

Національний технічний університет України
/Київський політехнічний інститут/

На правах рукопису

Мулярчук Іван Феодосійович

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ХІМІЧНОГО КОМПЛЕКСУ
З ПЕРЕРОБКИ АПАТИТІВ ТА ХЛОРИДУ КАЛІЮ

05.17.01- технологія неорганічних речовин

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ - 1996

AB 34.086

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Національному аграрному університеті

Науковий консультант - доктор хімічних наук, професор
Годуб Андрія Матвійович

Офіційні опоненти - Доктор технічних наук, професор
Лобояко Олександр Якович
- доктор технічних наук, професор
Крикувий Дмитро Ізотович
- доктор хімічних наук, професор
Тарасенко Юрій Олександрович

Провідна організація - виробниче об'єднання
"Придніпровський хімічний завод"

Захист відбудеться "3" квітня 1996 р. о 15⁰⁰ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.02.02 в
Національному технічному університеті України /НТУ/ за
адресою: 252036, м. Київ, пр. Перемоги, 37, керт. 4,
Велика хімічна вул.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці
Національного технічного університету України /НТУ/

Автореферат розісланий "20" лютого 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Мотрошик Т.І.

Т.І. Мотрошик
В. Стефаніка
України

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00740045 (К)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Сучасне світове господарство не можна уявити без багатотонажних виробництв мінеральних добрив, що використовуються для підтримання та підвищення родимості всіх сільськогосподарських культур, для ефективного ведення лісового господарства. Для виробництва добрив, особливо фосфорних, калійних а також складних NPK-добрив переробляється велика кількість мінеральної сировини, апатитів, фосфоритів, хлориду калію. В колишньому СРСР для цих цілей видобувалось до 20 млн. т. апатитового концентрату в Хібінах і до 15 млн. т. хлориду калію в Приураллі та Білорусі, вироблялось більше 100 млн. т. добрив в натурі, при світовому виробництві добрив кінця 80-х років 140 млн. т. поживних речовин. Проте при нарощуванні потужностей все очевиднішою ставала недостатня ефективність цих виробництв. Переважна кількість NPK-добрив містила велику кількість хлору, що не відповідає вимогам агроєкології та збереженню ґрунту. Крім того, існуючі комплекси не використовують величезний економічний потенціал апатиту як комплексної сировини. В апатитах Хібін, як відомо, крім фосфору $P_2O_5=39,4\%$, міститься фтор $F=3\%$, стронцій $SrO=2,7\%$, рідкісноземельні елементи $R_2O_3=0,9\%$, кальцій $CaO=50,8\%$ і аналізи показують, що в масштабах світових запасів та видобування апатити Хібін важливіша сировина для рідкісноземельної і стронцієвої промисловості ніж для фосфорної. Втрати від переробки апатитів Хібін на протязі 60 років їх видобування набагато переважають здобутки, економічний потенціал сировини використовувався на 10%. Сказане відноситься і до апатитів України, які за вмістом РЗЕ не поступаються апатитам Хібін. Дисертантом та іншими дослідниками і раніше ставились питання з виділення стронцію та РЗЕ, проте вони були не відпрацьовані в промисловому масштабі.

В комплексах з виробництва NPK-добрив і застосуванням хлориду калію не приділялась увага великим можливостям хлориду калію як комплексній сировині, можливостям отримувати не лише безхлорні NPK-добрива, але і багатотонажні неорганічні та органічні продукти хлору, в тому числі і без електролітичних цехів, тобто не розроблявся напрямок поєднувати хлорні виробництва з виробництвом добрив, а не дугів, проблему хлору вирішувати разом з проблемою агроєкології. Не приділялась увага стриманню при цьому і багатотонажних калійних продуктів, калійної селітри, калійних дугів

та ін., які Україна не виробляє. Розв'язання проблеми комплексної переробки апатиту та хлориду калію має важливе наукове та практичне значення.

Метою роботи була розробка в дослідно-промислових масштабах технологій принципово нового хімічного комбінату, що використовує як сировину апатитовий концентрат та хлорид калію-комбінату з отриманням безхлорних НК-добрив та комплексним використанням фосфатної та калійної сировини і виробництвом продуктів стронцію, фтору, рідкісноземельних елементів, кальцію, хлору, калію і ін. на основі нових технологічних рішень по виділенню та використанню цих елементів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- запропонувати процеси і способи отримання технічних продуктів всіх елементів комплексної сировини,

- оптимізувати запропоновані процеси за показниками їх технологічної ефективності і відповідністю з фізико-хімічними основами процесу,

- розробити технічні умови на продукти, випробувати продукти в споживача, дати оцінку їх якості і економічної ефективності,

- запропонувати технологічні схеми отримання кожного продукту і комплексів в цілому і видати дані для проектування дослідних і дослідно-промислових виробництв,

- розробити техніко-економічні обґрунтування виробництв та комплексів для сфери виробництва та сфери споживання,

- спроектувати та створити виробництва і комплекси та освоїти їх в дослідних та дослідно-промислових масштабах,

- розробити нові методології для оцінки технологічних процесів та для оцінки комплексної сировини.

Науковим новим напрямком роботи окреслений і розроблений новий науково-технічний напрямок, особливість якого в поєднанні комплексної переробки апатиту та хлориду калію в системі одного комбінату з отриманням безхлорних НК-добрив, продуктів стронцію, фтору, РЗЕ, кальцію, хлору, калію, титану.

б.Новий напрямок обґрунтований такими новими технологічними рішеннями:

- апатитовий концентрат розкладають азотною кислотою з одночасним осадженням в реакторах розкладу $Sr/NO_3/2$ та K_2SiF_6 при введенні оборотного НК-добрива, регулюючи температуру розкладу,

- з суми осадів $Sr/NO_3/2$, K_2SiF_6 та нерозчинного залишку

апатиту вимивають водов-нітрат стронцію, отримуючи його розчин, який переробляють на кристалічні $\text{Sr}/\text{NO}_3/2$, SrCO_3 , SrF_2 , $\text{Sr}/\text{OH}/2$,

- осад K_2SiF_6 розкладають розчином карбонату амонію та калію, отримуючи розчин фторидів калію та амонію, який переробляють на кристалічні $2\text{HF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$, KHF_2 , з використанням яких твердофазними процесами отримують K_3AlF_6 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , K_2TaF_7 , а також HF,

- з освітленої витяжки виділяють рідкісноземельні елементи екстракцією трибутилфосфатом з отриманням нітратних чи нітрато-фосфатних розчинів РЗЕ, які переробляють на полірувальні фосфати чи оксиди суми РЗЕ, фториди РЗЕ чи суміш фторидів РЗЕ, Sr, Ca, індивідуальні фториди і оксиди Ce, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy,

- після виділення РЗЕ з витяжки виділяють кальцій у вигляді $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сульфатом калію з наступною переробкою гіпсу на хімічно осажену крейду, CaCO_3 , розчинами карбонату амонію, отримуючи одночасно і розчин сульфату амонію, $[\text{NH}_4/2\text{SO}_4$,

- розчином $[\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ розкладають кристалічний KCl з отриманням K_2SO_4 та NH_4Cl , при цьому проводять відгонку хлориду амонію з суміші в газону фазу; NH_4Cl використовують як готовий продукт, чи переробляють його на Cl_2 , HCl, CaCl_2 , а отриманий K_2SO_4 подають на осадження гіпсу,

- з НК-розчинів, отриманих після виділення гіпсу сульфатом калію, частково викристалізують як готовий продукт KNO_3 з можливою його переробкою на K_2CO_3 , KOH,

- з безкальцієвих розчинів отримують безхлорне безсіркове НК-добриво шляхом їх нейтралізації, випаровання з отриманням розтопів у випарних апаратах і монодисперсним гранулюванням в баштах, або ж проводять процеси з подачею калімагнезії і наступним гранулюванням в апараті БС,

- нерозчинний залишок апатитів використовують для отримання титанемісних ситалів.

в. Вперше в практичному інтервалі змін параметрів вивчені деякі фізико-хімічні основи запропонованих процесів:

- кінетичні параметри процесу розкладу азотною кислотою апатиту Новополтавського родовища,

- розчинність і кристалотворення в системах з сильними електролітами, нітратом стронцію та нітратом калію, з яких вони викристалізуються,

- розчинність і кристалотворення в системах зі слабкими електролітами, SrCO_3 , SrF_2 , $\text{Sr}/\text{OH}/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, P_2EF_3 , $\text{P}_2\text{EFO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, CaCO_3 , K_2SiF_6 , з яких вони осаджуються,

- політерму розчинності в системі $\text{NH}_4\text{F}-\text{K}-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{KNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при температурі кипіння,
- механізм процесів утворення біфторидів калію та амонію з розчинів фторидів при їх випарюванні та нагріванні,
- механізм екстрагування РЗЕ трибутилфосфатом з нітрато-фосфатних розчинів, коефіцієнти екстракції та розділення суми РЗЕ та індивідуальних РЗЕ з таких розчинів,
- механізм твердофазного процесу утворення фторидів $\text{ZrF}_2, \text{CaF}_2, \text{R}_2\text{EF}_3$ та комплексних фторидів $\text{K}_2\text{TiF}_6, \text{K}_2\text{ZrF}_6, \text{K}_2\text{TaF}_7, \text{K}_3\text{AlF}_6$ при дії біфторидів калію і амонію на карбонати і оксиди металів, вплив вакууму на твердофазний процес фторування,
- механізм лужного карбонатного розкладу $\text{K}_2\text{SiF}_6, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, розкладу фторидів РЗЕ водяною паром, сірчаноокислотного розкладу біфторидів калію і амонію,
- термодинамічна оцінка системи $2\text{KCl}_{\text{кр}} + \text{TiH}_4/2\text{SO}_4 \text{кр.} = \text{K}_2\text{SO}_4 \text{кр.} + 2\text{NH}_3 \text{г.} + 2\text{HCl}_{\text{г.}}$,
- термографічне /осцилографічне/ дослідження процесу кристалізації крапель розтопу безхлорної безсіркової НК-суміші для встановлення часу кристалізації краплі і висоти гранбашти.

г. Розроблені технічні умови на дослідні партії всіх продуктів комплексу, запропоновані нові області застосування окремих продуктів, оцінена ефективність застосування продуктів у споживача, окремі продукти впроваджені в промислове виробництво.

д. Дана класифікація комплексів за способами використання сировини, розроблені техніко-економічні обґрунтування виробництв і комплексів, дана оцінка економічному потенціалу сировини.

е. Запропонована нова методологія для оцінки технологічних процесів за групами і підгрупами показників хімічної технології, запропонований метод природної масової рівновартності для оцінки комплексної сировини.

П р а к т и ч н а ц і н н і с т ь р о б и т и :

- розробки вирішують важливі проблеми ресурсозбереження і екології, економічний потенціал апатитового концентрату за розробками збільшується в 5-10 разів,
- запропоновані комплекси вирішують проблему нових високоефективних безхлорних НК-добрив, яких практично немає на Україні і які можуть застосовуватись під всі с-г. культури, особливо хлорофобні, вирішуючи і проблему агроекології,
- на відміну від існуючих на Україні комплексів з сірчаноокислотної переробки апатиту на добрива, в розробках здійснюють азот-

нокислотний розклад апатиту: це знімає з господарства велику проблему сірки та сірчаної кислоти, млн. т. яких використовуються неефективно, породжуючи великі екологічні проблеми,

- поряд з комплексним використанням апатиту в розробках здійснюється і комплексне використання хлориду калію без електролізних цехів з отриманням багатотонажних продуктів хлору; хлорні виробництва комбінуються не з виробництвом натрієвих лугів, а з виробництвом безхлорних добрив, що відкриває нові перспективи в промисловості,

- отриманням в комплексі калійної селітри з можливістю її переробки хімічним способом на гідроксид та карбонат калію, відкриваються перспективи об'єднання виробництв добрив з виробництвом калійних лугів, які тепер на Україні не випускаються, що одночасно знімає ряд проблем содових заводів.

- запропоновані комплекси вирішують проблему і стають основними виробниками білих карбонатних наповнювачів для зростаючих виробництв полімерних матеріалів / пластмаси, папір, гума, лакофарбові виробництва/, для кормових цілей, чим різко змінюють погляд на кальцій апатиту, що стає важливим компонентом сировини,

- комплекс підвищує ефективність використання фтору фосфатів і перетворює хімічний комбінат в основного виробника фторних продуктів як неорганічних так і органічних, в даному разі для атомної енергетики і металургії,

- комплекси по переробці апатиту стають основними виробниками стронцієвих сполук для різних потреб нової техніки, які за обсягом виробництва і техніко-економічними показниками переважають можливості іншої сировини,

- використанням рідкісноземельних елементів апатиту як основної цінності апатиту і основної сировини РЗЕ нові комплекси перетворюються в арсенал сучасної і майбутньої техніки / металургія, нафтохімія, скло, енергетика, електроніка, інформатика, космічна та військова техніка і ін./,

- запропоновані комплекси змінюють погляди на хімічні заводи по переробці апатиту та хлориду калію на добрива, мають важливе соціальне значення, змінюють настрої та функціональний стан працівників підприємств і галузей,

- розробки передбачають велику економічну ефективність, обчислений економічний ефект комплексу по переробці 240 тис. т апатитового концентрату на рік дає економічний ефект в сферах виробництва і споживання понад 3 млрд. крб. дослідно-промислове виробницт-

во модифікаторів для металургії як частина цих розробок, давало щорічний ефект в десятки млн.крб. — все за цінами 80-х років,

- запропоновані в комплексі технологічні рішення використані і для створення окремих виробництв з сульфату калію та безхлорних калійно-магнієвих добрив,

- введена в роботі оцінка процесів за групами та підгрупами показників хімічної технології використана для створення рукопису посібника "Основи виробництва",

- введена в роботі оцінка апатиту як комплексної сировини за методом природної масової рівновартності може бути використана і для оцінки іншої сировини, а також як одна з теоретичних передумов ціноутворення на неорганічні матеріали.

А в т о р з а х и щ а є:

- запропонований науково-технічний напрямок поєднання технологій комплексного використання апатиту та хлориду калію з отриманням безхлорних П.К.-добрив, продуктів стронцію, фтору, рідкісноземельних елементів, кальцію, калію, хлору, титану,

- технологічні рішення з переробки сировини, отримання окремих продуктів і комплексів в цілому,

- експериментальні і розрахункові дані з питань розчинності, кристалоутворення, комплексоутворення, механізму і кінетики процесів, термодинамічних рівноважних характеристик, їх відповідність прийнятним технологічним режимам і рішенням,

- технічні умови на дослідні партії продуктів, оцінку її якості, техніко-економічну ефективність, нові способи застосування,

- техніко-економічну ефективність виробництв і комплексів, їх значення як необхідного елемента в новому поколінні встєї промисловості України,

- методологічні пропозиції для оцінки технологічного процесу за групами показників в технології і метод природної масової рівновартності для оцінки комплексної сировини.

А п р о б а ц і я р о б о т и. Результати досліджень доповідались на Всес.симпозіумах з хімії неорг.фторидів /Одеса, 1972, Душанбе, 1975, Дніпропетровськ, 1978, Новосибірськ, 1981/, на Всес. конференції з ТНР та мінеральних добрив /Пермь, 1974/, на Респ. конференції "Досвід застос. та виробництва конц. та компл. мінер. добрив під с-г. культури /Київ, 1975/, Респ. конференції з неорганічної хімії /Сімферополь, 1981/, на Менделєєвських з'їздах з загальної та прикладної хімії /Алма-Ата, 1975, Мінськ, 1993/, на науково-технічному семінарі "Фосфор України-93" /Львів, 1993 /, на

науково-практичній конференції "Калійні добрива України, стан і перспективи"/Калуш, 1994/, на Науковій Раді з використання рідкісних металів Держсмітету РМ СРСР з науки і техніки, на науково-технічній раді при Укрзоті Мінхімпрому УРСР, на засіданні кислотного-селевсі секції ДІАП, на технічних радах Дніпродзержинського ВО "Азот" та Костянтинівського хімзаводу, на спеціальних нарадах по проблемі в Дерзлані УРСР, Мінгеслогії УРСР, Союззоті, ДІАПІ, НІДІФІ, ІЛЛ АН УРСР, Білозерській експедиції, тресті "Укрпідонгеологія", Сумському ВО "Хімпром", Рівненському ВО "Азот", в пресктних інститутах ДІАП м. Дніпродзержинськ, Укрдіпрохім м. Суми, на кафедрах учбових інститутів, на секції "Фосфор України" при НТР Мінпрому України і ін.

Продукти випробувані в лабораторних та дослідно-промислових умовах в інститутах Проблем лиття, Електрозварювання, Проблем матеріалознавства, Органічної хімії, а також ВНДІПНафтхім, УкрНВО-папірпром, Укр.ін-ті скла і кераміки, Укр.ін-ті картопляного господарства, Національному аграрному університеті, Львівському заводі кінескопів, Костянтинівському заводі "Автоскло", Київському кабельному заводі, Київському з-ді гіпсових дошок і блоків, господарствах асоціації "Укрмашкартопля", Трипільському біохімічному заводі. Промислове впровадження модифікаторів здійснене на Рівненському з-ді тракторних запчастин, Дарницькому та Чортківському ремонтних заводах. Дослідно-промислове випробування технології з комплексної переробки апатиту з отриманням продуктів стронцію, фтору, РЗЕ, кальцію, ЦРК-добрив здійснене за Сюзими і Республіканськими планами на Дніпродзержинському ВО "Азот", де працював цех потужністю 300 кг/год. апатитового концентрату. Проектні роботи по цеху виконав ДФ ДІАП. Дослідно-промислове виробництво фтсридних модифікаторів здійснене на Костянтинівському хімзаводі, там же проведені дослідні роботи з переробки хлориду калію на сульфат калію та хлорид амонію. ТЕО на промисловий цех сульфату калію виробністю 60 тис. т. на рік виконав "Укрдіпрохім", м. Суми, він же виконав ТЕО виробництва безхлорних калійно-магнієвих добрив для концерну "Оріана" м. Калуш на 30 тис. т. і для підприємства "Полімінерал" м. Стебник на 40 тис. т. Роботи проводились і проводяться і на інших підприємствах. Мінпрому України пропонується дані для промислового проектування комплексу в цілomu потужністю 240 тис. т. апатитового концентрату на рік.

Загальна кількість публікацій по темі - 66.

Характеристика методології. Об'єктом

досліджень і розробок є нові процеси, продукти, сировина, що лежать в основі технологічних схем виробництва і комплексів на різних масштабах вивчення. При визначенні завдань і етапів розробок користувались в основному вимогами стандарту "розробка та постановка продукції на виробництво". Якість продукції і технічні умови на неї розроблялись у відповідності з методиками Держстандарту "по оцінці технічного рівня і якості продукції" та вимогами до ТУ. Вихідні дані для проектування виконували за галузевими "вказівками про склад, порядок узгодження та затвердження вихідних даних...", при визначенні техніко-економічної ефективності розробок використовували "методи визначення економічної ефективності нової техніки", що запропоновані АН СРСР і України, з визначенням собівартості та ціни продукту.

Лабораторний експеримент також ставився і викладався у відповідності з вимогами стандарту на проведення науково-дослідних робіт. Оптимізацію технологічного процесу як багатофакторного експерименту проводили за методом "повного факторного експерименту". Розчинність в системах вивчали візуально-ізохоричним та візуально-поліізохоричним методами. Механізм екстрагування РЗЕ в системах з органічними екстрагентами вивчали методом зміщення рівноваги, механізм процесів утворення біфторидів з розчинів а також механізм твердофазних процесів утворення фторидів та комплексних фторидів-методом ДТА в поєднанні з хімічними та рентгенофазовими методами. Кристалізацію крапель NPK-розтопу вивчали оптичним та осцилографічним методом. Кінетичні параметри процесу розкладання апатиту азотною кислотою визначались статистичним методом з використанням відомих методів обробки. Термодинамічну доцільність рівноважного процесу твердофазного розкладання хлориду калію сульфатом амонію визначали за енергією Гібса. Використані і інші методи оцінки процесів, сировини, продуктів.

Обсяг та структура роботи. Дисертація складається зі вступу, 3-х розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 440 назв та 53 додатків. Вона викладена на 252 стор. машинописного тексту формату А-4, включає 158 таблиць, 74 рисунків, загальний обсяг роботи - 528 сторінок.

В 1-му розділі розглядаються матеріалознавчі дослідження, подаються технічні умови на дослідні партії продуктів, методика випробувань і аналізу, дані з випробування в споживача, економічна оцінка.

В 2-му розділі розглядаються технологічні питання, запропоновані процеси і технологічні схеми виробництва, результати випро-

бувань дослідних і дослідно-промислових виробництв: стронцієвих продуктів, продуктів фтору, продуктів суми РЗЕ та індивідуальних РЗЕ, продуктів кальцію, переробка хлориду калію на сульфат калію та хлорид амонію, процеси отримання нітрату калію, отримання фосфорної кислоти та НРК-добрив, оцінка запропонованих процесів за введеними групами показників хімічної технології, відповідність технологічних режимів теоретичним передумовам введених процесів.

В 3-му розділі розглядається техніко-економічні показники виробництв і комплексів. Дана оцінка 3-х типів комплексів.

Приведені загальні висновки і список літератури.

Розділ I. МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО. ТЕХНІЧНІ УМОВИ НА ПРОДУКТИ. ВИПРОБУВАННЯ В СПОЖИВАЧА. ОЦІНКА ЯКОСТІ.

До одного з найважливіших показників технології відноситься якість отриманої продукції, відповідність її стандартизованим вимогам показників якості. В роботі приводяться дані з випробувань продукції, вимоги технічних умов на дослідні партії /таблиця I/, методики випробувань.

Серед стронцієвих продуктів в заводських умовах випробуваний карбонат стронцію при виробництві кінескопів кольорового телебачення, гідроксид стронцію, $\text{Sr/CN/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$, випробуваний на стендах галузевого інституту в присадках до мастил, фторид стронцію, SrF_2 , випробуваний в керамічних дослідних виробництвах а також впродовженний у промислове виробництво високсміцного чалуну в складі модифікатору БСКц-III. Застосуванням фториду стронцію в металургії відкрито практично необмежені масштаби споживання стронцієвих сполук, отже перспективи стронцієвих виробництв, що є одним з найважливіших результатів матеріалознавчих досліджень зі стронцію.

Серед продуктів фтору вперше отримано і випробувано біфторид калію-амонію, $2\text{KF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$, для фторування органічних та неорганічних матеріалів, у виробництві скла, полив для кераміки, а також біфторид калію, KHF_2 , що є стержневим продуктом запропонованих комплексів. Він може використовуватись для отримання елементарного фтору, HF, фторування, отримання комплексних фторидів за твердофазною технологією. Впродовж також оцінюються отримані за новою технологією комплексні фториди K_3AlF_6 , K_2TlF_6 , K_2ZrF_6 , K_2TaF_7 і ін. Отримані продукти дають змогу організувати на Україні повний цикл фторних виробництв, особливо важливих фторних сполук для металургії та енергетики.

Серед рідкісноземельної продукції розгля-

Вимоги ТУ на дослідні партії продукції

Назва продукту	Вимоги ТУ
1. Стронцій нітрат $\text{Sr}/\text{NO}_3/2$	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст основної речовини-99,5%, NH_3 -0,03%, H_2O -0,2%
2. Стронцій карбонат SrCO_3	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст основної речовини-не менше 99%, NH_3 -0,05%, H_2O -0,5%
3. Стронцій гідроксид $\text{Sr}/\text{OH}/2\text{H}_2\text{O}$	Кристали білого кольору. Масовий вміст основної речовини-не менше 90%, SrCO_3 -2%, $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -3%, $\text{Ca}/\text{OH}/2$ -0,6%.
4. Стронцій фторид SrF_2	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст основної речовини-не менше 98,5%, CaF_2 -0,3%, NO_2 -0,5%, NH_3 -0,2%, SiO_2 -0,1%, H_2O -0,5%.
5. Модифікатор ЕСК ₄ -III	Кристалічний білий порошок з відтинками. Масове відношення $\text{BaF}_2:\text{SrF}_2:\text{CaF}_2 = 1:1:1$, масовий вміст фтору-не менше 30,5%, карбонатів-5%, H_2O -0,5%, насипна густина- 1,4 г/см ³ .
6. Кальцій фторид CaF_2	Кристалічний білий порошок. Вміст основної речовини-не менше 99%, NO_2 -0,5%, NH_3 -0,2%, SiO_2 -0,1%, H_2O -0,5%.
7. Біфторид калію-амонію, $2\text{KF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Кристали білого кольору. Масовий вміст фтору не менше 52%, HF -27%, NH_4F -14%, KF -55%, NH_4NO_3 -0,2%, H_2O -2%
8. Калію біфторид KHF_2	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст фтору не менше 47%, HF -24,7%, I_2 -0,13%, H_2O -0,5%
9. Флуорородень HF	Прозора безбарвна рідина з різким запахом. Масовий вміст основної речовини-не менше 98% H_2O -не більше 0,08%
10. Гексафторалюмінат калію, K_3AlF_6	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст фтору-не менше 43,5%, Al -10%, K -45%, H_2O -0,1%
11. Гексафтортитанат калію, K_2TiF_6	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст фтору-не менше 46%, Ti -19,5%, K -32,5%, H_2O -0,1%
12. Гексафторцирконат калію, K_2ZrF_6	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст фтору-не менше 39,5%, Zr -32%, K -27%, H_2O -0,1%
13. Пентафтортантатат калію, K_2TaF_7	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст фтору-не менше 32,5%, Ta -46%, K -19,5%, H_2O -0,1%
14. РЗЕ фосфати полірувальні	Дрібнодисперсний білий порошок з сірчавим відтінком. Масовий вміст суми оксидів-не менше 68%, CaO -0,1%, дисперсність- 2,5 мкм.
15. РЗЕ фториди РЗЕ ₃ F ₃	Кристалічний білий порошок з рожевим відтінком. Масовий вміст основної речовини-не менше 94%, CaO 3%, P_2O_5 -0,04%, N_2 -0,2%, H_2O -0,5%.
16. Церію діоксид полірувальний	Дрібнодисперсний рожевий порошок. Масовий вміст основної речовини-не менше 98%, K -0,01%, дисперсність-1,5 мкм.
17. Церію трифторид CeF_3	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст основної речовини-98%, інші РЗЕ-1%, N_2 -0,2% K_2O -0,08%, H_2O -0,5%
18. Ітрію трифторид YF_3	Дрібнодисперсний білий порошок. Масовий вміст основної речовини - 97%

Таблиця № I / продовження/

19. Модифікатор ЦСК ₄ -122	Кристалічний білий порошок з рожевим відтінком. Масове відношення P ₂ Ег ₂ :SnO ₂ :CaF ₂ = 1:2:2. Масовий вміст фтору - не менше 35%, карбонатів - 4,5%, H ₂ O - 0,5%, насипна маса - 1,4 г/см ³
20. PЗЕ індивідуальні оксиди	La ₂ O ₃ -99% Sm ₂ O ₃ -99% Dy ₂ O ₃ -99% Pr ₆ O ₁₁ -99% Er ₂ O ₃ -99% Домішки-до 1% Nd ₂ O ₃ -99% Y ₂ O ₃ -99%
21. Кальцій сульфат CaSO ₄ ·2H ₂ O	Голкоподібний кристалічний білий порошок. Масовий вміст основної речовини - не менше 98%, P ₂ O ₅ -0,1%, K ₂ O-0,35%, N ₂ -0,15%
22. Кальцій карбонат CaCO ₃	Дрібнодисперсний білий порошок. Масовий вміст основної речовини - не менше 98,5% P ₂ O ₅ -0,1%, N ₂ -0,04%, S-0,05%, H ₂ O-0,5%. Показник білизни - не менше 90%.
23. Калій сульфат K ₂ SO ₄	Кристалічний білий порошок. Допускаються відтинки. Масовий вміст K ₂ O - не менше 51%, Cl-0,2%, H ₂ SO ₄ -0,3%. Розсипчатість - 100%
24. Калійна селітра KNO ₃	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст основної речовини - 99,9%, H ₂ C-0,1%. 2-й сорт: KNO ₃ -98%, CaO-0,07%, P ₂ O ₅ -0,7%, SO ₄ -0,07%.
25. Амоній хлористий NH ₄ Cl	Кристалічний білий порошок. Масовий вміст основної речовини - 99%, K ₂ SO ₄ -0,15%, H ₂ O-0,5%
26. NPK-добриво NPK-112-ББ	Гранули білого кольору. Масовий вміст, %: N ₂ -16 P ₂ O ₅ -13, K ₂ O-28, H ₂ O-1. Гранулометричний склад: 2-4 мм-80%, 4-6 мм-10%, менше 2 мм-10%.
27. NPK-добриво NPK-111-ББ	Гранули білого кольору. Масовий вміст, %: N ₂ -19, P ₂ O ₅ -14,5, K ₂ O-19, H ₂ O-1. Гранулометричний склад: 3-4 мм-90%, менше 3 мм - 10%.
28. NPKMg -добриво NPK-112-БМ	Гранули білого кольору з сіруватим відтінком. Масовий вміст, %: N ₂ -14, P ₂ O ₅ -12, K ₂ O-24, MgO-2,8, S-3, H ₂ O-1. Гранулометричний склад: 2-4 мм-80%, 4-6 мм-10%, менше 2 мм-10%
29. Ортофосфорна кислота, H ₃ PO ₄	Безбарвна прозора рідина. Масовий вміст, %: P ₂ O ₅ -29, S-0,12, F-0,20, CaO-0,04, Fe-0,01, Al-0,01. Густина - 1,25 г/см ³ .
30. Апатитовий концентрат Хібін	Дрібнодисперсний сіруватий порошок. Масовий вміст, %: CaO-50,8, P ₂ O ₅ -39,4, F-3, SnO ₂ -2,6-2,8 PЗЕ ₂ O ₃ -0,9, TiO ₂ -0,5.
31. Апатити Новополявського родовища	Кристалічний концентрат. Масовий вміст, %: CaO-50,90, P ₂ O ₅ -39,95, SnO ₂ -1,3-2,2, PЗЕ ₂ O ₃ -0,87-1,5, Y ₂ O ₃ -0,12.
32. Апатити Стремгродського родовища	Не розмелені дрібні кристали. Масовий вміст, % CaO-53,3, P ₂ O ₅ -40,90, SnO ₂ -0,20, PЗЕ ₂ O ₃ -0,80, TiO ₂ -0,30
33. Калій хлористий Білорусі	Кристалічний білий порошок з відтинками. Масовий вміст, %: KCl - не менше 95, NaCl-4,00, вміст хлору - не нижче 47,60
34. Нерозчинний заливочний апатит Хібін	Кристалічний чорний порошок. Масовий вміст, %: TiO ₂ -22-24, SiO ₂ -35, FeO+Fe ₂ O ₃ -16, Al ₂ O ₃ -8, CaO=7, Na ₂ O+K ₂ O = 6

дається як продукція суми РЗЕ так і продукція індивідуальних РЗЕ, що отримувалась з орієнтацією на структуру їх світового споживання: металургія-32-40%, скло і кераміка-25-35%, каталіз в нафтохімії-30-36%, інші-3-5%. Запропоновано використовувати як полірувальний матеріал скла не оксиди РЗЕ, а спеціально оброблені фосфати; для металургії застосовували РЗЕ у вигляді фторидів і комплексних фторидів, а не у вигляді ступів. Така можливість була підтверджена промисловим впровадженням модифікатора ЦСЦ-ІІ2 у виробництві високоміцного чавуну. Для цієї мети випробуваний і фторид церію. Фторид ітрію випробуваний у виробництві металічного хрому. Випробуваний фториди і як вихідний матеріал для отримання полірувальних оксидів. Оксиди індивідуальних РЗЕ готували для відомих областей.

Вперше при переробці апатиту отримано хімічно осаджену крейду, CaCO_3 , важливого і дефіцитного продукту к а л ь ц і ю. Заводськими дослідними випробуваннями підтверджена можливість застосування продукту у виробництві гуми, полімерних матеріалів, виробництві комбікорму, що дало змогу розглядати апатит як важливу кальцієву сировину. Випробуваний також чистий сульфат кальцію, що попередньо виділяється з витяжки, як наповнювач паперу.

Серед продуктів к а л і ю отриманих для сільськогосподарства, виробництва скла сульфат та нітрат калью, K_2SO_4 , KNO_3 . Новий напрямок матеріалознавчих досліджень з нітрату та сульфату калью-це використання їх для отримання H_2CO_3 , KOH хімічним способом, чим перетворюєм комплекс по виробництву добрив і в комплекс по отриманню калієвих лугів.

Вихідним продуктом х л о р у в запропонованих комплексах є хлорид амонію, NH_4Cl , що отримується за новою технологією з хлориду калью. Продукт випробуваний при виробництві добрив, амінокислот. Запропоновані способи його переробки на HCl , CaCl_2 , Cl_2 , ін.

Серед продуктів ф о с ф о р у випробуваний фосфорна кислота, H_3PO_4 , та нові види безхлорних НРК та НРК_д-добрив. Добрива випробувані за прийнятою методикою на протязі 3-х років в ін-ті картопляного господарства УАН та в інших господарствах.

Наводяться також собівартість всіх продуктів, отриманих при переробці 240 тис. т. апатиту на рік. Продукція за вмістом основної речовини не поступається продукції інших відомих виробництв, а за техніко-економічними показниками переважає їх.

Як сировина вивчалися апатити Хібін, апатити Новопоплавського та Стремгородського родовищ України, хлорид калью Білорусі, калієві концентрати Прикарпаття.

Розділ 2. ТЕХНОЛОГІЯ ПРОЦЕСИ ВИРОБНИЦТВА.

ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ВИРОБНИЦТВ І КОМПЛЕКСІВ.

Виробництво продуктів стронцію.

Питання виділення стронцію з апатиту поставлене і вирішене нами незалежно від інших дослідників і перша заводська установка колишнього СРСР з виділення стронцію апатиту була створена за нашими даними. Запропоновані схеми отримання продуктів стронцію з апатиту ґрунтувались на процесі осадження нітрату стронцію при розкладанні апатиту азотною кислотою. В утворенні складної системи, що отримується при розкладанні апатиту азотною кислотою, нітрат стронцію, на відміну від нітрату кальцію, не розчиняється і випадає в осад. При зростанні концентрації в розчині HNO_3 , H_3PO_4 , $\text{Ca}/\text{NO}_3/2$ вихід стронцію в осад збільшується. Застосовуючи для розкладу апатиту Хібін азотну кислоту 55-63%-ї концентрації з надлишком від стехіометрії 15-20% при вмісті $\text{SrCO}_3=2,8\%$ в апатиті, досягали виходу стронцію в осад 75-90%. Осадження і виділення стронцію проводили разом з осадженням і виділенням K_2SiF_6 . Для ричення від кальцію проводять перекристалізацію $\text{Sr}/\text{NO}_3/2$.

Розчин $\text{Sr}/\text{NO}_3/2$ переробляли на SrCO_3 та інші масові продукти. Процес осадження SrCO_3 з розчину карбонатами калію, натрію, амонію оптимізували за виходом стронцію в осад та показниками фільтрації. Стронцій осаджується на 99,5-99,9%, виробність фільтру при товщині осаду 21 мм - не менше 400 кг/м².год.

В залежності від кислотності для повного осадження гідроксиду стронцію необхідний 40-70%-й надлишок луґу, температура осадження -10-20°C, тривалість осадження - 30 хв. Вихід стронцію в осад -93%, виробність фільтру при товщині осаду 20 мм -500 кг/м².год. Перед сумінням осад центрифугують. Сушіння $\text{Sr}/\text{OH}/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ проводять повітрям, попередньо очищеним від CO_2 , при температурі 60°C.

Фторид стронцію осаджується на 99,47% з розчину нітрату при подачі розчинів фторидів калію і амонію на протязі 1 год. при 100°C з утворенням кристалів кубічної сингонії, що добре фільтруються на вакуум-фільтрі з виробністю 150 кг/м².год. Вивчені також умови твердофазного процесу отримання фториду стронцію з карбонату при фторуванні його біфторидом амонію, за яким працював дослідне-промислове виробництво.

Подаються дані технологічних режимів всіх процесів виробництва, схеми і результати заводських випробувань технології, а також технологічна схема отримання карбонату стронцію на переробку 240 тис. т. апатиту в рік з отриманням 8 тис. т. SrCO_3 .

Виробництво продуктів фтору.

Технологічні схеми отримання продуктів фтору з апатитів- CaF_2 , $2\text{KF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$, KHF_2 , HF , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , K_2TaF_7 і ін. - розроблялись на основі процесу осадження фтору у вигляді K_2SiF_6 НРК-добривом при розкладанні апатиту азотною кислотою і видалення осаду з витяжки разом з осадом нітрату стронцію та нерозчинного залишку апатиту. При осадженні НРК-добривом, на відміну від осадження К-солями, вихід фтору в осад збільшується на 20-30%, осадження проводять при 40°C . Досягали 96%-го виходу фтору в осад K_2SiF_6 при подачі НРК-добрива з 6-ти кратним надлишком калію від стехіометрії з наступним освітленням на протязі 24 годин при температурі 20°C . Для апатитових концентратів Новоуполтавського родовища осадження фтору у вигляді K_2SiF_6 необхідно проводити з введенням SiO_2 .

Суміш K_2SiF_6 та нерозчинного залишку після відмивання стронцію піддавали розкладу для отримання осадчених фторидів калію та амонію. Вперше введений процес розкладу K_2SiF_6 розчином $/\text{NH}_4/2\text{CO}_3$, що сприяє меншим втратам аміаку, очищенні від домішок стронцію, ефективності фільтрації. При застосуванні 15%-го розчину $/\text{NH}_4/2\text{CO}_3$ при 40°C процес проходить за 2 години з надлишком 150%. Виробність фільтру при товщині осаду 14 мм складає $360 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}$.

До успіхів досліджень відносимо і нові процеси отримання з розчинів фторидів кристалічних біфториду калію-амонію та біфториду калію. При 2-х стадійному випарюванні розчинів фторидів, після розкладу K_2SiF_6 карбонатом амонію, до 160°C кристалізацією розтопу отримують $2\text{KF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$, а випарюючи розчин з вирівняним мольним відношенням $\text{NH}_4\text{F}:\text{KF}=1:1$ і наступним прожарюванням до 200°C отримували KHF_2 , ключовий продукт нових досліджень.

Через отримання $2\text{KF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$ та KHF_2 вирішується і проблема отримання фтористого водню, HF , термічним або сірчаноокислотним їх розкладом. Обробляючи кристалічні біфториди 92-96%-ю H_2SO_4 на протязі 1-2 годин при 300°C досягали повного розкладу з отриманням безкислотного K_2SO_4 . Фтористий водень можна отримати і термічним розкладом KHF_2 при температурах $250-300^\circ\text{C}$.

Комплексні фториди K_3AlF_6 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , K_2TaF_7 отримували при нагріванні сухих сумішей $\text{Al}/\text{OH}/3$, TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 з біфторидами калію і амонію при температурах $300-500^\circ\text{C}$ на протязі 30хв. - 2 години. Такі процеси також проведені вперше.

Наводяться норми технологічних режимів процесів, схеми і результати заводських випробувань, технологічна схема отримання KHF_2 на виробність по апатиту 240 тис.т. з виробністю 12т.т. KHF_2 .

Виробництво продуктів РЗЕ.

Питання виділення РЗЕ з апатиту ставилось дослідниками і раніше і вирішувалось процесом осадження фосфатів РЗЕ з азотнокислотної витяжки апатиту. Ми вперше, незалежно від інших дослідників, застосували екстракційний процес виділення РЗЕ з азотнокислотної витяжки апатиту трибутилфосфатом і перша заводська установка по виділенню РЗЕ екстракційним способом в колишньому СРСР була створена за цими даними. Екстракційні процеси виділення і розділення РЗЕ були відомі. Новизна робіт в тому, що екстрагування РЗЕ проводять з розчинів, які містять велику кількість фосфорної кислоти і вважались раніше неефективними для проведення екстракційного процесу. Повнота вилучення РЗЕ з азотнокислотної витяжки апатиту залежить від концентрації азотної кислоти, втрату кальцію, інших висоловачів, рН розчину, температури. Тривалість процесу - 30 сек.

Обробляючи освітлену азотнокислотну витяжку апатиту, отриману при розкладі 55-60%-ю кислотою з 20%-м надлишком від стехіометрії, 100%-м трибутилфосфатом при $\text{pH} = 0,8$ і відношенні фаз $\text{v} = 1:1$ досягали на 4-х ступенях протиточної екстракції 96%-го вилучення РЗЕ в органічну фазу. Фосфор при цьому екстрагується на 11%, кальцій - на 13%, залізо, алюміній, фтор - не екстрагуються. Реекстракцію проводять водою. Для повної очистки від кальцію перед реекстракцією РЗЕ проводять відмивання трибутилфосфату від кальцію / і фосфору / азотною кислотою. Отримані дані по екстрагуванню на багатоступеневому протиточному екстракторі добре співпадають з розрахунками за формулою Альдерса: $\varphi = \frac{E-I}{E-I} : \frac{E^{n-1} - I}{E-I}$, де φ - неекстрагована частина речовини, E - коефіцієнт екстракції, n - кількість ступенів екстракції.

Отримані розчини нітратів РЗЕ переробляли на фосфатні чи оксидні полірувальні матеріали РЗЕ, фториди РЗЕ для металургії, а також продукти індивідуальних РЗЕ. Вперше отримані фосфати суми РЗЕ як полірувальний матеріал для скла. При цьому проводиться повна очистка від кальцію, який понижує полірувальні властивості, як відмиванням ТНІ так і переосадженням фосфатів РЗЕ при $\text{pH} = 2,5$. Чисті фосфати РЗЕ, осаджені в оптимальних умовах, висушують, прожарюють у дві стадії при 600°C і 1200°C на протязі 3-х годин. Полірувальні оксидні матеріали РЗЕ отримують через осадження і прожарювання карбонатів РЗЕ при таких же температурах прожарювання.

При отриманні фторидів РЗЕ та суміші фторидів РЗЕ, стронцію, кальцію, що впроваджені як модифікатори чавуну, в розчині бажана

наявність кальцію, що сприяє повноті осадження. Випробуваний як процес осадження фторидів РЗЕ з розчинів подачею фторидів та біфторидів калію і амонію, так і твердофазний процес фторування карбонатів та оксидів РЗЕ біфторидом амонію. Осадження фторидів РЗЕ і суміші фторидів РЗЕ, Sr , Ca проводять при зливанні розчинів на протязі 30-40 хв. при $\text{PH}=1,5$, підтримуючи кипіння. Утворюються трифториди РЗЕ гексагональної сингонії без кристалогідратної води розміром кристалів 0,3 мкм з низькою продуктивністю фільтрування. При сумісному осадженні фторидів РЗЕ, Sr , Ca виробність вакуум-фільтру на сухий осад зростає до 150 кг/м². Год. вивчени також процес протиточної декантації та фільтрування на ФПАК. Сушіння проводили в розпилювальній сушарці при температурі не вище 200°C, щоб уникнути утворення оксифторидів РЗЕ.

Для отримання сполук індивідуальних РЗЕ з суми фосфатів РЗЕ також застосували екстракційні системи з трибутилфосфатом. Отримували порівняльні дані з коефіцієнтів екстракції та розділення відомих систем і наших нітрато-фосфатних систем з специфічним відношенням рідкісноземельних елементів, які мають апатити Хібін і апатити Новополтавського родовища. Розраховувався екстракційний каскад для отримання продуктів 99%-ї чистоти для церію, ітрію, лантану, празеодиму, неодиму, самарію, європію, гадолінію, диспрозію. Фторид і оксид церію, як наймасовішого елементу суміші РЗЕ, запропоновано отримувати і застосовувати в металургії і скляних виробництвах /полірувальні матеріали/ на заміну суми фторидів і оксидів РЗЕ. При цьому полірувальний діоксид церію отримували з фториду розкладанням його водяною паром при 600°C з наступним прожарюванням при 1200°C. Повністю розглядається також технологія отримання фториду ітрію з суми фосфатів РЗЕ осадженням з розчину, а також заводські процеси отримання фторидного модифікатора ЦКК-122 як за рідкофазною так і твердофазною технологіями.

Для всіх запропонованих процесів наводяться норми технологічного режиму, схеми і результати заводських випробувань а також промислова схема виробництва фторидів РЗЕ та суміші фторидів РЗЕ, Sr , Ca на переробку 240 тис. т. апатиту в рік з отриманням 14,5 тис. т. суміші фторидів РЗЕ, Sr , Ca , 2,5 тис. т суми фторидів РЗЕ, 960 т фториду церію, 100 т оксиду ітрію. Можливості комплексу за іншими індивідуальними оксидами: лантану- 350 т, празеодиму-116 т, неодиму -420 т, самарію- 58 т., європію- 12 т, гадолінію- 52т, диспрозію - 20 т.

Виробництво продуктів кальцію.

Отримання продуктів кальцію з апатиту засноване на попередньому процесі осадження кальцію з азотнокислотної витяжки апатиту у вигляді гіпсу подачею сульфату калію, який отримують в цьому ж комплексі. Оптимізацію процесу проводили за виходом кальцію в осад та за величиною кристалів, які б забезпечували ефективну фільтрацію та промивку. Крім того, опонентам цього процесу було доказано, що комплексних сульфатних нерозчинних солей калію та кальцію при цьому не утворюється. При осадженні гіпсу теоретичною кількістю сульфату калію, розчиненого в рекстракті/пульпою/, осаджується 97% кальцію на протязі 3-4 годин при температурі 60°C з отриманням кристалів розміром 200-400 мкм, що добре фільтрується і промивається з виробністю вакуум-фільтру 900 кг/м². год. Досягається 99,5%-е відмивання від фосфору і калію в умовах проведення процесу на карусельному фільтрі. Перед осадженням гіпсу з витяжки виділяється стронцій, фтор, РЗЕ, чорний нерозчинний залишок апатиту, тому отриманий гіпс відрізняється чистотою, підвищеною білизною. Умови проведення процесу осадження відповідають теоретичним передумовам отримання великих за розміром кристалів:

$$R = \frac{1}{\tau, \nu, w} \quad [2]$$

тобто розмір кристалів є функцією часу τ та співвідношення швидкостей росту кристалів ν та утворення нових центрів кристалізації w . Розчинність гіпсу в даній системі вища ніж в розчинах фосфорної кислоти через більшу йонну силу розчину.

Переробку гіпсу на карбонат кальцію в якості хімічно осадженої крейди здійснювали відомим способом взаємодії з карбонатом амонію, а також вперше вивченою взаємодією з карбонатом калію. В обох випадках особливість оптимізації процесу полягала в тому, щоб отримати кристали розміром 3-4 мкм в кристалохімічній формі кальциту або ватериту. При застосуванні 25%-го розчину карбонату амонію з надлишком 10% конверсія проходить на 99,9% на протязі 240 хв. при температурі 40-50°C. Для повної відмивки домішок проводять повторну фільтрацію з репульпацією. Виробність вакуум-фільтру по сухому осадку - 580-600 кг/м². год.

В роботі наводяться норми технологічного режиму для всіх процесів, результати дослідних випробувань по виділенню гіпсу з азотнокислотної витяжки апатиту, а також технологічна схема виробництва хімічно осадженої крейди на потужність по переробці 240 тис. т. апатитового концентрату в рік з отриманням 200 тис. т. хімічно осадженої крейди.

Львів І. В. Стефанюк
АН України

Отримання продуктів калію та хлору. Важливим методологічним та технологічним нововведенням досліджень, що визначають їх науково-технічний напрямок - це подання в одному комбінаті технології комплексної переробки апатиту та хлориду калію з отриманням при цьому безхлорних сполук калію і наймасовіших сполук хлору. Для конверсії кристалічного хлориду калію використовують розчин сульфату амонію, що отримується при переробці гіпсу на CaCO_3 . Такий процес відомий з літератури. Новизна наших рішень в тому, що після конверсії отримана суміш сульфату калію та хлориду амонію розділялась не кристалізацією з розчинів, а відгонкою хлориду амонію з сухої суміші. Оптимізовані процеси конверсії та відгонки, що забезпечують отримання безхлорного сульфату калію та якісного хлориду амонію, що сублімується в холодильнику. З пари легко стримать і чистий розчин NH_4Cl , що також може бути готовим продуктом, а також переробити пари NH_4Cl на HCl , Cl_2 і органічні продукти. Наприклад, проводять конверсію 50%-го розчину сульфату амонію теоретичною кількістю кристалічного хлориду калію при 70°C на протязі 30 хв. з наступним висушуванням пульпи і відгонкою хлориду амонію при $360-600^\circ\text{C}$ з сублімацією пари NH_4Cl на холодній поверхні. Отримують сульфат калію з вмістом хлору не більше 0,1% та хлорид амонію з вмістом основної речовини 99%. За якістю отриманого K_2SO_4 , умовами праці, продуктивністю введений процес переважає процес розкладу KCl сірчаню кислотою. Важливим структурним елементом комплексу, що також визначає його напрямок, є процес виробництва калійної селітри, KNO_3 , як напрямок на виробництво з нього хімічним способом калійного лугу, KOH , та поташу K_2CO_3 , тих продуктів, які тепер на Україні не виробляються. Цим комбінат набуває завершеного вигляду, в ньому отримуються наймасовіші продукти хімії-добрива, луги, хлорні продукти з комплексним використанням сировини. Технологія KNO_3 заснована на процесі викристалізації продукту з азотнокислотої витяжки апатиту після виділення гіпсу сульфатом калію. Охолоджуючи витяжку навіть до 20°C можна виділити в осад 40% нітрату калію розчину і наступною перекристалізацією отримать продукт 99,9%-ї чистоти. Наводяться технологічні режими запропонованих процесів отримання продуктів калію та хлору, схеми і результати дослідних випробувань в тому числі і з переробкою NH_4Cl , а також промислова схема отримання сульфату калію та хлориду амонію на переробку 240 тис.т апатиту в рік з виробленням 375 тис.т сульфату калію і 150 тис.т KNO_3 .

Виробництво фосфорної кислоти та NPK-добрив

В комплексах отримують два види NPK-добрив-з вирівняним відношенням NPK і з відношенням, де калію в два рази більше фосфору, а також NPK-Mg-добриво. Для цих відношень запропоновано і випробувано два види технології. Вперше запропоновано для розчинів з вирівняним відношенням NPK проводити процес випарювання у випарних апаратах з отриманням безводних розтопів і наступним їх монодисперсним гранулюванням в баштах, що дає змогу використати апаратуру цехів аміачної селітри. Для іншого виду добрив вивчали процеси з гранулюванням і сушінням в апаратах БС.

Режим випарювання з отриманням безводних розтопів встановлювали за вивченим розчинності в системі $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при температурі кипіння. Встановлено, що незважаючи на наявність нітрату калію з високою температурою топлення /334°C/- можна отримувати однорідні розтопи NPK при 185°C. Щоб ліквідувати випадання твердої фази в апаратах, процес випарювання проводять в дві стадії. На першій стадії т-ру розчинів на вході підтримують в 124°C, на другій стадії температуру на вході тримають не нижче 168°C, температура на виході -185°C.

Для розрахунку грануляційної башти були проведені спеціальні дослідження по процесу кристалізації крапель NPK-розтопу в діапазоні діаметру гранул 2,1-2,9 мм. Швидкість потоку повітря охолодження в дослідях складала 3,6-5,1 м/сек, температура потоку 20-25°C, швидкість охолодження $T=11,8-18,5^\circ\text{C}/\text{сек}$, початкова температура крапель 175-192°C. При обробці осцилограм задавалися кінцевою температурою гранул 75-115°C. За даними досліджень час кристалізації крапель -5,9 сек., висота грануляційної башти-40 м. Гранули містили більше 53% поживних речовин, відзначались високою міцністю, водостійкістю, монодисперсністю.

В заводських умовах з отриманням 60 т добрив випробуваний і процес випарювання суміші до вмісту води 25% з наступним гранулюванням і висушуванням в апараті БС. Температуру паливних газів на вході в барабан тримали в 268-300°C, на виході -90-100°C.

Запропонований також екстракційний процес отримання фосфорної кислоти при азотнокислотній переробці апатиту з застосуванням ТВ, встановлений новий механізм очистки і екстрагування.

Для всіх процесів подаються норми технологічного режиму, дані дослідних і заводських випробувань, а також технологічна схема виробництва NPK-добрив на переробку 240 тис. т. апатиту в рік з отриманням 700 тис. т. добрив.

Аналіз розроблених процесів за введеними групами показників хімічної технології,

Розроблені процеси проаналізовані в порівнянні з прототипом за введеними групами і підгрупами показників технології. Йдеться про стандартизацію показників, за якими обґрунтовується вибраний технологічний напрямок. Всього виділено 9 груп показників: 1- група призначення /назва і код за державною класифікацією процесів/, 2- фізико-хімічна, 3-технологічної ефективності, 4-апаратурно-конструкторська, 5-нагляду і виконання, 6-ергономічна, 7-екологічна, 8-патентно-правова, 9-доступності. Група фізико-хімічних показників / 7 підгруп-фазові, температурні, тиску, тривалості, матеріально-потоківі, каталізу, допоміжні/ характеризує фізичні параметри процесу, в межах яких досягається його цілі. Це ніби внутрішній образ процесу.

В групу показників технологічної ефективності / 4 підгрупи-повнота взаємодії, спрощення схеми, надійності процесу, якості продукції/віднесені показники міри мети, які досягаються введеними фізичними параметрами .

Апаратурне і архітектурне оформлення процесу створюють його зовнішній образ. До цієї групи віднесені 5 підгруп: інформаційної виразності, раціональності форми, цілісності композиції, досконалості виконання, виробності.

До підгруп показників нагляду і виконання / 4 підгрупи/ віднесені лабораторний контроль, приладний контроль, автоматизоване управління, ручні операції.

До підгруп ергономічних показників віднесені показники, що формують настрій працівника, який виконує цей процес / 8 підгруп - гігієнічні, показники взаємодії людина-апарат, людина-прилад, людина-інструмент, людина-спеціаліст, людина-фізичне навантаження, людина-зв'язок, психологічні.

Екологічні показники визначають вплив процесу на навколишнє середовище, 5 підгруп: токсичності сировини, ГДК твердих, рідких та газуватих викидів, корозійності/.

Патентно-правова група подана показниками патентного захисту та патентної чистоти /2 підгрупи/.

До групи доступності віднесені підгрупи показників сировини, матеріалів, енергетичні, обладнання, спеціалістів, транспортні, фінансів, збуту, економічного ефекту / ці дані подані також в ТЕО/.

За наведеними групами і підгрупами показників у порівнянні до прототипу проаналізовані 15 введених технологічних процесів.

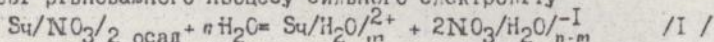
Фізико-хімічні основи процесів.

Перелік процесів та систем, що вивчались, подано в табл. 2.

Нами встановлена та співставлена уявна енергія активації розкладу апатитів Новополтавського родовища з відомими даними з розкладу апатитів Хібіни. Константи швидкості K та енергію активації E визначати з відомих залежностей:

$$3(1 - \eta^{1/3}) = K C_{\text{OHNO}_3}^{\text{д}} \cdot \gamma \quad ; \quad E = \frac{2.3 R T_2^2 \frac{K_2}{K_1} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad [3, 4]$$

Уявна енергія активації для апатитів Новополтавського родовища складає 50, 49 кДж/моль, для апатитів Хібіни за даними різних дослідників - 40-53 кДж/моль. Отже, можна говорити про певну відповідність режимів розкладу азотної кислоти для обох апатитів. Визначають роботу реакторів розкладу також процеси осадження стронцію та фтору. Обґрунтовували процес осадження нітрату стронцію при розкладі апатиту азотною кислотою вивченням розчинності в системі $\text{Sr}/\text{NO}_3/2 - \text{HNO}_3 - \text{Ca}/\text{NO}_3/2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ а також тесністю розчинів. На основі рівноважного процесу сильного електроліту



можна говорити, що зі збільшенням концентрації нітрат-йонів і введенням дегідратуючих факторів, що зменшують активність води, проходить руйнування йонних пар і утворюються кристали негідратованого нітрату стронцію. Важлива роль дегідратуючих факторів впливає і з відомої залежності по розчинності: $\lg X = \lg X_0 - \gamma \cdot K/A - \delta / \beta$ де X - розчинність в системі, X_0 - розчинність в чистому розчиннику, K і A - постійні, γ - деяка функція концентрації, δ - активність води. Зі збільшенням гідратованих йонів зменшується активність води, зменшується розчинність.

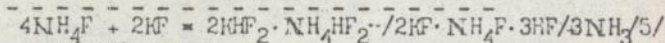
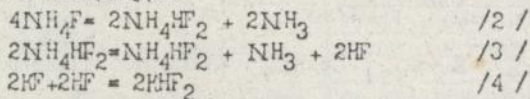
Для даної системи нами вперше введені та знайдені відносні коефіцієнти висолювання, що показують зменшення розчинності нітрату стронцію в молах при введенні одного моля висолювача. Встановлено, що в даній системі на прямолінійних ділянках висолювання коефіцієнти висолювання для азотної, фосфорної кислот та для нітрату-кальцію відповідно дорівнюють 0,527, 0,462, 0,308 моль/моль. В такій же послідовності зменшується і значення теплот гідратації кислот та нітрату кальцію - -5,71, -4,41, -4,26 кал/моль, що підтверджує роль гідратації в явищах висолювання. Практичні висновки з цих коефіцієнтів в тому, що вони показують в якій мірі повне осадження стронцію в цих системах може відбуватись не лише з введенням азотної кислоти, але і введенням фосфорної кислоти та нітрату кальцію.

Процеси і системи досліджень

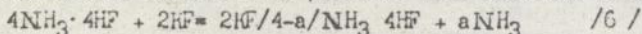
	Процеси, системи	Що вивчалось, аналізувалось
1	$\text{Ca}_3/\text{PO}_4/3\text{F} + \text{IOHNO}_3 = 5\text{Ca}/\text{NO}_3/2 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$	кінетика розкладу апатиту
2	$\text{Sr}/\text{NO}_3/2 \cdot \text{Ca}/\text{NO}_3/2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	розчинність, коефіцієнти висоловювання
3	$\text{Sr}/\text{NO}_3/2 \cdot \text{Ca}/\text{NO}_3/2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	розчинність в системі
4	$\text{Sr}/\text{NO}_3/2 \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	розчинність в системі
5	$\text{Sr}/\text{NO}_3/2 \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	розчинність в системі
6	$\text{Sr}/\text{NO}_3/2 + \text{NH}_4/2\text{CO}_3 = \text{SrCO}_3\text{кр.} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	кінетика росту кристалів
7	$\text{Sr}/\text{NO}_3/2 + \text{NH}_4\text{F} + \text{KF} = \text{SrF}_2\text{кр.} + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	кінетика росту кристалів
8	$\text{Sr}/\text{OH}/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{SrCO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	політерма карбонізації
9	$\text{K}_2\text{SiF}_6 + 2/\text{NH}_4/2\text{CO}_3 = 4\text{NH}_4\text{F} + 2\text{KF} + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$	кінетика і механізм розкладу
10	$\text{K}_2\text{SiF}_6 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = 6\text{KF} + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$	механізм процесу розкладу
11	$4\text{NH}_4\text{F} + 2\text{KF} = \text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{KF} \cdot 3\text{HF} + 3\text{NH}_3$	механізм процесу
12	$2\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	політерма розчинності при випарюванні
13	$\text{NH}_4\text{F} + \text{KF} = \text{KHF}_2 + \text{NH}_3$	механізм процесу
14	$2\text{KHF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{HF}$	кінетика, механізм процесу
15	$\text{MeCO}_3 + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{MeF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ Me-Ba, Sr, Ca	механізм процесу, вплив вакууму на процес
16	$2\text{KHF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{ZrO}_2 = \text{K}_2\text{ZrF}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	механізм твердофазного процесу
17	$2\text{KHF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{TiO}_2 = \text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	кінетика процесу
18	$4\text{KHF}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5 = 2\text{K}_2\text{TaF}_7 + 3\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	кінетика процесу
19	$3\text{KHF}_2 + \text{Al}/\text{OH}/3 = \text{K}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	кінетика процесу
20	$\text{K}_2\text{SiF}_6 + \text{TiO}_2 = \text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{SiO}_2$	кінетика, механізм процесу
21	$\text{PЗЕ}/\text{NO}_3/3 \cdot \text{Fe}/\text{NO}_3/3 \cdot \text{Al}/\text{NO}_3/3 \cdot \text{Ca}/\text{NO}_3/2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ТБФ орг.}$	механізм екстракції, коефіцієнти екстракції
22	$\text{PЗЕ}/\text{NO}_3/3 \cdot \text{Ca}/\text{NO}_3/2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ТБФ орг.}$	вплив висоловювання на коефіцієнти екстракції

23	$Ce/NO_3/4 \cdot P_3E/NO_3/3 \cdot HNO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$ - ТБФ орг.	коефіцієнти екстракції і розділення
24	$Y/NO_3/3$ група · P3E/NO3/3 без Ce · HNO3 · H3PO4 · H2O · ТБФ орг.	коефіцієнти екстракції і розділення
25	$YCl_3 \cdot NH_4SCN \cdot DyCl_3 \cdot HCl \cdot H_2O \cdot ТБФ$ орг.	коефіцієнти розділення Y-Dy
26	$La/NO_3/3 \cdot Pr,Nd/NO_3/3 \cdot NH_4SCN \cdot Ox \cdot HNO_3 \cdot$ H2O · ТБФ орг.	коефіцієнти розділення La · Pr
27	$La/NO_3/3 \cdot Pr,Nd,Sm,Eu/NO_3/3 \cdot HNO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot$ ТБФорг.	коефіцієнти розділення по лінії La-Sm
28	$Sm,Eu,Gd/NO_3/3 \cdot Pr,Nd/NO_3/3 \cdot Ca/NO_3/2 \cdot H_2O$ · ТБФ орг.	коефіцієнти розділення по лінії Sm-Nd
29	$Eu/NO_3/2 \cdot Sm/NO_3/3 \cdot Gd/NO_3/3 \cdot HNO_3 \cdot H_2O \cdot$ ТБФорг.	коефіцієнти розділення Eu ⁺² · Sm ⁺³
30	$Sm/NO_3/3 \cdot Gd/NO_3/3 \cdot HNO_3 \cdot H_2O \cdot ТБФ$ орг.	коефіцієнти розділення Sm-Gd
31	$Pr/NO_3/3 \cdot Nd/NO_3/3 \cdot Ca/NO_3/2 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O \cdot$ HNO3 · ТБФорг.	коефіцієнти розділення Pr-Nd
32	$P_3E/NO_3/3 + 2NH_4F + KF = P_3EF_3 + 2NH_4NO_3 +$ KNO3	кінетика росту кристалів фторидів P3E
33	$P_3E/NO_3/3 + H_3PO_4 + 4NH_3 + nH_2O =$ = P3EPO4 · nH2O + 3NH4NO3 + NH4H2PO4	кінетика осадження, структура кристалогідратів
34	$Ca/NO_3/2 \cdot H_3PO_4 \cdot NH_4H_2PO_4 \cdot NH_4NO_3 \cdot HNO_3 \cdot$ KNO3 · K2SO4 · H2O · CaSO4 · 2H2O	політерма розчинності гіпсу, кінетика росту кристалів гіпсу
35	$CeF_3 + H_2O_{пара} + 0,5O_2 = CeO_2 + HF$	механізм і кінетика розкладу
36	$CaSO_4 \cdot 2H_2O + /NH_4/2CO_3 = CaCO_3 +$ + /NH4/2SO4 + 2H2O	кристалоутворення CaCO3 у формі ватериту і кальциту
37	$CaSO_4 \cdot 2H_2O + K_2CO_3 = CaCO_3 + K_2SO_4 + 2H_2O$	кінетика розкладу і кристало- утворення CaCO3
38	$NH_4NO_3 + KCl = KNO_3 + NH_4Cl$	кінетика розкладу
39	$2KCl + /NH_4/2SO_4 = K_2SO_4 + 2NH_4Cl$	термодинамічні розрахунки рівноважного процесу
40	$Ca/NO_3/2 + K_2CO_3 = 2KNO_3 + CaCO_3$	кристалоутворення CaCO3 у формі ватериту і кальциту
41	$KNO_3 \cdot NH_4NO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O \cdot HNO_3$	політерма кристалізації нітрату калію
42	$H_3PO_4 \cdot NH_4NO_3 \cdot H_2O \cdot ТБФ$ орг.	механізм екстрагування
43	$KNO_3 \cdot NH_4H_2PO_4 \cdot NH_4NO_3 \cdot H_2O$	політерма розчинності при кипінні
44	$KNO_3 \cdot NH_4H_2PO_4 \cdot NH_4NO_3 \cdot H_2O$	оптичне і термографічне дослідження часу кристалізації краплі розчину

Де запропонованого процесу отримання біфториду калію прийш-
ти через визначені механізми стримання біфториду калію-амонію з
розчинів фторидів калію і амонію, що утворюються після розкладу
 K_2SiF_6 карбонатом амонію, з мольним відношенням $NH_4F:KF=2:1$. Ме-
тодом розчинності при температурі кипіння в посудинні з деривато-
графічним, хімічним, рентгеноструктурним аналізом встановлені
як режими 2-х ступенявого випарювання для отримання безводного
розтопу біфторидів, так і механізм утворення біфторидів. Дані
термогравіметричного та хімічного аналізу дають підстави виділи-
ти такі стадії утворення біфториду калію-амонію, $2KF \cdot NH_4F \cdot 3HF$,
що не розглядались в літературі:

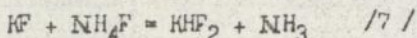


В межах температур 80-120°C відбувається розклад фториду амонію
на біфторид і аміак, що дає ендоефект на дериватограмі, другий
ендоефект відноситься до топлення і дисоціації біфториду амонію
на аміак і фтористий водень- 150°C, екзоєфект поленється взаємо-
дією KF та HF , третій ендоефект обумовлений розкладом самого
 KHF_2 . Склад розтопу, викристалізованого при різних температурах
можна орієнтовно обчислити за реакцією і за аналізом на аміак:

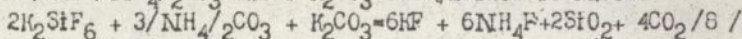


де a - для випадку стримання індивідуальної речовини дорівнює 3.
Розтоп, закристалізований при t -рі 154-160°C має показники інди-
відуальної речовини з параметрами ґратки: $a=8,120, b=7,964,$
 $c=6,960 \text{ \AA}^0$, респ. $=1,55, \rho_{обч.} = 1,56$

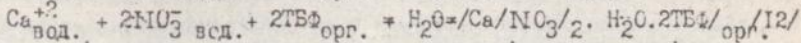
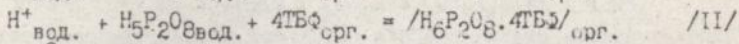
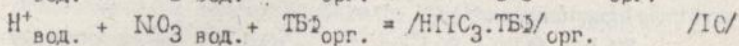
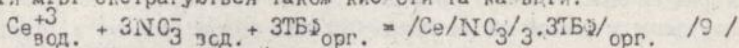
Виходячи з аналізу стадій реакції можна було припустити, що
для отримання одного KHF_2 з розчинів фторидів, необхідно виходи-
ти з відношення $KF:NH_4F = 1:1$. Дериватограма такої суміші дава-
ла лише один ендоефект розкладу NH_4F і один екзоєфект утворен-
ня KHF_2 , що підтверджено і хімічним аналізом утворення KHF_2 за
реакцією:



Тому для отримання KHF_2 з K_2SiF_6 запропоновано проводити розклад
 K_2SiF_6 не лише $/NH_4/2CO_3$ але і K_2CO_3 за сумарною реакцією:



Вперше вивчено умови та механізм екстрагування РЗЕ трибутилфосфатом з азотнокислотної вилгжки апатиту. Трибутилфосфатом в різній мірі екстрагуються також кислоти та кальцій:

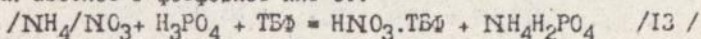


При вивченні складу екстрагованого комплексу і встановленні стехіометричного числа при екстрагуванні РЗЕ застосувати метод розподілу між водною та органічною фазами /метод зміщення рівноваги/ Метод виходить з "логічної" форми запису коефіцієнту розподілу комплексної сполуки елемента при екстрагуванні: $K_{\text{роз.}} = K_{\text{рівн.}} / A^m / [L]^n$
 $L_j K_{\text{роз.}} = L_j K_{\text{рівн.}} + m L_j / A$, де $K_{\text{роз.}}$ - коефіцієнт розподілу, $K_{\text{рівн.}}$ - константа рівноваги, m - кількість лігандів А. Графічно це відповідає прямій з кутовим нахилом $m/m = +qd$. Тобто, по нахилу прямих $L_j K_{\text{роз.}} = L_j K_{\text{рівн.}} / [\text{NO}_3] /$ і $L_j K_{\text{роз.}} = L_j K_{\text{рівн.}} / [\text{ТБФ}] /$ встановлено, що церій екстрагується у формі $\text{Ce}/\text{NO}_3/3 \cdot 3\text{ТБФ}$.

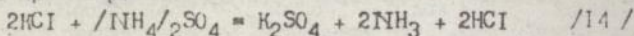
З факторів комплексоутворення в цій системі встановлена роль фосфатних комплексів заліза та алюмінію, а також комплексів H_2SiF_6 , K_2SiF_6 , завдяки яким залізо, алюміній, фтор з даних нітратофосфатних розчинів не екстрагується, що полегшує очистку РЗЕ від цих елементів. Порівняльну дію висолювачів в системі пояснили дегідратуючою термією висолювання при екстрагуванні, що відповідає експериментальним даним і висновкам, за якими одним з критеріїв високої екстрагованості є низька гідрофільність екстрагованої речовини.

Відносно складу і співвідношення індивідуальних РЗЕ в апатитах Хібіна та Новопоплавського родовища встановлені коефіцієнти розділення та екстракції в нітратофосфатних системах з трибутилфосфатом для окремих елементів та груп елементів: Ce^4 -РЗЕ, У-РЗЕ, У-Ду, La-Sm , La-Pz , Sm-Nd , Eu^3 - Sm^3 , Sm-Nd , Pz-Nd

Окремо досліджені умови отримання фосфорної кислоти екстракцією трибутилфосфатом в процесі азотнокислотної переробки апатиту з виділенням кальцію як способом виморожування у вигляді нітрату з наступним доосадженням сірчаню кислотою у вигляді гіпсу, так і при осадженні гіпсу сульфатом калію. Встановлено, що при наявності в розчинах нітрату амонію проходить одночасне екстрагування азотної і фосфорної кислот:



Проведено термодинамічне обґрунтування нового кріанту конверсійного способу переробки хлориду кадмію на сульфат кадмію і хлорид амонію, в якому проводиться відгонка хлориду амонію в газову фазу з суміші після конверсії або безпосередньо з суміші реагентів при нагріванні:



Розраховувалась вільна енергія Гібса при різних температурах відповідно до стандартних умов з використанням стандартних термодинамічних функцій реагуючих речовин і продуктів реакції а також теплоємностей. Обчислення проводили за рівняннями:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad /7/$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad /8/$$

$$\Delta \chi_T^0 = \frac{\Delta \chi_{298}^0}{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta \chi_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT}{T^2} dT \quad /9/$$

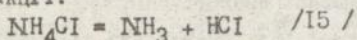
$$K_p = \frac{P_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{KCl}}^2 \cdot P_{\text{NH}_4}_2\text{SO}_4} = P_{\text{HCl}}^2 \cdot \left(\frac{P}{2}\right)^4 \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{10} \cdot P_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot \sqrt{16K_p} \cdot P_{\text{NH}_4}_2\text{SO}_4 = 2e^{-\frac{\Delta \chi^0}{RT}} /10/$$

Таблиця № 3.

Термодинамічні характеристики процесу

t °C	ΔH_T^0 ккал/моль	ΔS_T^0 ккал/моль·К	$\Delta \chi_T^0$ ккал/моль	$\Delta \chi_T^0$ ккал/моль	$\Delta \chi_{\text{ср}}$ ккал/моль	$P_{\text{NH}_3 + \text{HCl}}$ атм
100	342,74	592,20	+138,31	+121,74	+130,03	$5,63 \cdot 10^{-5}$
200	340,37	586,70	+ 83,34	+ 62,78	+ 73,06	$1,93 \cdot 10^{-2}$
300	336,35	579,02	+ 28,37	+ 4,47	+ 16,42	0,845
306	336,06	578,53	+ 1,00	+ 25,08	+ 13,04	1,016
310	335,86	578,18	- 1,31	+ 22,88	+ 10,78	1,147
330	334,83	576,40	- 12,86	+ 11,88	- 0,49	2,049
400	330,69	570,05	- 26,60	- 52,99	- 39,79	11,829

Розрахунки показують, що вільна енергія Гібса при низьких температурах має додатне значення, $\Delta \chi_T^0 > 0$, що вказує на неможливість перебігу такої реакції при низьких температурах в стандартних умовах. При зростанні температури вільна енергія Гібса зменшується і при температурах вище 305°C змінює свій знак, тобто реакція стає термодинамічно вигідною. Результати підтверджені обчисленнями реакції I:



Кінетику кристалізації і краплі НРК-розтопу з метою обчислення висоти грануляційної башти вивчали оптичним та термографічним /осцилографічним/ методами, які вивірені для обчислення башт при кристалізації аміачної селітри та карбаміду. З сумарного рішення рівнянь теплообміну та теплового балансу час кристалізації виврали відношенням:

$$\Delta T = \frac{d \cdot \lambda \cdot \Delta q}{6 \cdot \lambda \cdot \Delta T_{cp}} \quad [11]$$

де d і λ - діаметр та густина частки, λ - середній коефіцієнт теплообміну, ΔT_{cp} - середня логарифмічна різниця температур теплоносіїв, Δq - теплове навантаження, яке в умовах рівноваги визначається:

$$\Delta q = C_p (T_n^I - T_k^I) + \sum_{i=1}^n \gamma_i \quad [12]$$

Тут T_n^I та T_k^I - початкова і кінцева температури теплоносіїв, C_p і γ_i - його середня теплосмкість і значення питомих фазових перетворень. Враховуючи характер кристалізації і розтопу і відсутність достатніх теплофізичних властивостей суміші питомих теплове навантаження краплі визначали обробкою термограм /осцилограм/ при зміні температури кристалізації:

$$\Delta q_k = \pi d^2 \lambda_{cp} \int_{T_2}^{T_1} (T' - T'') d\tau + \pi d^2 \lambda_{cp} I(\tau) \quad [13]$$

Величину інтегралу $I(\tau)$ в цьому рівнянні визначали шляхом визначення площі S ділянки осцилограм від γ_1 до γ_2 обмеженою кривими T' і T'' .

$$I(\tau) = S K_T K_\tau \quad [14]$$

де K_T і K_τ - масштабі коефіцієнти за шкалами температур і часу. Для цього рівняння λ_{cp} - середній коефіцієнт теплообміну - визначався з врахуванням швидкості і температури повітряного потоку через Нуссельт:

$$Nu = 2 + 0,69 Re^{0,5} Pr^{0,33} \quad [15]$$

Питомих теплове навантаження для визначення ΔT обчислювали за рівнянням:

$$\Delta T = 6 \frac{\Delta q_k + \Delta q_n}{\pi \cdot d \cdot \lambda} \quad [16]$$

де Δq_n - теплові втрати на дротах, 6-9% від Δq_k

При $T_n^I = 190^\circ C$, $T_k^I = 85^\circ C$, $T_n^II = 20^\circ C$, $T_k^II = 50^\circ C$, діаметрі краплі 2,5 мм та швидкості охолоджуючого повітря $W = 3$ м/с

$$\Delta T = \frac{2,5 \cdot 1,69 \cdot 10^3 \cdot 72,8}{10^3 \cdot 6,286 \cdot 110} = \frac{1,63}{10^3} = 5,9 \text{ с}$$

і необхідна висота грануляційної башти $H = 40$ м

Розділ 3. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ВИРОБНИЦТВА ТА КОМПЛЕКСІВ. ЕКОНОМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ СИРОВИНИ.

На основі перебірки апатиту як основної сировини для виробництва рідкісних металів і особливо рідкісноземельних металів, які складають основну цінність сировини, за знайденими технологічними рішеннями розглядаються техніко-економічні показники 3-х типів комплексів /рис.1-3/. До першого типу віднесені комплекси, в яких в один продукт направляють всі рідкісноземельні елементи, стронцій, фтор /фторидний модифікатор для металургії/, а також здійснюють виробництво хімічно осадженої крейди, НРК-добрив та проводять переробку хлориду калію на сульфат калію. Цей напрямок спрощує комплексну переробку апатиту і відповідає області наймасовішого споживання РЗЕ та фтору- металургії, в чому вбачаєм важливу знахідку досліджень. Відміна комплексів другого типу в тому /рис.2 /, що в них отримують окремі продукти суми РЗЕ, стронцію, фтору, а також виділяють калійну селітру, що приводить і до іншого складу НРК-добрив. Вирішується проблема освоєння апатиту як основної сировини продуктів суми РЗЕ, стронцію, фтору і для інших цілей крім металургії. В комплексах третього типу здійснюють розділення суми РЗЕ з отриманням продукції індивідуальних елементів, як церієвої так і ітрієвої груп /рис.3 /. Саме за варіантом 3-го типу комплексів і подана оцінка апатиту як комплексної сировини за відомими методами а також за введеним методом природної масової рівновартності. Обчислення проведені для комплексу по переробці 240 тис.т. апатитового концентрату на рік, з врахуванням як сфери виробництва так і сфери споживання за цінами 1965-88 років.

Е ф е к т и в н і с т ь к о м п л е к с у №1 обчислена на виробність 14,5 тис.т фторидного модифікатору, 700 тис.т НРК-добрива, 200 тис.т крейди-наповнювача і 225 тис.т хлориду амонію /та 375 тис.т оборотного сульфату калію/ при організації виробництва в 4-х цехах: цех модифікатору, цех крейди, цех НРК-добрив та цех сульфату калію і хлориду амонію. За розрахунками економічний ефект комплексу- 2,4 млрд.крб., з них у сфері виробництва 164,7 млн.крб. По цеху модифікатору капіталовкладення-2,93 млн.крб., ефект-492 млн.крб. з них у сфері виробництва 16 млн.крб., окупність капіталовкладень-2 місяці. Ефективність застосування модифікатору брали з виробництва високоміцного чавуну, добрива-по застосуванню під картоплю, крейди-в будівельних пластмасах, хлорид амонію-середні дані в сферах споживання.

Е ф е к т и в н і с т ь к о м п л е к с у №2 обчислена на

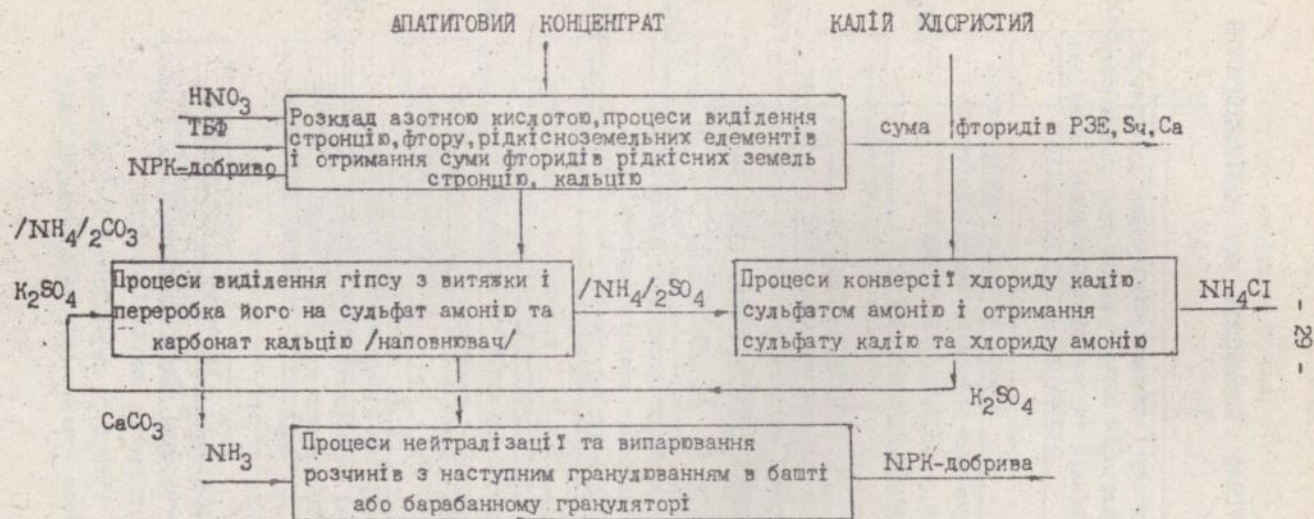


Рис. I Комплекс № I з отриманням суми фторидів РЗЕ, стронцію, кальцію

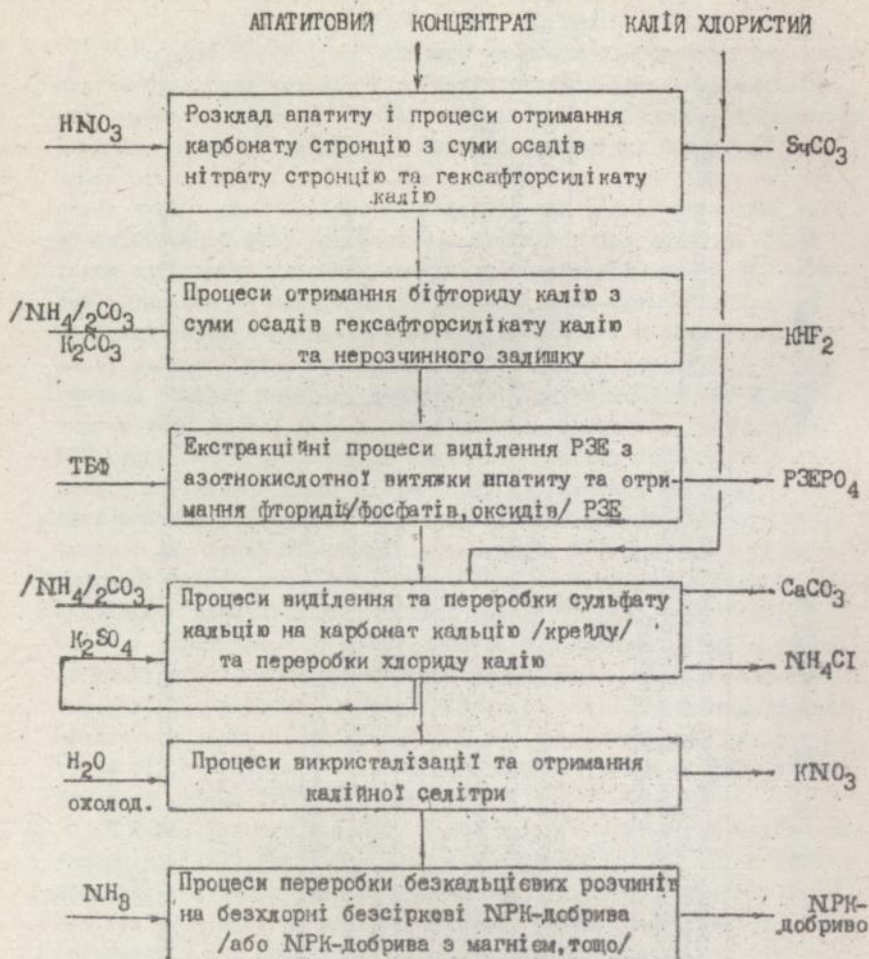


Рис. 2 Комплекс № 2 з отриманням окремих продуктів стронцію, фтору, суми рідкісноземельних елементів, виділенням калійної селітри

НІТРАТО-ФОСФАТНИЙ РОЗЧИН
СУМИ РІДКІСНИХ ЗЕМЕЛЬ

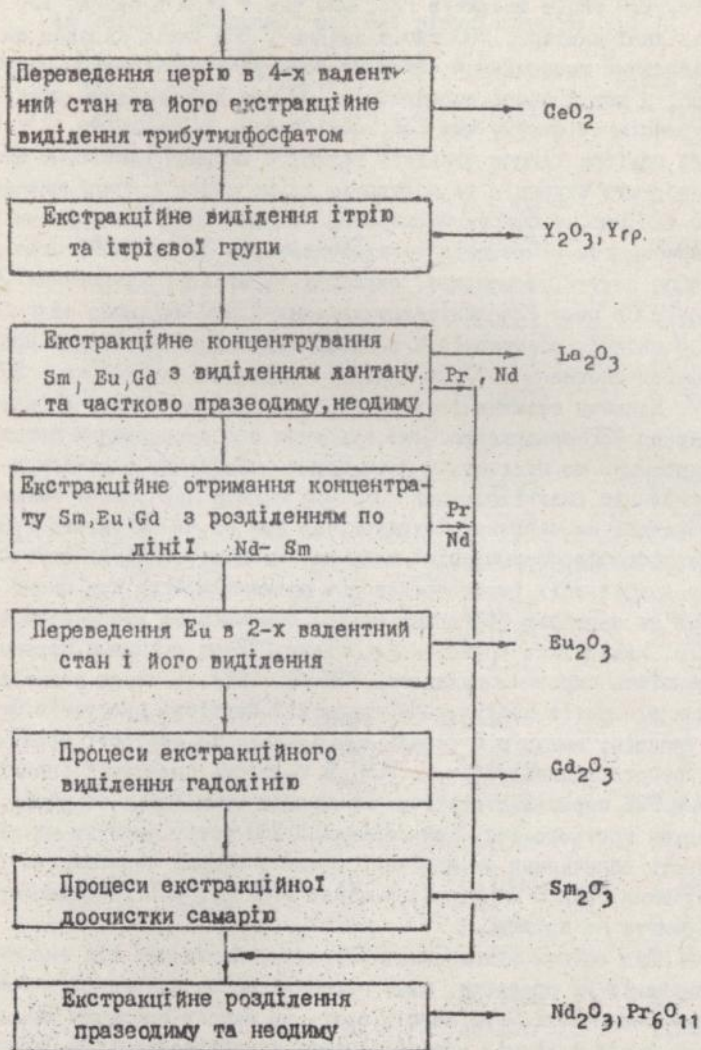


Рис. 3. Комплекс № 3 з отриманням продуктів індивідуальних рідкісноземельних елементів

виробництво 8 тис.т карбонату стронцію, 12 тис.т біфториду калію, 2,8 тис.т фосфатів РЗЕ, 550 тис.т НРК-добрива, 150 тис.т калійної селітри, 200 тис.т крейди і 225 тис.т хлориду амонію. Загальний економічний ефект по комплексу/обчислений/більше 2млрд. крб, з них у сфері виробництва 149 млн.крб. Виділено цехи: цех стронцію та фтору, цех РЗЕ, цех крейди, НРК-добрив, цех калійної селітри та цех сульфату калію та хлориду амонію. По цеху карбонату стронцію та біфториду калію ефект в сфері виробництва 15 млн.крб, в сферах споживання -81 млн.крб./за ефективністю виробництва кінескопів та елементарного фтору/. Капіталовкладення по цеху-2,59 млн.крб, окупність-2 місяці, працюючих-116 чоловік. По цеху РЗЕ капіталовкладення-1,399 млн.крб, окупність-1,8 місяці, ефективність в сфері виробництва-9,16 млн.крб, в сферах споживання-83,58 млн.крб, кількість працюючих - 57 чол.

Найвищу ефективність мають комплекси 3-го типу з індивідуальною РЗЕ продукцією. Саме говорячи про економічний потенціал сировини, що піддається плануванню, необхідно виключати в нього продукцію індивідуальних РЗЕ. Така оцінка дає різні зміни в поглядах на сировину. Виходить, що при 39,4%-му вмісті P_{2O_5} вартість фосфору по ціні добрива складає 7-11% від вартості продукції всіх інших врахованих елементів. Фтор при цьому оцінений за вартістю біфториду калію, стронцій-за карбонатом стронцію, кальцій-по крейді-наповнювачу, РЗЕ-за оксидами. Переважну цінність сировини складають РЗЕ /65-76%/, а серед індивідуальних елементів виділяється гадоліній. Вартість продуктів фтору, стронцію, кальцію в середньому близька до вартості продукту окремого індивідуального РЗЕ, а вартість продукції індивідуальних РЗЕ переважає вартість продукції суми РЗЕ в 40 разів. Комплекси третього типу при переробці 240 тис.т апатиту на рік дають обчислений економічний ефект в сферах виробництва і споживання біля 3 млрд. крб. в цінах 1985 р., хоч реально його досягти не просто.

Для оцінки комплексної сировини, незалежно від економічної ситуації на продукти, нами введений метод природної масової рівновартності. Суть його в тому, що масову кларкову кількість елементів в земній корі приймають за рівновартнісну. Співставляючи співвідношення елементів в сировині з кларковим співвідношенням і концентруванням знаходять вагомість цих елементів в бадах і процентах /табл.4/. І за цією методикою основну цінність апатиту становлять рідкісноземельні елементи.

Відношення вартостей елементів апатитового концентрату
за методом природної масової рівновартності

Елемент	Кларковий вміст, г/т	Вміст в апатиті, г/т, на елементи	Бал	Частина від суми, %
Ca	33 000	362411	0,0580	1,37
P	900	171937	1,0000	23,65
Al	81 000	2857	0,0002	0,00
Fe	46 500	4296	0,0005	0,01
Ti	4 400	2877	0,0029	0,07
K	25 000	996	0,0002	0,00
Na	25 000	2151	0,0004	0,01
Si	291 000	8484	0,0001	0,00
Mn	1 000	1161	0,0060	0,14
Mg	17 000	1145	0,0003	0,01
Sr	350	24014	0,3592	8,49
F	660/270/	30400	0,2411/0,5893/	5,70/13,93/
O	472 000	380718	0,0042	0,11
Y	20	360	0,0942	2,23
La	20	1440	0,3769	8,91
Ce	40,1	2887	0,3777	8,93
Pu	7	418	0,3124	7,39
Nd	25	1512	0,3165	7,48
Sm	4	180	0,2355	5,57
Eu	1	36	0,1884	4,46
Yd	7	194	0,1450	3,43
Tb	1	28,8	0,1507	3,56
Dy	4	72	0,0942	2,23
Ho	1	10,8	0,0565	1,34
Er	2	21,8	0,0565	1,34
Tm	1	10,8	0,0565	1,34
Yb	2	14,4	0,0376	0,89
Li	1	10,8	0,0565	1,34
			4,2282	100,00

В И С Н О В К И

1. Лабораторними, дослідними та дослідно-промисловими роботами обґрунтована перспективність нового науково-технічного напрямку з поєднання технологій комплексної переробки апатитів та хлориду калію і отримання безхлорних НРК-добрив, продуктів стронцію, фтору, рідкісноземельних елементів, кальцію, калію, хлору.

2. Вперше, незалежно від інших дослідників, поставлено і вирішено в дослідно-промисловому масштабі питання отримання продуктів стронцію з апатитового концентрату. На основі процесу осадження нітрату стронцію в процесі розкладу апатиту азотною кислотою, отриманням і випробуванням таких продуктів як нітрат, карбонат, гідроксид, фторид стронцію та техніко-економічним обґрунтуванням робіт показана перспективність і необхідність освоєння апатиту як сировини стронцієвих виробництв для потреб кольорового телебачення, магнітних матеріалів, присадок до мастил, модифікаторів та фіксів в металургії, кераміці.

3. Запропоновані і здійснені в дослідному та дослідно-промисловому масштабі нові рішення з використання фтору апатитових концентратів. На основі введеного процесу осадження K_2SiF_6 НРК-добривом при розкладі апатиту і виділення осаду разом з осадом нітрату стронцію здійснюються наступні процеси розкладу K_2SiF_6 карбонатом амонію та калію з отриманням розчинів фторидів калію і амонію, які переробляють на кристалічні біфторид калію-амонію чи біфторид калію. Біфториди розглядаються як готові продукти, або ж переробляються на HF чи на K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , K_2TaF_7 твердофазною технологією. За відсутності на Україні флюоритів апатити стають основною сировиною фторних виробництв, в тому числі фторидів для якісної металургії та атомної енергетики / F , HF , K_2ZrF_6 /.

4. Вперше запропонований і випробуваний екстракційний спосіб виділення рідкісноземельних елементів трибутилфосфатом з азотно-кислотної витяжки апатиту, який дає повне вилучення рідкісноземельних елементів. Дослідними, дослідно-промисловими випробуваннями технології та продукції /фторидів, фосфатів, оксидів як суми так і індивідуальних РЗЕ/, техніко-економічними обґрунтуваннями показано, що основною цінністю апатитів є рідкісноземельні елементи-великий потенціал для сучасної та майбутньої техніки /металургія, каталізатори нафтохімії, полірувальні матеріали скла, магнітні матеріали нового покоління, матеріали для енергетики, лазерів, понадпровідності, інформатики, космічної та військової техніки/.

5. В системі нового комбінату вивчено і особливості виділен-

на з азотнокислотої витяжки апатиту гіпсу подачею сульфату кадмію, який отримується в цьому ж комплексі, а також переробки гіпсу на хімічно-осаджену крейду розчинами карбонату амонію і кадмію. Попередня очистка розчинів від нерозчинного залишку /чорного кольору/ стронцію, фтору, РЗЕ, а також репульпування K_2SO_4 в реекстракті перед подачею його на осадження, створюють сприятливі передумови для отримання великих кристалів чистого гіпсу, з якого отримують хімічно осаджену крейду ватеритної модифікації. Процес вирішує проблему білих карбонатних наповнювачів для гуми, пластмас, паперу, лако-фарбових виробництв, тощо.

6. Поєднання технології комплексної переробки апатиту з комплексною переробкою хлориду кадмію здійснюється через процес взаємодії розчину сульфату амонію, отриманого при переробці гіпсу, з кристалічним хлоридом кадмію. Розділення суміші після конверсії вперше запропоновано проводити відгонкою хлориду амонію в газову фазу. Хлорид амонію використовується як готовий продукт, або ж переробляється на елементарний хлор хімічним способом без електродієвих цехів і ін. сполуки хлору. Цим процесом багатотонажні хлорні виробництва комбінуються не з виробництвом натрієвих дугів, а з виробництвом добрив, проблема хлору вирішується разом з проблемою безхлорних НРК-добрив і агроєкології. Процес визнано ефективним і для отримання сульфату кадмію та безхлорної кальмагнезії в інших комплексах, за ним проведено промислове проектування.

7. В комплексі запропоновано отримувати кальїну селітру, KNO_3 , частковоєвкристалізацією її з розчинів азотнокислотного розкладу апатиту після виділення гіпсу сульфатом кадмію. Техніко-економічні обґрунтування комплексу проведені за ефективністю KNO_3 як готового продукту для виробництва вибухових сумішей, скла, та добрива. Перспективи ж цього напрямку і в тому, що KNO_3 можна перероблять хімічним способом на K_2CO_3 та KOH і таким чином комбінат по виробництву добрив стає одночасно виробником поташу та кальїного дугу, які на Україні не виробляються.

8. В роботі розглядається виробництво і випробування 3-х видів безхлорних добрив, НРК-ІІ2-ББ, НРК-ІІІ-ББ, НРК-ІІ2-БМ, добриво з вирівняним відношенням компонентів, добриво з подвійною кількістю кадмію та добриво з добавкою магнію. Добриво отримують через безводні розтопи, які вперше запропоновано отримувати у випарних апаратах, і монодисперсне гранулювання розтопів в баштах. Випробувана також технологія через гранулювання в апараті БГС. Основні багаторічні випробування добрива проведені

на картоплі. З цим добривом пов'язували надію перетворити Україну в провідну країну за валовим збором якісної картоплі. Розглядається також технологія фосфорної кислоти з використанням трибутилфосфату.

9. В роботі вивчені і проаналізовані фізико-хімічні основи нових технологічних процесів, для встановлення і погодження норм технологічних режимів:

- вивчені і проаналізовані кінетичні параметри процесу розкладання апатитових концентратів Новопоплавського родовища азотної кислотою,

- вивчена розчинність, кристалоутворення і коефіцієнти висолування в системах з сильними електролітами, $\text{Sr}/\text{NO}_3/$ та KNO_3 , з яких вони викристалізуються, а також політерми розчинності в системах $\text{NH}_4\text{F}-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при температурі кипіння для встановлення режимів роботи випарних апаратів при отриманні безводних розтопів,

- вивчена розчинність і кристалоутворення в системах зі слабкими електролітами як SrCO_3 , SrF_2 , $\text{Sr}/\text{OH}/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , P_3EF_3 , $\text{P}_3\text{EPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2SiF_6 , з яких вони осаджуються, для оптимізації процесу на повноту осадження, величину кристалів, продуктивності фільтрування,

- запропонований механізм процесу утворення біфторидів калію-амонію та біфториду калію з розчинів фторидів при випарюванні та прожарюванні,

- запропонований механізм твердофазного процесу фторування карбонатів та оксидів металів біфторидами калію та амонію з отриманням CaF_2 , SrF_2 , P_3EF_3 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , K_2TaF_7 , K_2AlF_6 , вплив вакууму на твердофазний процес фторування,

- вивчена особливість лужного карбонатного розкладу K_2SiF_6 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, розкладу фторидів РЗЕ водною парою, сірчанокислотного розкладу біфторидів калію і амонію,

- розраховані термодинамічні рівноважні характеристики процесу $\text{KCl}_{\text{кр.}} + 1/2 \text{NH}_4/2 \text{SO}_4_{\text{кр.}} = \text{K}_2\text{SO}_4_{\text{кр.}} + \text{NH}_3_{\text{г.}} + \text{HCl}_{\text{г.}}$,

- методом зміщення рівноваги встановлений механізм екстрагування РЗЕ трибутилфосфатом з нітрато-фосфатних розчинів, встановлені коефіцієнти екстрагування і розділення як суми РЗЕ так і індивідуальних елементів, вивчені особливості систем для отримання фосфорної кислоти екстракцією трибутилфосфатом при азотно-кислотній переробці апатиту,

- термографічним способом, обробкою осцилограм процесу кристалізації крапель NPK -розтопу встановлені необхідні дані для

обчислення часу кристалізації розтопу у струмені повітря і встановлення висоти грануляційної башти.

10. Розроблені нові процеси проаналізовані за введеними групами показників хімічної технології в порівнянні з прототипом і показана їх перевага.

11. Розроблені технічні умови на дослідні партії 36 продуктів, які випробувані в споживачів, впроваджені у виробництво, показана їх технологічна та економічна ефективність в тому числі і в нових областях застосування. В зв'язку з комплексним використанням змінених технічних умов на апатити Хібін, України, хлорид кадмію.

12. Обчислені техніко-економічні показники 3-х типів розроблених комплексів, які класифіковані за повнотою комплексного використання апатитів, на виробність 240 тис. т апатиту в рік. Наводяться технологічні схеми комплексів, норми технологічних режимів всіх процесів, повна специфікація обладнання, матеріальні баланси, норми обслуговування, калькуляція собівартості. При отриманні сполук індивідуальних РЗЕ обчислена ефективність такого комплексу в сферах виробництва і споживання досягає 3 млрд. крб. Економічна ефективність частини впроваджених розробок складала десятки млн. крб. - все за цінами 80-х років.

13. За розробками оцінений економічний потенціал апатитового концентрату як комплексної сировини за вартістю отриманої продукції а також за запропонованим методом "природної масової рівновартості". Економічний потенціал сировини при комплексній переробці зростає в 5-10 разів. За обома методами основну цінність апатиту складають рідкісноземельні елементи.

14. Розроблений комплекс не має аналогів. Він докорінно змінює погляд на апатити і на підприємства переробки апатитів та хлориду кадмію, має важливе соціально-економічне значення. Роботи знайшли визнання, вони розглядаються як нове покоління комплексів з переробки апатитів та хлориду кадмію, як необхідний елемент в новому поколінні всієї промисловості України. Роботи важливі для національних програм з використання апатитів, кадмієвих руд та сірки України, виробництва безхлорних NPK та кадмієвих добрив, азотної кислоти, стронцію, РЗЕ, фтору, хлору, білих карбонатних наповнювачів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНИЙ
У НАСТУПНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЯХ

1. Голуб А.М., Мулярчук И.Ф., Войтко И.И. Способ получения нитрата стронция, А.с. СССР № 222346

2. Голуб А.М., Мулярчук И.Ф., Мальчевский А.И., Добровольский Е.И.,

Уварова Н.И. Способ переработки апатитового концентрата, А.с.СССР № 311522, 1971.

3. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В., Добровольский Е.И. Исследование процесса гидролиза гексафторсиликата калия, III Всес. симп. по химии неорг. фторидов, Одесса, 1972, с. 162-163.
4. Голуб А.М., Мулярчук И.Ф., Войтко И.И. и др. Исследование по получению гексафтортитаната калия из апатитового концентрата, Изв. Вузов, Химия и хим. технология, 1973, 16, №2, с. 262-266.
5. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В., Исследование по получению расплавов фторирующих средств, выделяемых при азотнокисл. переработке апатита, Тезисы докл. IX Всес. междуз. конф. по ТНВ и минер. удобрениям, Пермь, 1974, с. 53.
6. Голуб А.М., Мулярчук И.Ф., Игнатенко Л.А. Изучение условий получения однородных расплавов НРК-удобрений при азотнокисл. переработке апатитового концентрата, Тезисы докл. IX Всес. междуз. конф. по ТНВ и мин. удобрениям, Пермь, 1974, с. 35.
7. Гумен Н.С., Мулярчук И.Ф., Татарчук В.И. Графо-аналитическое определение оптимальных режимов гексафторсиликатного вскрытия титан. концентрата, Хим. технология, 1975, №6, с. 11-15.
8. Голуб А.М., Мулярчук И.Ф. и др. Получение соединений стронция из нестандартного сырья, XI Межд. съезд по общей и приклад. химии, реф. докл. и сообщений, №1, Наука, М., 1975, с. 151.
9. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В., Получение фторида стронция из апатитового концентрата, IV Всес. симп. по химии неорг. фторидов, тезисы докладов, Наука, М., 1975, с. 162.
10. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В. Некоторые технологические показатели производства карбоната стронция из апатитового концентрата, Хим. технология, 1976, №3, с. 60-61.
11. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В., Голуб А.М. Выделение фтора из азотнокислотной вытяжки апатита в виде гексафторсиликата калия, Хим. технология, 1977, №1, с. 6-9.
12. Мулярчук И.Ф., Зырянова Н.П., Казак В.Г. Некоторые технико-экономические показатели получения гидроксида стронция из апатитового концентрата, Хим. технология, 1978, №3, с. 12-14.
13. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В. Распад фтора по фазам при азотнокисл. разложении апатиту, Вісник КДУ, Хімія, вип. 19, 1978, с. 19-21
14. Мулярчук И.Ф., Орленко Н.Н., Мальчевский А.И., Добровольский Е.И., Ковтун А.А., Желудев А.И., Шорников Г.И. Показатели работы опытной установки по выделению нитрата стронция из апатитового концентрата, Хим. технология, 1978, №1, с. 3-4.
15. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В. Ссаживание фторида стронция из р-ров

- нитрата стронция фторидами калия и аммония в процессах переработки апатитового концентрат., ЖТХ, №2, 1978, с. 422-424.
16. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В., Зенькович Е.Г., Гумен В.И. Использование фтора апатит. концентрата для получения фторидов редкоземельных элементов, стронция, кальция, У Всес. симп. по химии неорг. фторидов, тезисы докл., Наука, М., 1978, с. 186.
17. Мулярчук И.Ф., Уварова Н.И. Технологические показатели процесса выделения гипса сульфатом калия из азотнокислотной вытяжки апатита, Хим. технология, 1979, №2, с. 58-60.
18. Мулярчук И.Ф., Филиппова Ф.И., Фесенко Н.Н. Исследование процессов получения карбоната кальция при переработке фосфогипса р-рами поташа, ЖТХ, 1979, 52, №11, с. 2401-2405.
19. Мулярчук И.Ф., Гумен В.И. Дослідження процесу конверсії нітрату кальцію р-нами поташу, Вісник КДУ, Хімія, 20, 1979, с. 35-38
20. Голуб А.М., Мулярчук И.Ф., Филиппова Ф.И., Гордиенко В.М. Получение бесхлорных и бессерных НРК-удобрений при азотнокисл. переработке апатит. концентрата, Хим. технолог., №5, 1979, с. 3-4
21. Мулярчук И.Ф., Игнатенко Л.А., Кирсенко В.Н., Золотарева Р.С. Получение и испытание фосфатов редкоземельных элементов для полировки стекла, Хим. технология, 1980, №2, с. 12-14.
22. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В., Волощенко М.В., Суменкова В.В. Показатели получения фторида стронция из апатитового концентрата, Хим. технология, 1980, №4, с. 3-6.
23. Мулярчук И.Ф., Волощенко М.В., Зенькович Е.Г., Суменкова В.В. Получение фторидов редкоземельных элементов из апатитового концентрата, ЖТХ, 1980, 53, №10, с. 2161-2164.
24. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В., Новицкая Г.Н. Получение бифторида калия-аммония при азотнокислотной переработке апатитового концентрата, ЖТХ, 1980, 53, №2, с. 260-264.
25. Мулярчук И.Ф., Гумен В.И., Волощенко М.В. Отримання фториду кальцію при азотнокислотній переробці апатитового концентрату, Вісник КДУ, Хімія, вип. 21, 1980, с. 11-14.
26. Мулярчук И.Ф. Получение химически осажденного мела в процессах комплексной азотнокислотной переработки апатитовых концентратов, Хим. технология, 1981, №2, с. 13-15.
27. Мулярчук И.Ф., Воробьева Н.П., Зарицкий О.И., Тедорович Ю.М., Лапідський Е.М. Поверхня техніко-економічна оцінка переробки апатитових концентратів Чернігівської зони як комплексної сировини, Вісник КДУ, Хімія, вип. 20, 1979, с. 32-35.
28. Мулярчук И.Ф. Новое поколение комплексов по переработке апатитов, Хим. технология, 1981, №3, с. 3-10.

29. Мулярчук И.Ф. Получение бифторида калия из апатитового концентрата, X Укр. респ. конф. по неорг. химии, Симферополь, 1981
30. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В., Гумен В.И., Сидамашвили Ц.А. Неорганические материалы компл. переработки апатитов, X Укр. респ. конф. по неорг. химии, Симферополь, 1981, с. 201
31. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В. Получение кислых фторидов и фтористого водорода из гексафторсилката калия, УИ Всес. симп. по химии неорган. фторидов, тезисы, М., 1981, с.
32. Мулярчук И.Ф., Зирянова Н.П. Выведения процесу сушіння октагідрату гідроксиду стронцію, Вісник КДУ, Хімія, 22, 1981, с. 21-24
33. Кравченко Ю.С., Мулярчук И.Ф., Филиппова Ф.И., Мельников И.В., Исследование процесса кристаллизации капель расплава бесхлорного NPK-удобрения, Хим. технология, 1981, №5, с. 13-16.
34. Мулярчук И.Ф., Волощенко М.В., Олевский В.М., Кабанов Ф.И. Получение для металлургии смеси фторидов P3E, стронция, кальция из апатитового концентрата, ЖТХ, 1981, №11, с. 2389-2392.
35. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В. Разложение гексафторсилката калия растворами карбоната аммония, ЖТХ, 1982, 55, №5, с. 1154-1157.
36. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В., Очевский В.М., Кабанов Ф.И. Совместное выделение стронция и фтора из азотнокислотной вытяжки апатит. концентр., деп. ВИНТИ, №5366-81 деп., ЖТХ, 1982, №5
37. Мулярчук И.Ф., Игнатенко Л.А., Федорук Т.И. Показатели процесса выпаривания бесхлорных NPK-растворов при азотнокислотной переработке апатита, Хим. технология, 1982, №6, с. 45-46.
38. Мулярчук И.Ф., Сидамашвили Ц.А., Гумен В.И. Совместное экстрагирование P3E и кальция трибутилфосфатом из азотнокислотной вытяжки апатита, Вестник КГУ, Химия, 23, 1982, с. 12-15.
39. Воробьева Н.Л., Мулярчук И.Ф., Теодорович Ю.Н., Лапицкий Э.М. и др. Исследование процесса азотнокисл. разложения апатит. концентрата Черниговской зоны, Хим. технол., 1982, №3, с. 19-21
40. Мулярчук И.Ф., Панченко Г.В. Получение фтористого водорода из гексафторсилката калия, Хим. технология, 1983, №2, с. 15-18.
41. Мулярчук И.Ф., Гумен В.И. Получение сульфата и нитрата калия в процессах азотнокислотной переработки апатитов на NPK-удобрения, Хим. технология, 1983, №6, с. 15-18.
42. Мулярчук И.Ф., Олевский В.М., Поляков Н.Н., Гумен В.И. Способ получения растворов нитрата калия, А.с. СССР, №833517, Изв. В.И. №20
43. Мулярчук И.Ф., Сидамашвили Ц.А., Гумен В.И. Получение фосфорной кислоты в процессах комплексной азотнокислотной переработки апатита, Хим. технология, 1984, №2, с. 14-16.

44. Мулярчук І.Ф., Осейкин А.А., Волощенко М.В., Пушкарев Ф.Д., Лапшин В.А., Гумен В.И., Толмачев С.А., Краснюков В.И. Сптыно-промшленне роботи по получению смеси фторидов бария, стронция, кальция, РЗМ, Хим.технология, 1984, №4, с.5-8.
45. Мулярчук І.Ф., Сидамашвіч Ц.А., Коншвевская Г.А. Получение фторида и оксида церия из апатитового концентрата, Вестник КГУ, Химия, вып. 25, 1984, с.21-25.
46. Мулярчук І.Ф., Голуб А.М., Игнатенко Л.А. Получение бесхлорного высококонцентрированного удобрения при азотнокислот.разложении апатита, тезиси конф. "Опыт производства и применен. конц.и комп. мин.удобр.под с-х.культуры", К., 1975, с.92.
47. Мулярчук І.Ф., Гумен В.И. Получение хлорида аммония в комплексе по производству бесхлорного НРК-удобрения, Хим.технология, 1985, №5, с.19-21.
48. Мулярчук І.Ф., Гумен В.И., Голубева И.З. Твердофазные процессы получения криолитов и других комплексных фторидов, Хим.технология, 1986, №4, с.31-33.
49. Мулярчук І.Ф., Вовкотруб Н.Ф., Пушкарев Ф.Д. Безотходная технология получения сульфата калия конверсионным способом, XV Менд. съезд по общей и прикладной химии, Т.2, Минск, Наука и техника, 1993, с.355, реф.551.
50. Мулярчук І.Ф., Ткаченко В.І., Руденко Г.С., Вовкотруб М.П., Городній М.М., Кодак М.Л. Отримання спеціальних НРК_{Mg}-добрих для картоплі, УІ наук.-техн.семінар по фосфору "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорг.сполук"/фосфор України-93/, тези, Львів, 1993, с.52.
51. Мулярчук І.Ф., Вовкотруб М.П., Цапко Т.Г., Марусяк Р.О., Яремчук Б.М. Знехлорення калійних руд Прикарпаття та їх концентратів, Хім.прм.України, 1995, №2, с.69-70.
52. Мулярчук І.Ф., Вовкотруб М.П., Городній М.М., Марусяк Р.О., Яремчук Б.М., Хабєр М.В., Бойко Б.І., Варивсда З.В., Савчук В.І. Спосіб стримання безхлор.сульфат-калійно-магнієв.добрива, Рішення на видачу патенту за заявкою 93006465 від 21.08.93р.
53. Мулярчук І.Ф., Вовкотруб М.П., Городній М.М. Спосіб отримання безхлорного безсіркового НРК-добрива, Рішення на видачу патенту за заявкою №93006711 від 21.08.93 р.
54. Мулярчук І.Ф., Пушкарьов Ф.Д., Вовкотруб М.П., Городній М.М., Недішко В.Л., Зінченко Ю.М. Спосіб отримання сульфату калію, Рішення на видачу патенту за заявкою №94030761 від 20.07.93 р.

Muljarchuk I.F. "The Development of Chemical Complex Technologies by Apatite and Potassium Chloride Processing".

The dissertation is a manuscript and is presented for PhD of technical sciences in speciality 05.17.01. - inorganic substance technology, the National Technic University, (KPI) Kiev, 1996.

Laboratory, experimental, industrial operations were carried out to nitrogen acid decomposition of apatites in the Khibini Mountains and in Ukraine, crystallization of strontium nitrate from the solutions and its processing for carbonate, hydroxide, strontium fluoride as to fluorine settling in the course of apatite decomposition with NPK fertilizers in the aspect of potassium hexafluosilicate and its processing for potassium bifluoride for the production of the complex fluoride of zirconium, titanium, tantalum, aluminium, fluoric hydrogen, by extraction from nitrogen acid extract of apatite of rareland elements by tribotilophosphate with the production of burnished phosphates, oxides of rareland, fluoride of rareland strontium, calcium and also individual oxides and fluorides Ce, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Du, to gupsum settling from extension with potassium sulphate and gupsum processing on chemical settled chalk by potassium carbonates and ammonium, by conversion of crystallized chloride potassium with the sulphate ammonium solution with ammonium chloride sublimation from the reaction compound and its processing for other products, by potassium nitrate crystallization from the extension after gypsum settling with potassium sulphate, for the production of NPK - fertilizer melt in vaporizers and monodixosperal granulation of the melts in turrets with the production of chloriless and sulphurless NRK - fertilizers and also NPK Mg - fertilizers.

The scientific innovation of the technological decisions is acknowledged, the experimental and industrial tests of the mentioned suggestions were carried out according to the state plan of the USSR and Ukraine. The complex is estimated and the initial data for the industrial production for the processing of 250 thousands of apatite per year with the economic effect more than 3 milliard roubles were presented and some processes were introduced with the economic effect in tens millions roubles in the prices of the 80-ies.

The economic potential of apatite increases 5-10 times when used in the complex. The complex is considered to be a necessary element in the new industrial generation of Ukraine.

Мулярчук И.Ф. Разработка технологий химического комплекса по переработке апатитов и хлорида калия.

Диссертация является рукописью и подана на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ, Национальный технический университет /Киевский политехнический институт/, Киев 1996 г.

Выполнен комплекс лабораторных, опытных, опытно-промышленных работ по азотнокислотному разложению апатитов Хибин и Украины, выкристаллизации $\text{Sr}/\text{NO}_3/2$ из растворов и его переработке на SrCO_3 , $\text{Sr}/\text{OH}/2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, SrF_2 ; по осаждению фтора в процессе разложения апатита NPK-удобрением в виде K_2SiF_6 и его переработке на KHF_2 , $2\text{HF} \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$, по использованию бифторидов для получения твердофазным процессом K_2ZrF_6 , K_2TiF_6 , K_2TaF_7 , K_3AlF_6 , получения HF; по экстракционному извлечению из азотнокислотной вытяжки РЗЭ трибутилфосфатом с получением первичных фосфатов, оксидов суммы РЗЭ, получению фторидов РЗЭ и суммы фторидов РЗЭ, Sr, Ca для металлургии, а также индивидуальных оксидов и фторидов Ce, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu экстракционным способом; по осаждению $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из вытяжки сульфатом калия и переработке гипса на химически осажденный мела, CaCO_3 , карбонатами аммония и калия; по конперсии кристаллического KCl раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с отгонкой NH_4Cl из реакционной смеси в газовую фазу и его переработке на другие продукты; по выкристаллизации KNO_3 из растворов после осаждения гипса сульфатом калия; по получению расплава NPK-удобрений, бесхлорных и бессерных, в выпарных аппаратах и их монодисперсным гранулированию в башнях. Научная новизна технических решений признана, оптимизированы и опытно-промышленные испытания технологии и продукции осуществлялись по государственному плану СССР и Украины, выданы данные на промышленное проектирование по переработке 240 тыс. т. апатита в год с расчетным экономическим эффектом более 3 млрд. руб., некоторые процессы и продукты внедрены с экономическим эффектом в десятки млн. руб. - все в ценах 80-х годов. При комплексном использовании экономический потенциал апатита возрастает в 5-10 раз. Комплекс рассматривается как необходимый элемент в промышленности Украины.

КЛЮЧОВІ СЛОВА

Апатити Хібін та України, хлорид калію Білорусі, калійні концентрати Прикарпаття, азотнокислотний розклад апатиту, розклад хлориду калію сульфатом амонію, отримання продуктів стронцію, фтору, рідкісноземельних елементів, кальцію, калію, хлору, безхлорних NPK, NPK-Mg-добрив, фосфорної кислоти.

І. Мулярчук

443234

AB 34.086