

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98807768. X

[51] Int. Cl.

C02F 1/50 (2006.01)

A01N 35/06 (2006.01)

E21B 41/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100360435C

[22] 申请日 1998.7.29 [21] 申请号 98807768. X

[30] 优先权

[32] 1997. 7.29 [33] US [31] 08/901,884

[86] 国际申请 PCT/US1998/015762 1998.7.29

[87] 国际公布 WO1999/006326 英 1999.2.11

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.31

[73] 专利权人 DCV 公司

地址 美国德拉华州

[72] 发明人 E·D·布尔格

[56] 参考文献

WO 96/33296 1996.10.24

US 5385842 1995.1.31

EP 780356A 1997.6.25

JP 8-59540 1996.3.5

EP 591000A 1994.4.6

审查员 贺文晶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗宏 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

用于抑制生物硫化物产生的方法

[57] 摘要

用于在具有厌氧生物膜的系统中抑制生物硫化物产生但不杀灭生物的方法，所述的厌氧生物膜含有可还原硫酸盐的活性细菌，该方法包括使所述的生物膜与蒽二酚化合物的液体分散体进行接触的步骤，通过该步骤使蒽二酚化合物通过所述的生物膜的孔并使其扩散到所述生物膜中以便使之与硫酸盐还原细菌进行接触，其中所述的蒽二酚化合物选自：9,10-二羟蒽、9,10-二氢-9,10-二羟蒽及其混合物，其中所述的蒽二酚化合物是一种碱金属盐的形式，蒽二酚碱金属盐的溶液具有至少为 12 的 pH 值，该碱金属盐溶液的量足以与管道接触至少 1 分钟。

1. 用于在具有厌氧生物膜的系统中抑制生物硫化物产生的方法，所述的厌氧生物膜含有可还原硫酸盐的活性细菌，该方法包括使所述的生物膜与蒽二酚碱金属盐的液体分散体进行接触的步骤，通过该步骤使蒽二酚碱金属盐通过所述的生物膜的孔并使其扩散到所述生物膜中以便使之与硫酸盐还原细菌进行接触，其中所述的蒽二酚选自：9,10-二羟基蒽、9,10-二氢-9,10-二羟基蒽及其混合物，蒽二酚碱金属盐的溶液具有至少为 12 的 pH 值，该碱金属盐溶液的量足以与管道接触至少 1 分钟，其中所述溶液的溶剂是含水溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的蒽二酚碱金属盐是具有小于或等于 2.5 微米平均颗粒大小的固体颗粒形式。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述生物膜在金属表面上。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，其中使所述金属表面上的生物膜与其中分散有所述的蒽二酚碱金属盐的涡旋流动的液体进行接触。

5. 根据权利要求 3 所述的方法，其中使所述金属表面上的生物膜与其中分散有所述的蒽二酚碱金属盐的静止的液体进行接触。

6. 根据权利要求 4 所述的方法，其中将蒽二酚碱金属盐的分散体作为液团导入流经输送管的液流，所导入的液体体积足以使液体与管道内特定的位置接触至少 1 分钟。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中在清管后立即将液团导入所述的输送管。

8. 根据权利要求 4 所述的方法，其中将所述蒽二酚碱金属盐的碱性水溶液持续加入到流动的液体中。

用于抑制生物硫化物产生的方法

相关申请

本申请是共同经审的、1996年9月24日提交的美国专利申请流水号 08/719,120 的部分继续申请。

发明领域

本发明涉及用于抑制生物硫化物产生的方法。本发明具体涉及用于抑制由含水液体系统和油箱中硫酸盐还原细菌产生硫化物的方法。

发明背景

在石油工业中，不加控制的微生物生长和活性可以产生严重的操作上的、环境上的以及人体安全性上的问题，由微生物生长和活性所导致或加剧的问题包括腐蚀、固体生成和硫化氢 (H_2S) 的产生。

石油工业中厌氧环境下主要导致 H_2S 产生的微生物是硫酸盐还原细菌。这些微生物是普遍存在的而且几乎可以在任何环境中生长。通常在与产油系统相关的水中发现它们并且实际上可以在所有工业化水处理包括冷却水系统、造纸系统和石油精炼中发现它们。

对可还原硫酸盐细菌的活性和生长方面的要求包括含有足够的营养物、电子供体和电子受体的厌氧（无氧）水溶液。典型的电子受体是在通过还原可产生 H_2S 的硫酸盐。尽管氢可以起电子供体的作用，但是典型的电子供体是挥发性脂肪酸（例如乳酸、乙酸或丙酸）。对于确定硫酸盐还原细菌的活性来说，进行海水溢流的油箱内的条件是极佳的。海水在原生或固有形成时含有高浓度的硫酸盐，水含有挥发性脂肪酸和其它所需的痕量营养物（例如氮和磷）。油箱中两种水的混合物为硫酸盐还原细菌的活性提供了所有必需条件。这种条件会导致在油箱中产生硫化氢，将其称作油箱酸化。

硫化氢是腐蚀性的并与金属表面反应而形成不溶性硫化铁腐蚀产物。此外， H_2S 分布入所产生流体的水、油和天然气相中并产生大量问题。例如，含高浓度 H_2S 的石油和天然气比含低浓度硫化物的石油和天然气的商业价值低。从酸性石油和天然气中去除生物 H_2S 会增加这些产品的成本。硫化氢是一种有剧毒的气体且甚至在很小的浓度下就可使人立即丧命。因此，在油田中，它的存在会给工人的安全造成危

害。含高浓度 H_2S 的水流入水或海水环境中是有危害的，因为 H_2S 与氧反应并降低水中的溶解氧浓度。

来源于与产油相关的油箱中的水、特别是从海水溢流得到的水一般会含有硫酸盐还原细菌和所需的营养物。地面设施（例如管道、容器、储罐）中的条件对于硫酸盐还原细菌的活性来说通常是十分有利的。此外，在油田很宽的温度范围内它们能够具有活性并生长。与油箱中升高的温度相比，地面设施中温度降低许多倍可促进微生物生长。由于通常可将这些环境保持在无氧条件下以避免钢容器、管道和储罐的氧化腐蚀，所以石油生产的操作有利于可还原硫酸盐的厌氧菌的生长。然而，尽管这类系统是需氧的，但是在生物膜下的金属表面（底层）上维持着局部厌氧条件，这是因为需氧菌消耗氧。

地面设施中还原硫酸盐细菌的活性是 H_2S 产生的来源， H_2S 的产生可产生腐蚀作用并导致固体腐蚀性产物的产生，这可以导致操作上的难题，诸如注射孔中的注水穿孔堵塞。（将所产生的水频繁重新注入用于石油二次回收目的的结构中；或者通过注入油箱的不同位置可以将产生的水进行处理）。抑制可还原硫酸盐细菌的活性会减少 H_2S 的产生并会阻断对钢制表面的厌氧腐蚀，由此减少固体的形成。

由硫酸盐还原细菌所产生的腐蚀（锈斑）通常导致重大损害。如果某些区域中发生微生物腐蚀，那么输送管系统、储罐的底部、和产油设备的其它部件均可以迅速发生损坏。如果管道或储油罐的底部发生损坏，那么所释放出的石油会严重污染环境。如果在高压水或输气管道中发生损坏，那么其后果可以使工人受伤或死亡。任何损坏都意味着重大修复过程或替换设备所承担的成本。

用于降低可还原硫酸盐细菌的活性的潜在方法包括温度控制、代谢物的去除、pH 的控制、Eh 控制、辐射、过滤、盐浓度的控制、化合物控制（例如氧化剂、生物杀伤剂、酸、碱）、固体的控制（例如清管或刮削管道的内表面）以及细菌学控制（例如细菌噬菌体、酶、寄生细菌、单克隆抗体、竞争性微生物区系）。这些方法中的某些会杀灭硫酸盐还原细菌，而其它方法会迫使或干扰它们以充分抑制其活性。

上述方法中的大多数对油田的设施来说是不实用的，这是因为其成本或对下游工艺过程的潜在影响。例如，通过加热至灭菌温度、通过过滤除显微细菌或通过去除营养物（例如硫酸盐）来处理大量水的过

程是过于昂贵的，这是因为设备较大且需要较高的能量。从加工蒸汽中去除或杀死细菌必须 100% 有效，否则存活的成指数生长的细菌会迁移到下游设备表面。此外，在实施减少硫酸盐还原细菌的上游工艺之前必须对所有下游设备的表面进行灭菌（即无菌处理），否则，硫酸盐还原细菌会在生物膜内继续生长。

在油田管道系统中控制硫酸盐还原细菌的两种典型方法是清管 pigging 法和生物杀伤剂处理法。需要清管去除或破坏管道表面上的生物膜。清管还可以去除可作为对腐蚀性阳极区起作用的阴极的大量硫化铁沉积物。当清管基本上有效时（其中存在厚生物膜），薄生物膜和薄的硫化铁沉积物不会受到起刮削作用的清管的显著影响。随后，将生物杀伤剂和表面活性剂 - 生物杀伤剂处理方法广泛用于控制油田系统中的细菌活性。与清管法结合使用的处理方法比单独用化合物处理方法更为有效。然而，必须按照固定的方案定期进行处理，否则，细菌群体就会显著增加而使控制它们变得更加困难。对处理方法有效性的监测必须包括对固着细菌的监测，这是因为在用生物杀伤剂处理后浮游细菌的数量与涉及腐蚀过程的固着细菌无关。

已经证实难以从管道中杀灭生物膜，因为它们对杀细菌剂有很大的抗性。杀死固着期（生物膜中）细菌所需的生物杀伤剂的浓度通常远高于杀死浮游或游离浮游期细菌所需的浓度。（Blenkinsopp, S. A., Khoury, A. E. 和 Costerton, J. W., “生物杀伤剂对铜绿假单胞菌生物膜功效的电增强作用” 《应用和环境微生物学》 (Applied and Environmental Microbiology) 58, No. 11, p. 3770, 1992), 这可能是由于生物膜充足的外多糖基质的作用。已经建议生物膜生长模式中的扩散阻力可以被施加相对弱的 DC 电场所克服，使得生物膜细菌可被仅 1-2 倍于杀死相同微生物浮游细胞所必须浓度的生物杀伤剂轻易杀灭。尽管这项新技术理论上是有效的，但是看起来将它在商业管道系统中使用还不切实际。

发明概述

广义来说，本发明涉及一种用于在具有厌氧生物膜的系统中抑制生物硫化物产生但不杀灭生物的方法，所述的厌氧生物膜含有可还原硫酸盐的活性细菌，该方法包括使所述的生物膜与一种蒽二酚化合物碱金属盐的液体溶液进行接触的步骤，通过该步骤蒽二酚盐经过所述

生物膜的孔并在所述生物膜内扩散以便与硫酸盐还原细菌接触。

在第二个方面，本发明涉及一种用于抑制管道内生物硫化物产生的方法，液体通过所述管道被输送到涡流中，该方法包括将蒽二酚碱金属盐的液体溶液作为液团（plug）导入流动的液体中的步骤，所导入溶液的体积足以与管道内特定的位置接触至少 1 分钟。

详细描述

生物膜：

生物膜是附着在底部的不均匀累积的细菌菌落。尽管称为“生物膜”，但是它既不是完全生物学上的、也不是引伸的通常意义上的术语“膜”。

近来的研究表明生物膜由固定在浸入水介质中的底部的分散的细菌微菌落组成，所述的微菌落通过可发生对流的水道而被分离。微生物细胞相互结合并通过胞外聚合物而与底面结合。在本发明的上下文中，介质（也称作“基质”）是一种厌氧液体，且生物膜中至少大部分的细菌是可还原硫酸盐的。然而，所述的生物膜可以含有其它共存的细菌种类。此外，所述的生物膜可以含有外来物质诸如胞外酶、溶质和无机内含物诸如腐蚀性产物、粉砂和粘土颗粒。

生物膜附着在金属底部上。连续的细菌薄层直接附着在底部上。然而，这种薄层不总是连续的且其连续性不涉及该情况下的本发明功效。根据具体情况，附着在细菌薄层和/或直接附着在底部上的是一系列细菌细胞簇，它们之间有水道，水介质可以通过该水道流动。由于细菌细胞簇的多孔性，所以水介质和分散在其中的物质能够进入该结构中并在该结构中接触细菌。

蒽二酚的功能性和应用性

当生物杀伤剂以杀灭硫酸盐还原细菌为目的时，蒽二酚可抑制它们的活性。研究结果表明蒽二酚阻断硫酸盐还原细菌产生的腺苷三磷酸，由此去除细菌通过还原硫酸盐进行呼吸的能力。如果不还原硫酸盐，细菌就不会产生 H_2S 。

生物杀伤剂是具有显著反应性的，其特性是可能导致它们以低剂量透入生物膜的有限有效性。各种形式的蒽二酚的特别的有效性取决于它们的非反应性。将这些产物输送至生物膜、通过生物膜空隙扩散、然后扩散或通过布朗运动随机送入细菌微菌落，但不会因与生物膜组成成分反应而降低浓度。这些蒽二酚物质不受其它细菌或存在于生物膜中的外多糖基质的影响。

尽管需要蒽二酚的固体颗粒来抑制硫酸盐还原细菌的活性，但是可以将蒽二酚以几种物理形式导入微生物环境中。可以将所述的蒽二酚化合物作为这些固体颗粒的分散体导入，而离子（钠盐）形式的蒽二酚允许蒽二酚溶于 pH 大于 12 且优选大于 13 的厌氧苛性碱溶液中。如果溶液的 pH 保持在约 12 以上，那么所述的盐可维持可溶性。当 pH 减小到低于该值时，那么会发生固体蒽二酚的沉淀。在可溶形式或蒽二酚微量沉淀（一般为胶体形式）的情况下，蒽二酚是离子形式或由极小（亚微细粒大小的）颗粒组成。随后蒽二酚离子或胶体颗粒能够在生物膜中自由运动，由此轻易地接触硫酸盐还原细菌细胞。蒽二酚与硫酸盐还原细菌接触和将蒽二酚分配入细胞膜可阻断生物体产生腺苷三磷酸。此外，生物膜中 pH 的降低（由于从生物膜中的其它细菌产生酸或由于吹扫流经管道的低 pH 流体）会使更多的小蒽二酚颗粒从生物膜中的溶液沉淀出来。这将使生物膜中硫酸盐还原细菌与另外的蒽二酚颗粒接触，从而促进蒽二酚处理的功效。

溶解的蒽二酚的载体 - 碱金属氢氧化物溶液、例如 NaOH 溶液（苛性碱溶液）还可通过起表面活性剂的作用而增加处理方法的有效性。苛性碱溶液有助于破坏生物膜并增加生物膜从管道壁上脱落的倾向。高 pH 溶液还可冲击生物膜内的所有细菌，从而甚至在没有蒽二酚存在的情况下也能降低所有细菌的活性。废水处理系统领域的研究已经证明用苛性和可溶性的蒽二酚处理可减少生物硫化物的产生，而且用可溶性蒽二酚处理可使抑制的最大程度较高，而用苛性碱处理会使硫化物的产生恢复到原始水平发生得较快。

用可溶性蒽二酚盐处理的实施方案相对简单。溶液一般含有的活性蒽二酚浓度约为 10%。将所述溶液从储蓄罐压入输送需处理水的管道中。一般注入大剂量的溶液。注入足量的溶液以在管道中产生约 250 ppm（重量）浓度的活性蒽二酚液团，接触时间约为 10 分钟。在某些

情况中，可仅需 50 ppm 的液团，接触 1 分钟，而其它更复杂的处理系统需 1000 ppm 接触 30 分钟以便足以抑制硫化物的产生。所需求的液团剂量是生物膜的组成、厚度和韧性以及存在的与生物膜相关的烃类组分的函数。流水的速度、管道的直径和长度、以及水的 pH 和缓冲容量也会对可溶性蒽二酚的需求产生影响。在流向管道时液团的分散体倾向于降低液团前和液团后液团的 pH。分散是管道直径、管道中弯头数和液团流经距离的函数。(Perkins, T. K. 和 J. A. Euchner, “天然气管道的安全清洗” 《SPE 生产工程》 (SPE Production Engineering) p. 663, 1988)。注入液团使得分散体减小到最低程度和高 pH 范围（即批量液团）足以在高 pH 时得到至少为 1 分钟的接触时间。高蒽二酚浓度和短时间接触一般比低浓度和长时间接触更为有效，而这些情况要求所注入液团的浓度是有限的。这类情况之一是当所处理的水含有可溶性的金属（特别是钙）和足量的碳酸氢盐离子而使得水的 pH 增加到约 9.5 以上时会导致管垢形成。如果将过高量的可溶性蒽二酚盐导入这种水中，那么这种情况就会发生。此外，管垢形成过程会使 pH 以导致蒽二酚从溶液中沉淀的水平得到缓冲。合并的管垢和蒽二酚的沉淀会降低总体处理方法的有效性。限制注入这种水的可溶性高 pH 溶液的量使得最终水 pH 低于约 9.5 这一过程会使管垢形成的量减小到最低限度而仍然可维持足够的蒽二酚溶解性。如果 pH 低于约 9.0，那么没有管垢形成。然而，因低 pH 则会发生明显的蒽二酚沉淀，由此降低处理方法的总体有效性。

蒽二酚液团的注入频率以硫化物监测结果为基础。注入量仅要求通常足以维持硫化物浓度低于预定水平。尽管注入频率可经常至隔天一次或不经常至每月一次，但是注入频率一般以一周为间隔。每日以低浓度注入一般要求管道系统长度较短、诸如在一种产油平台上，而每周或每月以高浓度注入一般要求输送水管的长度较长。

通过维持管道的清管过程可提高处理的功效。在用蒽二酚处理前清管道会通过破坏生物膜、降低其厚度并去除固体硫化铁沉积物而显著提高蒽二酚处理的功效。

由于蒽二酚在空气中可快速氧化成蒽醌，所以对于大多数应用来说，使用蒽二酚固体颗粒的水分散体的处理方法一般不是低成本的。由于这种特性，难以经济地制备纯蒽二酚。此外，必须将固体蒽二酚

制备成极小颗粒（低于约 2 微米）的水分散体以便对可还原硫酸盐细菌的活性起抑制作用。这种制备方法必须在一种厌氧环境中来实现，否则终产物将会是蒽醌。然而，蒽醌自身是一种生物硫化物产生的抑制剂。在使用蒽二酚水分散体的处理方法中控制 pH 并不重要。正如用可溶性物质处理一样，用不溶性蒽二酚的处理方法应使得液团流经管道时高蒽二酚浓度维持足够的接触时间。

优选的更为低成本的处理方法是将水溶性的蒽二酚碱金属二盐注入所处理的流动的水中。沉淀的蒽二酚分子（由于 pH 降低）将会是具有一般低于 1 微米大小的胶体颗粒的形式。这些小颗粒可以轻易地透入所述的生物膜、与硫酸盐还原细菌接触并因其较小的颗粒大小而有效地对硫化物产生起抑制作用。

在带有大量弯头的长管道和/或在层流管道中，含有蒽二酚碱金属盐的水团分散体可以变得非常明显。当液团的前缘和尾缘与流水混合时，这会导致所述水团中蒽二酚的浓度降低至所要求的水平以下。此外，这些“尾水”的低 pH 会导致蒽二酚沉淀并可能降低处理方法的有效性。通过在开始注入蒽二酚溶液之前立即向导管中放入清管可以消除前缘的“尾水”。所述清管起一种筒管的作用，该筒管用于使蒽二酚-水液团与水、甚至与低雷诺数液流和/或管道内的大量弯头混合。此外，所述的清管因其刮削作用而有助于降低生物膜的厚度并且会除去大量硫化铁和其它固体沉积物。所有这些因素均会有助于提高蒽二酚处理方法的有效性。然而，可移去蒽二酚-水液团的清管对处理过程来说是不利的，这是因为它会除去已透入生物膜的蒽二酚。

对于某些应用来说，蒽二酚处理方法的增强的有效性来自将蒽二酚和生物杀伤剂或氧化剂结合使用。要求生物杀伤剂/氧化剂应减少表面上生物淤积的量，而蒽二酚可产生对还原硫酸盐细菌活性的长期抑制作用。这对于在进行蒽二酚处理前已形成的生物淤积难题或生物膜增厚来说是特别实际的。单独的蒽二酚会透入生物膜，使硫酸盐还原细菌失活，而其它的细菌及其所产生的生物和非生物产物（特别是硫化铁）仍然会存在于壁上并可能会出现诸如腐蚀作用这样的另外的难题。将蒽二酚-生物杀伤剂合并使用、诸如替换物质或定期用生物杀伤剂处理以替代用蒽二酚处理比单独使用每一种物质更为有效。

蒽二酚化合物及制备

尽管可以将各种蒽二酚化合物用于本发明，但是已经发现从某些9,10-蒽二酚及其碱金属盐的应用中可以获得显著优越的效果、特别是蒽二酚自身（9,10-二羟蒽）、9,10-二氢-9,10-二羟蒽及其混合物。这些化合物的水溶性形式是其碱金属盐。

更具体地说，可以使用它们的水不溶性和水溶性形式。非离子型化合物大多数不溶于水系统，而离子型衍生物是碱金属二盐且大多数溶于水。水溶性形式仅在高 pH 厌氧流体中是稳定的。低 pH 流体（pH 低于约 12）会导致不溶性分子蒽二酚的形成。需氧溶液会使蒽二酚氧化成蒽醌。因此，蒽二酚不会在通气环境中长期存在。由于这些原因，通常用溶于苛性碱溶液中的可溶性形式来实施蒽二酚的处理方法。由于经济的原因优选 NaOH 溶液而不是其它的碱金属氢氧化物溶液。

不同于将生物杀伤剂用于处理还原硫酸盐的细菌，本发明中所用的蒽二酚化合物不杀灭硫酸盐还原细菌，而仅会抑制其产生硫化物的活性。足以令人感兴趣的是，认为蒽二酚化合物的活泼碱金属盐的种类是可明显改变还原硫酸盐细菌的电子转移过程的不溶于水的化合物。为使不溶于水的化合物更为有效，必须将它们非常精细地分成可分散入所述生物膜的程度。碱金属盐溶液 pH 的降低会形成具有生物化学活性的蒽二酚极小颗粒，它们易于分散入所述生物膜并覆盖底部。

虽然看起来活泼的种类是蒽二酚化合物的不溶性形式，但是优选使用蒽二酚的水溶性形式，因为它可扩散入所述的生物膜并由此更轻易地接触硫酸盐还原细菌。看起来离子型蒽二酚的活性来源于它由离子（即碱金属盐）型向非离子（即分子）型的转化，通过该过程它作为附着还原硫酸盐细菌的非常精细的颗粒而沉淀下来。

是使用可溶性蒽二酚还是使用不溶性蒽二酚，已经观察到了蒽二酚颗粒与细菌的功能性附着及时地受到限制，这一过程通过所述颗粒由还原硫酸盐细菌代谢而实现。因此，必须定期重复使用处理介质以便维持抑制功效。

将组合物以足以抑制硫化物产生的量添加到含有硫酸盐还原细菌的介质中。对于许多应用来说。水介质中仅仅 0.1 ppm（重量）就可产生显著的抑制作用。在优选的方法中，所述介质中活性蒽二酚的浓度至少为 1 ppm，优选 1-50 ppm。特别是对于处理长管道来说可以使用较高的浓度，诸如高达 1000 ppm。

清管过程

用于输送液体的典型管道带有清管（或刮削）操作的设备。流经管道的液流通过上游阀门 B 和下游阀门 G 定向流过主管道，在正常管道运转过程中两个阀门是开放的。起动机管道中的阀门 C 和清管出口管道中的阀门 A 是封闭的且加压管道中的阀门 D 在正常管道运转过程中是开放的。

当需要升起刮削器（清管）时，阀门 C（经管道连接带有引出的刮削器筒管的主管道）缓慢开放以在包括刮削器的升起筒管中升压，从而使管道达到全压力。在升起的筒管已达到全管道压力后，加压管道中的阀门 D 封闭且刮削器外管道中的刮削器出口阀门 A 开放。然后，通过在阀门 B 上缓慢向下挤压，升起筒管内的不同压力升高并克服刮削器与升起筒管间的摩擦力。刮削器缓慢通过刮削器出口的阀门 A 和刮削器出口管道而进入满流的主管道。在刮削器升起后，阀门 B 完全开放且阀门 A 和 C 封闭。此外，刮削器回收管阀门 F、主管道阀门 G 和刮削接受管阀门 H 开放。此后刮削器通过所述的管道、刮削器回收管和阀门 F 而开始进入接受筒管。

当刮削器通过抑制剂添加管道与主管道的接合点时，抑制剂添加阀门 E 开放以将蒽二酚化合物注入主管道。然后只要所选择量的蒽二酚化合物已经被注入主管道则阀门 E 即被封闭。

刮削器一达到接受器筒管，主管道阀门 G 就保持完全开放且阀门 F 和 H 被封闭。在接受器筒管内释放压力时，它可以是开放的以便排出刮削器。

实施例

实施例 1

蒽二酚对脱硫脱硫弧菌 G100A 产生的硫化物的抑制

将冷冻的 1 mL 脱硫脱硫弧菌 G100A (*Desulfovibrio desulfuricans* G100A) 培养物融化、注入膈片覆盖的含有 10 mL 还原修饰的 BTZ-3 培养基的试管中并在 30℃ 下培养 3 天（该实验过程中所有的转移过程、物质添加和取样在室温下的厌氧室内进行。培养在该室外部进行。）。将 5 mL 这种培养物转入 60-mL 的膈片覆盖的含有 50 mL 还原的 BTZ-3 培养基的血清瓶中并在 30℃ 下培养过夜。将 3 mL 这种培养物转入 60-mL 用膈片密封覆盖的血清瓶中的 50 mL 修饰的 Postgate's B 培养基中。

由此制备总计 6 份的培养物。然后用下述两种浓度 (100 ppm 和 500 ppm)、一式两份的蒽二酚盐溶液通过用微升注射器将所述物质注入加膈片的瓶并振摇所述的瓶来处理上述 4 份样品。将 6 个瓶中的 2 个留下作为未处理的对照组。

通过下列步骤制备了接受检测的蒽二酚物质:在氮气环境中 80-85 °C 下使适量的蒽醌、硼氢化钠、氢氧化钠和水反应 6 小时;将所得的液体加热至 95 °C 2 小时以分解未反应的蒽二酚和硼氢化钠且然后将所述溶液冷却至室温。过滤所得的具有 $\text{pH} > 13$ 的亮红色溶液以除去任何未反应的蒽二酚和固体杂质并将其在氮气环境中保存。对该溶液的核磁共振分析表明该溶液是至少 3 种蒽醌的还原衍生物钠盐的混合物: 9,10-二氢蒽、9,10-二氢蒽二酚和氧化蒽酮。对这种溶液样品的酸化、过滤和氧化可将盐转化成蒽醌。定量分析表明该溶液含有 10.1 wt % 等量的蒽醌。

在将瓶进行处理后,按照下列步骤对每份培养物进行零点的硫化物测定:

- 1) 取出 0.5 mL 样品并注入含有 0.1 mL、1N HCl 的 3-mL 真空中。

- 2) 将真空容器中的样品放置 10 分钟且然后将其从厌氧室中取出。使用气密的注射器抽出 0.15 mL 的气相。将这种气体缓慢注入石蜡膜包封的含有 1.8 mL、pH 为 8 的水的小烧杯中,快速将针头从石蜡膜中抽出并用过剩的石蜡膜重新覆盖在小烧杯最初的位置上。将所述的小烧杯倒转几次。

- 3) 向所述的小烧杯中添加 0.2 mL 的 N,N-二甲基-对苯二胺 (DPD) 试剂。将所述的小烧杯倒转几次并持续 30 分钟以便蓝色出现。

- 4) 在分光光度计上读取 OD_{670} 。检测以确定校准曲线线性部分内的 OD_{670} 以确保读取数据与检测瓶中硫化物的浓度成正比。

在取样品以用于零时硫化物读数后,将血清瓶从厌氧室中取出并置于 30 °C 的恒温箱中。通过上述相同步骤从血清瓶中取出样品而用于分析距零点 21、27、45、69 和 131 小时的硫化物。以 OD_{670} 读数给出的硫化物分析结果如表 1 所示。

结果确实证明蒽二酚盐溶液有效地抑制了由脱硫脱硫弧菌 G100A 产生的硫化物。

表 1
通过使用蒽二酚盐溶液抑制硫化物的产生

时间 (小时)	0	21	27	45	69	131
浓度 (ppm)	OD ₆₇₀ (样品的平均值)					
0	0.175	0.988	0.949	1.397	1.186	1.366
100	0.258	0.336	0.426	1.251	1.443	—
500	0.227	0.226	0.196	0.333	0.850	1.569

这些数据证明：甚至在蒽二酚盐溶液的浓度低至 100 ppm* (重量) 和溶液的浓度为 500 ppm** 时对硫化氢产生的显著抑制作用可分别持续 27 小时以上和 69 小时以上。主要由于两个因素导致 69 小时和 131 小时处的数据不十分明确：(1) 因为该检测试验所面对的是倾向于沉积试验过程中形成的稳定而不溶性蒽二酚颗粒且由此几乎不与分散在试验培养基中的细菌接触；和 (2) 存在一定的可减少所述颗粒表面积的蒽醌颗粒的附聚作用。尽管稳定抑制试验有严谨性，但是这些数据仍清楚地证明：只要维持接触效率，那么蒽二酚颗粒在极低的浓度下仍可有效地抑制硫化氢的产生。

*100 ppm (重量) 溶液浓度相当于 13 ppm 的蒽二酚盐。

**500 ppm (重量) 溶液浓度相当于 65 ppm 的蒽二酚盐。

实施例 2

蒽二酚通过脱硫脱硫弧菌 G100A 抑制硫化物的产生

将冷冻的 1 mL 脱硫脱硫弧菌 G100A 培养物融化、注入膈片覆盖的含有 10 mL 还原修饰的 BTZ-3 培养基的试管中并在 30℃ 下培养 3 天 (该实验过程中所有的转移过程、物质添加和取样在室温下的厌氧室内进行。培养在该室外部进行。)。将 5 mL 这种培养物转入 60-mL 的膈片覆盖的含有 50 mL 还原的 BTZ-3 培养基的血清瓶中并在 30℃ 下培养过夜。将 3 mL 这种培养物转入 60-mL 用膈片密封覆盖的血清瓶中的 50 mL 修饰的 Postgate's B 培养基中。由此制备总计 6 份的培养物。然后用下述两种浓度 (140 ppm 和 700 ppm)、一式两份的蒽二酚盐溶液通过用微升注射器将所述物质注入加膈片的瓶并振摇所述的瓶来处理上述 4 份样品。将 6 个瓶中的 2 个留下作为未处理的对照组。

通过下列步骤制备了接受检测的蒽二酚物质：在室温下使适量的蒽醌、甲脒亚磺酸、氢氧化钠和水反应 24 小时。对所得深红色溶液的 HPLC 分析表明该溶液含有等量的 7.13 % 的 9,10-蒽醌。随后在氮气环境中用稀 HCl 中和用相同反应剂制备的另一种溶液以产生一种黄色蒽二酚沉淀。当在氮气环境中放置时，过滤这种淤浆并用去离子水洗涤滤饼以便除去水溶性副产物杂质。此后，将洗涤的固体重新悬浮于脱气的水中并用脱气的氢氧化钠溶液使该固体重新碱金属化。然后将这种深红色溶液在一种旋转蒸发器中进行干燥以形成一种微晶固体，随后将这种微晶固体通过核磁共振进行分析。光谱证明该固体是纯物质 9,10-二羟基蒽二钠盐。

在将瓶进行处理后，按照下列步骤对每份培养物进行零点的硫化物测定：

1) 取出 0.5 mL 样品并注入含有 0.1 mL、1N HCl 的 3-mL 真空容器中。

2) 将真空容器中的样品放置 10 分钟且然后将其从厌氧室中取出。使用气密的注射器抽出 0.15 mL 的气相。将这种气体缓慢注入石蜡膜包封的含有 1.8 mL、pH 为 8 的水的小烧杯中，快速将针头从石蜡膜中抽出并用过剩的石蜡膜重新覆盖在小烧杯最初的位置上。将所述的小烧杯倒转几次。

3) 向所述的小烧杯中添加 0.2 mL 的 N,N-二甲基-对苯二胺 (DPD) 试剂。将所述的小烧杯倒转几次并持续 30 分钟以便蓝色出现。

4) 在分光光度计上读取 OD_{670} 。检测以确定校准曲线线性部分内的 OD_{670} 以确保读取数据与检测瓶中硫化物的浓度成正比。

在取样品以用于零时硫化物读数后，将血清瓶从厌氧室中取出并置于 30℃ 的恒温箱中。通过上述相同步骤从血清瓶中取出样品而用于分析距零点 21、27、45、69 和 141 小时的硫化物。以 OD_{670} 读数给出的硫化物分析结果如表 2 所示。

结果确实证明蒽二酚盐溶液有效地抑制了由脱硫脱硫弧菌 G100A 产生的硫化物。

表 2

通过使用 9,10-二羟基的二钠盐溶液抑制硫化物的产生

时间 (小时)	0	21	27	45	69	141
浓度 (ppm)	OD ₆₇₀ (样品的平均值)					
0	0.218	1.184	1.176	1.085	1.327	1.319
140	0.169	0.245	0.436	1.289	1.298	—
700	0.202	0.134	0.206	0.326	0.796	1.513

这些数据证明：甚至在葱二酚盐溶液的浓度低至 140 ppm* (重量) 和溶液的浓度为 700 ppm** 时对硫化氢产生的显著抑制作用可分别持续 27 小时以上和 69 小时以上。

*140 ppm (重量) 溶液浓度相当于 13 ppm 的 9,10-二羟基二钠盐。

**700 ppm (重量) 溶液浓度相当于 65 ppm 的 9,10-二羟基二钠盐。

实施例 3

两种不同的葱二酚盐溶液在抑制脱硫脱硫弧菌 G100A 产生的硫化物方面的比较

将冷冻的 1 mL 脱硫脱硫弧菌 G100A 培养物融化、注入膈片覆盖的含有 10 mL 还原修饰的 BTZ-3 培养基的试管中并在 30℃ 下培养 3 天 (该实验过程中所有的转移过程、物质添加和取样在室温下的厌氧室内进行。培养在该室外部进行。)。将 5 mL 这种培养物转入 60-mL 的膈片覆盖的含有 50 mL 还原的 BTZ-3 培养基的血清瓶中并在 30℃ 下培养过夜。将 3 mL 这种培养物转入 60-mL 用膈片密封覆盖的血清瓶中的 50 mL 修饰的 Postgate's B 培养基中。由此制备总计 14 份的培养物。然后用下述三种浓度 (5、10 和 50 mg/l 等量的 9,10-葱醌)、一式两份的两种不同的葱二酚盐溶液通过用微升注射器将所述物质注入加膈片的瓶并振摇所述的瓶来处理 12 份样品。将 14 个瓶中的 2 个留下作为未处理的对照组。

如实施例 1 中所述制备所试验的葱二酚物质之一 (命名为 SSC)。第二种物质 (命名为 SAQ) 获自 Kawasaki Kasei Chemical Ltd, 它表示 1,4-二氢-9,10-葱二酚二钠盐的苛性碱溶液这样一种物质。这些物质间的主要区别在于 SSC 是 9,10-二氢-9,10-葱二酚和 9,10-葱二酚

二钠盐（和氧化蒽酮盐）的溶液、而 SAQ 是纯的 1,4-二氢-9,10-蒽二酚二钠盐的溶液。通过下列步骤测定了各自含量相同的 9,10-蒽醌：用盐酸酸化公知量的每一种物质；通过过滤选择所得的蒽二酚沉淀；用去离子水洗涤滤饼；在一种充气烘箱中干燥洗涤的滤饼以便将蒽二酚氧化成 9,10-蒽醌；且然后称重所得的干燥固体。SSC 的 9,10-蒽醌含量为 10.3%（重量）且 SAQ 的 9,10-蒽醌含量为 22.7%（重量）。

在将瓶进行处理后，按照下列步骤对每份培养物进行零点的硫化物测定：

1) 取出 0.5 mL 样品并注入含有 0.1 mL、1N HCl 的 3-mL 真空容器中。

2) 将真空容器中的样品放置 10 分钟且然后将其从厌氧室中取出。使用气密的注射器抽出 0.15 mL 的气相。将这种气体缓慢注入石蜡膜包封的含有 1.8 mL、pH 为 8 的水的小烧杯中，快速将针头从石蜡膜中抽出并用过剩的石蜡膜重新覆盖在小烧杯最初的位置上。将所述的小烧杯倒转几次。

3) 向所述的小烧杯中添加 0.2 mL 的 N,N-二甲基-对苯二胺（DPD）试剂。将所述的小烧杯倒转几次并持续 30 分钟以便蓝色出现。

4) 在分光光度计上读取 OD_{670} 。

在取样品以用于零时硫化物读数后，将血清瓶从厌氧室中取出并置于 30℃ 的恒温箱中。通过与上述相同步骤从血清瓶中取出样品而用于分析距零点 21、27 和 45 小时的硫化物。以 OD_{670} 读数给出的硫化物分析结果如表 3 所示。

表 3
通过使用蒽二酚的二钠盐溶液抑制硫化物的产生

	时间 (小时)	0	21	27	45
物质	浓度 (mg/L)	OD ₆₇₀ (样品的平均值)			
对照	0	0.502	1.724	2.032	2.564
SSC	5	0.358	1.118	1.517	2.776
SAQ	5	0.406	1.613	1.947	2.704
SSC	10	0.510	0.969	1.039	2.556
SAQ	10	0.419	1.451	1.714	2.688
SSC	50	0.305	1.061	1.255	2.615
SAQ	50	0.403	1.565	1.522	2.681

结果清楚地证明：在各自相同的 9,10-蒽醌浓度下，命名为 SAQ 的蒽二酚盐溶液（含有 1,4-二氢-9,10-蒽二酚二钠盐）在抑制由脱硫脱硫弧菌 G100A 产生的硫化物方面优于 SSC，SSC 是一种不含 1,4-二氢物质的蒽二酚盐的混合物。