DOI: 10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2016.04.010

# 纤维素酶对油田回注水系统的阻垢研究

王 怡，陈龙飞，王若卿，蒋 欣
（西安建筑科学大学 环境与市政工程学院，陕西 西安 710055）

**摘要**：本文采用人工配制的油田回注水，模拟研究纤维素酶添加后对管材结垢的影响。试验采用四个平行反应器，对比研究了纤维素酶浓度对模拟油田回注水中 $Ca^{2+}$ 浓度和总碱度的影响，同时采用 X 射线衍射仪分析了纤维素酶浓度对模拟回注水系统结垢产物的影响，此外还采用扫描电镜观察了不同纤维素酶浓度下，模拟油田回注水系统结垢产物的晶形差异，并初步探讨了纤维素酶对回注水系统阻垢的可能机理。结果表明：当纤维素酶的质量比浓度为 0～1.05%时，纤维素酶对铸铁试样片的阻垢随着酶浓度的提高而增强；在 0.349%(w/w)的酶浓度条件下，结垢产物为 $CaCO_3$，随着酶浓度的继续升高，晶体态结垢产物未能检出。扫描电镜结果表明：酶添加在一定程度上会引起结垢产物的晶格畸变，这可能是纤维素酶对模拟回注水系统阻垢的机理之一。

**关键词**：纤维素酶；油田回注水；结垢性；阻垢
**中图分类号**：X703 **文献标志码**：A **文章编号**：1006-4710(2016)04-0432-05

## Effect of cellulase addition on scale inhibiting in the system of re-injection water

WANG Yi, CHEN Longfei, WANG Ruoqing, JIANG Xin
(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract**: The effect of cellulase addition on the scale inhibiting in the simulating re-injection water system is studied by using four parallel reactors. The concentration variation of calcium ion and total alkalinity is measured during the process of the experiment, where the different quantities of cellulase are added in the reactors. X-ray diffractometer is used to analyze scaling products crystal and scanning electron microscopy is adopted to observe the scaling morphology with the different concentrations of cellulase addition in the simulating re-injection water system. Based on the above, the paper proposes the possible mechanism of scale inhibiting in the re-injection water system by adding cellulase. Results show that the scale inhibition becomes stronger with the different weight to weight ratio concentration of cellulase added in the simulating re-injection water system, ranging from 0 to 1.05%. Meanwhile the main scaling product is calcium carbonate while the cellulase weight to weight ratio concentration in the simulating re-injection water system is 0.349%. However, the crystal form of scaling product disappears when the cellulase concentrations continue to rise in the simulating re-injection water system. The study also indicates that cellulase addition may lead to lattice distortion, a possible mechanism of scale inhibiting in the re-injection water.

**Key words**: cellulase; re-injection water; scaling; scale inhibiting

油田回注水系统容易结垢的原因，主要在于回注水中微生物浓度大且硬度和碱度高[1]。而阻垢问题一直是油田回注水系统研究热点的原因则在于结垢会造成管道及设备堵塞，使管道或设备的通水能力减少，从而使回注水输送能耗增加[2-4]。近年来出现的大量阻垢剂中，无毒、不破坏生态环境、可完全被降解为对环境无害终产物的环境友好型阻垢剂备受青睐，成为该领域研究的热点[5-6]。本试验通过添加环境友好型阻垢剂纤维素酶到人工配制的油田回注水中，考察其对回注水系统的阻垢效果，在此基础上探讨纤维素酶添加浓度对回注水系统的结垢影响及纤维素酶在回注水系统中阻垢的可能机理。

**收稿日期**：2015-10-20
**基金项目**：国家自然科学基金青年基金资助项目(51108368)；榆林市科技计划资助项目。
**作者简介**：王怡，女，教授，博士，研究方向为环境工程中的有害生物膜控制。E-mail: wangyi1003@sina.com

## 1 材料与方法

### 1.1 回注水的水质

研究采用人工配制的油田回注水进行所有试验，其中的污染物浓度根据实际调研的 6 个不同油田回注水水质分析结果确定，具体浓度如表 1 所示。其中异氧菌总数单位为 CFU/mL，pH 值无量纲，其他水质指标单位均为 mg/L。

表 1 模拟油田回注水水质

Tab. 1 Water quality of simulating oilfield re-injection water

| 项目 | pH | 异养菌总数 | COD | $NH_3$-N | $Mg^{2+}$ | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Ca^{2+}$ | $HCO_3^-$ | $CO_3^{2-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 数值 | 8 | $10^6$ | 1500 | 100 | 300 | 10000 | 500 | 500 | 1000 | 100 |

### 1.2 试验装置及运行条件

研究采用 4 个玻璃反应器进行平行试验，如图 1 所示，对比不同浓度纤维素酶添加对模拟油田回注水系统结垢的影响。该反应器为可以安装铸铁试样片、可控制样片表面剪切力的一种完全混合反应器。反应器为内径 10cm、高 20cm 的圆柱体，总有效容积 1.2 L。反应器盖子设有 8 个圆孔用于安装 8 个支架，每个支架上安装 2 个可拆卸的铸铁试样片作为油田回注水结垢受试对象。此外，该反应器中心设有由磁力搅拌子驱动的搅拌浆板，以控制样片表面剪切力。

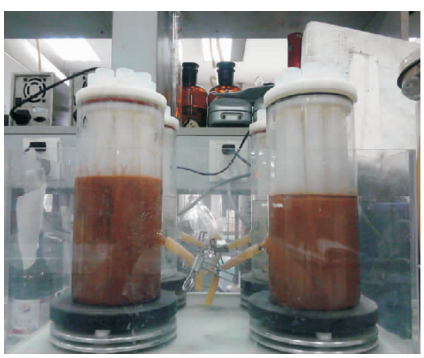


图 1 反应器运行照片

Fig. 1 Operation of simulating re-injection water system

试验中分别向四个反应器加入模拟油田回注水 700 mL（水质如表 1 所示），其中 3 个还添加一定量的纤维素酶，且其质量比浓度分别为 0.349%、0.697%和 1.05%，另外一个反应器用作控制，不添加纤维素酶。随后，室温条件下以 100r/min 转速运行 4 个反应器。试验进行期间每 10 天对水样进行采集和测定，反应器共运行 40 天。

### 1.3 采样与分析

水样的主要测定项目及方法如表 2 所示。实验进行到 40d 时，采集铸铁试样片并使其在氮气条件下自然晾干。干燥后的铸铁片通过刀片刮取结垢产物，然后通过 Ultima IV 型 X 射线衍射仪进行锈垢产物的晶体形态分析。

此外，研究还通过静态烧杯试验探讨回注水中纤维素酶的浓度对结垢产物形态的影响。具体操作如下：分别向 4 个烧杯中各加入 500 mL 模拟油田回注水（水质如表 1 所示，但不含 $Mg^{2+}$），其中 3 个依次添加纤维素酶并使其质量比浓度分别为 0.349%、0.697%和 1.05%，另外一个不添加纤维素酶的反应器作为控制。待纤维素酶与模拟油田回注水完全混合后，室温下采用一定 NaOH 溶液将 4 个烧杯中的水样均调至 pH= 9.5（超过临界点 pH 值）。当烧杯出现沉淀物后过滤水样，析出在滤纸上的沉淀物在 105℃条件下烘干，然后在 Jsm-6510 LV 扫描电镜下观察沉淀物的微观形态。

表 2 水质指标测定方法

Tab. 2 Analytical method for simulating re-injection water

| 分析项目 | pH | $Cl^-$ | 总碱度 | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | 总 Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 分析方法 | 玻璃电极法 | 硝酸银滴定法 | 酸碱指示剂滴定法 | 火焰原子吸收法 | EDTA 滴定法 | 铬酸钡光度法 | 邻菲啰啉分光光度法 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 对模拟油田回注水结垢性的预测

Davis-Stiff 饱和指数法和 Ryznar 稳定指数法是碳酸钙结垢趋势预测的两种主要方法[7]。前者为一般经验公式，简单方便，因此应用较多，其缺点是只考虑了热力学条件；后者对于高矿化度、高 pH 值水质较为适用，但只考虑了碳酸钙一种物质的溶解平衡[8]。冯国强等[9]基于 Ryznar 指数，综合考虑热力学、动力学和矿化度等因素，并结合实际情况，建立了预测油田废水碳酸钙结垢趋势模型，较为准确地预测了中原油田注水管道碳酸钙结垢趋势。

本试验的模拟油田回注水中,各离子浓度均较大,水质略偏碱性,因此研究中拟将 Ryznar 稳定指数法与碳酸钙结垢的动力学、热力学等因素相结合,预测其结垢性。在 Ryznar 稳定指数法中,有:

$$K_{SAI}=2K_{pHs}-K_{pH} \quad (1)$$

式中,$K_{SAI}$是稳定指数 SAI 的值;$K_{pH}$是系统中实际的 pH 值;$K_{pHs}$是系统中碳酸钙达到饱和时的 pH 值,$K_{pHs}$值的计算如式(2)所示。

$$K_{pHs}=K+K_{pCa^{2+}}+K_{pAlK} \quad (2)$$

式中,$K_{pCa^{2+}}$是 $Ca^{2+}$ 浓度的负对数,mol/L;$K$ 为修正系数;$K_{pAlK}$是总碱度的负对数,mol/L;$K$ 及 $K_{pAlK}$的计算分别如式(3)和式(4)所示。

$$K=K_{pK2}-K_{pKsp} \quad (3)$$

$$K_{pAlK}=-\lg\{K_{[HCO_3^-]}+2K_{[CO_3^{2-}]}\} \quad (4)$$

式中,$K_{pK2}$为 $HCO_3^-$ 电离常数的负对数;$K_{pKsp}$为 $CaCO_3$ 溶度积的负对数;$K_{[HCO_3^-]}$、$K_{[CO_3^{2-}]}$分别是 $HCO_3^-$、$CO_3^{2-}$ 的摩尔浓度,mol/L。

根据式(1)~(4)及具体的水质参数,可以计算获得 $K_{SAI}$。一般来说,当 $K_{SAI}\geqslant 6$ 时,表明水样并无结垢趋势;当 $K_{SAI}<6$ 时,表明水样有结垢趋势;当 $K_{SAI}<5$ 时,表明水样结垢趋势较强。

本试验研究中,根据表 1 所示的水质,结合式(1)~(4)可以计算获得模拟油田回注水的 $K_{SAI}$,该模拟油田回注水的 $K_{SAI}$为 4.856,即 $K_{SAI}<5$,表明该模拟油田回注水具有较强的结垢趋势。

## 2.2 纤维素酶浓度对模拟油田回注水系统的结垢影响

### 2.2.1 液相中成垢离子浓度变化

一般情况下,当回注水系统发生碳酸钙结垢时,液相中的 $Ca^{2+}$、$HCO_3^-$、$CO_3^{2-}$ 浓度会降低。图 2 为本试验运行过程中各反应器内液相中成垢离子浓度的变化。

从图 2(a)可以看出,随反应器运行时间的延续,$Ca^{2+}$ 浓度在反应器中均呈减小趋势。与控制反应器相比,添加纤维素酶的反应器中 $Ca^{2+}$ 浓度降低得更小一些,表明纤维素酶的添加对模拟油田回注水的结垢有一定的抑制作用。然而,$Ca^{2+}$ 浓度的变化在 3 个加酶反应器中也不尽相同:$Ca^{2+}$ 浓度变化趋势在纤维素酶浓度为 0.349%时与控制反应器较为接近;当纤维素酶浓度增加至 0.697%及 1.05%时,在相同运行时间内,虽然 $Ca^{2+}$ 浓度均有所减小,但减小程度远低于纤维素酶浓度为 0.349%时的减少量;纤维素酶浓度为 0.349%时,$Ca^{2+}$ 平均减小速率仅为 2.25mg/L·d,远小于控制反应器的 $Ca^{2+}$ 平均减小速率 10 mg/L·d。

从图 2(b)可以看出,在整个运行过程中,模拟油田回注水的总碱度随时间递减。经过 40d 的运行,控制反应器的总碱度从 905 mg/L 减少为 241mg/L,这与 $Ca^{2+}$ 浓度变化非常类似,而添加纤维素酶的反应器中,总碱度变化曲线随酶浓度不同而不同,酶浓度越大,总碱度在液相中越大。

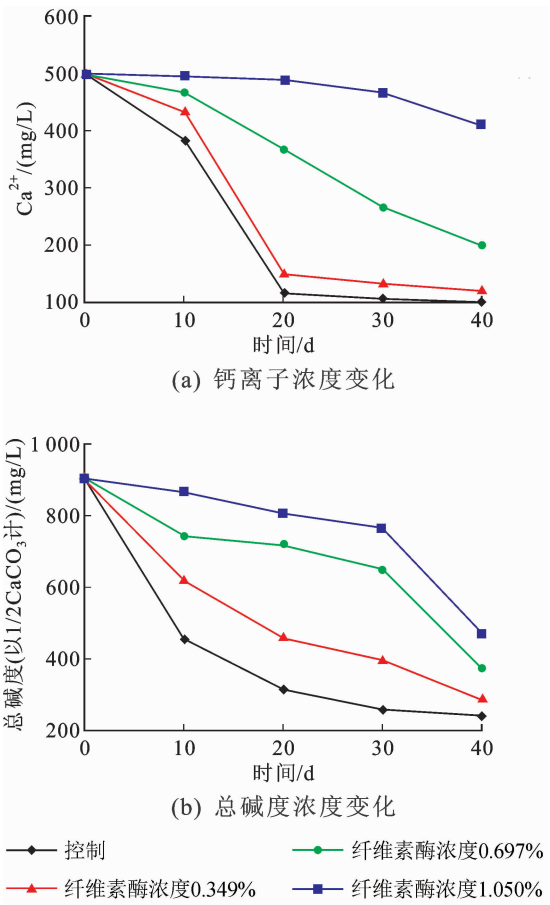



图 2 纤维素酶投加量对回注水中钙离子浓度及总碱度的影响

Fig. 2 The effect of different cellulose additions on calcium ion and total alkalinity

综上所述,与控制反应器相比,添加纤维素酶的模拟油田回注水中 $Ca^{2+}$ 浓度及总碱度均明显较大,说明纤维素酶添加可以在一定程度上减缓回注水系统中碳酸钙类型的结垢。

### 2.2.2 结垢产物的定性分析

不同纤维素酶浓度条件下铸铁试样片上锈垢产物的 XRD 分析结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,当未添加纤维素酶和纤维素酶浓度为 0.349%时,$CaCO_3$ 和 FeOOH 为回注水系统形成的主要垢锈产物;当纤维素酶浓度增加到 0.697%和 1.05%时,未检测到回注水系统试样片上的晶体结垢物。因此,XRD 分析结果表明,纤维素酶浓度较大时,将阻碍回注水系统的结垢,亦即添加纤维素酶可以阻滞模拟油田回注水系统的结垢。

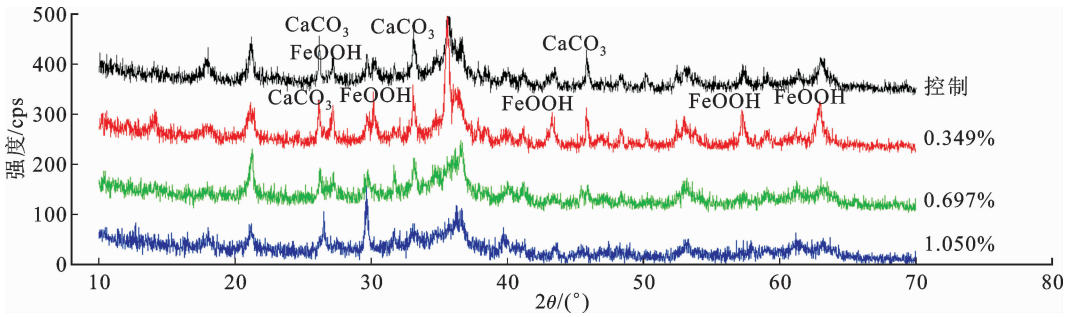


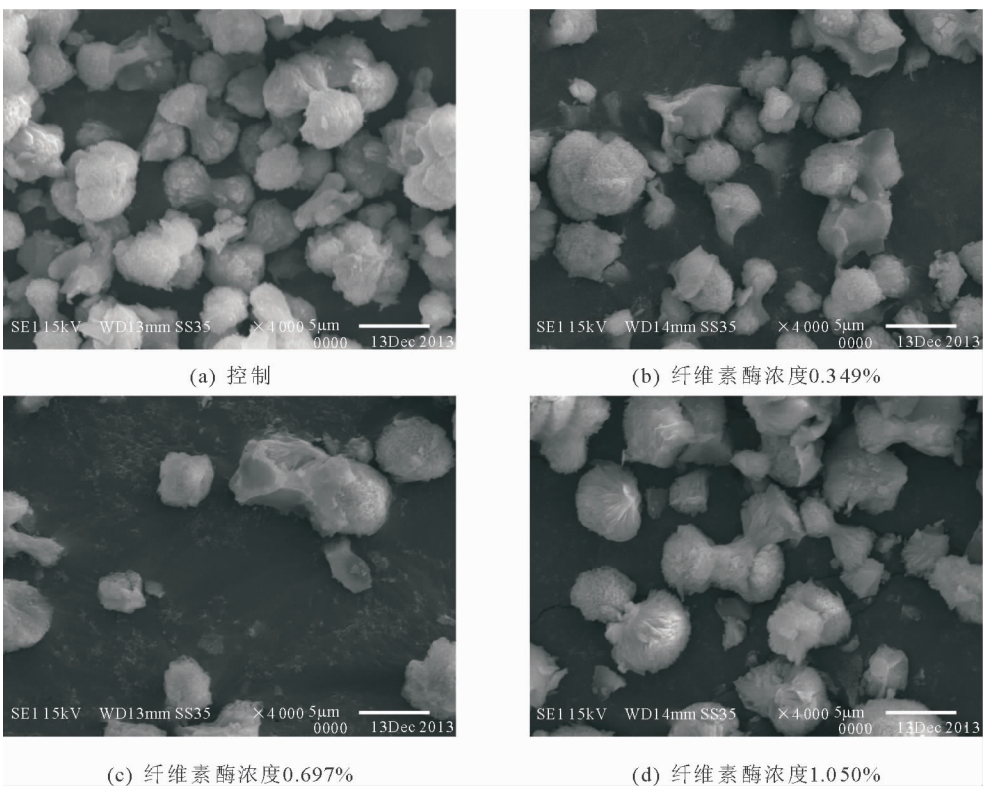

图 3 不同纤维素酶浓度下试样片表面的锈垢产物 XRD 结果

Fig. 3 The XRD result of scaling products crystal with the different concentrations of cellulase addition

## 2.3 结垢产物微观形态观察

晶体达到一定的过饱和度才能析出形成沉淀，沉淀析出的 pH 值称为临界点 pH 值。一般来说，当水样的实际 pH 值超过临界点 pH 值时就会发生结垢现象[10]。本研究通过对不同纤维素酶浓度的回注水中 pH 值的控制，使其达到碳酸钙的过饱和度，促进结垢晶体快速生长，以研究纤维素酶浓度对模拟回注水结垢产物的微观形态影响。

不同纤维素酶浓度时，模拟油田回注水中结垢产物的微观形态扫描结果如图 4 所示(SEM)。图 4(a)表明，没有添加纤维素酶的控制反应器中，主要出现哑铃状和花菜状的结垢产物，该产物为球形碳酸钙晶体形成的过渡形态，这与马恒等[11]人的结果相似。图 4(b)表明，当纤维素酶浓度为0.349%时，哑铃状和花菜状的过渡形态结垢产物较少，而不规则状的结垢产物大量出现。图 4(c)表明，当纤维素酶浓度为 0.697%时，过渡形态的碳酸钙晶体几乎消失。图 4(d)表明，当纤维素酶浓度为 1.05%时，出现畸变形态的哑铃状晶体，可观察到粗短的、粘连的或断裂的哑铃状结垢产物。所以，回注水中添加纤维素酶会引起结垢产物的畸变，从而使球形碳酸钙晶体的形成受阻。




(a) 控制 (b) 纤维素酶浓度0.349%

(c) 纤维素酶浓度0.697% (d) 纤维素酶浓度1.050%

图 4 不同加酶量回注水结垢产物的微观形态

Fig. 4 The scaling morphology of scaling product with the different concentrations of cellulase addition

## 2.4 添加纤维素酶阻止油田回注水结垢的可能机理

一般阻垢剂的阻垢机理有络合增溶、凝聚与分散、晶格畸变、再生-自解脱膜假说及双电层作用等[12]。本研究表明，添加纤维素酶将导致模拟油田回注水结垢产物晶形一定程度的畸变，这可能是纤

维素酶阻垢的机理之一。

## 3 结 论

1) 以 Ryznar 稳定指数法预测油田回注水的结垢性表明,油田回注水的结垢趋势较强。

2) 纤维素酶对油田回注水的阻垢性能随着添加浓度的提高而增强;当纤维素酶浓度为 1.05 % 时,短期内(0～30 d)的阻垢作用较为明显,第 40 d 时的阻垢率达到 74 %。

3) 油田回注水中添加纤维素酶阻垢的可能机理是纤维素酶使晶体形态出现一定程度的畸变。

**参考文献:**


[1] 刘宇,郭书海,朱月娥,等. 采油污水回用注水伴采系统缓蚀阻垢剂研究[J]. 工业水处理, 2008, 28 (6):43-46.
LIU Yu, GUO Shuhai, ZHU Yuee, et al. Research of corrosion-scale inhibitor for water drive recovery system of oil-bearing wastewater recycle [J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28 (6):43-46.

[2] 张志勇. 注水井管柱结垢防治技术研究与现场试验[D]. 大庆:东北石油大学,2012.
ZHANG Zhiyong. Study and field test of scale formation and control in water injection wells [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2012.

[3] 顾婷. 油田注水系统缓释型缓蚀阻垢剂的研制及性能研究[D]. 上海:上海大学,2014.
GU Ting. The research of preparation and performance on slow-released corrosion-scale inhibitor used in injection sewage in oilfield [D]. Shanghai:Shanghai University,2014.

[4] 蔡爱斌,吴建军,侯德霞,等. 中原油田回注水结垢问题分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2004, 21(2):62-64.
CAI Aibin, WU Jianjun, HOU Dexia, et al. Analysis of fouling problem of well injection water in Zhongyuan oil field [J]. Corrosion &Protection in Petrochemical Industry, 2004, 21(2):62-64.

[5] 白莎,向燊,朱莹. 绿色阻垢剂的研究进展和发展方向[J]. 广东化工,2014, 41(16):85.
BAI Sha, XIANG Shen, ZHU Ying. Progress of research and directions on green scale inhibitor [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(16):85.

[6] 张锐,王姣龙. 绿色阻垢剂的最新研究进展[J]. 工业用水与废水,2015,46(6):6-8.
ZHANG Rui, WANG Jiaolong. Research progress of green scale inhibitor [J]. Industrial Water & Wastewater ,2015,46(6):6-8.

[7] 王军,周晓红,陈晶华,等. 油田采出水结垢预测方法研究进展[J]. 石油工程建设, 2015, 41(5):1-4.
WANG Jun, ZHOU Xiaohong, CHEN Jinghua, et al. Research on prediction methods of oilfield produced water scaling [J]. Petroleum Engineering Construction, 2015, 41(5):1-4.

[8] 蒋伟,郑云萍,司先锋,等. 油田水结垢预测研究综述[J]. 特种油气藏, 2006,13(5):15-18.
JIANG Wei, ZHENG Yunping, SI Xianfeng, et al. An overview of oilfield water scaling prediction [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2006,13(5):15-18.

[9] 冯国强,俞敦义,金名惠. 中原油田水碳酸钙结垢倾向预测软件及应用[J]. 油田化学, 2000,17(3):212-214.
FENG Guoqiang, YU Dunyi, JIN Minghui. A computer software for $CaCO_3$ scaling tendency prediction and its application to highly mineralized produced waters in Zhongyuan oil fields [J]. Oilfield Chemistry, 2000,17 (3):212-214.

[10] 张青,吴文辉. 临界 pH 在阻垢剂研究中的应用[J]. 工业水处理, 1997,17(1):33-34.
ZHANG Qing, WU Wenhui. The application of critical pH value to scale inhibitor investigation [J]. Industrial Water Treatment, 1997, 17(1):33-34.

[11] 马恒,李富春,苏宁,等. Citrobacter Freundii 作用下球状碳酸盐矿物的形态演化过程研究[J]. 高校地质学报, 2009,15(3):429-436.
MA Heng, LI Fuchun, SU Ning, et al. Morphological evolution during the formation of carbonate spherulite in Citrobacter freundii culture[J]. Geological Journal of China Universities, 2009, 15(3):429-436.

[12] 程云章,翟祥华,葛红花,等. 阻垢剂的阻垢机理及性能评定[J]. 华东电力, 2003,(7): 14-18.
CHENG Yunzhang, ZHAI Xianghua, GE Honghua, et al. Scale inhibitory mechanism of scale inhibitor and its performance evaluation [J]. East China Electric Power, 2003,(7): 14-18.


(责任编辑 周 蓓)