

文章编号: 0253-2697(2018)06-0703-09 DOI:10. 7623/syxb201806009

环境响应型聚合物对水泥石抗 CO₂ 腐蚀性能的影响

彭志刚¹ 张 健¹ 冯 茜¹ 郑 勇¹ 刘 欢¹ 焦利宾²

(1. 西南石油大学化学化工学院 四川成都 610500; 2. 中国石油西南油气田分公司工程技术研究院 四川德阳 618300)

摘要:利用压汞法、扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪等分析方法研究了环境响应型聚合物 ERP 对油井水泥石抗 CO₂ 腐蚀性能的影响,并揭示了其改善水泥石抗腐蚀性能的作用机理。结果表明,聚合物 ERP 使腐蚀 60 d 的水泥石孔径分布发生明显变化,有害孔(>100 nm)减少 51.13%,微细孔(<50 nm)增大 32.07%,总孔隙率降低 16.31%,孔径细化;聚合物 ERP 可在水泥石遇酸表面或者内部形成一层膜状物质,膜状物质有效屏蔽了腐蚀介质与水化产物的直接接触,保持了水泥石结构完整性和水化产物相对稳定性;ERP 改善水泥石抗腐蚀性能的作用机理为形成水化产物“包被层”,减少与离子交换源接触机会;腐蚀环境下形成连续分布“膜状物质”,阻断酸性腐蚀介质渗流通道。

关键词:油井水泥石;聚合物;CO₂ 腐蚀;抗腐蚀性能;孔径分布

中图分类号:TE256

文献标识码:A

Effects of environmental responsive polymer on the anti-CO₂ corrosion performance of set cement

Peng Zhigang¹ Zhang Jian¹ Feng Qian¹ Zheng Yong¹ Liu Huan¹ Jiao Libin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Sichuan Chengdu 610500, China;

2. Engineering Technology Research Institute, PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company, Sichuan Deyang 618300, China)

Abstract:By using mercury intrusion method, scanning electron microscope and X-ray diffractometer and other analytical methods, this study investigates the effects of environmental responsive polymer (ERP) on anti-CO₂ corrosion performance of set cement, and reveals the mechanism of improving its anti-corrosion performance. The results show that the pore size distribution of set cement corroded for 60 days changes obviously due to ERP, of which the harmful pore (>100 nm) is reduced by 51.13%, the micropore (<50 nm) is increased by 32.07% and the total porosity is decreased by 16.31% with pore diameter refining. ERP can form a film-like substance on surface or inside of set cement when encountering acid, and the film-like substance can effectively shield the direct connection between corrosive medium and hydration products, thus maintaining the complete structure of set cement and the relative stability of hydration product. The mechanism of ERP improving set cement anti-corrosion performance is to form the “enveloping layer” of hydration product, thus reducing the contact with ion exchange source. Meanwhile, under the corrosion environment, a continuous distribution of film-like substance is formed to block the infiltration channel of acid medium.

Key words:oil-well set cement; polymer, CO₂ corrosion; anti-corrosion performance; pore size distribution

引用:彭志刚,张健,冯茜,郑勇,刘欢,焦利宾.环境响应型聚合物对水泥石抗 CO₂ 腐蚀性能的影响[J].石油学报,2018,39(6):703-711.

Cite:PENG Zhigang,ZHANG Jian,FENG Qian,ZHENG Yong,LIU Huan,JIAO Libin.Effects of environmental responsive polymer on the anti-CO₂ corrosion performance of set cement[J].Acta Petrolei Sinica,2018,39(6):703-711.

固井水泥环的腐蚀会降低水泥石的抗压强度及胶结性能,不仅严重破坏水泥环的环空层间封隔效果,甚至还会加剧套管点蚀、穿孔以及生产油管的腐蚀断裂^[1],从而对油气田开发造成巨大的经济损失^[2],因此提高固井水泥石(环)的抗腐蚀性对油气田持续生产至关重要。目前,提高油井水泥石的抗 CO₂ 腐蚀性能主

要通过添加活性外掺料以及替代硅酸盐水泥来实现。诸华军等^[3]以及 Santra 等^[4]研究表明,将微硅、粉煤灰、高炉矿渣等硅质类材料掺入水泥浆中,可以通过火山灰效应降低硬化浆体中氢氧化钙含量和生成低钙硅比、耐腐蚀性能良好的硅酸钙凝胶,在一定程度上改善水泥石的耐腐蚀性,但是水泥石存在经腐蚀后的碳化

基金项目:国家科技重大专项(2012AA091501003)资助。

第一作者及通信作者:彭志刚,男,1976 年 10 月生,1998 年获西南石油学院学士学位,2004 年获西南石油学院博士学位,现为西南石油大学化学化工学院教授,主要从事复杂油气田钻完井研究和教学。Email:116004373@qq.com

收缩以及孔径粗化等现象^[5];Rimmelc^[6]、Shi 等^[7]建议用磷酸盐或者硫铝酸钙替代硅酸盐水泥石来改善水泥石的抗腐蚀性能,但由于现场应用效果一般以及成本高等原因未在油田大量推广应用。近年来,现场施工经验和理论研究^[8-12]均证明,聚合物不仅可以提高油井水泥石的耐腐蚀性,还能给予水泥石良好的抗折抗裂性能。

应用于固井水泥石防腐的聚合物材料主要为胶乳颗粒及环氧树脂等,其通过聚合物颗粒填充或者聚合物成膜效应填充封闭水泥石内部孔洞,减缓腐蚀介质的渗入速度,最终达到改善水泥石抗腐蚀性能的目的^[13-14]。环境响应型聚合物材料是一种新型智能材料,随着外部环境(如温度、磁性、pH、荧光性等)的变化刺激,其物理或者化学结构发生变化^[15-16],如果将 pH 刺激响应材料应用于固井水泥石防腐,聚合物的耐腐蚀性及酸性环境响应性与水泥石结合,可能达到改善固井水泥石抗腐蚀性以及耐久性的目的。笔者将合成的一种新型环境响应型聚合物 ERP 作为水泥添加剂,以添加聚合物 ERP 的水泥石作为研究对象,研究了聚合物对水泥石微观结构及其水化产物的影响,探讨了聚合物改善水泥石抗腐蚀性能的作用机理。

1 实 验

1.1 实验药品

实验药品包括聚乙烯醇(分析纯),38% 甲醛溶液(分析纯),碳酰胺(工业纯),氢氧化钠(分析纯),甲酸(分析纯),G 级高抗硫油井水泥, SXY(分散剂),SZ1-2(降失水剂)。G 级高抗硫油井水泥的化学组成见表 1。

表 1 嘉华 G 级油井水泥的氧化物组成

Table 1 Oxide composition of Jiahua G-grade oil well cement

组成	质量分数/%	组成	质量分数/%
SiO ₂	21.8	MgO	1.1
Al ₂ O ₃	3.2	SO ₃	1.4
Fe ₂ O ₃	4.4	K ₂ O	0.3
CaO	65.5	Na ₂ O	0.4
TiO ₂	0.3	烧失量	1.3

1.2 实验方法

1.2.1 聚合物 ERP 的合成

采用“弱碱-弱酸-弱碱”反应体系制备聚合物 ERP,碳酰胺分 3 次加入,依次为碳酰胺总量的 70%、25%和 5%。反应过程中严格控制体系的反应温度和 pH 值。250 mL 的四口烧瓶上分别固定好电动搅拌器、温度计、冷凝管。具体步骤如下:

① 将 116.7 mL 甲醛溶液加入四口烧瓶,开动搅拌器,将 1.50 g 的聚乙烯醇加入反应体系当中,待聚乙烯醇完全溶解后用 10% 的 NaOH 溶液调节体系的 pH 值至 8.0,升温至 40℃后加入第 1 批单体碳酰胺,恒温反应 50 min;

②控制升温速度,均匀升温到 65℃,用 10% 的甲酸溶液调节体系的 pH 值至 4.5,加入第 2 批单体碳酰胺,恒温反应 25 min;

③升温至 80℃,加入第 3 批单体碳酰胺,继续保温反应 30 min,用 10% 的甲酸溶液缓慢调节反应液的 pH 值至 6.5,持续反应 60 min;

④当反应物滴入清水中呈彗星状分散时,立即用 10% 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 8.0~9.0,然后缓慢冷却至 45℃后出料,即得到环境响应型聚合物 ERP 乳液。反应过程及结构见图 1。其中,R 或者 R'为-H 或者-CH₂OH。

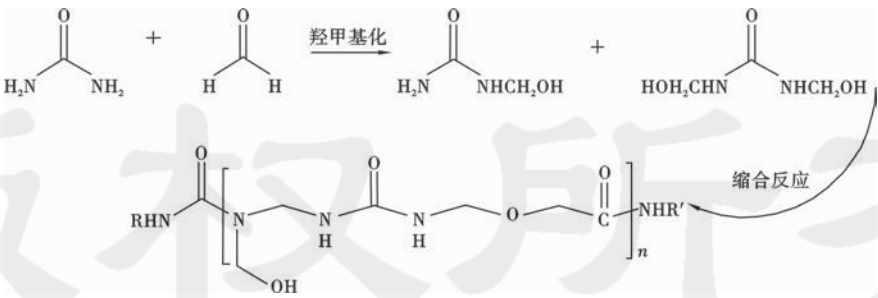


图 1 聚合物 ERP 合成过程及分子结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of polymers ERP synthesis process and molecular structure

该环境响应型聚合物 ERP 的相关物理化学参数:密度为 1.38 g/cm³;黏度为 18.1 mPa·s;固含量为 46.73%;pH 值为 8;外观为乳白色,易溶于水。

1.2.2 聚合物(ERP)环境响应性试验

配制质量分数为 4% 的 ERP 水溶液,分成 A、B、C

共 3 组,A 组用质量分数为 10% 的 Ca(OH)₂ 溶液调节 pH 值至 12(模拟水泥浆体环境);B 组通入 3 MPa 的 CO₂,调节 pH 值至 5(模拟腐蚀养护环境),C 组为对 A 组 ERP 溶液中通入 3 MPa 的 CO₂,验证存在 Ca(OH)₂ 情况下对 ERP 的响应性的影响。

以上 3 组溶液均置于 90℃ 密闭条件下养护 48 h, 取适量样品进行原子力显微分析, 观察其形态变化; 取适量样品烘干后进行红外分析, 测试其分子结构变化。

1. 2. 3 水泥石腐蚀试验

实验中共设置 3 组不同配比, 其编号、材料配合比见表 3。按照 GB10238 油井水泥试验方法^[17] 附录 A 中的水泥浆制备方法, 配制表 3 中所示的不同配比水泥浆, 将其注入直径为 2.5 cm、高为 2.5 cm 的圆柱体钢模并密封, 水浴 90℃ 常压养护 3 d 后, 水泥石脱模并移至高温高压养护釜进行碳化腐蚀试验, 总压为 10 MPa(N₂ 为 7.0 MPa, CO₂ 为 3.0 MPa), 温度为 90℃。

水泥石养护达到规定时间后, 进行水泥石孔径分布及微观结构等试验。制取微观分析试样时, 腐蚀前水泥石样品取芯部的硬化部分, 腐蚀后水泥石样品取 5 mm 厚以内的表层部分(图 2), 并将其浸泡在乙醇溶液中, 防止其进一步水化, 以备后续微观试验所用。

表 3 不同实验组水泥浆配比

Table 3 Cement slurry ratio in different experimental groups

编 号	水灰比	嘉华 G 级水泥/g	ERP/g	SXY/g	SZ1-2/g
A0	0. 32	600	0	6. 0	6. 0
A1	0. 31	600	12	7. 2	7. 6
A2	0. 30	600	24	10. 8	9. 0

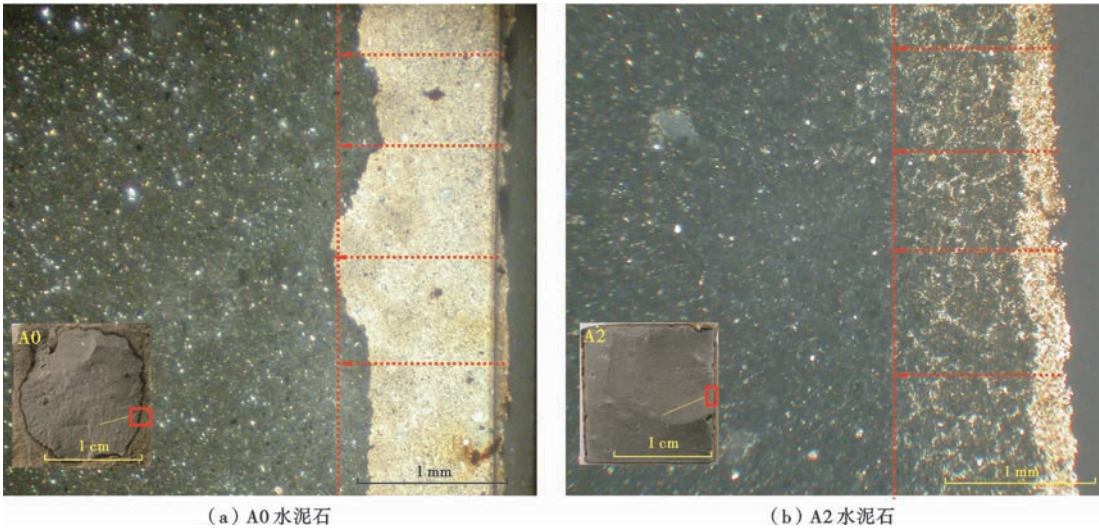


图 2 腐蚀水泥石微观分析取样示意

Fig. 2 Microanalysis sampling schematic of corroded cement stone

1. 3 分析方法

采用 Nanoscope IIIa 扫描探针显微镜(AFM)对上述经过 48 h 养护后的聚合物溶液进行形态结构表征。

采用 Nicolet560 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对上述经过 48 h 养护的 A、B 两组聚合物溶液进行化学结构表征。每次称取样品及 KBr 质量相同, 用于定量分析。扫描的分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32, 扫描光谱范围为 400~4 000 cm⁻¹。

采用 Autopore IV 9510 型压汞仪对水泥石的孔径特征进行测定, 试验最大压力为 400 MPa, 可测孔径范围为(3~3. 14) × 10⁵ nm; 用 X'Pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪对水泥石的物相组成进行分析, 测量模式为连续扫描, 扫描速率为 8°/min; 采用 Quanta450 型扫描电镜(美国 FEI 公司)在高真空模式下对水泥石腐蚀前后微观形貌进行扫描分析。

2 结果与讨论

2. 1 聚合物 ERP 环境响应性实验

由于聚合物 ERP 是一种应用于碱性水泥浆体

系的外加剂, 为此, 对其在不同 pH 条件下的形态结构及分子结构进行了相关表征。图 3 为聚合物 ERP 水溶液在不同养护环境中的微观形态, 其中, 负高度表示凹槽深度。图 4 为聚合物在不同 pH 条件下的红外谱图。

由图 4 可知, 聚合物 ERP(图 4 中红线所示)在 3 700~3 300 cm⁻¹ 高波数区间主要表现为酰胺和羟基特征峰, 3 446 cm⁻¹ 处特征峰源于酰胺基中 N—H 和羟甲基中 O—H 伸缩振动, 3 639 cm⁻¹ 处特征峰也源于伯酰胺基中 N—H 伸缩振动; 酰胺基团和醚键的特征峰主要出现在低波数区段, 1 650 cm⁻¹ 和 1 249 cm⁻¹ 处特征峰分别归属于酰胺基团中羰基(C=O)和 C—N 伸缩振动, 1 541 cm⁻¹ 和 1 379 cm⁻¹ 处特征峰源于酰胺基团中 N—H 的面内弯曲振动, 1 112 cm⁻¹ 和 1 026 cm⁻¹ 处特征峰分别源于羟甲基和醚键中 C—O 的面内弯曲振动及不对称伸缩振动。通过红外分析可知, 聚合物 ERP 含有羟甲基(—CH₂—OH)、酰胺、醚键等活性官能团, 与图 1 中设计分子相同, 证明此聚合物为目标产物。

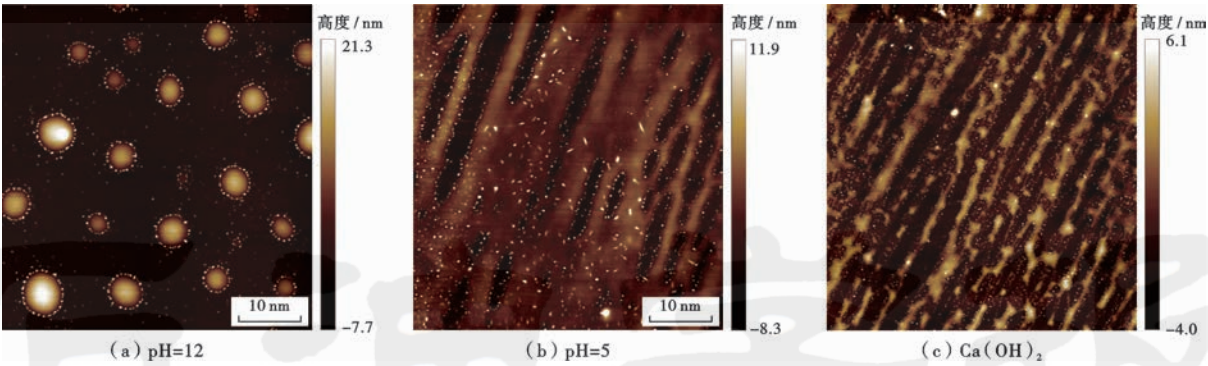


图 3 聚合物 ERP 在不同环境中的微观分布形态
Fig. 3 Microscopic distribution of polymer ERP in different environments

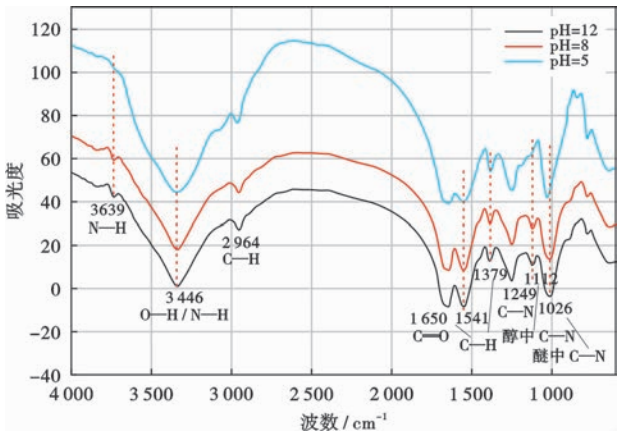


图 4 聚合物 ERR 在不同 pH 条件下的红外谱图
Fig. 4 Infrared spectra of polymer ERR under different pH conditions

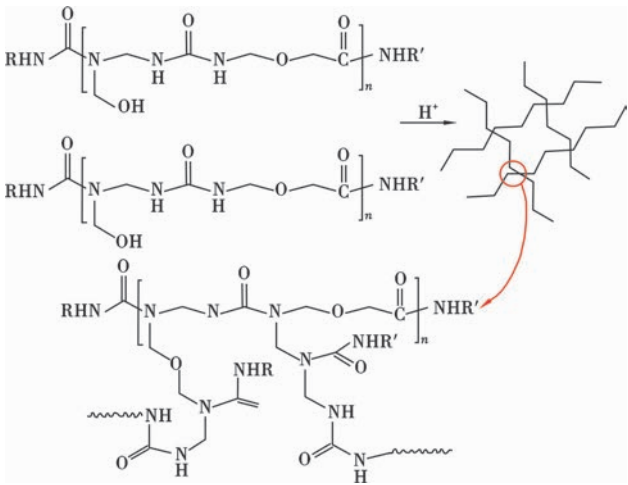


图 5 聚合物 ERP 酸性条件下的缩合反应
Fig. 5 Condensation reaction of polymer ERP under acid condition

由聚合物溶液的原子力(图 3)可以看到,聚合物溶液经 48 h 养护后,在碱性环境中形态未发生明显变化,仍为均匀分散的液滴状;在酸性环境中发生明显变化,呈现相互交联的网状结构;当有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在时,依然呈现相互交联的网状结构,但是交联程度小于完全酸性环境。分析不同 pH 条件下聚合物的红外谱图发现(图 4),在 $\text{pH} = 5.0$ 的条件下,聚合物红外谱图发生明显变化,主要表现为伯酰胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰(3639 cm^{-1})和面内弯曲振动峰(1541 cm^{-1})减小,酰胺基中 $\text{N}-\text{H}$ 和羟甲基中 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰(3446 cm^{-1})强度降低且变宽,仲酰胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的面内弯曲振动峰(1379 cm^{-1})和羟甲基中 $\text{C}-\text{O}$ (1112 cm^{-1})的面内弯曲振动峰减小,醚键中 $\text{C}-\text{O}$ (1026 cm^{-1})不对称伸缩振动峰降低,表明聚合物分子中羟甲基、胺基官能团减少,亚胺基及醚键增多。这是由于聚合物分子中的羟甲基之间或与酰胺基在酸性环境中被氢离子催化发生缩合反应,线型缩聚物转变成具有三维网络结构的体型聚合物^[18-19],这是聚合物在不同 pH 条件下表现出不同形态特征的根本原因,其反应过程如图 5 所示。

以上现象说明,聚合物 ERP 具有酸性刺激响应性,是一种酸性环境响应性材料。当溶液为酸性时可促使其呈现一种连续分布的膜状形态,而水泥石若能利用 CO_2 水溶所形成的酸性环境中的这种成膜效应,不仅能减缓其在酸性介质中的碳化腐蚀作用,还能通过膜状物质的填充屏蔽作用改善水泥石的微观结构,从而提高固井水泥石的抗腐蚀性和耐久性。为考察聚合物是否可改善水泥石的抗 CO_2 腐蚀性能,进一步研究了聚合物对水泥石孔径分布、微观形貌、水化产物及综合性能的影响。

2.2 抗压强度及渗透率

表 4 和表 5 分别为空白水泥石和添加聚合物 ERP 水泥石在腐蚀 60 d 过程中的抗压强度及渗透率发展趋势。

由表 4 和表 5 可以看出,随着腐蚀时间的延长,A0 组水泥石(无 ERP)的抗压强度呈现明显降低趋势,渗透率呈现明显增加趋势,腐蚀 60 d 后的抗压强

度衰退率和渗透率增长率分别为 24.36% 和 36.43%；而 A1、A2 组水泥石(添加 ERP)的抗压强度和渗透率均呈现逐渐降低并趋于稳定的发展趋势,腐蚀 60 d 后的抗压强度衰退率分别为 9.44% 和 9.12%,渗透率的增长率分别为 -15.60% 和 -15.01%。

表 4 水泥石的抗压强度发展趋势

Table 4 Development trend of compressive strength of cement stones

编 号	抗压强度/MPa					衰退率/%
	0 d	7 d	15 d	30 d	60 d	
A0	31.43	29.69	27.86	26.63	23.77	24.36
A1	31.54	31.04	30.23	29.49	28.56	9.44
A2	30.69	29.26	28.69	28.06	27.89	9.12

注:0 d 所测数值为 72 h 抗压强度。

表 5 水泥石的渗透率发展趋势

Table 5 Development trend of permeability of cement stones

编 号	渗透率/mD					增长率/%
	0 d	7 d	15 d	30 d	60 d	
A0	0.028 0	0.032 70	0.033 5	0.037 9	0.038 2	36.43
A1	0.025 0	0.025 0	0.023 5	0.021 8	0.021 1	-15.60
A2	0.024 7	0.024 8	0.023 2	0.021 3	0.021 0	-15.01

注:0 d 所测数值为 72 h 渗透率。

上述结果表明,A1 和 A2 组水泥石抗腐蚀性能明显优于 A0 组水泥石,聚合物 ERP 可有效减缓酸性环境中水泥石抗压强度大幅度衰退、渗透率大幅增长的不利影响。

2.3 孔径分布

图 6 为空白水泥石及添加聚合物 ERP 的水泥石经不同腐蚀时间后的孔隙率及孔径分布对比,图 7 为空白水泥石及添加聚合物 ERP 的水泥石在腐蚀 60 d 后的孔隙尺寸分布测试结果。

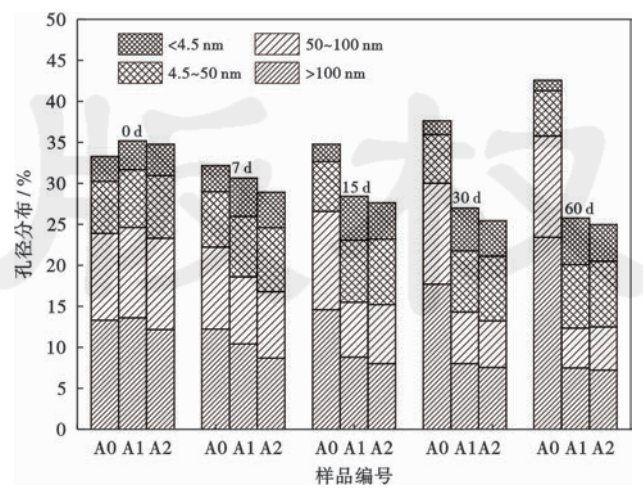


图 6 经不同腐蚀时间后的水泥石孔隙率及孔径分布对比

Fig. 6 Comparison of porosity and pore size distribution of cement paste after different corrosion time

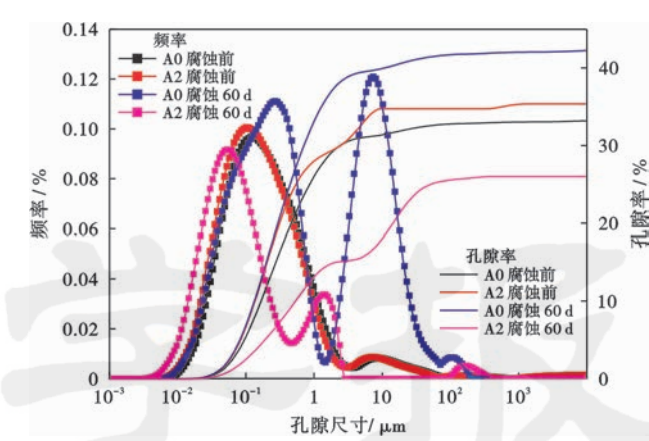


图 7 经过 60 d 腐蚀的水泥石孔隙率及孔径分布

Fig. 7 Porosity and pore size distribution of cement paste after 60 d corrosion

由图 6 和图 7 可以看出,随着腐蚀时间的延长,A0 组水泥石(无 ERP)的孔隙率呈现增大趋势,腐蚀 60 d 后的孔隙率增长了 27.89%;而 A1、A2 组水泥石(添加 ERP)的孔隙率呈现逐渐降低并趋于稳定的趋势,腐蚀 60 d 后的孔隙率分别降低了 9.42% 和 11.58%;通过分析孔径分布可知,腐蚀 60 d 后,A0 组水泥石中大于 100 nm 的有害孔增大 76.12%,小于 50 nm 的细孔减小 27.12%;而 A1、A2 组中大于 100 nm 的有害孔分别减小 45.63% 和 51.13%,小于 50 nm 的细孔增大 29.46% 和 32.07%。

上述现象表明,A0 组水泥石经过腐蚀之后总孔隙率增大,孔径粗化,有害孔增多,而 A1、A2 组水泥石总孔隙率降低,孔隙细化,细孔增多。吴中伟^[20]提出减少 100 nm 以上的有害孔、增加 50 nm 以下的少害孔和无害孔,可以提高水泥基材料的耐久性及耐腐蚀性,因此可以证明,此种环境响应型聚合物可以细化水泥石微观结构,利于改善其耐腐蚀性。

2.4 SEM 分析

选取空白水泥石(A0 组)和聚合物水泥石(A2 组)腐蚀 60 d 时的表层作为测试样品,用扫描电镜观察其微观形貌,结果如图 8 所示。

由图 8 中两组水泥石显微形貌可知,未经腐蚀的水泥石(A0)的水化产物形貌清晰,Ca(OH)₂ 晶体表现为棱角分明的六方片状形态,C—S—H 凝胶多表现为致密的团簇状形貌,Ca(OH)₂ 晶体与 C—S—H 凝胶层叠生长,两者紧密结合形成连续凝胶分布状态,质地紧密[8(b)]。经过 60 d 腐蚀的水泥石(A060)表面平整度降低,腐蚀痕迹明显,整体呈现多孔疏松状,主要表现为产生大量腐蚀孔隙[图 8(c)]及大尺寸腐蚀空洞[图 8(d)],水化产物 Ca(OH)₂ 晶体已经破碎,难以分辨,C—S—H 凝胶呈现无规则疏松堆积状,颗粒

感明显增强,图 8(e)中腐蚀晶相可能为碳化产物 CaCO_3 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体残体,破碎的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体与疏松多孔的 C—S—H 凝胶之间出现明显孔隙。

A060 水泥石的孔径分析结果显示,腐蚀后的水泥石中大于 100 nm 的有害孔数量显著增多,经过 SEM 图片可知,这主要是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C—S—H 凝胶大量腐蚀所致,是 A060 水泥石孔隙率增大的直观体现。根据文献[21]可知,水化产物的碳化反应及淋滤作用直接导致图 8(e)中腐蚀孔洞的出现。

相对于 A060 水泥石碳化腐蚀形貌,添加聚合物的水泥石(A260)经过 60 d 腐蚀之后,水泥石表面除了形貌清晰的六方片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体外,还出现一层明显的膜状物质[图 8(e)和 8(f)]覆盖于 C—S—H 凝

胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体上[图 8(e)],或者与两者交互生长[图 8(f)],形成一层坚硬致密的膜状物质,此物质避免了 A060 水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体和 C—S—H 凝胶被腐蚀后大量微孔隙及孔洞的出现。

分析可知,由于此聚合物膜的包覆填充作用,才会出现 A260 水泥石经腐蚀之后大于 100 nm 孔减少、小于 50 nm 孔增多、总孔隙率降低的现象,与孔径分析结果相一致。

两组水泥石腐蚀前后微观形貌表明,相对于 A060 水泥石的严重腐蚀,A260 水泥石更好地保护了水泥石微观结构完整性,腐蚀表面出现连续分布的膜状物质,说明添加环境响应型聚合物 ERP 在一定程度上改善了水泥石的微观结构以及保持了水化产物的完整性。

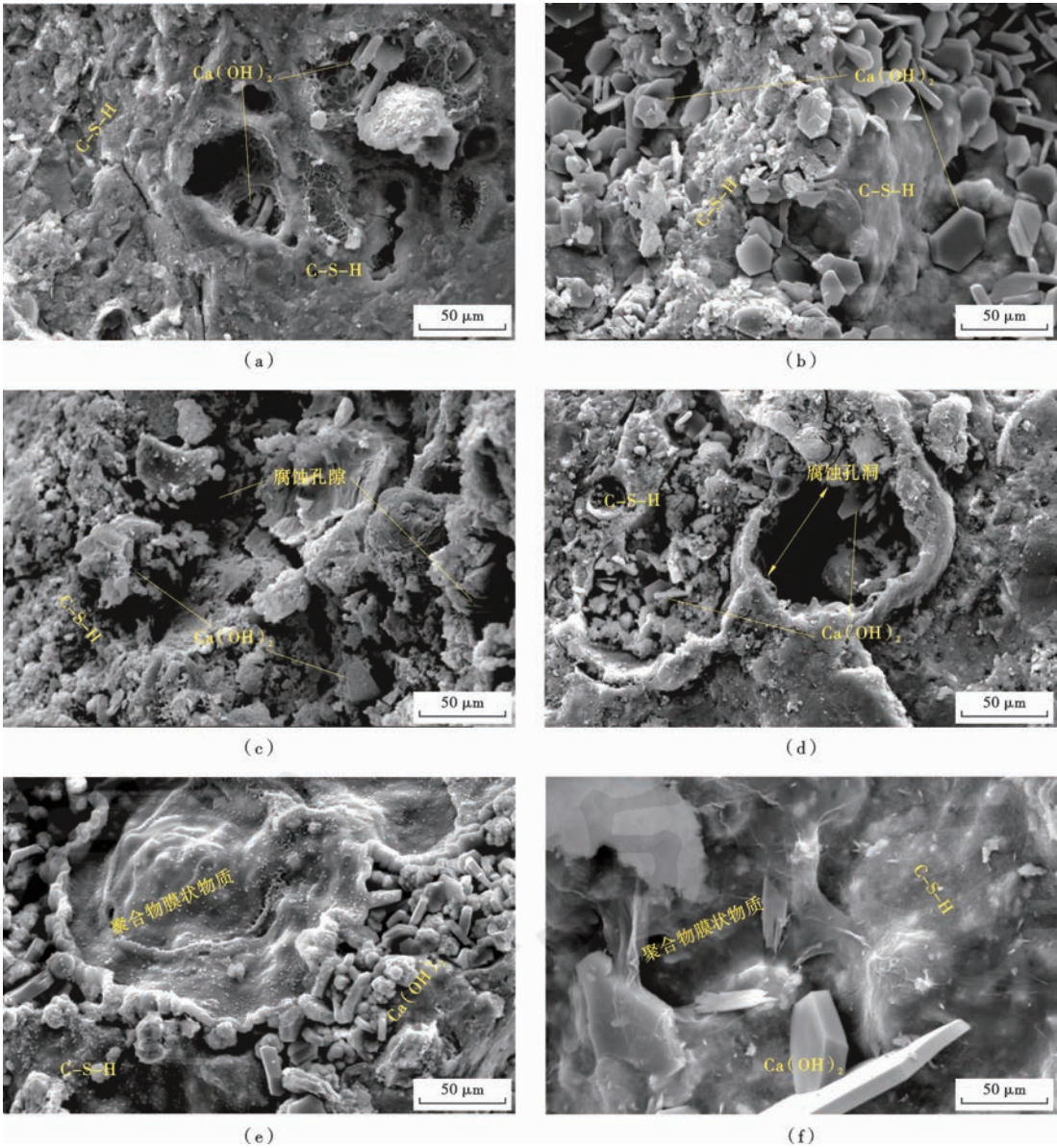


图 8 水泥石经过 60 d CO_2 腐蚀后的扫描电镜

Fig. 8 Scanning electron microscope pictures of cement stone after 60 d CO_2 corrosion

2.5 X 射线衍射分析

研究表明,水泥浆体系 pH 值大于 12.6、且存在游离 Ca(OH)₂ 时,凝胶组分水化硅酸钙才能稳定存在;而酸性气体 CO₂ 溶于水后易与碱性 Ca(OH)₂ 发生化学反应,导致水泥石体系的碱性减弱及水化凝胶组分发生变化^[17]。选取空白水泥石(A0 组)和聚合物水泥石(A2 组)腐蚀 60 d 时的表层制样,进行水化产物的 X 射线衍射分析,结果如图 9 所示。

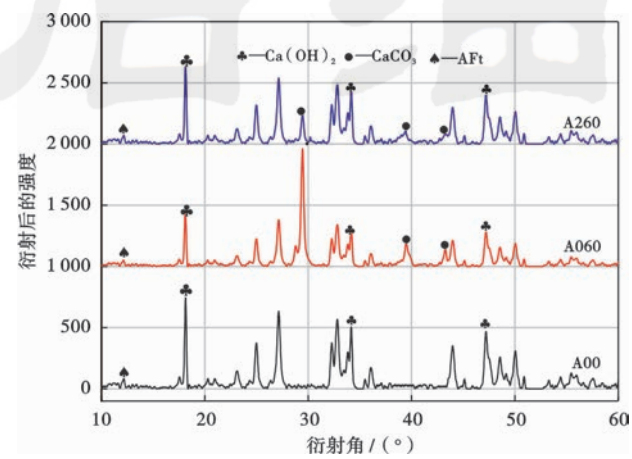


图 9 不同水泥石经 60 d 腐蚀后水化产物的 XRD 谱图
Fig. 9 XRD spectra of hydration products of different cement stones after 60 d corrosion

两组水泥石的 XRD 谱图显示,未经 CO₂ 腐蚀的 A0 水泥石水化物主要为 Ca(OH)₂(18.084°,34.266°,47.224°)、C—S—H(20°~28°)凝胶;腐蚀 60 d 后,A0 水泥石(A060)谱图中 Ca(OH)₂ 衍射峰、C—S—H 凝胶衍射峰强度出现明显降低,同时出现大量腐蚀产物

(29.554°,39.507°,43.308°)CaCO₃ 衍射峰^[22],而 A2 水泥石(A260)中 Ca(OH)₂、水化硅酸钙凝胶 C-S-H 衍射峰强度仅发生轻微下降,出现少量 CaCO₃ 衍射峰。这说明 A0、A2 两种水泥石的水化产物 Ca(OH)₂、C—S—H 均与湿相 CO₂ 发生化学反应,但新相碳酸钙产物衍射峰强度表明,A2 反应程度低于 A0,A2 水泥石可以有效减缓水泥石的碳化腐蚀反应,同时聚合物 ERP 可以提高水泥石的抗 CO₂ 腐蚀性能。需要说明的是,在 A060 水泥石的电镜扫描图中未观察到明显的 CaCO₃ 晶体,而在 A2 水泥石(A260)中聚合物膜边沿附近发现少量粒柱状 CaCO₃ 晶相[图 8(e)],可能是由于聚合物膜的吸附作用使得少量 CaCO₃ 晶相发生聚集,而 A0 组水泥石中由于淋滤冲刷作用使得 CaCO₃ 以细小颗粒状分散于水泥石微观孔隙之中或者流失进入养护环境所致。

2.6 聚合物 ERP 的作用机理

CO₂ 对油井水泥的腐蚀作用过程表现为含有 CO₂ 的腐蚀介质在压力等作用下通过水泥石表面微观孔隙向水泥石内渗透,通过微观孔隙渗透到水泥石表面或内部的湿相 CO₂ 与水泥石产物发生化学作用^[23]。由此可见,提高固井水泥石抗渗透性,阻断腐蚀介质的渗入通道是改善水泥石抗腐蚀性能的重要途径。作用机理主要表现为 2 方面:

(1) 增加水化产物包被层厚度,减少与离子交换源的接触机会。如图 10 所示,聚合物 ERP 含有的亲水基团(CH₂—OH、—NH—、—NH₂),吸附于水泥石颗粒表面产生溶剂化作用,使得水化硅酸钙(C—S—H)凝胶包被层厚度增加^[24],从而增加了水分子和水泥孔

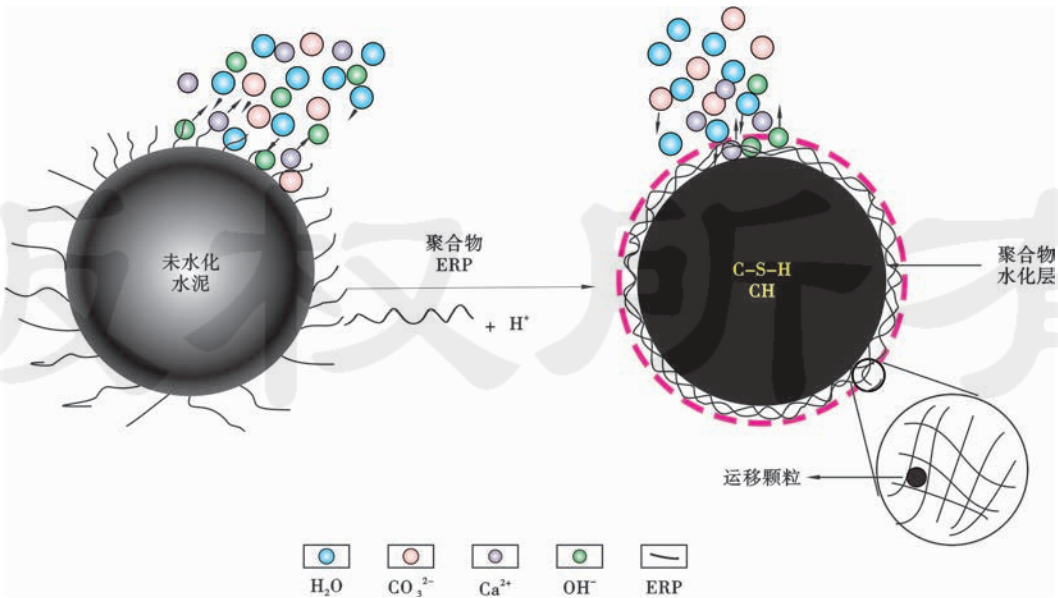


图 10 聚合物 ERP 包覆水泥颗粒及离子运移示意
Fig. 10 Schematic diagram of polymer ERP coated with cement particles and ion transport

隙水中 Ca^{2+} 、 OH^- 等离子在水泥石中扩散迁移的距离,减缓了其在水泥石中的扩散速率,在一定程度上减少了酸性腐蚀介质与离子交换源 $[\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C—S—H}]$ 接触的机会^[25]。由此可见,水化硅酸钙凝胶包被层不仅增大了酸性腐蚀介质透过包被层进入水泥石进行碳化腐蚀反应的阻力,还减少了水化产物中 Ca^{2+} 和 OH^- 透过包被层接触酸性介质的机会,从而可改善水泥石的抗 CO_2 腐蚀性能。

(2) 酸性环境形成“膜状物质”,阻断酸性腐蚀介质渗入通道。由聚合物 ERP 在不同环境中的红外谱图(图 5)分析可知,在酸性($\text{pH}<7$)条件下,环境响应型聚合物 ERP 分子链结构中大量活性官能团羟甲基($-\text{CH}_2-\text{OH}$)之间或者与酰胺基发生脱水缩合反应,交联形成三维空间网络结构,进一步交联形成具有致密网状结构的膜状物质[图 8(e)、图 8(d)],这种膜状物质覆盖于遇酸腐蚀水泥石表面形成“屏蔽层”或者填充于孔洞之中对其进行封堵,降低水泥石孔隙率,阻断酸性腐蚀介质向水泥石内部的渗入途径,减缓酸性腐蚀介质向水泥石内部的渗入速率,减少酸性腐蚀介质与水泥石水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、水化 C—S—H 凝胶的持续接触机会,从而达到抵抗酸性介质侵蚀的目的^[26-28]。

由此可见,聚合物有效改善水泥石抗 CO_2 腐蚀性能的作用机理为:聚合物 ERP 增加了水化硅酸钙(C—S—H)凝胶表面的水化包被层厚度;酸性环境中形成的致密网状结构膜状物质覆盖于遇酸水泥石表面及腐蚀微孔之中,可有效改善水泥石孔径分布,阻断酸性腐蚀介质向水泥石内部的渗入途径,减少酸性腐蚀介质与水泥石水化产物氢氧化钙、水化硅酸钙凝胶的持续接触机会,进而达到提高水泥石抗 CO_2 腐蚀性能的目的。

2.7 ERP 对固井水泥浆的抗压强度及稠化性能的影响

由表 6 可以看出,当 ERP 质量分数为小于 4% 时,ERP 对水泥石的早期抗压强度(24 h)具有轻微抑制作用,对水泥石后期抗压强度无抑制作用,对水泥浆初始稠度及稠化时间影响较小,且稠化时间可调;当 ERP 质量分数超过 5% 时,ERP 对水泥石的早期抗压强度和后期抗压强度发展具有明显的抑制作用,初始

稠度及稠化时间相应增大,对水泥浆产生明显的缓凝作用。因此,结合水泥石防腐蚀效果及 ERP 对水泥石力学性能、稠化性能影响分析可知,当 ERP 质量分数小于 4% 时,不仅可以保证水泥石具有良好的抗腐蚀性能,而且可以保证水泥石具有良好的综合性能,满足固井施工要求。

3 结 论

(1) 聚合物 ERP 中含有羟甲基($-\text{CH}_2-\text{OH}$)、酰胺、醚键等活性官能团,在酸性条件下发生通过缩合交联形成具有三维网络结构的膜状分布形态,即具有酸性响应特性;

(2) 聚合物 ERP 对腐蚀后的水泥石微观结构产生明显影响,有害孔($>100\text{ nm}$)减少 51.13%,微细孔($<50\text{ nm}$)增大 32.03%,总孔隙率降低 16.31%,使得水泥石孔径细化,利于抗腐蚀性能的改善;

(3) 聚合物 ERP 可在水石遇酸表面或者内部形成一膜状物质,膜状物质有效屏蔽了腐蚀介质与水化产物的直接接触,保持水泥石结构完整性和水化产物稳定性,提高水泥石的抗 CO_2 腐蚀性能;

(4) 聚合物 ERP 在适当的加量范围内,不仅可以保证水泥石具有良好的抗腐蚀性能,而且可以保证水泥石具有良好的综合性能,满足固井施工要求。

参 考 文 献

[1] ABID K, GHOLAMI R, CHOATE P, et al. A review on cement degradation under CO_2 -rich environment of sequestration projects[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 27: 1149-1157.

[2] 张景富, 徐明, 朱健军, 等. 二氧化碳对油井水泥石的腐蚀[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(12): 1651-1656.

ZHANG Jingfu, XU Ming, ZHU Jianjun, et al. Corrosion of oil-well cement by carbon dioxide[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(12): 651-1656.

[3] 诸华军, 姚晓, 王道正, 等. 活性外掺料提高油井水泥石抗二氧化碳腐蚀能力研究[J]. 钻井液与完井液, 2011, 39(4): 40-43.

ZHU Huajun, YAO Xiao, WANG Daozheng, et al. Active additives to improve the performance of anti-corrosion of carbon dioxide of set cement in oil well[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2011, 39(4): 40-43.

[4] SANTRA A K, REDDY B R, LIANG F, et al. Reaction of CO_2 with portland cement at downhole conditions and the role of pozzolanic supplements[R]. SPE 121103, 2009.

[5] GRUYAERT E, VAN DEN HEEDE P, DE BELIE N. Carbonation of slag concrete: effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient-effect of carbonation on the pore structure[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 35(1): 39-48.

[6] RIMMELÉ G, BARLET-GOUÉDARD V, PORCHERIE O, et al. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO_2 -

表 6 ERP 对水泥石强度和稠化时间的影响
Table 6 The influence of ERP on strength and thickening time of cement stones

ERP 质量 分数/%	抗压强度/MPa		初始稠度/ 稠化时间/ Bc min	
	24 h	72 h		
0	24.67	31.43	16	197
3	23.23	31.57	19	200
4	22.78	31.63	20	210
5	19.45	30.86	24	245
6	17.35	29.68	26	255

注:抗压强度和稠化时间测试温度均为 90℃。

- rich fluids[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(8/9): 1038-1048.
- [7] SHI C J, HE F Q, WU Y Z. Effect of pre-conditioning on CO₂ curing of lightweight concrete blocks mixtures[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 26(1): 257-267.
- [8] 代丹, 岳蕾, 罗宇维, 等. 聚合物对油井水泥石微观结构和抗腐蚀性能的影响[J]. *电子显微学报*, 2016, 35(3): 235-238.
DAI Dan, YUE Lei, LUO Yuwei, et al. Effect of polymer on the microstructure and resistance to corrosion of oil well cement stones[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2016, 35(3): 235-238.
- [9] JAIN B, RAITURKAR A M, HOLMES C, et al. Using particle-size distribution technology for designing high-density, high-performance cement slurries in demanding frontier exploration wells in south Oman[R]. SPE 59134, 2000.
- [10] YANG Y G, YUAN B, WANG Y Q, et al. Carbonation resistance cement for CO₂ storage and injection wells[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 146: 883-889.
- [11] GUAN X L, LIU X Y, SU Z X. Preparation and photophysical behaviors of fluorescent chitosan bearing fluorescein; potential biomaterial as temperature/pH probes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(6): 3960-3966.
- [12] GUAN X L, LIU X Y, SU Z X, et al. The preparation and photophysical behaviors of temperature/pH-sensitive polymer materials bearing fluorescein[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2006, 66(11): 1227-1239.
- [13] ZHANG J Z, CHEN H, PIZZI A, et al. Characterization and application of urea-formaldehyde-furfural co-condensed resins as wood adhesives[J]. *Bio Resources*, 2014, 9(4): 6267-6276.
- [14] 肖和平, 曹大伟, 叶林, 等. 脲醛树脂固化反应历程研究[J]. *中国塑料工业*, 2016, 44(1): 25-28.
XIAO Heping, CAO Dawei, YE Lin, et al. Study on the curing reaction mechanism of urea-formaldehyde resin[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(1): 25-28.
- [15] LI Guanlin, GUO Junzhi, XIE Qitai, et al. Study of mechanical and microscopic properties of API G cement with additives exposed to CO₂-rich environment[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, 32(S2): 346-350.
- [16] ZHANG J Z, PIZZI A, LI J Z, et al. MALDI-TOF MS analysis of the acceleration of the curing of phenol - formaldehyde (PF) resins induced by propylene carbonate[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2015, 73(1): 135-138.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 油井水泥: GB/T 10238—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 6-17.
People's Republic of China General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, China National Standardization Management Committee. Oil well cement: GB/T 10238—2015[S]. Beijing: China Standard Press, 2016: 6-17.
- [18] ODLER I, RÖBLER M. Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of hydration[J]. *Cement and Concrete Research*, 1987, 15(3): 401-410.
- [19] QIAO L, WANG Q, TIAN L F. CO₂ enhanced oil recovery and storage using a gravity-enhanced process[J]. *Chin Ceram Soc*, 2009, 28(5): 1055-1059.
- [20] 吴中伟. 混凝土工艺[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1990: 287-289.
WU Zhongwei. *Expansive concrete*[M]. Beijing: China Railway Publishing House, 1990: 287-289.
- [21] LIU D W. Well cementing[M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994: 15-32.
- [22] 黄贤斌, 蒋官澄, 王伟, 等. 含油钻屑微乳液除油剂的研制及机理[J]. *石油学报*, 2016, 37(6): 815-820.
HUANG Xianbin, JIANG Guancheng, WAN Wei, et al. Preparation and mechanism of microemulsion deoiler for oily cuttings[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(6): 815-820.
- [23] BORGES P H R, GOSTA J O, MILESTONE N B, et al. Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(2): 284-292.
- [24] 李靖, 李相方, 王香增, 等. 页岩无机质孔隙含水饱和度分布量化模型[J]. *石油学报*, 2016, 37(7): 903-913.
LI Jing, LI Xiangfang, WANG Xiangzeng, et al. A quantitative model to determine water-saturation distribution characteristics inside shale inorganic pores[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(7): 903-913.
- [25] 刘奎, 王宴滨, 高德利, 等. 页岩气水平井压裂对井筒完整性的影响[J]. *石油学报*, 2016, 37(3): 406-414.
LIU Kui, WANG Yanbin, GAO Deli, et al. Effects of hydraulic fracturing on horizontal wellbore for shale gas[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(3): 406-414.
- [26] MORANDEAU A, THIÉRY M, DANGLA P. Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 67: 226-236.
- [27] 李凤昱, 许天福, 杨磊磊, 等. 不同碎屑矿物 CO₂ 参与的水-岩作用效应数值模拟[J]. *石油学报*, 2016, 37(9): 1116-1128.
LI Fengyu, XU Tianfu, YANG Leilei, et al. Numerical simulation for the water-rock interaction with the participation of CO₂ in different clastic minerals[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(9): 1116-1128.
- [28] ABID K, GHOLAMI R, CHOATE P, et al. A review on cement degradation under CO₂-rich environment of sequestration projects[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 27: 1149-1157.

(收稿日期 2017-12-03 改回日期 2018-05-01 编辑 宋 宁)