

Очистка подземных вод, содержащих сероводород, пероксидом водорода

С.А. Марьяш, Т.И. Дровозова

*Новочеркасский инженерно-мелиоративный институт им. А.К. Кортунова
Донского государственного аграрного университета*

Аннотация: рассмотрены преимущества и недостатки реагентных способов обезвреживания подземных вод от сероводорода. Экспериментально определено время контакта пероксида водорода с заданными концентрациями гидросульфид-ионов в обрабатываемой воде до начала появления опалесценции, вызванной образованием коллоидной серы. Получено уравнение зависимости времени начала протекания реакции окисления сероводорода от концентрации H_2O_2 , позволяющее рассчитать необходимое время контакта обрабатываемой воды с пероксидом водорода при различном содержании сероводорода в исходной воде.

Ключевые слова: подземные воды; водоснабжение; очистка, сероводород, сельские поселения, хлорсодержащие реагенты, пероксид водорода.

Сельские поселения Ростовской области испытывают большой дефицит в качественной питьевой воде. Источником питьевого водоснабжения большинства сельских районов являются подземные воды [1].

Подземные воды южной и юго-восточной части Ростовской области, отличаются повышенным содержанием сероводорода и железа [2,3]. Поэтому очистка подземных вод от выше указанных компонентов является актуальной и первостепенной задачей обеспечения сельского населения качественной питьевой водой.

Объектом исследований являлись подземные воды Егорлыкского района Ростовской области, являющиеся источником питьевого водоснабжения станицы Егорлыкской. Химический состав подземных вод показал их несоответствие питьевому качеству по ряду показателей [3], в частности, по сероводороду, содержание которого превышает ПДК в 1000 раз. Исходя из выше изложенного очевидно, что первоочередной задачей по доведению данной воды до питьевого качества является удаление из нее сероводорода.

Существует несколько методов удаления сероводорода из подземных вод: физический, биохимический, химический [4,5].

Наиболее полное удаление сероводорода из воды обеспечивает химическая очистка, заключающаяся в окислении H_2S с помощью таких сильных окислителей, как хлорсодержащие реагенты, озон и других до свободной серы, тиосульфатов, сульфидов и сульфатов. Так, в качестве окислителя H_2S применяют газообразный хлор или хлорную известь из расчета 3-4 мг активного хлора на один мг сероводорода [5].

В настоящее время многолетняя практика выявила множество негативных аспектов применения газообразного хлора. Это, прежде всего, наличие экологически опасного хлорного хозяйства, которое всегда является потенциальным источником чрезвычайных ситуаций. Газообразный хлор является ядовитым веществом, относящемся ко второму классу опасности, для которого ПДК в воздухе составляет 1 мг/м^3 (ГН 2.2.5.686-98). При высоком содержании в воде органических соединений последующее хлорирование приводит к образованию хлорорганических соединений, обладающих канцерогенным действием [6,7].

В последнее время большинство станций очистки воды переходят на использование в качестве дезинфектанта (и окислителя) гипохлорита натрия (ГХН) [8]. Одним из основных аспектов, ограничивающим использование ГХН для обезвреживания сероводорода на станции очистки Егорлыкского сельского поселения, является финансовая составляющая.

Кроме того, для получения раствора ГХН на месте (электролизом) необходимо приготовление раствора $NaCl$. Для этого предъявляются особые требования к качеству воды, а именно, минимальная жесткость. Учитывая химический состав подземных вод ст. Егорлыкской, отличающихся

достаточно высоким содержанием кальция, магния, гидрокарбонатов, необходимо проводить дополнительную деминерализацию воды [2].

Эффективным методом удаления сероводорода из воды, на наш взгляд, является окисление пероксидом водорода.

Преимуществом использования пероксида водорода в практике водоподготовки является: возможность использования реагента в широком интервале значений концентраций, температуры и pH; высокая селективность окисления различных примесей; хорошая растворимость H_2O_2 в различных реакционных средах: водных и не водных, гомогенных и гетерогенных; относительно малая, по сравнению с хлором коррозионная активность, что позволяет применять оборудование из стали; отсутствие экологически опасных продуктов разложения [10].

В связи с выше изложенным, целью работы являлось изучение необходимого времени контакта обрабатываемой воды с 30 %-ным раствором пероксида водорода для удаления из неё сероводорода.

Необходимо отметить, что в результате окисления растворенного сероводорода, пероксидом водорода сера образуется в воде в коллоидном виде и образует достаточно крупные ассоциаты желтого цвета, распределенные в объеме воды. Коллоидная сера, находясь в воде в высокодисперсном состоянии и обладая высокой агрегативной устойчивостью, относится к трудно фильтруемым золям [11], поэтому без предварительной дестабилизационной обработки не может быть полностью удалена из воды методом обычного осаждения, фильтрации, центрифугирования и флотации. Для коагуляции наиболее эффективным является полиоксихлорид алюминия марки «АКВА – АУРАТTM 30» [9,11]. При его использовании отпадает необходимость в дополнительных реагентах, обеспечивается предельно допустимое содержание алюминия в

очищенной воде. Кроме того, данный коагулянт весьма эффективен для удаления из воды растворимых соединений железа.

Окисление сероводорода и его растворенных форм пероксидом водорода описываются уравнениями:



Форма сероводорода в воде зависит от величины рН воды. В кислой среде присутствует в основном свободный сероводород (H_2S), в слабощелочной – в виде ионов HS^- , в сильнощелочной среде при $\text{pH} > 10$ – в виде ионов S^{2-} . Результаты исследования проб воды из скважин и резервуара ст. Егорлыкской показали, что вода обладает слабощелочной реакцией среды – в резервуаре $\text{pH} \sim 8$, хотя по отдельным скважинам значение водородного показателя может достигать 8,7. Следовательно, сероводород находится в виде ионов HS^- , которые крайне плохо поддаются удалению из воды физическими методами, в частности аэрационной дегазацией. Выше указанное явилось основанием для рекомендации обезвреживать исследуемые подземные воды реагентным способом, а именно, пероксидом водорода.

Исходя из стехиометрического уравнения (2) были определены дозы пероксида водорода и объем 30 %-ного раствора H_2O_2 , необходимые для обезвреживания сероводорода в виде гидросульфид-ионов при их различном содержании. Результаты расчетов представлены в табл.1.

Таблица № 1

Дозы H_2O_2 и объемы 30 %-ного раствора пероксида водорода необходимые для обезвреживания сероводорода в виде HS^-

Содержание HS^- в обрабатываемой воде, мг	Необходимая доза H_2O_2 , мг	Требуемые объемы 30 %-ного раствора H_2O_2 , см ³
--	--	--

1,0	1,03	3,09
1,5	1,545	4,63
2,0	2,06	6,17
2,5	2,575	7,71
3,0	3,09	9,26
3,5	3,605	10,80
4,0	4,12	12,35
4,5	4,635	13,89
5,0	5,15	15,435

С целью определения необходимого времени контакта пероксида водорода с обрабатываемой водой была экспериментально изучена химическая реакция, описываемая уравнением (2).

При протекании выше указанной реакции на 1 мг HS^- требуется 1,03 мг в пересчете на чистый H_2O_2 . Экспериментально установлено, что с момента приливания 3,1 мл 30 %-ного раствора H_2O_2 к 1 л обрабатываемой воды, до начала появления опалесценции затрачивается в среднем 6,94 мин (416,4 с). Определение проводили в 3-х кратной повторности.

Условная скорость начала протекания реакции (V) определялась как величина обратно пропорциональная промежутку времени с момента приливания раствора H_2O_2 к обрабатываемой воде до начала появления опалесценции, и равна 0,0024 моль/(л·с). Аналогичным образом определяли V при увеличении концентрации пероксида в растворе, результаты представлены в табл. 2.

Таблица № 2

Результаты экспериментальных определений времени протекания реакции

Концентрация в пересчете	Время протекания реакции, τ	Условная скорость V , моль/(л·с)
--------------------------	----------------------------------	------------------------------------

на чистый H_2O_2 , $C_{H_2O_2}$ (мг/л)	сек	мин	
1,03	416,67	6,94	0,0024
1,55	277,78	4,63	0,0036
2,06	208,33	3,47	0,0048
2,57	166,67	2,78	0,006
3,09	138,89	2,31	0,0072
3,6	119,05	1,98	0,0084
4,12	104,17	1,74	0,0096
4,63	92,59	1,54	0,0108
5,15	83,33	1,39	0,012
5,66	75,76	1,26	0,0132
6,18	69,44	1,16	0,0144

На основании экспериментальных данных построили графическую зависимость времени начала протекания реакции (τ) от концентрации пероксида водорода $C_{H_2O_2}$ в пересчете на чистый H_2O_2 (рис. 1)

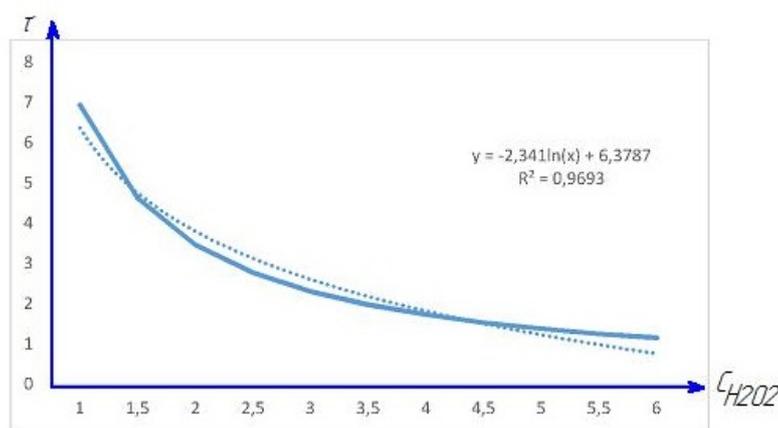


Рис. 1 – Зависимость времени протекания реакции окисления сероводорода в зависимости от концентрации H_2O_2

Коэффициент корреляции равен $r = \sqrt{R^2} = 0,9845$.

Полученное уравнение зависимости $\tau = f(C_{H_2O_2})$ позволяет установить расчетным путем минимальный промежуток времени, необходимый для контакта обрабатываемой воды с пероксидом водорода.

Вывод. Сравнительная оценка используемых химических окислителей для обезвреживания сероводорода показала преимущество пероксида водорода над хлорсодержащими реагентами. Изучена зависимость времени протекания реакции окисления сероводорода от концентрации H_2O_2 в пересчете на чистый пероксид водорода, на основании которой получено уравнение для расчета минимального времени контакта обрабатываемой воды с раствором пероксида водорода при различном содержании в ней сероводорода.

Литература

1. Экологический атлас Ростовской области: Водные ресурсы Ростовской области / URL: ektor.ru
2. Разработка схем водоснабжения и водоотведения Егорлыкского сельского поселения Егорлыкского района Ростовской области / Проект схем водоснабжения и водоотведения. – Ростов на Дону: ГУП РО «УРСВ», 2013. – 101 с.
3. Ганичева Л.З. Современное состояние подземных вод в районе промышленных городов Ростовской области // Инженерный вестник Дона, 2013, № 2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1703.
4. Дегазация. Удаление сероводорода из воды // Национальный центр водных технологий. – URL: ncwt.ru/ochistka_vody_i_vodopodgotovka/56/206/
5. Очистка воды от сероводорода // Водоснабжение, очистка и качество воды. – URL: oskada.ru/obrabotka-i-ochistka-vody/ochistka-vody-ot-serovodoroda.html

6. Chemical changes of organic compounds in chlorinated water : X. Formation of polychlorinated methylphenoxymethylphenols (predioxins) during chlorination of methylphenols in dilute aqueous solution / S. Onodera, K. Yamada, Y. Jamaji, Sh. Ishikura, S. Suzuki // Journal of Chromatography A. – 1986. – Vol. 354. – pp. 293–303.

7. DBPs formation and genotoxicity during chlorination of pyrimidines and purines bases / B. Zhang et al. // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 307. - pp. 884-890.

8. Бреус С.А., Скрябин А.Ю., Фесенко Л.Н. Разработка технологии очистки природной воды для питьевых целей на период чрезвычайных ситуаций: производство активного хлора электролизом воды // Инженерный вестник Дона, 2016, № 2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3655

9. Линевич, С. Н. Электрокинетическая характеристика коллоидной серы, образующийся при окислительной обработке сероводородных вод /С.Н. Линевич, С.И. Игнатенко// Технические аспекты рационального использования курортных ресурсов: Межвуз. сб. – Новочеркасск, НПИ, 1982. – с. 83-87.

10. Денисов, В.В. Внедрение экологически безопасных технологий в питьевом водоснабжении /В.В. Денисов, В.В. Гутенев, А.П. Москаленко, Е.В. Гутенева// Экология и промышленность России. – 2001. – № 5. – С. 29 – 31.

11. Особенности коагуляционной обработки сероводородсодержащих вод на Ейском групповом водопроводе / С. Н. Линевич, С. В. Гетманцев, И. А. Кудинов [и др.] // Водоснабжение и сан. техника. – 2004. – № 9. – с. 21-24.

References

1. Ekologicheskiy atlas Rostovskoy oblasti: Vodnye resursy Rostovskoy oblasti [The ecological Atlas of the Rostov region: the Water resources of the Rostov region]. URL: ektor.ru.

2. Proekt skhem vodosnabzheniya i vodootvedeniya. Rostov na Donu: GUP RO «URSV», 2013. 101 p.
3. Ganicheva L.Z. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, № 2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1703
4. Natsional'nyy tsentr vodnykh tekhnologiy [National center for water technologies]. URL: ncwt.ru/ochistka_vody_i_vodopodgotovka/56/206
5. Vodosnabzhenie, ochistka i kachestvo vody [Water supply, purification and water quality]. URL: oskada.ru/obrabotka-i-ochistka-vody/ochistka-vody-ot-serovodoroda.html
6. Chemical changes of organic compounds in chlorinated water : X. Formation of polychlorinated methylphenoxymethylphenols (predioxins) during chlorination of methylphenols in dilute aqueous solution. S. Onodera, K. Yamada, Y. Jamaji, Sh. Ishikura, S. Suzuki. Journal of Chromatography A. 1986. Vol. 354. pp. 293-303.
7. DBPs formation and genotoxicity during chlorination of pyrimidines and purines bases. B. Zhang et al. Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 307. pp. 884-890.
8. Breus S.A., Skryabin A.Yu., Fesenko L.N. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2016, № 2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3655
9. Linevich S.N., Ignatenko S.I. Tekhnicheskie aspekty ratsional'nogo ispol'zovaniya kurortnykh resursov: Mezhvuz. sb. Novocherkassk, NPI, 1982. pp. 83-87.
10. Denisov V.V., Gutenev V.V., Moskalenko A.P., Guteneva E.V. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2001. № 5. pp. 29-31.
11. Linevich S.N., Getmantsev S.V., Kudinov I.A. [i dr.] Vodosnabzhenie i san. tekhnika. 2004. № 9. pp. 21-24.