



高矿化度油田水系统杀菌除氧剂的复配研究

姚彬¹, 魏晓静¹, 高多龙^{1,2}, 闻小虎¹, 任天辉³

(1. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司, 新疆乌鲁木齐 830011;

2. 中国石化缝洞型油藏提高采收率重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830011;

3. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

[摘要] 研制了一种由混合氨基酸络合铜、双癸基二甲基氯化铵(DDAC)和D-异抗坏血酸钠复配的杀菌除氧剂, 应用于油田水系统。研究了此杀菌除氧剂在高矿化度油田模拟水质下的杀菌和除氧性能。杀菌性能测试表明, 复配试剂对油田常见的SRB、TGB和IB这3种细菌都具有很好的灭杀效果, 附着型垢层细菌的杀菌率在98%以上, 游离型细菌的杀菌率在99%以上。该试剂在40~80℃温度区间能达到98%以上的垢层杀菌率, 且能实现12 h内的高效快速杀菌。除氧测试表明, 复配试剂在温度为30~70℃或pH为6~10的范围内, 除氧率能达到99%以上。此杀菌除氧剂能很好地适用于西北某油田水系统的高矿化度水质。

[关键词] 杀菌; 除氧; 氨基酸铜; 油田水系统

[中图分类号] X741 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0167-08

Compound of sterilization and deoxygenation agent in high salinity oilfield water system

YAO Bin¹, WEI Xiaojing¹, GAO Duolong^{1,2}, WEN Xiaohu¹, REN Tianhui³

(1. Northwest Oilfield Company of China Petroleum and Chemical Corporation, Urumchi 830011, China;

2. Key Laboratory for Improving Oil Recovery in Fractured and Cave Reservoir of China Petroleum and

Chemical Corporation, Urumchi 830011, China; 3. School of Chemistry and Chemical
Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A bactericidal deoxidizer composed of mixed amino acid copper, dodecyl dimethyl ammonium chloride and D-sodium erythorbate sodium was developed and applied to oilfield water system. The bactericidal and deoxygenation performance of the compound reagent under simulated water quality of high-salinity oilfields was studied. The bactericidal performance test showed that the compound reagent had a good bactericidal effect on the three common bacteria of SRB, TGB and IB in the oil field. The bactericidal rate of attached dirt-layer bacteria was above 98%, and the bactericidal rate of scattered bacteria was above 99%. Between 40~80℃, it could reach a dirt-layer sterilization rate of more than 98%, and achieve efficient and rapid sterilization within 12 h. The deoxygenation test showed that the deoxygenation efficiency of the compound agent could reach more than 99% at temperature of 30~70℃ or pH of 6~10. The bactericidal deoxidizer could be well applied to the high-salinity water quality of an oilfield water system in Northwest China.

Key words: sterilization; deoxygenation; amino acid copper; oilfield water system

微生物危害广泛地存在于石油天然气行业,造成了巨大的经济损失^[1-2]。尤其在油田水系统中,微生物的繁殖生长和代谢活动会导致一系列的严重问题,如结垢堵塞管道、石油酸化、微生物腐蚀、传热损失、管道流体摩擦阻力增加造成能量损失等^[3]。例

如西北某油田生产开采过程中,微生物的活动加速了传统的腐蚀过程,对油田设备造成严重的金属腐蚀和设备故障损坏。这种微生物改变腐蚀反应动力学的过程被称为微生物诱导腐蚀^[4]。由于具有温度适宜、有机和无机营养物质充分等有利条件,油田水

系统为这些微生物提供了很好的繁殖环境。西北某油田回注水为高矿化度水质,循环使用导致管道结垢严重,细菌附着垢层并快速繁殖,进一步加剧了结垢,杀菌难度增加。此外油田水系统中含有大量溶解氧,其具有强烈的去极化作用,同时还是腐蚀促进剂,加速了腐蚀介质的腐蚀速率。溶解氧腐蚀随水系统的循环存在于油田设备运行的各个环节中,管道内腐蚀后会积盐、结垢,进一步加剧微生物腐蚀,影响设备运行和使用寿命。因此快速安全有效地杀死水系统中的微生物并对水体进行除氧,对于油田的正常开采运行具有实际意义和经济价值。

根据前期研究,西北某油田水系统和垢层中,微生物菌群以硫酸盐还原菌(SRB)、腐生菌(TGB)、铁细菌(IB)为主^[5]。控制油田水系统中微生物生长的杀菌剂主要分为2类:氧化型和非氧化型^[6]。其中,氧化型杀菌剂包括氯气、二氧化氯、臭氧等;非氧化型杀菌剂包括甲醛、戊二醛、异噻唑啉酮、季铵盐类化合物、四羟甲基硫酸磷等。虽然这些杀菌剂被广泛地应用到油田水系统中,以减少管道设备和封闭系统中生物污垢和微生物诱导腐蚀的发生,但在高矿化度的水系统中收效并没有那么好。在自然环境中,大多数微生物会以细胞生物膜群落的形式生存,细菌菌落在金属设备表面形成黏性生物膜,以保护其免受流体和化学试剂的伤害^[7]。像油田水系统这种大规模杀菌应用场景,杀菌剂的选择本就有限,对细菌生物膜进行破坏是一个很好的办法。

本研究合成了一种混合氨基酸络合铜(AA-Cu),用作常见油田杀菌剂双癸基二甲基氯化铵(DDAC)的增效剂^[8-9]。AA-Cu能对垢层细菌生物膜进行破坏,帮助DDAC对附着型SRB、TGB和IB进行高效灭杀。结合前期研究成果,含铜络合物对除氧剂有较好的催化效果。进一步将AA-Cu、DDAC和工业除氧剂D-异抗坏血酸钠(DSE)进行复配,研究复配试剂在高矿化度油田模拟水系统中的杀菌和除氧性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:D-色氨酸、D-酪氨酸、D-缬氨酸购于上海毕得医药科技股份有限公司,质量分数97%;氯化钙、氯化镁、氯化钠、硫酸钠、硫酸氢钠、碳酸氢钠、硫酸铜、氨水、氢氧化钠、乙醇、D-异抗坏血酸钠购于

上海国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;DDAC购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,体积分数95%;油田专用SRB、TGB和IB细菌测试瓶购于北京华兴世纪仪器有限公司。

仪器:DHG-101型电热恒温鼓风干燥箱,上海华连医疗器械有限公司;FA2204B型精密电子天平,上海精密科学仪器有限公司;ST-400D型荧光法溶解氧测试仪,奥豪斯仪器(上海)有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Spectrum 100),美国PerkinElmer公司;X射线粉末衍射仪(D8 ADVANCE),德国BRUKER AXS公司;扫描电子显微镜(VEGA 3-XMU),捷克TESCAN公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 AA-Cu的制备

分别称取D-色氨酸、D-酪氨酸和D-缬氨酸各0.5 g溶解于40 mL去离子水中,加入2.0 g CuSO₄搅拌溶解。将混合溶液调节到pH=6,在60 °C加热回流4 h进行螯合反应。冷却至室温后,在磁力搅拌下缓慢滴加NaOH溶液至pH=8,未螯合的Cu²⁺会以Cu(OH)₂的形式沉淀分离。将上述溶液进行抽滤,取上清液。上清液经过醇洗、离心分离和干燥后,得到蓝色的AA-Cu。

1.2.2 杀菌性能评价

(1)垢层生长。将不锈钢片分别用丙酮、乙醇、去离子水清洗后,平放于含有11 g/L CaCl₂和16.8 g/L NaHCO₃的水溶液中,在80 °C下保温3 h。用水冲去表面杂质,用烘箱烘干后,便能在不锈钢片表面得到约1 mm厚的CaCO₃垢层。

(2)细菌培养。油田细菌水样来自于西北某油田水系统的现场采样。配制100 mL的SRB、TGB和IB这3种细菌富集培养基,经高温高压灭菌后,取5 mL油田细菌水样加入细菌培养基中。将长有垢层的不锈钢片放入培养基中培养2~7 d后(根据细菌成熟周期,TGB为2 d,SRB和IB为7 d),细菌便能在垢层附着并大量繁殖,以便后续使用。实验中的器皿和仪器均经过高温高压灭菌,所有操作在紫外灭菌后的超净台中完成。

(3)杀菌实验。西北某油田水矿化度为2.0×10⁵~2.2×10⁵ mg/L。按照表1配制高矿化度盐溶液(210 000 mg/L)以模拟西北某油田水系统水质。将长有细菌垢层的不锈钢片放于100 mL的高矿化度盐溶液中,加入

杀菌剂(100 mg/L DDAC)、杀菌复配剂(100 mg/L DDAC+30 mg/L AA-Cu)和杀菌除氧剂(100 mg/L DDAC+30 mg/L AA-Cu+70 mg/L *D*-异抗坏血酸钠),同时设置无添加的空白组,在36℃的恒温下进行培养。刮取相同体积的垢层,用细菌测试瓶以绝迹稀释法测得实验组和空白组垢层中的细菌含量^[10]。实验中的器皿和仪器均经过高温高压灭菌,所有操作在紫外线灭菌后的超净台完成。按式(1)计算杀菌效果:

$$\eta = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: η ——杀菌率,%;
 X_0 、 X_1 ——分别为空白组和实验组相同体积垢层中的细菌菌数,mL⁻¹。

表1 模拟西北某油田水水质(高矿化度盐溶液)

Table 1 Simulated water quality of water system in the oilfield in Northwest China(high salinity salt solution)

盐种类	CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃
浓度/(mol·L ⁻¹)	2.90	0.64	2.98	1.56	0.03

1.2.3 除氧性能评价

在测试瓶中装满高矿化度盐溶液,调节到设定pH后,在设定温度的烘箱中略微敞口并保温2 h,使水中溶解氧达到平衡。快速加入杀菌除氧剂(100 mg/L DDAC+30 mg/L 混合氨基酸铜+70 mg/L *D*-异抗坏血酸钠)并拧紧瓶盖,摇匀后继续保温1 h,同时设置无添加的空白组,用溶解氧测试仪测试溶解氧浓度。按式(2)计算除氧率:

$$X = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: X ——除氧率,%;
 C_0 、 C_1 ——分别为空白组和实验组的溶解氧质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 AA-Cu的红外谱图

用FTIR对制备的AA-Cu进行分析,*D*-色氨酸、*D*-酪氨酸和*D*-缬氨酸组成的混合氨基酸(AA)和氨基酸铜(AA-Cu)的红外谱图见图1。

由图1可知,AA在1 585.2 cm⁻¹处有一NH₂的伸缩振动吸收峰,3 403.74 cm⁻¹处有一C=O的伸缩振动峰;在AA-Cu的红外光谱中,氨基和羧基的吸收峰分别位移到1 625.64 cm⁻¹和3 416.48 cm⁻¹处。上述现象说明AA的氨基和羧基与Cu²⁺发生了配位反

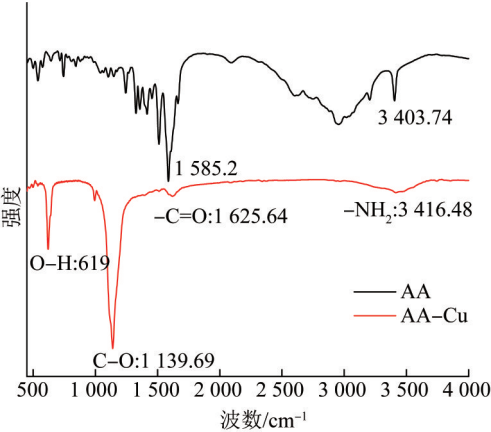


图1 AA和AA-Cu的FTIR谱

Fig. 1 FTIR spectra of mixed amino acid and amino acid copper

应。AA-Cu在1 139.69 cm⁻¹处的强吸收峰为C—O伸缩振动峰。此外,在619 cm⁻¹处为O—H的面内摇摆振动峰,说明有水分子参与了配位反应。

2.2 杀菌除氧剂的杀菌性能测试

2.2.1 对垢层细菌的杀菌效果

不锈钢片长上垢层后,将试样放于油田水样培育的SRB、TGB和IB这3种细菌富集液体培养基中,在36℃保温孵育2~7 d,使垢层接种上相应细菌且生物膜生长成熟。室温下3种不同试剂在高矿化度盐溶液中对垢层上SRB、TGB和IB杀菌12 h后的效果见表2。

表2 3种试剂对垢层SRB、TGB和IB的杀菌效果

Table 2 The bactericidal effects of three kinds of reagent on the dirt-layer SRB, TGB and IB

细菌种类	杀菌率/%		
	杀菌剂 (100 mg/L DDAC)	杀菌复配剂 (100 mg/L DDAC+ 30 mg/L AA-Cu)	杀菌除氧剂(100 mg/L DDAC+30 mg/L AA-Cu+70 mg/L DSE)
SRB	58.33	99.58	99.50
TGB	64.29	99.29	99.14
IB	45.45	98.91	98.18

由表2可知,单独的DDAC对SRB、TGB、IB的杀菌率分别为58.3%、64.3%、45.5%,难以满足西北某油田的95%垢层杀菌率指标要求。如果单纯地提高DDAC的添加浓度不符合经济性,因此本研究中将AA-Cu与其配合,经过垢层杀菌测试,能达到整体98%以上的杀菌率。这表明AA-Cu对DDAC垢层杀菌能力有很好的增强效果。此外,将*D*-异抗坏血酸钠与两者复配,对垢层的杀菌效果影响很小,可忽略不计。

2.2.2 垢层生物膜观察

本研究中取 5 mL 油田水样加入到高温高压灭菌后的混合细菌液体培养基中,将长有垢层的不锈钢片放入培养基中,在 36 °C 下培养 7 d,得到富集油

田混合细菌的垢层。将上述细菌垢层放入高矿化度油田模拟盐溶液中杀菌 12 h。空白组和添加杀菌除氧剂的实验组在 12 h 杀菌后,垢层表面的扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光谱(EDS)见图 2。

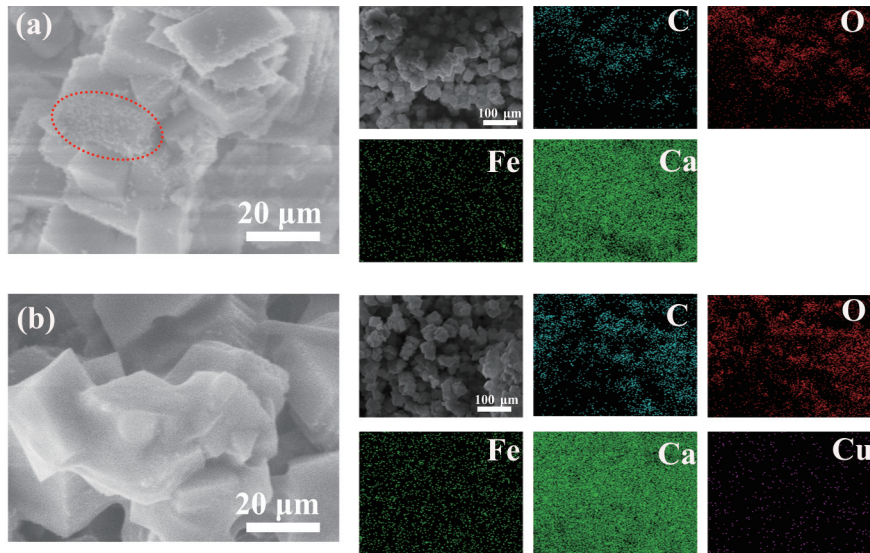


图 2 空白组(a)和添加杀菌除氧剂实验组(b)的垢层 SEM 和 EDS

Fig. 2 SEM and EDS images of the dirt layer of the blank group (a) and the experimental group with the sterilization deoxidizer (b)

由图 2 的 SEM 图谱可以看出,垢层中的 CaCO_3 晶体表面附着大量细菌,在细菌生物膜的保护下,形成一片片的菌落。添加杀菌除氧剂 12 h 后,垢层上的细菌数量有明显的减少,说明复配试剂能有效地破坏细菌的生物膜,在没有生物膜的保护下,细菌难以在垢层上黏附繁殖,最终被复配试剂中的 DDAC 杀死。AA-Cu 对 DDAC 杀菌有明显的增效作用,在整个过程中主要起到 2 种作用:(1)对细菌生物膜的破坏作用;(2)抗菌作用^[11]。AA-Cu 和 DDAC 的协同杀菌过程见图 3。

细菌生物膜有利于细菌在垢层表面的黏附,且生物膜被胞外基质保护,杀菌剂难以进入细菌内部进行破坏。外源性 D-氨基酸是一种生物膜分散剂,通过影响细菌细胞壁肽聚糖的合成从而抑制细胞生物膜的形成^[12-13]。与 D-氨基酸相同,AA-Cu 能促进已成熟的细菌生物膜破裂,将黏附在垢层上的生物膜转变为游离的细菌。在解离生物膜的过程中,由氨基酸释放的 Cu^{2+} 能进入细菌内部,与酶、蛋白质中的—SH、— NH_2 、—OH 等基团结合,从而使其失活变性,起到抗菌作用^[14]。由图 2 的 EDS 图谱中可以看出,添加杀菌除氧剂后,垢层表面会沉积微量的 Cu 元素。此外,在生物膜被破坏后,DDAC 与细菌的接

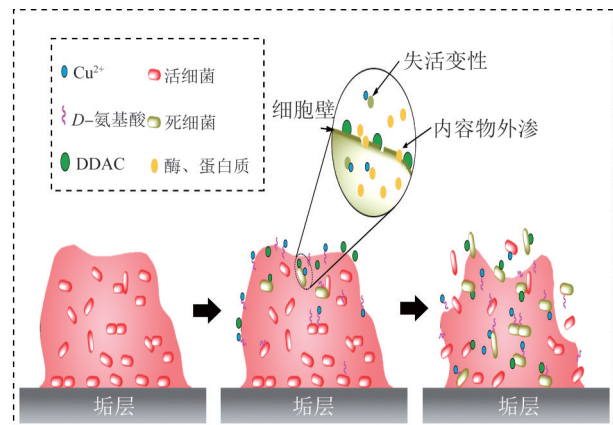


图 3 混合 AA-Cu 和 DDAC 协同杀菌示意

Fig. 3 Schematic diagram of synergistic sterilization of mixed amino acid copper and DDAC

触机会大大增加,能破坏其细胞壁致使其内部内容物外渗,最终游离细菌被 DDAC 快速杀死。综上,AA-Cu 能有效破坏细菌生物膜,与 DDAC 具有很好的协同杀菌效应。

2.2.3 垢层杀菌效果与温度、时间和药剂量的关系

西北某油田水系统中的 pH 变化不大,但是不同工段的温度有着很大的变化,管道温度主要集中在 60~65 °C 之间。为了研究不同温度下杀菌除氧剂的杀菌效果,在杀菌过程中,将高矿化度盐溶液分别放

置于40~80℃的环境中进行模拟杀菌12 h,分别测试了杀菌除氧剂对SRB、TGB、IB细菌的杀菌率,结果见图4。

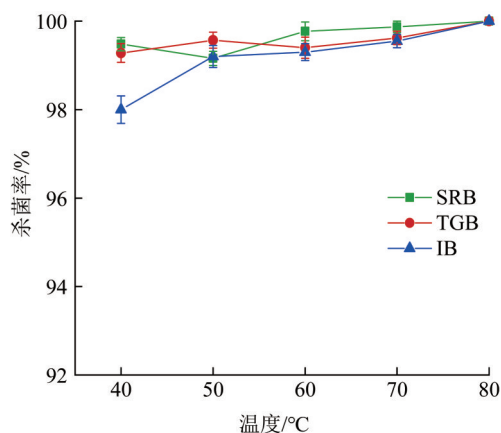


图4 杀菌除氧剂对垢层SRB、TGB和IB的杀菌率随温度的变化

Fig. 4 The sterilization rate of the bactericidal deoxidizer to the dirt-layer SRB, TGB and IB changes with temperature

由图4可知,杀菌除氧剂在温度为40℃时对IB的杀菌率在98%左右,在40~80℃的环境中,杀菌除氧剂对SRB、TGB、IB杀菌率都在99%以上。表2中常温(25℃)下的杀菌效果与之相同。随着温度的升高,杀菌除氧剂对3种细菌的杀菌率呈现上升的趋势;在温度为80℃时,杀菌除氧剂对3种细菌的杀菌率几乎达到100%。上述结果表明,高温不会对杀菌除氧剂产生影响,反而促进了其杀菌性能。因此,此杀菌除氧剂适用于西北某油田水系统的高温环境。

为了探究杀菌除氧剂的杀菌过程,将长有垢层的不锈钢片放于高矿化度盐溶液中保温65℃(西北某油田管道结垢最严重的工段温度)。每隔2 h检测垢层中的细菌含量并计算杀菌率,研究试剂杀菌效果与时间的变化规律,结果见图5。

由图5可知,在添加杀菌除氧剂2 h后,对SRB、TGB、IB这3种细菌的杀菌率都较低,分别为46.2%、36.4%、20%。可能是因为前期主要是AA-Cu分解细菌生物膜的过程,高矿化度盐溶液中游离的细菌较少。在添加试剂2~6 h后,垢层表面的细菌生物膜被大量转换为游离细菌,复配试剂中的DDAC此时起到主要的杀菌作用。6 h后,在AA-Cu和DDAC的协同作用下,对SRB、TGB、IB这3种细菌的杀菌率快速上升到85%以上。添加复配试剂10 h后,3种细菌的杀菌效果均满足西北某油田的95%杀菌

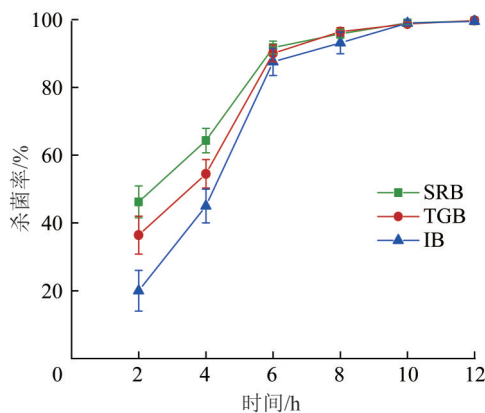


图5 杀菌除氧剂对垢层SRB、TGB和IB的杀菌率随着时间的变化

Fig. 5 The sterilization rate of the bactericidal deoxidizer to the dirt-layer SRB, TGB and IB changes with time

指标要求。最终当杀菌时间达到12 h后,杀菌除氧剂对SRB、TGB、IB的杀菌率达到99%以上,说明此复配试剂具有高效快速杀菌的特点。

进一步探究杀菌除氧剂最适合的杀菌剂DDAC添加量,模拟用的高矿化度盐溶液仍旧保持在65℃,控制其余2种试剂的添加量不变(*D*-异抗坏血酸钠 70 mg/L, AA-Cu 30 mg/L)。杀菌12 h后,检测垢层中的细菌含量并计算杀菌率,研究试剂杀菌效果与DDAC质量浓度之间的关系,结果见图6。

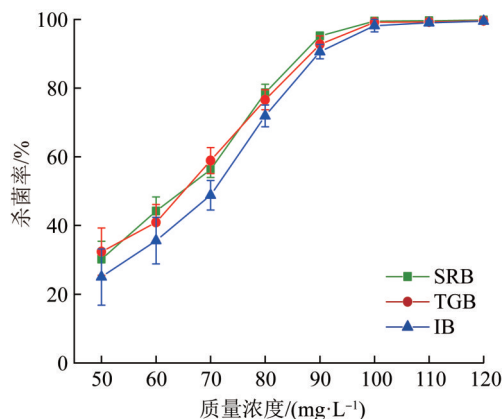


图6 杀菌除氧剂对垢层SRB、TGB和IB的杀菌率随DDAC质量浓度的变化

Fig. 6 The sterilization rate of the bactericidal deoxidizer to the dirt-layer SRB, TGB and IB changes with the mass concentration of DDAC

由图6可知,在DDAC质量浓度为50~120 mg/L的范围内,对SRB、TGB和IB的杀菌效果随着DDAC添加量的增加而增大。在质量浓度为100 mg/L时,杀菌除氧剂对3种细菌的垢下杀菌率接近99%,继

续增大DDAC的质量浓度对杀菌效果的整体提升没有明显的效果。因此,本着经济性原则,DDAC的质量浓度选择为100 mg/L。

2.2.4 对游离细菌的杀菌效果

油田水系统中同样存在着大量的游离细菌。取5 mL细菌富集培养基中的细菌菌液加入到100 mL高矿化度油田模拟盐溶液中,在溶液中分别加入杀菌剂(100 mg/L DDAC)、杀菌复配剂(100 mg/L DDAC+30 mg/L AA-Cu)和杀菌除氧剂(100 mg/L DDAC+30 mg/L AA-Cu+70 mg/L *D*-异抗坏血酸钠),同时设置无添加的空白组。在36 °C杀菌1 h后,用绝迹稀释法测定并计算3种试剂的杀菌效果,结果见图7。

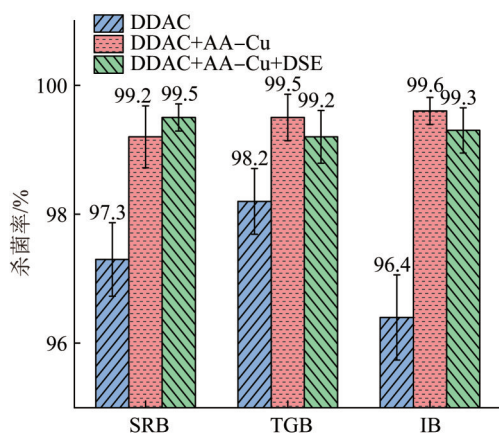


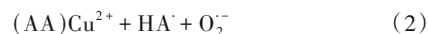
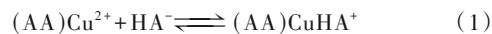
图7 3种试剂对游离SRB、TGB和IB的杀菌效果

Fig. 7 The bactericidal effect of three kinds of reagent on scattered SRB, TGB and IB

由图7可知,DDAC作为工业杀菌剂对于游离细菌有着很好的灭杀作用,对SRB、TGB和IB有高达96%以上的杀菌率。杀菌复配剂和杀菌除氧剂对3种细菌的杀菌率都能达到99%以上。说明AA-Cu也能增强DDAC对游离细菌的消杀效果;除氧剂*D*-异抗坏血酸钠的加入,对消灭游离细菌没有明显的干扰。

2.3 杀菌除氧剂的除氧性能测试

根据近年来的研究成果发现,Cu²⁺或Cu(Ⅱ)络合物对工业除氧剂有很好的催化效果。为了充分利用AA-Cu的特性,进一步提高整体试剂在油田水系统的实际经济价值。将工业除氧剂*D*-异抗坏血酸钠与AA-Cu进行复配除氧。在水中,AA-Cu催化*D*-异抗坏血酸钠除氧的反应涉及电子转移理论,较为复杂,见反应方程式(1)~(3)^[15]:



式中:(AA)Cu²⁺——AA-Cu;

HA⁻——*D*-异抗坏血酸钠在水中电离得到的离子;

A——C₆H₆O₆。

结合以前的研究,将*D*-异抗坏血酸钠的添加量确定为70 mg/L,与AA-Cu和DDAC复配,得到杀菌除氧剂^[16]。为了评价复配试剂的除氧性能,以高矿化度油田模拟盐溶液为除氧环境,探究在不同温度和pH下的除氧效果。

温度对水中的溶解氧含量影响很大。添加除氧剂工段的管道温度较杀菌剂的低些,故选取30~70 °C的温度区间,将除氧剂(70 mg/L DSE)、复配除氧剂(70 mg/L DSE+30 mg/L AA-Cu)和杀菌除氧剂(70 mg/L DSE+30 mg/L AA-Cu+100 mg/L DDAC)进行1 h除氧测试,结果见图8。

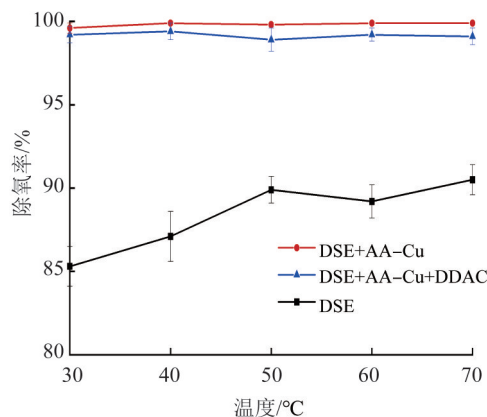


图8 3种试剂除氧率随反应温度的变化

Fig. 8 The curve of the deoxygenation rate of the three kinds of reagent with the reaction temperature

由图8可知,单独*D*-异抗坏血酸钠就有很好的除氧效果,除氧率整体能保持在85%以上。随着温度的升高,*D*-异抗坏血酸钠的除氧率会增加,但是无法达到90%。与AA-Cu复配后,*D*-异抗坏血酸钠的除氧效果有非常明显的提升,在30~70 °C温度区间除氧率都在99%以上。相对于复配除氧剂,杀菌除氧剂的除氧率随着温度的升高,除氧率与前者的差距会越来越大。这里可能是因为DDAC溶解水中

为酸性,随着温度的升高,DDAC的电离程度增大,会对 *D*-异抗坏血酸钠除氧微区环境的 pH 产生一定干扰。即使如此,杀菌除氧剂的除氧率也能保持在 99% 以上,说明杀菌除氧剂具有高温除氧能力。

除了温度外,水体环境的 pH 对于除氧剂的性能有很大的影响,油田水系统的 pH 在 6~10 区间,在此范围内将除氧剂(70 mg/L DSE)、复配除氧剂(70 mg/L DSE+30 mg/L AA-Cu)和杀菌除氧剂(70 mg/L DSE+30 mg/L AA-Cu+100 mg/L DDAC)进行 1 h 除氧测试,测试温度为室温,结果见图 9。

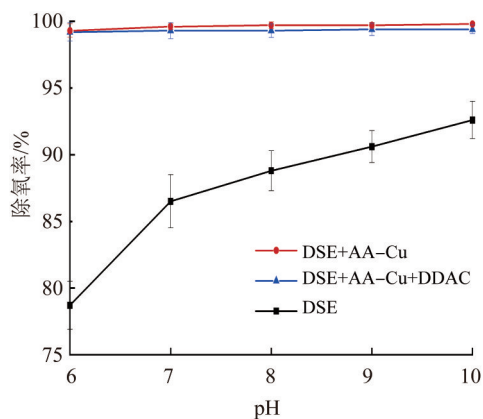


图 9 3 种试剂除氧率随 pH 的变化

Fig. 9 The curve of deoxygenation rate of three kinds of reagent with pH

由图 9 可知, *D*-异抗坏血酸钠的除氧效果在 pH<7 时,除氧能力被抑制,除氧率只达到 78.7%。随着水体 pH 的增加, *D*-异抗坏血酸钠的除氧率也随着升高。 *D*-异抗坏血酸钠的除氧反应见方程式(4),碱性环境能中和除氧过程中生成的酸性产物 $C_6H_6O_6$,促进反应朝着正方向进行。在加入 AA-Cu 后,同一 pH 环境下 *D*-异抗坏血酸钠的除氧能力被大大提高,除氧率保持在 99% 以上。说明 AA-Cu 无论在酸性或者碱性环境都对 *D*-异抗坏血酸钠有很好的催化能力。而且在 DDAC 加入后,杀菌除氧剂的除氧率也能保持在 99% 以上。同时可以观察到,相对于除氧温度的变化, pH 的变化对杀菌除氧剂和除氧复配剂除氧率差距的影响较小。综上所述,杀菌除氧剂在不同 pH 的水环境中,同样具有优异的除氧性能。



为了探究杀菌除氧剂最适合的 *D*-异抗坏血酸钠添加量,测试中控制其他 2 种药剂添加量不变 (AA-Cu 30 mg/L, DDAC 100 mg/L),水体温度为室温, pH 为 7,除氧时间为 1 h,改变 *D*-异抗坏血酸钠的投加量,测量除氧前后的溶解氧,研究试剂除氧效果与 *D*-异抗坏血酸钠质量浓度之间的关系,结果见图 10。

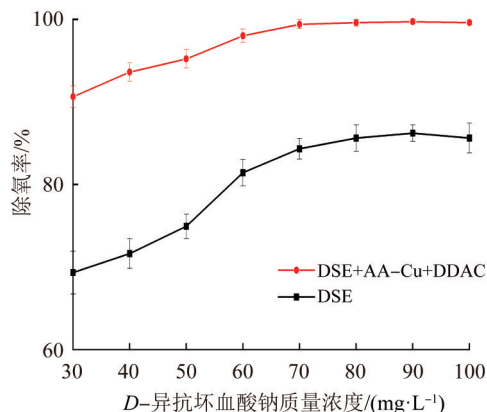


图 10 除氧率随 *D*-异抗坏血酸钠质量浓度的变化

Fig. 10 The curve of deoxygenation rate with the mass concentration of DSE

由图 10 可知,单一的 *D*-异抗坏血酸钠具有较好的除氧效果,除氧率最高能达到 85% 附近,但是达不到工业除氧需求。 *D*-异抗坏血酸钠添加在 30~70 mg/L 的范围内时,除氧杀菌剂的除氧率整体高于 90%,且随着添加量的增加而增加,在 70 mg/L 时除氧率达到 99% 以上,之后增加不明显。所以,考虑到经济性和实际应用的要求, *D*-异抗坏血酸钠最适宜的添加量为 70 mg/L。

3 结论

(1) 混合 AA-Cu 对 DDAC 有很好的增效作用。混合 AA-Cu 能有效分解和破坏垢层细菌生物膜,将其转化为游离细菌,以便于 DDAC 进行快速杀菌。

(2) 杀菌除氧剂在油田模拟高矿化度盐溶液中,对垢层上黏附的 SRB、TGB 和 IB 这 3 种细菌的杀菌率均在 98% 以上。在 40~80 °C 水体温度中,杀菌除氧剂对 3 种细菌的 12 h 后杀菌率超过 99%。

(3) AA-Cu 中的 Cu^{2+} 对除氧剂 *D*-异抗坏血酸钠有明显的催化效果。在油田模拟高矿化度盐溶液中,杀菌除氧剂在温度为 30~70 °C 或 pH 为 6~10 的范围内,除氧效率都能达到 99% 以上。

参考文献

- [1] SALGAR-CHAPARRO S J, LEPKOVA K, POJTANABUNTOENG T, et al. Nutrient level determines biofilm characteristics and subsequent impact on microbial corrosion and biocide effectiveness[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2020, 86(7): e02885-e02819.
- [2] SENTHILMURUGAN B, RADHAKRISHNAN J S, POULSEN M, et al. Microbially induced corrosion in oilfield: Microbial quantification and optimization of biocide application[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(8): 2640-2650.
- [3] 张学超. 孤岛油田含聚采出水杀菌缓蚀一体化药剂的研制与应用[J]. *化学与生物工程*, 2020, 37(9): 59-61.
- ZHANG Xuechao. Development and application of bactericidal and corrosion-inhibiting integrated agent in treatment of polymer-contained produced water from Gudao oilfield[J]. *Chemistry & Bio-engineering*, 2020, 37(9): 59-61.
- [4] PARTHIPAN P, ELUMALAI P, NARENKUMAR J, et al. Allium sativum (garlic extract) as a green corrosion inhibitor with biocidal properties for the control of MIC in carbon steel and stainless steel in oilfield environments[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 132: 66-73.
- [5] 魏晓静, 石鑫, 任天辉, 等. 应用于高矿化度油田回注水的高效杀菌缓蚀剂[J]. *材料保护*, 2021, 54(1): 116-120.
- WEI Xiaojing, SHI Xin, REN Tianhui, et al. A high efficient antimicrobial and corrosion inhibitor in high-salinity oilfield reinjection water[J]. *Materials Protection*, 2021, 54(1): 116-120.
- [6] 肖稳发, 岳前声, 向兴金. 油田水杀菌剂现状及发展趋势[J]. *辽宁化工*, 1999, 28(6): 316-318.
- XIAO Wenfa, YUE Qiansheng, XIANG Xingjin. Situation and developing trend of bactericides for oilfield water[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 1999, 28(6): 316-318.
- [7] JIA Ru, YANG Dongqing, ABD RAHMAN H B, et al. Laboratory testing of enhanced biocide mitigation of an oilfield biofilm and its microbiologically influenced corrosion of carbon steel in the presence of oilfield chemicals[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 125: 116-124.
- [8] 张金萍, 杨洁, 鲁心安. 双链季铵盐碳链长度对杀菌效果的影响[J]. *安徽农业大学学报*, 2011, 38(3): 414-418.
- ZHANG Jinping, YANG Jie, LU Xinan. Influence of double-quaternary ammonium chain length on germicidal efficacy[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2011, 38(3): 414-418.
- [9] HARRISON J J, TURNER R J, JOO D A, et al. Copper and quaternary ammonium cations exert synergistic bactericidal and antibiofilm activity against *Pseudomonas aeruginosa* [J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2008, 52(8): 2870-2881.
- [10] 魏利, 马放, 赵立军, 等. 附着型硫酸盐还原菌的分离及其定量检测[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008, 40(6): 887-890.
- WEI Li, MA Fang, ZHAO Lijun, et al. Isolation and quantitative detection of adhesive sulfate reducing bacteria[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2008, 40(6): 887-890.
- [11] 吴菁. 复合氨基酸-铜配合物的合成及其抗菌作用研究[J]. *现代诊断与治疗*, 2016, 27(23): 4471-4472.
- WU Jing. Synthesis and antibacterial activity of complex amino acid copper complex[J]. *Modern Diagnosis and Treatment*, 2016, 27(23): 4471-4472.
- [12] 王鹤龄, 齐华, 李保胜, 等. 非标准D-氨基酸对细菌生物膜抑制作用的研究进展[J]. *吉林大学学报(医学版)*, 2019, 45(2): 445-449.
- WANG Heling, QI Hua, LI Baosheng, et al. Research progress in inhibitory effects of non-canonical D-amino acids on bacterial biofilm [J]. *Journal of Jilin University (Medicine Edition)*, 2019, 45(2): 445-449.
- [13] LI Yingchao, JIA Ru, AL-MAHAMEDH H H, et al. Enhanced biocide mitigation of field biofilm consortia by a mixture of D-amino acids[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7: 896.
- [14] CELAR F A, KOS K. *In vitro* compatibility of *Beauveria bassiana* strain ATCC 74040 with copper fungicides[J]. *Journal of Applied Entomology*, 2020, 144(5): 388-395.
- [15] 陈广平, 庞貽慧. 铜(II)及其多胺螯合物催化抗坏血酸有氧氧化动力学[J]. *物理化学学报*, 1987, 3(3): 278-285.
- CHEN Guangping, PANG Yihui. Kinetics of the aerobic oxidation of ascorbic acid catalyzed by Cu(II) and its polyamine chelates[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1987, 3(3): 278-285.
- [16] 魏晓静, 石鑫, 任天辉, 等. 硫酸铜对抗坏血酸除氧效率的影响研究[J]. *能源化工*, 2019, 40(6): 55-58.
- WEI Xiaojing, SHI Xin, REN Tianhui, et al. Study on the effect of copper sulfate on the deoxygenation efficiency of ascorbic acid[J]. *Energy Chemical Industry*, 2019, 40(6): 55-58.
- [作者简介] 姚彬(1983—), 高级工程师。E-mail: yaob.xbsj@sinopec.com. 通讯作者: 任天辉, 教授, 博士生导师。E-mail: thren@sjtu.edu.cn.
- [收稿日期] 2021-07-08(修改稿)