第 48 卷第 8 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 8
2020 年 8 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　August，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200114

二氧化碳埋存条件下油井水泥石腐蚀的热力学分析

郭辛阳，宋雨媛，吴广军，步玉环

(非常规油气开发教育部重点实验室，中国石油大学(华东)，山东 青岛 266580)

摘　要：利用热力学平衡常数理论计算了 CO_2 埋存条件下的油井水泥石水化产物相关纯矿物受腐蚀的热力学条件，并比较了其耐腐蚀性能。利用 Gibbs 自由能最小化原理计算和分析了水泥石受腐蚀过程中水化产物的变化。结果表明：水化产物相关纯矿物或端元组分的耐腐蚀性能不同，优劣次序为 $4Mg(OH)_2\cdot 2Al(OH)_3\cdot 3H_2O$ 、 $0.83CaO\cdot 0.67SiO_2\cdot 1.83H_2O$ 、 $0.67CaO\cdot SiO_2\cdot 1.5H_2O$ 、 $6CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3SO_4\cdot 32H_2O$ 、 $6CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3SO_4\cdot 30H_2O$ 、 $1.33CaO\cdot SiO_2\cdot 2.17H_2O$ 、 $3CaO\cdot 0.5Al_2O_3\cdot 0.5Fe_2O_3\cdot 0.84SiO_2\cdot 4.32H_2O$ 、 $3CaO\cdot Fe_2O_3\cdot 0.84SiO_2\cdot 4.32H_2O$ 、 $1.5CaO\cdot 0.67SiO_2\cdot 2.5H_2O$ 、 $Ca(OH)_2$；水泥石腐蚀时各水化产物被腐蚀的次序不同，先后次序为 $Ca(OH)_2$、水化硅酸钙固溶体、硅水榴石固溶体、钙矾石固溶体、$4Mg(OH)_2\cdot 2Al(OH)_3\cdot 3H_2O$；固溶体被腐蚀时不但质量减少，端元组分的摩尔数和比例也发生变化，但变化不完全受端元组分相对耐腐蚀性能控制。

关键词：二氧化碳埋存；油井水泥石；腐蚀；平衡常数；Gibbs 自由能；最小化原理
中图分类号：TE256　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)08–1233–07
网络出版时间：2020–06–23



Thermodynamic Analysis of Oilwell Set-cement Degradation under Carbon Dioxide Sequestration Condition

GUO Xinyang, *SONG Yuyuan*, *WU Guangjun*, *BU Yuhuan*
(Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development, China University of Petroleum (East China), Ministry of Education, Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: For the degradation of oil well set-cement under CO_2 sequestration condition, the thermodynamic conditions of pure minerals related to hydration products degradation were determined based on the equilibrium constant theory, and the resistance difference was investigated. The mass change of hydration products was simulated based on the Gibbs free energy minimization principle. The results show that the order of degradation resistance of related pure minerals or end members is $4Mg(OH)_2\cdot 2Al(OH)_3\cdot 3H_2O$, $0.83CaO\cdot 0.67SiO_2\cdot 1.83H_2O$, $0.67CaO\cdot SiO_2\cdot 1.5H_2O$, $6CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3SO_4\cdot 32H_2O$, $6CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3SO_4\cdot 30H_2O$, $1.33CaO\cdot SiO_2\cdot 2.17H_2O$, $3CaO\cdot 0.5Al_2O_3\cdot 0.5Fe_2O_3\cdot 0.84SiO_2\cdot 4.32H_2O$, $3CaO\cdot Fe_2O_3\cdot 0.84SiO_2\cdot 4.32H_2O$, $1.5CaO\cdot 0.67SiO_2\cdot 2.5H_2O$, $Ca(OH)_2$. The order of mass decrease in set-cement degradation process is $Ca(OH)_2$, calcium silicate hydrate solid solution, Si-hydrogarnet solid solution, ettringite solid solution, and M_4AH_{10} . The number of moles and the proportion of end member minerals changes and the quality of solid solution decreases, but the change is inconsistent with its relative degradation resistance.

Keywords: carbon dioxide sequestration; oilwell set-cement; degradation; equilibrium constant; Gibbs free energy; minimization principle

CO_2 埋存是缓解温室效应和气候变暖的重要方法，具有广阔的应用前景[1–3]。目前，油井水泥是封存 CO_2 所用的主要材料之一。埋存条件下 CO_2 溶于水后会腐蚀油井水泥石，使水泥石的强度降低、渗透率升高，导致水泥石密封失效，进而造成 CO_2 泄露和埋存失败等严重后果[4–5]。

收稿日期：2020–02–27。　修订日期：2020–04–07。
基金项目：国家自然科学基金项目(51704325，51704321)；中央高校基本科研业务费专项(18CX02103A)。
第一作者：郭辛阳(1983—)，男，博士，高级实验师。

Received date: 2020–02–27.　**Revised date:** 2020–04–07.
First author: GUO Xinyang (1983–), male, Ph.D., Senior Experimentalist.
E-mail: gdayang@163.com

近年来，国内外学者对该类腐蚀问题开展了大量研究，主要分为腐蚀实验和热力学分析两类，其中以前者为主、后者较少。许多学者通过腐蚀实验研究了腐蚀前后水泥石物理性能、力学参数和矿物组成的变化，分析了腐蚀过程中发生的化学反应，初步揭示了腐蚀机理[6–12]。由于水泥水化产物复杂，腐蚀实验只能分析腐蚀过程中部分水泥水化产物的变化，不能比较不同水化产物的耐腐蚀性能和腐蚀次序。姚晓等[13–14]利用热力学理论对 CO_2 腐蚀水泥石问题开展过研究，但其针对的是油气田生产过程中的 CO_2 腐蚀水泥石问题，其温压条件和水化产物与 CO_2 埋存的情况不同，且其只从单一矿物腐蚀的角度进行了分析，没有从水泥石整体腐蚀的角度开展研究。

近年来，随着水泥相关矿物热力学数据库的不断完善和水泥系统热力学平衡计算的不断进步及应用，为研究 CO_2 埋存条件下油井水泥石的腐蚀问题提供了新的方法和途径[15–16]。本工作以目前常用的 G 级油井水泥为例，利用热力学理论中的平衡常数和 Gibbs 自由能最小化原理等基本理论，从单一矿物腐蚀的角度研究了不同水化产物腐蚀的热力学条件，比较了水化产物耐 CO_2 腐蚀性能的差异，从水泥石整体腐蚀的角度研究了水泥石受腐蚀过程中水化产物的变化。

1 理论基础

1.1 平衡常数及矿物耐腐蚀性能

在 CO_2 长期埋存环境下，水泥石的腐蚀可近似为在等温等压条件下进行。根据热力学基本理论，等温等压条件下腐蚀化学反应达到平衡时，有如下关系式成立[17]：

$$\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\mathrm{K})-T\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\mathrm{K})+\int_{298\mathrm{K}}^{T}\Delta C_P\mathrm{d}T-T\int_{298\mathrm{K}}^{T}\frac{\Delta C_P}{T}\mathrm{d}T+\int_{100\mathrm{kPa}}^{P}\Delta V\mathrm{d}P+RT\ln K=0 \quad (1)$$

其中：$\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\mathrm{K})$ 和 $\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\mathrm{K})$ 分别代表标准状态(100 kPa)、298 K 时化学反应的生成物与反应物焓和熵的差值；T 和 P 分别代表化学反应发生的温度和压力条件；ΔC_P 代表标准状态下化学反应产物与反应物的热容函数之差；ΔV 代表反应温度 T 和压力 P 条件下化学反应产物与反应物的体积差，对于温度和压力不太高的地质埋存条件来说，ΔV 受温度和压力的影响很小，可近似认为 $\Delta V_{T,P}=\Delta V_{298\mathrm{K},100\mathrm{kPa}}$；$R$ 为理想气体常数，取为 8.314 J/(mol·K)；K 为化学反应的平衡常数。

利用式(1)计算水化产物腐蚀化学反应的平衡常数，获取腐蚀化学反应发生的热力学条件，进而比较不同水化产物的耐 CO_2 腐蚀性能。

1.2 Gibbs 自由能最小化原理及热力学系统平衡

根据热力学基本理论，恒温恒压条件下的系统总是朝着 Gibbs 自由能减小的方向进行，直至减小到最小值时系统达到平衡，对于系统中的化学反应有如下关系式成立[17]：

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{T_{\mathrm{r}}}^{0}=\sum_{i=1}^{L}v_i\Delta_f G_{i,T_{\mathrm{r}}}^{0},i\in L_{\mathrm{R}} \quad (2)$$

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{T_{\mathrm{r}}}^{0}=-RT_{\mathrm{r}}\ln K_{T_{\mathrm{r}}} \quad (3)$$

$$K_{T_{\mathrm{r}}}=\prod_{i=1}^{L}(a_i)^{v_i},i\in L_{\mathrm{R}} \quad (4)$$

$$a_i=\gamma_i\cdot m_i \quad (5)$$

式中：$\Delta_{\mathrm{r}}G_{T_{\mathrm{r}}}^{0}$ 为 Gibbs 自由能变；$\Delta_{\mathrm{f}}G_{i,T}$ 为标准生成 Gibbs 自由能；v_i 为化学反应中物质 i 的计量系数；$\Delta_f G_{i,T_{\mathrm{r}}}^{0}$ 为标准生成 Gibbs 自由能；v_i 为化学反应中物质 i 的计量系数；L_{R} 为反应包含的独立成分集合；T_{r} 为参考温度，K；$K_{T_{\mathrm{r}}}$ 为化学反应平衡常数；a_i 为物质 i 的活度，mol/kg；γ 为物质 i 的活度系数；m_i 为物质 i 的质量摩尔浓度，mol/kg。

根据上述 Gibbs 自由能最小化原理，借助于实现软件或程序来计算水泥石-CO_2-水系统的平衡状态，然后通过对比系统的初始状态和平衡状态来分析水泥石腐蚀过程中水化产物的变化。

使用 Gibbs 自由能最小化软件(GEMS)能够进行最基本的相平衡计算，还能够在复杂的化学反应体系中进行物质的配分计算，并且对于非均匀液相的化学体系能够进行过程模拟[18]。水泥及相关矿物热力学数据取自于 Lothenbach 等开发的水泥热力学数据库，该数据库包含了主要水泥水化产物和固溶体的热力学数据[19]。Lothenbach 等已经利用 GEMS 软件进行过水泥水化及腐蚀热力学分析，结果验证表明具有较好的精度和可靠性[15]。

2 实验

以 G 级油井水泥为例，先从系统平衡的角度计算“水泥–水”热力学系统的平衡状态，获取水泥的水化产物组成，然后从单一矿物腐蚀的角度构建各水化产物的腐蚀化学反应及平衡常数，计算获取腐蚀的热力学条件，最后进行“水泥石–CO_2–水”热力学系统的平衡计算，从水泥石整体腐蚀的角度研究腐蚀过程中水泥水化产物的变化。

2.1 油井水泥水化产物组成计算

选用四川嘉华水泥厂生产的嘉华 G 级高抗硫油

井水泥产品，采用 X 射线荧光光谱(XRF)方法分析油井水泥的主要成分及质量百分含量，分别为 CaO(63.757%)、SiO_2(21.005%)、Fe_2O_3(5.360%)、Al_2O_3(3.440%)、SO_3(3.227%)、MgO(1.360%)、K_2O(0.499%)、Na_2O(0.489%)和其它(0.964%)。

根据水泥主要成分及质量分数，采用鲍格(Bogue)公式计算各熟料矿物的质量分数，如表 1 所示。油井水泥熟料矿物一般不能达到完全水化，且水化比例是一个动态变化的过程，参考文献中各熟料矿物的最终水化比例设定达到平衡时各水泥熟料的水化比例[20]，如表 1 所示。水泥的水化满足吉布斯能最小化原理，所以利用上述 1.2 节中介绍的 GEMS 软件计算“水泥-水”系统的相平衡状态，获取水泥的水化产物组成。

表 1　G 级油井水泥熟料矿物组成及水化百分数

Table 1　Clinker composition and hydration rate of Class G oilwell cement

Material	Mass fraction w/%	Hydration rate η/%
C_3S	59.842	90
C_2S	15.163	65
C_3A	0.056	98
C_4AF	16.294	98
MgO	1.360	60
Na_2O	0.499	100
K_2O	0.489	100
$CaSO_4$	5.486	100
Other	0.811	0

2.2　矿物腐蚀热力学条件计算

根据油井水泥的水化产物组成，构建水化产物腐蚀的化学反应和平衡常数，计算平衡常数并画出温度–活度相图，得到不同矿物腐蚀的热力学条件，然后据其比较矿物的耐 CO_2 腐蚀性能。

在酸性环境下，CO_2 溶于水后生成 H_2CO_3，主要电离出 H^+和 HCO_3^-，因此以这两种离子构建腐蚀化学反应。由于水泥水化产物中固溶体的化学组成不固定，分子式是变化的，无法直接构建腐蚀化学反应，所以采用固溶体的纯矿物端元组分构建腐蚀化学反应和计算平衡常数，比较纯矿物的耐腐蚀性能，固溶体的耐腐蚀性能大多处于端元组分的耐腐蚀性能之间。

2.3　水泥石矿物演化模拟

油井水泥石的腐蚀过程实质上是水泥水化产物逐步与更多的 CO_2 和水反应的过程。从热力学角度来讲，水泥石腐蚀过程也即“水泥石–CO_2–水”所构成的系统中 CO_2 和水的质量不断增加，系统逐渐由一个平衡状态向另一个平衡态转变的过程。本工作以上述计算的水泥石水化产物组成作为初始系统，结合埋存条件下 CO_2 在水中的溶解度，按比例向初始系统中逐渐加入更多质量的 CO_2 和水构成不同腐蚀阶段的热力学系统，再利用 GEMS 软件的批处理功能模拟计算各腐蚀阶段热力学系统的平衡状态，分析不同腐蚀阶段水泥石的矿物组成，研究水泥水化矿物的变化。

3　结果与讨论

3.1　油井水泥水化产物组成

利用 GEMS 软件模拟计算了 30~90 ℃、10~20 MPa 条件下，水灰比为 0.44 时，“油井水泥-水”系统的平衡状态，得到了水泥的水化产物组成。以 60 ℃、20 MPa 条件为例，其水化产物组成如表 2 所示，主要由水化硅酸钙固溶体(CSHQ)、硅水榴石固溶体(Si-HG)、钙矾石固溶体(Et)、羟钙石[$Ca(OH)_2$，CH]和羟基水滑石[$4Mg(OH)_2\cdot 2Al(OH)_3\cdot 3H_2O$，OH-HT]构成。水化硅酸钙固溶体采用 CSHQ 模型，4 个主要端元组分为 $0.67CaO\cdot SiO_2\cdot 1.5H_2O$ (TobH)、$0.83CaO\cdot 0.67SiO_2\cdot 1.83H_2O$ (TobD)、$1.33CaO\cdot SiO_2\cdot 2.17H_2O$ (JenH)和 $1.5CaO\cdot 0.67SiO_2\cdot 2.5H_2O$ (JenD)[19]。硅水榴石固溶体的 2 个端元组分为 $3CaO\cdot 0.5Al_2O_3\cdot 0.5Fe_2O_3\cdot 0.84SiO_2\cdot 4.32H_2O$ (Si-HG-AFS)和 $3CaO\cdot Fe_2O_3\cdot 0.84SiO_2\cdot 4.32H_2O$ (Si-HG-FS)。钙矾石固溶体的 2 个端元组分为 $6CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3SO_4\cdot 32H_2O$ (Ettri)和 $6CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3SO_4\cdot 30H_2O$ (Ettri30)。30 ℃和 90 ℃条件下水化产物组成类似，水化产物种类相同、质量略有差异。

表 2　G 级油井水泥水化产物组成

Table 2　Hydration products of Class G oilwell cement

Material	Mass(per 100 g cement)/g	Mole ratio
Calcium silicate hydrate solid solution	52.805	n(TobH): n(TobD): n(JenH): n(JenD)=0.0061: 0.1079: 0.0871: 0.1321
Si-hydrogarnet solid solution	21.009	$n(C_3AFS_{0.84}H_{4.32})$: $n(C_3FS_{0.84}H_{4.32})$=0.0302:0.0178
Ettringite solid solution	16.042	$n(C_6A\bar{S}_3H_{32}:C_6A\bar{S}_3H_{30})$: $n(C_6A\bar{S}_3H_{32}:C_6A\bar{S}_3H_{30})$=0.0088: 0.0041
Portlandite	28.983	n(CH)=0.3912
OH-hydrotalcite	2.244	$n(M_4AH_{10})$=0.0051

3.2 矿物腐蚀的热力学条件

根据表 2 中 G 级油井水泥水化产物，构建腐蚀化学反应方程式和平衡常数。由于固溶体的组成会随着系统状态的变化而变化，化学式不是固定的，无法使用统一的化学式写成腐蚀化学反应，因此采用固溶体的端元组分构建腐蚀化学反应和进行热力学计算，如表 3 所示。

从文献[19]获取表 3 中化学反应涉及矿物和离子的热力学数据，利用公式(1)计算各反应的平衡常数。为了便于比较不同矿物的耐 CO_2 腐蚀性能，将各腐蚀化学反应的平衡常数公式进行变换，得到不同水化产物腐蚀化学反应的温度-活度相图，如图 1 所示。其中曲线为腐蚀反应的平衡区，曲线下方为矿物未受腐蚀的稳定存在区，曲线上方为矿物受腐蚀的溶解区。在某温度条件下，矿物腐蚀反应平衡曲线的纵坐标值越小，则腐蚀反应处于平衡状态时的 a_{H^+} 和 $a_{HCO_3^-}$ 越大，说明矿物能够稳定存在和能够耐受的 a_{H^+} 和 $a_{HCO_3^-}$ 越大，矿物耐腐蚀性能越好。如果在所有温度条件下，某矿物对应腐蚀反应平衡曲线的纵坐标值都较小，也即曲线下面的面积越小，则说明该矿物在所有的温度条件下能够稳定存在和能够耐受的 a_{H^+} 和 $a_{HCO_3^-}$ 越大，耐腐蚀性能越好。

对比图 1 中各曲线可以看出，OH-HT 曲线下方面积最小，耐 CO_2 腐蚀性能最好，TobD 耐腐蚀性能次之，之后 TobH、Ettri、Ettri30、Si-HG-FS、JenD 耐腐蚀性能依次变差，CH 耐腐蚀性能最差。JenH 和 Si-HG-AFS 的耐腐蚀性能相近，位于 Si-HG-FS 和 Ettri30 之间。当温度低于 333 K 时，JenH 的耐腐蚀性能优于 Si-HG-AFS，高于 333 K 时，Si-HG-AFS 的耐腐蚀性能优于 JenH。

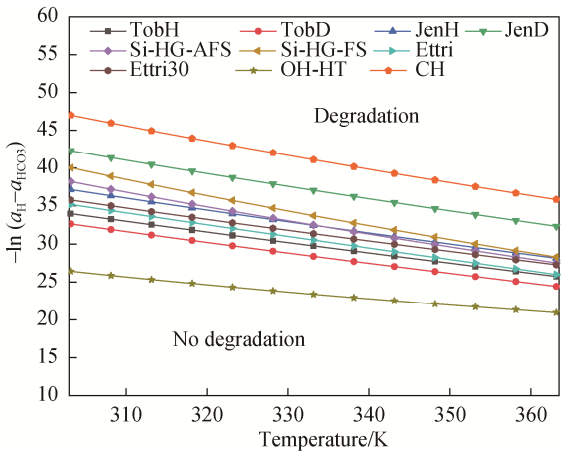


图 1 油井水泥不同水化产物的温度-活度相图

Fig. 1 Temperature-activities phase diagram of oilwell cement hydration products

随着温度升高，曲线值逐渐减小，即腐蚀反应达到平衡时水溶液中 H^+和 HCO_3^-的活度(浓度)越大，腐蚀化学反应越不容易发生。对于 CSHQ 固溶体的端元组分来说，耐腐蚀性能优劣顺序依次为 TobD、TobH、JenH 和 JenD，其 Ca/Si 依次为 1.25、0.67、1.33、2.25，可以看出除了 TobD 之外，其它 3 种矿物的耐腐蚀性能随着 Ca/Si 升高依次变差。

表 3 腐蚀化学反应及平衡常数

Table 3 Degradation reaction and equilibrium constant

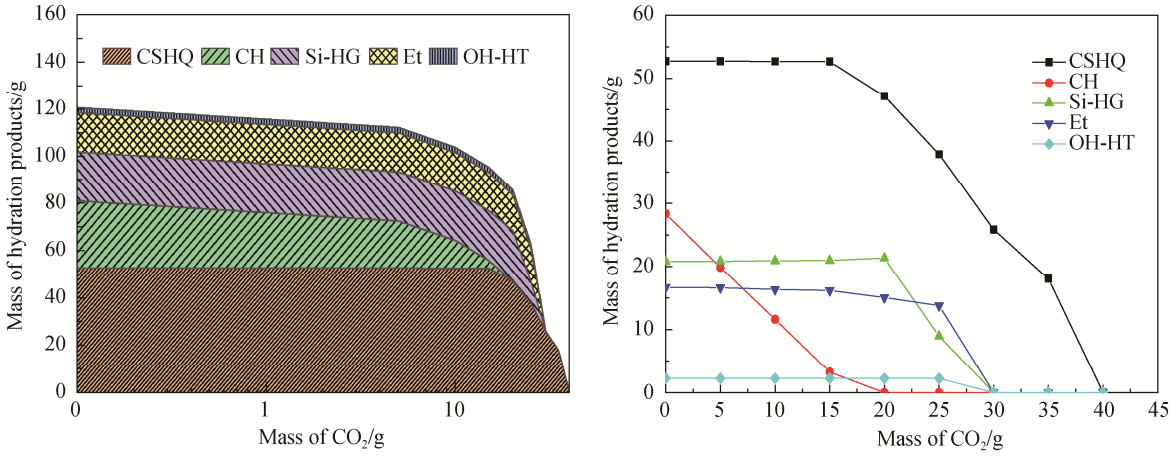
Degradation reaction	Equilibrium constant, K_i
$C_{0.67}SH_{1.5}(s)+0.67H^+(aq)+0.67HCO_3^-(aq)=0.67CaCO_3(s)+SiO_2(s,am)+2.17H_2O(l)$	$K_1=(a_{H^+}^{0.67}a_{HCO_3^-}^{0.67})^{-1}$
$C_{0.83}S_{0.67}H_{1.83}(s)+0.83H^+(aq)+0.83HCO_3^-(aq)=0.83CaCO_3(s)+0.67SiO_2(s,am)+2.63H_2O(l)$	$K_2=(a_{H^+}^{0.83}a_{HCO_3^-}^{0.83})^{-1}$
$C_{1.33}SH_{2.17}(s)+1.33H^+(aq)+1.33HCO_3^-(aq)=1.33CaCO_3(s)+SiO_2(s,am)+3.5H_2O(l)$	$K_3=(a_{H^+}^{1.33}a_{HCO_3^-}^{1.33})^{-1}$
$C_{1.5}S_{0.67}H_{2.5}(s)+1.5H^+(aq)+1.5HCO_3^-(aq)=1.5CaCO_3(s)+0.67SiO_2(s,am)+4H_2O(l)$	$K_4=(a_{H^+}^{1.5}a_{HCO_3^-}^{1.5})^{-1}$
$C_3A_{0.5}F_{0.5}S_{0.84}H_{4.32}(s)+3H^+(aq)+3HCO_3^-(aq)=3CaCO_3(s)+Al(OH)_3(s,am)+Fe(OH)_3(s,mic)+0.84SiO_2(s,am)+4.32H_2O(l)$	$K_5=(a_{H^+}^{3}a_{HCO_3^-}^{3})^{-1}$
$C_3FS_{0.84}H_{4.32}(s)+3H^+(aq)+3HCO_3^-(aq)=3CaCO_3(s)+2Fe(OH)_3(s,mic)+0.84SiO_2(s,am)+4.32H_2O(l)$	$K_6=(a_{H^+}^{3}a_{HCO_3^-}^{3})^{-1}$
$C_6A\bar{S}_3H_{32}(s)+3H^+(aq)+3HCO_3^-(aq)=3CaCO_3(s)+3[CaSO_4\cdot 2H_2O](s)+2Al(OH)_3(s,am)+26H_2O(l)$	$K_7=(a_{H^+}^{3}a_{HCO_3^-}^{3})^{-1}$
$C_6A\bar{S}_3H_{30}(s)+3H^+(aq)+3HCO_3^-(aq)=3CaCO_3(s)+3[CaSO_4\cdot 2H_2O](s)+2Al(OH)_3(s,am)+24H_2O(l)$	$K_8=(a_{H^+}^{3}a_{HCO_3^-}^{3})^{-1}$
$M_4AH_{10}(s)+4H^+(aq)+4HCO_3^-(aq)=4MgCO_3(s)+2Al(OH)_3(s,am)+11H_2O(l)$	$K_9=(a_{H^+}^{4}a_{HCO_3^-}^{4})^{-1}$
$CH(s)+H^+(aq)+HCO_3^-(aq)=CaCO_3(s)+2H_2O(l)$	$K_{10}=(a_{H^+}a_{HCO_3^-})^{-1}$

3.3 腐蚀过程中水泥石矿物的变化

以 60 ℃、20 MPa 的埋存条件为例，向系统中逐步添加 CO_2 和水来模拟腐蚀过程，利用 GEMS 软件计算了随着腐蚀进行(也即环境中 CO_2 和水的量逐渐增加)水泥石矿物质量的变化情况，如图 2 及图 3 所示。

由图 2 a 可以看出，随着系统中 CO_2 质量增加，油井水泥水化产物被腐蚀，累积总质量逐渐减少；

当系统中 CO_2 质量较少时(也即腐蚀初期)，水化产物的总质量减少速度较慢，主要以 CH 矿物的质量减少(腐蚀)为主，其它水化产物的质量基本保持不变，说明 CH 的耐腐蚀性能最差，这与腐蚀热力学条件的研究结果是一致的；系统中 CO_2 质量超过 5 g 后，CH 质量的减少速率增加，其它水化产物的质量依然基本保持不变；当系统中 CO_2 质量超过 15 g 后，CH 质量迅速减少到很小，CSHQ 的质量也开始减少，结合之上腐蚀热力学条件的计算结果，认为 CSHQ 质量减少是由于其端元组分 JenD 的耐腐蚀性能较差，受到腐蚀导致质量减少；当 CO_2 质量超过 20 g 后，CH 基本消失，其它水化产物也逐渐受到腐蚀，质量迅速减少；当 CO_2 质量超过 30 g 后，水化产物只剩下 CSHQ，其它水化产物全部消失；当 CO_2 质量超过 40 g 后，所有水化产物都消失。



(a) Cumulative mass change of hydration products　　(b) Mass change of hydration products

图 2　油井水泥水化产物随系统中 CO_2 质量的变化

Fig. 2　Mass change of oilwell cement hydration products with CO_2 mass change

由图 2b 可以看出：CH 矿物的质量随着 CO_2 质量的增加而迅速减少，在 CO_2 质量为 20 g 时消失；当系统中 CO_2 质量小于 15 g 时，CSHQ 质量基本保持不变，大于 15 g 后质量逐渐减少，直至 CO_2 质量为 40 g 时 CSHQ 消失；当系统中 CO_2 质量小于 15 g 时，Et 的质量基本保持不变，在 15~25 g 时缓慢减少，在 25~30 g 时迅速减少直至消失，分析认为初期 15~25 g 范围内 Et 的减少速率很小，并非受到腐蚀引起的质量减少，而是由于系统中水不断增加溶解了更多的 Et，后期 Et 质量迅速减少是受到了腐蚀；当系统中 CO_2 质量小于 20 g 时，Si-HG 的质量基本保持不变，在 20~30 g 时迅速减少直至消失；当系统中 CO_2 质量小于 25 g 时，OH-HT 的质量基本保持不变，在 20~30 g 时迅速减少直至消失。

腐蚀过程中，CSHQ 端元组分含量随系统中 CO_2 质量的变化如图 3 所示。当系统中 CO_2 的质量小于 15 g 时，4 种端元组分的含量基本保持不变，说明未受到腐蚀；当系统中 CO_2 质量在 15~25 g 范围内时，JenD 的含量先降低后增加，其它 3 种端元组分的含量先增加后降低；在 CO_2 质量为 25 g 时，相对于 CSHQ 受腐蚀之前，TobD 和 JenD 的含量降低，TobH 和 JenH 的含量增加；在 CO_2 质量为 30 g 时，相对于 CSHQ 受到腐蚀之前，TobH 的含量增加，TobD、JenD 和 JenH 的含量都降低，从高到低依次为 TobH、TobD、JenH 和 JenD，其中 JenD 为零。结合 4 种端元组分的 Ca/Si，发现端元组分的 Ca/Si 比越高，则端元组分含量减少越快、含量越低；当 CO_2 质量为 35 g 时，JenH 和 JenD 的含量已经为零，TobH 的含量最高，TobD 的含量较低；当 CO_2 质量为 40 g 时，4 种端元组分的含量已经都为零。综

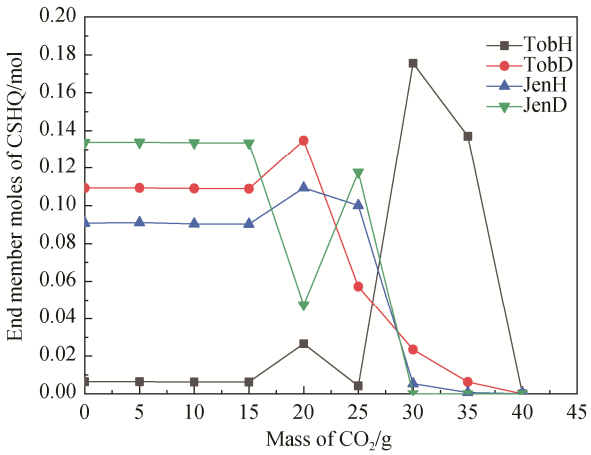


图 3　CSHQ 端元组分含量随系统中 CO_2 质量的变化

Fig. 3　Content change of CSHQ end member with CO_2 mass change

合上述分析可以看出，腐蚀过程中水泥水化产物受到腐蚀而质量出现减少的先后次序为：CH、CSHQ、Si-HG、Et、OH-HT，与矿物耐腐蚀性能的分析结果是一致的，其中 CSHQ 质量减少是由于其端元组分 JenD 耐腐蚀性能较差，仅优于 CH，较早受到腐蚀，从侧面验证了上述热力学条件计算和分析结果。

水化产物耐 CO_2 腐蚀性能优劣顺序与产物受腐蚀最终消失的顺序并不一致，例如上述分析中 CSHQ 的耐腐蚀性能不是最好的，但由于其在水化产物中的含量最大，是最后消失的。分析认为，水化产物的腐蚀既与产物的耐腐蚀性能有关，又受含量和环境因素的影响。对于某一水化产物来说，其含量越大，受到腐蚀后溶解到溶液中的离子会越多，如果溶液中的离子扩散速度比较慢(类似于本模拟系统中水的质量是有限的)，则溶液很容易在局部达到饱和，限制了腐蚀的进行。因此，研究水泥石的腐蚀过程和耐腐蚀性能仅仅从单个矿物的角度进行研究是不够的，应该从整个系统的角度进行研究，既要从热力学角度进行研究，又要考虑动力学因素的影响。

固溶体水化产物被腐蚀时表观上体现出质量减少，内部体现在端元组分的含量变化，例如上述腐蚀过程中 CSHQ 质量和端元组分矿物含量都在发生变化，端元组分的 Ca/Si 比越高，则端元组分含量越低且减少越快，这与矿物耐腐蚀性能的分析结果是不完全一致的，因此腐蚀过程不完全受矿物耐腐蚀性能控制，再次说明从单个矿物腐蚀的角度研究腐蚀过程是不够的，还应该从水泥石整体腐蚀的角度进行研究。

4 结论

1) G 级油井水泥水化产物相关纯矿物或端元组分的耐 CO_2 腐蚀性能有所差异，优劣次序为：OH-HT、TobD、TobH、Ettri、Ettri30、JenH、Si-HG-AFS、Si-HG-FS、JenD、CH。

2) 水泥石腐蚀过程中水化产物受到腐蚀的次序不同，先后次序为：羟钙石、水化硅酸钙固溶体、硅水榴石固溶体、钙矾石固溶体和羟基水滑石。

3) 固溶体水化产物被腐蚀时从表观上体现出质量的减少，从内部组成上体现出端元组分含量变化，且端元组分含量变化方向与耐腐蚀性能优劣次序不完全一致，腐蚀不完全受矿物耐腐蚀性能控制。

参考文献:

[1] 沈平平, 杨永智. 温室气体在石油开采中资源化利用的科学问题[J]. 中国基础科学, 2006, 8(3): 23–31.
SHEN Pingping, YANG Yongzhi. Chin Bas Sci (in Chinese), 2006, 8(3): 23–31.

[2] BACHU S. CO_2 storage in geological media: role, means, status, and barriers to deployment[J]. Prog Energ Combust, 2008, 34(2): 254–273.

[3] 张二勇, 李旭峰, 何锦, 等. 地下咸水层封存 CO_2 的关键技术研究[J]. 地下水, 2009, 31(3): 15–19.
ZHANG Eryong, LI Xufeng, HE Jin, et al. Ground Water (in Chinese), 2009, 31(3): 15–19.

[4] KUTCHKO B G, STRAZISAR B R, DZOMBAK D A, et al. Degradation of well cement by CO_2 under geologic sequestration conditions[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(13): 4787–4792.

[5] 张旭辉, 郑委, 刘庆杰. CO_2 地质埋存后的逃逸问题研究进展[J]. 力学进展, 2010, 40(5): 517–527.
ZHANG Xuhui, ZHENG Wei, LIU Qingjie. Adv Mech (in Chinese), 2010, 40(5): 517–527.

[6] KUTCHKO B G, STRAZISAR B R, LOWRY G V, et al. Rate of CO_2 attack on hydrated Class H well cement under geologic sequestration conditions[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(16): 6237–6242.

[7] RIMMELÉ G, BARLET-GOUÉDARD V, PORCHERIE O, et al. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO_2-rich fluids[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(8): 1038–1048.

[8] DUGUID A, SCHERER G W. Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine[J]. Int J Green Gas Con, 2010, 4(3): 546–560.

[9] SAUKI A, IRAWAN S. Effects of pressure and temperature on well cement degradation by supercritical CO_2[J]. Int J Eng Tech, 2010, 10(4): 53–61.

[10] LI Q, LIM Y M, FLORES K M, et al. Chemical reactions of Portland Cement with aqueous CO_2 and their impacts on cement's mechanical properties under geologic CO_2sequestration conditions[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(10): 6335–6343.

[11] GUO J, CAO B, STEEFEL C I, et al. Effects of sulfate and magnesium on cement degradation under geologic CO_2 sequestration conditions[J]. Int J Green Gas Contr, 2017, 63: 118–125.

[12] 辜涛. 二氧化碳地质封存条件下固井水泥石腐蚀损伤与防护研究[D]. 西南石油大学, 2017.
GU Tao. Study on degradation of oilwell cement and anticorrosion technology under CO_2 geological storage conditions (in Chinese, dissertation). Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.

[13] 姚晓. CO_2 对油井水泥石的腐蚀: 热力学条件、腐蚀机理及防护措施[J]. 西南石油学院学报, 1998, 20(3): 68–71.
YAO Xiao. J Southwest Petrol Inst (in Chinese), 1998, 20(3): 68–71.

[14] 姚晓, 唐明述. 油井水泥石 CO_2 腐蚀的热力学条件[J]. 油田化学,

1999, 16(1): 10–13.
YAO Xiao, TANG Mingshu. Oilfield Chem (in Chinese), 1999, 16(1): 10–13.

[15] SHI Z, LOTHENBACH B, GEIKER M R, et al. Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars[J]. Cem Concr Res, 2016, 88: 60–72.

[16] KUNTHER W, LOTHENBACH B, SCRIVENER K. Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions[J]. Cem Concr Res, 2013, 44: 77–86.

[17] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学上册(第五版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 204–393.

[18] KULIK D A, WAGNER T, DMYTRIEVA S V, et al. GEM-Selektor geochemical modeling package: Revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes[J]. Comput Geosci, 2013, 17(1): 1–24.

[19] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. Cem Concr Res, 2019, 115: 472–506.

[20] 刘崇建, 黄柏宗, 徐同台, 等. 油气井注水泥理论与应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001: 6–72.