



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202008258

中图分类号 X511;TE39

文献标识码 A

付博睿, 周立辉, 张璇, 等. 新型复合脱硫杀菌剂的制备及其对油井中含硫化氢气体的处理效果[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1783-1791.

FU Borui, ZHOU Lihui, ZHANG Xuan, et al. Development of a new composite desulfurization fungicide and its application in the treatment of oil wells containing hydrogen sulfide[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1783-1791.

新型复合脱硫杀菌剂的制备及其对油井中含硫化氢气体的处理效果

付博睿¹, 周立辉², 张璇², 许路¹, 柴钺¹, 吴晨曦¹, 金鹏康^{1,*}

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

2. 长庆油田分公司油气工艺研究院, 西安 710018

第一作者: 付博睿(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 油田硫化氢气体综合治理。E-mail: 172519658@qq.com

*通信作者: 金鹏康(1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水与废水的深度处理技术。E-mail: pkjin@hotmail.com

摘要 以静态脱硫和杀菌性能评价为依据, 通过脱硫主剂与杀菌主剂的筛选、优化及复配, 最终研制出一种新型复合脱硫杀菌剂。实验结果表明, 该药剂的表观硫容与杀菌效率分别达 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 99%, 且不具有金属腐蚀性, 与原油及油田各类助剂的配伍性良好。现场应用结果表明, 油井硫化氢质量浓度可由 $8000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 降至 0, 硫酸盐还原菌的数量由 $100000 \text{ 个} \cdot \text{mL}^{-1}$ 降至 $10 \text{ 个} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以下, 并能维持 1~7 d, 治理效果显著。上述结果可为油气田硫化氢的高效、低成本防治提供参考。

关键词 油气田开发; 硫化氢; 复合型脱硫杀菌剂; 药剂性能评价; 应用效果

硫化氢具有强毒性和腐蚀性, 是油气开发过程中最为常见的有害气体。该气体不仅会腐蚀管道、设备^[1], 同时由于其剧毒性和挥发性, 极易造成环境污染, 并直接威胁着作业人员的健康和生命安全^[2-4]。随着采油技术及工艺的发展, 油井中硫化氢的成因也越来越复杂。硫化氢气体的产生一部分来自于地层物质在高温高压条件下的反应, 另一部分则是由于油井内环境的变化, 促进了硫酸盐还原菌生长进而滋生硫化氢。越来越多的油井受到生物和非生物成因共同作用产生硫化氢的威胁^[5-7]。针对这类油井, 只进行单独脱硫或者杀菌处理, 已无法达到预期治理效果, 而需同时进行高效脱硫与杀菌处理。然而, 市场上的脱硫剂主要为胺类脱硫剂, 不具备杀菌功能, 并且脱硫后不稳定; 而杀菌剂则主要是非氧化型杀菌剂, 例如季铵盐类和杂环化合物类, 但均无脱硫性能。因此, 目前主流脱硫剂或杀菌剂均为单一性能药剂^[8-9], 无法满足复杂成因下的硫化氢治理需求。

本研究中, 通过药剂筛选与复配、脱硫与杀菌性能评价以及现场应用, 研发出一种复合脱硫杀菌剂, 以满足油井硫化氢治理中对于脱硫与杀菌的双重需求。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

1) 主要试剂。羟乙基六氢均三嗪、杀菌剂 1227、甲基六氢均三嗪、二乙醇胺以及乙醇胺均为

工业级试剂；硫化钠、盐酸、碘、硫代硫酸钠以及淀粉指示剂等均为分析纯。

2) 主要仪器。硫酸盐还原菌测试瓶为北京华兴化学试剂厂生产的 SRB-HX-7 型细菌测试瓶。其他仪器有 Smart pro10-H2S 型泵吸式硫化氢检测仪、1 mL 无菌注射器以及电热恒温培养箱等。

1.2 脱硫性能评价方法

1) 静态脱硫装置及方法。药剂研制过程以静态脱硫实验为主，采用表观硫容^[10]即单位体积药剂所吸收的硫化氢量为评价指标，对比不同药剂的脱硫性能。静态脱硫实验装置(见图1)主要由磨口平底烧瓶、瓶塞、分液漏斗、检测口以及泵吸式硫化氢检测仪等构成。实验方法：将 1 mL 浓度为 5 g·L⁻¹ 的硫化钠溶液加入到含有 30 mL 纯水或原油的锥形瓶中，并充分摇匀；向锥形瓶中加入 1 mL 盐酸并盖紧瓶塞，同时将测样口用止水夹密封；通过分液漏斗向锥形瓶中加入脱硫剂，并开启磁力搅拌器搅拌 5 min，再静置 1 min；打开测样口，使用硫化氢检测仪测定硫化氢浓度。

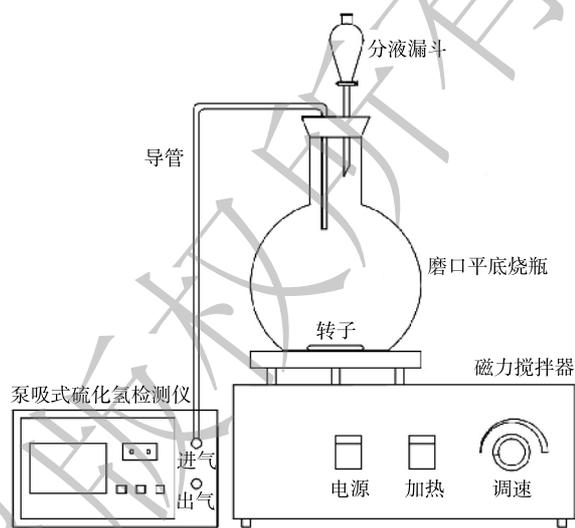


图1 静态脱硫装置

Fig. 1 Static desulfurization device

2) 动态脱硫装置及方法。现场投加药剂时，由于硫化氢气体在套管中会不断运动，脱硫剂由套管加入后与硫化氢气体的接触为动态过程，所以，为更好地评价脱硫剂的性能，在得到最佳的复合脱硫杀菌剂后，进一步使用动态脱硫装置对其脱硫效率进行分析。具体测定方法参考文献中的方法^[11]进行。

1.3 杀菌性能评价方法

杀菌性能的评价根据中国石油天然气集团公司企业标准《油田用杀菌剂技术要求》(Q/SY 49-2010)及中华人民共和国石油天然气行业标准《油田注入水细菌分析方法绝迹稀释法》(SY/T 0532-2012)中的规定进行^[12]。通过测定使用杀菌剂前后水样中细菌的含量来计算各药剂的杀菌效率^[13](见式(1))。

$$C = \frac{B_0 - B_1}{B_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：C为杀菌剂的杀菌率； B_0 为加杀菌剂前水样中细菌含量，个·mL⁻¹； B_1 为加杀菌剂后水样中细菌含量，个·mL⁻¹。

1.4 新型复合脱硫杀菌剂的基本性质分析方法

新型复合脱硫杀菌剂的基本性质包括外观、颜色、气味、pH、密度、水溶性、油溶性、腐蚀性以及配伍性等。通过目观鼻嗅法检验药剂的外观、颜色以及气味；参照《化学试剂 pH 值测定通则》(GB/T 9724-2007)检测药剂的 pH；利用比重法检测药剂密度；将药剂与纯水和原油分别混合，判断其水溶和油溶性；依据石油天然气行业标准《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》(SY/T 5273-2000)和国家标准《金属和合金的腐蚀—腐蚀试体上腐蚀产物的清除》(GB/T 16545-1996)对药剂的腐蚀性进行测定^[14]；将药剂与油田助剂混合，观察是否发生反应，进而判断其配伍性的优劣^[15]。

2 结果与讨论

2.1 新型复合脱硫杀菌剂的制备

1) 脱硫主剂的筛选与优化。根据市场调研以及文献资料^[16-17]，初步筛选出 4 种综合性能较好的

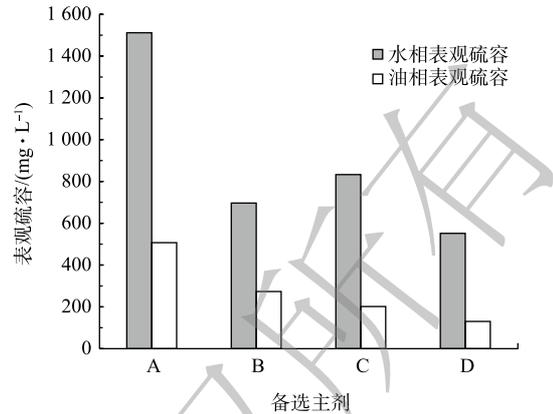
脱硫剂，包括羟乙基六氢均三嗪、甲基六氢均三嗪、二乙醇胺以及乙醇胺。对 4 种脱硫主剂的静态脱硫性能进行分析与对比，结果如图 2 所示。羟乙基六氢均三嗪在水相和油相中的表观硫容分别为 $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，均明显优于其他 3 种备选脱硫主剂的表观硫容。由此说明，羟乙基六氢均三嗪在水相和油相中均具有较好的脱硫性能。因此，最终选择羟乙基六氢均三嗪作为最佳脱硫主剂开展后续研制。

虽然羟乙基六氢均三嗪具备高选择性、反应迅速、产物无毒以及水溶性好等优点，但其在酸性条件下容易发生水解反应^[18-19]，且油溶性极差，这会严重影响其在实际应用中的脱硫效果。为弥补上述不足，尝试通过加入互溶剂、表面活性剂及水解抑制剂对纯羟乙基六氢均三嗪进行优化，并采用正交实验法对这 3 类助剂进行筛选^[20]，正交实验的因素和水平如表 1 所示，正交表及实验结果见表 2。

由表 3 和表 4 中数据可知，互溶剂的极差最大，表面活性剂的极差次之，水解抑制剂的极差最小。这一结果表明，3 类助剂中互溶剂对羟乙基六氢均三嗪脱硫性能的影响最大，而表面活性剂与水解抑制剂的影响相对较弱。进一步根据表中各助剂与其对应的 k_1 、 k_2 、 k_3 数值进行分析可知，互溶剂为 H_1 、表面活性剂为 M_2 及水解抑制剂为 S_1 时，得到优化后的脱硫剂具有最佳脱硫性能，其在水相和油相中的表观硫容分别高达 $1\ 482\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\ 362\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

图 3(a) 为羟乙基六氢均三嗪在优化前后的脱硫性能对比，从该图可以看出，优化前后脱硫主剂在水相中的表观硫容略有下降，由 $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1\ 482\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这主要是由于 3 类助剂的添加导致药剂中有效脱硫成分的含量有所降低。相反，优化后的脱硫剂在油相中的表观硫容由之前的 $500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 大幅提高至 $1\ 362\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，这可能与脱硫剂油溶性的提高有关。图 3(b) 表明，未优化主剂的亲油性较差，无法与原油均匀混合致使其与原油中的硫化氢接触难度大，进而导致纯的羟乙基六氢均三嗪在油相中的脱硫性能较差；在加入助剂优化后，药剂能与原油充分混合，其在油相中的脱硫性能得到大幅提升。

2) 杀菌主剂的筛选。经过调研，初步筛选出 3 种油田常用杀菌剂，包括杀菌剂 1227、异噻唑



注：A-羟乙基六氢均三嗪；B-甲基六氢均三嗪；C-二乙醇胺；D-乙醇胺。

图 2 不同脱硫剂脱硫效果对比

Fig. 2 Comparison of desulfurization effects of different desulfurizers

表 1 正交试验的因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	互溶剂	表面活性剂	水解抑制剂
1	H_1	M_1	S_1
2	H_2	M_2	S_2
3	H_3	M_3	—

表 2 正交表及实验结果

Table 2 Orthogonal experiment design and corresponding results

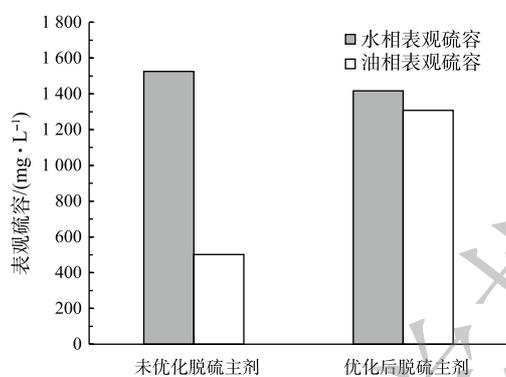
实验序号	互溶剂	表面活性剂	水解抑制剂	表观硫容/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
				水相	油相
1	H_1	M_1	S_1	1 319	1 122
2	H_1	M_2	S_1	1 482	1 362
3	H_1	M_3	S_2	1 221	1 068
4	H_2	M_1	S_2	926	774
5	H_2	M_2	S_1	981	850
6	H_2	M_3	S_1	948	741
7	H_3	M_1	S_1	904	817
8	H_3	M_2	S_2	959	796
9	H_3	M_3	S_1	872	730

表3 水相表观硫容数据极差分析结果
Table 3 Range analysis result of water phase sulfur capacity data

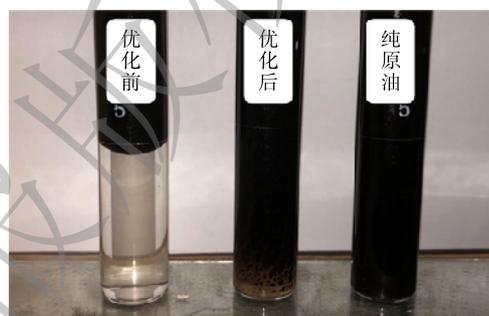
	mg·L ⁻¹		
序列	互溶剂	表面活性剂	水解抑制剂
K_1	4 021	3 149	6 506
K_2	2 855	3 422	3 106
K_3	2 735	3 040	—
k_1	1 340	1 050	1 084
k_2	952	1 141	1 035
k_3	912	1 013	—
极差	429	127	49

表4 油相表观硫容数据极差分析结果
Table 4 Range analysis result of oil phase sulfur capacity data

	mg·L ⁻¹		
序列	互溶剂	表面活性剂	水解抑制剂
K_1	3 553	2 713	5 623
K_2	2 365	3 008	2 637
K_3	2 343	2 539	—
k_1	1 184	904	937
k_2	788	1 003	879
k_3	781	846	—
极差	403	156	58



(a) 优化前后的表观硫容对比



(b) 优化前后油溶性对比

图3 优化前后脱硫主剂的性能对比

Fig. 3 Performance comparison of main desulfurization agent before and after optimization

啉酮以及戊二醛。在不同初始硫酸盐还原菌浓度下,对比了3种药剂的杀菌性能,结果如图4所示。在杀菌剂的质量浓度均为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,初始硫酸盐还原菌含量分别为 $1\ 000$ 、 $10\ 000$ 及 $100\ 000$ 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,杀菌剂1227的杀菌效率分别为 79.7% 、 75.2% 以及 69.44% ,明显优于其他2种药剂的杀菌性能。因此,最终选择杀菌剂1227作为最佳杀菌主剂进行后续实验。

3) 脱硫剂与杀菌剂复配实验。2种药剂进行复配的脱硫效果如图5(a)所示。当脱硫主剂与杀菌主剂体积配比为 $9:1$ 、 $7:3$ 及 $5:5$ 时,复配药剂的表观硫容分别为 $1\ 000$ 、 800 及 $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

而当进一步改变其比例为 $3:7$ 和 $1:9$ 时,复配药剂的表观硫容进一步降低至 300 和 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。2种药剂进行复配的杀菌效果如图5(b)所示。脱硫主剂与杀菌主剂按照 $9:1$ 复配所得药剂的杀菌性能较差。对于初始浓度为 $10\ 000$ 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ 的硫酸盐还原菌菌液的杀菌率仅为 47.32% ,而其余复配比例下所得药剂的杀菌效率基本可达到 100% 。综合考虑药剂的脱硫与杀菌性能,最终确定脱硫主剂与杀菌主剂的复配体积比为 $7:3$ 。

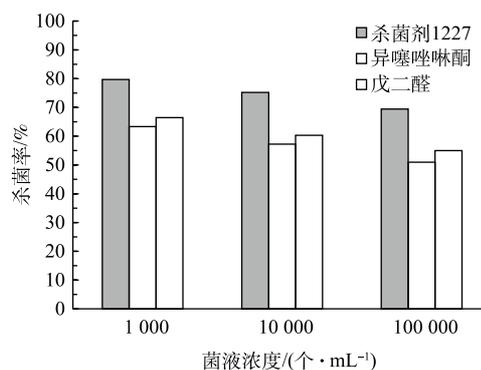


图4 不同杀菌剂的杀菌效果对比

Fig. 4 Comparison of sterilization effects of different fungicides

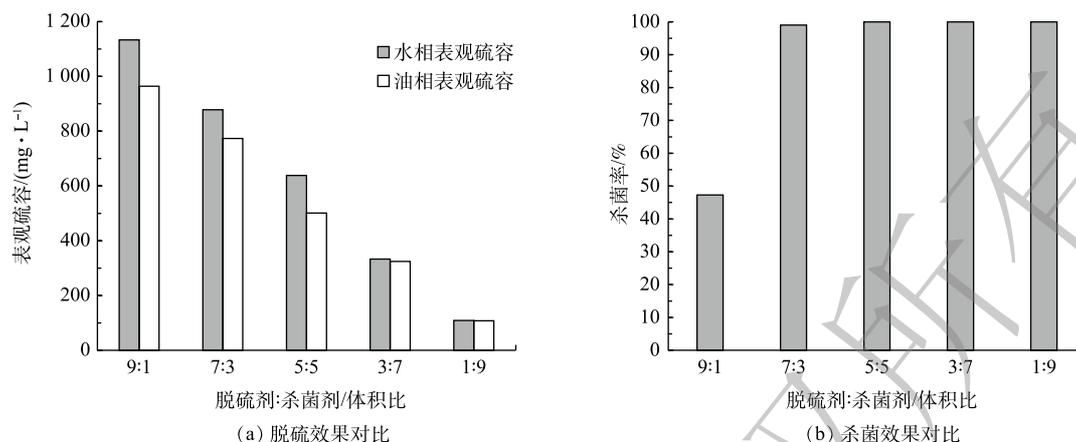


图 5 复配药剂性能评价

Fig. 5 Performance evaluation of compound medication

2.2 新型复合脱硫杀菌剂的配方与基本性质

根据上述实验与分析结果，最终确定新型复合脱硫杀菌剂的参考配方。药剂各组分的体积分数为：28% 羟乙基六氢均三嗪，30% 杀菌剂 1227，7% 互溶剂，4.2% 表面活性剂，3.5% 水解抑制剂及 27.3% 的水，其基本性质如下。

1) 理化性质。新型复合脱硫杀菌剂为淡黄色透明液体，有极淡的刺激性气味，密度为 $1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，pH 为 9.6，并且水溶性、油溶性良好。

2) 金属腐蚀性。表 5 为新型复合脱硫杀菌剂的金属腐蚀性评价结果。新型复合脱硫杀菌剂在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对 N80 钢片的腐蚀速率分别仅为 $0.0105\text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $0.0085\text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ，表明本研究中所制备的新型复合脱硫杀菌剂对碳钢的腐蚀性极弱，基本不具有金属腐蚀性。

表 5 不同温度下脱硫剂腐蚀实验

Table 5 Corrosion test of desulfurizer at different temperatures

实验温度/ $^{\circ}\text{C}$	试片规格/ (mm×mm×mm)	面积/ cm^2	试片质量/g		$\Delta m/\text{g}$	腐蚀速率/($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
			挂片前	挂片后		
80	50×13×3	16.78	12.340 4	12.335 4	0.005 3	0.010 5
90	50×13×3	16.78	13.658 0	13.653 7	0.004 3	0.008 5

3) 配伍性。在不同温度下 (30 、 50 、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$)，将新型复合脱硫杀菌剂与油田现场使用的各类助剂按 1:1 混合后，观察其是否发生明显变化来评价其配伍性。由图 6 可知，新型复合脱硫杀菌剂与阻垢剂、消防蜡剂和缓蚀剂等混合后，均未出现分层现象，同时混合液体均匀、清亮、无沉淀生

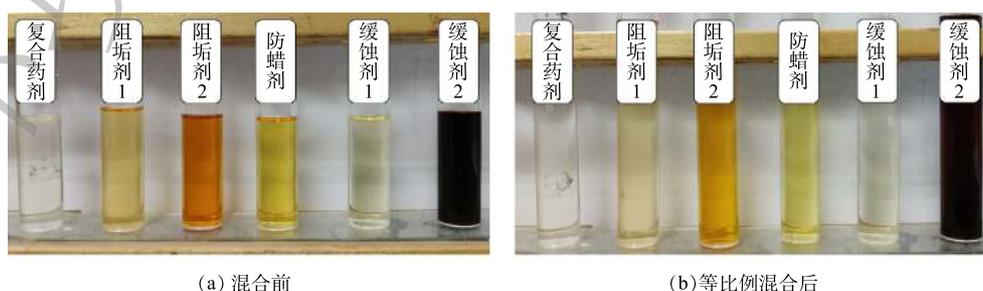


图 6 配伍性实验效果

Fig. 6 Experimental effect after mixing

成且流动性良好,证明新型复合脱硫杀菌剂具有良好的配伍性,现场使用不会对油气开发的正常作业产生负面影响。

2.3 新型复合脱硫杀菌剂的动态脱硫效率

图7为新型复合脱硫杀菌剂的动态脱硫效率。先后5次测定了动态脱硫效率,结果分别为97.20%、98.90%、98.10%、97.80%和98.30%,平均脱硫效率高达98.10%,满足油田脱硫剂动态脱硫率大于95%的要求。结合静态脱硫实验结果,进一步证实了本研究中所制备的新型复合脱硫杀菌剂脱硫性能较好。此外,在动态脱硫实验中,复合脱硫杀菌剂的颜色及状态在吸收硫化氢前后均未发生改变,也未产生沉淀等杂质,说明该药剂在吸收硫化氢后不会对油田作业系统产生负面影响。

2.4 新型复合脱硫杀菌剂的杀菌效率评价

在杀菌剂投加浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,新型复合脱硫杀菌剂的杀菌效率如图8所示。当初始硫酸盐还原菌数量分别为10、100和1000个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,杀菌效率均可达到100%;当初始硫酸盐还原菌数量进一步提高至10000和100000个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,杀菌效率依然能保持在99%以上。说明新型复合脱硫杀菌剂的杀菌能力也十分突出。

2.5 新型复合脱硫杀菌剂与几种常见药剂的性能对比

进一步对比新型复合脱硫杀菌剂与油田常用几种脱硫剂和杀菌剂的脱硫与杀菌性能,结果如图9所示。在初始硫酸盐还原菌菌液浓度为10000个 $\cdot\text{mL}^{-1}$,杀菌剂投加浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,新型复合脱硫杀菌剂在水相和油相中的表观硫容分别为 $870\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $760\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而其他3种脱硫剂的表观硫容均在 $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。说明新型复合脱硫杀菌剂的脱硫性能较好。由图9(b)可知,在相同实验条件下,新型复合脱硫杀菌剂和杀菌剂1的杀菌率均在99%以上,而其余2种杀菌剂的杀菌率在90%以下,说明新型复合脱硫杀菌剂的杀菌性能也优于常用药剂。

2.6 新型复合脱硫杀菌剂的现场应用效果

选取长庆油田某作业区的4口油井进行现场实验评价新型复合脱硫杀菌剂的实际应用效果。该油井的基本情况如表6所示。

对比了加入药剂的体积浓度(分别为1、5、10、 $50\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$,即每立方米产液投加的菌剂体积)对实际处理效果的影响,结果如图10所示。当加入药剂的体积浓度为 $1\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,经过2h的处理,油井硫化氢质量浓度由 $6258\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低至0,维持了22h后,硫化氢质量浓度开始回升;而硫酸盐还原菌数量由1000个 $\cdot\text{mL}^{-1}$ 降至100个 $\cdot\text{mL}^{-1}$,之后开始增加。当加入药剂的体积浓度为 $5\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,经过2h的处理,油井硫化氢质量浓度由 $7916\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至0,维持了46h后,硫化氢质

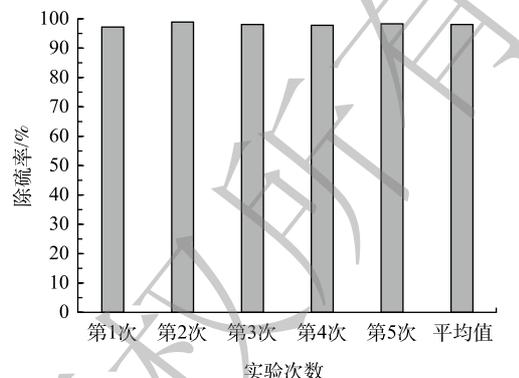


图7 新型复合脱硫杀菌剂动态脱硫效率

Fig. 7 Dynamic desulfurization efficiency of new composite desulfurization fungicides

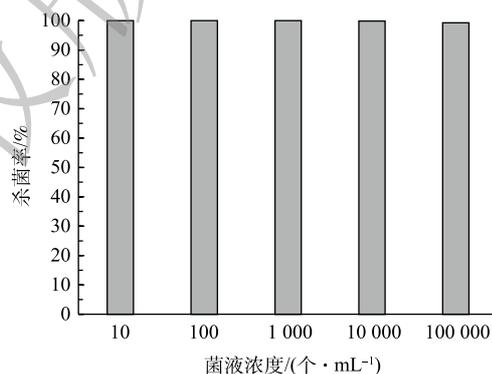
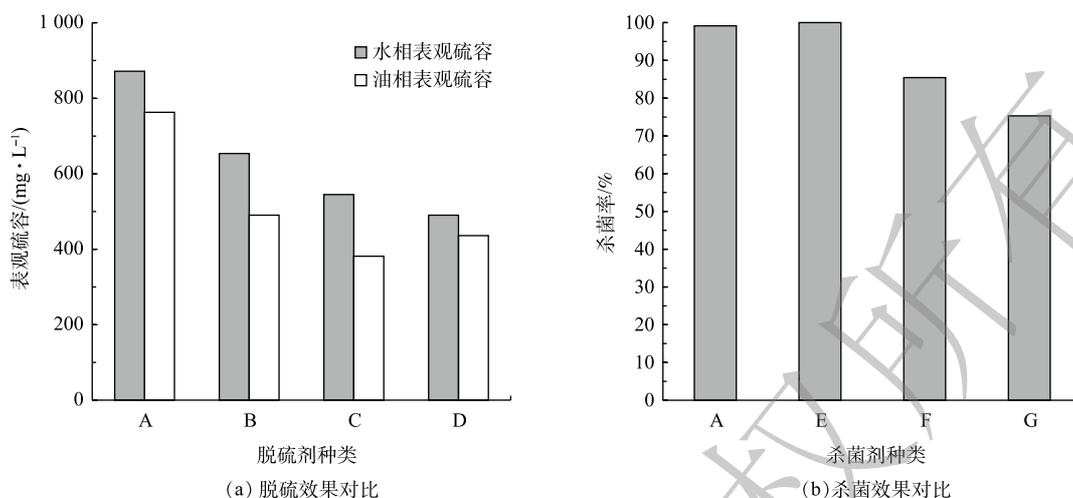


图8 新型复合脱硫杀菌剂杀菌性能

Fig. 8 Bactericidal performance of a new composite desulfurization fungicide



注：A-复合脱硫杀菌剂；B-脱硫剂1；C-脱硫剂2；D-脱硫剂3；E-杀菌剂1；F-杀菌剂2；G-杀菌剂3。

图 9 新型复合脱硫杀菌剂与几种常见药剂的性能对比

Fig. 9 Performance comparison of new composite desulfurization fungicides with commonly used reagents

表 6 实验油井概况

Table 6 Overview of experimental oil wells

油井编号	液量/(m ³ ·d ⁻¹)	药剂体积浓度/(L·m ⁻³)	硫化氢质量浓度/(mg·m ⁻³)	初始SRB数量值/(个·mL ⁻¹)
A-1	30	1	6 258	1 000
A-2	30	5	7 916	10 000
A-3	5	10	8 146	10 000
A-4	5	50	8 081	100 000

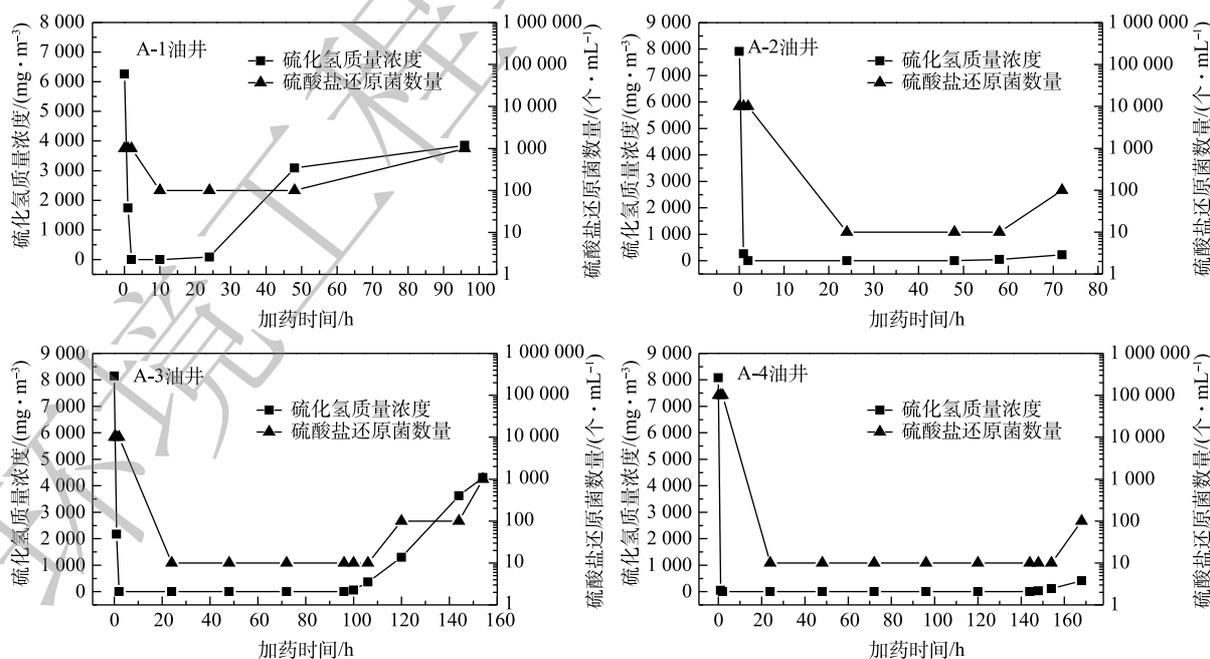


图 10 新型复合脱硫杀菌剂现场应用效果

Fig. 10 Field application effect of new composite desulfurization fungicide

量浓度开始回升；而硫酸盐还原菌数量也由 $10\,000\text{ 个}\cdot\text{mL}^{-1}$ 降至 $10\text{ 个}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，维持了 34 h。当加入药剂的体积浓度为 $10\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ 时，经过 2 h 的处理，硫化氢质量浓度由 $8\,146\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低至 0，并维持了 94 h；而硫酸盐还原菌数量也由 $10\,000\text{ 个}\cdot\text{mL}^{-1}$ 降至 $10\text{ 个}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，维持了 82 h，之后数量开始回升。当加入药剂的体积浓度为 $50\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ 时，经过 2 h 的处理，硫化氢质量浓度由 $8\,081\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低至 0，维持了 142 h；而硫酸盐还原菌数量也由 $100\,000\text{ 个}\cdot\text{mL}^{-1}$ 降至 $10\text{ 个}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，并维持了 130 h。基于以上结果，进一步分析了加入药剂的体积浓度和硫化氢质量浓度达标时长，以及硫酸盐还原菌数量达标时长的相关性，结果如图 11 所示。硫化氢质量浓度达标时长和硫酸盐还原菌浓度达标时长呈现一定的线性相关趋势 (R^2 分别为 0.816 4、0.751 6)。因此，若实行每天加药，则日最低加药体积浓度为 $1\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ ；若加药频率为每周 1 次，则单次需至少保持在 $50\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上。

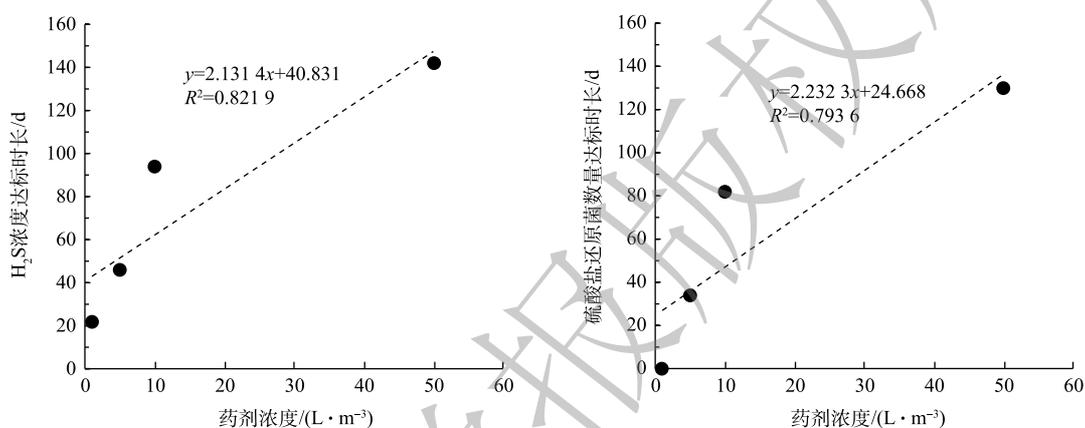


图 11 线性分析

Fig. 11 Linear analysis

3 结论

1) 将经优化后的脱硫主剂与杀菌主剂复配后得到兼具脱硫与杀菌双重功效的新型复合脱硫杀菌剂。药剂各组分体积分数为：28% 均三嗪，30% 杀菌剂 1227，7% 互溶剂，4.2% 表面活性剂，3.5% 水解抑制剂及 27.3% 的水。新型复合脱硫杀菌剂同时兼具高效脱硫、杀菌性能，动态脱硫效率高达 98.1%，杀菌效率高达 99%，均优于油田目前常用药剂。同时具有良好的配伍性，对金属无腐蚀性。

2) 在油田现场应用中，新型复合脱硫杀菌剂可将油井硫化氢质量浓度由 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 $0\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，同时硫酸盐还原菌数量可由 $100\,000\text{ 个}\cdot\text{mL}^{-1}$ 削减至 $10\text{ 个}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以下。投加新型复合脱硫杀菌剂治理油井硫化氢时，如连续每日加药，需控制加入药剂的最低体积浓度为 $1\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ ，如采取每周加药 1 次，则单次需保持在 $50\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上。

3) 新型复合脱硫杀菌剂治理油井硫化氢的原理为：一方面，药剂可以吸收油井内已存在的及基于非生物成因的硫化氢气体；另一方面，可杀死地层中的硫酸盐还原菌，抑制细菌生长，进而减少硫化氢的生成。

参考文献

- [1] 胡廷. 渤海油田注水用液体脱硫剂的筛选和现场应用[J]. 油田化学, 2019, 36(2): 277-279.
- [2] 宜廷军. 油气田硫化氢的危害与防范技术研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012, 32(3): 19-20.
- [3] 油气田开发与炼化企业硫化氢危害分析与预防[J]. 油气田开发与炼化企业硫化氢危害分析与预防[J]. 安全、健康和环境, 2006, 6(12): 16-20.

- [4] 尹忠, 廖刚, 梁发书, 等. 硫化氢的危害与防护[J]. 油田环境保护, 2004, 14(4): 37-39.
- [5] 何毅. 长庆油田硫化氢油区集输工艺技术研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [6] 王兴伟. 辽河油田杜84区块SAGD开发中硫化氢成因探究与防治[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [7] 马志鑫, 王沛甫, 关文韬, 等. 彭阳油田硫化氢成因与防治对策[J]. 油气田地面工程, 2013, 32(6): 28-29.
- [8] 张鹏军, 丁保宏, 夏裴文, 等. 原油化学脱硫剂的研究进展[J]. 当代化工, 2018, 47(2): 338-340.
- [9] 吴松. 杀菌剂在油田含聚污水中使用效果的研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2007.
- [10] 王加祥. 油溶性脱硫剂的合成及油田H₂S治理研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [11] 李岩, 刘沛华, 张璇, 等. 一种油井用有机类除硫剂的除硫率测定装置及测定方法: CN110376332A[P]. 2019-10-25.
- [12] 稽文涛, 郝坚. 安塞油田注入水杀菌剂的效果评价[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2013, 33(22): 144.
- [13] 王晗, 胡兴华, 张博廉. 复合配方杀菌剂在气田回注水应用研究[J]. 四川环境, 2016, 35(2): 10-13.
- [14] 张点. 三嗪除硫剂的合成与性能评价[D]. 西安: 西安石油大学, 2018.
- [15] 司伟, 王长守, 王军, 等. 原油H₂S脱除剂YD的研制与应用[J]. 应用化工, 2018, 47(4): 746-749.
- [16] 刘洋, 郭兵兵, 祝月全. 脱硫剂的研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(6): 827-829.
- [17] 杨光, 薛岗, 蒋成银, 等. 国内外三嗪类液体脱硫剂的研究进展[J]. 石油化工应用, 2018, 37(10): 19-23.
- [18] 王峥, 王建国, 邴守启, 等. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫效率影响因素[J]. 煤气与热力, 2011, 31(9): 1-4.
- [19] 李艳贵. 酸性天然气H₂S脱除技术探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012, 32(8): 37.
- [20] 王长守, 司伟, 王军, 等. 第三代液体硫化氢脱除剂YD-002的研制与应用[J]. 应用化工, 2018, 47(3): 545-547.
- (责任编辑: 靳炜)

Development of a new composite desulfurization fungicide and its application in the treatment of oil wells containing hydrogen sulfide

FU Borui¹, ZHOU Lihui², ZHANG Xuan², XU Lu¹, CHAI Cheng¹, WU Chenxi¹, JIN Pengkang^{1,*}

1. School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Changqing Petroleum and Gas Technology Research Institute, China National Petroleum Corporation, Xi'an 710018, China

*Corresponding author, E-mail: pkjin@hotmail.com

Abstract A new type of composite desulfurization bactericide is developed in this study based on the evaluation of static desulfurization and bactericidal performance, and the screening, optimization and compounding of the main desulfurization and bactericidal agent. The apparent sulfur capacity and bactericidal efficiency of the agent are as high as 800 mg·L⁻¹ and 99%, respectively. It is not corrosive to metals so has good compatibility with crude oil and various additives in oil fields. Results from application to engineering fields showed that the concentration of hydrogen sulfide in oil wells was reduced from 8 000 mg·m⁻³ to 0 mg·m⁻³, and the number of sulfate-reducing bacteria was reduced from 100 000 mL⁻¹ to less than 10 mL⁻¹, which could be maintained for 1~7 days. Consequently, the agent has an excellent effect on the treatment of toxic and hazardous substances in the oil and gas development process. The results of this study are expected to provide references for efficient and low-cost prevention and control of hydrogen sulfide in oil and gas fields.

Keywords oil and gas field development; hydrogen sulfide; compound desulfurization fungicide; pharmacy performance evaluation; field application performance