

661.183.9

с-с8

Министерство высшего и среднего специального образования БССР

Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова

На правах рукописи

661.183.5

А.Л.Софронов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА  
ПРОЦЕСС ХЛОРИРОВАНИЯ  
МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДОВ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук,  
профессор Печковский В.В.

Минск - 1966

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ Пермского политехнического института.

Защита диссертации намечена на .....1967г.

Дата рассылки автореферата .....1966г.

Замечания и отзывы по данной работе просим направлять по адресу:  
БССР, г.Минск, Свердлова,13, Белорусский технологический институт им. Кирова.

В настоящее время в промышленности цветных и редких металлов получил широкое распространение хлорный метод переработки руд и концентратов. Преимущества этого метода заключаются в относительной простоте технологии ческих схем, возможности комплексного использования сырья, а также селективного извлечения из руд тех или иных компонентов.

Одной из разновидностей этого метода является хлорирование руд в среде расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, что в ряде случаев позволяет значительно интенсифицировать процесс по сравнению с проведением его в твердой фазе.

Изучению хлорирования окислов и руд в расплаве хлоридов посвящено значительное количество исследований.

Однако, анализ литературных данных показал, что и в настоящее время нет четкого представления о механизме этого процесса, о характере влияния жидкой фазы на интенсивность хлорирования.

О роли расплава в процессе хлорирования существует несколько мнений, основные из которых следующие:

1. Расплав рассматривается как растворитель катализатора - переносчика хлора. Таким катализатором может быть хлорид металла высшей валентности, термодинамически неустойчивый при условиях проведения процесса, но образующий с веществом расплава нелетучие комплексные соединения.

Эта точка зрения экспериментально доказана, но не раскрывает механизма процесса в случае отсутствия в расплаве соединений, каталитически ускоряющих реакцию хлорирования.

2. Расплав является абсорбентом хлора.

Следует отметить, что растворимость хлора в расплавленных солях чрезвычайно мала, вследствие чего хлорирование растворенным хлором должно предполагать достаточно высокую скорость его растворения. Кроме того, в про-

тиволожность данному положению, существует мнение о возможности хлорирования не растворенным, а газообразным хлором, основанное на сравнении скоростей хлорирования и растворения хлора.

3. Хлорированию подвергается растворенный в расплаве реагент.

Это положение носит предположительный характер и не подтверждено экспериментальными данными, хотя, повидимому, наиболее правильно отображает сущность процесса. В связи с этим, определенный интерес может представить более глубокое исследование влияния расплавленной среды на хлорирование минеральных руд, которое позволило бы выяснить роль растворимости твердых реагентов в расплаве и установить общие закономерности, присущие данному процессу.

В настоящей работе проведено исследование хлорирования фосфата кальция, фосфорсодержащих минералов, а также сульфатов кальция и бария в среде расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Выбор объектов исследования обусловлен следующими соображениями.

При хлорировании фосфорсодержащих минералов возможно получение хлорпроизводных фосфора, которые находят достаточно широкое применение в производстве инсектицидов, в фармацевтической промышленности и при производстве пластмасс. Промышленное получение хлоридов фосфора осуществляют посредством хлорирования элементарного фосфора, что обуславливает их высокую стоимость. В связи с этим значительный интерес приобретает разработка методов получения хлоридов фосфора непосредственно из фосфорсодержащего сырья, минуя стадию производства элементарного фосфора.

Из известных способов получения хлорпроизводных фосфора посредством переработки фосфатных минералов наибольшего внимания заслуживает метод хлорирования фосфата кальция элементарным хлором в присутствии восстановителя, который обеспечивает достаточную интенсивность процесса при сравнительно невысоких температурах.

Применение хлорного метода для переработки баритовых руд позволит получать серусодержащие соединения и хлористый барий, промышленные способы производства которого обладают в настоящее время рядом существенных недостатков.

Исследование хлорирования сульфата кальция целесообразно с целью определения условий селективного хлорирования полиметаллических руд, содержащих примеси гипса.

На основании вышеизложенного целью настоящей работы явилось исследование возможности осуществления хлорирования фосфорсодержащих соединений и сульфатов кальция и бария в среде расплавленных хлоридов, получение экспериментальных данных, раскрывающих механизм хлорирования данных соединений в расплаве, определение оптимальных условий ведения процесса и выяснение путей возможной его интенсификации.

Хлорирование фосфорсодержащих соединений и сульфатов производили в среде расплавленных хлоридов калия, натрия, кальция и бария. Охлажденный плав после опытов анализировали на содержание в нем пятиоксида фосфора и иона  $SO_4$  по общепринятым методикам. Для определения состава газообразных продуктов реакций использовали метод инфракрасной спектроскопии. Анализы проводили на спектрометрах ИКС-12 и ИКС-14. Термографический анализ проводили с помощью пирометра Курнакова ПК-52 при скорости нагрева образцов  $10^{\circ}$  в минуту. Рентгеноструктурные анализы проводили на установке УРС-70 в камерах РКД или РКУ методом порошков.

## 1. Хлорирование фосфорсодержащих соединений.

### а/ хлорирование ортофосфата кальция.

Исследование процесса хлорирования фосфата кальция в присутствии восстановителя в твердой фазе показало, что увеличение степени хлорирования происходит при повышении температуры только до определенной величины  $700^{\circ}$ , а за-

тем /в некотором интервале температур/ рост ее практически полностью прекращается. В то же время, при осуществлении хлорирования при температурах, превышающих точку плавления хлористого кальция, наблюдается резкое увеличение степени хлорирования. Подобная зависимость может быть объяснена образованием на поверхности частиц фосфата плотной пленки из хлористого кальция, замедляющей диффузию хлора к реагенту; причем по достижении определенной температуры /в данном случае  $700^{\circ}$ / стадия диффузии становится лимитирующей в суммарном процессе. Дальнейшее повышение температуры /выше  $700^{\circ}$ / приводит к плавлению хлористого кальция и образованию жидкой фазы, которая оказывает соответствующее влияние на ход процесса.

Для выяснения роли жидкой фазы в данном процессе проведено исследование хлорирования фосфата кальция в среде расплавленных хлоридов калия, натрия и кальция. Полученные результаты показали, что степень хлорирования /за определенный промежуток времени/ существенно увеличивается после предварительного перемешивания расплава с помещенной в него навеской фосфата. Это позволило предположить, что процесс хлорирования фосфата кальция осуществляется в основном в жидкой фазе, а взаимодействие с хлором нерастворенных частиц фосфата либо совсем не идет, либо идет настолько медленно, что существенного влияния на ход суммарного процесса не оказывает. В таком случае скорость хлорирования, при прочих равных условиях, должна изменяться пропорционально изменению концентрации растворенного в расплаве фосфата кальция и оставаться постоянной в случае, когда концентрация его не меняется. Постоянство концентрации может быть достигнуто посредством введения в расплав фосфата в количестве, избыточном против его максимальной растворимости при данных условиях. В этом случае уменьшение концентрации растворенного в расплаве фосфата по мере хлорирования будет постоянно восполняться за счет раство-

рения взвешенных твердых частиц, и скорость хлорирования останется постоянной до тех пор, пока весь фосфат кальция не перейдет в растворенное состояние. Начиная с этого момента, по ходу процесса будет происходить уменьшение концентрации растворенного в расплаве фосфата, и скорость хлорирования начнет снижаться.

Для экспериментальной проверки этого положения проведено исследование зависимости степени и скорости хлорирования фосфата кальция от продолжительности опытов в расплаве  $CaCl_2$  при температурах 850 и 930°. Согласно полученных данных, процесс характеризуется постоянной скоростью хлорирования лишь до тех пор, пока общее содержание фосфата в расплаве не достигает 3,5% при 850° и 7,1% при 930°. Растворимость фосфата кальция в расплаве  $CaCl_2$  при температурах 850 и 930° соответственно составляет 3,6% и 7,2%.

Участие в процессе хлорирования только растворенного в расплаве фосфата кальция подтверждается характером зависимости скорости хлорирования от величины исходной загрузки фосфата в расплав. С увеличением исходного содержания фосфата в расплаве скорость процесса сначала растет, а затем /по достижении определенной величины исходной загрузки/ остается постоянной. Данные анализов показывают, что точка перегиба на кривой скорости /при температуре 850°/ соответствует содержанию в расплаве в конце опыта 3,6% фосфата кальция. Таким образом, постоянство скорости хлорирования наблюдается лишь в том случае, когда исходная загрузка фосфата обеспечивает насыщение расплава растворенным реагентом на всем протяжении опыта. Для уточнения химизма хлорирования фосфата кальция в присутствии восстановителя проведено исследование состава газообразных продуктов реакции.

Одна из возможных схем процесса предполагает первоначальное образование элементарного фосфора.

При экспериментальной проверке этого положения исходили из того, что во взаимодействии с фосфатом вступает хлор, растворенный в расплаве или адсорбированный поверхностью восстановителя. Для уменьшения количества "реакционноспособного" хлора хлорирование осуществляли под вакуумом порядка 140-150 мм рт. ст. или параллельно с хлором в расплав подавали инертный газ. В обоих случаях в отводящей реакционные газы трубке сконденсировался элементарный фосфор.

#### б/ Хлорирование фосфорсодержащих минералов.

Для выявления оптимальных условий ведения процесса проведены исследования зависимости степени хлорирования апатитового концентрата и фосфорита Кара-Тау от количества и рода восстановителя, от величины исходной загрузки реагентов в расплав, от температуры и продолжительности опытов.

Характер зависимости степени хлорирования от исходного количества твердого восстановителя определяется смачиваемостью восстановителя расплавом.

В случае проведения процесса в расплаве хлорида кальция большая часть внесенного в зону реакции восстановителя распределяется на поверхности расплава, и количество углерода, вступающего в химическое взаимодействие, определяется величиной поверхности зеркала расплава.

При осуществлении хлорирования в расплаве хлористого калия нефтекокс более равномерно распределяется в объеме расплава. В этом случае величина оптимальной загрузки восстановителя определяется увеличением вязкости расплава, снижающей скорость процесса.

Данные, характеризующие зависимость степени хлорирования от исходного содержания апатита в расплаве, указывают на возможность достижения достаточно высокой степени взаимодействия /90%/ при сравнительно небольшой продолжительности опытов /30мин/ и относительно невысокой температуре /850°/.



Кривая изменения степени хлорирования проходит через максимум, причем величина исходной загрузки, соответствующей точке максимума, изменяется /при прочих равных условиях/ в зависимости от вещества расплава, вида восстановителя и продолжительности опытов. Скорость процесса с увеличением исходного содержания апатита в расплаве сначала растет, а затем /По достижении определенной величины исходной загрузки/ остается неизменной. Постоянство скорости хлорирования достигается лишь в том случае, когда величина исходной загрузки обеспечивает насыщение расплава растворенным апатитом на всем протяжении опыта. Аналогичные результаты получены при хлорировании фосфорита Каратау.

Полученные данные позволяют объяснить природу максимума на кривой зависимости степени хлорирования от исходного содержания реагента в расплаве.

Первоначальное увеличение степени хлорирования объясняется ростом скорости процесса соответственно увеличению до определенного предела концентрации растворенного в расплаве реагента. Дальнейшее снижение степени хлорирования обусловлено увеличением общей навески реагента при неизменной его концентрации в расплаве и постоянной скорости процесса

Исследование зависимости степени и скорости хлорирования апатитового концентрата в расплаве  $CaCl_2$  от продолжительности опытов показало, что кривая изменения степени хлорирования имеет S-образный вид, а скорость процесса проходит через максимум. Первоначальный рост скорости хлорирования можно объяснить /наряду с хлорированием примесей, содержание которых в апатитовом концентрате незначительно/ увеличением количества растворенного в расплаве апатита вследствие добавления к расплаву образующегося в ходе процесса хлористого кальция. При исходном содержании апатита в расплаве, меньшем, чем величина его раствори-

мости при условиях опытов, "индукционный" период на кривых изменения степени хлорирования отсутствует.

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что в процессе хлорирования участвует только растворенный в расплаве апатит. В этом случае характер зависимости степени хлорирования от величины исходной загрузки апатита в расплав и от продолжительности опытов должен определяться только видом зависимости скорости процесса от концентрации растворенного в расплаве реагента. Т.е. должна существовать общая закономерность изменения степени хлорирования при изменении первоначальной загрузки апатита в расплав и продолжительности опытов.

Обработка полученных результатов показала, что зависимость количества прохлорированного апатита от продолжительности опытов может быть описана следующим уравнением:

$$y = 39,816\tau - 0,587\tau^2 - 14,872,$$

где  $y$  - количество прореагировавшего апатита /г/ за время  $\tau$  /мин/.

Рассчитанные по этому уравнению значения степени хлорирования при различном исходном содержании апатита в расплаве достаточно хорошо совпали с экспериментальными данными.

В результате проведенных исследований установлено, что повышение температуры в интервале 800-950° приводит к увеличению скорости процесса лишь в том случае, когда оно сопровождается соответствующим изменением концентрации растворенного в расплаве апатита.

Анализ продуктов хлорирования позволил установить, что в случае использования в качестве хлорирующего агента смеси хлора с воздухом возможно получение хлороксида фосфора без примеси  $PCl_3$ . Скорость процесса при этом изменяется незначительно.

Плава, полученный в результате хлорирования апатитового концентрата, содержит до 92%  $CaCl_2$  и может выпускаться

в виде товарного обезвоженного хлористого кальция.

Исследование хлорирования апатита смесью окиси углерода с хлором показало, что замена твердого восстановителя газообразным существенно снижает интенсивность процесса. Введение в расплав хлористого калия сорбента хлора /  $FeCl_3$  / приводит к некоторому повышению степени хлорирования. Снижение скорости процесса в данном случае может быть объяснено малой концентрацией растворенных в расплаве хлора и окиси углерода. Введение в зону реакции твердого восстановителя способствует значительному увеличению количества хлора в расплаве / степень адсорбции хлора древесным углем достигает при  $800^{\circ}$  11% /.

Аналогичное действие оказывает и хлорное железо, участие которого в процессе хлорирования может быть проиллюстрировано следующей схемой:



и т.д.

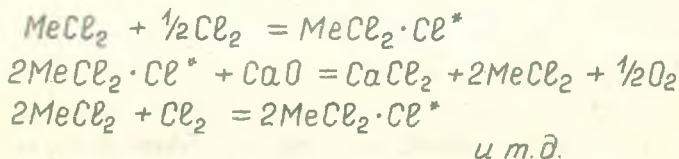
в/Влияние добавок на хлорирование фосфата кальция и апатита в расплаве хлоридов.

Исследован процесс хлорирования ортофосфата кальция и апатитового концентрата в среде расплавленных хлоридов калия и кальция с добавками хлоридов кобальта, никеля, марганца, меди, железа и магния. Установлено, что сравнительно небольшие количества добавок /до 5%/ существенно увеличивают скорость хлорирования. В литературе повышение интенсивности процесса в аналогичных случаях объясняется осуществлением обменных реакций между хлорируемыми агентами и внесенной добавкой.

Образующийся при этом хлорид металла низкой валентности или окисел в свою очередь хлорируется элементарным хлором.

Результаты исследований показали, что все перечисленные добавки /кроме хлорида марганца/ вызывают значительное увеличение растворимости фосфорсодержащих соединений в расплаве, причем кривая изменения растворимости в зависимости от количества внесенных в расплав добавок проходит через максимум. В случае использования в качестве добавки хлорида магния степень хлорирования растет до тех пор, пока увеличение количества добавки вызывает соответственное увеличение растворимости фосфата, и снижается при уменьшении растворимости. В остальных случаях увеличение степени хлорирования идет независимо от изменения растворимости.

Химиям хлорирования с участием хлоридов металлов переменной валентности может быть представлен следующей схемой:



В то же время и в данном случае нельзя не учитывать влияние растворимости реагента на интенсивность процесса, т.к., согласно экспериментальных данных, максимальная скорость хлорирования достигается лишь при условии насыщения расплава растворенным фосфатом.

## 2. Хлорирование сульфатов кальция и бария.

### а/ Хлорирование сульфата кальция.

Проведено исследование зависимости степени хлорирования от количества восстановителя, исходного содержания сульфата кальция в расплаве, температуры и продолжительности опытов. Установлено, что оптимальное количество восстановителя при проведении процесса в расплаве хлорида кальция определяется величиной поверхности зеркала расплава.

В случае хлорирования в расплаве хлорида калия верхний предел загрузки восстановителя ограничивается увеличением вязкости расплава. На скорость хлорирования существенное влияние оказывает смачиваемость восстановителя расплавом.

Зависимость степени хлорирования от величины исходной загрузки сульфата кальция в расплав и от продолжительности опытов имеет характер, аналогичный описанному ранее для апатитового концентрата. Зависимость количества прохлорированного сульфата от продолжительности опытов описывается следующим уравнением:

$$y = 0,1087 \tau^{0,7557},$$

где  $y$  - Количество прохлорированного сульфата /г/ за время  $\tau$  /мин/.

Расчитанные по этому уравнению значения степени хлорирования при различных загрузках сульфата в расплав хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Таким образом, результаты исследования подтверждают сделанный ранее вывод о том, что в процессе хлорирования участвует только растворенный в расплаве реагент, и характер изменения степени хлорирования определяется его концентрацией в жидкой фазе. Этот вывод подтверждается также характером зависимости степени хлорирования сульфата кальция от температуры. Увеличение степени хлорирования при изменении температуры в пределах 800-950° наблюдается лишь до тех пор, пока повышение температуры вызывает соответственное увеличение концентрации растворенного в расплаве сульфата. Для выяснения последовательности протекания реакций при хлорировании сульфата кальция в присутствии восстановителя проведен термографический анализ смеси  $CaSO_4$  с углеродом в токе азота и хлора. Согласно полученным данным температуры начала восстановления и хлорирования в присутствии восстановителя практически совпадают. При хлорировании сульфата без восстановителя никаких эф-

фактов на термограмме не зарегистрировано, вследствие малой скорости процесса. В то же время проведенные исследования показали, что степень взаимодействия при восстановлении и хлорировании в присутствии восстановителя практически одинакова. Таким образом, полученные данные позволяют полагать, что первоначальной стадией процесса хлорирования в присутствии восстановителя является реакция восстановления сульфата. Во взаимодействие с хлором вступают продукты восстановления. Анализ продуктов восстановления показал, что при проведении процесса в расплаве хлорида калия в плаве содержится сульфид кальция  $/CaS/$ , в то время как в расплаве  $CaSe_2$  образуется только окись кальция  $/CaO/$ . В связи с этим в газовую фазу при хлорировании сульфата в расплавах  $KCl$  и  $CaSe_2$  выделяется соответственно элементарная сера или сернистый газ. Указанное различие в химизме процесса объясняется различной растворимостью  $SO_2$  в расплаве хлоридов калия и кальция.

Экспериментальные данные, полученные при восстановлении сульфата кальция в расплаве хлоридов газообразным восстановителем /окись углерода/ показали, что род расплава в этом случае оказывает на ход процесса существенное влияние. Если при проведении процесса в расплаве хлорида калия степень восстановления при температуре  $850^\circ$  и продолжительности опытов 30 мин достигла 75%, то при тех же условиях в расплаве  $CaSe_2$  она не превышала 5%. Подобное различие можно объяснить различной растворимостью окиси углерода в расплаве указанных хлоридов.

#### б/ Хлорирование сульфата бария.

Методом, аналогичным ранее указанному, установлено, что хлорирование в присутствии восстановителя проходит через стадию восстановления сульфата бария углеродом. Анализ продуктов восстановления показал, что при проведении

процесса в расплавах хлоридов бария и калия плав содержит в основном сульфид бария, в то время как восстановление в расплаве  $CaCl_2$  приводит к образованию только окиси бария. Соответственно этому продукты хлорирования в расплавах  $KCl$  и  $CaCl_2$  содержат или элементарную серу, или сернистый ангидрид.

Исследование зависимости степени и скорости хлорирования сульфата бария в расплаве  $BaCl_2$  от продолжительности опытов показало, что при хлорировании навески сульфата, превышающей величину его максимальной растворимости в расплаве при условиях опытов, кривая изменения степени хлорирования имеет S-образный вид, а кривая изменения скорости процесса проходит через максимум. Точка максимума соответствует составу расплава в конце опытов с содержанием 24,2%  $BaSO_4$ . Растворимость сульфата бария в расплаве при данных условиях составляет 25%. Природа максимума объясняется первоначальным увеличением количества растворенного в расплаве сульфата вследствие доавления к расплаву хлористого бария, образующегося в ходе процесса.

Анализ продуктов хлорирования баритового концентрата показал возможность получения данным методом плава с содержанием до 94%  $BaCl_2$ .

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе исследован процесс хлорирования фосфорсодержащих соединений, а также сульфатов кальция и бария в среде расплавленных хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов.

1. Установлено, что хлорирование фосфата кальция и фосфорсодержащих минералов в среде расплавленных хлоридов приводит к значительной интенсификации процесса по сравнению с проведением его в твердой фазе.

2. На основании экспериментальных данных показано, что в процессе хлорирования изученных нами объектов участвуют только растворенные в расплаве реагенты.

3. Получены экспериментальные данные, позволяющие определять оптимальные условия хлорирования в среде расплавленных хлоридов.

а/ Оптимальное содержание восстановителя в случае проведения процесса в расплаве хлорида кальция определяется величиной поверхности зеркала расплава и вязкостью расплава при использовании хлорида калия.

б/ Повышение температуры приводит к интенсификации процесса лишь в том случае, когда оно сопровождается увеличением концентрации растворенного в расплаве реагента.

в/ Оптимальная загрузка реагента в расплав определяется характером зависимости скорости хлорирования от концентрации реагента, растворенного в расплаве, и может быть определена расчетным путем /при ведении периодического процесса/ для любой продолжительности хлорирования. В случае осуществления непрерывного процесса оптимальное содержание реагента должно быть <sup>равно</sup> величине его максимальной растворимости в расплаве при данных условиях.

3. Добавка в расплав хлоридов кобальта, никеля, марганца, меди, железа и магния приводит к интенсификации процесса хлорирования как вследствие их каталитического действия /переносчики хлора/, так и в результате увеличения



растворимости фосфатных материалов в расплаве.

4. Замена твердого восстановителя окисью углерода приводит к снижению интенсивности хлорирования, что может быть объяснено, наряду с малой концентрацией растворенного в расплаве хлора, и незначительной /в случае проведения процесса в расплаве  $CaCl_2$ / растворимостью в расплаве окиси углерода. Добавка в расплав сорбента хлора /хлорид металла переменной валентности/ приводит при тех же условиях к увеличению скорости хлорирования. Это позволяет считать, что кроме химической активности твердого углерода существенную роль в процессе хлорирования играет и его адсорбционная активность.

5. Установлено, что процесс хлорирования фосфорсодержащих соединений проходит через стадию образования элементарного фосфора. Введение в зону реакции кислорода позволяет получать в продуктах взаимодействия хлорокись фосфора без примеси  $P_2O_5$ .

Первоначальной стадией хлорирования сульфатов в присутствии восстановителя является их восстановление, которое, в зависимости от рода расплава, приводит к образованию либо сульфидов, либо окислов. Соответственно этому продукты хлорирования содержат либо элементарную серу, либо сернистый газ.

6. При хлорировании апатитового концентрата в среде расплавленных хлоридов возможно получение, наряду с хлоридами фосфора, обезвешенного хлористого кальция в виде товарного продукта.

Хлорирование баритового концентрата позволяет получать плав с высоким содержанием хлористого бария /до 94%/.

СПИСОК РАБОТ,

ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. В.В.Печковский, А.Л.Софронов.  
хлорирование фосфата кальция в расплаве хлоридов,  
ЖХ, XXXIX, 6, 1225 /1966/.
2. В.В.Печковский, А.Л.Софронов.  
хлорирование фосфорсодержащего сырья в расплаве хлори-  
дов. Известия ВУЗ, химия и хим. технология,  
IX, 2, 230 /1966/.
3. В.В.Печковский, А.Л.Софронов.  
хлорирование сульфата бария в среде расплавленных хло-  
ридов. ЖХ, XXXIX, 10, 2153/1966/.
4. В.В.Печковский, А.Л.Софронов.  
хлорирование сульфата кальция в среде расплавленных  
хлоридов. ЖХ, /отослана в печать/.
5. В.В.Печковский, А.Л.Софронов.  
Влияние добавок на хлорирование фосфорсодержащих сое-  
динений в среде расплавленных хлоридов.  
Труды ППИ /в печати/.
6. В.В.Печковский, А.Л.Софронов.  
Роль растворимости апатита при хлорировании его в сре-  
де расплавленных хлоридов. ЖХ /отослана в печать/.
7. В.В.Печковский, А.Л.Софронов.  
Переработка фосфатного сырья методом хлорирования.  
Тезисы докладов У Всесоюзной конференции по технологии  
неорганических веществ и минеральных удобрений,  
117, Киев - 1966.

Разделы диссертации доложены на У Всесоюзной конференции  
по технологии неорганических веществ и минеральных удоб-  
рений. Киев - 1966г.

Сдано в печать 14/XI-1966г.

Формат 60x84/16. Объем I п.л.

ЛБ02369. Тираж 150. Заказ 794. Бесплатно.



2457ар.