



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2405680

引用格式:周井红,吴珂,肖振华,等.水泥单矿 C_4AF 和 C_3A 在CCUS环境中的抗腐蚀潜力[J].科学技术与工程,2025,25(18):7575-7582.

Zhou Jinghong, Wu Ke, Xiao Zhenhua, et al. Anti-corrosion potential of cement single ore C_4AF and C_3A in CCUS environment[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(18): 7575-7582.

水泥单矿 C_4AF 和 C_3A 在CCUS环境中的 抗腐蚀潜力

周井红¹, 吴珂¹, 肖振华¹, 何旭晟¹, 杨若愚¹, 梅开元^{2,3}, 程小伟^{2,3*}

(1. 中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司勘探事业部, 成都 621000;

2. 西南石油大学新能源与材料学院, 成都 610500;

3. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500)

摘要 通过SEM、XRD以及TG的分析测试方法,定量分析水泥单矿 C_4AF 和 C_3A 腐蚀产物的变化规律与腐蚀产物 $CaCO_3$ 的生成速率系数。实验结果表明, C_4AF 和 C_3A 在受到 CO_2 腐蚀后,均有大量团絮状物相产生,但 C_3A 腐蚀后产生了比 C_4AF 腐蚀后更多的块状、棒状产物; C_4AF 和 C_3A 单矿在腐蚀反应后的物相主要是 C_3AH_6 和霏石,在腐蚀反应后期 C_3AH_6 的相对结晶度降低,霏石的相对结晶度升高;物相定量分析结果表明, C_4AF 单矿腐蚀产物 $CaCO_3$ 的含量高于 C_3A ;动力学计算结果表明 C_4AF 在腐蚀反应1 d后 $CaCO_3$ 的摩尔生成率为28.36 mol/d, C_3A 试样仅为4.23 mol/d。随着腐蚀反应时间延长至28 d, C_4AF 和 C_3A 单矿的腐蚀产物摩尔生成率均持续减小,分别为1.83 mol/d和1.48 mol/d。拟合后 C_4AF 的腐蚀产物生成速率系数 α 为32.62,远高于 C_3A 单矿的2.74。 C_3A 单矿在CCUS环境中抗 CO_2 的腐蚀能力较 C_4AF 更强,这不仅为开发抗 CO_2 腐蚀的高性能水泥材料提供理论指导,也为水泥在CCUS环境中的应用提供了依据。

关键词 C_4AF/C_3A ; CCUS; 相对结晶度; $CaCO_3$ 生成速率

中图法分类号 TE256;

文献标志码 A

Anti-corrosion Potential of Cement Single Ore C_4AF and C_3A in CCUS Environment

ZHOU Jing-hong¹, WU Ke¹, XIAO Zhen-hua¹, HE Xu-sheng¹, YANG Ruo-yu¹,
MEI Kai-yuan^{2,3}, CHENG Xiao-wei^{2,3*}

(1. Exploration Division, Southwest Oil & Gas Field Company, Chengdu 621000, China;

2. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

3. National Key Laboratory of Reservoir Geology and Development, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

[Abstract] The variation law of C_4AF and C_3A corrosion products and the formation rate coefficient of $CaCO_3$ of cement single ore were quantitatively analyzed by SEM, XRD and TG analysis and test methods. The experimental results showed that both C_4AF and C_3A produced a large number of flocculent phases after CO_2 corrosion, but C_3A produced more lumpy and flocculent phases after corrosion than C_4AF corrosion. The relative crystallinity of C_3AH_6 decreases and the relative crystallinity of aragonite increases in the later stage of corrosion reaction, and the quantitative analysis results show that the content of $CaCO_3$ in C_4AF is higher than that of C_3A , and the molar formation rate of $CaCO_3$ in C_4AF is 28.36 mol/d and that of C_3A sample is only 4.23 mol/d after 1 day of corrosion reaction. With the extension of the corrosion reaction time to 28 days, the molar formation rate of corrosion products of C_4AF and C_3A continued to decrease, which was 1.83 mol/d and 1.48 mol/d, respectively. The coefficient of corrosion product formation α rate of C_4AF was 32.62 after fitting, which was much higher than that of C_3A single ore (2.74). The corrosion resistance of C_3A ore in CCUS environment is stronger than that of C_4AF , which not only provides theoretical guidance for the development of high performance cement materials resistant to CO_2 corrosion, but also provides a basis for the application of cement in CCUS environment.

[Keywords] C_4AF/C_3A ; CCUS; relative crystallinity; $CaCO_3$ generation rate

收稿日期: 2024-07-29 修订日期: 2025-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(42207206)

第一作者: 周井红(1984—),男,汉族,重庆人,高级工程师。研究方向:钻井工程管理。E-mail:zhoujinghong@petrochina.com.cn。

*通信作者: 程小伟(1984—),男,汉族,陕西西安人,博士,教授。研究方向:油气井固井胶凝材料。E-mail:chengxw@swpu.edu.cn。

目前碳捕集、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)技术是国际上“低碳战略”重点发展的技术方向,CCUS 技术需要通过 CO₂回注井,向地层注入大量 CO₂^[1-4]。为了保证回注井的井筒安全^[5],目前采取硅酸盐水泥基材料将井筒与复杂的地下环境隔离^[6],但是 CO₂作为酸性气体会严重破坏由硅酸盐水泥体系水化形成的水泥环,若水泥环完整性遭到破坏,会影响井筒安全,进而造成封存的 CO₂泄露,影响 CCUS 井有效封隔的长期目标^[7-11]。

G 级油井水泥的主要矿物组成为硅酸三钙(C₃S)、硅酸二钙(C₂S)、铝酸三钙(C₃A)以及铁铝酸四钙(C₄AF)^[12-13]。这 4 种主要矿物组分与水与酸性介质 CO₂混合时,每个阶段都会发生水化和碳化的协同反应作用^[13]。迄今为止,研究人员逐渐从专注于复合相水泥被腐蚀破坏失效的过程^[14-16]。到进一步分析矿物组分对水泥性能的影响^[17-19],弄清楚水泥基材料中的哪种矿物成分更易被腐蚀,有针对性地开发防腐材料^[19],避免漫无目的和低效的尝试。目前关于单矿组分 C₃S、C₂S 在 CCUS 环境中腐蚀反应产物及反应速率的研究已经较为完善^[13, 20]。C₃S、C₂S 矿物水化反应之后生成碱性水化产物 Ca(OH)₂和水化硅酸钙凝胶(C-S-H)与 CO₂的碳酸化反应是造成水泥石性能衰退的主要原因^[13, 20-22]。但是针对水泥单矿 C₃A 和 C₄AF 在 CCUS 环境中腐蚀产物及腐蚀速率的问题还有待深入研究^[23]。

尽管 C₄AF 和 C₃A 仅占水泥矿物组分含量的 20%左右,但是快速水化的 C₄AF 和 C₃A 矿物对水泥的早期强度有很大贡献^[24-27]。在 C₄AF 和 C₃A 的水化反应期间,将会释放出大量的 Al 离子和 Fe 离子,生成 katoite(六水合铝酸三钙,简称 C₃AH₆)、Al(OH)₃(铝凝胶相简称 AH₃)和 Fe(OH)₃(铁凝胶相简称 FeH₃)等水化产物。因此,现研究水泥单矿 C₃A 和 C₄AF 在 CCUS 环境中腐蚀产物的物相变化以及腐蚀产物的生成速率,以期开发抗 CO₂腐蚀的高性能水泥材料提供理论指导,为水泥在 CCUS 环境中的应用提供依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本文研究中所使用水泥单矿分别为 C₃A 和 C₄AF。对水泥单矿的物理性能进行了表征,C₃A 和 C₄AF 的颗粒粒径分布测试结果如表 1 所示,由表 1 可知水泥单矿 C₃A 和 C₄AF 粉体颗粒比表面积相近,粒径主要集中在 1~100 μm 范围内。

表 1 实验用水泥单矿粉体比表面积与粒径中位数
Table 1 The specific surface area and median particle size of cement single ore powder for experiment

类型	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	粒径中位数/μm
C ₄ AF	0.95	8.854
C ₃ A	1.00	9.357

1.2 试样制备方法

将 C₃A 和 C₄AF 分别与水混合并注入试管(水灰比为 0.6)。将试管放入装有蒸馏水的容器中,以确保 CO₂对 C₃A 和 C₄AF 的腐蚀过程处于潮湿环境。为模拟 CCUS 井下环境,8 MPa CO₂气体充入高温高压酸性气体反应釜中,反应釜的温度设置为 90 °C。将水泥单矿 C₃A 和 C₄AF 与 CO₂反应 1、3、7、14、28 d。在反应过程中,每隔 3 d 向高温高压反应釜中补充 CO₂气体,以确保 C₃A 和 C₄AF 充分与 CO₂发生腐蚀反应。

1.3 分析与测试方法

为了研究 C₃A 和 C₄AF 在 CCUS 环境中腐蚀产物的物相与相对含量变化,采用下述分析测试方法及设备。将单矿试样按照规定的腐蚀反应龄期从反应釜中取出,置于酒精溶液中终止水化 24 h,然后取出试样在 60 °C 的烘箱中烘干 48 h。使用玛瑙研钵将烘干后的单矿试样研磨至粉末状,待进行后续测试。测试分析的实验装置和参数如表 2 所示。

表 2 测试分析实验装置及参数
Table 2 Test and analysis experimental equipment and parameters

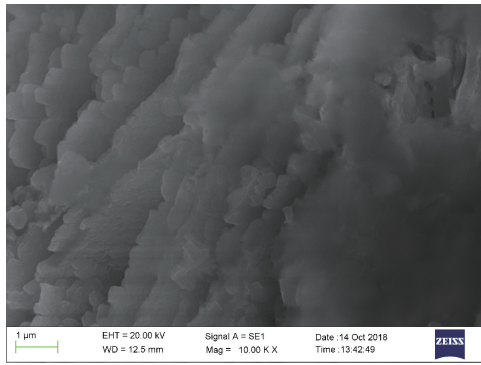
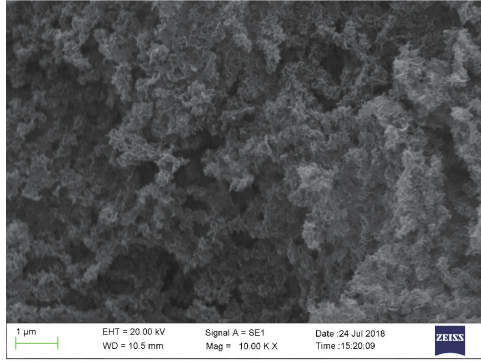
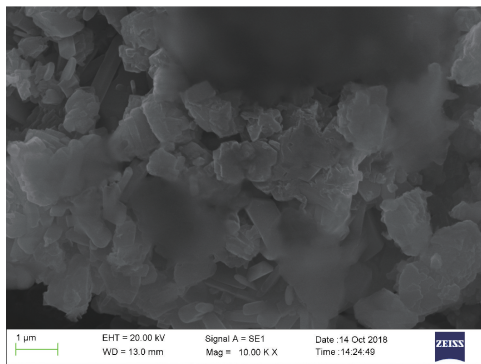
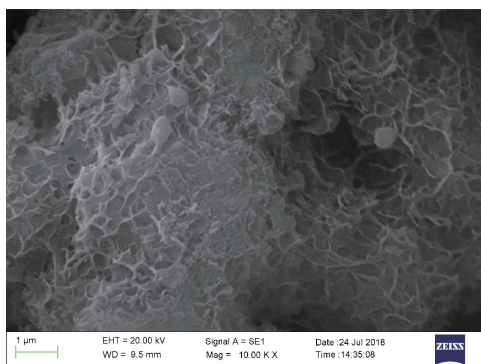
测试项目	生产厂家及型号	实验参数
X 射线衍射分析(XRD)	方圆仪器有限公司,DXJ-2000	Cu-Kα 辐射,40 kV 和 30 mA,5°~80° 2θ 角范围,0.04° 2 步长
热重分析(TG/DTG)	瑞士 Mettler Toledo 公司, TGA/SD-TA851e	10 °C/min, 40~1 000 °C,在氮气氛围条件下
环境扫描电子显微镜(SEM-EDS)	德国蔡司公司,Quanta 450	加速电压为 20 kV

注:2θ 为衍射角,即入射 X 射线束与衍射探测器之间的夹角。

2 结果与讨论

2.1 水泥单矿 C₄AF 和 C₃A 在 CCUS 环境中反应后的微观形貌变化

C₄AF 水泥单矿腐蚀前后反应产物的形貌如图 1(a)和图 1(b)所示。未腐蚀的 C₄AF 水泥单矿是单一水化 7 d,C₄AF 在受到 CO₂腐蚀 7 d 后,有大量团絮状物相产生,并在其中包裹有大量颗粒状产物,孔隙减少,其结构更为致密。水化反应导致 C₄AF

(a) C_4AF 对照组(b) C_4AF 腐蚀(c) C_3A 对照组(d) C_3A 腐蚀

EHT 为加速电压;WD 为工作距离,代表物镜焦距;Signal A = SE1 即用 SE1 探测器;Mag 为放大倍数;Date 为日期;Time 为时间

图 1 水泥单矿 C_4AF 和 C_3A 单矿水化与 CO_2 腐蚀后的微观结构图(90 °C 龄期 7 d)

Fig. 1 Microstructure diagram of C_4AF and C_3A cement mono-ore after hydration and CO_2 corrosion (90 °C age 7 days)

颗粒间孔隙减少,但由于腐蚀反应的影响,不规则球形颗粒开始向块状颗粒转变。 C_3A 水泥单矿在腐蚀前后的微观形貌变化如图 1(c)和图 1(d)所示。由图 1 可知 C_3A 单矿的水化产物以网络状结构构成,孔隙较多,并有少量颗粒状产物分布在网络状结构之中,颗粒状结构同样存在,虽然凝胶状水化产物减少,孔隙增加,但颗粒间的结合增多。与 C_4AF 相似的是, C_3A 在受到 CO_2 腐蚀后同样产生了团絮状产物,但其分布少于 C_4AF 腐蚀后,此外 C_3A 腐蚀后产生了比 C_4AF 腐蚀后更多的块状、棒状产物。

2.2 不同腐蚀龄期下水泥单矿 C_4AF 和 C_3A 腐蚀产物的物相变化

C_4AF 单矿在 90 °C 条件下腐蚀后的物相变化如图 2(a)所示。由图 2(a)可知,物相以霏石为主,霏石是 $CaCO_3$ 的一种晶型。在腐蚀龄期 1 d 和 3 d 的试样中含有一定量的 C_3AH_6 与未水化完全的 C_4AF 物相;在腐蚀反应早期(1~3 d)时,试样中的水化产物含量较高,随着腐蚀反应的进行(28 d)被大大消耗。

利用 Jade 6.0 软件扣除 XRD 测试结果中非晶物相背底峰,并对主要结晶产物进行分峰拟合,得到物相强度最强的 3 个特征峰,计算得到其积分面积,进而得到试样中物相的相对结晶度(relative crystallinity of sample, R_{CS}),和单矿试样在养护龄期内晶体相对结晶度(relative crystallinity of phase, R_{CP})。结晶物相的 R_{CS} 与 R_{CP} 计算过程如下。

$$I_{SUM-phase} = \sum_{n=1}^3 I_{n-phase} \quad (1)$$

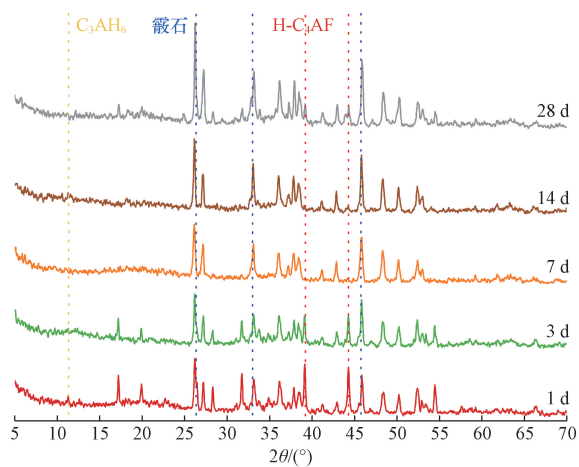
$$I_{SUM} = \sum_{n=1}^3 I_{SUM-phases} \quad (2)$$

$$R_{CS} = \frac{I_{SUM-phase}}{I_{SUM}} \times 100\% \quad (3)$$

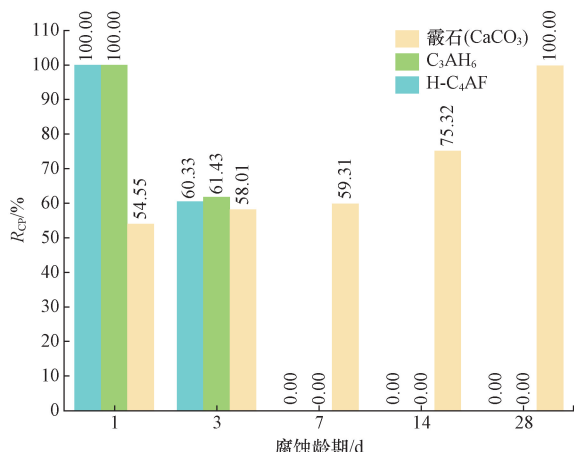
$$R_{CP} = \frac{I_{SUM-phase}}{\max_t I_{SUM-phase}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $I_{n-phase}$ 为某一物相对应第 n 个衍射峰的峰面积; $I_{SUM-phase}$ 为某一物相衍射峰中三强峰积分面积之和; I_{SUM} 为某一试样中结晶物相衍射峰积分面积之和; $\max_t I_{SUM-phase}$ 为水化或者腐蚀产物在腐蚀龄期内物相衍射峰积分面积最大值。

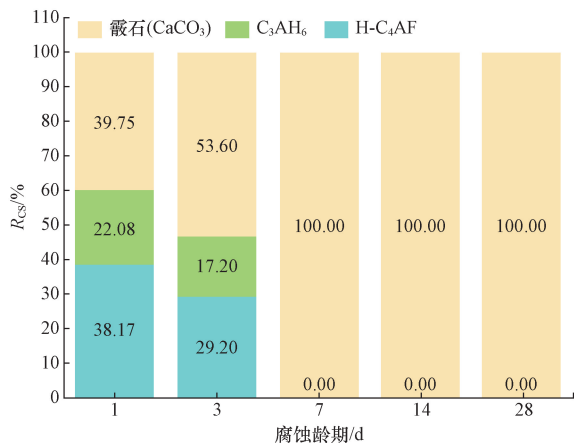
C_4AF 单矿中物相的 R_{CP} 变化如图 2(b)所示。由图 2(b)可知 C_3AH_6 与未水化的 C_4AF 在 1 d 时 R_{CP} 最高,随后降低,7 d 时基本消失。 CO_2 腐蚀生成的霏石的 R_{CP} 在 1 d 时为 54.55%,并随着腐蚀时间增加不断升高,28 d 时达到最大值。对于各龄期试样的 R_{CS} 如图 2(c)所示。由图 2(c)可知腐蚀龄期大于 7 d 的试样中仅有霏石,故其 R_{CS} 均为最大值。对比 1 d 与 3 d 的试样可知,试样中的 C_3AH_6 与未



(a) XRD物相变化



(b) 晶体相对结晶度



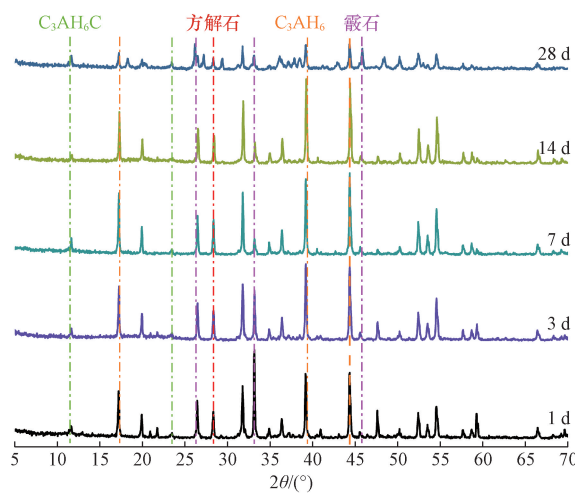
(c) 物相相对结晶度

图2 不同腐蚀龄期下 C₄AF 腐蚀试样物相变化

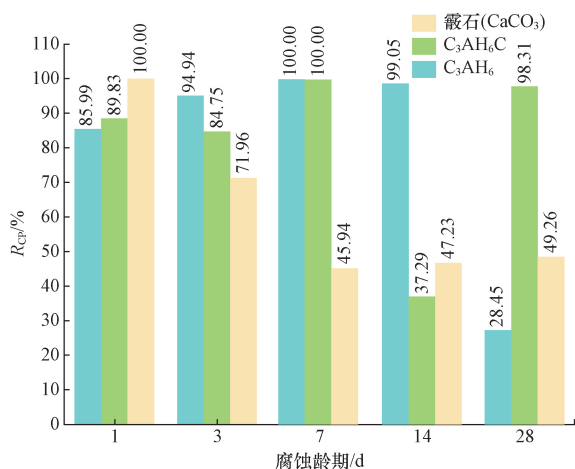
Fig. 2 Phase changes of C₄AF corrosion samples at different corrosion ages

水化的 C₄AF 分别从 22.08% 和 38.17% 降低至 17.20% 与 29.20%, 并于 7 d 时消失。这说明该温度下的 C₄AF 腐蚀速率较快, 在 7 d 时, 试样中结晶的物相已经被破坏, 并转化为腐蚀产物霏石。

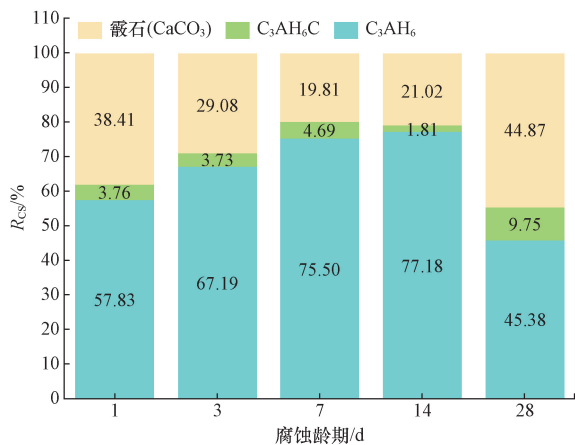
(C₃C₃A 腐蚀试样中物相组成如图 3(a) 所示。由图 3(a) 可知, 物相主要为霏石、水化六水合铝酸三



(a) XRD物相变化



(b) 晶体相对结晶度(R_{CP})



(c) 物相相对结晶度(R_{CS})

图3 不同腐蚀龄期下 C₃A 腐蚀试样物相变化

Fig. 3 Phase changes of C₃A corrosion samples at different corrosion ages

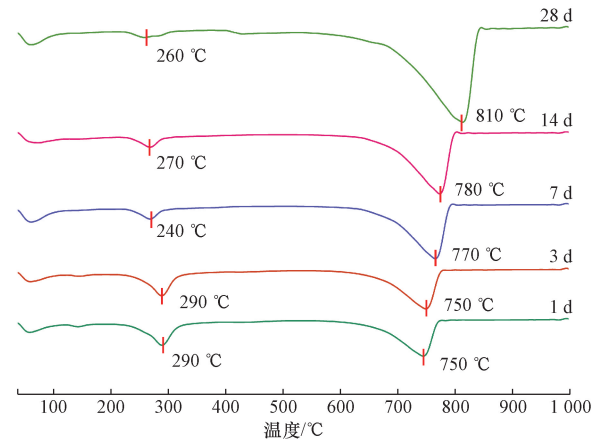
钙 AH₆C) 与 C₃AH₆。各物相结晶变化过程如图 3(b) 所示。由图 3(b) 可知霏石的 R_{CP} 在 1 d 时最大, 随着腐蚀的进行不断降低, 霏石含量先降低后升高, 在 28 d 时其 R_{CP} 有 49.26%。由于腐蚀的作用霏石晶体易被破坏, R_{CP} 不断降低, 在腐蚀 14 ~ 28 d 升高, 是由于

C₃AH₆被大量消耗转化而成。由水化反应生成的 C₃AH₆,在1 d时 R_{CP} 为 85.99%,并在7 d时达到最大值,14 d时 R_{CP} 略有降低为 99.05%;当腐蚀龄期达到28 d时,试样中的 C₃AH₆ 晶体的 R_{CP} 大大降低,为 28.45%。腐蚀产物 C₃AH₆C 是由 C₃AH₆ 直接生成,由于腐蚀的作用,会进一步转变为霏石,因此其 R_{CP} 受到水化与腐蚀过程的协同作用。各腐蚀龄期试样中物相的变化如图3(c)所示。由图3(c)可知霏石的 R_{CS} 在1~7 d时不断降低,7 d时 R_{CS} 为 19.83%,且该阶段 C₃AH₆C 变化较小,主要是由于 C₃AH₆ 的 R_{CS} 升高所致,并且 C₃AH₆ 的最大值在14 d时,此时 C₃AH₆C 量最少,霏石的 R_{CS} 由于 C₃AH₆C 降低略有升高。当试样腐蚀龄期达到28 d时,C₃AH₆ 由于腐蚀消耗,晶体被破坏,故 R_{CS} 降低,此时的 C₃AH₆C 与霏石均大幅度升高,且霏石升高最为明显,达到了 44.87%,说明此时 C₃A 试样中主要的腐蚀产物以霏石晶体为主。

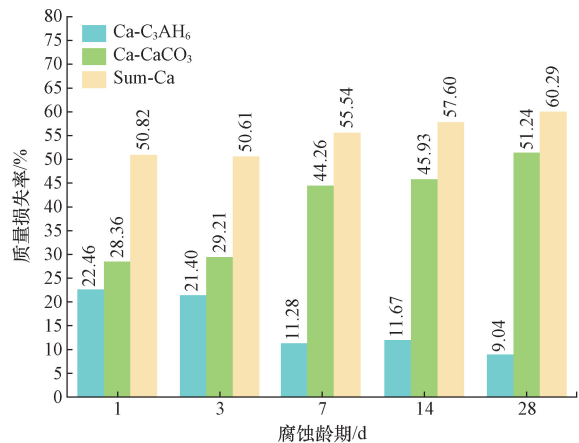
2.3 不同腐蚀龄期下水泥单矿 C₄AF 和 C₃A 腐蚀产物的含量变化

C₄AF 腐蚀试样的 DTG 分析结果如图4所示。由图4可知,水化生成的 C₃AH₆ 在1 d时最多为 22.46%,这是由于其水化反应较快生成的,且 CaCO₃ 在1 d时的含量为 28.36%。在腐蚀介质的不断作用下,C₃AH₆ 不断减少,3~7 d时减少的速率较快,随后减缓,28 d时 C₃AH₆ 含量为 9.04%。在 C₃AH₆ 消耗的同时,CaCO₃ 不断生成,3~7 d时增加最快,增量为 15.05%。7 d后 CaCO₃ 的增加速度减缓,与 C₃AH₆ 消耗速度减缓的规律相吻合,28 d时 CaCO₃ 的含量为 51.24%。从参与反应的物相总钙含量(Sum-Ca)看,7 d后 Sum-Ca 变化减缓,仅从7 d时的 55.54% 增加到28 d时的 60.29%。

C₃A 腐蚀试样的 DTG 分析结果如图5所示。由图5可知 C₃A 试样经 CO₂ 腐蚀后物相分解峰主要集中在 300 °C 左右,即 C₃AH₆ 物相的分解。通过对比物相定量的结果可知,在腐蚀反应前期(1~3 d时),腐蚀产物变化较小分别为 4.23% 和 4.36%,且 C₃AH₆ 由 54.87% 增加至 61.66%;这说明腐蚀前期,水化反应继续,腐蚀反应被抑制。当腐蚀龄期为7 d时,C₃AH₆ 开始减少,而 CaCO₃ 含量增加至 15.76%。当腐蚀龄期为28 d时,C₃AH₆ 仍有 36.29%,而此时的 CaCO₃ 含量为 41.55%。由此说明,28 d时试样仍然有大量水化产物未被腐蚀,C₃A 在该温度下耐 CO₂ 腐蚀的性能较好。从 C₃A 试样中参与反应 Sum-Ca 含量变化可知,14 d时达到最大值 81.14%,28 d时有所减少,这说明 C₃AH₆ 的消耗量要远大于 CaCO₃ 的生成量,结合 XRD 衍射结果分析可知,这是由于生成了其他物相,如 C₃AH₆C。



(a) DTA 曲线



(b) 各组分含量

图4 C₄AF 试样 CO₂ 腐蚀产物定量测试

DTA 曲线与各组分含量

Fig. 4 The DTA curve and the content of each component were quantitatively tested for CO₂ corrosion products of C₄AF samples

2.4 水泥单矿 C₄AF 和 C₃A 的 CO₂ 腐蚀产物摩尔生成率及拟合

为方便描述水泥单矿 C₄AF 和 C₃A 腐蚀产物 CaCO₃ 的生成速率与腐蚀时间的关系,用单位时间内腐蚀产物的摩尔生成率 \bar{P} 表示 CaCO₃ 的生成速率。单位时间腐蚀产物摩尔生成率 $\bar{P}^{[13]}$ 为

$$\bar{P} = \frac{m_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}} \frac{1}{t} \quad (5)$$

式(5)中: t 为试样腐蚀时间; M_{CaCO_3} 为 CaCO₃ 的摩尔质量; m_{CaCO_3} 由 TG 的实验分析结果获得。

C₄AF 和 C₃A 的腐蚀产物摩尔生成率如表3所示。由表3可知,C₄AF 试样在腐蚀反应1 d后 CaCO₃ 的摩尔生成率为 28.36 mol/d,C₃A 试样仅为 4.23 mol/d,说明 C₃A 在腐蚀反应1 d后,腐蚀反应程度要比 C₄AF 试样弱,生成 CaCO₃ 腐蚀产物的反应速率慢。随着腐蚀反应时间延长至28 d,C₄AF 和

C₃A 试样的腐蚀产物摩尔生成率均持续减小,分别为 1.83 mol/d 和 1.48 mol/d,说明在腐蚀反应后期,C₄AF 和 C₃A 试样的腐蚀反应速率均有所减缓。

表 3 中 C₄AF 和 C₃A 单矿腐蚀产物 CaCO₃的摩

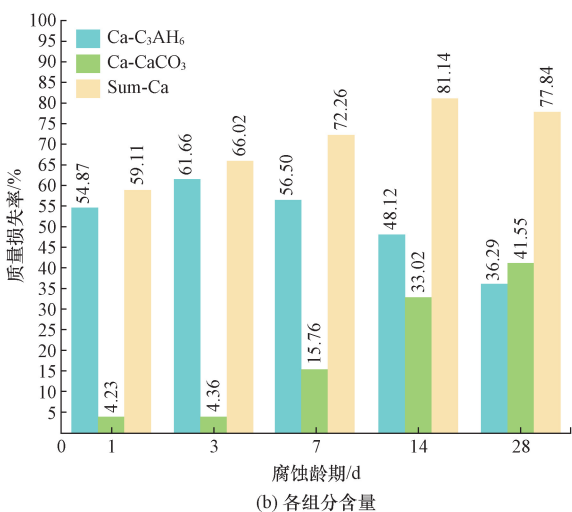
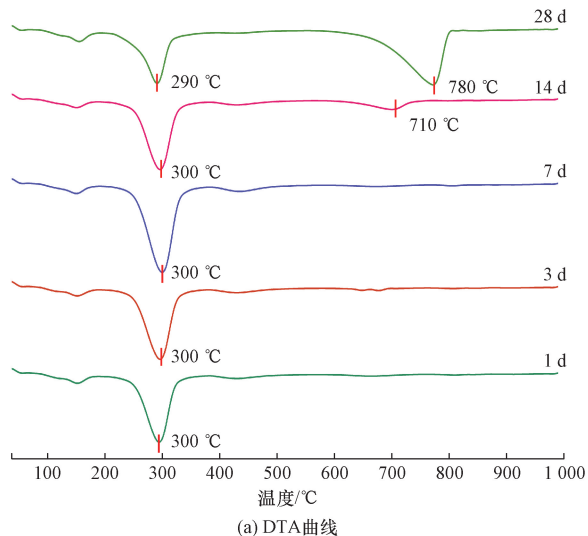


图 5 C₃A 试样 CO₂ 腐蚀产物定量测试 DTA 曲线与各组分含量

Fig. 5 The DTA curve and the content of each component were quantitatively tested for CO₂ corrosion products of C₃A samples

表 3 C₄AF 和 C₃A 试样腐蚀产物摩尔生成率

Table 3 Molar formation rate of corrosion products of C₄AF and C₃A samples

腐蚀反应时间/d	摩尔生成率/(mol·d ⁻¹)	
	C ₄ AF-CaCO ₃	C ₃ A-CaCO ₃
1	28.36	4.23
3	9.74	1.45
7	6.32	2.25
14	3.28	2.36
28	1.83	1.48

尔生成率表明,C₄AF 和 C₃A 两种水泥单矿单位时间腐蚀产物摩尔生成率 \bar{P} 随时间的变化关系均能较好地满足 $\bar{P} \propto \alpha t^{-\frac{1}{2}}$ 的关系^[13,24,28]。对不同腐蚀龄期下的产物摩尔生成率 \bar{P} 与时间变化关系拟合可得腐蚀产物生成速率系数 α , α 表示腐蚀产物生成速率的快慢。腐蚀产物摩尔生成率 \bar{P} 为

$$\bar{P} = \alpha t^{-\frac{1}{2}} + \beta \quad (6)$$

式(6)中 β 为常数。

使用式(6),对表 3 中 C₄AF 和 C₃A 两种水泥单矿 CO₂ 腐蚀产物摩尔生成率进行拟合,拟合结果如图 6 和表 4 所示。由图 6 和表 4 可知,C₄AF 的 α 为 32.62,远高于 C₃A 单矿的 2.74。拟合结果表明,C₃A 腐蚀产物生成速率最小,造成这种现象的主要原因是 C₃A 单矿在水化反应之后生成的水化产物主要是 C₃AH₆ 物相,经过 XRD 和 TG 的定量分析,发现 C₃AH₆ 物相在腐蚀前后的含量变化不大,说明 C₃A 水化产物与 CO₂ 反应能力较弱,C₃A 水化产物 C₃AH₆ 等物相的抗 CO₂ 腐蚀能力较强^[29]。综上所述,C₄AF 单矿 CaCO₃ 腐蚀产物的反应速率要远大于 C₃A 试样,说明 C₃A 试样在模拟 CCUS 井下环境中的抗 CO₂ 腐蚀能力较强。

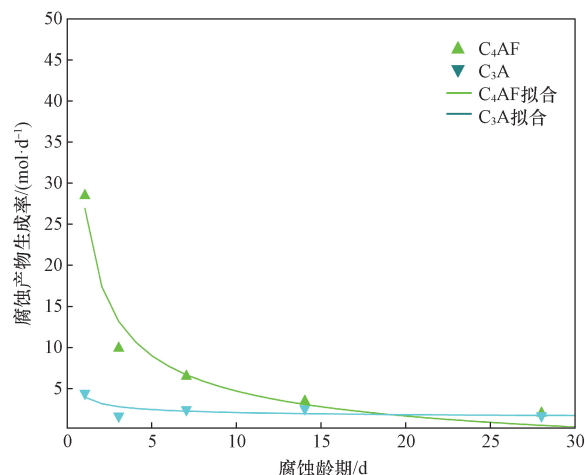


图 6 水泥单矿 C₄AF 和 C₃A 的 CO₂ 腐蚀产物生成率与腐蚀时间拟合结果

Fig. 6 Fitting results of CO₂ corrosion product formation rate and corrosion time of cement single mine C₄AF and C₃A

表 4 水泥单矿 C₄AF 和 C₃A 的 CO₂ 腐蚀产物摩尔生成率拟合结果

Table 4 Fitting results of molar formation rate of CO₂ corrosion products of C₄AF and C₃A in cement single mine

\bar{P}	α	β	R ²
C ₄ AF	32.62	-5.825	0.966
C ₃ A	2.74	1.033	0.617

3 结论

通过 SEM、XRD、TG-DTG 等分析测试技术,对水泥单矿 C₄AF 和 C₃A 在 CCUS 井中的腐蚀过程进行了研究,针对腐蚀龄期对试样中物相组成、物相含量变化的影响规律进行了分析,并对腐蚀产物 CaCO₃生成速率进行了拟合分析,得到以下结论。

(1) 经过腐蚀后 C₄AF 单矿中不规则的球形颗粒开始向块状颗粒转变。C₃A 单矿在受到 CO₂ 腐蚀后会生成团絮状产物,但较 C₄AF 单矿腐蚀后的分布较少,并且 C₃A 腐蚀后产生了比 C₄AF 腐蚀后更多的块状、棒状的腐蚀产物。

(2) C₄AF 单矿在腐蚀早期的物相主要是 C₃AH₆ 与未水化的 C₄AF, 腐蚀后期出现了霏石的衍射峰。C₃A 单矿腐蚀后的物相主要是霏石、C₃AH₆C 和 C₃AH₆, 腐蚀龄期达到 28 d 时, C₃AH₆ 由于腐蚀反应导致晶体被破坏, 相对结晶度降低, 而 C₃AH₆C 与霏石的相对结晶度均大幅度升高, 腐蚀后期 C₃A 试样中的腐蚀产物以霏石晶体为主。

(3) TG/DTG 定量分析结果表明, 在 90 °C、8.0 MPa CO₂ 的饱和水湿环境中, 腐蚀相同的龄期条件下, C₄AF 单矿腐蚀产物 CaCO₃ 的含量高于 C₃A。C₄AF 试样在腐蚀反应 1 d 后 CaCO₃ 的摩尔生成率为 28.36 mol/d, 远大于 C₃A 试样的 4.23 mol/d, 说明 C₃A 在腐蚀反应 1 d 后, 腐蚀反应程度要比 C₄AF 试样弱。随着腐蚀反应时间延长至 28 d, C₄AF 和 C₃A 单矿的腐蚀产物摩尔生成率均持续减小, 分别为 1.83 mol/d 和 1.48 mol/d。拟合后 C₄AF 的腐蚀产物生成速率系数 α 为 32.62, 远高于 C₃A 单矿的 2.74, 说明 C₃A 单矿在 CCUS 环境中抗 CO₂ 的腐蚀能力较强。

参 考 文 献

[1] 王曦, 张兴阳, 张可宝. 国际石油公司低碳和新能源业务布局与启示[J]. 中国石油勘探, 2022, 27(6): 88-97.
Wang Xi, Zhang Xinyang, Zhang Kebao, et al. Low carbon and new energy business layout of international oil companies and enlightenment[J]. China Petroleum Exploration, 2022, 27(6): 88-97.

[2] Evers J. A roadmap to net zero: the international energy agency has presented a roadmap for the global energy sector to reach net-zero CO₂ emissions by 2050. What contribution could nuclear make?[J]. Nuclear Engineering International, 2021, 66(803): 216-217.

[3] 刘琦, 赵莉, 马忠诚, 等. 用于 CCUS 地质封存的 CO₂ 响应型智能凝胶封窜体系[J]. 油田化学, 2022, 39(4): 623-629.
Liu Qi, Zhao Li, Ma Zhongcheng, et al. CO₂ responsive smart gel sealants for CCUS geological storage[J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(4): 623-629.

[4] 周念涛, 邓宽海, 陈修平, 等. CCUS 地质封存下水泥密封完整性失效机理及控制措施[J]. 科学技术与工程, 2023, 23

(36): 15448-15455.
Zhou Niantao, Deng Kuanhai, Chen Xiuping, et al. Failure mechanism and control measures of cement sheath sealing integrity under CCUS geological storage[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(36): 15448-15455.

[5] 吕雷, 杨志刚, 李辉, 等. 高含 CO₂ 油田腐蚀环境下 16Mn 管线钢电化学腐蚀行为[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(34): 14532-14538.
Lü Lei, Yang Zhigang, Li Hui, et al. Electrochemical corrosion behavior of 16Mn pipeline steel in corrosive environment with high CO₂-containing oilfield[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(34): 14532-14538.

[6] 谢岩, 刘琦, 叶航, 等. 纳米材料在二氧化碳地质封存固井水泥中的应用进展[J]. 石油化工, 2024, 53(2): 296-304.
Xie Yan, Liu Qi, Ye Hang, et al. Research and application progress of nanomaterials in wellbore cement for geological CO₂ storage[J]. Petrochemical Technology, 2024, 53(2): 296-304.

[7] Zhang J, Wang C, Peng Z. Corrosion integrity of oil cement modified by environment responsive microspheres for CO₂ geologic sequestration wells[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 143: 106397-106404.

[8] 邓成辉, 金勇. 无固化剂水性树脂提高固井水泥石抗腐蚀性能[J]. 油田化学, 2022, 39(4): 584-588.
Deng Chenghui, Jin Yong. Water-based resin without curing agent improves the corrosion resistance of cement cement[J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(4): 584-588.

[9] 郭华, 马倩芸, 武治强, 等. 高炉矿渣改性铝酸盐水泥材料腐蚀机理与性能[J]. 钻井液与完井液, 2022, 39(2): 221-226.
Guo Hua, Ma Qianyun, Wu Zhiqiang, et al. Research on the effect of blast furnace slag on low-temperature hydration characteristics and high-temperature mechanical properties of aluminate cement[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2022, 39(2): 221-226.

[10] 刘思楠, 张力为, 甘满光, 等. 地质封存环境 CO₂ 压力影响水泥碳化程度的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(9): 3126-3135.
Liu Sinan, Zhang Liwei, Gan Manguang, et al. Experimental study of the effect of CO₂ pressure on the degree of cement carbonation under geologic CO₂ storage environment[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(9): 3126-3135.

[11] 袁彬, 袁坤峰, 徐璧华, 等. 基于固体钙含量的 CO₂ 腐蚀水泥石规律预测[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2021, 43(4): 191-198.
Yuan Bin, Yuan Kunfeng, Xu Bihua, et al. Prediction of CO₂ corrosion pattern of cement stone based on solid Calcium content[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science and Technology Edition), 2021, 43(4): 191-198.

[12] 党冬红, 刘宁泽, 王丹, 等. 干热岩工况下水泥高温劣化性能的调控措施[J]. 钻井液与完井液, 2023, 40(3): 368-375.
Dang Donghong, Liu Ningze, Wang Dan, et al. Control measures of cement high-temperature deterioration performance under dry-hot rock conditions[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2023, 40(3): 368-375.

[13] 王嘉颖. CO₂ 地质封存与利用环境下水泥单矿 C₂S 的腐蚀速率[J]. 钻井液与完井液, 2024, 41(5): 646-653.

- Wang Xiying. Study on corrosion rate of cement monomineralic C_2S in CO_2 geological sequestration environment [J]. *Drilling Fluid and Completion Fluid*, 2024, 41(5): 646-653.
- [14] 师伟, 龚泽相, 刘开强, 等. 铝酸钙水泥-矿渣体系的 CO_2 腐蚀行为及微观结构研究[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(10): 3695-3702.
- Shi Wei, Gong Zexiang, Liu Kaiqiang, et al. CO_2 corrosion behavior and microstructure of calcium aluminate cement-slag system [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(10): 3695-3702.
- [15] 黄倩, 田鸣, 赛亚尔·库西马克, 等. 碳埋存环境下油井水泥耐 CO_2 腐蚀研究[J]. *天然气勘探与开发*, 2024, 47(5): 103-110.
- Huang Qian, Tian Ming, Saiyaer Kuximake, et al. Resistance of cement to CO_2 corrosion in oil producers under carbon storage[J]. *Natural Gas Exploration and Development*, 2024, 47(5): 103-110.
- [16] 田松, 杨玉柱, 黄维蓉, 等. 纳米 ZrO_2 改性水泥基复合材料的水化及微观分析[J]. *科学技术与工程*, 2020, 20(16): 6599-6605.
- Tian Song, Yang Yuzhu, Huang Weirong, et al. Hydration and microstructure analysis of cement based composites modified by nano- ZrO_2 [J]. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(16): 6599-6605.
- [17] 冉耀, 周楚淮, 高宇, 等. 纳米 C-S-H 凝胶对喷射混凝土性能的影响[J]. *科学技术与工程*, 2024, 24(32): 13978-13982.
- Ran Yao, Zhou Chuhuai, Gao Yu, et al. Effect of nano C-S-H materials on the properties of shotcrete [J]. *Science Technology and Engineering*, 2024, 24(32): 13978-13982.
- [18] 臧晓雨, 陈梦章, 苗益祯, 等. 纳米二氧化硅对高流态矿渣-脱硫石膏复合碱激发材料早期强度的影响机理[J]. *科学技术与工程*, 2024, 24(23): 10015-10021.
- Zang Xiaoyu, Chen Mengzhang, Miao Yizhen, et al. Influence mechanism of nano-silica on the early-strength of high-fluidity slag and desulfurization gypsum composite alkali activated material [J]. *Science Technology and Engineering*, 2024, 24(23): 10015-10021.
- [19] 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.
- [20] 高强, 梅开元, 王德坤, 等. CCUS 环境下水泥单矿 C_3S 的 CO_2 腐蚀动力学研究[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(8): 2644-2653.
- Gao Qiang, Mei Kaiyuan, Wang Dekun, et al. CO_2 corrosion kinetics of C_3S in cement single ore under CCUS environment [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(8): 2644-2653.
- [21] Xu B H, Yuan B, Wang Y Q. Anti-corrosion cement for sour gas (H_2S-CO_2) storage and production of HTHP deep wells [J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 96: 155-163.
- [22] 武治强, 武广瑗, 幸雪松. CO_2 腐蚀-应力耦合下固井水泥环密封完整性[J]. *钻井液与完井液*, 2024, 41(2): 220-230.
- Wu Zhiqiang, Wu Guang'ai, Xing Xuesong. Sealing integrity of cement sheath under the condition of CO_2 corrosion-stress coupling [J]. *Drilling Fluid and Completion Fluid*, 2024, 41(2): 220-230.
- [23] 张磊, 武广瑗, 武治强, 等. 高酸性气体对硫铝酸盐水泥石腐蚀作用机理[J]. *石油钻采工艺*, 2023, 45(4): 432-440.
- Zhang Lei, Wu Guang'ai, Wu Zhiqiang, et al. Corrosion mechanisms of sulfoaluminate cement by highly sour gas [J]. *Oil Drilling and Production Technology*, 2023, 45(4): 432-440.
- [24] 元强, 谢宗霖, 姚灏, 等. 高掺量丁苯乳液改性硫铝酸盐水泥的早期性能[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(9): 1023-1030.
- Yuan Qiang, Xie Zonglin, Yao Hao, et al. Early performance of high use level styrene-butadiene rubber Latex modified sulfoaluminate cement [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(9): 1023-1030.
- [25] 汪智勇, 吴升国, 齐冬有, 等. 铁相对铁铝酸盐水泥熟料形成的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(5): 1561-1568.
- Wang Zhiyong, Wu Shengguo, Qi Dongyou, et al. Effect of ferrite phase on formation of ferroaluminate cement clinker [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(5): 1561-1568.
- [26] 万向臣, 张健, 陈小荣. 页岩油地层固井用改性铝酸盐水泥的水化行为及性能[J]. *油田化学*, 2023, 40(4): 614-620.
- Wan Xiangchen, Zhang Jiang, Chen Xiaorong. Hydration behavior and properties of modified aluminate cement for cementing shale oil formation [J]. *Oilfield Chemistry*, 2023, 40(4): 614-620.
- [27] Plank J, Zhang-PreBe M, Ivleva N P, et al. Stability of single phase C_3A hydrates against pressurized CO_2 [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 122(4): 426-434.
- [28] Phung Q T, Maes N, Jacques D, et al. Modelling the carbonation of cement pastes under a CO_2 pressure gradient considering both diffusive and convective transport [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 114: 333-351.
- [29] 倪修成, 程小伟, 黎俊吾, 等. 新型油井水泥物相组成调控及力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(8): 2534-2545.
- Ni Xiucheng, Cheng Xiaowei, Li Junwu, et al. Phase composition control and mechanical property of new oil well cement [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 40(8): 2534-2545.