

CZU: 628.3 + 543.375.5

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.4431823>

## БИОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА И ПУТИ ДЕЗОДОРИРОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

*Виктор КОВАЛЕВ, Ольга КОВАЛЕВА\**

*Молдавский государственный университет  
Институт химии, Республика Молдова\**

Рассмотрены условия взаимодействия соединений серы с низкомолекулярными продуктами микробиологического расщепления органических соединений в сточных водах и осадках с образованием тиолов. Приводятся методы предотвращения этих процессов и удаления тиольных соединений из сточных вод с помощью железосодержащего реагента, генерированного гальванохимическим растворением стружечных отходов. Представлена комплексная технологическая схема очистки хозяйственно-бытовых сточных вод от соединений серы и дезодорирования осадков.

*Ключевые слова:* сточные воды, сероводород, тиолы, дезодорирование.

### TRANSFORMAREA BIOCHIMICĂ A HIDROGENULUI SULFURAT ȘI CĂILE DE DEODORIZARE A APELOR UZATE

Sunt discutate condițiile de interacțiune a compușilor cu conținut de sulf cu produsele cu masa moleculară scăzută a fiziunii microbiologice a substanțelor organice cu formarea tiolilor. Sunt descrise metodele de prevenire a acestor procese și de eliminare a compușilor tiolici din apele reziduale cu ajutorul reactivului cu conținut de fier generat prin dizolvare galvano-chimică a deșeurilor de surcele. Se prezintă schema tehnologică complexă de purificare a apelor uzate menajere de compuși cu sulf și deodorizare a nămolului.

*Cuvinte-cheie:* ape uzate, hidrogen sulfurat, tiolii, deodorizare.

### BIOCHEMICAL TRANSFORMATION OF HYDROGEN SULFIDE AND WAYS OF THE WASTE WATERS DEODORIZATION

The conditions of sulphur compounds interaction with low-molecular products of microbiological splitting of organic compounds fusion with the thiols formation are discussed. The study describes the methods of preventing these processes and thiol compounds elimination from waste waters with the help of iron-containing reagent generated through the galvano-chemical dissolving of steel chip wastes. Authors present the complex technological scheme of household waste waters purification from sulphur compounds along with the sludge deodorization.

*Keywords:* waste waters, hydrogen sulphide, thiols, deodorization.

#### Введение

Соединения серы играют большую роль в биологическом круговороте веществ в природе. Благодаря жизнедеятельности микроорганизмов они непрерывно трансформируются, принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях с образованием кислородсодержащих и бескислородных ионных форм, воздействуя на различные природные и технологические процессы и системы. При этом сероводород играет отрицательную роль из-за его взаимодействия с органическими соединениями на муниципальных очистных сооружениях, что приводит к образованию тиольных соединений и возникновению неприятных запахов [1].

Термодинамически устойчивыми серосодержащими соединениями в водной среде в обычных условиях являются  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $S^0$ . В биогенных процессах трансформации серы ведущую роль выполняют микроорганизмы. В природе этот процесс протекает в результате разложения и расщепления органических веществ гнилостной микрофлоры. В сточных водах сероводород является продуктом бактериального восстановления серы из сульфат-ионов, и в меньшей степени – из белковых соединений. В этих процессах сульфат-редуцирующие бактерии в водной среде восстанавливают серу, используя сульфаты в качестве акцептора электронов, с образованием  $H_2S$  [2]. В настоящее время отмечается устойчивая тенденция к повышению количества сульфатов в природных водоисточниках и в сточных водах от 4 до 70 мг/л и более.

Между тем, в соответствии с правилами приема производственных сточных вод в системы канализации населенных пунктов, предельно допустимая концентрация сероводорода в сточных водах, направляемых на биологическую очистку, не должна превышать 1 мг/л. Однако в реальных условиях очистных сооружений эти значения существенно выше. Сероводород – соединение, содержащее серу в восстановленной форме, и, в зависимости от pH среды, в водном растворе может быть представлен гидросульфидами и сульфитами. При pH <10 содержанием ионов сульфида можно пренебречь, при pH=7 содержание H<sub>2</sub>S и HS<sup>-</sup>-ионов примерно одинаково, а при pH=4 сероводород почти полностью (99,8%) находится в виде растворенного в воде газа H<sub>2</sub>S [3, 4].

Сероводород всегда присутствует в составе биогаза [5,6], получаемого в процессах анаэробного сбраживания биомассы; его количество может составлять от 0,5 до 3 об.%. Наряду с сероводородом, в составе газовых выбросов от техногенных процессов могут присутствовать и другие сернистые органические соединения: сероуглероды, тиофен и прочие, которые являются ядами.

Источником серы в биомассе могут быть неорганические кислородсодержащие соединения (соли серной, сернистой и серноватистой кислот), а также различные органические соединения, включая белки и др. Образование сероводорода происходит под влиянием специфических анаэробных бактерий, восстанавливающих окисленные соединения серы за счет энергии, добываемой ими при окислении некоторых органических веществ.

В природной среде разложение серосодержащих органических соединений сопровождается выделением свободного сероводорода и формированием тиолов. Разложение органического вещества в процессе аммонификации также приводит к выделению сероводорода. Другие глобальные процессы биотрансформации соединений серы осуществляются с помощью бактерий, как окисляющих, так и восстанавливающих их [7].

К окислительным процессам, не связанным с деятельностью серобактерий, относится окисление серосодержащих органических соединений. В аэробных условиях образование сероводорода зависит от температуры воды и концентрации органических загрязнений. При повышении температуры на 10°C скорость сульфат-редукции возрастает в 3 раза. Поэтому в теплое время года в стоках при длительном пребывании их на очистных сооружениях чаще всего образуется сероводород. При большом содержании органических соединений образование сероводорода ускоряется, и многие микроорганизмы выделяют в окружающую среду ряд газообразных дурнопахнущих серосодержащих соединений, таких как диметилсульфид (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, метил (CH<sub>3</sub>SH) и этил-меркаптаны (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)SH.

Таким образом, в процессе жизнедеятельности микроорганизмов, органические компоненты в составе биомассы подвергаются специфической бактериологической молекулярной трансформации и деструкции, приводящей к их расщеплению на низкомолекулярные продукты. В биохимических условиях процесс дегидрирования при молекулярном расщеплении органических субстанций протекает при участии различных ферментов, включая дегидрогеназу. Ускоренный метод анализа фермента дегидрогеназы в этих процессах предложен в [8, 9].

Последующее взаимодействие образующихся продуктов расщепления с молекулярным сероводородом связано с образованием сероорганических соединений из класса тиолов, диметилсульфидов и др., которые являются источниками зловонных запахов [10]. Молекулярная структура тиолов является стабильной и трудно поддается биохимическому расщеплению, что затрудняет очистку от этих веществ. В связи с этим, технологически и энергетически более целесообразно производить превентивное связывание молекул сероводорода в нерастворимые соединения в среде сточных вод, чтобы предотвратить либо максимально снизить вероятность образования тиолов.

### **Особенности микробиологического расщепления органики и условия образования тиолов**

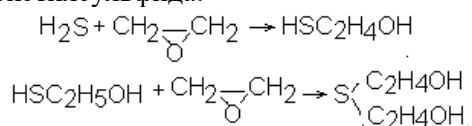
В природе существует большое биоразнообразие микроорганизмов, трансформирующих соединения органической природы, что приводит как к разложению их молекулярных структур, в ряде случаев обуславливающему загрязнение окружающей среды, так и к обновлению этих структур и возобновлению новых форм жизни. Биотрансформация органических веществ протекает ввиду множества факторов в процессах жизнедеятельности сообщества микроорганизмов. В связи с этим природную среду можно рассматривать как систему, включающую набор биотических и абиотических факторов. К абиотическим факторам относятся окислительные и каталитические процессы, способствующие самоочищению природной среды за счет формирования свободных радикалов и реакционноспособных частиц. К последним

относятся озон ( $O_3$ ), гидроксидный радикал ( $\cdot OH$ ), атомарный кислород ( $\cdot O$ ), перекись водорода  $H_2O_2$ , синглетный кислород, суперактивный анионный радикал ( $\cdot O_2^-$ ), вещества с содержанием алкильных ( $\cdot R$ ) и алкидпероксидных ( $\cdot RO_2$ ) групп, алкоксильные анион-радикалы восстановительной природы ( $\cdot D$ ). Протеканию окислительно-восстановительных процессов способствует ряд гетерогенных катализаторов: анатаз ( $TiO_2$ ), гётит ( $FeOOH$ ), гематит ( $Fe_2O_3$ ), оксид алюминия ( $\gamma-Al_2O_3$ ).

Воздействие активных радикалов приводит к разрыву молекулярных связей в органических соединениях, входящих в состав биомассы, что приводит к их деструкции и трансформации с возникновением новых связей и молекулярных структур с новыми характеристиками [11].

Тиолы (по устаревшей классификации – меркаптаны) в сточных водах образуются в результате взаимодействия сероводорода с продуктами биохимического расщепления органической биомассы. Эти процессы включают взаимодействие свободных радикальных групп ( $\cdot R$ ) с сероводородами по схеме:  $\cdot R + nH_2S = RHS$ , где  $\cdot R$  – алкильная группа  $C_nH_{2n+1}$ .Mono- и диалкильные производные сероводорода являются аналогами спиртов и эфиров ( $\cdot RC_nH_{2n+1}S$  и  $C_nH_{2n+1}SH$ ), отличаются летучими свойствами, обладают неприятным запахом, поэтому применяются в качестве добавки в составе природного газа в коммунальном хозяйстве для обнаружения его утечек. Обоняние человека позволяет органолептически ощутить тиольные вещества при их наличии в воздухе до  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>. В то же время эти концентрации практически являются трудно- либо неопределимыми для химико-аналитического контроля. Тиолы обладают высокой реакционной способностью, особенно по отношению к окислителям.

Реакции формирования тиолов и их свойства достаточно хорошо изучены применительно к процессам нефтепереработки и производства углеводородов. Процессы химического синтеза тиолов впервые были описаны еще в работах проф. А.Е Чичибабина [12], установившего двухстадийный характер процессов их образования и выявившего роль серосодержащих веществ в формировании тиоловых и сульфидных соединений. Эти проблемы отражены в исследованиях трансформации серосодержащих веществ в процессах нефтехимических производств [13]. Показано, что формирование тиолов и сульфидов в жидкофазной среде природных и нефтяных газов, при взаимодействии сероводорода с пропиленоксидом, протекает с получением гидроксиэтилсульфида:



Анализ этой реакции (Рис.1) свидетельствует, что на первой медленной стадии образуются гидроксиалкилмеркаптаны (тиолы), а затем, по мере развития процесса, на второй, более быстрой стадии образуются гидроксиалкилсульфиды.

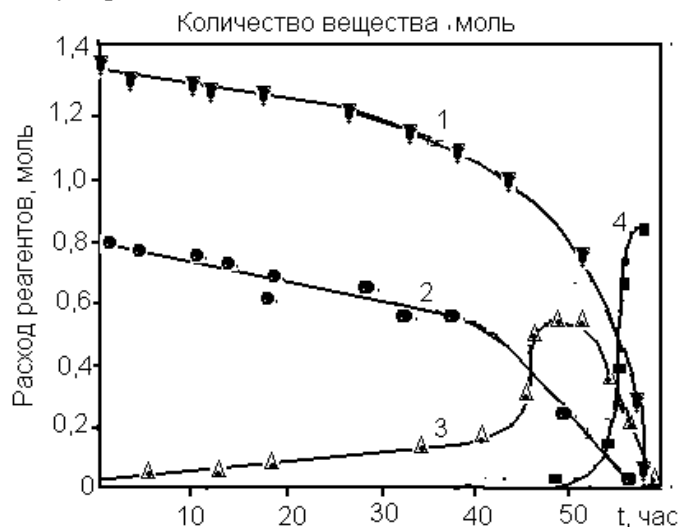


Рис.1. Кинетические кривые расходования пропиленоксида (1), сероводорода (2), β-гидроксиэтилмеркаптана(4) и накопления гидроксипропиленмеркаптана (3) [10].

При этом скорость развития реакции и скорость расходования реагентов пропиленоксида и сероводорода характеризуется медленным возрастанием в течение 35-40 часов. Затем, через 54 часа, образование тиолов ускоряется и происходит их быстрое накопление. Это связано с расходованием сероводорода, который на 70% превращается в тиолы, а остальное – в сульфиды. Здесь проявляется двухстадийный характер процесса с двумя разделенными во времени фазами образования тиола и сульфидов. Вместе с тем, наблюдаемый перегиб кривой (3) характеризует относительно высокую скорость реакции, что может служить признаком автокаталитичности процесса. Прямым доказательством автокаталитического характера этого процесса является увеличение его скорости при введении в реакционную смесь на первой стадии продукта реакции  $\beta$ -гидрооксиэтилмеркаптана, а на второй стадии –  $\beta$ -гидрооксиэтилсульфида. С введением тиола в реакционную смесь, содержащую сероводород, скорость накопления тиола возрастает в 2,5 раза, причем процесс заканчивается через 8 часов после начала опыта. Наблюдаемая закономерность хода реакции может быть связана только с каталитическим действием тиола, поскольку сульфид начинает накапливаться спустя 5 часов после начала опыта, когда реакция практически завершается.

Приведенные закономерности представляют большой практический интерес для технологии очистки сточных вод, которая связана с протеканием аналогичных процессов, имеющих экологическую значимость. Это обусловило необходимость более глубокого рассмотрения факторов, способствующих протеканию биохимических процессов, с тем чтобы повысить экологическую безопасность станций водоочистки, в частности – устранить зловонные запахи, связанные с образованием тиолов. В связи с этим, представляет интерес рассмотреть механизм процессов формирования тиолов с участием сероводорода и органических веществ, являющихся продуктами биохимического расщепления биомассы.

Можно предположить, что выявленная ранее двухстадийность формирования тиолов и сульфидов в жидкофазной среде природных и нефтяных газов [14] может также относиться и к биохимическим процессам взаимодействия сероводорода с продуктами ферментационного расщепления органических веществ в составе биомассы сточных вод. Образование двух продуктов – тиола и сульфидов, в таких процессах создает возможность управлять ими путем регулирования условий биохимических реакций и получать количественно либо тиол, либо сульфид. При этом, регулирование условий процессов включает подбор оптимальных температур, катализирующих добавок либо ингибиторов селективного действия и других технологических параметров.

Следует отметить, что биохимические процессы деструкции биомассы на очистных сооружениях, приводящие к расщеплению молекулярных структур входящих в нее веществ, начинают развиваться по мере повышения температуры, проходя пиковые стадии, соответствующие психрофильным (15-20°C), мезофильным (25-30°C) и наиболее интенсивным термофильным (50-55°C) условиям. Термофильные условия являются наиболее благоприятными для химико-биологического распада биомассы и взаимодействия образующихся продуктов с сероводородом. По этой причине в летний период происходит интенсификация биохимических процессов брожения и одновременного образования тиолов в газовой фазе, что приводит к усилению неприятных запахов. Одним из способов предотвращения таких процессов является заблаговременное устранение сероводорода путем его удаления из состава сточных вод.

Эффективным методом связывания молекул сероводорода является перевод сульфид-ионов в труднорастворимые сульфиды поливалентных металлов, в том числе соединений железа [15]. Такой процесс может позволить в реальных условиях биохимической очистки сточных вод минимизировать содержание сернистых соединений в очищаемой воде и в осадке и предотвратить формирование тиолов с неприятным запахом, в десятки раз более зловонных, чем сероводород.

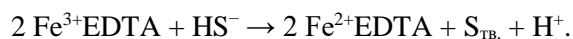
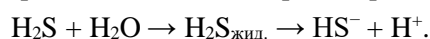
Ранее нами рассмотрен ряд факторов, приводящих к формированию и распространению зловонных запахов на коммунальных очистных сооружениях [16]. Показано, что такие запахи связаны с присутствием сероводорода и его трансформацией при взаимодействии с продуктами биохимического расщепления органических составляющих ферментируемой биомассы. При этом не исключены и другие налагаемые на этот процесс факторы, однако наиболее дурнопахнущими являются именно тиолы. Усугублению проблемы способствовало применение геотубов – емкостей для обезвоживания и хранения осадков на действующих очистных сооружениях S.A.Apa Canal Chisinau. Пористая структура геотуб и их черный цвет усиливали их солнечный нагрев, приводя к интенсивному вторичному развитию процессов брожения и усилению зловонных запахов.

Таким образом, особенности технологии обработки муниципальных сточных вод и хранения осадков диктуют необходимость их предварительной очистки от растворенного сероводорода, для того чтобы блокировать стадию тиолообразования.

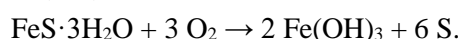
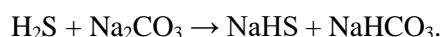
### Методы предварительной очистки сточных вод от сероводорода

Известно множество способов очистки сточных вод от  $H_2S$ . Большая часть научной и патентной литературы в этой области относится к газовой-нефтяной промышленности [17], однако описываемые процессы близки к проблемам биохимической обработки сточных вод очистных сооружений и сопутствующих газовых выбросов. Так, производственная фирма *Mirrico* разработала реагенты *Atren-HS* и *ЖС-7* для защиты бурового оборудования от агрессивного воздействия сероводорода [18]. Реагент, одним из компонентов которого является диоксид марганца ( $MnO_2$ ), при взаимодействии с сероводородом образует инертные нерастворимые нетоксичные соединения при расходе на 1 кг реагента 0,68-0,78 кг сероводорода. Вместе с тем, этот процесс связан с повышенным расходом дорогостоящего соединения марганца.

Фирмами *ARI Tech.Inst.*, *Shell Oil Dow Chemical* (США) разработан процесс, основанный на окислении сероводорода водным щелочным раствором хелатных комплексов железа под названием *Lo-CatSulfur Recovery Solution* [19]. В качестве лигандов, связывающих железо, используются аминокарбоновые кислоты и их натриевые соли. Наиболее распространенным комплексом является этилендиаминтетраацетат (EDTA/ЭДТА). Процесс селективен по отношению к сероводороду в присутствии  $CO_2$ . Технология может применяться для очистки газов с высоким парциальным давлением углекислоты. Регенерация раствора абсорбента осуществляется кислородом воздуха. Основные химические реакции, происходящие при очистке газа от сероводорода, следующие:



Механизм процессов, основанных на применении водной щелочной взвеси гидроксида железа, являющейся активным поглотителем растворенного сероводорода, следующий:



При дальнейшей обработке серосодержащего раствора кислородом воздуха образуются кислородсодержащие соединения серы в виде тиосульфата. Затем сера флотируется воздухом и удаляется из раствора в виде шлама, который, однако, не находит применения, так как содержит до 15–20% мас. гидроксида железа. Недостатком применяемого абсорбента является «старение» активного гидроксида железа, выражающееся в кристаллизации аморфной фазы, снижении его активности в реакции поглощения сероводорода и окисления кислородом.

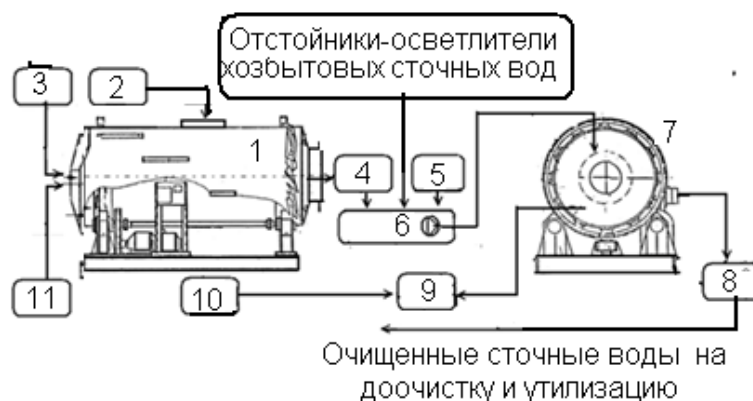
По другому способу [20] в качестве реагента для удаления сероводорода из биомассы животноводческих ферм используют композицию гидратов гидрооксоаминокислотных соединений меди (2+) общей формулы  $CuLOH$ , где L – лиганд. Композицию вводят в количестве 0,03-10% от массы смеси либо используют водный раствор смеси хлор-оксидантов, включающих молекулярный хлор – 90-95%, диоксид хлора – 3-7 % и озон – 3%. Однако медьсодержащий реагент является дорогим, а применение хлор-оксидантов приводит к образованию устойчивых, экологически опасных хлорорганических соединений, делающих невозможным последующую утилизацию обработанных отходов в качестве органоминеральных удобрений почвы под сельскохозяйственные культуры.

Согласно способу, описанному в [21], в качестве поглотителя сероводорода используют органический амин в виде отработанного абсорбента на основе метилдиэтанолamina, органический растворитель N-метилпирролидон, а также карбамидоформальдегидный концентрат. При этом поглотитель-нейтрализатор добавляется в исходное сырье в количестве 2-3 г на 1 г нейтрализуемого сероводорода. Однако и этот способ является дорогим, связанным с использованием специфических редких реагентов, и недостаточно эффективным применительно к процессам очистки сточных вод.

**Гальванохимический способ приготовления и применения препарата поглотителя сероводорода**

Для предварительной очистки сточных вод от сероводорода нами предложен модернизированный гальванохимический способ производства реагента-поглотителя из железо-стружечных отходов процессов металлообработки [22]. При их контактировании с коксовым (угольным) полуэлементом в водной среде в присутствии кислорода воздуха (в условиях аэрации) образуется гальванопара с высокой разницей потенциалов. На поверхности кокса за счет восстановления кислорода протекает катодная реакция, а на поверхности железа – анодная, способствующая растворению железа, которое в зависимости от pH образует гидроксиды разной структуры. Термодинамический анализ всех возможных реакций в системе железо-вода показывает, что при достаточно положительных потенциалах в условиях слабощелочных или щелочных значений pH наиболее вероятным продуктом окисления будут гидроксиды железа структурной формулы типа гётита  $\text{FeOOH}$ , которые являются активными препаратами-поглотителями сероводорода.

Схема предложенного нами локального технологического узла очистки хозяйственно-бытовых сточных вод от соединений серы и дезодорирования осадков приведена на Рис.2. Основу его составляют гальванокоагулятор, смежное оборудование и декантатор (центрифуга), которые могут быть установлены на станциях очистки сточных вод.

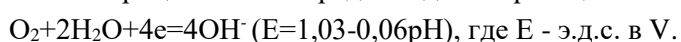


**Рис.2.** Принципиальная схема технологического узла очистки сточных вод от серосодержащих ингредиентов и их дезодорирования.

Технологический узел включает вращающийся барабанный гальванокоагулятор (1) с размещенными в нем компонентами гальванопары, снабженный ворошителем; загрузочный люк (2); емкость (3) для жидкого препарата активирования поверхности компонентов гальванопары; емкость (4) для сбора образующихся гидроксидов железа; емкость (5) для 3%-ного раствора пероксида водорода; приемную камеру (6) насосной станции; центрифугу (7); сборник фугата (8); сборник (9) обезвоженного осадка; емкость (10) для препарата дезодорирования осадков; воздуходувку (11).

Сероводород в органических осадках сточных вод практически всегда присутствует (в количестве до 1-2%) в виде соединений  $\text{H}_2\text{S}_{\text{водн.}}$ ,  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ . В результате их взаимодействия с гидроксидами железа (II) и (III) образуются труднорастворимые сульфиды железа  $\text{FeS}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , которые смешиваются с осадком очистных сооружений (дигестатом) и отводятся в смеситель приемной камеры насосной станции для обезвоживания на центрифуге (7).

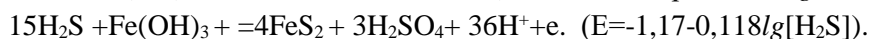
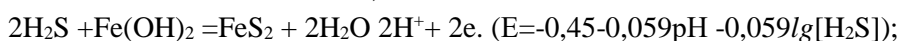
Активный препарат на основе гидроксидов железа для поглощения сероводорода получают следующим образом. Через люк барабанного гальванокоагулятора на 1/3 его объема загружают компоненты гальванопары – железо-стружечные отходы из низкоуглеродистой стали размером 5-7 мм вместе с гранулами кокса (графита, угля) размером 1-5 мм в их массовом соотношении примерно 1:(0,3-0,5). Затем заливают 1-3%-ный раствор  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaCl}$  для активирования поверхности растворяющегося железа и вводят 0,65-1,4 г/м<sup>3</sup> полиакриламида при скорости вращения барабанного аппарата 5-10 об./мин и пропускании воздуха через раствор. Благодаря возникающей контактной разности потенциалов при соприкосновении частиц железа и кокса, на катодной поверхности (кокс) в присутствии кислорода воздуха возникает отрицательный заряд вследствие реакции:



На анодной поверхности (железо) протекают реакции растворения:  $\text{Fe}=\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$  и/или  $\text{Fe}=\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}$ . На растворяющихся частицах железа в слабощелочной среде происходит образование рыхлых железно-оксидных соединений аморфной структуры: маггемита и гётита химической формулы  $\gamma$ - и  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ , а также гидроксидов железа (II) и (III), которые в виде суспензии удаляются с поверхности железного полуэлемента.

Согласно расчетным данным, при прохождении 2 Ф (фарадеев) электрического заряда на аноде гальванопары растворится 55,85 г-атомов железа, а при прохождении 3 Ф растворится 83,77 г-атомов железа. Возможно также одновременное протекание анодной реакции образования молекулярного кислорода:  $\text{H}_2\text{O}=\text{O}_2+4\text{H}^+$ , откуда следует, что при прохождении 4 Ф электрического заряда может выделиться 32 г кислорода [23,24]. Присутствие хлорид-ионов в растворе, как активаторов, способствует ускорению растворения металлического железа и образованию суспензии гидроксидов. В качестве источника хлорид-ионов могут быть использованы отработанные элюаты с содержанием карбонатных солей жесткости (Ca и Mg) – отходы от процессов ионообменного обессоливания воды.

В описанных условиях железо переходит в раствор в виде ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , гидролизующихся с образованием малорастворимых фаз гётита и гидроксидов, которые взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{S}$  согласно реакциям общего вида:



Таким образом, достоинством гальванохимической технологии является возможность использования стружечных отходов железа и других производственных отходов, а также электрохимическое растворение железа благодаря внутреннему электролизу, в отсутствие внешних источников тока, что существенно удешевляет процесс:



При этом гальванокоагуляционные установки для производства реагента могут встраиваться в технологический цикл производства по месту его применения. Получаемый таким образом препарат обладает рядом положительных свойств: он не только является поглотителем сероводорода и предотвращает образование тиолов, но и обладает антисептическими свойствами и дегельминтационным действием. Одновременно он действует как коагулянт, ускоряя отстаивание осадков перед их обезвоживанием.

Эффективное многофункциональное действие получаемого гальванохимическим методом препарата может быть усилено путем введения в его состав 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  – активного окислителя. Пероксид водорода является селективным окислителем по отношению к сероводороду, сульфидам и тиолам, но в то же время инертен по отношению к аммонийным соединениям.

В присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в обрабатываемой среде реализуются условия возникновения окислительно-восстановительных систем  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{O}_2$  (реагент Фентона) и  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{O}_2$  (система Раффа), молекул озона ( $\text{O}_3$ ) с образованием ряда активных радикалов  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet_2$ , а также гипохлорид-ионов  $\text{ClO}_3^-$ . Это способствует эффективному разложению молекул тиолов, которые в условиях сильноокислительной среды теряют свои зловонные свойства. Ввиду того, что пероксид водорода подвержен разложению при длительном хранении, наилучшим решением является его ввод в состав препарата непосредственно перед применением (перед центрифугированием осадка дигестата).

## Выводы

1. Рассмотрены причины и условия возникновения зловонных запахов на муниципальных очистных сооружениях. Показано, что в результате трансформации сероводорода, содержащегося в сточных водах, и его взаимодействия с продуктами расщепления органических загрязнений происходит образование тиольных соединений.

2. По аналогии с другими известными химическими процессами с участием серосодержащих соединений, рассмотрен двухстадийный механизм этих реакций в сточных водах. Предполагается, что на первой стадии формируются тиольные соединения с резким неприятным запахом; при этом характер возрастания скорости их образования во времени может свидетельствовать об автокаталитическом характере процесса. На второй стадии происходит образование сульфидов. Двухстадийный характер процесса позволяет регулировать условия отдельных его стадий с целью подавления образования продуктов, имеющих зловонный запах.

3. Обоснована важность селективного предварительного удаления серосодержащих соединений из сточных вод до начала микробиологических процессов ферментации.

4. Предложено использование гальванохимического метода для получения активного реагента с целью поглощения сероводорода путем его перевода в нерастворимые сульфиды железа, которые легко удаляются из состава обрабатываемой воды. Процесс протекает во вращающемся барабане/гальванокоагуляторе, загруженном стружечными отходами железа размером 5-7 мм и гранулами кокса размером 1-5 мм в их массовом соотношении 1:(0,3-0,5), что приводит к образованию гальванопары. Для активирования поверхности растворяющегося железа применяют 1-3%-ный раствор NaOH и NaCl и вводят 0,65-1,4 г/м<sup>3</sup> полиакриламида при скорости вращения барабанного аппарата 5-10 об./мин и пропускании воздуха через раствор. В результате происходит активное растворение железа с образованием коллоидных гидроксидов, взаимодействующих с различными формами растворенного сероводорода с образованием малорастворимых сульфидных соединений железа, легко удаляемых из раствора.

5. Приведенные технологические решения по созданию нового типа многофункционального препарата-поглотителя сероводорода способствуют повышению эффективности процессов очистки и дезодорирования хозяйственно-бытовых сточных вод и обработки осадков.

#### Литература:

1. АСС, Г.Ю. Очистка сбросных и минеральных вод бальнеолечебниц от сероводорода биохимическим методом. В: *Химия и технология воды*, 1983, 5(1), с.74-78.
2. MUYZER, G., STAMS, A.J. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. In: *Nature Reviews. Microbiology*, 2008, 6(6), p.441-54.
3. GUTIERREZ, O., PARK, D., SHAR, K., YUAN, Z. Effects of long-term pH elevation on the sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms. In: *Water Research.*, 2009, 43(9), p.2549-2557.
4. ВИЛЬСОН, Е.В. Исследования в области удаления восстановленных соединений серы из сточных вод. В: *Науковедение. Интернет-журнал*, 2013, 3. <http://publ.naukovedenie.ru>
5. JIANG, G., GUTIERREZ, O., SHARMA, K., KELLER, J. Optimization of intermittent simultaneous dosage of nitrite and hydrochloric acid to control sulfide and methane production in sewers. In: *Water Research.*, 2011, 45(18), p.6163-6172.
6. КОВАЛЕВ, В., ДУКА, Г., КОВАЛЕВА, О. *Зеленая энергия: инновационные экобиотехнологии и комбинированные реакторы. Антология изобретений*. Кишинэу: СЕР USM, 2017. 504 с.
7. ШЛЕГЕЛЬ, Г. *Общая микробиология*. Москва: Мир, 1972. 475 с.
8. COVALIOV, V., SENICOVSCAIA, I., UNGUREANU, D., COVALIOVA, O. *Procedeu de determinare a activității dehidrogenazei în biomasă la fermentare*. Brevet de invenție Nr.4465 MD. BOPI, 1/2017. 2017-01-30.
9. COVALIOV, V., SENICOVSCAIA, I., NEBBO, V., BOBEICA, V., COVALIOVA, O. Effects of Amaranths' Seeds on Dehydrogenase Activity and Gases Emission in Methanogenic Bioreactors. In: *Studia Universitatis Moldaviae. Științe reale și exacte*, 2015, nr.1(81), p.230-235.
10. КОВАЛЕВ, В., КОВАЛЕВА, О. Геотрубная технология очистки сточных вод и проблемы дезодорирования биогазовых выбросов. In: *Intellectus*, 2019, no.3-4, p.132-141.
11. DENG, Y., ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. In: *Current Pollution Reports*, 2015, 1, p.167-176.
12. ТЧИТЧИВАБИНЕ, А., BESTOUGEFF, M. In: *Comptes Rendus Chimie de l'Academie de Sciences Jurnal*, 1935, vol. 200, p.342.
13. МАЛИЕВСКИЙ, А.Д., ШОКИНА, Л.И. Синтез меркаптанов и сульфидов в жидкофазной реакции сероводорода с алкиленоксидами: оценка эффективности катализаторов. В: *Катализ в химической и нефтехимической промышленности*, 2012, 6, с.23-28.
14. Там же.
15. ZHANG, L., KELLER, J., YUAN, Z. Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing. In: *Water Research*, 2009, 43(17), p.4123-4132.
16. КОВАЛЕВ, В., КОВАЛЕВА, О. *Указ. соч.*
17. МАЗГАРОВ, А.М. *Технология очистки попутного нефтяного газа от сероводорода*. Уч.-метод. пособие. Казань, 2015. 70 с.
18. <https://www.mirrico.ru/catalog/oil-and-gas/directory-of-chemicals-for-drilling/>
19. <https://www.merichem.com/technology/sulfur-recovery-with-lo-cat/>
20. ПАНКРАТОВ, А.Н., ЛУРИЙ, В.Г., ПУЗЫРЕВ, Е.М., НИКИШАНИН, М.С. *Способ дезодорации органических отходов*. Патент РФ № 2401128. БИ, 28/2010. 2010-10-10.
21. ВОЛКОВ, В.А., БЕЛИКОВА, В.Г., АФНАСЬЕВ, С.В., МАХЛАЙ, С.В., КАЗАЧКОВ, В.А. *Нейтрализатор (поглотитель) сероводорода и способ его использования*. Патент РФ № 2561169. БИ, 24/2015. 2015-08-27.



22. COVALIOVA, O., COVALIOV, V., JALBA, V., BESSE, P., MAILHOT, G., DELORT, A.-M. Procedeu de obținere a goetitului stabilizat. Пат. МД № 4148. Brevet de invenție MD 4148. BOPI, 12/2010. 2010-09-27.
23. ЧАНТУРИЯ, В.А., СОЛОЖЕНКИН, П.М. *Гальванохимические методы очистки техногенных вод. Теория и практика*. Москва: ИКЦ «Академкнига», 2005. 204 с.
24. СОЛОЖЕНКИН, П.М., КОВАЛЕВА, О.В., ШАВАКУЛЕВА, О.П. *Электрохимические методы очистки сточных вод и утилизации осадков*. Магнитогорск, 2010. 228 с.

*Примечание:* Работа выполнена по проекту № 20.80009.5007.27 в рамках Государственной программы научно-инновационных проектов.

**Данные об авторах:**

**Victor COVALIOV**, doctor în chimie, cercetător științific superior, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** victorcovaliov7@gmail.com

**Olga COVALIOVA**, doctor habilitat în chimie, cercetător științific coordonator, Institutul de Chimie, Moldova.

**E-mail:** olga196cov@yahoo.com

*Prezentat la 27.07.2020*