

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕЛОГО ШЛАКА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ПОЛИМЕРОВ

¹Калганова С.Г., ¹Кадыкова Ю.А.*, ²Щелкунова А.Ю., ²Проخورова И.Е.

¹Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Контакт»

²Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

*nayka@kontakt-saratov.ru

К настоящему времени в металлургической промышленности обострились проблемы, связанные со складированием шлаков и других отходов производства. Некоторые виды отходов сталеплавильного производства до сих пор не нашли применения. В данной работе представлены результаты исследования химического состава, дисперсности, сканирующей электронной микроскопии и диэлектрических характеристик как исходного белого шлака, так и модифицированного в СВЧ электромагнитном поле или в результате кратковременного высокотемпературного воздействия токами высокой частоты. При введении в эпоксидный компаунд как исходного, так и СВЧ и ТВЧ обработанного белого шлака наблюдается улучшение физико-механических свойств и теплостойкости наполненного эпоксидного полимера, что свидетельствует о целесообразности использования данного отхода металлургического производства для создания новых полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: отход металлургического производства, белый шлак, модификация в универсальной СВЧ установке, кратковременное высокотемпературное воздействие токами высокой частоты в индукционной установке.

STUDYING THE POSSIBILITY OF USING MODIFIED WHITE SLAG AS A POLYMER FILLER

¹Kalganova S.G., ¹Kadykova Yu.A.*, ²Shchelkunova A.Yu., ²Prokhorova I.E.

¹Joint Stock Company «Scientific Production Enterprise «Kontakt»

²Y.A. Gagarin Saratov State Technical University

To date, the problems associated with the storage of slag and other production waste have become more acute in the metallurgical industry. Some types of steelmaking waste have not yet been used. This paper presents the results of a study of the chemical composition, fineness, scanning electron microscopy and dielectric characteristics of both the original white slag and modified in a microwave electromagnetic field or as a result of short-term high-temperature exposure to high-frequency currents. With the introduction of both the original and microwave and high-frequency treated white slag into the epoxy compound, an improvement in the physical and mechanical properties and heat resistance of the filled epoxy polymer is observed, which indicates the expediency of using this waste from metallurgical production to create new polymer composite materials.

Keywords: waste from metallurgical production, white slag, modification in a universal microwave installation, short-term high-temperature exposure to high frequency currents in an induction installation.

Введение

При годовой производительности сталеплавильной печи 1200 тонн твердых отходов, таких как брак сталеплавильного производства, черный и белый шлаки, пыль с газоочистки, образуется примерно 10 тонн.

Основными техногенными образованиями, составляющими наибольший процент от количества твердых отходов в черной металлургии являются залежи шлака сталеплавильной печи, а также залежи ковшевого шлака или шлака агрегата «печь-ковш». Места хранения шлаков занимают достаточно обширные земные площади, что негативно сказывается как на экологической обстановке, так и на экономике металлургических предприятий, вынуждая их вести дополнительные расходы [1–3].

Если из черного шлака в настоящее время получают заполнители для шлакобетонов, шлаковую пемзу, минеральную вату и др., то большая часть белого шлака вывозится в отвалы.

В связи с этим изучение возможности использования белого шлака для создания новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) является актуальной задачей.

В данной работе в качестве наполнителя эпоксидной смолы марки ЭД-20 использовались:

- исходный белый шлак;
- белый шлак, подвергнутый обработке в универсальной сверхвысокочастотной (СВЧ) установке [4];
- белый шлак, подвергнутый кратковременному высокотемпературному воздействию токами высокой частоты (ТВЧ) в индукционной установке УПИ-60-2.

Методы исследования

Рентгенофлуоресцентный анализ был использован для исследования локального рентгенофлуоресцентного элементного микроанализа с возможностью элементного картирования. Принцип качественного элементного анализа образца основан на характеристическом вторичном рентгеновском излучении – рентгеновской флуоресценции, возбуждаемой первичным рентгеновским излучением и регистрируемой с помощью специальных датчиков. Количественный анализ проводят, сравнивая интенсивность излучения исследуемых элементов в образце и в эталонах с известным содержанием этих элементов.

Рентгенофлуоресцентный анализ наполнителей осуществлялся на рентгеновском аналитическом микрозонде-микроскопе РАМ 30-м.

Измерения диэлектрических параметров. Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса диэлектрических потерь ($\tan \delta$) производились на лабораторной установке с помощью метода волнового моста [5].

Метод сканирующей электронной микроскопии. Настольный сканирующий электронный микроскоп «Aspex EX10reg» предназначен для исследования металлических и диэлектрических образцов методом детектирования обратно рассеянных электронов и вторичных электронов, а также характеристического рентгеновского излучения. При проведении исследований изучали поверхность, скол и шлиф образцов эпоксидного наполненного полимера.

Метод определения температуры размягчения по Вика. Определение термостойкости Vicat проводилось в соответствии с ISO 306:2013, метод В50 – нагрузка 50 Н; скорость повышения температуры 50 °С/ч.

В работе применялись следующие методы исследования механических свойств:

- определение разрушающего напряжения при изгибе [ГОСТ 4648–2014],
- определение твердости по Бринеллю [ГОСТ 4670–2015].

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение химического состава исходного белого шлака показало, что основным компонентом является оксид кальция, содержание которого более 58 % (табл. 1). Оксид кальция используется в качестве отвердителя для фенолформальдегидных смол [6], в качестве компонента светостабилизаторов для ПВХ композиций [7], для создания огнезащитных полимерных композиций [8], при использовании многокомпонентных наполнителей клеевых эпоксидных смол [9].

При обработке белого шлака в СВЧ электромагнитном поле или при воздействии токов высокой частоты химический состав практически не изменяется (табл. 1).

Химический состав белого шлака

Массовая доля химического соединения, %	Шлак		
	исходный	СВЧ обработанный	ТВЧ обработанный
CaO	58,49	58,13	58,83
Al ₂ O ₃	11,68	11,96	11,21
Fe ₂ O	7,54	8,37	7,92
SiO ₂	8,4	7,38	7,99
MgO	6,68	6,84	6,17
SO ₄	4,21	4,09	4,11
MnO ₂	1,24	1,33	1,39
TiO ₂	0,73	0,78	0,75
CuO	0,36	0,39	0,36
ZnO	0,36	0,37	0,41
Cr ₂ O ₃	0,17	0,19	0,71

Гранулометрический состав белого шлака практически не изменяется после СВЧ и ТВЧ обработок, размер частиц составляет от 0,1 до 110 мкм с преобладанием частиц размером 45–48 мкм.

Методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) установлено, что для исходного шлака характерны частицы преимущественно пластинчатой формы с включением частиц игольчатой формы. Структура СВЧ обработанного шлака становится более рыхлая за счет, по-видимому, объемного выделения влаги в результате воздействия СВЧ электромагнитного поля. Тогда как после кратковременной высокотемпературной ТВЧ обработки шлака наблюдается агломерация и оплавление частиц с образованием частиц более округлой формы с незначительным появлением пористой структуры.

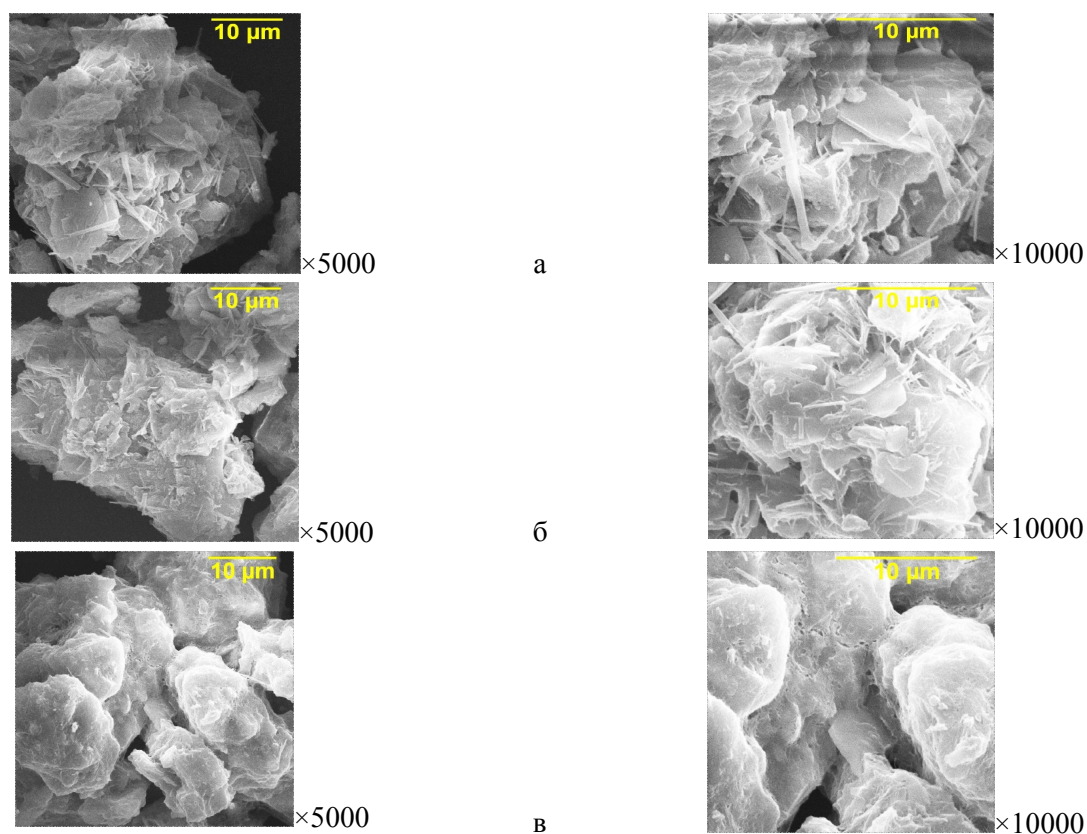


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия белого шлака: а – шлак без обработки; б – СВЧ обработанный шлак; в – ТВЧ обработанный шлак

Как известно, диэлектрическая проницаемость ϵ является мерой поляризации, поэтому даже незначительное изменение ϵ является косвенным доказательством изменения структуры материала [4, 10, 11]. Изучение диэлектрических характеристик свидетельствует об уменьшении диэлектрической проницаемости для СВЧ и ТВЧ обработанного шлака, что свидетельствует об изменении структуры материала (табл. 2).

Таблица 2

Диэлектрические параметры белого шлака

Вид обработки шлака	Тангенс угла диэлектрических потерь, $tg \delta$	Диэлектрическая проницаемость, ϵ
шлак без обработки	0,3095	4,130
шлак СВЧ обработанный	0,418	1,435
шлак ТВЧ обработанный	0,403	1,391

Изучено влияние белого шлака на физико-механические свойства ранее разработанного состава, состоящего из 70 масс. ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20, 30 масс. ч. пластификатора – трихлорэтилфосфата и 15 масс. ч. отвердителя – полиэтиленполиамины [12]. В эпоксидную композицию белый шлак вводился в количестве 50 масс. ч.

Анализ физико-механических характеристик показал (табл. 3), что происходит улучшение разрушающего напряжения при изгибе (на 13 %), твердости по Бринеллю (на 24 %) и теплостойкости по Вика (на 27 %) при введении в эпоксидную композицию белого шлака в качестве наполнителя, по сравнению с ненаполненным эпоксидным полимером.

При введении в эпоксидный компаунд СВЧ и ТВЧ обработанного белого шлака происходит повышение механических свойств (~ на 10%) при неизменности теплостойкости по сравнению с эпоксидным композитом, наполненным необработанным шлаком. Повышение разрушающего напряжения при изгибе и твердости по Бринеллю для эпоксидных композитов, наполненных СВЧ и ТВЧ обработанным белым шлаком, обусловлено изменением их структуры, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии.

Таблица 3

Свойства эпоксидных композитов, наполненных белым шлаком

Вид обработки шлака	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Теплостойкость по Вика, °С
композиция без наполнителя	45	130	114
шлак без обработки	51	162	145
шлак СВЧ обработанный	59	179	145
шлак ТВЧ обработанный	57	184	144

Выводы

Изучена возможность использования белого шлака для создания новых полимерных композиционных материалов при введении в эпоксидный компаунд как исходного, так СВЧ и ТВЧ обработанного белого шлака.

Анализ физико-механических характеристик наполненного эпоксидного композита показал, что происходит их улучшение при введении в эпоксидную композицию как исходного, так и СВЧ и ТВЧ обработанного белого шлака, по сравнению ненаполненным эпоксидным полимером. Причем СВЧ и ТВЧ обработка наполнителя позволяет ~ на 10 % повысить разрушающее напряжение при изгибе и твердость по Бринеллю для эпоксидных композитов.

Библиография

1. Шешуков О.Ю., Егиазарьян Д.К., Лобанов Д.А. Безотходная переработка ковшевого и электропечного шлака // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Т. 64, № 3. С. 192–199.
2. Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Зимин А.И. Техногенные образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки // Сталь. 2000. № 11. С. 99–102.
3. Гудим Ю.А., Голубев А.А., Овчинников С.Г. Современные способы безотходной утилизации сталеплавильных шлаков // Сталь. 2009. № 7. С. 93–95.
4. Васинкина Е.Ю. СВЧ модификация эпоксидного базальтонаполненного олигомера для улучшения функциональных свойств композита на его основе: дис. ... кандидата техн. наук. Саратов, 2023. 154 с.
5. Сивак А.С., Калганова С.Г., Кадыкова Ю.А., Чермашенцева Т.П. Исследование диэлектрических свойств композиционных материалов // Вопросы электротехнологии. 2021. № 4 (33). С. 23–28.
6. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол // Scientific review. Technical sciences. 2017. № 2. С. 96–114.
7. Степанова Л.Б. ПВХ-композиции с жидкими комплексными стабилизаторами на основе кальций-цинковых солей: автореф. дис. ... кандидата техн. наук. Казань, 2013. 20 с.
8. Шумилов С.А., Зыбина О.А., Мнацаканов С.С. Термическая графитизация полимерных связующих огнезащитных композиций // Евразийский Союз ученых. Химические науки. 2015. № 12 (21). С. 48–52.
9. Патент РФ № 2188840. Клеевая эпоксидная композиция / Максименко В.И., Козлова И.И., Можжухин В.Б., Гузеев В.В. Опубл.: 10.09.2002 г. Бюл. № 25.
10. Славинский А.С. Физика диэлектриков. – М.: Научтехлитиздат, 2007. 21 с.
11. Дроздов В.Г., Староверов Б.А., Мозохин А.Е. Электроматериаловедение: учеб. пособие. Кострома: Костромской государственный университет, 2020. 70 с.
12. Кадыкова Ю.А. Физико-химические закономерности создания полимерматричных композитов функционального назначения на основе базальтовых дисперсно-волоконистых наполнителей, углеродных и стеклянных волокон: дис. ... д-ра техн. наук. Саратов, 2013. 307 с.