

文章编号: 1005-8893 (2004) 04-0024-03

双十二烷基长链季铵盐吸附及渗透性能的研究

黄金营¹, 魏慧芳², 郑家桢¹

(1. 华中科技大学 化学系, 湖北 武汉 430074; 2. 中原油田分公司采油二厂, 河南 范县 457532)

摘要: 双季铵盐化合物是一种具有广阔应用前景的表面活性剂。以二氯乙醚为联接剂, 利用脂肪叔胺合成了一种长链的双季铵盐化合物 (简称 BQA), 用交流阻抗、电子扫描显微镜等方法研究了 BQA 在 Q235 钢表面的吸附、缓蚀及对生物膜下硫酸盐还原菌 (SRB) 的杀灭机理。研究表明: 在模拟油田水介质中 BQA 对碳钢具有较为显著的缓蚀作用, 与传统杀菌剂相比具有更好的渗透杀菌性能。

关键词: 双季铵盐; 交流阻抗; 生物膜; 机理

中图分类号: Q 939.98; TG 172.7

文献标识码: A

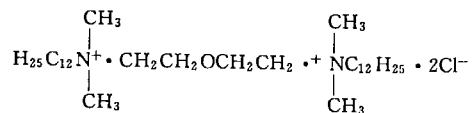
投加杀菌剂被认为是控制微生物腐蚀的重要手段, 但许多杀菌剂对附着于固体表面的微生物则无明显杀灭效果, 而附着微生物恰是造成腐蚀及形成沉积的主凶^[1]。

双季铵盐是一种具有广阔应用前景的化合物^[2]。本文以二氯乙醚为联接剂, 合成了一种长链的双季铵盐类化合物 (简称 BQA), 利用交流阻抗、扫描电子显微镜 (SEM) 等方法研究了 BQA 在金属表面的吸附、缓蚀及对生物膜下 SRB 的杀灭性能, 同时对其缓蚀杀菌机理进行了分析探讨。

1 实验方法

1.1 二氯化 N,N-二(十二烷基二甲基)-3-氧杂-1,5-戊二铵的合成

将一定物质的量的二氯乙醚、十二烷基叔胺与乙腈在四口烧瓶中混合, 在不断搅拌下升温至乙腈回流, 再连续反应 8 h, 溶液逐渐变为浅黄色, 停止搅拌。蒸出乙腈, 真空干燥后进一步用丙酮洗涤提纯得到目标产物为黄褐色粘状固体, 熔点 65~69 °C, 产率为 92%, 其结构如下:



1.2 缓蚀性能实验

1.2.1 实验介质及材料

模拟油田水的组成见表 1。

表 1 模拟油田水的组成

Table 1 Composition of the simulated oilfield water

离子类别	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	总矿化度
$\rho/(\text{mg/L})$	2 700	68 588	1 740	440	624	42 704	116 796

实验介质配制好后, 先通高纯 N₂ 除氧 12 h 以上, 再通 CO₂ 1 h, 然后溶液放置澄清, 密闭备用。无特殊说明, 所有实验测试均在 (40±1) °C 恒温水浴槽中进行。

1.2.2 交流阻抗测试实验

为了研究 BQA 在 Q235 钢表面的吸附性能, 进行了交流阻抗的测试。阻抗测量频率 0.005~10⁵ Hz, 交流激励信号幅值 10 mV。交流阻抗谱的解析采用 Zview 软件。

1.2.3 缓蚀吸附膜微观分析

将 15 mm×15 mm×2 mm 的 Q235 钢片用金相砂纸逐级打磨并抛光, 二次蒸馏水和丙酮清洗后浸入加有 100 mg/L BQA 的模拟油田水介质中, 40 °C 下密闭浸泡 5 d 后取出试片, 用二次蒸馏水冲洗试样表面, 然后用 JEOL JSM-35C 扫描电子

收稿日期: 2004-04-20

作者简介: 黄金营 (1972-), 男, 山东桓台人, 博士生, 主要研究方向为油田腐蚀与缓蚀杀菌剂。

显微镜对试片表面的腐蚀沉积产物进行分析测试。

1.3 杀菌性能实验

利用中原油田某采油厂污水中分离纯化获得的硫酸盐还原菌（SRB）作为菌种，经鉴定为普通脱硫弧菌^[3]（*Desulfovibrio*）。

含 SRB 的生物膜的制备：将 Q235 钢试片用金相砂纸打磨至镜面，无水乙醇脱脂，干燥后置于干燥器中，放于紫外线下消毒备用。在 500 mL 广口瓶中注满接种有 SRB 的培养基，通氮赶氧后，放入试片，用石蜡将瓶口封严。置于恒温箱中，培养 3~4 d，在试片表面生成了一层菌膜与腐蚀产物膜的混合物（生物膜）。

用经紫外线消毒的刷子将生物膜刷到已灭菌的生理盐水中，用最大可能菌量法测盐水的含菌量，然后再按照 API RP-38 所推荐的杀菌方法进行杀菌性能实验。

2 结果及讨论

2.1 交流阻抗分析

交流阻抗技术是利用小幅度正弦波电压或电流对电极体系进行扰动，同时记录相应的信号，再结合等效电路模型来评价缓蚀体系的电化学分析方法。图 1 为碳钢电极在空白和含 100 mg/L BQA 的模拟水中的 EIS 图。

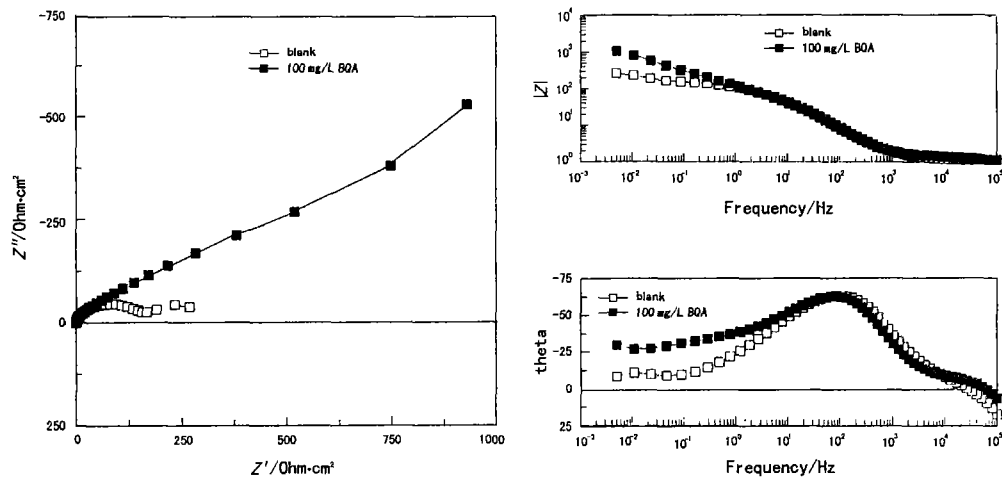


图 1 碳钢在空白和含 100 mg/L BQA 的模拟油田水介质中的 Nyquist 图

Fig. 1 Nyquist diagrams for mild steel in simulated oilfield water containing 0 or 100 mg/L BQA

从图 1 中可以看出，双季铵盐化合物 BQA 在模拟油田水介质中的阻抗谱具有双容抗弧，这也是缓蚀吸附体系的阻抗谱通常具有的特征^[4,5]。

表 2 中 C_{dl} 是电极/溶液界面电容， R_s 为溶液电阻， R_i 为 Q235 钢腐蚀反应传递电阻， R_f 和 C_f 是由吸附过程所引起的吸附电阻和吸附电容，用来表征由于吸附引起的电极表面状态变化而产生的第二个容抗弧。

表 2 等效电路的拟合参数

Table 2 Parametric estimation in equivalent circuit

	$R_s/$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl}-T/$ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$C_{dl}-P$	$R_i/$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_f-T/$ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	C_f-P	$R_f/$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$
blank	1.177	433.29	0.86	0.020	4 603.4	0.18	510.9
BQA	1.311	586.06	0.83	78.94	3 951.6	0.50	2 336

由表 2 结果可以看出，相对于空白溶液，加入 BQA 后试样的 R_i 显著增加，表明 BQA 能够在电极表面吸附且对 Q235 钢有明显的缓蚀作用。

2.2 BQA 在碳钢试片表面吸附膜的研究

为了更深刻地表征缓蚀剂的吸附缓蚀行为，利用扫描电子显微镜研究了 BQA 在碳钢表面所形成的缓蚀吸附膜的物理化学性质。

图 2 是 Q235 钢片在空白和添加有 100 mg/L BQA 的模拟油田水中、40 ℃ 条件下密闭浸泡 120 h 后的扫描电子显微镜（SEM）照片。

从 SEM 图上可看出，Q235 钢片在空白腐蚀介质中呈现典型的均匀腐蚀特征，而浸在加有 BQA 缓蚀剂的腐蚀介质中的碳钢试片表面则因有缓蚀剂吸附膜的存在而使腐蚀速率大为降低。

2.3 对生物膜内 SRB 的杀灭效果

杀菌实验选用十二烷基二甲基氯化苄（俗称 1227）与 BQA 作对照，结果见表 3。

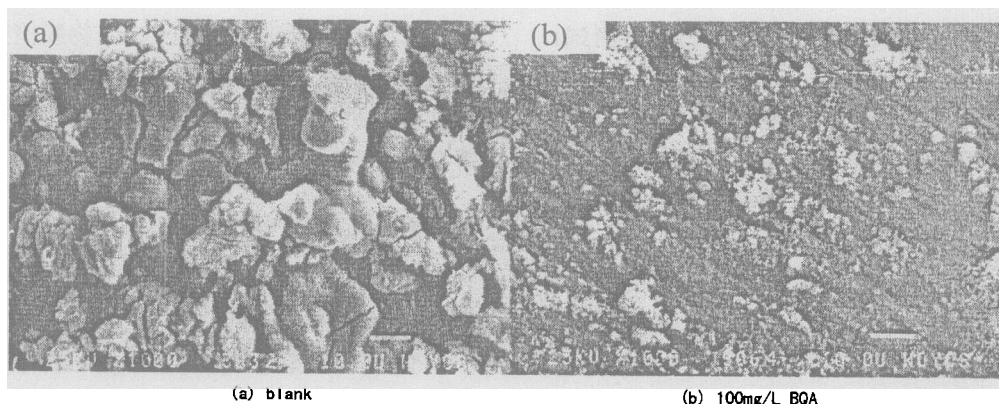


图 2 碳钢试片在空白和含 100 mg/L BQA 模拟油田水介质中的 SEM 腐蚀形貌图

Fig. 2 Surface SEM photographs of Q235 steel after 120 h immersed in simulated oilfield water with or without 100 mg/L BQA

表 3 对生物膜下 SRB 的杀菌效果对比实验

Table 3 The contrast experiments against SRB in the biofilm of 1227 and BQA

$\rho/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	100	200	300	400
1227	++++	++++	++++	+++	---
BQA	++++	++	---	---	---

Note: the original bacteria count being $\sim 10^6$ cells. mL^{-1} .

生长于生物膜内的微生物比溶液里的微生物更难杀死,这可能是由于杀菌剂较难渗透到生物膜里面与微生物接触,且吸附在钢片表面的 SRB 被一层气膜包裹,使药剂与菌体的接触受到阻碍,不易将 SRB 杀死^[6]。在该杀菌实验中, BQA 的渗透杀菌性能优于“1227”,由于“1227”在油田系统中被长期普遍使用,使硫酸盐还原菌对其产生一定的抗药性,导致其杀菌活性降低。同时因含醚链基团的双季铵盐 BQA 中氧的电负性较强,使两个季氮原子上的正电性增强,能在菌体表面较好的吸附。

3 结 论

本文所合成的含醚链基团的双长链季铵盐化合

物 BQA 在模拟油田水介质中对碳钢试样具有较为显著的缓蚀吸附效果; BQA 中氧的电负性较强,有较强的吸电子性,两个季氮原子上的正电性增强,使其在菌体表面有较好的吸附,且对生物膜下的硫酸盐还原菌具有比“1227”更好的杀灭效果。

参考文献:

- [1] 刘宏芳,董泽华,范汉香,等. 杀灭表面粘附菌膜中硫酸盐还原菌的研究 [J]. 油田化学, 1997, 14 (2): 152-155.
- [2] 包永照. 季铵盐的研究进展 [J]. 精细化工, 2002, 19 (8): 14.
- [3] 布坎南 R E. 伯杰氏细菌鉴定手册 [M]. 第八版. 北京: 科学出版社, 1984. 579-585.
- [4] 曹楚南. 腐蚀电化学 [M]. 北京: 北京工业出版社, 1994. 131.
- [5] 宋诗哲. 腐蚀电化学的研究方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 154.
- [6] Costerton J W. Influence of Biofilm on Efficacy of Biocides on Corrosion - Causing Bacteria [J]. Materials Performance, 1984, 23 (2): 13-17.

Adsorption and Penetration Performance of Twelve Alkyl Bisquats

HUANG Jin-ying¹, WEI Hui-fang², ZHENG Jia-shen¹

(1. Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Bisquats is a surface-active agent which has wide application potential. In this paper, a bisquat compound was successfully synthesized using straight chain amine as matrix and dichloroethyl ether as linking agent. Electrochemical impedance spectroscopy and electronical scanning microscopy were used to evaluate the corrosion inhibition effect of BQA on the surface of Q235 steel in the simulated oilfield water and the sterilization effect against sulfate-reducing bacteria (SRB) in biofilm was evaluated according to traditional API RP-38 Standard. The experiment results show that it has effective capacity of corrosion inhibition in the simulated oilfield water and its sterilization effect is superior to the traditional biocide which is commonly used in oilfield. Also, the mechanism of its corrosion inhibition and sterilization against SRB in biofilm is proposed.

Key words: bisquats; electrochemical impedance spectroscopy; biofilm; mechanism