

含聚污水用新型两性杀菌剂研制及现场应用

渠慧敏,王鹏飞,吴琼,罗杨,戴群,王海燕

(中国石化胜利油田分公司石油工程技术研究院,山东东营257000)

摘要:目前广泛使用的杀菌剂是以季铵盐为主的复配杀菌剂。针对目前常规杀菌剂和聚合物发生反应失活导致含聚污水杀菌效果差、硫酸盐还原菌(SRB)达标率低等问题,设计合成了硫酸酯-双季铵盐型杀菌剂,并通过红外、核磁和元素分析对其进行了结构表征。该杀菌剂既具有高效杀菌功能基团,又具有阴离子防聚沉基团。性能评价显示:该杀菌剂浓度为50 mg/L时,40℃下杀菌4 h,培养7天后细菌浓度为0;同时该杀菌剂和聚合物没有聚沉现象,对含聚污水的浊度和黏度都没有影响。在孤六联进行了现场试验,现场试验区SRB菌控制在25个/mL以下,水质符合SY/T5329-2012标准要求。

关键词:含聚污水;SRB;两性杀菌剂;性能评价

中图分类号:TE39

文献标志码:A

Development and field application of a new amphoteric bactericide for polymer-bearing waste water

QU Huimin, WANG Pengfei, WU Qiong, LUO Yang, DAI Qun, WANG Haiyan

(Petroleum Engineering Technology Research Institute of Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257000, China)

Abstract: At present, most widely used bactericides are compound ones mainly in quaternary ammonium salts. But there is a reaction between the conventional bactericides and polymer, which will lead to the bactericide inactivation. In order to solve this problem, it was successfully designed and synthesized a sulfate-bis-quaternary ammonium salt fungicide, whose structure was characterized by IR, NMR and elemental analysis. The bactericide has not only high bactericidal functional groups, but also anionic groups of anti-coalescence and sedimentation. Experiment results in lab showed that when the bactericide concentration was 50 mg/L at a temperature of 40 °C for 4 hours, the SRB concentration was zero after 7 days. Meanwhile, there was no coagulation phenomena between the bactericide and polymer. The bactericide does not affect the turbidity and viscosity of polymer-bearing waste water. Field tests were carried out in No. 6 water treatment station of Gudao Oilfield. After adding the bactericide, concentration of SRB was controlled below 25 number/mL in the field test area, and the water quality met the standard requirements (SY/T5329-2012).

Key words: polymer-bearing waste water; SRB; amphoteric bactericide; performance evaluation

胜利油田含聚站目前有12座,处理水量294 300 m³/d,水量占分公司考核水量的34.8%。SY/T5329-2012水质标准要求回注水中硫酸盐还原菌(SRB)数量不高于25个/mL,但目前有七个含聚站回注水SRB超标,比分公司平均达标率低25.8%。细菌超标给油田开发带来了较大危害:造成设备及管线的腐蚀;使注水水质恶化,堵塞注水系统和地层。目前,油田用于控制细菌的方法主要有物理方法和化学方法,投放杀菌剂作为一种化学处理方法,具有经济、方便、效率高的特点,一直为我国油田生产中控制回注水细菌的主要方法。目前广泛使用的

杀菌剂是季铵盐阳离子型杀菌剂或者是以季铵盐为主的复配杀菌剂^[1-10],典型的如:1227(十二烷基二甲基苄基氯化铵)、1231(十二烷基三甲基氯化铵)、新洁尔灭(十二烷基二甲基苄基溴化铵)等。

在实际生产中,所注聚合物主要是带负电荷的

收稿日期:2018-12-11;改回日期:2019-08-02。

第一作者简介:渠慧敏(1980—),女,副研究员,从事低渗透油藏增注及回注污水处理技术研究。E-mail: quhuimin_slyt@sinopec.com。

基金项目:国家科技重大专项“特高含水油田高效采油工程技术”(2016ZX05011)。

阴离子聚丙烯酰胺,阳离子表面活性剂类杀菌剂会与其发生反应而失去药效,杀菌效果变差。针对此问题,设计合成了硫酸酯-双季铵盐型杀菌剂,并进行了结构表征和性能评价。

1 聚合物对常规杀菌剂的影响

1.1 聚合物浓度对 SRB 生长规律的影响

实验显示,聚合物浓度对 SRB 生长规律的影响如图 1:初始时细菌繁殖较慢,后期则呈指数生长;同时,随着聚合物浓度的增加,细菌的繁殖生长速度加快。

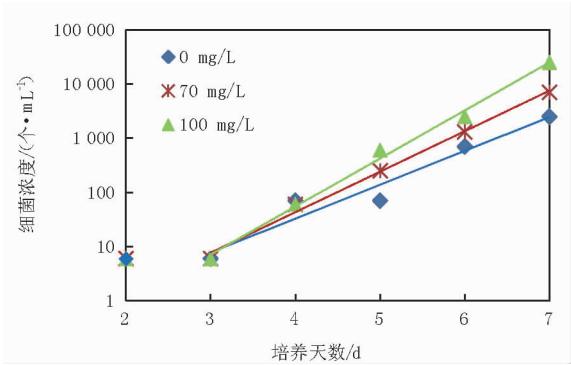


图 1 40℃环境下聚合物浓度对 SRB 生长规律的影响

1.2 聚合物浓度对阳离子杀菌剂功效的影响

聚合物浓度对阳离子杀菌剂杀菌效果的影响如图 2 所示:随着杀菌剂浓度的增加,SRB 细菌浓度不断降低。相同杀菌剂浓度下,聚合物浓度越高,细菌浓度也越高,即聚合物浓度越高,杀菌剂的杀菌效率越低。其原因是阳离子杀菌剂和部分聚合物(阴离子聚丙烯酰胺)相互吸引、成团、絮凝而失去作用,降低了杀菌效率。

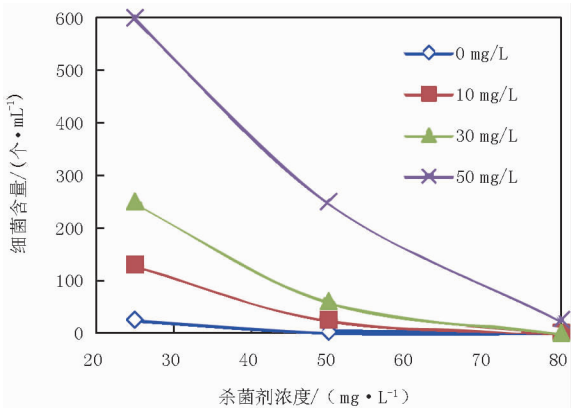


图 2 聚合物浓度对阳离子杀菌剂杀菌效果的影响(40℃培养 7d)

1.3 阳离子杀菌剂浓度对聚合物黏度的影响

在浓度为 2 500 mg/L、1 500 mg/L 和 1 000 mg/L

的聚合物溶液内投加不同浓度的杀菌剂,40℃下静置 4 h 后,聚合物溶液的黏度保留率如图 3 所示。从图中可以看出,随着杀菌剂浓度的增加,聚合物溶液黏度降低,聚合物溶液的黏度保留率降低;当杀菌剂浓度增加到 75 mg/L 时,聚合物溶液黏度保留率变化趋于平缓。从图中还可以看出,聚合物溶液浓度越高,杀菌剂对聚合物溶液黏度的影响越大。当聚合物母液配置时,投加杀菌剂会严重影响聚合物溶液的黏度。

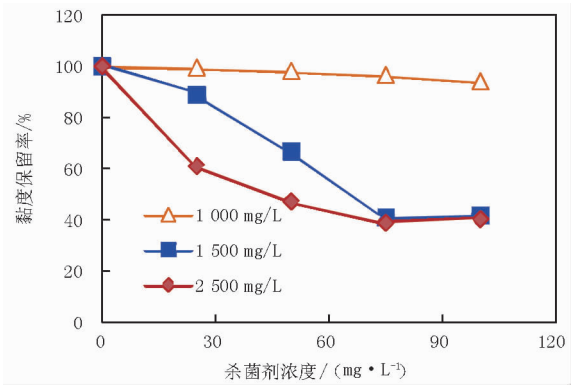


图 3 杀菌剂浓度对聚合物溶液黏度的影响

2 硫酸酯-双季铵盐杀菌剂

2.1 硫酸酯-双季铵盐杀菌剂合成

针对上述常规阳离子杀菌剂存在的问题,设计了硫酸酯-双季铵盐型两性杀菌剂。先采用十二叔胺、浓盐酸、环氧氯丙烷反应制得阳离子表面活性剂中间体,再通过氯磺酸改性,得到所需的硫酸酯季铵盐杀菌剂。

2.2 硫酸酯-双季铵盐杀菌剂结构表征

2.2.1 元素分析结果与讨论

通过实验对比,硫酸酯-季铵盐杀菌剂 C、H、S、N 四种元素含量的实验值与理论值相近(见表 1),说明含有目标产物且纯度较高,由于样品中含有微量杂质,使得实验值与理论值之间存在微小误差。

表 1 硫酸酯-双季铵盐元素分析结果

指标	H/%	C/%	N/%	S/%
实验值	11.74	61.04	4.54	4.66
理论值	10.71	58.58	4.41	5.04
绝对误差	1.03	2.46	0.13	0.38

2.2.2 傅里叶红外光谱表征结果与讨论

图 4 是硫酸酯-双季铵盐的红外光谱图。分析表明,3 423 cm⁻¹和 3 227 cm⁻¹附近是—OH 的伸缩

振动; $2\,921\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,851\text{ cm}^{-1}$ 附近是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动; $1\,467\text{ cm}^{-1}$ 附近是 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动; $1\,122\text{ cm}^{-1}$ 附近是 $-\text{SO}_2-$ 的伸缩振动, 由此证明所合成的样品中具有目标产物中的功能基团。

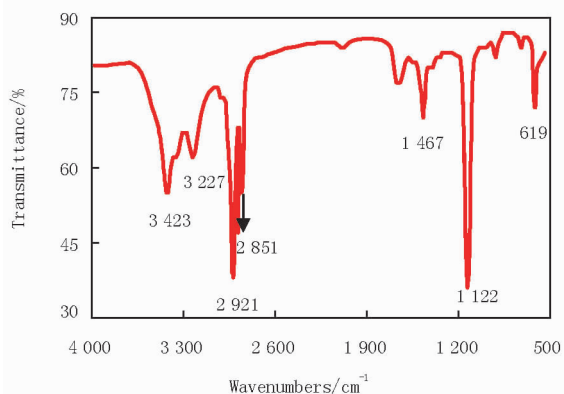


图4 硫酸酯-双季铵盐红外光谱

2.2.3 核磁共振表征结果与讨论

图5为硫酸酯-双季铵盐核磁共振氢谱图。硫酸酯季铵盐中含有a、b、c、d、e等多种类型的氢,其具体的化学位移分别是 3.34×10^{-6} , 3.76×10^{-6} , 4.31×10^{-6} , 5.89×10^{-6} , 5.68×10^{-6} , 根据其具体化学位移与样品中理论氢的化学位移的一一对应关系分析可知样品中含有一定量的目标产物。

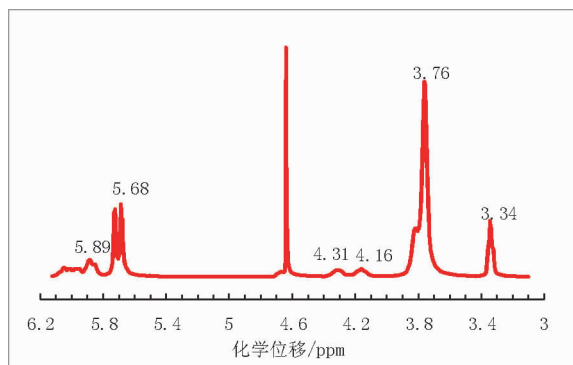


图5 硫酸酯-双季铵盐核磁共振氢谱

综上所述,元素分析确定了合成样品的元素组成与理论元素组成基本一致;傅里叶红外光谱表征确定了合成样品中各个官能团与给定分子式中所含有的官能团基本吻合;核磁共振氢谱确定了样品中各种类型H原子的化学位移。综合以上三种表征分析结果可知,合成的样品为目标产物。

2.3 硫酸酯-双季铵盐杀菌剂性能评价

2.3.1 杀菌效果评价

取现场污水,加入不同浓度的硫酸酯-双季铵盐杀菌剂, 40°C 下杀菌4 h,培养7天后,实验结果见

表2,可见,当杀菌剂浓度为 50 mg/L 时,杀菌效率为100%。

表2 硫酸酯-双季铵盐杀菌剂评价结果(40°C 培养7d)

杀菌剂浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	30	50	80	100
细菌浓度/ $(\text{个} \cdot \text{mL}^{-1})$	60 000	250	0	0	0

2.3.2 对聚合物溶液黏度和浊度的影响

向含聚污水中加入不同浓度的硫酸酯-双季铵盐型杀菌剂,在 25°C 和 40°C (现场温度)下测量含聚污水的黏度和吸光度,每个数值重复测三次,结果如图6和图7所示:

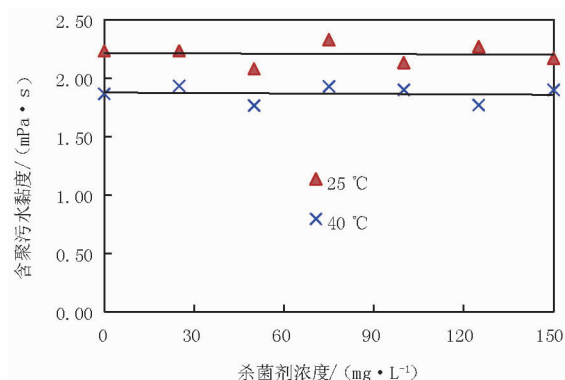


图6 硫酸酯-双季铵盐杀菌剂对含聚污水黏度的影响

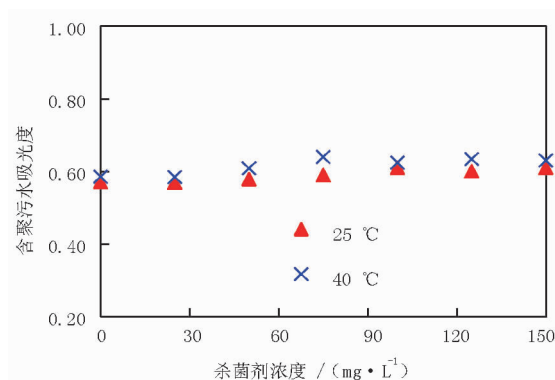


图7 硫酸酯-双季铵盐杀菌剂对含聚污水吸光度的影响

由图6可知, 25°C 、 40°C 时,不含杀菌剂的污水的黏度值为 $2.19\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 和 $1.87\text{ mPa} \cdot \text{s}$,添加不同浓度的硫酸酯-双季铵盐杀菌剂之后,含聚污水的黏度数值变化很小,说明在该温度条件下,硫酸酯-双季铵盐型杀菌剂浓度对含聚污水的黏度没有明显的影响。

由图7可知, 25°C 和 40°C 时,不含杀菌剂的污水的吸光度值为 0.60 和 0.62,添加不同浓度的硫酸酯-双季铵盐杀菌剂之后,含聚污水的吸光度数值变化很小,说明在 25°C 和 40°C 条件下,硫酸酯-双季铵盐型杀菌剂浓度对含聚污水的浊度没有明显的影响。

2.3.3 和其他药剂的配伍性

把硫酸酯-双季铵盐杀菌剂和现场所用的缓蚀剂、破乳剂混合,静置 24 h,混合物没有浑浊、分层现象;且在含聚污水中依然具有较强的杀菌性能(见表 3)。

表 3 硫酸酯-双季铵盐杀菌剂配伍性实验(40℃培养 7d)

杀菌剂状态	含聚污水细菌数/ (个·mL ⁻¹)	加入 25 mg/L 杀菌剂后 细菌数/(个·mL ⁻¹)
未与其他药剂混合	2 500	0.6
与其他药剂混合后	2 500	0.9

3 现场试验及效果分析

在孤岛采油厂孤六联进行了现场试验。孤六联污水处理量 14 000 m³/d,水温 35~40℃,注水泵压力 2 MPa,目前杀菌剂投加量是每个月 12 t。

3.1 现场药剂的室内评价

12 月 8 日现场试验药剂取样,进行室内评价,结果如图 8 所示:投加杀菌剂前,SRB 细菌含量 25 000 个/mL;投加 25 mg/L、30 mg/L 和 40 mg/L 的硫酸酯-双季铵盐杀菌剂后,细菌含量分别降低到 50 个/L、2.5 个/L 和 0 个/mL。同时对含聚污水的浊度没有影响,说明其和聚合物不发生絮凝(结果见图 9)。

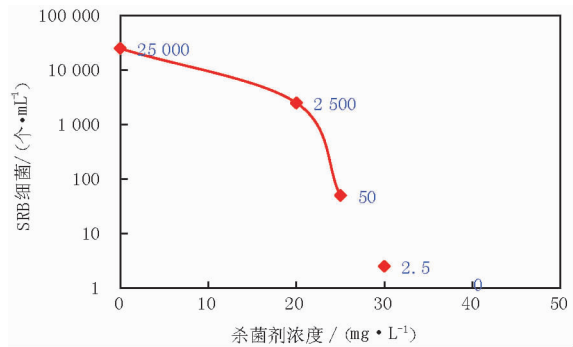


图 8 现场试验药剂杀菌效果室内评价(40℃培养 7d)

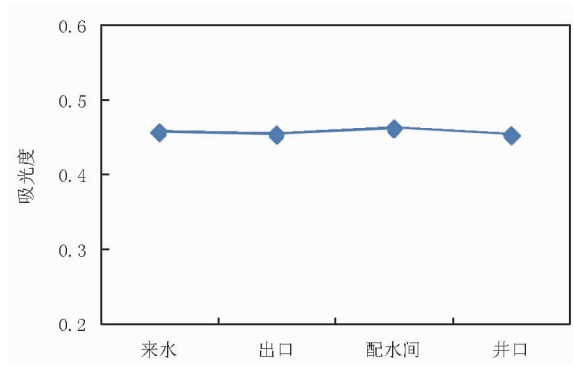


图 9 试验药剂对含聚污水浊度的影响

3.2 现场试验及效果分析

2017. 12. 08 至 2018. 1. 08 进行现场试验,采用连续加药方式投加的方式在注水泵前投加药剂。

试验分为 3 个阶段:

初始阶段:杀菌剂投加浓度为:30 mg/L,连续投加 10 d;

第二阶段:稳定阶段,杀菌剂投加浓度为:25 mg/L,连续投加 10 d;

第三阶段:观察阶段,杀菌剂投加浓度为:20 mg/L,连续投加 10 d.

加药量总计为 10.5 t。加药过程中对注水泵前后、配水间和井口 4 个沿程点的 SRB 细菌数量进行了监测,监测频率为 2 天一次,并和其它杀菌剂杀菌效果进行对比(见图 10)。

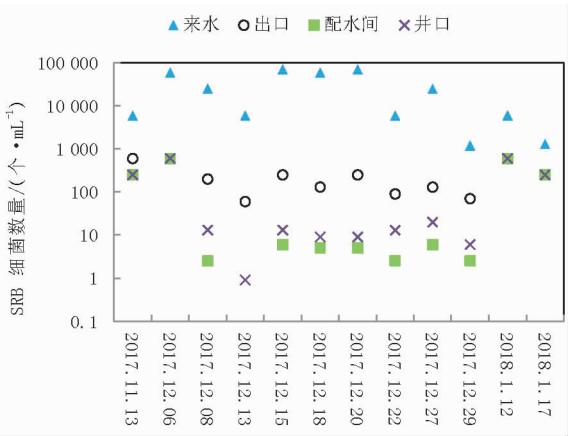


图 10 现场试验时杀菌效果跟踪分析

在图 10 中,2017. 11. 13、2017. 12. 06、2018. 1. 12 和 2018. 1. 17 数据为对比杀菌剂的监测数据,2017. 12. 08–2018. 12. 29 数据是硫酸酯-双季铵盐杀菌剂的杀菌效果监测数据。从图中可以看出,加药后,随着注水沿程流动,细菌浓度逐渐降低,而到配水间时细菌浓度降到最低,此后又略有回升。但是不论细菌浓度是否回升,使用硫酸酯-双季铵盐后,细菌浓度都在 25 个/mL 下。而使用其它杀菌剂,则细菌浓度居高不下。因此,和目前在用的杀菌剂比较,可以看出硫酸酯-双季铵盐杀菌剂杀菌效果能满足现场使用要求。

4 结论和认识

(1)含聚污水中 SRB 细菌初期生长较慢、后期呈指数型增长,聚合物加快了细菌生长繁殖速度;聚合物浓度增加,常规杀菌剂杀菌性能降低;杀菌剂浓度增加,聚合物溶液黏度降低,聚合物溶液浓度越高,受影响越大。

(2) 新型硫酸酯-双季铵盐杀菌剂杀菌效果好。投加浓度 50 mg/L 时,能把 SRB 浓度从 60 000 个/mL 降低到 0 个/mL;和聚合物不絮凝,现场配伍性好。

(3) 现场试验时把污水中 SRB 细菌含量从 60 000 个/mL 降低到 6 个/mL,符合 SY/T5329-2012 标准要求,同等效果下含聚污水杀菌剂用量下降。

参考文献:

- [1] 朱瑞龙,孙玉鹏,苏建军. 聚季铵盐杀菌剂的合成[J]. 现代化工,2016,36(12):67-69.
- [2] 荣华,刘超文,温馨,等. 一种改进型双季铵盐油田污水杀菌剂的制备与性能[J]. 北京石油化工学院学报,2014,22(03):6-9.
- [3] 李凤霞,王郑库,刘虹利,等. 细菌对管道的腐蚀及杀菌实验[J]. 油气田地面工程,2014,33(09):22-23.
- [4] 高建富,李进,敬超文. 不同杀菌剂对硫酸盐还原菌杀菌能力

评价[J]. 工业用水与废水,2013,44(06):53-56.

- [5] 汪卫东. 油田污水中硫酸盐还原菌的变化规律及其控制技术[J]. 油气地质与采收率,2013,20(06):61-64+115.
- [6] 张迪彦,姚光源,魏清,等. 一种水处理用聚合胍杀菌剂的制备及评价[J]. 工业用水与废水,2013,44(05):45-48.
- [7] 阚连宝,马玲. 采油废水中硫酸盐还原菌 Fe(VI) 杀灭试验[J]. 东北林业大学学报,2012,40(06):124-126.
- [8] 刘青云,戴勇,杨志东,等. 聚合物调驱水体硫酸盐还原菌的防治研究与应用[J]. 石油天然气学报,2012,34(02):152-156+170.
- [9] 何帅,毛学强,唐重莉,等. 硫酸盐还原菌在油田中的防治方法及研究进展[J]. 油气田环境保护,2011,21(03):17-20+67.
- [10] 周飞,孙玉寒,王钦钦,等. 新型油田回注水杀菌剂的杀菌特性[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2010,25(02):65-68+112.

(编辑 韩 枫)

(上接第 70 页)

4 结论及建议

(1) 新型分隔式液压尾管悬挂器的封隔能力满足了后续小尺寸套管压裂施工的密封要求,现场应用安全可靠,为固井作业的成功施工提供了保证。

(2) 粘接式套管扶正器的成功应用,不但提高了套管居中度,而且增加了流体环空过流通道,保证了固井作业的安全施工。

(3) 韧性水泥浆体系提高了侧钻井小井眼窄间隙固井质量,为侧钻小井眼固井后的分段压裂施工、水泥石封固的长期有效性提供了有力的技术支撑。

参考文献:

- [1] 张宏军. 胜利油田开窗侧钻井完井固井工艺技术的改进与发展[J]. 钻采工艺,2009,2(3):103-105.
- [2] 杨海东,富玉海,朱强,等. 定向套管开窗侧钻技术在华北油田的应用[J]. 油气井测试,2007,16(3):70-72.
- [3] 王文斌,马海忠,魏周胜,等. 长庆苏里格气田欠平衡及小井

眼固井技术[J]. 钻井液与完井液,2006,23(5):64-66.

- [4] 罗长斌,李治,胡富源,等. 韧性水泥浆在长庆储气库固井中的研究与应用[J]. 西部探矿工程,2017,(1):72-76.
- [5] 舒福昌,罗刚,史茂勇,等. 纤维增韧小井眼水泥浆性能研究[J]. 断块油气田,2009,16(6):102-103.
- [6] 朱哲,马海忠,陈小荣,等. 长庆油田老井侧钻井固井技术研究与应用[J]. 石油钻采工艺,2005,27(1):23-26.
- [7] 马兰荣,达伟,韩峰,等. 高性能尾管悬挂器关键技术[J]. 断块油气田,2017,24(6):860-862.
- [8] 马开华,马兰荣,姜向东,等. 国内特殊尾管悬挂器研制现状与发展趋势[J]. 石油钻采工艺,2004,26(4):16-19.
- [9] 于景龙. 螺旋套管扶正器的设计与应用[J]. 西部探矿工程,2017,(5):34-37.
- [10] 文先敏. 套管旋流扶正器水力结构的分析及优化[D]. 东营:中国石油大学,2007.
- [11] 张希智,谷亚妮,蒋鸿,等. KR-100 压塞液在吐哈油田的研究与应用[J]. 石油地质与工程,2011,25(S1):71-74.
- [12] 薛永波,谢焕琪,孙麟. 苏里格气田二开水平井固井留塞分析与对策[J]. 长江大学学报(自科版)2015,12(5):51-54.

(编辑 韩 枫)