

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В КИСЛОТНЫХ ЗОЛЯХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И СИЛИКАТОВ

В.Н. ХЛЕБНИКОВ

(РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина)

Исследованы процессы гелеобразования в кислотных золях кремнезема, полученных при растворении алюмосиликатов, коллоидного кремнезема и жидкого стекла в соляной кислоте. Получены уравнения описывающие зависимость времени гелеобразования от концентрации кислоты и субстрата, температуры и уровня минерализации растворов. Показано, что лимитирующей стадией процесса гелеобразования в кислотных золях кремнезема является реакция протонирования кремниевой кислоты.

Ключевые слова: гелеобразование, коллоидный кремнезем, время гелеобразования, зависимость от концентрации кислоты и субстрата, времени, минерализации; лимитирующая стадия.

Для повышения нефтеотдачи и водоизоляции в нефтяных пластах используют маловязкие золи кремневой кислоты (кремнезоли), получаемые при растворении в сильных кислотах жидкого стекла, коллоидного кремнезема (КК) или алюмосиликатов (АС) [1]. Важной особенностью кислотных кремнезоль является хорошая совместимость с высокоминерализованными подземными водами.

Согласно данным Г.Н. Хангильдина [2] впервые в нефтяной промышленности неорганические гелеобразующие составы (кремнезоли из жидкого стекла и соляной кислоты) были применены в 1942 г. проф. Г.М. Панченковым.

В настоящей работе изложены результаты исследования влияния концентрации, уровня минерализации и температуры на время гелеобразования в солянокислотных золях из доступных АС и силикатных реагентов. В исследовании использовали: нефелин (ТУ 2111-28-00203938–93), высокоглиноземистый цемент (ВГЦ – ГОСТ 961–91), цеолит СМС (цеолитный компонент для синтетических моющих веществ, ТУ 38.1011366–94), цеолитные шламы (отходы производства катализаторов и цеолита СМС), КК марки «Сиалит» и низкоомодульное жидкое стекло (техническое).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кислотные золи готовили путем растворения порошкообразных реагентов или раствора жидкого стекла или КК в растворах соляной кислоты. Для этого в интенсивно перемешиваемый раствор кислоты медленно прибавляли гелеобразователь, после чего мешали 30 мин при использовании ВГЦ или нефелина или 10–15 минут в остальных случаях. Растворы помещали в герметично за-

крытые пробирки (обычно с винтовыми пробками) и помещали в предварительно прогретые термостаты.

Время гелеобразования определяли визуально, по потере текучести раствора [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При растворении жидкого стекла, КК и АС в кислоте происходит образование кислотных золей кремниевых кислот [1, 3]. Исследование гелеобразования всех изученных кремнезольей показало, что зависимости времени гелеобразования от температуры хорошо описываются уравнением Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(E_a/R_T), \quad (1)$$

где τ – время гелеобразования, ч; τ_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – эффективная энергия активации; R_T – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Значения E_a для кремнезольей из АС (30,1–43,4 КДж/моль) близки к энергии активации поликонденсации кремниевой кислоты в кислых растворах (32–40 КДж/моль) [3]. Значения E_a (47–68 КДж/моль) для кремнезольей из КК выше, чем для золей из АС, и зависят от состава золя (рис. 1). В золях из КК по мере роста концентрации соляной кислоты происходит снижение E_a и одновременно рост $\lg \tau_0$ (см. рис. 1), т.е. наблюдается компенсационный эффект (снижение E_a компенсируется ростом предэкспоненциального множителя τ_0).

При массовом отношении АС/НСl = 1 или постоянных концентрациях гелеобразователя (растворимого стекла или КК) зависимость τ от начальной концентрации кислоты ($[HCl]_0$) для кислотных золей описывается следующим уравнением (рис. 2):

$$\lg(\tau) = A - B[HCl]_0, \quad (2)$$

где A и B – постоянные величины.

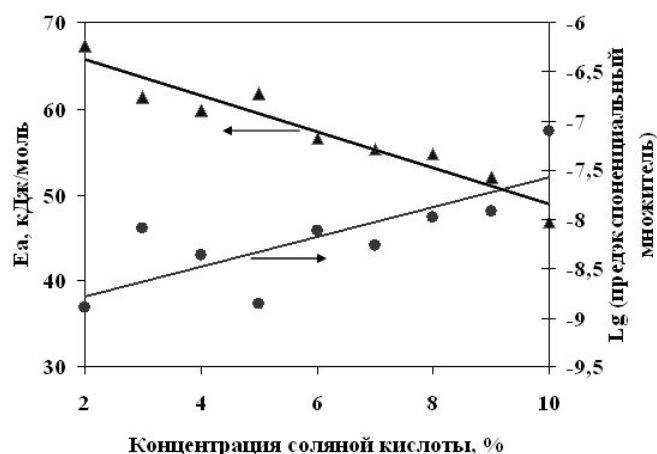


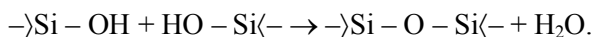
Рис. 1. Зависимость параметров уравнения Аррениуса от концентрации кислоты в золях из КК Сиалит-60

В случае золей из АС и КК параметр A уменьшается с ростом температуры и уровня минерализации, а значение параметра B от температуры, добавок минерализованных вод и типа гелеобразователя зависит мало. Для золей из низкомолекулярного растворимого стекла наблюдается линейный рост параметра B по мере роста исходной концентрации гелеобразователя.

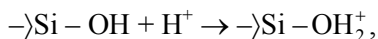
Анализ параметров уравнения 2. Согласно уравнению 2 время жизни геля в отсутствии реакции гелеобразования (при $[HCl]_0 = 0$) равно 10^A . Таким образом, параметр A характеризует агрегативную устойчивость коллоида, что подтверждается:

- уменьшением A по мере роста температуры и минерализации,
- ростом A при увеличении концентрации стабилизатора золя (НПАВ),
- ростом A при снижении концентрации SiO_2 в золях из КК.

В ходе реакции гелеобразования в кислотных золях алюмосиликатов pH среды не меняется. Поэтому экспоненциальная зависимость времени гелеобразования от концентрации кислоты (уравнение 2) указывает на то, что HCl (точнее H^+) является катализатором реакции конденсации кремниевой кислоты, лежащей в основе роста мицелл золя и образования трехмерной структуры геля:



Линейная зависимость B от концентрации субстрата (гелеобразователя) для золей из растворимого стекла (содержащих низкомолекулярные кремниевые кислоты) показывает, что данный параметр характеризует стадию протонирования кремниевых кислот:



которая является лимитирующей в процессе гелеобразования при $pH < 1$. Практически полное отсутствие зависимости параметра B от температуры, состава золя и типа гелеобразователя в случае АС и КК указывает на микрогетерогенный характер процесса (реакционноспособные группы $-Si-OH$ находятся на поверхности мицелл).

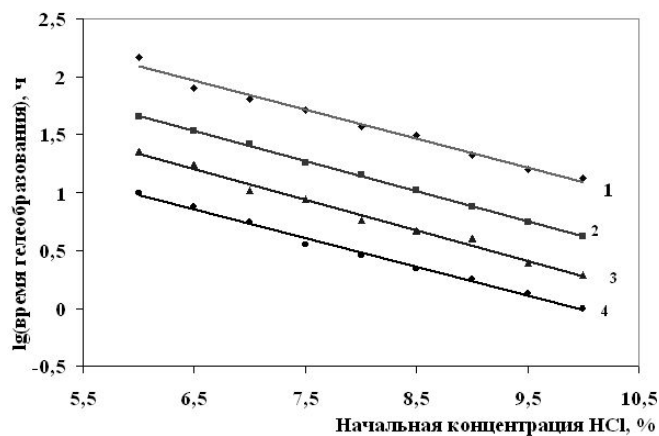


Рис. 2. Зависимость τ от $[HCl]_0$ для золей нефелина при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 70 °C (4)

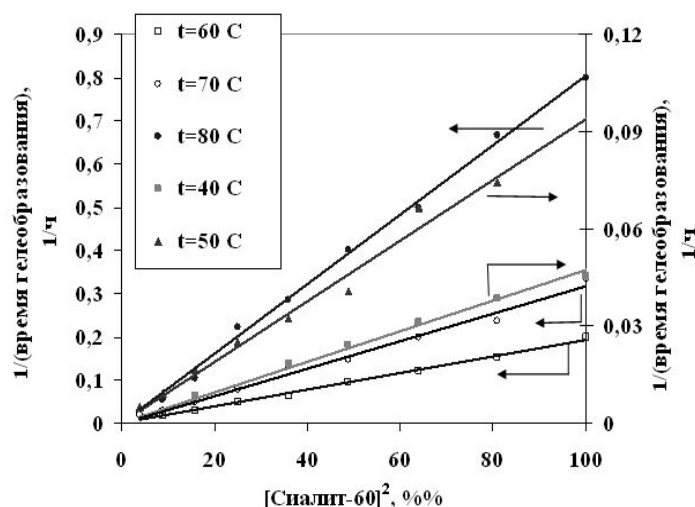


Рис. 3. Зависимость скорости гелеобразования ($1/\tau$) от концентрации КК Сиалит-60 при различных температурах ($[\text{HCl}]_0 = 5\%$)

Зависимости скорости гелеобразования от концентрации субстрата.

При $[\text{HCl}]_0 = \text{const}$ зависимость τ от концентрации субстрата для золей из КК (Сиалит-60) и из низкомолекулярного растворимого стекла описывается уравнением (рис. 3):

$$1/\tau = M_1 \cdot [\text{SiO}]_0^2, \quad (3)$$

где M_1 – постоянная величина, т.е. реакция гелеобразования (скорость гелеобразования $\sim 1/\tau$) в золях из силикатных реагентов имеет второй порядок по кремнезему, что подтверждает механизм поликонденсации кремниевой кислоты, предложенный в [4].

В случае кислотного золя, полученного из АС (нефелина) при $[\text{HCl}]_0 = \text{const}$ зависимость τ от концентрации субстрата описывается следующим уравнением (рис. 4):

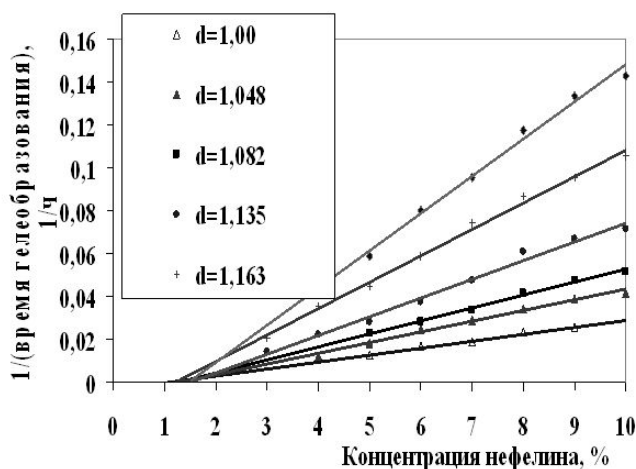
$$1/\tau = M_2 \cdot ([\text{AC}]_0 - [\text{AC}]_{\min}), \quad (4)$$

где M_2 и $[\text{AC}]_{\min}$ – постоянные величины.

Рост минерализации среды кремнезоля из АС сопровождается увеличением значения параметра M_2 . Значения параметра $[\text{AC}]_{\min}$ не зависят от уровня минерализации и уменьшаются при снижении концентрации соляной кислоты. Вероятно, $[\text{AC}]_{\min}$ является минимальной (критической) концентрацией гелеобразователя в кремнезолях из АС.

Совпадение значений энергий активации гелеобразования (поликонденсации), однотипность зависимости времени гелеобразования в золях из АС, КК и жидкого стекла от $[\text{HCl}]_0$ – все это указывают на близость химизма и механизма гелеобразования в золях из данных субстратов. Однако скорость гелеобразования в золях АС существенно ниже, чем в кислотных золях из жидкого

Рис. 4. Зависимость скорости гелеобразования ($1/\tau$) от концентрации АС при различных плотностях (d , кг/дм³) вод-добавок ($[HCl]_0 = 8\%$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)



стекла и КК. Различаются и вид зависимостей скорости гелеобразования от концентрации субстрата. По-видимому, в случае золей АС процесс замедляется из-за появления дополнительной стадии процесса – гидролиза АС с образованием реакционно способных олигомеров кремниевой кислоты.

Влияние минерализации и ионной силы. Обнаружены линейные зависимости параметров уравнений 2 и 4 (A , B и $\lg M_2$) от ионной силы использованных вод – добавок, т.е. в реакции гелеобразования в кислотных золях АС имеет место первичный солевой эффект (рис. 5 и 6).

Анализ зависимостей энергии активации гелеобразования от концентрации кислоты и от типа субстрата. Уменьшение энергии активации гелеобразования и рост τ_0 в золях из КК по мере роста концентрации кислоты может быть объяснен увеличением скорости гидролиза поликремневых кислот. При этом происходит как уменьшение размеров существующих мицелл золя,

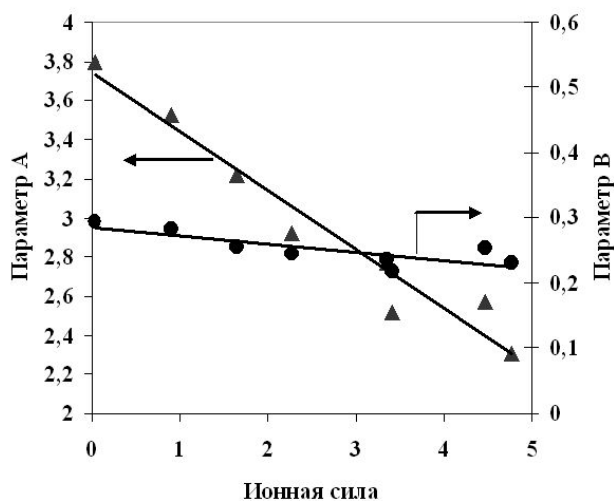


Рис. 5. Влияние ионной силы воды-добавки на параметры уравнения 2 (золе из нефелина)

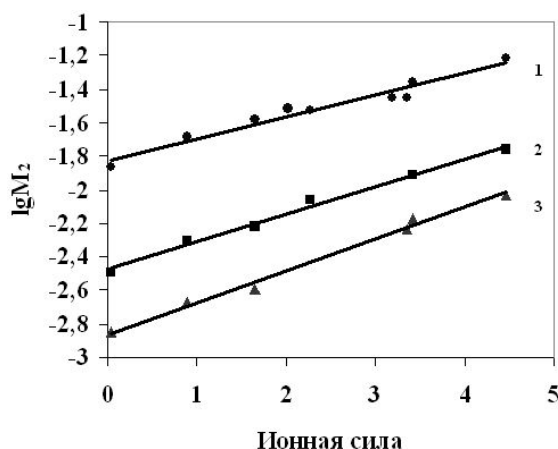


Рис. 6. Зависимость M_2 (уравнение 4) от ионной силы вод-добавок. Золь из нефелина; $[HCl]_0$ – 10 % (1), 8 % (2) и 6 % (3)

так и образование новых мелких частиц в результате поликонденсации, перешедшей в раствор кремниевой кислоты. По мере уменьшения размеров мицелл уменьшается их отталкивание, так как снижается заряд отдельных частиц. Последнее увеличивает скорость образования мостиковых связей между частицами и уменьшает энергию активации процесса.

Различие в энергиях активации гелеобразования для золь из АС и жидкого стекла, с одной стороны, и золь из КК, с другой стороны, подтверждает предположение о влиянии размера (и общего заряда) частиц золя на энергию активации гелеобразования. В золях КК основным процессом при гелеобразовании является образование мостиковых связей между изначально существующими достаточно крупными мицеллами. Для образования мостиковых связей необходимо преодолеть не только энергетический барьер реакции поликонденсации, но и электростатическое отталкивание одноименно заряженных мицелл, что и объясняет более высокую энергию активации процесса гелеобразования в золях коллоидного кремнезема. В золях из АС и жидкого стекла образуются мицеллы небольшого размера [3], общий заряд которых меньше препятствует образованию мостиковых связей между ними.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены уравнения, описывающие зависимость времени гелеобразования в кислотных золях кремнезема, полученных при растворении алюмосиликатов, коллоидного кремнезема и жидкого стекла в сильных кислотах, от концентрации кислоты и субстрата, температуры и уровня минерализации растворов.

Исследован механизм реакции гелеобразования в кислотных золях кремнезема и установлена лимитирующая стадия процесса (протонирование кремниевой кислоты).

Результаты исследования являются лабораторной основой применения неорганических кремнезоль в технологиях повышения нефтеотдачи и водонепроницаемости в нефтяных пластах с различными геолого-физическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лозин Е.В., Хлебников В.Н. Применение коллоидных реагентов в нефтедобыче. – Уфа: изд. Башнипинефть. – 2003. – 236 с.
2. Хангильдин Г.Н. Химический тампонаж скважин. – М.: Гостоптехиздат. – 1954. – 123 с.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. Часть 1. – М.: Мир. – 1982. – 416 с.
4. Стрелко В.В. Механизм полимеризации кремниевых кислот//Коллоид. журнал. – 1970. – Т. 32, № 3. – С. 430–436.

Вадим Николаевич ХЛЕБНИКОВ родился в 1957 г., окончил в 1979 г. Башкирский государственный университет. Доктор технических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, заведующий лабораторией нефтедобычи ООО «ЮРД-центр» (г. Москва). Автор более 150 научных трудов, в том числе 1 монография и 25 патентов.

Vadim Nikolaevich KHLEBNIKOV was born in 1957. Doctor of Technical Sciences, professor of physical and colloidal chemistry chair of Gubkin Russian State University of Oil and Gas, head of petroleum production laboratory «YRD-Center» (Moscow). He is the author of more than 150 scientific works, including 1 monograph and 25 patents.

E-mail: Khlebnikov@yrd.ru