

УДК 622.276

ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИСИЛИКАТОВ НАТРИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ КИСЛОТ

Нигматуллин Э.Н.¹, Акчурин Х.И., Ленченкова Л.Е.

ОАО «Азимут», УГНТУ, г. Уфа
e-mail: ¹ dr.nigmatullin@yandex.ru

Аннотация. В настоящее время для ограничения водопритоков в добывающие скважины перспективными являются составы на основе жидкого стекла. Нами исследован процесс гелеобразования при взаимодействии различных кислот с растворами полисиликатов натрия (ПСН). Изучено влияние pH среды, молярного отношения компонентов, модуля, концентрации полисиликата натрия на процесс загеливания. Предложен механизм быстрого гелеобразования при действии кислот на растворы полисиликат натрия, согласно которому структура геля возникает в результате образования симметричной водородной связи.

Ключевые слова: жидкое стекло, полисиликат натрия, поликремниевая кислота, гелеобразование, молярное отношение, модуль полисиликата натрия, водородная связь

Одним из направлений применения гелеобразующих составов является использование их для ограничения водопритоков в высокопроницаемых промытых прослоях неоднородного пласта при добыче нефти. Образование геля в высокопроницаемых коллекторах приводит к образованию зон с повышенным фильтрационным сопротивлением для предотвращения прорыва воды через них. В условиях глубокозалегающих высокотемпературных коллекторов трещинного, порового и трещинно-порового типа особенно эффективны неорганические гелеобразующие составы, среди которых наиболее перспективными являются составы на основе жидкого стекла [1]. Применение таких составов на основе силиката натрия (или так называемого жидкого стекла) и соляной кислоты (кислотные золи кремниевой кислоты) для снижения обводнения на нефтяных месторождениях было предложено более 60 лет назад.

Растворимое стекло устойчиво в щелочной среде. В нейтральной среде и в присутствии многовалентных ионов происходит коагуляция кремниевой кислоты с образованием гелеобразующих осадков [2, 6]. В кислой среде жидкое стекло образует золи кремниевой кислоты, которые превращаются в гели при выдержке в покое [2, 6].

Образование в пласте гелеобразной массы начинается с возникновения зародышей твердой фазы. В качестве центров образования зародышей гелеобразующей структуры может выступать гидрофильная поверхность пор или частицы коллоидных размеров.

В основе процессов образования, роста коллоидных частиц и гелеобразования лежит реакция поликонденсации. Сложность исследования процессов поли-

конденсации и гелеобразования заключается в том, что реакция очень быстро переходит из гомогенной в гетерогенную область и одновременно с реакцией поликонденсации протекают физические процессы фазообразования. Зависимость времени гелеобразования от pH носит экстремальный характер [2]. Минимальные скорости гелеобразования наблюдаются при pH около 2, а также при pH = 8,5 [2], максимальная скорость поликонденсации и гелеобразования имеет место при pH = 5-8 [2]. Энергия активации процесса гелеобразования и поликонденсации зависит от pH, а также от условий приготовления золя кремниевой кислоты КК [4]. Скорость гелеобразования зависит от типа кислоты, использованной при приготовлении золя КК [5]. В слабокислой области наблюдается уменьшение скорости гелеобразования: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4$, т.е. по мере уменьшения силы кислот. В нейтральной и слабощелочной среде наблюдается ускорение процесса гелеобразования в ряду $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HCl}$.

Как отмечено в работе [2] в зависимости от pH среды меняется размер частиц, участвующих в образовании структуры геля. Так, в сильно кислой области трехмерная структура геля образуется из меньших по размеру частиц золя, чем в слабокислой нейтральной или щелочной области.

В последнее время в исследования вовлекаются составы на основе жидкого стекла с более высокими силикатными модулями, чем трехмодульные. В этой связи нами изучен процесс гелеобразования при действии различными кислотами на растворы жидкого стекла с силикатными модулями $m = 3$ и $m = 5$. Опыты проводили в стаканах на 100 мл с внутренним диаметром 50 мм при комнатной температуре с использованием 10%-х растворов жидкого стекла и 10%-х водных растворов кислот. Объем раствора жидкого стекла во всех опытах составлял по 10 мл. В разных опытах при варьировании количества кислоты одинаковый объем реакционной смеси (20 мл) поддерживали путем добавления дистиллированной воды. Время загеливания определяли по отсутствию деформации в реакционной системе при наклонении стакана примерно на 80° . Молярные концентрации растворов определяли исходя из молярных масс полисиликатов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ($M = 242$ г/моль) и $\text{Na}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$ ($M = 362$ г/моль).

Термохимические исследования проводили в калориметре УЛК «Химия», выпускаемым Томским политехническим университетом, позволяющим контролировать температуру с точностью $\pm 0,01^\circ$. Измерения температуры проводили с интервалами по 10 секунд в течение 10 минут. Скачок температуры в реакционной смеси определяли из графика зависимости $t^\circ = f(t)$.

Из рис. 1 видно, что при действии на раствор жидкого стекла раствором соляной кислоты (HCl) имеются области задержки процесса гелеобразования как в кислой, так и в щелочной области. Причем, характер зависимости времен загеливания от pH для растворов жидкого стекла с различным модулем $m = 3$ и $m = 5$ примерно одинаков. Появление области загеливания в сильнокислой области

($pH < 1,0$), по-видимому, обусловлено поликонденсацией образующихся поликремниевых кислот по схеме:



Для выяснения причин появления областей, в которых не происходит гелеобразование, нами изучено влияние молярного отношения кислоты (К) и полисиликата натрия (ПСН) на процесс загеливания. Определены границы молярного отношения $n_k : n_{ПСН}$ в кислой и щелочной области, обеспечивающие загеливания системы за 2 минуты (табл. 1). В опытах использовали шесть кислот, имеющих различную константу диссоциации (K_d) и разную основность.

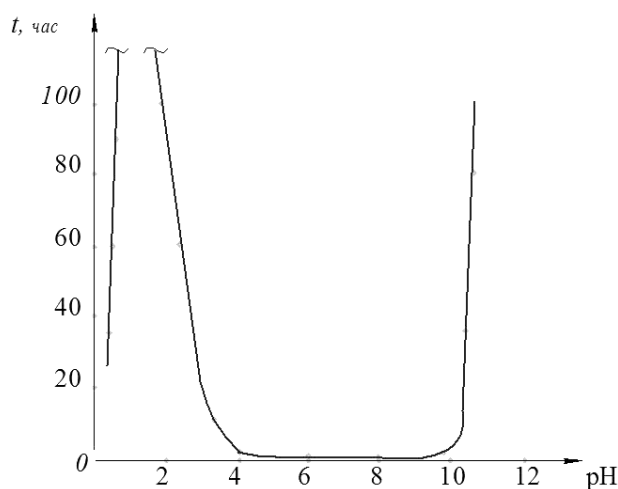


Рис. 1. Зависимость времени загеливания полисиликата натрия ($m = 3$) от pH среды при добавлении HCl

Таблица 1. Определение областей молярных отношений компонентов в кислой и щелочной среде при гелеобразовании

Кислота	Модуль жидкого стекла, m	Кислая область		Щелочная область	
		$\frac{n_k}{n_{ПСН}}$	pH	$\frac{n_k}{n_{ПСН}}$	pH
HCl	3	1,71	5,6	1,31	8,4
	5	1,61	6,4	1,38	8,1
H ₂ SO ₄	3	0,87	6,8	0,70	8,4
	5	0,85	6,8	0,68	8,2
H ₃ PO ₄	3	1,10	7,0	0,89	8,0
	5	1,02	7,2	0,85	7,6
HSO ₃ NH ₂ *	3	1,72	6,6	1,41	7,3
	5	1,70	6,8	1,43	7,8
CH ₃ COOH	3	1,88	6,8	1,46	8,1
	5	1,74	6,6	1,60	7,2
НТФ**	3	0,40	6,7	0,30	8,0
	5	0,37	7,3	0,28	8,1

* – сульфаминовая кислота
 ** – нитрилотриметилфосфоновая кислота $N(CH_2H_2PO_3)_3$

Обращает внимание тот факт, что границы гелеобразования 3- и 5-модульных ПСН для каждой кислоты имеют близкие значения (табл. 1). Следовательно, величина модуля ПСН не влияет на механизм гелеобразования.

Усреднение значений рН табл. 1 показывает, что область рН быстрого загеливания растворов ПСН лежит в интервале $(6,7 \pm 0,3) < \text{pH} < (7,9 \pm 0,3)$. При значениях $\text{pH} > (7,9 \pm 0,3)$ и $\text{pH} < (6,7 \pm 0,3)$ процесс гелеобразования замедляется.

Для сильных одноосновных кислот – HCl и сульфаминовой кислоты ($K_d = 1,01 \cdot 10^{-1}$) – усредненные значения границ интервала молярного отношения кислоты к ПСН, приводящего к быстрому гелеобразованию, находится в пределах $1,38 < n_k/n_{\text{ПСН}} < 1,68$. Относительно слабая уксусная кислота ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$) имеет немного завышенные значения $1,53 < n_k/n_{\text{ПСН}} < 1,81$. Таким образом, оптимальные условия гелеобразования создаются при молярных отношениях ионов водорода H^+ и ПСН $1,38 < n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} < 1,68$. В случае слабой уксусной кислоты для создания такого соотношения необходимо несколько большее количество молей кислоты.

Сильная двухосновная кислота H_2SO_4 имеет средние значения границ молярных отношений интервала быстрого загеливания $0,69 < n_k/n_{\text{ПСН}} < 0,86$. Если допустить 100%-ю диссоциацию H_2SO_4 по 1-й и по 2-ой ступени, то оптимальные значения молярных отношений ионов водорода H^+ и ПСН находятся в интервале $1,38 < n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} < 1,72$. Этот интервал в пределах погрешности совпадает с интервалом, найденным для сильных одноосновных кислот – $1,38 < n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} < 1,68$.

При обсуждении результатов с участием H_3PO_4 необходимо сравнивать ее константы диссоциации различных ступеней ($K_1 = 6,92 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,17 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,79 \cdot 10^{-13}$) с константой диссоциации поликремниевой кислоты. К сожалению, в литературе известна только константа диссоциации ортокремниевой кислоты ($K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$) [2]. Если допустить значение K_1 для образующейся поликремниевой кислоты примерно такого же порядка, то в процессе протонирования аниона ПСН будут принимать участие ионы водорода 1-й ступени диссоциации и только часть ионов второй ступени диссоциации H_3PO_4 . Средние значения молярных отношений границ интервала гелеобразования $0,87 < n_k/n_{\text{ПСН}} < 1,06$ (табл. 1). Выше найдены границы гелеобразования $1,38 < n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} < 1,68$. Чтобы обеспечить указанные количества ионов H^+ , при условии 100%-й диссоциации по первой ступени, степень диссоциации по 2-й ступени должна составлять 56%. В таком случае возникает фосфатный буфер, состоящий из NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 с молярным соотношением компонентов Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , равным 0,56. Тогда для фосфатного буфера вычисленное по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4} + \log \frac{n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}{n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}$$

значение $\text{pH} = 6,96$. Как видно из табл. 1, экспериментально определенные значе-

ния рН границ гелеобразования для H_3PO_4 несколько смещены и находятся в интервале 7,0...8,0. Такое смещение значения рН буферных систем наблюдается в присутствии значительного количества вещества, создающего щелочную среду. В данном случае такую роль играет ПСН. Если для полного потонирования полисиликат анионов необходимо соблюдение соотношения $n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} = 2$, то для границ гелеобразования найдено $1,38 < n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} < 1,68$. Следовательно, на границах гелеобразования недостаток количества ионов H^+ для полного протонирования лежит в интервале 0,62...0,32 моля на 1 моль ПСН.

Известно, что при добавлении кислот и щелочей в буферную систему происходит медленное изменение рН среды. Поэтому образовавшаяся в результате реакции фосфатная буферная система может дать возможность более точного регулирования времени гелеобразования как в кислой, так и в щелочной области.

Средние значения границ быстрого загеливания при использовании нитрилотриметиллфосфоновой кислоты (НТФ) наступают при молярных отношениях $0,29 < n_k/n_{\text{ПСН}} < 0,38$ (табл. 1). Если в процессе протонирования полисиликат аниона принимают участие только ионы H^+ 1-й ступени диссоциации трех H_2PO_3 -групп молекулы НТФ, то достигается только молярное отношение ионов H^+ к ПСН $0,87 < n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} < 1,14$. Но для границ гелеобразования необходимы значения $1,38 < n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} < 1,68$. Следовательно, у НТФ происходит 2-я ступень диссоциации. Расчеты показывают, что степень диссоциации 2-й ступени составляет примерно 17%.

Таким образом, изучение влияния молярного отношения реагентов позволили выявить количественные соотношения, из которых следует, что для быстрого протекания процесса гелеобразования некоторая часть полисиликат анионов должна оставаться в состоянии присоединения только одного иона H^+ , то есть в виде аниона $^-\text{O}-(\text{SiO}_2)_{m-1}\text{SiO}-\text{OH}$. Если исходить из найденных значений $1,38 < n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} < 1,68$, то процесс быстрого гелеобразования происходит только при следующих составах продуктов реакции:



Отсюда следует, что для быстрого протекания процесса гелеобразования молярное отношение поликремниевой кислоты и ее аниона $^-\text{O}-(\text{SiO}_2)_{m-1}\text{SiO}-\text{OH}$ должны находиться в интервале от 1 : 2 до 2 : 1.

Далее нами изучалось влияние концентрации ПСН в реакционной системе на время гелеобразования. В опытах отношение молярных концентраций HCl и ПСН поддерживалось постоянным и равным $n_k/n_{\text{ПСН}} = 1,4$. Результаты приведены на рис. 2.

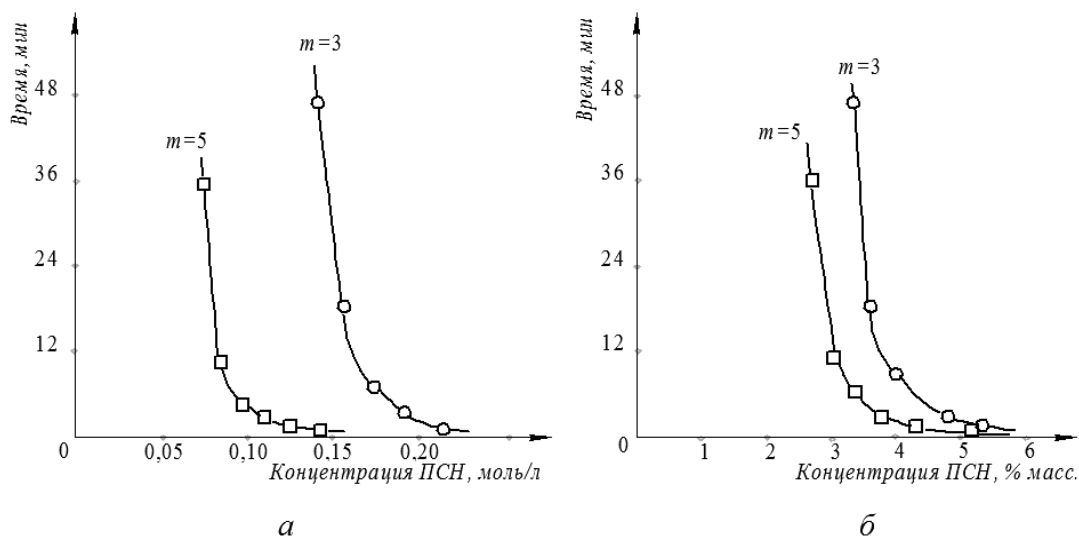


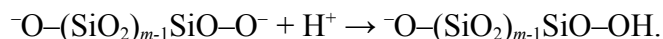
Рис. 2. Влияние молярной концентрации (а) и массовой доли (б) полисиликатов натрия (ПСН) на время гелеобразования (молярное отношение ПСН : НСІ = 1: 1,4; 23 °С)

Из рис. 2а видно, что для образования структуры геля необходимо ПСН с модулем 5 примерно в два раза меньшей молярной концентрации, чем с модулем 3. Причина этого заключается в том, что длина молекул ПСН $m = 5$ на 80 % длиннее молекул ПСН $m = 3$ и для создания пространственного каркаса во всем объеме их концентрация может быть настолько же меньше. Действительно, если перейти на массовые доли, выраженные в процентах, это различие менее значительно и составляет примерно 0,7%. Видимо, для создания структуру геля в заданном объеме за определенное время необходимо наличие минимального количества структурных единиц $-\text{SiO}_2-$.

Нами проведены термохимические исследования по определению тепловых эффектов гелеобразования ПСН ($\Delta H_{\text{г}}$) при взаимодействии с НСІ в условиях быстрого гелеобразования ($n_{\text{к}}/n_{\text{ПСН}} = 1,4$). Для раствора жидкого стекла с $m = 3$ молярная концентрация ПСН была 0,220 моль/л, а для $m = 5$ – 0,146 моль/л. Гелеобразование в растворе ПСН $m = 3$ протекает с тепловым эффектом $\Delta H_{\text{г}} = -(50,2 \pm 3,3)$ кДж/моль, а в растворе с $m = 5$ – $\Delta H_{\text{г}} = -(47,2 \pm 2,8)$ кДж/моль в расчете на один моль ионов H^+ .

В различных системах гелеобразование происходит в результате возникновения межмолекулярных водородных связей. Известно, что энергия межмолекулярных связей, образованных силами ван-дер-ваальса, ниже 4 кДж/моль. Энергия образования сильных межмолекулярных водородных связей в воде, спиртах и карбоновых кислотах лежит в интервале 15 - 20 кДж/моль [8]. Но в нашем случае тепловой эффект гелеобразования, протекающий с участием иона водорода, примерно в 2 раза выше этих значений и близка к тепловому эффекту реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью, протекающей по сокращенному ионному

уравнению $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, для которого $\Delta H = -55,9$ кДж/моль. Поэтому можно было бы предположить, что экспериментальные значения тепловых эффектов гелеобразования относятся к реакции протонирования отдельно взятого полисиликат аниона



Однако нами установлено, что при разбавлении раствора ПСН происходит очень резкое замедление времени гелеобразования на границах интервала быстрого загеливания. Например, при молярном отношении $n_{\text{H}^+}/n_{\text{ПСН}} = 1,4$ изменение молярной концентрации ПСН от 0,12 моль/л до 0,11 моль/л приводит к увеличению времени загеливания от 3 часов до 5 суток. Полученные результаты позволяют сделать другое предположение. По-видимому, процесс быстрого гелеобразования протекает путем образования симметричной водородной связи с участием двух полисиликат анионов и одного иона H^+



Тогда экспериментально определенные тепловые эффекты необходимо отнести к образовавшимся двум водородным связям, энергия каждой из которых составляет примерно 25 кДж/моль. Это значение хорошо согласуется с литературными данными, установленными для сильных водородных связей (15 - 20 кДж/моль). В работе [8] указано, что самые прочные водородные связи возникают тогда, когда водород (жесткая кислота) одновременно связан с малыми по размеру сильно электроотрицательными атомами (жесткие основания). Это общеизвестный принцип Пирсона или принцип ЖМКО. Обычно такое взаимодействие наблюдается при образовании ион-молекулярного комплекса типа $\text{X}^-\dots\text{H}\dots\text{V}^-$. Если X^- и V^- имеют одинаковую природу, то возникает симметричная водородная связь. Очевидно, и в процессе гелеобразования в растворах ПСН происходит подобное явление.

Для образования симметричной водородной связи необходимо, чтобы при приближении иона H^+ два полисиликат аниона находились в непосредственной близости друг от друга. Для этого нужна достаточная концентрация ПСН в реакционной системе. В противном случае происходит протонирование только одного полисиликат иона с образованием прочной химической связи О-Н. Это и происходит в разбавленных растворах ПСН, в которых сначала образуются изолированные друг от друга молекулы поликремниевой кислоты $\text{HO}-(\text{SiO}_2)_{m-1}\text{SiO}-\text{OH}$ и ее анионы $\text{O}-(\text{SiO}_2)_{m-1}\text{SiO}-\text{OH}$. Со временем при столкновении их друг с другом между ними образуются межмолекулярные водородные связи.

Для создания пространственного каркаса геля необходимо, чтобы молекула могла образовывать не меньше четырех связей. У полисиликат аниона такая возможность имеется, так как крайние атомы кислорода у него находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и кроме химической связи Si-O, имеются еще 3 орбитали, у каждого из которых по два электрона (рис. 3). Эти орбитали равным образом

могут принимать участие в образовании симметричной водородной связи. Таким образом, в структуре геля поликремниевой кислоты в узлах разветвления находятся атомы кислорода.

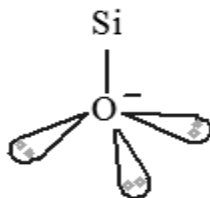


Рис. 3. Гибридные орбитали в атоме кислорода полисиликат аниона

Выводы

1. На основе проведенных исследований предложен механизм быстрого гелеобразования при действии кислот на растворы полисиликатов натрия, согласно которому структура геля возникает в результате образования достаточно сильной симметричной водородной связи между продуктами реакции. В узлах разветвления пространственного каркаса находятся атомы кислорода, электронные орбитали которого находятся в состоянии sp^3 -гибридизации.

2. Границы быстрого гелеобразования находятся при молярном соотношении ионов H^+ и ПСН $1,38 < n_{H^+}/n_{ПСН} < 1,68$, что соответствует молярному отношению продуктов реакции – поликремниевой кислоты и ее аниона $^-O-(SiO_2)_{m-1}SiO-OH$ от 1 : 2 до 2 : 1.

Литература

1. Ленченкова Л.Е. Повышение нефтеотдачи пластов физико-химическими методами. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1998. 394 с.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. Часть 1. М.: Мир, 1982. 416 с.
3. Тарасов С.Б., Касаткина В.А., Фролов Ю.Г. Исследование агрегативной устойчивости гидрозолей кремнезема методом светорассеивания // Коллоидный журнал. 1985. Том 47. № 4. С. 825 - 828.
4. Шабанова Н.А., Кодинцева Е.Ю. Влияние начальных условий на кинетику гелеобразования в гидрозолях кремнезема // Коллоидный журнал. 1990. Том 52. № 3. С. 553 - 558.
5. Шабанова Н.А., Силос И.В., Голубева Е.В., Коновалов Е.А., Захаров А.П.. Закономерности влияния минеральных кислот на кинетику гелеобразования в коллоидном кремнеземе // Коллоидный журнал. 1993. Том 55. № 1. С. 145 - 151.

6. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Спб.:Стройиздат, 1995. 216 с.
7. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
8. Москва В.В. Водородная связь в органической химии // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 2. С. 58 - 64.

THE EXPLANATION MECHANISM OF GELATION IN SODIUM POLYSILICATE SOLUTIONS WITH ACIDS EFFECT STUDY

Nigmatullin E.N.¹, Akchurin Kh.I, Lenchenkova L.E.

«Azimut» JSC, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

e-mail: ¹ dr.nigmatullin@yandex.ru

Abstract. At present time the most perspective compositions which are used for water shutoff in production wells is based on alkali silicate. We have examined the reaction of gelation in composition of sodium polysilicate (SPC) and different types of acids. Studied pH factor, molar ratio of components, modulus, and sodium polysilicate concentration which effect to gelation process. We suggest mechanism of quick gelation in reaction of acids with sodium polysilicate, according to which the gel structure forming as a result of symmetrical hydrogen coupling.

Keywords: liquid glass, sodium polysilicate, polysilic acid, gelation, molar ratio, sodium polysilicate modulus, hydrogen coupling

References

1. Lenchenkova L.E. Povyshenie nefteotdachi plastov fiziko-khimicheskimi metodami (Improved oil recovery by physicochemical methods). Moscow: "Nedra-Biznestsentr", 1998. 394 p.
2. Iler R. Khimiya kremnezema (Chemistry of silica). Part I. Moscow: Mir, 1982. 416 p.
3. Tarasov S.B., Kasatkina V.A., Frolov Yu.G. Issledovanie agregativnoi ustoychivosti gidrozolei kremnezema metodom svetorasseivaniya (The study of aggregate stability of silica hydrosols by light scattering method), *Kolloidnyi zhurnal – Colloid Journal*. 1985. Volume 47, Issue 4, pp. 825 - 828.
4. Shabanova N.A., Kodintseva E.Yu. Vliyanie nachal'nykh uslovii na kinetiku geleobrazovaniya v gidrozolyakh kremnezema (Influence of initial conditions on the kinetics gel formation in hydrosols of silica), *Kolloidnyi zhurnal – Colloid Journal*, 1990, Volume 52. Issue 3, pp. 553 - 558.
5. Shabanova N.A., Silos I.V., Golubeva E.V., Konovalov E.A., Zakharov A.P.. Zakonomernosti vliyaniya mineral'nykh kislot na kinetiku geleobrazovaniya v kolloidnom kremnezeme (Regularities of influence of mineral acids on the kinetics of gelation in colloidal silica), *Kolloidnyi zhurnal – Colloid Journal*. 1993, Volume 55, Issue 1, pp. 145 - 151.
6. Korneev V.I., Danilov V.V. Rastvorimoe i zhidkoe steklo (Soluble and liquid glass). SPb., Stroiizdat, 1995. 216 p.
7. Volkov A.I., Zharskii I.M. Bol'shoi khimicheskii spravochnik (Large chemical handbook). Minsk, Sovremennaya shkola, 2005. 608 p.
8. Moskva V.V. Vodorodnaya svyaz' v organicheskoi khimii (The hydrogen bond in organic chemistry), *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*, 1999, Issue 2, pp. 58 - 64.