DOI: 10.24412/2076-6785-2025-7-101-104 УДК 54:622.24:622.276.7:622.279.7 I Научная статья

Исследование кинетики гелеобразования эфиросодержащего кремнийорганического раствора в зависимости от pH-среды и присутствия твердой фазы

Фабин Р.И.
ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг», Тюмень, Россия
nibaf@inbox.ru

Аннотация

Исследовано влияние кислотного (5 % HCl) и щелочного (2 % NaOH) катализа на кинетику гелеобразования эфиросодержащего кремнийорганического раствора в присутствии и в отсутствие инертной твердой фазы (песка). Установлено, что кислотный катализ обеспечивает медленное и контролируемое гелеобразование с незначительным влиянием наполнителя. Щелочной катализ приводит к резкому ускорению процесса, которое интенсифицируется в 2–2,5 раза при введении песка. Определены оптимальные соотношения разбавления: до 1:3 для кислоты и до 1:2,5 для щелочи. Показано, что для технологических задач, требующих быстрого отверждения всей смеси (или раствора), наиболее эффективна комбинация щелочного катализатора и твердой фазы.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовался эфиросодержащий кремнийорганический раствор. Катализаторами (ингибиторами) рассмотрены 5 % раствор соляной кислоты (HCl) и 2 % раствор гидроксида натрия (NaOH). В качестве твердой дисперсной фазы применялся кварцевый песок. Все эксперименты по гелеобразованию проводились при стандартной температуре 24 °C. Время гелеобразования (время потери текучести) фиксировали визуально по методу остановки течения при наклоне пробирки под углом 45° каждые 2 минуты. За точку гелеобразования принимался момент, когда образец в пробирке не перемещался в течение 30 секунд в наклонном положении. Все эксперименты проводились в трех параллельных повторностях (n = 3). Разбавление основного раствора проводили в объемных соотношениях от 1:1 до 1:3,5.

Ключевые слова

эфиросодержащий кремнийорганический раствор, золь-гель переход, гелеобразование, pH-катализ, кислота, щелочь, твердая фаза

Для цитирования

Фабин Р.И. Исследование кинетики гелеобразования эфиросодержащего кремнийорганического раствора в зависимости от pH-среды и присутствия твердой фазы // Экспозиция Нефть Газ. 2025. № 7. С. 101–104. DOI: 10.24412/2076-6785-2025-7-101-104

Поступила в редакцию: 21.11.2025

UDC 54:622.24:622.276.7:622.279.7 I Original Paper

Study of the gelation kinetics of an ether-containing organosilicon solution depending on pH environment and the presence of a solid phase

Fabin R.I.
“LUKOIL-Engineering” LLC, Tyumen, Russia
nibaf@inbox.ru

Abstract

The influence of an acid (5 % HCl) and an alkaline (2 % NaOH) catalyst on the gelation kinetics of an ether-containing organosilicon solution was investigated, both in the presence and absence of an inert solid phase (sand). It was established that acid catalysis provides slow and controlled gelation with an insignificant influence from the filler. Alkaline catalysis leads to a sharp acceleration of the process, which intensifies 2–2,5-fold upon the introduction of sand. The optimal dilution ratios were determined: up to 1:3 for acid and up to 1:2,5 for alkali. It is shown that for technological tasks requiring rapid curing of the entire mixture (or solution), the most effective combination is an alkaline catalyst and a solid phase.

Materials and methods

The object of the study was an ether-containing organosilicon solution. A 5 % hydrochloric acid (HCl) solution and a 2 % sodium hydroxide (NaOH) solution were used as catalysts (inhibitors). Quartz sand was used as the solid dispersed phase. All gelation experiments were conducted at a standard temperature of 24 °C. The gelation time (time of fluidity loss) was determined visually using the flow stoppage method upon tube tilting at a 45° angle, with observations every 2 minutes. The gelation point was defined as the moment when the sample in the tube showed no movement for 30 seconds in the tilted position. All experiments were performed in three parallel replicates (n = 3). Dilution of the base solution was carried out in volume ratios from 1:1 to 1:3.5.

Keywords

ether-containing organosilicon solution, sol-gel transition, gelation, pH catalysis, acid, alkali, solid phase

For citation

Study of the gelation kinetics of an ether-containing organosilicon solution depending on pH environment and the presence of a solid phase. Exposition Oil Gas, 2025, issue 7, P. 101–104. (In Russ). DOI: 10.24412/2076-6785-2025-7-101-104

Received: 21.11.2025

Введение

Кремнийорганические составы, отверждающиеся по механизму золь-гель перехода, находят широкое применение в различных отраслях промышленности, включая строительство, производство материалов и изоляционные работы в нефтегазовом секторе [1–3]. Ключевым требованием для многих технологических процессов является возможность управления скоростью структурообразования, вплоть до обеспечения быстрого отверждения всей объемной смеси (или раствора). Одним из наиболее эффективных инструментов контроля кинетики золь-гель процессов является варьирование pH-среды, выступающей в роли катализатора реакций гидролиза и конденсации [4]. Целью данной работы являлось установление закономерностей влияния кислотного и щелочного катализа, а также инертной твердой фазы на время гелеобразования эфиросодержащего кремнийорганического раствора для выбора оптимальных рецептур быстрого отверждения.

Гелеобразующие материалы активно применяются в строительстве и ремонте нефтяных и газовых скважин, в том числе при ремонтно-изоляционных и изоляционно-ликвидационных работах. Многообразие существующих гелеобразующих материалов классифицируется (рис. 1) и описывается авторами в работе [1].

Научная основа процесса гелирования кремнийорганических соединений

Процесс отверждения изучаемого кремнийорганического раствора относится к классу золь-гель переходов (золь-гель технологий). Исходный раствор представляет собой золь — дисперсную систему, в которой частицы кремнийоксидной фазы распределены в жидкой среде. Под действием химического реагента (катализатора) происходит поликонденсация с образованием трехмерной пространственной сетки, что приводит к потере текучести и образованию геля [1, 2, 4].

Получили распространение гели на основе силикатов, например, такие как кремнийорганические соединения (составы) («АКРОН», «АКОР» и др.), которые разработаны на основе эфиров.

Химическую формулу таких эфиров можно представить следующим образом (1):

$$RO - [-Si\,(OR)_2\,O-]m-R, \qquad (1)$$

где R — C_2H_5, эмпирическая формула (2):

$$C_2H_5O - [-Si\,(OC_2H_5)_2\,O-]m- C_2H_5. \qquad (2)$$

Эти концевые эфирные группы способны вступать в реакцию гидролиза при контакте с молекулами воды, образуя связи — $-Si \equiv OH$. Образующиеся гидроксильные группы $-OH$ являются очень активными и быстро соединяются между собой, высвобождая воду и образуя полимерную цепочку и пространственную структуру.

Процессы гидролиза можно представить (3):

$$C_2H_5O - [-Si\,(OC_2H_5)_2\,O-]m- - C_2H_5 + H-O-H \rightarrow HO- -[-Si(OH)_2O-]m-OH + C_2H_5OH. \qquad (3)$$

Длительность этого этапа зависит от количества введенной воды и температуры.

Второй этап — поликонденсация продуктов гидролиза (4):

$$HO-[-Si(OH)_2O-]m-HO + +HO-[-Si(OH)_2O-]m-HO \rightarrow \rightarrow HO-[-Si(OH)_2O-]m-HO- - [-Si(OH)_2O-]m-HO + H_2O. \qquad (4)$$

Так как реакции гидролиза и поликонденсации идут не только линейно, как представлено в формулах (3, 4), но и во всех направлениях по всем активным группам, происходит образование структурных связей, то есть образуется полимер с пространственно сшитой структурой (рис. 2).

Из формул (3, 4) следует, что отверждение состава (гидролиз и дальнейшая поликонденсация) возможно лишь при наличии молекул воды, причем независимо от ее минерализации. Поэтому без доступа воды кремнийорганические составы характеризуются длительными сроками хранения.

Полнота отверждения состава, то есть полнота вступивших в реакцию гидролиза активных групп, будет зависеть от количества воды, вступившей в реакцию гидролиза.

Вода в исходный кремнийорганический состав может быть введена как в свободном виде, так и в виде воды, содержащейся в каком-либо растворе, добавляемой в исходный состав. Кремнийорганический состав может также взаимодействовать с пленочной водой на поверхности породы, образуя полимерную пленку.

Роль pH-среды в получении геля на основе силикатов

Открытие Сёренсена позволяет исследовать влияние ионов водорода (H^+) и гидроксида (OH^-) на процесс получения геля на основе силикатов. Например, в работе [1] описано влияния pH раствора на скорость гелеобразования жидкого стекла (кремнезема) (рис. 3).

В работе [2] снижение pH до 8-й композиции золей кремнезема и бутилацетата приводило к образованию геля (рис. 4).

В работе [3] в ходе экспериментов было установлено: на процессы гидролиза и поликонденсации составов на основе кремнийорганических эфиров существенное влияние оказывает pH реакционной среды при вводе воды. При pH 1–2 нарастание вязкости происходит в течение длительного латентного периода за счет медленной скорости полимеризации кремневой кислоты.

Поэтому, чтобы ускорить процессы гидролиза и поликонденсации кремнийорганической основы состава, а в конечном итоге его отверждение, следует повысить или понизить pH системы, то есть обеспечить контакт кремнийорганического эфира с другим реагентом с кислотной (H^+) или щелочной (OH^-) средой, например, буровым или цементным раствором. При этом время ожидания отвердевания

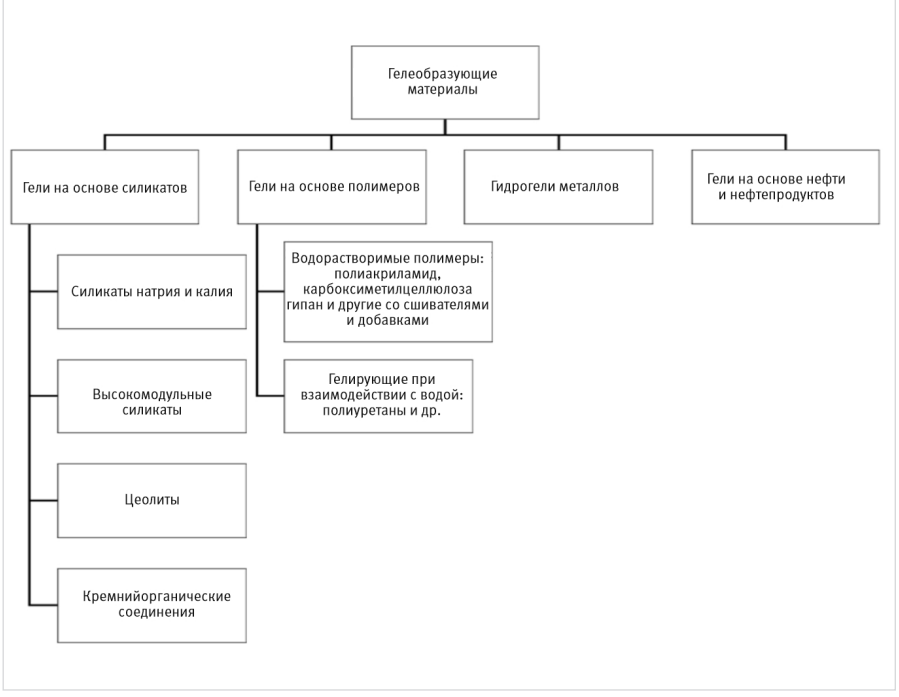


Рис. 1. Классификация гелеобразующих материалов
Fig. 1. Classification of gelling materials

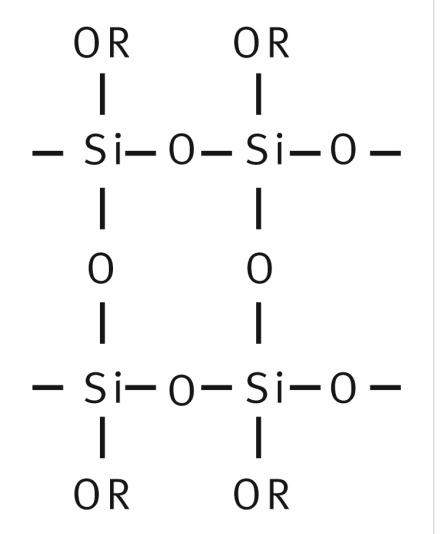


Рис. 2. Образование структурных связей при реакции гидролиза и поликонденсации эфиросодержащего кремнийорганического раствора: R — $-OC_2H_5$, $-OH$
Fig. 2. Formation of structural bonds during the hydrolysis and polycondensation reaction of an ester-containing organosilicon solution: R – $-OC_2H_5$, $-OH$

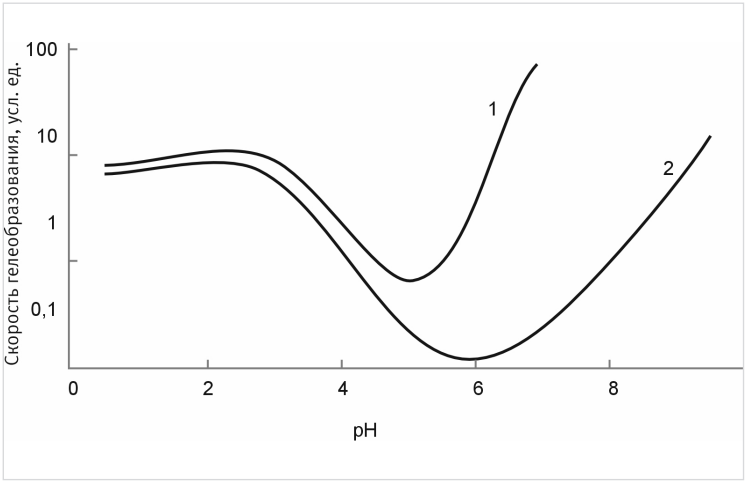


Рис. 3. Влияние pH на процесс гелеобразования кремнезема: 1 — в отсутствие солей натрия; 2 — в присутствии солей натрия
Fig. 3. Effect of pH on the silica gelation process: 1 – in the absence of sodium salts; 2 – in the presence of sodium salts

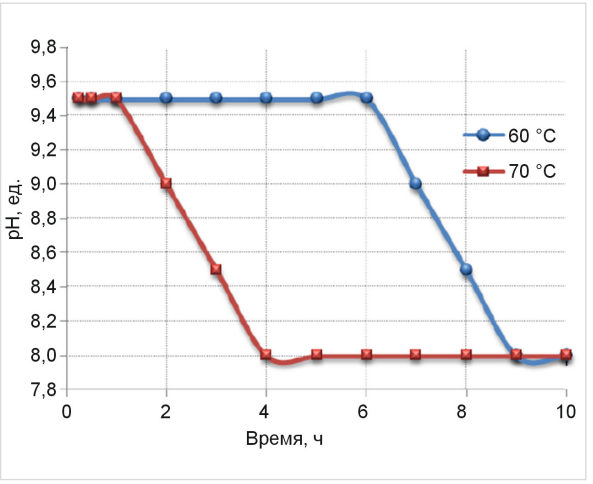


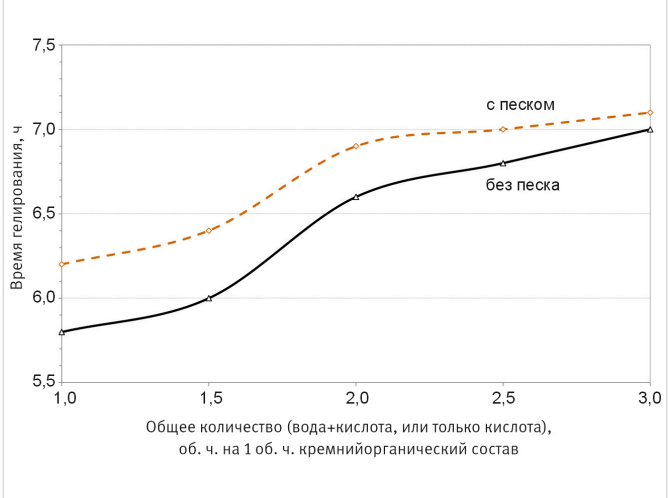
Рис. 4. Изменение pH композиций золя кремнезема и бутилацетата в процессе выдержки при температуре 60 и 70 °C
Fig. 4. Change in pH of silica sol and butyl acetate compositions during exposure at temperatures of 60 and 70 °C

состава будет сокращено, в том числе в результате взаимодействия активных групп состава с ионами щелочных металлов (Ca^+ или Na^+ или K^+). Это возможно использовать для технологических целей с необходимостью быстрого отверждения всей смеси растворов.

Описание процедуры исследования

Определение влияния кислоты и твердой фазы на время гелеобразования кремнийорганического раствора. Как следует из теоретических предпосылок, кислотная обработка должна приводить к относительно медленному и контролируемому формированию гелевой структуры, экспериментальные данные это подтверждают. При разбавлении кремнийорганического состава только раствором кислоты (причем весь объем кислоты вводится сразу, без деления на порции) отличие от времени потери текучести при порционном вводе (вода + кислота) всего ± 5 % (т.е. в пределах погрешности) (рис. 5). Образцы с песком гелируются позже, чем растворы без песка, но эта разница несущественная до 0,5 ч (12–24 мин). Эксперименты проводились в трехкратной повторности (n = 3). На графике представлены средние значения, погрешность составляет ±5–7 % от среднего. Экспериментально установлено, что при данной температуре (24 °C) и использовании кислотного катализатора работоспособное гелеобразование наблюдается при разбавлении не более чем 1:3. Дальнейшее разбавление приводит к резкому увеличению времени гелеобразования свыше 24 часов или к формированию непрочной гелевой структуры. Отвердевший кремнийорганический раствор характеризуется большей прочностью, чем в моменте его разбавления только водой.

Определение влияния щелочи и твердой фазы на время потери текучести кремнийорганического раствора. В соответствии с механизмом щелочного катализа введение NaOH должно резко ускорять процесс гелеобразования, что полностью подтверждается экспериментальными результатами. Увеличение содержания раствора щелочи снижает время гелирования (рис. 6). На основании серии экспериментов была установлена величина оптимального разбавления в соотношении 1:2, максимально до 1:2,5. Образцы состава с песком гелируются значительно раньше, чем растворы без песка: в среднем в 2–2,5 раза. Эксперименты проводились в трехкратной повторности (n = 3). На графике представлены средние значения, погрешность составляет ±5–7 % от среднего. Данный эффект может быть обусловлен тем, что поверхность частиц песка (диоксида кремния) в щелочной среде (при pH › 10) приобретает отрицательный заряд и покрывается силанольными группами (= Si–OH), которые способны активно вступать в реакции конденсации с молекулами кремнийорганического раствора [4]. Таким образом, частица песка выступает не только как инертный наполнитель, но и как активный гетерогенный катализатор, предоставляя дополнительную поверхность для нуклеации и роста полимерной сети, что и приводит к значительному сокращению времени гелеобразования. Отвердевший кремнийорганический раствор характеризуется большей прочностью, чем в моменте его разбавления только водой.



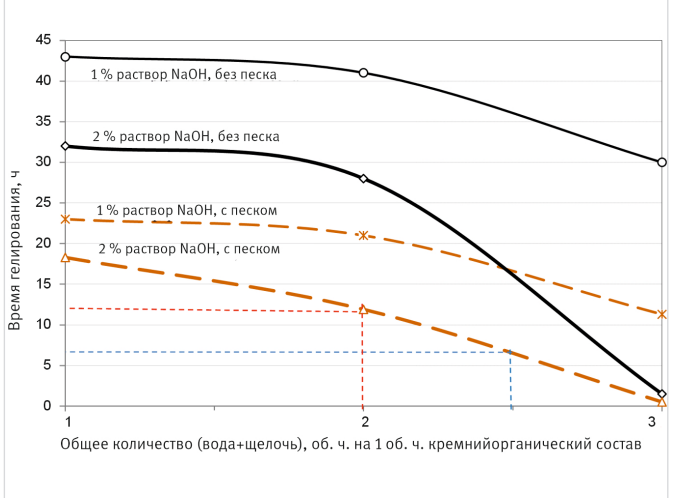


Рис. 5. Зависимость времени гелирования кремнийорганического раствора от величины разбавления (5 % раствор HCl, T = 24 °C)
Fig. 5. Dependence of the organosilicon solution gelling time on the dilution degree (5 % HCl solution, T = 24 °C)

Рис. 6. Зависимость времени гелирования кремнийорганического раствора от величины разбавления (2 % раствор NaOH, T = 24 °C)
Fig. 6. Dependence of the organosilicon solution gelling time on the dilution degree (2 % NaOH solution, T = 24 °C)

Итоги

- Установлено, что на скорость гелеобразования эфиросодержащего кремнийорганического раствора решающее влияние оказывает природа катализатора (кислота или щелочь).
- Кислотная обработка (5 % HCl) обеспечивает для процесса поликонденсации ингибирующий эффект с медленным и контролируемым гелеобразованием. Время гелеобразования слабо зависит от способа введения реагента и присутствия инертного наполнителя (песка). Оптимальное разбавление составляет до 1:3.
- Щелочная обработка (2 % $NaOH$) характеризуется каталитическим эффектом и приводит к резкому ускорению процесса поликонденсации. Наличие твердой фазы (песка) также выступает мощным каталитическим фактором, сокращающим время гелеобразования в 2–2,5 раза. Установлена величина оптимального разбавления в соотношении 1:2,5.
- Прочность отвержденного материала повышается при использовании как кислотного, так и щелочного катализа по сравнению с разбавлением чистой водой.

Выводы

- Исследованный кремнийорганический раствор является перспективным материалом для технологических целей, требующих управления скоростью отверждения.
- Для задач, требующих быстрого отверждения всей смеси, наиболее эффективным является применение щелочного катализатора (2 % $NaOH$) в комбинации с инертной твердой фазой (песком). Данная комбинация позволяет добиться сверхбыстрого гелеобразования, сокращая время процесса более чем в два раза по сравнению с системой без наполнителя.
- Выявленные свойства делают данную композицию высокоэффективной для применения в ремонте и строительстве скважин, в частности для быстрой ликвидации зон поглощения, изоляции водопритоков и установки цементных (или тампонажных) мостов, где необходимо гарантированное и быстрое отверждение всего объема реагента в заданном интервале ствола.
- Для операций, где необходим продолжительный период подвижности раствора и плавное отверждение, целесообразно использовать кислотный катализатор (5 % HCl).
- Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими моделями кислотного и щелочного катализа в золь-гель процессах, что позволяет прогнозировать поведение системы при изменении условий.

Литература

1. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Дадыка В.И. Материалы и реагенты для ремонтно-изоляционных работ в нефтяных и газовых скважинах. М.: Недра, 2004. 348 с.
2. Роднова В.Ю. Гелеобразующие композиции на основе щелочного золя кремниевой кислоты для ремонтно-изоляционных работ: специальность 02.00.11 «Коллоидная химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, 2018. 142 с.
3. Скородиевский В.Г., Скородиевская Л.А., Братусев С.А. и др. Водоизолирующий состав. Патент № 2374294 C1 РФ. Патентообладатель(и): ООО «РУССИЛ Центр», ООО «КОНВИЛ-Сервис». 2009. 9 с.
4. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Amsterdam: Elsevier Inc., 2013, 908 p. (In Eng).

ENGLISH

Results

- It has been established that the nature of the catalyst (acid or base) has a decisive influence on the gelling rate of the ester-containing organosilicon solution.
- Acid treatment (5 % HCl) provides an inhibitory effect for the polycondensation process with slow and controlled gelation. The gelation time weakly depends on the method of reagent introduction and the presence of an inert filler (sand). The optimal dilution is up to 1:3.
- Alkaline treatment (2 % $NaOH$) is characterized by a catalytic effect and leads to a sharp acceleration of the polycondensation process. The presence of a solid phase (sand) also acts as a powerful catalytic factor, reducing the gelation time by 2–2,5 times. The optimal dilution ratio was established at 1:2,5.
- The strength of the cured material increases when using both acid and alkaline catalysts compared to dilution with pure water.

Conclusions

- The investigated organosilicon solution is a promising material for technological purposes requiring control over the curing rate.
- For tasks requiring rapid curing of the entire mixture, the most effective approach is the use of an alkaline catalyst (2 % $NaOH$) in combination with an inert solid phase (sand). This combination allows for ultra-fast gelation, reducing the process time by more than two times compared to the system without filler.
- The identified properties make this composition highly effective for use in well repair and construction, particularly for the rapid elimination of lost circulation zones, water inflow isolation, and setting cement (or plugging) bridges, where guaranteed and rapid curing of the entire reagent volume in a specified wellbore interval is necessary.
- For operations requiring an extended period of solution mobility and smooth curing, it is advisable to use an acid catalyst (5 % HCl).
- The obtained experimental data are in good agreement with theoretical models of acid and base catalysis in sol-gel processes, which allows for predicting the system's behavior under changing conditions.

References

1. Basarygin Yu.M., Bulatov A.I., Dadyka V.I. Materials and reagents for workover and isolation operations in oil and gas wells. Moscow: Nedra, 2004, 348 p. (In Russ).
2. Rodnova V.Yu. Gelling compositions based on alkaline silicic acid sol for workover and Isolation Operations: specialty 02.00.11 “Colloid Chemistry” (candidate of technical sciences dissertation), 2018, 142 p. (In Russ).
3. Skorodievsky V.G., Skorodievskaya L.A., Bratusev S.A. et al. Waterproof composition. Patent RF № 2374294 C1. Patent holders: “RUSSIL Tsentr” LLC, “KONVIL-Servis” LLC, 2009, 9 p. (In Russ).
4. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Amsterdam: Elsevier Inc., 2013, 908 p. (In Eng).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ I INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Фабин Роман Иванович, ведущий инженер ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг», Тюмень, Россия
Для контактов: nibaf@inbox.ru

Fabin Roman Ivanovich, lead engineer, “LUKOIL-Engineering” LLC, Tyumen, Russia
Corresponding author: nibaf@inbox.ru