

## УТОЧНЕНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИЛИКАТНЫХ СОСТАВАХ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ФРАКТАЛОВ

### ACCURATE DEFINITION OF GELATION PROCESS IN POLYSILICATE SOLUTIONS BASED ON FRACTAL THEORY

Изучена зависимость времени образования геля поликремниевой кислоты (ПКК) от концентрации полисиликата натрия (ПСН). На основе теории фракталов предложен механизм гелеобразования, согласно которому перколяционная структура геля создается путем предварительного образования кластеров в объеме системы. Предполагается возникновение двух видов кластеров, состоящих из трех частиц – из двух молекул ПКК и одного аниона ПСН, а также из одной молекулы ПКК и двух анионов ПСН.

Explained relation of gelation in between polysilicon acid (PSA) and concentration of sodium polysilicate (SPA). The mechanism of gelation is given as fractal theory, according to which the percolation structure of gel is creating by preliminary cluster forming in system's volume. It's supposed that it will be two types of clusters, consisting of three particles – two molecules of PSA and one anion of SPA, and inversely one molecule of PSA and two anion of SPA.

**Нигматуллин Э.Н., Акчурин Х.И.,  
Нигматуллин Н.Г., Ленченкова Л.Е.**  
ОАО «Азимут», г. Уфа, БГАУ,  
ФГБОУ ВПО Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет

**E.N. Nigmatullin, H.I. Akchurin,  
N.G. Nigmatullin, L.E. Lenchenkova**  
«Azimut» JSC,  
Bashkirian State Agrarian University,  
Ufa Petroleum Technical State  
University

**Ключевые слова:** гель, механизм, поликремниевая кислота, полисиликат натрия, теория фракталов, кластеры.

**Key words:** gel, mechanism, polysilicon acid, of sodium polysilicate, fractal theory, clusters.

Снижение активных запасов добываемой нефти привело к необходимости вовлечения в разработку залежей высоковязких нефтей. Однако часто встречающиеся трещиноватые коллекторы приводят к опережающему обводнению добывающих скважин по высокопроницаемым трещинам и пропласткам, что снижает рентабельность добычи нефти. Аналогичная проблема возникает и при переходе эксплуатируемых месторождений в позднюю стадию разработки. Все это требует применения комплексных технологий добычи с привлечением способов ограничения водопритока, которые дают возможность изолировать трещинные каналы поступления вод.

Одним из таких способов изоляции водопритока в добывающие скважины является применение гелеобразующих составов. Около 80 лет не прекращаются поиски гелеобразующих композиций на основе жидкого стекла – силикатов и полисиликатов щелочных металлов [1]. Интерес к ним обусловлен в связи с высокими водоизолирующими свойствами, экологической чистотой применения и негорючестью реагентов. Однако при работе с раствором жидкого стекла сложно подобрать отвердитель, который удовлетворял бы следующим требованиям: регулируемое время отверждения состава, низкая стоимость, нетоксичность, растворимость в воде и малая вязкость. Целенаправленное решение указанной

проблемы требует научного подхода путем изучения механизма гелеобразования в водоизолирующих составах с участием полисиликатов щелочных металлов.

С этой целью нами изучено взаимодействие полисиликата натрия (ПСН) с силикатным модулем  $m = 5$ , с соляной кислотой (HCl) при различных концентрациях. Во всех опытах молярное отношение реагентов ПСН:HCl оставалось постоянным и равным 1 : 1,3. Опыты проводили в стаканах на 100 мл с внутренним диаметром 50 мм при комнатной температуре. Время образования геля определяли по отсутствию деформации в реакционной системе при наклонении стакана примерно на 80°.

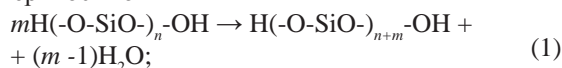
**Таблица 1.** Влияние концентрации ПСН на время образования геля ПКК (молярное отношение ПСН:HCl 1:1,3; 22°C).

Концентрация ПСН, моль/л, (%)	0,22 (5,2)	0,17 (4,0)	0,14 (3,4)	0,12 (2,9)	0,1 (2,6)	0,9 (2,1)
Время образования геля, (мин), (сут.)	2 мин	10 мин	47 мин	180 мин	5 сут	13 сут

Из таблицы 1 видно, что с уменьшением концентрации ПСН в системе время образования геля поликремниевой кислоты (ПКК) увеличивается. Кроме того, несмотря на достаточно высокую прочность, полученные образцы геля имели определенную эластичность.

Часто предлагаемые механизмы образования геля ПКК из ПСН предполагают протекание в реакционной системе следующих процессов:

- сшивка молекул ПКК путем отщепления воды с образованием оксида кремния с гидратированной поверхностью



- возникновение коагуляционных контактов между образовавшимися частицами дисперсной фазы.

Однако при реализации указанных процессов образовалась бы неэластичная и жесткая конструкция. Кроме того, коагуляционные процессы приводили бы к выделению дисперсной фазы в виде осадка.

Полученные экспериментальные данные по образованию геля ПКК нами рассмотрены с точки зрения теории фракталов, позволяющей по-новому взглянуть на многие, казалось бы, хорошо знакомые предметы и явления [2-4]. При этом гель ПКК принят как перколяционная структура, состоящая из фрактальных кластеров. В предыдущей работе [5] нами было найдено, что процесс быстрого гелеобразования из ПСН при действии кислот происходит при молярных отношениях образующихся молекул поликремниевой кислоты (ПКК) и полисиликат аниона с зарядом минус один (ПСА) от 1 : 2 до 2 : 1. Поэтому кластеры, из которых образуется структура геля ПКК, могут быть двух видов:

- состоящая из одной молекулы ПКК и двух ионов ПСА;
- состоящая из двух молекул ПКК и одного иона ПСА.

Таким образом, для образования фрактального кластера обязательно присутствие иона ПСА, имеющего атом кислорода с гибридованными *p*-орбиталями. Он обеспечивает процесс возникновение симметричных водородных связей между структурными составляющими фрактального кластера, образующегося в результате ассоциации молекул ПКК и ионов ПСА при условии диффузионного характера их движения.

Как и множество других природных фракталов, фракталы геля не имеют геометрического подобия. Однако в каждом фрагменте воспроизводятся статистические свойства самого геля.

В зависимости от концентрации ПСН предлагается три механизма образования перколяционной структуры геля:

- *ССА* – механизм (*кластер-кластерной ассоциации*), при котором происходит быстрый процесс загеливания путем взаимодействия образовавшихся кластеров друг с другом;
- *DLCA* – механизм (*лимитированной диффузией кластерной агрегации*), в котором скорость кластер-кластерной агрегации лимитирована диффузией;
- *DLA* – механизм (*лимитированной диффузией агрегации*), предусматривающий образование пространственной структуры геля как результат взаимо-

действия кластер-частица, то есть путем постепенного присоединения по одной молекуле ПКК или по одному иону ПСА к фрактальному кластеру,

Судя по данным таблицы 1, при концентрациях ПСН выше 0,2 моль/л (или 5,0%) скорость гелеобразования ПКК достаточно высокая. Это можно объяснить реализацией *ССА* – механизма образования геля. Высокие концентрации ПСН обеспечивают такие значения концентрации фрактальных кластеров, при которых возникают локальные силовые поля между кластерами и происходит быстрый процесс образования перколяционной структуры. Молярное отношение ПКК : ПСА, равное 1 : 2, приводит к образованию структуры геля, состоящего только из кластеров, включающих одну молекулу ПКК и двух ионов ПСА. При молярном отношении ПКК : ПСА, равном 2 : 1, кластеры будут состоять из двух молекул ПКК и одного иона ПСА. В промежутке между этими значениями в структуру геля будут вовлечены оба типа кластеров.

В интервале концентраций ПСН от 0,2 моль/л (или 5,0%) до 0,1 моль/л (или 2,5%) происходит постепенное увеличение времени образования геля, что может быть объяснено на основе *DLCA* – механизма. В более разбавленных растворах сформировавшиеся кластеры располагаются друг от друга на расстояниях, при которых локальные силовые поля между кластерами ослаблены или отсутствуют. Они могут возникнуть только тогда, когда происходит сближение кластеров в результате теплового броуновского движения. Среднеквадратичное смещение частицы при броуновском движении пропорционально коэффициенту диффузии. Поэтому в данном механизме скорость образования структуры геля лимитирована скоростью диффузии образовавшихся в системе кластеров.

При концентрациях ПСН ниже 0,1 моль/л (2,5%) образование геля ПКК происходит очень медленно (более 10 суток). В этом случае закономерности процесса гелеобразования могут быть объяснены *DLA* – механизмом. В разбавленных растворах ПСН концентрация кластеров настолько мала, что вероятность их сближения друг с другом становится ничтожно малой. В таком случае, построение пространственной структуры геля может быть осуществлено путем постепенного присоединения к отдельному кластеру частиц из раствора – молекул ПКК или иона ПСА. Так происходит рост *DLA*-кластера с образованием геля. Характерной чертой такого геля является то, что средняя плотность частиц в нем уменьшается по мере удаления от центра и, соответственно, снижается его прочность. Действительно, гели ПКК, полученные при концентрациях ПСН менее 0,1 моль/л (2,5%), имели низкие прочностные характеристики.



Таким образом, в процессе формирования структуры геля ПКК в зависимости от концентрации ПСН возможно реализация всех трех механизмов возникновения перколяционной структуры, рассматриваемых в теории фракталов.

#### Выводы

Экспериментально установлено, что с уменьшением концентрации ПСН в системе время гелеобразования увеличивается.

На основе теории фракталов в зависимости от концентрации ПСН предложено три механизма (или три области) образования перколяционной структуры геля – ССА, DLCA, DLA, на основании которых можно объяснить и увеличение времени гелеобразования и снижение прочности образуемых гелей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кадыров Р.Р., Хасанова Д.К. Применение жидкого стекла с повышенным модулем при ограничении притока вод в скважину. //Нефтяное хозяйство. 2006. № 3.С. 62-63.

2. Федер Е. Фрактал. М.: Мир, 1991. 254 с.

3. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Наука, 2002. 102 с.

4. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 265 с.

*Нигматуллин Э.Н., соискатель кафедры «Разработка и эксплуатация газовых и нефтяных месторождений», ФГБОУ ВПО УГНТУ*

*E.N. Nigmatullin, applicant of chair «Development and exploitation of oil and gas fields», FSBEI USPTU*

*Ленченкова Л.Е., д-р. техн. наук, профессор кафедры «Разработка и эксплуатация газовых и нефтяных месторождений», ФГБОУ ВПО УГНТУ*

*L.E. Lenchenkova, dr. tech. sci., professor of chair «Development and exploitation of oil and gas fields», FSBEI USPTU*

*Акчурин Х.И., канд. техн. наук, профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ*

*H.I. Akchurin, cand. tech. sci., professor of chair «Drilling of oil and gas wells», FSBEI USPTU*

*Нигматуллин Н.Г., канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО БГАУ*

*N.G. Nigmatullin, cand. tech. sci., associate professor of chair «Chemistry», FSBEI USPTU*

*e-mail: burazimut@mail.ru*