

661

Г79

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С.М.КИРОВА

На правах рукописи

ГРЕБЕННИК Дмитрий Васильевич

УДК 631.833:661.311.12

ПЕРЕРАБОТКА ЛАНГБЕЙНИТОВЫХ РУД С ЦЕЛЬЮ  
ПОЛУЧЕНИЯ БЕСХЛОРНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ

05.17.01 - технология неорганических веществ

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1986

Работа выполнена в Калужском филиале Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института галургии

Научный руководитель — доктор технических наук,  
профессор Г.А.Аксельруд,  
Официальные оппоненты — доктор технических наук,  
профессор В.Т.Яворский  
доктор химических наук  
доцент Г.Ф.Пинаев

Ведущая организация: Стебниковский калийный завод

Защита диссертации состоится "8" апреля 1986 г.  
в 14 часов на заседании специализированного совета по защите кандидатских диссертаций К.056.01.03 в Белорусском технологическом институте имени С.М.Кирова по адресу: 220630, г. Минск, ул. Свердлова 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.  
Автореферат разослан "6" мая 1986 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник

Е.Д.ДЗМБА

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работ. В решениях XXVI съезда КПСС, постановлениях Пленумов ЦК КПСС и Правительства значительное внимание уделяется повышению благосостояния Советского народа, всемерному удовлетворению постоянно растущих его потребностей в продуктах питания, что неразрывно связано с задачами интенсификации сельскохозяйственного производства.

Центральным звеном в решении этой задачи является дальнейшее развитие промышленности минеральных удобрений, выпуск которых в 1985 году составил 36...37 млн. тонн питательных веществ. Комплексной программой химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года предусматривается дальнейшее значительное увеличение выпуска минеральных удобрений. При этом особое внимание уделяется увеличению производства бесхлорных калийных удобрений, потребность в которых прогрессивно возрастает.

Единственной сырьевой базой для производства бесхлорных калийных удобрений в СССР являются полиминеральные калийные руды Прикарпатья. Многообразие минералогического состава, высокое содержание труднорастворимых калийно-магниевого минералов (лангбейнита, полигалита), недостаточная изученность и сложность, лежащих в основе их переработки, солевых систем обуславливают значительные трудности их использования в качестве сырья для производства бесхлорных калийных удобрений. По существующей технологии переработки этих руд в настоящее время производится калимагнезия (28...30%  $K_2O$ , 15...20%  $CaI_2$ ) и в небольших количествах сульфат калия (46...48%  $K_2O$ ). Степень извлечения калия при этом не превышает 60%.

Низкая степень извлечения калия из полиминеральных калийных руд Прикарпатья, невысокое качество производимых удобрений и возрастающий спрос на бесхлорные калийные удобрения обуславливают острую необходимость поиска путей и методов интенсификации и совершенствования процессов технологической переработки указанных руд. Возможным подходом к решению указанной задачи является перевод труднорастворимого минерала лангбейнита в шенит и эпсомит — шенитизация руды.

Цель работы заключалась в разработке эффективной технологии переработки лангбейнитовых калийных руд с получением бесхлорных калийных удобрений на основе изучения физико-химических и технологических основ процесса шенитизации руды.



2409 ар

Научная новизна. Впервые изучен процесс шенитизации лангбейнитсодержащих калийных руд Прикарпатья. Выявлены кинетические и технологические зависимости, лежащие в его основе, которые составляют научную основу для разработки эффективного технологического процесса производства бесхлорных калийных удобрений и его аппаратурного оформления. С помощью ЭВМ получены уравнения, позволяющие определять скорость и степень шенитизации руды в зависимости от ряда факторов. Исследовано влияние различных технологических параметров на процессе растворения шенитизированных лангбейнитовых руд. На основании проведенных исследований разработан технологический процесс шенитизации калийных руд и их переработки на бесхлорные калийные удобрения.

Практическая ценность. На основании проведенного комплекса исследований разработаны и выданы исходные данные на промышленное проектирование производства калимагнезии и сульфата калия на Стебниковском калийном заводе и исходные данные на реконструкцию химфабрики Калушского ПО "Хлорвинил" с применением процесса шенитизации. В настоящее время ведется промышленное проектирование указанных производств.

Апробация работы. Результаты настоящих исследований были доложены и обсуждены на: Республиканской научно-технической конференции по проблемам комплексной переработки ресурсов Карпат для нужд народного хозяйства страны (г. Львов, 1977 г.); научно-технической конференции молодых галургов по совершенствованию добычи и переработки калийных солей (г. Солигорск, 1978 г.); отраслевой научно-технической конференции по совершенствованию добычи и переработки калийных руд (г. Калуш, 1979 г.); У Республиканской научно-технической конференции по повышению эффективности, совершенствованию процессов и аппаратов химических производств (г. Днепрпетровск, 1980 г.); Первой Республиканской научно-технической конференции по экономии топливно-энергетических ресурсов в химической промышленности Украины (г. Калуш, 1982 г.); научно-технических советах Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института галургии и его Калушского филиала (гг. Ленинград, Калуш, 1979-1984 гг.).

Автор защищает:

- физико-химические и технологические закономерности процесса шенитизации лангбейнитсодержащих калийных руд;
- механизм процесса шенитизации;
- технологический режим шенитизации калийных руд в террико-

нах и с применением перемешивания;

- технологический режим шенитизации лангбейнито-полигалитового остатка в условиях мокрого измельчения;

- технологические закономерности и режим растворения шенитизированных калийсодержащих материалов в воде и водно-солевых растворах;

- новый метод переработки полиминеральных калийных руд Прикарпатья с применением процесса шенитизации лангбейнита.

Публикации. По теме диссертации опубликовано двенадцать работ, получено три авторских свидетельства на изобретение.

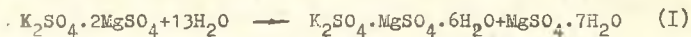
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков, 29 таблиц, приложение. Библиографический указатель включает 144 наименования отечественной и зарубежной литературы.

В первой главе рассматривается состояние сырьевой базы калийной промышленности, проанализированы существующие методы производства калийных удобрений из полиминеральных калийных руд, определена основная цель и задачи исследования. Вторая глава посвящена изучению процессов, происходящих в системе лангбейнитсодержащая руда-вода, влияния технологических параметров на полноту и скорость шенитизации калийных руд в терриконах и при перемешивании. Исследования проведены в лабораторных, опытно-промышленных и промышленных условиях. В третьей главе содержатся результаты экспериментальных исследований процесса шенитизации калийных руд в условиях мокрого измельчения и последующего растворения шенитизированного сырья в воде и водно-солевых растворах. В четвертой главе приведено описание предложенных технологических схем переработки лангбейнитсодержащих калийных руд Прикарпатья (Стебникского и Калуш-Гольнского месторождения) с применением процесса шенитизации и результаты технико-экономического анализа.

#### Исследование процесса шенитизации лангбейнитсодержащих калийных руд и их последующего растворения

В литературе указывается, что длительный контакт лангбейнитсодержащей калийной руды с водой приводит к повышению растворимости руды. Об этом свидетельствует также опыт работы действующей

щих предприятий. Считают, что причиной этого является переход лангбейнита в шенит и эпсомит – шенитизация руды по реакции



Однако кинетика и механизм процесса шенитизации не изучены.

С помощью микроскопического, рентгенофазового и термографического методов анализа исследовали шенитизацию лангбейнитсодержащей калийной руды. Микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа МИН-8, рентгенофазовые – на установке ДРОН-1,5 с медным антикатодом и никелевым фильтром. Показано, что в исходной лангбейнитсодержащей калийной руде кристаллы шенита отсутствуют. В процессе шенитизации появляются кристаллы шенита, количество которых с увеличением времени шенитизации возрастает. Анализ термограмм показал, что для лангбейнитовой руды характерный экзотермический эффект при 1203 К. Для шенитизированной руды этот эффект уменьшается и появляется эндотермический эффект эпсомита и шенита в интервале температур 343...573 К. Проведенными нами расчетами показано, что количество шенита и эпсомита хорошо согласуется с реакцией (I). Установлено, что шенитизация является медленным экзотермическим процессом.

Исследовали влияние различных факторов (степени измельчения руды, высоты складирования, времени, температуры, количества увлажняющей воды, способа увлажнения) на полноту и скорость шенитизации в терриконах. Влияние времени и фракционного состава руды на степень ее шенитизации показано на рисунке I. С помощью ЭВМ "Наири-К" установлено, что остаточное содержание лангбейнита

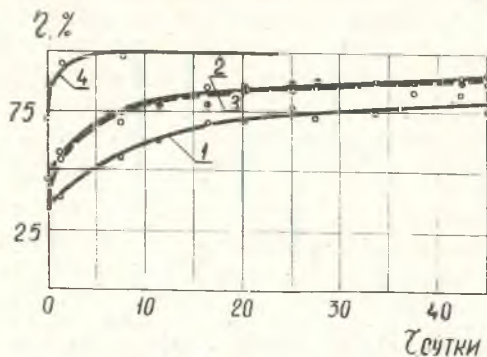


Рис. I. Зависимость степени шенитизации лангбейнита ( $\eta$ ) от времени шенитизации ( $\tau$ ) в терриконах для фракций руды (мм): 1. +3-5; 2. +1-3; 3. -5; 4. -I.

в руде (С) в зависимости от времени шенитизации в терриконах (τ) можно определить по уравнению

$$C = a\tau^b \quad (I)$$

где  $a$  и  $b$  - эмпирические коэффициенты, зависящие от фракционного состава руды

Для каждой из исследованных фракций руды определены значения этих коэффициентов, величины которых увеличиваются с ростом размера фракции.

Показано, что степень шенитизации не зависит от высоты складирования (террикона), однако через сутки увлажненная руда схватывается. Для предотвращения схватывания шенитизирующейся массы необходимо ее в первые семь суток ежедневно перемешивать.

Исследованиями установлено, что по температурно-временным зависимостям процесса шенитизации можно судить с кинетике процесса. В интервале температур 258...313 К степень шенитизации практически не зависит от температуры. Выведено уравнение для определения коэффициента скорости шенитизации ( $\beta$ ) в зависимости от температуры (Т, К) и размера частиц руды

$$\beta = 2,957 \cdot 10^4 (d_0 - d)^{-0,5} \cdot e^{-0,0195T} \quad (2)$$

где  $d_0$  и  $d$  - начальный и текущий диаметр частиц руды;  
 $260 \leq T \leq 315 \text{ K}$

Степень шенитизации лангбейнита существенно зависит от удельного расхода воды. С увеличением количества воды, подаваемой на увлажнение руды, степень шенитизации возрастает вначале резко (рис.2), а затем при 30%-ном избытке от стехиометрии по реакции шенитизации (I) практически остается постоянной.

С практической точки зрения важно получить нерастаекающуюся увлажненную массу руды, удобную для складирования в терриконах. С учетом последнего показано, что наиболее целесообразно подавать воду в количестве, составляющем 116% от стехиометрии по реакции (I). При этом воду необходимо подавать в три приема через двое суток в соотношении 3:3:4.

Таким образом, применение процесса шенитизации исходной калийной руды в вышеуказанных условиях позволяет получать сырье с содержанием 90% калия в легкорастворимой форме, что обеспечит при ее дальнейшей переработке значительное повышение степени извлечения калия из сырья и упрощение технологической схемы процесса.

Шенитизированная калийная руда по своему минералогическому

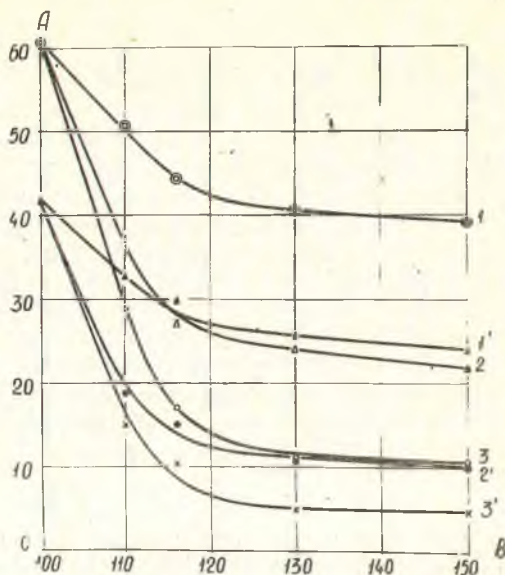


Рис. 2. Зависимость содержания калия в твердой фазе (А, %) от количества воды (В, % от стехиометрии по реакции I).  
 Время шенитизации, сутки: I, I<sup>I</sup>-5; 2, 2<sup>I</sup>-15; 3, 3<sup>I</sup>-30.  
 Гранулометрический состав, мм: 1, 2, 3- +3-5; I<sup>I</sup>, 2<sup>I</sup>, 3<sup>I</sup>- +1-3.

составу отличается от применяемой на действующих калийных предприятиях Прикарпатья. Поэтому существующий технологический режим растворения не может быть в полной мере применен для растворения шенитизированной руды.

Исследовали растворение шенитизированной калийной руды. При выборе условий процесса исходили из существующего режима на Калушском ПО "Хлорвинил". В качестве растворителя был принят водно-солевой раствор указанного предприятия, температура - 343 К. Показано, что раствор, максимально насыщенный калийно-магниевыми солями, можно получить при соотношении  $\text{Ж:T}=3,5$  (рис. 3, 4). При этом соотношении достигается также максимальный выход шенита из насыщенного раствора. Время растворения при этом сокращается до 30...35 мин (против 45...50 мин. на действующем производстве).



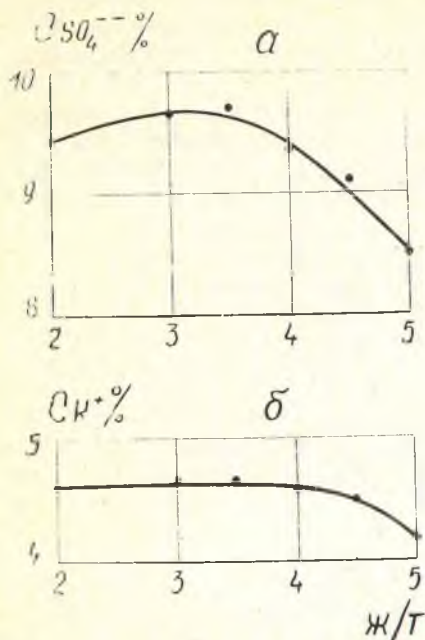


Рис.3. Изменение содержания калия (а) и сульфат-иона (б) в насыщенном растворе от соотношения раствор:руда, (ж:т).

Кроме того, для растворения шенитизированной руды достаточно двух стадий (против трех на действующем производстве). Наиболее благоприятной температурой является 333...343 К.

Технологический режим шенитизации лангбейнитсодержащей калийной руды и ее последующего растворения, определенный на лабораторно-укрупненных установках, проверяли в опытно-промышленных и промышленных условиях. Шенитизация проводилась на открытых площадках Домбровского карьера Калушского ПО "Хлорвинил". Терриконы высотой 4...6 м в течении первых 7 дней ежедневно перелопачивались. Время шенитизации составляло 29 суток.

Результаты опытно-промышленных и промышленных испытаний в основном подтвердили лабораторные исследования. Показано, что атмосферные осадки вымывают растворимую часть руды в верхних слоях террикона. Поэтому процесс шенитизации руды в терриконах

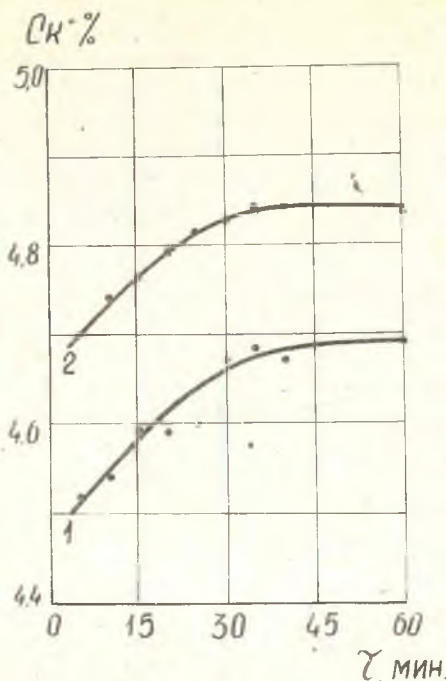


Рис.4. Изменение содержания калия ( $Ск^+$ ) в насыщенном растворе от времени растворения шенитизированной лангбейнитовой руды ( $\tau$ ) при  $\lambda$ : 1-3,0 2-3,5.

должен быть изолирован от воздействия атмосферных осадков. С помощью ЭВМ ЕС-1022 получена формула для определения степени шенитизации руды ( $\eta$ , %) в зависимости от времени процесса ( $\tau$ , сутки)

$$\eta = 2,2431 + 27,2631 \ln \tau \quad (3)$$

для  $2 \leq \tau \leq 30$

Растворение шенитизированной руды осуществляли на промышленных аппаратах сульфатной фабрики указанного предприятия производительностью 150 т руды/час. В процессе испытаний производили полный химический анализ руды, растворяющего раствора и остатка после растворения.

В результате обработки полученных данных установлено, что двухстадийный процесс растворения руды обеспечивает практически полное извлечение растворимого калия из руды. Извлечение калия

в раствор увеличивается с 56,2I на действующем производстве до 80% . Количество насыщенного раствора увеличивается из I40 до 224 т на I00 т перерабатываемой руды. Выпуск бесхлорных калийных удобрений при этом можно увеличить в I,6 раза. Кроме того, низкое содержание калия в остатке после растворения даст возможность ликвидировать громоздкое и энергоемкое отделение флотации нерастворившегося остатка, имеющееся на действующем предприятии.

**Исследование шенитизации лангбейнитсодержащей  
калийной руды в условиях мокрого измельчения  
и ее последующего растворения**

Шенитизация калийной полиминеральной руды Прикарпатья в терриконах позволяет достичь высокой степени перевода лангбейнита в легкорастворимые минералы, не требует специального технологического оборудования, однако является очень медленным процессом, требует значительных капиталовложений на строительство крытых складов. Она представляет практический интерес лишь тогда, когда основная масса хлорида натрия не извлекается, а используется как закладочный материал. В случае более полного использования сырья целесообразно вначале растворить легкорастворимые минералы, а шенитизации подвергать лишь остаток после растворения. В этом случае шенитизацию необходимо проводить в технологическом оборудовании. Поэтому возникает острый вопрос ускорения процесса.

Среди возможных методов ускорения процесса выбрали мокрое измельчение.

Опыты проводили в шаровой мельнице периодического действия (540x540 мм). Шенитизации подвергали как исходную калийную руду, так и остаток после растворения легкорастворимых минералов (лангбейнито-полигалитовый остаток).

Изучено влияние на степень и скорость шенитизации удельного расхода воды и времени (рис.5). Установлено, что процесс шенитизации лангбейнита в условиях мокрого измельчения по сравнению с шенитизацией в терриконах ускоряется примерно в I400...I500 раз, что объясняется увеличением поверхности контакта фаз, возбуждением внутренних напряжений, созданием дефектов кристаллической решетки и т.д. Однако в этом случае требуется несколько более высокое содержание воды в шенитизирующейся системе - I25...I30% от стехиометрии по реакции I (против II6% в первом случае). Выведено уравнение для определения степени шенитизации ( $n$ , %) в зависимости

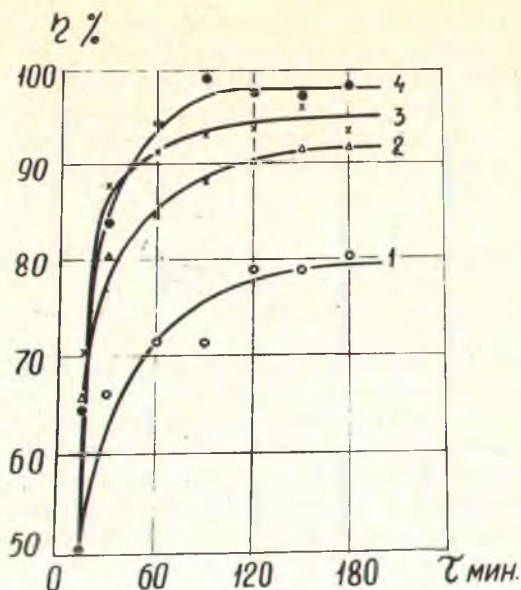


Рис. 5. Зависимость степени шенитизации отмытого от галита лангбейнита ( $\eta$ ) от времени шенитизации ( $\tau$ ). Содержание воды в руде, % от стехиометрии по реакции I: I-115; 2-120; 3-125; 4-130.

от времени шенитизации ( $\tau$ , мин.) и влажности массы ( $C$ , % масс.)

$$\eta = 122,84 - \frac{605,28}{C} - \frac{1347,78}{\tau} + \frac{C}{\tau} (86,74 - 1,98C) \quad (4)$$

Шенитизированный в процессе мокрого измельчения продукт подвергался растворению в укрупненно-лабораторной установке. В результате проведенных исследований показано, что высокое извлечение калия в раствор (84...86%) достигается уже на двух стадиях растворения при соотношении ж:т=1,5 и температуре 343 К.

Технологический режим шенитизации лангбейнито-полигалитового остатка в условиях мокрого измельчения, определенный нами, был опробован на опытно-промышленной установке Калушского ПО "Хлорвинил" производительностью 2,5...3,5 т остатка/час. Анализ работы опытно-промышленной установки показал, что технологический режим шенитизации, определенный лабораторными исследованиями, полностью подтвердился. Оптимальные условия растворения шенитизированного материала были несколько уточнены и составляют: растворение необходимо вести в двухстадийном противоточном режиме при ж:т=1,5 в течении 45 мин. Температуру растворения необходимо поддерживать

348...353 К на первой и 358...363 К на второй стадии.

Технологические схемы переработки полиминеральных калийных руд Прикарпатья с применением процесса шенитизации и их технико-экономическая оценка

На основании комплекса исследований, проведенных в лабораторных, опытно-промышленных и промышленных условиях, критического анализа существующей на калийных предприятиях Прикарпатья технологии, разработаны два варианта технологической схемы переработки полиминеральных калийных руд с применением процесса шенитизации. Первый из них разработан с учетом состава и свойств калийных руд Стебниковского месторождения, включает шенитизацию всей руды в голове процесса, предусматривает выпуск бесхлорных калийных удобрений. Второй вариант включает шенитизацию лишь лангбейнито-полигалитового остатка, разработан применительно к существующей химфабрике Калушского ПО "Хлорвинил" с целью ее совершенствования и улучшения технико-экономических показателей. Технологическая схема шенитизации лангбейнитосодержащей калийной руды в терриконах для Стебниковского калийного завода представлена на рис.6.

Измельченная до крупности 5 мм калийная руда конвейером I через смеситель 2 подается на площадку шенитизации. Шенитизация проводится двумя технологическими линиями, каждая из которых имеет 6 секций (I-ая - I...VI; II-ая - VII...XIV). Подача руды на линии осуществляется поочередно через сутки. Смоченная руда находится на каждой секции в течение суток и затем грейферным краном 5 складывается на следующую секцию. Из последней секции руду при помощи грейферного крана 5 перегружают в бункер 6 и далее конвейером 7 и сбрасывающей тележкой 10 складывают для завершения процесса шенитизации в крупных фракциях. После истечения суммарного времени шенитизации 25 суток руду подают при помощи кратцеркранов 8, конвейеров 9 и 14 и элеватора 13 на растворение. Дренажные воды на складах лотками стекают в зумпфы 3 и 12 и насосами 4 и 11 подаются в смеситель 2 для смачивания свежей руды.

Внедрение разработанной технологии на Стебниковском калийном заводе позволит выпустить 211 тыс.т/год бесхлорной калимагнезии в пересчете на 41,6%  $K_2O$ , 82 тыс.т/год пищевой поваренной соли и 300 тыс.т/год хлормagneзиевого раствора для производства металлического магния. Ожидаемый экономический эффект от внедрения данной

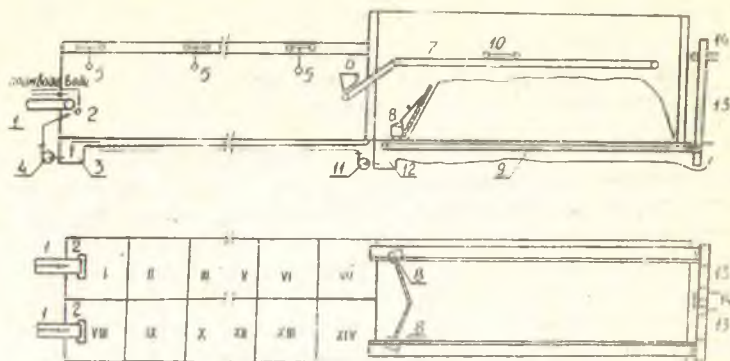


Рис.6. Технологическая схема процесса шенитизации лангбейнитсодержащей руды в терриконах:  
 1,7,9,14 - конвейеры; 2-смесители; 3,12-зумпы; 4,11-насосы; 5-грейферные краны; 6-бункер; 8-кратцеркраны; 10-сбрасывающая тележка; 13-элеваторы.

технология составит по данным проектной организации 4983,3 тыс.руб/год.

Реконструкция химфабрики Калужского ПО "Хлорвинил" позволит увеличить выпуск бесхлорных калийных удобрений на 90 тыс.т/год, высвободить 64 человека рабочих (годовой фонд зарплаты 115,0 тыс. руб.), снизить расходы на содержание и эксплуатацию оборудования на сумму 57,3 тыс.руб. При этом дополнительные капиталовложения не требуются.

### В ы в о д ы

1. Существующая технология переработки прикарпатских полиминеральных калийных руд не обеспечивает выпуск качественных, высококонцентрированных удобрений. При этом степень извлечения калия не превышает 60%.

2. Анализ литературных, патентных и фондовых материалов, а

также поисковые исследования показали, что одним из эффективных путей совершенствования и интенсификации существующей технологии переработки лангбейнитсодержащих руд Прикарпатья на действующих предприятиях является превращение лангбейнита в легкорастворимые формы — шенит и эпсомит — шенитизация руды.

3. Шенитизация лангбейнитовой руды может быть осуществлена путем длительного выдерживания увлажненной руды в терриконах. Время выдерживания полифракционной (менее 5 мм) руды для завершения процесса шенитизации на 90% составляет 25...30 суток. Оптимальное количество воды для увлажнения руды составляет 116% от стехиометрии реакции шенитизации. Избыток воды необходим для увлажнения других минералов, входящих в состав руды.

4. Длительное выдерживание увлажненной руды в терриконах сопровождается явлением схватывания (цементации), для предотвращения которой руду необходимо в первые 7 суток ежедневно перемешивать.

5. Колебания температурного режима от 258 до 313 К не оказывают существенного влияния на степень шенитизации руды. При температурах ниже — 258 К процесс шенитизации замедляется.

6. Растворимость шенитизированной руды значительно выше исходной. При температуре 333...343 К, времени 25...30 минут,  $x:t = 3...3,5$  и двухстадийном растворении достигается 75...78%-ное извлечение калия в раствор (вместо 52...55%-ного при трехстадийном растворении нешенитизированной руды).

7. На основании проведенных исследований выданы исходные данные на промышленное проектирование производства бесхлорных калийных удобрений на Стебниковском калийном заводе производительностью 88,2 тыс. т в год ( в пересчете на 100%  $K_2O$ ). Ожидаемый экономический эффект от внедрения данной технологии составит 4988,3 тыс. руб/год.

8. Предварительную шенитизацию калийной руды целесообразно применять лишь тогда, когда хлорид натрия, содержащийся в руде, не используется. В случае выпуска наряду с калийными удобрениями товарного хлорида натрия более целесообразно шенитизации подвергнуть лангбейнито-полигалитовый остаток, образовавшийся после перевода в раствор легкорастворимых минералов.

9. На основании проведенных исследований показано, что лангбейнито-политалитовый остаток подвергается интенсивной шенитизации в шаровых или стержневых мельницах при влажности материала 130% от стехиометрии реакции шенитизации лангбейнита. Высокая степень шенитизации достигается за 30 мин. при температуре 298...303К.

Оптимальными условиями растворения шенитизированного лангбейнито-полигалитового остатка в воде являются: двухстадийная схема, температура на первой стадии 348...353 К, на второй - 358...363 К; время растворения 40...45 мин. при ж:т=1,5.

10. Технико-экономические расчеты, выполненные ВНИПСера, на основании исходных данных, выданных нами для реконструкции химфабрики Калушского ПО "Хлорвинил", показали, что внедрение шенитизации лангбейнито-полигалитового остатка позволит повысить извлечение калия из руды на 20%, увеличить производительность труда на 36,4%, снизить себестоимость 1 т минудобрений (в пересчете на 41,6%  $K_2O$ ) на 2,35 рубля. Годовой экономический эффект составит 356 тыс. рублей.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Ковалишин И.И., Гребенюк Д.В., Окрепкий И.М., Бачинская Е.М. Уточнение степени растворения лангбейнита при переработке полиминеральных руд на КХМК.- В кн.: Технология получения бесхлорных калийных удобрений. Тр.ВНИИГ, вып.74, Л.1975, с.75-78.

2. Гребенюк Д.В., Вязовов В.В., Окрепкий И.М., Андрусив Р.Я. Кучная шенитизация лангбейнитовых руд.- В кн.: Калийная промышленность. Реф.сб. №4. М.: НИИТЭХИМ, ВНИИГ, 1977, с.26-28.

3. Аксельруд Г.А., Гребенюк Д.В., Молчанов А.Д., Опанасик Н.П. Исследование шенитизации лангбейнитовых руд при мокром измельчении их и последующем растворении.- В кн.: Калийная промышленность. Реф.сб. №5. М.: НИИТЭХИМ, ВНИИГ, 1977, с.17-21.

4. Гребенюк Д.В., Опанасик Н.П., Подобаило Н.Н., Козельский Р.П., Давыбида В.И. Исследование влияния низких температур на процесс гидратации природного лангбейнита.- Э.прикл.химии, 1982, т.55, №6, с.1407-1408.

5. Гребенюк Д.В., Бородакевич З.П., Давыбида В.И., Опанасик Н.П. Исследование шенитизации лангбейнита дериватографическим методом. В кн.: Тез.докт. Украинского республиканского совещания по перспективам научно-технических разработок, проектированию и внедрению бессточных систем крупных химических предприятий. Харьков, 1979, с.55-56.

6. Аксельруд Г.А., Гребенюк Д.В., Молчанов А.Д. Метод повышения извлечения калия из лангбейнитовых руд Прикарпатья. В кн.: Химия, технология веществ и их применение. Вестник Львов. политехн. института №139. Львов, 1980, с.93-94.

7. Гребенюк Д.В., Давыбида В.И., Окрепкий И.М., Опанасик Н.П. Шенитизация и растворение лангбейнитовых руд в опытно-промышленных



условиях. - В кн.: Калийная промышленность. Реф. сб. №3. М.: НИИТЭХИМ, ВНИИГ, 1980, с.11-13.

8. Гребенюк Д.В. Кинетика шенитизации лангбейнитовых руд в терриконах. - В кн.: Тез. докл. У республиканской конференции повышения эффективности, совершенствования процессов и аппаратов химических производств. Днепрпетровск, 1980, с.52-54.

9. Гребенюк Д.В., Юрчишин В.Н. О математическом описании процесса шенитизации лангбейнитовых руд. - В кн.: Калийная промышленность. Реф. сб. №6. М.: НИИТЭХИМ, ВНИИГ, 1981, с.17-20.

10. Гребенюк Д.В., Опанасик Н.П., Окрепкий И.М., Подобайло Н.Н. Результаты исследований процесса растворения гидратированных полиминеральных руд. - В кн.: Тез. докл. первой республиканской научно-технической конференции по экономии топливно-энергетических ресурсов в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности Украины. Ивано-Франковск. ЦНТИ, 1982, с.72.

11. А.с.662494 (СССР). Способ выщелачивания соединений калия, натрия и магния из лангбейнитовых руд / В.В.Вязовов, Р.С.Пермяков, А.Б.Кондратенко, Н.В.Хабар, В.И.Высоцкий, И.И.Ковалишин, Б.М.Курилко, Д.В.Гребенюк, И.М.Окрепкий, Р.Я.Андрусив, Я.Я.Лужемский и В.С.Шятикова. - Оpubл. в Б.И. 1979, №18.

12. А.с.844572 (СССР). Способ переработки полиминеральных калийных руд / Г.А.Аксельруд, А.Д.Молчанов, Д.В.Гребенюк, И.И.Ковалишин, Н.В.Хабар, Э.В.Назаревич, Б.М.Курилко, И.М.Окрепкий, Я.А.Дрань, В.И.Давыбида и Н.П.Опанасик. - Оpubл. в Б.И.1981, №25.

13. Гребенюк Д.В., Давыбида В.И., Опанасик Н.П., Подобайло Н.Н., Романюк Б.М. Обогащение лангбейнитовых руд легкорастворимыми минералами. - В кн.: Калийная промышленность. Реф. сб. №4. М.: НИИТЭХИМ, ВНИИГ, 1979, с.20-24.

14. Гребенюк Д.В., Опанасик Н.П., Подобайло Н.Н., Козельский Р.П. Исследование процесса гидратации лангбейнита в растворах природных солей. Ж. Прикл. химии, 1985, №9, с.2118-2120.

15. А.с. 1096216 (СССР). Способ выщелачивания соединений калия, натрия и магния из лангбейнитовых руд. / Д.В.Гребенюк, И.И.Ковалишин, Р.А.Марусяк, Б.М.Курилко, И.М.Окрепкий, Ю.С.Григоров, Н.П.Опанасик, Н.Н.Подобайло, Б.Н.Яремчук, И.Г.Кельман, И.Н.Долошицкий, В.В.Лаврик, А.Д.Гребенюк, А.Д.Кельман. - Оpubл. в Б.И. 1984, №21.

*Д.В. Гребенюк*

Подп. к печати 26.02.1986 г. БГ 03586. Формат 60x84<sup>I</sup>/16.  
Печать офсетная. Физ печ. л. 1,0.  
Тираж 100. Зак. 210.

---

ЛПИ 290646 Львов-13, ул. Мира, 12

---

Участок ротاپринтной печати Опытного завода ЛПИ  
Львов, ул. 1-го Мая, 286.