



Научная статья  
2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)  
УДК 632.151

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.031

 EDN: IRADDC

## СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ И СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ

Алена Константиновна Горелкина<sup>1</sup>, Ирина Вадимовна Тимощук<sup>2</sup>,  
Евгений Николаевич Неверов<sup>3</sup>, Надежда Сергеевна Голубева<sup>4</sup>,  
Людмила Анатольевна Иванова<sup>5</sup>

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

<sup>1</sup> alengora@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3782-2521>

<sup>2</sup> irina\_190978@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-2812>

<sup>3</sup> neverov42@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-786X>

<sup>4</sup> golnadya@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8331>

<sup>5</sup> lyuda\_ivan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4103-8780>

**Аннотация.** В данной работе анализируется состав подземных и поверхностных вод на содержание сероводорода региона с повышенной антропогенной нагрузкой. Приводятся пути формирования  $H_2S$  в водных источниках как биогенного характера за счет процессов разложения и окисления органических веществ естественного происхождения и конвективный перенос в случае близкого межпластового расположения к водоносному горизонту месторождений сульфидных руд, в частности сульфида железа, так и техногенного – неудовлетворительный уровень очистки сточных вод горнодобывающей отрасли, инфильтрация с техногенно-преобразованных территорий. Описаны способы снижения минерализации в воде: физические, реагентные и биологические. Показана эффективность азрирования при определенных условиях среды как метода, применяемого для снижения уровня контаминации сероводородом. Приведен метод, эффективность которого не зависит от водородного показателя очищаемой воды.

**Ключевые слова:** подземные и поверхностные воды, минерализация, сероводород, извлечение.

**Благодарности:** Исследование выполнено в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения», утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.05.2022 г. № 1144-р, № соглашения 075-15–2022-1201 от 30.09.2022 г., при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

**Для цитирования:** Серосодержащие загрязнители и способы снижения их концентрации / А. К. Горелкина [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 4, С. 244–248. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.031. EDN: <https://elibrary.ru/IRADDC>.

## SULFUR-CONTAINING POLLUTANTS AND WAYS TO REDUCE THEIR CONCENTRATION

Alyona K. Gorelkina<sup>1</sup>, Irina V. Tymoshchuk<sup>2</sup>, Evgeny N. Neverov<sup>3</sup>,  
Nadezhda S. Golubeva<sup>4</sup>, Lyudmila A. Ivanova<sup>5</sup>

Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

© Горелкина А. К., Тимощук И. В., Неверов Е. Н., Голубева Н. С., Иванова Л. А., 2023

<sup>1</sup> alengora@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3782-2521>

<sup>2</sup> irina\_190978@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-2812>

<sup>3</sup> neverov42@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-786X>

<sup>4</sup> golnadya@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8331>

<sup>5</sup> lyuda\_ivan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4103-8780>

**Abstract.** *In this paper, the composition of underground and surface waters for the hydrogen sulfide content of a region with an increased anthropogenic load is analyzed. The ways of formation of H<sub>2</sub>S in water sources are given, both of a biogenic nature due to the processes of decomposition and oxidation of organic substances of natural origin and deposits of sulfide ores close to the aquifer and iron sulfide in priority, and of a technogenic nature – the discharge of wastewater from mining enterprises with unsatisfactory purification. Methods of reducing mineralization in water are described: physical, reagent and biological. The aeration method has been studied and proved to be effective in removing hydrogen sulfide from natural waters. The possibility of sorption extraction of hydrogen sulfide by granular activated carbons, both for natural and wastewater, has been investigated.*

**Keywords:** *underground and surface waters, mineralization, hydrogen sulfide, extraction.*

**Acknowledgements:** *The research was carried out within the framework of a comprehensive scientific and technical program of a full innovation cycle "Development and implementation of a complex of technologies in the fields of exploration and extraction of minerals, industrial safety, bioremediation, creation of new products of deep processing from coal raw materials with a consistent reduction of the environmental burden on the environment and risks to public life", approved by Government Decree Of the Russian Federation dated 05/11/2022 No.1144-r, Agreement No. 075-15-2022- 1201 dated 30.09.2022.*

**For citation:** Gorelkina, A. K., Tymoshchuk, I. V., Neverov, E. N., Golubeva, N. S. & Ivanova, L. A. (2023). Sulfur-containing pollutants and ways to reduce their concentration. *Polzunovskiy vestnik*, (4), 244-248. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.031. EDN: <https://elibrary.ru/IRADDC>.

## ВВЕДЕНИЕ

Ресурсориентированные регионы зачастую имеют глубокие техногенные изменения экосистем, что приводит к снижению биосферных функций различных объектов, в том числе водных. Антропогенное изменение гидросферы в Кемеровской области характерно как для поверхностных водоемов, так и для подземных водоносных горизонтов.

В Кемеровской области высока вероятность прогрессирующего снижения уровня воды в водоносных горизонтах, предпосылками является не только изымание для питьевого водоснабжения, но и значительный водоотлив в процессе разработки угольных месторождений. Также происходит влияние на состав подземных вод. Значительная часть подземной воды имеет фоновый состав, превышающий нормативные показатели по ряду минеральных веществ, при снижении объема грунтовых вод вероятно концентрирование минеральных веществ. По химическому составу воды характеризуются как углекислые и гидрокарбонатные натриевые, что определяет интерес специалистов бальнеологов в отношении разработки месторождений воды такого состава. Разработка месторождений и добыча минеральной воды в Кузбассе осуществляется более чем на 150 участках [1]. Ряд месторождений характеризуется специфическими сенсорными показателями. При-

*POLZUNOVSKIY VESTNIK № 4 2023*

сутствие сульфида водорода (одного из самых активных соединений, содержащих серу), определяет органолептику воды и при высоких концентрациях ограничивает использование для хозяйственно-питьевых нужд. Сульфид водорода не типичный загрязнитель природных вод, формируется в некоторой степени в процессе разложения и окисления органических веществ естественного происхождения, но в большей степени обусловлен техногенным фактором [2].

Высокая минерализация поверхностных водоемов характерна для участков со значительным антропогенным использованием.

Наличие сероводорода определяет не только проблему сенсорного характера, но и токсического, так как в высоких концентрациях сероводород ядовит. Для водного хозяйства сульфид водорода является серьезной проблемой еще и по той причине, что приводит к развитию серобактерий и вызывает коррозию.

К одному из факторов, определяющих сенсорность сероводорода в составе воды, относится значение pH. Сероводород в подземных водах менее ощутим при щелочных условиях, так как присутствует в форме HS<sup>-</sup>-иона. Поэтому при общем содержании сернистого водорода в концентрации свыше 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, он практически не ощущается при pH > 7. В слабокислой воде сернистый водород (H<sub>2</sub>S), ион HS<sup>-</sup> находятся в со-

отношении 1:1, при снижении рН преобладает сероводород ( $H_2S$ ).

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Прямое определение сероводорода и сульфидов в подземных водах может быть затруднено, но тем не менее ряд методов химического объемного анализа применим. Так, для определения содержания в работе использовали титриметрический метод, в основе которого лежит окислительно-восстановительная реакция, с преобразованием йода (РД 52.10.742-2010).

Забор объекта исследования в точках кон-

троля производили в соответствии с ГОСТ 31861-2012 «Общие требования к отбору проб».

Контрольные точки для отбора на реке Камышная отражены на топографическом плане (рисунок 1). Характеристика точек отбора проб: 1 – река Камышная ниже села Камышино (глубина водотока в районе забора не превышает 0,5 м, ширина 4–5 м), 2 – скважина на территории села Камышино вблизи реки Камышная, протекающей по территории населенного пункта (глубина скважины не зафиксирована, наблюдается в устье скважины белый и черный налет и четко выраженный запах сероводорода).

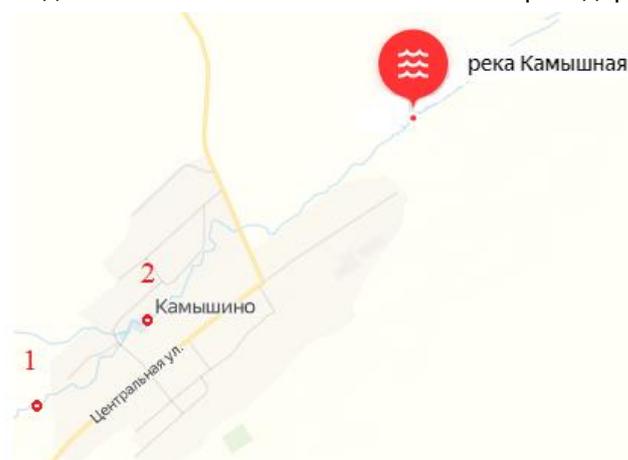


Рисунок 1 – Картирование точек забора проб для реки Камышная

Figure 1 – Mapping of sampling points for the Kamyshnaya River

Забор проб проводили в третьем квартале, при этом температурный показатель воды в исследуемых точках составил: точка 1–19 °С, точка 2–3 °С.

Река Тайда (г. Киселевск; 3,7 км от устья, выпуск № 1: 53° 58' 42,65" с.ш. 86° 38' 41,12" в.д.), река Ольжерас (Междуреченский гор. округ; 4 км от устья, выпуск № 1: 53°43'30" с.ш. 88°04'52" в.д.), река Бол. Тетенза (Мысковский городской округ; выпуск № 1: 53°44'00" с.ш. 87°46'49" в.д.).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для ориентировочной оценки соотношения форм сульфидов можно воспользоваться таблицами, в которых показана массовая доля сероводорода в общем содержании сероводорода и сульфидов при минерализации 1 г/дм<sup>3</sup> в зависимости от водородного показателя и температуры. Материалы таких справочников могут быть применены и в случае иного значения минерализации.

Сравнивая состав подземной воды (из скважины) и поверхностной (из реки) по сухому остатку (таблица 2), стоит отметить, что

минерализация воды в точке 2 выше на 55 % по сравнению с образцом, отобранным в точке 1, при этом высокая концентрация минеральных примесей в образце, отобранном из скважины, ожидаема и соответствует гидрогеологическим характеристикам исследуемой территории (<http://atlaspacket.vsegei.ru/>), т.е. минерализация подземных вод в районе забора проб на основании гидрогеологических данных для Кузбасса должна быть в интервале 0,5–1,0 г/дм<sup>3</sup>.

Таблица результатов анализа отражает данные исследования по серо-содержанию проб воды, которые свидетельствуют о нормативном содержании, в том числе сероводорода в поверхностном водоеме, при этом серо-содержание в виде сульфидных форм в пробе подземной воды значительно выше, что сенсорно ощутимо, но при этом по значению концентрации сероводорода вода не относится к категории минеральных (0,01–0,05 г/л)

Для оценки вклада сероводорода в общее содержание сульфидных соединений использовали водородный показатель, измеренный на месте отбора проб (приведен в табл. 1).

Таблица 1 – Результаты анализа минерального состава воды из подземных источников

Table 1 – Results of the analysis of the mineral composition of water from underground sources

Точка забора	Сухой остаток, г/дм <sup>3</sup>	Содержание сульфидных форм, мг/ дм <sup>3</sup>	pH
1	0,32	0,31±0,05	6
2	0,54	4,38±0,05	8

Значительное присутствие сероводорода объясняется специфическими геохимическими условиями восстановительного характера.

Исследования реки Камышная на предмет содержания соединений серы показали, что серосодержащие соединения не превышают допустимый уровень (Приказ Минсельхоз РФ от 13 декабря 2016 года № 552), но в настоящее время по результатам мониторинга отмечается тенденция к повышению содержания соединений серы в поверхностных водных источниках, в частности тех, которые подвержены антропогенному воздействию.

Проведенный мониторинг водных объектов, приемников сточных вод, показал по серосодержащим веществам превышение нормативов: река Тайда – сульфат-ионы 3,69 ПДК, река Ольжерас – 1,87 ПДК, Бол. Тетенза, левобережный приток р. Томь – 2 ПДК, Кондома – 2,92 ПДК, превышение характерно как для малых рек, так и для основных водных объектов региона.

Сточные воды предприятий угольной отрасли, коммунально-бытовые, сельскохозяйственные и животноводческие комплексы сбрасывают сточные воды с недостаточной степенью очистки, тем самым создавая и высокую степень минерализации поверхностных водных объектов.

Механическая обработка – это одна из обязательных стадий очистки сточных вод. Отстаивание в резервуарах зачастую приводит к биогенной сульфатредукции минеральной серы, присутствующей как в сточных водах, так и попадающей в процессе миграции неорганических соединений из фильтрующих пород, что характерно для шламоотстойников предприятий угледобывающей отрасли.

Процесс сульфатредукции активно происходит на дне отстойников или водных объектов в анаэробных условиях, где концентрация кислорода естественно снижена и сопровождается активным образованием сероводорода.

Проблему высокого содержания сульфидов и сероводорода необходимо решать как в составе сточных вод, так и при превышении ПДК<sub>рыбхоз</sub> в поверхностных водоемах. В составе сточных вод при низком содержании кислорода сероводород значительно снижает их качество. При наблюдении за состоянием накопительных резервуаров, формирующих карьерные сточные воды угледобывающих предприятий, было отмечено появле-

ние опалесценции сточной воды и стабильного серого оттенка, при этом контроль содержания сероводорода показал значение концентрации более 15 мг/дм<sup>3</sup>. Отмечается ухудшение процесса нитрификации (стадия биологической очистки), что обусловлено значительным снижением количества соединений азота. В иловой смеси при концентрации сероводорода выше 15 мг/дм<sup>3</sup> снижается общая численность микроорганизмов. Это объясняется тем, что сероводород весьма токсичное вещество.

Компенсация биогенной сульфатдеструкции в резервуарах-отстойниках возможна с использованием различных методов подавления активности анаэробных микроорганизмов [3]: инъекция кислорода или воздуха (для предотвращения создания анаэробных условий и окисления сульфидов до сульфатов) [4]; контроль водородного показателя; 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) [5, 6].

Для снижения содержания сероводорода в слабосероводородной минеральной воде из обследуемой скважины при содержании H<sub>2</sub>S до 5 мг/дм<sup>3</sup> в лабораторных условиях применен физический метод (аэрации). Продувка атмосферного воздуха через пробу воды показала (при условиях: t = 27°C время активного контакта 10 мин) сокращение содержания сероводорода на 80 %, при этом отмечен не только процесс выветривания сероводорода, но и его окисление кислородом воздуха (отмечено повышение водородного показателя с pH = 8 до pH = 8,5).

Изменение условий среды до значений водородного показателя pH = 5 (при сохранении режима аэрирования) приводит к полному удалению сероводорода. В этих условиях высокая концентрация H<sup>+</sup>-ионов подавляет диссоциацию сероводорода, поэтому его большая часть будет находиться в молекулярной форме, которая легко удаляется аэрированием.

Применимость аэрирования в случае снижения концентрации сероводорода в поверхностных водах эффективна в описанных выше условиях. При реализации метода аэрации возникает опасность загрязнения приземного слоя воздуха.

А при условии, что в сточных водах до 80 % восстановленных соединений серы представлено нелетучими формами, эффективность аэрирования сводится к минимуму, и в сточной воде будут по-прежнему оставаться высокие концентрации серосодержащих соединений [6].

Исследования методов, направленных на снижение содержания сероводорода в сточных водах, показало следующие результаты.

Группа биологических методов основана на дублировании одного из этапов биологического круговорота серы в природе, что определяет значительный экологический эффект.

Реагентные методы предполагают использование реактивов с целью перевода сероводорода в менее активные соединения. В качестве реактивов используется экологически чистый озон, который окисляет примеси, обесцвечивает, дезодорирует, обезвреживает сточные воды и насыщает их кислородом; перекись водорода; реагенты, содержащие марганец [4].

Одним из перспективных и экологически целесообразных методов может быть сорбционный метод [7, 8]. Эффективность данного метода апробирована на модельных растворах с применением в качестве сорбентов гранулированных активных углей марок АГ-3, СКД-515. Наиболее эффективным из исследуемых марок отмечен уголь марки СКД-515.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование образцов воды на предмет содержания соединений серы показало присутствие сероводорода в подземных источниках на уровне, характерном гидрогеологическим характеристикам исследуемой территории. Содержание сероводорода в поверхностных источниках при сравнении водных объектов четко определило антропогенное формирование контаминации поверхностных водоемов серосодержащими загрязнителями.

Исследование метода аэрации показало его эффективность, при этом применение в промышленных масштабах может сопровождаться превышением допустимых концентраций сероводорода в воздухе. Извлечение сорбционным методом с использованием гранулированных активных углей для подземных вод с последующим использованием

в питьевых целях является оптимальным, для очистки сточных вод в качестве сорбентов наиболее приемлемо использовать пористообразные активные угли.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов В.И. Ресурсы подземных вод Кузбасса // ГИАБ. 2006. № 7.
2. Герасименко М.Ю., Астахов П.В., Бадалов Н.Г., Персиянова-Дуброва А.Л., Львова Н.В., Крикорова С.А., Барашков Г.Н., Уянаева А.И., Мухина А.А., Тупицина Ю.Ю., Бабушкина Т.Н. Сероводородные ванны в лечебно-реабилитационных и профилактических программах. Клинические рекомендации // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация. 2018. № 2.
3. Михайленко В.В., Капустин А.Е. Оценка эффективности очистки сточных вод методом анаэробного сбраживания // ТАРП. 2016. № 3 (29). DOI : 10.15587/2312-8372.2016.71495.
4. Завершинский А.Н., Вигдорович В.И. Окислительно-восстановительный потенциал среды, содержащей культуру СРБ, как показатель ее активности // Вестник российских университетов. Математика. 2000. № 1.
5. Глазунов Л.А. Гидрофобизация минералов при флотации сульфидных руд // ГИАБ. 1999. № 8.
6. Вильсон Е.В. Исследования в области удаления восстановленных соединений серы из сточных вод // Вестник евразийской науки. 2013. № 3 (16).
7. 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 // Water Research, 2009, 43 (9), 2549–2557 p.
8. Арискина Ю.Ю., Митяева Л.А., Домашенко Ю.Е., Васильев С.М. Обоснование эффективности фильтровально-сорбционной загрузки при очистке подземных вод // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. 2019. № 4(36). С. 31–42. DOI : 10.31774/2222-1816-2019-4-31-42.

### Информация об авторах

А. К. Горелкина – д-р техн. наук, профессор кафедры техносферной безопасности, институт инженерных технологий, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

И. В. Тимощук – д-р техн. наук, профессор кафедры техносферной безопасности, институт инженерных технологий, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

Е. Н. Неверов – д-р техн. наук, заведующий кафедрой техносферной безопасности, институт инженерных технологий, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

Н. С. Голубева – канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности, институт инженерных технологий, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

Л. А. Иванова – канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности, институт инженерных технологий, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 26 марта 2023; одобрена после рецензирования 18 сентября 2023; принята к публикации 20 ноября 2023.*

*The article was received by the editorial board on 26 Mar 2023; approved after editing on 18 Sep 2023; accepted for publication on 20 Nov 2023.*