

סולפידיים: בעיות, פתרונות ושאלות

במאמר קצר זה נסביר את אופן ההיווצרות של סולפידיים בשפכים סניטריים, נסביר איך מתגברים על הבעיה ונתאר מקרה שבו בעיית סולפידיים כזו נפתרה בהצלחה. בנספח למאמר מועלות שתי שאלות: האם המעבדות מדווחות את תוצאות הבדיקה באופן תקין והאם "כללי שפכי המפעלים" מציבים בפני התעשייה דרישה ריאלית

גיא פורר*

אלקטרוניס, וסולפאטים אורגניים (רכיבי חלבון שעברו חימצון) ואנאורגניים - כמקבל אלקטרוניס.

בתנאים האנאירוביים שנוצרים בחלק הטבול, בהם נעדר חמצן זמין יותר כמו חמצן אלמנטרי (O_2) וניטראט (NO_3), הביופילם משתמש בחמצן שנמצא במולקולת הסולפאט (SO_4) תוך יצירת סולפיד. הסולפיד עובר בדיפוזיה מהביופילם אל הנוזלים שבצינור.

במקביל מתרחש בשפכים תהליך "הפור", של חימצון ביולוגי וכימי של סולפידיים תוך ירידה של ריכוזם בנוזל.

קצב הצטברות הסולפידיים בשפכים (ובמקביל, קצב ה"בריחה" של סולפידיים לפאזה הגזית) תלוי לפיכך בעיקר בשלושה מנגנונים עיקריים:

- ייצור סולפידיים תוך פירוק חומר אורגני, ופליטתם לזרם השפכים (= הגדלת ריכוז הסולפידיים בשפכים).
- שחרור מימן סולפיד לאוויר בגלל כימיה ותנאי זרימה (= הקטנת ריכוז הסולפידיים בשפכים).
- חימצון של הסולפיד בצנרת (= הקטנת ריכוז הסולפידיים בשפכים).

קיימים מספר "מודלים" מתמטיים לחישוב של כמות הסולפידיים, שצפויה להיווצר בתנאים נתונים של שפכים ומערכת ביוב.

בין הגורמים המשפיעים על החישוב: ערך ההגבה (pH) של השפכים, הטמפרטורה שלהם, תכולת חומרי המזון (בעיקר

מה הם סולפידיים?

"סולפידיים" הוא כינוי לשלוש צורות של אטום הגופרית (S), שנוצרות בקווי הולכת שפכים באופן טבעי בתנאים של חוסר חמצן, בנוכחות חומר אורגני סניטרי: מימן סולפיד (H_2S), ביסולפיד (HS^-), וסולפיד (S_2).



בשפכים, החלק היחסי של כל אחת מצורות הסולפיד תלוי בערך ההגבה (pH). בטווח ערכי ההגבה האופייני לשפכים עירוניים, $pH > 6.5 < 8.5$, צורות הגופרית השכיחות בתוך הנוזל (ואשר נמדדות בבדיקת המעבדה תחת ההגדרה הכוללת "סולפידיים") הן ביסולפיד (HS^-), וכן - בערכי הגבה נמוכים יותר - H_2S מומס¹. ערכי ה- S_2 בנוזל הם זניחים בתנאים אלה.

איך סולפידיים נוצרים?

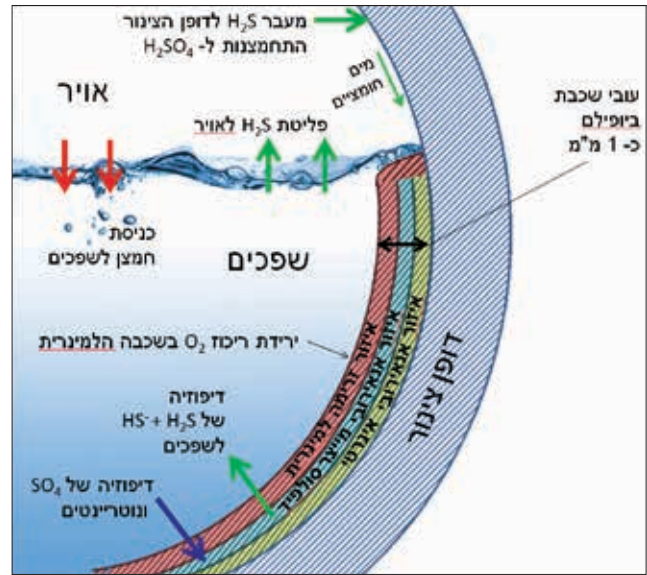
סולפידיים נוצרים כאשר הדפנות של מערכת הולכת השפכים (קווים גרביטציוניים, קווי סניקה, תחנות שאיבה ומפרידי שומן) מתכנסות בשכבת מיקרואורגניזמים² ("ביופילם"), בחלק הטבול של המערכת (כלומר בחלק שאינו חשוף ישירות לאוויר)³.

השפכים הסניטריים מכילים את שני הגורמים העיקריים ש"דרושים" ליצירת הסולפידיים: חומר אורגני - כתורם

¹ ככל שערכי ההגבה נמוכים יותר, יש יותר מעבר של H_2S מהמצב המומס (בתוך השפכים) למצב הגזי (באוויר שמעל השפכים)
² החלק הרלוונטי לענייננו של השכבה הזו מכיל חיידקים מחזרי-סולפאט (SRB), שמשתמשים בסולפאט להפקת אנרגיה. מוכרים כ-18 סוגים (genera) של חיידקים כאלה, וביניהם *Desulfobacter*, *Desulfovibrio*, ואחרים
³ ייצור סולפיד אנאירובי מתרחש במידה מסוימת גם בנוכחות חמצן (או של חומרים מכילי חמצן כמו ניטראט), בגלל החדירות הנמוכה-יחסית של חמצן וניטראט לתוך הביופילם



תמונה 2: צינור ביוב שעבר קורוזיה לאורך "תקרת" הצינור (מקור: www.osha.gov)



תמונה 1: תהליכי ייצור סולפידים בצינור ביוב (על פי 1991 US-EPA)

סולפידים נוצרים כאשר הדפנות של מערכת הולכת השפכים מתכסות בשכבת מיקרואורגניזמים (ביופילם) בחלק הטבול של המערכת, שאינו חשוף ישירות לאוויר

חל"מ) גורמים להתמוטטות, הפסקת נשימה, ומוות. הגז כבד יותר מהאוויר (פי 1.19) ולכן הוא נוטה להצטבר - ולהגיע לריכוזים קטלניים - במקומות נמוכים שבתוך מיכלים, שוחות ביוב וכדומה.

איך מונעים את נוכחות הסולפידים בשפכים?

הקטנת כמות הסולפידים בשפכים ניתנת להשגה בשתי גישות עיקריות: מניעה (עיכוב הפעילות הביולוגית של מחזרי-הסולפאט), וטיפול (סילוק של הסולפידים שכבר נוצרו).

מניעה ניתנת להשגה באמצעות (1) הגדלת פוטנציאל החימצון-חיזור (ORP) של מערכת הביוב (ע"י הוספת מקבל-אלקטרונים מועדף תרמודינמית כמו חמצן, ניטראט או ניטריט) - שתגרום ל"העדפה מתקנת" של חיידקים שאינם מחזרי-סולפאט, או (2) באמצעות קטל של שכבת הביופילם (באמצעות העלאת ערך ההגבה של מערכת הביוב, או הוספת ביוצידיים).

טיפול יכלול תקיפה של הסולפידים עצמם, בעיקר באמצעות (1) שיקוע כימי (ע"י הוספת מלחי ברזל), או (2) חימצון (הוספת מחמצנים כמו כלור, מי חמצן, נתרן היפוכלורית, אוויר, ואחרים). השיטה, הכימיקלים והיישום אינם "גנריים" והם צריכים להישקל בכל מקרה לגופו, תוך התחשבות בגודל מערכת הביוב, ברמת התחזוקה שלה, ברכיבים שלה (צנרת סניקה / גרביטציונית, קטרים, שיפועים ועוד), ובריכוזי הסולפיד המתפתחים בה.

חומר אורגני, חנקן וזרחן), זמן שהייה ההידראולי (זמן המגע של השפכים עם הצינור/המיכל המכיל אותם) ותכונות זרימה נוספות (מהירות זרימה, ערבול), נוכחותה ומצבה של שכבת ביופילם על פני קווי ההולכה (גודל, עובי, גיל), ופוטנציאל החימצון/חיזור (ORP) של השפכים. ככלל: קצב זרימה נמוך, קווים ארוכים, וטמפרטורה גבוהה - מעלים את ריכוז הסולפידים בשפכים.

למה גורמים הסולפידים?

היווצרות סולפידים במערכות הולכה סניטריות היא בעלת משמעות בעיקר בגלל החלק של הסולפידים שעוזב את השפכים, ועובר לפאזה הגזית בתור מימן סולפיד. פליטת מימן סולפיד לאוויר שבתוך מערכות הולכה גורמת לשלוש בעיות עיקריות:

קורוזיה של בטון ומתכת: כאשר H_2S מגיב עם מים שמתעבים על דפנות (ובעיקר תקרת) קווי הולכה, נוצרת חומצה גופרתית (H_2SO_4) אשר מאכלת קווים וציוד.

ריחות לא נעימים: סף הריח של החומר (הדומה לביצים קשות)⁴ הוא נמוך ביותר, ונמצא בטווח 0.008-0.1 חל"מ. סביב 0.25-0.30 חל"מ הריח קשה ביותר וגורם לכאבי ראש, סחרחורות ובחילות.

רעילות: חשיפה לריכוזים גבוהים של הגז (500-1,000 חל"מ) מביאה לאיבוד הכרה, וריכוזים גבוהים יותר (2,000-1,000

⁴ גם בביצים קשות מקור הריח הוא סולפידים, אשר נוצרים בזמן חימום מהחומצות האמיניות המכילות-גופרית מטיונין וציסטאין

דוגמה ליישום מוצלח

בשפכי מתקן בצפון הארץ, אשר משתרע על פני שטח גדול ומאוכלס במאות עובדים אבל אינו מייצר שפכים תעשייתיים, נמצאו באופן קבוע למדי ריכוזי סולפיידים של 3-4 מג"ל. בעקבות ביקורות וחיוכים מצד תאגיד המים והביוב המקומי, הנהלת המתקן החליטה לבצע בדיקה באמצעות יועץ חיצוני. הבדיקה אישרה כי השפכים במתקן הם סניטריים בלבד, ואינם כוללים כל מקור תעשייתי של סולפאט, סולפייד, חומר אורגני או מזהמים אחרים.

למרות שחישוב תיאורטי (לפי ניתוח מערכת הביוב) של כמויות הסולפייד שאמורות להיווצר במתקן תאמו את תוצאות הבדיקות בפועל (כלומר, המערכת צפויה ממילא "לייצר" סולפיידים משפכים סניטריים, בריכוזים שחורגים מהחוק), הנהלת החברה החליטה לטפל בבעיה במישור הטכני (ולא רק הרגולטורי), כדי "לצאת ממסלול התנגשות" עם הרשויות.

לאחר לימוד של מערכת הביוב הפנימית של המתקן, על תצורתה, רכיביה, ואופן התחזוקה שלה, הוחלט לבצע ניקוי יסודי של המערכת (ניקוי פיסט וכימי, בהתאמה לרכיבי המערכת השונים), ולהתחיל במינון מבוקר של חנקת סידן, $Ca(NO_3)_2$, כמקור לניטראטים ("מניעה").

חנקת הסידן נקנית ע"י המתקן בצורת פתיתים יבשים. היא מומסת במי ברז לפי יחס מיהול מוחשב, ומוזנת לקווים במינון של 1.9 גרם NO_3-N לגרם S. ההזנה - נכון לזמן כתיבת המאמר - נמשכת מזה כחודשיים (מחצית יוני, יולי, ומחצית אוגוסט 2015), וריכוז הסולפיידים ביציאת המתקן נבדק מדי שבוע על ידי מעבדה חיצונית מוסמכת.

ריכוז הסולפיידים בכל הבדיקות עד כה היה פחות מ-1 מג"ל.

נספח

האם המעבדות מדווחות את תוצאות הבדיקה באופן תקין?

בדיקת סולפיידים במעבדה נעשית באמצעות טיטרציה יודומטרית (חימצון של סולפייד ע"י יוד בתמיסה חומצית) לפי שיטה SM 4500 S2-F.

הבדיקה מדוייקת רק בריכוזים שמעל 1 מג"ל, ופגיעה להסטה כלפי מעלה (בנוכחות של חומרים מחזרים, הריכוז שמתקבל במעבדה גבוה מהריכוז האמיתי) וכלפי מטה (אם יש "ברירת"

סולפייד מהשפכים בצורת גז, הריכוז שמתקבל יהיה נמוך מהריכוז האמיתי).

לאור זאת, נראה שראוי ללוות את התוצאות של כל בדיקת סולפיידים בתוצאות בקרת איכות שהמעבדה ביצעה⁵.

ללא הצגת ניתוח איכות כזה, דיווח המעבדה מהווה קביעה של התוצאות, אבל הוא חסר אימות שלהן - בניגוד למושגי האיכות המקובלים כיום בתעשייה.

האם "כללי שפכי המפעלים" מציבים בפני התעשייה דרישה

ריאלית?

חישוב לפי המודל המקובל על המשרד להגנת הסביבה⁶ לחיזוי כמות הסולפיידים בביוב (US-EPA 1985) מראה, שמערכת הביוב של מפעל קטן "מייצג" תייצר, משפכים סניטריים בלבד וללא כל תוספת סולפייד, סולפאט או חומר אחר, 0.60 מג"ל סולפיידים בעונת מעבר, ו-1.16 מג"ל סולפיידים בקיץ. מפעל זהה שיימצא במקום מישורי (שיפועי זרימה קטנים יותר), ויהיה גם ישן יותר (קטרי צנרת קטנים יותר), יפיק בקיץ 1.78 מג"ל סולפיידים. תוספת חומר אורגני עד למותר לפי כללי שפכי מפעלים (400 מג"ל) תיתן באותו מפעל בקיץ 2.96 מג"ל - משפכים סניטריים בלבד.

לאור זאת נראה, כי הגבלת ריכוזי הסולפייד בשפכי מפעלים לריכוז של 1.0 מג"ל (כללי תאגידי מים וביוב (שפכי מפעלים המוזרמים למערכת הביוב), תשע"ד-2014 - "כללי שפכי מפעלים") מעמידה את התעשייה לכתחילה במצב לא-תקין כלפי החוק.

מקורות

1. Elmaleh, S., Delgado, S., Alvarez, M., Rodriguez-Gomez, L. E., & Aguiar, E. (1998). Forecasting of H2S build-up in a reclaimed wastewater pipe. *Water science and technology*, 38(10), 241-248.
2. Firer, D., Friedler, E., & Lahav, O. (2008). Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: comparison between theoretical and experimental results, and practical implications. *Science of the total environment*, 392(1), 145-156.

ככלל, קצב זרימה נמוך, קווים ארוכים וטמפרטורה גבוהה - מעלים את ריכוז הסולפיידים בשפכים

⁵ במסגרת הסמכתה ע"י הרשות הלאומית להסמכת מעבדות, מעבדה מוסמכת מבצעת בדיקות בקרת איכות מספיקות, עבור סולפיידים כמו עבור בדיקות אחרות. הדגש כאן הוא על הדיווח של התוצאות האלה עבור סולפיידים, לאור המשמעות החוקית של חריגה בריכוזים קטנים. הבדיקות הנדרשות עבור סולפיידים הן בדיקת Matrix Spike, ובדיקת ריכוז הריאגנט שבדוק את ריכוז ה"ספייק"

⁶ ר' <http://www.sviva.gov.il/subjectsEnv/Wastewater/IndustrialWastewater/PollutionComponents/Pages/SulfateSulfide.aspx>

⁷ צנרת גרביטציונית "6, 500 מ', 0.7% שיפוע, מוזנת מקו סניקה "4 שמשך המעבר דרכו 90 שניות, טמפ' אופפת 24 מ"צ, מילוי צינור 45%, צח"ב 240 מג"ל. ללא מפרידי שמן, ללא תחנות שאיבה

3. Fischer, L. J., Gracki, J. A., Long, D. T., Wolff, G. T., & Harrison, K. G. (2000). Health Effects of Low-Level Hydrogen Sulfide in Ambient Air. *Michigan Environmental Science Board*.
4. Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J., & Denney, R. C. (1989). Vogel's text book of quantitative inorganic analysis. *John Wiley and Sons Inc., New York NY*, 10158, 28.
5. Madigan, M. T., Martinko, J. M., Bender, K. S., Buckley, D. H., Stahl, D. A., & Brock, T. (2014). Biology of Microorganisms (14th Edition). *Benjamin Cummings, San Francisco, USA*.
6. Rice, E. W., & Bridgewater, L. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA*.
7. US Environmental Protection Agency (1991). Hydrogen sulphide corrosion in wastewater collection and treatment system. *Technical Report*, 430/09-91-010.
8. US Environmental Protection Agency (1985). Odor and corrosion control in sanitary sewerage systems and treatment plants. *Design Manual*, 625/1-85/018.
9. Yongsiri, C., Vollertsen, J., & Hvitved-Jacobsen, T. (2005). Influence of wastewater constituents on hydrogen sulfide emission in sewer networks. *Journal of Environmental Engineering*, 131(12), 1676-1683. 💧

הודעה!

חברת טכנו-מד מכשור לבקרה תעשייתית בע"מ
קיבלה את הנציגות המלאה והמורחבת של קבוצת החברות Auma Group
מעתה כל הפתרונות למפעילים חשמליים למגופים אצלנו בטכנו-מד



haselthofer
actuators

מפעילים חשמליים
למגופים קטנים



DREHMO
VALVE ACTUATORS

מפעילים חשמליים
למתקני מים ותחנות כוח

auma[®]
Solutions for a world in motion



מפעילים חשמליים
לכל סוגי המגופים

SIPOS
AKTORIK



מפעילים חשמליים
לברזי בקרה ובקרת
וויסות

GFC

תמסורת לשילוב עם
מגופים עד 650,000 Nm



רח' השקמה 19, ת.ד. 161, אזור 58009, טל. 03-5585550
www.technomadltd.co.il info@technomadltd.co.il