

661.635.41

Б-82

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени С. М. КИРОВА

На правах рукописи

Н. В. БОРИСОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ХЛОРИРОВАНИЯ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ
В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ**

(Специальность 05.340
„Технология неорганических веществ“)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МИНСК, 1970

661.635.41

Б-82

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

На правах рукописи



Н. В. БОРИСОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ
ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ

(Специальность 05.340 Технология
неорганических веществ)

2292 ар

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Минск, 1970 год

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте
им.С.М.Кирова на кафедре технологии неорганических веществ
и минеральных удобрений

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

доктор технических наук, профессор ПЕЧКОВСКИЙ В.В.
кандидат технических наук, доцент ТЕТЕРЕВКОВ А.И.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук, профессор МОРОЗОВ И.С.
кандидат технических наук, ст.науч.сотрудник, НАУРИТС А.А.

Ведущее предприятие: институт "ЛЕННИИТИПРОХИМ"

Автореферат разослан " 7 " мая 1970 г.

Защита состоится " 10 " июня 1970 г.

на заседании Ученого Совета Белорусского технологического
института им.С.М.Кирова, г.Минск, ул.Свердлова, 13-а, корп.4,
аудитория 220.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ваши отзывы и замечания по автореферату просим направлять
в двух экземплярах с заверенными подписями по адресу Ученого
Совета.

Ученый секретарь Совета,
доцент, кандидат техн.наук



И.М. ПЛЕХОВ

В в е д е н и е

Хлориды фосфора являются дефицитными продуктами и находят широкое применение в производстве различных ядохимикатов, пластмасс, лекарственных веществ и для ввода фосфора в органические соединения. Галогениды фосфора используют также в производстве неорганических полимеров, инсектицидов, клеев и огнестойких пропиток для тканей. Ежегодное растущее потребление хлоридов фосфора требует соответствующих затрат элементарного фосфора на их производство.

Прогноз потребности в фосфатном сырье на ближайшие десять лет показывает существенный небаланс между производством фосфоросодержащих соединений и возможностью обеспечения промышленности сырьем.

Почти все фосфатное сырье, за исключением апатитов Кольского полуострова, трудно обогатимо, а их кислотная переработка приводит к дальнейшему уменьшению полезного компонента.

Существенным вкладом в расширение применения способов переработки природных фосфатов может явиться новый метод хлорирования фосфатов в среде расплавленных хлоридов. Этот способ позволит получать хлориды фосфора без затрат элементарного фосфора, стоимость которого остается пока довольно высокой.

В настоящее время технология производства хлоридов фосфора основывается исключительно на хлорировании элементарного фосфора с получением на первой стадии трихлорида фосфора, который

4

затем хлорируется либо до пентахлорида, либо окисляется кислородом до хлорокиси фосфора.

Все известные способы получения хлоридов фосфора путем хлорирования фосфатов в твердофазной системе из-за многочисленных недостатков не нашли промышленного применения.

Проведение процесса хлорирования фосфатов в жидкофазной системе исключает ряд существенных недостатков вышеописанного способа и делает получение хлоридов фосфора из природных фосфатов вполне реальным. Хлориды фосфора, полученные по предлагаемой технологической схеме, могут быть использованы в органической синтезе, либо переработаны на пятиокись фосфора, фосфорную кислоту или метафосфаты щелочных металлов.

Отсутствие данных о кинетике и механизме хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов не позволяет обоснованно выбрать нормы технологического режима. С целью устранения этого пробела в данной работе были проведены исследования кинетики и механизма хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов. В диссертации приводятся результаты исследования по хлорированию фосфатов кальция в расплаве щелочных и щелочноземельных металлов в зависимости от физико-химических свойств расплава, температуры, скорости подачи хлора и других факторов, определяющих ведение технологического процесса.

На основании полученных результатов исследования выдвигается новая схема химизма хлорирования фосфатов кальция в расплаве хлоридов и предлагается принципиально новая технологическая схема получения хлоридов фосфора.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка используемой литературы и приложения с основными экспериментальными данными.

Первая глава содержит обзор литературы (200 наименований) по вопросам исследования хлорирования фосфатов, растворимости окислов, минералов и газообразных веществ в расплаве хлоридов. Проанализированы известные схемы химизма хлорирования фосфатов.

Вторая глава посвящена исследованию растворимости фосфатов кальция в расплаве хлоридов. Установлено, что при растворении фосфатов кальция в расплаве хлоридов электропроводность системы изменяется за счет появления новых веществ, образующихся в результате обменных реакций между растворяемым веществом и расплавленными хлоридами. Методами химического и рентгенофазового анализов и инфракрасной спектроскопии установлен состав продуктов взаимодействия фосфатов с хлоридами. При растворении трикальцийфосфата и гидроксилapatита в расплаве хлоридов натрия и кальция образуются хлорapatит, ренанит и хлорapatит, хлорсподуозит соответственно.

Количественная оценка растворимости фосфатов в расплаве хлоридов представлена в табл. I. Растворимость фосфатов в расплаве NaCl в интервале температур $1123 - 1273^\circ\text{K}$ с ростом температуры увеличивается, а склонность к обменным реакциям уменьшается. По экспериментальным данным подсчитаны кажущиеся теплоты растворения фосфатов в расплаве хлоридов.

Для суждения о форме нахождения растворенного фосфата в расплаве хлоридов было проведено криоскопическое исследование, в результате которого было определено, что растворяющиеся в расплаве фосфаты кальция диссоциируют, образуя новые координационные ионы.

Для изучения механизма и кинетики хлорирования фосфатов важно знать скорость растворения их в расплаве. С этой целью

Т а б л и ц а I

Растворимость фосфатов кальция в расплаве хлоридов при различных температурах

Хлориды	Температура, °К	Растворимость фосфатов, % вес (в пересчете на P ₂ O ₅)					Апатитовый концентрат
		Са ₃ (PO ₄) ₂	Са ₅ (PO ₄) ₃ OH	Са ₅ (PO ₄) ₃ F	Кингисепская фосфоритная мука	Мзрдуская фосфоритная мука	
NaCl	1123	0,148	0,124	0,079	0,060	-	0,120
	1173	0,166	0,152	0,160	0,128	-	0,128
	1223	0,186	0,226	0,177	0,157	-	0,166
	1273	0,271	0,358	0,193	0,181	-	0,245
CaCl ₂	1123	1,780	1,620	1,710	1,850	1,930	1,620
	1173	2,000	-	1,800	2,250	2,200	1,940

была исследована скорость растворения чистых и природных фосфатов в расплаве CaCl_2 . Определено, что скорость растворения фосфатов возрастает в ряду: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 < \text{апатитовый концентрат} < \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} < \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и подчиняется уравнению диффузионной кинетики (отклонение экспериментальных данных от расчетных составляет $\pm 10\%$).

Исследовано влияние состава расплава в системе $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ на растворимость апатитового концентрата (АК) при 1123°K , которая увеличивается с ростом концентрации CaCl_2 в расплаве.

В третьей главе рассматриваются результаты исследования хлорирования фосфатов в зависимости от физико-химических свойств расплава, температуры, скорости подачи хлора, поверхности восстановителя, концентрации фосфата и глубины барботажа.

Изучение процесса хлорирования фосфатов в смеси хлоридов натрия, калия и кальция представляет особый интерес, поскольку позволяет проследить влияние физико-химических свойств расплава и растворимости фосфата на скорость хлорирования.

Исследование влияния состава расплава на хлорирование АК в системах $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ и $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ проводили при температуре 1123°K и объемной скорости хлора 8,4 л/час.

Из рис. I видно, что все показатели процесса хлорирования апатитового концентрата в системе $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ с увеличением содержания CaCl_2 в расплаве до 70% снижаются (кривые X, η и J). Интенсивность процесса определяется скоростью диффузионных процессов в расплаве, которая в первом приближении обратно пропорциональна вязкости и поверхностному натяжению расплава. В исследуемых системах вязкость и поверхностное натяжение увеличиваются с ростом концентрации хлористого кальция в расплаве. При со-

держании CaCl_2 в расплаве свыше 70% наблюдается заметное повышение скорости процесса. Подъем интенсивности процесса можно объяснить повышенной растворимостью фосфата (см. рис. I).

В расплаве $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ скорость процесса хлорирования АК с ростом содержания хлористого кальция в расплаве монотонно понижается. По абсолютной величине приведенная интенсивность хлорирования в системе $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ несколько выше, чем в системе $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$. Это обстоятельство можно объяснить повышенной растворимостью хлора в расплаве и меньшими значениями вязкости и поверхностного натяжения данной системы (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Физико-химические свойства хлоридов и приведенная интенсивность хлорирования

Х л о р и д ы	KCl	NaCl	CaCl_2
Поверхностное натяжение σ , эрг/см ²	95,8	113,8	152
Вязкость μ , пуаз	0,0121	0,0149	0,0449
Растворимость АК при 1123°K, % вес P_2O_5	0,05	0,12	1,62
Приведенная скорость хлорирования АК при 1123°K, сек ⁻¹ · 10 ⁶	0,627	0,219	0,112
$\sigma \cdot \mu$	1,16	1,71	6,82
Растворимость хлора, % вес · 10 ³	5,03	1,16	2,20

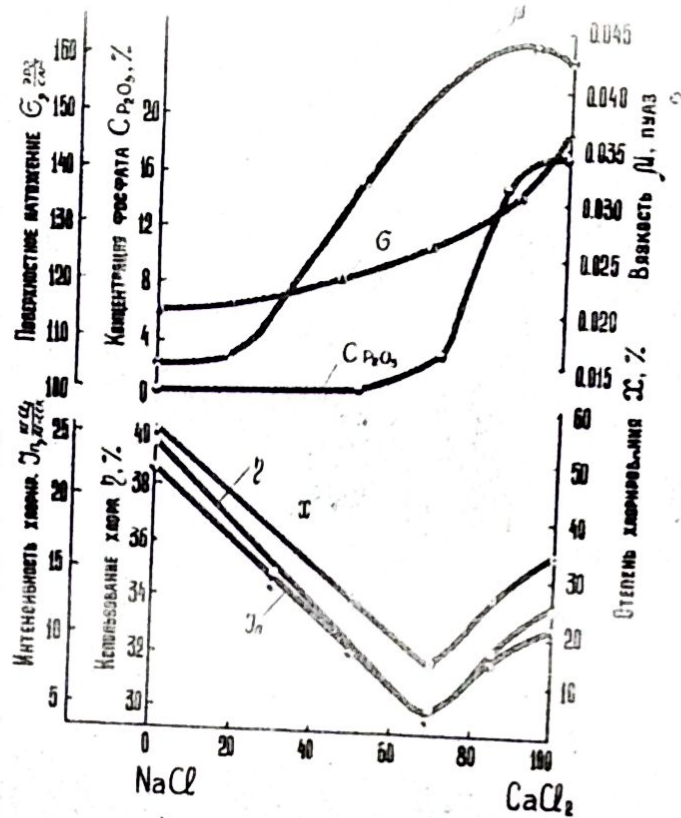


Рис. I. Зависимость показателей процесса от физико-химических свойств расплава

- G - поверхностное натяжение, эрг/см²;
- $C_{P_2O_5}$ - растворимость фосфата в пересчете на P_2O_5 , % вес;
- η - вязкость расплава, пуаз;
- J_n - приведенная интенсивность хлорирования;
- z - степень использования хлора, %;
- z - степень хлорирования фосфатов, % вес.

При изучении влияния температуры на хлорирование апатитового концентрата в эквимолекулярной смеси хлоридов натрия и кальция было установлено, что повышение температуры от 973 до 1273°K несколько увеличивает интенсивность процесса. Но осуществление процесса при высоких температурах сопровождается интенсивным испарением хлоридов, что повлечет за собой определенные осложнения, связанные с разрушением аппаратуры и очисткой хлоридов фосфора от примесей. Поэтому хлорирование фосфатов в расплаве хлоридов целесообразно вести при минимально достаточных температурах.

По графику в координатах $\lg V_n - 1/T$ была найдена кажущаяся энергия активации процесса хлорирования, которая составляет величину 14500 дж/моль. Низкое значение величины кажущейся энергии активации указывает, что стадией, лимитирующей скорость процесса в целом, является диффузия реагентов в расплаве.

Зависимость скорости процесса хлорирования от концентрации фосфатов в расплаве определяли по изменению содержания пятиоксида фосфора от продолжительности хлорирования. При хлорировании фосфатов концентрация растворимых в расплаве фосфатов вначале резко возрастает, достигает максимума и затем монотонно убывает. Содержание хлористого кальция, образующегося в результате реакции, также в начале процесса возрастает и по мере хлорирования фосфатов достигает постоянной величины, близкой к общему содержанию кальция в расплаве. Максимальное содержание пятиоксида фосфора в расплаве соответствует полному растворению фосфатов. Выделения хлоридов фосфора при этом практически не наблюдается.

Методом восходящей бумажной хроматографии было установлено,

что растворенные в расплаве фосфаты находятся в виде пиро-, мета-, триполи- и различных сложных полифосфатов, которые образуются при хлорировании исходного ортофосфата. Известно, что растворимость полифосфатов значительно выше ортофосфата в расплаве хлоридов. Интенсивность хлорирования фосфатов пропорциональна концентрации их в расплаве.

Значительное влияние на скорость процесса хлорирования оказывает количество и величина частиц угля в суспензии. Уголь в расплаве хлоридов не растворяется, поэтому хлорирование фосфата проходит на его поверхности. Фосфат кальция без твердого углеродистого восстановителя практически не хлорируется.

По графику $\lg J_n - \lg S$ было найдено, что скорость образования хлоридов фосфора пропорциональна поверхности восстановителя.

Скорость подачи хлора в процессе хлорирования окислов играет важную роль, определяя интенсивность процесса и использование хлора. Это объясняется как увеличением поверхности фаз газ-расплав, так и усиленным перемешиванием расплава газом, что улучшает массопередачу.

Обработкой экспериментальных данных по влиянию объемной скорости хлора на хлорирование АК нашли, что интенсивность процесса пропорциональна скорости подачи хлора в степени 0,18. Такое незначительное влияние объемной скорости хлора на процесс можно объяснить тем, что хлорирование фосфатов кальция протекает в диффузионной области. Лимитирующими факторами являются скорость диффузии хлора через слой расплава к восстановителю и поверхность угля, сорбирующая хлор.

Для получения некоторых данных о влиянии гидродинамических

условий на массопередачу при хлорировании фосфатов в расплаве было проведено исследование по влиянию глубины барботажа на показатели процесса.

Зависимость $\lg J_2 - \lg \left(\frac{H}{d}\right)$ является линейной, а тангенс угла наклона прямой в среднем равен $-1,15$.

Учитывая все результаты исследования по влиянию концентрации фосфата, поверхности восстановителя, скорости подачи хлора и глубины барботажа на скорость хлорирования апатитового концентрата в расплаве хлоридов, интенсивность процесса можно выразить в виде следующего уравнения:

$$\frac{J_2 d^2}{D} = K \left(\frac{\mu V}{\sigma}\right)^{0,18} \left(\frac{H}{d}\right)^{-1,15} (S \rho d) \bar{C}_{P_2O_5} \quad (I)$$

где J_2 — интенсивность процесса хлорирования; $\text{кг Cl}_2 / \text{кг} \cdot \text{сек}$

D — коэффициент диффузии хлора в расплаве, $\text{м}^2 / \text{сек}$;

K — коэффициент пропорциональности;

σ — поверхностное натяжение расплава, $\text{н} / \text{м}^2$;

μ — вязкость расплава, $\text{н} / \text{м} \cdot \text{сек}$;

V — линейная скорость газа, $\text{м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{сек}$;

$\bar{C}_{P_2O_5}$ — средняя концентрация P_2O_5 в расплаве, $\text{кг} / \text{кг}$;

H — глубина барботажа, м ;

d — диаметр хлоратора, м ;

S — поверхность углеродистого восстановителя, $\text{м}^2 / \text{кг}$ расплава;

ρ — плотность расплава, $\text{кг} / \text{м}^3$.

Поскольку исследования проводились в неодинаковых условиях, то экспериментальные данные были объединены (по сходимости условий) в отдельные группы. Коэффициенты пропорциональности и массопередачи для каждой группы были рассчитаны по уравнению

(I) и усреднены методом математической статистики. Среднеквадратичное отклонение коэффициента массопередачи (из всех групп), полученного экспериментальным путем, от расчетного, не превышает $\pm 5,42$ кг Cl_2 / кг расплава сек $\frac{кг}{кг}$. Средняя ошибка экспериментальных данных от расчетных составляет 19,0, а максимальная 31%.

С целью имитирования процесса хлорирования в промышленных условиях, а также проверки влияния загрузки фосфата, скорости подачи хлора и поверхности угля была проведена специальная серия опытов. В расплавленный хлористый кальций через каждые 30 минут вносили определенное количество фосфата и угля и вели процесс в течение 5-6 часов. В качестве восстановителя использовали активированные угли марок КАД и БАУ с величиной частиц + 0,25-1,0 мм. Результаты исследования изображены на рис. 2. В начальный период (30-90 минут) происходит интенсивное хлорирование АК с образованием хлористого кальция и различных полифосфатов. После превращения исходного ортофосфата в полифосфаты наблюдается интенсивное выделение хлоридов фосфора в газовую фазу. Постоянство содержания фосфатов в расплаве свидетельствует о полном превращении загружаемого АК за 30 минут (время между загрузками) в хлориды кальция и фосфора. Увеличение концентрации фосфатов в расплаве, свидетельствующее о снижении скорости хлорирования их, вызвано, по-видимому, уменьшением химической активности восстановителя. В опыте 3 (рис. 2, кривая 3) концентрация фосфатов в расплаве непрерывно возрастала вследствие того, что скорость загрузки апатитового концентрата была больше скорости его хлорирования и происходило накопление фосфатов.

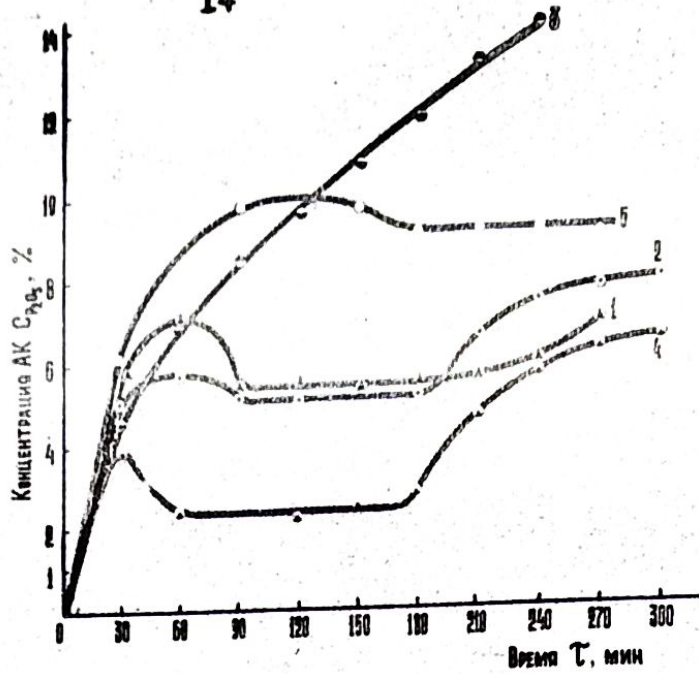


Рис. 2. Непрерывное хлорирование апатитового концентрата в расплаве CaCl_2
 1 - 5 - номера опытов.

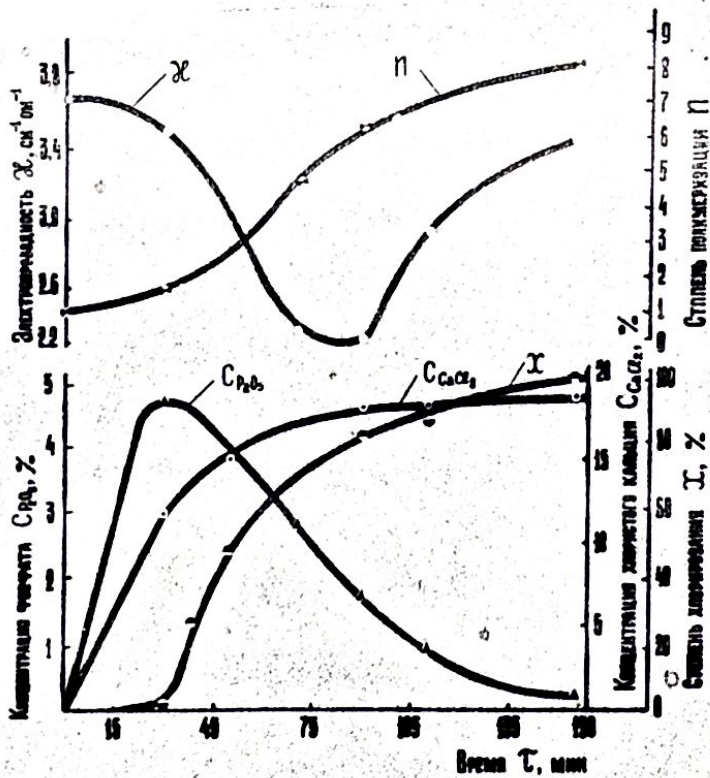


Рис. 4. Изменение состава и свойств системы $\text{NaCl} - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ от продолжительности хлорирования.

χ и η - степень хлорирования и полимеризации фосфатов соответственно

Особый интерес представляет тот факт, что поверхностная активность восстановителя (J_s) в различных опытах изменяется незначительно. Активность углеродистого восстановителя определяли по уравнению:

$$J_s = \pi r^2 \alpha_2 / S \tau, \text{ кг } Cl_2 / M^2 \text{ сек} \quad (\text{II})$$

Поверхностная активность восстановителя практически не зависит от расхода хлора и содержания фосфатов, а зависит в основном от величины поверхности контакта уголь-расплав. При достаточно развитой поверхности угля процесс протекает с большой интенсивностью и высоким использованием хлора. Используя предельную величину J_s , получим формулу для расчета оптимального расхода хлора по количеству восстановителя в суспензии:

$$G_{Cl_2} = J_s \frac{6M}{\rho d_0 \eta}, \text{ кг } Cl_2 / \text{сек} \quad (\text{III})$$

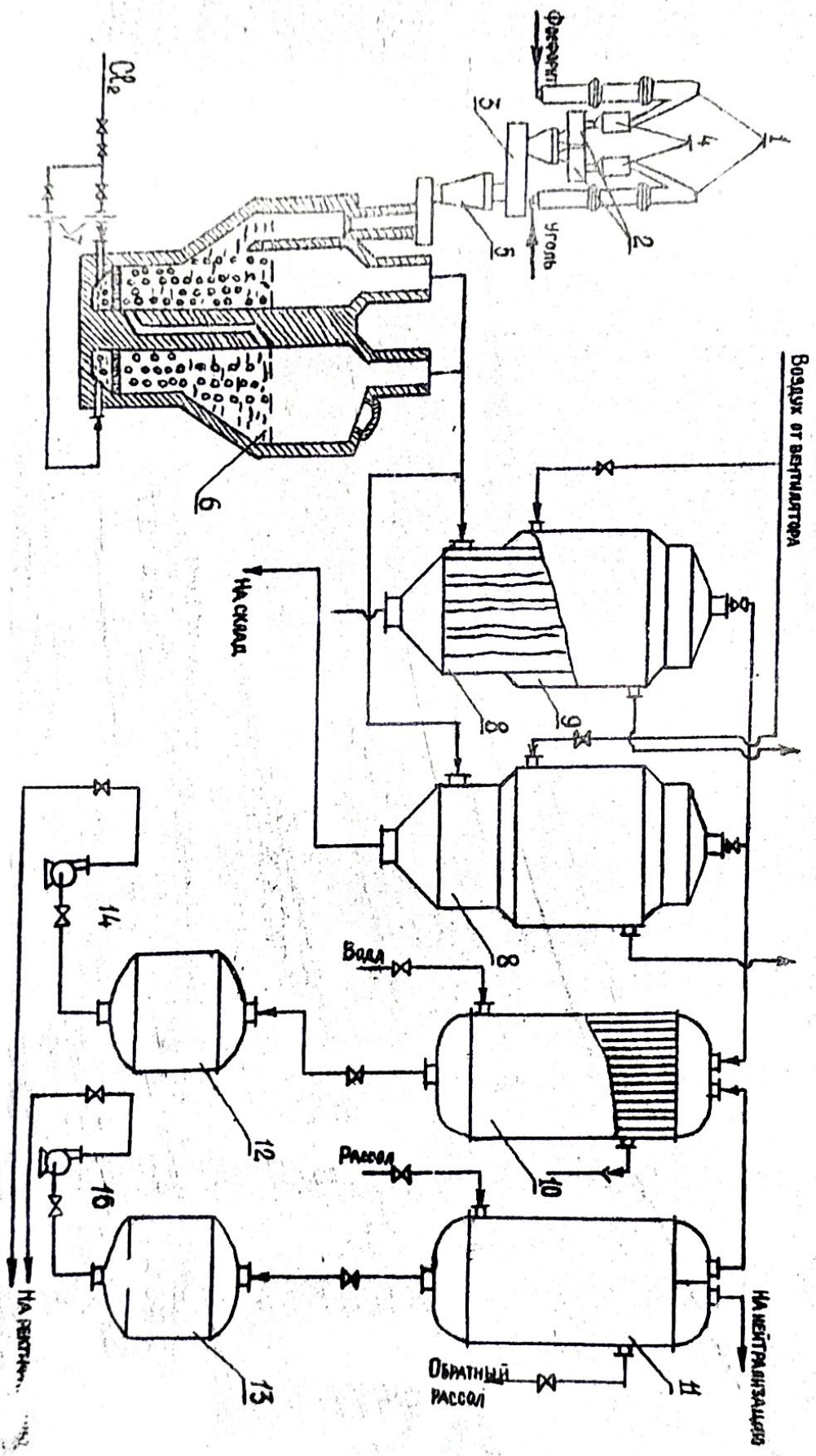
где M — количество угля в суспензии, кг;
 d_0 — средняя величина частиц угля, м;
 η — степень использования хлора.

По удельному расходу хлора на полное хлорирование одного килограмма АК можно определить допустимый расход хлорируемого фосфата:

$$G_{\text{ф}} = J_s \frac{6M}{\rho d_0 G_{Cl_2}}, \text{ кг фосфата/сек.} \quad (\text{IV})$$

На основании всей совокупности полученных экспериментальных данных предлагается принципиальная технологическая схема получения хлоридов фосфора путем хлорирования природных фосфатов в расплаве хлоридов (см. рис. 3). Проведение процесса в расплаве хлоридов обеспечит достаточную скорость хлорирования и

Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения хлоридов фосфора из природных фосфатов.



высокую степень использования хлора, а также позволит перерабатывать сырье с любыми содержанием пятиоксида фосфора и различного гранулометрического состава. В качестве восстановителя могут быть использованы многие углеродистые материалы: металлургический кокс, антрацит и другие. Рационально использовать отработанный уголь марки КАД, являющийся (из-за механического истирания) отходом Подной промышленности, который в настоящее время не используется.

Предлагаемая технологическая схема предусматривает двухкамерный хлоратор (с камерами основного хлорирования и дохлорирования) для хлорирования фосфатов в расплаве, рукавные (или солевые) фильтры для очистки хлоридов фосфора от хлоридов алюминия и железа и холодильники, обеспечивающие полную конденсацию хлороксида и трихлорида фосфора.

Продукты хлорирования, полученные по предлагаемой технологической схеме, могут быть использованы в органическом синтезе либо переработаны на другие фосфорные соединения.

Хлористый кальций, образующийся в процессе хлорирования, предполагается использовать в строительной промышленности или переработать методом окисления на окись кальция и молекулярный хлор.

В четвертой главе представлены результаты исследования механизма хлорирования фосфатов кальция в расплаве хлоридов.

Литературные данные по механизму хлорирования фосфатов противоречивы и не позволяют выбрать единую схему, которая отображала бы истинный механизм процесса. Благодаря применению целого комплекса физико-химических методов анализа в работе решается ряд узловых вопросов по химическому превращению фос-

Б-ка БТИ № 1 С. М. Карова
г. Минск, Свердлова, 13

2292 ар.

фатов при их хлорировании.

Для исследования состава расплава при хлорировании фосфатов измеряли электропроводность системы перед каждым отбором пробы (кварцевым фильтрующим пробоотборником) на анализ. Наличие различных конденсированных фосфатов устанавливали методами восходящей бумажной хроматографии, ИК-спектроскопии, а также путем окисления кислородом воздуха полифосфатов, содержащихся в закаленных образцах расплава. По содержанию фосфата в образце и количеству выделившегося хлора рассчитывали среднее число атомов фосфора в молекуле фосфата (степень конденсации $-n$).

В процессе хлорирования степень конденсации фосфатов увеличивается и достигает максимального значения в конце опыта (рис.4, кривая n).

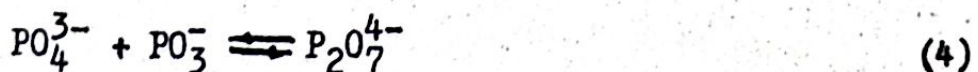
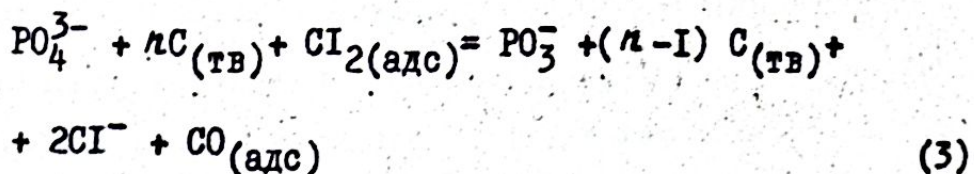
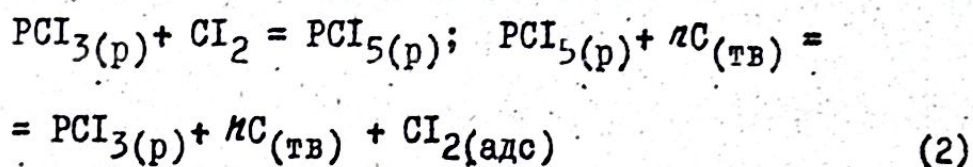
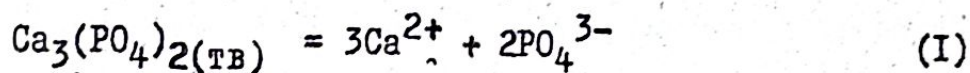
Электропроводность по мере хлорирования фосфата значительно снижается, достигает минимального значения через 90 минут от начала опыта и затем вновь возрастает. Минимум электропроводности не совпадает с максимальным содержанием фосфатов в расплаве, что объясняется зависимостью электропроводности не только от концентрации, но и от состава фосфатов в расплаве (рис.4, кривая σ). В начале опыта увеличивается концентрация фосфатов и степень их конденсации и электропроводность расплава снижается. В конце опыта степень конденсации увеличивается незначительно, а концентрация фосфатов в расплаве в целом снижается, вследствие чего электропроводность системы возрастает. Используемые методы подтверждают одну особенность: при хлорировании ортофосфат кальция превращается в более сложные полимерные формы фосфата.

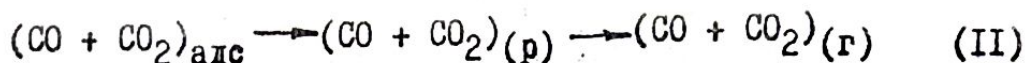
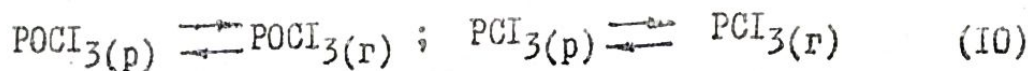
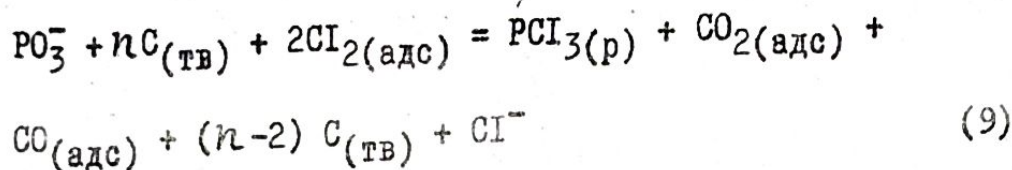
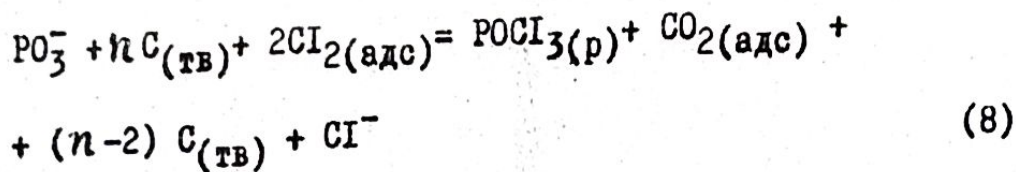
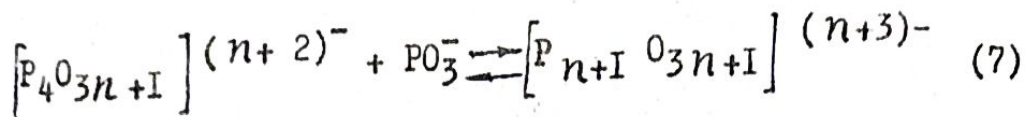
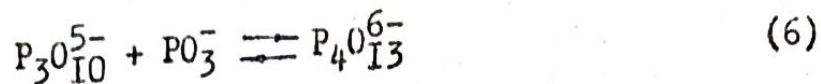
Для идентификации конденсированных форм фосфатов, образу-

щихся при хлорировании ортофосфата кальция, использовали восходящую бумажную хроматографию. Закаленные пробы плава отмывали от хлоридов, а нерастворимые в воде фосфаты кальция переродили в водорастворимые соли с помощью катионита в натриевой форме. Результаты хроматографического анализа также свидетельствуют о усложнении полифосфатов по мере хлорирования исходного ортофосфата. Полученные ИК-спектры исследуемых образцов находятся в хорошем соответствии с результатами хроматографического анализа.

Таким образом, все экспериментальные данные подтверждают образование конденсированных фосфатов при хлорировании ортофосфата кальция в присутствии твердого углеродистого восстановителя.

С учетом всей совокупности полученных данных основные стадии процесса хлорирования фосфатов можно представить следующим образом:





Существенным моментом предлагаемого химизма хлорирования фосфатов является впервые доказанное образование пиро-, мета- и более сложных конденсированных фосфатов, как промежуточных продуктов.

В ы в о д ы

I. Изучено взаимодействие фосфатов кальция с расплавом хлоридов методами измерения электропроводности, химического и рентгенофлуоресцентного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

Установлено, что растворение фосфатов кальция в расплаве хлоридов натрия сопровождается обменными реакциями в результате которых образуются гидроксиды натрия, хлориды и фосфаты

нит, в расплаве хлористого кальция - образованием хлорсодержащих фосфатов: хлорапатита и хлорподизита.

2. Определена растворимость фосфатов кальция в расплаве хлористого натрия в интервале температур $1123-1273^{\circ}\text{K}$ и в расплаве хлористого кальция при 1123 и 1173°K .

3. Криоскопическим исследованием найдено, что фосфаты при растворении диссоциируют, образуя новые координации ионов.

4. Изучена кинетика растворения фосфатов в расплаве хлористого кальция. Скорость растворения при 1123°K возрастает в ряду: трикальций фосфат < апатитовый концентрат < фторапатит < гидроксилapatит и подчиняется уравнению диффузионной кинетики.

5. Изучено влияние состава расплава в системах $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ и $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ на интенсивность хлорирования апатитового концентрата. С увеличением концентрации хлористого кальция в расплаве до 70% в системе $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ показатели процесса хлорирования снижаются за счет увеличения вязкости и поверхностного натяжения расплава, с дальнейшим увеличением содержания CaCl_2 интенсивность процесса возрастает, что обусловлено увеличением растворимости фосфата. Показатели процесса хлорирования апатитового концентрата в системе $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ с ростом концентрации хлористого кальция в расплаве монотонно понижаются за счет повышения поверхностного натяжения и вязкости расплава.

6. Исследование хлорирования фосфатов показало, что интенсивность процесса пропорциональна поверхности восстановителя, концентрации фосфата и несколько увеличивается с температурой. Факторами, лимитирующими скорость процесса, являются поверх-

ность угля и скорость диффузии хлора через слой расплава к поверхности угля. Кажущаяся энергия активации скорости образования хлоридов фосфора найдена равной 14500 дж/моль.

7. Предложено уравнение, описывающее зависимость коэффициента массопередачи от различных факторов при хлорировании фосфатов в расплаве хлоридов.

8. Получены эмпирические уравнения для расчета оптимального расхода хлора и фосфата по количеству угля в суспензии.

9. На основании всей совокупности экспериментальных данных, полученных в результате исследования химическим анализом, методами электропроводности, ИК-спектроскопии и восходящей бумажной хроматографии, а также путем окисления промежуточных проб плава кислородом воздуха, выдвигается новый химизм хлорирования фосфатов кальция в расплавленных хлоридах.

Фосфат кальция при хлорировании в расплаве хлоридов в присутствии углеродистого восстановителя претерпевает ряд химических превращений: орто- → мета- → пиро- → триполи- → тетраполи- → сложные поли- и метафосфаты → хлориды фосфора.

10. Предложена принципиальная технологическая схема получения хлоридов фосфора путем хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов.

Основное содержание диссертации
изложено в следующих работах:

1. Л.Н.Щегроз, В.В.Печковский, Н.В.Борисова. О процессе и продуктах дегидратации ортофосфорной кислоты. - "Доклады АН БССР", II, № 9, 816-818 (1967).

2. А.И.Тетеревков, В.В.Печковский, Н.В.Борисова. Взаимодействие фосфатов с расплавленными хлоридами. - "Тезисы докла-

дов VI Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, 8-9. Тбилиси, 1968 г.

3. А.И.Тетеревков, Н.В.Борисова. Хлорирование апатитового концентрата в расплаве $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$. Материалы научно-технической конференции по итогам научных работ 1968 года, 137-199, БТИ им.С.М.Кирова, Минск, 1969.

4. А.И.Тетеревков, В.В.Печковский, Н.В.Борисова. Исследования кинетики процесса хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов. Известия Академии наук БССР, серия химических наук, № 3, 54-58 (1969).

5. А.И.Тетеревков, В.В.Печковский, Н.В.Борисова. Взаимодействие фосфатов с хлористым кальцием. Известия Академии наук БССР, серия химических наук, № 5, 54-59 (1969).

6. А.И.Тетеревков, В.В.Печковский, Н.В.Борисова. Особенности химизма хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов. Доклады Академии наук СССР, 183, № 5, 1069-1073 (1969).

7. А.И.Тетеревков, В.В.Печковский, Н.В.Борисова, В.В.Юрченко. Взаимодействие фосфатов с расплавленными хлоридами. Общая и прикладная химия, 2, № 2 (1969).

8. Н.В.Борисова, А.И.Тетеревков. Хлорирование апатитового концентрата в расплаве $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$. Известия Академии наук БССР, серия химических наук, № 4 (1970) (принята в печать).

9. А.И.Тетеревков, В.В.Печковский, Н.В.Борисова. Непрерывное хлорирование апатитового концентрата в расплаве хлористого кальция. Известия ВУЗов, химия и химическая технология (принята в печать).

10. А.И.Тетеревков, Н.В.Борисова. О растворимости фосфатов в расплаве хлоридов. Журнал прикладной химии (принята в печать).

II. А.И.Тетеревков, В.В.Печковский, Н.В.Борисова. Исследования химизма хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов. Журнал прикладной химии (принята в печать).

Материалы диссертации доложены на VI Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Тбилиси, 1968 г.), на НТС алюминио-магниевого института (ВАМИ, Ленинград, 1969 г.), а также на научно-технических конференциях Белорусского технологического института им.С.М.Кирова в апреле 1968 и 1969 г.г.

АТ 03104 зак. 24 тир. 150 экз. 30.4.1970 г.

БТИ им. С.М.Кирова г. Минск, Свердлова, 13.