

*д.т.н. Дрозд Г.Я.,
к.т.н. Хвортова М.Ю.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина),
к.т.н. Пилипенко В.Н.
(ВНУ им. Владимира Даля, г. Луганск, Украина)*

МЕХАНИЗМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ СРЕДЫ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ В АГРЕССИВНУЮ ЭКСПЛУАТАЦИОННУЮ СРЕДУ

Рассмотрены вопросы биохимической коррозии железобетонных канализационных коллекторов. Приведены уравнения реакций образования агрессивных ингредиентов, имеющих место в атмосфере коллекторов, также проведена их термодинамическая оценка. Намечены пути защиты от биохимической коррозии.

Ключевые слова: канализационный коллектор, биологически активная среда, коррозия, термодинамика, сероводород, микроорганизмы.

Проблема и её связь с научными и практическими задачами.

В ДСТУ Б В.2.6 – 145:2010 «Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії. Загальні технічні вимоги (ГОСТ 31384:2008; NEQ)» введено поняття біологічно активна середина, ступінь агресивності котрою в залежності від умовий може змінюватися від середнь до сильно агресивної. Це обстоительство обявляє передбачувати захист труб від корозії. Некотрі пункти упомянутого ДСТУ виписані некоректно. Так табл. Б.7 предписує: «Концентрацію H_2S определяють по опыту експлуатації соружений или рассчитывают по составу сточных вод и конструктивным характеристикам коллектора». Данное указание может поставити в тупик любого проектировщика, так как нет разъяснений, как это сделать и почему именно сероводород является наиболее агрессивным ингредиентом биологически активной среды.

Анализ исследований и публикаций. Биологически активная среда – это в принципе эксплуатационная внутритрубная среда, состоящая из сточной воды + микроорганизмы различных физиологических групп + воздушная среда, содержащая газы биогенного происхождения – CO_2 , CH_4 , H_2S , NH_3 и др. Все три ком-

понента эксплуатационной среды ответственны как за формирование агрессивной газовой среды, так и за процесс коррозии. Коррозия под действием биологически активной среды имеет свою специфику – разрушается сводовая часть самотечных трубопроводов, поэтому коррозию называют газовой или газовой-биогеиной, подчеркивая причину образования газа [1]. Образование газов в коллекторах может происходить в следующих случаях:

в напорных трубопроводах, которые играют роль анаэробного биореактора;

в заиленных лотках самотечных трубопроводов, где создались анаэробные условия;

в результате сочетания первого и второго случаев.

Жизнедеятельность микроорганизмов различных физиологических групп в канализационных трубопроводах обуславливает микробиологические превращения загрязнений сточных вод. В лотковой зоне преобладают факультативно и облигатно анаэробные процессы. Так, белки и аминокислоты (сточные воды молочных, мясных производств, дрожжевых, пивзаводов) подвергаются гниению, сопровождающемуся выделением зловонных газов – сероводорода, меркаптана, метилмеркаптана, аммиака. Ещё более мощным источником

сероводорода в трубопроводах является другой микробиологический процесс – анаэробное восстановление сульфатов, а также сульфогрупп органических соединений сульфатредуцирующими бактериями. В результате жизнедеятельности гетеротрофных микроорганизмов образуются и другие виды биогенных газов (табл. 1).

Таблица 1 – Происхождение и состав газов в канализационных сетях (интерпретировано по [2])

Циклы элементов	Соединения	Концентрация	Микробиологические процессы, образующие газы
Углерод	CO_2 , об. %	0,1 – 3,5	Микробиологическая минерализация
	CO , мг/м ³	0 – 25	
	CH_4 , об. %	0,2 – 6,0	Метаногенез
Сера	H_2S , мг/м ³	0 – 500	Сульфатредукция
	SO_2 , мг/м ³	5 – 30	Химическое окисление H_2S
Азот	NH_3 , мг/м ³	0 – 5,0	Аммонификация
	NO_x , мг/м ³	0 – 5,0	Денитрификация

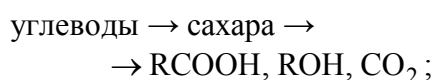
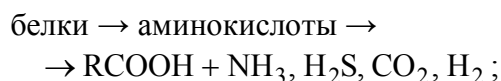
Цель исследования. Описать механизм преобразования биологически активной среды в агрессивную среду с выделением наиболее агрессивных компонентов.

Изложение материала и его результаты. Рассматриваемые биохимические процессы зависят от состава стока и газовой среды. Концентрация ингредиентов, участвующих в этих процессах, достигает в сточной воде: $SO_4^{2-} - 1 \times 10^{-3}$, $S^{2-} - 1,5 \times 10^{-5}$, $NH_4^+ - 4,6 \times 10^{-3}$ моль/л; жиров – 23, белков – 154, углеводов – 63 мг/л; парциальное давление в газовой среде: $CO_2 - 0,12$, $CH_4 - 1,5 \times 10^{-2}$, $NH_3 - 7,9 \times 10^{-5}$, $H_2S - 1,3 \times 10^{-3}$ атм [1-3].

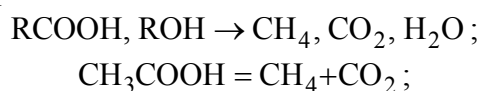
Исходя из состава стока и газовой среды, проанализируем химические реакции и схемы реакций, которые могут протекать в системах канализации, как при участии бактерий, так и без них. Наиболее существенные из них:

1) в анаэробных условиях стока:

гниение и брожение органических веществ:



метановое брожение жирных кислот и спиртов:

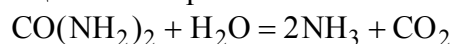


брожение:

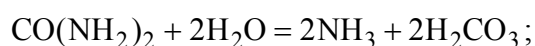


и т.п.;

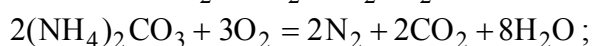
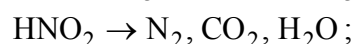
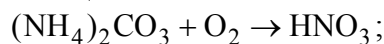
аммонификация мочевины аммонифицирующими бактериями:



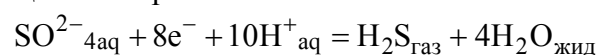
или



нитрификация аммонийных соединений (при наличии растворённого в стоке кислорода) и денитрификация азотной и азотистой кислот соответственно нитрифицирующими и денитрифицирующими бактериями по общей схеме:

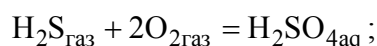


сульфатредукция сульфатредуцирующими бактериями:



2) в аэробных условиях на поверхностях выше уровня стока:

окисление сероводорода тионовыми бактериями:



химическое образование угольной кислоты:



Анализ приведенных реакций показывает, что коррозионную опасность среды систем канализации определяют следующие реакции, для которых приводятся рассчитанные для температуры 25°C и давления 1 атм по [4] значения свободной энергии реакции ΔG , константы равновесия K_p и уравнения равновесия:

а) окислительно-восстановительная реакция сульфатредукции:

$$\Delta G = -57,06 \text{ ккал / моль}, K_p = 6,8 \times 10^{41},$$

$$\lg P_{H_2S} - \lg [SO_4^{2-}] + 10pH - 135,1Eh - 41,8 = 0; \quad (1)$$

б) реакция окисления сероводорода до серной кислоты:

$$\Delta G = -169,26 \text{ ккал / моль}, K_p = 1,2 \times 10^{124},$$

$$\lg [H_2SO_4] - \lg P_{H_2S} - \lg P_{O_2} - 124,1 = 0; \quad (2)$$

в) реакция образования угольной кислоты из углекислого газа:

$$\Delta G = 1,94 \text{ ккал / моль}, K_p = 3,8 \times 10^{-2},$$

$$\lg [H_2CO_3] - \lg P_{CO_2} + 1,43 = 0, \quad (3)$$

где $[SO_4^{2-}]$, $[H_2SO_4]$, $[H_2CO_3]$ – термодинамические концентрации соответствующих ингредиентов, моль/л;

P_{H_2S} , P_{O_2} , P_{CO_2} – парциальные давления соответствующих газов, атм;

Eh – окислительно-восстановительный потенциал в данных условиях, В.

Количество сероводорода в воздухе – важный фактор биологической коррозии, зависящий не только от активности бактерий, но и от кислотности стоков. Так при $pH = 7$ лишь 50% сероводорода стоков переходит в газовую фазу, в случае кислых стоков ($pH = 6$) уже 90% сероводорода находится в газовой фазе [1]. Сероводород окисляется кислородом воздуха до серы, тиосульфата и полиитионатов. Эти продук-

ты оседают на поверхности бетона, становясь доступными в качестве источников питания для серных бактерий, многие из которых предпочитают использовать в качестве источников питания именно частично окисленные соединения серы [3]. Основные этапы превращений соединений серы при биокоррозии бетона представлены на рисунке 1.

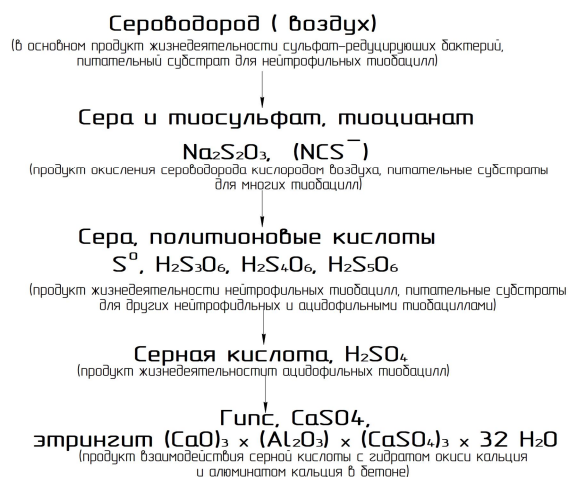
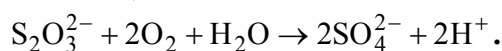
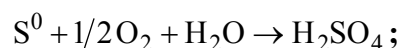
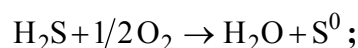


Рисунок 1 – Превращения соединений серы при биодеструкции бетона

Кислород воздушной атмосферы подвального пространства для биопленки микроорганизмов создает аэробные условия, где под действием серобактерий протекают микробиологические процессы преобразования сероводорода в серную кислоту:



Именно серная кислота, как продукт биогенно активной среды (продукт микробиологического окисления сероводорода), является агрессивным агентом в разрушении бетонных и железобетонных трубопроводов канализации. В таблице 2 приведены параметры агрессивности биогенно агрессивной среды. Введение данной таблицы в упомянутый в начале статьи ДСТУ сняло бы все вопросы проектировщиков.

Таблица 2 – Сопоставление агрессивности растворов серной кислоты и сероводородной газовой среды

Сернокислотная коррозия				Сероводородная коррозия	Степень агрессивности
Концентрация H ₂ SO ₄	рН раствора	Скорость коррозии бетона		Концентрация H ₂ S, мг/м ³ (газовая фаза)	
		мм/год	см, за 50 лет		
1Н*	0,16	40,0	200	500	Сильная
0,1Н	1	10,0	50	135	
0,01Н	2	2,5	12,5	35	
0,001Н	3	0,6	3,0	8	Средняя
0,0001Н	4	0,3	1,5	4	
0,00001Н	5	0,08	0,4	2	Слабая
0.00001Н	6	0,05	0,25	1	

Примечание: Н* - нормальность раствора серной кислоты

Как следует из таблицы, биологический фактор для канализационных трубопроводов эквивалентен действию на материал ограждающих конструкций сильных кислот.

Для снижения сильной степени агрессивности среды необходимо изменять конструкцию коллектора (минимизировать длину напорных участков), для средней степени агрессивности – использовать особо плотные бетоны.

Выводы.

1. Анализ равновесий рассмотренных реакций применительно к условиям систем канализации показал, что сульфатредукция в стоке будет протекать на участках с высокой концентрацией SO₄²⁻, низким парциальным давлением H₂S и тем активнее, чем ниже значение рН и выше значение окислительного потенциала Eh; равновесие между сероводородом и серной кислотой даже при незначительном парциальном давлении кислорода достигается при столь высоких значениях концентрации

серной кислоты в конденсатной влаге, что реакция окисления сероводорода термодинамически необратима; равновесие углекислого газа с угольной кислотой в конденсатной влаге установится при её концентрации порядка 10⁻² моль/л, из чего следует, что самым агрессивным компонентом эксплуатационной среды является сероводород.

2. В формировании агрессивной среды канализации можно выделить три основных этапа: биохимическое образование сероводорода (и углекислого газа) в стоке при наличии достаточных концентраций органических и серосодержащих веществ; их выделение из воды в газоздушную среду в местах резких изменений характера и скорости потока и растворение в конденсатной пленке влаги на поверхностях выше уровня стока; окисление сероводорода (и углекислого газа) до серной (и угольной) кислот, разрушающих бетон конструктивных элементов, расположенных выше

уровня стока, что подтверждается ранее проведенными исследованиями [1].

3. Для предотвращения биохимической коррозии элементов систем канализации могут быть использованы такие меры, как

разработка и применение конструктивных решений, специальных защитных мероприятий (вторичная защита бетона) и особо плотных бетонов с кислотостойкими заполнителями.

Библиографический список

1. Дрозд Г.Я. Коррозионное разрушение бетонных канализационных коллекторов / Г.Я. Дрозд // Водопостачання та водовідведення. – 2012. – №1. – С. 35-44.
2. Юрченко В.А. Образование экологически опасных газообразных соединений при транспортировании сточных вод канализационными сетями / В.А. Юрченко, А.Н. Коваленко // Коммунальное хозяйство городов. – 2007. – № 74. – С.68-73.
3. Дмитриева Е.Ю. Микроорганизмы – биодеструкторы подземных канализационных сооружений / Е.Ю. Дмитриева // Вода и экология. Проблемы и решения. – 2013. – №1. – С. 20-39.
4. Бабушкин В.И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В.И. Бабушкин. – Харьков: Высшая школа, 1989. – 168 с.

Рекомендовано к печати д.т.н., проф. Должиковым П.Н.

Статья поступила в редакцию 17.06.13.

д.т.н. Дрозд Г.Я., к.т.н. Хвортова М.Ю. (ДонДТУ, м. Алчевськ, Україна),
к.т.н. Пилипенко В.М. (ВНУ ім. Володимира. Даля, м. Луганськ, Україна)

МЕХАНІЗМ ПЕРЕТВОРЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНОГО СЕРЕДОВИЩА КАНАЛІЗАЦІЙНИХ КОЛЕКТОРІВ В АГРЕСИВНЕ ЕКСПЛУАТАЦІЙНЕ СЕРЕДОВИЩЕ

Розглянуті питання біохімічної корозії залізобетонних каналізаційних колекторів. Наведені рівняння реакцій утворення агресивних інгредієнтів, які мають місце в атмосфері колекторів та надана їх термодинамічна оцінка. Визначені шляхи захисту від біохімічної корозії.

Ключові слова: каналізаційний колектор, біологічно активне середовище, корозія, термодинаміка, сірководень, мікроорганізми.

Drozd G.Y., Khvortova M.Y. (DonSTU, Alchevsk, Ukraine),
Pilipenko V.N. (Volodymyr Dahl East-Ukrainian National University, Lugansk, Ukraine)

MECHANISM OF TRANSFORMATION BIOLOGICALLY LASANT SEWAGE COLLECTORS IN AGGRESSIVE OPERATING ENVIRONMENT

The questions of biochemical corrosion of reinforce - concrete sewage collectors are considered. Equalizations over are brought of reactions of formation of aggressive ingredients, taking place in the atmosphere of collectors and their thermodynamics estimation is conducted. The ways of protecting are set from biochemical corrosion.

Key words: sewage collector, biologically lasant, corrosion, thermodynamics, sulphuretted hydrogen, microorganisms.