

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА КИСЛОРОДОМ И ПАРАМИ ВОДЫ

А.В. Домин, В.А. Курочкин, М.П. Чернов

В настоящей работе экспериментально изучен характер окисления аморфного красного фосфора кислородом и парами воды. Выявлены основные области протекания данного гетерогенного процесса. Предложены математические модели описания процесса во внешнекинетической и внутридиффузионных областях, расчеты по которым удовлетворительно описывают экспериментальные результаты.

Введение

В последние годы красный фосфор, кроме традиционного применения в спичечной промышленности широко используют при синтезе материалов для микроэлектроники [1], в качестве антипиренового наполнителя пластмасс [2], компонента пиротехнических составов [3], в органическом синтезе и в композиционных материалах. В зависимости от характера использования требуется красный фосфор, обладающий различной активностью. Для пиротехнических изделий необходим красный фосфор не склонный к окислению, а для органического синтеза необходим красный фосфор, обладающий высокой реакционной способностью [4].

Процесс окисления аморфного красного фосфора ($R_{кр}$) протекает очень медленно и имеет ряд особенностей. При отсутствии в газовой фазе или кислорода, или паров воды процесс практически не идет [4]. В результате образуются кислородные кислоты фосфора и фосфин: H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 , PH_3 .

Экспериментальная часть

В настоящей работе изучены зависимости скорости окисления красного фосфора от температуры и содержания паров воды и кислорода в газовой фазе. Установлено, что скорость окисления в проточном реакторе и в статических условиях практически одинакова, что свидетельствует о том, что подвод газообразных реагентов к поверхности частиц красного фосфора (внешняя диффузия) не лимитирует процесс.

В статических условиях эксперимент осуществлялся по следующей методике. Навески $R_{кр}$ массой ~ 1 грамм, в стеклянных бюксах помещались на перегородку эксикатора объемом 2 литра, на дно которого наливалось 200 мл серной кислоты определенной концентрации для фиксации давления паров воды в газовой фазе. Эксикатор

помещался в терморегулируемый сушильный шкаф.

В экспериментах использовался препарат красного фосфора с размерами частиц 10-20 и 30-40 мкм, выделенных из полидисперсного материала седиментацией. Через определенные промежутки времени, газовая фаза в объеме эксикатора аквариумным компрессором продувалась через склянки Дрекселя с 0,01 н. раствором перманганата калия. При этом, образовавшийся в ходе процесса фосфин окислялся до ортофосфорной кислоты, которая анализировалась по ванадатомолибдатному методу. Чувствительность метода 0,1 мкг/мл [5]. Навески красного фосфора, извлекаемые из эксикатора через определенные промежутки времени, промывались 50 мл дистиллированной воды на фильтре Шотта № 4 ($d_{пор} = 16$ мкм). Фильтрат анализировался на содержание кислородных кислот фосфора [5].

Результаты представлялись в виде отношения количества фосфора перешедшего в фосфин и кислоты к массе навески (x). Учитывая очень маленькие количества фосфора, переходящего в продукты окисления ($X_{max} = 0,005$) эту величину можно считать степенью превращения исходного вещества.

В силу низких степеней превращения красного фосфора в проводимых в настоящей работе экспериментах, состав газовой фазы в эксикаторах можно принять постоянным. Расход кислорода за время процесса не более 1 %, а содержание паров воды фиксировано наличием серной кислоты определенной концентрации. Следовательно, условия проводимого эксперимента можно считать квазистационарными.

Результаты и обсуждение

Типичные кинетические кривые окисления красного фосфора кислородом и парами воды приведены на рис. 1 и 2 (начальный участок).

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА КИСЛОРОДОМ И ПАРАМИ ВОДЫ

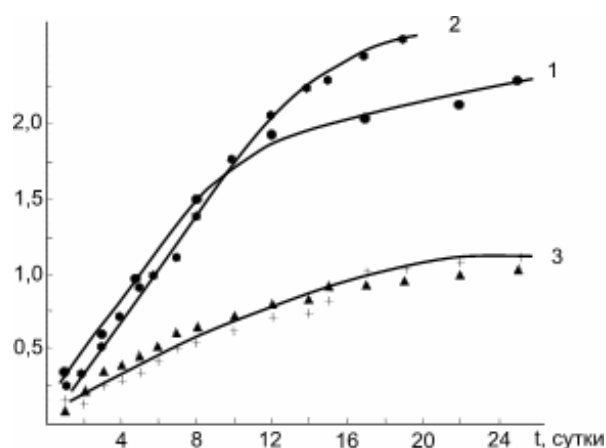


Рисунок 1 – Кинетика окисления красного фосфора кислородом и парами воды при $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2\text{ кПа}$, $P_{\text{O}_2} = 20,6\text{ кПа}$: красная составляющая: ● – менее 1 мкм, ● – 5-10 мкм; фиолетовая составляющая: ▲ – 10-20 мкм, + – 30-40 мкм

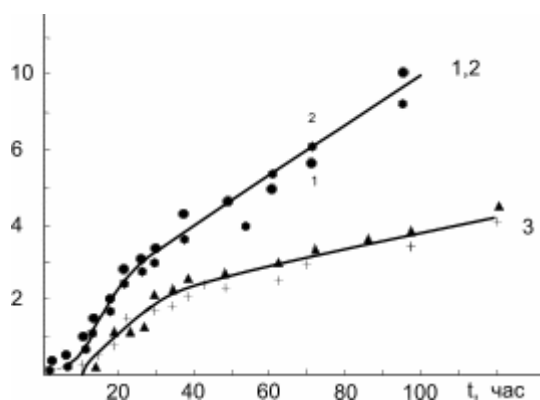


Рисунок 2 – Кинетика окисления красного фосфора кислородом и парами воды на начальном участке: красная составляющая: ● – менее 1 мкм, ● – 5-10 мкм; фиолетовая составляющая: ▲ – 10-20 мкм, + – 30-40 мкм

На начальном участке можно выделить две стадии процесса: индукционная (до 24 часов), связанная, по-видимому, с процессами зародышеобразования продуктов и кинетическая (до 100 часов). Затем процесс существенно замедлялся в силу диффузионных затруднений доступа газообразных реагентов (O_2 и H_2O) к поверхности реакции.

О характере процесса в индукционной области в рамках выполненного эксперимента невозможно дать корректный анализ в виду недостаточной чувствительности методов определения количества образовавшихся продуктов.

Сопоставление результатов химического анализа продуктов окисления $R_{\text{кр}}$ на кинетическом участке и их количества, рассчитанно-

го исходя из размеров молекул кислот фосфора позволяет сделать вывод о том, что в этой области процесса количество кислот фосфора на поверхности красного фосфора лишь незначительно превышает монослой (1,2-1,3 раза).

То есть можно принять гипотезу о том, что процесс протекает во внешнекинетической области.

Для формального описания этого процесса можно использовать модель Мампеля для плоских зародышей

$$X_s = S_{np} / S = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} k_0 N_0 \left(\frac{M}{\rho_k}\right)^2 W_{y\delta}^2 t^3\right),$$

S – общая поверхность твердого реактива;

S – поверхность твердого реагента, занятая продуктами;

k_0 – константа скорости образования зародышей;

N_0 – исходное количество центров зародышеобразования;

$W_{y\delta}$ – удельная скорость реакции;

M_k – молекулярная масса продуктов реакции;

ρ_k – плотность продуктов реакции;

t – время.

Практическое использование формулы Мампеля, как правило, затруднено, так как непосредственное наблюдение доли поверхности, занятой продуктами реакции невозможно. Однако, если пренебречь количеством фосфора, перешедшего в фосфин (менее 5 %), то можно связать эту величину с долей исходного вещества, перешедшего в кислородные кислоты.

$$X_m = 0.5 \cdot d \cdot \rho_k \cdot S_{y\delta} \cdot \frac{A_p}{M_k} \cdot X_s \quad ;$$

$$X_m = b \cdot S_{y\delta} \cdot [1 - \exp(-A \cdot t^3)],$$

где $A = \frac{\pi}{3} \cdot k_0 \cdot N_0 \cdot \left(\frac{M}{\rho_k}\right)^2 \cdot W_{y\delta}^2$; $b = 0.5 \cdot d \cdot \rho_k \cdot \frac{A_p}{M_k}$,

$M_p = 31$ – молекулярная масса фосфора;

d – толщина мономолекулярного слоя (размер молекулы фосфорной кислоты);

X_m – массовая степень превращения $R_{\text{кр}}$ в кислоты

$S_{y\delta}$ – удельная поверхность навески $R_{\text{кр}}$.

Очевидно, что в координатах

$$-\ln\left(1 - \frac{X_m}{b \cdot S_{y\delta}}\right) - t^3 \text{ это уравнение линеаризуется.}$$

Причем тангенс угла наклона, получаемой прямой численно равен параметру A . Диф-

ференцирование уравнения позволяет получить выражение для наблюдаемой скорости процесса (W_k).

$$W_k = \frac{dX_m}{dt} = b \cdot S_{y\partial} \cdot A \cdot t^2 \cdot \exp(-A \cdot t^3).$$

Однако сопоставление экспериментальных данных с расчетными по вышеприведенным формулам показывает, что реальная степень превращения несколько выше, чем предсказываемая законом Мемпеля для плоских зародышей, но существенно ниже, чем для модели сферических зародышей. Эти отклонения от закона Мампеля вполне объяснимы, поскольку окисление $R_{кр}$ может происходить не только по границам зародышей продуктов, но и вглубь твердой фазы, хотя и с меньшей скоростью, в силу диффузионных затруднений доступа газообразных реагентов к поверхности реакции. В первом приближении вклад этой составляющей процесса (ΔX_m) можно принять пропорциональной скорости процесса на линейном участке кинетической кривой (W_n):

$$X_m = W_n \cdot \int_{t_0}^t X_s dt,$$

где t_0 – время окончания индукционного периода.

Тогда, реально достигаемую степень превращения за время t , можно выразить формулой:

$$X_m = b \cdot S_{y\partial} \cdot [1 - \exp(-A \cdot t^3)] + W_n \cdot \int_{t_0}^t [1 - \exp(-A \cdot t^3)] dt$$

Дифференцирование этого уравнения позволяет получить выражение для скорости окисления красного фосфора, учитывающее отклонения реального процесса от плоской модели роста зародышей продукта.

$$W_k = b \cdot S_{y\partial} \cdot 3 \cdot A \cdot t^2 \cdot \exp(-A \cdot t^3) + W_n \cdot [1 - \exp(-A \cdot t^3)].$$

Оценка величины параметра A при различных значениях температуры (T), а также парциальных давлений кислорода (P_{O_2}) и паров воды (P_{H_2O}) определялась методом наименьших квадратов по экспериментальным данным (рис.3),

Исходя из функциональной зависимости:

$$A = K_k \cdot W_y^2 = K_k \cdot A_{H_2O}^2 \cdot A_{O_2}^2 \cdot A_T,$$

$$K_s = \frac{\pi}{3} k_0 N_0 \left(\frac{M}{\rho_k} \right)^2.$$

Представление параметра A_T в виде уравнения Аррениуса $A_T = \exp(-E/(RT))$ позволило оценить энергию активации процесса $E \approx 100$ кДж/моль.

Зависимость параметра A от парциального давления паров хорошо аппроксимируется квадратичной параболой. при $T = 40$ °С и $P_{O_2} = 20600$ Па для фракции 10 – 20 мкм можно выразить формулой:

$$A = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \cdot P_{H_2O}^2.$$

Зависимость A от содержания кислорода в газовой фазе несколько сложнее. при малых значениях P_{O_2} она близка к линейной, но затем быстро выходит на насыщение. Аппроксимация экспериментальных данных в приближении Фрейндлиха: $A = A' \cdot P_{O_2}^n$ дает следующее значение параметров:

$$A' = (6.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-6} \quad n = 0.3 \pm 0.5.$$

После формирования мономолекулярного слоя кислородных кислот фосфора на поверхности частиц красного фосфора, характер процесса существенно изменяется, поскольку его скорость на этой стадии лимитируется диффузией кислорода и паров воды через пленку продуктов окисления к поверхности твердого реагента.

Степень превращения исходного вещества ($R_{кр}$) как функцию времени на участке с постоянной скоростью процесса, используя ранее сделанные приближения, можно выразить уравнением:

$$X_m = b \cdot S_{y\partial} (t - t_0) + X_{m_1},$$

где b – параметр, аналогичный параметру A для внешнекинетической области, включающий K_n , характеризующий активность твердого реагента и факторы: V_T, V_{H_2O}, V_{O_2} , определяющие зависимость скорости превращения от температуры и концентрации воды и кислорода в газовой фазе:

$$B = K_n \cdot B_T \cdot B_{H_2O} \cdot B_{O_2}$$

Поскольку диапазон, исследуемых степеней превращения $R_{кр}$ в кислоты в настоящем исследовании достаточно мал ($X_m \leq 0.005$), площадь поверхности окисляемых образцов можно считать постоянной, а для навесок, единичной массы, равной удельной поверхности. Значения удельной поверхности аморфного $R_{кр}$, определенные по методу БЭТ (абсорбция азота) и рассчитанные из геометрических размеров частиц отличаются незначительно. Следовательно, для него доля внутренней поверхности очень мала.

В соответствии с сделанными допущениями, на этой стадии процесса окисления $R_{кр}$ лимитируется диффузией через слой продуктов на поверхности твердого реагента. поскольку линейный характер процесса на

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА КИСЛОРОДОМ И ПАРАМИ ВОДЫ

этом участке кинетической зависимости определяется линейным ростом толщины пленки продуктов реакции.

Дифференцируя исходное уравнение по времени можно получить выражение для наблюдаемой скорости процесса на данной стадии (W_n):

$$W_n = \frac{dX_m}{dt} = S_{\text{вод}} \cdot B,$$

откуда можно в первом приближении, учитывая линейный характер процесса, определить значение параметра В:

$$B = \frac{W_n}{S_{\text{вод}}} = \frac{X_m - X_{m_0}}{S_{\text{вод}} \cdot (t - t_0)}.$$

На основании предложенной модели в рамках закона Аррениуса, энергия активации для этого участка кинетической зависимости окисления $R_{\text{кр}}$ кислородом и парами воды составляет: $E \approx 60$ кДж/моль, что соответствует данным в ранее выполненных работах [6].

Зависимость параметра В оценивалась исходя из модели Лэнгмюра:

$$B = B' \cdot \frac{C \cdot P_{O_2}}{C \cdot P_{O_2} + 1}.$$

Для фракции 10-20 мкм при 40 °С и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,0$ кПа, $B' = (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ $C = (8.6 \pm 1.4) \cdot 10^{-6}$.

Наиболее интересной во внутридиффузионной области кинетики окисления $R_{\text{кр}}$ кислородом и парами воды, является зависимость параметра В, а соответственно величин X_m и W_n от парциального давления паров воды.

С одной стороны, значения X_m при малом содержании паров воды прямо пропорциональны их количеству, но чем больше $P_{\text{H}_2\text{O}}$, тем быстрее замедляется скорость процесса окисления $R_{\text{кр}}$ (рис.3).

Нами на качественном уровне предлагается следующая модель, интерпретирующая наблюдаемые экспериментальные закономерности процесса окисления красного фосфора во внутридиффузионной области. Кислородные кислоты фосфора очень гигроскопичны. Поэтому толщина пленки продуктов растет не только за счет количества продуктов реакции, но и за счет сорбции ими воды из газовой фазы. При низком содержании паров воды в газовой фазе вся сорбируемая расходуется вода на химические реакции. По достижении некоторого значения $P_{\text{воды}}$ сорбируется избыточное ее количество, за счет которого толщина пленки продуктов реакции начинает расти быстрее. При этом доступ кислорода к поверхности реакции затрудняется, и скорость процесса падает.

Качественно, вышесказанное можно проиллюстрировать относительно простой математической моделью.

Обозначим через X_1, X_2, X_3 соответственно число молей кислоты фосфора, воды и кислорода в пленке на поверхности частиц красного фосфора, k_1 скорость химического процесса, k_2 поступления воды в пленку продуктов, k_3 скорость адсорбции кислорода. Тогда материальные балансы по каждому из вышеуказанных веществ в пленке продуктов можно представить в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dX_1}{dt} = k_1 \cdot X_2 \cdot X_3;$$

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{k_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_1}{1 + b \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + C \cdot P_{\text{O}_2} \cdot X_1} - k_1 \cdot X_2 \cdot X_3;$$

$$\frac{dX_3}{dt} = k_3 \frac{P_{\text{O}_2}}{1 + b \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + C \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_1} - k_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Эта модель учитывает рост толщины пленки кислот фосфора, не только за счет образования кислот фосфора, но и за счет сорбции ими воды из газовой фазы.

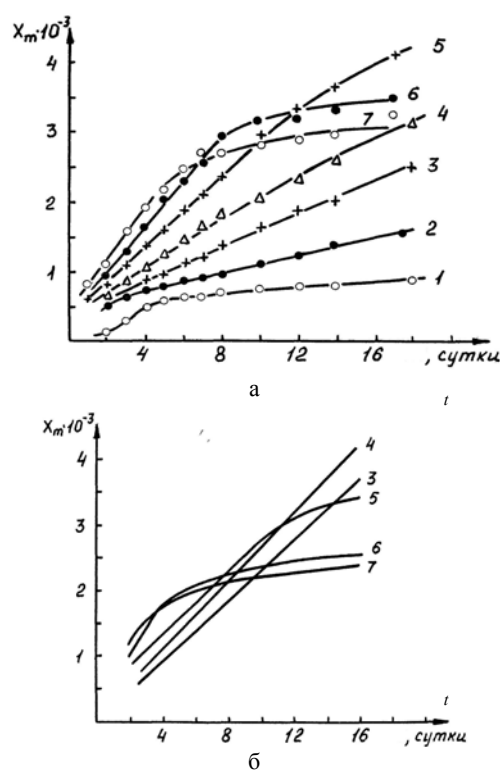


Рисунок 3 – Экспериментальные (а) и расчетные (б) кинетические кривые окисления красного фосфора при $T = 40$ °С, $P_{\text{O}_2} = 20,6$ кПа и различных парциальных давлениях паров воды: 1 – 0,42; 2 – 1,29; 3 – 2,0; 4 – 3,0; 5 – 4,1; 6 – 5,4; 7 – 7,0

Поток кислорода и воды из газовой фазы, в рамках наших предположений, будет иметь вид изотермы Лэнгмюра. Однако, учитывая высокую гигроскопичность кислородных кислот фосфора в предлагаемой формуле количество сорбируемой воды пропорционально не только ее парциальному давлению, но и количеству кислот.

Заключение

Исследования, выполненные в рамках настоящей работы, выявили сложный характер гетерогенного взаимодействия паров воды и кислорода с поверхностью частиц аморфного красного фосфора. Реакция при невысоких температурах протекает лишь только в присутствии обоих газообразных реактивов. На основании экспериментальных данных определены численные характеристики зависимости наблюдаемой скорости процесса от концентрации газообразных реагентов и температуры. Для внешнекинетической области процесса экспериментальные зависимости удовлетворительно описываются в рамках модифицированной модели Мампеля, которая учитывает не только поверхностный рост зародышей продуктов реакции, но и вглубь твердой фазы. Выявлен-

ную экспериментальную зависимость скорости процесса во внутридиффузионной области от парциального давления паров воды удалось объяснить быстрым ростом толщины пленки продуктов реакции. Предложена математическая модель процесса в виде системы дифференциальных уравнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Практикум по химии полупроводников / Под ред. Я.А. Угая. – М.: Высш. шк., 1978. – 191 с.
2. Фосфор-наполнитель – антипирен / Ю.З. Эрман, М.Е. Махаринский, А.А. Филиппов, Практикум по химии и технологии // Наполнители полимерных материалов. – М., 1983. – С. 144-147.
3. Домин А.В. Кинетика и основные закономерности окисления аморфного красного фосфора кис-лородом и парами воды: Дис. ...канд. хим. наук. – Барнаул, 1990. – 143 с.
4. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. – М.: Мир, 1982. – 680 с.
5. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. Пер. с англ. – М.: Химия, 1982 – 624 с.
6. Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения. – М.: Иностранная литература, 1962. – 668 с.