

国外采油防砂技术

华北石油
管理局

采油工艺研究所



目 录

前言

一、树脂固砂	(1)
1、树脂固砂的一般工艺方法	(1)
2、二甲胺基甲苯在树脂固砂中的应用	(9)
3、选择性固砂方法	(14)
4、树脂固砂的辅助工艺	(18)
A. 两步固砂工艺	(16)
B. 鼠洞液的防治	(23)
二、有机物固砂	(27)
1、亚麻油的氧化聚合反应固砂	(28)
2、聚烯烃固砂	(31)
A. 氧化聚合反应固砂	(31)
B. 热聚合反应固砂	(32)
3、有机物固砂现场试验	(33)
4、硅酸四乙酯固砂	(36)
三、原油固砂	(37)
1、物理方法固砂	(38)
2、低温氯化固砂	(39)
3、沥青石油固砂	(44)
4、原油硫化固砂	(47)
四、其它固砂方法	(50)
1、四氯化硅固砂及其有关问题	(50)
2、氢氧化钙饱和溶液固砂	(54)
3、胶乳固砂	(56)

结 束 语

附表:

- 1、防砂一览表
- 2、附图
- 3、参考文献

地层固砂是把胶结液挤入天然的松散地层，在地下造成砂粒间相互胶结的方法。所形成的胶结地层具有一定的抗压强度和渗透性能。油田化学防砂在六十年代应用比较广泛，到七十年代末，随着砾石填充绕丝筛管防砂技术的不断发展和完善，化学防砂的应用范围越来越小。目前，化学防砂在整个油井防砂领域里所占比重大约为5~10%。但是，化学防砂的优越性仍是其它防砂方法所不能取代的，因此在某些情况下仍为一种有效的防砂方法。

“国外采油防砂技术(化学固砂部分)”是去年编写的“国外采油防砂技术(机械防砂部分)”的续篇。它搜集了八十年代国外固砂技术方面的最新专利和科技文献。包括树脂固砂、有机物固砂、原油固砂和其它一些固砂方法。基本上能反映目前国外在固砂方面的先进技术。文中对每种固砂方法的机理、胶结剂的配制、施工工艺作了明确的阐述，并附有大量的室内、现场试验数据。

一、树脂固砂

1、树脂固砂的一般工艺方法⁽¹⁾

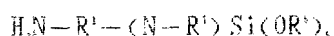
利用树脂胶结疏松砂岩油层一般包括如下几个步骤：

- a. 用水基前置液处理地层；
- b. 用树脂胶结液处理地层；
- c. 注入驱替液，使地层砂粒表面涂上一层树脂材料；
- d. 使树脂固结，形成具有渗透性的胶结地层。

所使用的树脂无外乎环氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、糠醇树脂及它们的混合物。其中以糠醇树脂为最好。对树脂的物理特性的要求：在26.67℃时是一种液体，粘度为0.05~2帕·秒、最好在0.01~0.5帕·秒。若树脂的粘度较大，就用稀释剂进行稀释，达到理想的粘度标准。

稀释剂能改变树脂的粘度，使其达到理想的程度。这种稀释剂的粘度最好也不要太高，一般以单体为最好，并具有和树脂一起凝析的特性。对环氧树脂来说，适合的稀释剂有苯乙烯化氢、辛烯化氢、糠醇、苯酚、糠醛及液态单环氧化合物和双环氧化合物。单环氧化合物是表氯醇和诸如烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚之类的单羟基化合物进行化学反应生成的衍生物。而双环氧化合物是雷锁辛双缩水甘油醚。对糠醇树脂、酚醛树脂、脲醛树脂来说，合适的稀释剂有糠醇、糠醛、苯酚和甲酚。稀释剂的用量一般为每一百份树脂用50~150份稀释剂。稀释剂能改善树脂粘度，从而对树脂涂层的厚度、单位体积胶结液所复盖的砂粒表面积、胶结地层的渗透率和抗压强度都会产生很大的影响。

胶结液中最好要含有偶联剂，使树脂和砂粒更紧密地连接在一起。合适的偶联剂有氨基硅烷，其分子结构通式为：



式中的 R^1 是具有1~8个碳原子的直链、侧链和环链烷基，最好是1~4个碳原子的直链、侧链烷基。 R^2 是氢或具有1~8个碳原子(最好是1~4个碳原子)的烷基、氢烷基。 R^2 是甲基、乙基、丙基或异丙基(最好是甲基或乙基)。m的数值为0~10，最好是1~4。

这种氨基硅烷有 γ -氨基丙基三乙氧基甲硅烷、 $N-\beta-(\text{氨基乙基})-\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷(这种偶联剂最好)、 $N-\beta-(\text{氨基乙基})-N-\beta-(\text{氨基乙基})-\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $N-\beta-(\text{氨基丙基})-N-\beta-(\text{氨基丁基})-\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、双- $N-(\beta-\text{氨基乙基})-\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷。

氨基硅烷用量最好每一百份重的树脂用0.1~10份重的氨基硅烷。

水基前置液中不应含有堵塞地层的污染物。一般来说是淡水、盐水和海水。其中尤以盐水为最好。这种盐水是由水、一种或一种以上溶于水无机盐构成。若再加上非乳化型的阳离子表面活性剂就更好，因为这种表面活性剂具有防止水堵、降低地层乳化、使砂粒表面润湿的作用。无机盐是碱金属卤化物和/或碱土金属卤化物。一般在溶液中的含量(重量比)为5~20%，以8~15%为最好。阳离子表面活性剂在前置液中的含量(重量比)为0.1~2.0。

地层用前置液处理以后，再注入胶结液。若地层的渗透率比较高，则注入“纯粹的”胶结液(即不含携带液的胶结液)。注入“纯粹的”胶结液，最好的组分应属：

糖	醇	50~150份(重量比)
糖	醇	100份(重量比)
非乳化型阳离子表面活性剂		1份(重量比)
$N-\beta-(\text{氨基乙基})-\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷		1份(重量比)

若地层的渗透率比较低，可以把胶结液和水基携带液混合在一起注入到地层中。若地层中含有碳酸钙、白云岩之类溶于酸的物质或者制备水基携带液有困难的话，胶结液可以和油基携带液混合在一起注入到地层中。

无论是使用水基携带液，还是使用油基携带液，都要把胶结液和携带液混合在一起，使一部分胶结液处于溶解状态，另一部分胶结液处于分散状态。同时还会有一部分携带液溶解在分散相中。

水基携带液的组分与上文谈到的水基前置液相类似。水基携带液和胶结液混合在一起时的重量比是每一百份水基携带液用20~200份胶结液。水基携带液要有较高的离子浓度，即水基携带液中要含有浓度为5~20%(重量比)，溶于水的无机盐，因为高离子浓度溶液与低离子浓度溶液相比具有更大的趋势把分散在携带液中的胶结液提取出来粘附

到砂粒表面；而把胶结液从砂粒表面冲走的趋势要小得多。这是因为在高离子浓度水溶液中，分散相的稳定性较低，提高了分散相的聚集能力所致。

控制胶结液在携带液中的溶解相和分散相的数量分配就可以使胶结液达到理想的粘度，并使其具有一些优良的性能。控制这种数量分配的方法有：控制胶结液和携带液使用量的比例；控制胶结液、携带液构成的混合溶液的温度；使用高离子浓度的水基携带液，即溶液中含有相当浓度溶于水的无机盐，这样就能降低胶结液的溶解性；树脂胶结剂用有机稀释剂进行稀释，因为稀释剂在水基携带液中的溶解度很低，从而降低了胶结液的溶解度。通过上述方法控制胶结液的溶解相和分散相的数量分配，也就控制了分散胶结液的粘度，从而达到良好的胶结目的。关于控制胶结液溶解相和分散相的数量分配，请参考下文中的六个试验。以前低渗透地层很难处理的原因就是比较稠的胶结液不能进入地层涂到砂粒的表面。通过控制胶结液溶解相和分散相的数量分配，使胶结液达到理想的粘度就能有效地处理低渗透油层。另外，由于携带液中还溶解一部分胶结液，所以使单位体积的胶结液能充分的扩展开，发挥更大的效率。

胶结液组分中还应包括表面活性剂。因为在有水的地方，表面活性剂能改善砂粒对树脂的润湿性，防止胶结液稠化和在水基携带液中出现聚集现象，从而保证了胶结液的泵送性能。最好的表面活性剂是阳离子型的表面活性剂，它是一种非乳化型的表面活性剂。若把阳离子型的表面活性剂加入到胶结液、携带液的混合物中，就能有效地防止携带液中分散的胶结液乳化。通常胶结液中所加入的阳离子型表面活性剂的浓度是很低的，即每一百份重树脂需用0.1~2份表面活性剂。

胶结液组分中还应分散剂。分散剂能使胶结液成雾滴状分散在携带液中。合适的分散剂有糠醛和/或酞酸二乙酯。这些试剂能防止胶结液在泵入地层过程中变得特别稠，从而保证了泵送性能。泵入地层后，分散在携带液中的胶结液很容易被地层中的砂粒吸附出来。另外，雾滴状分散相胶结液能够进入低渗透油层，而不会损害油层的渗透率。若用盐水作为携带液，糠醛是比较好的分散剂。若用淡水作为携带液，最好的分散剂是糠醛和酞酸二乙酯的混合物。分散剂的用量最好是每一百份重的树脂用50~150份分散剂。

若用液态烃作为前置液，那末可以用柴油、煤油、原油、矿物油和芳香油。脂肪烃和芳香烃若粘度适宜泵入地层的话，也是特别适宜的携带液。温度在25.55℃时，液态烃的粘度在0.001~0.025帕·秒对低渗透油层来说最为适宜。

在前置液、胶结液、水基携带液、油基携带液中，除含有以上提到的添加剂以外，还可以加入胶冻剂、稠化剂、防滤失剂、降粘剂、粘土收缩剂或降低摩阻之类的化学剂。

驱替液能把胶结液顶替到地层中，同时还会把井下设备中粘附的胶结液冲走。若胶结液含有水基携带液，驱替液还是用水基的为好；若胶结液含有液态烃，驱替液最好用油基的。最好的水基驱替液请参照上述的前置液和水基携带液。最好的油基驱替液请参

照上述的油基携带液。含有0.1~0.5%(重量比)的阳离子表面活性剂的柴油就是比较好的油基驱替液。

通过加热和与催化剂接触就能使树脂达到固化。催化剂可以随胶结剂一起注入到地层中(内催化法),也可以先注入胶结剂,再注入催化剂(外催化法)。使用内催化法时,值得注意的是:胶结液只有注入到地层中以后,树脂才能发生固化反应。最好的催化方法是外催化法。对环氧树脂来说,合适的催化剂有胺类、酸酐类和聚硫醇类催化剂。胺类催化剂有二甲胺基丙胺、苯甲基二甲胺、二乙氨基丙胺、二乙烯三胺、间二甲基二胺、间苯撑二胺、二氨基二苯甲烷、哌啶、三份二甲氨基甲酸。酸酐类催化剂有乙酸酐、酞酸酐、苯均四酸二酐、十二碳基丁二酸酐、六氟化酞酸酐。对糖醇树脂、酚醛树脂、脲醛树脂来说,合适的内催化剂有六氯丙酮、1,1,3-三氯三氟丙酮、三氯甲苯、苯甲基氯、二氯甲基苯。合适的外催化剂有酰基卤、卤代有机酸和成酸化学剂、无机酸。酰基卤有酞酰氯、富马酰氯、苯甲酰氯。卤代有机酸、成酸化学剂有三氯醋酸、三氯甲苯、醋酸、富马酸。无机酸有盐酸。一般来说,无机酸、有机酸和成酸化学剂都是比较好的外催化剂。

若催化剂使用水溶液的话,催化剂最好用无机酸,水溶液同上述的前置液、水基携带液、水基驱替液。最好的催化剂水溶液是盐酸溶液,用量可高达10%(重量比)。若催化剂用油溶液的话,可以参考上述的油基驱替液所谈到的液态烃。

试验一

目的:糖醇在盐水中的溶解度。

盐水分:

水	240份	(重量比)
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1份	(重量比)
CaCl_2	1.34份	(重量比)

在各种不同的温度下,糖醇在盐水中的溶解度列于表1中

糖醇在盐水中的溶解度 表1

温度 $^{\circ}\text{C}$	糖醇的溶解度(体积比%)
26.67	8
37.78	20
48.89	30
60.00	36
82.22	44
93.33	49

从表1可以看出：控制盐水、糠醇混合物的温度就能控制糠醇在盐水中的溶解度。

试验二

盐水组分同试验一。糠醇树脂和糠醇按等体积比制成胶结液。胶结液加入到盐水之前测量胶结液的体积。加入以后，测定溶解相和分散相的数量分配。试验结果列于表2中。

糠醇树脂胶结液在盐水中的数量分配

表2

试验温度 ℃	胶结液占混合溶 液的体积百分比	溶解相占胶结液 的体积百分比	分散相占胶结液 的体积百分比
71.11	20.0	35	65
"	22.5	30	70
"	25.0	25	75
"	28.0	18	82
"	30.0	13	87
"	33.0	5	95

从表2中可以看出：控制胶结液和盐水的数量比，控制混合溶液的温度就能控制胶结液在盐水中的数量分配。

试验三

糠醇在柴油(二号标准工业柴油)中的溶解度列于表3中。

糠醇在柴油中的溶解度

表3

温度℃	糠醇在柴油中溶解度(占油的体积比)
26.67	1.9
51.44	4.76
65.55	9.1
71.11	13.0
76.67	16.7
82.22	23.1
87.78	31.0
93.33	41.2
98.33	52.4

从表3中可以看出，只要控制糖醇、柴油混合物的温度就能有差地控制糖醇在柴油中的溶解度。

试验四

糖醇树脂和糖醇按等体积比制成胶结液。把胶结液按不同的比例加入到柴油中。加入前要测量胶结液的体积。在各种不同的温度条件下，测定溶解相和分散相的数量分配。试验结果列于表4中。

糖醇树脂胶结液在柴油中的数量分配

表4

试验温度 ℃	胶结液占混合溶液的 体积百分比%	溶解相占胶结液的 体积百分比%	分散相占胶结液的 体积百分比%
26.67	4.1	5.7	94.3
40.55	"	20.8	79.2
52.22	"	26.5	73.5
79.44	"	46.0	54.0
26.67	7.9	2.2	97.8
40.55	"	4.7	95.3
52.22	"	8.0	92.0
79.44	"	34.7	65.3
26.67	12.5	0.9	99.1
40.55	"	0.9	99.1
52.22	"	1.9	98.1
79.44	"	16.9	83.1

从表4可以看出，控制胶结液、柴油的比例，控制混合溶液的溫度就能控制胶结液在柴油中的数量分配。

试验五

热水组分：	水	240份	(重量比)
	NaCl	18.1份	(重量比)
	CaCl ₂	1.34份	(重量比)
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	1份	(重量比)
胶结液组分：	糖醇树脂	3.3份	(体积比)
	糖 醇	1份	(体积比)
	糖 醇	1份	(体积比)
	酞酸二乙酯	1.4份	(体积比)

把盐水、胶结液在23.89℃、82.22℃温度下混合，并分别测定胶结液分散相的粘度。

胶结液分散相的粘度(帕·秒)

表5

胶结液占混合溶液 的体积百分比%	淡 水		盐 水 ³		氯化钠盐水 ¹	
	23.89℃	82.22℃	23.89℃	82.22℃	23.89℃	82.22℃
10	0.463	0.0152	0.276	0.019	0.0575	0.010
20	0.131	0.0115	0.081	0.010		
30	0.080	0.0082	0.030	0.010		

1、15%的NaCl盐水(重量比);

2、胶结液与盐水混合前，温度为23.89℃时其粘度为0.046帕·秒，温度为82.22℃时的粘度为0.0087帕·秒。

3、140份重的水，16.1份重NaCl，1.34份重CaCl₂，1份重MgCl₂·6H₂O构成的盐水。

从表5可以看出，只要改变盐水对胶结液的数量比，改变混合溶液的温度就可以有效控制胶结液分散相的粘度。

试验六

表6列出的是各种不同的胶结液的分散性能和泵送性能。这些性能是通过观测胶结液在淡水、盐水中的状态得出的。把10厘米³胶结液和100厘米³淡水和盐水分别混合。在不同温度条件下，观察混合溶液的状态。

从表6可以看出，糠醛和酞酸二乙酯的功能是起分散剂的作用，当与分散在水溶液中的胶结剂混合时，能改善泵送性能。

胶结液在净水和盐水中的分散性能和泵送性能

表5

胶结液组分(体积份数)					分散性能和泵送性能	
呋喃	糠醇	糠醛	酞酸四乙酯	温度℃	净 水	盐 水 [*]
33	10	—	—	23.89	分散性很差, 树脂很快结块(泥状)玻璃容器上粘附很多, 不能泵送	与净水相同 不能泵送
23	—	10	—	23.89	分散性很差, 树脂很快结块(泥状), 玻璃容器粘附很多, 不能泵送	与净水相同 不能泵送
33	10	10	—	23.89	分散性中等, 树脂结块。搅拌棒粘附很多稠树脂, 不能泵送	分散性很好, 分散树脂颗粒很细, 可以泵送
33	10	10	14	23.89	分散性相当好, 分散树脂颗粒很细, 可以泵送	与净水相同, 可以泵送
33	10	—	14	23.89	分散性较好, 树脂颗粒成粉末状, 可以泵送	与净水相同 可以泵送
33	—	10	14	23.89	分散性较好, 树脂颗粒成粉末状, 可以泵送	与净水相同, 可以泵送
33	34	—	—	23.89	分散性很差, 树脂很快结成高粘团块, 玻璃容器粘附很多树脂, 不能泵送	与净水相同, 不能泵送
33	—	34	—	23.89	分散性中等, 树脂变稠, 分散试验能粘附在搅拌棒上, 很难泵送	分散性较好, 分散树脂颗粒成粉末状可以泵送
33	—	—	34	23.89	分散性较好, 树脂与水混合成乳化液, 不能泵送	分散性相当好, 分散颗粒成粉末状
33	14.7	14.7	20.6	32.22	分散性相当好, 分散树脂颗粒成粉末状, 树脂混合液很稀, 可以泵送	树脂很稀, 可以泵送
33	10	10	14	32.22	分散性相当好, 分散颗粒成粉末状, 混合液很稀, 可以泵送	分散性相当好, 分散颗粒成粉末状, 树脂很稀, 可以泵送
33	34	—	—	32.22	分散性很差, 混合液变稠、结块, 不能泵送	

* 盐水组分: 240份体积的水, 10.1份体积的NaCl, 1.34份体积的CaCl₂, 1份体积的NaCl·6H₂O。

2、二甲胺基甲苯在树脂固砂中的应用^[2]

树脂固砂一般都要使用前置液，把地层中可移动的油、水驱入深部地层，留下被处理地层。一般前置液不能把束缚水驱走。若存在束缚水，用树脂固砂就会形成弱胶结。若要把束缚水驱走最好的驱替液是醇，一般用异丙醇。但这种物质价格昂贵，使处理费用大幅度提高。

现在提出一种改进型的方法，无需把束缚水驱走。胶结地层的抗压强度和保留渗透率都很高。应用这种方法工艺简单、费用低廉。

这一方法的关键是砂粒表面的束缚水中要含有二甲胺基甲苯。二甲胺基甲苯能改善砂粒对树脂的润湿性，从而使胶结地层的抗压强度得到提高。可以在前置液或胶结液中加入二甲胺基甲苯，注入到地层中以后，就会使束缚水中含有二甲胺基甲苯。二甲胺基甲苯用量一般占胶结液或前置液体积的0.2~10%，最好是0.5~1.5%。

这一方法的基础是树脂从胶结处理液中分离出来，达到固砂的目的。把含有环氧化合物和固化剂的溶液注入到地层中，过一段时间后环氧化合物和固化剂发生化学反应，会有一种树脂类物质以雾滴形式从溶液中分离出来，沉积在砂粒表面。由于砂粒表面二甲胺基甲苯的存在，改善了砂粒对树脂的润湿性，使树脂凝聚在砂粒表面。因为砂粒之间一般都存在毛管力，这样使砂粒触点周围树脂浓度越来越大，在固化剂作用下形成交联树脂，把砂粒胶结在一起。

前置液

使用前置液的目的是把地层空间中可移动的液体驱走，而留下薄薄的一层水吸附到砂粒的表面。前置液可以是盐水，也可以是液态烃。或者二者都用，先注入盐水，再注入液态烃，视地层情况而定。值得注意的是使用盐水前置液，其矿化度要低于地层水的矿化度，且极性不同，如地层水含有10%的氯化钠(重量比)，那么要用含1.0%的氯化钾或含1.0%(重量比)的氯化钙盐水作为前置液。使用液态烃前置液时不能驱替地层中的束缚水。

胶结液

胶结液包括胶结剂、溶剂和固化剂。胶结剂用的是有机多环氧化物，其聚合物和单体都可以。这种多环氧化物平均每个分子有二个以上的环氧基。比较好的多环氧化物有多元酚缩水甘油醚。合适的固化剂有聚胺类物质，每个分子至少要有三个氨基基团。尤其以芳族聚胺为最好。芳族聚胺有二氨基二苯甲烷、二氨基二苯砜、间苯二胺，以第一种为最好。固化剂的选择取决于地层温度和树脂开始析出以前的停留时间。当地层温度相当低，如和室温差不多，可以利用二乙撑三胺之类的脂族聚胺作为固化剂。当地层温度在50~100℃范围内，固化剂还是用芳族聚胺为好，因为芳族聚胺能使IRS-时间和

※ IRS-时间(Initial Resin Separation time):指胶结液的制备和第一个雾滴状树脂从溶液中分离出来中间所通过的时间。

树脂最后固化时间达到较好的平衡。若地层温度超过100℃，固化剂还是用叔胺，因为叔胺能促进催化聚合反应，使环氧化物固化。二甲胺基甲苯也有固化活性，但可忽略不计。

对环氧化物、固化剂、二甲胺基甲苯、偶联剂来说，合适的溶剂是液态芳烃。两种和两种以上的液态芳烃也可以。若用至少一种液态芳烃和至少一种其它液态烃的混合物作为溶剂的话，

液态芳烃的含量要占整个溶剂体积的50%以上。芳烃有苯和烷基苯(如甲苯、二甲苯)、原油馏分中的液态芳烃(煤油、汽油、馏子油、润滑油)或重质催化裂化油中提取的液态芳烃都可以作为溶剂使用。醇(如甲醇、乙醇、丙醇)及其混合物也都是比较好的溶剂，但用量要少，不能超过溶液体积的20%，因为醇是一种极性液体，注入到地层中会把束缚水驱走。

胶结剂和固化剂的用量既要考虑到地层的天然抗压强度，又要考虑到地层砂粒的尺寸。使用量要达到这样的程度：既不应使地层渗透率降低到不合适的程度，又要使胶结地层有足够的强度，抵御开井所形成的生产压差。多数情况下，如果不用后置液的话，胶结剂和固化剂用量占溶液总体积的5~30%。

固化调节剂

固化调节剂包括加速剂和缓速剂。值得注意的是所使用的固化调节剂不应把束缚水驱走。酚能加速固化反应，调节IRS一时间。作为加速剂，合适的酚有苯酚和烷基苯酚(如甲酚、二甲苯酚)。值得一提的是二甲胺基甲苯对树脂的固化反应也有加速的作用，所以用酚作为加速剂，在选择酚的种类和使用量上要特别小心。有时还需加缓速剂，使固化速度达到适当的平衡。

酮作为一种溶剂，同时对固化反应也有一些缓速的作用，从而对固化反应能起到更精确调节的作用。合适的酮有丙酮、甲基-乙基酮、甲基异丁酮和环乙酮。

偶联剂、增粘剂、隔离液

胶结液中还可以加入偶联剂，用以提高胶结地层的抗压强度。众所周知，有机官能硅烷是环氧化物胶结组分合适的偶联剂。这种有机官能硅烷至少含有一个硅原子；至少含有一个官能团，能与砂粒进行化学反应；至少还含有另一个官能团能与环氧化物、固化剂和其它反应物质(环氧化物、固化剂进行化学反应生成的预凝析物)进行化学反应，如氨基、甲氧基、乙氧基或环氧基官能团。

胶结液的粘度应比地层所含液体的粘度要高一些，才能防止胶结液在地层中出现指进现象。要增加胶结液的粘度需加入增粘剂。值得注意的是增粘剂用量不能使胶结液形成胶冻。合适的增粘剂有异戊二烯苯乙烯聚合物、异丁烯聚合物、甲基丙烯酸聚合物、辛烯聚合物。合成橡胶，如丁二烯苯乙烯共聚物也可以作为增粘剂。

若胶结液和前置液注入到油井中时，发生混溶现象，就需要使用隔离液。合适的隔离液有煤油及煤油的衍生物。从煤油中提取的芳烃也是比较适宜的隔离液。

一般来说，上面所谈到的各种液体和溶液按如下配比就能得到良好的胶结效果：

胶结液	1个	孔隙体积
液态烃前置液	1个	孔隙体积
盐水前置液	2个	孔隙体积
先盐水后液态烃前置液	各1个	孔隙体积
隔离液	1个	孔隙体积

为了使读者对这一胶结地层的方法有更清楚的了解，下面就室内试验情况对附图作进一步说明。请参考附图2-1至图2-3。

室内试验所用的胶结组分为：

胶结剂环氧化物	11.2%	占胶结液总体积的百分比
固化剂二氨基二苯甲烷(DAM)	3.7%	"
异丙酮	2.4%	占溶剂总体积的百分比
丙酮	7.6%	占溶剂总体积的百分比
煤油	27.0%	"
二甲苯	62.8%	"

后四种组分都是溶剂。异丙酮有驱替束缚水的作用，用量很低。丙酮也是一种溶剂，对固化反应有缓速的作用。二甲苯是主要溶剂，所以用量很大。把配制好的胶结液分成若干份，分别加入数量不同的二甲胺基甲苯。所使用的二甲胺基甲苯是一种工业产品，商标号DMP-10。（试验结果见图2-1）。图2-1的横座标表示的就是DMP-10各种不同数量，无单位，是DMP-10占溶液体积的百分比。纵座标是抗压强度，单位是帕斯卡。

试验共分两大系列。第一系列是胶结岩样中不含束缚水，即图2-1中数字1所表示的各条曲线。第二系列是胶结岩样中含有束缚水，即图2-1中数字2所表示的各条曲线。

岩样胶结后，进行抗压强度试验。这就是图2-1纵座标所表示的，单位10⁶帕斯卡。抗压强度试验又分三种情况进行。第一种情况是岩样胶结后直接进行抗压强度试验，即图2-1中A所表示的曲线。第二种情况是岩样胶结后，即注入汽油达一个星期，然后测定抗压强度，即图2-1B所表示的曲线。第三种情况，岩样胶结后，注入淡水达一个星期，再测定抗压强度，即图2-1中C所表示的曲线。这样在图2-1中共获得六条测试曲线。从图2-1中可以清楚地看出，曲线A-1上任何一点的抗压强度都比曲线A-2高。曲线B-1和曲线B-2进行比较也是相同的结果。水对胶结岩心的抗压强度会产生不利的影响，这一点通过曲线A-1和曲线C-1、C-2进行比较就明显地反映出来。值得注意的是曲线C-1和曲线C-2进行比较就出现了不同的情况，在溶液中加入0.25~4.3%（体积比）的DMP-10后，曲线C-2上任何一点的抗压强度反而比C-1高。这一点足以证明含有束缚水的疏松砂岩进行胶结处理时，加入一定数量的二甲胺基甲苯就能使胶结地层在开井生产过程中获得最大的抗压强度。

图2-2、2-3、2-4、2-5是胶结疏松砂岩地层的各种步骤的示意图。图中的数字分别表示：1—砂粒；2—地层水；3—原油；4—束缚水；5—油基前置液；6—胶结液；7—盐水前置液。二甲胺基甲苯是加入到胶结液中的。

见图2-2，孔隙空间中存在着原生水和原油。由于砂粒表面是水湿性的，所以砂粒周围复盖着水膜，水膜之间是原油。见图2-4，油基前置液注入到地层的孔隙空间，地层液体被驱入深部地层，但在砂粒表面留下一层薄薄的束缚水。见图2-5，胶结液又把油基前置液驱走，但束缚水仍留在原地。

DMP-10溶解在胶结液中，当胶结液与束缚水接触时，有一部分DMP-10就进入到束缚水中。这样就提高了树脂对砂粒表面的润湿性。胶结剂和固化剂发生化学反应从溶液中分离出来，以雪滴形式沉积在砂粒的表面。由于DMP-10的存在，在砂粒表面形成树脂层。由于毛管力的作用，有一部分树脂向砂粒触点之间的微细空间聚集。在固化剂的作用下，树脂固化把砂粒胶结在一起。而孔隙空间中的流道是畅通的，对地层液体流入油井基本上不会产生阻碍作用。见图2-3，若地层水的矿化度很高，就会使胶结地层形成弱胶结。在这种情况下必须首先用盐水前置液处理地层，盐水前置液的矿化度比地层水要低得多。然后再用油基前置液处理地层。

图2-6给出的是丙酮对IRS—时间的影响。Y轴是IRS—时间，单位是分。X轴是DMP-10体积百分比含量。曲线D、E、F是胶结液中含有不同数量的丙酮对IRS—时间所产生的影响。曲线D是胶结液中不含丙酮得出的IRS—时间和DMP-10含量的关系曲线。曲线E、F是胶结液中分别含丙酮5%、10%（体积比），从图2-6中可以看出，DMP-10含量固定时，随着丙酮含量的增加，IRS—时间就越来越长。当含丙酮数量固定时，IRS—时间随着DMP-10含量的增加而减少。

图2-7、2-8表示的是胶结岩心抗压强度与固化剂和胶结剂之比(R)的关系曲线。图2-7的胶结液中加入0.5%（体积比）的DMP-10，而图2-8加入的DMP-10为2.0%（体积比）。在图2-7、2-8中，曲线A是岩心胶结后24小时测得的抗压强度与R的关系曲线。曲线B是胶结后再注入七天汽油测得的关系曲线。曲线C是岩心胶结后再注入七天淡水得到的关系曲线。从两图的对比可以得出结论，二甲胺基甲苯虽然对固化反应有一点活性，但可忽略不计。

下面介绍一个现场固砂实例。处理层段是非均质的。地层液体除含原油外，还有原生水，含NaCl高达10%（重量比）。井深1965米，温度为61℃。根据油层的实际条件，决定用1.5%（重量比）的氯化钾盐水作为前置液，因为从试验得知，这一浓度的氯化钾盐水对抗压强度产生的影响最小。IRS—时间选择为150分。通过实验室的模拟实验，确定胶结剂和固化剂的用量，一方面要达到所需要的抗压强度，另一方面保留渗透率要大。因为处理层段是非均质，所以胶结液要加入增粘剂，改善胶结液的分布。

处理步骤如下：

a. 注入1200分米浓度为15%的盐酸清洗油管，然后使清洗液返出。

b. 下封隔器，卡死处理层段。

c. 注入3000分米浓度为1.5%（重量比）的KCl盐水。

d. 注入4000分米油基前置液。组分为：

“SHELLSOL”—N^o 50% （体积比）

汽油 50% （体积比）

每立方米的油基前置液中加入35千克

“SHELLVIS”—50^o。

e. 注入4000分米胶结液。组分为：

“EPIKOTE”—828^o 12.8% （占胶结液体积的百分比）

DDM 4.2% （占胶结液体积的百分比）

DMP—10 0.75% （ “ ” ）

A1100^o 0.25% （ “ ” ）

溶剂组分为：

IPA（异丙酮） 2.4% （ “ ” ）

丙酮 7.8% （ “ ” ）

煤油 27.0% （ “ ” ）

二甲苯 62.8% （ “ ” ）

在每立方米胶结液中加入40千克增粘剂“SHELLVIS”—50。

f. 用柴油作为顶替液把胶结液驱入地层孔隙空间。在胶结液和顶替液中间，注入4000分米隔离液。隔离液组分：50%（体积比）的“SHELLSOL”—N，50%（体积比）的汽油。

g. 关井16小时，使环氧化合物固化。

h. 关井16小时后，开井生产。

注：“SHELLSOL”—N：工业产品，“SHELLSOL”为注册商标。是一种芳烃含量高达20%（体积比）以上的溶剂。

“SHELLVIS”—50：工业产品，“SHELLVIS”为注册商标。是一种增粘剂。

“EPIKOTE”—828：工业产品，“EPIKOTE”是注册商标。是一种液态环氧树脂。A1100：工业产品。

A1100是注册商标。是一种交联剂。

1. 选择性固砂方法^[1]

美国Texaco公司的R. H. Friedman研究了一种固砂方法。利用这种方法固砂胶结地层能耐高温达371.1°C。这种固砂方法对以前的工艺作了两点改进。第一，首先使催化剂吸附到砂粒表面，其数量可以进行人工控制。因此固砂只是在砂粒表面或距砂粒极近区域进行。这样不但达到选择性固砂的目的，而且地层保留渗透率仍是很高的。第二，由于避免了水的不利影响，所以树脂的聚合反应能进行到底。所使用的树脂是粘度很大的糠醇树脂，它需要稀释后才能泵入地层中。降粘所用的稀释剂是酯，遇水后能发生水解反应。稀释后的液体粘度仍比水大，注入地层中能把孔隙空间的水驱走。在催化固砂过程中，聚合反应所生成的水被稀释剂的水解反应消耗掉，使反应进行到底。利用高分子聚合物固砂能较好地抗拒蒸汽驱油井中所遇到的高温。这一固砂工艺稍加改进就能适用于低温油井。因为这是一种催化法固砂，所以胶结油层能保证长期有效。

地层固砂有两点基本考虑。第一点是如何使胶结膜把砂粒包起来达到理想的固砂目的，又要对地层液体的流动阻力降到最低限度。第二点考虑就是固砂强度问题。在蒸汽驱油井中，有时温度会高达371.1°C，在这种情况下胶结强度尤为重要。胶结地层不但要耐高温，而且也能抗拒井液的腐蚀作用。

糠醇树脂当用酸催化时会发生聚合反应。选用的催化剂是一种酸式盐。这种酸式盐水溶液，其阳离子的电荷密度很高，所以注入到地层中以后，极易吸附到砂粒的表面。注入树脂之前先把这种酸式盐溶液注入到地层中，就能准确地把催化剂放置到需要起聚合反应的位置上，即直接把催化剂放置到砂粒的表面。

聚合物薄膜的生成厚度取决于地层温度的高低及砂粒表面吸附催化剂的数量。若地层温度很高或吸附催化剂数量很大，即使距砂粒表面的距离较大也会发生聚合反应。这里聚合物薄膜就会厚一些。从另一方面看，若地层温度相当低，即使砂粒表面吸附着催化剂也未必能发生聚合反应。这里必须有另外的催化剂参加反应才能使树脂催化发生聚合反应。

为了使聚合物薄膜厚度达到理想的程度，关键的问题是如何控制吸附到砂粒表面的催化剂数量。在这方面有两种办法：若地层砂岩吸附性能很强，就选用复式催化剂；若地层温度相当低就选用酸性很强的催化剂。科恩河油田的砂岩就是一种具有代表性的砂岩，它能吸附大量的催化剂。因此注入酸式盐催化剂后，会形成很厚的聚合物薄膜，从而使油层的保留渗透率太低。这时就应选复式催化剂，即由两种盐混合而成的催化剂。这两种盐的水溶液所电离出的阳离子在地层中都能吸附到砂粒表面，但是一种阳离子能对聚合反应起催化作用，而另一种阳离子却不能起催化作用。通过调整混合物的配比，就能控制吸附到砂粒表面的催化剂数量达到理想的程度。对聚合反应不起催化作用的吸附剂最好的要属氯化镁。

使用活性较强的催化剂或延长反应时间，固然可以弥补低温下聚合反应的不足，但

是在技术上和实际上都会受到某些限制。最早使用的催化剂是氯化锌(ZnCl_2)。这种催化剂在溶液中的PH值约为4。若井温高于 148.9°C ，用 ZnCl_2 作催化剂是相当合适的。但是井温低于这一温度时用 ZnCl_2 作催化剂所需要的聚合反应时间就相当长。这在应用中是极为不合适的。若使油井重新加热，靠热传导加热的速度又相当慢。在这种情况下，选用氯化锆晶体($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)作催化剂是较为合适的。它的酸性很强，适用于 76.67°C 左右的温度固砂。 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 比 ZnCl_2 要贵重一些，但是在使用上 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的数量有限。所以从经济角度看，使用二者作催化剂没有太大的区别。

若地层温度相当低，比如说在 60°C 左右。如何使树脂发生聚合反应。反应时间在实际应用中又是非常合理的。现在介绍另一种办法，就是在树脂中事先加入一部分酸式催化剂。加入的数量要使混合物在 93.3°C 时不能发生聚合反应。但是在 60°C 时，加上砂粒表面的催化剂就能使树脂发生聚合反应。这里选择 93.3°C 作为标准温度是因为这样一种考虑：若在 93.3°C 时这种混合物在一定的时间内都是很稳定的，那么就能保证这种混合物在运输和储存过程中不能发生聚合反应。预先混入的酸式催化剂最合适的要算氟醋酸。

在地层固砂中第二个主要问题就是固砂强度问题。当胶结地层须耐高温时固砂强度就具有特别重要的意义。在注蒸汽采油的油井中，一般井温在 148.9°C ，强采时井温会高达 371.1°C 。由于树脂的聚合反应生成水，所以每个聚合物链上加上水分子就又会出出现缩聚反应。在富水区域传导这一反应就会导致聚合物链又短又脆。为了尽可能地达到理想的固砂效果，即形成的聚合物是单个的高分子，这就需要传导这一反应同时又要避免水的有害影响。作到这一点可通过两种方式：第一，使用粘度很大的糠醇树脂^{*}溶液。高粘度在物理性质上有助于把水驱走。Quacorr-1300是Quaker Oats化学公司生产的一种产品，粘度很高，稀释后是比较理想的胶结材料。第二，选用适当的稀释剂。一方面它起稀释作用，另一方面在适当温度下又能与水发生化学反应把水消耗掉，使聚合反应进行到底。所选用的稀释剂是醋酸丁酯。它除了能溶解糠醇树脂外，在合适的温度下还能与水发生水解反应，生成丁醇和醋酸。生成物无关紧要，关键是利用这一反应把水消耗掉。下面介绍室内及现场试验情况：

试验 I：渥太华砂胶结试验

取七根直径3.81厘米、长15.24厘米的铸铁管，用24~32目渥太华砂填充。铸铁管两端用不锈钢帽旋紧。不锈钢帽上安装附属配件使液体能够流动。把每一个填充管抽空气，然后注入浓度为3%的盐水，再注入浓度为8%的 ZnCl_2 溶液把盐水驱走，或者注入相同克分子浓度的 FeCl_3 溶液。胶结剂用稀释剂稀释，稀释剂含量为20%（重量比）。把稀释后的胶结液注入到填砂管中把催化剂溶液驱走。前六个填砂管，稀释剂用的是酯。第七个填砂管用的是甲基异丁酮。把七个填砂管放到温度为 204.4°C 的恒温炉上，经过一晚上，结果如下：

^{*} 糠醇树脂：指糠醇齐聚物 $(\text{C}_6\text{H}_9\text{OCH}_2\text{O})_n\text{H}$ ，这种树脂价格低廉，在酸式盐催化剂作用下能自动发生聚合反应，生成热固性树脂。这种热固性树脂耐高温、抗腐蚀。