

## АҢДАТПА

диссертациялық жұмыс тақырыбы:

### «КҮЛ ӨҢДЕУДІҢ КЕШЕНДІ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӘЗІРЛЕУ ЖӘНЕ БАҒАЛЫ МЕТАЛДАРДАРДЫ АЛУ»

философия докторы (PhD) дәрежесін алуға ұсынылған

8D07204 - «Металлургия инженериясы» мамандығы бойынша

**ДАРУЕШ ГАЛАМАТ СУЛТАНБЕКҰЛЫ**

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты** хлорлы күйдірудің, шаймалаудың, ерітіндіден алюминий хлоридін кристалданудың және төмен температуралық күйдірудің аз шығынды тәсілдерін пайдалана отырып, тауарлық өнімдерді алу арқылы күлді қайта өңдеу үшін инновациялық экологиялық таза, тиімділігі жоғары, қалдықсыз технология жасау.

#### **Зерттеу міндеттері:**

- талдамалық шолу арқылы көмір өнеркәсібінің қазіргі жағдайы мен даму келешегі негізінде зерттеу бағытын таңдау.

- күлді күйдірудің хлоридті процестерінің теориялық ерекшеліктерін зерттеу. Алынған деректер Алматы ЖЭО күлін кальций хлоридімен күйдіру процесіне зертханалық зерттеулер жүргізу кезінде пайдаланылды.

- алдын ала күйдірілген күлді тұз қышқылымен шаймалау процесін зерттеу.

- құрамында алюминий бар тұз қышқыл ерітінділерінен алюминий тотығын алудың теориялық негіздері мен эксперименттік негіздемесін зерттеу.

- тауарлық өнімдерді ала отырып, күлді кешенді өңдеу бойынша жалпы технологиялық схеманы әзірлеу.

- күлді қайта өңдеу технологиясын техникалық-экономикалық бағалау.

**Зерттеу әдістері.** Диссертациялық жұмысты орындау кезінде қолданылатын зерттеулер мен талдаулардың негізгі әдістеріне жатады: шикізат пен оның гидрометаллургиялық өңдеу өнімдерін талдаудың заманауи физика-химиялық әдістерінің кешені: атомдық-абсорбциялық талдау (pinaacle спектрометрі, PerkinElmer фирмасы), оптикалық эмиссиялық талдау (Agilent 710 es индуктивті байланысқан плазмасы бар спектрометр), термогравиметриялық талдау (анализатор Mettler Toledo), рентгендік фазалық талдау (PANalytical компаниясы шығарған X ' Pert PRO рентгендік дифрактометр), құрылымдық талдау (JEOL LTD "компаниясы шығарған JSM-

6390lv растрлық электронды микроскоп."), ИҚ-спектроскопиялық талдау (Simex фирмасының FT-801 ИҚ спектрометрі);

**Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер (дәлелденген ғылыми гипотезалар және жаңа білім болып табылатын басқа тұжырымдар):**

- 900-1100 °С температура аралығындағы тотығу атмосферасындағы күл компоненттерінің  $\text{CaCl}_2$ -мен әрекеттесу реакцияларының Гиббс бос энергиясының термодинамикалық есептеулерінің нәтижелері.

- тұз қышқылымен шаймалау процесінің термодинамикасы мен кинетикасы бойынша жаңа деректер, кремний диоксидін тауарлық өнімге барынша бөлуге және алюминийді ерітіндіге 99% - дан астам аударуға мүмкіндік беретін шаймалаудың оңтайлы параметрлері.

- ГХА термиялық ыдырау механизмінің жаңа деректері және ГХА термиялық ыдырау процесінің оңтайлы параметрлері.

- технологияның жалпы тұжырымдамасын құрайтын әрбір жеке процестің нәтижелерін қамтитын күлді өңдеудің кешенді технологиясының оңтайлы параметрлері мен режимдері.

– Алматы қаласының ЖЭО-ның жинақталған және ағымдағы күл қалдықтарын қайта өңдеуге кезінде алынатын тауарлар: құрамында темір бар өнім, таза кремний және алюминий тотығы.

**Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы.**

- Күл компоненттерінің кальций хлоридімен әрекеттесу реакцияларының термодинамикасы бойынша жаңа мәліметтер алынды. Муллиттің тотығу атмосферасында кальций хлоридімен (11) реакция арқылы геленитке ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) дейін ыдырау ықтималдығы жоғары. Гиббс реакциясының бос энергиясы (11) температураның 1073-тен 1373 К-ге дейін өсуімен күрт артады, бұл-  $\Delta G_{1073\text{K}} = -1226,0$  кДж/моль×К-ден  $\Delta G_{1373\text{K}} = -2317,57$  кДж/моль×К дейін. Гелениттің түзілуі судың қатысуымен артады (реакция 12), Бұл Гиббстің бос энергиясының жоғары мәндерімен дәлелденеді, олар 1073 және 1373 К-де мыналарды құрайды:  $\Delta G_{1073\text{K}} = -1309,74$  кДж/моль×К және  $\Delta G_{1373\text{K}} = -2524,42$  кДж/моль×К.

- Тұз қышқылымен отты шаймалау процесінің термодинамикасы мен кинетикасы бойынша жаңа деректер алынды. Шаймалау процесінің механизмі орнатылды, ол анортит пен гелениттің  $\text{HCl}$ -мен әрекеттесу реакциясымен сипатталып, ерітіндіде  $\text{AlCl}_3$  түзіледі. Анортит пен гелениттің  $\text{HCl}$ -мен әрекеттесу реакцияларының жылдамдығы 60 °С температурада және  $\text{K}:\text{C}=1:3$  жоғарылайтыны анықталды .

- Құрамында темірі жоғары ~50% тауарлық темір бар өнімге магниттік бөлу арқылы күлден темірді 80% - ға дейін алу мүмкіндігі эксперименталды түрде дәлелденді. Процестің материалдық балансы жасалды, күлдің магниттік және магниттік емес фракциясының элементтік және фазалық құрамы анықталды.

- Тотығу атмосферасындағы кальций хлоридімен бірге күлдің магниттік емес фракциясының оңтайлы күйдіру параметрлері анықталды: температура – 1100 °С,  $\text{CaCl}_2$  шығыны-муллиттің ыдырауы үшін қажетті стехиометриялық ағыннан 2 есе көп, күйдіру ұзақтығы,  $\tau=60$  мин. Муллиттің геленит пен анортитке дейін максималды 98% - дан астам ыдырауына қол жеткізілді.

- Алюминий, кальций, темір, түсті және сирек жер металдарды ерітіндіге селективті аударумен және кремний диоксидін тауарлық өнім түрінде бөліп шығарумен, тұз қышқылымен қайнатуды шаймалау бойынша жаңа деректер алынды. Шаймалау процесінің оңтайлы параметрлері анықталды: Қ:С=1: 3, температура,  $T=60$  °С, шаймалау уақыты,  $\tau=60$  мин. Оңтайлы күйдіру жағдайында алюминийді ерітіндіге және кремний диоксидін тауарлық өнімге максималды шығаруға қол жеткізілді – сәйкесінше 99,92 және 99,8%.

- ЖЭО күлін өңдеу нәтижесінде схема бойынша: магниттік сепарация – күлдің магниттік емес фракциясын  $\text{CaCl}_2$ -мен бірге күйдіру-тұз қышқылымен шаймалау, құрамында темір бар тауарлық өнім және таза кремний диоксиді алынды, массасы %: 99,5  $\text{SiO}_2$ ; 0,02 Al; 0,07 Ca; 0,02 Fe. Тұнбаның ақтығы-92 %, меншікті беті (БЭТ) - 165 м<sup>2</sup> / г, маймен қанықтыру (зығыр майы) 140 г / 100 г.

- Зертханалық кристаллизатор әзірленді және кристалдану процесінің оңтайлы параметрлері белгіленді:  $T=60$  °С, ерітіндідегі HCl концентрациясы-26-30 %, HCl-газ шығыны – 0,5 л/мин, ұзақтығы – 1 сағат,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кристалдары түріндегі ерітіндіден алюминийдің 95% - ға дейін жоғары шығарылуын қамтамасыз етеді.

- Алғаш рет  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кристалдарының термиялық ыдырау процесін үш тәуелсіз әдіспен зерттеуге арналған зертханалық қондырғылар жасалды: статикалық күйде, суспензияда және қайнаған қабатта.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -дан  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ке дейін максималды ыдырауға 400 °С температурада қол жеткізілетіні анықталды. Температураның 500°С дейін көтерілуі глиноземдегі хлордың қалдық мөлшерін 0,71 % дейін төмендетеді.

-Алғаш рет ГХА-ның термиялық ыдырау механизмі және алюминий хлориді гексагидратынан сутегі хлориді (235-250 °С) түріндегі су мен Cl-иондарды кетірудің температуралық диапазоны анықталды.

- Алғаш рет ГХА термиялық ыдырау процесінің оңтайлы параметрлері анықталды:  $T = 400^\circ\text{C}$  және ұзақтығы,  $\tau = 1$  сағат. Бұл ретте алынған алюминий

оксиді ГОСТ 30558-98 "металлургиялық алюминий тотығы" сәйкес Г-00 маркасына сәйкес келеді және алюминий электролизі үшін шикізат ретінде пайдаланылуы мүмкін.

- Алғаш рет аналық ерітінділерді ректификациялау бойынша жаңа деректер алынды.  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% ерітіндісімен аналық ерітіндіден түсті және сирек жер металдар кек (тұнба) түрінде оқшаулау мүмкіндігі эксперименталды түрде дәлелденді. Ерітіндіні аммоний гидроксидімен өңдеу кезінде белгілі металлургиялық әдістермен одан әрі өңдеуге жарамды аралық өнімге түсті және сирек жер металдар 99,9% - ға дейін жоғары өндірілуіне қол жеткізілетіні анықталды. Ректификация процесінің оңтайлы технологиялық параметрлері Орнатылған:  $\text{NH}_4\text{OH}$  шығыны реакцияға қажетті стехиометриялық мөлшерден 20% артық (8); температура - 293 К; процестің ұзақтығы - 90 мин.

– Тауарлық өнімдерді-құрамында 50% - ға дейін темірі бар темір бар өнімді, құрамында 99,9%  $\text{SiO}_2$  бар таза кремнеземді және алюминий өндіруге жарамды U-00 маркалы металлургиялық алюминий тотығын ала отырып, күлді кешенді өндеудің технологиялық схемасы әзірленді.

#### **Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу.**

Қазақстанда күл қалдықтарының жыл сайынғы шығымы шамамен 19 млн.тоннаны құрайды. Қазақстанның ірі мегаполисінде – Алматы қаласында, ЖЭО-1, ЖЭО-2 және ЖЭО-3 қызметінің нәтижесінде 2 млн.тоннадан астам күл қалдықтары жинақталды. Тек бір жылыту маусымында көмірді жағудан бастап, жинақталған күл көлеміне шамамен 600 мың тонна күл қалдықтары қосылады. Оңтүстік Қазақстан облысында Кентау ЖЭО қызметінің нәтижесінде күл үйінділерінің бірқатар полигондары құрылды, олар жер пайдаланудан орасан зор алаңдарды алып шықты және қоршаған ортаға теріс әсер етеді (топырақтың, ауа бассейнінің, жер асты суларының ластануы).

Жұмыста әзірленген күлді өндеудің кешенді технологиясы бірқатар маңызды мәселелерді шешуге мүмкіндік береді:

1. ЖЭО күлін, әсіресе ірі қалалардың шегінде жою экологиялық жағдайды едәуір жақсартады.
2. Құнды компоненттерді алу көмірді пайдалану кезінде қосымша қосымша құнды тауарлар алуға мүмкіндік береді.

#### **Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі.**

Диссертациялық жұмыста келтірілген зерттеу нәтижелері ҚР БҒМ Ғылым қорының мемлекеттік гранттары шеңберінде орындалған ғылыми-

зерттеу жобасымен тығыз байланысты: № AP09259637 "тауарлық өнімдерді ала отырып, көмірді жағудан күлді кәдеге жарату үшін жоғары тиімді қалдықсыз технологияны әзірлеу" 2021-2023 жж.

**Докторанттың әр жұмысты дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы.**

Автордың жеке үлесі жұмыстың мақсаты мен міндеттерін қою, зерттеу жүргізу, нәтижелерді өңдеу және талдау, тұжырымдар жасау, мақалалар мен баяндамалардың тезистерін жазу болып табылады.

Диссертациялық жұмыс тақырыбы бойынша 11 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде: " Web of Science" дерекқорына кіретін ғылыми журналдарда 1 мақала; Scopus дерекқорына кіретін ғылыми журналдарда 2 мақала; ҚР ОАМ БССҚЕК ұсынған ғылыми журналдарда 4 мақала.

Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияларда баяндалды және талқыланды:

1. Жолдасбай Е. Е., Құрмансеитов М. Б., Даруеш г. С., Арғын А. А., Досмұхамедов Н. К. Күл өндеудің кешенді технологиясы: Хлорлы күйдірудің термодинамикасы. Modern Scientific research: Achievements, Innovations and Development prospects. Proceedings of III International scientific and practical Conference. Берлин, Германия, 2021 жылғы 29-31 тамыз, Б. 94-102.

2. Жолдасбай Е. Е., Құрмансеитов М. Б., Даруеш г. С., Арғын А. А., Досмұхамедов Н. К., Егизеков М. Г. Хлорлы күйдіру негізінде күлді кешенді өңдеу технологиясының тұжырымдамасы. International Scientific innovations in Human life. Proceedings of II International Scientific and Practical Conference. Manchester. Манчестер, Ұлыбритания, 2021 жылғы 25-27 тамыз. Б. 130-137.

3. Каплан Валерий, Досмұхамедов Нұрлан, Жолдасбай Ержан, Даруеш Ғаламат, Арғын Айдар. Электр станцияларының күлін өңдеу кезінде хлорлау арқылы алынған глинозем және кремний диоксиді. WOCA (World of Coal Ash), 2022 ж. Солтүстік Кентукки конгресс орталығы, Ковингтон, Кентукки, 16-19 мамыр 2022 ж.

4. Досмұхамедов Н. К., Каплан В. А., Жолдасбай Е. Е., Даруеш г. С., Арғын А. А. Екібастұз көмірін жағудан кейін күлден темірі бар магниттік фракцияны алып тастау. WOCA (World of Coal Ash), 2022 ж. Солтүстік Кентукки конгресс орталығы, Ковингтон, Кентукки, 16-19 мамыр 2022 ж.