

酶技术在压裂酸化中的应用研究

杨冠科

中国石油集团长城钻探工程公司工程技术研究院, 辽宁 盘锦 124010

摘要:压裂酸化是油气田增产的重要措施,但常规压裂酸化压裂液破胶不彻底,残渣对地层伤害很大,压裂液的环境友好性差且酸化的施工可控性差,因此常规压裂酸化的改造效果不理想。酶技术作为一种无毒无害、对环境友好的新型技术,越来越多地应用在各类油气井的压裂酸化施工中。论述了近年来酶技术在油气田压裂酸化施工中的应用,包括酶作为破胶剂、杀菌剂、酸化剂在压裂酸化施工中的应用实例,并介绍了酶转向压裂技术的作用机理,对酶技术在压裂酸化领域的发展进行了展望。

关键词:压裂;酸化;酶技术

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2013.05.013

0 前言

现今国内外很多油气田已进入了开发中后期,开采难度日益增加。同时,不易开采的非常规油气(如页岩气、煤层气等)在世界油气新增储量和产量中所占的比例也越来越大^[1-2]。而压裂酸化增产技术正是解决以上两个难题的主要手段,故该技术日渐被各国石油工程从业者所重视。

压裂酸化施工过程中经常遇到诸如因植物胶压裂液破胶不彻底造成的堵塞导油气裂缝,杀菌剂、酸化剂等对施工人员身体危害大,酸化液对施工管柱腐蚀严重等问题。近年来,石油科研工作者尝试采用无毒无害、环保高效的酶技术解决上述问题,并取得了一定成效。

1 酶技术在压裂中的应用

1.1 酶破胶剂技术

在目前的压裂施工中,由于化学破胶剂性能的限制,即使压裂液彻底破胶,压裂液残渣伤害问题依然存在。压裂液破胶后虽然可使返排液的黏度下降,但破胶后产生的不溶性聚合物中的降解产物从破胶液中析出,会降低支撑裂缝及压裂层的渗透率^[3-4]。

国内常用的压裂液是以胍胶为代表的植物胶类压

裂液。胍胶来自一年生草本植物瓜尔豆的内胚乳,其水溶性部分主要是由主链(β -1,4-糖苷键连接的D-甘露吡喃糖)及支链(α -1,6-糖苷键连接的D-半乳吡喃糖)组成的长链中性非离子型多邻位顺式羟基的聚糖(见图1)。压裂施工中主要使用的破胶剂为过硫酸铵类氧化型破胶剂,其价格低廉,现场应用方便。但过硫酸铵类氧化型破胶剂在使用时也存在一些缺点,如破胶时间短,无持续破胶能力;糖苷键的氧化断裂具有随机性,胍胶无法完全降解,相对分子质量大于 2.0×10^6 的聚合物(约占20%)基本上不降解^[5];当地层温度低于50℃时反应很慢,必须添加激活剂才能顺利破胶。

随着生物技术的发展进步,经基因重组或自然筛选的酶破胶剂开始进入压裂施工领域。酶破胶剂环保高效且无过硫酸铵类氧化型破胶剂的上述缺点,因此得到了越来越多的重视与青睐。绝大多数酶破胶剂均含有 β -D-甘露聚糖内切酶和 α -D-半乳糖苷酶,可分别使胍胶半乳甘露聚糖中甘露糖主链的 β -1,4-糖苷键和主链连接半乳糖取代基的 α -1,6-糖苷键发生水解断裂,将胍胶聚合物半乳甘露聚糖分解为非还原性的水溶性单糖和二糖,使其易于返排,从而大大减少聚合物对地层的损害。胍胶结构及酶破胶剂水解位点见图1^[6]。

收稿日期:2013-04-21

基金项目:中国石油长城钻探工程公司科技项目“大港油田合作区块实现经济有效开发关键技术研究”(2013B13-3)

作者简介:杨冠科(1984-),男,辽宁盘锦人,工程师,硕士,主要从事压裂酸化工艺设计与压裂酸化液配方研发工作。

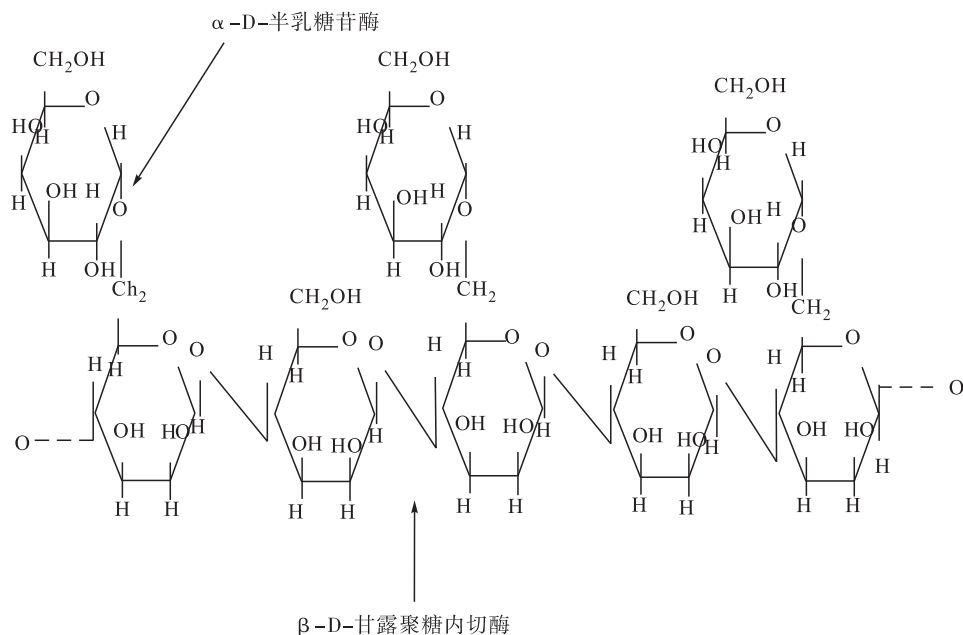


图 1 胍胶结构及酶破胶剂水解位点

近年来,国内外常见的酶破胶剂多为复合特异性酶破胶剂体系,可用于胍胶、魔芋胶、胡麻胶、田菁胶、香豆胶等具有 β -1,4-糖苷键植物胶的破胶降黏,能够在 20~120 $^{\circ}\text{C}$ 的地层及 pH 值 4.0~10.5 的植物胶类压裂液体系中使用,酶破胶剂耐盐(KCl、NaCl 等)性佳,体系本身无毒,在室温下性能稳定。

酶破胶技术的压裂施工设计既要考虑酶处理液的化学因素,又要考虑施工因素,以使酶的生化性质与压裂施工工艺相匹配。为清除支撑剂充填层中及可能存在于地层中的未充分破胶的压裂液,并保证酶能充分与压裂液反应,应在前置液阶段便开始将酶随压裂液一同注入井内,一直加至施工完毕。由于酶反应相对缓慢、温和,很难出现在施工未结束前就破胶的现象,故不必考虑会出现因压裂液过早破胶而导致的砂堵。考虑到压裂过程中温度的变化及裂缝的形态,酶量应以楔形加入,以便顺利实现压裂液的彻底破胶返排。

酶破胶技术在国外经过多年发展,已较为成熟,很多压裂井均采用了酶破胶技术。例如,位于美国 New Mexico 州东南的 Grayburg-Jackson 油田,有 381 口生产井,产层是 Grayburg 和 San Andres 地层,深度为 823~1 127 m。Grayburg 地层的平均孔隙度为 7.2%,平均渗透率为 $0.000\ 81\ \mu\text{m}^2$,而 San Andres 地层的平均孔隙度为 7.5%,平均渗透率为 $0.000\ 28\ \mu\text{m}^2$ 。该油田生产井投产时需进行压裂改造才能获得足够产量。经过 5 年的试验与不断改进,该油田最终选择将胍胶特异酶破胶剂与有机硼酸盐高 pH 值交联胍胶压裂液联合使用进行压裂。实际效果证明,采用此体系处理的 61 口井的产量,比使

用过硫酸铵破胶剂压裂处理的 59 口井的产量明显提高,初始产量约提高 75%,90 d 累积产量高出 19%,每米有效厚度的初始产量升高 158%^[7]。此外,对 Oklahoma 州数口油气井进行的试验也表明,用酶破胶剂进行压裂施工的井的初始油气产量比常规处理井的初始油气产量最高多 2 倍以上,18 个月后油气产量最高为常规处理井油气产量的 7.5 倍甚至更高^[8]。

近年来,我国科研工作者也对酶破胶技术展开了系列研究,使该技术在各个油气田得到初步应用。李希明等用筛选出的嗜碱菌、嗜热菌分别所产的半乳甘露聚糖酶复配形成破胶剂,并在鄂尔多斯盆地延长油田 2 口压裂层段井(井温 40~50 $^{\circ}\text{C}$)现场应用压裂液生物破胶酶获得成功,破胶后岩心伤害率为 15%~25%,破胶残渣 7%~8%,现场应用中压裂液的返排率达 72%~75%,返排黏度为 1.8~2.8 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ^[9]。2006~2007 年,国内科研人员在辽河油田 7 口生产井和 5 口探井的压裂施工中进行了酶与过硫酸铵配合破胶的试验,施工成功率 100%,累计增油 5 530 t,增气 $909\times 10^4\ \text{m}^3$,与同区块同层系常规压裂相比多增油 0.5~1 倍^[10]。管保山等在长庆油田鄂尔多斯盆地苏里格气田、西峰油田总共进行了 28 口井次压裂液酶破胶试验,其中气井 8 口,油井 20 口。油井压裂施工中单井最高加砂 50 m^3 。压裂施工顺利,压力平稳,油井压裂后返排液黏度低于 2 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,返排率高于 65%。平均单井试排产量提高 4.0 m^3/d ,投产产量提高 0.53 t/d。气井压裂后均能通过关放排液方式排液,一次喷通,返排破胶液黏度低于 3 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,平均返排率达到 90.2%,与常规试气产量 $2\times 10^4\sim 4\times 10^4\ \text{m}^3$ 压裂层相比,返排程度明显提

高^[11]。

由于煤层温度较低(大多处于 20~60 ℃),常规氧化破胶剂在煤层气压裂过程中常常破胶不彻底。酶破胶技术在低温破胶领域具有优势,故也被应用在煤层气的开采中。梁利等在山西省娄烦县宁武盆地南部斜坡带静游区块的 6 口煤层气试验井进行压裂施工,压裂液为胍胶类压裂液,2008 年 11 月 15 日至 19 日在其中 2 口井的压裂过程中应用酶与过硫酸铵复合破胶。井埋深 966 ~ 1 012 m,单井最高加砂 51.67 m³;压裂施工顺利,压后进行返排液黏度检测,其黏度低于 3 mPa·s,而只使用过硫酸铵破胶的压裂施工井返排液黏度为 4.87 mPa·s。以上 2 口试验井均一次喷通,在储层深度、产气量相当的情况下,采用酶破胶技术的井的压裂返排速度及程度均得到一定改善^[12]。

2011 年子长采油厂开始使用酶破胶技术^[13],并在某一区块的生产井组进行了对比试验,其中采用酶破胶技术的 4 口井取得了良好的效果,累计产液 50 t/d,产油 35 t/d,返排液黏度 5.12 mPa·s。同时对距井 300 m 处的同一层位的生产井组采用过硫酸铵进行破胶,累计产液 32 t/d,产油 19.2 t/d,返排液黏度 11.02 mPa·s。以上数据表明,酶破胶剂比过硫酸铵的增产效果显著。然而酶的生产、使用成本比过硫酸铵的要高,这是影响生物酶广泛使用的一个主要因素。但是从油气层的长远利益来看,使用生物酶破胶更为彻底,对地层的伤害更小,有利于油层长期稳定生产,值得在今后的油气田压裂施工中进一步推广应用。

1.2 酶杀菌剂技术

压裂液中常用的杀菌剂为含有甲醛等有毒物质的可挥发刺激性液体,这些液体的抗菌效果好,但可能会致癌或导致吸入性伤害。为避免此类伤害的发生,可向压裂液中加入经基因重组、克隆表达或其它手段筛选得到的耐酸或耐碱性溶菌酶及纤维素酶,由此对压裂液进行杀菌。其杀菌原理是,通过破坏细菌细胞壁中的 N-乙酰胞壁酸和 N-乙酰氨基葡萄糖之间的 β-1,4-糖苷键,使细胞壁不溶性粘多糖分解成可溶性糖肽,导致细胞壁破裂、内容物逸出,进而使细菌溶解并最终死亡。此类酶对人畜无毒无害,既可杀菌,又可避免人身伤害。

1.3 酶转向压裂技术

转向压裂技术是指应用化学暂堵剂暂堵老缝或已加砂裂缝,使流体在地层中发生转向,从而造出新缝的技术。其原理是,老缝张开后,流体遵循向阻力最小方向流动的原则,转向剂颗粒进入井筒的炮眼,部分进入地层中的裂缝或高渗透层,在炮眼处和高渗透层产生滤饼桥堵,可以形成高于裂缝破裂压力的压差值,使后续压裂液不能进入裂缝和高渗透层,而进入高应力区或新裂

缝层,促使新缝的产生和支撑剂的铺置变化。传统转向剂往往会造成天然裂缝或已有导油气裂缝的永久堵塞,导致 5%~40% 甚至更高比例的裂缝堵塞,对油气层造成不可修复的伤害。酶转向压裂技术所用的暂堵剂可由纤维素及酯类等可生物降解物质构成^[14],与含有特异性纤维素及酯酶的压裂液体系配伍后能起到暂堵老缝、已加砂缝并造新缝的作用。由于酶与暂堵剂的反应需要一定时间,故在压裂过程中暂堵剂不会被降解,待压裂完成后,暂堵剂在酶的作用下才缓慢降解,新老裂缝的导流能力将得到全面恢复。

2 酶技术在酸化中的应用

碳酸盐岩的常规酸化方法为是用质量分数为 15%~28% 的盐酸酸液进行酸化。此种方法的缺陷是酸与碳酸盐岩反应速度快,有效酸蚀作用距离短(一般只有 15 ~ 30 m),酸蚀半径较小(一般只有 1 ~ 2 m),且酸液在施工过程中严重腐蚀施工设备,改造效果差,经济效益低。而目前最新的酶酸化剂耐温 120 ℃,主要由作为中性前体的羟基有机酸酯类和有机酸酯水解酶组成。酯类和酶均对施工设备及管柱无腐蚀性,在酶酸化剂进入地层后,由于此体系产酸过程缓慢,在酸蚀作用前有充足的时间扩散和渗透到油气井深处及储层裂缝中,在酶催化作用下,酯类缓慢分解并释放有机酸。酶催化酯类的作用机理示意图 2。正常情况下,4 ~ 48 h 便可实现深度就地酸化,酸蚀半径可由常规的 1 ~ 2 m 扩展到 3 ~ 6 m,充分提高油气层的渗透性,从而提高油气井产能^[15]。赵静等开发出一种可用于高温(温度高于 90 ℃)碳酸岩储层的新型生物酶与生酸前体复配而成生物控释酸酸化体系,该生物控释酸在模拟地层水中有很好的分散性、稳定性及配伍性,在 20 ~ 110 ℃ 范围内有较好缓蚀效果,20% 控释酸体系在 90 ℃ 以上的高温反应 4 h,产 H⁺ 浓度与 10% HCl 溶液的产 H⁺ 浓度相当,对碳酸钙粉末的溶蚀率可达 96.3%,且其溶蚀作用具有持续性^[16]。

此外,在大多数情况下,酶酸化法使得反应波及范围内的溶液 pH 值可激活多种聚合物降解酶,而这些酶可有效、彻底清除之前钻完井导致的地层伤害。故在酶酸化体系中加入聚合物降解酶,它能在关井的同时溶解碳酸盐岩并降解地层内聚合物^[17]。同时,此酸化工艺还具有低毒性、低腐蚀性特点,有利于施工环境的保护及配液施工人员的健康。

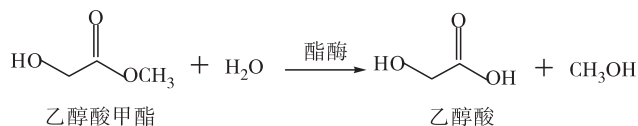


图 2 酶催化酯类的作用机理示意

3 问题和展望

使用酶制剂解决压裂酸化过程中的问题是一种新兴技术手段,此技术在国外已得到广泛应用,但在国内尚不成熟。与其他化学制剂相比,酶制剂具有特异性强、环保、作用效力持久等优势,但也存在着一些不足。因此,今后在国内的压裂酸化施工过程中应用酶技术时,还需注意以下三点。

a)酶的本质是蛋白质,即使是经过目的性基因重组的微生物所产生的极端酶,依旧具有蛋白质的特性,无法耐强酸、强碱、超高温及超高压。一旦外界环境达到其变性条件,酶的功能基团就会丧失活性。因此,要根据压裂酸化井的具体温度、压力及压裂液体系的pH值来选择相匹配的酶制剂和相适应的酶活力保护措施(如对酶制剂进行胶囊化等),并配合合理的施工工艺,方能达到理想的压裂酸化效果。

b)国内石油公司内从事压裂酸化的科研人员中既懂酶技术又懂压裂酸化技术的人较少,知识结构的欠缺使得其对酶技术在压裂酸化领域的应用缺乏信心,容易将少数酶技术试验井的施工失败归结于酶技术本身。随着石油公司多元化经营的开展、复合型人才的增加以及各方环保意识的增强,此问题有望得到改观。

c)酶制剂成本较高也是酶技术无法得以顺利开展的一大瓶颈。压裂酸化用酶制剂的生产多要经历基因重组、菌种筛选及精细化提纯等步骤,耗时且费用昂贵,这是其价格较高的主要原因。今后可尝试进一步提高相关酶制剂的性能,以降低其使用浓度,并将酶制剂进行集约化、规模化生产以降低生产成本,使压裂酸化用酶制剂价格下降到合理价位,以利于酶技术在压裂酸化中得到大规模推广应用。

参考文献:

- [1] 王文霞,李治平,黄志文.页岩气藏压裂技术及我国适应性分析[J].天然气与石油,2011,29(1):38-41.
Wang Wenxia, Li Zhiping, Huang Zhiwen. Shale Gas Reservoir Fracturing Technology and Analysis on Adaptability in China[J]. Natural Gas and Oil, 2011, 29(1): 38-41.
- [2] 谢传礼,涂乙,涂辉,等.我国煤层气开发对策及前景展望分析[J].天然气与石油,2011,29(6):40-45.
Xie Chuanli, Tu Yi, Tu Hui, et al. Countermeasure and Prospect of CBM Development in China [J]. Natural Gas and Oil, 2011, 29(6): 40-45.
- [3] DeVine C S, Tjon-Joe-Pin R M, Rickards A R. Relationship Between Polymeric Fragment Damage and Damage Removal and the Original Rock and Proppant Pack Permeability [C]. New York: SPE 52128, 1999.
- [4] Norman L R, Hollenbeak K H, Harris P C. Fracture Conductivity Impairment Removal [C]. New York: SPE 19732, 1989.
- [5] 李明志,刘新全,汤志胜,等.聚合物降解产物伤害与糖甙键特异酶破胶技术[J].油田化学,2002,19(1):89-96.
Li Mingzhi, Liu Xinquan, Tang Zhisheng, et al. Polymeric Fragment Damage and Polymeric Linkage-Specific Enzyme Breaker Technology [J]. Oilfield Chemistry, 2002, 19(1): 89-96.
- [6] McCutchen C M, Duffaud G D, Leduc P, et al. Characterization of Extremely Thermostable Enzymatic Breakers (α -1,6-Galactosidase and β -1,4-Mannanase) from the Hyperthermophilic Bacterium *Thermotoga neapolitana* 5068 for Hydrolysis of Guar Gum [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1996, 52(2): 332-339.
- [7] Malone M R, Nelson S G, Jackson R. Enzyme Breaker Technology Increases Production, Grayburg-Jackson Field, Southeast New Mexico: A Case History [C]. New York: SPE 59709, 2000.
- [8] 吴信荣,彭裕生.压裂液、破胶剂技术及其应用[M].北京:石油工业出版社,2003.154-263.
Wu Xinrong, Peng Yusheng. Fracturing Fluid, Breaker Technology and Its Application [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003. 154-263.
- [9] 李希明,陈勇,谭云贤,等.生物破胶酶研究及应用[J].石油钻采工艺,2006,28(2):52-54.
Li Ximing, Chen Yong, Tan Yunxian, et al. Study and Application of Biology Viscosity Break ferment [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2006, 28(2): 52-54.
- [10] 李军,王潜,齐海鹰,等.新型生物酶破胶剂的研究与应用[J].石油矿场机械,2008,37(10):90-92.
Li Jun, Wang Qian, Qi Haiying, et al. Development and Application of New Biological Enzyme Gel Breaker [J]. Oil Field Equipment, 2008, 37(10): 90-92.
- [11] 管保山,刘静,周晓群,等.长庆油田压裂用生物酶破胶技术及其应用[J].油田化学,2008,25(2):126-129.
Guan Baoshan, Liu Jing, Zhou Xiaoqun, et al. Gel Breakdown of Hydrofracturing Fluids by Using Enzyme Preparation GLZ-1 at Changqing Oil/Gas Fields [J]. Oilfield Chemistry, 2008, 25(2): 126-129.
- [12] 梁利,刘萍,管保山,等.煤层气储层改造中生物酶破胶技术的研究与应用[J].中国煤层气,2010,7(2):18-23.
Liang Li, Liu Ping, Guan Baoshan, et al. Study and Application of Bio-Enzyme Gel Breaking Technology in Coal Reservoir Stimulation [J]. China Coalbed Methane, 2010, 7(2): 18-23.
- [13] 贺晓军,李君,李宁涛,等.过硫酸铵与生物酶压裂破胶技术对比研究[J].石油化工应用,2012,31(4):81-83.
He Xiaojun, Li Jun, Li Ningtao, et al. Ammonium Persulfate

and Enzyme Technology Comparative Study Gel Breaking Fracturing [J]. Petrochemical Industry Application, 2012, 31 (4): 81-83.

[14] Halliburton. Successful restimulation of Barnett shale well using biodegradable BioVert® NWB diverting agent [EB/OL]. http://www.halliburton.com/public/pe/contents/Case_Histories/web/A_through_R/H08473.pdf, 2012-07-08.

[15] 大连百奥泰科技有限公司. 一种油气田酶催化就地深度酸化液及其应用[P]. 中国专利: CN 101838529 A, 2010-09-22.

Dalian Biteomics Technology Inc. Enzymatic On-site Deep

Acidizing Fluid for Oil and Gas Fields and Application Thereof [P]. China Patent: CN 101838529 A, 2010-09-22.

[16] 赵静, 隋阳, 张宁县, 等. 一种新型碳酸岩生物控释酸化体系的性能评价 [J]. 石油钻采工艺, 2012, 34 (2): 92-95.

Zhao Jing, Sui Yang, Zhang Ningxian, et al. Evaluation of A Novel Controlled-released Bio-acidification System for Carbonate Reservoirs [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2012, 34 (2): 92-95.

[17] Harris R E, McKay I D. New Application for Enzymes in Oil and Gas Production [C]. New York: SPE 50621, 1998.

土库曼南约洛坦 $100 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 项目成功投产

当地时间2013年9月4日上午11时许,土库曼斯坦南约洛坦 $100 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 商品气产能建设项目投产成功典礼在天然气处理厂隆重举行。伴随着中土两国元首按下象征两国恒久友谊的水晶球的瞬间,合格商品气进入 $\Phi 1420$ 外输管道,凝聚着中国石油集团工程设计有限责任公司工程技术人员智慧和心血的天然气从天然气处理厂源源不断地奔向千里之外的中国。

南约洛坦 $100 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 项目是中土两国继阿姆河项目后又一特大型且具有重要政治和经济意义的重点工程项目,是土库曼斯坦售华天然气协议的重要组成部分。整个项目产能建设规模为原料天然气 $115 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$,商品天然气 $100 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 。这对促进中土两国经济发展,推动国际能源合作,进一步加大双方合作开发力度,扩大对中国的天然气供应规模,实现双方互利共赢具有重大意义。

与常规项目相比,南约洛坦 $100 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 项目气质条件苛刻,技术难度十分大。该项目是集内输、天然气处理、外输为一体,包含10个子项的特大型油气田开发系统工程,是目前亚洲范围内一次性建成的最大高含硫凝析整装气田产能建设工程,为高含硫、高含二氧化碳、高含氯离子、高温、高压以及高产量的“六高”气田。国内从未开发过类似气田,国际上也只有极少的类似气田。该项目在腐蚀机理研究、设备和管道材质的选择,“六高”原料气的集输工艺、预处理工艺及处理工艺研究等方面都具有世界级的难度。特别是在国内从未使用过的 $\Phi 1420$ 大口径外输管道的设计和选

型上面临了巨大挑战,经过科研技术攻关,形成了 $\Phi 1420$ 大口径外输管道设计技术,填补了国内该项技术空白。该项目规模大、基础技术资料欠缺、技术要求高、处理工艺复杂、工期紧张、社会依托条件差;子项工程多,涵盖面宽,要求高,外协工作量大。项目同时拥有 HYUNDAI、PETROFAC 两家国际工程公司参与开发建设,中国石油集团工程设计有限责任公司设计水平的高低、建设质量的优劣将直接关系到其今后在土库曼斯坦石油天然气开发的话语权和主导权。



(蒲远洋 供稿)