

# 低分子有机胺类杀菌剂的合成与评价

王 淋<sup>1</sup>, 张守献<sup>2</sup>, 汪卫东<sup>2</sup>, 张秀霞<sup>1\*</sup>

(1. 中国石油大学化学工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 中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:** 油田回注污水常用杀菌剂为阳离子型季铵盐类杀菌剂, 在聚合物驱油注水系统中, 季铵盐类杀菌剂常与采出水中残留的聚合物发生反应而丧失杀菌效果, 当投加量为 60 mg/L 时杀菌率仅为 80%。杀菌效果不好, 不仅引起管道设备的细菌腐蚀, 而且细菌还会降低聚合物黏度, 因此, 需要研发不易与聚合物反应的杀菌剂。以氯化苄和二乙烯三胺为原料, 合成了低分子质量有机胺类杀菌剂, 通过单因素实验以及正交设计实验确定了合成杀菌剂的最佳工艺方案, 当溶质质量分数为 60%、反应介质为 1,4-二氧六环、反应温度为 50℃、反应时间为 2.5 h、搅拌速度为 120 r/min 时, 反应物转化率可达到 96% 以上。在含聚污水中加入该杀菌剂进行评价, 当投加量为 60 mg/L 时杀菌率可达到 98.1%。

**关键词:** 聚合物; 硫酸盐还原菌; 有机胺; 杀菌剂; 评价

**中图分类号:** X741

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)12-0114-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.027

## Synthesis and evaluation of low molecular organic amine bactericide

WANG Lin<sup>1</sup>, ZHANG Shou-xian<sup>2</sup>, WANG Wei-dong<sup>2</sup>, ZHANG Xiu-xia<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. The Research Institute of Petroleum Engineering Technology, Sinopec Shengli Oilfield, Dongying 257000, China)

**Abstract:** Most of the oilfields commonly use cationic quaternary ammonium salt as bactericide in reinjection sewage. However, in polymer flooding and water injection system, quaternary ammonium salt bactericide often lose its sterilization effect due to its reaction with polymers remaining in sewage. When the dosage quantity of quaternary ammonium salt bactericide is 60 mg·L<sup>-1</sup>, the sterilization rate will be only 80%. Bad sterilization effect can lead to corrosion of pipeline by bacteria and decrease polymer viscosity. Thus, a new bactericide that cannot react with polymers needs to be developed. A low molecular weight organic amine bactericide is synthesized with benzyl chloride and diethylenetriamine as raw materials. Through single factor experiment and orthogonal design experiments, the optimum process conditions are determined for synthesis of new bactericide. The conversion of reactive substances can exceed 96% when the mass concentration of solute is 60%, 1,4-dioxane is used as reaction medium, the reaction temperature is at 50℃, reaction time lasts for 2.5 h, and the stirring speed is set as 120 r·min<sup>-1</sup>. The prepared bactericide is evaluated in the polymers containing sewage, the sterilization rate can reach 98.1% when the dosage quantity of prepared bactericide is 60 mg·L<sup>-1</sup>.

**Key words:** polymer; sulfate reducing bacteria (SRB); organic amine; bactericide; evaluation

目前,我国大部分油田进入注水开发阶段,采出水经处理后回注。在注水系统中存在大量微生物,特别是硫酸盐还原菌(SRB)<sup>[1]</sup>,在代谢过程中会产生黑色沉淀物和硫化氢,造成管道设备腐蚀<sup>[2]</sup>。油田回注污水中常添加杀菌剂进行处理,其中最常用的杀菌剂为阳离子型季铵盐类杀菌剂<sup>[3]</sup>。现阶段,部分油田为提高采油率,实施聚合物驱油技术,随着聚合物驱油技术的不断推广<sup>[4-5]</sup>,其采出污水中残留的聚合物质量分数也越来越高<sup>[6]</sup>。而油田常用的阳离子型杀菌剂与聚驱采出水中的阴离子型聚合物形成不溶于水的络合物,同时还与部分水解聚丙烯酰胺发生沉淀及絮凝反应,既降低聚合物的浓度,又导致杀菌剂有效浓度减小,大大降低了杀菌剂的使用效果。当投加量为 60 mg/L 时,杀菌率仅为 80%,当投加量达到 80~100 mg/L 甚至更高才能达

到 90% 的杀菌率<sup>[7]</sup>。杀菌效果差,不仅引起管道设备的细菌腐蚀,而且微生物会破坏聚合物分子链,降低聚合物黏度<sup>[8-9]</sup>。

为解决现有杀菌剂与聚驱采出水中残留的聚合物反应而降低杀菌效果的问题,笔者以氯化苄和二乙烯三胺为原料合成低分子质量的有机胺类杀菌剂,以减少其与聚合物的吸附反应,从而提高杀菌效果。同时,评价了其在含聚采出污水中的杀菌效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 实验用水

胜利油田某联合站水站进水。

#### 1.1.2 主要试剂与仪器

氯化苄(分析纯)、二乙烯三胺(化学纯)、1,4-

收稿日期:2017-05-24

基金项目:中石化胜利油田分公司科研项目(KC1604)

作者简介:王淋(1992-),女,硕士研究生,研究方向为环境污染控制技术,2532765894@qq.com;张秀霞(1966-),女,博士,教授,研究方向为石油污染土壤生物修复,通讯联系人,0532-86983056, zhiuxia@upc.edu.cn。



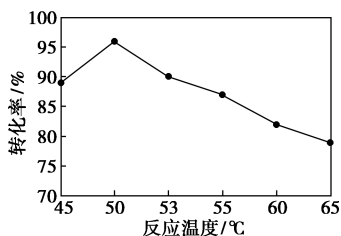


图 2 反应温度对反应物转化率的影响

由图 2 可以看出,反应物转化率随着反应温度的升高呈现先升高后降低的趋势,在温度为 50°C 左右时反应物的转化率最高,可达到 96%。由于温度升高至 55°C 以后,溶液中副产物增多,溶液变稠,转化率低,考虑温度过高不利于现场应用,故温度控制在 45~53°C。

2.1.3 反应时间对反应物转化率的影响

称取二乙烯三胺 5.16 g 于三口瓶,加入溶质质量分数为 60%,溶剂 1,4-二氧六环于 250 mL 于三口瓶,设置一定的转速,调节温度至 50°C,缓慢滴加氯化苄 12.66 g,待滴加完成后安装冷凝回流装置,加热回流反应时间分别为 1、1.5、2、2.5、3 h 后,停止加热。用硝酸银标准溶液法测定反应物转化率,结果如图 3 所示。

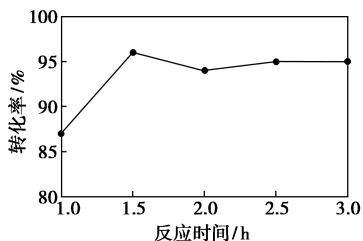


图 3 反应时间对反应物转化率的影响

由图 3 可以看出,随着反应时间的延长,反应物的转化率先升高后逐渐达到平稳,当反应时间为 1.5 h 时,反应物转化率最大达到 96%,继续延长反应时间,转化率稳定在 96% 左右。由于反应介质的高溶解度,反应温度适中,反应物在 1.5 h 就基本能反应完全。因此,反应时间控制在 1.5~2.5 h。

2.1.4 搅拌速度对反应物转化率的影响

称取二乙烯三胺 5.16 g,加入溶质质量分数为 60%,溶剂 1,4-二氧六环于 250 mL 三口瓶,分别设置转速为 100、120、150、180、200 r/min,调节温度至 50°C,缓慢滴加氯化苄 12.66 g,待滴加完成后安装回流装置,加热回流反应 1.5 h 后停止加热。用硝酸银标准溶液滴定法测定反应物转化率,结果如图 4 所示。

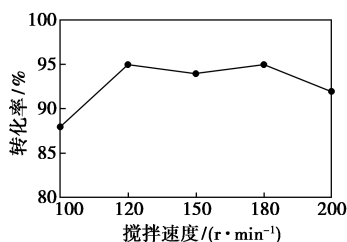


图 4 搅拌速度对反应物转化率的影响

由图 4 可以看出,反应物转化率随搅拌速度的升高而升高,当搅拌速度为 120 r/min 时达到最大为 96%,随后保持平稳。这是由于当搅拌速度达到一定程度后反应物已经完全混合均匀。因此,搅拌速度控制为 120~180 r/min。

由单因素实验初步确定了杀菌剂合成的影响因素范围,通过正交设计实验来确定最佳工艺参数。

2.2 正交设计实验

根据单因素实验结果,设计反应介质(A)(溶质质量分数为 70%、60%、55%,溶剂为 1,4-二氧六环)、反应温度(B)、反应时间(C)、搅拌速度(D) 4 个因素,在各因素下分别选取 3 个水平,以反应物转化率为指标,设计 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 型正交实验,其正交表如表 1 所示。

表 1 正交实验 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 水平表

水平	A/%	B/°C	C/h	D/(r·min <sup>-1</sup> )
1	70	45	1.5	120
2	60	50	2.0	150
3	55	53	2.5	180

根据实验选取的各个水平,并结合 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交表顺序,将 9 组实验分别按照下列顺序完成,结果及直观分析如表 2 所示。

表 2 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验结果及直观分析

样品	A	B	C	D	转化率/%
I	1	1	1	1	67
II	1	2	2	2	78
III	1	3	3	3	68
IV	2	1	2	3	90
V	2	2	3	1	96
VI	2	3	1	2	84
VII	3	1	3	2	85
VIII	3	2	1	3	94
IX	3	3	2	1	84
k <sub>1</sub>	71.0	80.7	81.7	82.3	
k <sub>2</sub>	90.0	89.3	84.0	82.3	
k <sub>3</sub>	87.7	78.7	83.0	84.0	
R	19.0	10.6	2.3	1.7	

由表2可以看出,实验IV、V、VIII反应物的转化率较高,均在90%以上。反应介质(A)的极差最大,其次是温度,再次是时间,说明反应物转化率受反应介质的影响最明显,搅拌速度对反应物转化率的影响最小。较优工艺参数方案为:反应溶质质量分数为60%(溶剂为1,4-二氧六环),反应温度为50℃,反应时间为2.5 h,搅拌速度为120 r/min。此方案测得反应物转化率为96%。

## 2.3 效果评价

### 2.3.1 杀菌效果

油田污水菌量测试方法参照石油天然气行业标准SY/T 5329—2012《碎屑岩油田注入水水质推荐指标及分析方法》中的二次重复绝迹稀释法。取联合站来水为测试水样。采用上述最佳方案合成的杀菌剂配制成质量分数为1%,然后注入不同质量分数的杀菌剂,摇匀于恒温培养箱(50±5)℃下恒温培养1 h,然后接种到细菌测试瓶,测试周期为7 d。联合站来水污水中SRB含量为700个/mL,测试结果如表3所示。

表3 不同质量浓度杀菌剂的杀菌率

杀菌剂 a 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	40	60	80	100	120
7 d后细菌菌量/(个·mL <sup>-1</sup> )	110	13	0.9	0.9	0.9
杀菌率/%	84.3	98.1	99.9	99.9	99.9

由表3可以看出,杀菌率随着杀菌剂质量浓度的增加而增加,当质量浓度为60 mg/L时,杀菌率可以达到98.1%。当质量浓度更高时可以达到99.9%的杀菌率。

### 2.3.2 杀菌剂配伍性实验

#### (1) 悬浮固体质量浓度的测试

选取不同质量浓度的杀菌剂于含一定质量浓度聚合物的污水水样中测试悬浮物质量浓度,聚合物质量浓度为100 mg/L,不添加杀菌剂的水样悬浮物质量浓度为14.9 mg/L,测试结果如表4所示。

表4 不同质量浓度杀菌剂的悬浮物质量浓度  
(mg·L<sup>-1</sup>)

杀菌剂质量浓度	40	60	80	100
杀菌剂 a	13.9	15.7	18.0	19.5
1227	14.4	17.9	20.7	22.5

由表4可以看出,在杀菌剂质量浓度为40~80 mg/L的范围内,悬浮物质量浓度变化不大,与空白对比差值最大变化为3.1 mg/L,低于投加季铵盐类杀菌剂“1227”的污水悬浮固体质量浓度,所添加

杀菌剂与污水中的聚合物反应程度低,不会形成沉淀,可以用于含聚污水的杀菌处理。

### (2) 黏度测试

用布氏黏度计进行黏度变化测试,杀菌剂质量浓度为60 mg/L,聚合物溶液质量浓度为2 000 mg/L,温度为50℃,转速为6 r/min,为了测试其对聚合物黏度的影响,将其与油田常用的阳离子型杀菌剂1227对比,按同一质量浓度加入同一矿化度的污水中,分别于第1、3、5、7、15、30 d测试黏度,结果如表5所示。

表5 不同类型杀菌剂黏度与时间的关系

杀菌剂	不同时间的黏度/(mPa·s)					
	1 d	3 d	5 d	7 d	15 d	30 d
杀菌剂 a	52.4	50.4	49.9	47.8	46.8	46.5
1227	50.5	48.8	44.1	37.8	37.7	37.1
空白	46.5	38.4	25.1	10.7	10.3	10.1

黏度下降率计算式:

$$\text{黏度下降率} = [(\text{第 } i \text{ d 黏度值} - \text{第 } 1 \text{ d 黏度值}) / \text{第 } 1 \text{ d 黏度值}] \times 100\% (i = 3, 5, 7, 15, 30)$$

由表5可以看出,对于同一质量浓度的不同类型的杀菌剂,本实验中合成的杀菌剂所稀释聚合物溶液黏度于第7 d达到稳定,30 d后下降值为5.9 mPa·s,黏度下降率为11.3%,低于油田常用季铵盐杀菌剂1227所稀释聚合物溶液黏度的下降率(26.5%)<sup>[11]</sup>;低于未添加杀菌剂稀释聚合物溶液黏度下降率(78.7%)。因此,本实验添加的低分子质量杀菌剂对污水中的聚合物黏度影响程度较轻,不会吸附于聚合物上,故其配伍性较油田常用杀菌剂好,可以用于含聚污水的杀菌处理。

## 3 结论

以氯化苄和二乙烯三胺为原料合成低分子质量的有机胺类杀菌剂,当反应介质为质量分数为40%的1,4-二氧六环,反应温度为50℃,反应时间为2.5 h,搅拌速度为120 r/min时,反应物转化率可达到96%以上。按此方案合成杀菌剂质量浓度为60 mg/L时,所稀释聚合物溶液的黏度下降率(11.3%)低于未投加杀菌剂的黏度下降率(78.7%),且低于投加季铵盐类杀菌剂的黏度下降率(26.5%),说明此类杀菌剂不会吸附于采出污水中的聚合物上。在油田含聚污水中,低分子质量的有机胺类杀菌剂对SRB有较强的杀菌能力,当质量

活性物质磷酸铁锂(LFP)配制拥有特殊粘弹性的凝胶状可打印“墨水”,并利用挤出式3D打印技术制备了孔隙扭曲度=1的超厚分级孔锂离子电池正极。该方法也可适用于几乎所有的电极活性材料,为不同种类的高性能电极的制备开辟了新的思路。同时,该方法制备的石墨烯气凝胶也可有其他能源、环境等方面的潜在应用,如液流电池、催化、气体分离等。

## 1 实验部分

### 1.1 可打印“墨水”的配制及表征

首先将冷冻干燥后所得的GO固体溶解于超纯水中,并在玛瑙研钵中研磨约20 min形成均匀的GO凝胶,其质量浓度要保持在80 mg/mL以上。然后加入LFP纳米颗粒(50~100 nm,密度=2.9 g/m<sup>3</sup>,Pulead technology Industry Co., Ltd)继续研磨,直至均匀并形成高黏度糊状凝胶,GO与LFP的质量比为2:8。采用美国TA的AR 2000型流变仪对“墨水”进行流变学的分析,测试在室温(25℃)下选用直径为20 mm的不锈钢平板固定样品。主要测试以下3项:剪切速率在0.01~100 s<sup>-1</sup>下的表观黏度 $\eta^a$ ;振荡应力扫描频率在1 Hz时,剪切力在0.1~1 000 Pa下的存储模量 $G'$ 和损耗模量 $G''$ ;振荡应力扫描频率在1 Hz时,剪切力在6 Pa下剪切3 h的存储模量 $G'$ 和损耗模量 $G''$ 。

### 1.2 3D打印及后处理

利用Fisnar F4200n型台式3D打印机进行电极的打印。首先在控制系统中设置好需要的图案程序,连接好气体流动系统(Fisnar DSP501N),使整个注射管处于密闭状态。最后调节气压并通入空气,启动打印程序开始打印,气压值为60 psi,喷嘴移动

速度为5 mm/s。打印完毕直接将电极冷冻干燥24 h去除水分,然后将干燥的3D打印电极置于真空管式炉中,在Ar/H<sub>2</sub>气氛中,600℃下热处理2 h,使氧化石墨烯还原。

### 1.3 电池组装

手套箱组装扣式半电池:采用金属锂片作对电极;美国Celgard公司的PP/PE/PP复合薄膜作为隔膜;1 mol/L的LiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液(体积比为1:1)作电解液,3D打印电极做为工作电极。其中3D打印电极样品厚度为1.44 mm;对照组传统电极采用涂布法将浆[m(GO):m(LFP)=2:8]分成若干次刮涂在铝箔表面,并置于100℃真空烘箱烘干12 h即可。

### 1.4 电极性能表征

#### 1.4.1 电极结构及形貌表征

用扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL 2100F)观察样品表面形貌。用广角X射线衍射仪(WAXD, Bruker C2 Discover X-ray powder diffraction system)对样品的晶体结构进行分析,测试条件:Cu靶K $\alpha$ ,管电流为40 mA,管电压为kV,扫描速度为10°/min,扫描范围 $2\theta=10\sim 90^\circ$ ;拉曼光谱分析采用Horiba Jobin-Yvon的LabRAM ARAMIS型显微激光拉曼光谱仪,激光波长为532 nm,记录范围为0~3 500 cm<sup>-1</sup>,光栅为1 200 g/mm。

#### 1.4.2 电化学性能测试

采用LAND电池测试系统(武汉蓝博BT2013C)进行恒流充放电测试及不同倍率下的恒流充放电测试,样品的充放电测试电压区间为2~4 V;电池的交流阻抗在Biologic电化学工作站进行测试,其频率范围为1~1 000 Hz。

(上接第117页)

浓度为60 mg/L时,杀菌率可以达到98.1%,当质量浓度为80 mg/L时可以达到杀菌率99.9%,是一种很有应用前景的杀菌剂。

## 参考文献

- [1] 王升坤,蒋杏昆.几种新型油田污水杀菌剂[J].油田化学,1998,(3):289-292.
- [2] 向廷生,张飞龙,王红波,等.生物竞争技术防治油田采出水中SRB引起的腐蚀[J].油田化学,2009,(3):331-333.
- [3] 李延庆.油田生产系统用杀菌剂的现状及发展趋势[J].化工设计通讯,2016,42(6):21-21.
- [4] 孙玉丽,钱晓琳,吴文辉.聚合物驱油技术的研究进展[J].精细石油化工进展,2006,7(2):26-29.

- [5] 任广萌,孙德智,王美玲.我国三次采油污水处理技术研究进展[J].工业水处理,2006,26(1):1-4.
- [6] 夏福军,张宝良,邓述波.聚合物驱采出水处理工艺研究[J].油气田环境保护,2001,11(3):34-36.
- [7] 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(6):53-56.
- [8] 张可,姜维东,卢祥国,等.氧对聚合物污水溶液黏度影响的实验研究[J].油田化学,2006,23(3):239-242.
- [9] 唐生.杀菌剂对含聚污水配制聚合物粘度影响研究[J].中国石油和化工标准与质量,2014,(23):35.
- [10] 吴松.杀菌剂在油田含聚污水中使用效果的研究[D].大庆:东北石油大学,2007.
- [11] 张继红,刘天啸,王瑜.曝氧和杀菌对含聚污水稀释聚合物溶液黏度的影响[J].石油化工高等学校学报,2015,28(5):36-40. ■