

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет
имени М.К. Аммосова»
Институт естественных наук
Химическое отделение

КОРНИЛОВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ
СТОЙКОСТЬЮ К ШАХТНЫМ РАССОЛАМ ПОДЗЕМНЫХ
КИМБЕРЛИТОВЫХ РУДНИКОВ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание степени магистра
Направление подготовки 04.04.01 Химия
Химическое материаловедение

г. Якутск, 2021 г.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Исследование посвящено решению проблемы повышения эффективности эксплуатации высоконапорных секционных насосов, которые в настоящее время являются прогрессирующим видом технологического оборудования на рудниках Российской Федерации. Причиной низкой эффективности насосов является частый выход из строя их деталей, в частности подшипниковых узлов. Попадание шахтной воды (рассолов) в подшипниковые узлы, приводит к разгерметизации уплотнительного элемента в целом, что объясняется низкими эксплуатационными свойствами их резинотехнических изделий. В связи с этим исследования, направленные на создание эластомерных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками для технологического горного оборудования являются на сегодняшний день актуальными и значимыми.

Целью работы является разработка эластомерных материалов на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсного политетрафторэтилена с высокой стойкостью к шахтным рассолам подземных кимберлитовых рудников Республики Саха (Якутия).

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование физико-химических свойств рассолов подземных кимберлитовых рудников;
2. Исследование физико-механических свойств резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС-18, БНКС-26 и пропиленоксидного каучука;
3. Исследование износостойкости резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС-18, БНКС-26 и пропиленоксидного каучука.
4. Исследование стойкости резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС-18, БНКС-26 и пропиленоксидного каучука к шахтным рассолам подземных кимберлитовых рудников.

Научная новизна. Впервые проведены исследования по разработке эластомерных материалов уплотнительного назначения на основе бутадиен-нитрильного и пропиленоксидного каучуков с высокой степенью наполнения ультрадисперсного политетрафторэтилена с целью создания материала с высокой стойкостью к шахтным рассолам (от 0,5 до 50 мас.ч).

Исследованы физико-химические свойства шахтных рассолов подземного рудника «Удачный», отобранных с отм. -300, -400, -480 м и выявлено влияние глубины отбора на основные эксплуатационные свойства резин на основе БНКС-18, БНКС-26 и СКПО.

Наилучшим комплексом свойств для эксплуатации в среде шахтных рассолов подземных кимберлитовых рудников Республики Саха (Якутия) обладают композиции на основе БНКС-26, содержащие 50 мас.ч. УПТФЭ. Данная композиция обладает высоким уровнем физико-механических свойств, износостойкости, а также стойкостью к шахтным водам подземных кимберлитовых рудников.

Практическая значимость. В случае внедрения в производство резин на основе разработанных рецептур повысятся комплексные показатели надежности одного из ответственных типов технологических машин подземных кимберлитовых рудников – центробежных секционных насосов, что позволит в перспективе улучшить промышленную безопасность на рассматриваемых горных объектах в случае незапланированного роста водопритока в их горные выработки.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечивается применением современных методов исследования, апробированных методик и современного испытательного оборудования, обеспечивающего высокий уровень точности измерений и статистической обработкой их результатов.

Апробация работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы, содержит 50 страницы текста, 13 таблиц и 11 рисунков.

Содержание работы. Во введении представлено обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава посвящена обзору литературных источников, посвященных особенностям эксплуатации высоконапорных центробежных насосов подземных кимберлитовых рудников в агрессивных средах шахтной воды (рассолов), выявлены проблемы частого выхода из строя насосных оборудований. Резины должны сочетать в себе высокую стойкость к рассолам, высокую износостойкость и физико-механические показатели.

Во второй главе подробно описаны объекты исследований. Объектами исследований были выбраны каучуки марок БНКС-18, БНКС-26 и пропиленоксидный каучук. Приведены их химические формулы, основные и отличительные свойства. Для увеличения износостойкости и стойкости к агрессивным рассолам в резины на основе БНКС-18, БНКС-26 и СКПО вводили от 0,5 до 50 мас.ч. порошка ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ, Институт химии Дальневосточного Отделения РАН, ТУ 2229-004-02698192-2002), который получают газофазной конденсацией продуктов разложения традиционного политетрафторэтилена. Эластомерные композиции готовили в пластикордере «BRABENDER» PL 2200 при температуре 35-70 °С. Смеси вулканизовали в электрическом прессе при температуре 150 °С в течение 30 мин.

Проведены методики определения физико-химических свойств шахтной воды (рассолов). Шахтная вода (рассолы) представляет собой высоконцентрированные растворы различных солей (крепкие рассолы с минерализацией $c = 120...340$ г/л), главным образом хлоридно-кальциевого и хлоридно-натриевого состава, отличительной особенностью которых является способность находиться в жидкообразном агрегатном состоянии даже при очень низкой отрицательной температуре окружающего воздуха (до $- 50$ °С). Агрессивное состояние крепких рассолов при любой температуре окружающего воздуха приводит к интенсивному растворению солевых пород открытых и подземных выработок, что в конечном итоге ведет к росту

трещиноватости и увеличению концентрации напряжений в массиве горных пород. Исследованные рассолы были отобраны с отм. -300, -400, -480 м подземного кимберлитового рудника «Удачный» (Республика Саха (Якутия)).

В третьей главе представлены «Методы исследования». С помощью стандартных методик определяли плотность рассолов, отобранных с отм. -300, -400, -480 м подземного кимберлитового рудника «Удачный», органолептические показатели, рН и ионный состав методом капиллярного электрофореза. Использованные методики: ГОСТ. 18995.1 – 73 Продукты химические жидкие. Методы определения плотности; ГОСТ 3351 – 71 ВОДА ПИТЬЕВАЯ. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности; определение рН рассолов (ПНД Ф 14.1:2:4.121-97); определение ионного состава рассолов методом капиллярного электрофореза на приборе «КАПЕЛЬ-104Т» (ПНД Ф 14.1:2:4.157.99 и ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000).

Содержание железа, кадмия, марганца, меди и свинца в пробах вод определяли методом ААС с электротермической атомизацией на приборе «МГА-915».

Основные технические характеристики резин исследовали с помощью стандартных методик: определение физико-механических свойств ГОСТ 20-84, определение степени набухания резин ГОСТ 9.030-74, определение износостойкости ГОСТ 426-77.

Четвертая глава называется «Исследование физико-химических свойств рассолов подземных кимберлитовых рудников». Определены физико-химические свойства рассолов, отобранных с трех отметок: -300, -400, -480 м. Показано, что плотность рассолов с увеличением глубины рудника снижается. рН с менее низкой отметкой глубины рудника имеет большую кислотность. Рассол с более низкой отметкой глубины рудника имеет более резкий запах. Рассол с более низкой отметкой глубины рудника имеет более высокую мутность, при отстаивании рассола визуально

зафиксированы два осадка, верхний осадок имеет темно-серый оттенок, а нижний черно-белый, хлопьевидный.

Проведен анализ химического состава рассолов подземных кимберлитовых рудников методом капиллярного электрофореза. Установлено, что рассолы имеют преимущественно хлоридно-кальциевый и хлоридно-натриевый состав. С увеличением глубины рудника снижается содержание хлоридов.

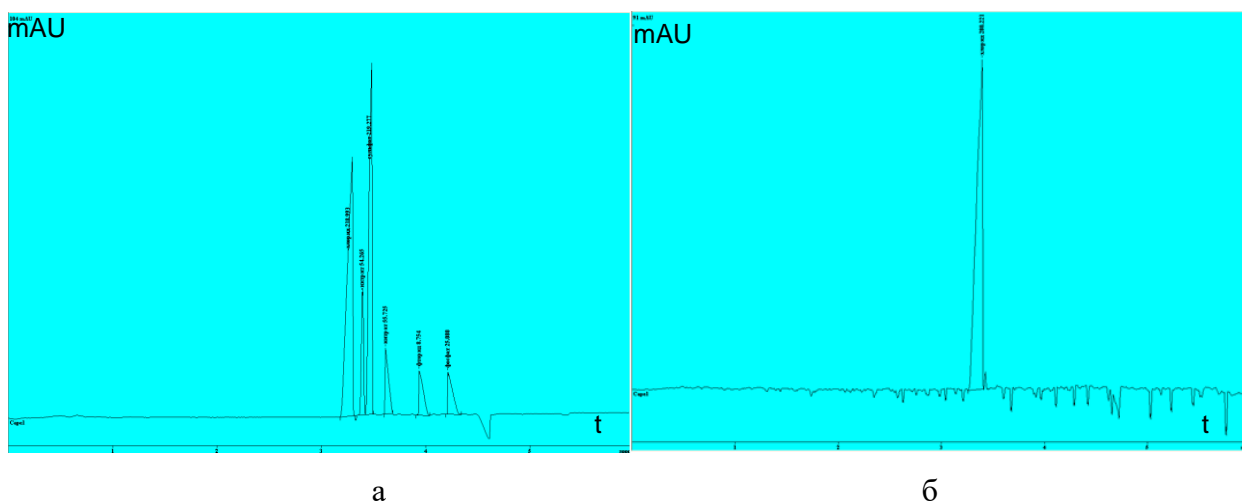


Рис 1. Электрофореграмма ионов в рассоле отм. -480 м: а – катионы, б – анионы.

Рассолы отличаются высокой насыщенностью химическими элементами разного состава, среди которых преобладают Na, K, Mg, Ca, Cl. Эти элементы находятся в воде в виде растворенных в ней солей различных кислот. По классификации подземных вод В.А. Сулина данные рассолы относятся к III типу подземных вод – хлориднокальциевому.

С помощью прибора «МГА-915» методом атомно-абсорбционной спектроскопии показано, что в рассолах в наибольшем количестве присутствуют катионы Cu и массовая концентрация их с увеличением глубины рудника увеличивается.

Дальнейшие исследования будут посвящены разработке эластомерных материалов, стойких к воздействию шахтной воды.

Глава 5. Исследование износостойкости, стойкости к рассолам и физико-механических свойств резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС-18, БНКС-26 и пропиленоксидного каучука.

Полученные значения объемного износа резин свидетельствуют о том, что наилучшей износостойкостью обладают композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука, при этом износостойкость БНКС-18 несколько выше, чем у БНКС-26. Следует отметить, что при увеличении содержания УПТФЭ до 50 мас.ч. значения объемного износа снижаются на 38-40 % по сравнению с исходным.

Значения объемного износа СКПО имеют высокие значения как по сравнению с бутадиен-нитрильными каучуками, так и по сравнению с ранее полученными результатами при исследовании СКПО. Это может быть связано, во-первых, с тем, что каучук был поставлен из новой партии 2019 года и, соответственно, его свойства могут отличаться от полученных нами ранее результатов, а во-вторых, с недостаточной степенью вулканизации каучука при получении композиций (рис. 2, а).

Наилучшую условную прочность при растяжении имеют композиции на основе БНКС-26. При этом по мере увеличения содержания УПТФЭ до 50 масс.ч. в композициях, значения снижаются на 40 %, но показатели не выходят за рамки нормативных значений для резин уплотнительного назначения. Значения условной прочности при растяжении СКПО имеют низкие значения как по сравнению с БНКС, так и по сравнению с ранее полученными результатами при исследовании СКПО (рис.2, б).

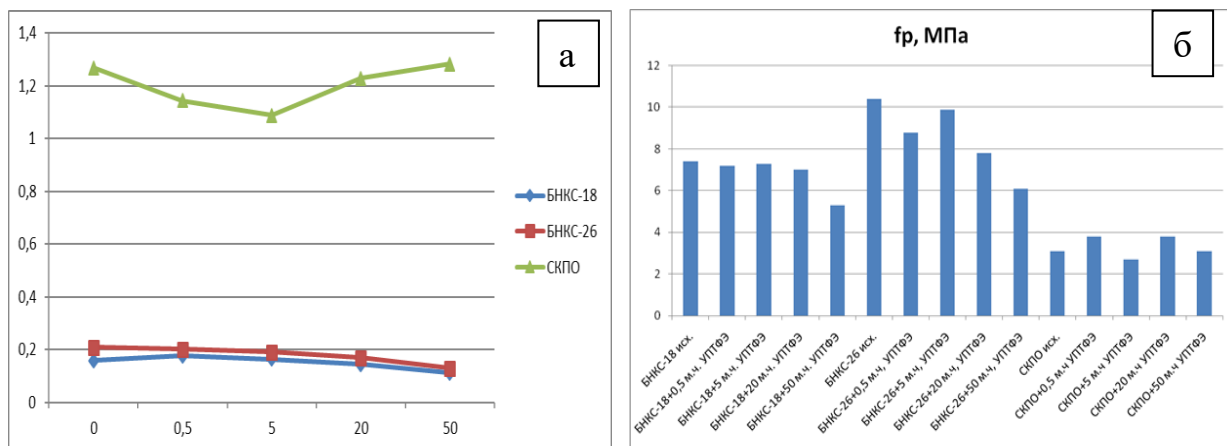


Рис.2. Зависимость значений а) объемного износа; б) условной прочности при растяжении резин на основе резин на основе БНКС-18, БНКС-26 и СКПО с разным содержанием УПТФЭ.

Изучение стойкости к рассолам резин на основе БНКС-18, БНКС-26 и СКПО, наполненных от 0,5 до 50 мас.ч. ультрадисперсным политетрафторэтиленом проводили в среде шахтной воды подземных кимберлитовых рудников трех отметок: -300, -400, -480 м. Ввиду разных физико-химических свойств и химического составов сред, природы каучуков и количества УПТФЭ наблюдается различное изменение показателя степени набухания (рис. 3).

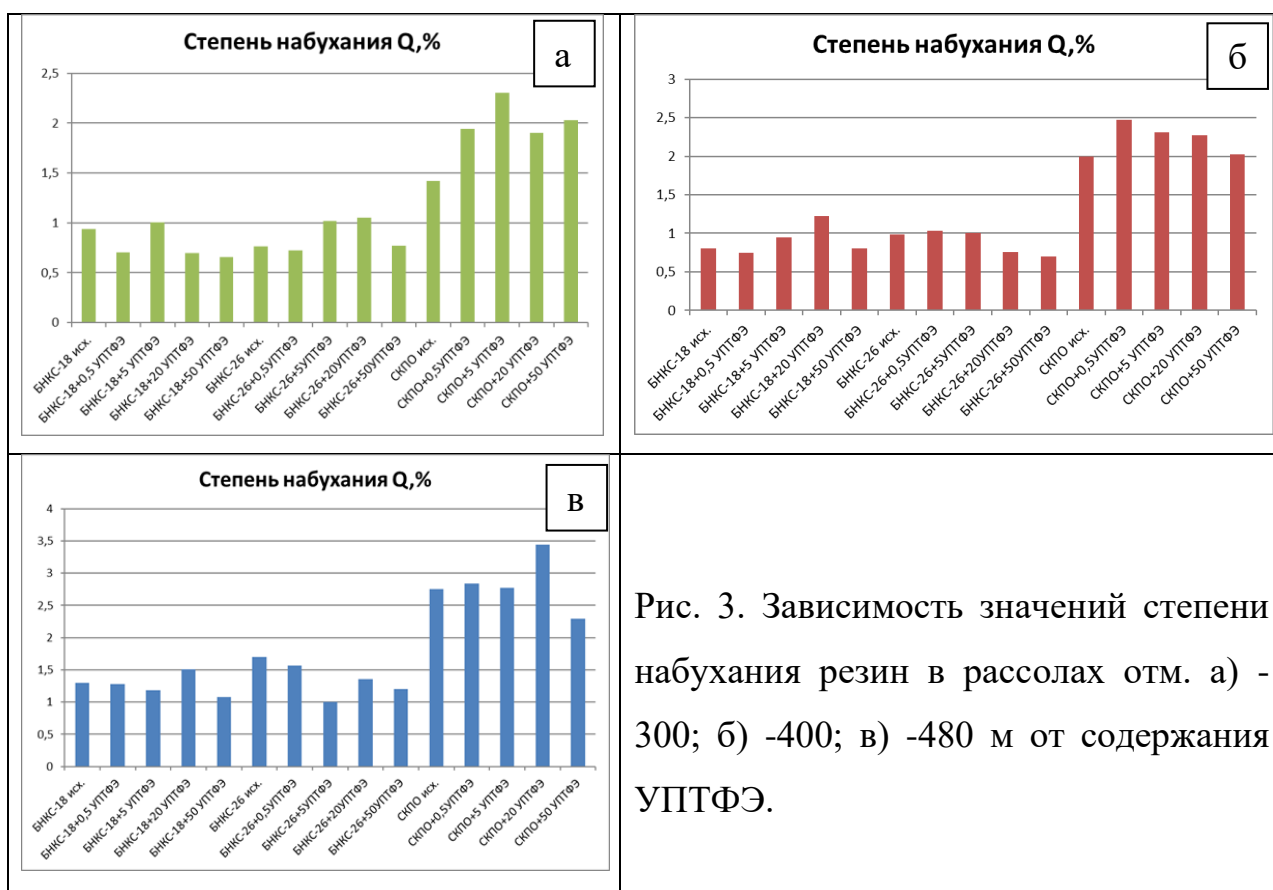


Рис. 3. Зависимость значений степени набухания резин в рассолах отм. а) - 300; б) -400; в) -480 м от содержания УПТФЭ.

Показано, что по мере увеличения содержания УПТФЭ показатель степени набухания изменяется неоднозначно, так при 0,5 мас.ч. в композициях на основе бутадиен-нитрильного каучука Q снижается на 25 % по сравнению с исходным значением, затем увеличивается и при содержании

50 мас.ч. снова снижается до 28 % по сравнению с исходным значением. Это может свидетельствовать об образовании более густой сетки химических связей и меньшей скоростью диффузии углеводородов в эластомерный материал при малых дозировках УПТФЭ, а при большом содержании (50 мас.ч.) - об участии в процессе набухания более жесткого полимерного компонента, стойкого к агрессивным средам и препятствующему проникновению среды в материал. В случае СКПО ситуация несколько иная, что, по-видимому, связано с другой природой эластомерной матрицы и недостаточной степенью вулканизации СКПО при получении композиций. Следует отметить, что в целом, максимальное значение степени набухания во всех рассмотренных случаях не превышает 3,5 %, в то время как допустимое значение показателя Q для уплотнительных резин составляет 20%.

Более высокие показатели степени набухания имеют резины в рассоле, отобранном с более низкой глубины, разница между наибольшими значениями составляет 34 %. Полученные данные коррелируют с полученными нами данными по исследованию физико-химических свойств рассолов, отобранных с разной глубины.

Для создания эластомерных материалов с высокой стойкостью к шахтным рассолам подземных кимберлитовых рудников Республики Саха (Якутия)» было бы интересно и полезно проведение структурных исследований, более глубокое изучение процессов, происходящих между материалом и средой, совместном влиянии агрессивной среды и абразивного износа материала.

ВЫВОДЫ:

1. Определены физико-химические свойства рассолов, отобранных с трех отметок -300, -400, -480. Показано, что плотность рассолов с увеличением глубины рудника снижается. рН с менее низкой отметкой глубины рудника имеет большую кислотность.

Установлено, что рассолы имеют преимущественно хлоридно-кальциевый и хлоридно-натриевый состав. С увеличением глубины рудника снижается содержание хлоридов.

Рассолы отличаются высокой насыщенностью химическими элементами разного состава, среди которых преобладают Na, K, Mg, Ca, Cl. Эти элементы находятся в воде в виде растворенных в ней солей различных кислот. По классификации подземных вод В.А. Сулина данные рассолы относятся к III типу подземных вод – хлориднокальциевому.

2. Наилучшей износостойкостью обладают композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука, при этом износостойкость БНКС-18 несколько выше, чем у БНКС-26. При увеличении содержания УПТФЭ до 50 мас.ч. значения объемного износа снижаются на 38-40 % по сравнению с исходным.

3. Наилучшую условную прочность при растяжении имеют композиции на основе БНКС-26. При этом по мере увеличения содержания УПТФЭ до 50 масс.ч. в композициях, значения снижаются на 40 %, но показатели не выходят за рамки нормативных значений для резин уплотнительного назначения.

4. Для создания эластомерных материалов с высокой стойкостью к шахтным рассолам подземных кимберлитовых рудников необходимо дальнейшие детальные исследования химического состава шахтной воды, а также проведение исследований по определению стойкости к данной агрессивной среде, проведение структурных исследований.