

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01
РАҚАМЛИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ХОМИДОВ ФАХРИДДИН ҒАФУРОВИЧ

**ИШҚОРИЙ-ЕР МЕТАЛЛАРИ АЛЮМИНАТЛАРИНИНГ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ
СИНТЕЗИ, ПИШИШ ЖАРАЁНИДАГИ ФАЗА ҲОСИЛ БЎЛИШНИНГ
КИНЕТИКАСИ ВА МЕХАНИЗМИ**

02.00.15 - Силикат ва қийин эрийдиган нометалл материаллар технологияси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Хомидов Фахриддин Гафурович

Ишқорий-ер металлари алюминатларининг золь-гель синтези, пишиш
жараёнидаги фаза ҳосил бўлишнинг кинетикаси ва механизми.....3

Хомидов Фахриддин Гафурович

Золь-гель синтез алюминатов щелочноземельных металлов, процессы
кинетики и механизм фазообразования при спекании.....21

Khomidov Fakhriddin Gafurovich

Sol-gel synthesis of alkaline earth metal aluminates, kinetics processes and phase
formation mechanism during sintering.....39

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....43

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSC 02/30.12.2019.К/Т.35.01
РАҚАМЛИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ХОМИДОВ ФАХРИДДИН ҒАФУРОВИЧ

**ИШҚОРИЙ-ЕР МЕТАЛЛАРИ АЛЮМИНАТЛАРИНИНГ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ
СИНТЕЗИ, ПИШИШ ЖАРАЁНИДАГИ ФАЗА ҲОСИЛ БЎЛИШНИНГ
КИНЕТИКАСИ ВА МЕХАНИЗМИ**

02.00.15 - Силикат ва қийин эрийдиган нometалл материаллар технологияси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.2.PhD/К408 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида www.ionx.uz ва «ZiyoNet» Ахборот таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Қодирова Зулайхо Раимовна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Ахмедов Улуг Каримович
кимё фанлари доктори, профессор

Касимова Гўзал Анваровна
техника фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Фаргона политехника институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01 рақамли бир марталик Илмий кенгашнинг 2021 йил «07» декабрь соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент ш., М.Улугбек кўчаси 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (16- рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100170, Тошкент ш., М.Улугбек кўчаси 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

Диссертация автореферати 2021 йил «23» ноябрь куни тарқатилди.

(2021 йил «23» ноябрдаги № 16 рақамли реестр баённомаси).



Б.С.Закиров

Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., проф.

Д.С.Салиханова

Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш котиби, т.ф.д., проф.

Ш.С.Намазов

Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, академик

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Дунёда замонавий материалшунослик соҳасида, айниқса силикат ва оксид бирикмаларининг фундаментал тадқиқотларини ривожлантиришга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Бу соҳадаги муҳим ва истиқболли йўналишлардан бири ишқорий-ер металлари алюминатлари асосида функционал материаллар олиш ҳисобланади. Юқори ҳароратли кимё соҳасида, ўта тоза, нанотузилишли бирикмалар, ҳусусан, паст ҳароратларда магний ва кальций алюминатларини олишда, ҳамда фазавий муносабатлар диаграммаларини тузиш билан пишиш жараёнидаги кристалл фазаларнинг структура ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмларини ўрганишда золь-гель усулини қўллаш муҳим аҳамият касб этади. Таъкидлаш жоизки, ёнилғи-энергетикаси ва хомашё ресурсларини тежаш учун ҳар хил саноат чиқиндиларидан оқилона фойдаланиш орқали паст ҳароратларда ишқорий-ер металлари алюминатларини синтез қилиш муҳим аҳамиятга эга.

Ҳозирги вақтда жаҳонда, ишқорий-ер металлари, ҳусусан магний ва кальций алюминатлари золь-гель синтезини ўрганиш, шунингдек уларнинг функционал хоссаларини яхшилаш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада, кристалл фазаларнинг ҳосил бўлиш механизми ва кинетикасини, турли хил иссиқлик билан ишлов бериш ҳароратларида иккиламчи ва учламчи системалар таркибидаги магний ва кальций алюминатлари ҳамда силикат компонентларнинг ўзаро кимёвий таъсирини, турли минерал ҳосил қилувчи қўшимчаларни алюмомагнезиал шпинел ва кальций моноалюминатлар фазаларининг структура ҳосил бўлиш тезлигига таъсирини асослашга, синтез қилинган оксид бирикмалар ва кремний таркибли компонентлар асосидаги қаттиқ эритмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикада синтез жараёнини ўрганиш ва паст ҳароратда пишириладиган функционал керамик материаллар олишда уларнинг физик-техник хоссаларини аниқлаш бўйича кенг қўламли чора-тадбирлар амалга оширилиб, муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясининг тўртинчи йўналишига асосан «илмий-тадқиқот ва инновация фаолиятини рағбатлантириш илмий ва инновация ютуқларини амалиётга жорий этишнинг самарали механизмларини яратиш»¹га, қаратилган асосий вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, золь-гель усулидан фойдаланиб, белгиланган хоссаларга эга янги функционал наноструктурали материалларни синтезини ўрганиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида», 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислох

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини Ривожлантиришнинг Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони

қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора тадбирлари тўғрисида» ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Чоп этилган илмий адабиётларда магний ва кальций алюминатларини синтез қилиш усуллари, хусусан золь-гель жараёни, пишишдаги фазаларнинг ўзаро боғлиқлиги, кинетикаси ва фаза ҳосил бўлиш реакцияси, ҳамда физик-техник хоссаларини яхшилашга бағишланган масалалар кенг ёритиб берилган. Иванова давлат кимё-технология университетида (Иванова, Россия) Н.Ф.Косенко раҳбарлигида, Россия Фанлар Академияси Силикатлар кимёси институтида О.А.Шилова раҳбарлигида, Д.И.Менделеев номидаги Россия кимё-технология университетида (Москва, Россия) Н.А.Шабанова раҳбарлигида, Урал Федерал университетида (Урал, Россия) И.Д. Кашеев раҳбарлигида ишқорий-ер металлари алюминатларини турли усуллар ёрдамида синтез қилиш бўйича тадқиқотлар олиб борилган, шунингдек ушбу масалалар билан Е.Ф. Osborn, G.A. Rankin, Л.А. Селюнина, В.И. Верещагин, К.Н. Мамунина, J.F. Al-Sharob, I. Ganesh, N.A. Mansour, Z. Zhang, M.O. Сенина, А. Goldstein, M.F. Zawrah, W.K. Singh, Ch. Zhao, V. Kumar, K. Madhukumar, I.P. Sahu, Е.Ф. Полисадова, К. Morita, Н. Yoshida, А.А. Amera, D. Valiev, Р.Г.Гребенщиков, В.Б.Глушкова, М. Хожамбердиев каби бошқа етук олимлар ва тадқиқотчилар шуғулланишган.

Республикада, жумладан ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот лабораториясида Н.А. Сиражиддинов раҳбарлигида, З.Р. Қодирова, Г.П. Резенькова, Н.А. Акрамова, ҳамда бошқа етакчи олимлардан Р.И. Абдуллаева, А.М. Эминов, Д.У.Туляганов, Х.И. Акбаров, А.М. Насимов, О.Н. Рузимуродовлар турли хил синтез усуллардан фойдаланиб, алюминат ва силикат ишқорий-ер металлари асосида турли белгиланган функционал керамик материаллар олиш соҳасида бир қанча тадқиқот лойиҳалари амалга оширилган, ҳамда, поликристалл иккиламчи ва учламчи оксидли системаларнинг фазавий муносабатларининг бир қатор диаграммалари тузилган.

Шундан қилиб, ҳозирги вақтгача ушбу йўналишда олиб борилган тадқиқотлар асосида муҳим натижаларга эришилган бўлсада, аммо золь-гель усули орқали синтез қилинган кальций, магний алюминатларининг фаза ҳосил бўлиши ва кинетикаси, ҳамда улар асосида паст ҳароратда функционал керамик материаллар олишда минерал ҳосил қилувчи кўшимчаларни кристалл фазаларнинг структура ҳосил бўлиш кинетикасига таъсирини ўрганиш бўйича етарлича ишончли маълумотлар мавжуд эмас.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилаётган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №ПЗ-20170920189 «Норуда хомашё ва иккиламчи ресурсларни комплекс қайта ишлаш йўли билан иссиқликни ҳимояловчи-оловбардош ва керамика материалларининг импорт ўрнини босувчи таркиблари ва олиш технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади ишқорий-ер металлари алюминатларининг золь-гель синтези, пишиш жараёнидаги фаза ҳосил бўлишнинг кинетикаси ва механизмини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

тадқиқ этилаётган хомашё компонентлар, яъни Шўртан газ кимё мажмуасининг глинозёмтаркибли ҳамда «Ўзметкомбинат» АЖнинг микрокремнезём чиқиндиларини кимёвий - минералогик таркиблари, физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш;

магний ва кальций моноалюминатларини синтез қилишда ва фаза ҳосил бўлиш кинетикасига металл тузлари ва гидроксидлари, глинозёмтаркибли чиқинди, ҳамда минерал ҳосил қилувчи қўшимчаларнинг таъсирини ўрганиш;

магний, кальций моноалюминатлари ва кремнезёмтаркибли компонентлари ўртасида ҳосил бўладиган қаттиқ фазали реакцияларни ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ этиш;

дастлабки компонентларнинг юқори ҳароратли кимёвий ўзаро таъсири натижасида поликомпонент оксидли системаларда қаттиқ эритмаларнинг кристалл структураларини шаклланиш қонуниятларини аниқлаш.

кристалл структураларнинг катион панжарасида изоморф алмашиниш концентрация диапазонлари ва ҳароратга боғлиқлигини аниқлаш;

$MgAl_2O_4-CaAl_2O_4$ бинар системасидаги фазавий ўзаро боғлиқлари диаграммасини қуриш;

юқори ҳароратли керамик материалларнинг функционал хусусиятларини аниқлаш;

тадқиқот натижаларини муҳокамадан ўтказиш ва улардан амалиётда фойдаланиш юзасидан тавсиялар тайёрлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Шўртан газ кимё мажмуасининг глинозёмтаркибли чиқиндиси, «Ўзметкомбинат» АЖнинг микрокремнезём чиқиндиси, алюминий, магний, кальций тузлари ва гидроксидлари билан синтез қилинган магний ва кальций моноалюминатлар тажриба намуналари, ҳамда уларнинг юқори ҳароратли таъсир жараёнидаги қаттиқ эритмалари олинган.

Тадқиқотнинг предметини пишиш жараёнида фаза ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизми, тадқиқ этилаётган тажриба намуналарининг физик-кимёвий, физик-техник хоссаларини ўрганиш ҳамда юқори ҳароратда термик ишлов бериш режимларини «таркиб – тузилиш – хосса»ларига функционал боғлиқлигини аниқлашлар ташкил этган.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишида замонавий физик-кимёвий (кимёвий, рентгеноспектрал, рентгенфаза, дифференциал-термик, ИҚ-спектроскопик, электрон-микроскопик) таҳлил ҳамда керамика ва золь-гель технологиясининг тадқиқот усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

золь-гель усули билан алюмомагнезиаль шпинель ва кальций моноалюминатини паст ҳароратда синтез қилишда глинозёмтаркибли чиқиндини ишлатиш имкониятлари асосланган;

магний ва кальций моноалюминатлари синтезига магний, кальций, тузлари ва гидроксидлари, глинозёмтаркибли чиқиндиларининг таъсири, ҳамда 500-1000°C ҳарорат оралиғидаги куйдириш жараёнида кристалл фаза ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмлари аниқланган;

1,5% миқдорда легирловчи европий оксиддан фойдаланиб, магний моноалюминатининг пишиш ҳароратини 1000°C дан 900°C гача охириги куйдириш ҳароратини 4 соат ушлаб туриш билан, ҳамда 1000°C ҳароратда пишадиган кальций моноалюминатининг ушлаб туриш вақтини 4 соатдан 1 соатгача камайиши исботланган;

1000°C ҳароратда синтез қилинган $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ бинар системасида Mg^{2+} ва Ca^{2+} катионларини изоморф алмашиниш механизмлари, ҳамда « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ - микрокремнезём» учламчи системасида юқори ҳароратда қаттиқ эритмалар ҳосил бўлиш қонуниятлари ва синтез қилишнинг мақбул параметрлари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

золь-гель усули билан глинозёмтаркибли чиқинди ҳамда магний, кальций тузлари ва гидроксидларини магний, кальций моноалюминатларини синтез қилишда ишлатиш имкониятлари асосланган;

учламчи системалар асосида физик-кимёвий, физик-техник хоссалари яхшиланган функционал материалларнинг таркиблари мақбуллаштирилган;

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги олинган натижалар физик-кимёвий тадқиқотнинг замонавий усуллари кўллаш орқали, ҳамда керамика технологиясининг тажриба синовлари билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти золь-гель усули билан синтез қилинган магний ва кальций алюминатлари кристалл фазаларининг структура ҳосил бўлиш жараёнлари қонуниятларини асослаш, « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ - микрокремнезём» учламчи системасининг фазавий боғлиқликлар диаграммасини тузиш, ҳамда олинган функционал керамик материалларни асосий физик-кимёвий ва физик-техник кўрсаткичлари хомашё компонентларнинг миқдорига функционал боғлиқлигини аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти золь-гель усулидан фойдаланиб, алюмомагнезиаль шпинель, кальций моноалюминати ва микрокремнезём асосида физик-механик хоссалари яхшиланган паст ҳароратда пишадиган оловбардош керамик материалларининг самарали таркибларини ишлаб чиқишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларини жорий этилганлиги. Золь-гель усули билан ишқорий-ер металлари алюминатларининг синтези, пишиш жараёнидаги фаза ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмлари бўйича олинган маълумотлар асосида:

глинозёмтаркибли чиқинди, магний, кальций тузлари ва гидроксидларидан фойдаланиб ишқорий-ер алюминатларини паст ҳароратда пишиш жараёнидаги фаза ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмлари бўйича олинган натижаларидан №ПЗ-20170920189 «Норуда хомашё ва иккиламчи ресурсларни комплекс қайта ишлаш йўли билан иссиқликни ҳимояловчи - оловбардош ва керамика материалларининг импорт ўрнини босувчи таркиблари ва олиш технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги амалий лойиҳасида қиёсий таҳлил қилишда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2021 йил 12 октябрдаги 4/1255-2792-сон маълумотномаси). Натижада, янги учламчи алюмосиликат системалар асосидаги керамик материалларнинг қаттиқ фазали пишиш жараёнларидаги кинетикаси ва механизмлари ҳақидаги илмий асосланган фундаментал маълумотларни олиш имконини берган;

синтез қилинган магний, кальций моноалюминатлари ва микрокремнезём намуналари асосида оловбардош материаллар учун ишлаб чиқилган таркибларнинг тегишли концентрациялари «Бекобод–огнеупор» ҚҚнинг «2022-2023 йилларда амалиётга жорий этиладиган истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Бекобод–огнеупор» ҚҚнинг 2021 йил 23 сентябрдаги 133-сон маълумотномаси). Натижада, мавжуд технология талабларига жавоб берадиган шпинелли оловбардош материаллар олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ушбу тадқиқотнинг натижалари 7 халқаро ва 10 республика миқёсидаги илмий - амалий анжуманларда апробациядан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 23 та илмий ишлар чоп этилган. Улардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола, жумладан, 3 таси хорижий ва 3 таси республика журналларида нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 109 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти, мақсад ва вазифалар асослаб берилган, шунингдек, тадқиқотнинг объект ва предмети аниқланган бўлиб, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари тараққиётининг устувор йўналишларига мувофиқлиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий

аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ишқорий-ер металлари алюминатларини синтез қилиш ҳолати ва замонавий кўриниши**» деб номланган биринчи бобида ишқорий-ер алюминатлари бирикмаларини синтези бўйича олиб борилган изланишлар ҳамда кимёвий плазма, электр таъсирида емирилиш, чўкма ҳосил қилиш, гетерофазали, гидротермал, Печини методи, золь-гель синтези каби замонавий усуллар билан синтез қилишнинг замонавий ҳолати ва уларни юқори ҳароратдаги фазавий ўзаро боғлиқлиги, физик-кимёвий, физик-механик ва бошқа хусусиятлари бўйича илмий-техник адабиётларда нашр этилган ишларнинг танқидий таҳлил натижалари келтирилган.

Диссертациянинг «**Экспериментал қисм. Синтез, тадқиқ қилиш усуллари ва бирламчи материаллар**» деб номланган иккинчи бобида бирламчи хомашё материалларининг тавсифи, асосий синтез ва тадқиқ қилиш усуллари келтирилган. Тадқиқ қилинаётган хомашё компонентларининг кимё-минералогик хоссалари, фазавий ўзгаришлари ва иссиқлик билан ишлов берилганда кристалл ҳосил бўлиши ўрганилган. Шўртан-газ кимё мажмуасининг глинозёмтаркибли, «Ўзметкомбинат» АЖнинг микрокремнезём чиқиндиларининг физик-кимёвий хусусиятлари ҳамда юқори ҳароратдаги фазавий ўзгаришларини аниқлашда замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари билан кенг қамровли тадқиқотлар олиб борилган ва олинган натижалари бўйича умумий маълумотлар берилган. Олинган физик-кимёвий таҳлил натижалари глинозёмтаркибли чиқиндида алюминий оксидининг миқдори 82,2 % эканлигини кўрсатди. 900°C ҳароратда термик ишлов берилгандан кейин алюминий оксидининг миқдори 96 % гача кўтарилди. Дастлабки глинозёмтаркибли чиқиндининг рентгенограммаси дифракция максимумлари гиббсит $d=0,618, 0,317, 0,241, 0,185, 0,145, 0,143, 0,131$ нм ва γ - глинозем $d= 0,455, 0,288, 0,236, 0,226, 0,197, 0,152, 0,139$ нм минералларига тегишли эканлиги кўрсатди. Бир фазали Al_2O_3 миқдорини ошириш учун глинозёмтаркибли чиқиндини 900 °C ҳароратда 120 минут давомида термик ишлов берилган. Натижада куб шаклида кристалланидиган γ -формадаги алюминий оксиди олинди. Рентгенограмма натижалари глинозёмтаркибли чиқиндига термик ишлов берилгандан кейин, сувни парчаланиши натижасида гиббсит минерали дифракция чизиқлари йўқолиб, $\gamma-Al_2O_3$ минералига тегишли бўлган $d=0,456, 0,280, 0,238, 0,227, 0,197, 0,151, 0,139$ нм дифракция максимумлари аниқланганлигини кўрсатди.

Шунингдек иккинчи бобда «Ўзметкомбинат» АЖнинг ферросилиций ишлаб чиқариш технологик печларини газ тозалаш жараёнида ҳосил бўладиган кремний таркибли микрокремнезём чиқиндисини ҳам физик-кимёвий усуллар орқали ўрганилган. Физик-кимёвий таҳлил натижалари микрокремнезёмнинг таркибида кремний оксиди миқдори 88 % дан, ҳамда фракция таркиби 1 мкмдан кўп эмаслигини, шунингдек темир ва магний оксидлари эса қолган оксидларга нисбатан кўпроқ эканлигини кўрсатди. Микрокремнезёмнинг рентгенограммасида кристалл фазалар аниқланмаганлиги уни аморф ҳолатда эканлиги билан изоҳланади.

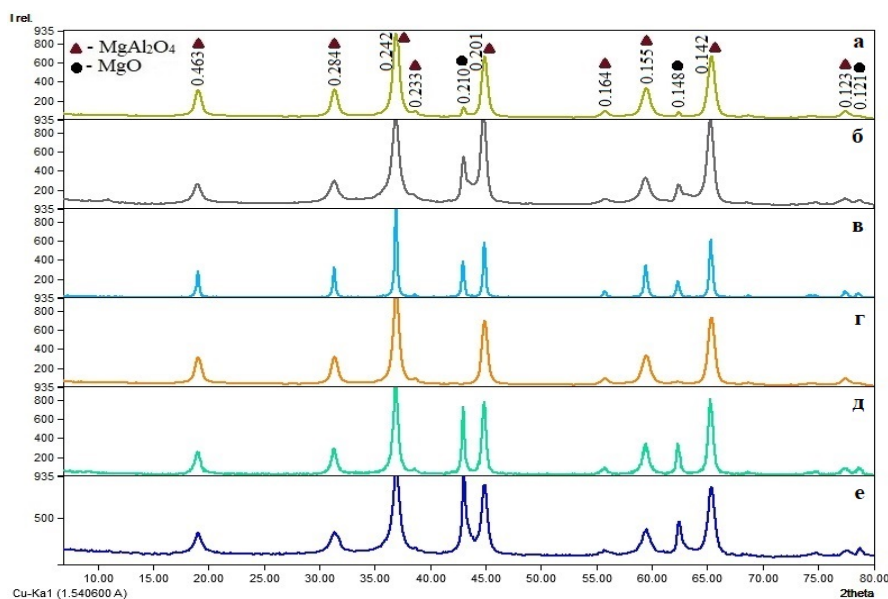
Диссертациянинг «MgO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃ иккиламчи системаларининг синтези, физик-кимёвий тадқиқи ва кристалл структураларининг фаза ҳосил бўлиш кинетикаси» деб номланган учинчи бобида синтез бўйича тажриба натижалари маълумотлари, магний ва кальций моноалюминат бирикмаларининг фаза ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмлари, ҳамда уларнинг физик-кимёвий таснифи, золь-гель усули ёрдамида синтез қилиш ва кристалл ҳосил бўлиш реакция тезлигига минерал ҳосил қилувчи қўшимчаларнинг таъсирини ўрганиш жараёнлари муҳокама қилинган. Тажриба тадқиқотлари олиб боришда кимёвий реагентлар, хусусан, магний ва кальций тузлари, алюминий гидроксиди ҳамда уларга мос келадиган гель ҳосил қилувчилар ишлатилган (1-жадвал).

1-Жадвал

Фойдаланиладиган металл тузлари ва гидроксидлари композицияси

Магний ва кальций тузлари	Сувда эрийдиган алюминий бирикмалари ва уларга мос келадиган гель ҳосил қилувчилар		
	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	AlCl ₃ ·9H ₂ O	Al(OH) ₃
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇	ПВС	C ₆ H ₈ O ₇
MgCl ₂ ·6H ₂ O	ПВС	ПВС	ПВС
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇	ПВС	C ₆ H ₈ O ₇

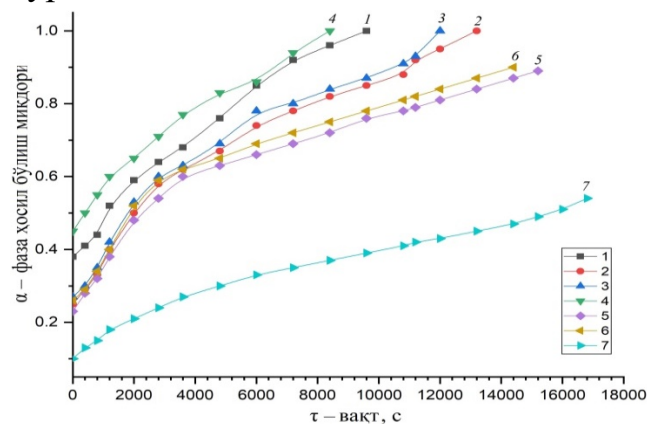
1-расмда турли металл тузлари ва гидрооксидларининг композициялари билан 30 минут давомида 1000 °C ҳарорат таъсирида синтез қилинган намуналарнинг рентгенограммалари келтирилган. Кимёвий ва рентгенфаза таҳлил натижалари 1000 °C ҳароратда 30 минут ҳароратни ушлаб туриш вақтида AlCl₃+Mg(NO₃)₂ (2б- расм), AlCl₃+MgCl₂ (2д-расм), Al(OH)₃+Mg(NO₃)₂ (2в-расм), Al(OH)₃+MgCl₂ (2е-расм) композицияларига нисбатан Al(NO₃)₃+MgCl₂ (2а-расм) ва Al(NO₃)₃+Mg(NO₃)₂ (2г-расм) композицияларида шаклланган структурали шпинел олиш мумкинлини кўрсатди. Бироқ, тажрибалар натижалари шуни кўрсатдики, барча синтез қилинган намуналарда максимал шпинел ҳосил бўлиш реакцияси учун 30 минут ҳароратни ушлаб туриш вақти етарли эмас.



1-Расм. Турли композицияларда синтез қилинган намуналарнинг рентгенограммалари

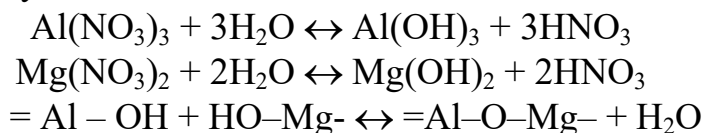
- а) Al(NO₃)₃+Mg(NO₃)₂;
- б) AlCl₃ + Mg(NO₃)₂;
- в) Al(OH)₃ + Mg(NO₃)₂;
- г) Al(NO₃)₃ + MgCl₂;
- д) AlCl₃ + MgCl₂;
- е) Al(OH)₃ + MgCl₂

Синтез жараёнида ҳар хил бошланғич металл тузлари ва гидроксидларининг ўзаро таъсири тўғрисида олинган маълумотлар асосида Гинстлинг-Броунштейн тенгламасидан фойдаланиб тезлик константаси катталиклари ҳисобланган. 2-расмда ҳар хил прекурсорлар ёрдамида 1000 °C ҳароратда шпинель фаза ҳосил бўлишининг кинетик параметрлари кўрсатилган.

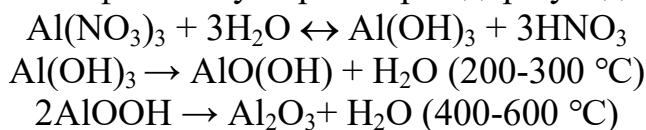


2-Расм. 1000°C ҳароратда MgAl₂O₄ пишишидаги фаза ҳосил бўлишига ва кинетик кўрсаткичларига прекурсорларнинг таъсири:
 1-Al(NO₃)₃+MgCl₂; 2-AlCl₃+MgCl₂;
 3-AlCl₃+Mg(NO₃)₂; 4-Al(NO₃)₃+Mg(NO₃)₂;
 5-Al(OH)₃+Mg(NO₃)₂; 6-Al(OH)₃+MgCl₂;
 7 - γ-Al₂O₃+MgO

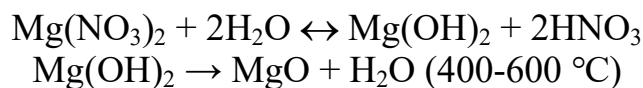
Металл тузлари ва гидроксидлари таркибида, Al₂O₃ иштирокидаги реакцияда муҳим бўлган Хедвалл эффектининг намоён бўлиши туфайли шпинел фазасини ҳосил бўлишининг юқори самарадорлиги кузатилади. Иссиқлик билан ишлов бериш пайтида бу эффект кимёвий фаолликни ошириб кристалл структураларни шаклланишида ёрдам беради. Шунингдек, шпинель ҳосил бўлиши учун дастлабки реактивларнинг физик -кимёвий ҳолати жуда муҳимдир. Шпинель синтезининг кимёвий реакцияси қуйидагича содир бўлади:



Ушбу ҳолатда алюминий гидроксиди учун иссиқлик билан ишлов бериш жараёнида баъзи фазавий ўзгаришлар содир бўлади.



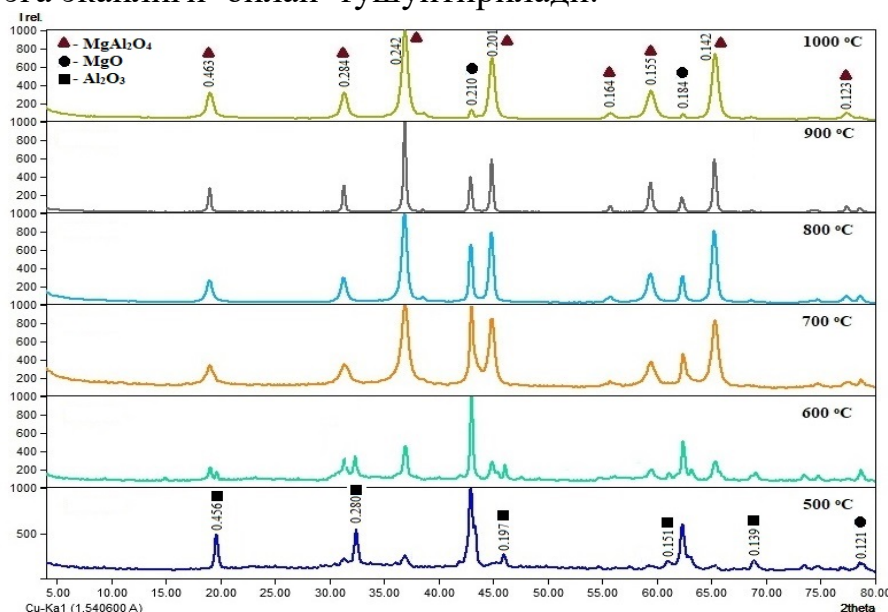
Магнийнинг нитратли бирикмалари парчаланишининг кимёвий реакциялари қуйидагича:



Юқоридаги реакциялар 400-600 °C ҳароратда H₂O молекулалари чиқиб кетиши билан тушунтирилади ва бир вақтнинг ўзида магний ва алюминийнинг фаол оксидлари пайдо бўлиб, бу икки оксид ўртасида қаттиқ фазадаги реакциялари вужудга келади, натижада шпинель минерали кристалл фазаларининг шаклланиши содир бўлади. Бу реакция Al₂O₃ иштирокидаги мураккаб полиморфизм билан тавсифланади. Полиморф алмашилини ҳолатида кристалл панжара вақтинча беқарор ҳолатда бўлади, бу эса реакция тезлигини оширади.

Шунингдек, глинозёмтаркибли чиқиндиларининг алюмомагнезиаль

шпинелнинг пишиш жараёнида 500-1000°C ҳарорат оралиғида 240 минут ушлаб туриш вақтида фаза ҳосил бўлиш реакцияси кинетикаси ва механизмларига таъсири ўрганилган. Рентгенфазали таҳлил натижалари (3-расм) 500°C ҳароратда асосий фазалар алюминий оксидининг γ-шаклига (d=0,456, 0,280, 0,197, 0,151, 0,139 нм) ва магний оксидига (d=0,210, 0,184, 0,121 нм) мос келувчи дифракция максимумларини, ҳамда шпинель фазаси ҳосил бўлиши бошланганини (d=0,284, 0,242, 0,155, 0,123 нм) кўрсатди. Ҳароратнинг 1000°C гача кўтарилиши билан шпинель фазасига мос келувчи рентген дифракция чизиқларининг интенсив ўсиши, шунингдек магний оксиди фазаси сезилмас даражада эканлиги кузатилди. Бу гамма шаклидаги алюминий оксидини магний оксидига нисбатан юқори реакция қобилиятга эга эканлиги билан тушунтирилади.

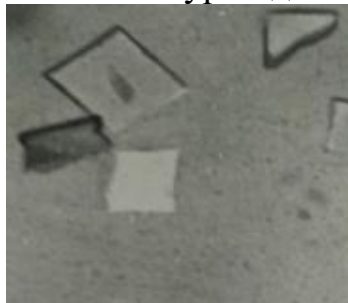


3-Расм. 240 минут ушлаб туриш вақти билан 500-1000°C ҳарорат оралиғида синтез қилинган намуналарнинг рентгенограммалари

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ композициясида алюмомагнезиаль шпинель кристалл фазаларининг максимал ҳосил бўлиши 1000 °C ҳароратда 120 минут ушлаб туриш билан содир бўлиши аниқланган. Глинезём таркибли чиқиндилари ёрдамида алюмомагнезиаль шпинелларнинг максимал кристалл ҳосил бўлиши 1000 °C ҳароратда 240 минут ушлаб туриш билан боради. Маълумки, V_2O_3 , V_4C , V_6O ва бошқалар асосан шпинель синтези учун минераллаштирувчи қўшимчалар сифатида ишлатилади. Камёб-ер элементларининг оксидли бирикмаларидан фаза ҳосил бўлиш реакциясини тезлаштириш учун минераллаштирувчи қўшимчалар сифатида европий оксиди (Eu_2O_3) ва иттрий оксиди (Y_2O_3) ишлатилган. Композицияга мос равишда европий оксиди 0,5-1,5% ва иттрий оксиди эса 1-3% қўшилган. Таркибга европий оксиди 1,5% миқдорда қўшилганда шпинель кристалл фазалари 240 минут ушлаб туриш муддати билан 900°C ҳароратда ҳосил бўлади.

СЭМ таҳлиллари, европий оксиди ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 + (1,5\%)\text{Eu}_2\text{O}_3$) орқали лигерлаб синтез қилинган шпинель намунаси тахминан <1µм бўлган катта заррачалардан ва тахминан 500-700 нм ўлчамдаги сферик шаклдаги заиф агрегацияланган нанозаррачалардан иборатлигини кўрсатди. ЭДС таҳлили эса намуна юзасида магний, алюминий ва кислород кимёвий элементлари

борлигини, шунингдек ҳар бир намунада минераллаштирувчи элементлар кузатилганлигини кўрсатди. Натижалар, европий оксидини реакцияда иштирок этганлигини ва синтез қилинган шпинелнинг кристалл панжараси бўйлаб бир текис тақсимланганлигини кўрсатди.



4-Расм.
синтез қилинган
 $MgAl_2O_4+(1,5\%)Eu_2O_3$
намунанинг
микроструктураси
(x7500)

Электрон-микроскопик тадқиқотлар (4-расм) синтез қилинган $MgAl_2O_4+(1,5\%)Eu_2O_3$ намунасининг кристалл фазаси яхши шаклланган кристаллар ва куб шаклига эга эканлигини кўрсатди.

Кальций моноалюминати синтези учун қуйидаги композициялар асосида кальций нитратлари ва сувда эрийдиган алюминий бирикмалари ишлатилган:

- 1) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
- 2) $AlCl_3 \cdot 9H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
- 3) $Al(OH)_3 + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Ушбу композицияларда гель ҳосил қилувчи сифатида лимон кислотаси ($C_6H_8O_7$) ишлатилган.

Бирламчи компонентларнинг кристалл фазаларнинг структура ҳосил бўлишига таъсирини ўрганиш учун тадқиқ қилинаётган намуналарни $1000^\circ C$ ҳароратда 60 минут ушлаб туриш вақти билан куйдириб тез совутилди. Куйдирилган намуналарнинг фаза таркиблари рентгенфазали усул орқали текширилди ва олинган рентгенфазали таҳлил натижалари, $1000^\circ C$ ҳароратда 60 минут ушлаб туришда, барча синтез қилинган намуналарда асосан кальций моноалюминатга тегишли кристалл фазаларининг дифракция максимумларига мос келувчи ($d=0,552, 0,489, 0,467, 0,404, 0,319, 0,296, 0,285, 0,267, 0,251, 0,240, 0,219, 0,192, 0,165$ нм), ҳамда оралиқ маенит минералига ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) тегишли дифракция максимумлари ($d=0,378, 0,244, 0,211, 0,206, 0,202, 0,187, 0,183, 0,175, 0,152, 0,145, 0,141$ нм) борлигини кўрсатди.

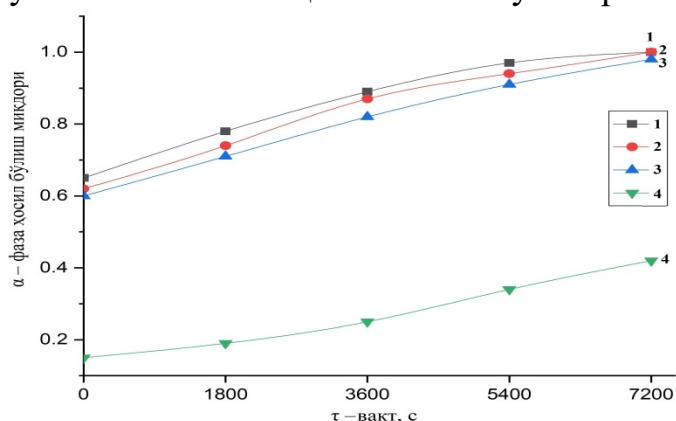
5-Расмда прекурсорлар ёрдамида $1000^\circ C$ пишиш ҳароратида $CaAl_2O_4$ нинг фаза ҳосил бўлишининг кинетик параметрлари кўрсатилган.

Золь-гель усули орқали кальций моноалюминатининг кристалл фазалар миқдорига ҳароратни ушлаб туриш вақти ўзгаришининг таъсирини ўрганиш бўйича тажриба натижалари, $1000^\circ C$ ҳароратда 120 минут ушлаб туриш билан барча синтез қилинган намуналарда кальций моноалюминатнинг ҳосил бўлиш реакцияси тугаши учун етарли эканлигини кўрсатди.

Маълумки, қаттиқ фазали синтез қилишда кальций моноалюминатнинг тўлиқ шаклланиши учун $1500^\circ C$ дан юқори ҳарорат талаб қилинади.

Бинобарин, $\gamma-Al_2O_3 - CaCO_3$ композицияда $1000^\circ C$ ҳароратда қаттиқ

фазали синтезда кальций моноалюминатнинг кристалл фазалари золь-гель усули билан синтез қилинган намуналарга қараганда камроқ ҳосил бўлади.

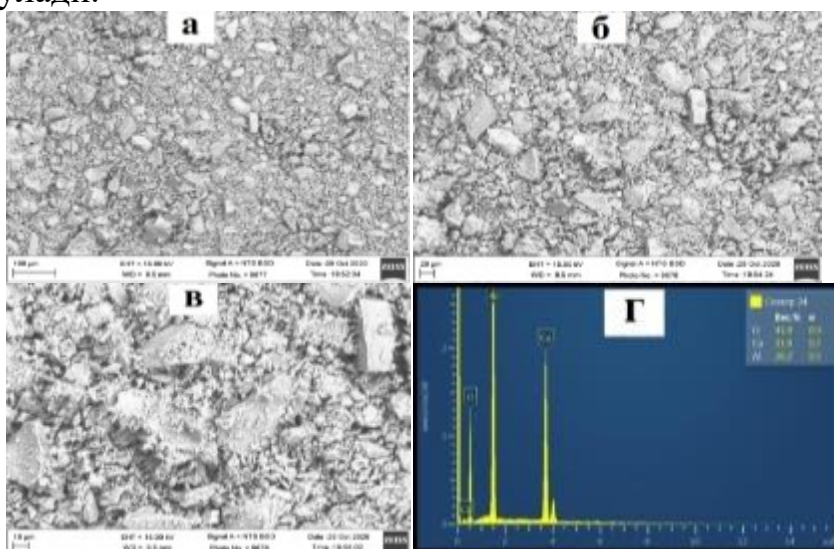


5-Расм. 1000°C ҳароратда CaAl_2O_4 пишишидаги фаза ҳосил бўлишига ва кинетик кўрсаткичларга прекурсорларнинг таъсири:

- 1 – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
- 2 – $\text{AlCl}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
- 3 – $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
- 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}$

Кейинги тажриба ишлари учун, хусусан, кальций моноалюминатнинг пишиш жараёнидаги фаза ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмини ўрганишда дастлабки компонентлар сифатида кальций нитрат ва глинозёмтаркибли чиқиндиларини танланган. Глинозёмтаркибли чиқинди ёрдамида кальций моноалюминатнинг синтези золь-гель усулида амалга оширилди. Золь-гель усули ёрдамида синтез қилинган намуналар 500-1000°C ҳарорат оралиғида 240 минут ушлаб туриш вақти билан термик ишлов берилди. Намуналарнинг фазавий таркиби рентген ва микроскопик таҳлиллар билан, аралашмалардаги эркин кальций оксиди миқдорини эса спирт-глицерат усуллари билан аниқланди.

Синтез қилинган намуналарнинг рентгенограммасида 500°C ҳароратда кальций моноалюминати ($d=0,467, 0,297, 0,251, 0,192$ нм) ва оралиқ маенит минерали ($d=0,244, 0,152$ нм) ҳосил бўлишининг бошланиши кузатилди. Ҳароратнинг 800°C гача кўтарилиши билан кальций моноалюминатнинг, шунингдек маенит минералининг дифракцион чизиқларининг жадал ўсиши кузатилди. Бироқ, ҳарорат 1000°C га кўтарилганда, маенит миқдорининг камайиши ва кальций моноалюминатининг интенсив шаклланиши содир бўлади.

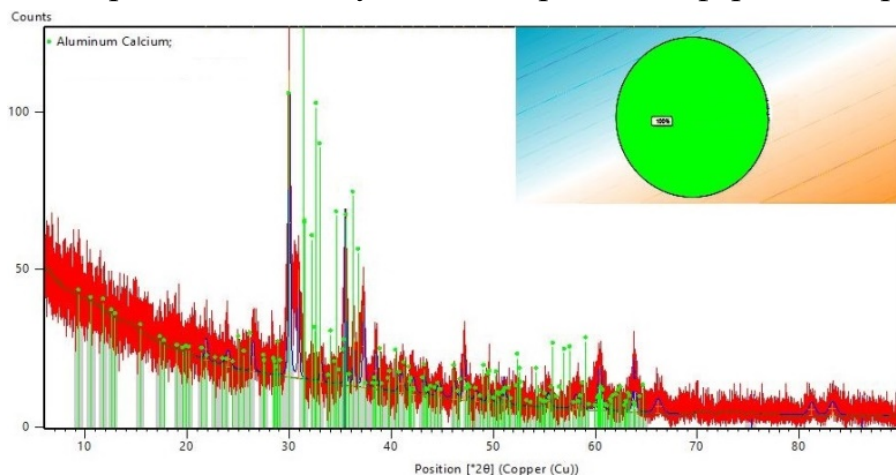


6-Расм. 1000 °C ҳароратда синтез қилинган CaAl_2O_4 СЭМ а - 100 μm; б - 20 μm; в - 10 μm) ва г- ЭДС расмлари

СЭМ таҳлили натижалари (6-расм), золь-гель усули билан синтез қилинган кальций моноалюминати наноқовакларга эга бўлиб, унда кальций

моноалюминатнинг ромб структурали аниқ шаклланган зарраларига эга эканлигини кўрсатди. ЭДС натижалари эса ҳар бир кальций моноалюминат намуналарининг юзаси фақат Са, Al ва O кимёвий элементларга эга эканлигини тасдиқлади. Юқоридаги маълумотларга кўра, глинозёмтаркибли чиқиндилар орқали кальций алюминат синтези учун 1000 °С ҳароратда ушлаб туриш муддати 240 минут талаб қилиниши белгиланди.

Фаза ҳосил бўлиш реакциясини тезлаштириш учун минераллаштирувчи қўшимчалар сифатида камёб-ер элементларининг турли оксидли бирикмалари, европий оксиди (Eu_2O_3) ва неодим (Nd_2O_3) кабилар ишлатилди. Европий оксиди композицияга мос равишда 0,5 дан 1,5% гача ва неодимий оксиди 1,0 дан 5,0% гача қўшилди. Кимёвий ва рентгенфазали таҳлиллар асосида олинган натижалар, таркибга камёб-ер элементлари қўшилиши кальций моноалюминатнинг кристалл фазаларининг тузилишини яхшилашини кўрсатди. Кальций моноалюминатнинг кристалл ҳосил бўлиш реакцияси тўлиқ тугалланиши учун таркибга 5% миқдорда неодим оксиди, шунингдек, европий оксиди 1,0 ва 1,5% гача қўшилиши билан ҳароратни ушлаб туриш вақтини 240 минутдан 60 минутгача камайтиради. 1,0 ва 1,5% миқдорда европий оксиди қўшилган намуналарда кальций моноалюминатнинг фаза ҳосил бўлишидаги фарқ унчалик катта эмас. Кальций моноалюминатнинг фаза ҳосил бўлишида 1-3% неодим оксиди ва 0,5% европий оксиди қўшилиши орасидаги фарқ сезиларли эмас.



7-Расм. 60 минут ушлаб туриш билан 1000 °С ҳароратда синтез қилинган $\text{CaAl}_2\text{O}_4 + (1,5\%) \text{Eu}_2\text{O}_3$ намунасининг рентгенограммаси

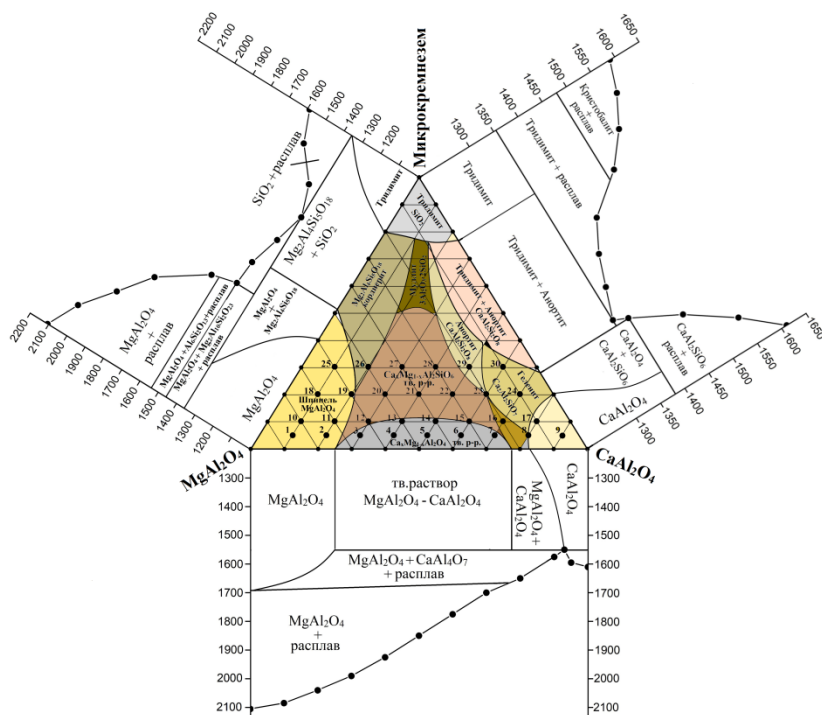
7-Расмда кўрсатилганидек, 1000 °С ҳароратда 60 минут ушлаб туриш вақтида, кальций моноалюминатнинг кристалл фазаларининг структура ҳосил бўлиш реакцияси тўлиқ яқунланади.

Диссертациянинг **“Иккиламчи ва учламчи системалар асосида қаттиқ эритмалар ҳосил бўлиши ва фазавий ўзаро муносабатлар. Олинган алюмосиликат намуналарининг функционал тафсифлари”** деб номланган тўртинчи бобида $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$, MgAl_2O_4 -микрокремнезём, CaAl_2O_4 -микрокремнезём иккиламчи системасининг физик-кимёвий хусусиятларини тадқиқ қилиш ва уларнинг фазавий ўзаро муносабатлар диаграммасини қуриш ҳамда $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ -микрокремнезём учламчи системасининг физик-кимёвий тафсифлари, куйдириш ва кристалл ҳосил бўлиш жараёнлари муҳокама қилинган.

Магний ва кальций тузлари ҳамда глинозёмтаркибли чиқиндини ишлатган ҳолда золь-гель усулида синтез қилинган $MgAl_2O_4$ ва $CaAl_2O_4$ асосида қаттиқ эритмалар олиш ва изоморф атомлардан ҳосил бўлиш шароитларини ўрганиш учун бир қатор намуналар тузилган. Олинган намуналарни бир ҳиллигини рентгенфазали ва кристалл оптик усуллар билан аниқланган.

Рентгенфазали ва кристалл оптик изланишлар барча концентрланган интервалларда, алюмомагнезиал шпинель моноалюминат кальций билан қаттиқ ҳолда ва кристалланиш жараёнида $Ca_xMg_{(1-x)}Al_2O_4$ кўринишдаги узлуксиз қаттиқ аралашма ҳосил бўлишини кўрсатди.

Синтез қилинган намуналардан олинган рентгенфазали таҳлил натижалари, $1400^\circ C$ ҳароратда куйдирилгандаги кристалл фазалари бирламчи тоза алюмомагнезиаль шпинелдан 80 мол% шпинель + 20 мол% кальций моноалюминат намунасигача куб шаклидаги кристалл тузилишга эга эканлигини кўрсатди. 70 мол % шпинель + 30 мол % кальций моноалюминат ва 60 мол % шпинель + 40 мол % кальций моноалюминат таркибли намуналарда моноклин ва куб шаклидаги кристалл тузилишли аралашмалардан иборатлиги аниқланди. 50 мол % шпинель + 50 мол % кальций моноалюминатдан тоза кальций моноалюминатгача бўлган барча намуналар моноклин тузилишли кристалл фазадан иборатлиги аниқланди. Шунини айтиб ўтиш жоизки, $Ca_{0,8}Mg_{1,2}Al_2O_4$ дан $Ca_{1,2}Mg_{0,8}Al_2O_4$ гача бўлган қаттиқ аралашмалар инконгруэнт эрийди. Рентгенфазали таҳлил натижаларига кўра $Ca_xMg_{1-x}Al_2O_4$ қаттиқ аралашма таркибида алюмомагнезиал шпинелни микдори ортиши билан дифракцион катталиклар кичик бурчаклар томонга силжиши кузатилди.



8-Расм.
« $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$
-микрокремнезем»
учламчи
системасининг
иккиламчи
политермик
кесимлар билан
ўзаро муносабатлар
диаграммаси

Термик ишлов бериш билан эриш ҳарорати ва кристалл фаза ҳосил бўлишини аниқлаш мақсадида синтез қилинган магний ва кальций моноалюминатлари ҳамда дисперс шаклидаги микрокремнеземдан иборат

бир қатор концентранган таркиблар тайёрланди. Изланишлар натижасида иккиламчи системанинг бирикмалар ва қаттиқ эритмалар ҳосил қилувчи изотермик чизиқлари кўрсатилган политермик кесимлари асосида « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ - микрокремнезём» учламчи системасининг ўзаро муносабатлар диаграммаси қурилган (8-расм). Ўтказилган рентгенфаза таҳлил натижалари шуни кўрсатдики, ушбу учламчи системада бирламчи компонентлар бирикмаларининг охириги пишиш нуқтасида анортит, кордиерит, тридимит, геленит, муллит, шпинель, ҳамда $Ca_xMg_{1-x}Al_2O_4$ ва $Ca_xMg_{1-x}Al_2SiO_6$ қаттиқ эритмалари ҳосил бўлишини кўрсатди.

Алюмомагнезиаль шпинель хром қўшимчали шпинелларга қараганда катта устунлик берувчи қайтар жараёнларга нисбатан чидамлироқ. У шпинель - кальций моноалюминат, шпинель - магний ортосиликат, шпинель - кальций ортосиликат системаларида осон эрувчи эвтектикалар ҳосил қилмайди. Шунинг учун ушбу системаларда ҳосил бўлувчи қаттиқ эритмалар асосида тайёрланган оловбардош материаллар оҳакли-глиноземли тошқоллар билан ишловчи электр печларида юқори бардошлилиги билан ажралиб туради. Шуларни эътиборга олиб кальций моноалюминати ва микрокремнеземни шпинелли таркибга қўшилгандаги физик-техник хусусиятларига таъсирини ўрганилган. Кальций моноалюминати ва микрокремнезём таркибга тўлдирувчи ва модификацияловчи қўшимчалар сифатида қўшилганини таъкидлаш лозим.

Юқорида келтирилган хусусиятларни тадқиқ қилиш учун « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ - микрокремнезём» учламчи системаси асосида қаттиқ фаза пишиш усули билан бир нечта намуналар синтез қилинган ва натижалар 2-жадвалда келтирилган.

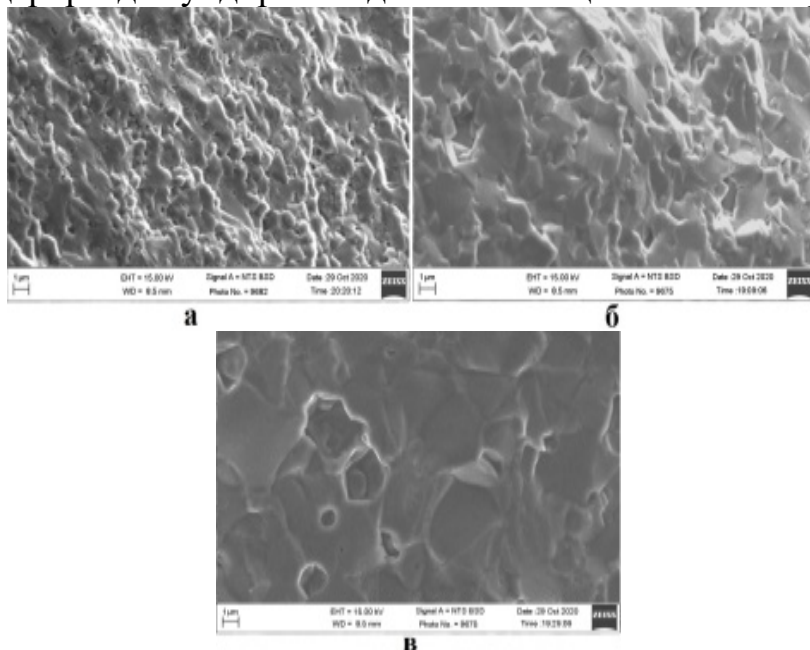
2-Жадвал

« $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ - микрокремнезем» системаси асосидаги намуналарнинг таркиблари ва уларнинг физик-техник хусусиятлари

Намуна индекси	Бирламчи компонентлар миқдори, масс. %			Оловбардошлилик, °C,	Қуйдиришдан кейинги зичлик, Н/мм ² ,	Қуйдиришдан кейинги сиқилишга дағи мустаҳкамлик, Н/мм ² ,	Говаклилик, дан кўп эмас, %
	$MgAl_2O_4$	$CaAl_2O_4$	Микро-кремнезем				
ШКМ-1	80	15	5	1765	2,5	45	18
ШКМ-2	80	10	10	1765	2,6	46	17
ШКМ-3	80	5	15	1760	2,6	46	17
ШКМ-4	85	10	5	1785	2,5	45	18
ШКМ-5	85	5	10	1780	2,6	46	17
ШКМ-6	85	3	12	1780	2,6	46	17
ШКМ-7	87	3	10	1780	2,6	46	17
ШКМ-8	90	7	3	1790	2,5	45	19
ШКМ-9	90	5	5	1790	2,5	45	19
ШКМ-10	90	3	7	1780	2,4	44	20
ШКМ-11	95	5	-	1800	2,3	43	21
ШКМ-12	95	-	5	1800	2,4	44	20
ШКМ-0	100	-	-	1850	2,2	40	25

2-Жадвалдаги келтирилган натижалар кальций моноалюминати ва микрокремнезёмни шпинель асосидаги таркибга қўшиш билан барча физик-техник кўрсаткичлар яхшиланганлигини оловбардошлилик эса 1850°C дан 1765°C гача ўзгарганлигини кўрсатди.

9-Расмда ШКМ-0, ШКМ-5 ва ШКМ-12 намуналарининг 1450°C ҳароратда куйдирилгандаги СЭМ таҳлил натижалари келтирилган.



9-Расм. Куйдирилган намуналарнинг СЭМ таҳлили
 а) ШКМ-0
 б) ШКМ-12;
 в) ШКМ-5

СЭМ таҳлил натижалари ШКМ-0 намунаси 1 μm дан кичик ўлчамдаги ингичка шакланган кристалл зарраларидан иборатлигини ва юзадаги кристаллларнинг чегаралари аниқ кўришиб турганлигини кўрсатди. 5% микрокремнезём қўшилган ШКМ-12 намунасида ШКМ-0 га қараганда йирикроқ бўлган 1-10 μm диапазондаги кристалл зарралари шакланганлиги аниқланди. 5 масс.% CaAl_2O_4 ва 10 масс.% микрокремнезём қўшилган ШКМ-5 намунасида эса кристалл заррачаларининг ўлчами 30 μm гача йириклашганлиги ва ғоваклар миқдорининг пишиш жараёнида сезиларли камайганлиги аниқланди. Шунини таъкидлаб ўтгиз жоизки, кальций моноалюминати ва микрокремнезёмни шпинелли таркибга қўшилиши зичлик, мустаҳкамликни ошириб, ғовакликни эса камайтирган. Қўшимчалар миқдорининг ошиши билан олинаётган материалнинг оловбардошлилиги пасайиши кузатилди. Шунини эътиборга олиб намуналарнинг оловбардошлилик ва физик-техник кўрсаткичларини керакли миқдорда ушлаб туриш учун таркибга кальций моноалюминати ва микрокремнезём миқдорини 10 % гача қўшиш мақбул эканлиги аниқланди.

Шундай қилиб, олинган тажриба натижаларини ҳисобга олган ҳолда « MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 - микрокремнезём» системаси асосида олинган қаттиқ аралашмалар уларни юқори физик-техник хусусиятларга эга оловбардош материаллар эканлигини кўрсатди. Аниқланган физик-техник кўрсаткичларни эътиборга олиб « MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 - микрокремнезём» системаси асосидаги таркибларни охакли-глиноземли тошқоллар билан ишловчи иссиқлик агрегатлари, ҳамда метал ва пўлат эритиш индукцион печлари учун махсус оловбардош материаллар таркибини лойиҳалаштиришда ва ишлаб чиқишда фойдаланиш учун тавсия этилди.

ХУЛОСА

1. Замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари, керамика ва золь-гель технологияси усулларида фойдаланиб ҳомашё компонентлари яъни Шўртан ГКМ глинозёмтаркибли, “Ўзметкомбинат” АЖ микрокремнезём чиқиндиларининг ҳамда улар асосидаги синтез қилинган намуналарнинг кимёвий-минералогик таркиби ва физик-кимёвий тавсифлари ўрганилган.
2. Сувда эрувчи алюминий, магний, кальций бирикмалари ва глинозем таркибли чиқиндиларнинг 500-1000°C ҳарорат оралиғида магний ва кальций алюминатларини синтез қилишга, фаза ҳосил бўлишнинг механизми ва кинетикасига таъсири асосланган. Алюмомагнезиаль шпинель оралиқ минераллар ҳосил қилмасдан, кальций моноалюминати эса маенит оралиқ минерали орқали ҳосил бўлиши аниқланган.
3. Алюмомагнезиаль шпинель ва кальций моноалюминати кристалл фазаларининг максимал даражада ҳосил бўлиши $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ва $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ композицияларда 1000°C ҳарорат 120 минутда, глинозёмтаркибли чиқиндиси асосида эса 1000°C ҳарорат 240 минутда ҳосил бўлиши аниқланган. Камёб ер элементлари билан легирлаш орқали синтез қилиш ҳарорати шпинель учун 900°C, кальций моноалюминатида ҳароратни ушлаб туриш вақтини 240 минутдан 60 минутгача туширганлиги аниқланган.
4. Глинозёмтаркибли чиқинди, сувда эрувчи алюминий, магний, кальций тузлари ва гидроксидларининг турли ҳил композицияларида пишиш жараёнидаги фаза ҳосил бўлиш механизмлари асосланган ҳамда кинетик кўрсаткичлари ҳисобланган.
5. “ $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{микрокремнезём}$ ”, “ $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{микрокремнезём}$ ” бинар системаларининг физик-кимёвий хусусиятлари ўрганилган ва уларнинг фазавий ўзаро муносабатлар диаграммаси қурилган.
6. “ $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{микрокремнезём}$ ” учламчи ситемасининг физик-кимёвий хусусиятлари, куйдириш ва кристалланиш жараёнлари тадқиқ қилинган. Анортит, кордиерит, тридимит, геленит, муллит, шпинель шаклидаги минераллар ҳамда $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ва $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{SiO}_6$ қаттиқ эритмалар ҳосил бўлиши аниқланган.
7. Учламчи системалар асосида олинган қаттиқ эритма намуналари, юқори ҳароратга чидамли эканлиги ва физик-техник хоссалари бўйича талаб даражасидаги шпинелли оловбардош материаллар олиш учун тавсия этилган.
8. Олинган илмий натижалар, ишқорий-ер металлари алюминатларининг пишишдаги кристал фаза структураларининг ҳосил бўлиши, кинетикаси ва механизми тадқиқотида физик-кимёвий изланишлар бўйича қўлланма сифатида, ҳамда амалиётда золь-гель усулидан фойдаланиб, паст ҳароратда куйдириладиган оловбардош материаллар олиш мумкинлиги кўрсатилган.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ХОМИДОВ ФАХРИДДИН ГАФУРОВИЧ

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ, ПРОЦЕССЫ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМ
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ**

02.00.15- Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.2.PhD/К408

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии АН РУз.
Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу ([www.ziyo.net.uz.](http://www.ziyo.net.uz))

Научный руководитель: Кадырова Зулайхо Раимовна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Ахмедов Улуг Каримович
доктор химических наук, профессор
Касимова Гузал Анваровна
кандидат технических наук, доцент

Ведущая организация Ферганский политехнический институт

Защита состоится «07» декабря 2021 г. в 10⁰⁰ часов на заседании разового Научного совета DSc.02/30.12.2019..К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77а. Тел.: (99871)262-56-60; email: ionxanruz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в библиотеке Института общей и неорганической химии за №16, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77а. Тел: (99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан «23» ноября 2021 года.

(реестр протокола рассылки №16 от «23» ноября 2021 года)



Б.С.Закиров
Председатель разового научного совета
по присуждению учёных степеней, д.х.н., проф.

Д.С.Салиханова
Ученый секретарь разового научного совета
по присуждению учёных степеней, д.т.н., проф.

Ш.С.Намазов
Председатель научного семинара при
разовом научном совете по присуждению
учёных степеней, академик

Введение (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость диссертационной темы. В мире уделяется большое внимание для развития фундаментальных исследований в области современного материаловедения, в частности силикатных материалов и оксидных соединений. Одним из важных и перспективных направлений в этой области является получение функциональных материалов на основе алюминатов щелочноземельных металлов. При этом следует отметить, что для экономии топливно-энергетических и сырьевых ресурсов синтез алюминатов щелочноземельных металлов при низкой температуре путем рационального использования отходов различных промышленности имеет актуальное значение. Применение золь-гель метода для получения высокочистых, нано структурированных соединений, в частности алюминатов магния и кальция при низкой температуре, а также исследование кинетики и механизма структурообразования кристаллических фаз в процессах спекания, с построением диаграмм фазовых взаимоотношений имеет важное значение в области высокотемпературной химии.

В настоящее время в мире проводятся научные исследования по золь-гель синтезу алюминатов щелочноземельных металлов, в частности магния и кальция, а также усовершенствованию их функциональных свойств. В этом плане особое внимание уделяется исследованию механизма и кинетики фазообразования кристаллических фаз, химическому взаимодействию между алюминатами кальция, магния и силикатного компонента в композициях двойных и тройных систем при различных температурах термообработки, обоснованию влияния минерализующих добавок на скорость структурообразования фаз алюмомагнезиальной шпинели и моноалюмината кальция, изучению физико-химических свойств твердого раствора на основе синтезированных оксидных соединений и кремнеземсодержащего компонента.

В республике осуществляются широкомасштабные мероприятия по исследованию процессов синтеза и получения керамических функциональных материалов низкотемпературного спекания, с определением их физико-технических свойств, достигнуты определенные научные и практические результаты. Согласно четвертому направлению Стратегий действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, определены главные задачи, направленные «созданию эффективных механизмов внедрения в практику поощрения научно-исследовательской и инновационной деятельности»¹. В этом плане, приобретает особое значение исследование синтеза новых функциональных наноструктурных материалов заданными свойствами с помощью золь-гель методов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени способствует выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан»

действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и Постановлениями Президента Республики Узбекистан ПП-4265 от 3 апреля 2019 г. «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышения ее инвестиционной привлекательности», ПП-4805 от 12 августа 2020 г. «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химия и биология», а также в других нормативно-правовых документах, принятых по данной сфере.

Соответствие исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. В опубликованных литературных источниках широко освещены вопросы, посвященные синтезу алюмината магния и кальция золь-гель методам, фазовых взаимоотношений, кинетике и реакциям образования при спекании, также улучшению физико-технических свойств. Ряд научных исследований посвященные синтезу алюминатов щелочноземельных металлов с использованием различных методов проведены на кафедрах Ивановского государственного химико-технологического университета (Иванова, Россия) под руководством Н.Ф.Косенко, Института химии силикатов РАН под руководством О.А. Шиловой, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия) под руководством Н.А.Шабановой, в Уральском федеральном университете (Ураль, Россия) под руководством И.Д.Кашеева, также этими вопросами занимались ведущие ученые, как E.F.Osborn, G.A.Rankin, Л.А.Селюнина, В.И.Верещагин, К.Н.Мамунина, J.F.Al-Sharob, I.Ganesh, N.A.Mansour, Z.Zhang, М.О.Сенина, A.Goldstein, H.Antonio De Aza, M.F.Zawrah, W.K.Singh, Ch.Zhao, V.Kumar, K.Madhukumar, I.P.Sahu, Е.Ф.Полисадова, К.Morita, H.Yoshida, А.А.Amera, D.Valiev, P.Г.Гребенщиков, В.Б.Глушкова М.Хожамбердиев и другие исследователи.

В Республике, в частности научно-исследовательской лаборатории Института общей и неорганической химии АН РУз, под руководством Н.А.Сиражиддинова и другими ведущими учеными З.Р.Кадыровой, Г.П.Резеньковой, Н.А.Акрамовой, Р.И.Абдуллаевой, А.М.Эминовым, Д.Тулягановым, Х.И.Акбаровым, А.М.Насимовым, О.Н.Рузимурадовым проведены ряд научно-исследовательских работ в области получения функциональных керамических материалов различного назначения на основе алюминатов и силикатов щелочноземельных металлов с использованием различных методов синтеза, а также построены ряд диаграмм фазовых взаимоотношений поликристаллических двойных и тройных оксидных систем.

Таким образом, к настоящему времени проведенными исследованиями в этом направлении достигнуты значительные результаты. Однако, отсутствует достаточно достоверные информации по исследованию кинетики и

фазообразования алюминатов кальция и магния синтезированного золь-гель методом, также влиянии минерализующих добавок на кинетику структурообразования кристаллических фаз моноалюминатов магния и кальция предназначенных для получения на их основе функциональных керамических материалов низкотемпературного обжига.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, выполняемыми в организации, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-технического проекта ПЗ-20170920189 «Разработка импортозамещающих составов и технологии получения теплоизоляционно-огнеупорных и керамических материалов путем комплексной переработки нерудных сырьевых и вторичных ресурсов».

Целью исследования является золь-гель синтез алюминатов щелочноземельных металлов, определение процессов кинетики и механизма фазообразования при спекании.

Задачи исследования:

определение химико-минералогических составов, физико-химических свойств исследуемых сырьевых компонентов, в частности глиноземсодержащего отхода Шуртанского газохимического комплекса и микрокремнезема АО «Узметкомбинат»;

изучение влияния соли и гидроксидов металлов, глиноземсодержащего отхода, а также минералообразующих добавок на синтез и кинетику фазообразования моноалюминатов магния и кальция;

исследование твердофазных реакций образования между моноалюминатами магния, кальция и кремнеземсодержащего компонента и их физико-химические характеристики;

установление закономерностей формирования кристаллических структур твердых растворов в поликомпонентных оксидных системах, образующихся в результате высокотемпературных химических взаимодействий исходных компонентов;

определение концентрационных диапазонов и температурных зависимостей изоморфных замещений в катионной подрешетке кристаллических структур;

построение диаграмм фазовых взаимоотношений бинарных « $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$ » и тройных « $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 - SiO_2$ » систем;

определение функциональных характеристик полученных высокотемпературных керамических материалов;

апробация полученных результатов исследований и рекомендации для их дальнейшего применения в прикладном аспекте.

Объектами исследования являются глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комплекса, микрокремнезем АО «Узметкомбинат», опытные образцы синтезированных моноалюминатов магния, кальция из соли и гидроксидов алюминия, магния, кальция, а также твердые растворы на их основе в процессе высокотемпературного спекания.

Предметом исследования является изучение механизма и кинетики фазообразования при спекании физико-химических и физико-технических свойств исследуемых опытных образцов и установление функциональной зависимости «состав - структура - свойство» от режимов термообработки.

Методы исследований. В диссертационной работе использованы современные физико-химические (химический, рентгеноспектральный, рентгенофазовый, дифференциально-термический, микроскопический, ИК спектроскопический, электронно-микроскопический) анализы и методы исследования керамической и золь-гель технологии.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

обоснована возможность использования глиноземсодержащего отхода для низкотемпературного синтеза алюмомагнезиальной шпинели, моноалюмината кальция золь-гель методом;

исследованы влияния соли, гидроксидов магния, кальция, глиноземсодержащего отхода для синтеза моноалюминатов магния и кальция, а также установлены кинетика и механизм образования кристаллических фаз в процессе обжига при температурном интервале 500-1000°C;

доказано снижение температуры спекания моноалюмината магния от 1000°C до 900°C с выдержкой при конечной температуре обжига 4 час и уменьшение времени выдержки моноалюмината кальция от 4 часов до 1 часа при температуре спекания 1000°C, с использованием легирующего оксида европия в количестве 1,5 мас.%;

установлен механизм изоморфных замещений катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в бинарной системе « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ », а также определены оптимальные параметры синтеза и закономерности образования твердых растворов при высоких температурах в тройной системе « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ - микрокремнезем».

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

обоснована возможность использования глиноземсодержащего отхода, солей магния и кальция для синтеза моноалюминатов магния и кальция золь-гель методом;

оптимизированы составы функциональных материалов полученных на основе тройной системы с улучшенными физико-химическими и физико-техническими свойствами;

Достоверность результатов исследования. Полученные результаты обоснованы применением современных методов физико-химических исследований и опытных испытаний керамической технологии.

Научная и практическая значимость результатов исследований.

Научная значимость результатов исследований заключается в обосновании закономерности процессов структурообразования кристаллических фаз алюминатов магния и кальция, синтезированного золь-гель методом, построении диаграмм фазовых взаимоотношений тройной системы « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ - микрокремнезем», а также установлении функциональной зависимости изменения основных физико-химических и

физико-технических показателей от количества сырьевых компонентов, полученных функциональных керамических материалов.

Практическая значимость результатов исследований заключается в разработке эффективных составов огнеупорных керамических материалов низкотемпературного обжига с улучшенными физико-механическими свойствами на основе алюмомагнезиальной шпинели, моноалюмината кальция и микрокремнезема, с использованием золь-гель метода.

Внедрение результатов исследований. На основе полученных научных результатов по исследованию процессов кинетики и механизма фазообразования при спекании, синтез алюминатов щелочноземельных металлов золь-гель методом:

результаты полученные по исследованию кинетики и механизма фазообразования в процессе низкотемпературного спекания алюминатов щелочноземельных металлов на основе солей магния, кальция, также глиноземсодержащих отходов использованы для сравнительного анализа в прикладном проекте по теме: ПЗ-20170920189 «Разработка импортозамещающих составов и технологии получения теплоизоляционно-огнеупорных и керамических материалов путем комплексной переработки нерудных сырьевых и вторичных ресурсов» (Справка Академии наук Республики Узбекистан № 4/1255-2792 от 12 октября 2021 г.). Результаты позволили получить научно обоснованные фундаментальные информации о процессах кинетики, механизма при твердофазном спекании керамических материалов на основе новой тройной алюмосиликатной системы.

разработанный состав для огнеупорных материалов на основе синтезированных образцов моноалюмината магния, кальция и микрокремнезема, соответствующих концентраций включен в перечень перспективных разработок, внедряемых в СП « Бекабад–огнеупор » в 2022-2023 гг.» (Справка СП « Бекабад–огнеупор » №133 от 23 сентября 2021 года). В результате появляется возможность получения шпинельных огнеупорных материалов, соответствующие требованиям действующей технологии.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 7 международных и 10 республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 23 научных работ. Из них 6 научные статьи, в том числе 3 в зарубежных и 3 в республиканских журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объём диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 109 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цели и задачи, выявлены объекты и предмет

исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложена научная новизна и практические результаты исследования, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения о состоянии внедрений в практику результатов исследования по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Современные представления и состояние вопроса синтеза алюминатов щелочноземельных металлов» приведены результаты критического анализа работ опубликованных в научно-технической литературе по вопросам посвященным исследованиям и синтезу алюминатов щелочноземельных металлов современными методами, такими как плазмохимический, электроэрозионный, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, осаждения, гетерофазный, гидротермальный, золь-гель синтеза, метод Печини, фазовые взаимодействия при высоких температурах, физико-химические, физико-механические а также другие характеристики.

Во второй главе диссертации «Экспериментальная часть. Методы синтеза, исследования и исходные материалы» приведены характеристики исходных сырьевых материалов, основные методы синтеза и исследования. Исследован химико-минералогический состав, фазовые превращения, кристаллообразование при термообработке в исследуемых сырьевых компонентах. Результаты физико-химических анализов показали, что в глиноземсодержащем отходе содержания оксида алюминия составляет 82,2 масс %. После прокалики при температуре 900°C содержание оксида алюминия увеличивалось до 96 масс %. Минералогический состав глиноземсодержащего отхода Шуртанского газохимического комплекса исследовали методом рентгенофазового анализа. На рентгенограммах исходного глиноземсодержащего отхода установлено присутствие дифракционных максимумов, относящихся к минералам гиббсита $d = 0,618, 0,317, 0,241, 0,185, 0,145, 0,143, 0,131$ нм и γ -глинозема: $d = 0,455, 0,288, 0,236, 0,226, 0,197, 0,152, 0,139$ нм.

Для увеличения содержания однофазного Al_2O_3 проводили термическую обработку глиноземсодержащего отхода при 900°C с выдержкой 120 минут. В результате был получен оксид алюминия γ -формы, который кристаллизуется в кубической структуре. Результаты рентгенограммы показывают, что после термообработки глиноземсодержащего отхода обнаружены линии дифракционных максимумов, соответствующие минералу $\gamma-Al_2O_3$: $d=0,456, 0,280, 0,238, 0,227, 0,197, 0,151, 0,139$ нм, линии минерала гиббсита, исчезают вследствие дегидратации.

Во второй главе также физико-химическом методом исследовали кремнийсодержащий отход микрокремнезем, которые образуются в процессе газоочистки технологических печей при производстве ферросилиция АО «Узметкомбинат» в объеме 450 т/месяц. Результаты химического анализа показали, что в составе микрокремнезема количество содержание оксида кремния не менее 88 масс %, фракционный состав не более 1 мкм, также в

составе содержания оксида железа и оксида магния больше чем со сравнениями других оксидов металлов. На рентгенограмме микрокремнезема не обнаружено кристаллических фаз, это объясняет, что он в аморфном виде.

В третьей главе диссертации «Синтез, физико-химическое исследование и кинетика фазообразования кристаллических структур двойных систем $MgO-Al_2O_3$ и $CaO-Al_2O_3$ » обсуждаются результаты экспериментальных данных по синтезу и исследованию процессов кинетики и механизма фазообразования соединений моноалюминатов магния и кальция и их физико-химических характеристик, влияний легирующих добавок на синтез и скорость реакции кристаллообразования с использованием золь-гель метода. Для проведения экспериментальных исследований использованы химические реагенты, в частности соли магния и кальция, гидроксид алюминия и соответствующие гелеобразователи (табл.1).

Таблица 1

Композиции используемые соли и гидроксиды металлов

Соли магния и кальция	Водорастворимые соединений алюминия и соответствующие гелеобразователи		
	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$AlCl_3 \cdot 9H_2O$	$Al(OH)_3$
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_6H_8O_7$	ПВС	$C_6H_8O_7$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	ПВС	ПВС	ПВС
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$C_6H_8O_7$	ПВС	$C_6H_8O_7$

На рис.1. приведены результаты рентгенофазового анализа синтезированной шпинели при различных композициях солей магния и алюминия при температуре $1000^\circ C$ с выдержкой 30 минут.

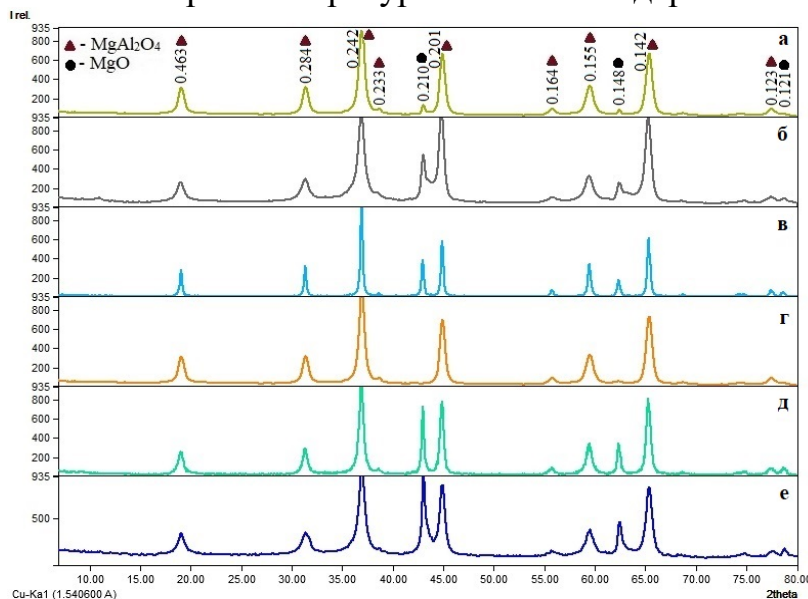


Рис.1. Рентгенограммы синтезированного образца при различных композициях
 а) $Al(NO_3)_3 + Mg(NO_3)_2$;
 б) $AlCl_3 + Mg(NO_3)_2$;
 в) $Al(OH)_3 + Mg(NO_3)_2$;
 г) $Al(NO_3)_3 + MgCl_2$;
 д) $AlCl_3 + MgCl_2$;
 е) $Al(OH)_3 + MgCl_2$

Результаты рентгенофазового и химического анализа показали, что при температуре $1000^\circ C$ с выдержкой 30 минут можно получить шпинели сформулированной структурой в композициях $Al(NO_3)_3 + MgCl_2$ (рис.1а) и $Al(NO_3)_3 + Mg(NO_3)_2$ (рис.1г) по сравнению с композициями $AlCl_3 + Mg(NO_3)_2$ (рис.1б), $AlCl_3 + MgCl_2$ (рис.1д), $Al(OH)_3 + Mg(NO_3)_2$ (рис.1в) и $Al(OH)_3 + MgCl_2$ (рис.1е). Однако результаты экспериментов показали, что время выдержки в течение 30 минут, не достаточно для максимальной реакции образования шпинели во всех синтезируемых образцов.

С использованием уравнения Гинстлинга-Броунштейна рассчитаны величины константы скорости, на основе полученных данных взаимодействия различных исходных солей и гидроксиды металлов в процессе синтеза. На рис.2 приведены кинетические показатели фазообразования шпинели при температуре 1000°C с использованием различных прекурсоров.

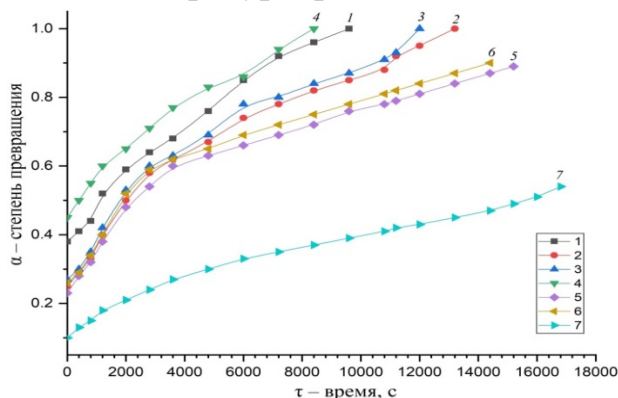
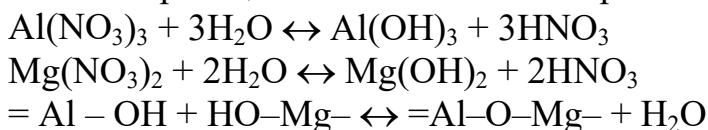
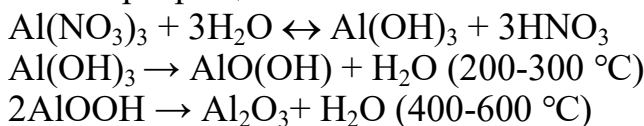


Рис.2. Кинетические показатели фазообразования $MgAl_2O_4$ при температуре 1000°C с использованием прекурсоров:
 1- $Al(NO_3)_3+MgCl_2$; 2- $AlCl_3 + MgCl_2$;
 3- $AlCl_3+Mg(NO_3)_2$; 4- $Al(NO_3)_3+Mg(NO_3)_2$;
 5- $Al(OH)_3+Mg(NO_3)_2$; 6- $Al(OH)_3+MgCl_2$;
 7 - $\gamma-Al_2O_3 + MgO$

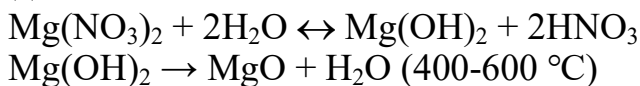
В композициях солей и гидроксиды металлов наблюдается высокая эффективность фазообразования шпинели за счет проявления эффекта Хедвалла – который имеет важное значение в реакции с участием Al_2O_3 . Этот эффект при термообработке способствует повышению химической активности при перестройке кристаллической структуры. Так как, для шпинеллообразования очень важно физико-химическое состояние исходных реагентов. Химическая реакция синтеза шпинели происходит таким образом:



В этом случае у гидроксида алюминия при термообработке происходит некоторые фазовые превращения.



Химические реакции разложения нитратных соединений магния имеет следующий вид:



Выше приведенные реакции объясняют, что при температуре 400-600°C удаляются молекулы H_2O и в то же время появляются активные оксиды магния и алюминия, начиная твердофазовые реакции между этими двумя оксидами, в результате чего происходит образование фаз кристаллов минерала шпинели. В этой реакции характерен сложный полиморфизм с участием Al_2O_3 . В состоянии полиморфного превращения кристаллическая решетка становится временно нестабильной, что повышает скорость реакции.

Было также изучены влияние глиноземсодержащего отхода на синтез, кинетику и механизм реакции фазообразования алюмомagneзиальной шпинели при спекании в интервале 500-1000°C с выдержкой 240 минут (рис.3). Результаты рентгенофазового анализа показали, что при температуре

500°C наблюдается основная фаза, которая соответствует гамма форме оксида алюминия с соответствующими межплоскостными расстояниями $d=0,456, 0,280, 0,197, 0,151, 0,139$ нм и оксиду магния $d=0,210, 0,184, 0,121$ нм также определено начало фазы шпинели $d=0,284, 0,242, 0,155, 0,123$ нм. С увеличением температуры до 1000°C наблюдается интенсивный рост эффектов рентгенограмм соответствующие фазе шпинели, а также наблюдаются незначительные следы фазы оксида магния. Это объясняется высокой реакционной способностью гамма формы оксида алюминия по сравнению с оксидом магния.

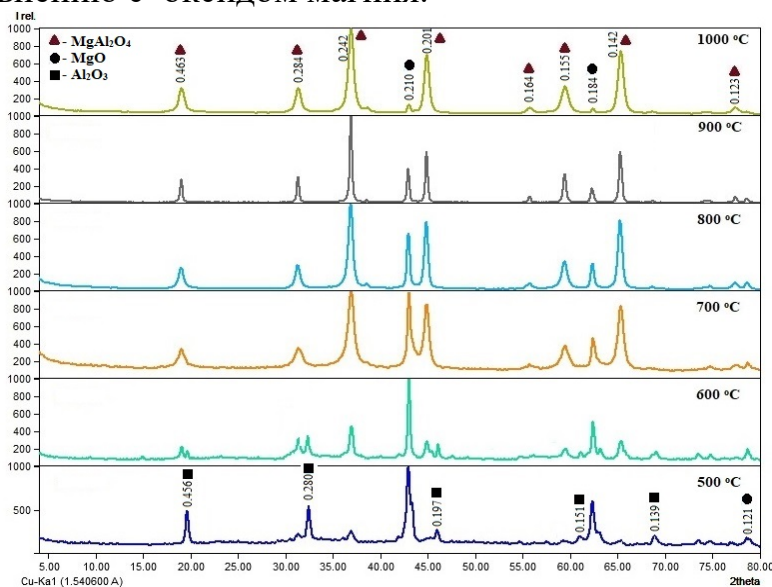


Рисунок 3.
Рентгенограммы синтезированных образцов в интервале температур 500-1000 °С при времени выдержки 240 минут

Определено, что максимальное образование кристаллических фаз алюмомагнезиальных шпинели происходит при температуре 1000°C с выдержкой 120 минут в композиции $Al(NO_3)_3 + Mg(NO_3)_2$ соответственно. Максимальная кристаллообразование алюмомагнезиальная шпинели с использованием глиноземсодержащего отхода происходит в температуре 1000°C с выдержкой 240 минут. Как известно, в качестве минерализующих добавок для синтеза шпинели в основном используется B_2O_3, V_4C, BeO и др.

Для ускорения реакции фазообразования различных оксидных соединений редкоземельных элементов нами было использовано в качестве минерализующих добавки оксид европия (Eu_2O_3) и оксида иттрия (Y_2O_3). В композицию добавили оксид европия 0,5 - 1,5 % и оксид иттрия 1 - 3 % соответственно. С добавкой оксида европия в количестве 1,5% температура образование кристаллических фаз шпинели происходит 900°C с выдержкой 240 минут.

СЭМ анализ показал, что синтезированный образец шпинели с легированием оксида европия ($MgAl_2O_4+(1,5\%) Eu_2O_3$) состоит из больших частиц примерно на $<1\mu m$ и слабо агломерированных наночастиц сферической формой с размером около 500-700нм. ЭДС анализ показывает, что в поверхности образца имеются химические элементы магния, алюминия и кислорода, а также в каждом образце наблюдается минерализующие элементы. Результаты показывает, что в данном случае оксид европия участвовал в реакции и распределено равномерно по кристаллической решетки синтезированного шпинеля.



Рисунок 4. Микроструктура синтезированного образца $MgAl_2O_4+(1,5\%)Eu_2O_3$ (ув.7500)

Электронно-микроскопическое исследование показало (рис.4), что кристаллическая фаза синтезированного $MgAl_2O_4+(1,5\%)Eu_2O_3$ образца хорошие развитые кристаллы и представляет собой ярко выраженной кубической формы.

Для синтеза моноалюминат кальция использованы нитраты кальция и водорастворимые компоненты алюминия на основе нижеприведенных композиции:

- 1) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
- 2) $AlCl_3 \cdot 9H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
- 3) $Al(OH)_3 + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

В данном случае в качестве гелеобразователя в смесях использовали лимонную кислоту ($C_6H_8O_7$).

Для изучения влияния исходных компонентов на структурообразование кристаллических фаз, исследуемые образцы обжигали при температуре $1000^\circ C$ с выдержкой 60 минут, затем провели резкое охлаждение (закалка). Фазовые составы обожженных образцов исследовали рентгенофазовым методом и полученные результаты рентгенофазового анализа показали, что при температуре $1000^\circ C$ с выдержкой 60 минут во всех синтезированных образцов содержатся в основном кристаллические фазы моноалюмината кальция $CaAl_2O_4$, соответствующими дифракционными максимумами ($d= 0,552, 0,489, 0,467, 0,404, 0,319, 0,296, 0,285, 0,267, 0,251, 0,240, 0,219, 0,192, 0,165$ нм) и дифракционные максимумы ($d=0,378, 0,244, 0,211, 0,206, 0,202, 0,187, 0,183, 0,175, 0,152, 0,145, 0,141$ нм) относящиеся к промежуточного минерала - маенита $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$.

На рис.5 приведены кинетические показатели фазообразования $CaAl_2O_4$ при температуре спекания $1000^\circ C$ с использованием прекурсоров.

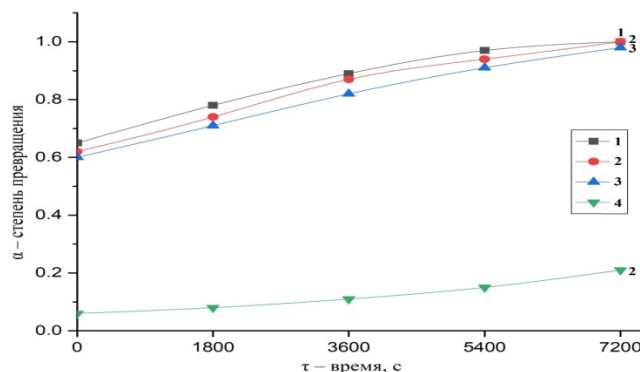


Рисунок 5. Кинетические показатели фазообразования $CaAl_2O_4$ при температуре $1000^\circ C$ с использованием прекурсоров:

- 1 – $Al(NO_3)_3 + Ca(NO_3)_2$;
- 2 – $AlCl_3 + Ca(NO_3)_2$;
- 3 – $Al(OH)_3 + Ca(NO_3)_2$;
- 4 – $\gamma-Al_2O_3 + CaCO$

Результаты экспериментальных данных по исследованию влияний изменения времени выдержки на количестве кристаллических фаз моноалюмината кальция показывает, что температура спекания $1000^\circ C$ с выдержкой 120 минут достаточна для завершения реакции образования

моноалюмината кальция всех синтезированных образцах золь-гель методом. Известно, что при твердофазном синтезе для полного образования моноалюмината кальция требуется температура выше 1500°C. Следовательно, при твердофазном синтезе в композиции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ при температуре 1000°C кристаллические фазы моноалюмината кальция образуются меньше, по сравнению синтезированных образцов золь-гель методом.

Для дальнейшего проведения экспериментальных работ, в частности исследования кинетики и механизма фазообразования при спекании моноалюмината кальция в качестве исходных компонентов подобрали нитрат кальция и глиноземсодержащий отход. Синтез моноалюмината кальция с использованием глиноземсодержащего отхода проводили золь-гель методом. Синтезированные образцы с помощью золь-гель метода подвергали термической обработке в температурном интервале 500-1000°C с выдержкой 240 минут.

Фазовый состав образцов определяли методами рентгенографического, микроскопического анализом, а содержание свободного оксида кальция в смесях спирто-глицератным методом.

На рентгенограммах синтезированных образцов при температуре 500°C наблюдалось начало образования моноалюмината кальция ($d=0,467, 0,297, 0,251, 0,192$ нм) и промежуточного соединения маенита ($0,244, 0,152$ нм). С повышением температуры до 800°C наблюдали интенсивное увеличение дифракционные линии моноалюмината кальция, а также минерала маенита. Однако с повышением температуры до 1000 °C происходит интенсивное образование моноалюмината кальция, за счет уменьшения количество маенита, который предшествует образованию моноалюмината кальция.

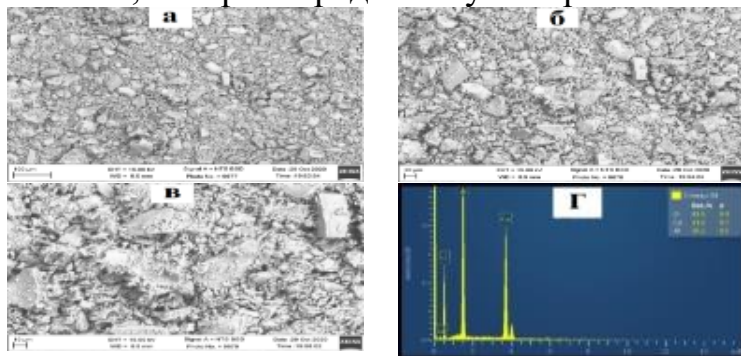


Рисунок 6. Результаты СЭМ (а - 100 μm ; б - 20 μm ; в - 10 μm) и ЭДС - (г) изображения CaAl_2O_4 синтезированный при температуре 1000 °C

Полученные результаты СЭМ анализа (рис.6) показывают, что синтезированный моноалюминат кальция золь-гель методом имеет нанопористую структуру, в которой обнаружены ясно сформированные частицы ромбической структуры моноалюмината кальция. Приведенный ЭДС спектры подтверждает, что каждый образец моноалюмината кальция на поверхности образца имеет только химические элементы Ca, Al и O.

Из выше приведенных данных установлено, что для синтеза алюмината кальция с использованием глиноземсодержащего отхода требуется температура 1000°C с выдержкой 240 минут. Для ускорения реакции фазообразования использованы различные оксидные соединения редкоземельных элементов, такие как оксид европия (Eu_2O_3) и неодима (Nd_2O_3) в качестве минерализующих добавок. При этом в композицию

добавили оксид европия в количестве от 0,5 до 1,5 % и оксид неодима от 1,0 до 5,0% соответственно. Результаты, полученные на основе химических и рентгенофазовых анализов показали, что добавление оксидов редкоземельных элементов улучшают структурообразование кристаллических фаз моноалюмината кальция. С добавкой оксида неодима в количестве 5%, а также с добавлением оксида европия в количествах 1,0 и 1,5% сокращает время выдержки при данной температуре от 240 до 60 минут для полного завершения реакций кристаллообразования моноалюмината кальция. В образцах с добавкой оксида европия в количестве 1,0 и 1,5 % разница при фазообразовании моноалюмината кальция не значительна. При этом добавление 1-3 % оксида неодима и 0,5 % оксида европия на фазообразовании моноалюмината кальция также является незначительным.

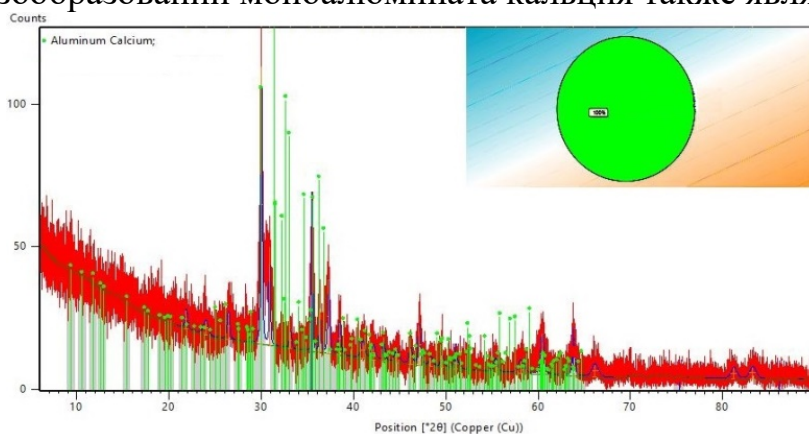


Рисунок 7.
Рентгенограмма синтезированного образца $\text{CaAl}_2\text{O}_4 + (1,5\%) \text{Eu}_2\text{O}_3$ при температуре 1000 °С с выдержкой 60 минут

Как показано на рис.7, при температуре обжига 1000°С с выдержкой 60 минут реакция структурообразования кристаллических фаз моноалюмината кальция полностью завершена.

В четвертый главе диссертации «Фазовые взаимоотношения и образование твердых растворов в двойных и тройных системах. Функциональные характеристики полученных алюмосиликатных образцов» обсуждаются результаты по исследованию физико-химических свойств двойных систем $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-микрокремнезем}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-микрокремнезем}$ и построению диаграмм их фазовых взаимоотношений, а также физико-химических характеристик, процессы обжига и кристаллизации тройной системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-микрокремнезем}$.

Для получения твердых растворов и изучения условий образования изоморфных атомов составили ряд исходных составов из синтезированных золь-гель методом MgAl_2O_4 и CaAl_2O_4 где в качестве исходных компонентов использованы глиноземсодержащий отход, а также соли магния и кальция. Однородность полученных образцов контролировались рентгенофазовым и кристаллооптическим методам.

Рентгенофазовое и кристаллооптическое исследование образцов во всем концентрационном интервале показывают, что при взаимодействии алюмомагнезиальной шпинели из моноалюмината кальция в твердом состоянии и при кристаллизации образуются непрерывные твердые растворы с общей формулой $\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Из полученных результатов рентгенофазового анализа синтезированных

образцов (табл.4.1, рис.4.1) видно, что кристаллическая фаза обожженных образцов при температуре 1400°C, начиная от образца чистого исходного алюмомагнезиальной шпинели до образца содержанием 80 моль% шпинели + 20 моль% моноалюмината кальция кристаллизуется в кубической сингонии. Составы образцов, которые содержат 70 моль% шпинели + 30 моль% моноалюмината кальция и 60 моль% шпинели + 40 моль% моноалюмината кальция состоят из смеси кубических и моноклинных структур. Остальные образцы имеющие в своем составе от 50 моль% шпинели + 50 моль% моноалюмината кальция до чистого моноалюмината кальция кристаллизуются в моноклинной сингонии с соответствующими параметрами элементарных ячеек. Рентгенофазовый анализ показал, что при увеличении количества содержания алюмомагнезиальной шпинели в составе твердого раствора $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ дифракционные максимумы заметно смещаются в сторону меньших углов.

На основе синтезированных моноалюминатов магния и кальция золь-гель методом и тонкодисперсного микрокремнезема были подготовлены ряд концентрационных составов для определения температуры плавления и образования кристаллических фаз при термообработке. В результате исследование построена диаграмма фазовых взаимоотношений в тройной системе « MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 -микрокремнезем», с политермическими разрезами двойных систем, в котором указаны изотермические линии образуемых соединений и твердых растворов рис.8.

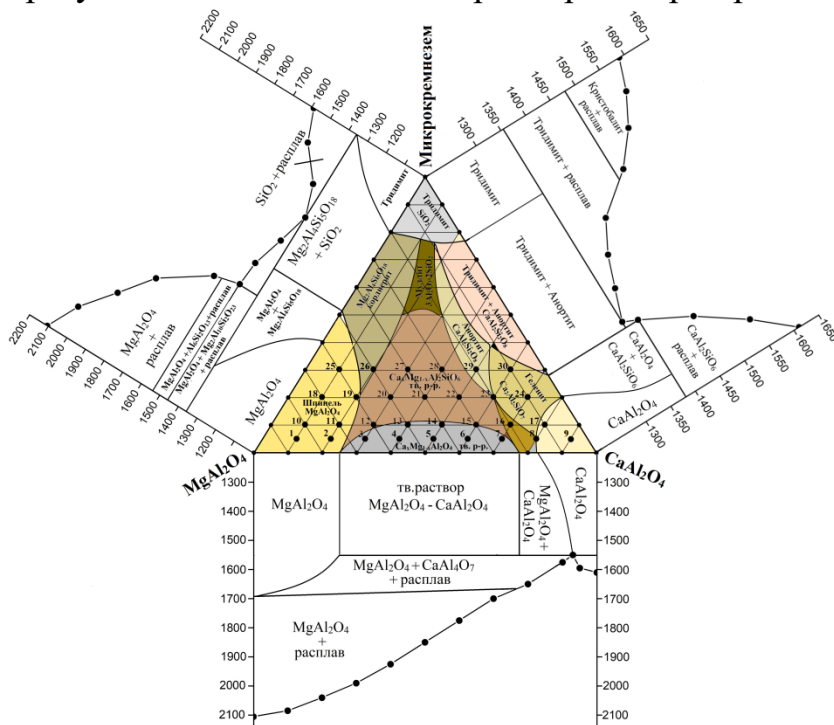


Рисунок 8.
Диаграмма фазовых взаимоотношений в тройной системе « MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 - микрокремнезем» с двойными политермическими разрезами

Результаты проведенного рентгенофазового анализа образцов показали, что конечной стадией спекания смеси исходных компонентов данной тройной системы происходит образованием минералов анортита, кордиерита, тридимита, геленита, муллита, шпинели, а также твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{SiO}_6$.

Алюмомагнезиальной шпинели более стойкие и имеют большое преимущество по сравнению с хромшпинелидами к восстановительным агентам, имеющихся в расплавленных массах электропечей. Алюмомагнезиальная шпинель не образует легкоплавкой эвтектики в системах «алюмомагнезиальная шпинель - моноалюминат кальция», алюмомагнезиальная шпинель - ортосиликат магния, алюмомагнезиальная шпинель - ортосиликат кальция. По этому огнеупорные материалы, разработанные на основе твердых растворов этих систем обладают высокой стойкостью в электропечах, работающих на известково-глиноземистых шлаках. В связи с этим, нами изучено влияние с введением моноалюмината кальция и микрокремнезема в шпинельном составе для улучшения физико-технических характеристик. При этом моноалюминат кальция и микрокремнезем вводили в состав шпинели в качестве уплотняющей и модифицирующей добавки.

Для исследования выше указанных свойств были синтезированы ряд образцов, путем твердофазного спекания, на основе тройной системы « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ - микрокремнезем», результаты которых приведены в табл.2. Исследуемые образцы обжигали при температурном интервале 1400-1550°C с соответствующими выдержками в лабораторной печи с силитовыми нагревателями.

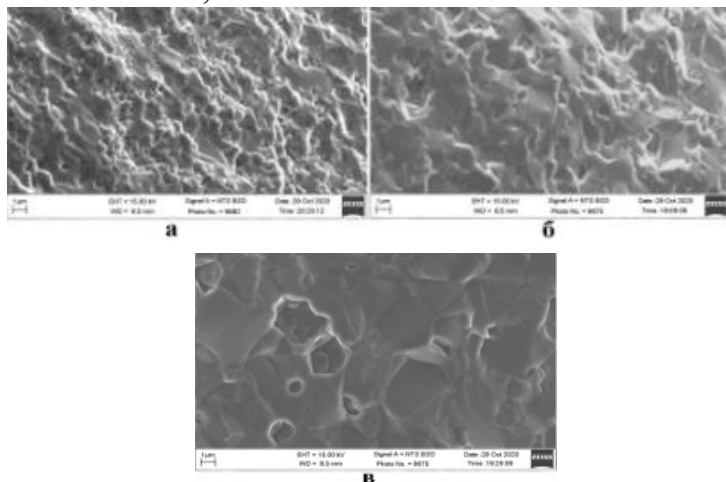
Таблица 2

Компонентные составы масс на основе системы « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ - микрокремнезем» и их физико-технические характеристики

Наименование образцов	Количество исходных компонентов, масс. %			Огнеупорность, °С,	Кажущаяся плотность после обжига, Н/мм ² ,	Предел прочности при сжатии после обжига, Н/мм ² ,	Пористость, не более, %
	$MgAl_2O_4$	$CaAl_2O_4$	Микрокремнезем				
ШКМ-1	80	15	5	1765	2,5	45	18
ШКМ-2	80	10	10	1765	2,6	46	17
ШКМ-3	80	5	15	1760	2,6	46	17
ШКМ-4	85	10	5	1785	2,5	45	18
ШКМ-5	85	5	10	1780	2,6	46	17
ШКМ-6	85	3	12	1780	2,6	46	17
ШКМ-7	87	3	10	1780	2,6	46	17
ШКМ-8	90	7	3	1790	2,5	45	19
ШКМ-9	90	5	5	1790	2,5	45	19
ШКМ-10	90	3	7	1780	2,4	44	20
ШКМ-11	95	5	-	1800	2,3	43	21
ШКМ-12	95	-	5	1800	2,4	44	20
ШКМ-0	100	-	-	1850	2,2	40	25

Результаты, приведенные в табл.2 показывают, что введением моноалюмината кальция и микрокремнезема в шпинельный состав его физико-технические показатели улучшаются, а огнеупорность изменяется от 1850°C до 1765°C.

На рис.9 приведены результаты сканирующего электронного микроскопического (СЭМ) анализа, исследуемых обожженных образцов состава ШКМ-0, ШКМ-5 и ШКМ-12.



**Рисунок 9. СЭМ
анализы
обоженных образцы
а) ШКМ-0
б) ШКМ-12; в) ШКМ-5**

Результаты СЭМ анализа показывает, что обожженный образец на основе чистой шпинели (рис.9а) демонстрирует тонкую зерновую структуру с меньшим размером зерна $<1 \mu\text{м}$, границы зерен более четко видны на поверхностях. Образец ШКМ-12 с добавкой 5 масс.% микрокремнезема (рис.9б) показывает большой размер зерна, чем образец, содержащий чистый шпинель. Размер зерен находится в диапазоне $1-10 \mu\text{м}$. При введении 5 масс.% CaAl_2O_4 и 10 масс.% микрокремнезема (рис.9в) увеличивается размер зерна до $>30 \mu\text{м}$ с меньшим количеством пор на границах зерна, что указывает на то, что значительный рост зерна происходит во время спекания. При этом следует отметить что, введение моноалюмината кальция и микрокремнезема увеличивает плотность, прочность и уменьшает пористость шпинельных образцов. При этом с увеличением добавки огнеупорность получаемого материала снижается. В связи с этим, устанавливается предельная концентрация добавляемых компонентов CaAl_2O_4 и микрокремнезема не более 10 масс.%, которая является оптимальным для выдерживания желаемую огнеупорность и улучшения физико-технических свойств материала.

Таким образом, в результате испытаний огнеупорных и физико-технических показатели установлено, что полученные твердые растворы на основе систем « $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{микрокремнезем}$ » являются огнеупорными материалами с высокими физико-техническими свойствами. Учитывая высокие физико-технических свойств могут быть рекомендованы для подбора и изготовления специальных огнеупорных футеровок тепловых агрегатов, работающих на известково-глиноземистых шлаках, а также индукционной плавки металлов и сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены химико-минералогические составы и физико-химические характеристики сырьевых компонентов, в частности глиноземсодержащего отхода Шуртанского ГХК, микрокремнезема АО «Узметкомбинат», а также

синтезированных золь-гель методом образцов на их основе и изучены кинетика и процессы высокотемпературного фазообразования с помощью современных физико-химических исследований.

2. Выявлено влияние растворимых соединений алюминия, магния и кальция и глиноземсодержащего отхода на синтез, кинетику и механизм реакции фазообразования при спекании моноалюминатов магния и кальция в интервале температур 500-1000 °С. Установлено, что моноалюминат магния образуется без образования промежуточного соединения, а образование моноалюмината кальция происходит через промежуточное соединение минерала маенита.

3. Определено, что максимальное образование кристаллических фаз алюмомагнезиальной шпинели, а также моноалюмината кальция происходит при температуре 1000°С с выдержкой 120 минут в композициях $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ соответственно. Максимальное структурообразование кристаллических фаз алюмомагнезиальной шпинели и моноалюмината кальция с использованием глиноземсодержащего отхода происходит при температуре 1000°С с выдержкой 240 минут. При легировании редкоземельными элементами температура синтеза алюмомагнезиальной шпинели снижается до 900°С, а время выдержки синтеза моноалюмината кальция сокращается от 240 до 60 минут.

4. Установлен механизм фазообразования, а также рассчитаны кинетические показатели при спекании алюмомагнезиальной шпинели и моноалюмината кальция, при разных композициях растворимых солей алюминия, магния, кальция и глиноземсодержащего отхода.

5. Исследованы физико-химические свойства бинарных систем MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 , MgAl_2O_4 -микрокремнезем, CaAl_2O_4 -микрокремнезем и построены диаграммы их фазовых взаимоотношений.

6. Исследованы физико-химические характеристики, процессы обжига и кристаллизации тройной системы MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 - микрокремнезем и установлено образование минералов анортита, кордиерита, тридимита, геленита, муллита, шпинеля, а также твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{SiO}_6$.

7. Установлено, что полученные образцы твердых растворов на основе тройной системы являются высокотемпературными и рекомендованы для получения шпинельного огнеупора с заданными физико-механическими характеристиками.

8. Показано, что полученные научные результаты могут быть использованы в качестве справочного материала по физико-химическому исследованию, структурообразованию кристаллических фаз, кинетики и механизма фазообразования алюминатов щелочноземельных металлов при их спекании, а в прикладном аспекте для получения огнеупорных материалов низкотемпературного обжига с использованием золь-гель метода.

**ON-TIME SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC
DEGREE DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 AT INSTITUTE OF
GENERAL AND INORGANICAL CHEMISTRY**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANICAL CHEMISTRY

KHOMIDOV FAHRIDDIN GAFUROVICH

**SOL-GEL SYNTHESIS OF ALKALINE EARTH METAL ALUMINATES,
KINETICS PROCESSES AND PHASE FORMATION MECHANISM
DURING SINTERING**

02.00.15 - Technology of silicate and refractory non-metallic materials

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent-2021

The dissertation subject of Doctor of Philosophy (PhD) is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2021.2.PhD/K408

Dissertation was carried out at the Institute of General and Inorganic Chemistry.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) is placed on web-page to address o the scientific council website ionx.uz and on the website of «ZiyoNet» Information and educational portal www.ziynet.uz.

Research supervisor:

Kadyrova Zulayho Raimovna
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Akhmedov Ulug Karimovich
doctor of chemical sciences, professor

Kasimova Guzal Anvarovna
candidate of technical science,
associate professor

Leading organization:

Fergana Polytechnic Institute

The defense will take place on «07» December 2021 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of on-time scientific council DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic chemistry. Address: 77a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

The dissertation can be reviewed at the Information resource center of the Institute of General and Inorganic Chemistry, (is registered under № 16) Address: 77a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60.

Abstract of dissertation was mailed on «23» November 2021 year

(mailing report № 16 on «23» November 2021 year).



B.S. Zakirov

Chairman of the on-time scientific Council
awarding scientific degrees, d.c.s., prof.

D.S. Salikhanova

Chairman of the on-time scientific Council
awarding scientific degrees, d.t.s., prof.

Sh.S. Namazov

Chairman of scientific seminar at the
on-time scientific Council awarding
scientific degrees, academician

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is the sol-gel synthesis of aluminates of alkaline earth metals, the determination of kinetic processes and the mechanism of phase formation during sintering.

The subject of the research work: The objects of the study are the alumina-containing waste of the Shurtan GCC, the microsilica of JSC "Uzmetkombinat", prototypes of synthesized magnesium, calcium monoaluminates, from salts and hydroxides of aluminum, magnesium, calcium, as well as solid solutions based on them in the process of high-temperature sintering.

The scientific novelty of dissertational research:

The possibility of using aluminum-containing waste for low-temperature synthesis of spinel and calcium monoaluminate sol-gel method;

The effects of salts, magnesium hydroxides, calcium, alumina waste for the synthesis of magnesium and calcium monoaluminates are defined, as well as kinetics and mechanism for the formation of crystalline phases during the firing process at a temperature range of 500-1000°C;

The decrease in the sintering temperature of the magnesium monoaluminate from 1000°C to 900°C with shutter speed at the end temperature of the firing 4 hour and the decrease time of the calcium monoaluminate is from 4 hours to 1 hour at a sintering temperature of 1000°C, using the europium oxide in the amount of 1.5 wt.%;

The mechanism of isomorphous substitutions of Mg^{2+} and Ca^{2+} cations in the binary system " $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$ ", as well as the optimal parameters of the synthesis and the patterns of the formation of solid solutions at high temperatures in the ternary system " $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$ - microsilica" are determined.

Implementation of the research results. Based on the scientific results obtained on the study of the kinetics and phase formation mechanisms during sintering, the synthesis of alkaline earth metal aluminate sol-gel method:

The results obtained in the study of the kinetics and the phase formation mechanism in the process of low-temperature sintering alkaline earth aluminates based on salt and hydroxides of magnesium, calcium, also high-grade waste are used for comparative analysis in an applied project on the topic: P3-20170920189 "Development of import-substituting compositions and technology for obtaining heat-insulating-refractory and ceramic materials by comprehensive processing of non-metallic commodities and secondary resources "(certificate of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan No. 4/1255-2792 dated October 12, 2021). The results allowed us to obtain scientifically based fundamental information on the processes of kinetics, the mechanism in case of solid-phase sintering of ceramic materials based on a new ternary aluminosilicate system.

The developed composition for refractory materials based on the synthesized samples of the monoaluminum of magnesium, calcium and microsilica, the corresponding concentrations are included in the list of promising developments introduced into the "Bekabad-Ogneupor" JV in 2022-2023. " (Certificate

“Bekabad-Ogneupor” JV №133 of September 23, 2021). As a result, it becomes possible to obtain spinel refractory materials that meet the requirements of the current technology.

The structure and volume of the thesis. The structure of the thesis consists of a manual, four chapters, a conclusion, a list of references and applications. The volume of the thesis is 109 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M., Sabirov B.T. Peculiarities of Sol-Gel Synthesis of Aluminum-Magnesium Spinel. Glass and Ceramics, 2021, Vol.78. Nos.5-6. P.251-254. (Scopus (3), Web of Sciences (1), Springer (11) IF-0.708)
2. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M. Preparation and sintering calcium aluminate nanopowder by using sol gel method. The American Journal of Interdisciplinary Innovations and Research. 2021, Vol.3, Iss.06-11, P.69-74. (SJIF (23), Crossref (35))
3. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M., Sabirov B.T. Low temperature synthesis and physico-chemical characterization of MgAl₂O₄ nanopowder. The American Journal of Applied sciences, 2021, Vol.3, Iss.6, P.91-96. (SJIF (23), Crossref (35))
4. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М. Золь-гель синтез трехкальциевого алюмината с использованием глиноземсодержащего компонента. Узбекский химический журнал. 2021, №2, С.39-44. (02.00.00 №6)
5. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M., Tairov S.S. Research and ability to use alumina containing waste for low-temperature spinel synthesis. Science and Education in Karakalpakstan, 2021, №3, P.69-72 (02.00.00. №16).
6. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М., Ахмаджонов А.А. Магний алюминатларининг золь-гель синтезида камёб ер элементлари оксидларининг кристалл фаза ҳосил бўлиш кинетикасига таъсири Кўқон ДПИ илмий хабарлар. 2021, №3, 7-11 бетлар. (02.00.00 ОАК Раёсатининг 2021 йил 31 мартдаги 295/6-сон қарори)

II бўлим (II часть; part II)

7. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М. Золь-гель синтез тонкого керамического порошка с использованием глиноземсодержащего отхода. Материалы XXI Международной научно-практ. конф. студ. и молод. ученых. «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. 2020, С. 141-142.
8. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М. Особенности алюмомагнезиальной шпинели, полученный золь-гель методом. Труды XXIV Международного симп. имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» Томск. 2020, С. 360-361.
9. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М. Использование глиноземсодержащего отхода при синтезе алюмината

- кальция. Труды XXIV Международного симп. имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». Томск. 2021, С. 360-361
10. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М. Кинетика фазообразования при синтезе трехкальциевого алюмината с использованием глиноземсодержащего отхода. Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. Шухова., Белгород-2021, С.3218-3221.
 11. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Kholmanov E.U. Features of the synthesis calcium aluminate by using sol-gel method. IV International Scientific and Practical Conference “Modern Directions Of Scientific Research Development” Chicago, USA. 2021, P.90-92.
 12. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Kholmanov E.U. Effect of alumina containing component for synthesis calcium aluminate via sol-gel method. IV Intern. Scientific and Practical Conference “Modern Directions Of Scientific Research Development” Chicago, USA. 2021, P.86-89.
 13. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л. Золь-гель синтез алюмомагнезиальной шпинели и кинетика фазообразования при спекании Научный вестник СамГУ. Специальный выпуск. Материалы Международной конференции SOL-GEL- 2020. Самарканд, 2021, С.66-68
 14. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р. Получения нанокерамических материалов на основе золь-гель методом. “Қорақалпоғистон респ. кимё, кимёвий техн., нефт-газ ва енгил саноат соҳалари ривож. долзарб муаммолар” мавзусидаги илмий амалий конференцияси. Нукус. 2019, 228-230 бетлар
 15. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R. Nanocomposite materials-based on sol-gel method. «Актуальные проблемы внедрения инновац. техн. и технол. на предприятиях по произв. строит. материалов, химической промышленности в смежных отраслях», Фергана. 2019, С.272-273.
 16. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л. Зол гель синтеза порошков алюмомагниево́й шпинели для получения оптически прозрачной керамики. Проблемы применения композитных полимерных материалов и арматуры в строительстве, в том числе сейсмических районов. Ташкент. 2019, С. 71-72.
 17. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M. Effective using of wastes of Shurtan gas chemical complex for synthesis of fine ceramic powders. Инновацион техника ва технологияларнинг атроф муҳит муҳофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари мавзусидаги халқаро илмий-техник анжумани, Тошкент, 2020, 93-94 бетлар.
 18. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R. The advantages of the sol-gel method for obtaining nanocomposite materials. «Инновацион қурилиш материаллари ишлаб чиқаришни ривожлантиришнинг долзарб муаммолари ва ечимлари» мавз. рес. онлайн анж. мат. тўплами. Тошкент, 2020, 69-71 бетлар.
 19. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Niyazova Sh.M. Alumina containing waste perspective raw materials for synthesis magnesium aluminate.

- «Қорақалпоғистон республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари» мавзусидаги илмий-амалий конференция. Нукус-2021, 34-36 бетлар.
20. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р. Зол гел усулидан фойдаланиб стронций моноалюминат SrAl_2O_4 синтези. «Қорақалпоғистон республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари» мавзусидаги илмий-амалий конференция. Нукус-2021, 183-184 бетлар.
21. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Ниязова Ш.М. Барий моноалюминатини BaAl_2O_4 синтез қилишнинг золь-гель усули. «Маҳаллий хом ашёлар ва иккиламчи ресурслар асосидаги инновацион технологиялар» мавз. Рес. илм.-техник конф., Урганч-2021, 366-367 бетлар.
22. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Niyazova Sh.M. Low-temperature calcium aluminate synthesis. «Маҳаллий хом ашёлар ва иккиламчи ресурслар асосидаги инновацион технологиялар» мавз. Рес. илм.-техник конф., Урганч-2021, 364-365 бетлар.
23. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р. Золь-гель усули орқали магний алюминатини синтез қилишда фаза ҳосил бўлиш кинетикаси. Замонавий кимё ва инновациянинг халқ хўжалигини ривожланишидаги аҳамияти, ФарПИ, Фарғона-2021, 374-376 бетлар.

Автореферат «Ўзбекистон кимё» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб,
ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 2,75. Адади 100. Буюртма № 68/21.

Гувоҳнома № 851684.
«Тірографф» МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.