

С.М. Логвинков, О.Н. Борисенко, И.А. Остапенко¹
(Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина;
¹ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод»,
пос. Алексеево-Дружковка, Донецкая обл., Украина)

Термолиз фенолформальдегидных связующих корундографитовых огнеупоров

В докладе обоснована актуальность исследований процессов формирования корундографитовых огнеупоров и механизма пиролиза их компонента – отвержденного фенолформальдегидного связующего (ФФС) при эксплуатации в сталеразливочных узлах.

Представлены сведения о структурных моделях фенолформальдегидных полимеров, в которых выделено 5 наиболее вероятных типов «элементарных» атомных группировок. Обсуждается влияние качественного и количественного состава композиции на изменение закономерностей термолиза отвержденного ФФС в ее составе, а также лимитирующая роль газовой среды и характеристик порового пространства материала в этом процессе.

Приводятся данные о средней энергии связей различных атомов в молекулах, лежащие в основе концепции о возможных путях структурных перегруппировок и синтезе новообразований в ФФС.

Уделяется внимание анализу роли азота, серы и хлора, которые участвуют в перегруппировках и привносятся в корундографитовые огнеупоры на ФФС за счет наличия в составе фенолформальдегидных смол и в катализаторе их отверждения. В первичных процессах термолиза выделяются стадии отрыва периферийных групп фенолформальдегидного полимера, содержащих гетероциклические кольца и алифатические цепи, а также отщепление отдельных карбоксильных и гидроксильных групп. Показано, что первыми отрываются циклы, соединенные с матрицей через кислородные, эфирные и тиоэфирные связи, что способствует образованию неустойчивых альдегидов и углеводов с выделением CO, CO₂, CH₄ и C₂H₄.

Разрыв циклической системы наиболее вероятен по нафтеновым кольцам и гетеросвязям, а высвобождающиеся валентности способствуют конденсационным процессам с образованием нафталина, антрацена, пирилена, карбазола и полукокса.

В дальнейшем анализе развития пиролиза руководствовались правилом структурной аналогии исходных соединений с продуктами деструкции, что следует из наибольшей вероятности разрыва связей по направлениям, требующим наименьшей энергии деформации молекулы. Учитывалась также особенность, обусловленная более прочной связью С-С, чем С-Н в ароматических соединениях и противоположная ситуация в алифатических соединениях.

Схематично представлены процессы синтеза ароматических углеводов с тенденцией повышения степени конденсации вплоть до карбенов и карбоидов. Показана особенность термического поведения парафиновых углеводов и олефинов – вступать в реакции полимеризации и циклодегидрогенизации с образованием более термостабильных ароматических углеводов.

На примере образования фенантрена и хрезена показана возможность участия гетероциклических кислородсодержащих соединений в реакциях конденсации и изомеризации.

Механизм термолиза представляется разветвленным процессом с параллельным протеканием различных реакций, в т.ч. разложения, гидрирования, дегидрирования, изомеризации и конденсации.