

## ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТЕДОБЫЧЕ

### STAGES OF DEVELOPMENT AND APPLICATION OF KREMNIYOR- GANICHESKY CONNECTIONS IN OIL PRODUCTION

*G. Teptereva  
V. Konesev  
Yu. Zagidullin*

#### Annotation

In article some historical aspects of opening, studying and application of compound of silicon in various fields of activity, including oil and gas business are considered. D.I. Mendeleev's role in forming of scientific approach to studying of chemistry of silicon and a denial of historically developed delusions about properties of silicon is opened. Temporary stages of receiving and studying of compounds of silicon are specified (silons, siloksan, poliorganosilikat, silicon dioxides, silicates and др). Five temporary periods since the 19th century till present are allocated. Areas of applicability of inorganic compounds of silicon and its organic forms as inhibitors of swelling of clay breeds for fight against collapses of walls of a trunk of the well when drilling are considered. The basic mechanism of inhibition of clays is described by compounds of silicon. The role of silicates and other silicon connections at their use as emulsifiers, gidrofobizator of the contacting surfaces is allocated. The perspective directions of further studying and application of compounds of silicon are shown.

**Keywords:** inorganic and organic compounds of silicon, oil production inhibiting properties, emulsifiers, gidrofobizator.

*Тептерева Галина Алексеевна  
К.х.н., доцент, Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет  
Конесев Василий Геннадьевич  
К.т.н., рук. направления,  
ООО "Газпромнефть НТЦ"  
Загидуллин Юлай Ильдарович  
Студент, Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет*

#### Аннотация

В статье рассмотрены некоторые исторические аспекты открытия, изучения и применения соединения кремния в различных сферах деятельности, в том числе нефтегазовом деле. Показана роль Д.И. Менделеева в выстраивании научного подхода к изучению химии кремния и в опровержении исторически сложившихся заблуждений о свойствах кремния. Указаны временные этапы получения и изучения соединений кремния (силанов, силоксанов, полиорганосиликатов, кремнезёмов, силикатов и др). Выделены пять временных периодов с 19 столетия по настоящее время. Рассмотрены области применимости неорганических соединений кремния и его органических форм в качестве ингибиторов набухания глинистых пород для борьбы с обвалами стенок ствола скважины при бурении. Описан принципиальный механизм ингибирования глин соединениями кремния. Выделена роль силикатов и других кремниевых соединений при использовании их в качестве эмульгаторов, пеногасителей, гидрофобизаторов контактирующих поверхностей. Показаны перспективные направления дальнейшего изучения и применения соединений кремния.

#### Ключевые слова:

Неорганические и органические соединения кремния, нефтедобыча, ингибирующие свойства, эмульгаторы, гидрофобизаторы.

**В** современной нефтегазовой промышленности при бурении широко используются силикаты щелочных металлов (натрия и калия) в качестве добавок к буровому раствору и буферной жидкости благодаря ряду их преимуществ: экономичности, совместимости со средой, безопасности и т.д. При бурении часто происходят обвалы, прихваты, коррозия забойных инструментов и обсадных колонн, другие осложнения и аварии. Все это увеличивает срок строительства скважин и приносит большие экономические потери.

Практика применения силикатных растворов показала их эффективность в повышении устойчивости стенок скважин, предотвращении обвалов и осыпей, а также способность соединений кремния к защите от коррозии

бурового оборудования и обсадных колонн. В настоящее время, согласно исследованиям [14], многие проблемы решены применением промывочных жидкостей с добавками силикатом натрия.

Механизм ингибирующего действия силиката натрия в буровом растворе действует в направлении уменьшения гидратации сланцев, их набухания и диспергации, что способно предотвращать снижение механической прочности горной породы и обеспечивать "химическое укрепление" [11,14,16]. Применение силикатного бурового раствора является также одним из самых эффективных способов для предотвращения обвалов, кавернообразований и прихватов в глинистых осадочных породах с высоким содержанием воды [14,16].

Принцип повышения устойчивости стенок скважин силикатной системой основан на способности силиката, при поступлении его в поры горной породы, к взаимодействию с химическими веществами с образованием трёхмерного геля и нерастворимых сгустков, которые перекрывают поры и мелкие зазоры на стенках скважины. При этом исключается дальнейшее поступление фильтра из скважины в пласт под давлением.

Исследованиями показано, что силикат может вступать в реакцию и с оксидами железа с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ , для которых характерно сильное сопротивление коррозии [13] и, как следствие, защита буровых труб и обсадных колонн.

Примечательно, что сходство строения и свойств неорганических и органических соединений кремния вызвало ошибочное представление о полном сходстве соединений кремния (как элемента живой природы) и углерода (как элемента неживой природы).

Такой взгляд существовал до тех пор, пока Д. И. Менделеев не показал, что между свойствами соединений углерода и кремния существует не только сходство, но имеются также и существенные различия. Менделеев, впервые научно поставивший вопрос о структуре кремнезема и его гидратов, считал, что причину различия между свойствами двуокиси углерода и двуокиси кремния следует искать в полимерном характере последнего. Вклад Менделеева состоял в том, что сравнивая известные в то время соединения кремния с соединениями углерода, он указал на малую стойкость соединений кремния с водородом и галоидами к действию воды. Это резко отличает соединения кремния от аналогичных соединений углерода. Д. И. Менделеев впервые установил, что соединения кремния с кислородом, в отличие от соединений углерода с кислородом, имеют полимерную структуру[5].

Достижением Д. И. Менделеева явилось устранение неправильного, одностороннего подхода к химии соединений кремния.

1825 год считается началом изучения химических свойств и строения соединений кремния. В этот период было синтезировано первое кремнийорганическое соединение – четыреххлористый кремний ( $\text{SiCl}_4$ ).

В 1845 году были открыты другие органические соединения кремния, получены эфиры кремниевой кислоты из четыреххлористого кремния и спирта.

Период с 20-х до 90-х годов девятнадцатого века ознаменован в области химии кремния экспериментальными исследованиями Ф. Вёлера и Г. Буффа, А. Ладенбурга, Ш. Фриделя и Д. Крафтса [1–4], которые привели к син-

тезу различных неорганических и органических соединений кремния. Были получены такие неорганические соединения как  $\text{SiH}_4$  (силан),  $\text{SiHCl}_3$  (трихлорсилан),  $\text{SiHBr}_3$  (трибромсилан),  $\text{SiHJ}_3$  (трийодсилан) и т. д.; а также из органических соединений кремния – четырехзамещенные силаны ( $\text{SiH}_4$ ) алкил- и арилхлорсиланы, эфиры и замещенные эфиры ортокремневой кислоты ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) $_4\text{Si}$ ).

Второй период начался с 90-х годов девятнадцатого века и продолжался до 30-х годов двадцатого века. Строгую грань между этими двумя периодами провести трудно, однако для этого периода развития химии кремнийорганических соединений характерно влияние установленных Д. И. Менделеевым положений о существенном различии между соединениями кремния и углерода.

В 90-х годах прошлого века немецкий ученый А. Шток первым из иностранных ученых, признал, что некоторые соединения кремния, например оксогалогенид  $(\text{SiOCl}_2)_x$ , являются высокомолекулярными полисилоксанами (полимерными соединениями)[6]. Шток сделал свой вывод о полимерной структуре этого соединения на основании изучения работ Д.И. Менделеева (автор ссылается на второе немецкое издание "Основ химии"). Эти взгляды затем были развиты в работах А.Штока с сотрудниками и других авторов [7–8].

В этот же период, школой Ф.С. Киппинга и другими исследователями было синтезировано большое число соединений и значительно усовершенствована методика исследований. Было установлено, что основное отличие кремния от углерода состоит в том, что углерод способен одинаково легко соединяться и с электроотрицательными, и с электроположительными элементами, атом же кремния обладает большей склонностью к соединению с электроотрицательными элементами и группами [9–11].

Началом третьего периода в развитии химии кремнийорганических соединений можно считать 30-е годы двадцатого века; к этому моменту появились первые исследования в области синтеза и изучения высокополимерных кремнийорганических соединений.

Исследованиями советских ученых в 1935–1939 гг. было установлено, что кремнийорганические соединения, содержащие кислород, подобно оксиду кремния ( $\text{SiO}_2$ ) или другим неорганическим кислородсодержащим соединениям кремния, обладают исключительной склонностью к образованию полимеров. Полимеры, в структуре которых содержатся силоксановые группировки атомов и боковые органические радикалы, непосредственно связанные с атомами кремния, впервые были синтезированы и описаны в этих работах и получили название полиорганосилоксанов [5]. Эти работы положили начало развитию химии высокомолекулярных кремнийорганических соединений, они показали возможность примене-

ния полиорганосилоксанов в самых различных областях техники, в т.ч. и нефтегазовом деле.

С 1935 г. начинают использовать силикаты натрия и калия (жидкое стекло) в бурении для повышения устойчивости стенок скважин, сложенных осыпающимися аргиллитами или глинистыми сланцами. Согласно данным лабораторных исследований, приведенным в книге Ф. Роджерса, образцы искусственных и естественных аргиллитов, помещенные в силикатные растворы, сохранялись в течение длительного времени, в то время как в обычных глинистых растворах они быстро разрушались [12]. Это послужило основанием для рекомендаций о применении силикатных растворов с целью борьбы с осыпями глинистых пород. Однако, на практике подобные растворы не обеспечили предотвращения осыпей глинистых пород, что послужило основанием для продолжения и углубления исследований в этой области. Одной из возможных причин недостаточно эффективного крепящего действия силикатных растворов было несоответствие между концентрациями жидкого стекла в растворах, которые использовались в лабораторных опытах, и концентрацией его в силикатных глинистых растворах, использованных на практике. Минимальная концентрация жидкого стекла, при которой не наблюдалось разрушения образца в течение недели, составляла 29%. Однако, поддерживать такую высокую концентрацию жидкого стекла в глинистом растворе на скважине чрезвычайно трудно. Поэтому обычно концентрация жидкого стекла составляет не более 10–15%, что явно недостаточно для сохранения устойчивости осыпающихся глин [11]. Таким образом, крепящее действие силикатно-глинистых и других силикатных растворов зависит от концентрации жидкого стекла в глинистом растворе, которая в процессе бурения снижается за счет адсорбционных потерь на стенках скважины и частицах выбуренной породы. Оптимальной принята концентрация в пределах 50–100 г/л.

Крепящее действие растворов жидкого стекла можно повышать за счет варьирования отношения  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ . Однако, в этом случае возникает опасность повышения вязкости глинистых растворов.

Большим достоинством кремнийорганических соединений является их способность образовывать на различных материалах невидимые пленки кремнийорганических полимеров, увеличивая контактный угол поверхности с водой, а также гидрофобизировать гидрофильные поверхности и одновременно понижать их коэффициент трения. Причина гидрофобности заключается в ориентации молекул кремнийорганического полимера: углеводородные радикалы направлены наружу, а кислород – в сторону гидрофильной поверхности.

Исключительная адгезия этих пленок к материалам различных видов и их свойства обусловили широкое рас-

пространение этого направления применения кремнийорганических соединений. Вероятно, что свойства поверхностных пленок смазывать поверхности и отталкивать воду, обусловлены углеводородной частью молекулы. Было исследовано изменение этих свойств в зависимости от длины алифатической цепи, связанной с кремнием, и при замене ее на ароматические заместители [6,7].

Хорошая адгезия силоксановых пленок к материалам разнообразного химического состава (горная порода, породоразрушающий инструмент, бурильные трубы и др.) предполагает возникновение химических связей между полимерным слоем и гидрофильной поверхностью. Реакция между связью Si–O–металл неорганического силиката и хлором из алкилхлорсилана проходит с образованием новой связи Si–O–Si; или же органосилоксановый полимер связывается с неорганическим силикатом водородным мостиком за счет гидроксильных групп, связанных с кремнием [2,3].

Так получен вывод об ориентации кремнийорганического полимера, а именно: атомы кислорода силоксановых связей направлены к гидрофильной поверхности, а органические радикалы в противоположную сторону. Исходя из радиусов атомов в кремнийорганических соединениях, сделаны заключения, что если расстояние между метильными радикалами равно  $3\text{Å}$ , а расстояние между соседними цепями  $4\text{Å}$ , то грамм-моль звеньев  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ , образовавшихся при гидролизе одной молярной массы мономера диметилдихлорсилана, может занимать поверхность  $1,26 \cdot 10^9\text{ см}^2$  при толщине пленки  $6 \cdot 10^{-8}\text{ см}$ . Толщина пленки органосилоксанового полимера была установлена фотохимическим бромированием пленки на стекле радиоактивным бромом при ультрафиолетовом освещении. Поскольку эти пленки могут получаться в газовой фазе, они совершенно гомогенны и столь тонки, что не закрывают даже мелкие поры твердой фазы [1–4]. Органосилоксановые пленки устойчивы при температуре 300–400°.

Гидрофобизация глинистых пород, кремнийорганическими соединениями также связана с поверхностными явлениями: кремнийорганические соединения адсорбируются на глинистых минералах, создавая гидрофобный барьер, препятствующий контакту глин с дисперсионной средой (водой) и обуславливая этим ингибирующий эффект.

В качестве ингибирующей добавки, растворы содержат кремнийорганические соединения, например: ГКЖ-10, ГКЖ-11. В состав раствора, кроме ГКЖ (гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость), входят вода, глина и полимерный реагент – понизитель фильтрации (КМЦ, КССБ, ПАА и др). Защитные реагенты КМЦ, КССБ, полиакриламид в сочетании с кремнийорганичес-

кой жидкостью проявляют высокое стабилизирующее действие на коллоидную фазу бурового раствора. Растворы, обработанные защитными реагентами и ГКЖ, проявляют устойчивость в отношении температурной агрессии [14,16].

Кроме того, кремнийорганические соединения зачастую используются в буровой технологии в качестве поверхностно-активных веществ, способствующих стабилизации систем буровых растворов. Они способны к созданию эмульсий, в которых молекулы эмульгатора адсорбируются на границе раздела нефти и воды и создают защитную поверхностную пленку. В качестве эмульгатора зачастую применяются ПАВ. Количественной характеристикой применимости ПАВ является показатель гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) [1,2,3]. Гидрофильные эмульгаторы, образуют эмульсию I рода (м/в), так как они лучше растворяются в воде, чем в масле. Гидрофобные эмульгаторы лучше растворимы в масле, чем в воде и образуют эмульсию II рода (в/м). Для эмульсий II рода характерны значения ГЛБ 2–6, для эмульсии I рода ГЛБ не менее 10 [15].

Кроме использования кремнийорганических соединений как гидрофобизаторов, ингибиторов и эмульгаторов их можно использовать так же и как пеногасители. Опасностью при поступлении газа в буровой раствор является снижение его плотности и уменьшение давления в скважине. При этом происходит увеличение вязкости раствора, теряется агрегативная и термодинамическая стабиль-

ность раствора, что приводит к различным осложнениям в скважине [14,16]. Пеногаситель должен обладать высокой эффективностью, т.е., при низком уровне дозирования быстро гасить пену и длительное время препятствовать образованию новой пены, это должно быть вещество с низким поверхностным натяжением и ограниченной растворимостью в пенообразующей среде. Пеногаситель должен быть химически инертным и экологически безопасным. В настоящее время известны многочисленные классы пеногасителей: амиды жирных кислот, полиэфир, производные жирных спиртов и другие. Широко применяются для этой цели кремнийорганические высокомолекулярные продукты (силиконы).

Силиконовые пеногасители эффективны при малых концентрациях (0,001...0,1%), химически инертны, нетоксичны, пожаро-взрывобезопасны, обладают продолжительным пеногасящим действием в широком диапазоне температур и pH. Обычно используют водные силиконовые эмульсии с концентрацией 10...50%.

Таким образом, кремнийорганические соединения нашли широкое применение в нефтегазовом деле. В бурении кремнийорганические соединения успешно используются с 19 века в качестве гидрофобизаторов, эмульгаторов, ингибиторов и пеногасителей. Области применимости соединений кремния как неорганической, так и органической природы постоянно расширяются и являются одной из перспективных и актуальных областей прикладных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Buff, F. Wohler Ann., 104, 94 (1857).
2. C. Friedel, J. Crafts, Justus Liebig's Ann. der Chem., 136, 19 (1865).
3. A. Ladenburg, Ber. 7, 379 (1873); Justus Liebig's Ann. der Chem., 159, 259 (1871).
4. C. Friedel, J.M. Crafts, Compt. Rend. 84, 1392, 1450 (1877).
5. Менделеев Основы химии. Пб.: ип. "общественная польза", 1869. Ч. 1. 816 с., 1871. Ч. 2. 915 с.; енделеев . . сновы химии: в 2 т. .; Л.: Госхимтехиздат, 1947. . 1. 624 с. . 2. 708 с.
6. A. Stock, Journ. Amer. Chem. Soc., 13, 244 (1891); 14, 438, 545 (1892).
7. F. Kipping, Proc., Journ. Chem. Soc., 20, 15 (1904).
8. F. Kipping, Journ. Chem. Soc., 91, 209 (1907).
9. G. Martin, F. Kipping, Journ. Chem. Soc., 95, 302 (1909).
10. B. D. Luff, F. Kipping, Journ. Chem. Soc., 93, 2004 (1908).
11. Evison, F. Kipping, Journ. Chem. Soc., 117, 2830 (1931).
11. Городнов В.Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. 2-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Недра, 1984. – 229 с.
12. Роджерс В.Ф. Состав и свойства промысловых жидкостей для бурения нефтяных скважин / пер. с англ., 3-е изд. – М.: Недра, 1967. – 599 с.
13. Строкан Б.В., Сухотин А.М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии. Справ. изд./Под ред. Б.В. Строкана, А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.
14. Овчинников В.П., Аксенова Н.А. Буровые промысловые жидкости. – 2008, – Тюмень: Нефтегазовый университет, – С.309.
15. Кравченко И.И., Бабалян Г.А. Адсорбция ПАВ в процессах добычи нефти. – М.: Недра, 1971. – 160 с.
16. Рязанов, Я.А. Справочник по буровым растворам / Я.А. Рязанов. – М., Недра, 1979. – 215 с. Литература