文章编号:1000-4092(2021)04-614-06

返排液残余稠化剂对循环利用的影响*

管保山[1,2],梁 利[1],姜 伟[1],刘玉婷[1],刘 倩[2,3]

(1. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083;2. 中国科学院渗流流体力学研究所,河北 廊坊 065007;3. 长庆油田钻采工艺研究院,陕西 西安 710016)

摘要:为研究瓜尔胶压裂液破胶和循环使用的影响因素,从返排液中残余稠化剂和交联剂性能变化、存在状态以及含量等方面入手,研究残余稠化剂和交联剂对返排液重复配制压裂液性能的影响机理。结果表明,随着破胶时间或破胶剂加量的增加,瓜尔胶压裂液破胶液黏度降低、抽滤时间减少,小分子比例增加;酶破胶具有选择性,破胶后甘露糖与半乳糖的比例保持不变;氧化破胶不具选择性,随破胶时间延长,半乳糖含量下降,分子结构发生变化,侧链半乳糖限制主链甘露糖形成螺旋能力减弱,瓜尔胶水溶性降低,形成絮状沉淀;破胶液中残余稠化剂含量对瓜尔胶溶胀的影响较小,但由于破胶液中长链瓜尔胶分子之间嵌入了小分子交联体,长链间缠绕和交联受到影响,导致压裂液耐剪切能力下降;多次循环破胶液中,小分子比例增加,破胶液黏度大于返排液黏度要求,循环利用返排液时必须控制残余稠化剂糖含量在0.2%以下。图4表4参22

关键词:瓜尔胶;返排液;稠化剂;交联剂;循环利用

中图分类号:TE357.1+2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.04.008

植物胶类压裂液由于其优良的性能,在常规、非常规储层改造中均得到了广泛应用[1-2]。随着储层改造规模的不断增大,水资源的消耗、返排液的污染问题成为关注的焦点问题。目前,利用返排液配制压裂液,实现返排液的重复利用是解决上述问题的有效途径。但返排液中成分复杂,含有大量残余水溶性聚合物、交联剂、固体悬浮物、泥沙、可溶盐、原油等,无法直接循环使用。行业内通常做法是将固体杂质沉降后,再添加络合剂掩蔽残余交联剂后配制压裂液重复利用[3-7],但添加掩蔽剂后形成的络合物对压裂液的性能产生影响,不能满足压裂液耐温耐剪切的目标要求。同时,由于返排液中残余稠化剂结构本质上并未发生变化,也会对重复配制压裂液性能产生影响。采用深度氧化方式可以有效解决残余稠化剂问题[8-11],但成本高,大规模应用不现实。本文从返排液中残余稠化剂和交联剂性能变化、存在状态以及含量等方面入手,研究残余稠化剂和交联剂对返排液重复配制压裂液性能的影响机理,为压裂液低成本循环利用提供理论指导。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

硼砂、过硫酸铵、氢氧化钠、甘露醇,分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;羟丙基瓜尔胶,工业级,中国石油化学昆山京昆油田化学科技开发公司;β-甘露聚糖酶、硫酸、碳酸钙,分析纯,四氢呋喃,色谱纯,阿拉丁试剂有限公司。

TG16G型高速离心机,湖南凯达科学仪器有限公司;DNJ-9SN型旋转黏度计,上海精密科学仪器有限公司;安捷伦1260型高效液相色谱仪,安捷伦

* 收稿日期:2020-08-30;修回日期:2020-12-28。
基金项目:中国石油集团重大专项"储层改造关键技术及装备研究"(项目编号2021DJ45)。
作者简介:管保山(1968—),男,中国石油勘探开发研究院首席技术专家,教授级高级工程师,成都理工大学油气田开发工程专业博士(2009),研究方向为油田化学剂研发、评价与应用,通讯地址:100083 北京市海淀区学院路20号勘探开发研究院油田化学所,电话:010-86599156,E-mail:gbs_cq@petrochina.com.cn。

科技有限公司；电感耦合等离子体原子发射光谱仪，美国Leeman公司；Waters1515凝胶渗透色谱仪，美国沃特世（Waters）有限公司；149 μm（100目）尼龙网，上筛丝网制造有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　破胶液与循环液的制备

（1）基液酶破胶液的制备。取100 mL 0.3%瓜尔胶水溶液，加入20 IU（酶活性单位）的β-甘露聚糖酶，在pH=6.5、35 ℃下降解10 h，离心取上清液。

（2）冻胶酶破胶液的制备。取100 mL 0.3%瓜尔胶水溶液，加入10 mL 1%硼砂溶液（定义为交联比100∶10），加入20 IU的β-甘露聚糖酶，搅拌成冻胶后，在pH=6.5、35 ℃下降解10 h，离心取上清液。

（3）基液氧化破胶液的制备。取100 mL 0.3%瓜尔胶水溶液，加入0.03 g破胶剂过硫酸铵，搅拌均匀后置于80 ℃水浴中破胶至规定时间，冷却、离心取上清液。

（4）冻胶氧化破胶液的制备。取100 mL 0.3%瓜尔胶水溶液，加入10 mL 1%硼砂溶液（定义为交联比100∶10），加入0.03 g破胶剂过硫酸铵，搅拌成冻胶后，置于80 ℃水浴中破胶至规定时间，冷却、离心取上清液。

（5）循环液的制备。将破胶4 h的冻胶氧化破胶液离心，上清液过100目尼龙滤网为第1次循环液，总糖含量为0.18%～0.21%；用第1次循环溶剂配制0.3%瓜尔胶基液，溶胀4 h，按照硼砂、甘露醇物质的量比为1.6∶1加入甘露醇，按照交联比100∶10加入1%硼砂溶液搅拌均匀，按照冻胶氧化破胶液制备方法破胶4 h后离心，上清液过100目尼龙网为第2次循环液，总糖含量为0.32%～0.36%。

（6）循环利用过程液的制备。按照上述破胶液的制备方法，分别制备冻胶氧化破胶液、基液氧化破胶液、基液酶破胶液。对于交联冻胶氧化破胶液，测定其内部剩余交联剂硼的含量，并按照甘露醇、硼物质的量比为1.6∶1添加甘露醇掩蔽[15, 19-22]，之后加入0.3%的瓜尔胶配制为基液①；基液氧化破胶液中加入0.3%的瓜尔胶配制为基液②；基液酶破胶液经过高温灭酶后加入0.3%的瓜尔胶配制为基液③。分别向基液①②③中，按照100∶10的交联比加入硼交联剂进行交联，制得冻胶①②③。分别向冻胶①②③中，按照0.06%的破胶剂加量加入破胶剂，制得冻胶破胶液①②③。

1.2.2　测定方法

（1）黏度的测定。采用旋转黏度计，在室温下选择合适的转子与转速测定溶液的表观黏度。

（2）抽滤时间的测定。采用快速滤纸和直径为60 mm的布氏漏斗真空抽滤，抽滤出20 mL液体的时间即为抽滤时间。抽滤时间可间接表征破胶液的黏度及相对分子量。

（3）分子量的测定。取4 mL待测液，注入4 mL四氢呋喃溶剂，搅拌均匀后过滤。设定淋洗液流速为1.0 mL/min，柱温和检测温度为30 ℃。待仪器基线稳定后，用进样针筒进样，进样量为100 μL，等待色谱淋洗，最后得到完整的淋洗曲线。依照凝胶色谱分析软件进行处理，得到数均分子量及其分布。

（4）甘露糖与半乳糖含量的测定。取200 mL待测液，冷冻干燥，称取0.10 g置于50 mL离心管中，加入2 mL 80%的硫酸，混合均匀后置于30 ℃水浴锅反应1 h。反应结束后添加40 mL去离子水，经碳酸钙中和后用高效液相色谱仪测定甘露糖和半乳糖的含量。

2　结果与讨论

2.1　返排液中残余稠化剂分析

为避免返排液中矿化度对瓜尔胶溶胀及交联性能的影响[12-14]，采用清水进行配液。压裂液的破胶效果不仅影响压裂液的返排，也会降低地层渗透率，伤害地层[15-18]。通过研究破胶时间和破胶剂加量对返排液分子量的影响，明确压裂液稠化剂在破胶过程中的变化。

2.1.1　破胶时间对返排液分子量的影响

按1.2.1节中冻胶氧化破胶液的制备方法，分别制备破胶时间为2～10 h的破胶液，选择旋转黏度计1#转子，在60 r/min下测定破胶液黏度，并测定破胶液的抽滤时间，研究破胶时间对破胶程度的影响，结果如表1所示。破胶2 h时，破胶液黏度较大，抽滤困难，抽滤时间较长，破胶程度低，体系中大分子成分多；破胶时间超过4 h时，破胶液黏度降低并趋于平稳，抽滤时间也趋于稳定，体系分子量减小并趋于稳定。随着破胶时间延长，破胶程度增加，小分子增加。

表1 破胶时间对破胶程度的影响

破胶时间/h	黏度/（mPa·s）	抽滤时间/s	破胶时间/h	黏度/（mPa·s）	抽滤时间/s
2	5.22	248	8	3.45	68
4	3.50	89	10	3.41	67
6	3.48	74			

2.1.2 破胶剂用量对返排液分子量的影响

按1.2.1节中冻胶氧化破胶液的制备方法，分别制备破胶剂加量为0.02%～0.10%的破胶液，选择旋转黏度计1#转子，在60 r/min下测定破胶液黏度，并测定破胶液的抽滤时间，研究破胶剂加量对破胶程度的影响，结果如表2所示。随着破胶剂用量增大，破胶液黏度降低、抽滤时间缩短。破胶剂加量大于0.06%时，破胶液黏度和抽滤时间均趋于稳定。随着破胶剂用量增大，破胶程度增加，小分子比例增加。

表2 破胶剂加量对破胶程度的影响

破胶剂加量%	黏度/（mPa·s）	抽滤时间/s	破胶剂加量%	黏度/（mPa·s）	抽滤时间/s
0.02	5.12	282	0.07	2.68	48
0.03	3.50	89	0.08	2.59	49
0.04	3.44	75	0.09	2.38	46
0.05	3.10	62	0.10	2.36	48
0.06	2.70	50			

2.2 降解过程中稠化剂分子量及分子组成的变化

实验发现，在破胶过程中冻胶首先出现脱水、浑浊、絮状物逐渐增加，随时间延长水不溶物又逐渐减少。因此，设计实验研究破胶过程水不溶物先增加后减少的机理。

2.2.1 破胶方式对破胶液组成的影响

按照1.2.1节方法制备破胶液，取上清液，截留0.5～1.0 μm膜抽滤组分以及离心后残渣，用高效液相色谱仪测定甘露糖和半乳糖含量，用凝胶渗透色谱仪测定数均分子量，结果如表3及图1所示。

结合表1可见，破胶4 h以上的破胶液表观黏度小于5 mPa·s，氧化破胶4 h和24 h后的数均分子量基本相当，约为瓜尔胶的50%。图1经过分布处理，破胶4 h破胶液中数均分子量为1.2×10^5的分子占比为92.8%，分子量低于300（保留时间超过14 min）的小分子所占比例很小；破胶24 h破胶液中数均分子量为1.6×10^5的分子占比为49.5%，分子量为225（保留时间15 min）的占33%，小分子占比增加。随着破胶时间的延长，破胶效果变好。由表3中甘露糖与半乳糖的比例可见，由于β-甘露聚糖酶的作用点在主链的β-1,4糖苷键，对侧链无影响，酶破胶降解后二者比例不变，均为1.7∶1；但氧化破胶降解不同，氧化没有选择性，易反应点优先，氧化首先发生在α-1,6糖苷键侧链，破胶时间延长，半乳糖含量下降，残渣中半乳糖含量更低，小分子占比增大，导致数均分子量增加。

表3 破胶液分子量及组成

样品	数均分子量	甘露糖、半乳糖物质的量比
瓜尔胶	2.8×10^5	1.7
冻胶4 h氧化破胶	1.2×10^5	2.1
冻胶24 h氧化破胶	1.6×10^5	2.5
基液10 h酶破胶	1.1×10^4	1.7
残渣	未测定	4.5

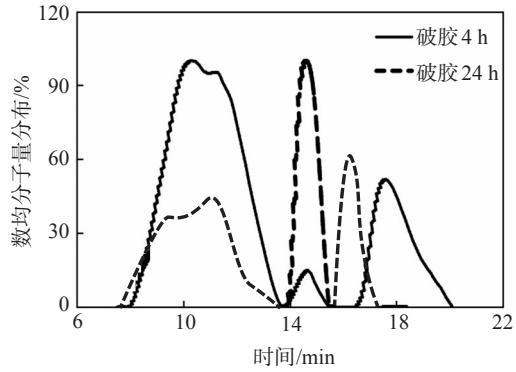

图1 破胶时间对分子量分布的影响

2.2.2 破胶过程中的糖组成

为了揭示残渣半乳糖含量低的原因，设计在线检测破胶液中单糖的含量，破胶液采用0.22 μm膜抽滤（主要收集破胶液小分子），结果如图2所示。氧化破胶初期，半乳糖量增加较快，随着时间的延长，逐渐平稳，而甘露糖一直线性缓慢增加。半乳糖来源于瓜尔胶分子链的侧链水解，甘露糖来源于末端水解，中等分子量的产物可通过抽滤膜。瓜尔胶中甘露糖与半乳糖的比例为1.7∶1，氧化剂作用初期，侧链水解速度快，游离的半乳糖含量高。随着氧化剂浓度降低，长链断成不同的短链分子。伴随短链分子的增加，表现为8 h以后甘露糖含量高于

半乳糖,可以推测失去较多半乳糖侧链的降解组分未通过抽滤膜。从统计学角度分析,如果侧链断裂几率相当,通过抽滤膜的半乳糖单糖、失去侧链的寡糖与主链降解的β-1,4糖苷键寡糖应一同通过抽滤膜。稳定后,甘露糖与半乳糖的比例应该与瓜尔胶相当。但图2数据显示24 h后甘露糖、半乳糖的质量浓度比为1.2∶1,由于甘露糖、半乳糖相对分子质量相同,故二者的物质的量比也为1.2∶1,低于瓜尔胶的1.7∶1。结合表3中的残渣数据,瓜尔胶在水中溶解度高是由于侧链半乳糖限制了主链甘露糖螺旋的形成,使瓜尔胶在水中的舒展性更好。氧化破胶时,由于没有选择性,α-1,6糖苷键减少,使分子结构发生了变化,水溶性降低,形成絮状沉淀。破胶时间延长,半乳糖含量下降,与表3中氧化破胶后甘露糖和半乳糖的比值增加结果相吻合。半乳糖含量低的分子链具有一定刚性,水溶性降低。

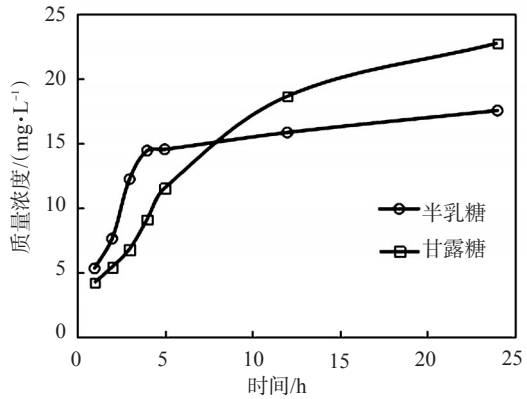

图2　降解过程中糖含量的变化

2.3　残余稠化剂对交联性能的影响

返排液中的残余稠化剂大部分为不同链长的寡糖分子。为了考察寡糖分子压裂液对交联性能的影响,研究了不同残余稠化剂浓度、不同循环次数返排液对压裂液黏度的影响。

2.3.1　循环利用过程液体性能变化

按照1.2.1节方法制备循环利用过程液,测定基液、冻胶及破胶液性能,考察返排液中残余稠化剂对瓜尔胶溶胀的影响。基液和破胶液选择旋转黏度计1#转子,在60 r/min下测定黏度;冻胶选择3#转子,在30 r/min下测定黏度,结果如表4所示。

表4　返排液残余稠化剂对配制压裂液黏度的影响

体系	不同残余稠化剂加量(%)下的压裂液黏度/(mPa·s)					
	0.15	0.20	0.30	0.50	0.70	0.90
基液①	56	56	58	57	58	56
基液②	56	56	57	58	58	59
基液③	56	55	56	57	59	57
冻胶①	2854	2531	2532	2489	2315	2278
冻胶②	2985	2588	2556	2487	2378	2334
冻胶③	2978	2565	2501	2427	2376	2235
冻胶破胶①	3.5	3.5	5.2	9.1	18.5	25.3
冻胶破胶②	3.4	3.5	5.2	9.1	19.1	26.1
冻胶破胶③	3.5	3.2	5.2	9.3	19.1	25.9

破胶液中残余稠化剂含量对瓜尔胶溶胀的影响较小,基液黏度相当,但对交联性能有一定影响。0.3%稠化剂加量下,采用清水配制的瓜尔胶交联后的冻胶黏度为3035 mPa·s。相同交联剂加量下,以不同破胶液配制的冻胶黏度均低于清水配制的冻胶。当稠化剂加量超过0.5%时,冻胶破胶后的黏度差距明显。分析3种不同破胶液溶剂对瓜尔胶交联的影响机理如下。冻胶氧化破胶液作为溶剂配制瓜尔胶并加入交联剂进行交联时,由于硼量充足,甘露醇与硼可以1∶1络合,这样的络合体再与瓜尔胶交联无法形成立体网状结构,导致冻胶黏度下降。其次,体系中含有大量小分子稠化剂,与瓜尔胶竞争交联剂的络合能力相当。由于分子链长度小,冻胶黏度也小,冻胶黏度随溶剂浓度增加而减小。基液氧化破胶液由于没有甘露醇竞争交联剂,所以黏度稍大。基液酶破胶液为溶剂配制瓜尔胶并加入交联剂时形成的冻胶黏度稍小。以3种破胶液为溶剂,加入不同浓度稠化剂配制瓜尔胶,交联后形成的交联冻胶几乎没有挑挂性,脆性大。这是由于冻胶交联后无论分子大小,锁水能力均较好,但不同链长分子交联时的缠绕程度差别较大。由于长链瓜尔胶分子之间嵌入了小分子交联体,链间缠绕和交联受到影响,导致整体性不佳,耐剪切能力极度下降。采用酶破胶形成的破胶液分子量比采用氧化方式得到的破胶液分子量小1个数量级,对黏度的影响更大。

破胶液中残余稠化剂含量对破胶的影响显著。当残余稠化剂含量超过0.3%时,配制的压裂液

破胶液黏度大于5 mPa·s，不满足返排要求。氧化破胶没有选择性，体系中可降解物含量高，大分子降解程度低，导致体系黏度大。由表4可以确定，当返排液中稠化剂加量高于0.3%时，由于低分子稠化剂嵌入长链瓜尔胶分子中，影响液体交联，使体系耐温性不佳，只适合低温条件携砂。

2.3.2 交联剂加量的影响

按照1.2.1节中破胶液的制备方法，分别制备基液酶破胶液、冻胶酶破胶液、基液氧化破胶液、冻胶氧化破胶液，根据残余交联剂的含量，按照甘露醇、硼物质的量比为1.6∶1添加甘露醇进行掩蔽。用以上4种破胶液和清水分别配制0.3%瓜尔胶压裂液，研究交联剂加量对冻胶黏度的影响，结果如图3所示。以清水作为对照，基液酶破胶液和基液氧化破胶液为不含交联剂破胶液，冻胶酶破胶液和冻胶氧化破胶液为交联后的破胶液。随着交联剂加量的增大，体系黏度均逐渐增加。清水作为溶剂时，交联剂加量达到0.075%后，体系黏度基本保持不变。其他4种溶剂在交联剂加量达到0.2%以上时，黏度不再增加，且均低于清水配液的黏度。结合表4结果，验证了返排液中破胶氧化降解形成的小分子链对返排液循环使用的影响机理。

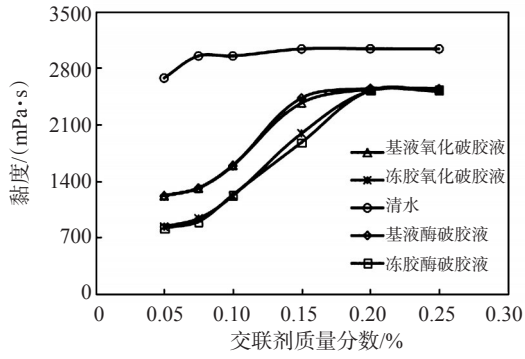

图3 交联剂加量对不同体系黏度的影响

2.4 循环利用对破胶性能的影响

用1.2.1节中第2次循环液作为溶剂配制0.3%的瓜尔胶溶液，第1次循环液的破胶剂加量依据破胶机理加倍至0.06%，第2次循环溶剂的破胶剂加量为0.12%。破胶液分子量分布及黏度测定结果如图4所示。循环1次破胶后的分子量分布与未循环的相似，但色谱检测时流出时间缩短，数均分子量由1.2×10^5增至2.3×10^5；2次循环后，小分子比例增加，数均分子量为251×10^5。破胶液黏度为12.35 mPa·s。循环利用返排液时必须控制残余稠化剂糖含量在0.2%以下。

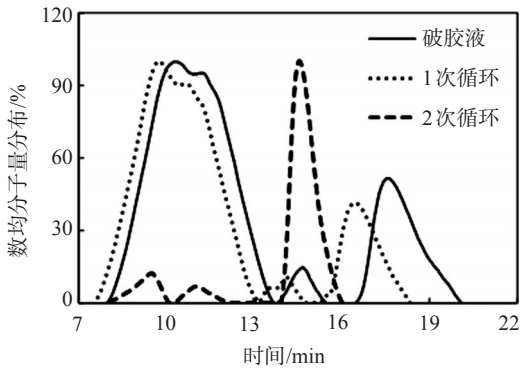

图4 不同循环次数破胶液分子量的变化

3 结论

随着破胶时间或破胶剂加量的增加，瓜尔胶压裂液破胶液黏度降低、抽滤时间缩短，小分子增加，数均分子量增加。

酶破胶具有选择性，对瓜尔胶分子侧链无影响，破胶后甘露糖与半乳糖的比例保持不变；氧化破胶不具选择性，侧链优先发生反应，随破胶时间延长，半乳糖含量下降，侧链半乳糖限制主链甘露糖形成螺旋能力减弱，水溶性降低，形成絮状沉淀。

破胶液中残余稠化剂含量对瓜尔胶溶胀的影响较小，但由于破胶液中长链瓜尔胶分子之间嵌入了小分子交联体，长链间的缠绕和交联受到影响，导致压裂液耐剪切能力极度下降。

多次循环破胶液中，小分子比例增加，数均分子量急剧增加，破胶液黏度大于返排液黏度要求。循环利用返排液时必须控制残余稠化剂糖含量在0.2%以下。

参考文献：

[1] 祝纶宇，伊卓，张文龙. 有机硼高温延迟交联剂的制备及其性能[J]. 石油化工，2017，46(11)：1413-1418.

[2] 崔佳，张汝生，赵梦云，等. 新型压裂液用有机硼交联剂的合成、表征与性能评价[J]. 应用化工，2017，46(6)：1055-1057.

[3] 张敬春，潘竟军，怡宝安，等. 羟丙基胍胶压裂返排液的循环利用技术[J]. 油田化学，2018，35(3)：411-416.

[4] XIONG B，ROMAN-WHITE S，PIECHOWICZ B，et al. Polyacrylamide in hydraulic fracturing fluid causes severe membrane fouling during flowback water treatment[J]. J Membr Sci，2018，560：125-131.

[5] 吴新民，赵建平，陈亚联，等. 压裂返排液循环再利用影响因

素[J]. 钻井液与完井液，2015，32(3)：81-85.
[6] 毛金成，张阳，李勇明，等. 压裂返排液处理技术的研究进展[J]. 石油化工，2016，45(3)：368-372.
[7] 马红，黄达全，李广环，等. 胍胶压裂返排液重复利用的室内研究[J]. 钻井液与完井液，2017，34(4)：122-126.
[8] YANG Xiaojiang，MAO Jincheng，ZHANG Heng，et al. Reutilization of thickener from fracturing flowback fluid based on Gemini cationic surfactant [J]. Fuel，2019，235：670-676.
[9] ROSENBLUM J，NELSON A W，RUYLE B，et al. Temporal characterization of flowback and produced water quality from a hydraulically fractured oil and gas well [J]. Sci Total Environ，2017，596/597：369-377.
[10] 刘文士，廖仕孟，向启贵，等. 美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示[J]. 天然气工业，2013，33(12)：158-162.
[11] 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.
[12] 管保山，梁利，程芳，等. 压裂返排液取水应用技术[J]. 石油学报，2017，38(1)：99-104.
[13] YAN Zhihu，DAI Caili，ZHAO Mingwei，et al. Development，formation mechanism and performance evaluation of a reusable viscoelastic surfactant fracturing fluid [J]. J Ind Eng Chem，2016，37：115-122.
[14] WU Xuepeng，SONG Zhaohui，ZHEN Jianwu，et al. A smart recyclable VES fluid for high temperature and high pressure fracturing [J]. J Pet Sci Eng，2020，190：107097.
[15] HAGHSHENAS A，NASR-EL-DIN H A. Effect of dissolved solids on reuse of produced water at high temperature in hydraulic fracturing jobs [J]. J Nat Gas Sci Eng，2014，21：316-325.
[16] KIM S，OMUR-OZBEK P，DHANASEKAR A，et al. Temporal analysis of flowback and produced water composition from shale oil and gas operations：Impact of frac fluid characteristics [J]. J Pet Sci Eng，2016，147：202-210.
[17] FABER A H，ANNEVELINK M P J A，SCHOT P P，et al. Chemical and bioassay assessment of waters related to hydraulic fracturing at a tight gas production site [J]. Sci Total Environ，2019，690：636-646.
[18] 王帅，谢元，张明，等. 低浓度羟丙基胍胶压裂液体系研究[J]. 化学工程师，2016，30(11)：15-19.
[19] THEODORI G L，LULOFF A E，WILLITS F K，et al. Hydraulic fracturing and the management，disposal，and reuse of frac flowback waters：Views from the public in the Marcellus Shale [J]. Energy Res Social Sci，2014，2：66-74.
[20] KIM S，OMUR-OZBEK P，CARLSON K. Characterization of organic matter in water from oil and gas wells hydraulically fractured with recycled water [J]. J Hazard Mater，2020，397：120551.
[21] LIU Dan，LI Jian，ZOU Caineng，et al. Recycling flowback water for hydraulic fracturing in Sichuan Basin，China：Implications for gas production，water footprint，and water quality of regenerated flowback water [J]. Fuel，2020，272：117621.
[22] 吴越，周怡，蔡远红，等. 压裂返排液中残余硼交联剂掩蔽方法[J]. 石油钻采工艺，2017，39(5)：652-657.

Effect of Residual Thickener on the Recycling of Flow-back Fluid

GUAN Baoshan[1,2]，LIANG Li[1]，JIANG Wei[1]，LIU Yuting[1]，LIU Qian[2,3]

(*1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development，PetroChina，Beijing 100083，P R of China；2. Institute of Porous Flow and Fluid Mechanics，Chinese Academy of Sciences，Langfang，Hebei 065007，P R of China；3. Oil and Gas Technology Research Institute，Changqing Oilfield Company，PetroChina，Xi'an，Shaanxi 710016，P R of China*)

Abstract: In order to study the influencing factors on the breaking and recycling of guar gum fracturing fluid，the influence mechanism of residual thickener and crosslinking agent on the performance of fracturing fluid prepared by flow-back fluid was studied，from the aspects of performance change，existence state and content of residual thickener and crosslinking agent in flow-back fluid. The results showed that with the increase of breaking time or dosage of breaking agent，the viscosity of guar gum fracturing fluid and the extraction time decreased，and the proportion of small molecules increased. The enzymatic breaking was selective，and the ratio of mannose to galactose remained unchanged after enzymatic breaking. The oxidative breaking was not selective. With the extension of breaking time，the content of galactose decreased，and the molecular structure changed. Galactose side chain limited the helical formation ability of mannose main chain，which led to the decrease of water solubility and the formation of flocculent precipitate. The influence of residual thickener content on the swelling of guar gum was small，but the entangling and crosslinking between long-chain guar gum molecules were affected because of the small molecule crosslinking between long-chain guar gum molecules，which led to the decrease of shear resistance of fracturing fluid. The proportion of small molecules increased in multiple cycles of breaking solution，and the viscosity of breaking solution was greater than that requirement of flow-back solution. The sugar content of residual thickener should be controlled below 0.2% when the flow-back solution was recycled.

Keywords: *guar gum*；*flow-back fluid*；*thickener*；*crosslinking agent*；*recycling*