

文章编号:1673-5005(2022)02-0137-08 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2022.02.014

低温油气藏胍胶压裂液破胶酶的研制与性能评价

达祺安^{1,2}, 姚传进^{1,2,3}, 曲晓欢^{1,2}, 褚程程^{1,2}, 马鑫^{1,2}, 雷光伦^{1,2,3}

(1. 非常规油气开发教育部重点实验室(中国石油大学(华东)), 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580; 3. 山东省油田化学重点实验室(中国石油大学(华东)), 山东青岛 266580)

摘要:针对低温油气藏胍胶压裂液破胶效率低,返排困难造成储层污染严重的问题,通过发酵学方法利用地衣芽孢杆菌 GD-551 研制出一种低温油气藏胍胶压裂液专用生物酶破胶剂;测试该生物酶破胶剂的储层适应性,对比不同条件下酶破胶剂与常规 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶剂的破胶性能;通过室内基质岩心与可视化裂缝模型实验对比酶破胶剂与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对储层物性的伤害。结果表明:酶破胶剂适用的油气藏温度为 $30\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$, pH 值为 $5.5\sim 8.0$,总矿化度小于 84 g/L ;低温条件下酶破胶剂作用 4 h 后胍胶压裂液破胶率可超过 95% 且生成的残渣含量低于行业标准(600 mg/L),同条件下 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶率不足 15% 且生成的残渣含量较酶破胶剂高 77% 以上;与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 相比,使用酶破胶剂的基质与裂缝模型反向注入压力更低,渗透率与导流能力下降幅度更小,酶破胶剂对基质渗透率与裂缝支撑剂层导流能力造成的伤害远小于传统的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶剂。

关键词:低温油气藏; 储层伤害; 胍胶压裂液; 酶破胶剂; 可视化实验

中图分类号: TE 312 **文献标志码:** A

引用格式: 达祺安,姚传进,曲晓欢,等. 低温油气藏胍胶压裂液破胶酶的研制与性能评价[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2022,46(2):137-144.

DA Qi'an, YAO Chuanjin, QU Xiaohuan, et al. Preparation and performance evaluation of enzyme gel breaker for guar-based fracturing fluid in low-temperature reservoirs[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2022, 46(2): 137-144.

Preparation and performance evaluation of enzyme gel breaker for guar-based fracturing fluid in low-temperature reservoirs

DA Qi'an^{1,2}, YAO Chuanjin^{1,2,3}, QU Xiaohuan^{1,2}, CHU Chengcheng^{1,2}, MA Xin^{1,2}, LEI Guanglun^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development (China University of Petroleum (East China)), Ministry of Education, Qingdao 266580, China;

2. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

3. Shandong Key Laboratory of Oilfield Chemistry (China University of Petroleum (East China)), Qingdao 266580, China)

Abstract: In applying guar gum fracturing fluid in low-temperature reservoirs, serious reservoir damage can occur due to low gel-breaking and flow-back efficiency of the fracturing fluid. In this study, a special enzyme breaker for guar gum fracturing fluid used in low-temperature reservoirs was developed, using *Bacillus licheniformis* GD-551 by a fermentation method. The reservoir adaptability of the enzyme gel breaker was tested, and its gel breaking performance was compared with a conventional breaker $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ under different conditions. The influences on reservoir damage of the two breakers were also investigated using laboratory matrix core via visual fracture model experiments. The results show that the enzyme breaker can be applied at temperature of $30\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$, pH value of $5.5\sim 8.0$, and with salinity less than 84 g/L . Under low temperature conditions, the gel

收稿日期:2021-06-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51974341,51874330);山东省重点研发计划项目(2019GSF109095,2019RKE28001);中央高校自主创新科研计划项目(20CX06070A,19CX05005A-6)

第一作者:达祺安(1994-),男,博士研究生,研究方向为油气田开发工程。E-mail: daqa_upc@163.com。

通信作者:姚传进(1986-),男,教授,博士,博士生导师,研究方向为油气田开发工程。E-mail: cy375@upc.edu.cn。

breaking efficiency of the enzyme breaker can reach to more than 95% after reaction with the guar gum fracturing fluid for 4 hours, and the residue content generated was lower than the industry standard of 600 mg/L. At the same conditions, the gel breaking efficiency of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was less than 15%, and its residue content was more than 77% higher than that of the enzyme breaker. After the reaction of the enzyme breaker with the fracturing fluid, the reverse injection pressure of the matrix and fracture became lower, and the reduction in permeability and conductivity was smaller. The damage caused by the enzyme to the matrix permeability and the conductivity of the fracture proppant layers was far less than that of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Keywords: low-temperature reservoir; reservoir damage; guar-based fracturing fluid; enzyme breaker; visualization experiment

随着油气资源需求量的迅速增加,中国油气生产主力正从常规油气资源逐渐向非常规油气资源转变。水力压裂作为重要的储层改造工艺在非常规油气藏的开发中起着重要作用。目前最常用的水基压裂液增稠剂为胍胶及其改性产物,对应的破胶剂通常为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,其破胶原理主要是通过在水溶液中生成具有强氧化性的自由基,氧化断裂胍胶中化学键使压裂液降黏返排。然而,在温度低于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温油气藏中,自由基生成反应减弱导致破胶效率下降,致使压裂液滞留在基质与裂缝中造成严重的储层伤害最终影响油气生产^[1]。研究表明,压裂液造成的储层伤害可使裂缝导流能力下降超90%^[2-3]。针对这一问题,目前通常采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与反应活化剂的协同作用或利用生物酶破胶剂来提高低温破胶效率^[4-7]。然而,活化剂存在成本高、易失活、吸附损失量大、易造成二次污染等问题^[8]。另一方面,国内外针对生物酶破胶剂进行了研究并取得了较理想的效果^[9-12]。因此生物酶作为一种绿色、高效、低成本的破胶剂,其研制与性能评价具有重要的实际意义。为此,笔者通过发酵学方法利用地衣芽孢杆菌GD-551研制出一种低温油气藏胍胶压裂液专用生物酶破胶剂,测试生物酶破胶剂的低温储层适应性,对比生物酶与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的破胶性能,通过室内模拟实验对比低温条件下生物酶破胶剂与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的储层伤害性,以期为提高低温油气藏胍胶压裂液破胶效率、减少压裂液伤害提供技术支持。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

高效产酶菌种GD-551为一种地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*),筛选自东部某油田产出水,该油田平均温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,属于低温油田。羟丙基胍胶粉购自河北科维化工有限公司。其余无机盐试剂购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

微生物产酶培养基:羟丙基胍胶 4.0 g、 KNO_3

2.0 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.0 g、 K_2HPO_4 2.0 g、 MgCl_2 0.15 g、 CaCl_2 0.15 g,蒸馏水 1000 mL,培养基使用前均调节 pH 值至 7.0 并使用高压蒸汽灭菌釜于 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 、0.1 MPa 下灭菌 21 min。

1.2 实验方法

1.2.1 酶破胶剂的研制

生物酶破胶剂的研制分为粗酶制备、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 盐析与超滤脱盐,前期实验表明高效产酶菌种最佳发酵培养温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,时间为 22 h。具体实验步骤如下。

(1)粗酶制备:①配制 150 mL 产酶培养基装于 250 mL 蓝盖发酵瓶中,置于高压蒸汽灭菌釜中在 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 、0.1 MPa 条件下灭菌 20 min;②待培养基冷却至室温后,利用无菌接种环向其中接种 2 至 3 环菌种 GD-551;③将发酵瓶放置在恒温振荡培养箱中于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、100 r/min 下培养 22 h 后收集发酵液;④利用离心机将发酵液在 5000 r/min 转速下离心 20 min,收集上清液;⑤利用真空抽滤装置将离心所得上清液依次抽滤通过孔径为 5.0、0.8、0.45 和 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜以去除粗酶液中残留的菌体与杂质,将制得的粗酶液装入无菌样品瓶中置于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存备用。

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 盐析:①配制一定量质量分数为 60%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液放置在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下冷藏备用;②在冰盐水浴条件下,将装有粗酶液的烧杯放置磁力搅拌器上搅拌,向其中缓缓加入足量质量分数为 60%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液;③将混合溶液在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下放置约 6 h,使酶蛋白充分沉淀;④利用离心机将充分沉淀后的溶液在 8000 r/min 转速下离心 10 min,去除上清液后利用 pH 值为 7.0 的磷酸缓冲液溶解沉淀,得到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 盐析后的酶液。

(3)超滤脱盐。超滤脱盐使用的超滤管主要由内置超滤离心内管与滤出液收集外管组成,在酶超滤脱盐过程中,超滤离心内管用于收集浓缩酶液,滤出液收集外管用于收集滤出液。具体实验步骤为:①取一 3kDa 超滤管用蒸馏水润洗后置于冰箱中预

冷;②将硫酸铵盐析后的酶液加入超滤离心内管中,在 10000 r/min 转速下离心 15 min 后取下滤出液收集外管,向其中滴加 1 mol/L 的 BaCl₂ 溶液,若产生不溶于 H₂SO₄ 的白色沉淀,则说明此时酶液中仍含 (NH₄)₂SO₄,此时用磷酸缓冲液重新溶解酶液进行离心,直至滤出液中无 SO₄²⁻ 检出为止;③取出超滤离心内管,用无菌移液枪收集其中的浓缩酶液置于 4 ℃ 下保存。

1.2.2 储层适应性测试

为了明确制得的酶破胶剂适用的储层条件,以破胶率为评价指标测试不同温度、pH 值与矿化度条件下酶破胶剂的压裂液破胶效果。破胶率(R_{BC})表达式为

$$R_{BC} = \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_0 - \mu_{min}} \quad (1)$$

式中, μ_0 为压裂液初始黏度, mPa·s; μ_t 为 t 时间后破胶液黏度, mPa·s; μ_{min} 为压裂液溶剂黏度,本文中使用时水基胍胶压裂液, $\mu_{min} = 1$ mPa·s; t 为破胶时间, h。

通常情况下,温度与 pH 值会共同对酶破胶剂的作用效果产生影响,因此同时研究酶破胶剂的温度与 pH 值适应性,单独研究酶破胶剂的矿化度适应性。

温度与 pH 值适应性实验步骤:①利用酸碱缓冲溶液配制 pH 值为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0,质量分数为 0.4% 的胍胶压裂液;②向各胍胶压裂液样品中添加质量分数为 2% 的破胶酶并搅拌均匀;③将各 pH 值的胍胶压裂液与破胶酶混合溶液置于 30、40、50、60、70 ℃ 水浴中破胶 3 h 后测量黏度,计算破胶率。

矿化度适应性实验步骤:①制备总矿化度为 28、56、84、112、140 g/L,胍胶质量分数为 0.4% 的压裂液;②向各胍胶样品中加入质量分数为 2% 的破胶酶搅拌均匀后分别置于 30、40、50 ℃ 水浴破胶 3 h 后测量黏度,计算破胶率。

1.2.3 低温破胶性能对比

(NH₄)₂S₂O₈ 是目前使用最广泛的胍胶压裂液破胶剂之一,从对胍胶压裂液的降黏能力与残渣产生量方面对比低温条件下生物酶与 (NH₄)₂S₂O₈ 破胶性能。

(1) 破胶速率对比:①配制质量分数为 0.4% 的胍胶压裂液分装在蓝口试剂瓶中;②分别向胍胶压裂液中加入质量分数为 2% 的浓缩酶与 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液,搅拌均匀后分别置于 30、40、50 ℃ 水浴中反

应;③利用 SNB-2 型数字式黏度计测量并记录黏度变化。

(2) 残渣产生量:①配制两份 200 mL 质量分数为 0.4% 的胍胶压裂液,灭菌备用;②分别向两份胍胶压裂液中加入质量分数为 2% 的浓缩酶与 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液,搅拌均匀后置于 30、40、50 ℃ 水浴中反应;③每隔一段时间取出胍胶压裂液测量黏度,当压裂液不能挑挂时停止反应;④将破胶液装入离心管置于离心机中,在 5000 r/min 条件下离心 15 min,收集离心管底部残渣沉淀,置于 100 ℃ 烘箱中烘干 6 h 后记录残渣质量,计算对应残渣含量。残渣含量计算公式为

$$\eta = \frac{m}{V} \quad (2)$$

式中, η 为压裂液残渣含量, mg/L; m 为残渣质量, mg; V 为压裂液用量, L。

1.2.4 基质与裂缝模拟实验

表 1 为所用岩心的基本参数,实验破胶温度为 40 ℃,实验装置流程如图 1 所示,其中可视化裂缝模型结构如图 2 所示,中间容器可根据步骤调整其中液体为胍胶压裂液、酶破胶剂、(NH₄)₂S₂O₈ 溶液等。

表 1 基质岩心基本参数

Table 1 Basic parameters of matrix core

编号	长度 L/cm	直径 D/cm	孔隙体积/ cm^3	破胶剂类型
1	5.0	2.5	5.39	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
2	4.5	2.5	4.85	酶破胶剂

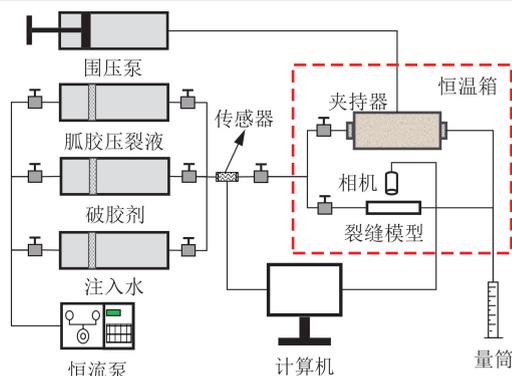


图 1 岩心驱替流程示意图

Fig. 1 Sketch map of core displacement process

基质模拟实验:①测量并计算实验用胶结岩心基本物理参数,包括几何尺寸、孔隙体积等,并在岩心两头靠近端面的位置分别标注 A、B 以明确流体注入方向;②将岩心装入岩心夹持器加围压,利用去离子水,按照从 B 到 A 的方向测试各岩心水测渗透率 k_0 作为初始渗透率,即储层无胍胶压裂液伤害时内部流体产出时的渗透率;③按照从 A 到 B 的方

向,向岩心中注入 $1V_p$ (V_p 为孔隙体积)模拟胍胶压裂液,模拟压裂液侵入地层过程,其中胍胶与 $(NH_4)_2S_2O_8$ 的质量分数分别为 0.4% 和 2%;④另一块岩心按照相同方向注入 $1V_p$ 模拟胍胶压裂液,其中胍胶的质量分数为 0.4%,破胶酶的质量分数为 2%;⑤在 40 °C 恒温箱中破胶 4 h 后照从 B 到 A 的方向测试岩心的渗透率 k ,同时记录整个过程中的注入压力。

可视化裂缝实验:①测量可视化裂缝模型基本参数,于两端标注 A、B 区分流动方向;②按照与胶结岩心相同方向注水测试裂缝模型初始导流能力 kW_0 ;③压裂液注入与破胶过程与胶结岩心相同,破胶温度设置为 40 °C,分别计算采用不同破胶剂破胶后裂缝的导流能力 kW_f 同时利用成像系统观察破胶过程中支撑剂层压裂液堵塞情况。

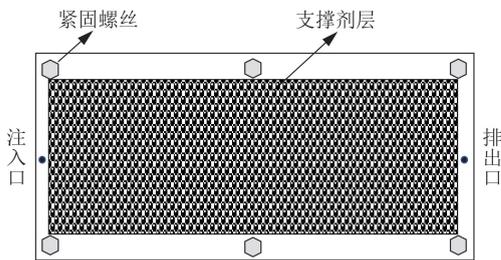


图2 可视化裂缝结构

Fig. 2 Diagram of visual crack structure

2 结果分析

2.1 酶破胶剂温度、pH 值以及矿化度耐受性

在实际压裂液破胶过程中,一般以破胶率大于 95% 视为完全破胶。不同温度、pH 值与矿化度条件下酶破胶剂破胶率见图 3 与图 4。可以看出,在温

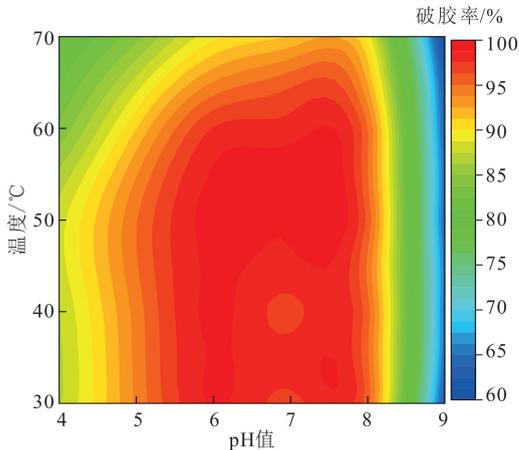


图3 不同温度、pH 值条件下生物酶破胶率

Fig. 3 Breaking rate of enzyme under different temperature and pH value conditions

度为 30~60 °C、pH 值为 5.5~8.0、总矿化度小于 84 g/L 时生物酶破胶剂的破胶率均可超过 95%,达到完全破胶的标准。生物酶破胶剂主要成分为蛋白质,过高的温度、矿化度以及强酸强碱条件下将失去部分活性使作用效果减弱^[13]。因此研制的生物酶破胶剂适用于低温、高矿化度油气储层条件。

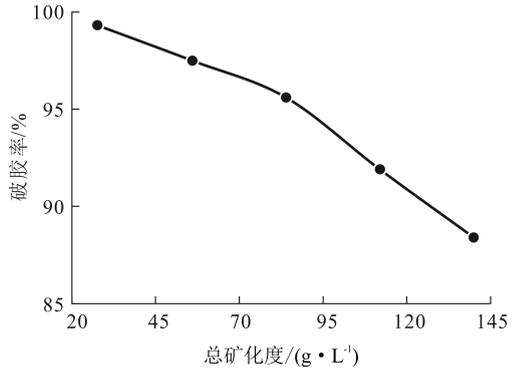


图4 不同矿化度条件下酶破胶率

Fig. 4 Breaking rate of enzyme under different salinity conditions

2.2 破胶速率对比

30、40、50 °C 条件下,相同质量分数的酶破胶剂与 $(NH_4)_2S_2O_8$ 破胶剂破胶作用下胍胶压裂液降黏效果变化如图 5 所示。从图 5 可以看出,温度低于 50 °C 时, $(NH_4)_2S_2O_8$ 作用下胍胶压裂液黏度下降幅度较小。30 °C 条件下 $(NH_4)_2S_2O_8$ 作用 4 h 后大部分压裂液还呈现可“挑挂”状态(图 6),基本未破胶,而在生物酶作用下,3 个温度下胍胶压裂液黏度均呈现快速下降趋势,4 h 后破胶液呈现透明低黏状态。表 2 为计算所得不同温度下酶破胶剂与 $(NH_4)_2S_2O_8$ 破胶率对比,可以看出 30、40、50 °C 下 $(NH_4)_2S_2O_8$ 破胶率均不足 15%,酶破胶剂破胶率均超过 95%。

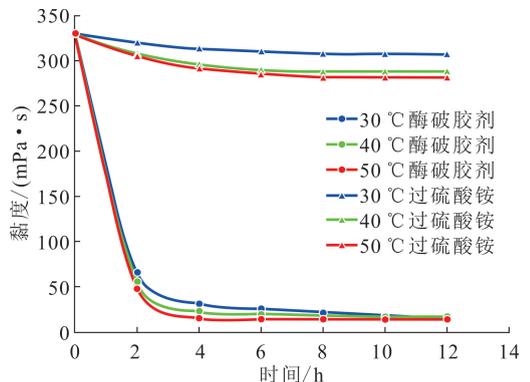


图5 酶与过硫酸铵的降黏效果对比

Fig. 5 Comparison of viscosity reduction effect between enzyme and $(NH_4)_2S_2O_8$



图 6 30 °C条件下 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作用 4 h 后
压裂液状态

Fig. 6 State of fracturing fluid after $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
reacted for 4 h at 30 °C

产生这一差异的主要原因是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与生物酶破胶所需条件不同。胍胶作为一种天然多糖,其成分为半乳甘露聚糖,分子结构式如图 7 所示。

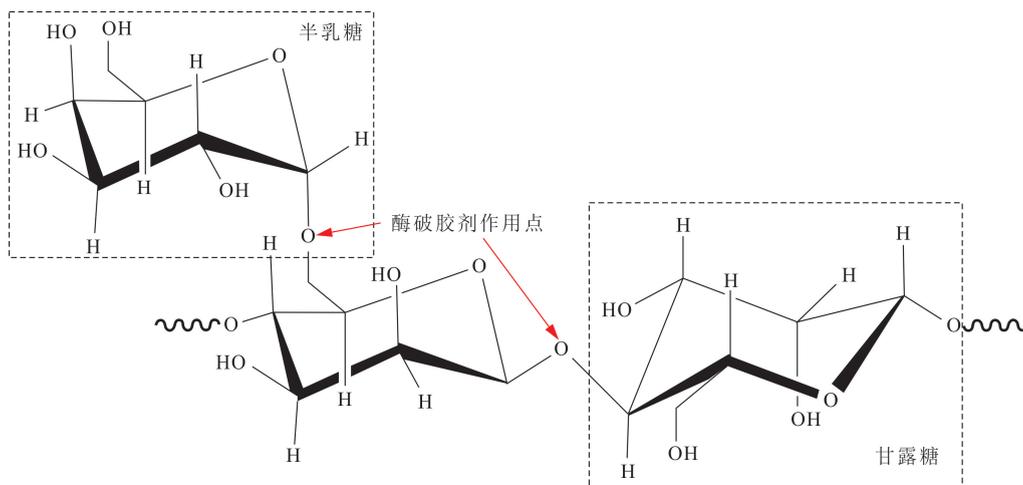


图 7 半乳甘露聚糖分子结构

Fig. 7 Molecular structure of galactomannan

2.3 破胶后残渣生成量对比

表 3 为不同温度下分别使用生物酶与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对胍胶压裂液进行破胶产生残渣的质量以及对应的残渣质量浓度。

从表 3 中可以看出,对于生物酶破胶剂,随着温度的升高,残渣生成量先降后略有上升,表明 40 °C 时酶破胶剂可最大限度降解残渣。此外,使用酶破胶剂处理的胍胶压裂液在 3 个温度下的残渣质量浓度均低于行业要求的 600 mg/L,破胶液整体呈现图 8(a) 中所示清亮、透明的状态。使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为破胶剂的实验组中,随着温度升高,残渣生成量

主链由甘露糖通过 β -1,4 糖苷键连接形成,侧链半乳糖通过 α -1,6 糖苷键连接在主链上。生物酶主要通过断裂 β -1,4 糖苷键与 α -1,6 糖苷键使胍胶破胶形成小分子,所需温度条件即为生物酶的酶解条件,温度一般在 20~50 °C。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是通过在大于 50 °C 温度时在溶液中生成氧化自由基,无差别的氧化断裂胍胶中的化学键使胍胶压裂液破胶。研究表明, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 能够有效产生氧化自由基的温度不低于 50 °C 左右^[14]。因此当油气储层温度低于 50 °C 且使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为破胶剂时,将出现胍胶压裂液无法正常破胶进而堵塞油气储层的情况,此时酶破胶剂更适合用作胍胶压裂液破胶剂。

表 2 不同温度下生物酶与过硫酸铵破胶率对比

Table 2 Comparison of breaking rate between enzyme
breaker and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ under different temperature

温度/°C	破胶率 $R_{BC}/\%$	
	生物酶	过硫酸铵
30	95.00	6.67
40	95.03	12.73
50	95.80	14.55

略有下降,但仍比同温度下使用酶破胶剂产生的残渣量高 77% 以上,且 3 个温度下的总不溶物质量浓度分别为 1 553、1 184、1 027 mg/L,均远高于 600 mg/L。除此之外,低温下 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶不彻底,形成的不溶物与残渣主要以图 8(b) 所示的胶团形式存在,这些胶团在压裂过程中由于高压滤失作用会在压裂壁面上形成致密滤饼,将进一步增加油气储层的压裂液伤害程度。

低温储层胍胶压裂液破胶过程中产生的残渣与不溶物主要来源于胍胶粉中原有的纤维素、蛋白质、灰分以及未破胶的胶团^[15-17]。以上实验结果说明,

使用酶破胶剂可完全降解其中未破胶的胶团,酶破胶剂中含有的蛋白酶与纤维素酶可降解纤维素与蛋白质,进而使不溶物含量进一步降低。

表3 不同温度下破胶产生的残渣质量及质量浓度

Table 3 Quality and content of insoluble residues produced under different temperatures

温度/ ℃	残渣质量/mg		残渣质量浓度/(mg · L ⁻¹)	
	酶破胶剂	过硫酸铵	酶破胶剂	过硫酸铵
30	109.0	310.5	545	1553
40	98.1	236.7	491	1184
50	116.0	205.3	580	1027

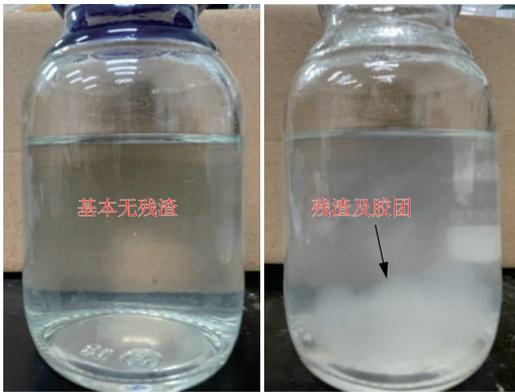


图8 破胶液状态

Fig. 8 Liquid after breaking gel

2.4 基质岩心压裂液伤害模拟实验

图9为40℃条件下分别使用酶破胶剂与过硫

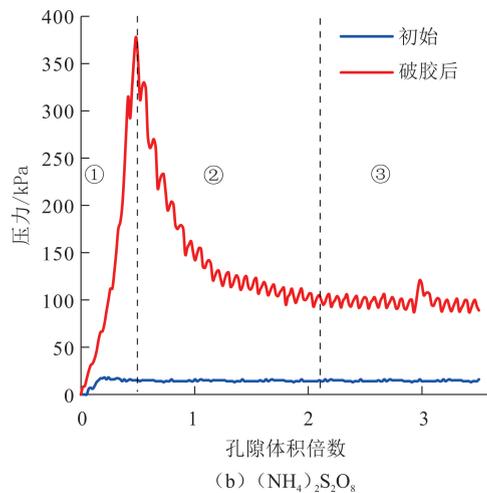
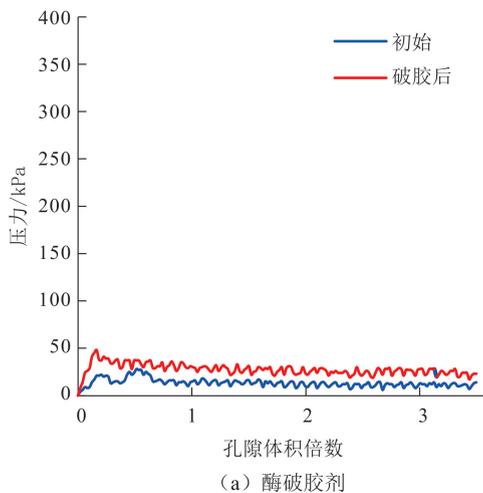


图9 40℃破胶前后岩心反向注入压力

Fig. 9 Reverse injection pressure before and after gel breaking at 40℃

2.5 可视化裂缝模型压裂液伤害模拟实验

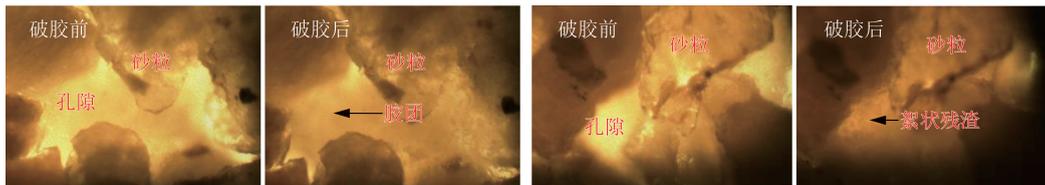
表4为40℃时使用酶破胶剂与(NH₄)₂S₂O₈对可视化裂缝处理前后支撑剂层导流能力的变化。结果表明,对于初始导流能力相近的裂缝支撑剂层,酶破胶剂作用后,支撑剂层导流能力下降23.4%,而

酸铵对侵入基质的胍胶压裂液进行处理前后反向注入压力变化曲线(按照储层流体流出方向进行注入的压力曲线)。从图9中可以看出,使用酶破胶剂进行处理4h后,模拟基质中流体的反向注入稳定压力略有上升,约为初始水驱注入压力的1.3倍,表明侵入模拟基质岩心的高黏胍胶压裂液已被酶破胶剂基本降解,未对基质注入能力造成明显伤害。使用(NH₄)₂S₂O₈处理4h后,反向注入压力曲线呈现出3个不同变化区间,在区间①内,由于基质中存在大量未破胶的高黏胍胶压裂液,注入阻力较大,反向注入压力大幅升高至初始水驱注入压力的28倍,基质的注入能力大幅下降。在之后的区间②、③内,流体形成优势流动通道,反向注入压力逐渐下降并趋于稳定,但仍为初始水驱注入压力的7.7倍,结合图8可知,这是由于此时基质中仍含有大量压裂液胶团与残渣所致。结合达西定律可得到破胶前后岩心的渗透率变化可知,两块基质岩心初始渗透率分别为55.2 × 10⁻³和53.4 × 10⁻³ μm²,使用酶破胶剂与(NH₄)₂S₂O₈破胶后渗透率分别下降了23.6%与85.2%,表明低温条件下酶破胶剂对基质渗透率造成的伤害远小于传统的(NH₄)₂S₂O₈破胶剂。

以上结果表明,在低温破胶条件下,酶破胶剂作用后的基质由于残留压裂液胶团与残渣更少,破胶后基质内流体的流动阻力更小,反向注入压力更低,渗透率下降幅度更小,造成的储层伤害更小。

(NH₄)₂S₂O₈作用后支撑剂层导流能力下降达到84.5%。此外,利用成像系统观察(NH₄)₂S₂O₈破胶前后可视化裂缝模型的两个图像采集点,如图10所示。(NH₄)₂S₂O₈破胶后的支撑剂层中含有较多的不溶胶团(图10(a))与絮状残渣(图10(b)),胶团

与残渣填充了支撑剂之间的孔隙空间,减小了有效渗流面积进而大大降低了裂缝的导流能力。在实际生产过程中,这一现象将会增加油气从基质向裂缝渗流的阻力,最终减少油气产量^[18-20]。以上结果表明,相比于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶剂,酶破胶剂对低温油气储层裂缝支撑剂层造成的伤害更小。



(a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶后产生的不溶胶团

(b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶后产生的絮状残渣

图10 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶前后支撑剂层孔隙变化

Fig. 10 Changes of proppant layer pore after $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ treatment

3 结论

(1) 通过发酵学方法利用地衣芽孢杆菌 GD-551 研制出一种低温油气藏胍胶压裂液专用生物酶破胶剂。

(2) 在温度为 30~60 °C、pH 值为 5.5~8.0、总矿化度小于 84 g/L 时酶破胶剂的破胶率均可超过 95%, 达到完全破胶的标准。

(3) 在低温条件下, 酶破胶剂作用 4 h 后压裂液即完全破胶, 破胶率可超过 95% 且生成的残渣含量低于行业标准 (600 mg/L), 同条件下 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶率不足 15% 且生成的残渣含量较酶破胶剂高 77% 以上。

(4) 低温条件下相比于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶剂, 酶破胶剂作用后基质与裂缝的反向注入压力更低, 渗透率与导流能力下降幅度更小, 对储层造成的伤害远小于传统的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 破胶剂。

参考文献:

[1] 蒋淮宇, 王世彬, 郭建春, 等. 提高低温条件下过硫酸铵分解速率的方法[J]. 钻井液与完井液, 2012, 29(1): 77-78, 95-96.
JIANG Huaiyu, WANG Shibin, GUO Jianchun, et al. Research on improving decomposition rate of ammonium persulfate in condition of low temperature[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2012, 29(1): 77-78, 95-96.
[2] 刘平礼, 张璐, 邢希金, 等. 瓜胶压裂液对储层的伤害特性[J]. 油田化学, 2014, 31(3): 334-348.
LIU Pingli, ZHANG Lu, XING Xijin, et al. Characteristics of formation damage by guar-gum fracturing fluids[J]. Oilfield Chemistry, 2014, 31(3): 334-348.

表4 支撑剂层导流能力变化

Table 4 Conductivity change of proppant layer

编号	破胶剂	导流能力/($10^{-3} \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}$)		变化率/%
		kW_{i0}	kW_f	
1	酶破胶剂	158.5	121.3	-23.4
2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	162.0	25.1	-84.5

[3] 洪怡春. 低伤害水基压裂液体系研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
HONG Yichun. Research on low water-base fracturing fluid[D]. Changchun: Jilin University, 2006.
[4] 王满学, 何静, 杨志刚, 等. 生物酶 SUN-1 对羟丙基胍胶压裂液破胶和降解作用[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2011, 26(1): 71-75, 120-121.
WANG Manxue, HE Jing, YANG Zhigang, et al. Gel-breaking and degradation effects of bio-enzyme SUN-1/ammonium persulfate on hydroxypropyl guar gum fracturing fluid[J]. Journal of Xi'an Shiyu University (Natural Science Edition), 2011, 26(1): 71-75, 120-121.
[5] CHOVELON, JEAN M, FINE, et al. Elimination of sulfaclozine from water with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals: evaluation of different persulfate activation methods[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201(2): 573-581.
[6] QI C, LIU X, MA J, et al. Activation of peroxydisulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants[J]. Chemosphere, 2016, 151(5): 280-288.
[7] ZHOU Z, LIU X, SUN K, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372(18): 815-836.
[8] WANG Y, ZHAO M, DONG X, et al. Potential of the base-activated persulfate for polymer-plugging removal in low temperature reservoirs[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 189(6): 107000.
[9] 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.
- [10] 李建山,陆红军,王平,等.生物酶破胶剂在气井压裂中的研究与应用[J].钻井液与完井液,2012,29(6):71-73,91.
LI Jianshan, LU Hongjun, WANG Ping, et al. Research and application on enzyme breaker of fracturing in gas well [J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2012,29(6):71-73,91.
- [11] CARR M A, YANG B H. Evaluation for polymer damage aids in candidate selection for removal treatment [R]. SPE 39785, 1998.
- [12] TJON-JOE-PIN R, BRANNON H D, RICKARDS A R. Remedial treatment for polymeric damage removal provides improved well productivity[R]. SPE 25385, 1993.
- [13] 李慧玲.高产 β -甘露聚糖酶菌株选育构建及其酶学特性研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2014.
LI Huiling. Breeding and construction of the strain of high producing beta-mannanase and its enzymatic [D]. Harbin:Northeast Forestry University,2014.
- [14] 王满学,龚顺祥,李皓莲.不同因素对硼交联羟丙基胍胶压裂液低温破胶性影响研究[J].石油与天然气化工,2006,35(2):142-144,157.
WANG Manxue, GONG Shunxiang, LI Haolian. Effect of factors on breaking of hydroxypropyl gum/borate gelling fracturing fluid for low temperature reservoirs [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2006,35(2):142-144,157.
- [15] 郭建春,何春明.压裂液破胶过程伤害微观机理[J].石油学报,2012,33(6):1018-1022.
GUO Jianchun, HE Chunming. Microscopic mechanism of the damage caused by gelout process of fracturing fluids [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012,33(6):1018-1022.
- [16] 马鑫,雷光伦,王志惠,等.胍胶降解菌对地层压裂液伤害的修复机制[J].中国石油大学学报(自然科学版),2018,42(4):100-110.
MA Xin, LEI Guanglun, WANG Zhihui, et al. Remediation mechanism of guar degrading bacteria on hydraulic-fracturing fluid damage [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018, 42(4):100-110.
- [17] 张华丽,周继东,杲春,等.胍胶压裂液伤害性研究[J].科学技术与工程,2013,13(23):6866-6871.
ZHANG Huali, ZHOU Jidong, GAO Chun, et al. The damage of guar gum fracturing fluid [J]. Science Technology and Engineering, 2013,13(23):6866-6871.
- [18] 张洁,罗平亚,朱建峰,等.HPG胶水基压裂液残渣的伤害与溶解[J].西南石油学院学报,2001,23(4):44-45,2.
ZHANG Jie, LUO Pingya, ZHU Jianfeng, et al. Damage and removal of the residue of hpg-gumwater base fracturing fluids [J]. Journal of Southwestern Petroleum Institute, 2001,23(4):44-45,2.
- [19] 袁飞,申金伟,马万正,等.胍胶压裂液对阜东斜坡区头屯河地层的伤害[J].油田化学,2014,31(1):42-46.
YUAN Fei, SHEN Jinwei, MA Wanzheng, et al. Study on the formation damage mechanisms of guanidine gum fracturing fluid to Toutun River formation of Fudong slope area [J]. Oilfield Chemistry, 2014, 31(1):42-46.
- [20] MA X, LEI G L, WANG Z H, et al. Microbial remediation of guar-based fracturing fluid damage [R]. SPE 189487-MS, 2018.

(编辑 李志芬)