

К.т.н. Борисенко О.Н.
Украина, Харьков, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця

Экологические аспекты производства периклазоуглеродистых материалов

Ecological aspects of the production of periclase-carbon materials

Among the carbon-containing refractories, the leading role in modern metallurgy belongs to periclase-carbonaceous, which have unique mechanical, thermal and chemical properties and are used for lining converters, electric furnaces, steel casting ladles. For the production of periclase-carbon refractories, densely sintered and fused periclase powders, coarse-grained graphite, as well as special additives that form the structure of products are used. A binder in the production and service of refractory products plays an extremely important role. The basic requirements for a binder of periclase-carbon refractories are as follows: environmental safety; high carbon content in the bunch and a large coke residue; storage stability; good rheological characteristics and adhesion to particles of mineral fillers; availability and low price. Today, phenol-formaldehyde resins are used as a carbon binder for the production of periclase-carbon refractories. Phenol-formaldehyde resins have a high degree of polymerization, form a three-dimensional structure of the carbon skeleton, thereby ensuring high heat resistance and a large yield of coke residue. To improve the physic-mechanical properties of periclase-carbon materials, as well as to reduce the emission of harmful substances during their operation, the author proposed the modification of phenol-formaldehyde resin with an organoelement compound and a sol based on it. The paper studies the interaction of phenol-formaldehyde resin with modifiers - an organoelement compound and a sol based on it using differential thermal analysis. The resulting bonds, during the carbonization of the modified phenol-formaldehyde resin, between the modifier and the carbonization product of the resin impede the access of oxygen to the structure and reduce the release of CO, CO₂ and phenol during heat treatment and operation of periclase-carbon refractories in the external environment, which leads to an improvement in the environmental situation during production and operation of these materials. Thus, the modification of the phenol-formaldehyde resin with an organoelement compound and a sol based on it leads to an increase in the yield of coke residue, a slowdown in its oxidation during heat treatment to 1000 °C, and also to a decrease in the yield of harmful compounds.

Keywords: periclase-carbon materials, phenolformaldehyde resin, modifier, organoelement compound.

Введение

Внедрение новых технологических процессов в металлургии существенно повлияло на состояние огнеупорной промышленности. Интенсификация технологических операций при производстве и переработке стали ужесточает условия службы огнеупорных футеровок в металлургических агрегатах: конвертеров, сталеразливочных ковшей, электропечей, установках пещ-ковш. Проблемы повышения качества металла, улучшения технико-экономических показателей в металлургической промышленности тесно связаны с уровнем производства и качества огнеупорных материалов [1, 2].

Перспективными в ближайшем будущем остаются углеродсодержащие огнеупоры, применение которых позволило многократно увеличить стойкость футеровок металлургических агрегатов. Среди углеродсодержащих огнеупоров главенствующая роль в современной металлургии принадлежит периклазоуглеродистым, которые обладают уникальными механическими, термическими и химическими свойствами и применяются для футеровки конвертеров, электропечей, сталеразливочных ковшей и др.

Для производства периклазоуглеродистых огнеупоров используют плотноспеченные и плавленые периклазовые порошки, крупнокристаллический графит, а также специальные добавки, формирующие структуру изделий (связки, антиокислительные добавки и др.).

Периклаз – один из наиболее востребованных огнеупорных сырьевых материалов. Качество периклазовых порошков улучшается с увеличением содержания в них MgO, размера кристаллов периклаза и кажущейся плотности зерен с соответствующим уменьшением их пористости.

Одним из основных компонентов периклазоуглеродистых огнеупоров является также графит, свойства которого обеспечивают высокую теплопроводность и шлакоустойчивость этих материалов. Функция углерода заключается в повышении термостойкости огнеупоров за счет высокой

теплопроводности и низкого температурного коэффициента линейного расширения графита, в предотвращении проникновения шлака в огнеупоры из-за низкой смачиваемости углерода шлаком, повышения вязкости и температуры плавления шлака при восстановлении оксидов железа в шлаке. Одним из недостатков графитсодержащих изделий является способность графита легко окисляться, начиная с 600 °С. Для защиты графита от окисления в состав огнеупора вводят порошкообразные антиоксиданты.

Одним из направлений улучшения служебных характеристик периклазоуглеродистых огнеупоров является оптимизация составов и использование новых связок.

Связующее в производстве и службе огнеупорных изделий играет чрезвычайно важную роль. В процессе термообработки и воздействия агрессивных сред связующее подвергается существенным физико-химическим изменениям, влияющим на качество огнеупорных изделий. Углеродистое связующее в отличие от временной технологической связки, остается в материале в закоксованном виде [3].

Основные требования, предъявляемые к связующему периклазоуглеродистых огнеупоров, следующие: экологическая безопасность; высокое содержание углерода в связке и большой коксовый остаток (не менее 40 %); стабильность при хранении; хорошие реологические характеристики и адгезия к частицам минеральных наполнителей; доступность и невысокая цена.

Для термообработанных и обожженных периклазоуглеродистых огнеупоров применяют органические связующие, в основном термореактивные смолы (карбидные, фенольные и резорциновые) с наиболее высоким коксовым остатком, количество которого после обжига частично сохраняется, что способствует повышению шлакоустойчивости и термостойкости изделий.

Принцип действия связующего на основе органических смол заключается в том, что в процессе термообработки происходят деструкция смолы и образование углеродсодержащего каркаса, пронизывающего изделие, образовавшийся активный углерод каркаса принимает участие в процессах фазообразования вторичных соединений (карбидов, оксикарбидов), протекающих при обжиге в неокислительной среде при эксплуатации [4].

Все связующие имеют свои преимущества и недостатки.

В течение многих десятилетий самым распространенным материалом, который применялся в качестве связующего вещества, был каменноугольный пек, который представляет собой смесь полициклических ароматических углеводородов. Превосходные характеристики пекосвязанных изделий обусловлены анизотропной графитизированной коксовой структурой пека, образующейся после коксования. Но каменноугольный пек вреден для окружающей среды в связи с присутствием в нем токсических полиароматических гидрокарбонатов типа бензопирена (содержание в пеке – 10000-15000 мг/кг).

В последние годы в состав высокопрочных периклазоуглеродистых изделий начали вводить связующие и добавки, улучшающие термомеханические свойства изделий с учетом экологических и экономических аспектов.

В качестве альтернативы пекам, как связующее вещество, используют термореактивные синтетические смолы, главным образом фенолформальдегидные полимеры (типа резолы или наволока). Основным преимуществом смолосвязанных изделий является возможность применения процесса холодного смешивания, а также хорошая смачиваемость компонентов шихты, в том числе композиций с большим количеством графита, и быстрая стабилизация прочности изделий с достижением ее постоянного уровня уже при 180-220 °С. В фенольных смолах нет полициклических ароматических углеводородов, таких как бензопорен, но они содержат фенол, формальдегид и аммиак, которые оказывают менее отрицательное воздействие на окружающую среду и являются наиболее часто используемыми для производства периклазоуглеродистых изделий.

Сегодня в качестве углеродистого связующего для производства периклазоуглеродистых огнеупоров используют фенолформальдегидные смолы. Фенолформальдегидные смолы имеют высокую степень полимеризации, образуют трехмерную структуру углеродистого каркаса, обеспечивая тем самым высокую термостойкость и большой выход коксового остатка. Фенолформальдегидные смолы обеспечивают огнеупорным изделиям в процессе коксования высокую прочность благодаря их сетчатой структуре. Не обладая особыми преимуществами перед связующими других классов, фенолформальдегидные смолы находят широкое применение благодаря относительной дешевизне исходных мономеров и ценному комплексу эксплуатационных свойств композиций на их основе.

Фенолформальдегидные смолы $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$ – продукты поликонденсации фенола C_6H_5OH с формальдегидом $CH_2=O$. Принципиально различают две группы смол, основанных на

различном соотношении фенола и формальдегида, применяемом при их производстве, а именно новолачные смолы и резольные смолы.

Для исключения выделения фенола из фенолформальдегидных связок используют различные методы: изменяют их состав, уменьшая содержание фенола, применяют новые технологии их производства, получают новые соединения – фенольный резол и другие, производя в итоге экологически более безопасные связки [5].

Для улучшения физико-механических свойств периклазоуглеродистых материалов, а также снижения выброса вредных веществ при их эксплуатации автором предложено модифицирование фенолформальдегидной смолы элементоорганическим соединением и золом на его основе.

В работе изучено взаимодействие фенолформальдегидной смолы с модификаторами – элементоорганическим соединением и золом на его основе с помощью дифференциально-термического анализа.

Результаты исследований

Для анализа были подготовлены пробы: 1 – фенолформальдегидная смола № 1 с корундом, 2 – фенолформальдегидная смола № 2 с корундом, 3 – фенол-формальдегидная смола № 2 модифицированная элементоорганическим соединением с корундом, 4 – фенолформальдегидная смола № 2 модифицированная золом на основе элементоорганического соединения с корундом (корунд использовали как инертный наполнитель, так как он в результате нагрева до 1000 °С не претерпевает никаких превращений).

На основании дифференциально-термического анализа кривых (рис. 1) чистых фенолформальдегидных смол установлено, что смола марки № 1 и № 2 имеют одинаковый характер поведения при нагревании, т.е. можно утверждать, что они близки по химическому составу.

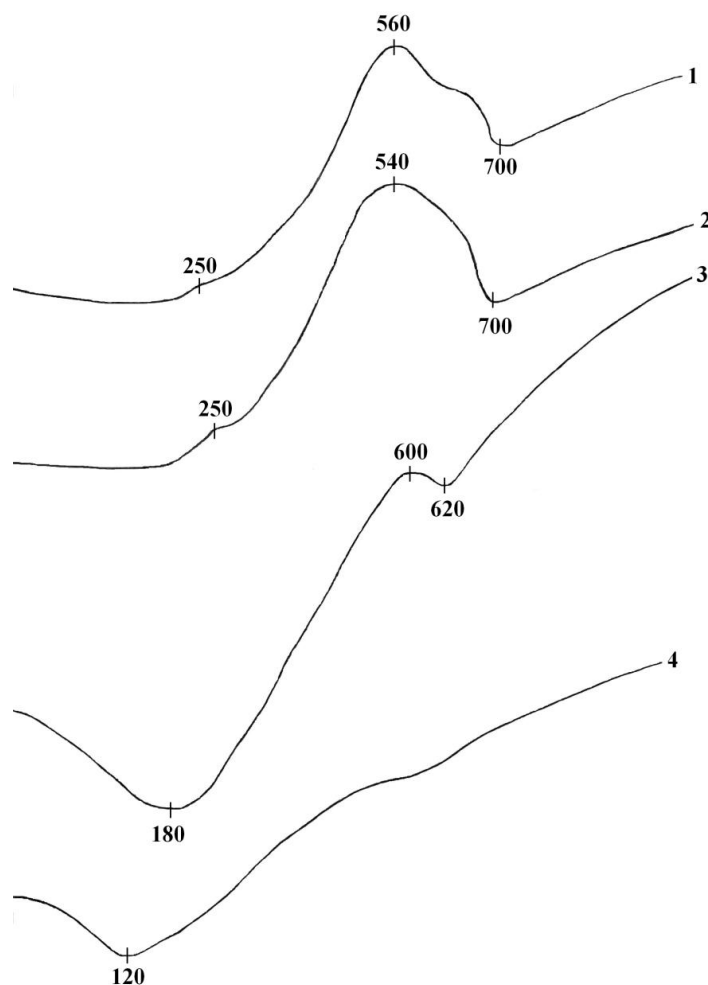


Рис. 3.10. Дифференциально-термические кривые чистых и модифицированных смол:

1 – смола № 1, 2 – смола № 2,

3 – смола № 2 модифицированная элементоорганическим соединением,

4 – смола № 2 модифицированная золом на основе элементоорганического соединения

На дифференциально-термических кривых можно выделить два экзотермических пика при температуре 250 °С для обеих смол (кривая 1 и 2) и при температуре 560 и 540 °С соответственно для смол № 1 и № 2. Незначительный экзотермический пик при 250 °С может быть интерпретирован как результат перестройки структуры фенолформальдегидных смол без деструкции (масса остается стабильной). Термодеструкция и последующее окисление фенолформальдегидной смолы происходит в интервале 400-1000 °С и характеризуется экзотермическими пиками при 560 °С для смолы № 1 и 540 °С для смолы № 2.

Для фенолформальдегидной смолы № 1 потери массы (рис. 2) при термообработке до 1000 °С меньше, чем для фенолформальдегидной смолы № 2, т.е. при термодеструкции смолы выделяется меньше газообразных веществ.

При введении модификаторов потери массы при термообработке до 1000 °С уменьшаются еще значительно: для фенолформальдегидной смолы № 2 потеря массы (рис. 2) составляет приблизительно 1,8 %, при модифицировании элементоорганическим соединением смолы – 0,6 % и при модифицировании смолы золом на основе элементоорганического соединения – 0,2 %, что свидетельствует о повышении содержания углерода в модифицированных смолах.

Термодеструкция модифицированных фенолформальдегидных смол прекращается при температурах 500-600 °С, что сопровождается стабилизацией потери массы, в то время как для чистых смол термодеструкция продолжается при температурах выше 700 °С.

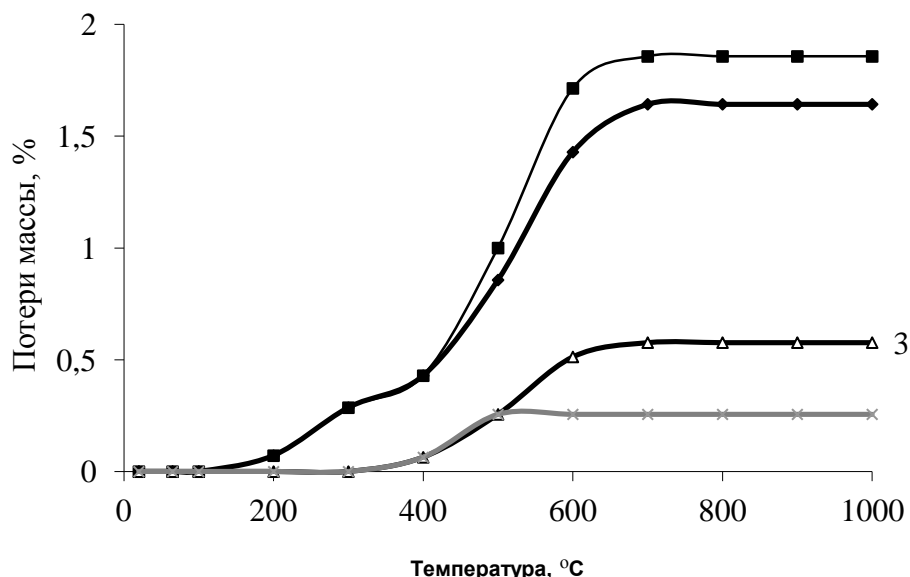


Рис. 2. Зависимость потери массы от температуры для чистых и модифицированных фенолформальдегидных смол (наполнитель корунд): 1 – смола № 1, 2 – смола № 2, 3 – смола № 2 модифицированная элементоорганическим соединением, 4 – смола № 2 модифицированная золом на основе элементоорганического соединения

Выводы

Образующиеся связи, в процессе карбонизации модифицированной фенолформальдегидной смолы, между модификатором и продуктом карбонизации смолы затрудняют доступ кислорода в структуру и способствует уменьшению выхода CO, CO₂ и фенола в процессе термообработки и эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров во внешнюю среду, что приводит к улучшению экологической обстановки при производстве и эксплуатации данных материалов.

Таким образом, модифицирование фенолформальдегидной смолы элементоорганическим соединением и золом на его основе приводит к увеличению выхода коксового остатка, замедлению его окисления в процессе термообработки до 1000 °С, а также к снижению выхода вредных соединений.

Список литературы:

1. Kascheev, I.D. (2000). *Oksidnouglerodistye ogneupory [Oxide-carbon refractories]*. Moskva: Intermet Inzhiniring [in Russian].
2. Datukashvili D.O., Mozhzherin A.V., Duka A.P. (2008). Opyt ekspluatatsii rabochey futerovki 350-t konvertera v KC-2 OAO «Novolipeckiy metallurgicheskiy kombinat» [Operating experience of the working lining of a 350-ton converter in KT-2 of OJSC «Novolipetsk Metallurgical Plant»]. *Novye ogneupory. - New Refractories, 11*, 7-9 [in Russian].
3. Spirin Yu.A., Semenenko O.M., Omel'chenko V.V. (2001). Novye issledovaniya v tehnologii periklazouglerodistykh ogneuporov [New research in the technology of periclase-carbon refractories]. *Vestnik Nacional'nogo tehnikeskogo universiteta «Har'kovskiy politehnicheskii institut». - Bulletin of the National Technical University «KhPI»*, 20, 65-70 [in Russian].
4. Krotikov V.A., Buslaev G.S., Zhukovskaya A.E. (2006). Issledovanie vliyaniya fosfatokremniyorganicheskikh svyazuyuschih na fiziko-tehnicheskie svoystva korundouglerodistykh ogneuporov [Study of the effect of organosilicon binders on the physicochemical properties of corundum-carbon refractories]. *Novye ogneupory. - New Refractories, 2*, 35-39 [in Russian].
5. Horoshavin L.B., Perepelicin V.A., Kononov V.A. (2001). *Magnezial'nye ogneupory [Magnesia refractories]*. Moskva: Intermet Inzhiniring [in Russian].