文章编号:1000-4092(2021)04-620-07

自生热体系对压裂液破胶性能的影响*

沈秀伦[1],蒋官澄[1],李新亮[1],甄延忠[2],崔凯潇[1],李武泉[1]

(1.中国石油大学(北京)石油工程学院,北京 102249;2.延安大学能源与环境工程学院,陕西 延安 716000)

摘要:针对浅层低温油气井压裂后压裂液破胶不彻底、返排率低的问题,优选了亚硝酸盐与铵盐、三氧化铬和葡萄糖、过氧化氢3种自生热体系的最佳反应参数,分析了3种自生热体系的生热量以及对压裂液破胶性能的影响。结果表明,硝酸盐与铵盐自生热体系的最佳反应参数为激活剂HCl浓度2 mol/L,生热剂$NaNO_2$和NH_4Cl(物质的量比1∶1)浓度为8 mol/L;三氧化铬和葡萄糖自生热体系的最佳反应参数为激活剂HCl浓度1 mol/L,生热剂CrO_3和$C_6H_{12}O_6$(质量比1∶1)加量为14%;过氧化氢自生热体系的最佳反应参数为激活剂MnO_2加量0.3%,生热剂H_2O_2加量为30%。过氧化氢自生热体系的生热量最高,温度可达到91 ℃。在压裂液破胶实验中,葡萄糖和三氧化铬自生热体系和破胶剂过硫酸铵的加入顺序对压裂液的破胶效果无影响,过氧化氢自生热体系应和破胶剂同时加入,亚硝酸盐与铵盐自生热体系的加入顺序为先加入自生热体系后加入破胶剂。亚硝酸盐与铵盐自生热体系是压裂液破胶体系的最佳添加剂,可使压裂液黏度降至6 mPa·s以下,破胶性能最优。图10表2参27

关键词:低温;破胶;自生热体系;生热量;压裂液

中图分类号:$TE254^+.4$ **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.04.009

压裂是油气井增产、注入井增注的一项重要技术措施[1]。目前,在施工中广泛使用水基压裂液,如滑溜水体系和胍胶体系。滑溜水体系存在携砂能力差、支撑剂输送困难、容易造成砂堵等缺点;胍胶体系具有稠化能力强、热稳定性及剪切性好、滤失小等特点,但胍胶或改性胍胶破胶不彻底使有机物残留在地层,对储层造成了“二次伤害”[2-3],主要原因是破胶温度过低。常用的破胶剂为过硫酸盐,包括过硫酸铵或过硫酸钾等[4-7],该类型的破胶剂一般在温度高于50 ℃条件下才能被激活。但在油井开发的实际过程中,一些油井的埋藏深度浅,地层温度较低,难以达到破胶剂所需的温度条件,导致了压裂破胶效果差[8-10]。因此,提高地层温度,改善水基压裂液的破胶效率和压裂液返排率是关键。

油田工作者试用了很多加热的方法,如注热水、注蒸汽、电加热等来解决这方面的问题[11-15]。但因其操作工艺复杂、投资成本较高,在实际应用中受到了很大的限制。为了进一步寻求解决这些问题的方法,自生热技术迅速发展起来[16-19]。田初明等[20]研究了自生热体系在增注增产和清蜡解堵中的应用;王飞等[21]研究了自生热泡沫体系在多孔介质中的协同作用,可用于海上稠油开采。自生热压裂技术是在压裂液中加入自生热体系,依靠自生热体系将底层加热,从而达到破胶效能所需的温度,

* **收稿日期**:2020-10-05;**修回日期**:2020-12-23。

基金项目:国家自然科学基金重大项目“井筒工作液与天然气水合物储层作用机理和调控方法”(项目编号51991361),国家自然科学基金青年科学基金项目“钻探天然气水合物中井壁稳定性及钻井液低温流变性的控制方法研究”(项目编号ZX20140175),中国石油大学(北京)科研基金“复杂油气田地质与提高采收率技术-复杂结构井优化设计与控制关键技术-复杂结构井储层损害评价与保护技术”(项目编号ZX20090348)。

作者简介:沈秀伦(1995—),男,中国石油大学(北京)油气井工程专业在读硕士研究生(2019—),主要研究压裂液对储层损害及机理,E-mail:1768070732@qq.com。蒋官澄(1966—),教授,博士生导师,本文通讯联系人,中国海洋大学海洋化学专业博士(2005),从事油气层损害与保护、油田化学等方面的教学和研究工作,通讯地址:102249 北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京)石油工程学院,电话:010-89732239,E-mail:m15600263100_1@163.com。

使压裂液黏度降低，流动阻力减小，实现有效返排。当该反应在油层进行时，可通过横向和纵向的热传导作用使油层近井地带的地层温度大幅度升高，达到改善压裂液破胶的效果[22]；同时能有效解除油层的有机物堵、水堵等问题。除此之外，还能降低原油黏度和提高裂缝导流能力，可在一定程度上增强油井压裂残液返排率，降低污染，改善原油渗流能力，达到提高油井产能的目的[23]。本文通过研究亚硝酸盐与铵盐、三氧化铬和葡萄糖、过氧化氢等3种不同自生热体系的生热情况，考察了其对压裂液破胶效果的影响，筛选出对压裂液破胶效果最好、返排能力最强的自生热体系作为压裂液破胶体系的添加剂。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

氯化铵（NH_4Cl）、四硼酸钠、三氧化铬（CrO_3），分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；亚硝酸钠（$NaNO_2$），分析纯，天津市博迪化工有限公司；羟丙基胍胶、二氧化锰（MnO_2），分析纯，过氧化氢（H_2O_2），质量分数30%，西安化学试剂厂；过硫酸铵（APS），分析纯，发烟盐酸（37%），开封东大化工（集团）有限公司试剂厂；口服葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$），重庆和平制药有限公司；直径1 mm的颗粒状泡沫、片状泡沫，天津市鑫旭凯依保温建材有限公司；棉花，扬州滨江纤维制品源头厂家。

JJ-1型精密增力电动搅拌器，常州国华电气有限公司；ALB-124电子天平，赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；ZNN-D6B型六速旋转黏度计，青岛海通达专用仪器厂；化学生热反应器，自制，将带有煤油温度计的250 mL三颈烧瓶放入分别装有颗粒状泡沫、片状泡沫、棉花材料的保温烧杯中，通过温度计读取实验装置的生热峰值。

1.2　实验方法

（1）自生热体系筛选方法

通过温度计和秒表测定生热剂在一段时间内的温度变化和生热峰值及达到峰值温度所需时间来评价自生热体系的生热量。实验在常温中进行，具体步骤如下：首先将一定量的反应物（亚硝酸盐与铵盐、三氧化铬和葡萄糖及过氧化氢溶液）加入三颈烧瓶中，并将其置于自制保温箱中，随后加入相应的激活剂，低速搅拌，记录时间，观察温度计的温度变化情况，每隔5 min记录峰值温度及达到峰值所需时间。最后以时间为横坐标，反应温度为纵坐标做图来评价相应的自生热体系。

（2）压裂液的制备方法

量取500 mL蒸馏水倒入配浆杯中，调节转速至搅拌器转至液体可以形成漩涡。见到搅拌器浆叶中轴顶端为止，边搅拌，边缓慢加入2 g胍胶，继续搅拌约10 min后，再缓慢加入1.5 g四硼酸钠，继续搅拌1 min即配制成配方为0.4%胍胶+0.3%四硼酸钠的压裂液。

（3）压裂液破胶性能测试方法

参考石油天然气行业标准SY/T 5107—2016《水基压裂液性能评价方法》和SY/T 6380—2008《压裂用破胶剂性能实验方法》评价压裂液和破胶压裂液的性能。在恒温箱中加入压裂液，调节温度至实验温度（储层温度），加入1%破胶剂APS进行压裂液破胶实验。用六速旋转黏度计（转速为170 s^{-1}））在相同的时间内测定压裂液和破胶液的表观黏度，以时间为横坐标、表观黏度为纵坐标作图评价压裂液的破胶性能。

2　结果与讨论

2.1　自制化学生热反应器保温材料的筛选

在室温20 ℃下，分别将100 mL自来水加热至沸腾，倒入3种不同保温材料的自制化学生热反应器中，每隔5 min记录一次数据，观察其降温情况，结果如表1所示。以1 mm颗粒状泡沫、片状泡沫和

表1　自制化学生热反应器保温材料的筛选

时间/min	温度/℃		
	1 mm颗粒状泡沫	片状泡沫	普通棉花
0	92	92	92
5	84	79	71
10	79	73	63
15	73	67	61
20	67	65	59
25	65	62	57
30	63	59	53
35	61	57	50
40	60	55	48
45	58	53	45
50	56	50	43
55	55	48	39
60	53	45	37

普通棉花为保温材料的反应器放置1 h后的内部温差依次为39、47、55 ℃。由此可见，在相同时间内，1 mm颗粒状泡沫的温度降低最慢，保温性能相对较好，因此在后续实验中均使用此保温材料的生热反应器。

2.2 自生热体系性能评价

2.2.1 亚硝酸盐与铵盐自生热性能

亚硝酸钠与氯化铵体系的生成物为氮气、氯化钠并释放大量的热，对环境无污染[23-24]。室温下选用$NaNO_2$和NH_4Cl（物质的量比为1∶1）作为自生热生热剂、HCl作为激活剂，研究了不同生热剂浓度、不同激活剂浓度时，亚硝酸盐和铵盐自生热体系的生热性能，结果如图1所示。

图1（a）为生热剂浓度不同、激活剂浓度为1 mol/L时，自生热体系的温度随时间的变化曲线。生热剂浓度从6 mol/L增至8 mol/L，达到峰值温度所用的时间都在15 min左右，但体系的峰值温度逐渐由55.1 ℃增至71 ℃。由于$NaNO_2$和NH_4Cl的溶解度受温度影响较大，为了防止未反应的生热剂在反应后期结晶、析出，故选用浓度为8 mol/L的$NaNO_2$和NH_4Cl作为生热剂。图1（b）为激活剂浓度不同、生热剂浓度为8 mol/L时，自生热体系的温度随时间的变化曲线。当激活剂浓度在一定范围内时，随着激活剂浓度的增大，生热体系放热量逐渐增大，达到峰值时间逐渐缩短，升温速度逐渐上升。但高浓度激活剂使体系反应升温速率减慢且温度峰值下降。因此，选用2 mol/L作为激活剂HCl的最佳使用浓度。综上所述，选用2 mol/L激活剂、8 mol/L生热剂$NaNO_2$和NH_4Cl作为亚硝酸钠与氯化铵自生热体系的最佳配方。

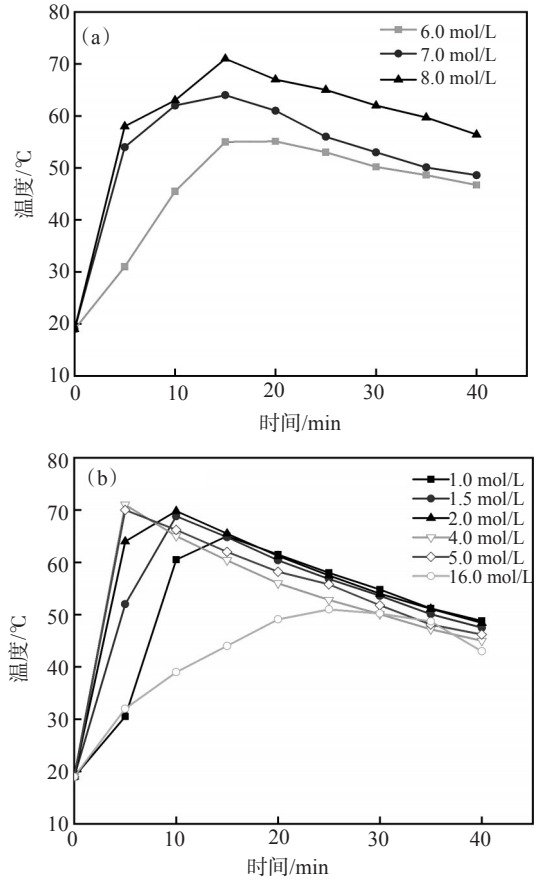


图1 生热剂浓度（a）和激活剂浓度（b）对亚硝酸钠与氯化铵体系自生热性能的影响

2.2.2 葡萄糖和三氧化铬自生热性能

三氧化铬能将葡萄糖中多羟基醛的羰基链氧化断裂，同时释放出大量的热和CO_2气体[24-25]。室温下选用CrO_3和$C_6H_{12}O_6$（质量比为1∶1）作为自生热生热剂、HCl作为激活剂，研究了不同激活剂浓度、不同生热剂质量分数时，葡萄糖和三氧化铬自生热体系的生热性能，结果如图2所示。

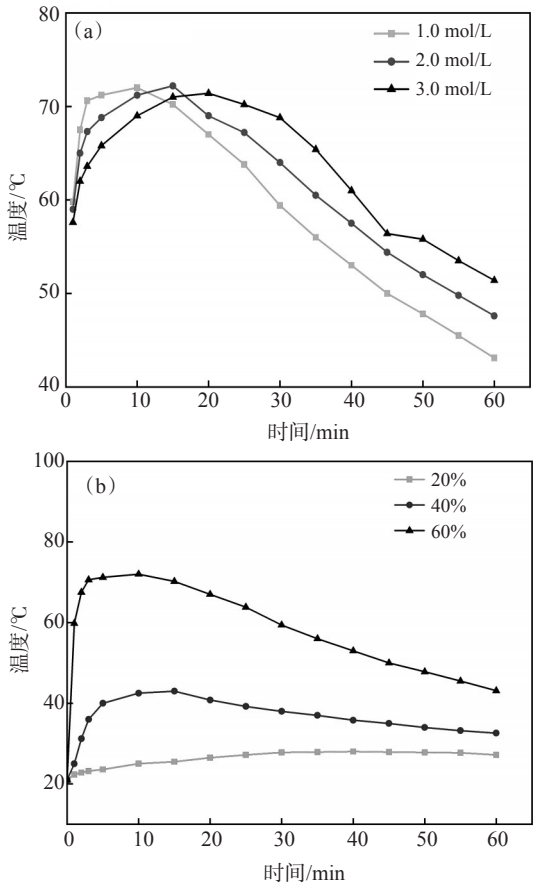


图2 激活剂浓度（a）、生热剂加量（b）对葡萄糖和三氧化铬体系自生热性能的影响

由图2(a)可知，当生热剂加量为20%时，激活剂浓度越大，达到峰值所用的时间越长。当激活剂浓度为3 mol/L时，体系达到峰值温度71.8 ℃的时间最长。可见H^+浓度的增大对反应存在一定的抑制作用，但对生热峰值的影响很小。因此1 mol/L的激活剂浓度完全满足实验要求。由图2(b)可知，当激活剂浓度为1 mol/L时，生热剂加量从20%增至60%时，体系峰值温度由28.5 ℃增至72.4 ℃。随着生热剂质量分数的增大，体系达到峰值温度所用的时间逐渐缩短。但由于CrO_3溶于水生成的铬酸具有强氧化性，在生热剂加量为60%且不加激活剂的情况下，仍可剧烈反应，将葡萄糖碳化，生成黑色黏稠状物质。为了解决这个问题，通过后期不断降低生热剂加量的一系列实验，最终选定14%为生热剂最佳加量。综上所述，选用1 mol/L激活剂HCl、14%生热剂CrO_3和$C_6H_{12}O_6$作为葡萄糖和三氧化铬自生热体系的最佳配方。

2.2.3　过氧化氢自生热性能

过氧化氢俗称双氧水，是一种相对稳定的过氧化物，具有较高的反应热，同时反应生成氧气和水，对环境无污染，是一种绿色的化学生热剂[26]。为了探究过氧化氢的自生热性能，在环境温度(20 ℃)下选用H_2O_2作为生热剂、MnO_2作为激活剂，研究了不同生热剂加量、不同激活剂用量时，自生热体系的生热性能，结果如图3所示。

由图3(a)可知，在环境温度20 ℃和激活剂加量为0.5%时，随着生热剂浓度的增加，生热峰值温度升高，到达峰值温度所用时间稍延长。生热剂质量分数从10%增至30%时，生热体系所能达到的最高温度由60 ℃升高到88 ℃。3种浓度的生热剂产生的峰值温度在理论上都能满足常规氧化型破胶剂对温度的要求。最终选用质量分数为30%的H_2O_2作为最佳加量。由图3(b)可知，激活剂加量由0.1%增至1%时，生热体系所能达到的最高温度由83 ℃上升到91 ℃最后又降至78 ℃。由此可见，在环境温度20 ℃和生热剂加量为30%的条件下，随激活剂用量的增加，到达峰值温度所用时间缩短，但高浓度激活剂使体系温度峰值下降。综合可得，选用0.3% MnO_2、30% H_2O_2为过氧化氢自生热体系最佳的反应参数。

2.2.4　3种自生热体系热焓值比较

按上述筛选出的最佳反应参数，考察3种自生热体系的理论热焓值与实验所得热焓值，结果如表2所示。由表2可见，3种自生热体系的理论热焓值均高于实验热焓值($\triangle H_0$表示理论热焓值，负号表示该化学反应为放热)，且亚硝酸盐与铵盐的热焓值最高，放出的热量最多。3种自生热体系的反应

表2　3种自生热体系的理论与实际热焓值比较

反应体系	生热剂浓度/(mol·L^{-1})	激活剂浓度/(mol·L^{-1})	理论热焓值/(kJ·mol^{-1})	实验热焓值/(kJ·mol^{-1})
亚硝酸盐与铵盐	4.0	2.00	−1330.82	−1318.3
葡萄糖和三氧化铬	0.5	1.00	−53.51	−50.2
过氧化氢	10.0	0.35	−980.00	−964.7

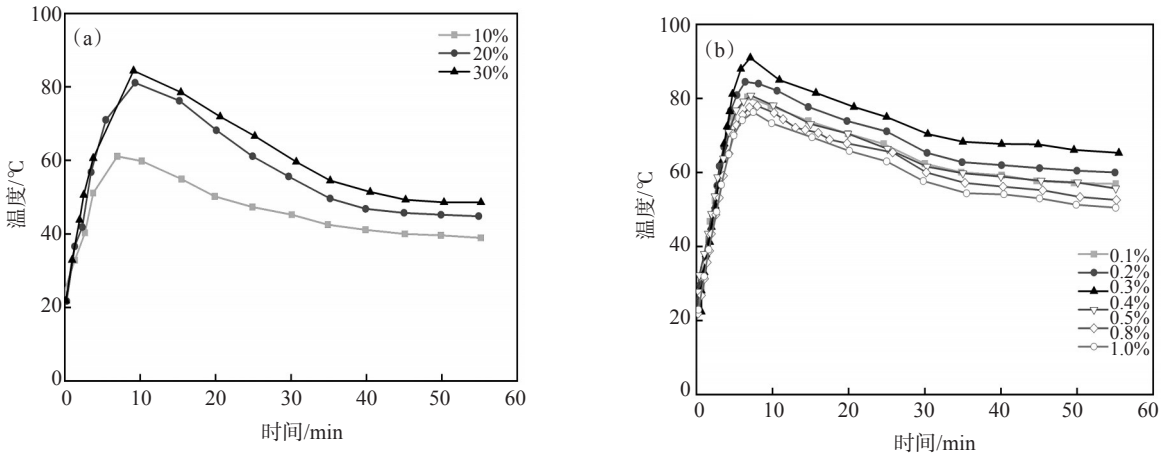


图3　生热剂(a)和激活剂(b)加量对过氧化氢体系自生热性能的影响

原理见式(1)—式(3)。

$$NH_4Cl+NaNO_2 \xrightarrow{H^+} N_2\uparrow+NaCl+2H_2O$$

$$\triangle H_0=-332.58\ kJ/mol \quad (1)$$

$$CrO_3+C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{H^+} Cr^{3+}+C_5H_{10}O_5+CO_2\uparrow$$

$$\triangle H_0=-107.02\ kJ/mol \quad (2)$$

$$2H_2O_2+MnO_2 \longrightarrow 2H_2O+O_2\uparrow$$

$$\triangle H_0=-196\ kJ/mol \quad (3)$$

2.3 自生热体系对压裂液性能的影响

2.3.1 压裂液破胶性能

压裂液由胍胶、四硼酸钠配制而成，破胶剂APS一般在温度高于50 ℃时才能激活，进而使压裂液破胶[27]。为了进一步对比评价自生热体系对压裂液性能的影响，首先在常温下进行破胶实验。向配制好的压裂液中只加入APS进行破胶测试，实验结果如图4所示。由图可知，只加入APS时，破胶速度特别慢，平均每分钟黏度下降0.127 mPa·s，破胶1 h的黏度为23.4 mPa·s，仍未达到要求的破胶黏度10 mPa·s以下。可见单独加入破胶剂时不能满足低温低压地层的破胶要求。

2.3.2 亚硝酸盐与铵盐自生热体系对压裂液性能的影响

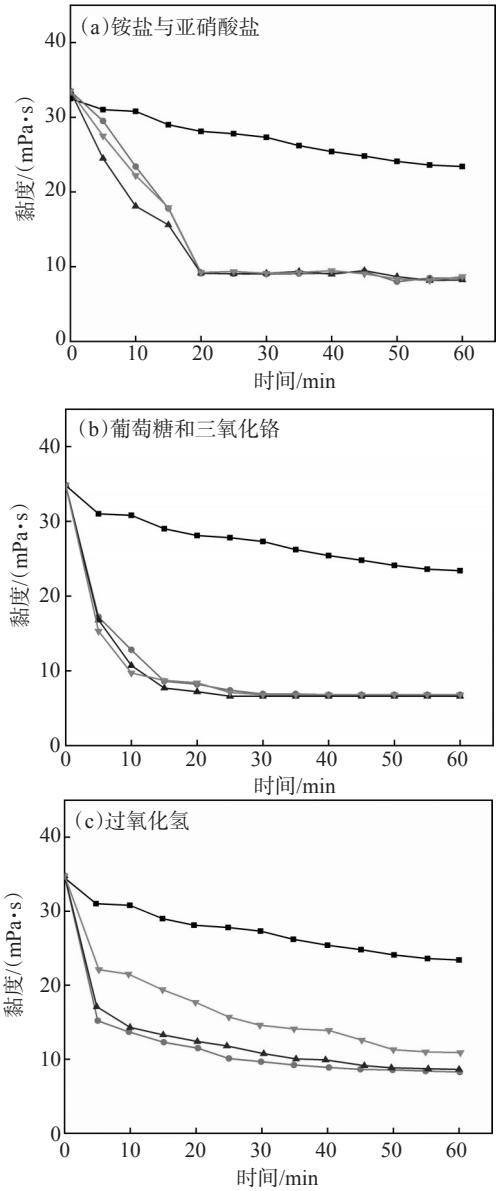
选用上述确定的亚硝酸盐与铵盐生热的最佳的反应参数对压裂液的破胶性能进行研究，即2 mol/L HCl、4 mol/L $NaNO_2$和4 mol/L NH_4Cl。实验方案为：(1)同时向配制好的压裂液中加入APS和自生热体系；(2)先加入自生热体系再加入APS；(3)先加入APS再加入自生热体系。由图4(a)可见，3种方案均能使压裂液的黏度达到10 mPa·s以下，满足破胶的要求。但是，从图中可以看出先加入生热体系后加入APS破胶剂的这组曲线倾斜度在15 min前最大，即在这时其破胶速度最快，其他两组曲线倾斜度相对较小。

2.3.3 葡萄糖和三氧化铬自生热体系对压裂液性能的影响

采用相同方案研究葡萄糖和三氧化铬自生热体系对压裂液破胶性能的影响，激活剂HCl浓度为1 mol/L，生热剂CrO_3和$C_6H_{12}O_6$加量为14%。由图4(b)可见，3种方案最终的破胶效果基本相同，黏度都维持在10 mPa·s以下，均能满足压裂施工时的破胶要求。由此可见，葡萄糖和三氧化铬自生热体系与破胶剂APS添加顺序对压裂液破胶性能的影响较小。

2.3.4 过氧化氢自生热体系对压裂液性能的影响

采用相同方案研究过氧化氢自生热体系对压裂液破胶性能的影响，激活剂MnO_2加量0.3%，生热剂H_2O_2加量为30%。由图4(c)可见，同时加入破胶剂和生热体系时，破胶速率最快，破胶1 h后的黏度为8.41 mPa·s；先加自生热体系后再加APS也满足压裂施工时的破胶要求；而先加APS后加自生热体系时，破胶1 h后的黏度为10.9 mPa·s，无法满足压裂施工时的破胶要求。因此，过氧化氢自生热体系与APS同时加入时对压裂液的破胶性能最好。



添加顺序：1，■，只加APS；2，●，同时加入APS和自生热体系；3，▲，先加自生热体系后加APS；4，▼，先加APS后加自生热体系。

图4 自生热体系对压裂液破胶性能的影响

2.3.5　3种自生热体系对压裂液性能影响的对比

通过上述实验确定了3种不同自生热体系各自的添加顺序，使压裂液破胶效果达到最佳。其中，亚硝酸盐与铵盐自生热体系的加入顺序为先加入自生热体系后加入APS，此时的破胶速度最快；而葡萄糖和三氧化铬自生热体系的添加顺序无影响，选用先加入生热体系后加入APS进行后续研究；过氧化氢自生热体系的加入顺序为同时加入APS和自生热体系，此时破胶速度最快，性能最好。

选用筛选的3种最佳压裂液破胶自生热体系进行破胶对比测试，结果如图5所示。由图可知，当不加自生热体系时，压裂液的黏度降低很少，不能满足破胶要求；亚硝酸盐与铵盐自生热体系与另外两种自生热体系压裂液破胶效果相比，在相同的时间内黏度降低的最快，可使压裂液黏度降至6 mPa·s以下。因此，亚硝酸盐与铵盐自生热体系为压裂液破胶体系的最佳添加剂。

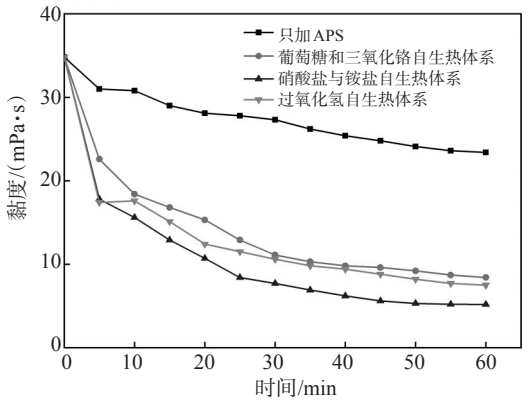


图5　3种优化生热体系对压裂液破胶效果的对比

3　结论

研究了亚硝酸盐与铵盐、三氧化铬和葡萄糖、过氧化氢3种自生热体系的生热性能和对压裂液性能的影响。亚硝酸盐与铵盐自生热体系的最佳反应参数为激活剂HCl浓度为2 mol/L，生热剂$NaNO_2$和NH_4Cl总浓度为8 mol/L；三氧化铬和葡萄糖自生热体系的最佳反应参数为激活剂HCl浓度为1 mol/L，生热剂CrO_3和$C_6H_{12}O_6$总加量为14%；过氧化氢自生热体系的最佳反应参数为激活剂MnO_2加量为0.3%，生热剂H_2O_2加量为30%。

葡萄糖和三氧化铬自生热体系和亚硝酸盐与铵盐自生热体系的加入顺序均为先加入自生热体系后加入破胶剂APS；而过氧化氢自生热体系的加入顺序为自生热体系和APS同时加入。亚硝酸盐与铵盐自生热体系的生热量最高，是压裂液破胶体系的最佳添加剂，可使压裂液黏度降至6 mPa·s以下。

参考文献：

[1] 吴磊. 水基压裂液低温破胶机理与发展应用[J]. 精细石油化工进展，2018，19(3)：13-15.

[2] 林春来，张国辉，王金喜，等. 浅析胍胶压裂液现场配置工艺与方法[J]. 中国石油和化工标准与质量，2018，38(19)：187-188.

[3] 闫秀. 低温低伤害页岩气压裂用胶液性能研究与现场应用[J]. 江汉石油职工大学学报，2017，30(6)：44-47.

[4] 韦代延，陈宏伟，朱德武，等. 延川地区浅井超低温压裂液的研究与应用[J]. 石油钻探技术，2000，28(4)：41-43.

[5] 何青，姚昌宇，袁胥，等. 水基压裂液体系中交联剂的应用进展[J]. 油田化学，2017，34(1)：184-190.

[6] 刘平礼，兰夕堂，邢希金，等. MEMA10耐低温复合酶活性与破胶性能[J]. 油田化学，2016，33(4)：612-618.

[7] 陈根生，许亮. 延长油田生物酶压裂破胶技术研究[J]. 长江大学学报(自然科学版)，2011，8(11)：35-37.

[8] 王满学，何静，杨志刚，等. 生物酶SUN-1/过硫酸铵对羟丙基瓜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.

[9] 安毅，田哲熙，刘灏亮，等. 过硫化物对压裂液破胶性能的实验研究[J]. 化学工程师，2017，31(7)：15-18.

[10] 陈缘博，包慧敏，苗海龙，等. 氧化破胶剂过硫酸钾的安全性[J]. 化工进展，2016，35(10)：3267-3272.

[11] 朱纪念，胡兵，范三鹰. 新型破胶剂对PRD钻井液体系低温破胶效果的影响[J]. 精细与专用化学品，2004，12(5)：20-22.

[12] WU Zhengbin，LIU Huiqing. Investigation of hot-water flooding after steam injection to improve oil recovery in thin heavy-oil reservoir [J]. J Pet Explor Prod Technol，2019，9(2)：1547-1554.

[13] 翟龙津. 杜A块水平井注热水效果分析[J]. 内蒙古石油化工，2019，45(5)：56-57.

[14] 蔡宁骁，王真理，周大胜，等. 注蒸汽稠油热采开发区浅层汽窜的微重力勘探方法[J]. 石油地球物理勘探，2019，54(1)：235-242.

[15] 王侃. 油管电加热采油技术在木南区块高凝高蜡井中的应用[J]. 中国石油和化工标准与质量，2014，34(3)：185.

[16] 何启平. 川西浅气层压裂液体系的研究与应用[J]. 油田化学，2001，24(6)：71-74.

[17] 吕宝强，苏莹. 自生热压裂技术研究与应用[J]. 广东化工，2011，11(1)：174-175.

[18] 刘平礼，兰夕堂，邢希金，等. 一种自生热耐高温高密度压裂液体系研究[J]. 石油钻采工艺，2013，35(1)：101-104.

[19] 甄延忠，营虎虎，韩进，等. 低腐蚀自生热压裂液体系的室内研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版)，2013，31(1)：62-65.
[20] 田初明，刘华伟，周薛，等. 海上油田稠油井自生热复合解堵工艺研究[J]. 天津科技，2017，44(2)：70-73.
[21] 王飞，李兆敏，李松岩，等. 自生热泡沫体系在多孔介质中协同作用机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学版)，2016，40(3)：131-135.
[22] 王磊，沈一丁，赖小娟，等. 自生热增能压裂液的室内研究[J]. 钻井液与完井液，2010，27(4)：78-80.
[23] 邓强，徐敬芳，樊平天. 三种化学生热体系比较研究[J]. 化学世界，2012，53(7)：385-387.
[24] 王业飞，钱程，姬宗江，等. 亚硝酸钠与氯化铵体系的反应特征[J]. 石油学报，2020，41(2)：226-234.
[25] 黄建礼，巨小龙. 三种化学生热体系的研究及在油气田生产中的应用[J]. 石油工业技术监督，2005(1)：58-60.
[26] 杨戈，李赟，甄延忠，等. H_2O_2在自生热压裂液中的应用与研究[J]. 延安大学学报(自然科学版)，2013，32(1)：70-72.
[27] 顾雪凡，张田田，梁晨，等. 一种化学生热增能助羟丙基胍胶压裂体系的室内研究[J]. 钻采工艺，2014，37(6)：83-87.

Effect of Autogenous Heat Generation System on Gel Breaking Performance of Fracturing Fluid

SHEN Xiulun[1], JIANG Guancheng[1], LI Xinliang[1], ZHEN Yanzhong[2], CUI Kaixiao[1], LI Wuquan[1]
(*1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China; 2. School of Energy and Environmental Engineering, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, P R of China*)

Abstract: Aiming at the problems of incomplete gel breaking and low flowback rate of fracturing fluid after fracturing in shallow low-temperature oil and gas well, the optimum reaction parameters of three autogenous heat generation systems, including nitrite and ammonium salt, chromium trioxide and glucose, and hydrogen peroxide were selected. Under the reaction parameters, the heat generation of three systems and their influence on gel breaking performance of fracturing fluid were analyzed. The results showed that the best reaction parameter for nitrate and ammonium salt system was obtained as follows: 2 mol/L activator HCl, 8 mol/L heat generating agent $NaNO_2$ and NH_4Cl (molar ratio 1∶1). That for chromium trioxide and glucose system was obtained as follows: 1 mol/L activator HCl, 14% heat generating agent CrO_3 and $C_6H_{12}O_6$ (mass ratio 1∶1). That for hydrogen peroxide system was obtained as follows: 0.3% activator MnO_2, 30% heat generating agent H_2O_2. Hydrogen peroxide system had the highest heat generation, and the temperature could reach 91 ℃. In the gel breaking experiment of fracturing fluid, the adding sequence of glucose and chromium trioxide system and gel breaker ammonium persulfate had no influence on gel breaking effect of fracturing fluid. The hydrogen peroxide system should be added with gel breaker at the same time. However, for the nitrite and ammonium salt system, the gel breaker was added after the heat generation system. The nitrite and ammonium salt system was the best additive for gel breaking system of fracturing fluid and had the best gel breaking performance, which could reduce the viscosity of fracturing fluid to less than 6 mPa·s.

Keywords: *low temperature*; *gel breaking*; *autogenous heat generation system*; *caloric generation*; *fracturing fluid*