

FERROX - METODY LIKWIDACJI ODORÓW I INNYCH ZAGROŻEŃ POWODOWANYCH PRZEZ SIARKOWODÓR

*Autor: Paweł Konieczny
KEMIPOL Sp z o.o.*

WSTĘP

Siarkowodór jest związkem chemicznym często występującym w naturze i towarzyszy:

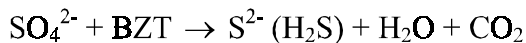
- rozkładowi substancji organicznych zawierających w swoim składzie siarkę np. cysteinę, metioninę
- redukcji siarczanów z udziałem węgla zawartego w węglowodorach, lignitach itp.

Oba procesy zachodzą w warunkach beztlenowych z udziałem mikroorganizmów.

Siarkowodór powstaje również w wyniku rozkładu rud siarczków metali np. pirytu FeS_2



Oczyszczanie ścieków, które nas zawodowo interesuje z uwagi na dużą dostępność substratów (węgla organicznego, siarczanów) i korzystnego temperaturowo środowiska wodnego, jest szczególnie podatne na procesy bakteryjne, efektem których jest tworzenie siarczków S^{2-} i siarkowodoru H_2S . Przemiana chemiczna siarczanów w siarczki jest dokonywana w warunkach anaerobowych przez mikroorganizm jak np. bakterie *Desulfovibrio*.



Potencjał redox $< + 50\text{mV}$ w ścieku jest wskaźnikiem, że warunki do tworzenia H_2S zostały osiągnięte. Natomiast obecność w ściekach azotanów, żelaza (III) i tlenu $> 0,2\text{g/m}^3$ zapobiega tworzeniu się siarkowodoru.

Siarkowodór tworzy się najczęściej w długiej kanalizacji ciśnieniowej w zalegających osadach przepompowni ścieków i kanalizacji grawitacyjnej. Powstaje również w fermentacji metanowej przy zagęszczeniu grawitacyjnych osadów i osadnikach wstępnych, jeżeli osiadły osad nie jest usuwany na czas.

Temperatura jest ważnym czynnikiem sprzyjającym tworzeniu siarczków i siarkowodoru. Odory związane ze ściekami są w naszym kraju zjawiskiem powszechnym i dokuczliwym w okresie lata a w krajach ciepłych, np. nad Morzem Śródziemnym stanowią problem w skali całego roku. Przy istnieniu

rozległych sieci kanalizacyjnych dostarczających ścieki do centralnej oczyszczalni ścieków, nawet w czasie niskich temperatur, rejestruje się wysokie stężenie siarczków i nieprzyjemny odór.

Ścieki przemysłowe z obróbki tkanin bawełnianych, lnianych, przemysł celulozowo - papierniczy i spożywczy, szczególnie przy przetwarzaniu mleka, produktów mięsnych, tłuszczu, ziemniaków, buraków cukrowych itd., posiadają wysokie stężenie bardzo łatwo rozkładalnych biologicznie związków organicznych i z reguły podwyższoną temperaturę ścieków, stąd ich duży potencjał tworzenia siarczków i wydzielania H_2S .

WŁASNOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE SIARKOWODORU

Siarkowódor jest bezbarwnym, cięższym od powietrza gazem o charakterystycznym zapachu "zepsutych jaj".

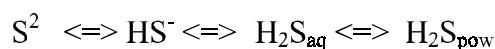
Budowa molekularna i własności fizyczne są podobne do wody. H_2S zdecydowanie łatwiej paruje, już w temp. - 61°C. H_2S łatwo rozpuszcza się w wodzie w ilości ok. 3,85 g/m³, lecz rozpuszczalność maleje o 2,5% ze spadkiem temp. o 1°C.

Równowaga rozpuszczonego w wodzie i powietrzu siarkowodoru dla $T = 20^\circ C$

stężenie H_2S w wodzie mg/l	stężenie H_2S w powietrzu ppm
0,0190	5
0,0358	10
0,1920	50
0,3850	100
0,7700	200
1,9250	500
3,8500	1000

Jony siarczkowe S^{2-} łatwo reagują z jonami metali ciężkich tworząc trudno rozpuszczalne osady. Na tych własnościach oparta jest metoda usuwania ze ścieków metali ciężkich z wykorzystaniem biologicznie wytworzonych siarczków.

W środowisku wodnym, w zależności od odczynu pH, istnieją różne formy siarczków o wartościowości -2: jony wodorosiarczkowe HS^- ; siarczkowe S^{2-} i rozpuszczony siarkowódor H_2S_{aq} (wykres 1).



dla $\text{pH} < 5$ istnieje tylko siarkowodór, który łatwo uwalnia się do atmosfery
dla $\text{pH} > 10$ istnieją tylko jony siarczkowe i nie ma zagrożenia wydzielaniem się siarkowodoru

dla $5 < \text{pH} < 10$ istnieją obok siebie o różnym udziale procentowym trzy formy siarczków o wartościowości -2

dla $\text{pH} > 8,5$ siarkowodór praktycznie nie występuje

Wykres 1. Zależność różnych form rozpuszczonych w środowisku wodnym jako funkcja pH

Jedną z metod zapobiegania korozji i odorom pochodzącym od siarkowodoru jest podnoszenie odczynu ścieków do $\text{pH} > 8,5$ przez dodawanie roztworu NaOH lub mlecza wapiennego. Praktyka taka często stosowana jest w przemyśle dla ścieków o wysokim stężeniu siarczków. Problem pojawia się wtedy, gdy ścieki te o $\text{pH} 8,5 - 9,0$ mieszają się z głównym strumieniem ścieków komunalnych, następuje wtedy najczęściej obniżenie pH ścieków wymieszanych i w rezultacie gwałtowne wydzielenie się gazowego siarkowodoru z kanalizacji ściekowej.

Drugim faktem, który należy rozważyć przy zastosowaniu metody podnoszenia odczynu ścieków jest to, iż obecne w ściekach jony amonowe NH_4^+ już od $\text{pH} = 7,5$, zaczynają tworzyć amoniak NH_3 . Dla ścieku o $\text{pH} = 11,5$ występuje tylko amoniak, który uwalnia się do atmosfery.

ZAGROŻENIA POWODOWANE PRZEZ H₂S

• Zdrowie

Siarkowódor pod względem toksyczności jest porównywalny z cyjanowodorem HCN tzw. kwasem pruskim, a bardziej groźnym od tlenku węgla. Siarkowódor był powodem niepotrzebnej śmierci ludzi, którzy pracowali przy opróżnianiu szamb, obsłudze punktu zlewania ścieków dowożonych i innych.

Ponieważ nos człowieka przy stężeniu H₂S w powietrzu > 100 ppm przestaje ostrzegać przed jego obecnością, należy w miejscu pracy, gdzie może być obecny H₂S nosić zawsze włączony czujnik. Oczekiwanie, że nos człowieka będzie "detektorem siarkowodoru" i że będzie ostrzegał nas przed zagrożeniem jest złudne i zazwyczaj kończy się tragicznie.

Stężenie siarkowodoru w powietrzu (ppm)	Reakcje człowieka
10	bezpieczne stężenie dla 8 godz. dnia pracy
10 – 50	odczuwalne podrażnienie oczu
50 – 100	odczuwalne podrażnienie układu oddechowego
100 – 200	kaszel, ból oczu i głowy
300 – 500	stałe zagrożenie życia
>500	silne podrażnienie systemu nerwowego
>700	natychmiastowe zasłabnięcie z paralizem oddychania – śmierć

• Odory

Produktami anaerobowego rozkładu substancji organicznych są: amoniak, aminy, siarkowódor i siarkowe związki organiczne np. tiofen, merkaptan, kwasy tłuszczowe. Wszystkie te i inne związki chemiczne wpływają na tzw. "bukiet odorowy" ścieków i osadów. Dominującym i najbardziej uciążliwym odorem jest siarkowódor.

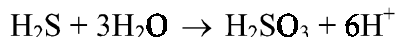
Stężenie siarkowodoru w powietrzu (ppm)	Reakcje człowieka
0,13	granica wyczuwania odoru
1 – 5	wyczuwalny odór „zepsutych jaj”
5 – 100	narastający silny nieprzyjemny odór
> 100	zanik wyczuwania odoru

Przy stosowaniu produktów FERROX, do oceny skuteczności działania preparatu ustala się punkty pomiaru H₂S, najczęściej w atmosferze komory rozprężnej, dla stężeń H₂S wynoszących 5, 10, a czasami 20 ppm. Obserwuje się jednocześnie wpływ tego stężenia, po naturalnym rozcieńczeniu go w powietrzu, na komfort życia mieszkańców lub obsługi urządzeń technologicznych.

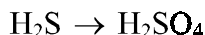
• Korozja

Wydzielany za ścieków lub osadów w zamkniętej przestrzeni siarkowodor ulega przemianie do:

- kwasu siarkawego - w nasyconej parą wodną przestrzeni nad powierzchnią ścieku siarkowodor reaguje z wodą tworząc słaby kwas siarkawy H_2SO_3



- kwasu siarkowego - wilgotne powierzchnie stalowe i betonowe w obecności H_2S , CO_2 , pochodzącym z procesów anaerobowych w ściekach są siedliskiem bakterii *Thiobacillus*, które utleniają siarczki do kwasu siarkowego.



Efektem tego procesu jest możliwe uzyskanie korodującego kondensatu o stężeniu H_2SO_4 ok. 7% i odczynie pH ~ 0,2, który w kontakcie z betonem konstrukcji kanalizacji powoduje wżery o głębokości 0,5 - 10 mm/rok.

• Osad czynny

KEMIPOL posiada w Polsce duże doświadczenie technologiczne w stosowaniu koagulantów PAX i PIX oraz polimerów do ograniczenia rozwoju populacji bakterii nitkowatych, jak również usuwania skutków tego rozwoju.

Okazało się, że dwa typy bakterii siarkowych *Beggiatoa* i *Thiothrix* są odporne na działanie PAX-ów. Bakterie siarkowe korzystają z tzw. siarki zredukowanej (S^{2-} , HS^- i H_2S) utleniając ją do siarki elementarnej, którą magazynują w postaci drobnych kuleczek w cytoplazmie. W przypadku wyczerpania siarkowodoru, utleniają zmagazynowaną siarkę.

Z powodzeniem można ograniczyć liczebność obu bakterii siarkowych dozując jony żelaza (II) lub (III) przed bioreaktorem, tak aby stężenie rozpuszczonych siarczków i rozpuszczonego siarkowodoru było $< 2,7 \text{ g/m}^3$. Siarkowodor jest związkiem trującym dla organizmów osadu czynnego już w momencie pierwszego kontaktu, szczególnie wrażliwe są bakterie nitryfikujące oraz organizmy tkankowe.

WYDAJNOŚĆ TWORZENIA SIARCZKÓW

Znajomość parametrów techniczno-technologicznych, wpływających na wydajność tworzenia siarczków S^{2-} w kanalizacji ściekowej i nie tylko, jest ważna z kilku powodów:

- pozwala określić miejsce i przedział czasu tworzenia się siarczków i w konsekwencji wydzielania H_2S do atmosfery,
- pozwala dobrać odpowiedni rodzaj produktu FERROX i dostosować jego dawkę do przewidywanego wydzielania się siarkowodoru w profilu dobowym,

- niejednokrotnie pozwala użytkownikowi sieci kanalizacyjnej na ograniczenie wydzielania H_2S za pomocą prostych rozwiązań technicznych.

Z wielu parametrów mających wpływ na tworzenie siarczków w ściekach najważniejsze są:

- czas retencji ścieków w kanalizacji,
- stężenie $BZT_5/ChZT$,
- temperatura,
- stężenie siarczanów.

Czas retencji - jest zależny od przepływu i objętości ścieków w kolektorze. Stężenie siarczków w ściekach rośnie proporcjonalnie do zmniejszenia się przepływu ścieków i jest konsekwencją zateżnienia siarczków. Jest to ważne spostrzeżenie, gdyż przy dozowaniu preparatu FERROX lub innych utleniaczy dawkę należy raczej zwiększyć (na pewno nie zmniejszyć), gdy przepływ ścieków w kanalizacji spada.

Stężenie $BZT_5/ChZT$

Stężenie biologiczne substancji organicznych w ściekach proporcjonalnie wpływa na wzrost H_2S .

Stężenie $ChZT$ [g O_2/m^3]	Stężenie H_2S [g/ m^3]
20	1
80	3
140	6

Temperatura

Wpływ temperatury ścieków na kinetykę przemian biochemicznych jest najwidoczniejszy.

temperatura [°C]	stężenie H_2S * [g/ m^3]	stężenie H_2S^* [g/ m^3]
15	3,5	17,0
20	5,0	23,0
25	7,0	33,0

* dotyczy różnych stężeń BZT

Stężenie siarczanów ma wpływ na powstawanie siarczków i siarkowodoru tylko wtedy, gdy w ścieku jego stężenie wynosi: $\text{SO}_4 < 15\text{g/m}^3$. Stężenie siarczanów spotykane w Polsce w ściekach miejskich wynosi od 60 - 250 g/m³. Wg badań przebywanie ścieku w czasie 12 godz. w warunkach anaerobowych skutkowało uzyskaniem 16 do 24 g S²⁻/m³ ścieków. Te ilości siarczków wymaga do reakcji redukcji 42 do 63 g SO₄²⁻/m³. Taka lub większa ilość siarczanów jest zazwyczaj dostępna w ściekach, tak więc dodanie jonów Fe(III) bazujących na anionach siarczanowych np. PIX - 112, PIX - 113 nie ma wpływu na tworzenie się dodatkowych ilości siarczków i siarkowodoru.

Potencjał redox

Wymienione powyższe parametry mają wpływ na tworzenie siarczków wtedy i tylko wtedy, kiedy w ściekach powstają warunki anaerobowe (fermentacyjne) tzn. potencjał redox będzie mniejszy od +50 mV.

UWALNIANIE SIARKOWODORU

Siarkowodor rozpuszczony w ścieku jest w równowadze z siarkowodorem w fazie gazowej. Uwolnienie siarkowodoru do atmosfery następuje wtedy, gdy odczyn ścieków zaczyna się zmniejszać (zmiana udziałów procentowych między H₂S_{aq}; HS⁻; S²⁻) (wykres 1).

Uwalnianiu siarkowodoru z ścieków sprzyja także przepływ burzliwy ścieków np. w komorze rozprężnej, na przelewach, przy gwałtownych zmianach kierunku przepływu ścieków.

KONCEPCJA FERROX

Polega na zastosowaniu odpowiedniego produktu FERROX, który wiąże siarczki S²⁻, wodorosiarczki HS⁻ i siarkowodor H₂S do nietoksycznego siarczku żelaza (II) oraz zapobiega lub ogranicza wystąpienie warunków anaerobowych w ściekach. Do wiązania siarczków i H₂S stosowane są jony żelaza (III). Do ograniczania warunków anaerobowych w kanalizacji stosuje się FERROX z jonami azotanowymi NO₃⁻, a w przypadku likwidacji odorów w zagęszczaczach grawitacyjnych osadów - FERROX z jonami nadmanganianowymi MnO₄⁻.

W koncepcji FERROX, firma KEMIRA - KEMIPOL, prócz produktu, proponuje wg potrzeby klienta, zaawansowany sposób dozowania produktu, sterowany przez parametry:

- temperaturę ścieków
- przepływ (czas retencji ścieków)
- stężenie H₂S np. w komorze rozprężnej
- stężenie (BZT₅)

Kontrolowane są również

- stężenie siarkowodoru,
- stężenie rozpuszczonych siarczków,
- stężenie azotanów,
- potencjał oksydacyjno - redukcyjny.

ZASADA DZIAŁANIA FERROX

Początkowo ścieki płynące kolektorami o zawartości $O_2 > 0,1 \text{ g/m}^3$ zużywają tlen do biodegradacji łatwo rozkładalnych substancji organicznych



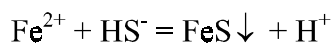
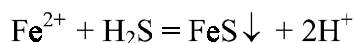
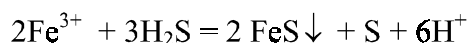
Po wyczerpaniu zapasu tlenu $O_2 < 0,1 \text{ g/m}^3$, bakterie do swojej aktywności życiowej korzystają z dostępnych w ściekach niewielkich ilości azotanów lub azotanów dostarczanych z zewnątrz z preparatem FERROX



Dawka azotanów zabezpieczająca przed H_2S wynosi $6 \text{ g } NO_3^- / 1 \text{ g } H_2S$. Po wyczerpaniu zapasu NO_3^- następuje szybko proces anaerobowy, w którym bakterie korzystając z obecności w ściekach dużych zasobów substancji organicznych, redukują dostępne siarczany do siarczków, uwalniając siarkowodór do atmosfery kolektora ścieków



Obecne w FERROX jony żelaza (III) dozowane do kolektora ścieków natychmiast reagują z tworzącym się siarkowodorem i rozpuszczonymi siarczkami.



Wytrącający się czarny, koloidalny, trudno rozpuszczalny osad siarczku żelaza(II), nie osadza się w kolektorze ściekowym i nie stwarza problemów w oczyszczaniu ścieków.

Stechiometrycznie do związania 1g H₂S potrzeba:

$$\text{Fe (III)} = 1,10 \text{ g Fe / g H}_2\text{S}$$

$$\text{Fe (II)} = 1,65 \text{ g Fe / g H}_2\text{S}$$

Nie bez znaczenia w koncepcji FERROX jest korzystanie z doświadczeń technologicznych pracowników KEMIRY w zastosowanych aplikacjach w wielu krajach Europy, w tym w Polsce.

STOSOWANIE FERROX W POLSCE

1. ograniczenie odorów z kanalizacji ściekowej: 8 aplikacji;
2. likwidacja korozji betonów kolektora ściekowego: 1 aplikacja;
3. ograniczenie odorów i wpływ na ograniczenie ilości siarkowych bakterii nitkowatych: 2 aplikacje;
4. ograniczenie odorów przy odwodnieniu osadu nadmiernego: 7 aplikacji;
5. ograniczenie odorów w części mechanicznej oczyszczania ścieków: 6 aplikacji.

Ponad 10 letnie doświadczenie w stosowaniu soli Fe(III) PIX-113, 112 itd. w bardzo wielu oczyszczalniach ścieków, w różnych technologiach: strącenie wstępne, bezpośrednie, symultaniczne, kondycjonowanie osadu i innych czynności, iż jony żelaza i koloidalne produkty strącania Fe(OH)₃ bardzo dobrze sprawdzają się w zmniejszaniu uciążliwości odorowej procesu oczyszczania ścieków.

Wystąpienie czarnego zabarwienia ścieku lub osadu w dowolnym etapie oczyszczania jest wskaźnikiem o zaistnieniu nie zawsze pożądanym procesów anaerobowych.

Materiały źródłowe:

1. Aleksandra Macioszczyk "Hydrogeochemia" (1987)
2. Jan Dojlido "Chemia wody" (1987)
3. Bengt Hansen "Siarkowódór" Kemira - Kemwater (1999)
4. Sónke Jungjohann "Odory - zrozumienie, zwalczanie, usuwanie" Kemira-Chemie GmbH (2003)
5. A. Nair; A. Prescott; J. Chambers "Chemical water and waste water treatment" (1998)
6. Materiały własne Kemipol Sp z o.o.