文章编号:1000-4092(2023)04-709-07

杀菌剂聚六亚甲基单胍盐酸盐与戊二醛的垢层渗透行为*

陆 原

(中海油(天津)油田化工有限公司,天津 300450)

摘要:为分析杀菌剂在采出液环境中于垢层存在条件下的渗透性能及对应的渗透机理,以聚六亚甲基单胍盐酸盐(简称单胍)与戊二醛为代表,在现场垢层条件下研究两种药剂在水中的渗透性能。通过氮气吸附-脱附法表征垢样的孔径分布,并通过动态光散射方法分析垢层在3.5% NaCl溶液中的截面荷电情况。分别在506.7 nm与232.2 nm处建立单胍和戊二醛在3.5% NaCl溶液中的标准曲线。利用自建渗透装置和吸光度-浓度标准曲线,通过紫外-可见分光光度计监测单胍与戊二醛在不同渗透时间下的渗透行为。结果表明,现场两种垢样主要由碳酸钙与硫酸钡组成,平均孔径分别为0.43、0.27 μm;其Zeta电位均随溶液pH值的增加呈现由正变负的趋势,等电点分别为4.14与4.56。两种垢样浸入NaCl溶液后,界面呈负电性,Zeta电位分别为−6.56、−5.14 mV。在25 ℃下,历经15 d的渗透监测,单胍呈现先慢后快的渗透行为,最高渗透比例为17.70%;戊二醛则表现出先快后慢的渗透行为,最高渗透比例为38.75%。垢样孔径直接影响杀菌剂的渗透总量,但不改变其渗透规律。与垢层间的静电作用导致单胍的早期慢渗透;而物理筛分效应决定戊二醛的渗透量。研究结果为现场杀菌剂的筛选及其与其他药剂的协同配伍提供借鉴。

关键词:杀菌剂;聚六亚甲基单胍盐酸盐;戊二醛;垢层渗透;静电作用;物理筛分
文献标识码:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.04.022
中图分类号:TQ085:TE38 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:

0 前言

作为“经济血液”的石油资源不仅保障着我国的能源供应与工业化进程,而且还是化学纤维、塑料与橡胶等生活、生产物质的重要来源[1]。为大幅提高石油采收率以满足巨大需求量,常通过注入含助采剂的高压水以驱动原油采出[2]。因此,随着油田的不断开采和地质结构特点,采出液的含水率普遍较高,同时伴随硫酸盐还原菌(SRB)、铁细菌(FB)、腐生菌(TB)、藻类、硫细菌以及酵母菌等微生物污染[3-5]。其中,SRB、FB与TB在石油采出液中种群占比多、危害程度高且处理难度大。SRB更被公认为导致井下开采及地面集输设施严重腐蚀的根源[6-8]。除造成腐蚀损失外,设施表面的细菌被膜还会促进回注水中的细菌增殖,阻塞储层间隙,加剧消耗原油组分,降低采收率;甚至加剧管线内壁腐蚀结垢,导致刺漏穿孔,造成安全隐患和难以挽回的经济损失[9-11]。因此,对油田水系统进行杀菌处理具有必要性。

针对油田水系统的杀菌方式主要包括物理杀

* **收稿日期**:2023-02-20;**修回日期**:2023-03-27。
基金项目:天津市技术创新引导专项基金“油气水管输流动安全保障关键化学药剂研究与应用”(项目编号22YDLQGX00020)。
作者简介:陆原(1982—),男,高级工程师,北京化工大学材料科学与工程专业博士(2020),从事油田化学、腐蚀与防护等方面的研究,通讯地址:300450 天津市滨海新区开发西区惠新路与神舟大道交口中海油(天津)油田化工有限公司,E-mail:luyuan2@cnooc.com.cn。

菌、化学杀菌或生物抑菌等途径[12]。其中，以投放杀菌剂为代表的化学杀菌法具有操作简便、起效迅速且成本低廉等优势，是当前油田水杀菌处理的常用方法，也是国内外应用最普遍的油田水系统杀菌技术，更是减缓油田管网腐蚀的有效措施。考虑到油田使用环境的安全性，氧化型化学杀菌剂（如氯气、二氧化氯与双氧水）难以大规模使用；相反，以有机胍、小分子醛、杂环化合物、表面活性剂、季铵盐等为代表的非氧化型杀菌剂更适宜在集输与回注等工艺流程中广泛使用，并取得诸多成功案例[13]。例如，聚六亚甲基胍易在水溶液中有效电离产生荷正电亲水基团，吸附于荷负电的细菌表面，进入菌膜阻断正常代谢路径，从而发挥杀菌作用，具有广谱且长效等特点[14]。戊二醛可通过分子结构中的醛基与微生物蛋白质发生烷基化反应，封闭细菌外胞壁并降低代谢酶活性，从而起到灭活细菌的作用，其也是一种广谱、低毒且对金属腐蚀危害小的杀菌剂[15]。然而，目前针对油田水环境杀菌处理的研究与应用焦点集中于广谱灭菌性与对应灭菌效率等方面，实际存在的集输管线垢层以及细菌的垢下隐藏与增殖未引起足够重视。特别是当现场投放的杀菌剂效果不佳时，常简单依靠提高投放浓度来增加杀菌效果，而忽视了杀菌剂的垢层渗透性能及其与垢层间的相互作用。持续提高杀菌剂用量在增加油田运行成本的同时，难以充分发挥杀菌效果且会提高水系统内细菌对药剂的耐受性。因此，研究典型杀菌剂在采出液环境中于垢层存在条件下的渗透性能及对应渗透机理具有显著的应用价值与现场指导意义。

有鉴于此，本研究选用具有不同杀菌机理的聚六亚甲基单胍盐酸盐（以下简称单胍）与戊二醛作为典型杀菌剂，在现场垢样条件下研究两种药剂的渗透性能。结合垢样孔径、介电属性表征与两种杀菌剂在3.5%氯化钠（NaCl）溶液中的存在形态，提出对应的渗透机理，以期为现场杀菌剂筛选及其与其他药剂的协同配伍提供有益参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

单胍（活性组分含量50%），瑞捷生物科技有限公司；戊二醛（50%，分析纯）、三水合醋酸钠（分析纯）、曙红Y（优级纯），麦克林（中国）化学试剂有限公司；NaCl，分析纯，北京化工厂；现场垢样取自渤海某油田，于实验室切割、打磨成直径45 mm、厚度5 mm的圆片；去离子水，自制。

ZYpureEDIA-100-UP型EDI超纯水系统，北京中扬永康环保科技有限公司；X'Pert powder型X射线衍射仪（XRD），荷兰帕纳科公司；SSA-6000型孔径比表面积分析仪，北京彼奥德电子科技有限公司；BeNano 90 Zeta型纳米粒度及Zeta电位分析仪，丹东百特仪器有限公司；UV-2450型紫外-可见分光光度计（UV-vis），日本岛津公司；自建渗透装置，中间垢层直径为60 mm、厚度为6 mm，与连接管径垂直放置，两侧填充3.5% NaCl溶液，其中一侧溶解杀菌剂。

1.2 实验方法

采用XRD对现场垢样进行物相分析，2θ扫描范围10°～90°，步长0.01°/min。基于Barrett-Joyner-Halenda方法[9]，利用氮气吸附-脱附法测定现场垢样的孔径分布。使用研钵将垢样碾碎并分散于去离子水中，通过动态光散射技术测定垢样的Zeta电位。

使用UV-vis测定杀菌剂（单胍与戊二醛）在水溶液中的浓度，绘制标准曲线并监测渗透情况。针对单胍浓度的测定，称取0.6 g曙红Y完全溶解于60 ℃的去离子水（50 mL）中，冷却至室温后定容至100 mL，用作指示液。同时将10 g三水合醋酸钠溶于100 mL水中形成醋酸钠溶液，备用。使用去离子水稀释单胍，得到5～30 mg/L单胍标准溶液（100 mL）；吸取20 mL标准溶液，加入1 mL醋酸钠溶液与2.5 mL曙红Y指示液，用水定容至25 mL；以去离子水为参比，在506.7 nm处测定吸光度，绘制标准曲线[16]。针对戊二醛浓度的测定，制备10～50 mg/L的标准溶液，在232.2 nm处测定吸光度，绘制标准曲线。结合自建渗透装置与标准曲线，以3.5% NaCl溶液为参比，在渗透1～15 d后测定单胍与戊二醛的渗透浓度[17]。

2 结果与讨论

2.1 现场垢样分析

2.1.1 垢样组成

对现场提取的垢样进行剖析，对应结果有助于

解释所选杀菌剂的渗透行为。由图1可见,同一工矿位点取样的两种垢样主要由碳酸钙与硫酸钡组成,这与油田现场的水质参数匹配良好[18]。将两种垢样切割并打磨后,用作图2中的中间垢层。两侧溶液均为500 mL 3.5% NaCl溶液,储备溶液(左)含100 mg/L杀菌剂,空白溶液(右)未含杀菌剂。利用光谱分析定期监测右侧溶液中杀菌剂的浓度。

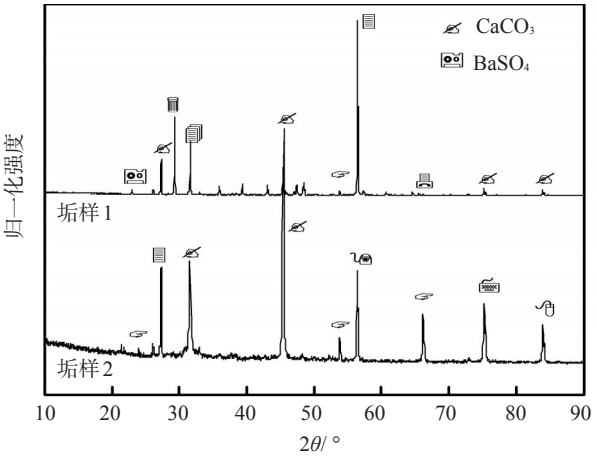

图1　现场垢样的XRD谱

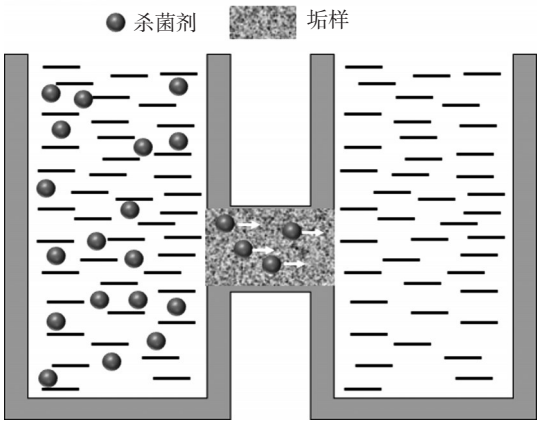

图2　渗透实验装置示意图

2.1.2　孔径与Zeta电位

浸入溶液中的垢样,其平均孔径与荷电属性直接影响杀菌剂等药剂的渗透行为。两种垢样的孔径分析结果见图3。垢样1的孔径分布在0.26～0.52 μm之间,平均孔径为0.43 μm;垢样2的孔径分布在0.19～0.39 μm之间,平均孔径为0.27 μm。两种孔径均属于"大孔"范畴,对杀菌剂等渗透物质的"筛分效应"并不显著,有利于药剂渗透[19]。两种垢样的Zeta电位在不同pH值下的变化趋势见图4。由图4可见,垢样的Zeta电位均随pH值的增加呈现由正变负的趋势。垢样1和垢样2的等电点接近,分别为4.14和4.56。考虑到所用渗透介质(3.5% NaCl溶液)的pH值(6.57)接近中性,两种垢样在溶液中均荷负电(垢样1与垢样2的Zeta电位分别为−6.56、−5.14 mV)。结合孔径分布规律,当杀菌剂渗透时,其可能与垢样发生Coulomb吸引或Donnan效应等介电性质相关作用[13]。

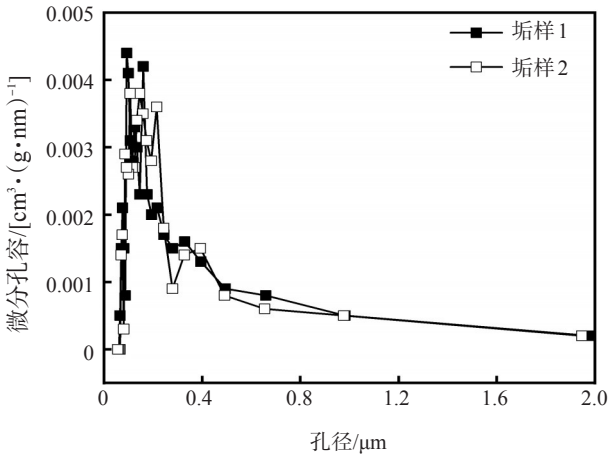

图3　两种垢样的孔径分析

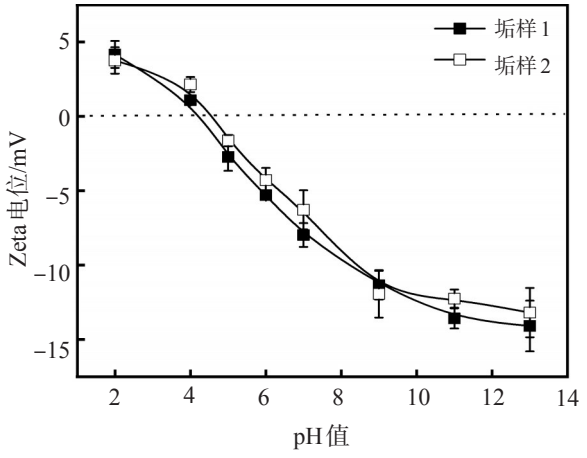

图4　两种垢样的Zeta电位随pH值的变化

2.2　杀菌剂的渗透性能

2.2.1　标准曲线的确立

监测单胍与戊二醛的渗透行为之前,须建立两种杀菌剂在3.5% NaCl溶液中的标准曲线。依据两种杀菌剂的分子结构特征,采用UV-vis测定并建立506.7 nm(单胍)与232.2 nm(戊二醛)处吸光度与标准液浓度间的线性关系,分别得到如下表达式:

$$A = 0.0088c - 0.4968 \quad (1)$$

$$A = 0.0014c - 0.0236 \quad (2)$$

式中，A—吸光度；c—杀菌剂质量浓度，mg/L。实验中拟合的均方差均大于0.99。

2.2.2 垢样孔径对渗透性能的影响

基于已建立的标准曲线，采用UV-vis监测3.5% NaCl溶液中单胍与戊二醛在两种不同孔径垢样下的渗透行为。在25 ℃、杀菌剂为单胍、垢样1为中间垢层的条件下，渗透实验装置右侧溶液的紫外可见吸收光谱随渗透时间的变化见图5(a)。右侧溶液的紫外可见吸收光谱的最大吸光度发生在506.7 nm，可归为显色剂辅助下单胍分子结构中电子的n→π*跃迁。同时，随渗透时间的延长，506.7 nm处的吸光度逐渐增大，说明右侧溶液中单胍的浓度随时间延长逐渐升高。将图5(a)中的最大吸光度代入式(1)，结合稀释倍率计算右侧溶液在不同渗透时间后的浓度，绘于图5(b)。可以预期，单胍的具体浓度随渗透时间的延长而增加。单胍浓度随时间的增长趋势可以分为两个阶段(图中虚线分割)：第1阶段(7 d内)曲线斜率相对较小，线性拟合结果为0.46 mg/(L·d)，表明浓度增长速率较慢；第2阶段(7～15 d)曲线斜率变大，拟合结果为0.93 mg/(L·d)，表明浓度增长较快。渗透15 d后，右侧溶液中单胍的质量浓度为15.78 mg/L，相当于总量的15.78%。

在25 ℃、杀菌剂为戊二醛、垢样1为中间垢层的条件下，渗透实验装置右侧溶液的紫外可见分光光谱随渗透时间的变化见图5(c)。曲线最大吸光度发生在232.2 nm，为戊二醛分子不饱和醛基中电子的n→σ*跃迁[20]。在此吸光度处的峰强随时间延长而增大，表明戊二醛的渗透量逐渐增加。将图5(c)中最大吸光度代入式(2)，结合稀释倍率计算戊二醛在不同时间下的渗透浓度，绘于图5(d)。戊二醛的初始渗透速率较快(5 d内)，线性拟合结果为3.43 mg/(L·d)；继续延长时间，渗透速率放缓，拟合结果为1.41 mg/(L·d)。渗透15 d后，右侧溶液中戊二醛的质量浓度为38.75 mg/L，相当于总量的38.75%。

将渗透实验装置的中间垢层更换为平均孔径为0.27 μm的垢样2。两种杀菌剂在不同渗透时间下的紫外可见分光光谱及对应浓度的变化趋势见图6。与垢样1的渗透实验结果类似，渗透实验装置右侧溶液的紫外可见分光光谱在506.7、232.2 nm处的吸光度均随渗透时间增加而上升；相应地，单胍

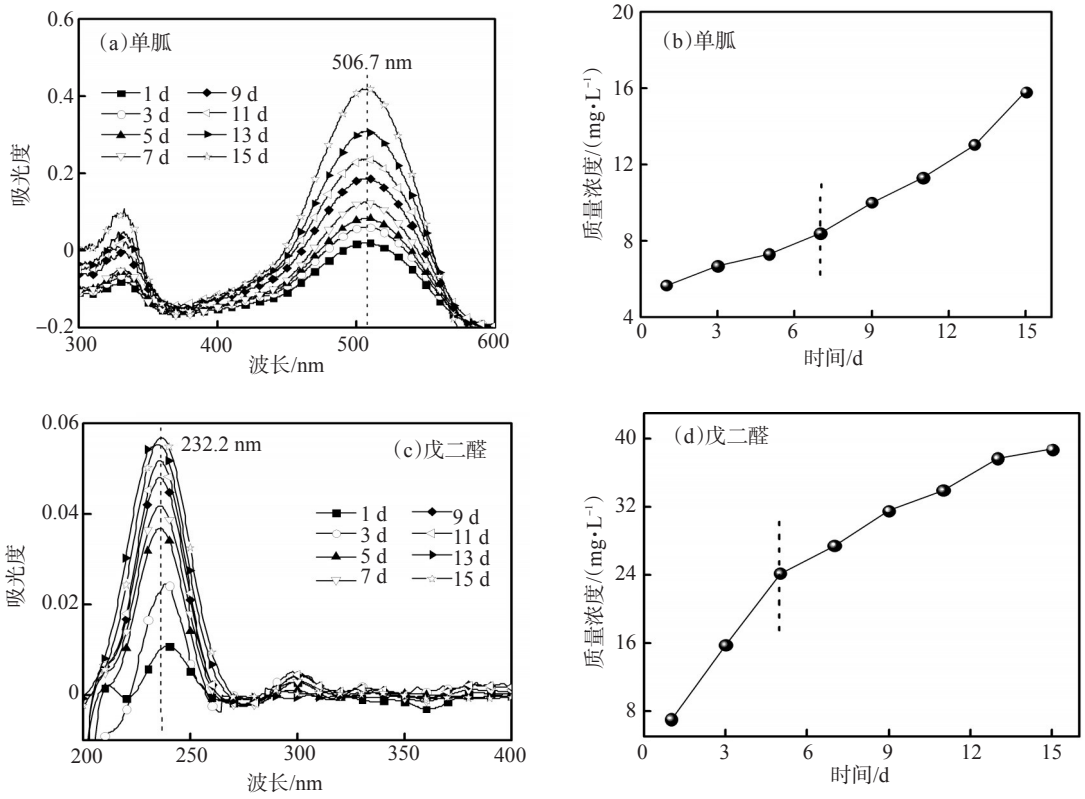

图5 垢样1条件下单胍与戊二醛的渗透行为

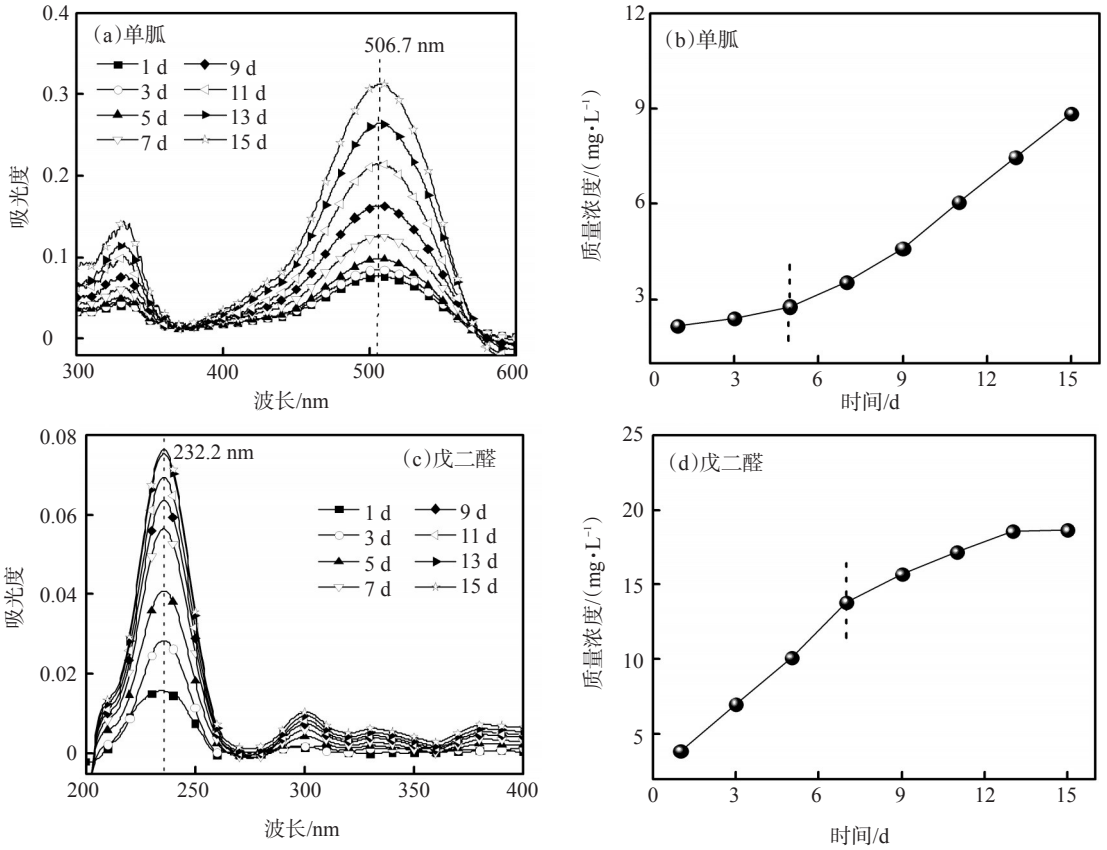

图6　垢样2条件下单胍与戊二醛的渗透行为

与戊二醛的质量浓度也随时间增加而提高。单胍的渗透速率先慢后快,在渗透前5 d的渗透速率为0.12 mg/(L·d),随后渗透速率增长到0.59 mg/(L·d)。渗透15 d后,右侧溶液中单胍的质量浓度为8.85 mg/L(相当于总量的17.70%)。戊二醛则呈现先快后慢的渗透规律。渗透前7 d的渗透速率为1.42 mg/(L·d),随后渗透速率降至0.49 mg/(L·d)。15 d后右侧溶液中含18.62 mg/L戊二醛(相当于总量的37.24%)。在平均孔径较低的垢样2下,单胍与戊二醛的渗透规律与在垢样1中的结果一致,说明垢样孔径虽直接影响杀菌剂的渗透总量,但不改变其渗透规律。同时,两种杀菌剂迥异的渗透行为应源于其不同的渗透机理。

2.3　渗透机理

结合垢样的介电属性与选用杀菌剂的固有性质,根据上述实验结果,建立单胍与戊二醛通过垢层的渗透机理(图7)。单胍分子在水溶液中发生电离,其分子结构中的亲水胍基转变为荷正电基团,与荷负电的垢样表面发生静电吸引。在渗透初期,大部分单胍分子优先吸附于垢层表面;待吸附饱和后,左侧溶液中以及垢样表面吸附的单胍分子通过浓差效应发生部分跨膜渗透。因此,在两种孔径垢样作为中间垢层时,出现渗透先慢后快的现象。由于对称醛基与水分子间较强的亲和力,戊二醛常以中性水合物的形式溶解在水中[21],与荷负电的垢样表面不发生静电相互作用,且筛分作用不显著,其分子可以利用浓度梯度顺利完成渗透,进入右侧溶

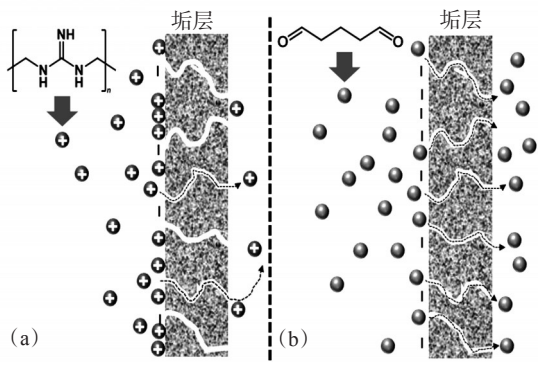

图7　单胍(a)与戊二醛(b)在3.5% NaCl溶液中的渗透机理

液。垢层两侧的浓度差会随戊二醛渗透量的增加而减小，进而渗透驱动力随渗透时间的延长而减弱。这也解释了在两种孔径垢样条件下戊二醛渗透先快后慢的现象。

3 结论

大分子单胍与小分子戊二醛均可以通过两种孔径分布的垢层在水中完成渗透，两者的最高渗透比例分别为17.70%与38.75%。与垢层表面的静电相互作用决定了单胍分子先慢后快的渗透行为；而戊二醛的渗透则取决于垢层孔径的筛分作用。现场筛选杀菌剂除考虑药剂间配伍性的同时，还要综合垢层组成及其在输运介质中的介电属性等因素，选用可快速渗透的适宜药剂，达到最佳杀菌效果。

参考文献：

[1] MOHAMMAD S, MOHAMMAD M, SEVED B A, et al. Hybrid machine learning algorithms to enhance lost-circulation prediction and management in the Marun oil field [J]. J Pet Sci Eng, 2021, 198: 108125.

[2] HAN B, CUI G D, WANG Y Q, et al. Effect of fracture network on water injection huff-puff for volume stimulation horizontal wells in tight oil reservoir: Field test and numerical simulation study [J]. J Pet Sci Eng, 2021, 207: 109106.

[3] 孙金声，杨杰，戎克生，等. 水基钻井液用流型调节剂研究进展[J]. 新疆石油天然气，2023，19(2)：1-16.

[4] CHU L B, WANG J L. Treatment of oil-field produced wastewater by electron beam technology: Demulsification, disinfection and oil removal [J]. J Clean Prod, 2022, 378: 134532.

[5] 张天遂，王军磊，张斐，等. 用于工业系统腐蚀微生物的杀菌剂研究进展[J]. 表面技术，2021，50(11)：1-17.

[6] JOSHI R G, COOPER K, ZHONG X L, et al. Temporal evolution of sweet oilfield corrosion scale: Phases, morphologies, habits, and protection [J]. Corros Sci, 2018, 142: 110-118.

[7] 钟显康，李浩男，扈俊颖. 页岩气开采与集输过程中腐蚀问题与现状分析[J]. 西南石油大学学报(自然科学版)，2022，44(6)：162-174.

[8] OBOT I B, UMOREN S A, ANKAH N K. Pyrazine derivatives as green oil field corrosion inhibitors for steel [J]. J Mol Liq, 2019, 277: 749-761.

[9] HASANZADEH R, SOURAKI B A, PENDASHTEH A, et al. Application of isolated halophilic microorganisms suspended and immobilized on walnut shell as biocarrier for treatment of oilfield produced water [J]. J Hazard Mater, 2020, 400: 123197.

[10] 刘冬梅，石鑫，杨康，等. pH响应型可降解纳米容器的制备及防腐性能[J]. 油田化学，2021，38(3)：529-535.

[11] 李彬. 苏里格气田压裂返排液回用技术研究与应用[J]. 钻井液与完井液，2022，39(1)：121-125.

[12] GAO P K, LI Y, TIAN H M, et al. Bacterial and archaeal community distribution in oilfield water re-injection facilities and the influences from microorganisms in injected water [J]. Microb Ecol, 2022, 84: 1011-1028.

[13] 王佩文，欧阳耀文，刘原铖，等. 带叔胺的两亲嵌段共聚物的合成及其载光敏剂胶束用于光疗抗菌[J]. 高分子材料科学与工程，2022，38(2)：147-155.

[14] XIAO F F, CAO B, WEN L W, et al. Photosensitizer conjugate-functionalized poly (hexamethylene guanidine) for potentiated broad-spectrum bacterial inhibition and enhanced biocompatibility [J]. Chinese Chem Lett, 2020, 31 (9): 2516-2519.

[15] ANASTASSACOS M F, ZHAO Z, ZENG Y, et al. Glutaraldehyde cross-linking of oligolysines coating DNA origami greatly reduces susceptibility to nuclease degradation [J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(7): 3311-3315.

[16] 谭静文，徐红，宋金凤，等. 聚六亚甲基双胍体外抗真菌作用研究[J]. 中国真菌学杂志，2020，15(2)：93-96.

[17] 张文豪，张叶，樊金星，等. 高效液相色谱法检测软式内镜表面戊二醛消毒剂残留[J]. 化学研究与应用，2022，34(10)：2576-2580.

[18] 阎洪涛，徐文江，姜维东，等. 海上油田注水水质改善技术研究与应用[J]. 工业水处理，2020，40(12)：106-110.

[19] YE C, LUO C, JI W H, et al. Significantly enhanced gas separation properties of microporous membranes by precisely tailoring their ultra-microporosity through bromination/debromination [J]. Chem Eng J, 2023, 451: 138513.

[20] 赵琳，秦冰，江建林. 原油沥青质沉积评价方法研究进展[J]. 油田化学，2021，38(4)：754-760.

[21] 沈哲，黄志宇，李俊，等. 油田水处理药剂配伍性研究[J]. 油田化学，2017，34(4)：688-693.

Scale-penetration Behavior of Bactericides Polyhexamethylene Monoguanidine Hydrochloride and Glutaraldehyde

LU Yuan

(*CNOOC Center Tech Oilfield Chemical Company, Ltd, Tianjin 300450, P R of China*)

Abstract: In order to compare the scale penetrability and penetration mechanism of different bactericides, a simulated penetration experiment was conducted under the scale layer from the field, employing polyhexamethylene monoguanidine hydrochloride (PHMH) and glutaraldehyde as prototypes. The pore size distribution of scale samples was characterized by nitrogen adsorption-desorption method. Meanwhile, the charging property of scale layers in 3.5% NaCl solution was determined by dynamic light scattering technique. Standard curves for PHMH and glutaraldehyde in 3.5% NaCl solution were established at 506.7 nm and 232.2 nm, respectively. With the aid of self-made device and standard curves, the penetrations of PHMH and glutaraldehyde with time were monitored by ultraviolet spectrophotometer. The results showed that two scale samples on site were mainly composed of calcium carbonate and barium sulfate with an average pore size of 0.43 and 0.27 μm, respectively. The Zeta potentials showed a trend from positive to negative as the pH value of the solution increased. The corresponding isoelectric points were 4.14 and 4.56, respectively. After immersing two scale samples in NaCl solution, the interface showed negative charge with Zeta potential of −6.56 mV and −5.14 mV, respectively. After 15 days of penetration monitoring, PHMH showed a slow penetration behavior first and then fast with 17.70% the highest permeability, while glutaraldehyde showed a fast penetration behavior first and then slow with 38.75% the highest permeability. The pore size of scale sample directly affected the total diffused amount of bactericide, but did not change its diffusion pattern. Electrostatic interaction with the scale layer resulted in the early slow penetration of PHMH, while physical screening effect determined the final penetration amount of glutaraldehyde. This work provided guidance for the screening of on-site bactericide and the synergistic compatibility with other agents.

Keywords: *bactericide*; *polyhexamethylene monoguanidine hydrochloride*; *glutaraldehyde*; *scale-penetration*; *electrostatic interaction*; *physical screening*

(上接第708页。continued from p. 708)

Formulation Optimization and Performance Evaluation of Barium Sulfate/Strontium Scale Remover

YUAN Xiuni[1], XU Ziqiang[2,3], ZHAO Min[2,3], ZHANG Qingtao[4], SUN Wujuan[1], WANG Sichang[1], DU Weichao[1], KE Congyu[1]

(*1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, P R of China; 2. Research Institute of Oil and Gas Technology, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710018, P R of China; 3. National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low-permeability Oil and Gas Field, Xi'an, Shaanxi 710018, P R of China; 4. The Fifth Oil Production Plant, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710299, P R of China*)

Abstract: In order to remove strontium barium sulfate scale generated during the development of oil and gas fields, which is characteristic of dense scaling, low solubility, and insoluble in acids and alkalis, the chemical scaling technology was adopted. Firstly, a chelating agent was selected, and then different additives were added to utilize their synergistic and modifying effects. The optimal formulation of barium sulfate/strontium scale remover was determined through single factor experiments as follows, 10% DTPA+ 6% salicylic acid+0.03% potassium polyacrylate concentration+ 0.2% Tween-80. The effects of pH, temperature, and reaction time on the scale removal effect were also investigated. The results showed that the best scale removal effect was achieved when the pH value was 12, the temperature was 80 ℃, and the scale removal time was 8 hours. Under these conditions, the descaling rates of barium sulfate, strontium sulfate, and actual scale samples were 79.41%, 80.56% and 59.7%, respectively. The scale remover had the advantages of high scale removal efficiency, short scale removal time and low cost, and had broad application prospects in oil and gas field scale removal.

Keywords: *barium and strontium sulfate scale*; *chelating agent*; *scale remover*