

# ТОПОГРАФИЯ ОКИСЛЕНИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА

Г.Т. Щечков, М.А. Тихонов, Р.С. Иванов

*Установлена стадийность процесса окисления красного фосфора от низшей степени окисления  $P^{+1}$  до  $P^{+3}$  и далее до  $P^{+5}$  и показано, что продукты окисления  $P_k$  при 25 – 30 °С расположены на поверхности и в порах слоями. Лимитирующей стадией процесса окисления является превращение  $P^{+1}$  в  $P^{+3}$ .*

*Ключевые слова: красный фосфор, окисление, кислоты, стадийность.*

## ВВЕДЕНИЕ

Красный фосфор ( $P_k$ ) широко используется как геттер в электроламповой промышленности, служит компонентом дымовых составов, применяется в спичечной промышленности и др. [1]. Области применения красного фосфора обуславливают, во-первых, зачастую, длительное хранение как индивидуального  $P_k$ , так и композиций на его основе в сочетании с другими веществами, и, во-вторых, требует минимального содержания продуктов окисления на поверхности  $P_k$ .

Однако при хранении и переработке  $P_k$  подвергается неконтролируемому окислению кислородом воздуха в присутствии влаги. В результате на поверхности образуются оксиды фосфора переменного состава. Поскольку оксиды являются гидрофильными соединениями, то во влажной атмосфере они легко гидролизуются, и на поверхности красного фосфора образуется смесь кислот  $H_3PO_2$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_4$  [1]. Поскольку  $H_3PO_2$  и  $H_3PO_3$  являются сильными восстановителями, то их взаимодействие с компонентами композиционных материалов приводит к ухудшению ряда характеристик (сроков хранения, деградация рабочих свойств).

Окисление красного фосфора - гетерогенный процесс, скорость которого определяется прежде всего поверхностью раздела фаз, концентрацией (парциальным давлением) кислорода в газовой фазе, а также физико-химическим состоянием поверхности твердого тела в ходе процесса, таким образом окисление красного фосфора – это и топохимический процесс. Скорость же топохимических процессов зависит от ряда факторов: степени кристалличности твердой фазы, размеров частиц, когда сказывается влияние сил поверхностного нажатия ( $r < 1$  мкм), наличия пор, структурных дефектов и примесей. В целом скорость топохимических процессов генетически определяется условиями синтеза вещества. Как правило, топохимические процессы локализуются в отдельных

точках поверхности в силу ее энергетической неоднородности.

В связи с попытками применения  $P_k$  как высококонцентрированного удобрения пролонгированного действия, а также для направленного изменения устойчивости композиционных изделий с его использованием к внешним воздействиям, необходимо регулирование скорости окисления  $P_k$ . Последнее возможно лишь после изучения влияния внешних условий на окисление  $P_k$ , при изучении состава и кинетики образования продуктов окисления, а также при установлении топографии распределения продуктов окисления на поверхности  $P_k$ , т.е. при установлении феноменологического механизма окисления  $P_k$ . В литературе детальных исследований механизма окисления  $P_k$  не имеется. Поэтому, исходя из задачи разработки методики очистки поверхности  $P_k$  от продуктов окисления, а также для определения количественного и качественного состава конденсированных продуктов окисления  $P_k$  была изучена топография распределения продуктов окисления по поверхности  $P_k$ , а также установлены количественные соотношения образующихся фосфорных кислот.

Поскольку растворимость фосфорных кислот в воде высока [3], то поверхностную очистку красного фосфора можно проводить дробной промывкой водой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовался полидисперсный  $P_k$  ГОСТ 8655-75, массой 0,001 кг, с удельной поверхностью 0,3 – 0,5 м<sup>2</sup>, хранившейся в атмосфере при  $\phi = 60 - 80$  % и  $t = 20 - 25$  °С в течение 0.5 года в плотно закупоренной заводской таре под тягой. Фосфор переносили на фильтр (синяя лента) и отмывали пятью порциями по 100 мл (0,0001 м<sup>3</sup>) бидистиллированной воды на воронке Бюхнера при комнатной температуре. Время приливания выдерживали постоянным 3 мин. Окисление  $P_k$  при промывке не учитывалось.

Фильтраты анализировали на содержание фосфорных кислот -  $H_3PO_2$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_4$ . Фосфорную кислоту определяли спектрофотометрически в виде гетерополикислоты [4], когда низшие кислоты не оказывают влияния на определение  $H_3PO_4$ . Фосфористую и фосфорноватистую кислоты анализировали по их реакции с йодом титриметрическим методом [5,6].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

После трех циклов промывки содержание кислот в фильтрате становится на порядок ниже, чем в исходных образцах (рисунок 1).

После четырех и пяти циклов промывки в фильтратах не обнаружено  $H_3PO_4$ , т.е. ее содержание меньше чувствительности метода 0,01 мг фосфора, содержание же низших кислот снижается на два порядка. Наличие этих кислот может быть связано с окислением  $P_k$  в ходе 4 – 5 отмывок, либо, что более вероятно, обусловлено диффузионными затруднениями при вымывании их из микропор, размеры которых по Таланову [1] 400 и 2000 А.

Таблица 1

Циклы промывки	Содержание фосфора разных степеней окисления		
	$P^{+5}$	$P^{+3}$	$P^{+1}$
1	0,42	0,46	0,12
2	0,46	0,51	0,03
3	0,21	0,77	0,02
4	-	0,70	0,30
5	-	0,53	0,47

Сравнение зависимостей концентрация кислоты – число промывок (рисунок 1) позволяет заключить, что реакция окисления протекает стадийно. Вначале в порах и на поверхности образуется  $H_3PO_2$ , которая окисляется до  $H_3PO_3$  и далее  $H_3PO_4$ . Большая часть кислот находится на внешней геометрической поверхности (80 ÷ 90 %) (1-2 циклы промывки), меньшая (10 ÷ 20 %) в порах (3 – 5 циклы промывки). Отсутствие  $H_3PO_4$  в 4 и 5 фильтратах и большее количество  $H_3PO_3$ , чем  $H_3PO_2$  позволяет предположить, что кислоты распределены в порах и на поверхности  $P_k$  слоями: вначале  $H_3PO_2$ , затем  $H_3PO_3$  и верхний «слой» -  $H_3PO_4$ , что схематично показано на рисунке 2.

Прямо это следует из соотношения кислот в 1 – 5 циклах промывки (таблица 1).

Из рисунка 1 следует, что в первую очередь окисление происходит в порах, а затем на внешней поверхности. После заполнения пор продуктами окисления на кинетических кривых изотермического окисления должен

наблюдаться спад скорости окисления, т.к. резко уменьшится удельная поверхность  $P_k$ . После полного покрытия поверхности продуктами окисления реакция окисления так же замедлится и будет лимитироваться диффузией кислорода через слой продуктов – кислот к непрореагировавшей поверхности красного фосфора. При этом на поздних стадиях окисления скорость процесса должна сильно зависеть от температуры и влажности воздуха ( $\phi$ ), так как чем больше влажность, тем ниже вязкость кислот и поэтому выше скорость диффузии кислорода через слой кислот.

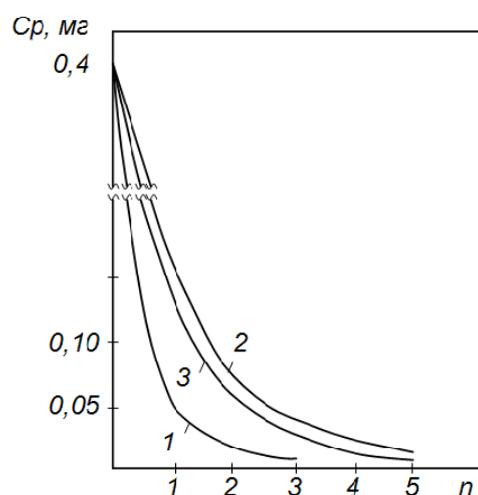


Рисунок 1. Влияние циклов водной обработки на чистоту поверхности красного фосфора: 1 -  $H_3PO_4$ ; 2 -  $H_3PO_2$ ; 3 -  $H_3PO_3$ .

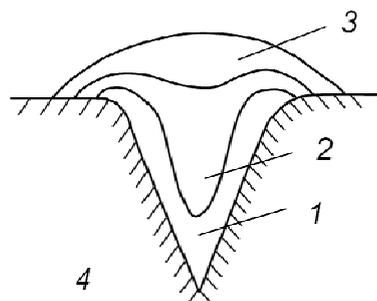
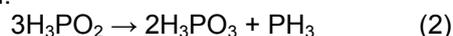


Рисунок 2. Схема расположения продуктов окисления на поверхности и в порах красного фосфора: 1 -  $H_3PO_2$ ; 2 -  $H_3PO_3$ ; 3 -  $H_3PO_4$ ; 4 -  $P_k$ .

Окисление  $P_k$  может быть осложнено и вторичными превращениями продуктов окисления. Так возможно протекание реакции превращения фосфорноватистой кислоты в фосфористую во влажной атмосфере:

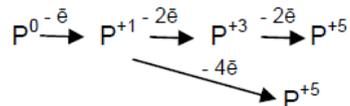


Либо возможна реакция диспропорционирования:

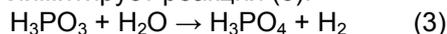


## ТОПОГРАФИЯ ОКИСЛЕНИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА

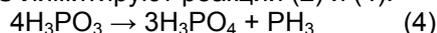
Действительно, в четвертом и пятом циклах, соответствующих «вымыванию» кислот из пор, соотношение  $H_3PO_3$  и  $H_3PO_2$  находится в среднем в пределах 0,6:0,4. Тогда как в 1-3 циклах в составе поверхностных продуктов окисления доля  $H_3PO_2$  резко уменьшается на порядок, снижается и доля  $H_3PO_3$ , что указывает на стадийность реакций окисления  $P_k$ , протекающей по схеме:



На стадийность окисления  $P_k$  указывают результаты в таблице, отражающей соотношение фосфорных кислот в зависимости от числа циклов промывки. Примечательно, что концентрация  $P^{+3}$  превышает концентрацию  $P^{+5}$  и  $P^{+1}$  во всех циклах кроме 5. На этом основании, а также на основе работы [7] можно полагать, что стадией, лимитирующей накопление конечного продукта окисления  $P^{+5}$  ( $H_3PO_4$ ) при низких температурах ( $\leq 40^\circ C$ ) является реакция (1). При высоких температурах ( $90^\circ C$ ) лимитирует реакция (3):



выше  $100^\circ C$  лимитируют реакции (2) и (4):



Стадийность окисления красного фосфора показана при волюмометрическом изучении окисления при влажности  $\sim 70\%$  в режиме линейного разогрева со скоростью 5 и 10 град/мин на автоматической газовой бюретке АГБ – 67 М (рис.3). Наблюдающиеся «ступеньки» - стадии газовой выделения и газопоглощения при  $\sim 303$ ,  $318 \div 323$  и  $343$  К соответственно как для окисленного (кривая 1), так и для очищенного фосфора (кривая 2) указывают по меньшей мере на протекание трех процессов при неизотермическом низкотемпературном окислении красного фосфора. Наличие трех стадий может быть обусловлено плавлением кислот фосфора разных степеней окисления – ортофосфорной, фосфористой и фосфорноватистой, наблюдающимися соответственно при температурах:  $H_3PO_4$  – 347 К,  $H_3PO_3$  – 317,7 К,  $H_3PO_2$  – 300,3 К. Температурные области плавления кислот и «ступенек» хорошо совпадают. Плавление кислот способствует уменьшению удельной поверхности и, как следствие, снижению скоростей газовой выделения и газопоглощения.

При микроскопических наблюдениях (увеличение  $1 \times 87,5$ ) хорошо окисленного фосфора выше 320 К заметны стекловидные микроучастки, которые по мере повышения температуры «вскипают» - мутнеют, что связано с дегидратацией кислот.

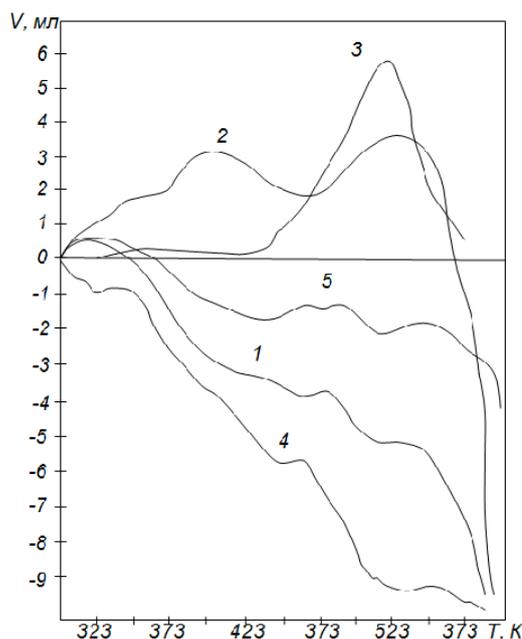


Рисунок 3. Температурная зависимость изменения объема газов для  $P_k$ : 1 -  $P_k$  отмытый, высушен в вакууме; 2 -  $P_k$  окисленный, 3 мг  $P_2O_5$ / 1 г  $P$ ; 3 – выделение  $PH_3$  из окисленного фосфора в относительных единицах; 4 -  $P_k$  очищенный (как и 1) но прогрев до  $170^\circ C$ ; 5 -  $P_k$ , о.с.ч.

Масс-спектрометрически отмечено два максимума парциального давления паров воды над поверхностью окисленного фосфора при  $303 \div 323$  и  $333 \div 383$  К, что подтверждает дегидратацию соответственно  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_2$  и  $H_3PO_3$ . Дегидратация  $H_3PO_2$  и  $H_3PO_3$  показана дериватографически прямыми экспериментами на кислотах в твердом состоянии.

Выделение при дегидратации наряду с водой фосфина и водорода при 303 – 343 К подтверждает реальность реакций (1) – (4), т.е. взаимопревращения низших кислот на поверхности красного фосфора по реакциям (1 – 4).

Выделение газов ускоряет вскрытие пор, заполненных продуктами окисления, что отмечено ранее.

Тем самым увеличивается эффективная поверхность окисления и наблюдается возрастание скорости окисления как при дегидратации кислот в порах, так и на поверхности выше 325 – 330 К.

Измерения удельной поверхности показали, что исходный фосфор имеет  $S = 0,5 \div 0,5$  м<sup>2</sup>/г. После нагрева при  $T = 373$  К удельная поверхность возрастает на 30 – 50 %, достигая в отдельных случаях 1 м<sup>2</sup>/г.

При окислении в изотермических условиях удельная поверхность снижается на 20 – 30 % в зависимости от продолжительности

и температуры окисления через 1 – 2 суток. Следовательно, окисление красного фосфора после первых двух суток протекает в диффузионной области.

В целом окисление красного фосфора – сложный многостадийный процесс, зависящий как от состава газовой атмосферы, так и от взаимопревращений первичных продуктов окисления и от состояния поверхности красного фосфора.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что продукты окисления  $P_k$  при 25 – 30 °С расположены на поверхности и в порах слоями.

2. Показана стадийность окисления  $P_k$  от низшей степени окисления  $P^{+1}$  до  $P^{+3}$  и далее до  $P^{+5}$ .

3. Лимитирующей стадией окисления  $P_k$  до  $H_3PO_4$  предположительно является стадия превращения  $P^{+1}$  в  $P^{+3}$  при низких температурах по реакции (1), при высоких температурах до 90 °С по реакции (3).

4. Для установления тонкого механизма окисления  $P_k$  и регулирования скорости его окисления необходимо исследование влияния внешних факторов на состав и кинетику накопления продуктов окисления.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродский А.А., Бланкштейн В.А., Ершов В.А., Таланов Н.Д. Переработка фосфора. Л.: Химия, 1985. – 200 с.
2. Шечков Г.Т. Кристаллохимические основы технологии неорганических веществ. Учебное пособие, Барнаул, 1984. – 92 с.
3. Гороновский И.Т. и др. Краткий справочник по химии. М.: Химия, 1974. – 985 с.
4. ГОСТ 8655-75. Фосфор красный технический.
5. Крюкова Т.А. // Зав. Лаб. 1963, 6 №1, с. 47-51.
6. Норкус П.К., Маркавичене Р.М. // Ж. аналитич. Химии, 1967, 22, №10, с. 1527-1531.
7. Шечков Г.Т., Ройзман Е.В., Косенкова А.В. // Сб. тезисов докл. научно-практ. конф. (часть 1). Химизация народного хозяйства – важное условие ускорения научно-технического прогресса. Барнаул, 1987, с. 28-30.