第 18 卷　第 34 期　2018 年 12 月
1671—1815(2018)034-0169-07

科　学　技　术　与　工　程
Science Technology and Engineering

Vol. 18　No. 34　Dec. 2018
ⓒ　2018　Sci. Tech. Engrg.

引用格式:韩长武, 张　健, 王晓辉, 等. 一种水溶性树脂对水泥石抗 CO_2 腐蚀性能的影响[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(34): 169—175
Han Changwu, Zhang Jian, Wang Xiaohui, et al. Effect of a water-soluble resin on carbonation resistance of cement stone[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(34): 169—175

石油、天然气工业

一种水溶性树脂对水泥石抗 CO_2 腐蚀性能的影响

韩长武[1]　张　健[2]　王晓辉[1]　艾贝贝[1]

(中石油西部钻探苏里格气田项目经理部[1],鄂尔多斯 017300;西南石油大学化学化工学院[2],成都 610500)

摘　要　针对苏里格区块油气田在固井过程中面临 CO_2 酸性气体腐蚀的难题,在分析 CO_2 对水泥石的腐蚀机理基础之上,设计并合成出一种水溶性树脂(WSR),将其作为一种新型防腐蚀剂以期达到提高固井水泥石抗腐蚀性能的目的。表征结果表明 WSR 具有酸性环境响应特性,即可在酸性环境下可形成一种连续立体网络结构;腐蚀性能评价结果表明:WSR 对水泥浆基本性能无不利影响;相对于活性硅质材料,WSR 可以使水泥石的腐蚀深度、力学性能衰退和微观结构破坏程度明显减小;经 CO_2 腐蚀 35 d 后,WSR 水泥石腐蚀深度增加 14.60%,抗压强度衰退 6.65%,渗透率降低 9.63%,总孔隙率降低 16.31%;SEM 表征 WSR 在遇酸水泥石表面形成一层明显的连续分布膜状物质,此膜状物质效避免了酸性介质对氢氧化钙(CH)和硅酸钙凝胶(C—S—H)的腐蚀破坏,保持了水泥石微观结构的完整性,近而提高固井水泥石的抗 CO_2 腐蚀性能;此外,膜状物质"屏蔽层"还可抑制酸性腐蚀介质与水泥石的脱钙反应及减缓对水泥石的淋滤冲刷作用。

关键词　水溶树脂　　水泥石　　CO_2 腐蚀　　防腐蚀剂　　微观结构

中图法分类号　TE256;　　**文献标志码**　B

在鄂尔多斯盆地开发的苏里格区块气田中大多含有腐蚀性气体,据此区块 139 口井统计,CO_2 平均含量为 4.02%,最高为 7.33%,其中 CO_2 分压大于0.21 MPa[1,2]。众所周知,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、穿孔及生产油管的腐蚀断裂[3],近而对油气田开发造成巨大的经济损失[4],因此提高固井水泥石(环)的抗腐蚀性对油气田持续开发生产至关重要。

国内外学者对固井水泥石的碳化腐蚀机理及其预防措施进行了大量研究。CO_2 对油井水泥石的腐蚀机理研究表明,溶解于水中的 CO_2 首先形成弱酸 H_2CO_3、H_2CO_3 与 $Ca(OH)_2$、C—S—H 等高碱性水化产物易发生脱钙反应,生成碳酸钙和无定型的 SiO_xOH_x,随着 CO_2 的持续溶解,沉积的碳酸钙逐渐转变成水溶性的 $Ca(HCO_3)_2$,进一步加速了 $Ca(OH)_2$ 的溶解速率,而水又不断地溶解 $Ca(OH)_2$,如此循环形成淋滤作用,最终导致水泥石孔隙率增大,微观结构受损,抗压强度下降[5—7]。而提高油井水泥石的抗 CO_2 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[8]、Santra 等[9]研究表明,微硅、粉煤灰、高炉矿渣等硅质类材料,将其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(C/S)耐腐蚀性能良好的新相硅酸钙凝胶,在一定程度上有效改善水泥石的耐腐蚀性,但是水泥石存在腐蚀后碳化收缩及孔径粗化现象,不利于耐腐蚀性的长久保持;Yuan 等[10]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,现场应用效果反馈一般以及成本过高等原因,致使其未在油田大量推广应用。近年来,大量现场施工经验和理论研究均证明[11—13],聚合物不仅可以提高油井水泥石的耐腐蚀性,还能赋予水泥石良好的抗折抗裂性能,因此聚合物防腐剂及改性水泥基材料越来越受到混凝土及固井研究者的重视。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。

本文以自主合成的一种水溶性树脂(WSR)作

2018 年 6 月 28 日收到　国家重大科技专项(2012AA091501003)资助
第一作者简介:韩长武(1985—),男,工程师。研究方向:天然气气藏工程与排水采气技术。E-mail:401817890@qq.com。

为水泥防腐蚀剂,以添加水 WSR 的水泥石作为研究对象,并与传统活性硅质材料对比,考察 WSR 对 CO_2 养护环境中水泥石的腐蚀深度、力学性能、水化产物种类及微观结构的影响,以期为其他高含酸性气体复杂油气藏固井技术的发展与应用可以提供一定的借鉴作用。

1 实验部分

1.1 实验材料

G 级高抗硫油井水泥,四川嘉华企业(集团)股份有限公司;分散剂(SXY),成都川锋化学工程有限责任公司;降失水剂(SZ1-2),成都川锋化学工程有限责任公司;微硅,成都川锋化学工程有限责任公司;粉煤灰,成都川锋化学工程有限责任公司;聚乙烯醇(分析纯),成都科龙化工有限责任公司;38% 甲醛溶液(分析纯),成都科龙化工有限责任公司;碳酰胺(工业纯),济南金辉化工有限公司;氢氧化钠(分析纯),上海晶纯试剂有限公司;甲酸(分析纯),上海晶纯试剂有限公司。其中 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 Jihua G grade oil well cement

组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	Loss
质量分数/%	21.8	3.2	4.4	65.5	1.1	1.4	0.3	0.4	0.3	1.3

1.2 实验方法

1.2.1 WSR 的合成

采用“弱碱-弱酸-弱碱”反应体系制 WSR,碳酰胺分 3 次加入,依次为碳酰胺总量的 62%、25% 和 13%。在 250 mL 的四口烧瓶上分别固定好电动搅拌器、温度计、冷凝管;将 116.7 mL 甲醛溶液和 50 g 的聚乙烯醇加入四口烧瓶开始搅拌溶解,待聚乙烯醇完全溶解后用 10% 的 NaOH 溶液调节体系的 pH 至 8.0,升温至 40 ℃后加入第一批单体碳酰胺,恒温反应 60 min;均匀升温到 65 ℃,用 10% 的甲酸溶液调节体系的 pH 至 4.5,加入第二批单体碳酰胺,恒温反应 30 min;再次均匀升温至 80 ℃待温度恒定后,加入第三批单体碳酰胺,持续保温反应 30 min,用 10% 的甲酸溶液缓慢调节反应液的 pH 至 6.5,继续反应 60 min;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 至 8.0 ~ 9.0,然后缓慢冷却至 45 ℃后出料,即得到 WSR 乳液,其反应过程及结构见图 1,其相关物理化学参数见表 2。

表 2 WSR 的物理化学性质

Table 2 Physicochemical properties of WSR

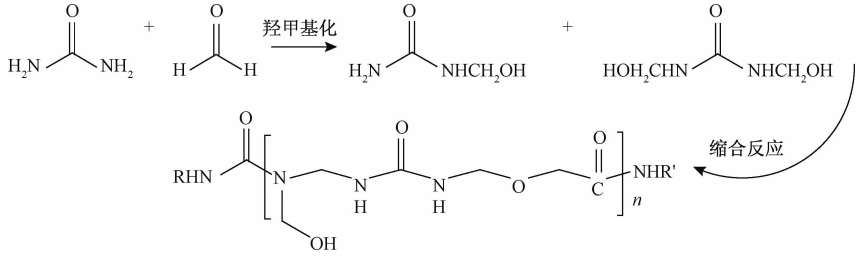
参数	密度/($g\cdot cm^{-3}$)	黏度/(mPa.s)	固含量/%	pH	水溶性	外观
数值	1.38	18.10	46.73	8.0	易	乳白色

1.2.2 WSR 的特性实验

配制质量分数为 4% 的 WSR 水溶液,分成 A、B 两组,A 组用 10% $Ca(OH)_2$ 溶液调节 pH 至 12(模拟水泥浆体环境);B 组通入 3 MPa CO_2 调节 pH 至 5(模拟腐蚀养护环境);以上两组溶液均置于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 水泥石腐蚀实验

实验中共设置三组配比,其编号、材料配比见表 3,按照 GB/T 10238—2015《油井水泥》附录 A 中的水泥浆制备方法配制表不同配比水泥浆,将其注入直径 2.5 cm、高 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实验,总压 10 MPa(氮气 7.0 MPa,CO_2 3.0 MPa),温度 90 ℃。水泥石养护达到规定时间后,进行水泥石腐蚀深度观察、力学性能及微观结构等测试实验。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表层腐蚀部分,并将其浸泡在乙醇溶液中,防止其进一步水化,以备后续微观实验所用。



R、R′为—H 或—CH_2OH

图 1 WSR 反应过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction process of WSR

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	WSR/g	微硅/g	粉煤灰/g
Null	空白水泥石		600	–	–	–
Inor-ma	活性硅质水泥石	0.32	600	–	20	5
WSR	水泥石		600	15	–	–

注:分散剂加量为水泥质量的 1.5%,降失水剂为 1.2%。

1.3　分析方法

用 NYL—300 型压力实验机(无锡市建筑材料仪器设备工厂)对达到规定养护时间的水泥石进行抗压强度测试,加荷速率为(71.7 ±7.2) kN/min。

用岩心流动实验装置(海安石油科研仪器有限公司)对达到规定养护时间的水泥石进行渗透率测试,测试流体为去离子水,环压为 3.5 MPa,具体实施参考标准 SY/T 5336—1996《岩心常规分析方法》和 SY/T 5345—1999《油水相对渗透率测定》。

采用 Autopore Ⅱ9220 型压汞仪对原始及腐蚀后水泥石的孔隙特征进行测定,实验时最大压力为 400 MPa,可测孔径范围为 3×10^5 ~ 3.14×10^5 nm。

采用 Quanta450 型扫描电镜(美国 FEI 公司),在高真空模式下观察不同配方水泥石腐蚀断面的微观形貌。

2　结果与讨论

2.1　WSR 的表征

由于 WSR 是一种应用于碱性水泥浆体系的外加剂,为此对其不同 pH 条件下的形态结构及分子结构进行相关表征。图 2 为 WSR 在不同 pH 条件下的红外谱图,图 3 为 WSR 水溶液在不同养护环境中的微观形态图。

由图 2 可知,WSR 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 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 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 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,通过红外分析可知水溶性树脂(WSR)含有羟甲基(—CH_2—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。

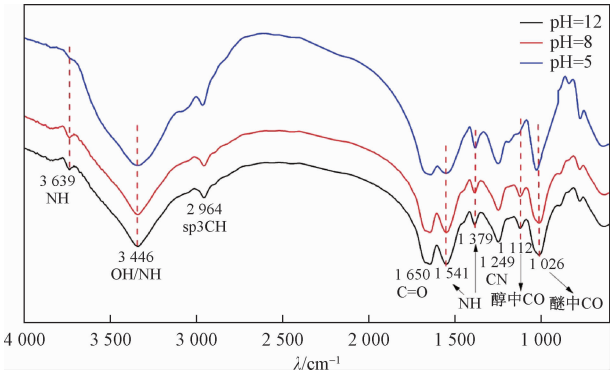


图 2　WSR 在不同 pH 条件下的红外谱图

Fig. 2　Infrared spectra of WSR under different pH conditions

由 WSR 溶液的原子力图(图 3)看到,WSR 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。分析不同 pH 条件下 WSR 的红外谱图发现,如图 3 中标记所示,在 pH = 5.0 的条件下,WSR 红外谱图发生明显变化,主要表现为伯酰胺中 N—H 的伸缩振动峰(3 639 cm^{-1})和面内弯曲振动峰(1 541 cm^{-1})减小,酰胺基中 N—H 和羟甲基中 O—H 伸缩振动峰(3 446 cm^{-1})强度降低且变宽,仲酰胺中 N—H 的面内弯曲振动峰

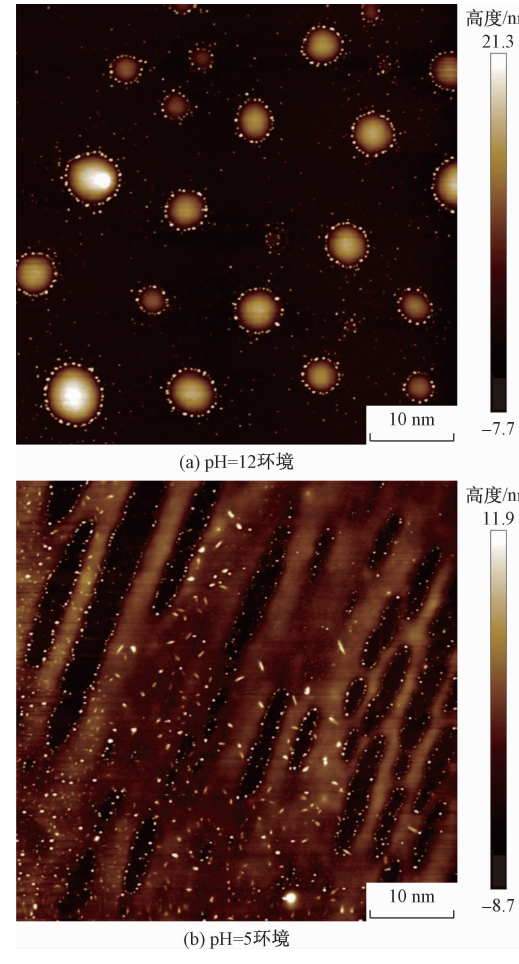


图 3　WSR 在不同环境中的微观分布形态

Fig. 3　Microscopic distribution of WSR in different environments

(1 379 cm^{-1})和羟甲基中 C—O(1 112 cm^{-1})的面内弯曲振动峰减小,醚键中 C—O(1 026 cm^{-1})不对称伸缩振动峰降低,表明 WSR 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 WSR 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[14,15],是 WSR 在不同 pH 条件下表现出不同形态特征的根本原因。

以上现象说明 WSR 具有酸性刺激响应性,即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,而水泥石在 CO_2 水溶所形成的酸性环境中若能利用这种成膜效应,不仅能减缓酸性介质对其的碳化腐蚀作用,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,可能提高固井水泥石的抗腐蚀性及其耐久性。

为了考察 WSR 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腐蚀深度、力学性能、微观结构、水化产物形貌及水泥浆综合性能的影响。

2.2 腐蚀深度

图 4 为空白(Null)水泥石、活性硅质(Inor-ma)水泥石、WSR 水泥石经腐蚀 21 d 后的腐蚀深度光学显微镜图片,表 4 为经过持续 35 d CO_2 腐蚀的水泥石腐蚀深度。

由图 4 可以看出,被酸性气体腐蚀侵蚀的断面呈现淡黄色,未被腐蚀侵蚀的部分呈现砖青色,同时腐蚀区域由外向内逐渐延伸,即腐蚀存在方向性,还可以看到 Null 水泥石腐蚀程度最大,而 Inor-ma 水泥石和 WSR 水泥石被腐蚀程度明显减缓,结合表 4 进一步可以看出,随着腐蚀时间的延长,水泥石腐蚀深度逐渐加深,但 WSR 水泥石腐蚀深度明显低于 Null 水泥石和 Inor-ma 水泥石,具体表现为当经过 35 d CO_2 腐蚀时,Null 水泥石的腐蚀深度为7.26 mm,Inor-ma 水泥石的腐蚀深度为 3.38 mm,WSR 水泥石的腐蚀深度仅为 1.06 mm,腐蚀深度分别为 Null 水泥石的 14.60% 和 Inor-ma 水泥石的 31.36%。分析表明,WSR 可以明显增强水泥石抵抗酸性腐蚀介质侵蚀的能力。

表 4 水泥石腐蚀深度

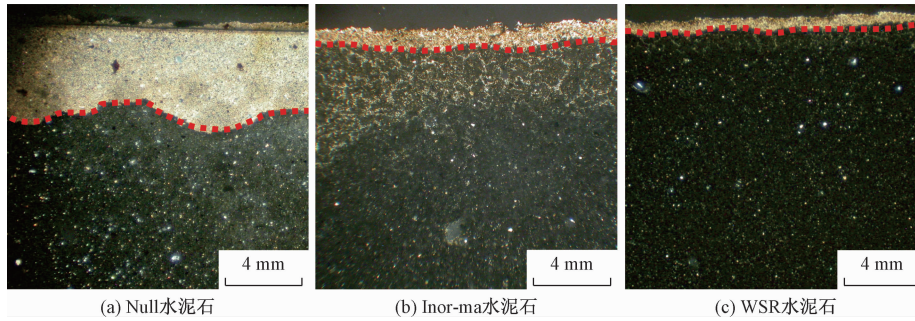
Table 4 Carbonation depth of cement stone

腐蚀时间/d	腐蚀深度/mm		
	Null 水泥石	Inor-ma 水泥石	WSR 水泥石
7	0.36	0.00	0.00
14	1.83	0.72	0.48
21	4.11	1.78	0.64
35	7.26	3.38	1.06

2.3 抗压强度和渗透率分析

图 5 为 Null 水泥石、Inor-ma 水泥石、WSR 水泥石经腐蚀 35 d 后的抗压强度和渗透率发展情况。

由图 5 可知,经 CO_2 腐蚀 35 d 后,三种水泥石抗压强度下降程度存在明显差别,Null 水泥石、Inor-ma 和 WSR 水泥石的抗压强度衰退率分别为 11.26%、8.75% 和 6.65%。渗透率也呈现不同的发展趋势,Null 水泥石和 Inor-ma 水泥石腐蚀后渗透率随着腐蚀时间的延长而增长,WSR 水泥石腐蚀后的渗透率随着腐蚀时间延长而逐渐减小,Null 水泥石、Inor-ma 水泥石和 WSR 水泥石渗透率分别增长 36.89%、28.63% 和 −9.63%。上述结果说明 WSR 可以有效减缓水泥石经 CO_2 腐蚀后抗压强度衰退、渗透率增长的不利影响,使得 WSR 水泥石抗腐蚀性能明显好于 Null 水泥石和 Inor-ma 水泥石。Null 水泥石水化产物中的碱性 $Ca(OH)_2$ 易于酸性介质发生酸碱反应,水泥石结构破坏,最终导致抗压强度衰退,渗透率增大[16];而 Inor-ma 水泥石由于活性硅质材料的二次火山灰效应,导致碱性水化产物 $Ca(OH)_2$ 含量减少,水泥石破坏程度降低,因此水泥石抗压强度下降及渗透率增长程度相对减缓[17];WSR 水泥石则由于水溶树脂的酸性环境响应特性,可能对水泥石水化产物形成保护屏蔽作用,其水化产物形态及微观结构的分布情况发生改变,使得水泥石抗腐蚀性能明显提升,不过具体原因还得结合后续微观分析可知。



(a) Null水泥石 (b) Inor-ma水泥石 (c) WSR水泥石

图 4 水泥石经过 21 d 腐蚀后的腐蚀深度光学显微镜图片

Fig. 4 Optical microscope images of carbonation depth of cement stone after 21 d carbonation

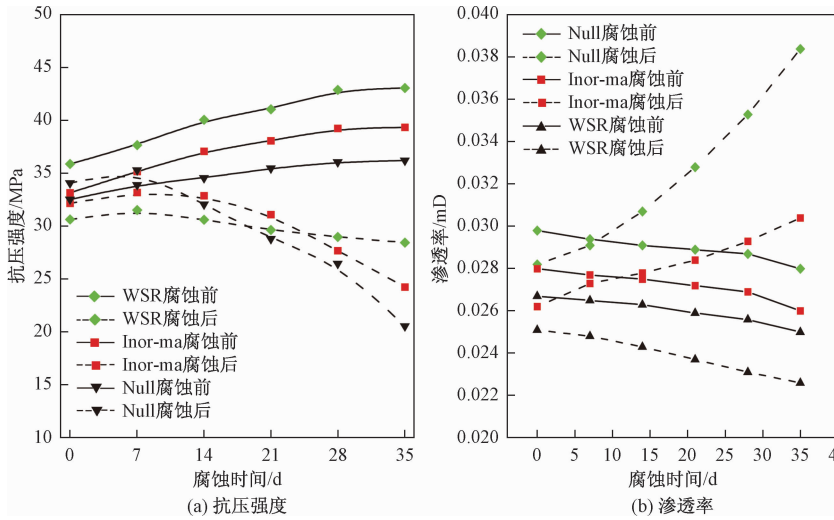


图 5　水泥石腐蚀前后的抗压强度和渗透率

Fig. 5　Compressive strength and permeability of cement stone before and after carbonation

2.4　孔径结构分析

表 5 为不同水泥石经过 CO_2 腐蚀 35 d 后的孔径分布特征。

表 5　不同水泥石腐蚀 35 d 后的孔径分布

Table 5　Porosity and pore size distribution of cement stone after 35 d carbonation

腐蚀时间/d	水泥石	总孔隙率/%	孔径分布/%		
			<50 nm	50～100 nm	>100 nm
0	Null	29.27	33.94	40.17	25.89
	Inor-ma	21.17	45.19	30.34	24.47
	WSR	20.32	46.65	29.11	23.24
35	Null	35.63	23.83	32.41	43.65
	Inor-ma	23.25	40.46	31.28	28.53
	WSR	17.47	48.78	31.15	20.07

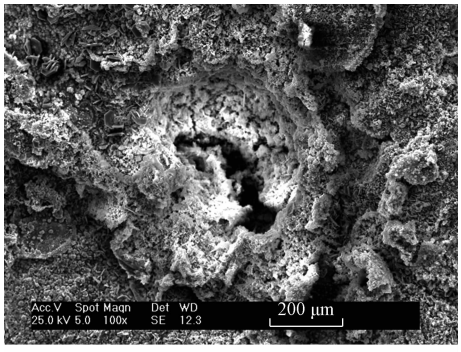
由表 5 可以看出：经 35 d 腐蚀后，Null 和 Inor-ma 水泥石与未经腐蚀的水泥石相比，总孔隙率分别增加了 21.73% 和 9.83%，小于 50 nm 的孔数量减少，大于 100 nm 孔数量显著增多，Null 水泥石小于 50 nm 孔数减少率是 Inor-ma 水泥石的 48.96%，大于 100 nm 孔数增长率是 Inor-ma 水泥石的 22.86%，这也是 Null 水泥石腐蚀之后抗压强度下降幅度及渗透率增长幅度大于 Inor-ma 水泥石的主要原因。WSR 水泥石与未经腐蚀水泥石相比，总孔隙率降低了 16.31%，分析孔径分布可知小于 50 nm 的孔数量增多，大于 100 nm 孔数量显著减少所致，这也是 WSR 水泥石经过腐蚀之后抗压强度保持稳定及渗透率呈现下降趋势的内在原因。综上所述，Null 和 Inor-ma 水泥石经过 CO_2 腐蚀之后孔隙率上升，孔径粗化，特别是 >50 nm 的孔明显增加，而 WSR 不仅有效抑制水泥石孔隙率上升的现象，而且使孔隙率降低，孔径细化，<50 nm 的孔所占比例轻微上升。吴中伟[18]曾提出减少 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，由此可见，WSR 可以通过改善水泥石的孔隙率及孔径分布，从而提高水泥石的耐腐蚀性和耐久性。

2.5　微观结构分析

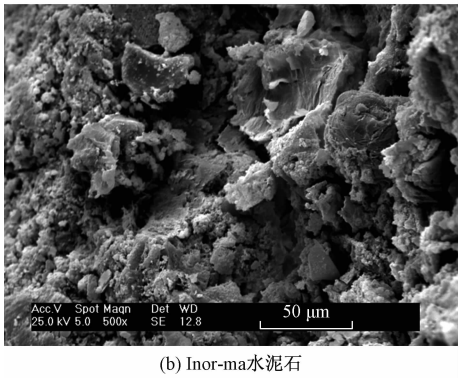
分别选取 Null 水泥石、Inor-ma 水泥石和 WSR 水泥石腐蚀 35 d 时的表层作为测试样品，用扫描电镜观察其微观形貌，结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出，经过 CO_2 35 d 腐蚀后的 Null 水泥石和 Inor-ma 水泥石结构疏松，出现明显的腐蚀孔隙及孔洞，水化产物模糊难辨，仅可以观察到少量残存的形貌模糊的 $Ca(OH)_2$ 晶体碎片以及大量结构松散的无定型颗粒状 C—S—H 凝胶，同时“支离破碎”的 $Ca(OH)_2$ 晶体与散乱疏松的 C—S—H 凝胶之间产生明显孔隙。通过观察 WSR 水泥石微观形貌，不仅明显看到形貌清晰的片状 $Ca(OH)_2$ 晶体以及毛绒状或者致密分布状的 C—S—H 凝胶，还观察到一层连续分布的膜状物质，此种膜状物质覆盖于 C—S—H 凝胶、$Ca(OH)_2$ 晶体之上形成一种屏蔽层，有效避免 $Ca(OH)_2$ 晶体和 C—S—H 凝胶的腐蚀破坏以及大量微孔隙和孔洞的产生。

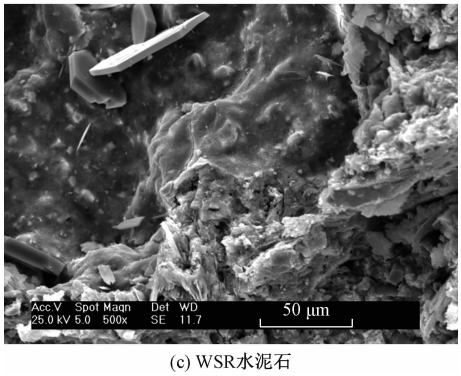
在水泥水化产物中，$Ca(OH)_2$ 占其总质量的 15%～20%，C—S—H 占总质量的 70% 以上且主要为胶结相，$Ca(OH)_2$ 和 C—S—H 的分解直接导致水泥石内部出现孔洞近而引起孔隙度增加。通过对比三种水泥石腐蚀后的 SEM 图片可知，由于溶解在孔隙水中的 CO_2 与碱性水化产物相互作用，消耗了水泥石中大量 $Ca(OH)_2$ 和 C—S—H 凝胶，因此 Null 水泥石和 Inor-ma 水泥石中 >50 nm 的孔明显增加，孔隙



(a) Null水泥石



(b) Inor-ma水泥石



(c) WSR水泥石

图 6 水泥石经过 35 d 腐蚀后的电镜扫描图片

Fig. 6 Scanning electron microscope images of cement stone after 35 d carbonation

率增大,而 WSR 水泥石中的水溶性树脂由于在遇酸条件下响应成膜,膜状物质有效减缓甚至避免 CO_2 与水化产物 $Ca(OH)_2$ 和 C—S—H 凝胶的接触溶蚀,同时膜状物质填充堵塞于孔隙当中,致使 WSR 水泥石中 <50 nm 的孔明显增大,孔隙率降低。

综上所述,通过对比三组水泥石腐蚀后微观形貌表明,相对于 Null 水泥石和 Inor-ma 水泥石的严重腐蚀来说,WSR 水泥石中的膜状物质更好地维持了水泥石微观结构的完整性,说明水溶性树脂在一定程度上有效保护了水化产物及微观结构免受酸性介质(CO_2 水溶液)的腐蚀破坏。

2.6 WSR 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 WSR 加量为小于 2.5% 时,WSR 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 WSR 加量超过 3.5% 时,WSR 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 WSR 对水泥石力学性能、稠化性能影响分析可知,当 WSR 加量为小于 3.5% 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,可满足固井施工要求。

表 6 WSR 对水泥石强及稠化时间的影响

Table 6 Effect of WSR on compressive strength and thickening time of cement

WSR 加量/%	抗压强度/MPa		初始稠度/Bc	稠化时间/min
	24 h	72 h		
0	24.67	31.43	16	197
1.0	23.23	31.57	19	200
2.5	22.78	31.63	20	210
3.5	19.45	30.86	24	245
5	17.35	29.68	26	255

注:抗压强度和稠化时间测试温度均为 90 ℃。

3 结论

为了提高固井水泥石的抗 CO_2 腐蚀性能,设计并合成出一种水溶性树脂(WSR),将其作为一种新型防腐蚀剂应用于固井水泥浆中。通过测试 SRSZ 水泥石的腐蚀深度、抗压强度、渗透率、孔隙率、孔径分布、微观结构及形貌得出以下结论。

(1)WSR 在酸性环境中形态发生明显变化,交联形成一种连续立体网状结构,即具有酸碱环境响应特性。

(2)WSR 使水泥石的腐蚀深度、力学性能衰退和微观结构破坏程度明显减小,孔径细化。

(3)WSR 由于酸性响应特性在水泥石遇酸表面形成一层明显的连续分布的膜状物质,此膜状物质效避免了水化产物氢氧化钙(CH)和硅酸钙凝胶(C—S—H)的腐蚀破坏,保持了水泥石微观结构的完整性,近而提高固井水泥石的抗 CO_2 腐蚀性能。

(4)WSR 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 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. 电子显微学报,2016;35(3):235—238
Dai Dan, Yue Lei, Luo Yuwei, *et al*. Effect of polymer on the micro

structure and resistance to corrosion of oil well cement stones. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2016;35(3):235—38

2 张景富,徐　明,朱健军,等. 二氧化碳对油井水泥石的腐蚀. 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. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007;35(12):1651—1656

3 Abid K, Gholami R, Choate P, *et al*. A review on cement degradation under CO_2-rich environment of sequestration projects. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2015;27:1149—1157

4 Chen Y J, Zhang C C, Chen X X, *et al*. Emulsifier-free latex of fluorinated acrylate copolymer. European Polymer Journal, 2006;42(3):694—701

5 Yang Y G, Wang Y Q. Carbonation resistance cement for CO_2 storage and injection wells. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016;146:883—889

6 乔　博,夏守春,艾庆琳,等. 鄂尔多斯盆地上古生界致密砂岩气成藏特征. 科学技术与工程,2018;18(13):42—49
Qiao Bo, Xia Shoulin, Ai Qinglin, *et al*. Accumulation character of the Upper Paleozoic tight sandstone gas in Ordos Basin. Science Technology and Engineering, 2018;18(13):42—49

7 Barlet V G, Rimmele G, Porcheri O, *et al*. A solution against well cement degradation under CO_2 geological storage environment. Journal of Greenhouse Gas Control, 2009;(3):206—216

8 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. 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. Petroleum Drilling Techniques, 2011;39(4):40—43

9 Santra A, Reddy B R, Liang F, *et al*. Reaction of CO_2 with portland cement at downhole conditions and the role of pozzolanic supplements. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Woodlands: Society of Petroleum Engineers, 2009

10 Yuan B, Wang Y Q. Carbonation resistance cement for CO_2 storage and injection wells. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016;146:883—889

11 金军斌,董晓强. 高温老化对粘土降滤失剂体系滤失作用研究. 科学技术与工程,2018,18(3):15—20
Jin Junbin, Dong Xiaoqiang. Effect of high-temperature aging on the filtration of clay/filtrate reducer dispersion. Science Technology and Engineering, 2018;18(3):15—20

12 Odler I, Robler M. Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hardened Portland cement. Cement and Concrete Research, 1987;15(3):401—410

13 靳宝光. 聚合物驱强化见效机理及注入浓度优化控制. 科学技术与工程,2018;18(17):44—48
Jin Baoguang. Effective mechanism and optimal control of injection concentration in polymer flooding. Science Technology and Engineering, 2018;18(17):44—48

14 Lee K Y, Kuo C, Hsien C T, *et al*. Study of mechanical and microscopic of API G cement with additives exposed to CO_2-rich environment. Rock and Soil Mechanics, 2011;32(2):346—350

15 Liu D W. Well cementing. Liaoning: Liaoning Science and Technology Press, 1994:15—32

16 Borges P H, Gosta J O, Milestone N B, *et al*. Carbonation of CH and C—S—H in composite cement pastes containing highamounts of BFS. Cement and Concrete Research, 2010;40(2):284—292

17 Morandeau A, Thiéry M, Dangla P. Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash. Cement and Concrete Research, 2015;67:226—236

18 吴忠伟. 混凝土工艺. 北京:中国铁道出版社,1990:287—289
Wu Zhongwei. Expansive concrete. Beijing: China Railway Publishing House, 1990:287—289

Effect of a Water-soluble Resin on Carbonation Resistance of Cement Stone

HAN Chang-wu[1], ZHANG Jian[2], WANG Xiao-hui[1], AI Bei-bei[1]

(Project Manager of Sulige Gas Field, Western Drilling Petro China[1], Erdos 017300, China;
School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University[2], Sichuan 610500, China)

[**Abstract**] Aiming at the problem of high CO_2 acid gas in Sulige oil and gas field during cementing, through analyzing the corrosion mechanism of CO_2 to cement stone, a water-soluble resin (WSR) with acid response characteristic is added into cement slurry as anticorrosion agent. The changes of carbonation depth, compressive strength, permeability, pore size distribution and microstructure of hydration products were studied at CO_2 environmental maintenance condition. The results show that the WSR can effectively inhibit the sharp decline in compressive strength and the increase of permeability after the corrosion. After 35 d of CO_2 corrosion, the increase rate of corrosion depth of WSR cement stone (relative to blank cement stone) is 14.60%, the decline rate of compressive strength is 6.65%, and the permeability decline rate is 9.63%. The total porosity was reduced by 16.31%, the pore size was refined, the harmful pore (>100 nm) decreased, and the gel pore (<50 nm) increased. The corrosion surface of cement stone forms a continuous distribution membrane materials, which makes the cement stone structure compact, and is beneficial to improve the carbonation resistance of cement stone.

[**Key words**] water-soluble resin　cement stone　CO_2 corrosion　anti-corrosion agent　microstructure