

研究简报

氧对三元复合体系性质影响机理研究

卢祥国¹, 姜维东¹, 李 亚², 徐新霞¹

(1 大庆石油学院, 教育部提高采收率重点实验室, 大庆 163318;

2. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 大庆 163712)

摘要:氧对油田采出污水中所含厌氧细菌具有杀菌作用, 它同时也对三元复合体系中聚合物分子链具有降解作用。针对大庆油田采用曝氧污水配制三元复合体系过程中遇到的问题, 通过建立曝、厌氧实验条件, 作者对大庆杏南油田污水配制三元复合体系的黏度、界面张力性质进行了实验研究, 并就杀菌剂对三元复合体系黏度和界面张力性质影响进行了评价。结果表明, 曝氧污水配制的三元复合体系黏度要高于厌氧污水三元复合体系黏度, 曝氧污水三元复合体系与曝氧原油之间的界面张力最低, 杀菌剂可以在一定程度上改善三元复合体系黏度和界面张力性质。

关键词:曝厌氧环境; 三元复合体系; 原油; 黏度和界面张力

国内东部主要油田已进入特高含水中后期, 三元复合体系采油技术正成为油田稳产的重要技术保障。随着三元复合驱油技术在大庆油田的推广应用^[1~3], 一方面配制溶液所用淡水资源日趋紧张, 另一方面油田生产面临采出污水无害化处理的巨大压力, 污水配制三元复合体系溶液已成为油田生产的必然选择。因此, 人们开始重视油田污水中所含硫酸盐还原菌(SRB)和腐生菌(TGB)等细菌以及曝、厌氧条件对三元复合体系黏度和界面张力性能的影响^[4,5]。针对油田生产实际需求, 作者以污水三元复合体系溶液为研究对象, 以曝、厌氧实验条件为对比基础, 研究了氧和杀菌剂对三元复合体系黏度和界面张力性质的影响, 并对其作用机理进行了分析。这些对于改善污水三元复合体系溶液驱油效果具有十分重要的意义。

1 实验条件

1.1 实验材料

聚合物为大庆炼化公司生产超高分子聚丙烯酰胺 (简称超高, 相对分子质量 2500×10^4 , 固含量 90%) 干粉; 活性剂由大庆实业公司生产, 活性物质有效含量为 50%; 碱为固体颗粒 NaOH, 有效含量为 96%; 杀菌剂为季铵盐类化合物, 有效含量 25%; 原油为大庆油田采油二厂电脱水原油; 污水取自大庆油田采油二厂油井井口, 采液过程保持厌氧, 水质分析见表 1。

表 1 水质分析结果
Table 1 Results of the water quality analysis

离子组成	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	矿化度
浓度/(mg·L ⁻¹)	32.1	7.30	1265.0	210.1	1708.6	780.1	9.6	4012.7

基金项目: 中国石油大庆油田重点科技攻关项目, “氧对聚合物溶液性质影响实验研究”, 项目编号: 2005-4;
作者简介: 卢祥国 (1960—), 男, 2002 年获日本早稻田大学博士学位, 现为大庆石油学院石油工程学院教授、博士生导师, 主要从事油气藏工程的教学和科研工作, E-mail : Luxiangg2003@yahoo.com.cn。

1.2 实验仪器

实验仪器主要包括 BACTRON ANAEROBIC CHAMBER BACTRON 1.5 型厌氧室、TC-201 型布氏黏度计、HJ-6 型多头磁力搅拌器、HW-ⅢA 型恒温箱、668 型真空干燥箱、XZD-3 型全量程界面张力/接触角测量仪、电子天平、2ZX-813 型旋片真空泵以及微生物检测分析仪等。

1.3 实验过程

- (1)用厌氧收集器采集井口采出液；
- (2)在常温和厌氧条件下对采出液进行沉淀、油水分离和过滤处理；
- (3)在常温和厌氧条件下配制聚合物溶液；
- (4)在 45℃和厌氧条件下保存和测试三元复合体系黏度和界面张力,并与曝氧条件下的测试结果进行对比、分析。

2 研究内容

- 共拟定 6 个实验方案,分别如下:
- (1)曝、厌氧条件下三元复合体系黏度性质对比实验；
- (2)曝氧三元复合体系与曝氧原油间界面张力测定；
- (3)曝氧三元复合体系与厌氧原油间界面张力测定；
- (4)厌氧三元复合体系与曝氧原油间界面张力测定；
- (5)厌氧三元复合体系与厌氧原油间界面张力测定；
- (6)杀菌剂对三元复合体系黏度和界面张力性质影响实验。

3 结果与分析

3.1 氧对硫酸盐还原菌的影响

曝、厌氧条件下污水中硫酸盐还原菌(SRB)数量测试结果见表 2。

表 2 硫酸盐还原菌含量检测结果(个/mL)

Table 2 The testing results of the content of the SRB(number/mL)

条件		时间/d			
		1	3	5	7
试样 1	厌氧	0	9	4000	15000
	曝氧	0	0	25	25
试样 2	厌氧	1.5	40	300	1500
	曝氧	1.5	25	150	250

从表 2 可以看出,厌氧污水中硫酸盐还原菌数量明显高于曝氧污水。初期厌氧污水中 SRB 数量与曝氧污水中的差别不大(试样 2),但到第 7 天时,厌氧污水中 SRB 数量是曝氧污水的 6 倍,这说明 SRB 是一种在厌氧条件下以有机物为营养的细菌,氧可以抑制污水中 SRB 的生长。

3.2 曝、厌氧条件下三元复合体系黏度

曝、厌氧条件下三元复合体系黏度与时间关系实验数据见表 3。

表 3 三元复合体系黏度测试数据(mPa·s)

Table 3 The testing results of the viscosity of ASP (mPa·s)

条件	时间/d							
	1	2	5	10	15	25	40	60
厌氧	20.6	25.8	25.0	21.2	19.0	13.7	10.2	8.7
曝氧	18.4	23.1	22.8	22.1	20.8	16.8	16.8	15.1

从表 3 所列实验数据看以看出:

在各个测试时间,厌氧条件下三元复合体系的黏度较曝氧条件下的低,二者的黏度都随时间延长而

逐渐降低。其中,1d~15d 期间黏度下降幅度较大,15d~60d 期间黏度下降幅度趋于平缓。原因在于厌氧污水中含有硫酸盐还原菌,它造成三元复合体系中聚合物分子链破坏,进而影响三元复合体系的黏度。在曝氧条件下,氧可以抑制硫酸盐还原菌的生长,从而减小或消除硫酸盐还原菌对三元复合体系中聚合物分子链的影响。所以,曝氧条件下三元复合体系的黏度要高于厌氧条件下的黏度值。

3.3 曝、厌氧条件对三元复合体系与原油间界面张力影响

曝、厌氧条件下三元复合体系与原油间界面张力实验数据见表 4。

表 4 三元复合体系与原油界面张力测试数据(×10⁻³ mN/m)
Table 4 The testing results of the interfacial tension of ASP and crude oil

条件	时间/d				
	1	2	5	10	15
曝氧复合体系+曝氧油	3.7	12.1	14.3	22.4	41.3
曝氧复合体系+厌氧油	5.2	13.6	17.2	22.8	48.1
厌氧复合体系+曝氧油	12.0	18.4	20.1	42.9	60.8
厌氧复合体系+厌氧油	12.8	21.1	25.0	45.4	64.5

从表 4 所提供的实验数据看以看出:

- (1) 曝、厌氧条件对原油性质存在影响,进而对三元复合体系与原油间的界面张力产生影响。曝氧三元复合体系与曝氧原油的界面张力低于曝氧三元复合体系与厌氧原油的界面张力;厌氧三元复合体系与曝氧原油的界面张力低于厌氧三元复合体系与厌氧原油的界面张力;
- (2) 曝、厌氧条件对三元复合体系性质存在影响,进而对三元复合体系与原油间的界面张力产生较大影响。曝氧三元复合体系与曝氧原油的界面张力低于厌氧三元复合体系与曝氧原油的界面张力;曝氧三元复合体系与厌氧原油的界面张力低于厌氧三元复合体系与厌氧原油的界面张力;
- (3) 在曝、厌氧条件下,三元复合体系与原油间的界面张力变化趋势相同,即随着时间的延长界面张力逐渐增大;
- (4) 三元复合体系与原油不同组合间的界面张力大小关系为:“曝氧三元+曝氧油”<“曝氧三元+厌氧油”<“厌氧三元+曝氧油”<“厌氧三元+厌氧油”。

3.4 杀菌剂对三元复合体系黏度和界面张力影响

杀菌剂对厌氧细菌的杀菌效果实验数据见表 5。

表 5 杀菌剂杀菌效果实验数据
Table 5 The testing results of the effect of the bactericide

使用地点	硫酸盐还原菌/%	腐生菌/%	铁细菌/%	硫酸盐还原菌残留菌数(个/mL)
新南 2-2 注水站	99.99	99.93	99.8	25

从表 5 中可以看出,杀菌剂对污水中的硫酸盐还原菌杀菌率为 99.99%,腐生菌为 99.93%,铁细菌为 99.8%,杀菌后的硫酸盐还原菌残余菌数仅为 25 个/mL,说明杀菌剂对污水中厌氧细菌能够起到很好的杀菌作用。

曝、厌氧条件下杀菌剂对三元复合体系黏度影响实验数据见表 6。

表 6 三元复合体系黏度实验数据 (mPa·s, 超高)
Table 6 The testing results of the viscosity of ASP (mPa·s, ultra high)

条件	时间/d							
	1	2	5	10	15	25	40	60
厌氧+杀菌剂	22.3	26.1	28.5	21.2	20.9	16.5	14.2	11.0
厌氧	20.6	25.8	25.0	21.2	19.0	13.7	10.2	8.7
曝氧+杀菌剂	22.4	26.5	24.3	24.0	21.3	17.8	17.2	16.4
曝氧	18.4	23.1	22.8	22.1	20.8	16.8	16.8	15.1

杀菌剂对曝氧三元复合体系与曝氧原油间界面张力影响实验数据见表 7。

从表 6 和表 7 所提供的实验数据看以看出,添加杀菌剂的三元复合体系黏度保留值较高,同时具有

较低界面张力。这是由于季铵盐类杀菌剂结构式中含有 4 个烷基阳离子基团和卤素离子^[6], 阳离子基团很容易被吸附在带负电荷的细菌细胞壁表面, 通过渗透和扩散作用进入细菌的细胞膜和细胞内部, 这样阻碍了细胞膜半渗透作用, 同时亲油基团能溶解损伤细菌的细胞壁和原生质膜, 使细胞内蛋白质变性, 改变细菌细胞性质, 从而起到保留黏度和降低界面张力的作用。

表 7 三元复合体系与原油界面张力测试数据 ($\times 10^{-3}$ mN/m)
Table 7 Testing results of the interfacial tension of ASP and crude oil

条件	时间(d)				
	1	2	5	10	15
未添加杀菌剂	3.7	12.1	14.3	22.4	41.3
添加杀菌剂	3.0	6.8	12.8	19.6	25.6

4 机理分析

原油中的胶质、沥青质与复合体系中的表面活性剂产生作用, 形成新的活性物质, 从而使复合体系界面张力降低^[7~9], 硫酸盐还原菌(SRB)等细菌能够改变原油胶质、沥青质的化合物性质和结构, 引起胶质、沥青质内含氧基团和甲基、亚甲基的出现或含量增加, 造成胶质和沥青质的变性^[10,11], 进而影响界面张力。同时, 污水中相对含量较高的混合芳烃、脂肪酸、脂肪烃、酚、醇等高碳数脂肪烃的加入可降低体系界面张力, 硫酸盐还原菌(SRB)等细菌能够降解污水中的高碳数脂肪烃, 使之成为低碳数脂肪烃, 进而造成界面张力升高。

同时污水中含有的细菌, 在厌氧环境中可以生成 Fe^{2+} 等还原性物质, 从而使聚合物分子链发生断裂, 产生小分子降解产物, 这些小分子中的 $-\text{COO}^-$ 可作电子供给体, 用硫酸盐作末端电子接受体而繁殖。此外, $-\text{COO}^-$ 的消耗又会促进聚合物分子的进一步降解, 降解的结果又为硫酸盐还原菌的生长繁殖提供更多的营养物质, 使硫酸盐还原菌在其中的代谢旺盛且持久。

污水通过曝氧处理后, 氧可以与还原性物质发生化学反应, 有效地杀灭硫酸盐还原菌等厌氧菌, 保护了聚合物和表面活性剂分子。因此, 采用曝氧污水配制三元复合体系溶液, 可以减少溶液的降解作用, 增加稳定性。

5 结论

- (1)氧具有抑制硫酸盐还原菌生长和破坏三元复合体系中聚合物分子链的双重作用;
- (2)曝、厌氧条件对三元复合体系黏度存在影响, 曝氧三元复合体系黏度值高于厌氧三元复合体系黏度值;
- (3)曝、厌氧条件对三元复合体系和原油性质都存在影响, 但对三元复合体系的影响较大。曝氧和厌氧三元复合体系与同性(曝氧或厌氧)原油间的界面张力差别较大; 曝氧和厌氧原油与同性(曝氧或厌氧)三元复合体系间的界面张力差别较小;
- (4)三元复合体系与原油不同组合间的界面张力大小关系为:
“曝氧三元+曝氧油”<“曝氧三元+厌氧油”<“厌氧三元+曝氧油”<“厌氧三元+厌氧油”;
- (5)杀菌剂对污水中的厌氧细菌具有较好的杀菌效果, 加入杀菌剂的三元复合体系溶液具有较高的黏度和较低的界面张力。

参考文献:

[1] 王启民, 冀宝发, 隋军, 等. 大庆石油地质与开发, 2001, 20(2): 1~6.
[2] 郭万奎, 程杰成, 廖广志. 大庆石油地质与开发, 2002, 21(3): 1~5.
[3] 杨振宇, 陈广宇. 大庆石油地质与开发, 2004, 23(5): 94~96.
[4] 赵宇华, 叶央芳. 环境污染与防治, 1997, 19(5): 41~43.
[5] 赵林, 黄琨, 占程程, 等. 油田化学, 2005, 22(2): 150~154.

(c)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[6] 肖进新,赵振国·表面活性剂应用原理·北京:化学工业出版社,2005.33~36.
[7] 李道山,王德民,康万利·化工学报,2003, 54(8);1164~1167.
[8] 鄢捷年·石油勘探与开发,1998,25(2);78~82.
[9] 杨小莉,陆婉珍,李明远,等·石油学报,1999,15(4);1~4.
[10] 王占生,王培荣,林壬子,等·石油勘探与开发,2004,31(3);65~68.
[11] 夏立新,曹国英,陆世维·油田化学,2003,20(1);23~26.
[12] 廖泽文,耿安松·石油勘探与开发,2002,29(4);55~58.

Mechanism Research on the Property Effect of
the Alkaline/Surfactant/Polymer from Oxygen

LU Xiang-guo¹, JIANG Wei-dong¹, LI Ya², XU Xin-xia¹

(1. Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery (Daqing Petroleum Institute), Ministry of Education, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China; 2. Exploration and Development Research Institute, Daqing Oilfield Company, Daqing 163712, China)

Abstract:Oxygen cannot only sterilize anaerobic bacterium in oil-field produced water but also degenerate the polymer molecular chains in the alkaline/surfactant/polymer (ASP). Aiming at the problem in which produced water in Daqing Oil Field is used to confect ASP, author investigates the viscosity and the interface tension of ASP confected by aerobic produced water in Daqing Oil Field and evaluates the influence of the bactericide on the viscosity and the interface tension of the ASP by establishing the aerobic and anaerobic experimental conditions. The results show that the viscosity of ASP confected by the aerobic produced water is higher than that of ASP confected by the anaerobic produced water, the interface tension between ASP confected by the aerobic produced water and aerobic crude oil is lowest, and the bactericide can somewhat improve the property of the viscosity and the interface tension of ASP.

Key words:Anaerobic and aerobic environment; Alkaline/surfactant/polymer; Crude oil; Viscosity and interface tension