

油田化学品与油品添加剂

水性树脂的制备及对油井水泥防腐性能的提升

霍宏博^{1,2}, 谢涛², 许杰², 周征艳³, 何世明^{1*}

[1. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500; 2. 中海石油(中国)有限公司 天津分公司, 天津 300452; 3. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500]

摘要:以苯乙烯磺酸钠、环氧树脂 E54 为原料, 制备了一种用于提高油井水泥石抗 CO₂ 腐蚀的水性环氧树脂 WEP。通过 FTIR、¹HNMR 及 TG 分析了其化学结构和热稳定性。将制备的 WEP 分散到水中形成乳液, 测试了乳液的分散性与稳定性。将 WEP 用于油井水泥石中, 在模拟地层高温高压及 CO₂ 酸性环境条件下进行了水泥石腐蚀实验, 通过抗压强度、热重分析、SEM 以及 XRD 评价了水泥石的腐蚀程度。结果表明, WEP 具有较好的环境应用热稳定性, 其热分解温度为 295 °C。WEP 具有良好的自乳化性能, 乳液分散均匀, 乳液滴粒径较小, 且乳液稳定性高, 在 6000 r/min 离心分离条件下可稳定 30 min 不分层。WEP 可有效提高水泥石抗 CO₂ 腐蚀性能, 水泥石在 180 °C、总压 40 MPa、CO₂ 分压 10 MPa 条件下, 腐蚀 90 d 后, 含 WEP 的改性水泥石抗压强度衰退率仅为 14.7%, CaCO₃ 质量分数仅为 0.25%, 均远低于对比水泥石。XRD 和 SEM 结果表明, WEP 改性的水泥石腐蚀后, 其内部主要成分仍是水化硅酸钙等水化产物。WEP 在水泥石中形成包裹水化产物的聚合物膜, 从而减少了水化产物与 CO₂ 的接触, 提高了水泥石的抗 CO₂ 腐蚀性能。

关键词: 油井水泥; 环氧树脂; 高温防腐; 水性树脂; 油田化学品

中图分类号: TE983 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 01-0207-07

Preparation of water-based epoxy resin and improvement of anticorrosion performance of oil well cement

HUO Hongbo^{1,2}, XIE Tao², XU Jie², ZHOU Zhengyan³, HE Shiming^{1*}

(1. State Key Laboratory of Reservoir Geology and Development Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. China National Offshore Oil Corporation, Limited Tianjin Branch, Tianjin 300452, China; 3. School of Chemical and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

Abstract: A water-based epoxy resin WEP was synthesized from sodium styrene sulfonate and epoxy resin E54 to improve the CO₂ corrosion resistance of oil well cement. The chemical structure and thermal stability of WEP obtained were then analyzed by FTIR, ¹HNMR and TG. An emulsion was also prepared from WEP and water and tested for dispersion and stability. Furthermore, the corrosion experiment of oil well cement stone modified with WEP was conducted under simulated high temperature, high pressure and CO₂ acidic environment, with the corrosion degree evaluated by compressive strength, thermal gravimetric analysis, SEM and XRD. The results showed that WEP exhibited good thermal stability for environmental applications with a thermal decomposition temperature of 295 °C, as well as good self-emulsifying performance, uniform emulsion dispersion, small droplet size, and high emulsion stability. The emulsion formed by WEP and water could be stable for 30 min without stratification under centrifugal separation condition of 6000 r/min. It was also proved that WEP could effectively enhance the CO₂ corrosion resistance of cement stone. After 90 days of corrosion at 180 °C, total pressure of 40 MPa and CO₂ partial pressure of 10 MPa, the cement stone modified by WEP showed a compressive strength decline rate of only 14.7%, and CaCO₃ mass fraction of only 0.25%, far lower than when compared with the cement control. XRD and SEM results revealed that the main components of WEP modified cement stone after corrosion were still hydration products such as hydrated calcium silicate, which were wrapped by the polymer film

收稿日期: 2022-04-26; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220399

作者简介: 霍宏博(1985—), 男, 博士, E-mail: okoh2006@163.com. 联系人: 何世明(1966—), 男, 教授, E-mail: hesming@sina.com.

formed by WEP thus reducing the contact between hydration products and CO₂ and lead to improvement of the CO₂ corrosion resistance of the cement stone.

Key words: oil well cement; epoxy resin; high temperature anticorrosion; water-based resin; oil field chemicals

随着油气资源开发的不断深入, 油气开采面临的挑战也日益增加^[1], 尤其已探明的含 CO₂ 气体储层越来越多, 在地层高温高压条件下, CO₂ 气体处于超临界状态, 给固井水泥环带来腐蚀威胁^[2]。一旦固井水泥环被腐蚀, 其力学性能下降, 水泥环开裂和窜流的问题就接踵而至, 这将危及油气井安全生产, 严重时还会导致油气井生产寿命缩短, 甚至报废^[3-4]。而且地层流体窜流至地面, 也会对周围生态环境造成危害^[2, 5]。因此, 提高固井水泥环抗 CO₂ 腐蚀性能, 对于保障油气井安全生产, 延长油气井寿命有着极为重要的意义, 也是目前固井水泥领域的研究热点。

目前, 提高水泥环抗 CO₂ 气体侵蚀能力的措施主要有两种。一是优化水泥组成, 通过在水泥中加入硅灰、粉煤灰等粒径较小的无机填料, 以填充水泥孔隙、增加水泥石致密度及降低体系中碱性物质的比例, 从而提高水泥环对酸性介质的抗腐蚀性能^[6]。但这种方法主要是通过降低酸性介质在水泥环基体中的渗透率来减缓腐蚀速率, 其长期作用效果有限, 且超细无机材料的加入会使水泥浆增稠, 给施工带来不利影响。提高水泥环抗 CO₂ 气体侵蚀能力的第二种措施是在水泥中加入胶乳, 利用胶乳的成膜作用, 阻止酸性气体对水泥石的腐蚀^[7-8]。但胶乳不耐高温, 当温度超过 90 °C, 胶乳膜就会被破坏, 对水泥石的防腐效果减弱^[9-10]。环氧树脂是一种热固性树脂, 可以在相当宽的温度范围内固化, 固化物有很高的强度和黏接强度、较高的耐腐蚀性及一定的韧性和耐热性, 在提高水泥石性能方面具有独特的优势^[11-12]。CESTARI 等^[13]研制了两种环氧树脂水泥, 进行了水泥石与 HCl 相互作用动力学研究, 发现环氧树脂加入后, 会限制酸性物质向水泥石内部扩散, 从而提高了水泥石抗腐蚀性能。张红丹^[14]向水泥浆中加入环氧树脂乳液, 评价了固化后环氧树脂水泥石抗 CO₂、H₂S 腐蚀情况, 结果表明环氧树脂水泥石对 CO₂、H₂S 的防腐性能均得到提高。

由于环氧树脂为脂溶性物质, 并不能直接掺于水泥浆中, 所以目前多以乳液方式应用于水泥浆中。但乳液成分复杂, 会对水泥浆性能带来一些负面影响, 且乳液稳定性不高, 常需要现配现用, 增加了固井施工的复杂性。基于此, 本文对价廉易得的环氧树脂 E54 进行改性, 通过引入磺酸基团, 提高环氧树脂的自乳化性能, 使其无需外加乳化剂就可直

接应用于水泥浆中, 简化了施工工序。同时, 通过引入苯环刚性结构单元, 进一步提高树脂耐温性。本文最终选定以苯乙烯磺酸钠为单体对 E54 进行聚合接枝改性。将改性后的树脂应用于固井水泥浆中, 重点讨论了改性树脂对水泥石抗 CO₂ 腐蚀性能的影响。本研究有望对提高固井水泥石环复杂环境下的耐久性提供借鉴, 同时拓宽环氧树脂的应用范围。

1 实验部分

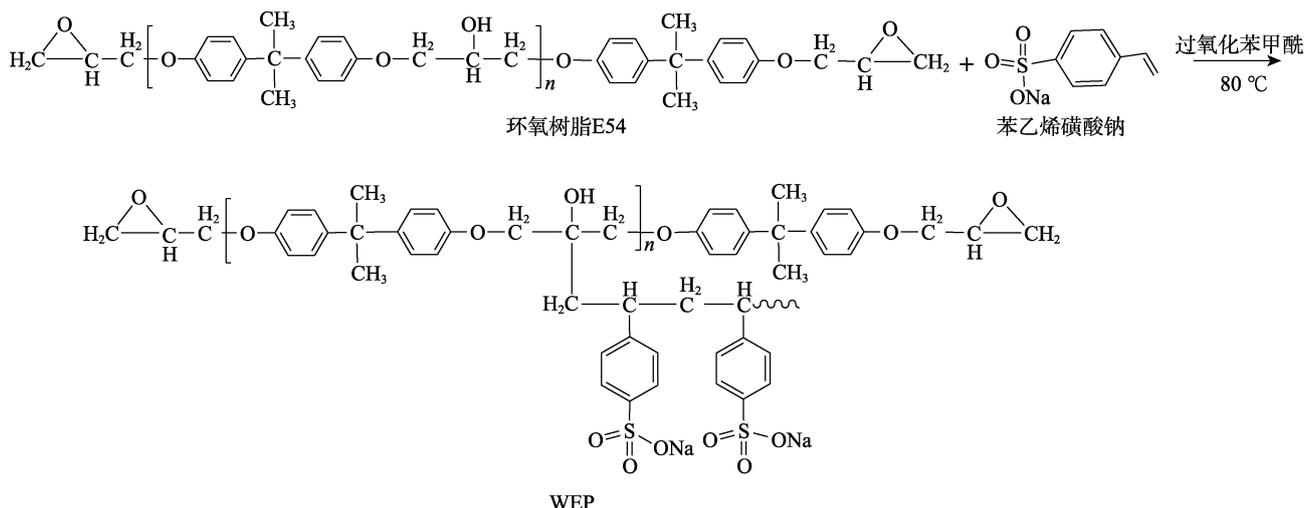
1.1 试剂与仪器

环氧树脂 E54、苯乙烯磺酸钠 (SSS)、乙二醇甲醚、过氧化苯甲酰、无水乙醇、顺丁烯二酸酐, 分析纯, 成都市科龙试剂厂; G 级油井水泥, 工业品, 嘉华特种水泥股份有限公司; 分散剂 SYWJ-1、降失水剂 SWJ-1 和消泡剂 X60L, 川庆钻探井下作业公司; 硅粉, 中海油田服务股份有限公司。

WQF 520 型傅里叶变换红外光谱仪, 北京瑞丽分析仪器有限公司; Bruker AVANCE III HD 400 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; TG16G 离心机, 山东博科生物产业有限公司; BT-9300LD 干湿法激光粒度仪、荧光数码显微镜, 德国 Carl Zeiss 公司; TTR III X 射线衍射仪, 荷兰 Panalytical B.V. 公司; Quanta 250 FEG 型环境扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; NYL-300 型压力试验机, 中国建设技术与设备公司; STA449F3 同步综合热分析仪, 法国 Labsys EVO 公司; 油浴锅、旋转蒸发器、恒温振荡器, 巩义市予华仪器有限公司; 增压养护釜、高温高压养护釜, 沈阳泰格石油仪器开发有限公司; 圆柱状水泥石养护模具, 河北安凯实验仪器有限公司。

1.2 水性环氧树脂 WEP 的制备

采用自由基溶液聚合法^[15]对环氧树脂进行改性, 具体步骤如下: 称取 20.0 g 环氧树脂 E54 溶解于 20.0 g 乙二醇甲醚中, 搅拌均匀后转入 250 mL 三口烧瓶, 向烧瓶中通入氮气, 油浴升温到 80 °C; 30 min 后加入质量分数为 15% 的引发剂过氧化苯甲酰的丙酮溶液 10.0 mL; 缓慢滴加苯乙烯磺酸钠 8.0 g (溶解在 16.0 g 去离子水中), 在 80 °C 下反应 4 h, 反应结束后减压蒸馏除去溶剂, 使用 100 mL 去离子水对产物进行 3 次洗涤, 分离出未反应的苯乙烯磺酸钠单体, 得到目标产物 WEP, 为浅黄色透明液体。反应路线如下所示。



1.3 结构表征

红外光谱分析: 将得到的目标产物溶于无水乙醇中, 滴加到溴化钾压片上, 烘干 (60 °C、20 min) 后采用傅里叶变换红外光谱仪进行官能团分析。

核磁共振氢谱分析: 称取产物 8~10 mg, 用氘代二甲基亚砜 (DMSO- d_6) 进行溶解, 然后使用核磁共振波谱仪对其进行分析。

1.4 树脂性能测试

乳液稳定性: 将改性前后的环氧树脂与水按照质量比为 1:1 配制乳液, 倒入离心管中, 摇匀后恒温振荡 30 min, 使用离心机测定乳液在 6000 r/min 转速下的稳定时间。

乳液微观状态: 将改性前后的环氧树脂与水按照质量比 1:1 配制乳液, 使用荧光数码显微镜观察乳液中树脂的分散状态。

树脂热稳定性: 采用同步综合热分析仪对水性环氧树脂 WEP 的耐热性能进行考察, 实验在氮气气氛下进行, 温度范围 40~900 °C, 升温速率 10 °C/min。

1.5 防腐性能评价

水泥浆的制备: 按照国家标准 GB/T 19139—2012《油井水泥试验方法》制备水泥浆, 养护水泥石样品。基础水泥浆体系配方如表 1 所示。

水泥石 CO₂ 腐蚀实验: 制备的水泥浆倒入圆柱状水泥石养护模具 ($d \times h = 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$, d 为圆柱状模具内直径; h 为圆柱状模具高度) 中, 在 180 °C、21 MPa 增压养护釜中养护 48 h 后脱模, 分别做好标记。然后, 将水泥石试样转入高温高压养护釜内进行 90 d 的 CO₂ 腐蚀实验 (酸性环境是通过向养护釜内注入 CO₂ 气体来实现的, 实验条件参数根据渤海目标油田地层温度、压力和介质条件确定: 温度 180 °C、总压 40 MPa、CO₂ 分压 10 MPa)。

对腐蚀后水泥石进行抗压强度测定、热重分析及微观分析, 研究 WEP 对油井水泥石抗 CO₂ 腐蚀

性能的影响。

表 1 水泥浆组成
Table 1 Composition of cement slurry

配方	G 级水泥/g	硅粉/g	WEP/g	固化剂/g	分散剂/g	降失水剂/g	水/g
对比水泥石	400.0	160.0	0	0	2.0	4.0	176.0
WEP 水泥石	400.0	160.0	16.0	3.2	2.0	4.0	176.0

抗压强度测试: 将养护到一定龄期的水泥石脱模、两端打磨平整, 参照 GB/T 19139—2012《油井水泥试验方法》使用压力试验机测定水泥石的抗压强度。

热重分析: 将水泥石烘干、研磨成粉, 使用同步综合热分析仪分析其热失重情况。

水泥石微观形貌: 按照 GB/T 19139—2012《油井水泥试验方法》制备水泥石样品, 采用环境扫描电子显微镜表征样品的微观形貌。

水泥石水化产物微观结构分析: 将水泥石放入无水乙醇中静置 24 h 终止水化, 然后烘干 (110 °C、12 h)、研磨成粉, 采用 X 射线衍射仪分析水泥石水化产物微观结构。

2 结果与讨论

2.1 红外表征

对改性前后的环氧树脂进行红外光谱分析, 结果如图 1 所示。图 1 显示, 改性前的环氧树脂中的特征峰主要为 914 cm^{-1} 处环氧基 C—O 的特征吸收峰, 这个特征峰在改性后的 WEP 中仍然存在, 表明环氧基未被开环。改性后的环氧树脂在 3490 cm^{-1} 处出现强吸收峰, 对应二甲苯磺酸与环氧树脂中羟基伸缩振动吸收峰的叠加; 1190 cm^{-1} 出现明显的特

征峰,为磺酸基团中 S=O 的伸缩振动吸收峰;在 1040 cm⁻¹ 处为 S—O 的伸缩振动吸收峰。所以,苯乙烯磺酸钠被成功接枝到环氧树脂 E54 上。

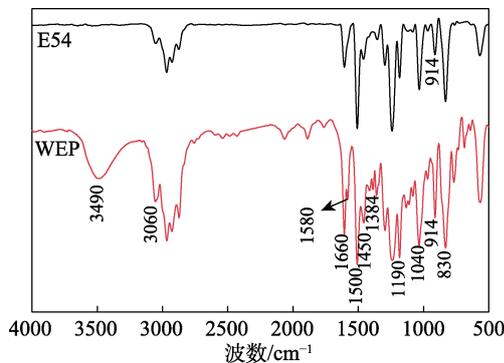


图 1 E54 和 WEP 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of E54 and WEP

2.2 氢谱表征

为了进一步探讨改性环氧树脂 WEP 的结构,对其进行核磁共振氢谱分析,并与环氧树脂 E54 的谱图^[11]进行对比,结果见图 2、3。

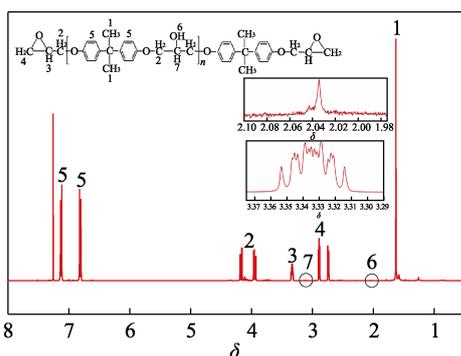


图 2 E54 的 ¹H NMR 谱图^[11]
Fig. 2 ¹H NMR spectrum of E54^[11]

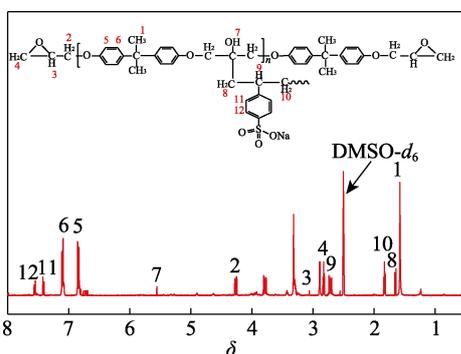


图 3 WEP 的 ¹H NMR 谱图
Fig. 3 ¹H NMR spectrum of WEP

从图 2 可以看出,环氧基上 H 的化学位移分别在 δ 2.7 和 δ 3.2 处;环氧树脂主链上苯环 H 的二重峰化学位移在 δ 6.8 和 δ 7.2 处。图 3 中,δ 1.6 处出现的特征峰归属于苯乙烯磺酸钠中 C—CH₂—C 的

质子峰,δ 7.4 和 δ 7.6 处对称的二重峰是接枝单体苯乙烯磺酸钠中苯环上的质子峰,对比环氧树脂主链上苯环的特征峰可知,由于—SO₃—的吸电子作用,化学位移增大。还可以观察到,图 2 中 δ 3.3 处存在五重特征峰,归属于环氧树脂主链上羟基碳上 H 的吸收峰,这个特征峰在 WEP 的谱图中消失,说明发生了接枝反应,合成的产物为目标产物 WEP。

2.3 乳液稳定性

为了考察树脂乳液的稳定性,将乳液在 6000 r/min 转速下离心分离 30 min,离心前后乳液状态如图 4 所示。结果显示,E54 配制的乳液经离心分离 30 min 后,出现了明显分层,树脂完全沉淀到底部,而 WEP 配制的乳液未见明显分层。根据 GB/T11175—2002《合成树脂乳液试验方法》标准,若乳液能在 6000 r/min 离心分离下稳定 30 min,即可判定为最高稳定级 6 级。可见,改性后的 WEP 乳液具有良好的稳定性。

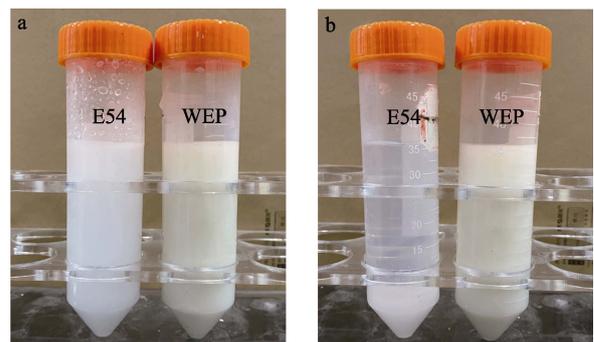


图 4 离心前 (a) 和离心后 (b) 树脂乳液的外观照片
Fig. 4 Pictures of resin emulsions before (a) and after (b) centrifugation

图 5 为荧光数码显微镜观察到的乳液情况。从图 5 可以看出,改性前的环氧树脂 E54 乳液呈絮团状,分散不均匀;而改性后的水性环氧树脂 WEP 乳液分散均匀,液滴较小,表明改性后的环氧树脂在水中具有更好的分散性。这是因为改性树脂中含有亲水性能强的磺酸基团,提高了树脂的自乳化能力。

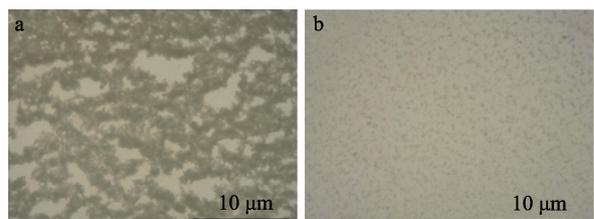


图 5 E54 (a) 和 WEP (b) 树脂乳液分布照片
Fig. 5 Photos of distribution of E54 (a) and WEP (b) resin emulsion

2.4 TG-DTG 分析

图 6 为 WEP 热重分析曲线。可以看出, WEP 树脂具有 3 个失重区域。第 1 个失重区是 55~260 °C, 失重不到 10%, 主要是样品中游离水的挥发所致。第 2 失重区为 260~390 °C, 是主要失重区, 失重率为 50.25%, 峰值温度为 295 °C, 主要是由于 WEP 树脂中官能团的热分解和树脂主链的断裂所致。第 3 个失重区为 390~900 °C, 即残留小分子的分解失重。尽管随着温度升高, WEP 质量呈总体下降趋势, 但 WEP 开始大量失重的区域是在第 2 失重区, 在温度不超过 260 °C 时, WEP 具有较好的稳定性。结合固井水泥石应用的井底温度条件, 大多数井底静止温度在 110~204 °C^[16]。因此, 本研究所制备的产品适用于井底高温条件, 具有较好的应用环境热稳定性。

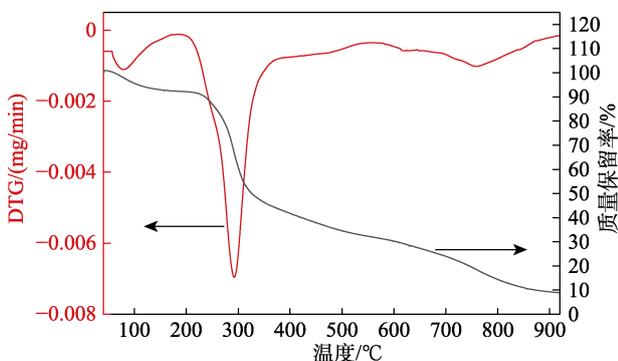


图 6 WEP 热重分析曲线
Fig. 6 Thermogravimetric analysis curves of WEP

2.5 水泥石防腐性能评价

图 7 显示了不同腐蚀时间水泥石的抗压强度变化。可以看出, 随腐蚀时间的延长, 对比水泥石和 WEP 水泥石抗压强度都降低。经过 90 d 腐蚀后, 对比水泥石抗压强度为 8.4 MPa, 比腐蚀前降低了 62.0%; 而 WEP 改性水泥石腐蚀后抗压强度仍高达 32.0 MPa, 比腐蚀前仅降低 14.7%。这说明 WEP 可以有效提高水泥石的抗 CO₂ 腐蚀性能。

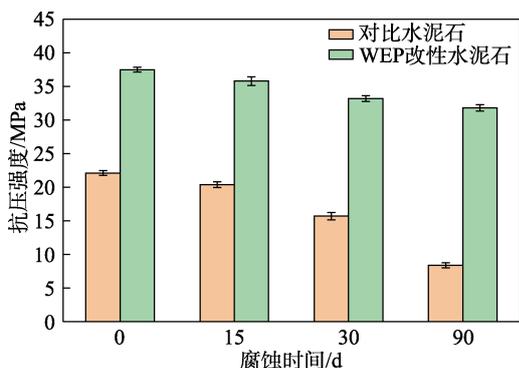


图 7 水泥石抗压强度的变化
Fig. 7 Variation of compressive strength of cement stone

此外, 腐蚀实验是在高温 (180 °C) 下进行, 一般来说, 温度越高、腐蚀时间越久, CO₂ 扩散速率越大, CO₂ 与水泥石中碱性成分的反应速率也会相应增加, 从而大幅降低水泥石抗压强度。YUAN 等^[17]将胶乳添加到水泥石中, 在 130 °C 下腐蚀 30 d 后, 添加胶乳的水泥石比腐蚀前抗压强度降低 31.52%。综上可知, WEP 树脂防腐效果优于胶乳, 且具有更好的高温防腐性能。

此外, 腐蚀后水泥石中 CaCO₃ 含量也可反映水泥石被腐蚀程度, CaCO₃ 含量越高, 说明腐蚀情况越重, 反之越轻。本研究采用热重分析法对腐蚀前后的水泥石进行分析, 间接反映水泥石中 CaCO₃ 含量, 结果如图 8 所示。

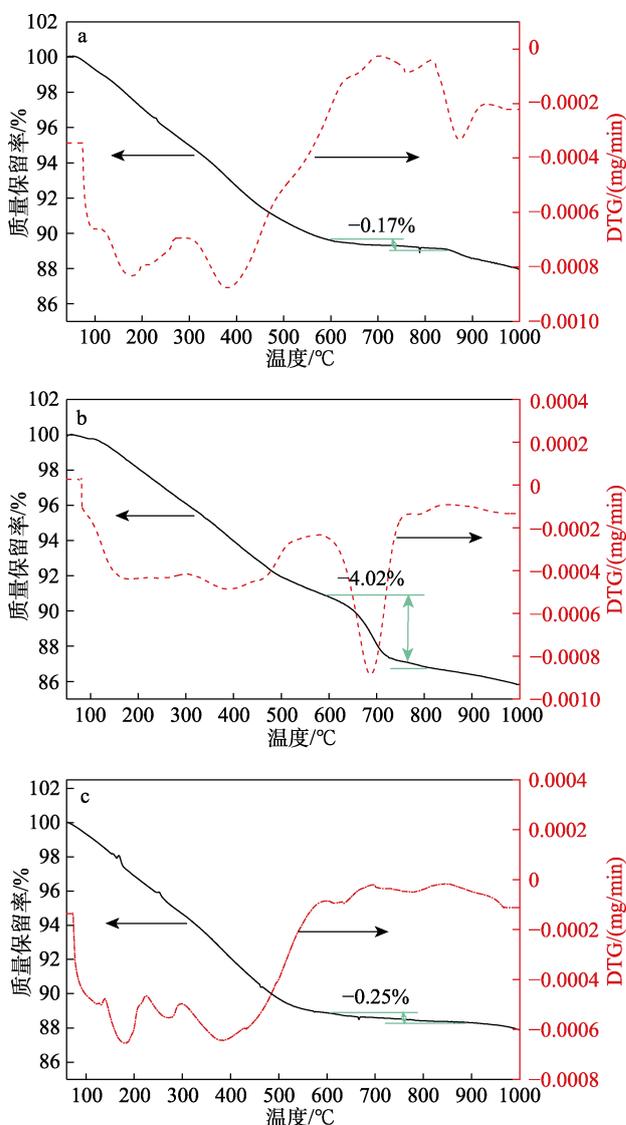


图 8 WEP 水泥石 (同龄期未腐蚀)(a)、对比水泥石 (腐蚀后)(b) 和 WEP 改性水泥石 (腐蚀后)(c) 的热重分析曲线

Fig. 8 Thermogravimetric analysis curves of WEP cement stone(uncorroded) (a), comparison of cement stone (after corrosion 90 d) (b) and WEP modified cement stone (after corrosion 90 d) (c)

当温度升到 100 °C 时, 由于水化硅酸钙和钙矾石等脱水, 以及水化产物的分解, 样品开始有热损失, 热重曲线开始下降^[18]。当温度升高到 600 °C 以后, CaCO₃ 开始分解。对比改性前后水泥石的热重分析曲线, 发现在经过 CO₂ 腐蚀 90 d 后, 对比水泥石内部 CaCO₃ 质量分数约为 4.02%, 而 WEP 改性后的水泥石质量分数仅为 0.25%, 与同龄期未腐蚀条件下的水泥石中 CaCO₃ 含量相近。

为了进一步考察腐蚀后水泥石水化产物的变化, 对腐蚀前后的水泥石进行了 XRD 分析, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 腐蚀前水泥石主要产物有水化硅酸钙凝胶 (C-S-H)、二氧化硅、硅酸三钙 (C₃S) 等, 经过 180 °C、90 d 的腐蚀后, 对比水泥石谱图中部分水化产物如 C₃S 的特征峰消失, 出现了大量 CaCO₃ 特征峰, 包括方解石和文石两种晶型; 而 WEP 改性的水泥石主要成分仍是 C-S-H 等水化产物。XRD 分析结果表明, WEP 改性的水泥石在实验条件下被 CO₂ 腐蚀的程度明显低于对比水泥石。

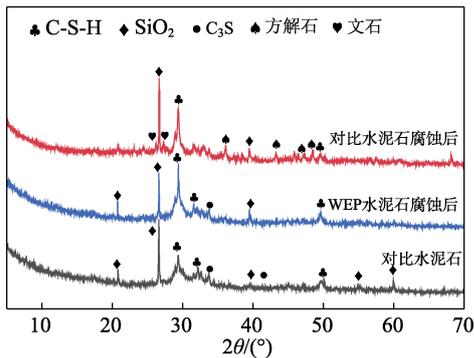


图 9 水泥石样品的 XRD 谱图
Fig. 9 XRD patterns of cement samples

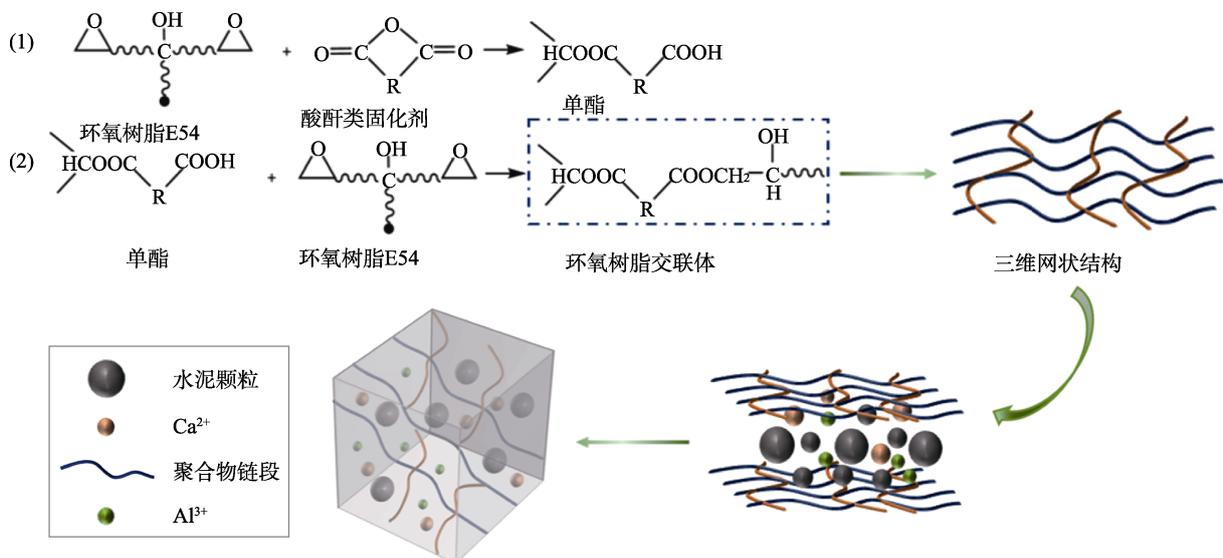


图 11 WEP 树脂在水泥石中的防腐作用机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of anticorrosion mechanism of WEP resin in cement stone

图 10 为经 CO₂ 腐蚀 90 d 后的水泥石剖面图。由图 10 可知, 从外到内可以清晰地观察到淋滤脱钙层、炭化致密层、氢氧化钙溶解层和未腐蚀区域。对氢氧化钙溶解层进行 SEM 分析可以看到, 对比水泥石水化产物被消耗而产生孔洞, 并且孔洞中有方解石存在, 整体结构疏松; 而 WEP 改性水泥石内部没有明显的腐蚀孔洞, 存在大量被聚合物膜包裹的针状水化硅酸钙和颗粒状二氧化硅, 整体结构致密。通过对比两种水泥石腐蚀后的微观结构, 进一步表明在酸性条件下, WEP 可以保证水泥石的完整性。

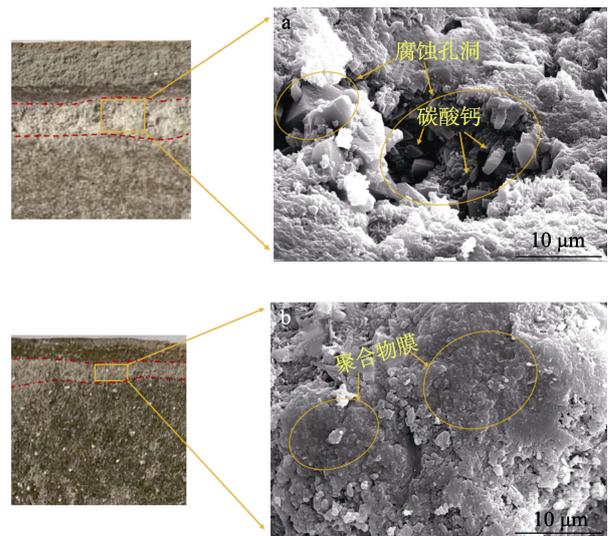


图 10 腐蚀后对比水泥石 (a) 和 WEP 改性水泥石 (b) 的微观结构

Fig. 10 Microstructure of contrast cement stone (a) and WEP modified cement stone (b) after corrosion

2.6 作用机理

结合以上宏观与微观分析, 提出了 WEP 树脂在水泥石中的防腐作用机理, 机理示意图见图 11。

在温度大于 100 °C 时, 环氧树脂开环与酸酐类固化剂形成单酯, 然后利用其羧基基团与环氧基加成交联, 形成三维网状结构并成膜^[19-20], 这些树脂膜本身具有较好的耐温、耐腐蚀性能; 同时树脂膜包裹水化产物或填充于水化产物之间, 提高了水泥石整体致密程度, 大幅降低了水化产物与 CO₂ 的接触, 从而减小了 CO₂ 对水泥石的侵蚀程度。此外, 侧链上的磺酸基团还与水泥石中的 Ca²⁺、Al³⁺ 存在螯合作用, 也在一定程度上降低了 CO₂ 的腐蚀速率。

3 结论

为提高固井水泥石高温下抗 CO₂ 腐蚀性能, 本文以苯乙烯磺酸钠、环氧树脂 E54 为原料进行水性环氧树脂 WEP 的制备与性能研究, 得到结论如下。

(1) FTIR、¹HNMR 结果表明, 成功制得目标产物 WEP。WEP 乳液具有良好的稳定性与分散性, 离心测试和数码显微镜观察结果表明, WEP 乳液在 6000 r/min 离心分离 30 min 不分层, 且乳液粒子分散均匀, 颗粒较小; 热重分析显示, WEP 的热分解峰值温度为 295 °C, 具有较好的应用环境热稳定性。

(2) WEP 可以有效提高水泥石抗 CO₂ 腐蚀性能, WEP 改性水泥石于温度 180 °C、总压 40 MPa、CO₂ 分压 10 MPa 条件下, 经过 90 d 腐蚀后, 其抗压强度衰退率仅为 14.7%; 而相同腐蚀条件下, 未加入 WEP 的水泥石抗压强度衰退率则高达 62.0%。同时, 热重分析和 XRD 谱图也表明, WEP 改性的水泥石腐蚀后内部 CaCO₃ 含量远低于对比水泥石。

(3) SEM 结果表明, WEP 固化形成三维网状结构并形成具有较好的耐温、耐腐蚀性能的树脂膜。膜物质提高了水泥石结构致密性的同时对水化产物进行了包裹隔离, 减少了 CO₂ 与水泥水化产物的接触, 从而提高了水泥石抗 CO₂ 腐蚀性能。

综上, WEP 能有效提高水泥石高温下抗 CO₂ 腐蚀性能, 可助力高 CO₂ 含量油气藏的开发。同时, 也为环氧树脂的应用开辟了新的方向。

参考文献:

- [1] ZHANG Y H, XU M B, SONG J J, *et al.* Study on the corrosion change law and prediction model of cement stone in oil wells with CO₂ corrosion in ultra-high-temperature acid gas wells[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 323: 125879.
- [2] ZHANG J, WANG C N, PENG Z G. Corrosion integrity of oil cement modified by environment responsive microspheres for CO₂ geologic sequestration wells[J]. *Cement Concrete Res*, 2021, 143: 106397.
- [3] PENG Z G, LYU F L, FENG Q, *et al.* Enhancing the CO₂-H₂S corrosion resistance of oil well cement with a modified epoxy resin [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 326: 126854.
- [4] ZUO T P (左天鹏), CHENG X W (程小伟), WU H (吴昊), *et al.* Preparation and performance evaluation of a kind of retarder used in long cementing interval[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 618-626.
- [5] BAI M, SUN J, SONG K, *et al.* Well completion and integrity evaluation for CO₂ injection wells[J]. *Energy Weekly News*, 2015, 45(C): 556-564.
- [6] YANG H, CHEN D J, ZHAO H. The corrosion resistant cement system for oil and gas wells[J]. *Advanced Materials*, 2011, 239(4): 1577-1581.
- [7] GUO J T (郭锦棠), WANG Z H (王泽辉), DU J B (杜江波), *et al.* Performance evaluation of oil well cement latexes prepared with two different functional monomers via emulsion[J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology)(天津大学学报: 自然科学与工程技术版)*, 2019, 52(8): 843-848.
- [8] DONG Z J, LI H B, DONG B Q, *et al.* Effects of metakaolin on the mechanical and anticorrosion properties of epoxy emulsion cement mortar[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 186: 105431.
- [9] LU Z C, KONG X M, ZHANG C Y, *et al.* Effect of polymer latexes with varied glass transition temperature on cement hydration[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(36): 45264.
- [10] ZHANG B J, ZOU C J, PENG Z G, *et al.* Study on the preparation and anti-CO₂ corrosion performance of soap-free latex for oil well cement[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(36): 23028.
- [11] PENG Z G, ZHOU Z Y, FENG Q, *et al.* Synthesis and performance application of self-crosslinking water-borne epoxy resin for cementing [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(45): 51351.
- [12] ZHANG G L, XIE Q Y, MA C F, *et al.* Permeable epoxy coating with reactive solvent for anticorrosion of concrete[J]. *Prog Org Coat*, 2018, 117: 29-34.
- [13] CESTARI A R, VIEIRA E F S, PINTO A A, *et al.* Synthesis and characterization of epoxy-modified cement slurries-kinetic data at hardened slurries/HCl interfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 327(2): 267-274.
- [14] ZHANG H D (张红丹). Corrosion resistance of water soluble resin cement paste system[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2016.
- [15] CHEN F D (陈发东), ZHENG B P (郑本培), LIU J (刘纪). Waterborne modification of epoxy resin E-44 grafted by AA/AMPS [J]. *Journal of Anhui Polytechnic University (安徽工程大学学报)*, 2013, 28(3): 12-26.
- [16] LIU C J (刘崇建). Theory and application of cement injection in oil and gas wells[M]. Beijing: Petroleum Industry Press (石油工业出版社), 2001.
- [17] YUAN B, WANG Y, YANG Y, *et al.* Wellbore sealing integrity of nanosilica-latex modified cement in natural gas reservoirs with high H₂S contents[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 192: 621-632.
- [18] PAVLÍK Z, TRNÍK A, KULOVANÁ T, *et al.* DSC and TG analysis of a blended binder based on waste ceramic powder and portland cement[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2016, 37(3): 32.
- [19] LI J Y (李菁熠). Study on the preparation and anticorrosive properties of emulsion-type epoxy resin curing agent[J]. *Thermoset Resins (热固性树脂)*, 2019, 34(4): 1-6.
- [20] CHEN P (陈平). Epoxy resin and its application[M]. Beijing: Beijing Industrial Press (北京工业出版社), 2011.