

Tulaganov Sardor Anvarovich
U.A. Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies
Senior Researcher

E-mail: tulaganov@iplt.uz

Тулаганов Сардор Анварович
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова
Старший научный сотрудник
E-mail: tulaganov@iplt.uz

Tulaganov Sardor Anvarovich
U.A. Arifov nomidagi ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti
katta ilmiy hodim
E-mail: tulaganov@iplt.uz

DEVICE FOR THE SYNTHESIS OF AMORPHOUS SiO_2 FROM TECHNOGENIC RAW MATERIALS

S.A. Tulaganov

Abstract. The article presents the results of developing a pilot-scale unit for the synthesis of nanodispersed amorphous silicon dioxide (SiO_2) from technogenic metallurgical raw materials and the investigation of the technological features of the process. Copper smelting slags were used as the initial raw material, while ammonium fluoride (NH_4F) was applied as the fluorinating reagent. The process is based on two stages: fluorination and sublimation. Experimental results showed that the efficiency of the fluorination stage exceeds 98%, while the sublimation stage efficiency reaches 95–98%. The yield of the obtained amorphous SiO_2 was 96–98%, and the chemical purity of the product reached ≥ 99.97 wt.%. The obtained results demonstrate the high efficiency of the developed unit and technology in terms of energy saving and recycling of technogenic waste.

Keywords: *amorphous silicon dioxide, technogenic raw materials, ammonium fluoride technology, ammonium fluoride, sublimation process, nanodispersed material.*

УСТРОЙСТВО ДЛЯ СИНТЕЗА АМОРФНОГО SiO_2 ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

С.А. Тулаганов

Аннотация. В статье представлены результаты разработки опытно-промышленной установки для синтеза нанодисперсного аморфного диоксида кремния (SiO_2) из техногенного металлургического сырья и исследования технологических особенностей процесса. В качестве исходного сырья использованы шлаки медеплавильного производства, а в качестве фторирующего реагента — фторид аммония (NH_4F). Процесс основан на двух стадиях — фторировании и сублимации. Экспериментальные результаты показали, что эффективность стадии фторирования превышает 98%, а эффективность стадии сублимации составляет 95–98%. Выход полученного аморфного SiO_2 составил 96–98%, при этом химическая чистота продукта достигла $\geq 99,97$ мас.%. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности разработанной установки и технологии с точки зрения энергосбережения и переработки техногенных отходов.

Ключевые слова: аморфный диоксид кремния, техногенное сырьё, фтораммонийная технология, фторид аммония, процесс сублимации, нанодисперсный материал.

TEXNOGEN XOM-ASHYODAN AMORF SiO_2 SINTEZI UCHUN QURILMA

S.A. Tulaganov

Annotatsiya. Maqolada texnogen metallurgik xomashyodan nanodispers amorf kremniy dioksid (SiO_2) sintezi uchun mo'ljallangan tajriba-sanoat qurilmasini ishlab chiqish va jarayonning texnologik xususiyatlarini o'rganish natijalari keltirilgan. Tadqiqotda boshlang'ich xomashyo sifatida mis ishlab chiqarish shlaklari, ftorlovchi reaktiv sifatida ammoniy ftorid (NH_4F) qo'llanildi. Jarayon ikki bosqichli – ftorlash va sublimatsiya bosqichlariga asoslanadi. Tajribalar natijasida ftorlash bosqichida jarayon samaradorligi 98% dan yuqori,

sublimatsiya bosqichida esa 95–98% ekanligi aniqlandi. Olingan amorf SiO_2 ning chiqish darajasi 96–98% ni tashkil etib, mahsulotning kimyoviy tozaligi $\geq 99,97$ mass.% ga yetdi. Natijalar ishlab chiqilgan qurilma va texnologiyaning energiya tejamkor hamda texnogen chiqindilarni qayta ishlash nuqtai nazaridan samarali ekanligini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: *amorf kremniy dioksid, texnogen xomashyo, ftorammoniy texnologiyasi, ammoniy ftorid, sublimatsiya jarayoni, nanodispers material.*

Kirish

Nanodispers amorf kremniy dioksid (SiO_2) zamonaviy kimyo, neft-gaz, qurilish materiallari, rezina-texnika sanoati, kataliz va tibbiyot sohalarida keng qo'llaniladigan funksional materiallardan biri hisoblanadi. Uning yuqori solishtirma sirt maydoni, kimyoviy inertligi, mexanik barqarorligi hamda rivojlangan adsorbsion xossalari uni adsorbent, katalizator tashuvchisi, mustahkamlovchi qo'shimcha va turli kompozitsion materiallar modifikatori sifatida qo'llash imkonini beradi [2]. Ayniqsa, nanoo'lchamli amorf shakli yuqori disperslik va reaktivlikka ega bo'lib, yuqori texnologik ishlab chiqarishlarda alohida ahamiyat kasb etadi [4].

Hozirgi vaqtda amorf SiO_2 asosan pirogen va cho'ktirilgan (precipitated) usullar orqali olinadi. Pirogen texnologiyada SiCl_4 ning yuqori haroratli gidrolizi amalga oshiriladi, bu esa katta energiya sarfi, qimmat xomashyo va korroziv yon mahsulotlar hosil bo'lishi bilan tavsiflanadi [3]. Cho'ktirish usulida natriy silikat eritmalaridan SiO_2 ajratib olinadi, biroq jarayon ko'p bosqichli bo'lib, qo'shimcha tozalash va quritish operatsiyalarini talab qiladi [5]. Har ikkala usulda ham iqtisodiy va ekologik cheklovlar mavjud. Shu sababli sanoat chiqindilarini, xususan metallurgik shlaklarni qayta ishlash asosida yuqori tozalikdagi amorf SiO_2 olish masalasi dolzarb ilmiy-amaliy vazifaga aylanmoqda [1, 5, 8]. Texnogen xomashyo tarkibida sezilarli miqdorda kremniy birikmalari mavjud bo'lib, ularni kompleks qayta ishlash orqali nafaqat qimmatbaho mahsulot olish, balki chiqindilar hajmini kamaytirish va ekologik yuklamani pasaytirish mumkinligi ko'rsatib berilgan [1, 8].

Shu bilan birga, texnogen xomashyodan SiO_2 olishga mo'ljallangan mavjud qurilmalarda bir qator texnologik muammolar saqlanib qolmoqda. Sublimatsiya–desublimatsiya jarayonlarining yetarli darajada optimallashtirilmaganligi mahsulot chiqishining pasayishiga va energiya sarfining ortishiga olib keladi. Gaz fazasini boshqarishdagi kamchiliklar esa reaksiya mahsulotlarining yo'qotilishiga hamda tayyor SiO_2 ning begona aralashmalar bilan ifloslanishiga sabab bo'ladi [10, 14, 15]. Yuqori haroratli jarayonlarda reaktivlarning to'liq qayta tiklanmasligi va aralashmalarining ajralish darajasining pastligi umumiy texnologik samaradorlikni kamaytiradi [9–13]. Shuning uchun sublimatsiya kinetikasini boshqaruvchi, gaz oqimlarini alohida ajratib chiqaruvchi, energiya tejamkor va ekologik xavfsiz ishlovchi yangi konstruktiv yechimga ega qurilma yaratish zarurati mavjud [16, 17].

Mazkur tadqiqotning maqsadi ftoqrammoniy texnologiyasi asosida texnogen xomashyodan yuqori dispers va yuqori tozalikdagi amorf SiO_2 sintezi uchun tajriba-sanoat qurilmasini ishlab chiqish hamda jarayonning optimal texnologik parametrlarini aniqlashdan iborat. Taklif etilayotgan yondashuv ikki bosqichli – ftoqlash va sublimatsiya jarayonlariga asoslanadi [9–13]. Qurilmada gaz fazalarini alohida chiqarish tizimi joriy etilib, reaksiya mahsulotlarining boshqarilishi va aralashmalarining samarali ajratilishi ta'minlanadi [16, 17]. GFSA sublimatsiya kinetikasini optimallashtirish orqali energiya sarfini kamaytirish va mahsulot chiqishini oshirish ko'zda tutiladi [10–13]. Shuningdek, reaktivni qayta tiklash siklining yo'lga qo'yilishi texnologiyaning iqtisodiy va ekologik samaradorligini ta'minlaydi [1, 4, 9, 12].

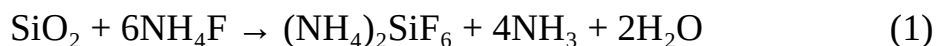
Tadqiqod metodologiyasi.

Tadqiqotda boshlang'ich xomashyo sifatida metallurgik mis ishlab chiqarish jarayonida hosil bo'ladigan shlaklardan foydalanildi. Mazkur texnogen material tarkibida kremniy dioksid bilan bir qatorda temir, rangli va boshqa metall oksidlari mavjud bo'lib, ularni kompleks qayta ishlash imkoniyati ko'zda tutildi [1, 5].

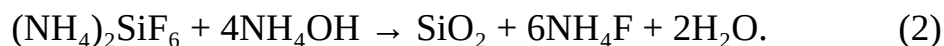
Ftoqlovchi reaktiv sifatida tozaligi $\geq 98\%$ bo'lgan ammoniy ftoqid (NH_4F) qo'llanildi. Gidroliz bosqichini amalga oshirish uchun esa 15–20% li ammiak

eritmasidan foydalanildi. Reaktivlar laboratoriya sharoitida tortma shkafda aniq massa nisbatlarida aralashtirilib, homogen aralashma hosil qilindi [9, 11–13].

Jarayonning kimyoviy asosi kremniy dioksidning ammoniy ftorid bilan o‘zaro ta’sirlashuvi natijasida geksaflyorosilikat ammoniy tuzi hosil bo‘lishiga asoslanadi [9, 11–13]. Ftorlash bosqichida quyidagi reaksiya amalga oshadi:

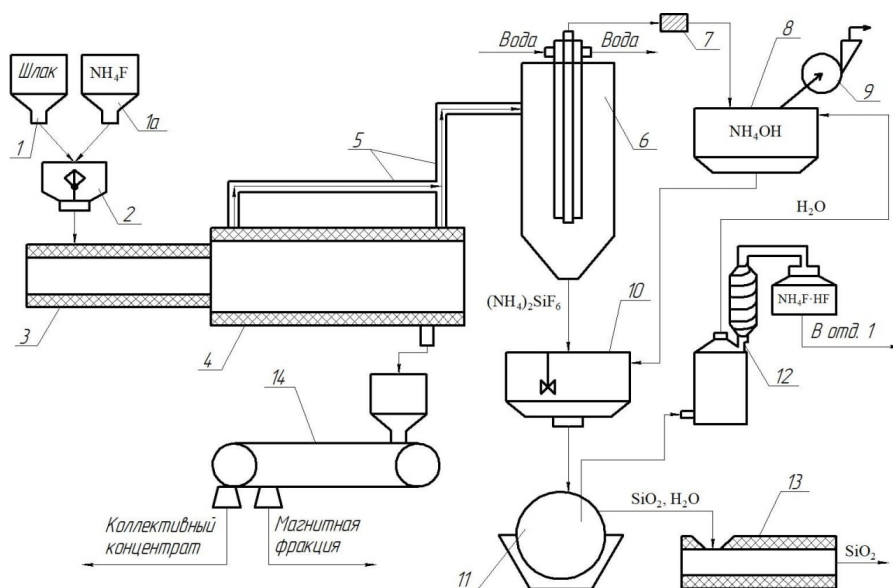


Hosil bo‘lgan $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ keyingi bosqichda ammiak eritmasi ishtirokida gidrolizlanadi va natijada amorf SiO_2 hamda qayta tiklanadigan NH_4F hosil bo‘ladi [6, 7, 9, 12]:



Ushbu yondashuv reaktivning yopiq sikl asosida qayta ishlatilishini ta’minlaydi va texnologiyaning iqtisodiy samaradorligini oshiradi [1, 4, 6, 7, 9].

Jarayonni amalga oshirish uchun ikki bosqichli tajriba-sanoat qurilmasi qo‘llanildi. Qurilma tarkibiga aralashtirish bunkeri, harakatsiz tipdagi ftorlash pechi (40–200 °C), aylanuvchi sublimatsiya pechi (200–400 °C), gidrosiklon (desublimator), absorber va gaz chiqarish tizimi, filtrlash va quritish bloki hamda NH_4F kristallizatsiya moduli kiritildi [16, 17].



1-rasm. Texnogen xomashyodan amorf SiO_2 sintez qilish uchun tajriba-sanoat qurilmasining apparaturaviy-texnologik sxemasi.

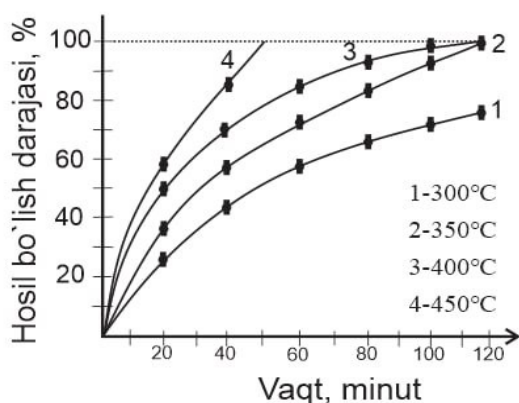
Aralashtirish bunkerida shlak va NH_4F belgilangan nisbatlarda bir xillikka keltirildi. Ftorlash pechida dastlabki termik ishlov berilib, geksafliyorosilikat hosil qilindi. Keyingi bosqichda aylanuvchi sublimatsiya pechida 200–400 °C oralig‘ida issiqlik bilan ishlov berilib, uchuvchan komponentlar ajratildi. Hosil bo‘lgan bug‘ fazasi gidrosiklonda sovitilib desublimatsiya qilindi. Gaz aralashmalari absorber orqali neytrallandi va tashqi muhitga chiqarishdan oldin tozalandi. Yakuniy mahsulot filtrlash va quritish blokida ajratilib, reaktiv esa kristallizatsiya modulida qayta tiklandi [10, 16, 17].

Texnologik parametrlar manbada keltirilgan optimal qiymatlar asosida tanlandi. Ftorlash jarayoni 2,5–3 soat davomida olib borildi. Sublimatsiya bosqichi 400 °C haroratda 50–90 minut davomida amalga oshirildi. Haroratni oshirish tezligi 1,5–2 °C/min diapazonda ushlab turildi, bu esa GFSA ning bosqichma-bosqich parchalanishini va energiya sarfining kamayishini ta‘minladi [10–13]. Aylanuvchi pechning qiyalik burchagi 1–5° etib belgilandi, bu esa materialning uzluksiz siljishini va bir maromda qizishini ta‘minlashga xizmat qildi [16, 17]. Mazkur parametrlar asosida amorf SiO_2 ni yuqori chiqish darajasida va yuqori tozalikda olish imkoniyati yaratildi [1–4].

Tahlillar va natijalar

O‘tkazilgan tajribalar natijasida geksafliyorosilikat ammoniy (GFSA) ning termik xatti-harakati va sublimatsiya kinetikasi aniqlashtirildi [10–13].

Ftorlash bosqichida 200 °C haroratda jarayonning samaradorligi 98% dan yuqori bo‘lishi kuzatildi, bu esa kremniy dioksidning ammoniy ftorid bilan to‘liq reaksiyaga kirishishini ko‘rsatadi [10–13]. Haroratning bosqichma-bosqich oshirilishi va optimal vaqt rejimining tanlanishi GFSA ning barqaror hosil bo‘lishiga xizmat qildi. Keyingi bosqichda 400 °C da olib borilgan sublimatsiya jarayonida uchuvchan komponentlarning ajralishi 95–98% samaradorlik bilan amalga oshdi.



2-rasm. Turli haroratlarda GFSA hosil bo'lish darajasining vaqtga bog'liqligi.

Bu ko'rsatkich sublimatsiya kinetikasining optimallashtirilganligini va issiqlik almashinuvi jarayonining barqarorligini tasdiqlaydi [10, 11].

Amorf SiO_2 ning chiqish darajasi yuqori qiymatlarda qayd etildi. Olingan mahsulotning umumiy chiqishi 96–98% ni tashkil etdi. Analitik tahlillar natijasida SiO_2 ning massaviy tozaligi $\geq 99,97\%$ ekanligi aniqlandi [1–4].

1-jadval.
Sintez qilingan amorf SiO_2 ning kimyoviy tarkibi (mass. %).

SiO_2	Fe	Al	K	Ca	Cu	Zn	Mg
99,97	0,014	0,006	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001

Bunday yuqori tozalik darajasi jarayonda aralashmalarning samarali ajratilganligi va gaz fazasining alohida boshqarilganligi bilan izohlanadi. Mahsulotning amorf tuzilishi va yuqori dispersligi qo'llanilgan ikki bosqichli texnologik yondashuvning to'g'ri tanlanganligini ko'rsatdi [2–4].

Jarayonning energiya samaradorligi ham baholandi. Tajriba-sanoat qurilmasida bir sikl uchun elektr energiya sarfi 94 kVt·soatni tashkil etdi [1, 4]. Bu ko'rsatkich yuqori haroratli pirogen usullar bilan solishtirganda sezilarli darajada past ekanligi bilan ajralib turadi [3, 5]. Bundan tashqari, ammoniy ftoridning qaytarilish darajasi 91,5% ga yetgani qayd etildi. Reaktivning yuqori darajada regeneratsiya qilinishi texnologiyaning iqtisodiy samaradorligini oshiradi hamda yopiq sikl asosida ishlash imkonini beradi [6, 7, 9]. Olingan natijalar ishlab chiqilgan qurilma va texnologik parametrlarning amaliy jihatdan samarali ekanligini tasdiqlaydi [1, 4, 16, 17].

Olingan natijalar ishlab chiqilgan qurilmaning texnologik va iqtisodiy jihatdan ustunligini ko'rsatdi [1, 4, 16, 17]. Jarayonning maksimal harorati 400 °C

dan oshmasligi uni yuqori haroratli pirogen texnologiyalardan tubdan farqlaydi va energiya sarfini sezilarli kamaytiradi [3, 5, 9]. Ikki bosqichli ftorlash–sublimatsiya tizimi reaktivning yopiq siklda qayta tiklanishini ta'minlab, ammoniy ftoridning asosiy qismi jarayonga qaytariladi [9, 12, 13]. Gaz oqimlarining alohida boshqarilishi esa aralashmalarni samarali ajratish va mahsulotning yuqori tozaligini saqlash imkonini beradi [10, 16, 17]. Qurilmaning konstruktiv yechimi materialning uzluksiz siljishini ta'minlagan holda jarayonni doimiy rejimda olib borishga imkon yaratadi. Bunday yondashuv ekologik xavfsizlikni ta'minlaydi, chunki gaz fazasi absorber tizimida tozalanadi va zararli chiqindilar minimallashtiriladi [8, 16, 17].

Taklif etilgan texnologiya an'anaviy pirogen va cho'ktirilgan usullar bilan qiyoslanganda bir qator ustunliklarga ega. Pirogen usulda jarayon juda yuqori haroratlarda amalga oshiriladi va energiya sarfi katta bo'ladi, xomashyo sifatida esa qimmat SiCl_4 qo'llaniladi [3, 5]. Cho'ktirilgan usulda harorat nisbatan o'rtacha bo'lsa-da, ko'p bosqichlilik va qo'shimcha tozalash jarayonlari energiya va vaqt sarfini oshiradi [3, 5]. Taklif etilgan usulda esa harorat 400 °C gacha bo'lib, energiya sarfi past darajada saqlanadi. Xomashyo sifatida texnogen metallurgik shlaklardan foydalanilishi iqtisodiy va ekologik afzallik beradi [1, 5, 8]. Olingan mahsulot tozaligi 99,97% ga yetishi esa pirogen va cho'ktirilgan usullarga nisbatan yuqori yoki kamida raqobatbardosh natija ekanligini ko'rsatadi [2–5].

Mazkur ishlanmaning ilmiy va amaliy ahamiyati shundaki, u texnogen chiqindilarni kompleks qayta ishlash imkonini beradi. Metallurgiya sanoati chiqindilarini yuqori qo'shimcha qiymatga ega bo'lgan amorf SiO_2 ga aylantirish orqali chiqindi hajmi kamayadi va iqtisodiy samaradorlik ortadi [1, 5, 8]. Texnologiya import o'rnini bosuvchi mahsulot ishlab chiqarishga xizmat qiladi hamda mahalliy xomashyo bazasidan foydalanish imkonini kengaytiradi [1, 4, 8].

Shu bilan birga, jarayonning barqaror ishlashi uchun harorat, vaqt, sublimatsiya tezligi va gaz oqimlarini aniq nazorat qilish zarur. Texnologik parametrlarning og'ishi mahsulot chiqishi va tozaligiga salbiy ta'sir ko'rsatishi mumkin [10–13]. Shuning uchun avtomatlashtirilgan nazorat tizimlarini joriy etish

va jarayon monitoringini takomillashtirish kelgusidagi tadqiqotlar uchun muhim yoʻnalish hisoblanadi [16, 17].

Xulosa

Oʻtkazilgan tadqiqotlar natijasida ftorammoniy texnologiyasiga asoslangan yangi tajriba-sanoat qurilmasi ishlab chiqildi va uning texnologik samaradorligi tajriba sharoitida tasdiqlandi [1, 4, 16, 17]. Ikki bosqichli ftorlash va sublimatsiya jarayonlariga asoslangan konstruktiv yechim texnogen metallurgik shlaklarni kompleks qayta ishlash imkonini berdi. Jarayon davomida geksaflyorosilikat oraliq mahsulotining hosil boʻlishi va keyingi gidroliz bosqichi optimallashtirilib, yuqori disperslikka ega amorf kremniy dioksid olindi [9–13].

Olingan mahsulotning kimyoviy tahlili uning yuqori tozalik darajasini koʻrsatdi. Texnogen shlaklardan $\geq 99,97\%$ massaviy tozalikka ega nanodispers amorf SiO_2 sintez qilindi [1–4]. Bu koʻrsatkich ishlab chiqilgan qurilma konstruksiyasi va jarayon parametrlarining toʻgʻri tanlanganligini tasdiqlaydi. Gaz oqimlarining alohida boshqarilishi va reaktivning yopiq siklda qayta tiklanishi mahsulotning ifloslanish darajasini kamaytirishga xizmat qildi [10, 16, 17].

Jarayonning resurs tejamkorligi energiya sarfining pastligi va ammoniy ftoridning yuqori darajada regeneratsiya qilinishi bilan izohlanadi [1, 4, 9]. Ekologik xavfsizlik esa gaz fazasini neytrallashtirish tizimi va chiqindilar hajmining kamaytirilishi bilan taʼminlandi [8, 16, 17]. Taklif etilgan texnologiya mahalliy texnogen xomashyoni chuqur qayta ishlash imkonini berishi, yuqori qoʻshimcha qiymatga ega mahsulot ishlab chiqarishga xizmat qilishi hamda import oʻrnini bosuvchi sanoat yoʻnalishlarini rivojlantirishga zamin yaratishi bilan ahamiyatlidir [1, 5, 8]. Natijalar ushbu qurilma va texnologiya sanoat miqyosida qoʻllash uchun istiqbolli ekanligini koʻrsatadi [1, 4, 16, 17].

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Абдурахманов Б.М, Курбанов М.Ш, Тулаганов С.А, Эрназаров М, Андрийко Л.С, Маринин А.И, Шевченко А.Ю. Синтез высокодисперсных порошков аморфного диоксида кремния из техногенных

- металлургических отходов// Узбекский физический журнал, 2021, Vol.23, №1, -С.65-74. doi: <https://doi.org/10.52304/.v23i1.226>.
2. Kurbanov M.Sh, Tulaganov S.A, Ernazarov M, Andriyko L.S, Marinin A.I, Shevchenko A.Yu. Amorphous Silica Properties, Synthesized from Slags of the Copper-Smelting Production. Journal of Nano- and Electronic Physics, 2021, Vol. 13 No 6, 06024(6pp). [doi:10.21272/jnep.13\(6\).06024](https://doi.org/10.21272/jnep.13(6).06024).
 3. Kurbanov M.Sh, Tulaganov S.A, Nuraliev U.M, Andriyko L.S, Goncharuk O, Guzenko N, Nychyporuk Y, Marynin A. Comparative Characteristics of the Structure and Physicochemical Properties of Silica Synthesized by Pyrogenic and Fluoride Methods. Silicon, (2023), 15, pp. 1221–1233 doi.org/10.1007/s12633-022-02087-7.
 4. Kurbanov M.Sh, Andriyko L.S, Panjiev J.A, Tulaganov S.A, Gun'ko V.M, Marynin A.I, Pikus S. Resource-Saving Synthesis of Nanoscaled Silicon Dioxide and Its Textural Characteristics. Journal of Nanoparticle Research. 25, 202 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05852-w>.
 5. Wang Q, Li Zh, Li D and et.al. Method of High-quality Silica Preparation from Copper Smelting Slag, JOM, Vol. 72, No. 7, 2020, p. 2676-2685 <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04196-3>.
 6. Abburi A, Ali M, Moriya P.V. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles from waste hexafluorosilicic acid of fertilizer industry. J Mater. Res. Technol. 2020, 9(4), pp. 8074–8080. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.055/>
 7. Pyagay I.N, Shaidulina A.A, Konoplin R.R, Artyushevskiy D.I, Gorshneva E.A, Sutyaginsky M.A. Production of Amorphous Silicon Dioxide Derived from Aluminum Fluoride Industrial Waste and Consideration of the Possibility of Its Use as $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Catalyst Supports. Catalysts 2022, 12, 162. <https://doi.org/10.3390/catal12020162>
 8. Римкевич В.С, Пушкин А.А, Гиренко И.В. Перспективы комплексной переработки высококремнистых техногенных отходов тепловых электростанций. Известия Самарского Научного Центра Российской Академии Наук, 2015, 17, № 5, стр. 304-309

9. Dyachenko A.N, Kraydenko R.I. Technology of high purity silicon dioxide production// Towards Clean Metallurgical Processing for Profit, Social and Environmental Stewardship Proceedings of the 51 Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2012), 2012, Niagara, ON, Canada, pp. 238-248.
10. Федин А.С, Ожерельев О.А, Ворошилов Ф.А, Кантаев А.С, Костарева Т.В. Исследование десублимации гексафторосиликата аммония. Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 3, стр. 28-33.
11. Демьянова Л.П, Буйновский А.С, Римкевич В.С, Маловицкий Ю.Н. Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом. Известия Томского политехнического университета, 2010, т.317, №3, с.77-81.
12. Медков М.А, Крысенко Г.Ф, Эпов Д.Г. Гидродифторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья, Вестник ДВО РАН, 2011, №5, С. 60-65.
13. Демьянова Л.П. Фторидный способ переработки кварцсодержащего сырья Приамурья с получением высококремнистых продуктов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Томск, 2009, 23с.
14. Исянгулов С.З, Савельев С.В, Пупышев А.А, Мельниченко Е.И, Эпов Д.Г. Патент RU 2233694. Устройство для переработки фтораммониевых кремнийсодержащих продуктов. Опубл. 10.08.2003г
15. Есютин В.С, Кожахметов С.М, Маширев В.П, Ти В.А, Аскарлов К. Вакуумный аппарат для переработки сыпучих материалов. Патент RU 2041274, опубл. 08.09.1995
16. Курбанов М.Ш, Абдурахманов Б.М, Эрназаров М, Тулаганов С.А, Нуралиев У.М. Патент FAP 01956. Устройство для переработки шлака металлургического производства. Офиц. бюллетень АИС РУз, №6 от 30.06.2022, С. 206-207
17. Курбанов М.Ш, Абдурахманов Б.М, Тулаганов С.А, Панжиев Ж.А. Патент FAP 02256. Устройство для переработки шлаков металлургических

производств. Офиц. бюллетень АИС РУз, №4 от 28.04.2023. дата рег.
25.03.2023.