

УДК 622.648.24

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ

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

Установлена стадийность процесса окисления красного фосфора (α -Р_к) от низшей степени окисления Р⁺¹ до Р⁺³ и далее до Р⁺⁵, показано влияние относительной влажности на скорость процесса и соотношение конденсированных продуктов окисления, равное 0,33:0,55:0,12. Произведена оценка энергии активации образования фосфорных кислот.

Ключевые слова: красный фосфор, окисление, продукты-кислоты, энергия активации

ВВЕДЕНИЕ

Окисление аморфного красного фосфора (α -Р_к) (ГОСТ 8655-75) кислородом и парами воды относится к классу малоисследованных и сложных топохимических реакций, в которых с твердым телом взаимодействуют сразу два газообразных реагента O₂ и H₂O и образуется 5 продуктов реакции: 3 конденсированных (ортофосфорная - H₃PO₄, фосфористая - H₃PO₃, фосфорноватистая - H₃PO₂ кислоты) и 2 газообразных (PH₃, H₂) [1,2]. Способность фосфора к окислению приводит к нарушению гарантированных сроков хранения и деградации физико-химических свойств композиций на его основе. Поэтому задача изучения кинетики окисления красного фосфора кислородом и парами воды вызывает не только практический, но и научный интерес.

Задачи работы – изучить кинетику накопления, концентрацию и соотношение конденсированных продуктов окисления (H₃PO₄, H₃PO₃, H₃PO₂) α -Р_к в зависимости от относительной влажности (ϕ) при температуре 25, 35, 40 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление фиолетовой фракции α -Р (30-80 мкм, m – 4г.) вели в статических условиях в эксикаторах емкостью 1,8 литра. Фракционирование производили методом седиментации [3]. Фиксированную влажность создавали серной кислотой с концентрацией, соответствующей относительной влажности 20%, 40%, 70%, 80% и 90% [4]. Влажность 0% и 100% создавали соответственно над P₂O₅ и водой. Эксикаторы выдерживали в термостатируемом шкафу при заданной температуре. Через определенные промежутки времени бюксы диаметром 20мм извлекали из эксикатора, их содержимое промывали 100

мл дистиллированной водой на фильтре Шотта №5 и фильтрат анализировали на содержание фосфорных кислот [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Накопление кислот - продуктов окисления α -Р_к в виде общего фосфора (в пересчете на H₃PO₄) при влажности атмосферы 20, 40, 70, 80, 90 и 100% представлено соответственно кривыми 1,2,3,4,5 и 6 на рисунках 1-4.

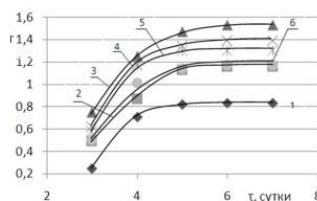


Рис.1 – Кинетика накопления общего фосфора (H₃PO₄) в виде суммы кислот при окислении красного фосфора (T = 40 °C).

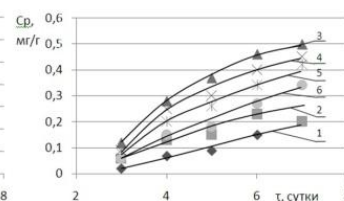


Рис.2 – Кривые накопления H₃PO₄ при окислении красного фосфора (T = 40 °C).

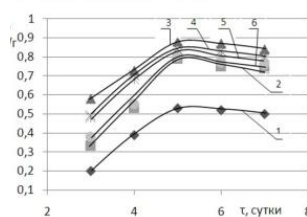


Рис.3 – Кинетика накопления H₃PO₃ при окислении красного фосфора (T = 40 °C).

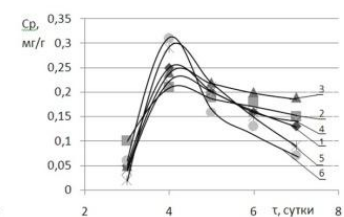


Рис.4 – Кинетика накопления H₃PO₂ при окислении красного фосфора (T = 40 °C).

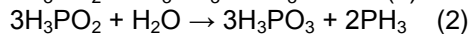
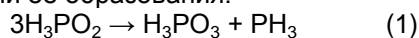
Кривые накопления общего фосфора (рис. 1) имеет σ -образный вид при всех значениях влажности. Мы полагаем по классической кинетике, что до 4 суток процесс протекает в кинетической области, в интервале 4-5 суток – в переходной области и далее в диффузионной области. В то же время образование H₃PO₄ (рис. 2) протекает практически линейно.

Кинетика накопления H_3PO_2 (рис 4.) в зависимости от влажности имеет вид кривой с максимумом. При этом характерно, что чем выше относительная влажность, тем раньше наблюдается максимум. Эта закономерность обусловлена двумя причинами.

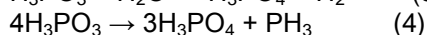
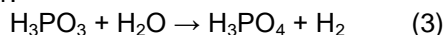
1. Кислоты фосфора, образующиеся на поверхности красного фосфора, очень гигроскопичны [2]. Поэтому с увеличением парциального давления паров воды толщина пленки смеси кислот будет расти быстрее за счет ускорения скорости сорбции H_2O , что в свою очередь увеличивает скорость процессов окисления в начальный период времени, протекающих с участием кислорода и паров воды. С достижением определенной толщины пленки конденсированных продуктов окисления на поверхности красного фосфора доступ кислорода к поверхности твердого реагента затрудняется и наблюдается резкое замедление процесса, т.е. окисление переходит из кинетической области в диффузионную.

2. Вторая причина обусловлена окислением H_3PO_2 до H_3PO_3 по реакциям 1,2. Снижение скоростей окисления H_3PO_2 в H_3PO_3 обусловлено разбавлением растворов H_3PO_2 сорбируемой влагой. В литературе [2] указано, что H_3PO_2 на воздухе способна к медленному окислению, при этом разбавленные растворы окисляются медленнее концентрированных [5]. Реакции 1,2 подтверждаются симбатным выделением PH_3 [6].

Максимум на кривой накопления H_3PO_2 наблюдается на 4 сутки при всех влажностях, а максимальная концентрация кислоты - при $\phi = 100 \pm 5\%$. Резкое снижение концентрации H_3PO_2 после 4 суток вызвано преобладанием скорости реакций диспропорционирования (1) и реакции гидратации (2) над скоростью реакции ее образования.



Максимальное количество H_3PO_3 (рис. 3) наблюдается на 5 сутки окисления, затем уменьшается, что мы связываем с превращением H_3PO_3 в H_3PO_4 по реакциям (3,4). Максимальная концентрация H_3PO_3 , в отличие от H_3PO_2 , наблюдается при $\phi = 70 \pm 5\%$. Кривые накопления H_3PO_2 и H_3PO_3 хорошо коррелируют.



Реакции (3) и особенно (4) резко ускоряются выше соответственно 60 и 130 °С, что отмечено в работе [6] по выделению H_2 и PH_3 масс-спектрометрически.

Образование H_3PO_4 (рис .2) в интервале (1-7 суток) протекает в кинетической области без признаков диффузионного торможения. Как и в случае с общим фосфором и H_3PO_3 , количество кислоты в зависимости от влажности проходит через максимум при $\phi = 70 \pm 5\%$ (рис. 5).

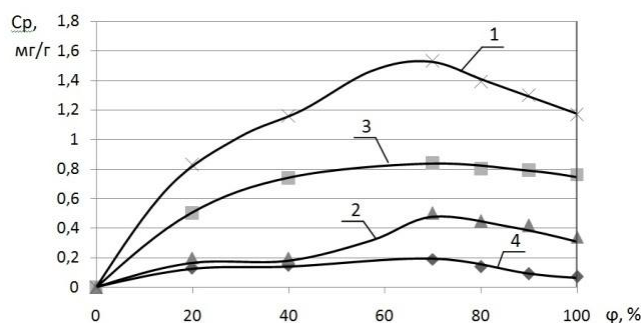


Рисунок 5 - Зависимость накопления фосфорных кислот от относительной влажности при $T = 40$ °С; $T = 7$ суток: - сумма кислот (в пересчете на H_3PO_4); 2 - H_3PO_4 ; 3 - H_3PO_3 ; 4 - H_3PO_2 .

Наблюдаемые закономерности образования фосфорных кислот свидетельствуют наряду с работой [7], что окисление α -Рк начинается с участием H_2O и O_2 при этом одновременно образуются три фосфорные кислоты за счет последовательно-параллельных процессов превращения $H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4$ с выделением H_2 и PH_3 .

Молярное соотношение продуктов окисления ($H_3PO_4:H_3PO_3:H_3PO_2$) зависит от параметров протекания процесса (T , °С; ϕ) и изменяется с течением времени до установления равновесия (7-8 суток). При влажности 70% и $T = 40$ °С на 4 сутки окисления соотношение кислот 0,35:0,55:0,10, на 7 сутки 0,33:0,55:0,12.

Низкотемпературное окисление аморфного красного фосфора кислородом и парами воды процесс гетерогенный. Обработку полученных данных вели по уравнению Ерофеева-Колмагорова $\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln t + \ln K$ [8] и затем, получив из кинетических кривых логарифмы констант скорости реакций, по уравнению Аррениуса были найдены энергии активации процессов.

Энергия активации образования фосфорных кислот составляет: для H_3PO_2 - $E_a = 34,461$ кДж/моль; для H_3PO_3 - $E_a = 79,63$ кДж/моль; для H_3PO_4 - $E_a = 62,23$ кДж/моль; общая энергия активации процесса окисления фосфора составляет 141,37 кДж/моль.

Следует отметить, что при расчетах энергии активации использовали восходящую часть кривых накопления продуктов окисления, что соответствует кинетической области процессов.

Показано, что $\alpha\text{-P}_k$ практически не окисляется в сухой атмосфере. Прохождение кривых накопления общего фосфора через максимум (рис. 6) при $\phi = 70 \pm 5\%$ мы связываем с достижением точки росы для системы $\alpha\text{-P}_k$ -кислоты. Для $\alpha\text{-P}_k$, точка росы согласно расчетам, также находится в области 70% [9].

На изотерме сорбции воды красным фосфором (рис. 6) можно выделить 2 участка: 1 – поглощение влаги идет за счет капиллярной конденсации водяного пара (до 70 – 80%); 2 – дальнейшее поглощение паров воды обусловлено ее абсорбцией раствором конденсированных продуктов окисления. Чем выше концентрация продуктов окисления в системе, тем ниже значение гигроскопической точки.

Снижение скорости окисления $\alpha\text{-P}_k$ (сумма кислот – 1) выше (60 – 75%) влажности обусловлено переходом реакции окисления в диффузионную область, где процесс лимитируется либо диффузией окислителя O_2 через пленку кислот [7], либо диффузией продуктов окисления H_2 и PH_3 через ту же пленку.

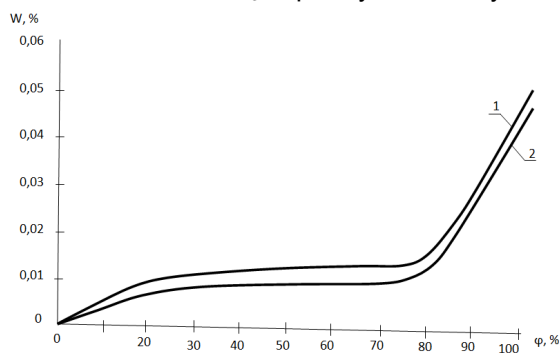


Рисунок 6 - Изотерма сорбции воды: 1 – 40 °C; 2 – 25 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что реакция окисления значительно ускоряется за счет участия H_2O в процессе, но лишь до определенной влажности $\phi = 60 - 75\%$, далее с увеличением влажности скорость процесса снижается

вследствие того, что образуется сплошная пленка продуктов реакции и толщина ее будет расти быстрее за счет сорбируемой воды. В итоге доступ кислорода к поверхности красного фосфора затрудняется и скорость окисления в целом снижается.

Молярное соотношение продуктов окисления ($\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_3\text{PO}_3:\text{H}_3\text{PO}_2$) на 7 сутки при влажности 70% и $T = 40^\circ\text{C}$ составляет 0,33:0,55:0,12, при дальнейшем увеличении влажности соотношение изменяется в сторону увеличения H_3PO_4 , уменьшения H_3PO_2 , а доля H_3PO_3 держится на одном уровне.

Энергии активации образования кислот H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 соответственно равны: 34,461 кДж/моль, 79,63 кДж/моль, 62,23 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Везер В.Д. Фосфор и его соединения. – М.: Иностранная литература, 1962. – 688 с.
2. Бродский А.А., Ершов В.А., Бланкштейн В.А., Таланов Н.Д. Переработка фосфора. – Л.: Химия, 1985, 200 с.
3. Коузов П.А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
4. Мойжес И.Б. Руководство по синтезу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. – Л.: Химия, 1973. – 215 с.
5. Г.Т. Шечков. Исследования термостабильности фосфорноватистой кислоты // Ползуновский вестник. – 2009, № 3. С. 286-288.
6. Шечков Г.Т., Ляпин Н.С. Превращения красного фосфора при циклических термических воздействиях // Тез. докл. семинара «пластическая деформация материалов в условиях внешних энергетических воздействий». – Новокузнецк. 1988, С. 234-235.
7. Шечков Г.Т., Ройзман Е.В., Косенкова А.Н. Стадийность окисления красного фосфора на воздухе. – Тез. докл. к научно-практ. конф. «Химизация нар. хоз-ва важное условие ускорения научно-технического прогресса». Барнаул.: 1987., Ч.1., С. 28-30.
8. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972, 220 с.
9. Чибитько В.Н., Винокуров В.М., Шечков Г.Т. Влияние влажности на окисление красного фосфора. – Тез. докл. к научно-техн. конф. «Композиты – в народное хозяйство России». Барнаул. 1997, С. 68-71.