрытий и сохранения стабильности пищевых продуктов, что создает значительный спрос в промышленности.

С учетом растущей потребности в наноразмерном диоксиде кремния в мире, одним из приоритетных задач является поиск новых видов сырья, включая техногенное сырье, и переработка его рациональными методами для синтеза экономически эффективного аморфного наноразмерного диоксида кремния. Кроме того, существующая технология синтеза аморфного  $\text{SiO}_2$  основана на использовании многотонных природных сырьевых материалов, что требует применения множества вредных реагентов и высоких энергозатрат. Поэтому научные исследования, направленные на разработку технологий, которые экономят ресурсы, используя техногенное сырье, считаются актуальными.

В Узбекистане особое внимание уделяется развитию науки, разработкам современных нанотехнологий и получению новых наноматериалов. В связи с этим, разработка рациональных технологий переработки ежегодно растущих металлургических техногенных отходов и получение из них ценных продуктов, в том числе наноматериалов, востребованных для экономики нашей страны, и комплексное исследования их физико-химических свойств для определения возможных сфер их применения, приобретает важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени способствует реализации задач, поставленных в Указах Президента Республики Узбекистан №УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», № УП-2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательских работ» и №УП-4422 от 22 августа 2019 года «Об оперативных мерах по повышению энергоэффективности хозяйственной и специальной сфер, внедрению технологии энергосбережения и развития возобновляемых источников энергии».

**Соответствие исследования основным приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике Узбекистан.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан – II. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

**Степень изученности проблемы.** В настоящее время, наиболее широко применяемый коммерческий наноразмерный пирогенный кремнезем синтезируется путем высокотемпературного гидролиза специального химического сырья-  $SiCl_4$  в водородно-кислородном пламени и является энерго затратным и экологически опасным. Для решения проблемы проводятся исследования по разработке ресурсо – и энергосберегающих и экологически безопасных технологий синтеза с использованием, в частности, техногенных отходов, побочных продуктов производства и сельского хозяйства.

В работах E.D. Hyde (Австралия), G. Singh (Индия), H.B. Dizaji (Германия), Q.Wang (Китай) D.P. Sharma (Индия), Zh. Yuan (Канада) и D. Dhaneswara (Индонезия) сделаны выводы о перспективности методов синтеза аморфного диоксида кремния в жидкой фазе, которые имеют экономические преимущества, требуют меньше энергопотребление, чем высокотемпературные газовые методы. Предложены ресурсосберегающие и экологически безопасные технологии синтеза с использованием рисовой шелухи, отходов медного производства, золы тепловых электростанций, различных растительностей, листьев бамбука и т.д. ИК-Фурье спектры кремнезема, синтезированные из вторичного сырья или растительности, схожи с типичными спектрами, но отличаются интенсивностью ОН-групп, присутствие которых связано с содержанием воды. При нагреве кремнезема физически связанная вода удаляется и происходит конденсация силанольных (Si-OH) групп, образуя при этом силаксановые (Si-O-Si) группы. В проведенных исследованиях отсутствует однозначного ответа на вопрос, какая должна быть температура, при которой физически сорбированная вода удаляется полностью, но сохраняются силанольные группы.

V. Gun'ko, V. Zarko, A. Chuiko, E. Pakhlov (Украина) исследовали строения поверхности высокодисперсного диоксида кремния, механизмов протекания сорбционных процессов, природу активных центров и химических превращений в поверхностном слое, а также применение нанокремнезема в медицине. Установлены закономерности влияния морфологии и природы поверхности пирогенного кремнезема на свойства водных дисперсий. Показано, что с уменьшением удельной поверхности  $S_{BET}$  уменьшаются агрегация первичных частиц и адсорбционная емкость. Адсорбция воды увеличивается с увеличением значения  $S_{BET}$ , однако обратный эффект наблюдается для содержания поверхностных гидроксидов (ОН). Скорость растворения кремнезема увеличивается с увеличением значений  $S_{BET}$  и pH. Однако плотность поверхностного заряда и модуль дзета-потенциала увеличиваются с уменьшением значения  $S_{BET}$ .

В работах L. Khouchaf (Франция), Kh. Boulahya (Испания), Nicolopoulos (Бельгия), P.P. Das (Испания) исследованы наноструктуры кремнезема и его гидротермальных реакций в разные интервалы времени. Было обнаружено, что образование на поверхности частиц Si–ОН групп сопровождается увеличением размера наноструктур и нанопор аморфного кремнезема. Выявлено аморфная природа наноструктуры полученного материала и широкий диффузный пик, сдвинутый в сторону более высоких углов вследствие увеличения времени реакции материала, обработанного ускоренной щелочно-кремнеземной реакцией.

Несмотря на многочисленные исследования, имеющиеся технологии синтеза аморфного нанокремнезема все еще остается энерго затратным, трудоемким, экологически опасным, требующим специального сырья и много реагентов. Это означает, что исследования по разработке эффективных технологий синтеза этого материала и изучение его физико-химических свойств, в значительной степени зависящих от способа и условия синтеза, а также и от исходного сырья, характеризуются недостаточностью, чему посвящено данное диссертационное исследование.

**Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертационная работа.** Диссертационная работа выполнена по плану научно-исследовательских работ Института Ионно-плазменных и лазерных технологий в рамках исследований Научно-исследовательской Программы Института на 2021 год «Развитие технологии синтеза микро и наночастиц кремниевых соединений с заданными свойствами на основе местного сырья для использования в нанотехнологии материалов и применения в отраслях экономики» и научного проекта №ФЗ-201907045 «Создание опытно-промышленного образца установки для извлечения цветных и драгоценных металлов из шлаков Алмалыкский ГМК» (2020-2023).

**Целью** диссертационной работы является разработка эффективного метода синтеза наноразмерного аморфного диоксида кремния из металлургического техногенного сырья, а также изучение и выявление особенностей его физико-химических свойств по сравнению с пирогенным кремнеземом.

**Задачи исследования:** разработка методики синтеза высокодисперсного аморфного диоксида кремния из металлургического техногенного сырья, основанной на фтораммонийной технологии;

разработка, создание и испытание опытно-промышленной установки для переработки кремнийсодержащего техногенного сырья, а также ее применение к таким металлургическим техногенным отходам как шлаки медного производства Алмалыкского ГМК и микрокремнезем производства ферросилиция АО «Узметкомбинат» для извлечения из них высокодисперсного диоксида кремния;

определение оптимальных условий синтеза высокодисперсного аморфного кремнезема по предлагаемой технологии, обеспечивающий высокое качество и максимальный выход  $SiO_2$ ;

исследование распределение частиц по размерам, удельную поверхность и пористость синтезированных частиц  $SiO_2$  от типа используемого исходного сырья;

комплексное исследование морфологии, структуры и физико-химических свойств, синтезированных кремнезёмов из техногенного металлургического сырья и сравнение их со свойствами пирогенного кремнезема А-60;

выявление особенностей поведения частиц высокодисперсных кремнезёмов, синтезированных из техногенных отходов, в водной среде, в том числе влияния рН водной среды на электрокинетический потенциал, агрегационные и адсорбционные свойства наночастиц  $SiO_2$ .

**Объектами исследования** являются металлургические техногенные кремнийсодержащие отходы медеплавильного производства Алмалыкского ГМК и ферросилициевого производства АО "Узметкомбинат". Устройство для переработки металлургического техногенного сырья и оптимальные его режимы работы, а также синтезированный нанодисперсный аморфный диоксид кремния.

**Предметами исследования** являются физико-химические процессы переработки техногенного сырья фторидным методом и синтеза аморфного кремнезема в жидкой фазе, а также физико-химические свойства синтезированного аморфного диоксида кремния.

**Методы исследования.** При выполнении диссертационной работы использовались методы электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, лазерной корреляционной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ISP) и микрокалориметрии.

**Научная новизна исследования:** разработана новая установка для синтеза наноразмерного аморфного диоксида кремния из металлургического техногенного кремнийсодержащего сырья. Новизной разработанной установки является то, что зона сублимационного процесса ее состоит из двух частей, каждая из которых имеет независимую систему контроля температуры и движения сырья. Образующиеся газы удаляются из зоны начального нагрева сублиматора, а десублимация кремнийсодержащего газа осуществляется в отдельной охлаждающей камере;

определено, что эффективность процесса гидролиза гексафторсиликата аммония зависит от его концентрации в растворе и оптимальный технологический режим для максимального извлечения  $SiO_2$  достигается при концентрации ГФСА 3 масс. %;

впервые на основе комплексных исследований выявлены особенности физико-химических свойств аморфного кремнезема, синтезированного из металлургического техногенного сырья, по сравнению с пирогенным кремнезёмом;

выявлено, что с увеличением концентрации гексафторсиликата аммония в водной среде от 3 мас. % до 20 мас. % эффективный диаметр синтезированных частиц кремнезема, увеличивается в 4 раза;

определено, что эффективный диаметр частиц кремнезема зависит от pH водной среды и наиболее интенсивная агломерация частиц  $SiO_2$  наблюдается в кислой среде (при pH 2,38-2,54), где образующиеся агломераты в 4 раза крупнее, чем в щелочной среде, что в 2 раза слабее выражена для пирогенного кремнезема А-60;

впервые выявлено возможность получения из металлургического техногенного сырья по предложенной технологии синтеза материалы, обладающие различными сорбционными свойствами по отношению как к катионным, так и анионным красителям, что свидетельствует о разном заряде поверхности частиц;

**Практические результаты исследования:** разработана и изготовлена новая опытно-промышленная установка, основанная на фтораммонийной технологии, для переработки металлургических техногенных кремнийсодержащих отходов и синтеза наноразмерного аморфного диоксида кремния;

разработана экономически эффективная методика переработки металлургического техногенного сырья и синтеза из него нанодисперсного аморфного кремнезема высокой чистоты (99,97%) с максимальной температурой процесса не более 400°C и использованием регенируемого одного реагента;

предложены оптимальные условия синтеза нанодисперсного аморфного кремнезема из металлургического техногенного сырья, обеспечивающие максимальный выход получаемого материала;

установлены физико-химические свойства наноразмерного кремнезема в зависимости от метода и условия синтеза, а также используемого исходного сырья для определения отраслей его применения.

**Достоверность результатов исследований** обосновывается применением современных стандартизированных методов исследования, использованием высокоточных приборов, а также достаточным количеством экспериментальных данных для получения точных статистических результатов. Надежность также основана на применении современной экспериментальной технологии и соответствии полученных результатов данным других авторов.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** *Научная значимость* результатов исследования состоит в разработке и научном обосновании нового устройства с элементами новизны для переработки техногенного кремнийсодержащего сырья, механизма взаимодействия его с фторидом аммония, кинетики процесса сублимации и гидролиза гексафторсиликата аммония, что позволяет синтезировать нанодисперсный аморфный диоксид кремния высокой чистоты. Установленные физико-химические свойства наноразмерного кремнезема из

различного техногенного сырья в сравнении с пирогенным кремнеземом и их поведение в водной среде дает возможность для проведения всесторонних теоретических исследований для понимания природы аморфного кремнезема.

*Практическая значимость* результатов исследования заключается в том, что разработанная технология может быть применена для переработки любого твердого кремнийсодержащего сырья и синтеза из него нанодисперсного кремнезема. Полученные наночастицы аморфного диоксида кремния, могут быть применены в различных отраслях промышленности, в медицине и фармацевтике, а также в сельском хозяйстве.

**Внедрение результатов исследования.** По результатам исследования эффективного метода синтеза и физико-химических свойств нанодисперсного аморфного диоксида кремния из техногенного сырья:

на устройство для переработки металлургических шлаков получен патент на полезный модель Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№ FAP 01956, 2022 г). В результате новое устройство для переработки металлургических шлаков позволило предотвратить прилипание размягченной и вязкой смеси техногенного сырья и фторида аммония к стенкам устройства и улучшение выхода газов, образующихся в результате реакции, в абсорбер;

на устройство для переработки металлургических шлаков получен патент на полезный модель Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№ FAP 02256, 2023 г). В результате новое устройство для переработки металлургических шлаков позволило удаление газов и водяных паров из секции сублимации, возникающие на начальной стадии процесса фторирования, обеспечение визуального наблюдения и контроля за процессом переработки техногенного сырья, а также оптимизирование условий безопасного протекания процесса переработки.

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования были апробированы на 18 международных научно-технических и научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов.** По теме диссертации опубликовано всего 26 научных работ, из них 2 патента Республики Узбекистан, 6 статей в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций, включая 4 статей в зарубежных и 2 республиканских в научных журналах.

**Структура и объем диссертации.** Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации содержит 117 страниц текста, включая 51 рисунков, 12 таблиц и 1 приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В **введении** диссертации обоснована значимость и актуальность темы диссертации. Сформулированы цель и задачи исследования, представлена

информация об объектах, предметах и методах исследования. Описана научная новизна и научно-практическая значимость полученных результатов. Приведена информация о надежности этих результатов, их внедрении, результатах апробации работы и структуре диссертации.

**В первой главе** диссертации на основе современных литературных данных приведен анализ состояния научных исследований в области синтеза нанодисперсного аморфного диоксида кремния  $SiO_2$  и его физико-химических свойств, а также изложены имеющиеся проблемы в этой области.

**Вторая глава «Характеристики исходных материалов и методы исследования»** содержит информацию о характеристиках использованных в диссертации основных исходных материалов: техногенных отходов металлургических производств - медных шлаков Алмалыкского ГМК (АГМК); микрокремнезема - высокодисперсных техногенных отходов производства ферросилиция марки Ф65 АО «Узметкомбинат», фторирующего реагента - фторида аммония -  $NH_4F$ , пирогенного кремнезема марки А-60 и красителей Метиленового синего (МС) и Конго красного (КК). Описаны также методы исследования исходных материалов и полученных образцов высокодисперсного диоксида кремния.

Изложен фторидный метод переработки кремнийсодержащего техногенного сырья, важной частью которого является эффективное взаимодействие расплавов  $NH_4F$  с  $SiO_2$ , в результате которого образуется кремнийсодержащее соединение - гексафторсиликат аммония (ГФСА) -  $(NH_4)_2SiF_6$ .

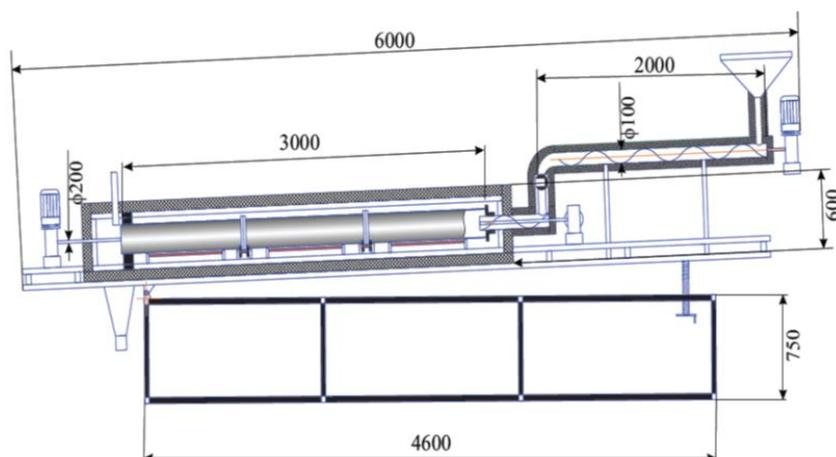
На основе процессов сублимации, десублимации и гидролиза в аммиачном водном растворе этого вещества осуществляется синтез аморфного высокодисперсного диоксида кремния.

Показано, что единственный используемый в технологии реагент ( $NH_4F$ ) возвращается в начало процесса для синтеза новой партии диоксида кремния, а максимальная температура процесса не превышает  $400\text{ }^{\circ}C$ , что является важным преимуществом применяемой технологии.

**В третьей главе «Разработка опытно-промышленной установки для синтеза нанодисперсного аморфного диоксида кремния из техногенного сырья и исследование особенностей технологического процесса»** изложены основные требования к разрабатываемой экспериментальной установке, сконструированной и изготовленной в виде опытно-промышленной установки (в дальнейшем - установка), а также описаны стадии монтажа и принцип ее работы. При разработке общей конструкции установки были учтены недостатки имеющихся ее аналогов, экономическая целесообразность и экологическая безопасность. Исходя из установленных требований, установка была сконструирована в виде вращающейся наклонной печи (рис. 1).

Для повышения эффективности фторирования сырья нагрев перерабатываемой смеси осуществляется с наименьшей скоростью, что позволяет проводить процесс при низких температурах, снизить

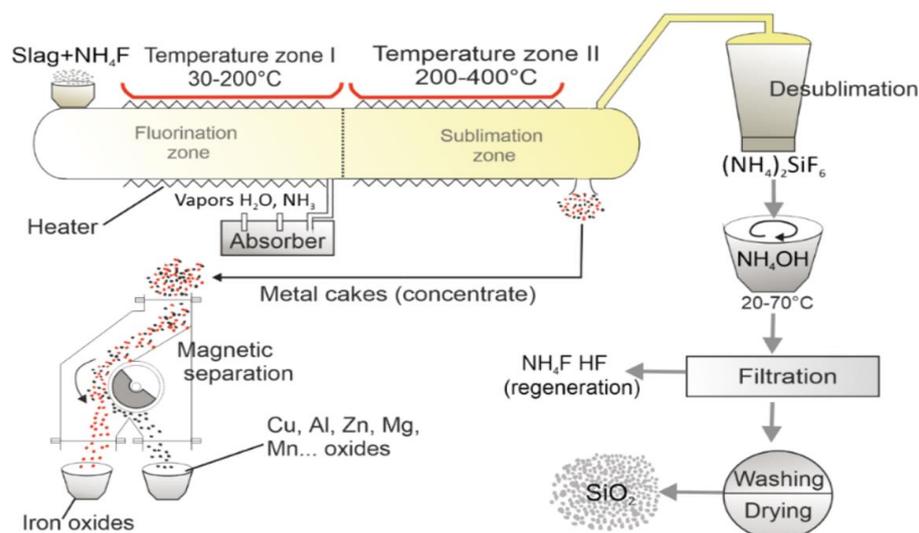
энергозатраты и повысить эффективность очистки ГФСА от труднолетучих примесей.



**Рис. 1.** Схема сконструированной вращающейся наклонной печи для фторирования кремнийсодержащего техногенного сырья и сублимации ГФСА

Наклонная вращающаяся печь состоит из 2-х частей: печь фторирования и печь сублимации. Печи были смонтированы под углом к горизонту, при этом печь фторирования не вращается, а перемещение вдоль печи сырья осуществляется с помощью внутреннего встроенного шнека, который управляется приводом электродвигателя мощностью 850 Вт. Для дальнейшего перемещения сырья в конце печи фторирования после фторирования оно выгружается в полость вращающейся трубы (в печь сублимации), установленная на опорах. Управление скоростью перемещения сырья в печи фторирования регулируется скоростью вращения шнека.

Общая схема процесса переработки техногенного сырья и синтеза наноразмерного аморфного  $SiO_2$  по фторидной технологии (рис. 2) включает следующие этапы: измельчение и смешивание исходного сырья с фторидом аммония  $NH_4F$ ; нагрев и перемешивание подготовленной смеси, состоящей из шлака и  $NH_4F$ ; сублимацию и десублимацию ГФСА, а также его гидролиз в аммиачном растворе; фильтрацию аммиачного раствора и получение  $SiO_2$ ; кристаллизацию  $NH_4F$  и возврат его в начало технологического процесса; сушка и прокаливание  $SiO_2$ ; получение (в случае переработки медного шлака) коллективного концентрата ценных компонентов.

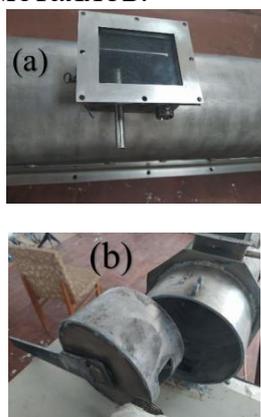


**Рис. 2.** Общая схема процесса переработки техногенного сырья и синтеза наноразмерного аморфного  $SiO_2$  по фторидной технологии.

Для блока сублимации устройства разработано новое техническое решение, которое направлено на устранение проблем, возникающих при переработки кремнийсодержащего сырья с фторидом аммония в процессе нагрева и позволяет исключить налипание сырья и полуфабрикатов на стенках аппаратуры и поверхности средств их перемещения и перемешивания, а также улучшение отвода реакционных газов. Суть нового технического решение заключается в том, что секция сублимации выполнена из двух частей – неподвижной, где осуществляется фторирования сырья и подвижной, причем неподвижная часть выполнена в виде трубы со средствами загрузки сырья и его перемешивания и перемещения в виде шнека, представляющего собой пружину, надетую на цилиндрический вал. Подвижная часть также представляет собой трубу, снабжённую средствами нагрева, а также средствами, обеспечивающими вращение этой трубы вокруг своей продольной оси. Вращающаяся труба размещена коаксиально внутри полости другой, охватывающей её, неподвижной трубы большего диаметра и вся конструкция является герметичной.

Важным узлом установки является то, что неподвижная труба и труба большого диаметра разделены заслонкой, снабжённой находящейся снаружи рукояткой. Кроме того, неподвижная труба снабжена желобом для выгрузки сырья, подвергнутого нагреву, в полость вращающейся трубы и смотровыми окнами с герметично установленным стеклом, а полость под стеклом соединена с тремя патрубками отвода газов, выделяющихся при нагреве сырья в неподвижной трубе, в абсорбер. Новые узлы установки показаны на рис. 3.

Новая установка прошла испытание с участием представителей АО «Алмалыкский ГМК». По результатам испытания сделан вывод о том, что разработанный и изготовленный образец установки работоспособный, на котором эффективно можно осуществлять переработку шлаков медного производства АГМК, получение из них высокодисперсных порошков диоксида кремния и извлечение концентрата цветных и драгоценных металлов.



*а) одно из трех смотровых окон; в) заслонка с рукояткой для выгрузки сырья из неподвижной трубы во вращающуюся трубу по желобу б) патрубки, соединенные, с одной стороны, с полостями под герметично установленным стеклом смотровых окон, размещённых снаружи неподвижной трубы и, с) другой стороны с входными патрубками абсорбера.*

**Рис. 3.** Новые элементы и узлы неподвижной части вращающейся наклонной печи установки

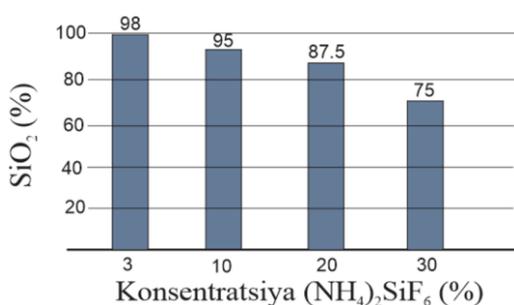
Изучены особенности процесса синтеза высокодисперсного  $SiO_2$  из техногенного сырья на созданной установке. Для синтеза  $SiO_2$  ГФСА

обрабатывали аммиачной водой с концентрацией 10–25% при pH 8–9 и температуре 25°C. При таких условиях удается оптимально осадить  $SiO_2$ , так как при использовании раствора с концентрацией ГФСА менее 10 масс.% образуется густая масса  $SiO_2$ , которая трудно фильтруется, а при повышении концентрации более 25 масс.% уменьшается выход  $SiO_2$ , что отрицательно отражается на экономической эффективности технологии. После фильтрации отделением из раствора  $(NH_4)_2SiF_6$ , получаем высокодисперсный порошок аморфного  $SiO_2$  высокой чистоты.

Результаты экспериментов показали, что синтезированные порошки диоксида кремния имеют высокую дисперсность и чистоту по  $SiO_2 \geq 99,97$  масс. %. Эти показатели достигнуты в результате исключения потери сырья и полуфабриката за счёт налипания на стенках аппаратуры и потери газов сублимата, обеспечения удаления газов на стадии фторирования сырья из полости неподвижной печи, визуального контроля и управления процессом сублимации.

Эффективность процесса аммиачного гидролиза  $(NH_4)_2SiF_6$  зависит от ряда факторов. На конечный результат влияют концентрации аммиака и  $(NH_4)_2SiF_6$ , продолжительность процесса и скорость перемешивания. Эксперименты показали, что наилучшие результаты по полному превращению  $(NH_4)_2SiF_6$  в  $SiO_2$  могут быть достигнуты при концентрации аммиака 20% с продолжительностью процесса не менее 0.5 ч.

Максимальное извлечение  $SiO_2$ , равное 98%, было достигнуто при концентрации 3 масс.% ГФСА, которое уменьшается до 75 масс.% при концентрации 30 масс.%  $(NH_4)_2SiF_6$ . Таким образом, увеличение концентрации  $(NH_4)_2SiF_6$  в растворе при гидролизе в 10 раз приводит к уменьшению выхода порошков  $SiO_2$  на 25% (Рис. 4.).



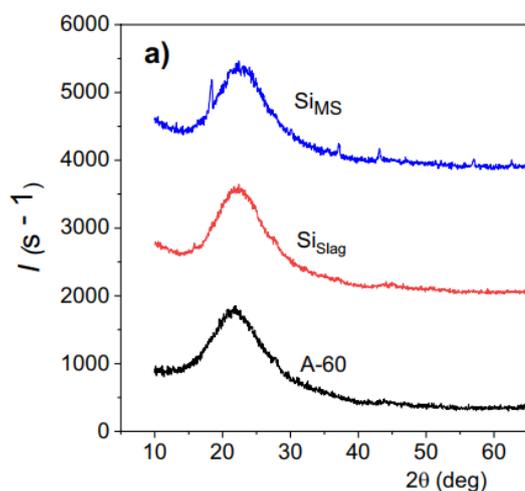
**Рис. 4.** Зависимость степени извлечения диоксида кремния от концентрации ГФСА.

Таким образом, разработана и изготовлена новая опытно-промышленная установка для переработки кремнийсодержащих техногенных отходов металлургических производств, основанная на фтораммониевой технологии. Разработка позволяет синтез из техногенного сырья наноразмерный аморфный  $SiO_2$  и одновременно, при использовании медных шлаков, получать концентраты ценных металлов. Максимальная температура процесса переработки сырья составляет не более 400°C, а используемый единственный реагент -  $NF_4$  регенерируется и возвращается в начало технологического процесса.

**Четвертая глава** диссертации посвящена физико-химическим свойствам аморфного кремнезёма, синтезированного из техногенных отходов металлургических производств и их сравнительному анализу со свойствами пирогенного кремнезёма.

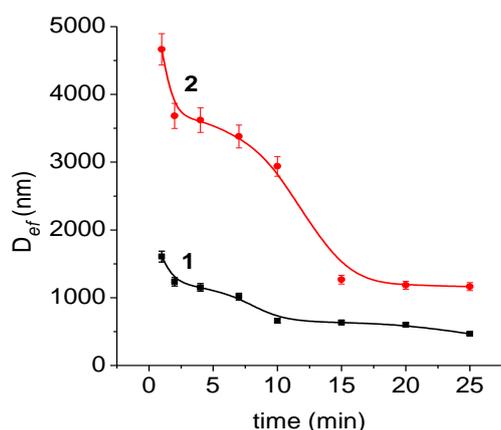
Методом СЭМ показаны морфологические свойства синтезированных частиц аморфного кремнезема, а именно, характерная для них определенная структурная иерархия. Первичные наночастицы образуют агрегаты (размером 50–1000 нм) и агломераты агрегатов (> 1 мкм). Для образцов  $Si_{slag}$ , полученных из медных шлаков, наблюдается образование сферических частиц, которые сливаются в процессе синтеза и, происходит образование достаточно крупных агрегатов. Для образцов  $Si_{MS}$ , синтезированных из микрокремнезема, характерно преимущественное образование частиц в виде хлопьев, на поверхности которых закрепляются мелкие зародышевые частицы. Крупные частицы образуют рыхлые агрегаты и агломераты с характерной фрактальной структурой. Для пирогенного кремнезема А-60, идны зернистые структуры и образование прочных агрегатов и агломератов из сферических частиц, имеющих значительно меньший размер, чем для  $Si_{slag}$  и  $Si_{MS}$ .

На рис. 5 представлены рентгенодифрактограммы порошков диоксида кремния, полученных из техногенных шлаков медного производства (кривая 1) и из микрокремнезема – отхода производства ферросилиция (кривая 2). Общим для обеих дифрактограмм является наличие широкого гало в районе  $2\theta$ , 25 град., из-за присутствия в образце рентгеноаморфного материала.



**Рис. 5.** Рентгенодифрактограммы порошков диоксида кремния, полученных из шлаков медного производства, микрокремнезема отхода производства ферросилиция и А60.

Исследования распределение частиц по размерам (РЧР) полученных частиц  $SiO_2$  показали, что все распределения имеют характер бимодального и состоят как из агрегатов (130–250 нм), так и агломератов агрегатов (1300 нм и 5400–5500 нм). Показано, что увеличение времени ультразвуковой (УЗ) обработки водных суспензий образцов  $SiO_2$  от 1 до 25 мин при частоте 20 кГц на характер РЧР существенно не влияет. Вместе с тем, с увеличением времени УЗ обработки от 1 мин до 25 мин размеры частиц уменьшаются практически более чем в 2 раза, например, по Intensity от 1300 до 600 нм и Number - от 220 до 100 нм, что может быть объяснено частичным разрушением агломератов.

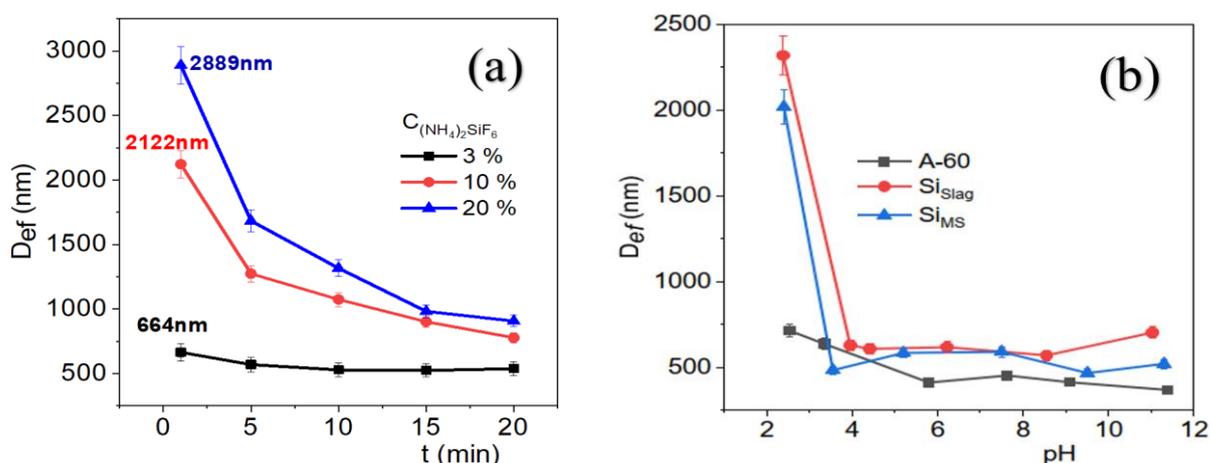


**Рис. 6.** Эффективный диаметр частиц  $D_{ef}$  в водной среде ( $C_{SiO_2}=1$  масс. %) частиц  $SiO_2$ , полученных из техногенных отходов медного (1) и ферросилициевого (2) производств

Эффективный диаметр ( $D_{ef}$ ) позволяет упрощенно оценить изменение размеров частиц в процессе обработки. Как видно из рис. 6,  $D_{ef}$  диоксида кремния с увеличением времени УЗ обработки от 1 до 25 мин уменьшается. Причем для образца  $SiO_2$ , полученного из шлаков медного производства, значение  $D_{ef}$  (в пределах от 1600 нм до 460 нм) значительно меньше, чем для образца  $SiO_2$ , полученного из микрокремнезема производства ферросилиция.

Показано, что изменение концентрации  $(NH_4)_2SiF_6$  в процессе синтеза кремнезема влияет также на  $D_{ef}$  частиц  $SiO_2$  в водных суспензиях. При концентрации ГФСА 3 мас. %,  $D_{ef}$  имеет минимальное значение ~660 нм, а увеличение концентрации ГФСА до 20 % приводит к увеличению  $D_{ef}$  более чем в 4 раза за счет агрегации частиц (рис. 7a).

Результаты экспериментов показывают максимальные значения  $D_{ef}$  агломератов частиц в диапазоне pH 2,38-2,54 (рис. 7b), что близко к изоэлектрической точке, где отсутствует электростатическое отталкивание между частицами. Для образцов кремнезема, синтезированных фторидным методом, наблюдается резкое увеличение размеров агломератов в кислой среде в 4 раза, а в случае пирогенного кремнезема - в 1,7 раза.



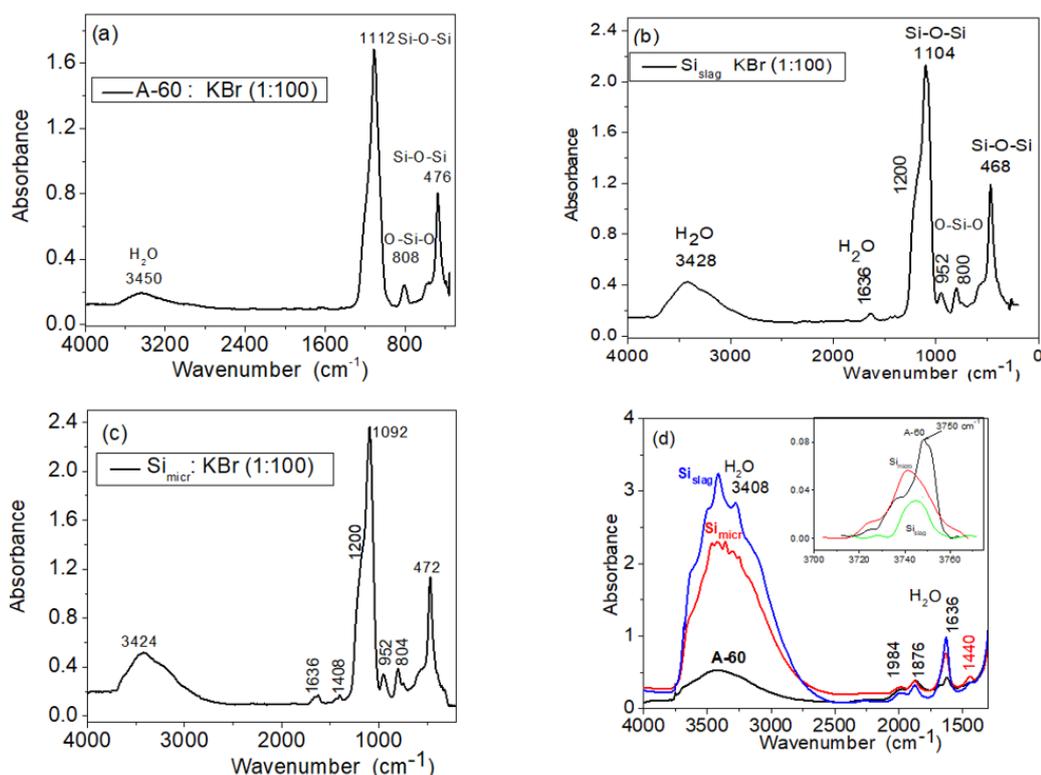
**Рис. 7.** Зависимость эффективного диаметра частиц  $SiO_2$  от концентрации ГФСА и от времени УЗ обработки (a) ( $C_{SiO_2}=1$  масс. %) и pH (b) pH водной среды для  $Si_{slag}$ ,  $Si_{MS}$  и A-60 ( $C_{SiO_2}=0,02$  мас. %)

Изменение pH среды в сильнощелочную область (pH 9-11) не вызывает существенных изменений значений  $D_{ef}$  частиц кремнезема. Вероятно, это

связано с тем, что в щелочной среде усиливается процесс диссоциации поверхностных гидроксидов, что, в свою очередь, создает условия для усиления электростатического отталкивания между частицами.

Полученные ИК Фурье спектры всех исследованных образцов (рис. 8.) демонстрируют наличие характерных полос поглощения деформационных колебаний *Si-O-Si* при  $468\text{ см}^{-1}$  (интенсивные) и *O-Si-O* при  $800\text{ см}^{-1}$  (средняя интенсивность), полосы валентных колебаний *Si-O-Si* в диапазоне  $1000\text{-}1200\text{ см}^{-1}$  (рис. 8a-c). Эта отчетливая полоса характеризует реакционную способность кремнезема.

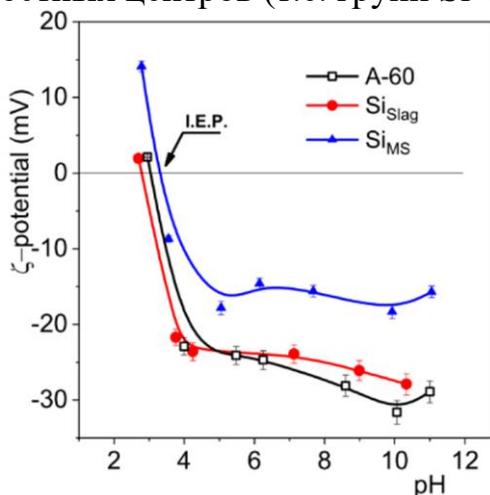
Полосы поглощения, относящиеся к *OH*-группам, идентифицируются следующим образом: 1) полоса с центром при  $3740\text{-}3750\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям *Si-OH* изолированных поверхностных силанолов; 2) полоса  $3540\text{-}3550\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к вицинальным силанолам (*OH...OH*, изолированные пары соседних *OH*-групп, связанных водородными связями) и 3) широкая полоса при  $3650\text{-}3715\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к силанолам, которые возмущены межчастичным контактом и связаны с сорбированными молекулами воды водородными связями. Полосы при  $1636$ ,  $3200\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к адсорбированной воде, связанной с силанольными группами водородными связями, свидетельствуют о ее значительном содержании в образцах  $Si_{\text{slag}}$  и  $Si_{\text{MS}}$ , что связано с особенностями условий синтеза. На вставке к рис. 9d видна полоса поглощения при  $3750\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует основным сорбционным центрам – свободным силанольным группам  $\equiv Si-OH$ , равномерно распределенным по поверхности кремнезема. Интенсивность этой полосы довольно мала из-за высокого содержания воды в образцах  $Si_{\text{slag}}$  и  $Si_{\text{MS}}$ .



**Рис. 8.** ИК спектры диоксидов кремния А-60,  $Si_{\text{slag}}$ ,  $Si_{\text{MS}}$ :  
а) с KBr в соотношении 1:100, г) без KBr, снятые на пропускание

Показано, что для исследуемых кремнезёмов  $\zeta$ -потенциал положительный +1,92 мВ (для  $Si_{slag}$  и  $A-60$ ) и +14,1 мВ (для  $Si_{MS}$ ) в кислой среде (рН 2,70 - 2,78). При изменении значения рН среды на щелочное (в пределах до 12) обращение  $\zeta$ -потенциала в отрицательные значения наблюдается при абсолютных значениях от 0 до 28,9 ( $Si_{slag}$ ,  $A-60$ ) и 15,7 мВ ( $Si_{MS}$ ). Зависимость  $\zeta$ -потенциала от рН для  $Si_{slag}$  практически совпадает с кривой для  $A-60$  (рис. 9), но для образца  $Si_{MS}$  значение  $\zeta$ -потенциала относительно стабильно в диапазоне рН 5-12.

Такое поведение  $\zeta$ -потенциала можно объяснить наличием как ионогенных гидроксидов, так и молекул воды, адсорбированных на поверхности кремнезёма, которые являются активными центрами амфотерной природы, способными диссоциировать в водной среде. Поверхностная плотность ионизированных центров отвечает за удельный заряд поверхности. Водородная связь может происходить с участием недиссоциированных поверхностных центров (т.е. групп Si-OH).

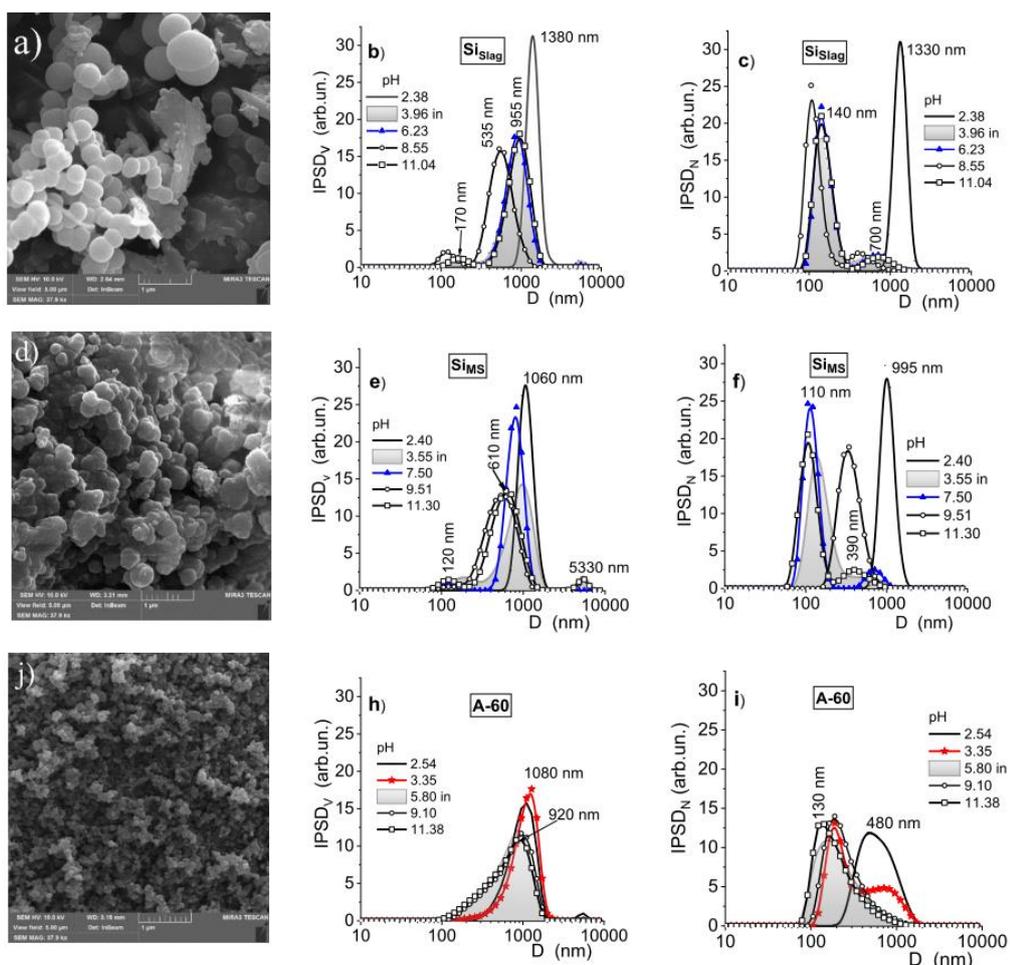


**Рис. 9.** Зависимость дзета-потенциала кремнезёмов  $A-60$ ,  $Si_{slag}$  и  $Si_{MS}$  от рН водной среды

Синтез кремнезёмов в водном растворе аммиака сопровождается формированием иерархической структуры, состоящей из отдельных наночастиц, их агрегатов и агломератов агрегатов (рис. 10a, d, j).

Выявлено, что изменение значения рН суспензий кремнезёма влияет на процессы агрегации частиц в водной среде. Согласно результатам экспериментов (рис. 12.), исходные суспензии  $Si_{slag}$  характеризуются слабокислым значением рН 3,96. Добавление 0,1 М HCl к водным суспензиям  $Si_{slag}$  приводит к смещению значения рН в кислую область (2,38), где происходят процессы агрегации. РЧР как по объёму, так и по количеству частиц для образцов  $Si_{slag}$  и  $Si_{MS}$  в сильнокислой среде демонстрируют интенсивный максимум при 1330-1380 нм ( $Si_{slag}$ ) и 995-1060 нм ( $Si_{MS}$ ).

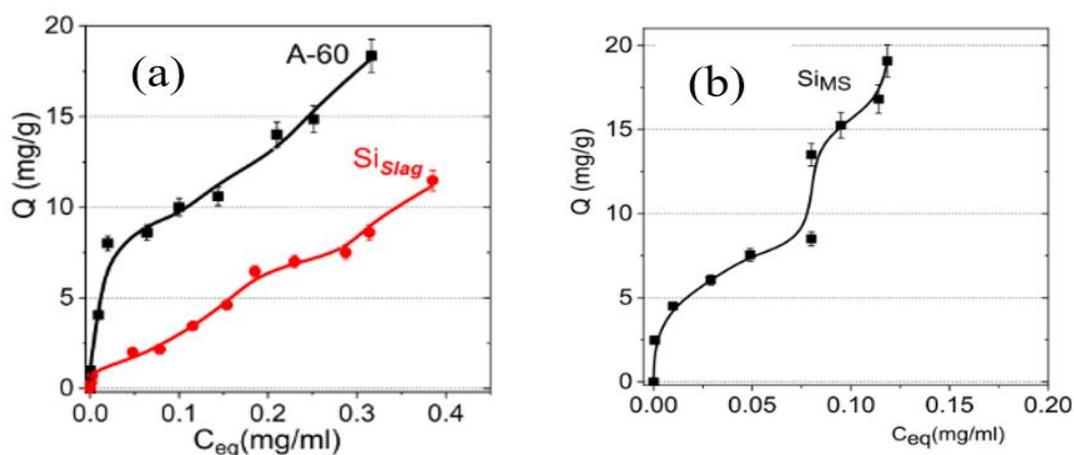
Это свидетельствует об интенсивной агрегации частиц при рН 2,38 по сравнению с исходной суспензией (рН 3,55-3,96). Для коллоидного кремнезёма  $A-60$  сдвиг рН в сторону сильнокислой среды не приводит к заметному эффекту. Наблюдается незначительная агломерация частиц от 920 до 1080 нм по объёму и от 130 до 480 нм по количеству частиц.



**Рис. 10.** СЭМ изображения и РЧР относительно объема и числа частиц  $Si_{slag}$ ,  $Si_{MS}$  и  $A-60$  ( $C_{SiO_2} = 0,02$  мас. %)

Свойства и характеристики синтезированных кремнезёмов могут влиять на их сорбционную способность, что важно для определения их области применения в различных отраслях промышленности. Для выявления их адсорбционной активности и емкости в качестве маркеров сравнительно низкой молекулярной массы были выбраны красители Метиленовый синий (МС) и Конго красный (КК).

Установлено, что среди изученных кремнезёмов  $A-60$  обладает самой высокой адсорбционной способностью к МС относительно массы адсорбента  $Q_{max} = 18$  мг/г. Это может быть связано с большей удельной поверхностью этого кремнезёма и разницей в концентрации поверхностных Si-OH-групп.  $Si_{slag}$  имеет более низкую адсорбционную активность при  $Q_{max} = 11$  мг/г из-за меньшей удельной поверхности и значительно большего количества адсорбированной воды, что обусловлено свойством самого исходного сырья и условиями синтеза. Учитывая, что МС является катионным красителем, можно заключить, что поверхность образцов  $A-60$  и  $Si_{slag}$  имеет отрицательный заряд. Однако этот краситель не адсорбируется на поверхность  $Si_{MS}$ . При контакте растворов МС с образцами  $Si_{MC}$  наблюдается резкое увеличение концентрации красителя в растворе, что свидетельствует о достаточно значительном водопоглощении, чем красителя. Поэтому был выбран анионный краситель КК.



**Рис. 11.** Изотермы адсорбции МС на  $A-60$ ,  $Si_{slag}$  (a) и КК на на поверхности  $Si_{MS}$  (b)

Проведенные исследования показали пятикратное увеличение концентрации КК в растворе после контакта с  $A-60$  и  $Si_{MS}$ . Это свидетельствует о том, что адсорбция воды на поверхности  $A-60$  и  $Si_{slag}$  гораздо предпочтительнее красителя. Это еще раз подтверждает вывод об отрицательном поверхностном заряде  $A-60$  и  $Si_{slag}$ . В отличие от этих кремнеземов,  $Si_{MS}$ , синтезированный из микрокремнезема, проявляет хорошую сорбционную активность по отношению к КК при  $Q_{max} = 20$  мг/г (рис. 11b).

Таким образом, будучи отрицательно заряженным, КК не способен адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности  $A-60$  и  $Si_{slag}$  за счет электростатического механизма, но хорошо адсорбируется на  $Si_{MS}$ . На основании этого сделан вывод, что поверхность  $Si_{MS}$  имеет положительные заряды.

**Таблица 1.**

Текстурные характеристики и адсорбционная способность  $A-60$ ,  $Si_{slag}$ ,  $Si_{MS}$

Образец	$S_{ВЕТ}$ , $m^2/g$	$R_p$ , $nm$	$Q_{max}$	$Q_{max}$ , $mg/m^2$
$A-60$	80	23.8	18	0.26
$Si_{slag}$	64	7.6	11	0.19
$Si_{MS}$	11	25.6	20	2.0

В табл. 1. приведены максимальное поглощение красителей, удельная поверхность и радиус пор исследованных образцов кремнезема. Несмотря на то, что удельная поверхность  $Si_{MS}$  значительно ниже, чем у  $A-60$  и  $Si_{slag}$  (это может быть связано с недоступностью пор для молекул азота или заполнением их водой), значение  $Q_{max}$  значительно превышает как на грамм, так и на  $m^2$ . Такая адсорбционная способность может быть обусловлена наибольшими размерами пор  $Si_{MS}$  (25,6 нм, т.е.  $Si_{MS}$  является макропористым) среди исследованных образцов, которые значительно превышают размеры молекул красителя и доступны для легкого проникновения. По текстурным характеристикам  $Si_{slag}$  имеет наименьший радиус пор (7,6 нм) и соответственно минимальную величину адсорбции как на грамм, так и на  $m^2$ .

Результаты исследования влияния pH водной среды на адсорбционную способность кремнеземов, показали, что в кислой и слабокислой области pH

величина адсорбции существенно не меняется и равна 15 мг/г (*A-60*) и 13 мг /г (*Si<sub>slag</sub>*). При переходе в щелочную область отмечается резкое увеличение величины адсорбции с 15 мг/г до 49,6 мг/г (для *A-60*). Для *Si<sub>MS</sub>* и КК наблюдается обратная тенденция. Полное извлечение красителя из раствора наблюдается в сильноокислой среде при рН 2,53, где значение  $\zeta$ -потенциала этого образца имеет положительное значение +14 мВ, что значительно превышает  $\zeta$ -потенциала для *A-60* и *Si<sub>slag</sub>* в этой области рН.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика синтеза высокодисперсного аморфного диоксида кремния из металлургического техногенного кремнийсодержащего сырья, основанная на фтораммонийной технологии, позволяющая извлекать нанокремнезем и одновременно, при использовании медных шлаков, концентраты ценных металлов. Максимальная температура процесса не превышает 400°C, а используемый единственный реагент – фторид аммония ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) регенерируется и возвращается в начало технологического процесса.
2. Разработана и изготовлена новая опытно-промышленная установка в виде вращающейся наклонной печи для переработки кремнийсодержащих техногенных отходов, которая применена для переработки шлаков медного производства Алмалыкского ГМК и микрокремнезема производства ферросилиция АО «Узметкомбинат» с целью извлечения из них наноразмерного кремнезема.
3. Установлены оптимальные условия предложенной технологии синтеза, обеспечивающие высокую чистоту (99,97%) и максимальный выход получаемого материала. Показано, что эффективность процесса гидролиза ГФСА зависит от его концентрации в растворе, а оптимальный технологический режим, обеспечивающий максимальное извлечение  $\text{SiO}_2$  (98%), достигается при концентрации ГФСА 3 мас.%. Увеличение концентрации ГФСА в 10 раз (до 30 мас. %) приводит к уменьшению выхода кремнезема на 25%.
4. Установлено, что распределение по размерам синтезированных частиц  $\text{SiO}_2$  носит полимодальный характер и представлен агрегатами (100-220 нм) и агломератами агрегатов (1300-5000 нм). Определено, что эффективный диаметр  $D_{ef}$  частиц  $\text{SiO}_2$  зависит от концентрации ГФСА в водной среде и увеличивается более чем в 4 раза при увеличении концентрации ГФСА от 3 мас. % до 20 мас. %.
5. Впервые на основе комплексного исследования физико-химических свойств, синтезированных кремнеземов из металлургических техногенных отходов и их сравнительного анализа со свойствами пирогенного кремнезема *A-60* выявлены отличительные их морфологические, текстурные, адсорбционные и агрегационные свойства, а также особенности структуры поверхности частиц в зависимости от используемого исходного сырья и метода синтеза.

6. Показано, что синтезированные частицы  $SiO_2$  имеют развитый гидроксильный покров, содержат на своей поверхности различные формы адсорбированной воды, которая удаляется при различных температурах в несколько этапов. Удельная поверхность по БЭТ и объем пор кремнеземов существенно зависят как от метода синтеза, так и от исходного сырья.
7. Показано, что кремнезем, полученный из медных шлаков, имеет развитую поверхность ( $S_{БЭТ} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что близко к удельной поверхности пирогенного кремнезема А-60 ( $S_{БЭТ} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$  и является преимущественно мезопористой ( $S_{\text{мезо}} = 55 \text{ м}^2/\text{г}$  при  $R_{p,v} = 7,6 \text{ нм}$ ). В то же время, диоксид кремния, синтезированный из микрокремнезема, имеет значительно меньшую удельную поверхность ( $S_{БЭТ} = 11 \text{ м}^2/\text{г}$ ), обладает развитой мезо и макропористостью, что связано с различием свойств исходного сырья.
8. Установлены особенности поведения частиц синтезированных кремнеземов в водной среде и показано, что эффективный диаметр частиц кремнезема  $SiO_2$  существенно зависит от рН водной среды и имеет максимальное значение (2000-2400 нм) при рН 2,38–2,54, близкому к изоэлектрической точке. В этой области рН наблюдается наиболее интенсивная агломерация частиц  $SiO_2$ , где диаметр агломератов в четыре раза больше, чем в щелочной среде из-за отсутствия электростатического отталкивания. Эта тенденция в 2 раза слабее выражена для пирогенного кремнезема А-60.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 INSTITUTE OF ION-PLASMA  
AND LASER TECHNOLOGIES**

---

**INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES**

**TULAGANOV SARDOR ANVAROVICH**

**SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF  
NANODISPERSED AMORPHOUS SILICON DIOXIDE FROM  
TECHNOGENIC RAW MATERIALS**

**01.04.12 – Physics and technology of nanomaterials**

**ABSTRACT**

**of dissertation of the doctor of Philosophy (PhD) on technical sciences**

**Tashkent – 2024**

**The theme of the dissertation of doctor of philosophy (PhD) on technical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission of the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under number B2024.1.PhD/T4357**

Dissertation has been prepared at the Institute of Ion-plasma and laser technologies.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been posted on the website of the Scientific Council ([www.iplt.uz](http://www.iplt.uz)) and on Information-educational portal «ZiyoNet» (<http://www.ziyo.net>).

**Scientific supervisor:** **Kurbanov Mirtemir Shodiyevich**  
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

**Official opponents:** **Ziyamukhamedova Umida Alijonovna**  
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

**Makhmanov Urol Kudratovich**  
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher

**Leading organization:** **Tashkent State Technical University was named after Islam Karimov**

The defense will take place on «6» december 2024 at 16-00 at the meeting of the Scientific Council number DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 at Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent, 33 Durmon yuli street. Phone/fax: (+99871) 262-32-54, e-mail: [info@iplt.uz](mailto:info@iplt.uz)).

The PhD dissertation is can be looked through in the Information-Resource Centre of the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (is registered № 7) (Address: 100125, 33, Durmon yuli str., Tashkent, Uzbekistan. Phone: (+99871) 262-31-69).

The abstract of the dissertation is sent out on «22» november 2024.

(Mailing report № 7 on «22» november 2024).



**Kh.B. Ashurov**  
Chairman of scientific council on award of scientific degrees, Doctor of Technical Science, professor

**I.D. Yadgarov**  
Scientific secretary of scientific council on award of scientific degrees, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

**U.K. Makhmanov**  
Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degrees, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher

## INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

**The aim of the research work.** The purpose of this work is to develop an effective method for synthesizing nanosized amorphous silicon dioxide from metallurgical technogenic raw materials, as well as to study and identify the features of its physicochemical properties in comparison with pyrogenic silica.

**The objectives of the research:**

development of a method for synthesizing high-dispersity amorphous silicon dioxide from metallurgical technogenic raw materials based on ammonium fluoride technology;

development, creation, and testing of a pilot-industrial plant for processing silicon-containing technogenic raw materials, as well as its application to such metallurgical technogenic wastes as slags from the copper production of Almayk MMC and microsilica from the ferrosilicon production of JSC "Uzmetcombinat" for the extraction of high-dispersity silicon dioxide;

determination of the optimal conditions for synthesizing high-dispersity amorphous silica using the proposed technology, ensuring high quality and maximum yield of SiO<sub>2</sub>;

study of the particle size distribution, specific surface area, and porosity of the synthesized SiO<sub>2</sub> particles depending on the type of raw material used;

comprehensive study of the morphology, structure, and physicochemical properties of the silica synthesized from metallurgical technogenic raw materials and comparison with the properties of pyrogenic silica A-60;

identification of the behavior characteristics of high-dispersity silica particles synthesized from technogenic waste in an aqueous medium, including the influence of pH on the electrokinetic potential, aggregation, and adsorption properties of SiO<sub>2</sub> nanoparticles.

**The objects of research work.** The objects of the research are metallurgical technogenic silicon-containing wastes from the copper smelting production of Almayk MMC and the ferrosilicon production of JSC "Uzmetcombinat." Additionally, the research focuses on the device for processing metallurgical technogenic raw materials and its optimal operating modes, as well as the synthesized nanosized amorphous silicon dioxide.

**The scientific novelty of the research is as follows:**

a new device for the synthesis of nanosized amorphous silicon dioxide from metallurgical technogenic silicon-containing raw materials has been developed. The novelty of the developed device lies in the fact that its sublimation process zone consists of two parts, each of which has an independent system for controlling temperature and raw material movement. The resulting gases are removed from the initial heating zone of the sublimator, and the desublimation of the silicon-containing gas occurs in a separate cooling chamber;

it has been determined that the efficiency of the ammonium hexafluorosilicate hydrolysis process depends on its concentration in the solution, and the optimal technological mode for maximum SiO<sub>2</sub> extraction is achieved at a concentration of 3 wt.% of ammonium hexafluorosilicate.

for the first time, based on comprehensive studies, the specific physicochemical properties of amorphous silica synthesized from metallurgical technogenic raw materials have been identified and compared with those of pyrogenic silica.

it has been revealed that with an increase in the concentration of ammonium hexafluorosilicate in the aqueous medium from 3 wt.% to 20 wt.%, the effective diameter of the synthesized silica particles increases by 4 times.

it has been determined that the effective diameter of silica particles depends on the pH of the aqueous medium, with the most intensive agglomeration of SiO<sub>2</sub> particles observed in an acidic medium (at pH 2.38-2.54), where the resulting agglomerates are 4 times larger than in an alkaline medium, which is twice less pronounced for pyrogenic silica A-60.

for the first time, the possibility of obtaining materials with various sorption properties relative to both cationic and anionic dyes from metallurgical technogenic raw materials using the proposed synthesis technology has been identified, indicating a different surface charge of the particles.

**Implementation of the research results.** Based on the research results of the effective synthesis method and physicochemical properties of nanosized amorphous silicon dioxide from technogenic raw materials:

-a patent for a utility model has been obtained from the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan for the device for processing metallurgical slags (№ FAP 01956, 2022). As a result, the new device for processing metallurgical slags has prevented the adhesion of the softened and viscous mixture of technogenic raw materials and ammonium fluoride to the walls of the device, and improved the yield of gases formed during the reaction into the absorber.

-a patent for a utility model has been obtained from the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan for the device for processing metallurgical slags (№ FAP 02256, 2023). As a result, the new device for processing metallurgical slags has enabled the removal of gases and water vapors from the sublimation section occurring at the initial stage of the fluorination process, provided visual observation and control over the processing of technogenic raw materials, and optimized the conditions for the safe conduct of the processing process.

**Structure and volume of dissertation.** The structure of the thesis consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references. The volume of the dissertation comprises 117 pages of text, including 51 figures and 12 tables.

**E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**  
**I bo'lim (часть I; part I)**

1. М.Ш.Курбанов, Б.М.Абдурахманов, С.А.Тулаганов, Ж.А.Панжиев. Устройство для переработки шлаков металлургических производств. Офиц. бюллетень Агентство по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан, Патент FAP 02256. №4 от 28.04.2023. дата рег. 25.03.2023.

2. М.Ш. Курбанов, Б.М.Абдурахманов, М.Эрназаров, С.А.Тулаганов, У.М.Нуралиев. Устройство для переработки шлаков металлургического производства. Офиц. бюллетень Агентство по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан, Патент FAP 01956. №6 от 30.06.2022. дата рег. 10.05.2022.

3. M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, M.Ernazarov, L.S.Andriyko, A.I.Marinin, A.Yu.Shevchenko. Properties of Amorphous Silica Synthesized from Copper-Smelting Slags. Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2021. – V. 13 N 6. – pp. 06024. [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(6\).06024](https://doi.org/10.21272/jnep.13(6).06024) (IF= 1.229).

4. M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, U.M.Nuraliev, L.S.Andriyko, O.Goncharuk, N.Guzenko, Y.Nychporuk, A.I.Marynin. Comparative Characteristics of the Structure and Physicochemical Properties of Silica Synthesized by Pyrogenic and Fluoride Methods. Silicon. – 2023. – V. 15. – pp. 1221–1233. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02087-7> (IF= 3.421).

5. M.Sh.Kurbanov, L.S.Andriyko, J.A.Panjiev, S.A.Tulaganov, V.M.Gun'ko, A.I.Marynin, S.Pikus. Resource-Saving Synthesis of Nanoscaled Silicon Dioxide and Its Textural Characteristics. Journal of Nanoparticle Research. – 2023. – V. 25 N 10. – pp. 202. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05852-w> (IF= 2.533).

6. L.S.Andriyko, M.Sh.Kurbanov, I. Siora, A.I.Marynin, S.A.Tulaganov. The influence of the aqueous media acidity on the electrokinetic potential, aggregation and adsorption properties of silica nanoparticles synthesized from metallurgical wastes. Journal of Molecular Liquids. – 2023. –V. 392, – pp. 123513. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123513> (IF= 6.633).

7. Б.М.Абдурахманов, М.Ш.Курбанов, С.А.Тулаганов, М.Эрназаров, Л.С.Андрийко, А.И.Маринин, А.Ю.Шевченко. Синтез высокодисперсных порошков аморфного диоксида кремния из техногенных металлургических отходов. Узбекский физический журнал. – 2021. – Т. 23. – №. 1. – С. 65-74 [https://doi.org/10.52304/v23i1.226\(01.00.00.№5\)](https://doi.org/10.52304/v23i1.226(01.00.00.№5)).

8. М.Ш.Курбанов, У.М.Нуралиев, Ж.А.Панжиев, С.А.Тулаганов, М.Эрназаров. Опытно-промышленная установка для переработки шлаков медного производства Алмалыкского ГМК и свойства синтезированных порошков аморфного кремнезема. Узбекский физический журнал. – 2022. – Т. 24, №. 1. – С. 67-75. [doi.org/ 10.52304/v24i1.305\(01.00.00.№5\)](https://doi.org/10.52304/v24i1.305(01.00.00.№5)).

## II bo'lim (част II; part II)

9. S.A.Tulaganov, L.S.Andriyko, M.Sh.Kurbanov. Synthesis and physical-chemical properties of nanoscale amorphous silica from technogenic raw materials. VIII всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: Дослідження та перспективи» 1 травня 2024 р. м. Житомир, р.48-49.

10. A.A.Avvalboev, M.SH.Kurbanov, S.A.Tulaganov, J.A.Panjiev. Synthesis of highly dispersed silica nanoparticles from industrial waste. Proceedings of the International Scientific Conference “New Materials & Heliotechnologies”, May 15-16, 2023, Parkent, Uzbekistan, p. 62-64.

11. L.S.Andriyko, M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, M.V.Borysenko, Yu.M.Nychporuk, A.I. Marynin. The influence of synthesis conditions on the properties of highly dispersed amorphous silica from technogenic raw material. Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, physics and technology of surface” 29-30 May, 2024 Kyiv Ukraine, p. 86

12. M.Sh.Kurbanov, L.S.Andriyko, A.A.Avvalboev, J.A.Panjiev, S.A.Tulaganov. New Approach to Obtaining of Nanosilica and Its Properties. 11th International Conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), Bukovel, Ukraine, 16 - 19 August 2023, p. 358.

13. L.S.Andriyko, M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, I.V.Siora, I.S.Petrik. Features of behavior of dispersed silica synthesized by fluoride technology in an aqueous medium. Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” 11-12 October, 2023 Kyiv. p. 24

14. М.Ш.Курбанов, У.М.Нуралиев, Ж.А.Панжиев, С.А.Тулаганов, М.Эрназаров. Свойства аморфного диоксида кремния, синтезированного из металлургических отходов. Сборник научных трудов VIII Межд. конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2022», Москва, 23 -25 марта 2022 г., НИЯУ МИФИ, С. 228.

15. L.S.Andriyko, M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, J.A.Panjiev, I.V.Siora, A.I.Marynin. Colloidal Properties of Amorphous Silicas Synthesized by Fluoride and Pyrogenic Methods. 2022 IEEE 12th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties”, Krakow, Sept. 11-16, 2022.

16. L.S.Andriyko, M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, I.V.Siora. Study of methylene blue adsorption by silica samples synthesized by pyrogenic and fluoride methods. Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, October 19-20, 2022, Kyiv (Ukraine), p.25.

17. M.Sh.Kurbanov, L.S.Andriyko, J.A.Panjiev, S.A.Tulaganov, M.Ernazarov, V.M.Gun'ko, A.I.Marynin. Resource-Saving Synthesis of Nanoscaled Silicon Dioxide From Waste of Mining and Metallurgical Enterprises and its Textural Characteristics. In.: Proceedings «International conference on Integrated innovative development of Zarafshan region: achievements, challenges and prospects», oktober 27-28, 2022, Navoi, pp. 306-312.

18. L.S.Andriyko, M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, I.V.Siora, I.S.Petryk, A.I.Marynin. Physico-Chemical Parameters of Highly Dispersed Silicon Dioxide as a Possible Adsorbent for Medical Application. Abstract book of the 3rd International

Scientific and Practical Conference Dedicated to the 85th Anniversary of the Tashkent Pharmaceutical Institute “Modern Pharmaceuticals: Actual Problems and Prospects”, Tashkent, November 25-26, 2022, p. 212.

19. М.Ш.Курбанов, М.Эрназаров, С.А.Тулаганов, Х.К.Рашидов. Особенности синтеза наночастиц аморфного диоксида кремния фторидным методом// Сб. научн. трудов VII Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2021», 23 -26 марта 2021 г., Москва, НИЯУ МИФИ, т.2. –С. 249-250.

20. M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, M.Ernazarov, Zh.A.Panzhiev. Ammonium fluoride technology for producing amorphous silicon dioxide nanopowders from industrial waste// International conference «Chemistry, Physics and Technology of Surface», May 26–27, 2021, Kyiv (Ukraine), P.121.

21. M.Ernazarov, M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, Zh.A.Panzhiev. Processing of copper slags of Almalyk MMC// Proceedings of II International Scientific and Practical Conference "Development of modern science and education: realities, quality problems, innovation", May 25-27, 2021, Melitopol, Ukraine, P. 14-19.

22. M.Sh.Kurbanov, S.A.Tulaganov, M.Ernazarov, L.S.Andriyko, A.I.Marinin, A.Yu.Shevchenko. Amorphous silica properties, synthesized from slags of the copper-smelting production of Almalyk mining and metallurgical combine// Eight International Conference on Physical Electronics IPEC-8. Sept. 23-24, 2021, Tashkent, p. 75-76.

23. С.Г.Кудратов, М.Ш.Курбанов, С.А.Тулаганов. Термодинамические расчеты фторирования техногенных отходов Алмалыкского ГМК для опытно-промышленного испытания технологии// VIII Международной конференции по физической электронике ИРЕС-8. Ташкент, 23-24 сентября 2021 г., стр. 77.

24. М.Ш.Курбанов, М.Эрназаров, С.А.Тулаганов, У.М.Нуралиев, Ж.А.Панжиев. Разработка опытно-промышленной установки для переработки техногенных отходов медного производства Алмалыкского ГМК. V-го Конгресса с международным участием «Техноген-2021. Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург, 24-25 ноября 2021г., стр. 108-110.

25. М.Ш.Курбанов, М.Эрназаров, С.А.Тулаганов, У.М.Нуралиев, Ж.А.Панжиев. Разработка и создание опытно-промышленной установки для извлечения цветных металлов и других ценных компонентов из ТС Алмалыкского ГМК// VIII Международной конференции по физической электронике ИРЕС-8. Ташкент, 23-24 сентября 2021 г., стр. 92.

26. М.Эрназаров, Х.К.Рашидов, М.Ш.Курбанов, У.М.Нуралиев, С.А.Тулаганов, У.М.Ахмаджонов. Переработка медных ТС Алмалыкского ГМК// Труды Международной научно-практической конференции «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием НИОКР», Екатеринбург, 2020, стр. 445-448.