

Carbonation of Cement in CO₂ Flooding and Geologic Sequestration Well

BU Yu-huan, LIU Hua-jie, GUO Xin-yang

1.China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China

e-mail: buyuhuan@163.com,

Abstract: CO₂ storage during the CO₂-flooding process as one of the ways to reduce CO₂ emission has the unique advantages in technology, cost and security. The source of CO₂ need to be sealed is not only the associated gas which is present in Crude Oil and Natural Gas reservoir but also the CO₂ flooding and CO₂ geologic sequestration. In wet conditions, high concentrations of CO₂ will attack Portland cement seriously, make cement sheath lose the long-term sealing performance, lead to CO₂ leaking, and then cause the CO₂ sequestration failure. Thus, improving the CO₂-resistant function of cement in the well of CO₂ flooding and geologic sequestration is urgently in need. Undoubtedly, this will bring the cementing operations new challenges. In order to promote the research development of CO₂-corrosion resistant cement slurry system, and ensure the smooth implementation of CO₂ flooding and geologic sequestration, the various influence factors of CO₂ corrosion were analysed, the current research situation of the CO₂-resistant cement was surveyed, and the development direction was proposed for future study of the CO₂-corrosion resistant cement slurry system.

Key words: CO₂ flooding and geologic sequestration; cement; carbonation; influence factor; corrosion-resistant system

CO₂ 驱油及地质埋存井固井水泥碳化腐蚀

步玉环, 柳华杰, 郭辛阳

中国石油大学(华东), 山东东营, 中国, 257061

E-mail: buyuhuan@163.com

【摘要】 CO₂ 地质埋存与驱油相结合作为减少 CO₂ 排放的一种方式, 具有独特的技术、成本和安全优势。需要封存的 CO₂ 的来源除了原油和天然气的伴生气, 还包括 CO₂ 驱油及地质埋存注入的 CO₂。在含水或潮湿的条件下, 高浓度的 CO₂ 会对常规固井水泥石产生严重腐蚀, 不能满足长期封固要求, 引发 CO₂ 泄露事故, 使 CO₂ 埋存失败。提高 CO₂ 驱油及地质埋存井固井水泥浆长期耐 CO₂ 腐蚀性能成为迫切需求, 这无疑给油气井固井作业提出了新的挑战。为促进耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系的研究与发展, 以保证 CO₂ 地质埋存与驱油相结合的顺利实施, 本文总结了在 CO₂ 驱油及地质埋存条件下, 影响 CO₂ 腐蚀固井水泥的各种因素, 调研分析了目前耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系的研究现状, 提出了能够长期耐 CO₂ 腐蚀的水泥浆体系的发展方向。

【关键词】 CO₂ 驱油及地质埋存; 固井水泥; 碳化腐蚀; 影响因素; 耐腐蚀体系

1 引言

在油藏开采过程中, 采用 CO₂ 驱替提高原油采收率并实施 CO₂ 的最终埋存是目前节能减排最具有吸引力的地质埋存方法^[1], 不但 CO₂ 需求量大、具有符合埋存要求的地质构造、埋存安全, 而且可以增加油气

产量, 具有一定的经济回报, 可以补偿 CO₂ 分离、运输和注入的费用。但是, CO₂ 地质埋存与驱油相结合会大幅度提高油气层中 CO₂ 的含量。在湿环境下, 高浓度 CO₂ 会对常规波特兰基固井水泥石产生严重的腐蚀^[2,3]。研究人员^[4-8]已通过室内实验证实了波特兰水泥在富含 CO₂ 的潮湿环境中具有热力学不稳定性, 从动力学角度而言, 其腐蚀过程也是高效的。腐蚀主要表现为水泥石碱性降低, 渗透率增加, 抗压强度减小,

中央高校基本科研业务费专项资金资助: 09CX04006A;

国家支撑计划课题: 2008BAB37B03

水泥石内部存在明显的腐蚀前缘线（在某些腐蚀层中存在裂缝），并且在一些水泥试样表面发生剥落现象。CO₂的腐蚀使得固井水泥石不能长期有效的封闭固井环空，因而不能满足 CO₂地质埋存要求（CO₂泄漏量每 100 年不得超过 1%^[7]）。如何防止 CO₂驱油及地质埋存井中 CO₂腐蚀固井水泥石，是亟待解决的关键问题之一。

CO₂对固井水泥的腐蚀很早之前就受到业内人士的关注。过去的研究主要集中在作为原油和天然气伴生气的 CO₂对油气固井水泥的腐蚀，针对地层中较低浓度的 CO₂，提出了相应的解决方法，减缓了腐蚀速度，在油气井生命周期内（一般为 20 年）保证井身结构的完整性。但是面对长期封固高浓度 CO₂的要求，之前提出的防腐措施就会失去效果。

鉴于在 CO₂驱油及地质埋存条件下，研究 CO₂对固井水泥的腐蚀，对今后更经济、更有效的埋存 CO₂具有重要意义，本文根据文献资料分析在 CO₂驱油及地质埋存井中，CO₂腐蚀固井水泥的影响因素，并且总结分析了目前耐 CO₂腐蚀的固井水泥浆体系，在此基础上提出能够实现长期封存 CO₂以满足 CO₂驱油及地质埋存要求的耐腐蚀固井水泥浆体系研究的发展方向。

2 CO₂驱油及地质埋存条件下，CO₂腐蚀固井水泥的影响因素

2.1 环境温度的影响

CO₂驱油及地质埋存相结合，是以油气藏作为CO₂的埋存场所。在油气藏条件下，CO₂驱油及地质埋存井井底温度变化范围大，从几十度可以到几百度。温度除了影响碳化腐蚀速度和CO₂在水中的溶解度之外，最重要的是还影响CO₂腐蚀波特兰基固井水泥的机理。国内外学者研究成果共同表明，温度范围不同，波特兰水泥的水化产物就不同，其与CO₂反应的机理也不同^[9-13]。

(1) 中低温 (<110℃) 条件下，水泥石被腐蚀过程受CO₂扩散控制。水泥的主要水化产物是氢氧化钙 Ca(OH)₂，水化硅酸钙 (CSH) 和钙矾石 (AFt) 等，其中氢氧化钙Ca(OH)₂和水化硅酸钙 (CSH) 与CO₂发生化学反应生成CaCO₃和无定性SiO₂。在CO₂充足的条件下，CaCO₃会与CO₂进一步反应生成Ca(HCO₃)₂。Ca(HCO₃)₂易溶于水，在流动状态下能将水泥石中的Ca²⁺带走，形成所谓的淋滤作用^[14,15]，使水泥石渗透率增加、强度下降。

(2) 高温 (>110℃) 条件下，为了防止水泥石强度衰退，一般都向水泥中加入活性SiO₂^[16]。加入活性SiO₂的水泥主要的水化产物是雪硅钙石 (C₅S₆H₅)、硬硅钙石 (C₆S₆H) 及少量的Ca(OH)₂，雪硅钙石和硬硅钙石与CO₂反应生成渗透率大的产物，并破坏水泥石整体网架结构^[17]，增加水泥石的渗透率，降低水泥石的强度。姚晓^[18]曾研究了250℃高温时CO₂对油井水泥石的腐蚀，指出当温度高于250℃时加入石英砂的水泥石中已经不存在氢氧化钙，此时，雪硅钙石的稳定性起着十分重要的作用。

2.2 CO₂浓度（分压）的影响

在 CO₂驱油及地质埋存井下，CO₂浓度是不同于其它油气井的最显著的影响因素之一。高浓度 CO₂的影响主要包括如下两个方面。

(1) 高浓度 CO₂使腐蚀介质的腐蚀能力增强。在低浓度 CO₂环境中，由于缺乏 CO₂的及时补充，水泥石碳化生成的致密 CaCO₃层将阻止腐蚀进一步进行。但是在高浓度 CO₂环境中，水中溶解的 CO₂增多，使腐蚀介质的 PH 降低，腐蚀性能增加，水泥石碳化生成的致密 CaCO₃层将逐渐转化为易溶于水的 Ca(HCO₃)₂，失去防腐性能。

(2) 高浓度 CO₂使腐蚀介质的腐蚀速度增加。Barbara^[19]在研究加入 F 级粉煤灰的 H 级油井水泥的抗腐蚀性能时提出，F 级粉煤灰可以改善水泥的耐酸性，但前提是养护足够长的时间，使其充分反应。如果地层中存在高浓度的 CO₂，在粉煤灰发挥作用前就会对水泥浆造成严重的腐蚀破坏。从孙富全^[20]的实验结果中可以看出，没有经过预先养护就直接与高浓度 CO₂接触的水泥浆（火山灰/H 级水泥=50/50）并没有表现出很好的防腐性能，由于腐蚀速度快，7 天后水泥石的抗压强度明显下降。

2.3 CO₂物理状态的影响

CO₂的物理状态是影响水泥石碳化程度的主要因素之一^[21]。CO₂的超临界条件是 31.6℃、7.3MPa，在井下由于高温高压、地层出水的原因，腐蚀介质会以两种物理状态存在：湿的超临界 CO₂以及 CO₂溶解在地层水中形成饱和溶液，存在形式如图 1 所示。CO₂的物理状态不同，对水泥石的腐蚀机理也不同^[22]。

(1) 湿的超临界 CO₂的腐蚀过程类似于大气中的 CO₂腐蚀水泥石的过程，是普通的碳化作用。在湿的超临界 CO₂中的水泥石，腐蚀区域内有一条明显的

腐蚀前缘线，水泥石表面呈现灰色、表面粗糙（如图2的试样上半部分所示），由于不存在连续的水相，不能为 Ca^{+} 扩散出水泥石提供载体，也不能为 CaCO_3 的沉淀和晶体长大提供条件，所以 CaCO_3 在整个腐蚀区域内均匀分散，没有形成富集层，使水泥石被腐蚀速度受 CO_2 的扩散速率控制。应用费克第二扩散法则，在 CO_2 浓度始终不变的条件下，用式（1）可以对水泥石的碳化腐蚀深度做出很好的预测。

$$L = \alpha t^{0.5} \quad (1)$$

其中，L 表示碳化深度；t 表示和腐蚀介质的接触时间； α 表示离子扩散系数，与水泥石的孔隙度、渗透率和化学组成有关。

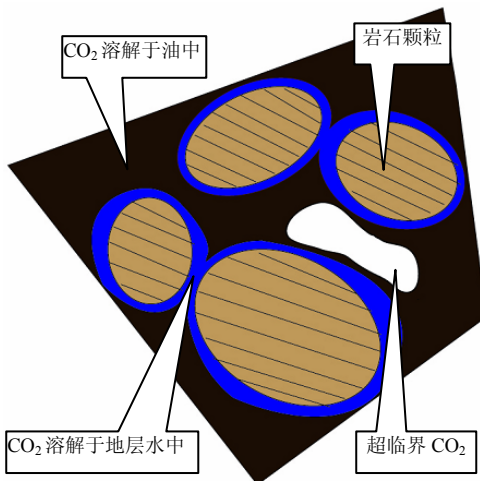


Figure 1. The physical state of CO_2 during the flooding process
图 1. 驱替过程中, CO_2 存在的物理状态



Figure 2. The cement exposed to CO_2 ^[22] (the upper part of the cement exposed to supercritical CO_2 appears gray in color, the lower part of the cement exposed to CO_2 -saturated brine appears orange in color)

图 2. 处于 CO_2 环境中的水泥石^[22] (上部是在湿的超临界 CO_2 中的腐蚀, 显灰色, 下部是在 CO_2 溶液中的腐蚀, 显橘红色)

(2) 在饱和 CO_2 溶液中，由于 H^+ 的存在，发生的是典型的酸腐蚀，反应过程类似于盐酸、醋酸等与水泥石的反应。在 CO_2 溶液中的水泥石，腐蚀区域有明显的分层，水泥石表面呈现橘红色（如图 2 的试样下半部分所示），表面光滑且质软，水泥石内存在紧密的 CaCO_3 富集层。饱和 CO_2 溶液的初始腐蚀速度很快，但是由于 CaCO_3 富集层的阻挡作用，一段时间后腐蚀速度将明显下降。在 CO_2 浓度始终不变的条件下，用式（2）可以较准确的预测碳化深度。

$$L = \frac{1}{b} \ln t + \frac{1}{b} \ln \left(\frac{a}{b} \right) \quad (2)$$

式中，L 表示碳化深度；t 表示和腐蚀介质的接触时间；a、b 是实验常数。

2.4 腐蚀介质动态与静态的影响

流动的腐蚀介质与水泥石表面之间存在较高速度的相对运动，会加快腐蚀介质中离子的扩散，并且由于高能环境，水泥石内不容易形成致密的 CaCO_3 耐腐蚀层，所以动态腐蚀速度比静态腐蚀快。通常地层中作为伴生气的 CO_2 对水泥石的腐蚀只有在炮眼周围存在动态腐蚀，影响范围较小^[23]。但是在 CO_2 驱油及地质埋存井中，注入 CO_2 的过程中腐蚀流体的流动非常剧烈，并且进行 CO_2 驱油时，地层中的 CO_2 也在不断运移。

2.5 工程因素的影响

国外学者 Barlet-Gouedard^[24]曾提出：要确保 CO_2 地质埋存井长期的封固，必须考虑两个因素，一是， CO_2 注入时引起的井内温度和压力波动，对水泥环造成应力破坏；二是， CO_2 对水泥石的腐蚀。现场研究发现， CO_2 很少会垂直于水泥环进行腐蚀，而是会沿着水泥环中的缺陷或微环隙运动，然后呈放射状扩散进入水泥石^[25]。在水泥环不发生破坏的前提下，防腐措施才能真正发挥作用。如果水泥环发生应力破坏，会在固井界面处产生微环隙和微裂缝，增大腐蚀流体与水泥石的接触面积，加速腐蚀。

3 耐 CO_2 腐蚀固井水泥浆体系研究现状

目前，耐 CO_2 腐蚀固井水泥浆体系的开发主要分为两个方向：一是基于波特兰基水泥；二是基于非波特兰基水泥。基于两个方向开发的水泥浆体系的耐 CO_2 腐蚀机理也不相同。

3.1 波特兰基耐 CO_2 腐蚀水泥浆体系

波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系是国内外最早研究的耐腐蚀水泥浆体系，目前已经比较成熟。主要是以波特兰水泥为基本胶凝材料，通过向水泥中添加特定外加剂或外掺料来改变水泥石的物理性质和部分化学组成，降低 CO₂ 对水泥石的腐蚀速率，提高水泥石的耐 CO₂ 腐蚀能力。与常规波特兰固井水泥体系相比，波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系在一定程度上提高了水泥石的耐 CO₂ 腐蚀性能。采用的主要方法为：

(1) 降低水泥石的渗透率。这是耐 CO₂ 腐蚀最有效的方法之一，而且很容易实现^[26]。降低水泥石渗透率除了使用分散剂降低水灰比外，还可以在水泥中加入硅灰、超细矿渣微粉、超细粉煤灰、胶乳。硅灰等细小颗粒具有大的比表面积，吸水性强，能减少水泥石中可蒸发的水分^[27]；加入胶乳的水泥具有用水量小、致密性好、防气窜等优点^[28,29]。并且根据架桥理论和颗粒级配理论，这些细小的颗粒可以堵塞水泥石中的孔隙，降低水泥石的渗透率^[26,30,31]。

(2) 降低水泥石的 Ca/Si 比和碱度。在水泥中加入硅灰、粉煤灰等含有活性 SiO₂ 的物质可以与水泥石中的 Ca(OH)₂ 反应形成次生化硅酸钙，消耗水泥石中的主要被腐蚀源，增加其耐腐蚀性能^[19]。

(3) 加速形成 CaCO₃ 耐腐蚀层。在水泥中加入空心微元，此空心微元可以为 CaCO₃ 沉淀及晶体长大提供低能量空间，加速形成致密 CaCO₃ 层；并且 CaCO₃ 晶体在空心微元中生长可以减缓水泥石的内应力，使水泥石的机械性能稳定^[32]。

(4) 在水泥石中形成耐腐蚀组分。在水泥中加入少量膨润土或矾土，引入铝原子，与水泥的水化产物发生反应，形成耐腐蚀的铝酸盐矿物，可以增加水泥石的耐腐蚀性能^[33]。

耐腐蚀的波特兰基水泥浆体系虽然经过了改善，由于波特兰水泥与 CO₂ 的反应是一个自发的过程^[34]，耐腐蚀的波特兰基水泥浆体系在 CO₂ 环境中仍然是热力学不稳定体系，并不能满足长期封存 CO₂ 的要求。而且采用的方法都存在局限性：(a) 降低水灰比可以有效增加水泥石的耐腐蚀性能，但是水泥浆的密度过高，并不适用所有地层^[35]；(b) 加入活性 SiO₂ 与 Ca(OH)₂ 反应形成次生化硅酸钙，可以短期抵抗 CO₂ 腐蚀，但是在高温条件下并不能起到有效的防腐，而且 SiO₂ 加量过多，防腐性能降低^[26]，并且 Ca(OH)₂ 的存在是水化硅酸钙凝胶稳定存在的基本条件，如果 Ca(OH)₂ 含量过少，最终会破坏水泥石的整体结构^[36]；

(c) 加入胶乳的水泥石存在破裂、表面散裂及溶剂渗

滤等现象，会导致水泥石渗透率增加^[20]；(d) 含有铝酸钙的水泥石也只能抵抗低浓度的 CO₂ 腐蚀^[32]。

3.2 非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系

国外在上世纪末开始研究非波特兰基固井水泥浆体系，最早起步的是哈里伯顿公司^[26]。非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系摒弃了常规波特兰水泥，通过选择非波特兰基胶凝材料，配套相应的外加剂和外掺料体系开发形成，其水化产物本身具有优良的耐 CO₂ 腐蚀性能，因此水泥石的整体耐 CO₂ 腐蚀性能大大提高。但是非波特兰基水泥的原料来源不充足，分布不广泛，不像波特兰基水泥那样容易生产。而且一些非波特兰基水泥，如铝酸钙水泥、土聚水泥（碱激活水泥）、氧化镁水泥等，固井时需要特殊的工艺，并且与波特兰基水泥不配伍，因此固井前必须做好准备工作，以避免交叉污染^[37]。

近几年国外石油公司又推出了新型的非波特兰水泥浆体系，主要有哈里伯顿公司的高铝磷酸盐水泥浆体系和斯伦贝谢公司的 EverCRETE 水泥浆体系。

(1) 哈里伯顿公司的高铝磷酸盐耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系(CaP)主要由高铝水泥、可溶性磷酸盐、粉煤灰、水及相关添加剂组成，其密度可根据现场需要通过充气的方式进行调节。该水泥浆体系经过实验室测试能够耐 60-371℃ 的温度范围，且用常规的固井设备可进行作业。在相同的测试条件下，当 G 级、H 级、加乳胶的波特兰水泥腐蚀重量损失达到 50% 时，高铝磷酸盐水泥的性质只受轻微影响，甚至表现出性能提高。且具有可应用于油田的五个特点，凝固时间可控、低密度、韧性、与套管胶结面的耐久性、花费低^[38]。但是高铝磷酸盐耐 CO₂ 腐蚀水泥体系中含有高铝水泥，随着时间增长，高铝水泥的水化产物会发生晶型转变，导致水泥石长期强度下降，尤其是湿热环境下，水泥石长期强度下降更为严重，甚至可能引起水泥石结构破坏，不能满足长期封存 CO₂ 的要求。

(2) 斯伦贝谢公司的 EverCRETE 水泥浆体系组分现在还处于保密阶段。该水泥体系无论是在湿的超临界 CO₂ 中还是在饱和 CO₂ 的水中抗 CO₂ 腐蚀性能优良，能实现长期层间封隔。密度可调范围为 1.497g/cm³-1.917g/cm³。与波特兰水泥 100% 配伍，可根据需要的耐 CO₂ 性能的不同与常规波特兰水泥一起混合使用，并且可用常规的固井设备进行作业。但其应用温度范围（40℃-110℃）较小，考虑到油气藏开采（许多井的井底静止温度大于 110℃）和 CO₂ 地质

埋存的双重要求, 限制了其应用的范围^[39]。

4 耐CO₂ 腐蚀水泥及水泥浆体系的发展趋势

4.1 耐CO₂ 腐蚀水泥浆体系发展的认识

提高固井水泥的耐 CO₂ 腐蚀性能是目前的迫切需求, 是 CO₂ 驱替技术和 CO₂ 地质埋存技术成功结合的关键。通过对目前耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系研究现状分析, 可以得出两点认识: 一是, 波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系的研究只是从动力学角度入手提高水泥石的耐腐蚀性能, 并没有解决热力学不稳定问题, 短期可以应对 CO₂ 腐蚀问题, 但不能满足长期封存 CO₂ 的要求; 二是, 目前对非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系的研究工作主要是注重现场应用, 水化机理和耐腐蚀机理的研究很少, 致使国外开发的产品都存在着一些对现场适应性的缺点, 而且价格昂贵, 难以在 CO₂ 驱替技术及地质埋存井中推广应用。

4.2 耐CO₂ 腐蚀水泥浆体系的发展方向

根据目前耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系研究中存在的问题, 考虑到 CO₂ 驱油及地质埋存的复杂条件及非波特兰基水泥在富含 CO₂ 的环境中优越的热力学稳定性, 本课题组认为耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系的发展方向在于:

(1) 新型非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥体系的发展。针对不同的非波特兰基胶凝材料, 根据反应物及反应产物, 以热力学原理为基础, 分析在富含 CO₂ 的环境中的非波特兰基胶凝材料水化产物的稳定性, 同时结合固井工程的特点, 选择合适的外掺料, 从而开发形成适合固井作业用的新型非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥体系, 并揭示新型非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥体系水化机理和耐 CO₂ 腐蚀机理。

(2) 配套新型非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥体系的外加剂。目前, 非波特兰基水泥主要应用于建筑行业, 具有强度发展快、流变性差等缺点, 并不能满足固井作业要求。开发出配套外加剂体系, 用以改善非波特兰基水泥浆体性能, 使水泥浆满足固井施工指标。

(3) 新型非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系的发展。井下条件越复杂, 对水泥石性能要求也就越苛刻。结合不同井的要求, 开发出适合 CO₂ 驱油及地质埋存的固井水泥浆体系。

(4) 固井工艺的研究。针对新型非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系, 研究相配套的固井工艺, 形成完整的固井工艺技术。

5 结论

通过对国内外大量文献的调研分析, 取得以下认识:

(1) 在 CO₂ 驱油过程中, 将 CO₂ 埋入油层, 不仅可以提高原油采收率, 而且对于实现节能减排目标具有重要的意义。但是在高浓度 CO₂ 环境中, 水泥石容易被腐蚀, 会导致 CO₂ 沿固井环空泄露。

(2) 在 CO₂ 驱油及地质埋存条件下, 环境温度变化范围大、地层中 CO₂ 浓度高、腐蚀介质存在两种物理状态、存在动态腐蚀、工程因素复杂, 这些因素都会加剧 CO₂ 对固井水泥石的腐蚀。

(3) 由于在富含 CO₂ 环境中具有热力学不稳定性的缺点, 波特兰基耐腐蚀固井水泥浆体系并不能长期封存高浓度 CO₂。

(4) 在现有的非波特兰基水泥的基础上, 结合 CO₂ 驱油及地质埋存的复杂条件, 研究新型非波特兰基耐 CO₂ 腐蚀胶凝材料, 同时辅以外掺料和外加剂, 开发出适合 CO₂ 驱油及地质埋存的固井水泥浆体系, 并研究与之相配套的固井工艺是耐 CO₂ 腐蚀水泥浆体系的发展方向。

致谢

感谢为本文完成做出贡献的每位课题组成员。感谢中国石油大学(华东)购买了如此丰富的中英文期刊资源, 为我们做大量文献调研提供了平台。

References (参考文献)

- [1] Ronald W. Klusman. Evaluation of leakage potential from a carbon dioxide EOR/sequestration project[J]. Energy Conversion and Management, 2003:1921-1940.
- [2] Zhou Shiming, Wang Lizhi, Yang Guangguo, et al. Researches of CO₂ Corrosion to Cement Stone at High Temperature[J]. PETROLEUM DRILLING TECHNIQUES, 2008, 36(6), P9-13 (Ch).
周仕明, 王立志, 杨广国, 等. 高温环境下 CO₂ 腐蚀水泥石规律的实验研究[J]. 石油钻探技术, 2008, 36(6), P9-13.
- [3] Barlet-gouedard V, Rimmele G. Mitigation Strategies for the Risk of CO₂ Migration Through Wellbores[R]. SPE 98924, 2006.
- [4] Andac M, Glasser F P. Long-term leaching mechanism of Portland cement-stabilized municipal solid waste fly ash in carbonated water[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8):179-186.
- [5] Duguid A, Radonjic M, Bruant R, et al. Degradation of well cements exposed to carbonated brine. Proceedings of the 4th annual conference on carbon capture and sequestration[C]. Monitor and exchange publications and forum, Washington D.C, 2005.
- [6] Duguid A, Radonjic M, Scherer G W. The effect of carbonated brine on the interface between well cement and geologic formations under diffusion-controlled conditions[C]. The 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway, 2006.

- [7] Barbara G. Kutchko, Brian R, et al. Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (13): 4787-4792.
- [8] Rimmele G, Barlet-Gouedard V, Porcherie O, et al. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008: 1038-1048.
- [9] Onan D D. Effects of Supercritical Carbon Dioxide on Well Cements[R]. SPE 12593, 1984:161~167.
- [10] Milestone N B, Sugama T, Kukacka L E. Carbonation of geothermal grouts-part 1: CO₂ attack at 150°C [J].*Cement and Concrete Research*, 1986, 16(5):941-950.
- [11] Bruckdorfer R A. Carbon dioxide corrosion in oilwell cements[R]. SPE 15176, 1986:531~535.
- [12] HUANG Bo Zong, LIN En Ping, Lv Guang Ming, et al. RESEARCHES ON CORROSION OF CEMENT SHEATH OF OIL/GAS WELL CASINGS[J]. *Oilfield Chemistry*, 1999, 16(4), P377-383 (Ch).
黄柏宗, 林恩平, 吕光明, 等. 固井水泥环柱的腐蚀研究[J]. *油田化学*, 1999, 16(4), P377-383.
- [13] Krilov Z, Loncaric B, INA-Naftaplin, et al. Investigation of a Long-Term Cement Deterioration Under a High-Temperature, Sour Gas Downhole Environment[R]. SPE 58771, 2000.
- [14] ZHANG Jingfu, XU Ming, ZHU Jianjun, et al. CORROSION OF OILWELL CEMENT BY CARBON DIOXIDE[J]. *JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY*, 2007, 35(12), P1651-1656 (Ch).
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), P1651-1656.
- [15] Andrew Duguid . An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine[J]. *Energy Procedia*, 2009:3181~3188.
- [16] Shen J C, Pye D S. Effects Of CO₂ Attack on Cement in High-Temperature Applications[C]. SPE 18618, 1989:19~28.
- [17] ZHANG Jingfu, WANG Yu, XU Ming, et al. EFFECT OF CARBON DIOXIDE CORROSION ON COMPRESSIVE STRENGTH OF OILWELL CEMENT[J]. *JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY*, 2009, 37(4), P642-647 (Ch).
张景富, 王宇, 徐明, 等. 二氧化碳腐蚀对油井水泥石抗压强度的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(4), P642-647.
- [18] Yao Xiao. Carbon dioxide corrosion in oilwell cement and its prevention measures[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 1998, 15(1), P8-11 (Ch).
姚晓. 二氧化碳对油井水泥石的腐蚀及防护措施[J]. *钻井液与完井液*, 1998, 15(1), P8-11.
- [19] Barbara G. Kutchko, Brian R. Strazisar, et al. CO₂ Reaction with Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions: Effect of Flyash Admixtures. *Environ. Sci. Technol.*, 2009: 3947-3952.
- [20] Sun Fuquan, Hou Wei, Jin Jianzhou. The Corrosion Effect on Cement By CO₂[J]. *PETROCHEMICAL INOUSTRY APPLICATION*, 2007, 36(2), P42-44 (Ch).
孙富全, 侯薇, 靳建州. CO₂对固井水泥石的腐蚀[J]. *石油化工应用*, 2007, 26(1), P35-39.
- [21] Jacquemet N, Pironon J. Mineralogical Changes of a Well Cement in Various H₂S-CO₂(-brine) Fluids at High Pressure and Temperature[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008: 282-288.
- [22] Barbara G. Kutchko, Brian R. Strazisar, et al. Rate of CO₂ Attack on Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Condition[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008: 6237-6242.
- [23] Barlet-Gouédard V, Ramakrishnan T S, Bennaceur k, et al. Mitigation Strategies for CO₂ Migration Through Wellbores[R]. The 4th annual conference on carbon capture and sequestration, 2005.
- [24] Barlet-Gouedard V, Rimmele G, Porcherie O, et al. A solution against well cement degradation under CO₂ geological Storage environment[J]. *International journal of greenhouse gas control*, 2009:206~216.
- [25] Wigand M, Carey J W, Schutta H. Geochemical effects of CO₂ sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers. *Applied Geochemistry* , 2008, 23 (9) : 2735-2745.
- [26] Benge G. Improving wellbore seal integrity in CO₂ injection wells[J]. *Energy Procedia*, 2009: 3523-3529.
- [27] Mueller D T, Dillenbeck III R L. The Versatility of Silica Fume as an Oilwell Cement Admixture[R]. SPE 21688, 1991.
- [28] Mou Chunguo, Yang Yuanguang, Shi Taihe, et al. Carbonized Corrosion Factors of Cement Stone and Anti-Corrosion Methods[J]. *PETROLEUM DRILLING TECHNIQUES*, 2008, 36(2), P42-44 (Ch).
牟春国, 杨远光, 施太和, 等. 水泥石碳化腐蚀影响因素及抗腐蚀方法研究[J]. *石油钻探技术*, 2008, 36(2), P42-44.
- [29] Xiong Shengchun, He Ying, Xu Yiji, et al. INFLUENCE OF STYRENE BUTADIENE LATEX ON CEMENT SLURRY PERFORMANCE[J]. *Journal of Southwest Petroleum University(Science & Technology Edition)*, 2008, 30(2), P116-118(Ch).
熊生春, 何英, 徐依吉, 等. 丁苯胶乳对固井水泥石性能的影响[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2008, 30(2), P116-118.
- [30] Vagelis G, Papadakis. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000: 291-299.
- [31] LeRoy-Delage S, Baumgarte C, Thicerlin M, et al. New Cement Systems for Durable Zonal Isolation[R]. SPE 59132, 2000.
- [32] James S, Drochon B, Barlet-Gouedard V, et al. Cement Composition for Carbon Dioxide Supercritical Environment [P]. IP8 Class: AE21B3313FI, USPC Class: 166277, 2009. 1. 26.
- [33] Milestone N B. Carbonation of geothermal grouts-Part III: CO₂ attack on grouts containing bentonite[J]. *Cement and Concrete Research*, 1987, 17(2): 295-306.
- [34] YAO Xiao, TANG Mingshu. CARBONATION OF OILWELL CEMENT SHEATH: A THERMODYNAMICAL STUDY[J]. *Oilfield Chemistry*, 1999, 16(1), P10-13 (Ch).
姚晓, 唐明述. 油井水泥石 CO₂ 腐蚀的热力学条件[J]. *油田化学*, 1999, 16(1), P10-13.
- [35] Strazisar B, Kutchko B, Huerta N. Chemical Reactions of Wellbore Cement Under CO₂ Storage Conditions: Effects of Cement Additives[J]. *Energy Procedia* , 2009: 3603-3607.
- [36] Bensted J, Barns P. Structure and Performance of Cement[M]. LIAO Xin translation. Bei Jing: Chemical Industry Press, 2008, P226-227 (Ch).
J. 本斯迪德, P. 巴恩斯. 水泥的结构和性能[M]. 廖欣译. 北京: 化学工业出版社, 2008, P226-227.
- [37] Benge G. Cement Designs for High-Rate Acid Gas Injection Wells[R]. IPTC 10608, 2005.
- [38] Berard B, CalEnergy, Hernández R, et al. Foamed Calcium Aluminate Phosphate Cement Enables Drilling and Cementation of California Geothermal Wells[R]. SPE 120845, 2009.
- [39] Schlumberger. EverCRETE: CO₂-Resistant Cement System for long-term zonal isolation. www.slb.com/evercrete, 2008.