

# 高 温 井 固 砂 技 术

R.H.Friedman, B.W.Surles  
D.E.Kieke, Texco Inc.

金静芷 译  
王鸿勋 校

## 摘 要

已完成一项适用于井底温度为700°F (371.1°C) 的固砂系统的研究。在发展此项技术中有两项改进。其一是在砂粒上吸附了一定量的催化剂，因此仅在砂粒面上或紧挨砂粒处产生胶结，从而形成高渗透率的胶结物。其二是尽可能地避免了水的有害影响，使反应进行完全。胶结用的树脂是极粘的糠醇衍生物，需经稀释后才能注入。用来降低粘度的稀释剂是可水解的酯。经稀释后粘度仍比水高得多的液体驱替出存在于空隙内的大部分水。当催化胶结时，由聚合反应生成的水由于它与稀释剂反应而被除掉（由于酯的水解）。使用高分子量聚合物所固结的地层能较好地抗拒蒸汽驱中生产井所遇到的高温。曾对此项技术做了修改，以便也能够用于低温井。由于采用了催化的方法，保证了这种用于固结地层的配制液具有长的储存寿命。

## 一、引 言

关于砂子的胶结，主要考虑两点。一是铺置。粘合的薄膜必须围绕砂子颗粒周围，在这种情况下实现所希望的胶结，同时对流体的流动产生的妨碍最小。二是胶结强度。这在高温情况下特别重要，因为目的是设计蒸汽驱开采井的固砂方法，在注蒸汽阶段此处温度可达700°F (371.1°C)。胶结物必须能承受井液的温度和腐蚀这两种影响。

## 二、理 论

通常，地层砂胶结是将一种能聚合的树脂注入砂层中，以便在发生聚合反应前有足够的时问完成替置。采用后冲洗，目的是清洗空隙从而保持渗透率。此施工程序有明显的缺点，即经过一段延迟时间后，就发生聚合反应，如设备发生故障，就可造成事故，并引起聚合的物质堵塞油管。

在本文介绍的新方法中，使用的树脂是粘性糠醇衍生物，当用酸催化时发生聚合。选择的催化剂是带有高电荷密度阳离子的酸式盐，以便优先吸附在岩石上。注入树脂前，先将此种盐溶液注到岩石中，精确地将催化剂替置在希望发生聚合作用的地方，也就是紧紧挨在砂子颗粒处。产生的聚合物膜的厚度，取决于温度和砂粒上催化剂的吸附点数目。较高的温度或者岩石上存在较大量的吸附点，都会使催化剂的浓度达到足以在离岩石表面较远的地方发

生聚合反应，从而比在较少的吸附点或较低温度的情况下形成的膜要厚。另一方面，储层温度很低时，即使砂上吸附了催化剂，聚合反应也必须另外活化。

使用两种方法来保证恰当的催化剂量，以便在砂粒上产生适当厚度的聚合物薄膜。Kern河油田的固砂试验是采用大量催化剂的例子。结果使注入的催化剂盐造成的聚合物膜太厚，并且渗透率太低。这种情况的解决办法是使用两种吸附阳离子的混合物，其中一种将催化聚合反应，而另一种则不起催化作用。改变催化剂与非催化剂的比例量来控制砂粒上的催化剂量，以达到希望的用量。较好的无催化作用的吸收剂是氯化镁。

温度低可用较强的催化剂或加长反应时间来补偿。这两种办法都有明显的技术上和实际需要上的限制。采用的第一种催化剂是 $ZnCl_2$ 。氯化锌在溶液中的pH值约为4，对井底温度超过 $300^{\circ}F$ ( $148.9^{\circ}C$ )的井是十分适合的，但低于此温度，则聚合反应所需的时间太长。在蒸汽开采的井中，一般超过此温度；但由于固砂作业注入液体而降低了温度。井将随着时间重新被加热，但仅靠传热，升温相当慢。二氯化氧锆是一种较强的酸，适用于温度降低到约 $170^{\circ}F$ ( $76.67^{\circ}C$ )的井。它比氯化锌贵得多，但对本方法所用的量来说，其差价就不存在经济意义了。

温度很低的井，就是说，温度在 $140^{\circ}F$ ( $60^{\circ}C$ )的情况下，在适当的时间内仍然可以完成反应。采用的方法是预先混合部分酸性催化剂。所用的量不足以在 $200^{\circ}F$ ( $93.3^{\circ}C$ )时发生反应，但在活化的树脂和吸附了催化剂的砂粒间的界面处却足以在 $140^{\circ}F$ ( $60^{\circ}C$ )时发生反应。预先部分混合的树脂可在工厂、船运中和井场储存时进行制备，不会发生聚合反应（最适合预先混合的催化剂是氯醋酸）。

固砂中的第二个大问题，即造成的固砂强度，当胶结砂层必须抗增高的温度时，显得特别重要。在通常操作过程中，蒸汽开采井的井温约为 $300^{\circ}F$ ( $148.9^{\circ}C$ )，有时用蒸汽处理生产井，可使温度高达 $700^{\circ}F$ ( $371.1^{\circ}C$ )。由于每增加聚合物链所发生的缩聚反应都产生一个水分子，因此在有大量水的环境中进行这种反应，造成短而且必然是弱的聚合物链。为了尽可能接近理想的单微粒固结条件，必须使反应避免水的有害影响。为此用两种方法达到。第一，采用高粘的糠醇衍生物，而不用较低粘度的衍生物。高粘度有助于驱替水。使用的材料是Q.O.化工厂生产的Quacorr 1300。这种化学剂极粘，必须稀释才可能泵送。第二，选用醋酸丁酯作为稀释剂，它还有另外的更重要的作用，即在适中的温度下，这种酯水解生成丁醇和醋酸。此产品无关紧要；有关系的是在水解反应中需用水。这样，酯就成为驱使聚合反应完成的一种手段。

### 三、试验工作

#### 1. Ottawa砂的试验情况

将24—32筛目（筛孔约为0.6毫米）的Ottawa砂子充填在七个铸铁管短节中[直径 $1\frac{1}{2}$ 英寸(3.81厘米)，长6英寸(15.24厘米)]，用装有可通过流体的镶嵌口的不锈钢管子堵头紧闭。对每个填砂柱进行抽空，然后饱和以3%的盐水。再用8%的 $ZnCl_2$ 溶液或用克分子当量的 $FeCl_3$ 溶液过量驱替盐水。再用Quacorr 1300稀释溶液(20%重量稀释剂)过量驱替上述注入液。头六个填砂柱中的稀释剂是酯，第七个中的稀释剂是甲基异丁基酮。然后将管

子短节置于恒温槽中，在400°F (204.4°C) 温度下放过夜。试验结果列于表1。

试验3和试验5说明 $\text{FeCl}_3$ 作催化剂不能令人满意。试验7说明酯是获得良好胶结所必需的。试验2表明，如酯水解成的酸，其酸度足以催化聚合反应，则只在砂粒表面催化的优点可能会丧失。由于聚合的全部树脂代替了只在靠近砂粒处聚合的树脂，渗透率降低。

进行了试验6后，将1个孔隙体积的1当量浓度的碱液注入已胶结的填砂柱中。然后把这些设备改成密闭环路的组成部分。当管子留在恒温槽中时，把油泵送通过恒温槽内部的铜盘管，再通过管子回到油浴中。恒温槽保持400°F (204.4°C) 的温度一周。然后将温度升高到700°F (371.1°C)，并使蒸汽流过环路。经过总共21天后，将管子从恒温槽中取出，冷却，去掉管子堵头，发现砂子依然胶结坚实。

## 2. Kern河砂试验情况

Kern河储层砂代替Ottawa砂，采用表1中试验6所用的固结程序试验。管子中只有大约2英寸产生胶结，并且此胶结几乎是不渗透的。产生这种结果显然是由于Kern河储层砂吸收的催化剂较Ottawa砂要多。打算用降低浓度的办法来纠正这种现象是无用的，因为最接近入口处的各吸附点将吸收催化剂到各点饱和为止，其结果与不降低浓度的情况一样。

选用的解决办法的机理是注入盐类混合物：一种盐是催化剂盐；另一种盐含有同样可能会吸附的阳离子，但不起催化作用。使用此方法可在任何希望的程度下保持催化剂的表面浓度。挑选氯化镁作非催化剂，对Kern河储层砂选用的溶液的克分子比是镁和锌分别为2:1。由混合盐催化剂形成的固结岩心几乎完全保留了原始渗透率。如1中所说明的，它可经受住蒸汽驱，没有发生任何伤害。

## 3. 注蒸汽井固砂

如论述的那样，在温度300°F (148.9°C) 易实现胶结，此温度对大部分注蒸汽井可能是足够的。大大低于此温度的结果是不切实际的缓慢固结。注入固砂用的液体使温度降低到300°F (148.9°C) 以下，并且靠热传导重新升温是相当慢的。因此，必须在低于300°F (148.9°C) 的温度下实现胶结。

用Ventura Avenue油田的储层砂进行了管子短节固砂试验。在这些试验中两个试验采用8%氯化锌溶液作为催化剂，其他三个用 $13\% \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (二氯化氧锆)作催化剂。三个孔隙体积的氧锆盐与两个孔隙体积的锌盐之间必须达到克分子平衡。在催化剂溶液后面，在注入树脂之前，注入一个孔隙体积的水。然后把管子短节在恒温槽中加热一夜。锌催化树脂发生胶结是在300°F (148.9°C) 下，而不是在250°F (121.1°C) 下。

锆是在250°F (121.1°C) 和200°F (93.3°C) 下，而不是在150°F (65.6°C) 下，催化树脂胶结。随后的试验工作表明，可以在比48小时关井时间造成的温度下限还约低25°F (14°C)的情况下使用任何一种催化剂。事实上，氧锆盐溶液在所有温度下都已替代了锌。混合物与镁的比例，仍按以前根据砂子性质按经验确定。

## 4. 低温井固砂

对蒸汽驱生产井进行了成功的现场试验后，公司业务部门要求改进这一方法，以便能在不用蒸汽的一些井中使用。用二氯化氧锆已经达到了用强吸附催化剂能够达到的低温极限，

即约 175°F (79.4°C)。为降低固砂温度而采用的解决办法是预先部分混合催化剂。这种办法的要求是，在树脂-酯混合物中溶入一定量的酸，保证在 200°F (93.3°C) 下可以将混合物储存长时间而不会发生聚合反应，而此混合物可以在已吸附有二氯化氧锆的砂子表面上在 140°F (60°C) 下发生胶结。第一项要求允许在工厂制备混合物，继之船运和储存。当然，预先混合的酸在 Quacorr/醋酸丁酯 (80:20 重量比) 混合物中必须是可溶的。挑选醋酸丁酯作为精选酯，是因为它易于水解，并具有足以保证安全储存和使用的高闪点。

涉及到的技术是将酸溶解在醋酸丁酯中，并混合到 Quacorr 1300 中。氯醋酸符合溶解度和酸强度的标准。管子短节试验表明，当温度保持 140°F (60°C) 时，1% 氯醋酸混合物提供的固结强度高，而在同样时间内，0.5% 溶液提供的固结强度弱。此 1% 溶液可以在 200°F (93.3°C) 的恒温槽中放置数周而不会聚合。选择 200°F (93.3°C) 作为温度标准所设想的根据是，如果在 200°F (93.3°C) 下在某种合理的时间范围内能保持稳定，则在船运和储存期间，在可能达到的任何温度下，就允许把保存时间延长好多倍。

表 1

试验号	催化剂	稀释剂	固结情况	渗透性
1	ZnCl <sub>2</sub>	醋酸丙酯	固结	好
2	ZnCl <sub>2</sub>	氯醋酸乙酯	固结	无
3	FeCl <sub>3</sub>	醋酸丙酯	未固结	好
4	ZnCl <sub>2</sub>	醋酸丙酯	固结	好
5	FeCl <sub>3</sub>	醋酸乙酯	未固结	好
6	ZnCl <sub>2</sub>	醋酸乙酯	固结	好
7	ZnCl <sub>2</sub>	甲基异丁基甲酮	未固结	好

#### 四、结 论

- 已研究出可抗井液温度最高达 700°F (371.1°C) 的固砂系统。
- 采用吸附催化剂和非催化剂的盐溶液作预冲洗液，可使固结达到最优化，使高强度和高渗透率间的关系达到最佳。
- 应用能水解的酯作为能缩聚的树脂的稀释剂，可使聚合反应进到高级完成阶段。
- 温度低到 140°F (60°C) 时，用预先部分混合酸催化剂的工艺来实现固结。
- 此方法已在现场试验成功。

#### 参 考 文 献

- A sand consolidation has been developed which will withstand wellbore fluid up to 700°F (371.1°C).
- By using a solution of adsorbing catalyst/non-catalyst salt as a preflush, the consolidation can be made to attain the optimum, the best compromise between high strength and high permeability.
- By using a hydrolyzable ester as diluent for the condensation polymerizable resin, the polymerization reaction can be carried to a high degree of completion.
- The consolidation may be carried out at temperatures as low as 140°F (60°C) by the technique of partial premixing of an acid catalyst.
- The method has been successfully field tested.