



УДК 623.8

Талипов Рустем Альфирович

кандидат технических наук, доцент

E-mail: talip2@yandex.ru

Клявлин Марс Салихович

доктор химических наук, профессор

Бобков Олег Владимирович

кандидат технических наук, доцент

E-mail: Bobkoleg@yandex.ru

Клявлиная Яна Марсовна

кандидат технических наук, доцент

E-mail: Jnakjavlina@yandex.ru

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Адрес организации: 450062, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

Исследование образования сульфидов в анаэробных условиях в жидкой фазе канализационных стоков

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – выявить возможность образования газа сероводорода десульфуризацией в анаэробной среде, в жидкой фазе движущихся сточных вод, определить влияние концентрации сульфатов на интенсивность образования газа сероводорода.

Результаты. Основные результаты исследования состоят в определении возможности и интенсивности образования газа сероводорода путём десульфуризации в анаэробных условиях, в жидкой фазе движущихся стоков.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что знания об условиях образования газа сероводорода в канализационных системах можно использовать при решении задач по повышению надежности канализационных сетей, обеспечению благоприятной воздушной среды на прилегающих к канализационной сети территориях. Результаты исследования позволяют дополнить знания для совершенствования методов контроля над процессами трансформации соединений серы в канализационной системе.

Ключевые слова: сероводород, сульфиды, десульфуризация, биопленка, сульфатредукция, анаэробный.

Введение

Газы, образующиеся в канализационных системах, являются основной причиной таких проблем, как запах и коррозия [1-3]. Запахи, исходящие из систем канализации в пределах населенных пунктов вызывают социальное напряжение населения (жалобы), ставят под угрозу здоровье общества. Последствия коррозионных процессов элементов канализационной сети приводят к дополнительным затратам по техническому обслуживанию и восстановлению аварийных элементов. По данным отчетов эксплуатирующих организаций затраты могут достигать до 60 % от всех эксплуатационных затрат.

Состав образующейся смеси газов представлен такими соединениями как: метан, сероводород, аммиак, меркаптан, скатол. Наиболее значимый вклад в развитие перечисленных проблем оказывает газ – сероводород. Газообразный сероводород является одной из стадий естественного процесса сульфид образования [4-10]. Повышенные концентрации сульфидов в сточных водах, подаваемых на биологическую очистку, угнетающе действуют на деятельность полезных микроорганизмов.

На сегодняшний день специалистами, изучающими проблему сульфидов в сточных водах, сформировались основные положения об условиях, благоприятствующих образованию сероводорода в системах канализации:

- высокая концентрация органических загрязнений (повышенные значения биологического потребления кислорода – БПК);

- низкие концентрации растворенного кислорода;
- содержание легко распадающихся соединений углерода;
- низкая скорость протекания сточных вод по системе (длительное нахождение сточных вод в системе);
- повышенные температуры сточных вод (окружающей среды);
- низкие значения рН.

Основными серосодержащими компонентами (поставщиками серы) в исходной воде являются сульфаты и органическая сера белков.

В практике эксплуатации канализационной сети г. Уфы также имеются характерные участки сети, где имеются признаки благоприятных условий для образования сероводорода. В основном это канализационные насосные станции, расположенные в центре жилых кварталов, границы переходов напорных сетей в самотечные, участки канализационных сетей на подступах к канализационным станциям.

В рамках решения проблемы с запахом в сентябре 2016 года было проведено обследование одной из проблемных веток канализационной сети протяженностью 5 км. Были проведены измерения концентрации сероводорода в колодцах – в начале участка, перед канализационной насосной станцией и в приемной камере насосной станции. Концентрацию сероводорода измеряли портативным газоанализатором на уровне 1-2 м от свободной поверхности стоков. Во всех точках измерения наблюдались колебания концентраций 20-30 %, поэтому измерения в каждой точке проводили в течение 10-ти часов с интервалом 30 минут и фиксировали среднюю величину. В первом колодце средняя концентрация сероводорода 1 ppm, пиковые кратковременные превышения до 3 ppm. В колодце перед канализационной насосной станцией (КНС) – в среднем 7 ppm, пиковое значение 12 ppm. В приемной камере КНС – среднее значение 5 ppm, пиковое – 20 ppm. Стационарный анализатор сероводорода, установленный на уровне пола приемной камеры, в течение года фиксировал кратковременные концентрации до 200 ppm.

При частичном осмотре внутренней поверхности коллектора наблюдались, характерные для канализационной сети, биопленка и отложения. На одном из отрезков в средней части участка средствами телеинспекции было обнаружено обрушение стенки коллектора. Участок был восстановлен. Возможной причиной интенсивных процессов газообразования посчитали, образовавшиеся вследствие обвала стенок коллектора, застойные зоны, снижение средней скорости потока сточных вод, нехарактерно высокие показатели климатических температур.

В августе 2018 года к верхнему участку рассматриваемой ветки было выполнено присоединение дополнительной новой ветки от жилого района с устройством перепадного колодца. Через некоторое время, было зафиксировано увеличение количества обращений граждан по факту присутствия неприятного запаха в воздухе, прилегающих к канализационной сети, районов. Относительно рассматриваемой канализационной сети локальные загрязнения воздуха наблюдались в центре сети и в конце сети – возле КНС. После чего возникла необходимость в анализе сложившейся ситуации с проведением дополнительного обследования сети.

Во-первых, увеличение расхода сточных вод за счет присоединения дополнительных абонентов должно было создать более благоприятные условия, препятствующие образованию канализационных газов. Во-вторых, было обращено внимание на то, что сточная вода, поступающая по данной ветке в приемную камеру КНС, стала мутнее (больше взвешенных веществ).

В исследовательских работах выделяются характерные области (зоны) систем канализации, в которых образуются сульфиды:

- биопленка, образующаяся на смоченных поверхностях канализационных труб;
- осадки (иловые отложения) (рис. 1) [10, 11].

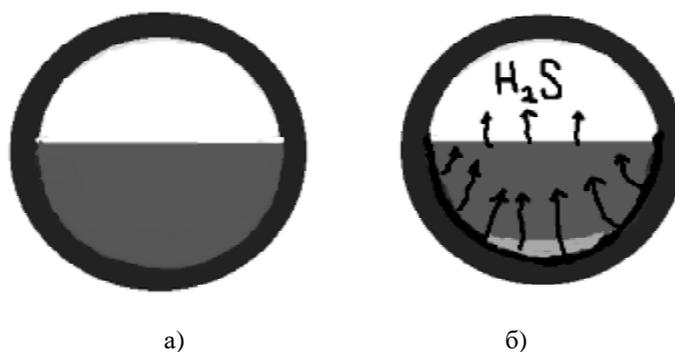


Рис. 1. Схема образования и выделения сероводорода в канализационном коллекторе:
а – новый коллектор, б – после некоторого времени эксплуатации (иллюстрация авторов)

Анализ исследовательских работ, затрагивающих тему газообразований в системах канализации, показал, что авторы рассматривают развитие сульфидов в бытовых сточных водах главным образом в биопленке на стенках трубопроводов, сульфидному развитию в отложениях уделяют меньшее внимание (считается несущественным источником). В рассматриваемом случае одну из причин вызвавших повышение концентрации сероводорода на КНС и примыкающих участках связывали с увеличением скоростей и, как следствие, увлечение потоком имеющихся отложений, возможно, и части биопленки со стенок трубопровода. Кроме того, в новую ветку сбрасывались стоки химводоподготовки котельной, что способствовало повышению концентрации сульфатов в стоках. Таким образом, повышение концентрации сероводорода представлялось возможным за счет совокупности факторов: увеличения поверхности контакта биопленки с богатой питательной средой (рис. 2).

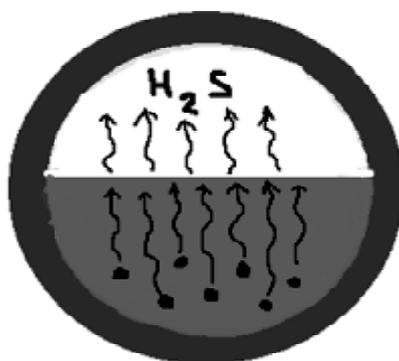


Рис. 2. Схема образования и выделения сероводорода в канализационном коллекторе в потоке
(жидкой фазе канализационных стоков) (иллюстрация авторов)

Для определения природы взвешенных веществ было произведено их исследование и отстаивание центрифугированием. Предварительные микробиологические испытания, проводимые в стандартных условиях, указали на наличие во взвешенных частицах сульфатредуцирующих бактерий. Этот факт натолкнул на более пристальное изучение такого явления как образование сероводорода в жидкой фазе канализационных стоков.

Экспериментальное исследование

Учитывая наши предположения, программа исследования была основана на изучении сульфидных преобразований путём десульфуризации жидкой фазы канализационных стоков в анаэробных условиях.

Одним из основных процессов в преобразовании серосодержащих элементов является сульфат редукция [12]. В анаэробных условиях в производстве сульфидов из сульфатов участвуют бактерии рода *Desulfovibrio* [13].

В рамках исследования интерес представляли экстремальные условия, т.е. в сточных водах создавались либо очень высокие, либо очень низкие концентрации сульфатных соединений. Предполагалось, что с одной стороны создаётся симуляция эффекта разбавления канализационных стоков, а с другой – моделирование промышленных выбросов и сопутствующих ударных нагрузок по вышеупомянутым параметрам.

Испытания проводились на натуральных сточных водах различного состава. Первый образец пробы сточной воды был отобран из приемной камеры канализационной насосной станции № 3 по ул. Сагит Агиша в г. Уфа, второй образец – из приемной камеры канализационной насосной станции № 7 по ул. Салавата Юлаева в г. Уфа. Состав соответствующих проб сточных вод представлен в табл.

Таблица

Номер испытания (№ пробы)	ХПК, мг/л	Сульфат, мг/л, SO_4^{2-}	Концентрация газообразного сероводорода (H_2S) над сточной жидкостью, ppm
1	710	320	5
2	1020	500	7

Для сокращения временного интервала проведения эксперимента сульфатвосстанавливающие бактерии выращивали искусственно. В качестве субстрата (доноры углерода) в экспериментах использовали Na-лактат.

Ёмкость объёмом один литр на треть заполнили осадком собранного со дна действующего участка канализационной сети, оставшийся объём догрузили питательной средой. Питательную среду использовали стандартную – для культивирования сульфатредуцирующих бактерий [14]. Культуру инкубировали без доступа света на водяной бане при 25-26 °С. Первые отложения тёмно-коричневого цвета начали появляться на стенках ёмкости на третий день обработки. На 7-8 день вся смесь приобрела тёмно-коричневую окраску. Полученную смесь добавляли в пробы натуральных сточных вод.

Лабораторная установка, на которой проводилось испытания, показана на рис. 3.

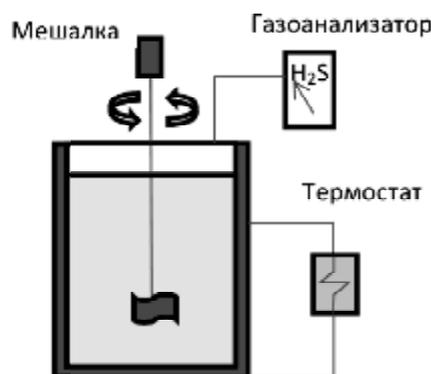


Рис. 3. Схема лабораторной установки (иллюстрация авторов)

Установка состоит из термостатируемого реактора с возможностью перемешивания стоков. В верхней крышке реактора установили онлайн регистрирующий датчик (H_2S). В реактор загружали сточную воду и предварительно искусственно обогащенную смесь сульфатредуцирующих бактерий. Для исключения влияния света на трансформацию соединений испытываемой среды реактор обернули фольгой. Параллельно с испытываемым, сточной водой был загружен контрольный реактор. Анаэробная среда достигалась плотным закрытием реактора, исключая попадание воздуха извне. Между свободной поверхностью сточной жидкости и крышкой реактора было предусмотрено свободное пространство для накопления газообразного сероводорода. Для определения концентрации сероводорода в газовой фазе, использовался портативный анализатор

«Drager X-am 2000». В ходе эксперимента вся смесь в реакторе перемешивалась со скоростью 10 оборотов в минуту. Периодически (после 2-3 дней работы) крышку реактора открывали и смывали слой отложений со стенок. Через 72 часа работы добавили питательную среду для сульфатредуцирующих бактерий – Na-лактат и повысили концентрацию сульфатов добавлением Na-сульфата.

В исходной пробе № 1 концентрация сероводорода над сточной водой при температуре 23 °С составляла 7 ppm. В лабораторных условиях при измерениях газоанализатором такого разброса как при натуральных условиях не наблюдалось. На протяжении 72 часов наблюдался равномерный рост концентрации сероводорода, максимальная концентрация после семидесяти двух часовой обработки составила 9,5 ppm. После повышения концентрации сульфат иона дальнейшая инкубация смеси также привела к повышению концентрации сероводорода до 12 ppm. Концентрация сульфатов в исходной пробе сточных вод № 1 до добавления свежей дозы, незначительно снизилась (с 320 мг/л до 288 мг/л), далее после добавления сульфата натрия (концентрацию сульфатов довели до 420 мг/л) – концентрация снизилась до 410 мг/л (изменилась незначительно).

В исходной пробе № 2 концентрация сероводорода над сточной водой при температуре 23 °С составляла 12 ppm. После 72 часовой обработки средняя концентрация составила 14 ppm. Последующая обработка, после добавления порции сульфата натрия привела к повышению концентрации сероводорода до 18 ppm – к концу ста восьмидесятого часа обработки. Исходная концентрация сульфат ионов в пробе № 2 составляла 500 мг/л и после семидесяти двухчасовой обработки составила 460 мг/л. Затем к обрабатываемой смеси также добавили сульфат натрия, доведя концентрацию по сульфат ионам до 610 мг/л. Дальнейшая обработка смеси привела к изменению концентрации сульфат ионов до 600 мг/л – через двенадцать часов обработки, и соответственно до 450 мг/л – после восьмидесяти четырех часов.

В контрольном реакторе проба находилась в покое, сульфат натрия не добавляли. В контрольном реакторе с пробой № 1 концентрация сероводорода в первые двенадцать часов отстаивания практически не изменилась. Далее, концентрация сероводорода стала повышаться и к концу тридцать шестого часа обработки составляла 9 ppm, еще через двенадцать часов составила 11 ppm, к концу девяносто шестого часа обработки составила 14,5 ppm, к концу ста восьмидесятого часа составила 15 ppm.

В контрольном реакторе проба находилась в покое, сульфат натрия не добавляли. В контрольном реакторе с пробой № 2 концентрация сероводорода в первые двенадцать часов отстаивания также практически не изменилась. Далее, концентрация сероводорода стала повышаться и к концу тридцать шестого часа обработки составляла 15 ppm, еще через двенадцать часов составила 16 ppm, к концу девяносто шестого часа обработки составила 19 ppm. К концу ста двадцатого часа обработки составила 20 ppm.

На рис. 4-5 показаны результаты испытаний.



Рис. 4. Результаты развития сульфидов путем десульфуризации в водной фазе сточных вод (проба № 1) в анаэробных условиях (иллюстрация авторов)

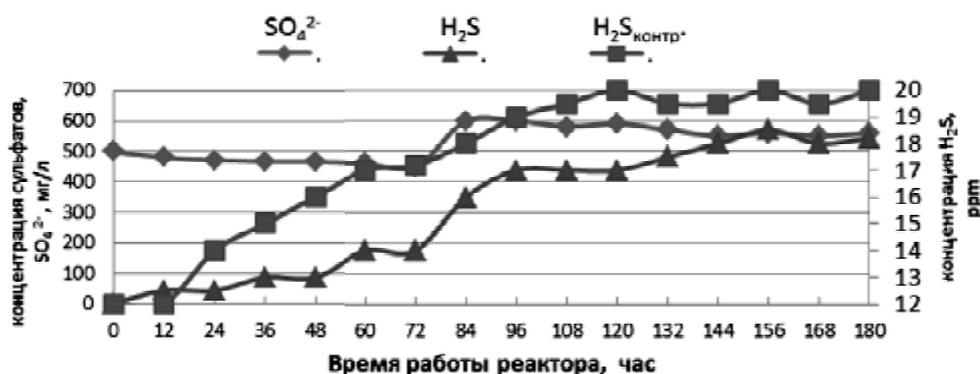


Рис. 5. Результаты развития сульфидов путем десульфуризации в водной фазе сточных вод (проба № 2) в анаэробных условиях (иллюстрация авторов)

Сравнение результатов обработки воды в реакторе с перемешиванием и добавлением сульфата натрия с обработкой воды в реакторе без перемешивания, показывает, что в статическом режиме концентрация газообразного сероводорода после 12 часового отстаивания меняется интенсивнее и до больших концентраций. Повышение концентрации сульфатов в пробах увеличивает образование газа сероводорода над свободной поверхностью сточных вод. По динамике изменения кривой (концентрация SO_4^{2-}) следует, что в реакторе протекают процессы десульфуризации. Особенно активно процессы десульфуризации протекают на начальных стадиях обработки (12-24 часов), затем процесс затухает и, при поступлении новых порций сульфатов, процесс десульфуризации снова активизируется.

Концентрация газа сероводорода в пробе № 1 изменилась с 7 до 12 ppm – в динамическом режиме и соответственно с 7 до 15 ppm – статическом.

Концентрация газа сероводорода в пробе № 2 изменилась с 12 до 18 ppm – в динамическом режиме и соответственно с 12 до 20 ppm – статическом.

Применительно к рассматриваемому участку канализационной сети, очевидно, что, повышение мутности стоков на нижних участках связано с увеличением расходов на верхних участках, срыв ранее сформировавшейся биопленки, размыв старых отложений. Во взвешенных частицах также продолжается деятельность сульфатредуцирующих бактерий, но с меньшей интенсивностью, т.е. есть создаются менее благоприятные условия для их деятельности.

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что во время лабораторных испытаний в водной фазе при десульфуризации в проточной воде, образование сульфидов происходит незначительно. На практике это может означать, что образование сульфидных форм в потоках (в жидкой фазе канализационных стоков) в анаэробных условиях канализационных стоков путём десульфуризации не существенно.

Список библиографических ссылок

1. Розенталь Н. К. Коррозия и защита бетонных и железобетонных конструкций сооружений очистки сточных вод // Бетон и железобетон. 2011. № 2. С. 78–85.
2. Талипов Р. А., Клявлиня Я. М., Клявлин М. С. Исследование проблем канализационных запахов : сб. ст. Проблемы строительного комплекса России XVI Международной научно-технической конференции / УГНТУ. Уфа, 2012. С. 155.
3. Gostelow P., Parsons S. Sewage treatment works odour measurement // Water Sci. Technol. 2000. № 6. Р. 33–40.
4. Талипов Р. А., Клявлиня Я. М., Клявлин М. С., Бобков О. В. Реагентный метод борьбы с запахами из систем канализации : сб. ст. Водоснабжение, водоотведение и

- системы защиты окружающей среды IV Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых / УГНТУ. Уфа, 2013. С. 3.
5. Талипов Р. А., Габдраупова А. Д., Клявлиная Я. М., Клявлин М. С. Методы борьбы с неприятными запахами из канализации : сб. ст. Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды V Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых / УГНТУ. Уфа, 2014. С. 49–51.
 6. Кофман В. Я. Сероводород и метан в канализационных сетях (обзор) // Водоснабжение и санитарная техника. 2012. № 5 С. 72–78.
 7. Zhang L., De Schryver P., De Gussemе B. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review // Water Research. 2008. № 42. P. 1–2.
 8. Matias N., Matos R. V., Ferreira F., Vollertsen J., Matos J. S. Predicting sulphide concentration in a sewer // Water Sci. Technol. 2017. № 75. P. 7–8.
 9. Jiang G., Sun X., Keller J., Bond P. L. Identification of controlling factors for the initiation of corrosion of fresh concrete sewers // Water Research. 2015. № 31. P. 10–12.
 10. Васильев В. М., Панкова Г. А., Столбихин Ю. В. Разрушение канализационных тоннелей и сооружений на них вследствие микробиологической коррозии // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 9. С. 67–76.
 11. Вильсон Е. В. Исследования в области удаления восстановленных соединений серы из сточных вод // Науковедение. 2013. № 31. С. 1–10.
 12. Дрозд Г. Я., Хвортова М. Ю., Пилипенко В. Н. Механизм преобразования биологически активной среды канализационных коллекторов в агрессивную эксплуатационную среду // Сборник научных трудов ДонГТУ. 2013. № 40. С. 163–167.
 13. Третьяков С. Ю., Мелехин А. Г. Удаление сульфидов образующихся при транспортировке бытовых сточных вод // Строительство и архитектура. Опыт и современные технологии. 2012. № 1. С. 1–11.
 14. Сорокина О. Н., Миннихметов В. Р., Шемель И. Г., Кусачева С. А. Исследование условий жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий // Международный студенческий научный вестник. VII Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум 2015». 2015. С. 1–5.

Talipov Rustem Alfirovich

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: talip2@yandex.ru

Kliavlin Mars Salihovich

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: mars_klavlin@mail.ru

Bobkov Oleg Vladimirovich

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: bobkoleg@yandex.ru

Kliavlina Iana Marsovna

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: janakljavlina@yandex.ru

Ufa State Petroleum Technological University

The organization address: 450062, Russia, Ufa, Kosmonavtov st., 1

**Study of the formation of sulphides in anaerobic conditions
in the liquid phase of sewage****Abstract**

Problem statement. The purpose of the study is to identify the possibility of the formation of hydrogen sulfide gas by desulfurization in an anaerobic environment, in the liquid phase of moving wastewater, to determine the effect of sulfate concentration on the intensity of hydrogen sulfide gas formation

Results. The main results of the study consist in determining the possibility and intensity of the formation of hydrogen sulfide gas by desulphurisation under anaerobic conditions, in the liquid phase of moving wastewaters.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry is that knowledge about the conditions for the formation of hydrogen sulfide gas in sewage systems can be used in solving problems of improving the reliability of sewage networks and providing a favorable air environment in areas adjacent to the sewer network. The results of the study allow to add knowledge to improve the methods of control over the processes of transformation of sulfur compounds in the sewer system.

Keywords: hydrogen sulfide, sulfides, desulfurization, biofilm, sulfate reduction, anaerobic.

References

1. Rozental N. K. Corrosion and protection of concrete and reinforced concrete structures of wastewater treatment facilities // *Beton i zhelezobeton*. 2011. № 2. P. 78–85.
2. Talipov R. A., Kljavlina J. M., Kljavlin M. S. Study of sewage odor problems : dig. of art. Problems of the building complex of Russia XVI International Scientific and Technical Conference / UGNTU. Ufa, 2012. P. 155.
3. Gostelow P., Parsons S. Sewage treatment works odour measurement // *Water Sci. Technol.* 2000. № 6. P. 33–40.
4. Talipov R. A., Kljavlina J. M., Kljavlin M. S., Bobkov O. V. Reagent method of dealing with odors from sewage systems : dig. of art. Water supply, sewage and environmental protection systems – IV International Scientific and Technical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists / UGNTU. Ufa, 2013. P. 3.
5. Talipov R. A., Kljavlina J. M., Kljavlin M. S., Gabdraupova A. D. Methods of dealing with unpleasant odors from sewage : dig. of art. Water supply, sewage and environmental protection systems – V International Scientific and Technical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists / UGNTU. Ufa, 2014. P. 49–51.
6. Kofman V. J. Hydrogen sulfide and methane in sewer networks (review) // *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika*. 2012. № 5. P. 72–78.
7. Zhang L., De Schryver P., De Gussem B. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review // *Water Research*. 2008. № 42. P. 1–2.
8. Matias N., Matos R. V., Ferreira F., Vollertsen J., Matos J. S. Predicting sulphide concentration in a sewer // *Water Sci. Technol.* 2017. № 75. P. 7–8.
9. Jiang G., Sun X., Keller J., Bond P. L. Identification of controlling factors for the initiation of corrosion of fresh concrete sewers // *Water Research*. 2015. № 31. P. 10–12.
10. Vasiljev V. M., Pankova G. A., Stolbihin J. V. Destruction of sewer tunnels and structures on them due to microbiological corrosion // *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika*. 2013. № 9. P. 67–76.
11. Wilson E. V. Research on the removal of reduced sulfur compounds from wastewater // *Naukovedenie*. 2013. № 31. P. 1–10.
12. Drozd G. J., Hvortova M. J., Pilipenko V. N. The mechanism of transformation of the biologically active environment of sewers into an aggressive operational environment // *Sbornik nauchnykh trudov DonGTU*. 2013. № 40. P. 163–167.
13. Tretjakov S. J., Melehin A. G. Removal of sulphides generated during transportation of domestic wastewater // *Stroitel'stvo i arkhitektura. Opyt i sovremennyye tekhnologii*. 2012. № 1. P. 1–11.
14. Sorokina O. N., Miniahmetov V. R., Chemel I. G., Kusacheva S. A. Study of the life conditions of sulfate-reducing bacteria // *Mezhdunarodnyy studencheskiy nauchnyy vestnik. VII International Student Electronic Scientific Conference «Student Science Forum 2015»*. 2015. P. 1–5.