

Комплексный подход к расчету влияния технологических параметров на реологические свойства Na-КМЦ для буровых растворов

Н.М. Антонова¹, И.А. Неелова², И.А. Лисниченко¹, А.Н. Кубраков¹, И.А. Зиновьев¹

¹*Каменский институт (филиал) ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, г. Каменск-Шахтинский*

²*ФКП «Комбинат «Каменский»*

Аннотация. Показана возможность получения натрий – карбоксиметилцеллюлозы с заданной вязкостью для нефтяной промышленности. Предложена регрессионная модель, связывающая реологическую характеристику «вязкость» с параметрами технологического процесса. Разработана программа расчета в среде IDE Microsoft Visual Studio параметров синтеза Na-КМЦ, обеспечивающих заданную в технологическом процессе величину вязкости.

Ключевые слова: натрий-карбоксиметилцеллюлоза, реология, вязкость, температура этерификации, щелочность.

Введение

Водорастворимый полимер натрий - карбоксиметилцеллюлоза (Na - КМЦ) является наиболее распространенным и производимым простым эфиром целлюлозы. Он находит широкое применение в пищевой, текстильной, фармацевтической и других видах промышленности как загуститель, стабилизатор, пленкообразователь. Технические марки Na-КМЦ служат реагентами для приготовления буровых жидкостей нефтяных и газовых скважин. Анализ литературных источников показывает, что в настоящее время потребность в Na-КМЦ возрастает [1-2]. Традиционно Na - КМЦ изготавливается из древесной целлюлозы. Однако дефицит древесного сырья диктует необходимость поиска дополнительных ресурсов за счет «нетрадиционных» видов целлюлоз – льна, хлопка, бамбука, зеленых водорослей, мискантуса, соломы, кукурузной шелухи, крахмала, офисного бумажного сырья [3-4]. Свойства синтезируемой из такого сырья Na – КМЦ, в частности, реологические характеристики, нестабильны. При идентичности регламентируемых на производстве режимов изготовления полимера Na – КМЦ, из целлюлозы различных производителей синтезируется продукт с

кардинально отличающейся морфологией и структурой. В качестве примера на рис.1 приведена растровая электронная микроскопия (РЭМ) исходной целлюлозы различных производителей и синтезированной из нее Na-КМЦ. Вязкость водных растворов полимера в значительной мере обусловлена структурными особенностями полимера, взаимодействиями внутри и между ассоциатами макромолекул Na – КМЦ, и при равных концентрациях полимера требованиям технических условий нередко не удовлетворяет (ТУ 2231-034-79249837-2006. Натрий-карбоксиметилцеллюлоза техническая. Технические условия. ФКП «Комбинат «Каменский»). В настоящее время, несмотря на многообразие сырьевой базы, целлюлоза, выпускаемая в России, предназначена преимущественно для картонажного производства.

Наиболее остро проблема стоит при производстве технической Na – КМЦ марки 75В, предназначенной для стабилизации буровых растворов. Существующие десятки реологических уравнений, описывающих явления сдвиговых разжижений [5], требуют подгоночных коэффициентов и аппроксимации в каждом конкретном случае [6]. Работ, касающихся возможности обеспечения заданной вязкости раствора полимера в условиях производства практически нет [1, 7-8].

В настоящей работе показана возможность получения полимера Na – КМЦ, ориентированного на нефтяную промышленность, с заданной вязкостью, из целлюлозного сырья различного качества в условиях крупнотоннажного промышленного предприятия ФКП «Комбинат «Каменский».

Цель работы – установить влияние щелочности исходного целлюлозного сырья и параметров технологического режима (времени, температуры этерификации) на вязкость синтезируемой Na-КМЦ и разработать программу расчета этих показателей для получения технической Na-КМЦ марки 75В заданной вязкости для нефтяной промышленности.

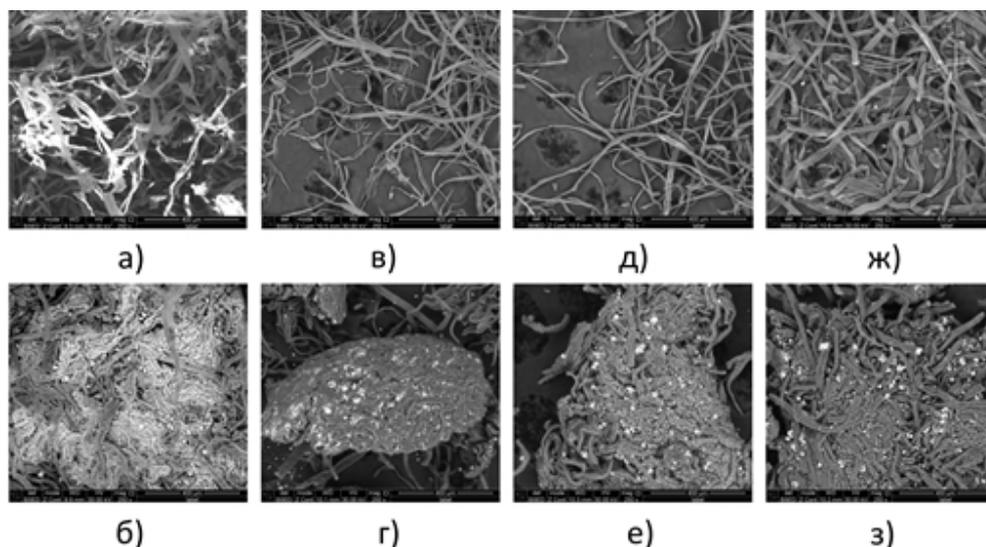


Рис. 1. – РЭМ – изображения исходной целлюлозы и синтезированной из нее Na-КМЦ из сырья ЦБК: Братска (а, б); Архангельска (в, г); Иваново (д, е); Сясьска (ж, з).

Материалы и методы

Морфологические особенности целлюлозы и порошков Na-КМЦ исследовали с помощью электронно-сканирующего микроскопа Quanta 200 на оборудовании центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова.

Вязкость (η) водных растворов Na-КМЦ измеряли на ротационном вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO.

Для отработки процесса получения технической Na-КМЦ марки 75В с заданной вязкостью использовалась целлюлоза Сясьского ЦБК (целлюлозно-бумажного комбината). Анализ накопленного на предприятии статистического материала показал, что при близких технологических режимах вязкость синтезируемой из такой целлюлозы Na-КМЦ меняется в диапазоне значений от 20 мПа·с до 300 мПа·с. Получение Na-КМЦ из «непредсказуемого» сырья с вязкостью, заявленной потребителем, позволило

бы продемонстрировать возможные пути решения производственной проблемы.

Поставленная задача решалась с применением метода математического планирования эксперимента. Метод позволяет, не исследуя структурных и физико-химических особенностей мерсеризации целлюлозы, получить уравнение регрессии, описывающее изменение величины вязкости в эксперименте для расчета обеспечивающих его параметров технологического процесса в среде IDE Microsoft Visual Studio. Регрессионные модели востребованы на практике и объективно отражают изменения в исследуемых системах [9-10].

В качестве факторов варьирования были выбраны: температура этерификации Na – КМЦ (Z_1); продолжительность этерификации Na – КМЦ (Z_2) и щелочность используемой целлюлозы (Z_3). Изменение температуры и продолжительности этерификации допускается технологическим регламентом производства Na-КМЦ. В работах [11-12] авторы отмечают, что в значительной степени на вязкость влияет щелочность исходной целлюлозы. Поэтому на стадии предварительных исследований был определен диапазон изменения щелочности целлюлозы в исследуемом процессе. Эксперимент проводился по ортогональному плану второго порядка [13] со звездным плечом $\alpha = \pm 1,4$. Количество опытов $N=18$, количество исследуемых факторов $k=3$. Центр области исследования, шаг и уровни исследования в натуральном масштабе приведены в таблице №1.

После обработки данных получают полином второго порядка:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j$$

где $j=0,1, \dots, k$; $u=0,1, \dots, k$.

b_0 - свободный член уравнения регрессии;

b_j - линейные эффекты;

b_{ij} - эффекты парного взаимодействия;

b_{jj} -квадратичные эффекты;

x – исследуемые факторы в безразмерном масштабе.

Таблица №1

Области и уровни исследования независимых переменных

Независимые переменные	$Z_1, ^\circ\text{C}$	$Z_2, \text{мин}$	$Z_3, \%$
Область исследования	90-130	180-360	12,0-14,0
Центр области исследования	110	270	13,0
Интервал варьирования	14	64	0,7
Уровни исследования: +1	124	334	13,7
-1	96	206	12,3

Обсуждение результатов

В результате статистической обработки экспериментальных значений вязкости получено уравнение регрессии, адекватно описывающие влияние исследуемых факторов в безразмерном масштабе (X_1, X_2 – соответственно температура, продолжительность этерификации Na – КМЦ, X_3 - щелочность используемой целлюлозы в безразмерном масштабе) на величину вязкости водного раствора Na-КМЦ:

$$Y\eta = 151,6 - 39,5X_1 + 51,1X_3.$$

Полученное уравнение адекватно описывает экспериментальные результаты. Адекватность проверялась по критерию Фишера ($F_{\text{расч.}} = 1,7$; $F_{\text{табл.}} = 8,7$). Дисперсия воспроизводимости $S_y^2 = 2560,7$ при уровне значимости 0,05. Значимость коэффициентов оценивалась по критерию Стьюдента. Согласно уравнению регрессии влияние продолжительности процесса

этерификации (X_2) является незначимым и далее в режимах принято фиксированное значение времени этерификации, соответствующее центру области исследований: 270 минут.

По уравнениям регрессии в окрестности оптимального режима был проведен анализ параметрической чувствительности процесса. На рис.2 приведены зависимости влияния температуры этерификации Na – КМЦ и щелочности целлюлозы на величину вязкости водного раствора Na – КМЦ в центре и на границах исследуемого диапазона.

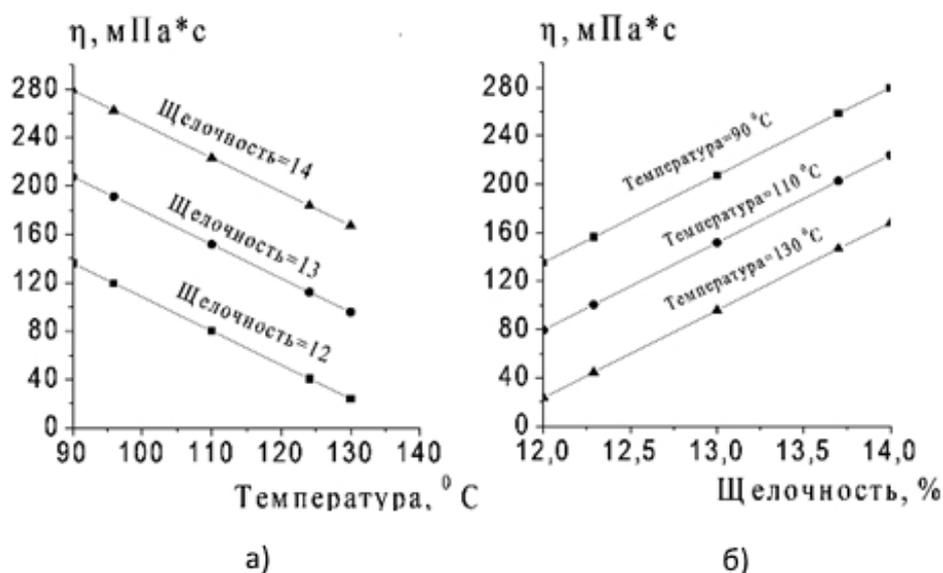


Рис. 2. – Влияние на вязкость Na-КМЦ: температуры этерификации Na – КМЦ -(а); щелочности целлюлозы – (б).

Максимальное значение $\eta=278$ мПа·с достигается при температуре 90 °С (щелочность=14 %), минимальное значение $\eta=26$ мПа·с при температуре 130 °С (щелочность=12 %). С повышением температуры этерификации Na – КМЦ при фиксированных значениях щелочности вязкость значительно понижается (рис.2а). По мере роста щелочности (рис.2б), при фиксированных значениях температуры, вязкость растворов Na-КМЦ возрастает. В центре диапазона исследований $\eta=152$ мПа·с (щелочность 13 %, температура 110 °С). Как отмечалось ранее, при всех сочетаниях факторов принято фиксированное значение времени этерификации, равное 270 минут.

образом, влиять на вязкость растворов Na – КМЦ возможно, варьируя переменные факторы технологического процесса. Вязкость, требуемая техническими условиями (не менее 200 мПа·с), обеспечивается сочетанием факторов: температура 90 °С, щелочность 13 %, длительность этерификации 270 минут.

Потребители технических марок Na-КМЦ нередко не ограничиваются соответствием характеристик синтезированного продукта техническим условиям и дополнительно требуют обеспечить значение вязкости растворов ниже или выше значений, регламентированных ТУ. Для получения полимера Na-КМЦ с необходимой реологией разработана программа, позволяющая рассчитать все сочетания факторов технологического процесса, обеспечивающих заданную вязкость. Оптимальные соотношения синтеза рассчитываются с помощью программы, разработанной в среде IDE Microsoft Visual Studio, использующей интерфейс Windows Forms на платформе NET Framework 4.0. Внешний вид окна разработанной программы представлен на рис.3. Пользователь вводит в окна программы заданное значение вязкости синтезируемой Na-КМЦ и значения коэффициентов уравнения регрессии, полученного из эксперимента.

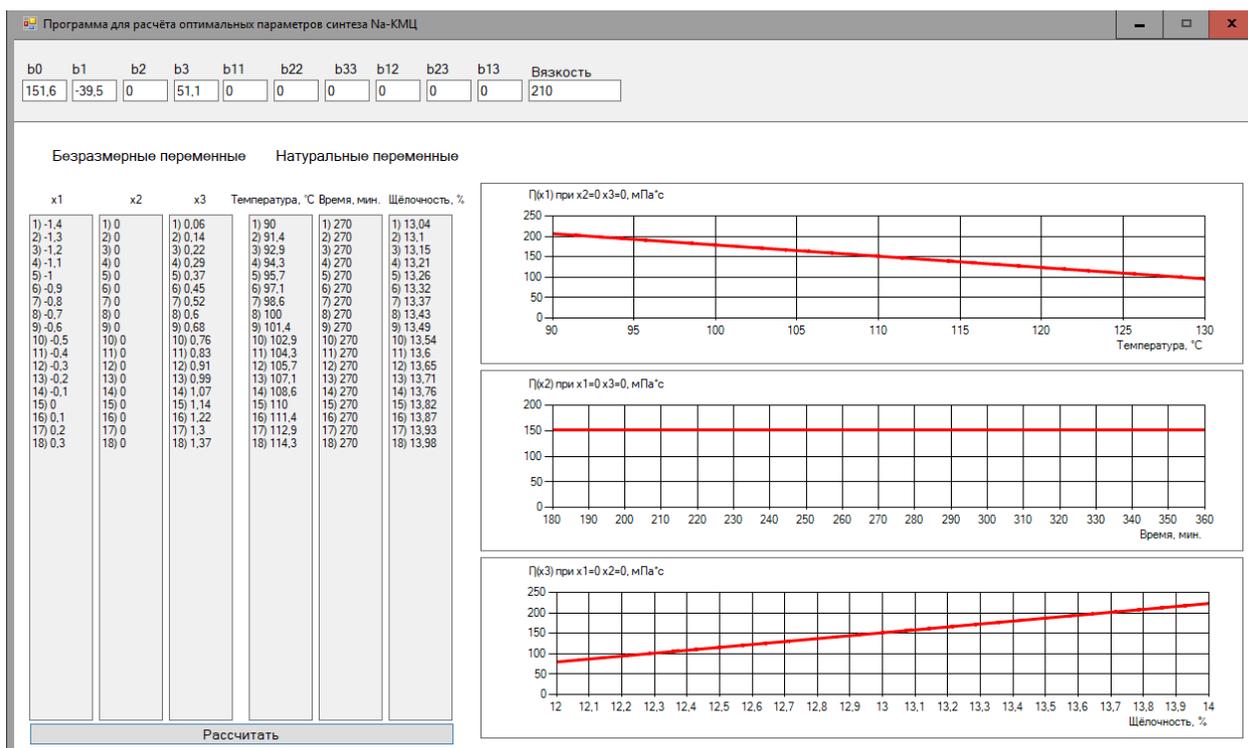


Рис. 3. – Окно программы, разработанной для расчета параметров процесса, обеспечивающих заданную вязкость Na-КМЦ

Программа считывает вводимые пользователем данные и создаёт массив с переменными от -1,4 до 1,4. Затем с шагом 0,1 поочерёдно подставляет эти данные в квадратное уравнение вида:

$$b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 - \eta = 0$$

Сочетания факторов, обеспечивающих заданную вязкость процесса, отображаются в окне программы на экране в безразмерном и натуральном масштабах. Программа также строит кривые зависимости величины вязкости от каждого исследуемого фактора при фиксации двух других факторов в центре диапазона исследований.

Применение предложенного подхода позволяет уменьшить время, необходимое для корректировки традиционного технологического режима синтеза Na-КМЦ с 1 месяца до 1-2 дней. Параметры синтеза рассчитываются с помощью разработанной программы в среде IDE Microsoft Visual Studio в

течение 30-60 секунд. Правильность рассчитанных режимов подтверждена экспериментально.

Выводы

Получена регрессионная модель, связывающая реологическую характеристику «вязкость» полимера Na-КМЦ с параметрами технологического процесса – «температурой этерификации», «продолжительностью процесса» и его щелочностью.

Разработана программа расчета в среде IDE Microsoft Visual Studio параметров синтеза Na-КМЦ, обеспечивающих заданную в технологическом процессе величину вязкости.

Применение модели и программы позволяют значительно сократить материальные и временные затраты на изготовление Na-КМЦ на производстве.

Литература

1. Гальцева О.В., Смирнов С.И., Кряжев В.Н., Крюков С.В. Влияние исходной целлюлозы на свойства карбоксиметилцеллюлозы. /Реагенты и материалы для строительства, эксплуатации и ремонта нефтяных газовых и газоконденсатных скважин: производство, свойства и опыт применения. Экологические аспекты нефтегазового комплекса: материалы междунар. науч.-практ. конф. 2-5 июня 2015 г. Суздаль: Изд-во ВлГУ, 2015. 140 с
2. Кряжев В.Н., Широков В.А. Состояние производства эфиров целлюлозы // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 7–12.
3. Lakshmi D. S., Trivedi N. Reddy C. R. K. Synthesis and characterization of seaweed cellulose derived carboxymethyl cellulose // Carbohydrate Polymers. 2017. V.157. pp. 1604-1610.
4. Shui T., Fengs S., Chen G., Li A., and etc. Synthesis of sodium carboxymethyl cellulose using bleached crude cellulose fractionated from cornstalk // Biomass and Bioenergy. 2017. V. 105. pp. 51-58.

5. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: Техносфера, 2016. 384 с.
 6. Barnes H.A. Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth. 2000. 201pp.
 7. Антонова Н.М. Реологические свойства полимерных суспензий с порошком АСД-1, используемых для изготовления композиционных покрытий // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 58-62.
 8. Гальцева О.В., Смирнов С.И., Кряжев В.Н., Крюков С.В. Влияние исходной целлюлозы на свойства карбоксиметилцеллюлозы. /Реагенты и материалы для строительства, эксплуатации и ремонта нефтяных газовых и газоконденсатных скважин: производство, свойства и опыт применения. Экологические аспекты нефтегазового комплекса: материалы междунар.науч.-практ. конф. 2-5 июня 2015 г. Суздаль: Изд-во ВлГУ, 2015. 140 с.
 9. Баклагин В.Н. Регрессионная модель изменения ледовитости Белого моря // Инженерный вестник Дона, 2018. № 2. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_29_baklagin.pdf_ba88414c54.pdf
 10. Гранков М.В., Аль-Габри В.М. Регрессионная модель успеваемости студенческих групп вуза // Инженерный вестник Дона, 2017. № 1. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_110_gravkov_algabri.pdf_eb6920b769.pdf
 11. Легаев А.И. Исследование и разработка реакторов шнекового типа для процесса твердофазного карбоксиметилирования целлюлозы: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. Бийск, 2006. 106 с.
 12. Фаттахов И.Б. Технология производства натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы низкомодульным способом для нефтедобывающей промышленности: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13. Казань, 2000. 138 с.
-

13. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. Шк., 1985. 327 с.

References

1. Gal'tseva O.V., Smirnov S.I., Kryazhev V.N., Kryukov S.V. Vliyanie iskhodnoy tsellyulozy na svoystva karboksimetiltellyulozy [Effect of the initial cellulose on the properties of carboxymethyl cellulose]. Reagenty i materialy dlya stroitel'stva, ekspluatatsii i remonta neftyanykh gazovykh i gazokondensatnykh skvazhin: proizvodstvo, svoystva i opyt primeneniya. Ekologicheskie aspekty neftegazovogo kompleksa: materialy mezhdunar. nauch.-prakt. konf. 2-5 iyunya 2015 g. Suzdal': Izd-vo VIGU, 2015. 140 p
2. Kryazhev V.N., Shirokov V.A Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2005. №3. pp. 7–12.
3. Lakshmi D. S., Trivedi N. Reddy C. R. K. Carbohydrate Polymers. 2017. V.157. pp. 1604-1610.
4. Shui T., Fengs S., Chen G., Li A., and etc. Biomass and Bioenergy. 2017. V. 105. pp. 51-58.
5. Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Nen'yutonovskoe povedenie strukturirovannykh system [Non-Newtonian behavior of structured systems]. М.: Tekhnosfera, 2016. 384 p.
6. Barnes H.A. Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberyswyth. 2000.
7. Antonova N.M. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya. 2011. № 4. P. 58-62.
8. Gal'tseva O.V., Smirnov S.I., Kryazhev V.N., Kryukov S.V. Vliyanie iskhodnoy tsellyulozy na svoystva karboksimetiltellyulozy. Reagenty i materialy dlya stroitel'stva, ekspluatatsii i remonta neftyanykh gazovykh i gazokondensatnykh skvazhin: proizvodstvo, svoystva i opyt primeneniya.



Ekologicheskie aspekty neftegazovogo kompleksa: materialy mezhdunar. nauch.-prakt. konf. 2-5 iyunya 2015 g. Suzdal': Izd-vo VIGU, 2015. 140 p.

9. V.N. Baklagin. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2018. № 2. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_29_baklagin.pdf_ba88414c54.pdf

10. Grankov M.V., Al'-Gabri V.M. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2017. № 1. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_110_gravkov_algabri.pdf_eb6920b769.pdf

11. Legaev A.I. Issledovanie i razrabotka reaktorov shnekovogo tipa dlya protsessa tverdogaznogo karboksimetilirovaniya tsellyulozy [Research and development of screw type reactors for solid-phase carboxymethylation of cellulose]: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.08. Biysk, 2006. 106 p.

12. Fattakhov I.B. Tekhnologiya proizvodstva natrievoy soli karboksimetiltsellyulozy nizkomodul'nym sposobom dlya neftedobyvayushchey promyshlennosti [The technology of sodium carboxymethylcellulose production by a low-modulus method for the oil industry]: dis. ... kand. tekhn. nauk: 02.00.13. Kazan', 2000. 138 p.

13. Ahnazarova S.L., Kafarov V.V. Metody optimizacii jeksperimenta vhimicheskoy tehnologii [The methods of optimizing of experiment within the chemical technology]. M.: Vysshajashkola, 1985, 327 p.