

缺氧环境下 H<sub>2</sub>S 的产生与防除问题

杨建设, 尹爱国, 杨孝军, 钟丽霞  
(茂名学院生物与环境工程系, 广东 茂名 525000)

**摘 要:** 硫化氢是有害气体, 在厌氧条件下, 主要是由大量繁殖的硫酸盐还原菌(SRB) 所产生。它的大量积累可造成钢铁和其他金属材料的腐蚀, 并可使人和各种生物( 特别是水生生物) 中毒。主要介绍了硫化氢的物理化学性质、危害, 阐述了其在缺氧条件下产生的机理, 讨论了有关硫化氢的定性、定量检测技术和方法以及在化学、生物、物理方面的防除措施。

**关键词:** 硫化氢; 产生机理; 检测技术; 防除措施

中图分类号: X 701. 3      文献标识码: A      文章编号: 1005-3409( 2005) 04-0085-03

The Taking Place and Removing of Hydrogen Sulfide in the Anaerobic Environment

YANG Jian-she, YIN Ai-guo, YANG Xiao-jun, ZHONG Li-xia  
(*Environment Engineering Department of Maoming University, Maoming, Guangdong 525000, China*)

**Abstract:** Hydrogen sulfide is a kind of harmful gas, which is mainly produced by sulfate-reducing bacteria (SRB) under the anaerobic environment. Accumulating in a large amount of hydrogen sulfide can not only cause the corrosion of steel and other metallic materials, but also make people and various kinds of living beings (especially aquatic living beings) to be poisonous. The physical-chemical property and the harm of hydrogen sulfide are presented. Its producing mechanism in anaerobic environment and corresponding qualitative and quantitative detective techniques and methods are defined. Some removing measurements in chemical, biological, physical aspects of hydrogen sulfide are discussed.

**Key words:** hydrogen sulfide; produce mechanism; sulfate-reducing bacteria (SRB); detective techniques; removing measurements

1 前 言

1.1 硫化氢的理化性质

硫化氢(Hydrogen sulfide; CAS: 7783- 06- 4) 是一种无色、具有臭蛋气味的剧毒气体。分子式 H<sub>2</sub>S。相对密度 1. 19。熔点- 82. 9 。沸点- 61. 8 。可燃上限 45. 5%。下限 4. 3%。燃点 292 。易溶于水, 形成易挥发硫化氢气体的氢硫酸( 提出氯气 1 - 2, 硫化氢 1 - 2. 6); 亦溶于醇类、石油溶剂和原油中。

1.2 硫化氢的来源和危害

在采矿和从矿石中提炼铜、镍、钴等, 煤的低温焦化, 含硫石油的开采和提炼, 橡胶、人造丝、鞣革、硫化染料、造纸、颜料、菜腌渍、甜菜制糖、动物胶等工业中都有硫化氢产生; 天然气、矿泉水、火山喷发和矿下积水, 也常伴有硫化氢存在。水体内的硫酸盐、亚硫酸盐等, 在微生物特别是硫酸盐还

原菌的作用下被还原生成硫化氢。水体内含硫有机物( 如含硫氨基酸、磺胺酸等) 在厌氧菌作用下, 降解形成硫化氢<sup>[1]</sup>。

硫化氢危害及大。在适宜的条件下, 它的大量积累造成各种金属等材料的腐蚀, 使工程受损。据 Iverson WP 估计, 在美国, 油井的腐蚀 77% 以上是由 SRB 产生的 H<sub>2</sub>S 所造成; 而中国石油天然气总公司上世纪 90 年代的统计也显示, SRB 产生的 H<sub>2</sub>S 腐蚀占每年由于腐蚀给油田造成约 2 亿元中相当大的部分<sup>[2]</sup>。另外, 它还败坏水环境, 使高等生物中毒, 使水产养殖业蒙受灾难, 造成国内外水产养殖业连年滑坡<sup>[3]</sup>。又由于硫化氢可溶于水及油中, 有时可随水或油流至远离发生源处, 而引起意外中毒事故<sup>[4]</sup>。因此, 重视硫化氢的产生和防除, 对环保、生产和人体健康意义重大。

2 缺氧环境下 H<sub>2</sub>S 的产生机理

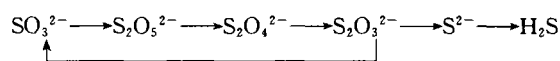
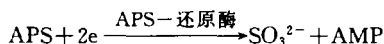
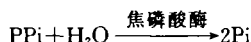
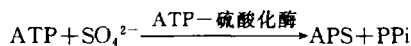
缺氧环境下硫化氢的产生主要还需要四个条件。一是丰富

\* 收稿日期: 2004-11-30  
作者简介: 杨建设(1957- ), 男, 博士, 茂名学院教授, 主要从事环境工程教学与科研工作。

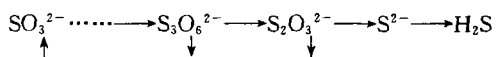
的有机质和硫酸根离子;二是兼性硫酸盐还原菌等细菌的存在;三是低pH值;四是水体中特别是地质缺乏足够的活性铁<sup>[1]</sup>

缺氧条件下硫化氢主要是由以有机物(如乳酸等)作电子供给体,用硫酸盐或者含硫有机物中的硫作末端电子接受体而繁殖的SRB的新陈代谢所产生<sup>[5]</sup>。根据硫源不同,其产生的机理主要有如下二个:

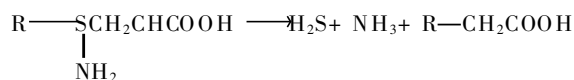
(1)  $\text{SO}_4^{2-}$  首先在细胞体外积累,再进入SRB等细菌的细胞体内。经活化,即  $\text{SO}_4^{2-}$  与ATP反应转化为腺苷酰硫酸(APS)和焦磷酸(PPi)。PPi很快分解为无机磷酸(Pi)。APS继续分解成亚硫酸盐和磷酸腺苷(AMP)。亚硫酸盐脱水后变成偏亚硫酸盐( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ )。 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  极不稳定,很快转化为中间产物连二亚硫酸盐( $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ )。 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  又迅速转化为  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 。 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  分解成硫代硫酸盐( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )和亚硫酸盐( $\text{SO}_3^{2-}$ )。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  又经过自身的氧化还原作用,变成  $\text{SO}_3^{2-}$  和最终代谢产物  $\text{S}^{2-}$ 。 $\text{S}^{2-}$  排出体外,与周围的环境中  $[\text{H}^+]$  结合产生  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>[6]</sup>。有关反应方程式如下:



与上述不同,有研究者又提出了不同的还原途径<sup>[6]</sup>:



(2) 含硫有机物(如硫氨基酸、磺氨酸、磺化物等)通过厌氧菌的降解作用,形成硫化氢<sup>[1]</sup>。但其降解过程因SRB的种类不同而不同。通常,有些种类的SRB将一些高分子含硫有机物完全降解,产生  $\text{H}_2\text{S}$ 。有一些则只能将它们降解为硫醇等相对低分子含硫有机物,再由其它种类的SRB将其降解为  $\text{H}_2\text{S}$  等终产物<sup>[7]</sup>。而一个SRB群落一般都包括以上各种类的SRB,所以,含硫有机物降解方程式可如下表示:



### 3 $\text{H}_2\text{S}$ 的检测技术

#### 3.1 普通化学检测法

碘水中通硫化氢:  $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{HI}$  棕色消失,出现淡黄色沉淀。溴水中通硫化氢,  $\text{H}_2\text{S} + \text{Br}_2 = \text{S} + 2\text{HBr}$  棕色消失,出现淡黄色沉淀。氯水中通硫化氢,  $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S} + 2\text{HCl}$  黄绿消失,出现淡黄色沉淀。

#### 3.2 定性检测法(一般用下列2法)

(1) 醋酸铅纸条法:如果有  $\text{H}_2\text{S}$  产生,即可以使醋酸铅条变黑。

(2) 次甲基蓝法:在酸性溶液里,对位氨基—二甲基苯胺和  $\text{H}_2\text{S}$  在有氯化铁存在时形成次甲基蓝<sup>[3]</sup>。

#### 3.3 定量检测法

(1) 紫外线测光法。(据东方电子集成商务网介绍)其主

要是利用  $\text{H}_2\text{S}$  对紫外线的独特吸收波长区来检测  $\text{H}_2\text{S}$  的浓度。一般来讲,将  $\text{H}_2\text{S}$  测量波长与其它吸收紫外线的物质的波长区分开来是很困难的。AMETEK 西方研究基于气相色谱原理研制了一种获专利权的样品处理手段,可以消除干扰,在很低浓度下将  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收波长和其他物质的吸收波长区分开来。以此技术制作的  $\text{H}_2\text{S}$  分析仪如:733M 型  $\text{H}_2\text{S}$  分析仪(测量范围:10~1 000 mg/kg,精度5%)。

(2) 定位电解释法。(据福建科技环保网介绍)其原理是:硫化氢气体扩散通过传感器渗透膜,进入电解槽,在恒电位工作电极上发生化学反应,由此产生极限扩散电流,在一定范围内,其电流大小与硫化氢浓度成正比。一般用于各种便携式检测仪,具有质量轻,体积小,使用方便,只能程度高,检测灵敏度好等特点。主要型号有:MD2-XS-2000;XP-335(自动吸引式)型便携式毒性气体检测器硫化氢检测器等。检测范围一般在0~30 mg/kg之间,精度一般在±1.5%,并附有超标报警功能。

(3) 亚甲基蓝分光光度法。即用碱性铬络合盐溶液吸收  $\text{H}_2\text{S}$ ,再在硫酸介质中与对氨基N,N-二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用,生成亚甲基蓝,在进行分光光度测定。其最低可测量0.001 mg/m<sup>3</sup>浓度的硫化氢<sup>[8]</sup>。

(4) 碘量法。可测量大于3 mg/m<sup>3</sup>浓度的硫化氢<sup>[9]</sup>。

### 4 $\text{H}_2\text{S}$ 的防除措施

厌氧条件下硫化氢的产生主要来自硫酸盐还原菌(SRB)还原各种含硫无机物或降解各种含硫有机物。因此,对硫化氢的防除主要是控制含硫无机物或有机物的含量和抑制硫酸盐还原菌生长繁殖。其防治措施可分为物理学的、化学的和生物学的三个方面。

#### 4.1 物理防除手段

(1) 紫外线处理可杀灭水中SRB,一般紫外灯在260 nm波长附近有很强的辐射,而这个波长恰好能为核酸所吸收,因而照射时间较长一些就能使SRB致死<sup>[10]</sup>。

(2) 利用超声波来抑制硫酸盐还原菌的生长。当声波频率在9~20 kHz以上的产生波时,即可以使细菌内容物受到强烈震荡而使SRB被破坏,以达到防止SRB腐蚀的目的<sup>[2]</sup>。

(3) 利用电子辐射技术杀灭SRB。其机理主要是用电离辐射破坏有害细菌蛋白质分子而使细菌致死。辐射灭菌对细菌造成不可恢复的损伤,不会引起细菌抗性增强等弊端。其主要辐射源主要两大类。一类使通过自身核衰变而发生电离辐射的核素物质;另一类使能将电能变成电离辐射的装置,如电子加速器、中子加速器等。目前主要用的使电子加速器和钴源(<sup>60</sup>Co)<sup>[11]</sup>。

(4) 热控制法。SRB的生长温度一般为30~40℃,当温度达到100℃仅有极少数的形成芽孢的SRB可存活一段时间。因此,条件许可的时候可用加热剂或者增温的方法防止  $\text{H}_2\text{S}$  危害。如在油井中注入100℃的热水,杀死并防止SRB腐蚀<sup>[12]</sup>。

(5) 安装适当孔径的过滤器阻止SRB进入对硫化氢腐蚀敏感的设施的所在区(如: 油井, 一些反应池等), 也能起到一定的防治作用<sup>[10]</sup>。

4.2 化学防除手段

(1) 调节pH。SRB的生长多pH的要求一般在7.2~7.6之间, 当pH>9时, SRB就不能生存。因此提高pH值可以有效地抑制SRB的生长繁殖, 降低H<sub>2</sub>S的产生。同时, H<sub>2</sub>S在碱性条件下, 毒性大大减弱, 可减低对人和各种生物的危害。而水中[H<sup>+</sup>]的降低亦可降低其对各种设备的腐蚀<sup>[12]</sup>。另一方面, 大幅度降低pH也可以杀灭SBR。如当pH降到3以下时, 可有效控制SBR的生长繁殖<sup>[13]</sup>。

(2) 使用抑制剂。投加对SRB有抑制作用的金属盐类, 主要有Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、PdCl<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 等。有研究表明, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>不仅会抑制SRB的生长, 对SRB的竞争者产乙酸菌(MPB)有激活作用, 可以提高厌氧环境中MPB对底物的竞争能力<sup>[7]</sup>。在必要的时候, 还可以投加一些防蚀和去垢作用的化学制剂, 以达到更好的防治效果。

(3) 降低水体中硫酸盐的含量。慎用含SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的无机肥等其它物质, 防止大量SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>进入水体; 减少作为硫酸盐还原菌等细菌的碳源和能源的有机物, 从而有效地防止SRB的生长。

(4) 提高氧化还原电位。有研究表明: 每一种微生物细胞都有特定的氧化还原电位。当外界施加的电位超过该菌细胞的氧化还原电位时, 外界就可以和微生物细胞发生电子交换, 微生物细胞因失去电子被氧化而使其活性大大降低, 直至死亡。而当电位达到0.40V时, 10min内的可以将90%以上的SRB杀死<sup>[14]</sup>。而增加水中活性铁的含量是提高氧化还

参考文献:

[1] 薛永刚. 养殖水体硫化氢的来源和防治对策[J]. 齐鲁渔业, 2000, 17(6): 37- 38.

[2] 陈野, 刘贵昌. 硫酸盐还原菌腐蚀的防治方法及其研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(3): 102- 108.

[3] 陈皓文. 海洋硫酸盐还原菌及其活动的经济重要性[J]. 黄渤海海洋, 1998, 16(4): 64- 74.

[4] 上海职业病防治院. 硫化氢H<sub>2</sub>S中毒紧急处理[A]. 化学事故技术援助数据系统[M]. 上海: 上海市化工职业病防治院, 2004.

[5] 俞教义, 彭芳明, 刘小武, 等. 环境对硫酸盐还原菌生长的影响[J]. 材料保护, 1996, 29(2): 1.

[6] 赵宇华, 叶央芳. 硫酸盐还原菌及其影响因子[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(5): 41- 43.

[7] 任南琪, 王爱杰, 甄卫东. 厌氧处理构筑物中SRB的生态学[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 34(1): 39- 44.

[8] 董魁友, 邹伟. 硫化氢气体的检测与防范[J]. 北方环境, 2004, (4): 62.

[9] 万海清, 苏仕军, 朱家骅, 等. 硫酸盐还原菌的生长影响因子及脱硫性能的研究[J]. 高校化学工程报, 2004, 18(2): 218- 223.

[10] 刘靖, 侯宝利, 郑家, 等. 硫酸盐还原菌腐蚀研究进展[J]. 材料保护, 2001, 34(8): 8- 11.

[11] 杨庚成, 腾人瑞, 周知明, 等. 可用于油田注入水灭菌处理的高能电子辐射灭菌技术[J]. 油田化学, 1994, 11(4): 362- 365.

[12] 朱绒霞, 那静彦. 综述硫酸盐还原菌腐蚀的防护措施[J]. 石油化工腐蚀与防护, 1999, 16(3): 50- 51.

[13] 王伟, 许武林, 刘健. 硫酸盐还原菌的污染与防治方法[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(5): 31- 36.

[14] 李松海, 刘建华, 武海燕, 等. 一种控制腐蚀微生物的新方法——电化学杀菌[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(6): 256- 262.

[15] 李海建. 水体中硫化氢产生原因及应对措施[J]. 科学养鱼, 2002, (10): 47.

[16] 刘靖, 郑家, 许立铭. 电场和杀菌剂对杀灭生物膜下硫酸盐还原菌的协同作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(1): 23- 26.

原电位的一种方便的方法<sup>[11]</sup>。

4.3 生物防除措施

(1) 充分增氧曝气。高溶解氧可以氧化消耗H<sub>2</sub>S, 并可抑制SRB等细菌的生长和繁殖<sup>[15]</sup>。同时尽量避免诸如COD那样的高耗溶解氧的物质进入水体。

(2) 微生物控制法。其一是注入一些细菌如硫化细菌、反硝化细菌和脱氮硫杆菌等, 这些细菌与SRB的生活习性非常相似, 生态位重叠大, 与SRB争夺生活空间和食物营养, 从而抑制SRB的生长繁殖; 其二是某些细菌(尤其是梭状芽孢杆菌)可以产生类似抗生素类的代谢产物直接杀死SRB<sup>[12]</sup>。其三是利用无机营养细菌Thiobacillus属、光合细菌的Chlorbium属和Chromatium属等将H<sub>2</sub>S氧化为单质S或SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>除去或消除毒害<sup>[1]</sup>。

(3) 提高矿化度。盐对SRB的影响是通过水中渗透压的变化影响细菌物质运输的过程。盐浓度过高会引起细胞脱水死亡。当环境中NaCl含量小于0.818%时, SRB可以正常生长, NaCl含量在0.972%~2.280%时, 可以沉积物中生长, NaCl含量大与2.540%时, SRB的生长完全受到抑制。所以在条件允许是, 向环境中注入高矿化度水或者NaCl溶液可以抑制SRB的生长<sup>[3]</sup>。

另外, 在实际应用中往往将一些方法综合使用, 以达到更好的效果。如: 用电场和杀菌剂(例如: 锆酸盐、季铵盐、硼酸盐、噻唑类衍生物和丫啶染料等)协同杀灭SRB。由于碳钢表面SRB形成生物膜, 大大降低了杀菌剂的灭菌效果; 采用外加微波电场, 电流脉冲破坏了生物膜结构, 杀菌剂迅速到达生物膜内部, 将细菌杀灭<sup>[16]</sup>。