

УДК 621.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА РАБОЧЕЙ КАМЕРЫ-КАНАЛА МАГНИТНОГО НАСОСА ДЛЯ ПЕРЕКАЧИВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

М.А.ВАСИЛЬЕВА¹, С.ФЁЙТ²

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Россия

² Университет прикладных наук имени Георга Агриколы, г. Бохум, Германия

В статье приведены результаты исследования основных свойств фторсодержащих полимеров, используемых в качестве матрицы при изготовлении магнитно-активных эластомеров (МАЭ). МАЭ входят в группу так называемых смарт-материалов, что позволяет использовать их в создании новой техники и технологий. Среды, с которыми контактирует элемент из МАЭ, а именно высоковязкие асфальтеновые нефти, накладывают существенные ограничения на выбор полимерной матрицы для его изготовления, при этом учитывается влияние выбранного материала на изменение реологических свойств получаемого материала.

Применение в системе магнитоактивных материалов взамен роликовой системы, передавливающей трубку с веществом, и проталкивающих ее вперед позволит значительно расширить диапазон применения такого оборудования. Магнитная обработка приводит к снижению вязкости, предельного напряжения сдвига и энергии активации вязкого течения нефтей.

Ключевые слова: перистальтический насос, полимерные материалы, магнитное поле, полимеры, тяжелая нефть.

Как цитировать эту статью: Васильева М.А. Исследование полимерного материала рабочей камеры-канала магнитного насоса для перекачивания тяжелых нефтей / М.А.Васильева, С.Фёйт // Записки Горного института. 2016. Т.221. С.651-654. DOI 10.18454/PMI.2016.5.651

Введение. Магнитно-активные эластомеры (МАЭ) включают в себя обширный класс материалов на основе различных вязкоупругих матриц, в том числе натуральные и синтетические резины, силикон, полиуретан и пр., с различной объемной долей порошкообразного магнитного наполнителя, находящегося внутри матрицы. Взаимодействие между матрицей и частицами наполнителя может быть различной силы, и это оказывает влияние на реологические и механические свойства композита [9].

Сочетание магнитных свойств наполнителя и упругих свойств полимерной матрицы в магнитоэластиках приводит к возникновению целого ряда уникальных свойств. В частности, механические и реологические свойства эластомерных материалов, содержащих намагничивающиеся частицы, могут обратимо изменяться под действием внешнего магнитного поля. Природа полевой зависимости магнитореологических свойств заключается в существовании дипольного магнитного взаимодействия между частицами, и взаимодействия магнитных моментов частиц с внешним магнитным полем [6].

Материалы и методы. Исследования показали, что в качестве полимерной матрицы для изготовления МАЭ, контактирующего с высоковязкими агрессивными веществами, могут быть использованы фторкаучуки, фторсиликоны [4, 10].

Фторкаучук получают эмульсионной полимеризацией винилиденфторида с гексафторпропиленом ($R = CF_3$; СКФ-26, витон, флуорел), винилиденфторидастрифторхлорэтиленом ($R = Cl$; СКФ-32, кель-Ф), винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром ($R = CF_3O$; СКФ-260).

Резиновые смеси (марки СКФ-26, СКФ-32) на основе фторсодержащих каучуков значительно превосходят углеводородные (натуральный, нитрильный, акрилатный и др.) и предназначены для работы в таких жестких условиях, которые углеводородный и натуральный каучук не выдерживает. В частности, фторкаучук сохраняет стабильность в среде кислот, щелочей, алифатических и ароматических хлорированных и нехлорированных углеводородов, масел и смазок, нефти и бензина, а также большинства растворителей, за исключением кетонов и сложных эфиров. Немаловажным преимуществом резинотехнических изделий из фторкаучука является и их абсолютная негорючесть.

Фторкаучуки используются для производства широкого ассортимента резинотехнических изделий для авиакосмической, автомобильной, химической промышленности и машиностроения.

Другим материалом, который может рассматриваться в качестве перспективного для изготовления на его основе МАЭ для транспортирования высоковязких веществ, являются фторсиликоны.

Фторсиликоны (фторсилоксаны, fluorosiliconerubber, fluorosiloxaneelastomer, FVMQ) – это кремнийорганические полимеры, которые наряду с диметил-, метилвинилсилоксановыми содержат метилтрифторпропильные звенья. В результате этого материал помимо свойств, характерных для кремнийорганических полимеров – стойкость к высоким температурам, окислению и солнечной радиации, устойчивость к растворам кислот и щелочей, хорошие электроизоляционные свойства и другим, при-

обретает еще маслостойкость и стойкость к агрессивным средам – свойства, характерные для фторсодержащих полимеров, таких как Viton и СКФ. При этом морозостойкость фторсиликонов, в отличие от фторкаучуков, достигает -60°C .

При исследованиях в качестве матриц для изготовления МАЭ использовались фторкаучуки и фторсиликоны различных марок, применяющихся в промышленности. Образцы были получены введением магнитного порошка Nb-Fe-B в идентичной пропорции для всех полимерных матриц. Смешивание материала для равномерного распределения материала наполнителя проводилось с применением центрифуги. Были проведены испытания на химическую устойчивость в агрессивной среде при температуре 125°C в течение 72 ч для всех образцов, а также испытания на разрыв и термостойкость (табл. 1, 2).

Таблица 1

Физико-механические показатели фторкаучуковых резин

Показатель	Значение для резины марок	
	СКФ-26	СКФ-32
Прочность при растяжении, МН/м ²	16-27	16-27
Относительное удлинение при разрыве, %	250-500	120-200
Твердость по Шору	71	65
Верхний предел температуры длительной эксплуатации, $^{\circ}\text{C}$	250	200
Нижний предел температуры длительной эксплуатации, $^{\circ}\text{C}$	-25	-30
Потеря массы, %, не более	0,15	0,2
Вязкость по Муни, у.е.	70-95	80-105

Таблица 2

Физико-механические показатели силиконовых резин

Показатель	Значение для резины марок		
	ФСИ-55	ФСИ-70М	ФСИ-80М
Твердость по Шору	55±5	70±5	80±5
Условия прочности при растяжении, МПа	6-12	6-12	7-10
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	300	200	100
Температурный предел хрупкости, $^{\circ}\text{C}$, не выше	-60	-60	-60
Стойкость к термическому старению (воздух, 150°C , 72 ч):			
изменение твердости по Шору	0-3	0-2	0-1
изменение условной прочности при растяжении, %, не менее	0	0	0
изменение относительного удлинения	0	0	0
Плотность, г/см ³	1,19-1,23	1,41-1,45	1,46-1,53

Анализ. В разное время были предложены различные варианты конструкций насосных агрегатов, позволяющих транспортировать сильно сгущенные и высоковязкие вещества [5, 8]. Их работа основана на волновом изменении внутреннего сечения рабочей камеры под воздействием внешнего управляющего сигнала. Наблюдения за работой перистальтических агрегатов убеждают в том, что перемещение веществ в них объясняется образованием волн деформации на одном конце продолговатой эластичной трубы и перемещением их вдоль нее, т.е. бегущим процессом локальной деформации. Понятие «бегущая волна деформации» помогает объяснить движение вязких жидкостей и смесей в эластичных трубопроводах, стенки которых подвержены волновой деформации [7].

Магнитно-активные эластомеры, из которых изготавливается рабочая камера насосных агрегатов, являются перспективным материалом в качестве привода для реализации движения при перистальтическом транспортировании высоковязких и сильно сгущенных веществ. В отличие от обычных эластомеров, также обладающих высокоэластичными свойствами, МАЭ при использовании их в качестве рабочей камеры перистальтического насоса не требуют подвижных механических частей в конструкции насосного агрегата. Сокращение рабочей камеры и, как следствие, перемещение порции транспортируемого вещества вызывается бегущим магнитным полем.

Среды, с которыми контактирует элемент из МАЭ, накладывают существенные ограничения на выбор полимерной матрицы для его изготовления. При этом надо учитывать влияние материала матрицы на изменение реологических свойств получаемого эластомера [3, 11].

Для решения проблем, связанных с перекачиванием высоковязких жидкостей и сильно сгущенных веществ в различных странах мира все чаще применяются перистальтические насосы [2].

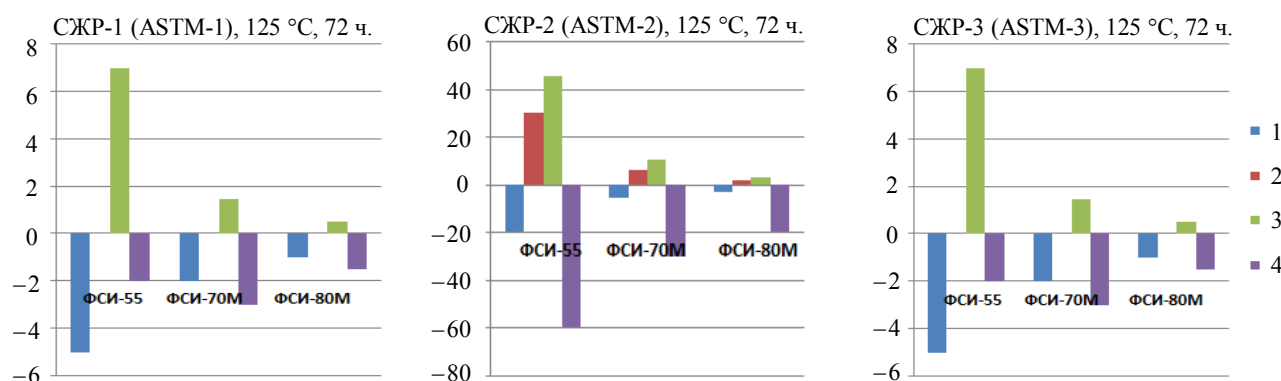


Рис.1. Сопротивление полимеров в расслабленном состоянии жидкой агрессивной среде

1 – изменение твердости по Шору; 2 – потеря массы, %; 3 – изменение объема, %; 4 – относительное удлинение при разрыве, %

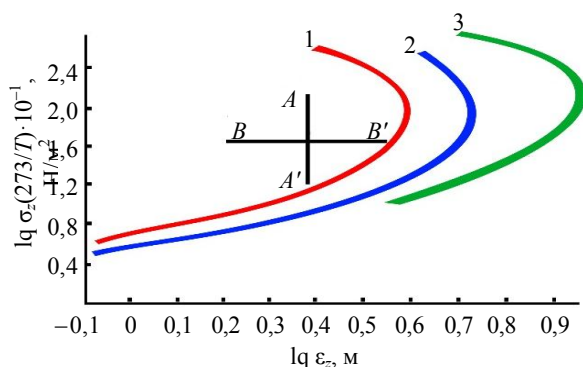


Рис.2. «Огибающие разрывов», приведенные к $T = 0$ °C для ненаполненных эластомеров на основе различных каучуков

1 – фторкаучук; 2 – бутилкаучук; 3 – натуральный каучук;
A – начальное значение σ , соответствующее заданному значению $\varepsilon_z = \text{const}$; AA' – время релаксации; B – начальное значение деформации ε , соответствующее заданному значению $\sigma_z = \text{const}$; BB' – время запаздывания (0,1 МН/м²)

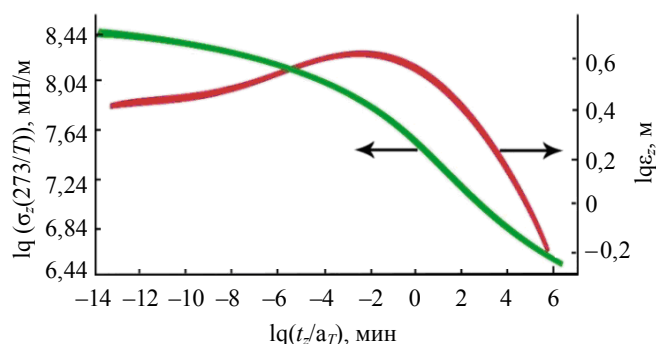


Рис.3. Зависимости приведенной к $T = 0$ °C долговечности t_z/a_T от напряжения σ_z и деформации ε_z для фторкаучука

Высоковязкие нефти и продукты нефтепереработки являются агрессивными средами, поэтому материал полимерной матрицы должен обладать устойчивостью к минеральным кислотам, алифатическим и ароматическим углеводородам, бензину, маслам и смазкам. При этом необходимо учитывать тот факт, что на некоторых участках добычи и транспортирования применяются системы тепловой обработки нефтей.

Результаты исследований способности полимеров сохранять прочность и пластические свойства после набухания в агрессивных жидкой среде в расслабленном состоянии при изменении одного или нескольких физико-механических свойств показаны на рис.1.

Результаты и обсуждение. Важнейшая особенность прочностных характеристик полимерной матрицы магнитоактивного эластомера – зависимость от деформационных релаксационных свойств [1]. Методом приведенных переменных на основании серии испытаний при разных температурах и режимах механического нагружения можно получить обобщенные соотношения между сопротивлением разрыву (прочностью при растяжении) σ_z и относительным удлинением при разрыве ε_z для выбранной температуры в виде кривых «огибающих разрывов» (рис.2).

По достижении напряжения, обозначенного точкой A', соотношение напряжения и деформации будет отвечать предельным значениям σ_z и ε_z , попадающим на «огибающую разрывов» 1, т.е. произойдет разрушение. Время t_z определяет долговечность фторкаучукового образца в данных условиях и отвечает времени релаксации. Варьированием температурно-временного параметра, который может быть записан как приведенное значение долговечности t_z/a_T (здесь a_T – фактор приведения), изменяют соотношения разрывных напряжений σ_z и деформаций ε_z . Таким образом, прочностные характеристики рассматриваются в трехмерном пространстве приведенных значений $\sigma_z(T_{\text{пр}}/T) - \varepsilon_T - t_z/a_T$.

На рис.3 показаны проекции «огибающей разрывов» на плоскости $\sigma_z(273/T) - t_z/a_T$ и $\varepsilon_T - t_z/a_T$. В изотермических режимах постоянного напряжения из кривых приведенное напряжение $\sigma_z(273/T)$ – приведенное время t_z/a_T получают экспериментальные «законы долговечности» (времени разрушения) $t = t_z/a_T = T_{\text{пр}}$ как функции напряжения. В переходной зоне из стеклообразного состояния в высокоэластическое зависимость удовлетворяет закону Журкова – Буссе



$$t = B \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right);$$

в законе плато (высокоэластичные состояния) – степенному закону Бартенева

$$t = C\sigma - b \exp\left(\frac{U}{kT}\right);$$

где B , γ , C , b – постоянные; k – константа Больцмана; U – «энергия активации» разрушения, равная 41,9-54,6 кДж/моль; U_0 – истинная «энергия активации» разрушения твердых полимеров, равная энергии разрыва химических связей в главных цепях макромолекулы.

Для полимеров, применяемых в нефтедобывающем оборудовании, необходимо наличие стойкости к набуханию как в углеводородах нефти, так и в воде, содержащейся в пластовой жидкости. При выборе полимеров нужно учитывать, что стойкость к набуханию в нефтепродуктах в ряду бутадиен-нитрильных каучуков СКН-18, СКН-26 и СКН-40 растет, а в горячей воде уменьшается, достигая значений соответственно 3-5, 10-13 и 50-70 %. При эксплуатации оборудования при более высоких температурах от 200 до 330 °С необходимо использование полимеров на основе фторкаучука СКФ-26 или фторсиликоновых каучуков СКТФТ-50, СКТФТ-100. Результаты исследований способности резин сохранять прочностные и эластические свойства после набухания в жидких агрессивных средах в ненапряженном состоянии по изменению одного или нескольких физико-механических показателей отображены на рис.3.

Выводы. Были проведены исследования основных свойств, которыми должен обладать материал, использующийся в качестве полимерной матрицы при изготовлении МАЭ для применения в качестве элемента конструкции перистальтического насосного агрегата для транспортирования высоковязких и сильно сгущенных веществ, таких как тяжелая асфальтеновая нефть.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Магнитно-активные эластомеры являются перспективным материалом для реализации движения при перистальтическом транспортировании высоковязких и сильно сгущенных веществ.
- В качестве полимерной матрицы для изготовления МАЭ, контактирующего с высоковязкими агрессивными веществами, могут быть использованы фторсодержащие полимеры.

Благодарность. Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-38-00169.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonaldi F., Geymonat G., Krasucki F. Modeling of smart materials with thermal effects: Dynamic and quasi-static evolution // Mathematical models & methods in applied sciences. 2015. №25. P.2633-2667.
2. Detsi E., Tolbert S., Punzhin S., and all. Metallic muscles and beyond: nanofoams at work // Journal of materials science, 2016. № 51. P.615-634.
3. Iannotti V., Ausanio G., Lanotte L. and all. Magneto-piezoresistivity in iron particle-filled silicone: An alternative outlook for reading magnetic field intensity and direction. 2016. № 10. P.65-71.
4. Kaiser A., Winkler M., Krause S. and all. Magnetoactive liquid crystal elastomer nanocomposites // Journal of materials chemistry. 2009. № 19. P.538-543.
5. Nilsen F., Aaltio I., Ge Y., and all. Properties of the pulsed electric current sintered Ni-Mn-Ga-Co-WC composites // Journal of alloys and compounds. 2016. № 656. P.408-415.
6. Niu C., Dong X., Qi M. Enhanced Electrorheological Properties of Elastomers Containing TiO₂/Urea Core-Shell Particles // Acs appl mater inter. 2015. № 7. P.24855-24863.
7. Paul H. Ratz. Mechanics of Vascular Smooth Muscle // Comprehensive physiology. 2016. № 6. P.111-168.
8. Seoane Rivero R., Bilbao Solaguren P., Gondra Zubieta K. and all. Synthesis, kinetics of photo-dimerization/photo-cleavage and physical properties of coumarin-containing branched polyurethanes based on polycaprolactones // Express polymer letters. 2016. № 10. P.84-95.
9. Sorokin V., Stepanov G., Shamonin M. and all. Hysteresis of the viscoelastic properties and the normal force in magnetically and mechanically soft magnetoactive elastomers: Effects of filler composition, strain amplitude and magnetic field // Polymer. 2015. № 76. P.191-202.
10. Yoonessi M., Peck J., Bail J. and all. Transparent Large-Strain Thermoplastic Polyurethane Magnetoactive Nanocomposites // Acs applied materials & interfaces, 2011. № 3. P.2686-2693.
11. Zewan Qi, Qi You, Yang Chen. Nucleotide/Tb (3+) coordination polymer nanoparticles as luminescent sensor and scavenger for nitrite ion // Analytica chimica acta. 2016. № 902. P.168-73.

Авторы: М.А.Васильева, канд. техн. наук, доцент, saturn.sun@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), С.Фёйт, д-р инженерии, профессор, директор Центра PROLab (Университет прикладных наук имени Георга Аг-риколы, г. Бохум, Германия).

Статья принята к публикации 20.04.2016.