

# 页岩气开采压裂液技术进展

李元灵<sup>1</sup>, 杨甘生<sup>1</sup>, 朱朝发<sup>1,2</sup>, 杨海雨<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学(北京)国土资源部深部地质钻探技术重点实验室, 北京 100083; 2. 武警黄金第四支队, 辽宁 辽阳 111000)

**摘要:**页岩气是一种分布广泛且储量丰富的非常规能源,但由于其储层具有孔隙度小及渗透率低等特性,一直以来页岩气未得到大规模开采。直到近20年,页岩气开采技术才得到飞速发展,这主要得益于水力压裂技术的进步。压裂液是水力压裂的重要组成部分,其性能的优劣直接影响水力压裂施工的成败。通过调研国内外文献,结合国内外压裂液技术的发展历程,分析了页岩气开采中几种常用压裂液的优点、适应性及存在的问题,综述了两类新型的无水压裂技术。结合我国页岩气储层的特殊性,提出了适于我国页岩气开采的压裂液技术发展的建议,并特别强调了在页岩气开发初期重视环保的重要性。

**关键词:**页岩气;水力压裂技术;压裂液;无水压裂

**中图分类号:**TE357.1<sup>+</sup>2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2014)10-0013-04

**Development of the Fracturing Fluid Applied in Shale Gas Extraction/LI Yuan-ling<sup>1</sup>, YANG Gan-sheng<sup>1</sup>, ZHU Chao-fa<sup>1,2</sup>, YANG Hai-yu<sup>1</sup>** (1. Key Laboratory on Deep Geodrilling Technology of the Ministry of Land and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. No. 4 Detachment of the Gold Army, CAPF, Liaoyang Liaoning 111000, China)

**Abstract:** As an unconventional energy, shale gas is widely distributed with abundant reserves. However, because of the low porosity and low permeability in reservoir, shale gas has not been large-scale extracted. Until the past 20 years, shale gas mining technology is developing rapidly, which is mainly due to the progress of hydraulic fracturing technology. Fracturing fluid is an important part of the hydraulic fracture treatment and its performance directly affects the success of hydraulic fracturing. Based on the investigation of domestic and abroad literatures, combining with the developing course of fracturing fluid technology in China, the advantages, adaptability and existing problems of several commonly used fracturing fluids in shale gas exploitation are analyzed, and 2 new anhydrous fracturing technologies are summarized. Combined with the particularity of the shale gas reservoir and fracturing technology development status in China, suggestions suitable for China's shale gas fracturing fluid technology development are put forward and the importance of paying attention to environmental protection in the preliminary stage of shale gas is emphasized.

**Key words:** shale gas; hydraulic fracture treatment; fracturing fluid; anhydrous fracturing

页岩气储量丰富,分布广泛。最早对页岩气的开采可追溯至19世纪初,但由于页岩基质渗透率很低,要提高其产气量并进行大规模开采难度很大,因此页岩气一直未受到重视<sup>[1]</sup>。近20年来,美国水力压裂技术的发展使得其成功对页岩气进行了工业开采,掀起了一场页岩气革命,也使得世界范围内兴起了研究页岩气的热潮。美国页岩气产量的快速增加,主要得益于水力压裂技术的发展。而压裂液可谓是水力压裂的“血液”,在水力压裂中占有相当重要的地位。然而,现阶段我国的页岩气开采技术尚不成熟,且国内的页岩气储层整体较美国页岩气储层具有经历的构造运动复杂、埋藏较深、保存条件差等特性<sup>[2]</sup>,对压裂技术要求更高,对压裂液要求也更为严格。故目前需进一步开展压裂液的研究,以

满足我国页岩气进行大规模工业化开采的要求。

## 1 压裂液技术发展历程

采用流体压裂储层最早可追溯至19世纪60年代,当时使用液态硝化甘油对深度较浅、地层坚硬的油井进行压裂施工,以使储层产生裂缝,增加产量。1935年,Grebe和Stoesser首次对水力压裂进行观察和描述,主要是向碳酸盐储层注入酸液来提高产量。而到1952年以前,炼制过的石油和原油因具有粘度低、压裂压力损失小等特性在压裂施工中得到广泛应用。1953年,水因具有廉价、易得等优点,开始替代油作为压裂液基液并得到迅速发展。而后,为增加压裂液的粘度、改善其流变性,大量的交联剂被研制出来。而酸性流体能溶蚀碳酸盐储层产生裂缝的

收稿日期:2014-03-19

基金项目:国土资源部深部地质钻探技术重点实验室开放基金(519002310052)资助

作者简介:李元灵(1990-),男(汉族),湖南人,中国地质大学(北京)在读硕士研究生,地质工程专业,主要从事非常规天然气地质勘探及开发研究工作,北京市海淀区学院路29号,learn24@163.com。

思想也被保留下来,发展成酸基压裂液体系。另外,表面活性剂因能和地层流体降低乳化被添加到压裂液内。之后,加入泡沫剂、酒精等一些新的措施也使得压裂液体系更为丰富。1981年,美国第一口页岩气井压裂成功,验证了应用水力压裂技术开发页岩气的可行性。80年代初期,页岩气开采大多采用常规羟丙基瓜胶压裂液,也试验过氮气泡沫压裂技术。1995年以前,美国 Barnett 页岩气开采广泛使用大型凝胶压裂,施工费用较高,且对储层有一定伤害。1997年, Mitchell 能源公司首次将清水压裂应用在 Barnett 页岩的开发中。清水压裂不但使压裂费用较大型水力压裂减少了 65%,而且使页岩气最终采收率提高了 20%。现阶段,国内外广泛采用减阻水压裂结合水平井分段压裂技术来改造页岩气储层,提高页岩气产量。

## 2 压裂液技术现状

压裂液的作用是破裂地层形成一定几何尺寸的裂缝,并携带支撑剂进入预定的裂缝位置,保证裂缝具有足够的导流能力。这就要求压裂液具有悬砂能力强、摩阻低、滤失少、稳定性好、配伍性好等性能。

为满足上述要求,在技术发展的不同历史时期,出现了各种类型的压裂液。根据其配制材料及特性可分为水基压裂液、油基压裂液、乳化压裂液、泡沫压裂液、清洁压裂液等。而在美国的页岩气开采过程中,主要采用的有泡沫压裂液、冻胶压裂液和滑溜水压裂液。另外值得一提的是,近来出现了几种新型的无水压裂技术,有望能协调水力压裂技术与环境之间的矛盾,使得压裂液得到进一步发展。

### 2.1 泡沫压裂液

泡沫压裂液是在常规植物胶压裂液基础上加入发泡剂,混拌高压  $N_2$  或  $CO_2$  等形成的低伤害压裂液。1970年,美国的 Mitchell 首次研究了泡沫流体的流变特性;1983年, Hirasaki G J. 等人研究了多孔介质中泡沫流体的毛细管滑流粘滞性机理, Grundmann S R 对泡沫压裂液的起泡剂进行了研究, Watkins E K 等研究开发出了一种新的交联泡沫压裂液体系。泡沫压裂液在新型添加剂、压裂液新体系及其作用机理等方面的研究均取得了进步。之后,泡沫压裂液发展迅速,其发展历程见表 1。国内到 80 年代后期才出现对泡沫压裂液的研究和应用。

泡沫压裂液中的气液比一般为 65% ~ 85%,

表 1 国外泡沫压裂液发展历程

年代	成分	携砂能力/( $kg \cdot m^{-3}$ )	特点
70年代	盐水、酸类、甲醇、原油、 $N_2$ 和起泡剂	120 ~ 240	稳定性差、寿命短,适于浅井小规模施工
80年代	盐水、起泡剂、聚合物(植物胶)、稳泡剂和 $N_2$ (或 $CO_2$ )	480 ~ 600	适合各类油气井压裂施工
80 ~ 90年代	盐水、起泡剂、聚合物、交联剂、 $N_2$ (或 $CO_2$ )	600	适合高温深井压裂
90年代后	盐水、起泡剂、聚合物、交联剂、 $N_2$ (或 $CO_2$ )	1440	抗温耐剪切性更好、气泡寿命更长、粘度更大、携砂能力更强

气液比低于 65% 泡沫压裂液的粘度偏低,高于 92% 则泡沫不稳定。泡沫压裂液的粘度随泡沫的干度(气相所占体积百分数)增加而增加,而温度对其性能影响较小。由于压裂液中液相比例较小,因此能降低压裂过程中液相在地层中的滤失量,对储层的伤害减小。泡沫压裂液摩阻较小,比水的摩阻要低 40% ~ 66%。另外,我国西部部分页岩气藏的开采面临着缺水的问题,泡沫压裂液因其具有耗水相对少、拥有足够的造缝能力、低摩阻和易反排等特点,可以考虑作为解决缺水问题的途径之一,但其有使用深度的局限性<sup>[3]</sup>(一般小于 1524 m)。然而,由于泡沫压裂液是气液混合物,井筒内的液柱压力小,压力过程中需要较高的注入压力。

目前,国内对于泡沫压裂液研究分为:非交联泡沫压裂液研究、酸性交联  $CO_2$  泡沫压裂液研究及应用和有机硼(碱性)交联  $N_2$  泡沫压裂液研究及应

用。研究的内容主要包括泡沫质量、温度、压力、剪切速率等因素对泡沫压裂液流变性、摩阻、气泡稳定性等的影响<sup>[4]</sup>。因影响因素较多,作用机理复杂,目前对于泡沫压裂液的认识还不够清晰。现阶段,提高泡沫压裂液耐温抗剪切性和气泡的稳定性、减小  $CO_2$  泡沫压裂液的腐蚀性可降低泡沫压裂液的成本是将其推广到实际应用需解决的重要问题。

### 2.2 冻胶压裂液

冻胶压裂液包括线性胶压裂液和植物胶交联压裂液两种。冻胶压裂技术诞生于 20 世纪 50 年代,当时采用胍胶作为稠化剂来改善压裂液的粘度及流变性。而后又开发了硼交联压裂液,但由于存在携砂性及热稳定性差、管流摩阻高等缺点,其应用受到了限制。到 80 年代,有机钛、锆因具有延迟交联及耐高温等特性,能较好地解决压裂液热稳定性及管流摩阻问题,得到较为广泛的应用。然而,80 年代

末期的大量研究表明,有机金属交联压裂液经剪切降解后粘弹性难以恢复,且对支撑裂缝的导流能力损害极大。而硼交联压裂液因在剪切前后粘弹性变化较小,且具有价廉、清洁、无毒、粘弹性好等优点,因此再次受到关注。到 20 世纪 90 年代,出现了有机硼延迟交联技术,它能控制交联反应速度,使压裂液在射孔层段附近才产生交联,很好地解决了高粘度(以提高压力传导效率和降低流体滤失)与小摩阻(以减小动力消耗)之间的矛盾<sup>[5]</sup>。至 1995 年前,美国页岩气开采广泛使用冻胶压裂技术。冻胶压裂液具有携砂能力强,液体滤失小,容易造缝等优点。但也存在很多问题,如:压裂液粘度高,施工摩阻较高,动力消耗高,泵的负荷大,不利于形成缝网;残渣高,对储层伤害大,裂缝导流能力受影响;且冻胶压裂施工成本较高。目前常见的冻胶压裂液添加剂见表 2。

表 2 添加剂分类

添加剂	分类	常见品种
稠化剂	植物胶及衍生物	瓜胶、田菁等
	纤维素衍生物	羧甲基纤维素钠盐(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC)
	其他生物聚多糖	变性淀粉、微生物多糖等
	工业合成聚合物	聚丙烯酰胺(PAM)、部分水解聚丙烯酰胺(PHPAM)、甲叉基聚丙烯酰胺(MPAM)
交联剂	两性金属(非金属)含氧酸盐	硼酸盐、铝酸盐、铈酸盐和钛酸盐等
	无机盐类两性金属盐	硫酸铝、氯化铬、硫酸铜、氯化锆等
	无机酸脂	钛酸脂、锆酸脂
	醛类	甲醛、乙醛、乙二醛等
破胶剂	生物酶	淀粉酶、纤维素酶、胰酶、蛋白酶
	氧化破胶剂	过硫酸盐、过硫酸钾、高锰酸钾(钠)等
	有机弱酸	甲酸甲酯、乙酸乙酯、磷酸三乙酯等
	油基压裂液破胶剂	碳酸铵盐、氧化钙、氨水溶液

### 2.3 滑溜水压裂液

滑溜水是一种水基压裂液,主要由清水及各种添加剂(降阻剂、表面活性剂、杀菌剂、酸等)组成,其中水占总体积的 99%。虽然添加剂加量较小,却直接决定着压裂液的性能。在实际应用中,应根据压裂施工的储层特性及实验来确定滑溜水压裂液的配方。在选择压裂液添加剂时,要考虑泵速及压力、粘土含量、硅质和有机质碎屑的生成潜力、微生物活动以及压裂液返排等因素<sup>[6]</sup>。迄今为止,国内已开展了滑溜水压裂液的研究并进行了多次滑溜水压裂施工<sup>[7]</sup>。在方深 1 井页岩气藏现场压裂中,先采用少量盐酸进行预处理,以确保射孔清洁和破裂压力较低;再根据储层特性及室内实验,确定了滑溜水配

方,进行压裂施工;最后阶段采用线性胶压裂液携砂<sup>[8]</sup>。最终,方深 1 井获得了较好的压裂效果。

滑溜水压裂主要适用于水敏性小、储层天然裂缝较发育、脆性较高的地层。较之于常规冻胶压裂它摩阻低,能在高排量下大量泵入,形成更深、更为复杂的裂缝网络,获得更大的改造储层体积,压裂效果更好;残渣少,对储层伤害小;易返排,易回收,环境污染小;成本低,相对常规冻胶压裂可以节约成本 40%~60%。因此,滑溜水压裂已成为美国页岩气井最主要的增产措施。然而,目前也还存在一些不足亟待解决,如由于粘度较低而导致携砂能力较差;压裂时形成的缝网宽度较窄;要求泵注排量高;效率低、用量大等。

### 2.4 无水压裂

常规水力压裂技术所引起的环境问题日益受到公众关注。常规压裂液需要消耗大量水资源,只有很少返排到地面被安全地处理,高达 80% 的压裂液留在储层中,可能造成地下水污染。国内水力压裂技术的应用不仅存在环境问题,而且我国西部的页岩气藏多分布在缺水地区,这对目前国外广泛运用的减阻水压裂来说是个难题。为解决上述问题,国内外出现了新型的无水压裂技术,主要包括 LPG 交联冻胶压裂、纯液态丙烷压裂和超临界 CO<sub>2</sub> 流体压裂技术。

LPG(Liquefied Petroleum Gas)交联冻胶压裂液最先由加拿大 GasFrac 公司研制成功,并于 2009 年将其应用在加拿大的 McCully 气田。研究表明,采用 LPG 压裂技术后,获得的有效平均半缝长是水基压裂液的 2 倍,两周内丙烷回收率 100%,初始产量是水力压裂的 2 倍,预计增产效果可以持续 10 年<sup>[9]</sup>。无水 LPG 凝胶压裂液相比于水基压裂液,具有以下优势:(1)密度低、粘度低、表面张力低,能与储层中的烃类物质相融合,不会形成水封;(2)在压裂施工后 LPG 会因为高温和高压而汽化,在形成的缝隙中只留下支撑剂,无压裂液残留物,使得裂缝长期具有良好的导流能力;(3)压裂后可与天然气一起被抽回地面,其回收率近 100%,且进行分离后可得到循环利用;(4)LPG 凝胶压裂基本不需要水,能极大地缓解对环境和水资源的压力,同时也省去了处理压裂液废液的成本。但目前 LPG 凝胶压裂技术也还存在一些问题:一是其成本比常规的水基压裂液高,二是目前该技术尚不够成熟,且存在一定的安全隐患。

利用纯液态丙烷进行压裂最先由美国 eCORP

Stimulation Technologies 公司在美国 Eagle Ford 页岩区块进行试验,于 2012 年 12 月底完成,并最终宣布在 5950 ft (1813.56 m) 的安全压裂改造中获得成功。该试验不同于水基压裂液或 LPG 凝胶压裂法,其施工过程中未用到任何种类的添加剂。由于丙烷本身源自石油和天然气储层,因此可最大程度减少对油气层的破坏,同时也无需耗费水资源,最大程度保护环境,且减少废液处理这一环节可降低施工成本。

超临界 CO<sub>2</sub> 流体进行储层改造由沈忠厚院士于 2011 年提出,同时其构想了集钻井、完井、增产、采气及 CO<sub>2</sub> 埋存为一体的页岩气开采技术体系<sup>[10]</sup>。利用超临界 CO<sub>2</sub> 流体对储层进行压裂改造具有诸多优点:(1) 其具有低粘、较大的扩散系数、零表面张力等特性,能使储层产生更多微小裂缝,且易于进入储层孔隙,顶替出游离的页岩气;(2) CO<sub>2</sub> 分子与页岩的吸附能力较 CH<sub>4</sub> 分子更强,能置换出页岩中吸附态的 CH<sub>4</sub> 分子,使之转变为游离态,易于产出;(3) 超临界 CO<sub>2</sub> 流体不含水,不会使页岩层产生粘土膨胀、水锁效应,对储层伤害小;(4) 压裂后的 CO<sub>2</sub> 因与页岩间较强的吸附力被束缚在储层中,而页岩气储层渗透率极低,被束缚的 CO<sub>2</sub> 很难逸出,可实现温室气体 CO<sub>2</sub> 的永久埋存。但目前利用超临界 CO<sub>2</sub> 开发非常规油气资源仍处在探索阶段,存在的一些难题有待解决。首先,超临界 CO<sub>2</sub> 易于流动,在压裂过程中滤失快,需要较大排量才能压开储层。其次,超临界 CO<sub>2</sub> 粘度较低,携带支撑剂运移较困难。另外,目前 CO<sub>2</sub> 运输成本较高,这也是需要解决的问题。

### 3 返排液处理

在页岩气开采的历史上,处理返排液最初采用的是深孔灌注法,即将未经处理的废弃的压裂液通过深井直接灌注到地下封存<sup>[11]</sup>。然而从长远来看,这是一种不可取的方法,压裂液可能通过渗透作用或其它偶然因素污染地下水体。近来,有国外学者提出利用正向渗透技术处理废弃的压裂液<sup>[12]</sup>,即通过渗透膜过滤和净化压裂废液,这是一种较为可靠且彻底的处理方法,但成本相对较高。虽然国内外也已提出了多种无水压裂,有望较好地解决水资源耗费和环境问题,但目前均还处在实验研究阶段,尚未得到推广。目前国内外页岩气开采绝大多数仍采用的是水基压裂液,这其中返排的压裂液对环境是个很大的威胁。特别是我国目前还处在页岩气勘探开采初期,应加强返排压裂液的处理技术研究,力求

在国内大规模开采页岩气之前研制出整套压裂液废液处理或回收技术,避免只谋求发展,不顾及环境。

### 4 结语

通过整理国内外水力压裂技术中压裂液的发展历程及现状,分类阐述了页岩气开采中常用的几种压裂液类型,如泡沫压裂液、冻胶压裂液、滑溜水压裂液等,分析了各自的优势、适用范围、目前存在的问题和研究现状及未来发展的方向。同时介绍了 LPG 交联冻胶、纯液态丙烷压裂和超临界 CO<sub>2</sub> 流体储层改造几种新型的无水压裂技术,分析了其作用特点及优缺点。

目前国内页岩气勘探开发可采用滑溜水与冻胶相结合的压裂液体系,能使其互补不足,得到较为理想的压裂效果,但对滑溜水压裂液的成缝机理及性能改善需做进一步研究。而泡沫压裂液应用在埋深相对较浅或缺水的页岩气井中独具优势,是扩大开采页岩气范围的一个研究和应用的方向。无水压裂(特别是超临界 CO<sub>2</sub> 储层改造技术)有望解决水基压裂所存在的水资源耗费大及环境污染等问题,使页岩气开采更为环保、高效。

### 参考文献:

- [1] M. Y. Soliman, Johan Daal, Loyd East. Fracturing unconventional formations to enhance productivity[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012, (8): 52-67.
- [2] 聂海宽,何发岐,包书景. 中国页岩气地质特殊性及其勘探对策[J]. 天然气工业, 2011, 31(11): 111-116.
- [3] Wheeler RS. A study of high-quality foamed fracturing fluid properties[J]. Society of Petroleum Engineers, 2010, (3): 2096-2113.
- [4] 谭明文,何兴贵,张绍彬,等. 泡沫压裂液研究进展[J]. 钻采工艺, 2008, (5): 129-132.
- [5] 关中原. 稠交联水基冻胶压裂液的研究发展现状[J]. 西安石油学院学报, 1971, 12(1): 53-56.
- [6] 唐颖,张金川,张琴,等. 页岩气井水力压裂技术及其应用分析[J]. 天然气工业, 2010(10): 33-8.
- [7] 陈鹏飞,刘友权,邓素芬,等. 页岩气体积压裂滑溜水的应用研究[J]. 石油与天然气化工, 2013, (3).
- [8] 刘红磊,熊炜,高应运,等. 方深 1 井页岩气藏特大型压裂技术[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(3): 46-52.
- [9] Li Q, Chen M, Jin Y, et al. Application of New Fracturing Technologies in Shale Gas Development[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2012, 19(6): 1-7.
- [10] 王海柱,沈忠厚,李根生. 超临界 CO<sub>2</sub> 开发页岩气技术[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(3): 30-34.
- [11] Gregory KB VR, Dzombak DA. Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing[J]. ELEMENTS, 2011, (7): 181-186.
- [12] Hickenbottom KL, Hancock NT, Hutchings NR, et al. Forward osmosis treatment of drilling mud and fracturing wastewater from oil and gas operations[J]. Desalination, 2013, (312): 60-66.