

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАХРОМИТА МЕДИ ПРОИЗВОДСТВА АО «УНИХИМ с ОЗ», г. ЕКАТЕРИНБУРГ

Т. А. Чапко, М. А. Леухина, Л. Н. Гурьева, Л. Л. Хименко, А. Ю. Климов, В. О. Будкин

ТАИСИЯ АЛЕКСЕЕВНА ЧАПКО – кандидат химических наук, заместитель начальника аналитического отдела АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов». Область интересов: исследование наполненных полимерных композиций с применением современных физико-химических методов анализа. E-mail: niipm-onti@yandex.ru.

МАРИЯ АЛЕКСЕЕВНА ЛЕУХИНА – инженер аналитической лаборатории АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов». Область интересов: аналитический контроль наполненных полимерных материалов и их компонентов с применением современных физико-химических методов анализа. E-mail: leuhina.ma@mail.ru.

ЛЮДМИЛА НИКОЛАЕВНА ГУРЬЕВА – начальник аналитической лаборатории АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов». Область интересов: аналитический контроль наполненных полимерных материалов и их компонентов с применением современных физико-химических методов анализа. E-mail: niipm-onti@yandex.ru.

ЛЮДМИЛА ЛЕОНИДОВНА ХИМЕНКО – доктор технических наук, начальник отдела АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», зав. кафедры ТПМПНИПУ. Область интересов: рецептура смешанного твердого ракетного топлива. E-mail: niipm-onti@yandex.ru.

АЛЕКСАНДР ЮРЬЕВИЧ КЛИМОВ – старший научный сотрудник лаборатории «Новые химические продукты» АО «УНИХИМ с ОЗ». Область интересов: разработка технологий синтеза неорганических соединений, а также порошков и жидкостей с заданными свойствами для специальных целей. E-mail: lab114@yandex.ru.

ВЛАДИМИР ОЛЕГОВИЧ БУДКИН – старший научный сотрудник лаборатории «Новые химические продукты» АО «УНИХИМ с ОЗ». Область интересов: разработка технологий синтеза неорганических соединений, а также порошков и жидкостей с заданными свойствами для специальных целей. E-mail: lab114@yandex.ru.

614113, г. Пермь, ул. Чистопольская, 16. АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов».

620014, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 5. АО «Уральский научно-исследовательский химический институт с опытным заводом»

Метахромит меди (МХО) находит применение в промышленности как катализатор процесса горения. В связи с тем что ОАО «Уральский завод химической продукции» (г. Верхняя Пышма) прекратило производство МХО, остро встал вопрос о возобновлении производства этого соединения. В АО «УНИХИМ с ОЗ» (г. Екатеринбург) была разработана новая технология синтеза МХО, создана промышленная установка производительностью 130 кг/год.

В работе представлены сравнительные исследования МХО производства АО «УНИХИМ с ОЗ» (г. Екатеринбург) и ОАО «Уральский завод химической продукции» (г. Верхняя Пышма).

Синтезированный по новой технологии продукт (МХО: ТУ 20.12.12-031-49534204-2018) был опробован в производстве наполненных полимеров с положительным результатом.

Ключевые слова: Медь(II)хром(III) окись (МХО, метахромит меди CuCr_2O_4), рентгеноструктурный анализ (РСА), средний размер частиц (D_{50}), удельная поверхность по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

THE STUDY OF COPPER METACHROMITE PRODUCED BY JSC “URAL CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE WITH PILOT PLANT”, EKATERINBURG

T.A. Chapko¹, M.A. Leuhina¹, L.N. Guryeva¹, L.L. Himenko¹,
A.Y. Klimov², V.O. Budkin²

¹614113, Perm, ul. Chistopolskaya, 16. JSC “Research Institute of Polymeric Materials”.

²620014, Ekaterinburg, ul. March 8, 5. JSC “Ural Chemical Research Institute with pilot plant”.

The copper metachromite (MHO) is used in the industry as the combustion catalyst.

Because JSC “Ural Chemical Products Plant” (Verkhnyaya Pyshma) stopped production of the MHO, there was the question of renewal the production of this compound. JSC “Ural Chemical Research Institute with pilot plant” (Ekaterinburg) developed the new technology for the synthesis of MHO, created the production unit with the capacity of 130 kg/year.

The paper presents comparative studies of the MHO produced by JSC “Ural Chemical Research Institute with pilot plant” (Ekaterinburg) and JSC “Ural Chemical Products Plant” (Verkhnyaya Pyshma).

The product synthesized using the new technology (MHO: TU 20.12.12-031-49534204-2018) was tested in the production of filled polymers with positive result.

Keywords: Copper (II) chromium (III) oxide (MHO, CuCr_2O_4 , copper metachromite), X-ray diffraction analysis (XRD), average particle size (D_{50}), Bronauer-Emmett-Teller method (BET), electron paramagnetic resonance method (EPR).

За последние два десятилетия производство компонентов для наполненных полимеров было по большей части разрушено, однако потребность в них сохранилась. В связи с этим организационно-технические проблемы возобновления и создания новых производств компонентов для наполненных полимеров являются актуальными и важными.

Одним из таких востребованных компонентов является медь(II)хром(III) оксид 1:2:4 чистый (МХО, метахромит меди(II)), который используется в качестве катализатора процесса горения наполненных полимеров.

Ранее МХО производился в ОАО «Уральский завод химической продукции» (г. Верхняя Пышма, Свердловская область), но с 2014 года производство этого продукта прекращено. Единствен-

ным предприятием, взявшимся за решение этой проблемы, стало АО «Уральский научно-исследовательский химический институт с опытным заводом» (АО «УНИХИМ с ОЗ»), г. Екатеринбург.

В АО «УНИХИМ с ОЗ» разработана новая технология синтеза МХО, создана промышленная установка производительностью 130 кг/год, предприятие имеет возможности расширения производства. На синтезированный по новой технологии МХО разработаны технические условия ТУ 20.12.12-031-49534204-2018 [1].

ОАО «Уральский завод химической продукции» производил МХО по ТУ 6-09-2835-79, которые были ориентированы на выпуск МХО для широкого потребления. Технические условия ТУ 20.12.12-031-49534204-2018 (АО «УНИХИМ с ОЗ») разработаны для МХО специального назначения, поэтому

были пересмотрены требования к продукту по следующим показателям:

- «массовая доля хрома общего $Cr_{\text{общ}}$ в пересчете на оксид хрома Cr_2O_3 » (требования расширены);
- «массовая доля меди Cu в пересчете на оксид меди CuO » (требования сокращены до 0,5%);
- «массовая доля натрия и калия $Na+K$ » (показатель исключен);
- «удельная поверхность $S_{\text{ПСХ}}$ » (показатель принят в пределах 0,6–1,6 м²/г).

Кроме того, были внесены показатели «средний размер частиц (D_{50})» и «удельная поверхность по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)», которые являются очень важными для выполнения функциональной нагрузки.

В таблице 1 представлены требования к МХО по физико-химическим показателям в соответствии с ТУ 20.12.12-031-9534204-2018 (АО «УНИХИМ с ОЗ») и ТУ 6-09-2835-79 (ОАО «Уральский завод химической продукции»)[2].

Для сравнения физико-химических свойств образцы МХО производства АО «УНИХИМ с ОЗ» партий № 3/17, 12/17, 5/18 и образец п. 5/17 (исходная п. 58/89) производства ОАО «Уральский завод химической продукции» были проанализированы на соответствие требованиям ТУ 20.12.12-031-49534204-2018.

С использованием метода рентгеноструктурного анализа была изучена структура МХО обоих производителей. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что МХО, синтезированный по новой технологии, имеет удельную поверхность по методу БЭТ на уровне 1,8 м²/г, средний размер частиц (D_{50}) в пределах 3,4–5,3 мкм, что соответствует требованиям ТУ 20.12.12-031-49534204-2018. Синтезированный по новой технологии продукт использован в изделиях из наполненных полимеров с положительным результатом.

Продукт, синтезированный по старой технологии (п. 5/17), имеет более развитую удельную поверхность 8,3 м²/г и средний размер частиц 2,6 мкм.

Удельная поверхность определена методом БЭТ на приборе СОРБИ-MS. Средний размер частиц (D_{50}) определен с помощью лазерного дифракционного анализатора частиц Mastersizer серии 2000.

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определено, что МХО обоих производителей состоит из метахромита меди $CuCr_2O_4$, оксида меди CuO и оксида хрома Cr_2O_3 , но в МХО новых партий содержится большее количество комплексной соли $CuCr_2O_4$ (84–88 %), в старой партии – 67 %. Рентгенограммы старой и новой партий МХО представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

Практика показала, что катализаторы процесса горения наполненных полимеров, имеющие структуру комплексных солей, работают более эффективно, чем смеси исходных оксидов металлов, поэтому большее содержание комплексной соли в структуре МХО более предпочтительно.

Исходя из представлений о валентности элементов, входящих в состав комплексного соединения,

Таблица 1

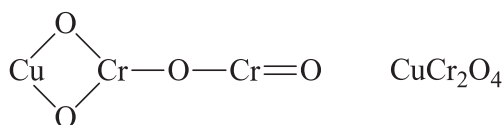
Требования по физико-химическим показателям медь(II) хром(III) окиси

Показатель	Требования ТУ 6-09-2835-79	Требования ТУ 20.12.12-031-49534204-2018
Массовая доля меди Cu в пересчете на оксид меди CuO , %	33,5–34,5	31,5–34,5
Массовая доля хрома общего $Cr_{\text{общ}}$ в пересчете на оксид хрома Cr_2O_3 , %	65–66	65,0–67,5
Потери при высушивании, % не более	0,1	0,1
Массовая доля нитратов NO_3 , %, не более	0,07	–
Массовая доля железа Fe , %, не более	0,15	0,15
Массовая доля хрома (VI) $Cr(VI)$, %, не более	в пределах 0,5–1,1	0,5
Массовая доля натрия, калия в сумме $Na+K$, %, не более	0,1	–
Удельная поверхность $S_{\text{ПСХ}}$, м ² /г	1,1–2,5	0,6–1,6
Удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	–	1,0–3,5
Размер частиц: D_{50} , мкм, не более	–	6,0
рН водной вытяжки в пределах	6–7	6–7

Сравнительные физико-химические характеристики МХО старой и новых партий

Наименование образца	Рентгеноструктурный анализ			$S_{уд}$ по методу БЭТ, м ² /г	D_{50} мкм	Массовая доля CuO, %	Массовая доля Cr ₂ O ₃ , %	Массовая доля Cr ⁺⁶ , %	Массовая доля Fe, %
	CuCr ₂ O ₄ , %	CuO, %	Cr ₂ O ₃ , %						
МХО п.5/17 (исходная п.58/89)	67,0	3,0	32,0	8,3	2,6	35,3	64,9	0,194	
МХО п.12/17	84,1	5,4	10,5	1,8	5,2	32,2	65,6	0,006	0,014
МХО п.3/17	87,9	4,6	7,5	1,8	5,3	34,2	65,1	0,002	0,12
МХО п.5/18	87,1	8,2	4,7	1,8	3,4	34,3	65,2	0,094	Отс.
Требования ТУ 20.12.12- 031-49534204- 2018	—	—	—	в пределах 1,0–3,5	не более 6,0	в пределах 31,5–34,5	в пределах 65,0–67,5	не более 0,5	не более 0,15

структурную формулу этого соединения можно представить в виде:



Связь между медью и кислородом, хромом и кислородом ковалентная [3].

В некоторых наполненных полимерах в качестве связующего используется бутилкаучук (БК), полимеризация которого осуществляется по радикальному механизму. Целесообразно было исследовать влияние МХО, синтезированного по новой технологии, на кинетику отверждения БК. С этой целью были приготовлены модельные смеси специальных компонентов, в которые дополнительно ввели МХО п. 5/17 (исходная п. 58/89) и п. 3/17 (новая партия), которые исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (рис. 3).

Сравнивая кинетические кривые приготовленных смесей, можно видеть, что через 1 ч термостатирования образование свободных радикалов начинается одновременно и до 6 ч кинетические кривые совпадают. Далее в смеси со старой партией МХО (кривая 1) продолжается рост концентраций свободных радикалов до 12 ч термостатирования, затем происходит постепенное расходование радикалов вплоть до 25 ч термостатирования. С 25 до 34 ч термостатирования кинетическая кривая выходит на плато. Наличие плато указывает на установление равновесия в системе, т.е. число образованных радикалов равно числу рекомбини-

рованных. Несколько другая картина наблюдается со смесью, содержащей МХО п. 3/17 (кривая 2). После достижения максимума при 6 ч термостатирования кинетическая кривая выходит на плато, затем после 12 ч идет расходование радикалов до конца эксперимента (34 ч). Уменьшение концентрации свободных радикалов свидетельствует о том, что их расходование превосходит образование.

В целом, кинетическая кривая для смеси с МХО п. 54/89 идет выше, чем кинетическая кривая с МХО п. 3/17 (новая партия), т.е. равновесие в системах устанавливается в разные временные промежутки.

Из проведенного эксперимента следует однозначный вывод – использование МХО производства АО «УНИХИМ с ОЗ» (г. Екатеринбург) не приводит к росту концентрации радикалов, т.е. не влияет на кинетику отверждения бутилкаучука.

Выводы

В результате проведенных исследований методом РСА был установлен состав МХО, синтезированного АО «УНИХИМ с ОЗ»:

- содержание комплексной соли (метахромита меди) находится в пределах 84–88 %;
- содержание несвязанного оксида меди – в пределах 4,6–5,4 %;
- содержание несвязанного оксида хрома – в пределах 7,5–10,5 %.

Содержание хрома Cr⁶⁺ находится на более низком уровне 0,094–0,002 % по сравнению с 0,194 % (по старой технологии).

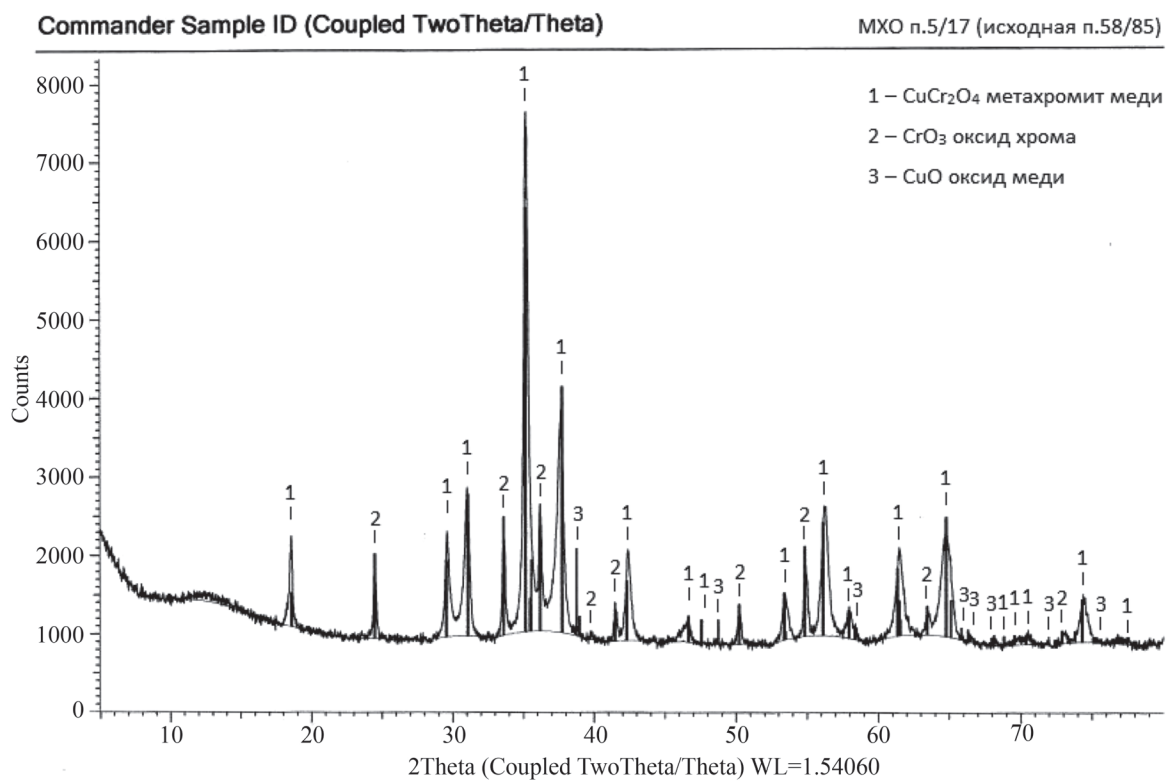


Рис. 1. Рентгенограмма MXO п. 5/17 (исходная п. 58/89)

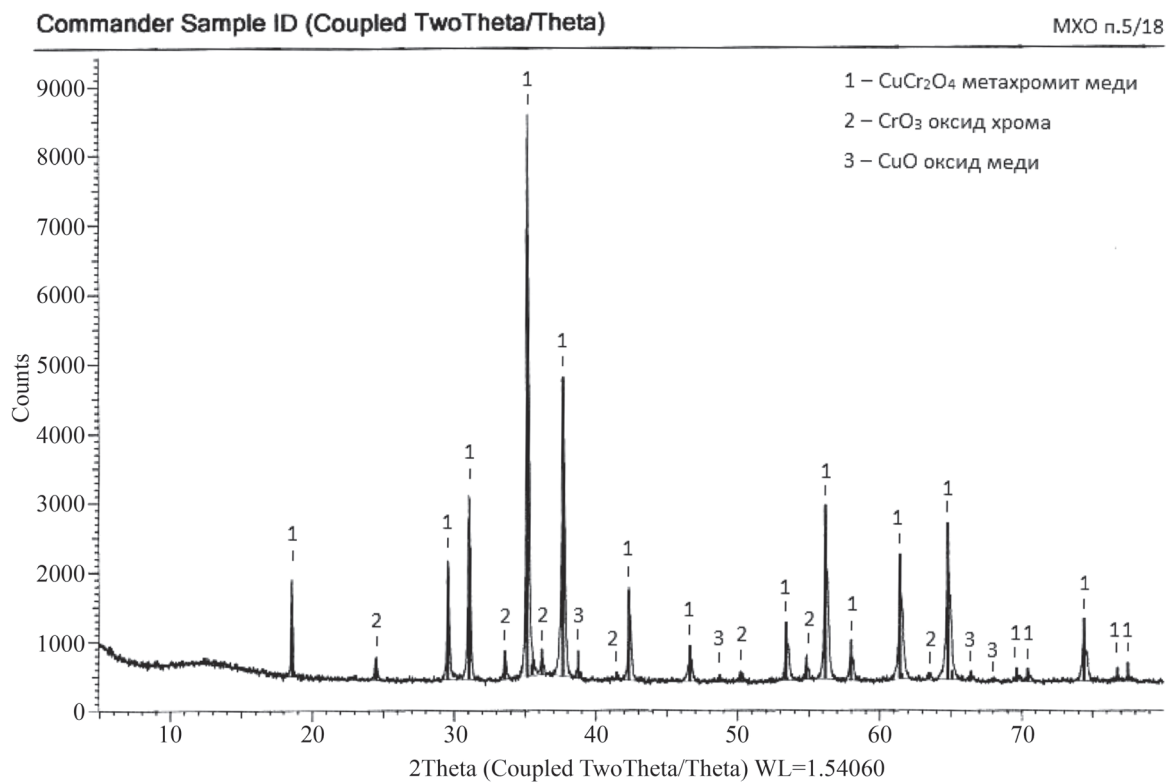


Рис. 2. Рентгенограмма MXO п. 5/18

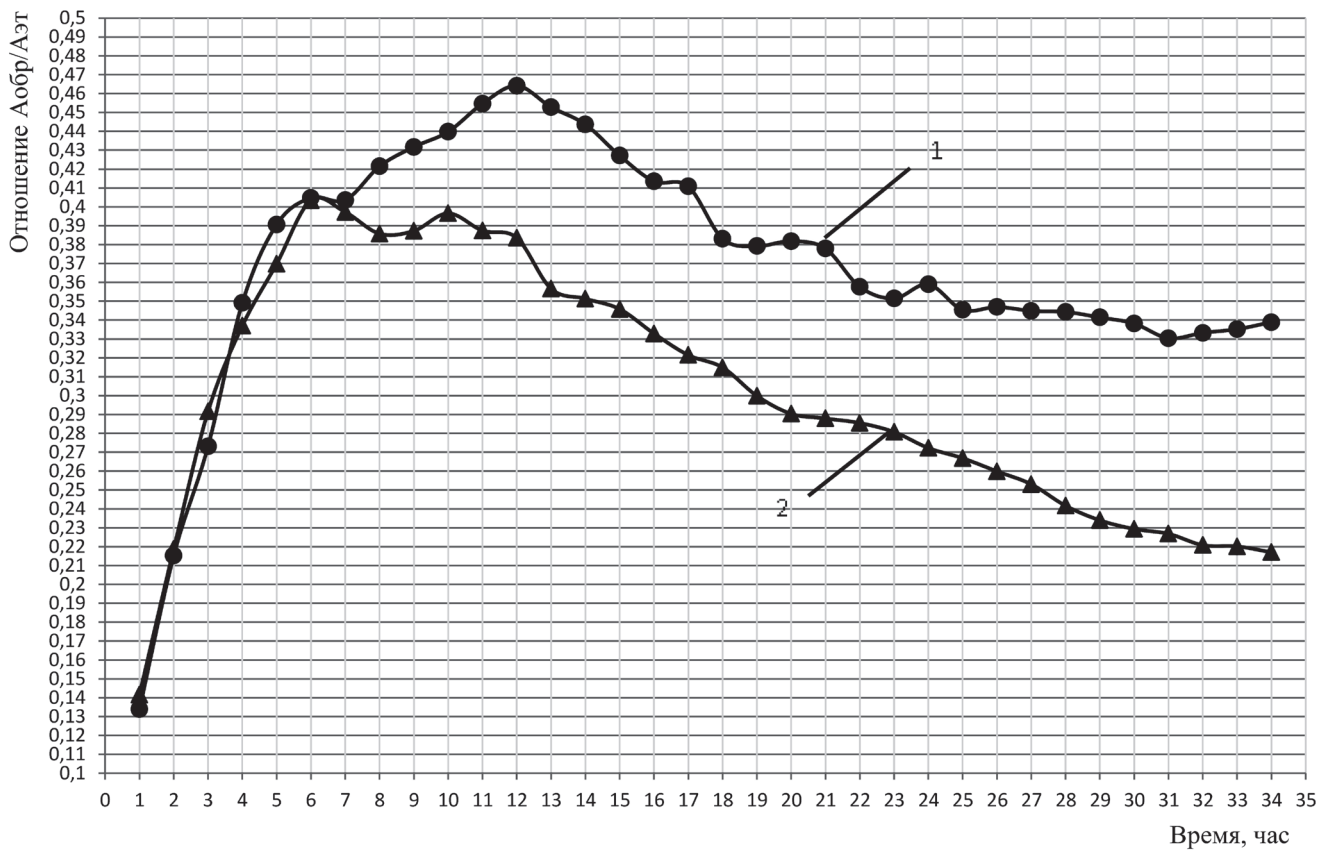


Рис. 3. Кинетика активности системы отверждения бутилкаучука в присутствии МХО разных партий при 80 °С:
 кривая 1 – п. 58/89 $S_{y0} = 8,9 \text{ м}^2/\text{г}$; кривая 2 – п. 3/17 $S_{y0} = 1,8 \text{ м}^2/\text{г}$

Введение МХО новых партий к компонентам системы отверждения наполненных полимеров не приводит к росту радикалов при исследовании модельных смесей на основе бутилкаучука методом ЭПР.

Установленные в технических условиях ТУ 20.12.12-031-49534204-2018 требования по удельной поверхности и среднему размеру частиц МХО позволят достичь необходимых величин скорости горения.

Литература

1. Медь(II)–хром(III) оксид (1:2:4) чистый: Технические условия 20.12.12-031-49534204-2018 / АО «УНИХИМ с ОЗ»; рук. Ю.Я. Ласыченков. – Екатеринбург. 2018.
2. Медь(II)–хром(III) оксид (1:2:4) чистый: Технические условия 6-09-2835-79/А-7316; рук. Ю.Ф. Осадчий. – Пышма. 1979.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии – М.: Издательство Химия. 1969. Т. 1. 518 с.