文章编号：1000-4092（2023）03-394-07

耐高温聚乙醇酸缓速酸的制备与性能评价*

葛一卓[1,2]，赵文娜[3]，张 丛[4]，孙增增[1,2]，徐辰雨[1,2]，陈明贵[1,2]

（1. 长江大学石油工程学院，湖北 武汉 430100；2. 油气钻采工程湖北省重点实验室，湖北 武汉 430100；3. 天津中石油工程技术研究有限公司，天津 300451；4. 中国石油集团工程有限公司北京项目管理分公司，北京 100000）

摘要：针对现有常规酸液增产体系高温稳定性较差、酸岩反应速率过快且破乳困难的问题，以聚乙醇酸流体为酸液内相、柴油为外相，并加入适当的表面活性剂和其他添加剂制备了一种新型PGA缓速酸体系，评价了该缓速酸体系的稳定性、抗剪切性、产酸能力、溶蚀性。结果表明，优化的PGA缓速酸在90 ℃时可保持76 h不破乳，130 ℃时3 h可产生7.91 mol/L的H^+，持续反应时至多可生成9 mol/L以上的H^+；130 ℃时剪切120 min后表观黏度为31.22 mPa·s，150 ℃时为28.4 mPa·s，均符合行业标准。130 ℃时体系对岩心的静态缓速率分别为同浓度土酸缓速酸和多氢酸缓速酸的2.7倍和2.1倍。PGA缓速酸与岩心的动态反应速率与同浓度的多氢酸缓速酸相比可降低一个数量级，与土酸缓速酸相比可降低两个数量级。PGA缓速酸对N80钢片的静态腐蚀率仅为3.453 g/(m^2·h)。PGA缓速酸的缓速性能良好，对金属的腐蚀性弱，且最终降解生成物对环境无害，符合现场工艺要求，具有良好的可持续发展前景。

关键词：聚乙醇酸；胶凝酸；乳化酸；缓速酸；可降解

文献标识码：A　　**DOI**：10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.03.003

中图分类号：TE357.2　　**开放科学（资源服务）标识码（OSID）**：

0 前言

常规的盐酸酸化体系虽成本低廉，但初始反应速率极高、反应处理半径短、高温不稳定；同时强酸还会诱导原油中的沥青质和泥污沉淀，限制了酸化处理后的生产[1-2]。而乳化酸和胶凝酸已被证实在酸化增产中比直接使用盐酸的体系具有更长的反应时间和反应路径，均为能有效解决问题的良好缓速酸体系[3-5]。乳化酸的缓速机理是将酸液包裹在乳化的油滴中，减少酸液与岩石表面的接触面积从而减少H^+的扩散，在孔道内形成不均匀刻蚀，提高酸液辐射率。但乳化酸返排困难、施工摩阻高，稳定性较差[6-7]。胶凝酸是使用聚合物为稠化剂，增稠一定浓度的盐酸溶液后得到的酸液体系，酸液中的聚合物网络结构可阻碍H^+活动，降低其扩散速率，减缓与岩心的反应速率，从而增加作用距离[8]。若在乳化酸内相酸液中加入适当的稠化剂即可改良成具有稠化酸体系优点的新缓速酸体系，不仅具有乳化酸的选择性进入油相通道的特点还具有稠化酸的低滤失率和摩阻率。

国内学者为了降低酸化过程中的反应速率并减少污染，大力推进了自生酸和潜在酸等新型酸液体系。而聚乙醇酸（PGA）是一种降解性能优异的水解酯，拥有良好的热稳定性以及自我催化的特

* **收稿日期**：2023-04-16；**修回日期**：2023-07-31。

基金项目：国家自然科学基金青年基金“低黏吸附型酸化缓速剂分子设计及缓速机理研究”（项目编号 51604229），海洋石油开发国家重点实验室开放基金“基于时温等效原理的驱油用聚合物流变性研究”（项目编号 CCL2021RCPS0514KQN），油气田应用化学四川省重点实验室开放基金“耐高温星型树枝状两亲聚合物RAFT聚合及就地乳化驱油体系构筑”（项目编号 YQKF202222）。

作者简介：葛一卓（1998—），女，长江大学石油与天然气工程专业在读硕士研究生（2021—），研究方向为油气田开发、油田化学，E-mail：2194664962@qq.com。陈明贵（1982—），男，副教授，本文通讯联系人，研究方向为油气田开发、油田化学、提高采收率，通讯地址：430100 湖北省武汉市长江大学石油工程学院，E-mail：cmgswpi@126.com。

性，若在降解环境中提供适宜的温度和湿度可生成乙醇酸、CO_2和水以及短链羧酸的混合物，是性能优异的多元有机酸[9-10]。由于其无害性和高效降解性，PGA已被广泛应用于各个行业，在油气田开发领域中PGA常用于支撑剂、完井液和固体延迟酸等。根据其降解机理，可将PGA制成可持续降解生成H^+、耐温性良好且具有一定黏度的流体。此外，PGA在降解过程中产生的CO_2可与原油混相，使原油膨胀提升流动性和动能，也可以部分溶于地层水中减小油水界面张力改善流度比，提高采收率[11-12]。

本文采用乳化胶凝酸的思路来制备缓速酸，将PGA流体作为主体酸，并在其流体中加入阳离子表面活性剂以减少阴离子之间的斥力，使内部形成无规则线团缠绕构型的胶凝酸，其机理可用Der-Jang等提出的理论解释[13]；同时对所制成的酸液体系进行了动、静态结合评价，分析了其稳定性、耐高温剪切性、产酸能力、缓速能力、动态反应速率和腐蚀情况。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

PGA流体，有效含量为45%，天津中石油工程技术研究有限公司；十二烷基二甲基氧化铵，分析纯，山东优索化工科技有限公司；司盘83（span83），分析纯，天津市北联精细化学品开发有限公司；十八烷基三甲基氯化铵，分析纯，广州市开信新材料科技有限公司；浓盐酸，分析纯，佛山市华希盛化工有限公司；氢氟酸，分析纯，佛山市华希盛化工有限公司；氟化氢铵（NH_4H_2F），分析纯，廊坊乾耀科技有限公司；有机磷酸DTPMP，分析纯，邹平东方化工有限公司碳酸钙、氢氧化钠，分析纯，信阳市化学试剂厂；酚酞，分析纯，广州市江顺化工科技有限公司；缓蚀剂（咪唑啉类型）、铁离子稳定剂（季铵盐类型）、助排剂（季铵盐类型），山东东营市百扬石油科技有限责任公司；蒸馏水，实验室自制；岩心，直径2.5 cm，长度6 cm，平均渗透率为25.78×10^{-3} μm^2，天津中石油工程技术研究有限公司；N80钢片，杭州冠洁工业清洗水处理科技有限公司。

碱式滴定管，山东铭扬试验设备有限公司；PHSJ-3F型pH仪，上海欧史拓尔实业有限公司；Mars60型旋转流变仪，德国Haake公司；CRS-500-35型高温高压旋转圆盘仪，美国Temco公司。

1.2　实验方法

（1）缓速酸体系的制备

内相制备：向70 mL的聚乙醇酸流体中加入1.3%缓蚀剂、0.7%助排剂和1.0%铁离子稳定剂，并缓速加入2.0%稠化剂十二烷基二甲基氧化铵，在3500 r/min的转速下持续搅拌20 min直至溶液具有一定的黏度。

外相制备：将1.5%主乳化剂span83与0.3%助乳化剂十八烷基三甲基氯化铵加入30 mL的柴油中，恒定转速3500 r/min，温度为80 ℃，直至乳化剂与柴油混合均匀。

将制备好的内相通过恒压滴液漏斗中滴入外相中，滴加过程持续3 min，滴加结束后冷却至室温即可得到PGA缓速酸。

（2）缓速酸释放H^+浓度测定

配制浓度为0.1 mol/L的标准NaOH溶液和酚酞溶液，对在40、90、130和150 ℃下反应的PGA缓速酸体系进行酸碱滴定，实验过程中记录所用NaOH标准液体积，并计算对应的H^+浓度，用以评估不同温度下不同时刻的产酸量和最佳产酸温度。

（3）缓速酸剪切流变实验

使用HAAKE流变仪，测定两种对照酸液与缓速酸的耐高温剪切性能。实验设定温度由25 ℃升温至130 ℃（或150 ℃）升温速率为0.1 ℃/s，恒定剪切速率170 s^{-1}并持续剪切120 min。对照酸液体系制备方法与PGA缓速酸相同，其中土酸缓速酸的配方为：土酸（HCl与HF质量比为4∶3）与柴油体积比为7∶3，添加剂加量为1.3%缓蚀剂+0.7%助排剂+1.0%铁离子稳定剂+1.8%十二烷基二甲基氧化铵+1.8% span83+0.3%十八烷基三甲基氯化铵；多氢酸缓速酸的配方为：多氢酸（HCl、NH_4HF_2、有机磷酸的质量比为3∶4∶5）与柴油体积比为7∶3，添加剂加量为1.3%缓蚀剂+0.7%助排剂+1.0%铁离子稳定剂+1.7%十二烷基二甲基氧化铵+1.7% span83+0.2%十八烷基三甲基氯化铵。两种对照酸酸液浓度均为9.5 mol/L，后续对照酸配方与此两种相同，不复赘述。

（4）溶蚀率及缓速率的测定

参照中国石油天然气行业标准SY 5886—2012

《砂岩缓速酸性能评价方法》，向250 mL的PGA缓速酸、空白组盐酸、多氢酸缓速酸和土酸缓速酸中加入10 g的75 μm岩心粉末，在130 ℃下反应45 min，并计算反应前后消耗岩心粉末，质量，其中空白组盐酸浓度为9.5 mol/L。溶蚀率和缓速率分别按式(1)和(2)计算：

$$\eta=\frac{m_1-m_2}{m_1}\times 100\%,\ \Delta m=m_1-m_2 \tag{1}$$

$$v=\frac{\Delta m}{\Delta t},\ \gamma=\frac{v_0-v}{v_0} \tag{2}$$

式中：η—岩样溶蚀率，%；m_1—实验前岩心粉末质量，g；m_2—实验后岩心粉末质量，g；v—酸岩反应速率，g/min；γ—酸液缓速率；v_0—对照组反应速率，g/min。

(5)酸岩反应动力学参数实验

选用PGA缓速酸及两种对照酸进行酸岩反应实验，并通过其动力学方程来判断动态缓速情况。模拟实验设定压力为7.5 MPa、转速为500 r/min、反应时间为300 s、反应温度分别为130 ℃和150 ℃，酸液体积为0.5 L，设置浓度梯度9.5、9.0、8.5和8.0 mol/L。为了模拟PGA缓速酸在进入地层后发生破乳降解后产生的酸液与岩石的反应，将缓速酸在恒温130 ℃条件下降解达到对标浓度梯度后再放入旋转圆盘中进行实验。

(6)缓速酸腐蚀性测定

根据中国石油天然气行业标准SY/T 5405—2019《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》，使用常压静态腐蚀试验装置在90 ℃下测定N80钢片在3种缓速酸中的腐蚀速率。

2 结果与讨论

2.1 酸液稳定性的影响因素

固定酸液、柴油体积比为7∶3，乳化时间为3 min，添加1.3%缓蚀剂、0.7%助排剂和1.0%铁离子稳定剂，选取主乳化剂span83加量、稠化剂十二烷基二甲基氧化铵加量、助乳化剂十八烷基三甲基氯化铵加量以及乳化温度为4因素，设计了4因素3水平的L9(3^4)正交试验，将所有酸液在乳化后冷却至室温再放入90 ℃的恒温箱中，观察乳液的破乳时间，探究4因素对酸液稳定性的影响。表1为正交实验设计表，具体实验结果见表2。

表1 正交实验设计表

水平	因素			
	A 主乳化剂加量/%	B 稠化剂加量/%	C 助乳化剂加量/%	D 乳化温度/℃
1	1.5	1.0	0.5	75
2	1.6	1.5	0.4	80
3	1.8	2.0	0.3	85

由表2可知，酸液破乳时间最长(76 h)的为$A_1B_3C_3D_2$组合，即主乳化剂span83加量为1.5%、稠化剂十二烷基二甲基氧化铵加量为2.0%、助乳化剂十八烷基三甲基氯化铵加量为0.3%，乳化温度为80 ℃。根据极差分析R值可知，影响酸液破乳时间的主要因素为助乳化剂加量，其余3因素的影响相差较小。当助乳化剂加量增加时，酸液的稳定性明显变差，此时助乳化剂有打破液膜与大量水相结合形成相反转或破乳的趋势。虽然过剩的乳化剂可以在水中产生游离的脂肪酸使溶液稠化，但也会引起凝聚现象并降低酸液稳定性，如实验组2和9、3和7，出现了稳定性减弱的趋势。当稠化剂加量从1.0%增至2.0%时体系稳定性增强，这是因为过剩的稠化剂可以保证在持续电离过程中与新生成的H^+反应，而少量的稠化剂无法包裹新的生成物。乳化

表2 正交实验结果

实验组	因素				破乳时间/h
	乳化剂加量/%	稠化剂加量/%	助乳化剂加量/%	乳化温度/℃	
1	1(1.5%)	1(1.0%)	1(0.5%)	1(75)	8
2	2(1.6%)	1(1.0%)	2(0.4%)	2(80)	14
3	3(1.7%)	1(1.0%)	3(0.3%)	3(85)	47
4	1(1.5%)	2(1.5%)	2(0.4%)	3(85)	13
5	2(1.6%)	2(1.5%)	3(0.3%)	1(75)	69
6	3(1.7%)	2(1.5%)	1(0.5%)	2(80)	11
7	1(1.5%)	3(2.0%)	3(0.3%)	2(80)	76
8	2(1.6%)	3(2.0%)	1(0.5%)	3(85)	10
9	3(1.7%)	3(2.0%)	2(0.4%)	1(75)	13
K_1	97.0	69.0	29.0	90.0	
K_2	93.0	93.0	40.0	101.0	
K_3	71.0	99.0	192.0	70.0	
R	8.7	10.0	54.3	10.3	

温度相对其余3个因素对体系影响较小，说明在75～85 ℃的乳化温度范围内均可促使助乳化剂和乳化剂溶解完全，促使内部胶凝化形成。

在光学显微镜下观察最佳组合的PGA缓速酸，微观图片如图1(a)、(b)所示，与Zakaria等人所制备酸液的结构相似，内部液泡澄清透亮[14]。此外还可以观察到，滴入柴油中时，PGA缓速酸的外相在柴油中溶解；而滴入水中时，PGA缓速酸在水中不溶解且悬浮在表面不沉降，说明所制备的PGA缓速酸具备外相为油内相为酸液的结构，且结构密度较小。

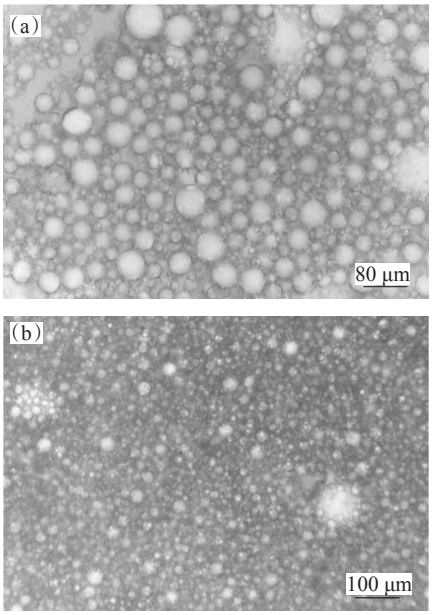

图1　不同放大倍数下的PGA缓速酸的显微图片

2.2　PGA缓速酸的产酸性能

在反应温度超过PGA缓速酸内相酸液PGA的玻璃化转变温度时，其降解规律不能参考在此温度之前的低温规律[16]，所以分别讨论了在40、90、130和150 ℃时PGA缓速酸体系降解生成H^+的情况。由图2(a)可以看出，40 ℃时体系降解缓慢，PGA分子无法通过热运动产生大范围的链断裂，反应3 h后仅产生0.62 mol/L的H^+。90℃时PGA降解反应速率有小幅度提升，此时水分子开始渗透浸入无定形区，但结晶区分子链尚未断裂，无法释放大量H^+，两个区域的降解尚未有明显的区分[17-18]。当温度提升至130 ℃时，高温加速了PGA的无规链降解反应，产生大量游离的羧基和羟基使PGA自我催化进程加快[19]。130 ℃下反应3 h后产生7.91 mol/L的H^+，等效盐酸质量分数为22.38%，6 h后产酸有小幅上升，9 h后持平，反应12 h后产生9.47 mol/L的H^+，等效盐酸质量分数为25.63%。150 ℃下反应3 h后生成了8.35 mol/L的H^+，高于130 ℃下的，但反应6～9 h后生成的H^+量均低于130 ℃下的，12 h后生成H^+的量仅有8.87 mol/L。结合PGA分子特性分析，反应温度过高时，分子链热损失过大会导致有效物质流失过多无法产生足够的H^+[20-21]。由此可知，该缓速酸体系更适用于130 ℃的温度条件，过高温度会抑制酸液的氢离子释放。同时对130 ℃下反应的酸液进行滴定曲线的绘制，如图2(b)所示有两个明显的突跃区间，证实了实际电离进程为多级电离。

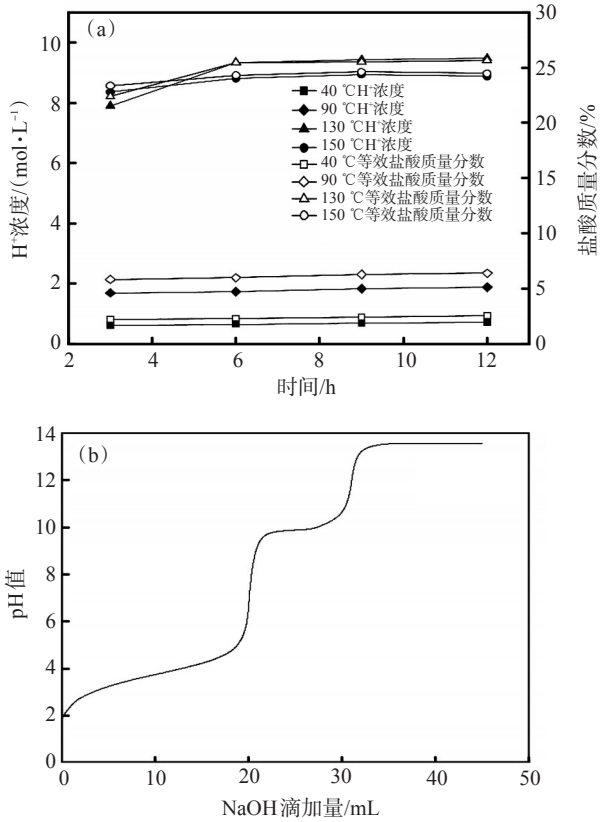

图2　不同温度下PGA缓速酸产生的H^+浓度(a)和130 ℃反应后酸液酸碱滴定曲线(b)

2.3　缓速酸耐高温剪切性能

在130、150 ℃下，PGA缓速酸、土酸缓速酸和多氢酸缓速酸的黏度随剪切时间的变化如图3所示。在130、150 ℃下，3种缓速酸的黏度均呈现不同程度的下降趋势，但在150℃时下降速率较快。PGA缓速酸的初始黏度高于其他两种缓速酸的，这符合PGA的初期降解特性即水分子进入无定型区域发生肿胀使黏度增加。升温过程中分子热运动

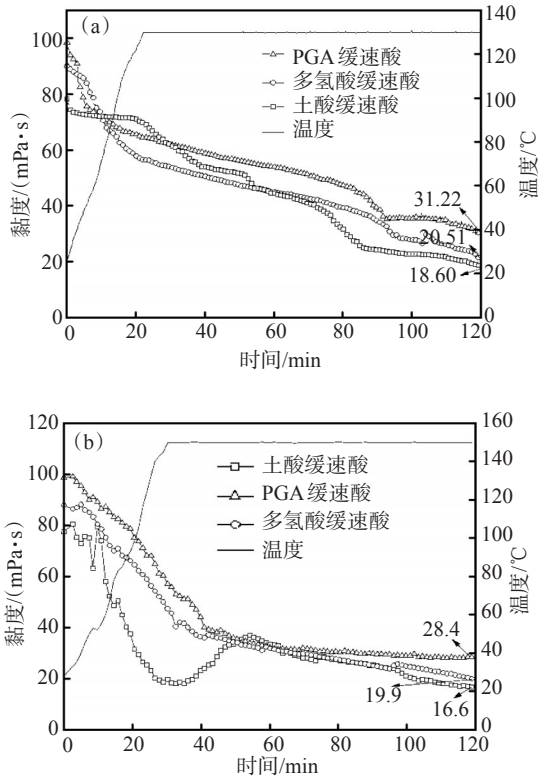

图3 130℃(a)和150℃(b)下3种酸液的耐温曲线

增加致使表观黏度下降速率较低，非结晶区分子间缠绕减小并逐渐开始水解，此时缓速酸内部破坏程度较小，PGA尚未完全降解[15]，而其余两种缓速酸虽然与PGA缓速酸均为油包酸的结构，但其主体酸在高温条件下性能不稳定，均有变成气体逸出的趋势，导致表观黏度下降速率较快。由于多氢酸缓速酸的内部可形成分子间和分子内氢键，故其黏度高于土酸缓速酸体系。在130 ℃下剪切120 min时，PGA缓速酸、土酸缓速酸和多氢酸缓速酸的表观黏度分别为31.22、20.51和18.6 mPa·s；150 ℃下剪切20 min时，3种缓速酸的表观黏度分别为28.4、19.9和16 mPa·s。依照中国石油天然气行业标准SY/T 6214—2016《稠化酸用稠化剂》和SY/T 5886—2012《缓速酸性能评价方法》中所规定（缓速酸黏度不低于18 mPa·s），PGA缓速酸在130、150 ℃下的黏度均明显高于此标准，也明显高于其他两种缓速酸的，展现了良好的耐温抗剪切性能。

2.4 缓速酸静态缓速性及溶蚀性能

向250 mL的PGA缓速酸、空白组盐酸、多氢酸缓速酸和土酸缓速酸中加入10 g的75 μm岩心粉末，在130 ℃下反应45 min后，岩心溶蚀质量、溶蚀率及缓蚀率如表3所示。相较于空白组等效浓度的盐酸，岩心与两组对照缓速酸和PGA缓速酸的反应速率均有不同程度的减缓，原因在于3种缓速酸酸的油包酸结构均可在一定时间内隔绝酸液和岩心的反应。PGA缓速酸对岩心的缓速率（48.19%）分别是土酸缓速酸的（18.02%）和多氢酸缓速酸的2.7倍和2.1倍，土酸缓速酸的最低，这是由于土酸缓速酸破乳后强酸可完全电离直接与岩粉反应，多氢酸缓速酸破乳后所释放的多氢酸为多级电离反应，在初始反应时体系依靠盐酸溶蚀岩心，但在消耗到一定程度时其内部含有的NH_4HF_2与H^+缓慢生成HF，而有机磷酸又可与HF反应后生成的氟盐继续推进生成HF和磷酸盐。虽然多氢酸与PGA均为多级电离进程，但PGA依靠自身降解产酸，而多氢酸在初始条件下就具有酸性，故PGA缓速酸的缓速率较多氢酸缓速酸高。

表3 130℃时不同时间下酸液的溶蚀率

酸液名称	溶蚀质量/g	溶蚀率/%	缓速率/%
HCl	8.11	81.1	
土酸缓速酸	7.53	75.3	18.02
多氢酸缓速酸	6.27	62.7	22.69
PGA缓速酸	4.14	41.4	48.19

2.5 酸岩反应动力学分析

将酸岩反应视为表面反应时，保持温度和压力不变，在岩石表面反应的H^+等同于反应釜内H^+，此时的酸岩反应速率常数和反应级数可通过如下公式计算：

$$J=Kc^m \tag{4}$$

$$J=\frac{(c_0-c_1)V}{St} \tag{5}$$

式中：J—酸岩反应速率，mol/(cm²·s)；K—反应速率常数，(mol/L)$^{-m}$/(cm²·s)；c—t时刻酸液浓度，mol/L；m—反应级数、c_0—反应前酸液浓度，mol/L；c_1—反应后酸液浓度，mol/L；S—岩盘面积，cm²；V—反应酸液体积，L；t—反应时间，s。

在130、150 ℃下，不同H^+浓度的PGA缓速酸、土酸缓速酸和多氢酸缓速酸进行酸岩反应的动力学分析见表4和图4。温度从130 ℃升至150 ℃时3种缓速酸与岩心的反应速率均有所增加。但从酸岩反应动力学方程可以看出，在130 ℃时PGA缓速

表4　130 ℃和150 ℃酸岩反应实验数据

酸液名称	初始H^+浓度/（$mol\cdot L^{-1}$）	反应速率/[$mol\cdot(cm^2\cdot s)^{-1}$]	酸岩反应动力学方程
		130 ℃/150 ℃	
土酸缓速酸	9.5	$1.7418\times10^{-4}/1.9553\times10^{-4}$	
	9.0	$1.3410\times10^{-4}/1.6381\times10^{-4}$	$J=2.797\times10^{-8}\ c^{3.9646}$
	8.5	$1.0921\times10^{-4}/1.3835\times10^{-4}$	$J=9.1601\times10^{-8}\ c^{3.495}$
	8.0	$8.2518\times10^{-5}/1.1805\times10^{-4}$	
多氢酸缓速酸	9.5	$1.3957\times10^{-4}/1.5446\times10^{-4}$	
	9.0	$1.0214\times10^{-4}/1.0911\times10^{-4}$	$J=5.6507\times10^{-9}\ c^{4.6111}$
	8.5	$8.7074\times10^{-5}/8.8978\times10^{-5}$	$J=1.7726\times10^{-8}\ c^{4.1046}$
	8.0	$6.2322\times10^{-5}/7.3372\times10^{-5}$	
PGA缓速酸	9.5	$1.2063\times10^{-4}/1.3158\times10^{-4}$	
	9.0	$9.078\times10^{-5}/1.1601\times10^{-4}$	$J=9.7163\times10^{-10}\ c^{5.3499}$
	8.5	$6.9258\times10^{-5}/8.1804\times10^{-5}$	$J=4.1832\times10^{-9}\ c^{4.7243}$
	8.0	$4.5662\times10^{-5}/5.4774\times10^{-5}$	

酸与岩心的反应速率常数比土酸缓速酸的降低两个数量级，比多氢酸缓速酸的降低一个数量级；150 ℃时PGA缓速酸与岩心的反应速率常数增加，但仍比其余两种缓速酸降低一个数量级，证明PGA缓速酸具有良好的缓速性能。在升温加压的动态反应条件下，PGA缓速酸需要的热降解活化能减小更容易降解[22]。而PGA缓速酸的反应级数m大于其余两种缓速酸的，说明相较于温度，酸液浓度更加影响反应速率，综合考虑PGA缓速酸产酸是依靠内相PGA降解，符合实验规律。

2.6　不同酸液对N80钢片的腐蚀情况

90 ℃下，N80钢片在PGA缓速酸、土酸缓速酸和多氢酸缓速酸中的平均腐蚀速率分别为3.453、6.603、5.179 g/($m^2\cdot h$)。氢氟酸的强络合作用和复杂的反应机理以及盐酸的高腐蚀性，导致钢片与土酸缓速酸反应后表面形成了红色和黑色分布不均匀的锈垢。多氢酸缓速酸体系中含有有机磷酸，可与钢片反应生成磷酸盐并螯合一定的金属离子，起到一定的缓蚀效果，但反应后钢片表面析出了白色絮状物质。相较其余两组，钢片在PGA缓速酸体系中反应后，表面出现了常规钝化，并未出现明显的刻蚀和点蚀，平均腐蚀速率低于行业标准的5.0 g/($m^2\cdot h$)。

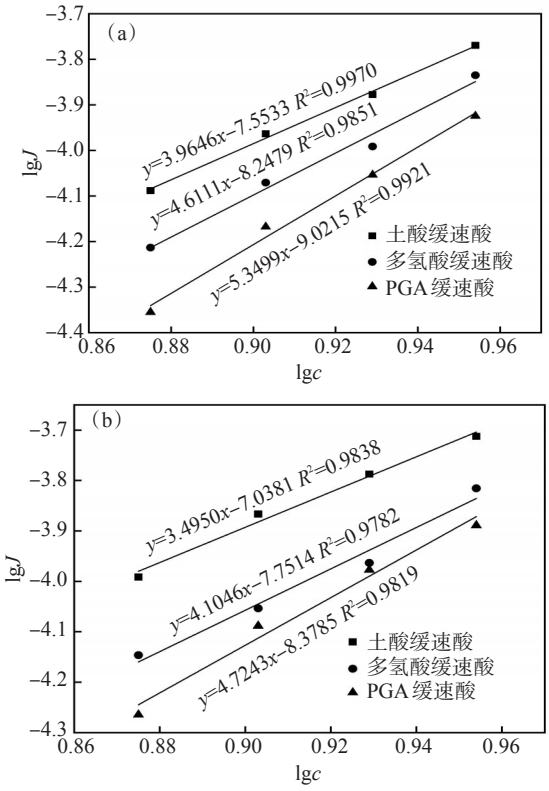

图4　130 ℃(a)、150 ℃(b)下lg$J$与lg$c$拟合曲线

3　结论

以PGA为内相、柴油为外相，并加入表面活性剂和其他添加剂制备具有油包酸结构的PGA缓速酸，在90 ℃时可保持76 h不破乳，130 ℃时3 h可产生7.91 mol/L的H^+，持续反应时至多可生成9 mol/L以上的H^+；130 ℃时剪切120 min后表观黏度为31.22 mPa·s，150 ℃时为28.4 mPa·s，均符合行业标准。

130 ℃时PGA缓速酸对岩心的静态缓速率分别为同浓度土酸缓速酸和多氢酸缓速酸的2.7倍和2.1倍。PGA缓速酸与岩心的动态反应速率与同浓度的多氢酸缓速酸相比可降低一个数量级，与土酸缓速酸相比可降低两个数量级。PGA缓速酸对N80钢片的静态腐蚀率仅为3.453 g/($m^2\cdot h$)。PGA缓速酸的缓速性能良好，对金属的腐蚀性弱，且最终降解生成物对环境无害，符合现场工艺要求，具有良好的可持续发展前景。

参考文献：

[1]　TAKAYUKI N, MASAKI D, NOBUO M. Development of a new completion fluid using polyglycolic acid powder [C]// SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Florence, Italy, 2010: 5-6.

[2] 李晖，罗斌，李钦，等. 耐高温酸液胶凝剂的制备及性能评价[J]. 油田化学，2022，39(4)：589-594.
[3] YOU J H，LEE K J. Analyzing the Dynamics of mineral dissolution during acid fracturing by pore-scale modeling of acid-rock interaction [J]. SPE J，2021(2)：1-14.
[4] AL-MUTAIRI S H，HILL A D，NASR-EL-DIN H A. Fracture conductivity using emulsified acids：effects of emulsifier concentration and acid volume fraction [C]// International Petroleum Technology Conference. Kuala Lumpur，Malaysia，December 3-5，2008.
[5] NASR-EL-DIN H A, AL-ANAZI H A, MOHAMED S K. Stimulation of water-disposal wells using acid-in-diesel emulsions：Case histories [J]. SPE Prod Facil，2000(15)：176-182.
[6] AL-MOAJIL A，ALJURYYED N，ALGHAMDI S，et al. Performance comparison of retarded acid with emulsified and HCl/formic acid recipes for carbonate acidizing [C]// Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. Abu Dhabi，UAE，November 9-12，2020.
[7] 于跃，崔佳，张汝生，等. 油气开采用胶凝酸稠化剂：制备、性能及应用[J]. 油田化学，2021，38(3)：553-559.
[8] 唐四叶，张丽，刘丰，等. 生物降解材料聚乙醇酸的相容性参数[J]. 暨南大学学报(自然科学与医学版)，2017，38(2)：131-135.
[9] LIANG F，HAN Y H，LIU H H，et al. An improved hydraulic fracturing treatment for stimulating tight organic-rich carbonate reservoirs [J]. SPE J，2020(25)：632-645.
[10] LIAW D J，HUANG C C，CHOU Y P. Dilute solution properties of poly (3-trimethyl methacrylamido propyl ammonium methylsulfate)[J]. Eur Polym J，1997，33(6)：829-836.
[11] 张博涵，李阳，宋旭光，等. 超临界二氧化碳压裂液增稠剂的合成及增稠性能评价[C]// 2020国际石油石化技术会议论文集. 2020：302-310.
[12] 刘芳慧，张世昆，曹耐. 强渗透缓速酸液体系研究与评价[J]. 钻井液与完井液，2022，39(3)：365-372.
[13] 周林波，刘红磊，李丹，等. 碳酸盐岩油藏高温超深井高导流自支撑酸化压裂技术[J]. 特种油气藏，2022，29(3)：144-149.
[14] ZAKARIA A S，NASR-EL-DIN H A. A Novel Polymer-assisted emulsified-acid system improves the efficiency of carbonate matrix acidizing[J]. SPE J，2016(21)：1061-1074.
[15] 王旭，贾文峰，任倩倩，等. 一种新型乳化胶凝酸的制备与性能评价[J]. 钻井液与完井液，2017，34(5)：111-116.
[16] 马超，马兰荣，魏辽，等. 聚乙醇酸材料的加工改性及其水下降解特性的研究进展[J]. 中国塑料，2022，36(9)：74-84.
[17] 张鑫，殷鹏，黄少娟，等. 反应挤出聚合制备聚乙醇酸及其合金的热行为、力学性能和降解行为[J]. 塑料工业，2022，50(6)：143-148.
[18] KABUTO T，OMASA M，NAGATA S，et al，et al. The effect of polyglycolic acid sheet in preventing postoperative recurrent pneumothorax：A prospective cohort study [J]. J Cardiothorac Surg，2023，18(1)：13.
[19] LI C Y，MENG X，GONG W G，et al. Kinetic，products distribution，and mechanism analysis for the pyrolysis of polyglycolic acid toward carbon cycle[J]. Fuel，2023，333(2)：126567.
[20] 蒋建方，祁生金，姜杰，等. 中东孔隙型低渗灰岩储层酸液体系缓速性[J]. 科学技术与工程，2022，22(7)：2669-2675.
[21] 王增宝，付敏杰，宋奇，等. 高温深部碳酸盐岩储层酸化压裂用交联酸体系制备及性能[J]. 油田化学，2016，33(4)：601-606.
[22] NISHIDA H，MORI T，HOSHIHARA S，et al. Effect of tin on poly(*L*-lactic acid) pyrolysis[J]. Polym Degrad Stab，2003，81(3)：515-523.

Preparation and Evaluation of High Temperature Resistant PGA Retarded Acid

GE Yizhuo[1,2]，ZHAO Wenna[3]，ZHANG Cong[4]，SUN Zengzeng[1,2]，XU Chenyu[1,2]，CHEN Minggui[1,2]
(*1. College of Petroleum Engineering，Yangtze University，Wuhan，Hubei 430100，P R of China 2. Hubei Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Drilling and Production Engineering，Wuhan，Hubei 430100，P R of China；3. CNPC Engineering Technology Research Company，Tianjin 300451，P R of China；4. Beijing Project Management Branch，China Petroleum Engineering Company Ltd.，Beijing 100000，P R of China*)

Abstract: The conventional acid fluid stimulation system has inferior high-temperature stability，fast acid rock reaction rate and problematic demulsification. To solve the mentioned problems，a high temperature resistant PGA retarded acid was prepared using polyglycolic acid fluid as the inner phase acid fluid and diesel oil as the outer phase，and adding appropriate surfactants and other additives. The properties of the system，including the stability，shear resistance，acid production capacity，dissolution，were evaluated. The results showed that the optimized PGA retarded acid could remain emulsified state for 76 h at the temperature of 90 ℃. The system could produce 7.91 mol/L H^+ within 3 h at the temperature of 130 ℃，and more than 9 mol/L H^+ at continuous reaction. The final apparent viscosity of the system under sheared for 120 min was 31.22 mPa·s and 28.4 mPa·s at the temperature of 130 ℃ and 150 ℃，respectively，which conformed to the requirements of the national standard. The static retarded rate of the system to the core was 2.7 times and 2.1 times higher than that of the same concentration of the mud acid and the multiple hydrogen acid system，respectively. In acid-rock reaction experiments，the system could reduce the acid reaction rate by one or two orders of magnitude compared with the multiple hydrogen acid and mud acid system. the static corrosion rate of the system to N80 steel slice was only 3.453 g/(m^2·h)，which was lower than the standard value. PDA retarded acid exhibited well slow-release performance and weak corrosion，moreover，the degradation products was harmless，which met the requirements of filed processes and had good prospects for sustainable development.

Keywords: *PGA*；*gelling acid*；*emulsified acid*；*retarded acid*；*degradable*