文章编号：1000-4092(2019)03-394-06

高温生物酶双元破胶性能与现场应用*

刘 彝[1,2]，罗 成[1]，李良川[1,2]，吴 均[1,2]，吴佐浩[1]，颜 菲[1,2]，但佳敏[1,2]

(1. 中国石油冀东油田公司钻采工艺研究院，河北 唐山 063002；2. 中国石油天然气集团公司油田化学重点实验室，北京 100083)

摘要：针对高尚堡油田压裂液所用过硫酸铵(APS)破胶剂破胶不彻底、不均匀的问题，从海栖热袍嗜热菌中提取β-苷露聚糖酶的基因片断，通过凝胶色谱法和电喷雾离子化质谱分析了APS与生物酶的破胶原理，研究了苷露聚糖酶适宜的温度与pH值范围，用胍胶、生物酶和胶囊破胶剂及其他添加剂配制压裂液，在高尚堡深层水井进行了现场应用。结果表明，苷露聚糖酶为内切酶，通过内切作用大幅降低胍胶黏度与分子量，其直接作用于糖苷键，主要产生二～六低聚糖，单糖极少；而APS较易断裂糖环上的C—C键。β-苷露聚糖酶耐温120℃、耐受pH值4～10.5，该酶最适宜的温度为70℃、pH值为6～7，120℃下的活性为最高酶活的40%，保持活性时间为55 min，90℃下的活性可保持180 min。在压裂液中同时加入APS和生物酶破胶，可降低残渣含量22%～45%。9口注水井压裂现场应用时，在压后裂缝完全闭合后，尾追高浓度生物酶溶液，现场增注效果良好，初期注水压力平均下降约13 MPa，平均累计增注1.2×10^4 m^3，有效期290 d。图9表6参10

关键词：破胶剂；生物酶；高温；酶活；低聚糖；残渣

中图分类号：TE357.1+2 **文献标识码**：A **DOI**：10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.03.003

高尚堡油田是典型的低孔(10%～15%)、低渗油藏(3×10^{-3}～20×10^{-3} μm^2)，埋藏深(3500～4000 m)，温度90～120℃，自然产量低。目前选用的压裂液体系为高携砂、延迟交联、易返排的低浓度胍胶压裂液。部分压裂液破胶不均匀、不彻底，返排率(30%～40%)较低，需进一步降低支撑剂填充层的胍胶残渣，提高裂缝清洁程度。目前压裂用破胶剂主要为氧化型破胶剂过硫酸铵，其价格低、使用方便，但破胶程度取决于破胶剂的用量，且胶囊破胶剂破碎后释放出的过硫酸铵扩散不均匀、活性辐射半径小，造成胍胶链不能完全降解。郭建春等[1]发现氧化类破胶剂虽然能有效降低压裂液黏度，但对胍胶分子尺寸以及分子量的有效降解能力较差。

苷露聚糖酶是一种特异性水解酶，专一作用于多糖聚合物的β-1，4-键苷键。酶本身在多糖聚合物降解前后不变，只是参与反应，具有长效性、不易被消耗、无毒无害、活性高、专一性的特点。与传统破胶剂相比有特殊优势，但也容易受到温度、pH值及其他压裂液添加剂的影响而失活，因此与传统氧化剂使用能扬长避短[2-5]。然而，目前报导的生物酶破胶剂只能在90℃以内使用[6]。与普通生物酶相比，高温生物酶在增强疏水相互作用、增强盐桥作用、稳定α-螺旋结构、增强芳香环相互作用方面更强，结构更稳定。笔者通过凝胶色谱法和电喷雾离子化质谱分析了过硫酸盐破胶与生物酶破胶机理的差别，通过DNS法[7]测定酶活力，优选得到了一种耐温120℃、耐受pH值10.5的从海栖热袍嗜热菌中提取β-苷露聚糖酶的基因片断，从而形成了90～

* 收稿日期：2018-10-10；修回日期：2019-07-19。

基金项目：国家重大专项"南堡凹陷油气富集规律与增储领域"(项目编号2016ZX050060060)，冀东油田重大开发项目"低渗透油藏效益开发专项工程研究"(项目编号KF2018A05)。

作者简介：刘彝(1982-)，女，工程师，西南石油大学应用化学专业硕士(2008)，从事压裂改造技术研究，E-mail：liu0yi@163.com。李良川(1968-)，男，教授级高工，本文通讯联系人，中国石油大学(华东)油气田开发专业博士(2011)，从事采油工程方面的研究工作，通讯地址：063000 河北省唐山市路北区冀东油田钻采工艺研究院，E-mail：lilc188@petrochina.com.cn。

120℃高温生物酶双效降解压裂液配方、现场破胶剂加入剖面和现场注入工艺。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

胍胶（HPG），生物纯，Sigma公司；*β*-苷露聚糖酶140、3,5-二硝基水杨酸（DNS），自制；*β*-苷露聚糖酶180，生物纯，大连百奥泰有限公司；氢氧化钠、四水合酒石酸钾钠、苯酚、无水亚硫酸钠、过硫酸铵（APS）、甲醇、柠檬酸，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；多头硼酸交联剂、调理剂（氢氧化钠溶液）、杀菌剂（烷基铵）、助排剂（烷基磺酸盐）、防膨剂（聚烷基铵），工业品，冀东瑞丰化工公司；胶囊破胶剂，工业品，广汉华星有限公司；蒸馏水。

RS6000高温高压流变仪，德国ThermoFisher公司；XEVOG2 TOF质谱仪，美国Waters公司；Elite P230凝胶渗透色谱仪，美国沃特斯公司；电喷雾飞行时间质谱仪（ESI-TOF-MS），美国Waters公司XEVOG2.TOF质谱仪，电喷雾离子源（ESI）为ESCi复合源，正离子检测模式，针孔电压3.0 kV，锥孔电压30～60 V，离子源温度100℃，洗脱气温度300℃，扫描质谱范围m/z为100～4000，分辨率22500（FWHM）。

1.2　实验方法

（1）DNS溶液的配制。称取3.15 g DNS，加水500 mL，搅拌后放入45℃水浴，在搅拌下缓慢加入100 mL 5 mol/L氢氧化钠溶液，直到溶液清澈透明（在加入氢氧化钠的过程中，溶液温度≤48℃）；再依次加入91 g四水合酒石酸钾钠、2.5 g苯酚和2.5 g无水亚硫酸钠，45℃水浴继续加热，同时补水300 mL，不断搅拌，直到加入的物质完全溶解，停止加热，冷却至室温后，用水定容至1000 mL，过滤后储存在棕色瓶中，避光保存，室温下存放7 d后即可使用，有效期为6个月。

（2）破胶液分子量的测定。将酶降解前后的样品经真空冷冻干燥得到固体样品，用超纯水配成一定浓度的溶液，经0.22 μm水相滤膜过滤后，用凝胶渗透色谱仪测定分子量。

（3）破胶液中低聚物的测定。配制1.4%胍胶，分别加入酶和过硫酸铵，于一定温度处理3～48 h，并以不加酶及过硫酸铵、不处理及处理48 h做参照，取处理前、后的样品0.5 mL，冷冻干燥，加入1 mL甲醇水（体积比1∶1）分级，离心，取上清液适当稀释后，采用电喷雾飞行时间质谱仪（ESI-TOF-MS）测定质荷比。

（4）DNS法测定酶活力。甘露聚糖酶可促进甘露聚糖的水解，降低甘露聚糖的分子量，同时降低黏度和增加还原糖的数量。通过测定单位时间和单位酶量作用下还原糖数量的增加，可以衡量酶的活性大小。DNS法是甘露糖等还原性糖在碱性条件下与DNS反应，将DNS中的硝基还原成氨基，使吸收波长变长，最大吸收波长增至540 nm，在其他试剂浓度和反应条件一定的情况下，吸光度与还原糖的浓度成正比，据此可以定量测定还原糖的含量。具体步骤为：取样稀释一定倍数，配制一定浓度的胍胶溶液，置于不同温度水浴和烘箱中稳定20 min，加入稀释后的酶液0.1 mL，迅速混匀，保温不同时间（10～180 min）后，分别取出2 mL于含有2 mL DNS溶液的25 mL比色管中，一定温度下加热10 min后取出冷却，加水定容至25 mL混匀，用分光光度计测定540 nm处的吸光度。用相同的方法测定空白样品的吸光度，样品的吸光度扣除空白后，通过不同还原糖含量下吸光度标准工作曲线得到线性回归方程，计算还原糖的含量，从而得到酶活大小及酶活保持时间。

（5）压裂液表观黏度的测定。配制不同配方的压裂液样品，装入高温高压流变仪的密闭容器中，在实验温度、170 s^{-1}的剪切速率下测定压裂液表观黏度。

（6）压裂液残渣降解性能。在压裂液中加入APS和生物酶，置于95℃水浴中2 h，将彻底破胶的破胶液移入已烘干恒量的离心管中，在3000±150 r/min的转速下离心30 min，然后缓慢倾倒上层清液，将离心管放入恒温电热干燥箱中烘烤，在105℃下烘干至质量恒定（m）。按式（1）计算压裂液残渣含量（η）。

$$\eta = \frac{m}{V_0} \times 1000 \tag{1}$$

其中，m—残渣质量，mg；V_0—压裂液用量，mL。

滤饼的降解：收集压裂液滤饼，加入不同浓度的*β*-苷露聚糖酶，在不同温度不同时间下浸泡后观察并测定体积。

2 结果与讨论

2.1 破胶液平均分子量

80℃下，不同破胶条件下加热0、3 h后胍胶水解产物的平均分子量见表1。加入破胶剂后，胍胶平均分子量快速下降，且复合破胶所得破胶液的平均分子量小于化学破胶，得到的分子量更集中，说明复合破胶更彻底，专一性更强。

表1 不同破胶方式下胍胶水解产物的平均分子量*

破胶条件	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	分子量降幅/%
HPG 0 h	1180000	2.77	
HPG 3 h	1690000	1.98	-43.2
HPG+APS+酶 3 h	125000	2.58	92.6
HPG+APS 3 h	376000	14.28	77.8

*$\bar{M}_w$—重均分子量，$\bar{M}_n$—黏均分子量。

2.2 破胶液低聚物与单糖的识别

利用电喷雾离子化质谱(ESI-MS)半定量方法测定样品中低聚糖的质荷比(m/z)，对应质荷比的相对强度进行简单的定量分析。将识别到的糖的质荷比峰高作为浓度的反映。为了减少不同样品间的差异，将每个样品的总峰高进行归一化处理，获得每个样品中各糖的相对比例。酶作用胍胶溶液不同时间下各低聚糖的相对比例见表2。产物中单糖均较少，酶在40、80℃下均有二糖产生；80℃下随时间增加，二糖、三糖呈增加趋势，五糖、六糖、七糖、八糖呈降低趋势，四糖变化较小，九糖、十糖量少。单糖、二糖～十糖的低聚糖分子质荷比(m/z)主要为：203.1、365.1、527.2、689.3、851.4、1013.5、1175.6、1337.7、1499.8、1661.9。由80℃下APS处理12 h后胍胶溶液的质谱图(图1)可见，破胶液未显示低聚糖分子质荷比。说明APS的破胶原理与生物酶不同。苷露聚糖酶为内切酶，通过内切作用大幅降低胍胶黏度和分子量，直接作用于糖苷键，主要产生二糖～六糖，单糖极少。而APS较易断裂糖环上的C—C键，氧化降解产物结构复杂目前无法解析。

2.3 酶活力

在不同温度、不同pH值条件下，用DNS法测定两种β-苷露聚糖水解酶(140、180)的酶活力，结果见图2～5。由图2、图3可知，酶140的活性在40～80℃随温度升高迅速增加，80℃后迅速降低，最佳温度为80℃，最适作用范围为60～85℃；耐温90℃，在90℃下活性保持时间为60 min。由图4、图5可知，酶180的最适宜温度为70℃，在120℃下的活性能保持50 min以上，90℃下的活性能保持180 min以上；碱性条件下，适宜的pH范围为8～10.5，最适pH值为9.0。因此，选择β-苷露聚糖水解酶180

表2 酶作用不同时间下各低聚糖的相对比例

温度/℃	低聚糖	不同时间(h)下的相对比例/%				
		0	3	6	12	48
40	单糖			0.3		
	二糖	29.6	41.0	36.5	28.5	7.2
	三糖		4.4	5.7	6.1	8.7
	四糖		14.1	13.9	16.2	24.1
	五糖	70.4	9.1	8.2	10.1	13.5
	六糖		20.6	22.5	27.2	34.8
	七糖		5.7	6.4	6.1	5.3
	八糖		5.0	4.6	4.6	6.3
	九糖			1.1	0.7	
	十糖			0.9	0.5	
80	单糖		1.3	0.8	1.0	1.4
	二糖	29.6	36.4	32.6	36.0	40.0
	三糖		24.5	24.9	26.4	29.0
	四糖		11.9	11.4	11.3	11.1
	五糖	70.4	4.5	6.3	5.6	3.1
	六糖		15.1	17.6	15.2	13.3
	七糖		2.8	2.7	2.7	1.6
	八糖		3.0	3.1	1.8	0.5
	九糖		0.3	0.3		
	十糖		0.2	0.3		

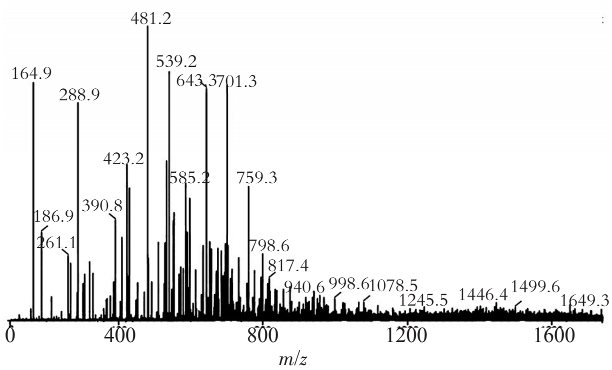

图1 80℃ APS处理12 h后胍胶溶液的质谱图

作为压裂用生物酶。由于现场作业环境较差,易产生有机副产物,选择天冬氨酸和谷氨酸作为保护剂。两种氨基酸一方面可以调节压裂液pH值,为酶提供适宜且较稳定的溶液pH值缓冲环境;另一方面酶催化中心主要由天冬氨酸和谷氨酸残基构成,对酶催化中心起到保护作用,且天冬氨酸对后续的注入水具有阻垢作用。

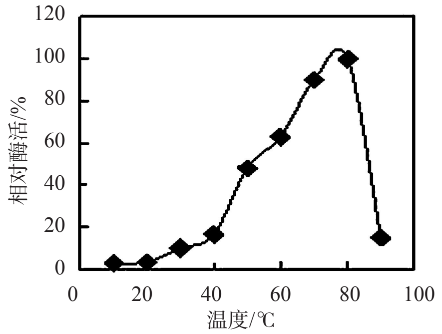

图2　酶140的相对酶活随温度的变化

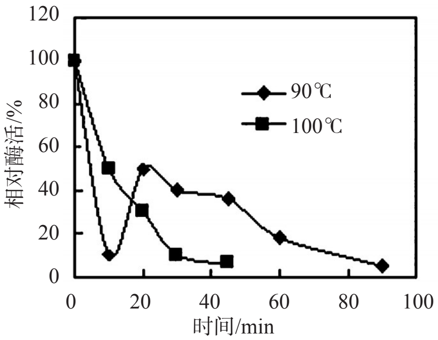

图3　酶140在不同温度下的相对酶活随时间的变化

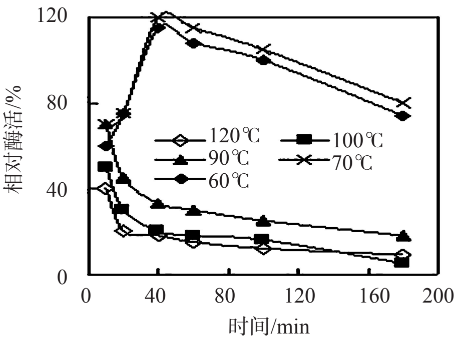

图4　酶180的相对酶活随时间和温度的变化

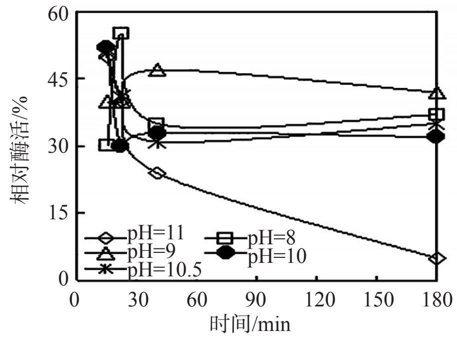

图5　70℃下pH值对酶180相对酶活的影响

2.4　生物酶压裂液配方

由图6～8可见,压裂液配方中,随着酶加量的增加,压裂液的流变性能逐渐降低。酶具有快速降低压裂液黏度的功能,因此,确定泵注过程中酶的加量是保证压裂施工成功的关键。

由于压裂液的注入过程是一个降温过程,当储层温度为120℃时,将前置液、携砂液阶段储层假设为120、90、80、65℃,通过流变实验,优化每个阶段酶的用量。由图6～9可见,当温度为120、90、80、65℃时,适宜的酶加量分别为5、10、20、40 mg/L。因此,根据不同温度下不同浓度生物酶对压裂液黏度和复合破胶实验(表3)的影响,综合得到90～120℃双元破胶压裂液配方及每个阶段加入破胶剂(生物酶和胶囊破胶剂)的量。90～120℃压裂液配方为:0.3%～0.4% HPG+0.12% Na_2CO_3+0.1%杀菌剂+0.25%～0.4%调理剂+0.8%交联剂+0.025%柠檬酸+5～40 mg/L高温生物酶(β-苷露聚糖酶180)+30～100 mg/L胶囊破胶剂;90℃储层破胶剂加量为:前置液阶段:10 mg/L酶+30 mg/L胶囊破胶剂,携砂

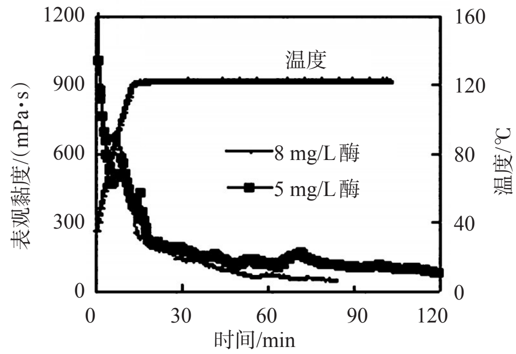

图6　前置液1生物酶用量优化

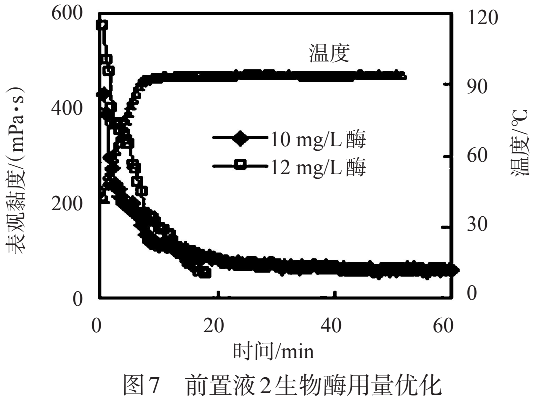

图7　前置液2生物酶用量优化

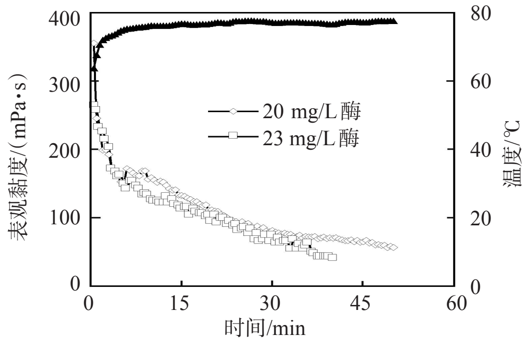

图8 携砂液1中生物酶用量的优化

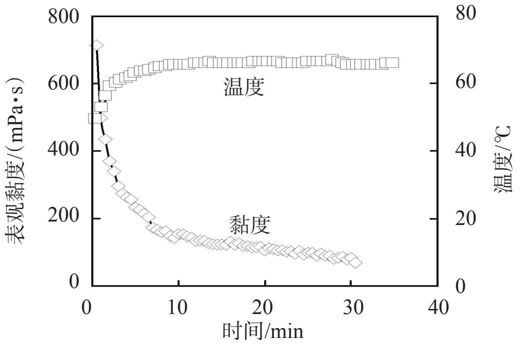

图9 含40 mg/L酶携砂液2的黏度变化

表3 不同温度不同破胶剂加量下的胶体破胶情况

温度/℃	酶加量/(mg·L⁻¹)	胶囊加量/(mg·L⁻¹)	不同破胶时间(h)下的胶体破胶情况				
			0.5	1	2	4	6
90	20	0	冻胶	冻胶	冻胶	冻胶	冻胶
	40	0	冻胶	冻胶	冻胶	稀胶	稀胶
	50	0	冻胶	冻胶	冻胶	稀胶	稀胶
	20	15	冻胶	稀胶	稀胶	稀胶	<5 mPa·s
	20	20	冻胶	稀胶	<5 mPa·s		
	20	30	冻胶	稀胶	<5 mPa·s		
70	25	50	冻胶	稀胶	稀胶	12 mPa·s	<5 mPa·s
	40	50	冻胶	稀胶	稀胶	<5 mPa·s	
	60	100	冻胶	稀胶	<5 mPa·s	<5 mPa·s	

液阶段:20～60 mg/L酶+50～100 mg/L胶囊破胶剂,顶替阶段:200 mg/L酶+0.1%过硫酸铵。施工过程中,需要根据具体的井况、现场施工条件调整破胶剂的加入速度。

2.5 酶对压裂液残渣降解性能的影响

由表4、表5可知,β-苷露聚糖酶加量为0.1%时,老化2 h可降解40%以上的滤饼,且滤饼粒径中值由60～90 μm降至9～15 μm,粒径明显变小;伴注生物酶可降低残渣含量22%～45%。

表4 β-苷露聚糖酶对滤饼的降解实验

苷露聚糖酶/%	浸泡温度/℃	浸泡时间/h	降解率/%
0.05	25	2	52
	95	2	45
	120	2	29
0.1	25	2	78
	95	2	62
	120	2	41

表5 不同破胶剂用量下的残渣含量

破胶剂加量/(mg·L⁻¹)		残渣量/(mg·L⁻¹)	残渣降低率/%
APS	生物酶		
100	0	425	
80	40	332	22
80	80	230	45

2.6 现场应用

2.6.1 施工工艺

(1)伴注工艺:由于生物酶原液浓度高,活性强,在低温条件下活性也较强,因此采用专门的加料器控制流速。根据酶破胶剂加量、施工排量、加入装置的流量极限,当施工排量为4 m³/min时,确定酶的质量分数为8%,前置液按0～1 L/min加入,中低砂比按1～1.2 L/min加入,高砂比按2.5 L/min加入,顶替液按10.0 L/min加入。可根据具体的井况和现场液体交联情况等调整生物酶的注入速度。

(2)尾追工艺:顶替后关井,具体关井时间根据地层压力扩散情况而定(高66x1断块为40～60 min)。待裂缝完全闭合,压力降至该区块的闭合应力,重新启泵,低排量挤注0.1%高温生物酶溶液,避免裂缝重新张开,施工排量0.8～1.2 m³/min。一方面快速将压裂液彻底破胶和降低滤液分子量;另一方面降解裂缝壁面滤饼,尽量使酶溶液接触远端的压裂液滤饼,减少胍胶滤饼的面积。生物酶注入量为裂缝体积的1.2～1.5倍。施工完毕后,关井2 h后放喷。

2.6.2 施工参数及效果分析

该技术在高尚堡深层水井压裂增注现场应用9井次,施工井段为3200～3770 m,储层温度为90～120℃。由表6数据可见,通过生物酶与氧化还原复合破胶及压后高浓度生物酶降低滤饼等措施综合降低压裂液残渣伤害,在注水井压裂增注应用中取

表6　压裂施工参数及效果

井　号	施工参数				效果分析							
	施工井段/m	施工压力/MPa	最高砂比/%	平均砂比/%	增注前			增注后初期			累计增注/(10^4 m^3)	有效期/d
					油压/MPa	配注/m^3	实注/m^3	油压/MPa	配注/m^3	实注/m^3		
G3-A	3500～3526	52～74	31	17	29.1	20	20	15.7	30	30	1.2	257
G166-B	3701～3770	68～78	40	21	23.0	50	51	11.0	50	50	1.8	375
G166-C	3824～3900	68～76	40	22	16.8	30	30	0.2	50	50	1.3	264
G76-D	2965～2980	55～60	35	16	30.0	30	5	11.5	20	20	0.6	275

得了良好的效果。伴注生物酶过程中，施工压力平稳，液体携砂能力强，最高砂比40%，平均砂比18%，4口井已开井，初期注水压力平均下降约13 MPa，平均单井累计增注1.2×10^4 m^3，有效期290 d。

3　结论

从海栖热袍嗜热菌中提取的β-苷露聚糖酶基因片断，耐温120℃、耐受pH值4～10.5。该酶最适宜温度为70℃，pH值为6～7，在120℃下的活性可保持50 min，90℃下的活性可保持180 min。与APS破胶原理不同，苷露聚糖酶为内切酶，通过内切作用降低胍胶黏度与分子量，直接作用于糖苷键，主要产生二～六低聚糖，单糖极少；而APS较易断裂糖环上的C—C键。在压裂液中同时加入APS和生物酶破胶，可降低残渣含量22%～45%。用胍胶、生物酶和胶囊破胶剂及其他添加剂配制压裂液，根据现场施工条件选择酶破胶剂的质量分数为8%，在水井压裂增注现场应用9井次，初期注水压力平均下降约13 MPa，平均单井累计增注1.2×10^4 m^3，有效期290 d。

参考文献：

［1］ 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.

［2］ 李建山，陆红军，王平. 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)：71-74.

［3］ 李风光，刘音，牛增前，等. 生物酶破胶在油气田压裂中的应用［J］. 石油化工应用，2014，33(8)：3-7.

［4］ 蔡德军. 高温酶破胶剂在奈曼油田压裂液体系中的应用［J］. 钻井液与完井液，2011，28(6)：61-64.

［5］ 陈英，王亚南，陈绍宁. 用于压裂液的生物酶破胶剂性能评价［J］. 钻井液与完井液，2010，27(6)：68-71.

［6］ 管保山，刘静，周晓群. 长庆油气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.

［7］ 王晓丹，郭丽琼，赵力超，等. 木聚糖酶酶活性测定方法及酶活性单位定义［J］. 食品与发酵工业，2009，35(9)：128-131.

［8］ BEG Q，KAPOOR M，MAHAJAN L，et al. Microbial xylanases and their industrial applications：a review［J］. Appl Microbiol Biotechnol，2001，56(3/4)：326-338.

［9］ KLYOSOV A，DOTSENKO G，HINZ S，et al. Structural features of β-(1→4)-*d*-galactomannans of plant origin as a probe for β-(1→4)-mannanase polymeric substrate specificity［J］. Carbohydr Res，2012，352(5)：65-69.

［10］ REESE E T，SHIBATA Y. β-mannanase of fungi［J］. Can J Microbiol，1965，11(2)：167-183.

Field Application and the Performance of Biological Enzyme Double Breakdown Technology at High Temperature

LIU Yi[1,2], LUO Cheng[1], LI Liangchuan[1,2], WU Jun[1,2], WU Zuohao[1], YAN Fei[1,2], DAN Jiamin[1,2]

(*1. Drilling and Production Technology Research Institute, Jidong Oilfield Company, PetroChina, Tangshan, Hebei 063002, P R of China; 2. Key Laboratory of Oilfield Chemistry, CNPC, Beijing 100083, P R of China*)

Abstract: Aiming at the problem of gel nonuniform breaking using ammonium persulfate (APS) at fracturing fluid in Gaoshangpu oilfield, a gene fragment of β-mannan enzyme was extracted from marine thermophilous bacteria. The gel breaking principle of APS and biological enzyme was analyzed by means of GPC and electrospray ionization mass spectrometry. The proper temperature and the range of pH vale of β-mannan enzyme was researched. The fracturing fluid prepared with guar gum, biological enzyme, capsule breaker and other additives was applied in some deep wells of Gaoshangpu oilfield. The results showed that mannan enzyme was endonuclease. The viscosity and molecular weight of guar gum were greatly reduced by intersecting action which directly

(下转第410页。to be continued on p.410)

Preparation and Performance Evaluation of Gel Based on Polymer Microspheres

DONG Mingtao[1], ZHANG Kangwei[2], LIU Gang[2], LIAO Ruiquan[1], LI Zhen[3], CHENG Li

(1. The Branch of Key Laboratory of CNPC for Oil and Gas Production, College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 2. Downhole Operation Company, Dagang Oilfield Branch Company, PetroChina, Tianjin 300280, P R of China; 3. School of Urban Construction, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, P R of China)

Abstract: In order to meet the performance requirement of pressure operation to the gel strength, controllable gelation time, thermal stability, salt resistance and pressure bearing capacity, the polymer microspheres was introduced to the gel. With acrylamide as the main component, 2-acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), surfactant SDBS and initiator G20 were introduced to make copolymer microspheres. Corn starch was used as the skeleton and copolymer microspheres were grafted and copolymerized. The pH value was adjusted to 8—9. The optimum ratio of copolymer microspheres was obtained, the influence of cross-linking agent MES and pH value on the gel formation performance was investigated, the microstructure of the gel was analyzed by scanning electron microscopy, and the thermal stability, salt resistance, high temperature thickening and pressure bearing performance of the gel were evaluated. The results showed that under the condition of 90℃ high temperature thickening, the gelling time of the gel system, composed of 2.5% starch + 15% polymer microspheres + 6% cross-linking agent MES + 0.005% initiator G20 gel, could be controlled within around 1.5 h, moreover, the thickening transition time was shorter, which effectively reduced the possibility of gel/gas channeling in the gelling process of the gel solution in the wellbore. Within the temperature range of 90—130℃, the gel strength was up to 28 N and could be stable for 10 days. The gel system prepared with high-salinity aqueous solution with a salt concentration of 9—18 g/L had excellent gel forming performance, showing good salinity resistance, and could effectively overcome the influence of salinity underground. The capacity of pressure bearing of the gel in the case with inner diameter of 121 mm was up to 70 kPa /m, which met the requirements of high-pressure operation.

Keywords: *pressure operation; polymer microsphere gel; thickening; pressure bearing capacity*

(上接第399页。continued from p.399)

affected on the glycosidic bond and mainly produced 2—6 oligosaccharides with few monosaccharide. While APS preferred to break the C—C bond on the sugar ring. β-mannan enzyme tolerated 120℃ and 4—10.5 pH value. The optimum temperature was 70℃ and the pH value was 6—7. The enzyme activity at 120℃ was 40% of the highest enzyme activity, and the activity could maintain 55 min. While when the temperature was 90℃, the activity maintaining time increased to 180 min. Adding APS and biological enzyme into the fracturing fluid could reduce 22%—45% residue content. When the fracture was completely closed, the technology of injecting high concentration biological enzyme acquired effective stimulation in 9 fractured wells. The average injection pressure initially decreased about 13 MPa, the average cumulative injection quantity was 1.2×10^4 m^3, and the validity was 290 days.

Keywords: *gel breaker; biological enzyme; high temperature; enzyme activity; oligosaccharide; residue*