

# 气田采出水回注环境风险控制措施探讨\*

王毅霖<sup>1,2</sup> 罗臻<sup>1,2</sup> 史小利<sup>3</sup> 张晓飞<sup>1,2</sup> 李婷<sup>1,2</sup>

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;  
3. 生态环境部对外合作与交流中心)

**摘 要** 气田采出水的水量少、含盐量高,回注通常是更适合的环境处置方案。回注的主要环境风险是井筒内腐蚀造成泄漏后的土壤、地下水污染。文章在分析气田采出水水量、水质和污染特征的基础上,综述了回注处置井的目标构造选择方法,提出地下水污染最关键控制参数是注水静水压力低于“可利用地下水”的低水位(高度)以保证下方注入水不会上侵,回注处置目的层必须位于可能的饮用水源之下并有可靠的隔离层;提出井筒必须具有连续完整性,以保持注水构造与可能饮用水源的隔离;同时提出相应的检测/运行管理需求和控制措施,即可采用模型预测、检测、试验等方法分析采出水的腐蚀、结垢特性,通过投加适当的缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等措施控制井筒腐蚀/结垢,为气田采出水回注环境风险控制提供参考。

**关键词** 气田采出水; 回注处置; 井筒腐蚀; 泄漏; 结垢; 地下水污染

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.02.002

文章编号:1005-3158(2021)02-0007-04

## Discussion on Environmental Risk and Control Measures for Re-injection of Produced Water in Gas Field

Wang Yilin<sup>1,2</sup> Luo Zhen<sup>1,2</sup> Shi Xiaoli<sup>3</sup> Zhang Xiaofei<sup>1,2</sup> Li Ting<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control; 2. CNPC Research Institute of Safety & Environment Technology;  
3. Foreign Economic Cooperation Centre, Ministry of Environmental Protection of China)

**ABSTRACT** The produced water from gas field has low water content and high salt content. Therefore, re-injection is usually a more appropriate environmental disposal program. The major environmental risk associated with the re-injection is the pollution of the soil and groundwater resulted from the leakage caused by the corrosion damage inside the wellbore. Based on the analysis of produced water volume, water quality and pollution characteristics in the gas field, this article summarized the target structure selection methods of reinjection disposal wells, and proposed that the most critical control parameter of groundwater pollution was to ensure the static pressure of the re-injection water less than the water level (height) of the “available groundwater”, so that the injected water will not invade upward to cause groundwater pollution. The target layer for re-injection must be located below the potential drinking water source and have a reliable isolation layer. The continuous structure integrity of the wellbore must be maintained to isolate the injected water and possible drinking water sources. Meantime, the corresponding testing/operation management requirements and control measures were proposed. Model prediction, detection, testing, and other methods can be used to analyze the corrosion and scaling characteristics of produced water and add appropriate corrosion inhibitors, scale inhibitors, Fungicides and other measures to control wellbore corrosion/scaling, providing a reference for environmental risk control of gas field produced water re-injection.

**KEY WORDS** gas field produced water; reinjection disposal; wellbore corrosion; leakage; scaling; groundwater pollution

\* 基金项目:页岩气开发废弃物处理与利用关键技术研究与应用(2016E-1202)。

王毅霖, 2010年毕业于内蒙古大学生态学专业, 硕士, 高级工程师, 现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事污水高效处理与回用研究工作。通信地址:北京市昌平区黄河北街1号院1号楼, 102206。E-mail: wangyilin@cnpc.com.cn。

## 0 引言

与可回用于有效注水/注汽的油田采出水不同,气田采出水必须在地面处理后再利用或达标排放,或回注到地下处置。气田采出水的水量少、含盐量高,回注通常是更合适的处置方案。在分析气田采出水水量、水质和污染特征的基础上,文章综述了回注处置井的目标构造选择方法、保证井筒完整性的建井标准,避免井筒腐蚀泄漏、结垢降低注水容量和提供注水压力的水质稳定方法,并提出相应的检测/运行管理需求,为气田采出水回注环境风险控制提供参考。

## 1 环境风险

### 1.1 水量水质

天然气储藏孔隙率低,原岩的含水量低。据统计,美国 15 个油油气田水/油、水/气平均体积比分别为  $5.3 \times 10^{-3}$ ,  $1.02 \times 10^{-3}$ <sup>[1]</sup>。天然气田采用  $35.86 \text{ m}^3/\text{MMSm}^3$  估算采出水量,其中游离水量  $25 \text{ m}^3/\text{MMSm}^3$ ,其余为饱和天然气中的水含量;某页岩气田试采初期 2~3 个月平均单井产液量在  $20 \sim 30 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

气田采出水的水质主要与成岩地质条件、地质年代相关。美国西部州常规盆地常规井气田采出水的 TDS 浓度可接近  $40\,000 \text{ mg/L}$ ,主要阳离子包括钠、钙、镁和钾,主要阴离子包括重碳酸盐、氯化物和硫酸

盐;也含抑制水合物、水蒸汽、矿物沉淀、化学腐蚀、细菌腐蚀的多种化学药剂。镭 226 和镭 228 以  $\text{Ra}^{2+}$  的形式存在,浓度为  $0 \sim 1\,000 \text{ pCi/g}$ ,可通过共沉淀形成钡垢中的  $\text{NORM}(\text{Ba}^{2+} + \text{Ra}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4)$ 。估算美国放射性水平大于  $2\,000 \text{ pCi/g}$  的采出水垢量为  $15\,000 \sim 50\,000 \text{ t/a}$ <sup>[2]</sup>。气田采出水的低分子量芳烃含量高,如苯、甲苯浓度可达  $10 \text{ mg/L}$  以上,高于油田采出水,最多可高出 10 倍以上<sup>[3]</sup>。

川渝地区常规气田采出水含盐量超过  $80\,000 \text{ mg/L}$ ,主要为氯化物,硫化物和硫酸盐含量大致为  $100 \text{ mg/L}$  量级,总固体悬浮物(SS)、挥发性固体悬浮物(VSS)含量为  $2.5 \sim 4 \text{ mg/L}$ ,石油类低至  $1 \text{ mg/L}$ 。钡、锰含量接近  $1 \text{ mg/L}$ ,其余重金属为  $0.01 \text{ mg/L}$  的量级或更低,汞的含量为  $0.000\,1 \text{ mg/L}$  的水平。苏里格(致密气)和胡尖山气田采出水悬浮物、硫酸盐、钡、钙、镁的含量更高(钙  $1\,000 \text{ mg/L}$  量级,其余均为  $100 \text{ mg/L}$  量级)。四川盆地的构造水源于不同阶段的蒸发海水的遗存,震旦纪和寒武纪构造的构造水( $\text{Cl}^-$  高达  $48\,000 \text{ mg/L}$ )的  $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$  高达  $3.5 \times 10^{-3}$  (摩尔比),反映了海水蒸发高达 18 倍。相比之下,二叠纪和三叠纪构造的构造水氯含量的范围( $14\,000 \sim 141\,000 \text{ mg/L}$ )大得多, $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$  比高达  $6 \times 10^{-3}$ ,表明原始海水的蒸发程度更高,高达 30 倍<sup>[4]</sup>。详细数据见表 1。

表 1 某天然气采出水水质<sup>[5]</sup>

项目	最小值	最大值	项目	最小值	最大值	项目	最小值	最大值
pH 值 <sup>a</sup>	4.4	7.0	镭 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	0.015	钾 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	149	3 870
pH 值 <sup>b</sup>	3.1	6.47	镭 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.02	1.21	银 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	0.047	7
电导率 <sup>a</sup> /(μS·cm <sup>-1</sup> )	4 200	180 000	钙 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	25 000	钠 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	520	45 000
电导率 <sup>b</sup> /(μS·cm <sup>-1</sup> )	136 000	586 000	钙 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	9 400	51 300	钠 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	37 500	120 000
碱度 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	0	285	氯化物 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	1 400	190 000	锶 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	—	6 200
TDS <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	2 600	310 000	氯化物 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	81 500	167 448	硫化物 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.1	47
TDS <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	139 000	360 000	铬 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	0.03	硫化物 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	19
TSS <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	14	800	铜 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	0.02	锡 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	1.1
TSS <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	8	5 484	铜 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.02	5	锌 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	0.022
BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	75	2 870	铁 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	1 100	锌 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.02	5
COD <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	2 600	120 000	铁 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	39	680	TOC <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	67	38 000
铝 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	0.4	铅 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.2	10.2	表面活性剂 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	0.08	1 200
铝 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.50	83	锂 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	18.6	235	苯 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	1.8	6.9
砷 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	0.004	1	锰 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	0.9	4 300	苯 <sup>c</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.010	10.3
砷 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.005	151	锰 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	1 300	3 900	甲苯 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	0.857	3.37
钡 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	26	镁 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	0.045	6.5	甲苯 <sup>c</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.010	18
钡 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	9.65	1 740	镁 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	3.59	63	含油量 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	6	60
溴 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	56	镍 <sup>a</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	ND	0.02	含油量 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	2.3	38.8
溴 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	150	1 149	镍 <sup>b</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.08	9.2			

注:表中 a、b、c 代表不同区域水样。

## 1.2 污染路径

采出水的环境问题主要是土壤、地下水、地表水污染及相应生态系统的恶化。钠会与钙、镁、钾产生离子竞争,导致植物中所需离子不均衡,高浓度的钠会损害土壤结构并抑制水的渗入。地下离子交换会改变浅层、深层地下水水质。一些采出水的微量元素,包括硼、锂、氟和镭的浓度较高,很多微量元素具有植物毒性,即使在冲洗出盐水之后,也会吸附在土壤中<sup>[2]</sup>,气田采出水的盐(氯离子)含量高,且含有源于储藏、地面环境的硫化氢、溶解氧、硫酸盐还原菌、好氧菌等,具备电化学腐蚀、化学腐蚀、生物腐蚀的基本条件,条件适宜时,会加重并加速腐蚀程度<sup>[6-7]</sup>。例如,西部某油田2014年的套损总井数达2 012口,其中回注水井达到了265口。

## 2 控制措施

### 2.1 目标构造

回注需要选择适当的地质构造和封闭的盐水含水层,避开地震活动频繁或靠近地质断层的地区<sup>[8]</sup>。通常情况下目标层应为平伏层,区域内均具有水平构造水流的页岩屏障,坡度低,如果没有任何影响地下水质的风险,适用的地质条件范围更大。采出水注入预测模拟应包括流量(储藏)模拟和注入井裂缝和裂缝传播,可确定回注水的归宿,能实现通过综合认识,以环境保护的方式管理注水过程;还包括模拟预测注水运行时间,评价注水井关断后的径向压力场。模拟研究也要考虑预测和对研究的地下水平区域认识的不确定性。

美国对“地下饮用水源(USDW)”定义是:作为可由人类消耗或含足够的水量可为公共水系统供水,且总溶解固体低于10 000 mg/L的含水层或其他组成部分。注入井分为五类,其中II类为“与油气生产相关的注入”,包括采出水、钻井废物、废修井液、集输管线清管液体。回注要求套管、井管或封隔器没有任何泄漏;且没有任何明显液体通过注入井井筒附近的垂直通道迁移到USDW。地下水和饮用水管理机构采用1 gal/min(约4.3 m<sup>3</sup>/d)作为确定含水层产水显著的阈值<sup>[9]</sup>。美国有大约144 000口回注处置井,其中盐水回注处置井占有II类井约20%,在用于处置与油气生产相关的液体时,会按照与USDW隔离的、不含烃的构造或非生产/枯竭构造的且具有足够的孔隙率、渗透性的特性进行井的选择。

我国国家能源局2016年发布的行业标准SY/T 6596—2016《气田水注入技术要求》中要求,回注井位

置选择以现有井优先,回注构造由隔离充分和稳定分布的盖层覆盖,回注构造具有足够的容量空间,回注构造应没有任何露头或长距离露头。除了没有明确定义“含水层外”,与上述美国的相关要求基本相同。

### 2.2 建井标准

井的完整性狭义定义是:为避免流体迁移并保护自然水体,是“采用技术、运行和组织的方案,减少一口井整个生命周期构造流体的非受控排放”。安全回注井要求至少3层钢套管保护含水层,即表层套管、技术套管和注水套管。表层套管至少位于最深USDW之下50 ft(约15.24 m),技术套管和注水套管要达到注水位置。任何注入前都需要进行初始机械完整性试验。最大允许注入压力需要压力试验。内部完整性试验方法可采用标准环空试压(SAPT)、标准环空监测试验(SAMT)、放射性示踪迹调查(RTS)、水—盐水界面试验(W-BIT)、压力试验、环空水试验(WIAT)等。外部完整性试验方法包括温度录井、放射性示踪迹调查、固井记录。表层套管之外和PWR井每两个套管之间的环形空间水泥应回到地表,环形空间水泥的底应低于最低饮用水构造15~35 m。固井水泥的选择应耐受最大注水压力,并考虑地质构造和注入流体对水泥的腐蚀。行业标准SY/T 6596—2016《气田水注入技术要求》中要求套管能够承受设计注入压力,表层、技术和生产套管固井水泥应返至地面,注入层以上生产套管应有可有效封堵注入层流体连续厚度大于25 m的优质固井井段。

### 2.3 水质稳定

就地下水污染角度而言,最关键的控制参数是注水压力、注水井静水压力、水头不超过“可利用地下水”的低水位(高度),下方的注入水不会上侵,上方的地下水可能下泄。虽然可以采用常规采出水处理方法包括混凝沉淀、过滤等,去除特定污染物,但回注水处理后应保持水质稳定,主要是防止井筒腐蚀造成泄漏,或者是结垢造成注水量下降或压力升高。

目前一些环境保护主管部门、研究机构通常要求将回注水质处理至特定水质标准,增加处理成本但回注风险控制效果未有明显提升,且相关行业、企业标准要求并不严,如Q/SY 0100—2016《气田水回注技术规范》中气田水回注推荐水质主要控制指标为:pH值6~9,溶解氧≤0.5 mg/L,石油类≤100 mg/L,悬浮物固体含量≤200 mg/L,铁细菌(IB)≤106个/mL,硫酸盐还原菌(SRB)≤25个/mL。

目前除了必要的惰性气体密闭隔氧、pH值调整

等措施,国内、外均普遍通过投加适当的缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等措施控制井筒腐蚀/结垢,保证处理后的回注水水质稳定。药剂多数是由专业供应商提供的商品药剂,一般不提供化学组成。乙醛灭菌效果非常好,但半衰期长,细菌会逐渐耐受初始的致死剂量。次氯酸盐的成本效率高,投资和运行成本低,由于半衰期短,环境、健康和安全风险非常低,但混合不当时游离氯可达 10 mg/L,腐蚀性非常强<sup>[7]</sup>。在过去 10 a 中,四钛(羟甲基)硫酸磷(THP)已经成为油气行业使用最广泛的杀菌剂,可有效消除硫化铁。二氧化氯是一种强力的选择性杀菌剂,可以被氯气和次氯酸盐氧化的各种有机物则不可被其氧化,所需药剂量少,反应性较弱(除了细菌)。投加铬酸钠、铬酸锌和亚硝酸钠可快速去除 H<sub>2</sub>S。强腐蚀环境可投加缓蚀剂<sup>[8]</sup>。

回注水与地层水不相溶时,会产生结垢,造成回注井堵塞。不同的废水混合,溶解性离子反应会形成非溶解性产物,造成井筒附近渗透性降低。常用的阻垢剂包括聚磷酸盐、磷酸酯、聚丙烯酸和其他含羧酸的聚合物,对硫酸钙、碳酸钙和硫酸钡有效,对酸性条件和温度变化敏感,高温和酸性条件下水解,使用温度低于 150°F(65.6°C)。绿色阻垢剂有羧甲基菊粉(CMI)和聚天冬(PASP),ACCENT™可示踪(Traceable)聚合物阻垢剂,可以分散不溶解颗粒、阻止晶体生长和聚结。

#### 2.4 检测/运行

根据泄漏、腐蚀、结垢的控制要求,选择适用的检测项目、分析方法及模拟计算。腐蚀刮片可用来量化回注系统运行的腐蚀速率,也可定性观察腐蚀类型。光学检查也可确定腐蚀类型。X 射线衍射可分析确定形成的腐蚀产物。化学方法要通过分解垢样品,用标准滴定或沉淀的方法进行分析。井的泄漏检测可采用:初始压力试验后,监测环空压力,同时保持环空正压;采用液体或气体试压;适于泄漏检测的放射性示踪剂试验;或获批准的其他试验。

混合相溶性评价采用溶解度计算或实验方法。目前已有化学模型可根据详细的流体条件,预测结垢的性质和范围,模型采用热力学原理和地质化学数据库预测相平衡,需要输入基本数据,如元素浓度分析、温度、压力和气相组成。这些程序用来预测扰动的影响,如不相溶水体混合的结果或可能导致的温度、压力发生变化。只有少量的计算机程序专门用来模拟油田高含盐水化学性质,也可用来模拟孔隙构造中的化学迁移。

### 3 结论与建议

气田采出水回注的主要环境风险是井筒内腐蚀

造成泄漏后的土壤、地下水污染,最关键的控制参数是注水压力/注水井静水压力低于“可利用地下水”的低水位(高度),保证下方的注入水不会上侵。在保证目标层选择、井筒完整性符合标准的前提下,水质稳定可控制腐蚀、结垢造成的注水量泄漏或压力升高,利用模型预测、检测、分析等方法可观察和分析泄漏趋势,将环境风险控制到可接受的水平。

#### 参考文献

- [1] Argonne National Laboratory. CLARK CE, VEIL JA. Produced water volumes and management practices in the United States. ANL/EVS/R-09/1[R]. U. S. Department of Energy. 2009:28.
- [2] SOMNATH BASU. A review of the Chemical Characteristics of Frac/Flowback/Produced Water: report of AAEE/NJWEA Industrial Waste Preconference Workshop[R]. 2011:10-11.
- [3] Argonne National Laboratory. VEIL JA, PUDER MG, ELCOCK D, et al. Produced Water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane. W-31-109-Eng-38[R]. 2004:87.
- [4] NI YUNYAN, ZOU CAINENG, CUI HUIYING, et al. Origin of flowback and produced waters from Sichuan Basin, China[J]. Environmental science & technology, 2018, 52(24):14519-14527.
- [5] AHMADUN FAKHRU' I-RAZI, ALIREZA PENDASH-TEH, LUAMSN CHUAH ABDULLAH, et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 170(2):530-551.
- [6] REZAEI A, NEJAD AM, MANSOURI H. Scaling and Corrosion in oil production-how do they relate to each other? [J]. International journal of engineering and applied sciences, 2017, 4(6):40-43.
- [7] TISCHLER A, WOODWORTH TR, BURTON SD, et al. Controlling bacteria in recycled production water for completion and workover operations[J]. SPE production & operations, 2009, 25(2):232-240.
- [8] XU PEI, CATH TY, ROBERTSON AP, et al. Critical review of desalination concentrate management, treatment and beneficial use[J]. Environmental engineering science, 2013, 30(8):502-514.
- [9] United States Environmental Protection Agency. Technical program overview: Underground injection control regulations. EPA 816-R-02-025[S/OL]. July 2001. <http://www.epa.gov/uic/underground-injection-control-regulations>.

(收稿日期 2020-06-01)

(编辑 刘晓辉)