

УДК 628.161.2

ВЛИЯНИЕ АЭРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИЮ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ СЕРОВОДОРОДА

д-р техн. наук, проф. Ю.П. СЕДЛУХО; Ю.О. СТАНКЕВИЧ
(Белорусский национальный технический университет, Минск)

Рассмотрен характер протекающих процессов при аэрации сероводородных вод. Установлена неэффективность применения аэрационных методов очистки подземных вод от сероводорода как самостоятельных. Приведены результаты экспериментальных исследований по определению характера протекающих процессов в ходе аэрации и их влияния на состав и свойства сероводородных вод. Установлено, что основной причиной образования трудноудаляемой коллоидной серы является интенсивная аэрация обрабатываемой воды, которая используется в большинстве методов её очистки от сероводорода.

Введение. Одними из распространенных методов удаления сероводорода из подземных вод являются аэрационные. Наиболее известные из них – продувка, дождевание, фонтанирование, выветривание с поверхности в длинном желобе, пропуск через градирни. В свое время изучением данных методов занимались С.А. Дуров (1930–1934), А.А. Кастальский (1957), С.Н. Линевиц (1979) и другие ученые [1–3]. Предварительная аэрация обрабатываемой воды необходима также и при использовании физико-химических и биологических методов. Однако характер происходящих процессов при аэрации остается малоизученным до настоящего времени.

Особенности свойств сероводородных вод и методов их очистки. Принципиально важным при выборе способа удаления сероводорода является понятие того, что подразумевается под этим термином. Растворенный в воде сероводород – это суммарное содержание недиссоциированных молекул газообразного H_2S , ионов гидросульфида HS^- и, весьма редко, сульфидов S^{2-} (при $pH > 10$). Количественные соотношения между указанными формами приведены в таблице [4]. Соотношение определяется главным образом величиной pH воды, в меньшей степени влияют температура и минерализация.

Мольные доли сероводорода, гидросульфидов и сульфидов в воде
в зависимости от pH при температуре 25 °С и минерализации 0,5 г/дм³

pH	Мольная доля, %		
	H_2S	HS^-	S^{2-}
5,5	96,5	3,5	–
6	89,8	10,2	–
6,5	73,6	26,4	–
7	46,9	53,1	–
7,5	21,8	78,2	–
8	8,1	91,9	–
8,5	2,7	97,3	–
9	0,9	99,1	–
9,5	0,3	99,6	0,1
10	0,1	99,6	0,3
10,5	–	98,9	1,1
11	–	96,8	3,2

Таким образом, аэрация в качестве самостоятельного метода очистки сероводородных вод возможна только при небольших концентрациях сероводорода и низких значениях pH воды. Особо следует акцентировать внимание на том обстоятельстве, что при относительно небольшом изменении pH (даже на единицу) может измениться соотношение молекулярно растворенного H_2S и ионно-растворенного HS^- в 5...10 раз. Эта особенность сероводорода сводит к минимуму эффективность его удаления аэрацией, особенно при высоких значениях pH , так как при $pH > 8$ более 90 % сероводорода находится в виде гидросульфидного иона HS^- , удаление которого аэрацией невозможно. В подземных условиях сероводородсодержащая вода в отсутствие растворенного кислорода находится в восстановительных условиях, которые характеризуются низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала (E_h). Сдвиг этих условий в сторону окисления происходит в процессе насыщения воды кислородом воздуха и удаления растворенных газов (сероводорода и уголекислоты).

Дуровым С.А. были произведены исследования и сравнение эффективности следующих методов аэрации: продувка, дождевание, фонтанирование, выветривание с поверхности в длинном желобе, пропуск через градири [1]. При выветривании в желобе и продувке воздухом наблюдалась опалесценция обрабатываемой воды. С помощью градири удалось удалить всего лишь 60 % сероводорода. Из всех рассмотренных способов аэрации наилучший результат, по данным С.А. Дурова, дало фонтанирование. Однако дальнейшие, более тщательные исследования не были проведены. По утверждению С.А. Дурова, методы аэрирования не приводят к уменьшению прозрачности воды и дают высокий эффект очистки от сероводорода. Однако это утверждение противоречиво и вызывает много сомнений.

Кастальским А.А. было предложено удалять сероводород с помощью дегазатора с насадкой из пластмассовых или керамических колец, работающих в условиях противотока воды и воздуха, подаваемого вентилятором. Сам автор в своей работе [2] отмечал, что для очистки от сероводорода данным методом необходимо предварительное подкисление до $\text{pH} = 5$ или менее. Кастальским А.А. не были также решены проблемы образования элементарной серы и карбоната кальция. Поэтому даже хордовая насадка из деревянных реек имела некоторое преимущество перед насадкой из колец Рашига.

Вопросами дегазационной обработки сероводородных вод занимался С.Н. Линевиц [3]. Исследования проводились на трех экспериментальных установках: дождевальной, барботажной колонке и дегазаторах с насадками из колец Рашига. В результате было установлено, что эффект удаления сероводорода на дождевальной установке составил 30 %, на барботажной колонке после 60 минут обработки – 56 %, на дегазаторах с кольцами Рашига – 56 %. После этих исследований С.А. Линевиц предлагал метод удаления из воды сероводорода способом пенной дегазации и способом напорной аэрации. Было установлено, что при использовании пенной дегазации и закрытой аэрации можно повысить эффект удаления сероводорода из воды на 20...25 % [5]. Однако ни один из исследованных методов не смог обеспечить эффективное удаление сероводорода до норм, установленных для питьевой воды.

Как показали многочисленные исследования физико-химических методов (С.А. Дуров, А.А. Кастальский) и опыт эксплуатации станций биохимического удаления сероводорода (г. Ейск Краснодарского края, г. Великие Луки), применение аэрационных процессов неразрывно связано с образованием трудноудаляемой коллоидной серы. Она придает воде мутность и молочную окраску.

Это связано с тем, что сероводород относительно легко окисляется кислородом воздуха и при использовании биохимических методов возникает необходимость применения коагулянтов, флокулянтов и дополнительных методов осветления. Это обстоятельство вызывает необходимость усложнения технологических схем и приводит к существенному увеличению себестоимости очистки. Кроме того, в процессе аэрации происходит десорбция CO_2 и H_2S , что приводит к увеличению pH и нарушению сульфидно-карбонатного равновесия и, как следствие данного процесса, зарастанию («цементация») насадок [2; 3].

Механизм протекания аэрационных процессов при очистке сероводородных подземных вод и возможность предотвращения вышеупомянутых недостатков не изучены до сих пор в полном объеме. В различных литературных источниках не существует единого мнения и данных о необходимой степени аэрации, особенно при биохимическом удалении сероводорода.

Вопросом очистки подземных вод от сероводорода биохимическим методом начал заниматься еще в 1956 году В.Д. Плешаков [6]. Предложенная им технология была реализована на станции водоподготовки г. Ейска Краснодарского края. Сероводородные воды Ейской провинции распространяются от побережья Азовского моря в юго-восточном направлении от Ейска до станицы Атаманская с убыванием концентрации сероводорода от 50 мг/л до 1...3 мг/л [4]. Метод, предложенный В.Д. Плешаковым, представлял собой сочетание частичной десорбции сероводорода аэрацией и биологического окисления серобактериями. Окисление сероводорода происходило в аэроокислителе с усиленной аэрацией – традиционном биофильтре с искусственной вентиляцией. Автор считал, что окисление осуществлялось тионовыми бактериями типа *Th. thioragus*. Вода в аэроокислителе, загруженном шлаком, разбрызгивалась оросителем. С помощью вентилятора снизу в аэроокислитель подавался сжатый воздух. После аэроокислителя вода поступала на загруженные песком скорые фильтры, где осуществлялась механическая очистка от серы и биопленки. Для интенсификации процесса перед фильтрами вводился коагулянт. Как показал опыт эксплуатации водоочистных сооружений Ейска, вследствие десорбции свободной двуокиси углерода вода становилась нестабильной по карбонату кальция, нагрузка зарастала и выходила из строя. Усиленная аэрация являлась причиной образования трудноудаляемой коллоидной серы, что потребовало доочистки обрабатываемой воды.

С учетом исследований В.Д. Плешакова, Г.Ю. Ассом был разработан биохимический метод удаления сероводорода из подземных вод с использованием аэрируемого биореактора и последующего фильтрования [7]. Реактор для биохимического окисления представлял собой резервуар, загруженный щебнем или гравием. На дне располагались две системы дырчатых труб: одна – для распределения воды, другая – для воздуха. Сероводородная вода пропусклась снизу вверх через затопленную зернистую загрузку и при этом барботировалась воздухом. Через 2...3 недели развивались микроорганизмы, окис-

ляющие сероводород до серы и сульфатов. Для интенсификации процесса в воду добавлялись биогенные элементы: азот (N) и фосфор (P).

Вода очищалась от сероводорода на 90...95 % за 30 мин – 1 час пребывания ее в установке при расходе воздуха 3...5 м³ на 1 м³ воды. Такая эффективность не обеспечивала нормативного содержания сероводорода в питьевой воде (0,003 мг/л), поэтому на заключительном этапе обработки воды предусматривалось хлорирование, коагуляция и фильтрование через песчаные фильтры

Впервые в работах Г.Ю. Асса отмечалось, что интенсивная аэрация не способствует процессу биохимической очистки. Данный факт был подтвержден в опытах Г.А. Соколовой и Г.И. Каравайко [8]. Оптимальный эффект очистки обнаружился при интенсивности аэрации: 1 объем воздуха на 1 объем воды ($rH_2 = 13...16$). При интенсивной аэрации, равной 10 объемам на 1 объем воды ($rH_2 = 20...23$), эффект очистки ухудшался.

Технология, предложенная Г.Ю. Ассом, была реализована на станции водоподготовки в Великих Луках. Однако она не исключает образование элементарной серы, придающей воде опалесценцию, а одноступенчатый биохимический процесс не обеспечивает снижение концентрации сероводорода до нормативных требований (0,003 мг/л). Опыт работы станции в Великих Луках послужил основанием для рекомендации применения этой технологии Пособием к СНиП 2.04.2-84 [9].

Результаты экспериментальных исследований по определению влияния аэрационных процессов на состав и свойства сероводородных вод. Для более полного понимания характера протекающих процессов в ходе аэрации и их влияния на состав и свойства исследуемых сероводородных вод нами были проведены экспериментальные исследования на реальной сероводородной воде станции Староминская Краснодарского края. Концентрация сероводорода составила 2,5 мг/л, $pH = 8,55$, $E_h = -230$ мВ. Для эксперимента в емкость отбиралось 6...8 л воды непосредственно из скважины объекта исследования, которая непрерывно аэрировалась микрокомпрессором в течение 1,5 ч. Через определенные промежутки времени (15 мин) отбирались пробы воды, в которых определяли pH , концентрации растворенного кислорода O_2 и сероводорода H_2S , температуру, E_h и rH_2 .

Одним из основных показателей, характеризующих способность к окислению тех или иных соединений в воде, является окислительно-восстановительный потенциал (E_h), который при определенных значениях pH определяет состояние этих соединений (диаграммы Пурбе). Более определенным показателем окислительных или восстановительных свойств системы является величина rH_2 , которая нивелирует влияние pH :

$$rH_2 = E_h / 0,029 + 2 pH. \quad (1)$$

Суммарная концентрация сероводорода определялась фотометрическим методом с N, N-диметил-п-фенилендиамин по РД 52.24.450-2010. Прежде всего, необходимо отметить, что все изменения состава и свойств аэрированной воды связаны исключительно с физико-химическими процессами, так как ввиду практического отсутствия растворенного кислорода и серобактерий в исходной воде влияние биохимических процессов не может быть существенным. Результаты исследований представлены на рисунках 1 и 2.

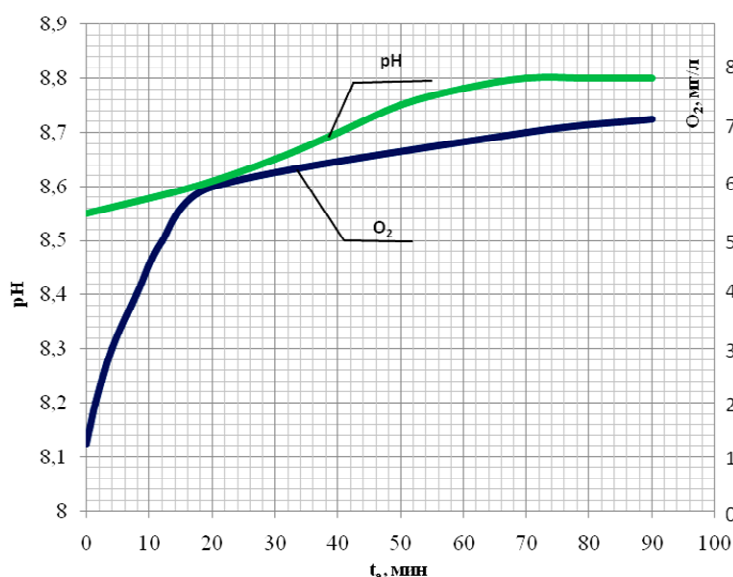


Рис. 1. Изменения величины pH и концентрации растворенного кислорода O_2 в период аэрации

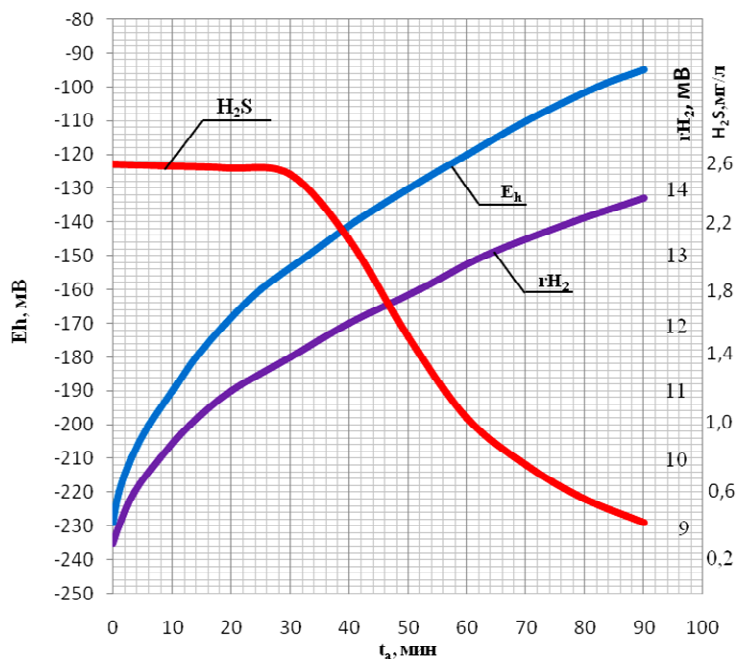


Рис. 2. Изменение концентрации сероводорода H₂S и окислительно-восстановительного потенциала в период аэрации

Анализ результатов выполненных исследований показал, что значение pH исследуемой воды за 30-минутный период аэрации возрастает незначительно (на 0,1...0,15), а за 1,5 часа на 0,2...0,25 единиц. Это свидетельствует об относительно небольшом содержании свободной углекислоты (см. рис. 1).

По мере насыщения воды кислородом (через 30 минут) вода вначале приобретала черноватый оттенок, что связано с образованием сульфидов железа. При последующем аэрировании вода становилась белой, что вызвано образованием коллоидной серы. Этому соответствует и характер изменения концентрации сероводорода, которая в первые 30 минут была практически неизменной, а за последующие 60 минут снизилась с 2,5 до 0,4 мг/л. При этом E_h возрос с -230 до -95 мВ, rH₂ — с 9,2 до 14,3 (см. рис. 2).

Практически неизменная концентрация сероводорода в первые 30 минут аэрации при постоянно растущем уровне растворенного кислорода свидетельствует о низкой эффективности его отдувки. Согласно данным в вышепредставленной таблице при значениях pH = 8,55 только около 2 % его находится в виде растворенного газа. А основная масса сероводорода (98 %) находится в виде гидросульфид-ионов (HS⁻), которые достаточно эффективно окисляются кислородом до элементарной серы, что подтверждает резкое снижение сероводорода в последующие 60 минут при практически неизменной концентрации кислорода в воде.

Проведенные исследования показали, что при высоких значениях pH эффективность отдувки сероводорода весьма низкая, а его окисление кислородом воздуха протекает не полностью и зависит от интенсивности аэрации и степени насыщения воды кислородом. При насыщении до 50 % его растворимости окисление практически не происходит.

Таким образом, установлено, что основной причиной образования трудноудаляемой коллоидной серы является интенсивная аэрация обрабатываемой воды, которая используется в большинстве методов очистки воды от сероводорода. Удаление коллоидной серы требует применения дополнительных методов очистки (коагуляция, флокуляция, осветление).

В то же время исследованиями С.Н. Виноградского установлено, что нитчатые серобактерии окисляют сероводород в две стадии [10]:



Особенность этого процесса заключается в том, что в первой стадии сероводород окисляется до элементарной серы и накапливается в виде глобул внутри микробной клетки. При этом коллоидная сера в объеме воды не образуется. На второй стадии при недостатке сероводорода серобактерии окисляют внутриклеточную серу до серной кислоты, которая нейтрализуется избыточной щелочностью воды с образованием безвредных сульфатов.

Закключение. Полученные результаты проведенных исследований дают основание для следующего предположения: при умеренном насыщении воды кислородом воздуха, обеспечивающем только достаточные аэробные условия развития серобактерий, можно реализовать эффективный процесс биохимического окисления сероводорода и его производных с фиксацией образовавшейся серы внутри микробных клеток. Это позволит избежать образования трудноудаляемой коллоидной серы, карбонатных обложений и загазовывания воздушной среды сероводородом, что неизбежно имеет место при интенсивной аэрации. Реализация двухступенчатого биохимического процесса может существенно упростить технологическую схему, обеспечить глубокую очистку воды от сероводорода без применения химических реагентов и снизить ее себестоимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дуров, С.А. Очистка питьевой воды от сероводорода / С.А. Дуров. – Ростов н/Д: АЗЧЕРКУКХ, 1935. – 99 с.
2. Кастальский, А.А. Проектирование устройств для удаления из воды растворенных газов в процессе водоподготовки / А.А. Кастальский. – М.: Стройиздат, 1957. – 120 с.
3. Линевич, С.Н. Очистка природных и сточных сероводородных вод: учеб. пособие / С.Н. Линевич. – Новочеркасск, 1979. – 56 с.
4. Алексин, О.А. Основы гидрохимии / О.А. Алексин. – Л.: Гидрометеоиздат, 1970. – 413 с.
5. Линевич, С.Н. Применение метода контактной коагуляции в технологии обработки сероводородных вод и некоторые вопросы работы контактных осветлителей: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С.Н. Линевич. – Новочеркасск, 1958. – 18 с.
6. Плешаков, В.Д. Удаление сероводорода из артезианских вод / В.Д. Плешаков. – М.: Изд-во МКХ РСФСР, 1956. – 44 с.
7. Золотова, Е.Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца сероводорода / Е.Ф. Золотова, Г.Ю. Асс. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
8. Соколова, Г.А. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий / Г.А. Соколова, Г.И. Каравайко. – М.: Наука, 1964. – 334 с.
9. Пособие по проектированию сооружений для очистки и подготовки воды (к СНиП 2.04.02-84): утв. приказом НИИ КВОВ АКХ им. К.Д. Памфилова от 09.04.1985 № 24. – М.: Изд-во ЦИТП Госстроя СССР, 1989. – 76 с.
10. Виноградский, С.Н. Микробиология почвы: Проблемы и методы. Пятьдесят лет исследований / С.Н. Виноградский. – М.: Изд-во Акад. Наук СССР, 1952. – 792 с.

Поступила 16.04.2014

THE IMPACT OF AERATION PROCESSES ON THE METHODS AND TECHNOLOGY OF PURIFICATION OF UNDERGROUND WATER FROM HYDROGEN SULFIDE

Y. SEDLUHO, Y. STANKEVICH

This article considers the nature of the processes during aeration sulfurous waters. The inefficiency of application of aeration methods of purification of underground waters from hydrogen sulfide as independent is established. The results of experimental studies to determine the impact and nature of the processes during aeration on the composition and properties of hydrogen sulfide waters. It is established that the main reason for stubborn colloidal sulfur is intensive aeration of processed water is the most widely used methods of water purification from hydrogen sulfide.