

Интернет-журнал «Наукоедение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 9, №3 (2017) <http://naukovedenie.ru/vol9-3.php>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/66TVN317.pdf>

Статья опубликована 15.06.2017

Ссылка для цитирования этой статьи:

Смирнов А.Ю., Вильсон Е.В., Майер А.Ф. Определение концентрации восстановленных соединений серы в жидких средах по величине окислительно-восстановительного потенциала среды // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 9, №3 (2017) <http://naukovedenie.ru/PDF/66TVN317.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

УДК 628.3

Смирнов Александр Юрьевич

ФБГОУВПО «Донской государственный технический университет», Россия, Ростов-на-Дону¹

Магистрант

E-mail: Smirnov@novoros-group.ru

Вильсон Елена Владимировна

ФБГОУВПО «Донской государственный технический университет», Россия, Ростов-на-Дону

Заведующий кафедрой

Кандидат технических наук

Доцент каф. «Водоснабжение и водоотведение»

E-mail: Elena_V58@mail.ru

Майер Андрей Федорович

ФБГОУВПО «Донской государственный технический университет», Россия, Ростов-на-Дону

Магистрант

Определение концентрации восстановленных соединений серы в жидких средах по величине окислительно-восстановительного потенциала среды

Аннотация. Восстановленные соединения серы, содержащиеся в сточных водах, влияют на состояние коллекторов при транспортировке сточных вод и на процессы очистки сточных вод на очистных сооружениях. Влияние на состояние коллекторов обуславливается коррозионной активностью сероводорода по отношению к металлам и к железобетону. На очистных сооружениях даже невысокие концентрации восстановленных соединений серы являются ферментным ядом для многих аэробных микроорганизмов с одной стороны, а с другой стороны провоцируют развитие аэробных сероокисляющих микроорганизмов, которые становятся конкурентами в потреблении растворенного кислорода в иловой жидкости аэротенков. Методы снижения концентрации восстановленных соединений серы в сточных водах достаточно хорошо известны, однако, как правило, эти методы связаны с введением в сточные воды тех или иных химических веществ, доза которых зависит от концентрации восстановленных соединений серы. В свою очередь методы определения этих веществ в сточных водах достаточно сложные, связаны с наличием большого количества реагентов и сложного, громоздкого оборудования. В данной статье предложен метод оперативного контроля концентрации восстановленных соединений серы в средах путем определения

¹ 344022, г. Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая 162, АСА ДГТУ

окислительно-восстановительного потенциала среды, на величину которого, как и любые восстановители влияют восстановленные соединения серы. В статье представлены результаты исследования, выявляющие корреляционную зависимость между концентрацией восстановленных соединений серы и окислительно-восстановительным потенциалом среды, используя вычисленные коэффициенты корреляции, были составлены соответствующие уравнения регрессии, по которым, зная величину окислительно-восстановительного потенциала можно вычислить концентрацию восстановленных соединений серы в анализируемом диапазоне. Этот метод представляется достаточно эффективным, так как окислительно-восстановительный потенциал среды в настоящее время может быть легко измерен переносным прибором, который работает на батарейках и весит не более 200 г. Так как на величину окислительно-восстановительного потенциала оказывают влияние и другие восстановители, предварительно наличие сероводорода качественно можно также легко определить, методом, описанным в статье.

Ключевые слова: восстановленные соединения серы, окислительно-восстановительный потенциал; коэффициент линейной корреляции; уравнение регрессии, сточные воды, коллекторы сточных вод; очистные сооружения канализации

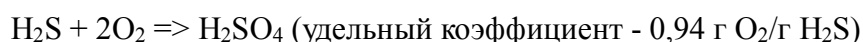
Тип соединения серы в сточных водах оказывает значительное влияние на степень и специфику их очистки. Влияние серы связано с тем, что этот химический элемент, имея значения валентности - II, IV, VI ($S^{2-} \rightarrow S^0 \rightarrow S_nO_6^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$), вступает в химические взаимодействия со многими органическими и неорганическими веществами. Сера является также важным биэлементом и используется микроорганизмами в процессе их метаболизма, причем как в аэробных, так и анаэробных условиях, что расширяет спектр ее влияния на процессы очистки сточных вод от транспортировки их по коллекторам до обработки в сооружениях. Воздействие соединений серы на процесс и эффективность очистки сточных вод определяется составом сооружений и продуктами трансформации соединений серы в сточных водах [5].

При анаэробном распаде органических веществ, содержащих серу, реализуется процесс микробной десульфурации и в среду выделяется сероводород. Кроме этого в анаэробных условиях осуществляется процесс сульфатредукции (сульфатного дыхания), в качестве доноров водорода сульфатредуцирующие бактерии используют органические вещества или молекулярный водород, в качестве акцептора электронов сульфатредуцирующие бактерии используют сульфат, сера сульфатов при этом восстанавливается и образуется сероводород, который в зависимости от pH среды и температуры переходит в гидросульфид.

В аноксидных условиях при наличии в системе нитратов микроорганизмы *Thiodacillus denitrificans* используют кислород нитратов для окисления серы и тиосульфата. В этих условиях в системе не происходит увеличение концентрации восстановленных соединений серы.

В аэробных условиях сероводород неустойчив и либо превращается в элементарную серу небиологическим путем, либо окисляется сероокисляющими тиобактериями в сульфат. В аэробных условиях аэротенка химическое окисление восстановленных соединений серы растворенным в воде кислородом в отсутствие катализатора протекает слабо. В опытах Ю.И. Сорокина снижение концентрации сульфидных соединений за сутки при исходном содержании сероводорода 1-3 мг/л равнялось 10-15% [1]. Чем выше концентрация восстановленных соединений серы, тем большее количество тионовых и других нитчатых микроорганизмов наблюдается в сооружениях аэробной очистки, что неблагоприятно влияет на процесс эксплуатации сооружений. В частности, тионовые микроорганизмы конкурентоспособны в потреблении кислорода по отношению к другим группам микроорганизмов, и приоритетным

становится процесс окисления соединений серы. Потребность в кислороде воздуха для трансформации сероводорода микроорганизмами может быть определена в соответствии со стехиометрическими соотношениями окислителя и восстановителя:



При значении pH сточных вод равном 7,7 - 7,9 около 80% восстановленных соединений серы приходится на HS^- и 20% на H_2S , так как сероводород в соответствие со значением парциального давления переходит в воздух, можно принять коэффициент потребности в кислороде - 0,85 г $\text{O}_2/\text{г HS}^-$, что соответствует $3,66 \cdot \text{HS}^- \text{ г}_{\text{воздуха}}/\text{м}^3$ воды ($100 \times 0,85/23,2$). Следовательно, при расчете аэрационных систем целесообразно учитывать дополнительную потребность в кислороде воздуха для окисления восстановленных соединений серы.

При наличии восстановленных соединений серы в иловой жидкости, изменяются седиментационные свойства активного ила, и наблюдается его вспухание. Таким образом, возникновение подобных условий приводит не только к усложнению эксплуатации очистных сооружений, но и к ухудшению качества очищенной воды [2].

В системах водоотведения, как правило, реализованы все пути микробной трансформации серы. Так трансформация соединений серы в бескислородных условиях начинается еще в городском коллекторе и продолжается на очистных сооружениях при наличии благоприятных для этого условий. В настоящее время известным фактом является то, что в процессе транспортировки сточных вод от водопользователей до очистных сооружений в зависимости от протяженности сети канализования, концентрация сероводорода возрастает, так при биодеградации белка в анаэробных условиях коллекторов происходит поступление в очищаемую сточную воду серосодержащих соединений, анаэробные условия и наличие сульфатов в сточных водах обуславливают возможность развития сульфатредуцирующих микроорганизмов. В процессе очистки сточных вод благоприятные условия сульфатредукции формируются в первичных отстойниках, в песколовках и в ацидофикаторах, которые используются для получения летучих жирных кислот при реализации процесса биологического удаления фосфатов. Как показывают наши исследования при несвоевременном удалении песка или при нахождении сточных вод в песколовках около часа концентрация восстановленных соединений серы также возрастает с 2 до 14 мг/л [3].

В настоящее время концентрация сульфатов в природных водах неуклонно возрастает, так по данным Экологического вестника Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2015 году» только за период 2014-2015 года в притоках р. Северского Донца (реки Большая Каменка, Глубокая, Калитва, Быстрая, Кундрючья) средняя величина сульфатов возросла с 2,29 до 2,81 ПДК, а в притоках нижнего Дона (р. Сал, протока Аксай, Тузлов, Большой Несветай, Грушевка, Маныч, Егорлык, Средний Егорлык) концентрация сульфатов составила 3,98-31,11 ПДК [4]. Так как природные воды, использованные в быту и на производстве, становятся сточными, следовательно, концентрация сульфатов возрастает и в них, поэтому разрабатывать и внедрять мероприятия по предотвращению процессов восстановления серы сульфатов, снижению концентрации восстановленных соединений серы является необходимым как на этапе транспортировки сточных вод, так и на этапе их очистки [6].

Мероприятия по предотвращению негативных влияний на процесс водоочистки повышенных концентраций сероводорода можно условно разделить на методы борьбы с сероводородом в канализационных коллекторах и непосредственно на очистных сооружениях. Существуют различные стратегии предотвращения образования сероводорода в канализационных сетях: - удаление биопленки (может осуществляться при механической

чистке внутренней поверхности трубопроводов); - подавление активности анаэробных микроорганизмов; - осаждение из жидкой фазы в виде сульфидов уже образовавшегося сероводорода; - инъекция кислорода или воздуха (для предотвращения создания анаэробных условий и окисления сульфидов до сульфатов); - дозирование нитратов (увеличивается окислительно-восстановительный потенциал и подавляется процесс восстановления сульфатов и образования сероводорода. Также при добавлении нитратов несколько возрастает щелочность, что препятствует выделению сероводорода в атмосферу); - введение реагентов (хлориды Fe(II) и Fe(III), а также сульфаты Fe(II). Ионы Fe(II) образуют малорастворимый сульфид FeS. Ионы Fe(III) окисляют сероводород до элементарной серы, восстанавливаясь до Fe(II), что приводит к осаждению FeS) - регулирование величины pH. Среди методов, устраняющих негативные последствия наличия восстановленных соединений серы в сточных водах, непосредственно на очистных сооружениях можно выделить следующие: физические, реагентные и биологические [10].

К сожалению, оперативных методов контроля концентрации восстановленных соединений серы не существует. Аналитические методы определения являются достаточно сложными. Как правило, используют фотометрический и йодиметрический метод, при этом вследствие неустойчивости сероводорода и сульфидов на месте отбора пробы проводят их консервацию раствором уксуснокислого цинка. В соответствии с методикой ПНД Ф 14.1:2:4.178-02 определение восстановленных соединений серы в сточных водах, если концентрация сульфитов и тиосульфатов свыше 10 мг/дм³ время выдержки проб, обработанных реагентами, увеличивается до 4-5 часов. Мешающее влияние белков можно устранить разбавлением пробы перед экстракцией [8].

В данной статье предложен метод оперативного определения концентрации восстановленных соединений серы. В основе метода лежит способность восстановленных соединений серы (ВСС) влиять на окислительно-восстановительную обстановку в системе. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), называемый также редокс-потенциал (от английского RedOx - Reduction/Oxidation), характеризует способность химического вещества присоединять и отдавать электроны в окислительно-восстановительных реакциях, т.е. реакциях, связанных с присоединением или передачей электронов и выражается в милливольтках. В специальной литературе имеются данные, что 2 мг/л сероводорода приводит к падению окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) с 250 мВ до 50 мВ. В свою очередь, снижение ОВП неблагоприятно сказывается на условиях существования аэробных микроорганизмов, во всяком случае, нитрифицирующих, так как известно, что процесс нитрификации требует окислительной обстановки, характеризующейся значением 200 мВ и более (оптимальное значение ОВП составляет 400 мВ). Низкие значения ОВП в аэротенке, при наличии в иловой смеси растворенного кислорода вполне возможное явление. Например, мы наблюдали прекращение процесса нитрификации и падение ОВП с 200 мВ до 20 мВ в иловой жидкости при поступлении в аэротенк сточной воды с концентрацией сероводорода 10 мг/л [2].

Целью данной работы являлось исследование возможности определения концентрации ВСС по величине окислительно-восстановительного потенциала (ОВО) системы.

Для определения наличия и вида зависимости величины ОВП от ВСС был организован эксперимент в лабораторных условиях.

Использованные приборы и оборудование: - спектрофотометр 2800 US/VIS; дистиллятор; - вытяжной шкаф; - весы, точность взвешивания 0,1 мг; - ОВП метр; - магнитная мешалка; - химические стаканы; - цилиндр градуированный емкостью 100 мл; - пипетки; - автоматический дозатор.

Использованные реагенты и материалы: - сульфид натрия (порошкообразный).

Ход исследования заключался в следующем: в емкости объемом 1000 мл готовили раствор сульфида натрия с концентрацией по сульфидам - 88 мг/л. Далее в емкости с дистиллированной водой поочередно вводили определенный объем раствора сульфида натрия, с каждым разом увеличивая концентрацию. Изменение ОВП фиксировали каждые 15 минут в течение 45 минут (экспозиция определена с учетом достижения устойчивого изменения значения параметра на неизменном уровне). Контроль концентрации ВСС проводили по методике ПНД Ф 14.1:2:4.178-02. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций сероводорода, сульфидов и гидросульфидов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом. Данный эксперимент проводился 3 раза. Результаты исследований были представлены средними значениями между тремя экспериментами.

Результаты исследований авторов статьи представлены в таблице 1 и на рисунке.

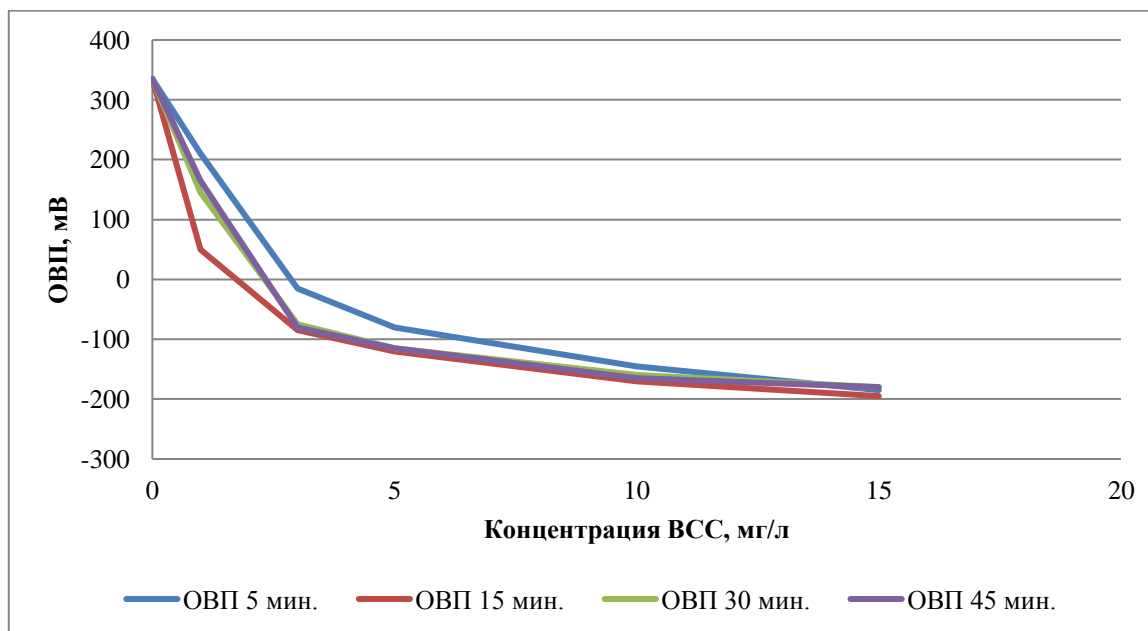


Рисунок. Зависимость значения ОВП от концентрации ВСС с учетом продолжительности пребывания в системе

Таблица 1

Зависимость ОВП от восстановленных соединений серы

ВСС (мг/л)	ОВП 5 мин.	ОВП 15 мин.	ОВП 30 мин.	ОВП 45 мин.
0	335	335	335	335
1	210	150	145	144,5
3	-15	-75	-79	-75
5	-80	-120	-115	-115
10	-145	-170	-160	-160
15	-185	-195	-180	-180

На кривой, определяющей зависимость значения ОВП от концентрации ВСС в исследуемом диапазоне, отчетливо прослеживается наличие двух участков, для которых можно рассчитать коэффициент линейной корреляции.

При наличии корреляционной зависимости между значением ОВП и ВСС определяем уравнение регрессии, которое в дальнейшем можно использовать для оперативного контроля концентрации ВСС.

$$y_i = r_{xy} \cdot \frac{S_y}{S_x} (x_i - x_{cp}) + y_{cp}$$

где: y_i - текущее значение концентрации восстановленных соединений серы, мг/л;
 y_{cp} - среднее по совокупности значение концентрации восстановленных соединений серы, мг/л;
 x_i - текущее значение ОВП, мВ; x_{cp} - среднее по совокупности значение ОВП, мВ;
 r_{xy} - коэффициент корреляции, $r_{xy} = \frac{\sum(x_i - x_{cp})(y_i - y_{cp})}{\sqrt{\sum(x_i - x_{cp})^2 \sum(y_i - y_{cp})^2}}$;
 S_y - среднее квадратическое отклонение по совокупности концентрации восстановленных соединений серы, мг/л, $S_y = [\sum(y_i - y_{cp})^2]^{0,5}$; S_x - среднее квадратическое отклонение по совокупности значений ОВП, мВ, $S_x = [\sum(x_i - x_{cp})^2]^{0,5}$.

Данные для расчета уравнения регрессии представлены в таблице 2.

Таблица 2

Исходные данные для расчета уравнения регрессии

x (ОВП, мВ)	y (ВСС), мг/л	$(x_i - \bar{x})$	$(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$
Данные для расчета уравнения регрессии в диапазоне концентраций ВСС: 1-3 мг/л						
144,50	1,00	109,75	-1,00	12045,00	1,00	-109,75
-75,00	3,00	-109,75	1,00	12045,00	1,00	-109,75
34,75	2,00			$\Sigma = 24090,00$	$\Sigma = 2,00$	-219,50
Данные для расчета уравнения регрессии в диапазоне концентраций ВСС: 5-15 мг/л						
-115,00	5,00	36,70	-5,00	1346,89	25,00	-183,50
-160,00	10,00	-8,30	0,00	68,89	0,00	0,00
-180,00	15,00	-28,30	5,00	800,89	25,00	-141,50
$x_{cp} = -151,7$	$y_{cp} = 10,00$			$\Sigma = 2216,67$	$\Sigma = 50,00$	$\Sigma = -325,00$

Составлено авторами

Коэффициент корреляции в диапазоне изменений концентрации ВСС от 1 до 3 мг/л (r_{1xy}),

$$r_{1xy} = \frac{-219,5}{\sqrt{24090 \cdot 2}} = -1$$

Уравнение регрессии в данном случае имеет следующий вид:

$$y_i = 2,3 - 0,009 x_i$$

Коэффициент корреляции в диапазоне изменений концентрации ВСС от 5 до 15 мг/л (r_{2xy}),

$$r_{2xy} = \frac{-325}{\sqrt{2216,67 \cdot 50}} = -0,97$$

Уравнение регрессии в данном случае имеет следующий вид:

$$y_i = -0,15 x_i - 12,35$$

Сходимость результатов проверена и установлено, что оперативный контроль концентрации ВСС может быть осуществлен путем измерения ОВП системы с последующим расчетом концентрации по уравнениям регрессии. При этом следует отметить, что целесообразно в каждом конкретном случае, для каждой исследуемой системы определять уравнение регрессии.

При значениях рН транспортируемых и очищаемых хозяйственно-бытовых сточных вод в системе всегда присутствует сероводород - летучее соединение, поэтому для получения информации о наличии ВСС целесообразно выполнить качественное определение сероводорода, используя, например, метод, изложенный в справочнике «Гигиена животных».

Согласно этому методу бутылку объемом 1000 мл на три четверти наполняют исследуемой быстро взятой из анализируемого объекта сточной водой (или из водоема). Между горлышком и пробкой бутылки зажимают полоску фильтровальной бумаги, пропитанной уксуснокислым свинцом, так, чтобы она не касалась стенки бутылки или поверхности воды. Через несколько часов происходит окрашивание фильтровальной бумажки от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, что указывает на наличие сероводорода [9].

Выводы

- в процессе исследований установлена возможность определения концентрации восстановленных соединений серы по значению окислительно-восстановительного потенциала системы, погрешность при расчетах может достигать до 7,0%, однако простота и доступность определения ОВП системы в полевых условиях переносным прибором, позволяет рекомендовать этот метод;
- оперативное определение концентраций сероводорода по длине коллектора позволит установить наличие застойных зон и принять своевременные решения по их устранению;
- оперативное определение наличия сероводорода в сооружениях по очистки сточных вод, позволит своевременно получить информацию о факторах, неблагоприятно влияющих на процессы биологической очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода М.: Стройиздат, 1975. - 176 с.
2. Вильсон Е.В., Черникова Л.Ю. Использование пероксида водорода в системах очистки сточных вод / Водамагазин №5, 2009. - С. 31 - 32.
3. Особенности формирования биоценоза в сооружениях биологической очистки сточных вод, содержащих высокие концентрации азота аммонийного и восстановленных соединений серы / Вильсон Е.В., Полякова А.В., Исмаилова Д.Н., Серпокрылов Е.Н. // Интернет-журнал «Науковедение». - М.: 2014. № 8, (3) С. 896 - 907 [Электронный ресурс] - М.: Науковедение, 2014. - Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/sbornik8/3.pdf>, свободный. - Загл. с экрана. - Яз. рус., англ. (дата обращения 27.05.2017 г.).
4. Вильсон Е.В. Исследования в области удаления восстановленных соединений серы из сточных вод (статья) Интернет-журнал «Науковедение». - М.: 2013. №3 (16) [Электронный ресурс] - М.: Науковедение, 2013. - Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/sbornik3/16.pdf>, свободный. - Загл. с экрана. - Яз. рус., англ. (дата обращения 17.04.2015 г.).
5. Тимофеева С.С. и др. Экологическая химия сернистых соединений. М.: Наука, 1991.
6. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. М.: Стройиздат, 1975.
7. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат, 1971.
8. Гавриков М.А. Очистка сточных вод от изопропанола и сульфидов. Химическая промышленность. 1976, №2.
9. Воронович Н.В., Самойленко Е.Е. «Технология утилизации сульфидсодержащих сточных вод».
10. Розенталь Н.К. Коррозия и защита бетонных и железобетонных конструкций сооружений очистки сточных вод.

Smirnov Alexander Yur'evich

Don state technical university, Russia, Rostov-on-Don
E-mail: Smirnov@novoros-group.ru

Vilson Elena Vladimirovna

Don state technical university, Russia, Rostov-on-Don
E-mail: Elena_V58@mail.ru

Majer Andre Fedorovich

Don state technical university, Russia, Rostov-on-Don

Determination of the concentration of reduced sulfur compounds in liquid media on the value of the redox potential of the medium

Abstract. The restored sulphur compounds contained in the wastewater affect the state of the reservoir during transport of wastewater and wastewater treatment processes in wastewater treatment plants. Effect on the condition of sewers is caused by the corrosiveness of hydrogen sulfide on metals and concrete. In wastewater treatment plants even low concentrations of reduced sulfur compounds are enzyme toxic to many aerobic microorganisms on the one hand, and on the other hand provoke the development of an aerobic sulphide-oxidizing microorganisms, which are competitors in the consumption of dissolved oxygen in the interstitial fluid aeration tank. Methods of reducing the concentration of reduced sulfur compounds in wastewater is rather well known, however, as a rule, these methods involve the introduction into the waste water or other chemical substances, the dose which depends on the concentration of reduced sulfur compounds. In turn, methods for the determination of these substances in the wastewater are quite complex, associated with the presence of a large number of reagents and complex, bulky equipment. In this article we propose a method for operational monitoring of the concentration of reduced sulfur compounds in the environments by determining the redox potential of the medium, the value of which, as any self-replicating effect of the restored sulphur compounds. The article presents the results of a study revealing the correlation between the concentration of reduced sulfur compounds and the redox potential of the medium, using the calculated correlation coefficients, was made the corresponding regression equations by which, knowing the value of the redox potential we can calculate the concentration of reduced sulfur compounds in the analyzed range. This method is quite effective, as the redox potential of the medium at the present time can be easily measured with a handheld unit which runs on batteries and weighs less than 200 g. as the value of the redox potential is influenced by other reducing agents, pre-the presence of hydrogen sulfide efficiently can also be easily determine by the method described in the article.

Keywords: the restored sulphur compounds; oxidation-reduction potential; coefficient of linear correlation; the regression equation; waste water; sewers; sewage treatment plants