

УДК 504.064.36

Степова К.В., Сибірний А.В., М'якуш І.І., Юрим М.Ф. (Україна, Львів)

МОНІТОРИНГ ТА ЕКОЛОГІЧНА НЕБЕЗПЕКА ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ СІРКОВОДНЕМ

Сірководень належить до найпоширеніших забрудників, що надходять з промисловими викидами у атмосферне повітря. Проте він може мати не лише виробниче, але й природне походження. Так більша частина сірководню, наявного в атмосфері, утворилася в результаті природних процесів. Він є складовою частиною багатьох газових родовищ, присутній в районах сірчанних джерел та озер і є забрудни ком атмосферного повітря в геотермально активних районах. Сольові болота також є джерелами сульфідів. Глобальний викид сірководню від сольових боліт в атмосферу складає $8,3 \times 10^5$ тон на рік [1].

Як відомо, сірководень зустрічається у вулканічних газах, джерелах деяких мінеральних вод, родовищах нафти, а також в Чорному морі у глибинних шарах нижче 150 м [2]. В природі відбувається постійний процес утворення сірководню при розкладі білкових залишків. Зокрема, у повітрі каналізаційних мереж концентрація H_2S може досягати 2 – 16 % об. Найчастіше випадки отруєння сірководнем трапляються під час виконання сантехнічних робіт у каналізаційних колекторах та колодязях.

Людська діяльність є одним із чинників, що сприяє природному вивільненню сірководню у навколишнє повітря. Наприклад, деякі родовища природного газу містять до 42% сірководню. Переважна більшість нещасних випадків, в тому числі найбільш важких, трапляється через гостре отруєння сірководнем у тих місцях, де раптово виникає його висока концентрація: при витоках газу з трубопроводів або апаратів, внаслідок порушення герметичності, або викидах газів із гідрозатворів, в каналізації та тунелях, від пролітої води, насиченої сірководнем [3].

У промисловості сірководень може утворюватись в процесах, де елементарна сірка або сірковмісні сполуки взаємодіють з органічними сполуками при високих температурах. Ретельне очищення газів від сірководню є необхідним у виробництві синтетичного аміаку, синтетичних спиртів, при гідрогенізації жирів, у виробництві газів побутового і такого, що використовують у металургійній промисловості тощо. Проте за даними канадських дослідників [1] до 97% від загальної кількості сірководню антропогенного походження припадає на целюлозо-паперову промисловість.

Ситуація з інтенсивним забрудненням повітряного басейну України складалася в процесі становлення і розвитку промисловості протягом минулих десятиріч. При будівництві і експлуатації промислових об'єктів екологічному аспекту приділялася дуже незначна увага, незважаючи на те, що концентрація промисловості в Україні є досить високою.

Проблема забруднення атмосферного повітря, як і раніше, залишається однією з найбільш гострих. У той же час, деякі промислові підприємства не завжди приділяють достатньо уваги заходам для поліпшення становища. За даними Держкомстату України [4] та Міністерства охорони навколишнього природного середовища України [5] щороку в атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення потрапляє від 4,5 до 5 млн. тон забруднюючих речовин, з них більше 50 % складають сполуки сірки. Найбільший відсоток забруднення атмосферного повітря сірководнем від стаціонарних джерел припадає на Дніпропетровську, Донецьку, Запорізьку, Київську, Луганську та Харківську області. У кожній із цих областей викидається від 100 до 300 тон сірководню у рік. Деяко менше сірководню утворюється у Вінницькій, Житомирській, Закарпатській, Львівській, Одеській, Рівненській, Херсонській, Хмельницькій та Чернігівській областях.

Основними забруднювачами повітря сірководнем на території України є коксохімічні, металургійні та целюлозо-паперові підприємства (Рис. 1) [5].

На коксохімічних заводах сірководень утворюється при коксуванні вугільної шихти в результаті високотемпературних перетворень сірчистих сполук та їх взаємодії з іншими продуктами пірогенного розкладу вугілля. Приблизно до 30 – 40% сірки, що міститься у вугіллі переходить у газову фазу, головним чином у вигляді сірководню. Він складає близько 95% всіх сірчистих сполук, що містяться у коксовому газі. З них тільки 40% використовують для отримання елементарної сірки та сірчаної кислоти. Решта виділяється з прямого коксового газу при обробці його у цеху вловлювання та втрачається із зворотним газом [6-8].

Вловлювання сірководню є завершальним процесом вилучення з коксового газу хімічних продуктів коксування та підготовки його до подальшого використання. Необхідність процесу очищення газу від сірководню викликана не тільки прагненням зменшити кількість шкідливих викидів в атмосферу, але й бажанням максимально використати цінні хімічні продукти коксування, що містяться у коксовому газі, а також необхідністю очищення зворотного газу від сірководню, оскільки наявність H_2S у зворотному газі перешкоджає його кваліфікованому використанню у металургійних процесах: сірководень у контакті із розплавленим або нагрітим до високої температури металом погіршує його механічні властивості [6]. Разом з цим спалювання коксового газу з високим вмістом сірководню призводить до утворення сірчистого ангідриду, який забруднює навколишнє середовище та викликає інтенсивну корозію металу.



Рисунок 1 – Карта розміщення основних підприємств-забрудників атмосфери сірководнем

Високий вміст сірководню у газових викидах підприємств чорної металургії та коксохімії є наслідком неповного використання доменного, коксового та конвертерних газів.

На більшості коксохімічних підприємств технічний рівень агрегатів знаходиться в незадовільному стані. Коксові батареї при строках експлуатації 20 років знаходяться в роботі по 30-40 років. Наприклад, на Донецькому коксохімічному заводі ступень зносу усіх коксових батарей становить 30-50 %; на Єнакіївському коксохімічному заводі батареї експлуатуються більше 30 років; на Маріупольському коксохімічному заводі тільки 4 батареї нові, а інші експлуатуються 40-45 років; на Ясинівському заводі з 4-х діючих батарей - три нові, а КБ №3 має ступень зносу до 90% [9].

На жодному з КХЗ немає глибокої очистки коксового газу від сірководню, в той час, як викиди сірчаного ангідриду дуже значні, і є тенденція до їх збільшення. На ВАТ "Макіївський КХЗ" і ВАТ "Єнакіївський КХЗ" відділення сіркоочищення коксового газу через поганий технічний стан виведено з експлуатації. На ЗАТ "Макіївкокс" та ВАТ "ММК "Азовсталь" ще не розроблено проектів з реконструкції цехів сіркоочищення коксового газу.

Згідно з "Програмою перспективного розвитку підприємств металургійного комплексу Донецької області до 2010 року" планується збільшення обсягів виробництва коксохімічної продукції, що в свою чергу призведе до збільшення викидів забруднюючих речовин. Аналіз показників питомих викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря від коксохімічних підприємств показав, що найбільші питомі викиди має ЗАТ "ЄКХП". А саме – 0,011 т викидів/т коксу, що майже у три рази більше, ніж у ЗАТ "Донецьккокс" та ВАТ "ММК "Азовсталь". Таке становище на ЗАТ "ЄКХП" пояснюється відсутністю: гідроінжекції на коксових батареях, установки безпилової видачі коксу, цеху сіркоочистки коксового газу, біохімустановки, закритого циклу охолодження коксового газу [9].

Проблема очищення викидів металургійних виробництв та підприємств паливно-енергетичного комплексу від сполук сірки набуває все більшої актуальності. Найбільш важливими заходами, виконання яких забезпечить значне зниження викидів в атмосферне повітря металургійними підприємствами, є виведення з експлуатації морально та фізично застарілих технологічних агрегатів. Проте застосування багатоступеневих систем газоочищення вимагає значних коштів, тому для досягнення необхідної ефективності систем очищення потрібне

впровадження нових високоефективних сорбційних матеріалів, які б легко регенерувалися і мали невисоку вартість.

Папір в Україні почали виробляти дуже давно, більш як 400 років тому. В даний час найбільшими підприємствами галузі є целюлозо-паперовий завод у м. Жидачеві Львівської області і картонно-паперовий комбінат у м. Обухові Київської області. На картонно-паперовій фабриці в м. Понінці Хмельницької області виробляють учнівські зошити.

Великі підприємства целюлозо-паперової промисловості є в Києві (картонно-паперовий комбінат), Рахові (картонна фабрика), Херсоні (целюлозний завод), Ізмаїлі (целюлозо-картонний завод), Корюківці Чернігівської області (фабрика технічних паперів), Малині Житомирської області (паперова фабрика) (див. рис. 1).

За впливом на довкілля целюлозо-паперові виробництва залишаються одними із найбільш проблемних та екологічно небезпечних для природного середовища за кількістю токсичних викидів в атмосферу та стоків у воду. За статистичними даними валовий викид забруднюючих речовин в атмосферне повітря в Жидачівському районі від діяльності підприємств у 2005 році становив 1,4 тис. тонн. Головним забруднювачем атмосферного повітря в районі є ВАТ "Жидачівський ЦПК", викиди якого становлять 71,4% від загальних обсягів викидів стаціонарними джерелами [10, 11]. Згідно з [12] частка оснащення джерел викидів газоочисними установками на ВАТ "Жидачівський ЦПК" становить лише 8,4. У травні 2007 року Інспектори Державної екологічної інспекції в Львівській області провели перевірку дотримання вимог природоохоронного законодавства на ВАТ "Жидачівський целюлозо-паперовий комбінат" і за результатами лабораторних вимірів викидів в атмосферне повітря стаціонарними джерелами виявили перевищення встановлених для сірководню нормативів [11].

Сірководень є одним з основних забрудників, що викидаються в атмосферу у сульфат-целюлозному виробництві. Він присутній у:

- відхідних газах варочно-промивного цеху при періодичному методі варки з терпентинною здувкою, де сірководень видаляється разом з парою;
- парогазовій суміші випарного цеху, де сірководень є основним компонентом (його поява обумовлюється зміною рН при упарюванні та впливом температури і розрідження, що призводить до розкладу сульфідів натрію і виділення H_2S у паровий простір);
- димових газах содорегенераційного цеху у місцях контакту чорного щолоку з газами в топці або у газоконтактному випарнику;
- парогасах від процесу розчинення плаву, що утворюються при контакті щолоку з плавом, видаляються через витяжні труби та викидаються в атмосферу (у зеленому щолоку міститься значна кількість сульфідів, що і обумовлює вміст сірководню у газовій фазі);
- димових газах печей регенерації вапняку при обпалі каустизаційного шламу та природного вапняку [13].

За даними Головного управління статистики у Львівській області [14] загальні викиди сірководню від усіх джерел забруднення мають тенденцію до зменшення, але, як видно з табл. 1, це обумовлюється не впровадженням природоохоронних технологій, а значним скороченням викидів у Яворівському районі, що у свою чергу пов'язано із закриттям сірчаного кар'єру та перетворенням його на рекреаційну зону. Проте майже 85% від загального викиду сірководню по області припадає на Жидачівський район, де знаходиться один з найбільших целюлозо-паперових комбінатів в Україні.

Особливістю таких промислових підприємств є застарілі обладнання та технологічний процес. У зв'язку з цим галузь відрізняється великою відходністю, недостатністю засобів очищення та нейтралізації токсичних викидів та стоків, застосуванням на виробництві небезпечних хімічних речовин, наявністю цехів, що створюють негативний вплив як на персонал, так і на навколишнє середовище.

Незважаючи на високу ефективність видалення із заводських газів сірководню та широкий спектр методів очищення, їх застосуванню не завжди надається достатньо уваги. Установки сіркоочищення мають недостатню потужність або знаходяться у стані будівництва. На ряді заводів вони не включені в технологічну схему заводу. Це призводить до забруднення атмосфери як сірководнем, так і сірчистим ангідридом, перевитрати реагентів, корозії обладнання, комунікацій, зв'язаних з переробкою, транспортуванням та спалюванням неочищених газів.

Проблема забруднення атмосферного повітря України шкідливими газами, зокрема сірководнем, пов'язана із недбалістю відношенням промислових підприємств до природоохоронних

заходів. Найважливішими з них є заміна морально та фізично застарілих технологічних агрегатів на нові більш ефективні. Проте впровадження багатоступневих систем газоочищення вимагає значних коштів, тому виникає необхідність у розробці нових недорогих сорбційних матеріалів, які б піддавалися регенерації із найменшими витратами реагентів та енергоресурсів.

Таблиця 1

**Обсяги викидів сірководню в атмосферу від всіх джерел забруднення у Львівській області
2005-2007 рр**

	Кількість підприємств, які мали викиди	Обсяги викидів, т		
		2005	2006	2007
Львівська область	14	49,219	30,458	29,878
м. Львів	2	0,111	0,116	0,172
м. Дрогобич	2	0,730	0,518	0,480
м. Стрий	2	0,354	0,333	0,398
Бродівський р-н	1	0	0,057	0,076
Городоцький	1	0,057	0,051	0,053
Жидачівський	1	27,08	25,554	26,247
Кам'янка-бузький	1	0,001	0,001	0,001
Мостиський	1	0,005	0,005	0,052
Сколівський	1	2,374	2,486	2,318
Стрийський	1	0,009	0,002	0,001
Яворівський	1	18,498	1,335	0,080

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Monitoring hydrogen sulphide and total reduced sulphur in atmospheric releases and ambient air: Technical Guidance Note M13 [Електронний ресурс] / Commissioning Organisation Environment Agency. – 2001. Режим доступу:
2. <http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/GEHO1105BJXV-e-e.pdf>.
3. Берберова Н.Т. Неизвестные свойства сероводорода / Н.Т. Берберова // Соросовский образовательный журнал. - 2001. - Т.7, №9. - С. 38-42.
4. Смуров В.С. Производство сероуглерода / В.С.Смуров. - Ленинград: Химия, 1966 - 272 с.
5. Статистична інформація: навколишнє середовище [Електронний ресурс] / Державний комітет статистики України (Офіційний веб-сайт). - Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua/>.
6. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2004 році [Електронний ресурс] / Міністерство навколишнього природного середовища України. - 2005. - Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/documents/nd2004.pdf>.
7. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования / М.С. Литвиненко. - Киев: Техника, 1974. - 218 с.
8. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. - М., Металлургия, 1982. - 358 с.
9. Химические вещества из угля: [пер. с нем.; под ред. И.В. Калечица]. - М., Химия, 1980. - 616 с.
10. Звіт про стан навколишнього середовища Донецької області в 2006 році [Електронний ресурс] / Держуправління охорони навколишнього середовища в Донецькій області. - 2007. - Режим доступу: http://www.menr.gov.ua/documents/Don_reg_dop_06.doc.
11. Забруднення атмосферного повітря [Електронний ресурс] / Державне управління охорони навколишнього середовища в Львівській області // Бюлетень «Екологія Львівщини-2006» -2007.- Режим доступу: http://www.ekology.lviv.ua/file/eko_lviv_2006/Book/3.html.
12. Стан дотримання природоохоронного законодавства в Жидачівському районі за 2005 рік [Електронний ресурс] / Проект "Зелений кіт" ; Ю. Яшин. - 15.05.2006. - Режим доступу до статті: <http://www.greenkit.net/Members/Environment/Eco1/view?searchterm=повітря>.
13. Регіональна доповідь про стан навколишнього середовища по Львівській області у 2006 році [Електронний ресурс] / Держуправління охорони навколишнього середовища у Львівській області. - 2007. - Режим доступу: http://www.menr.gov.ua/documents/Lviv_reg_dop_06.doc.
14. Фляте Д.М. Технология бумаги / Д.М. Фляте. - М.: Лесн. пром-сть, 1988. - 440 с.

15. Викиди шкідливих речовин в атмосферне повітря у Львівській області у 2006-2007 роках: звіт / Державний комітет статистики України, Головне управління статистики у Львівській області. - Львів, 2007. - 78 с.