

УДК 504.064:628.2

**В.О. ЮРЧЕНКО, О.В. БРИГАДА, О.С. ЛЕБЕДЄВА**

## **ВИЗНАЧЕННЯ СЕРЕДНЬОРІЧНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ СІРКОВОДНЮ В КАНАЛІЗАЦІЙНИХ ТРУБОПРОВОДАХ ТА В ГАЗОПОДІБНИХ ВИКИДАХ З НИХ В АТМОСФЕРНЕ ПОВІТРЯ**

***Анотація.** Експлуатація каналізаційних мереж створює екологічну проблему, обумовлену утворенням токсичних газоподібних сполук (серед яких найнебезпечнішим є сірководень), які через шахти і колодязі забруднюють атмосферне повітря міських регіонів. Концентрація сірководню у викидах навіть протягом доби варіює в дуже широкому діапазоні. На підставі даних експериментальних досліджень розроблено метод визначення середньорічної концентрації сірководню в атмосфері каналізаційних мереж та у викидах з них в атмосферне повітря населених місць.*

***Ключові слова:** каналізаційні мережі, екологічна безпека, сірководень, захист атмосферного повітря, корозиметр бетону, середньорічна концентрація сірководню.*

### **Вступ**

Каналізація є системою житлово-комунального господарства, яка забезпечує екологічну безпеку (ЕБ) технічного та господарсько-питного водокористування міста. Проте, споруди водовідведення є великомасштабними технічними об'єктами, які чинять інтенсивне техногенне навантаження на навколишнє природне середовище, нерідко стаючи джерелом значущої екологічної небезпеки для міських регіонів. Навіть при роботі каналізаційних мереж (КМ) в безаварійному режимі, їх експлуатація створює екологічну проблему, обумовлену утворенням токсичних газоподібних сполук (сірководню, меркаптану, діоксиду сірки, оксиду й діоксиду вуглецю, метану та ін.), які через шахти і колодязі забруднюють атмосферне повітря міських регіонів [1, 2]. Особливу екологічну небезпеку за кратністю перевищення гранично-допустимих концентрацій (ГДК) в газоподібних викидах з КМ створює сірководень (речовина 2-го класу небезпеки). Він до того ж ініціює розвиток на склепіневій частині бетонних трубопроводів біогенної сірчаноокислої корозії, яка кардинально зменшує експлуатаційну довговічність цих об'єктів. Служби експлуатації КМ потребують не тільки заходів, мінімізуючих утворення сірководню в стічних водах, які транспортуються мережами, а й ефективної системи моніторингу, прогнозу та кількісної оцінки викидів сірководню в атмосферу для отримання оперативної інформації про дійсний та прогнозований стан екологічної безпеки окремих ділянок КМ [2, 3].

### **Мета досліджень**

Розробка методу розрахункового визначення середньорічної концентрації сірководню в КМ та у викидах з каналізаційних шахт в атмосферне повітря.

## Аналіз сучасного стану проблеми

КМ та споруди очистки стічних вод є джерелами викидів ряду екологічно небезпечних, токсичних та маючих неприємних запах сполук – сірководню, меркаптану, метилмеркаптану, оксидів азоту, аміаку та ін. Причому маса сірководню, який надходить з КМ в міську атмосферу за рік, досягає 2,9–19,0 т, що можна порівняти з викидами промислових підприємств [1, 2]. Загазовані мережі часто є причиною нещасних випадків (отруєння сірководнем) обслуговуючого персоналу, а численні випадки біогенної сірчаноокислотної корозії колекторів каналізації, яку ініціює накопичений в підсклепіневому просторі сірководень, в короткі терміни (4–10 років) здатні зруйнувати сотні тонн залізобетонних конструкцій. Основними джерелами екологічно небезпечних газоподібних викидів в атмосферу міських регіонів із самопливної каналізації (через нещільність в кришках люків та камер, вентиляційні камери і т.д.) є ділянки мережі, що працюють з великим наповненням, з низькими швидкостями течії води, ділянки розвантаження напірних колекторів та ділянки перед та після дюкерних переходів [2–5].

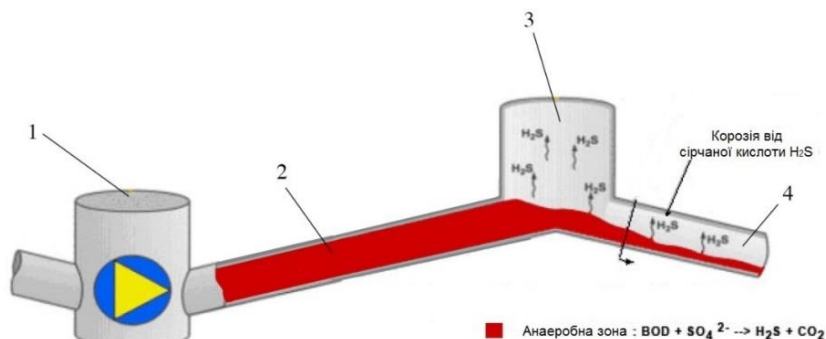
Газоподібні викиди з КМ, які потрапляють в міську атмосферу, створюють екологічну напруженість в прилеглих міських регіонах та загрозу здоров'ю населення, оскільки концентрація в них ряду сірковмісних сполук сірководню, діоксиду сірки, меркаптану, диметилсульфіду (ДМС) перевищує ГДК середньодобове (ГДК<sub>с.д.</sub>) та ГДК робочої зони (ГДК<sub>р.з.</sub>) (табл. 1). Крім високих абсолютних значень концентрацій цих сполук в газоподібних викидах, велику небезпеку становить синергічний ефект їх впливу, пов'язаний з присутністю у викидах діоксиду сірки [2, 3, 5, 6].

Таблиця 1 – Хімічний склад атмосфери КМ у м. Харкові [5]

Сполука	Концентрація	Кратність перевищення ГДК <sub>р.з.</sub>
CO, мг/м <sup>3</sup>	0–25	1,4
CO <sub>2</sub> , об. %	0,1–3,5	–
CH <sub>4</sub> , об. %	0,2–6,0	0
H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>	0–300	30
SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	5–10	0,5–1,5
NH <sub>3</sub> , мг/м <sup>3</sup>	0–5,0	0–0,4

Як видно, найбільші перевищення ГДК<sub>р.з.</sub> в атмосфері КМ м. Харкова спостерігаються за концентрацією сірководню. Ця сполука утворюється в стічних водах, що транспортуються каналізаційними мережами, внаслідок мікробіологічної сульфатредукції – відновлення сульфатів протонами органічних сполук, потім елюює в газо-повітряне середовище підсклепіневого простору трубопроводів, а з нього – в міську атмосферу (рис. 1) [2, 6–8]. Інтенсивність дегазації сірководню з стоків в підсклепіневий простір трубопроводу в залежності від його вмісту у воді знаходиться в межах 1,12–8,27 мг/м<sup>3</sup>·с [2].

Інтенсивність викиду сірководню з КМ непостійна і залежить від пори року. У зимовий період, поряд із загальним зниженням емісії відбувається збільшення частки викиду сірководню на об'єктах водовідведення [7, 8].



1 – КНС, 2 – ділянка напірного каналізаційного трубопроводу, 3 – каналізаційна шахта, 4 – ділянка самопливного каналізаційного трубопроводу

Рис. 1 – Процес сульфатредукції та виділення сірководню в каналізаційному трубопроводі [6]

Розсіювання викидів від деяких споруд каналізації вимагає великих (100–500 м) санітарно-захисних зон (СЗЗ). В сучасних умовах, коли площі для розвитку всередині меж великих міст вичерпуються, проблема екологічної небезпеки та запахів від очисних споруд, а також інших об'єктів каналізації (КНС, шахти та колодязі КМ) набуває містобудівного значення. Першим кроком для вирішення проблеми викидів забруднюючих речовин з КМ є застосування адсорбційних, біологічних, електрохімічних та фотохімічних методів очищення газоподібних викидів [8–10].

### Об'єкти та методи досліджень

Експериментальні дослідження проводили на ділянках каналізаційних мереж м. Харкова. Вимірювання концентрації сірководню в атмосфері підсклепіненого простору проводили за допомогою трьох газоаналізаторів: УГ-2, «Дозор», шахтний інтерферометр ШИ-11. Корозійні процеси в залізобетонних трубопроводах водовідведення досліджували в натурних умовах за допомогою корозиметра бетону – розробленого для оперативного неруйнуючого контролю стану залізобетонних споруд водовідведення [6, 8]. Пристрій дозволяє оперативно вимірювати рН конденсатної вологи на бетоні як у лабораторних умовах, так і на діючих об'єктах водовідведення і за допомогою розроблених програм розраховувати швидкість корозії бетонних споруд. Він може також використовуватись для оперативної кількісної оцінки кислотної агресивності експлуатаційних середовищ, що діють на залізобетонні споруди різного призначення. Корозиметр бетону сертифіковано в Національному науковому центрі «Інститут метрології» (м. Харків), свідоцтво № 5682.

### Результати та обговорення

Як свідчать дані спостережень, на різних ділянках каналізаційної мережі, концентрація сірководню в атмосфері підсклепіненого простору

трубопроводів значно змінюється не тільки протягом року (рис. 2), але і протягом сезону (кварталу) – весни, і навіть протягом доби, причому вельми кардинально (рис. 3).

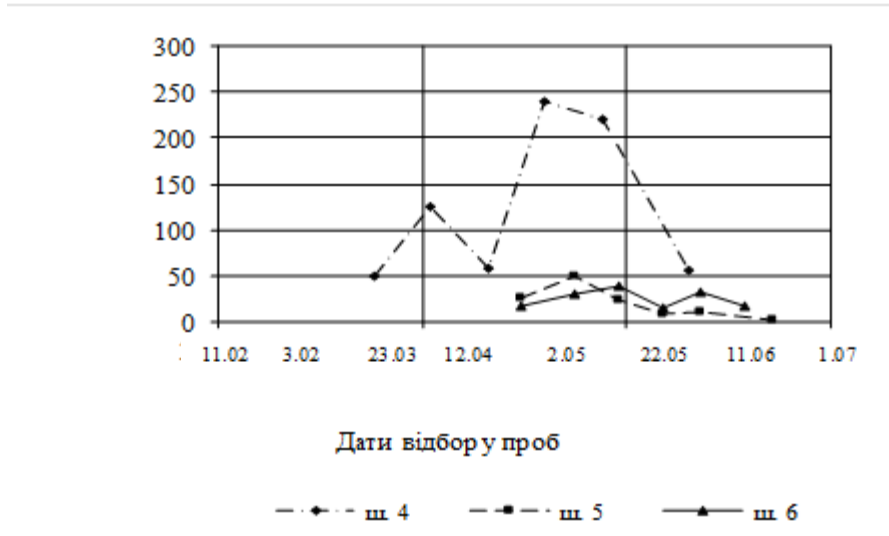


Рис. 2 – Динаміка концентрації сірководню в атмосфері підсклепіневого простору на ділянці колектору

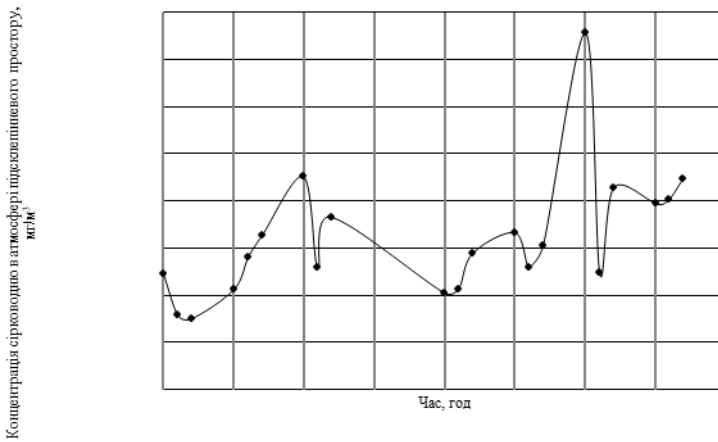


Рис. 3 – Добові зміни концентрації сірководню в атмосфері підсклепіневого простору колектору

Як видно, в атмосфері підсклепіневого простору шахти за період з березня по червень концентрація сірководню змінювалася від 47 до 240 мг/м<sup>3</sup>, тобто більш ніж на 400%. Протягом доби концентрація сірководню в атмосфері підсклепіневого простору колектору змінювалася від 7,9 до 37,8 мг/м<sup>3</sup>, тобто практично на 400%. Можна спрогнозувати, що й концентрація сірководню у викидах з КМ також варіює в широкому діапазоні протягом навіть доби.

Таким чином, поодинокі вимірювання концентрації сірководню в атмосфері трубопроводів водовідведення не відображають реальної ситуації накопичення сірководню на окремих ділянках, а отже, і концентрації сірководню в газоподібних викидах з КМ.

Пропонований метод розрахунку очікуваної концентрації  $H_2S$  ( $C_{A H_2S}$ ) в атмосфері підсклепіневого простору залізобетонних каналізаційних трубопроводів, осередненої за великий проміжок часу (рік), базується на наступних положеннях:

- виміри, проведені за допомогою корозиметра бетону на бетоні, який уражений біогенною сірчано-кислотою корозією, дозволяють визначити швидкість корозії ( $V_{кор.}$ ) й об'єм прокородованого бетону ( $V_{прокор.}$ );
- маса прокородованого бетону пропорційна масі цементу ( $m_{ц}$ ), а в ньому масі цементних гідратів ( $m_{CaO}$ ), що прореагували з сірчаною кислотою, яка впливала на бетон протягом визначеного часу;
- весь сірководень ( $m_{H_2S}$ ), що перейшов з атмосфери підсклепіневого простору в плівкову вологу на склепінні, окислюється у сірчану кислоту (частина якої реагує з цементними гідратами і дифундує в товщу бетону  $m_{H_2S \text{ диф.}}$ , а інша частина стікає склепінням в лоткову частину трубопроводу);
- потік сірководню на склепіння ( $Q_{H_2S}$ ) пропорційний його концентрації в атмосфері підсклепіневого простору.

Алгоритм розрахунку очікуваної концентрації сірководню в атмосфері підсклепіневого простору залізобетонних каналізаційних трубопроводів, осередненої за великий проміжок часу, у вигляді схеми наведено на рис. 4.

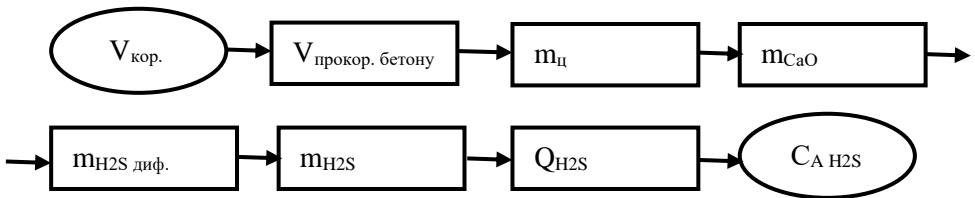


Рис. 4 – Алгоритм розрахунку очікуваної концентрації сірководню в атмосфері підсклепіневого простору

Очікувану середньорічну концентрацію сірководню в атмосфері підсклепіневого простору залізобетонних каналізаційних трубопроводів визначали за наступною підсумковою формулою:

$$C_{A H_2S} = \frac{V_{кор.} \cdot S_{підск.пр.} \cdot M_{H_2S} m_{ц \text{ шт}}}{M_{CaO} W_A \cdot \beta} \cdot \frac{p \cdot a \cdot b}{c \cdot k}, \quad (1)$$

де  $V_{кор.}$  – швидкість корозії бетону, мм/рік;  $S_{підск.пр.}$  – площа підсклепіневого простору колектору,  $m^2$ ;  $M_{H_2S}$  і  $M_{CaO}$  – молекулярні маси  $H_2S$  і оксиду кальцію відповідно, кг;  $m_{ц \text{ шт}}$  – маса цементу, що необхідна для приготування  $1 \text{ м}^3$  бетону, кг;  $W_A$  – об'єм атмосфери підсклепіневого простору,  $m^3$ ;  $\beta$  – коефіцієнт масопереносу  $H_2S$ ,  $дб^{-1}$ ;  $p$  – частка  $CaO$  в цементі, що вступила в реакцію з  $H_2SO_4$  на конкретній ділянці каналізаційного трубопроводу, доли, 0,6;

a – перерахунковий коефіцієнт кг/мг,  $10^6$ ; b – коефіцієнт, який враховує стікання частини  $H_2SO_4$  зі стін колектору в стічну воду, 1,2; c – перерахунковий коефіцієнт рік/діб, 365; k – перерахунковий коефіцієнт мм/м, 1000.

Результати розрахунку концентрації  $H_2S$  в атмосфері ділянок каналізаційної мережі за допомогою розробленого методу представлено в табл. 2. Для оцінки їх відповідності реальній концентрації сірководню в атмосфері підсклепіневого простору наведено середньорічні дані інструментального вимірювання цього показника (табл. 2).

Як видно, використання корозиметра бетону дозволяє достатньо точно оцінити середньорічну концентрацію сірководню в атмосфері підсклепіневого простору залізобетонних каналізаційних трубопроводів, не вимагаючи при цьому вимірювання великої кількості параметрів.

Для визначення рівня екологічної небезпеки, створюваної викидами сірководню з КМ для атмосферного повітря, необхідно встановити концентрацію сірководню на виході з каналізаційних шахт та колодязів. Службами експлуатації каналізаційних мереж м. Харкова при вибірковому обстеженні каналізаційних колекторів через шахти вимірюється тільки концентрація  $H_2S$  в підсклепіневому просторі колектора. Поодинокі виміри концентрації сірководню на виході з каналізаційних шахт свідчать, що зазвичай концентрація сірководню у викиді на виході з шахти є нижчою за ту, яка встановлюється в результаті обстеження трубопроводів.

Таблиця 2 – Результати розрахунків концентрації сірководню в атмосфері підсклепіневого простору каналізаційних трубопроводів за розробленим методом

Ділянка відбору проби	Дані хімічного аналізу експлуатаційних середовищ			Концентрація $H_2S$ в атмосфері ( $mg/m^3$ ), розрахована за розробленим методом на підставі даних вимірювання за допомогою корозиметра бетону	Відхилення від даних хімічного аналізу, %
	Середньорічна концентрація $H_2S$ у воді, $mg/dm^3$	Середньорічна концентрація $H_2S$ в атмосфері, $mg/m^3$	pH бетону		
к.ХТЗ, ш. №4	18,6	198,0	1,98	209,0	7,78
к.ХТЗ, ш. №5	12,0	20,0	3,7	17,5	1,77
к.ХТЗ, ш. №6	13,0	30,6	3,50	33,2	1,84
к.ХТЗ, ш. №8	6,6	10,5	4,10	12,5	1,41
к.ХТЗ, ш. №10	8,46	62,4	3,20	60,1	1,63
к.ХТЗ, ш. №12	31,0	239,7	1,93	251,0	7,99

Зниження концентрації  $H_2S$  залежить від аеродинамічних умов, що визначають тягу на певній ділянці шахти, температури всередині шахти та зовнішньої температури, глибини шахти (що розглядається як висота) і т.д. До того ж, як відмічалось вище, концентрація сірководню в атмосфері колекторів постійно змінюється. Отже, для визначення середньорічної концентрації сірководню не можна покладатись лише на поодинокі виміри, а необхідно проводити спеціальні розрахунки. При цьому перспективно використати

досвід визначення середньорічної концентрації сірководню в каналізаційних колекторах, викладений вище.

Оскільки службами експлуатації КМ досить регулярно вимірюється концентрація  $H_2S$  тільки в підсклепіневому просторі колектора, тобто на дні шахти, необхідно встановити кількісні показники зменшення цієї концентрації (за великий термін експлуатації – рік) на виході з шахт різної висоти. Беремо до уваги, що концентрація сірководню на кожній висоті шахти пропорційна концентрації  $H_2SO_4$ , яка з нього утворюється та реагує з бетоном, отже – й швидкості його корозії, яку можливо виміряти за допомогою корозиметра бетону. Тому для визначення динаміки зниження концентрації сірководню на шляху від дна шахти до виходу (в % від концентрації сірководню на дні шахт) використовували дані вимірювання швидкості процесу корозії бетону (за допомогою корозиметра бетону) по висоті стінок деяких шахт на різних ділянках КМ. За допомогою отриманих даних було побудовано залежність (рис. 5), що

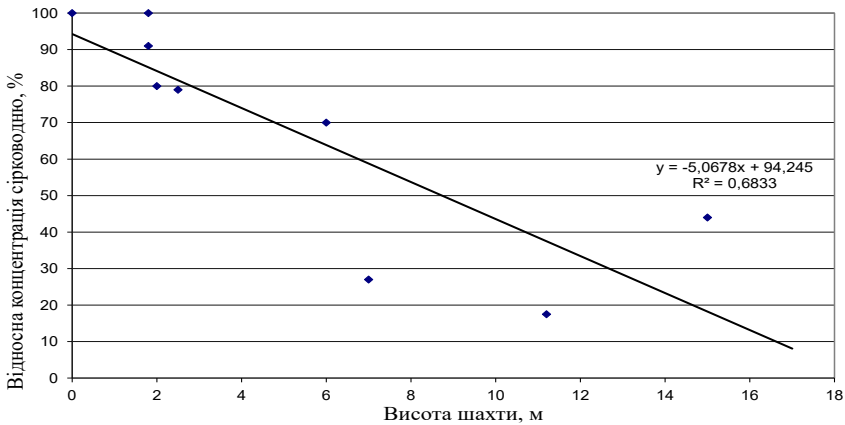


Рис. 5 – Залежність зниження відносної концентрації сірководню в газоповітряному середовищі від висоти шахти

кількісно відображує зниження концентрації сірководню в газоповітряному середовищі по висоті шахти – від склепіння каналізаційного колектора (точка 0) до кришки люка.

Як видно з наведених даних, зниження концентрації сірководню становить приблизно 5,0% на кожен метр висоти шахти і описується рівнянням:

$$L_H = -5,0678H + 94,245, \quad (2)$$

де  $L_H$  – відносна концентрація сірководню на виході з шахти порівняно з концентрацією на дні, %;

$H$  – висота шахти (за висоту приймається глибина шахти), м.

$$C_{H_2S_{\text{вих.}}} = C_{H_2S_{\text{підсклепін.}}} \cdot L_H = C_{H_2S_{\text{підсклепін.}}} \cdot \frac{-5,0678H + 94,245}{100}, \quad (3)$$

де  $C_{H_2S_{\text{вих.}}}$  – очікувана концентрація  $H_2S$  на виході з шахт каналізаційних трубопроводів,  $mg/m^3$ ;

$C_{H_2S_{\text{підсклепін.}}}$  – концентрація  $H_2S$  в підсклепіневому просторі каналізаційних трубопроводів,  $mg/m^3$ ;

$H$  – висота шахти (висота шахти приймається за глибину), м.

Розраховано значення концентрації сірководню в газоподібних викидах з каналізаційних шахт на ділянках КМ м. Харкова (всього 62) відповідно до формули (2) на підставі усереднених даних вимірювань концентрацій цієї сполуки в підсклепіневому просторі трубопроводів за 3 роки експлуатації. За даними розрахунку найбільшу екологічну небезпеку для міської атмосфери за кратністю перевищення ГДК<sub>р.з.</sub> по сірководню становлять 13 шахт. Розрахунки концентрації сірководню у викидах для 22 шахт представлено в табл. 3.

Таблиця 3 – Розрахунок концентрації сірководню в газоповітряному викиді на виході з каналізаційних шахт м. Харкова

№ з/п	Найменування шахти	Концентрація $H_2S$ в підсклепіневому просторі каналізаційних трубопроводів, $mg/m^3$	Висота шахти, м	Очікувана концентрація $H_2S$ на виході з шахти, $mg/m^3$	Кратність перевищення ГДК <sub>р.з.</sub> , частки ГДК
1	2	3	4	5	6
Колектор 1					
1.	Шахта №4	99	15	32,61717269	3,2
2.	Шахта №6	10	13	3,789765569	–
3.	Шахта №7	12	12	4,877465494	–
4.	Шахта №8	12	12	4,877465494	–
5.	Шахта №10	16	11,7	6,641300424	–
6.	Шахта №11	25	8	13,44483334	1,3
7.	Шахта №12	120	6,8	70,19034822	7
8.	КНС 2	12	7	6,921453001	–
9.	Шахта №3	28	8	15,05821334	1,5
Колектор 2					
10.	Шахта №19	6	8,3	3,159704588	–
11.	Шахта №15	18	8,5	9,347330804	–
12.	Шахта №13	2	9	1,002870361	–
13.	Шахта №10	5	9,2	2,472320001	–
14.	Шахта №9	6	9,5	2,905131158	–
15.	Шахта №8	6	10	2,805210381	–
16.	Шахта №7	5	11	2,179634019	–
17.	Шахта №6	6	11,7	2,490487659	–
18.	Шахта №5	12	12	4,877465494	–
19.	Шахта №46	42	16	12,90208192	–
20.	Шахта №4а	75	16	23,039432	2,3
21.	Шахта №4	6	16	1,84315456	–
22.	Шахта №2	120	16	36,8630912	3,6



Для забезпечення ЕБ населених місць, що знаходяться в радіусі дії викидів з каналізаційних шахт, використовують різні методи, які спрямовані як на зменшення концентрації сірководню у викидах (за допомогою експлуатаційних заходів), так і на очистку цих викидів. У 2012–2014 рр. КП «Харківводоканал» було встановлено декілька дегазаторів на каналізаційних шахтах, які забезпечили 98–100% ефект очистки цих викидів від сірководню.

## Висновки

1. Газоподібні викиди з КМ створюють екологічну напруженість в прилеглих міських регіонах та загрозу здоров'ю населення, оскільки концентрація в них ряду сполук перевищує ГДК середньодобове (ГДК<sub>с.д.</sub>) та ГДК робочої зони (ГДК<sub>р.з.</sub>). Найбільше перевищення ГДК створює сірководень – речовина 2-го класу небезпеки.
2. Сірководень в атмосфері самопливних колекторів КМ накопичується в результаті емісії зі стічних вод, де він утворюється в процесах мікробіологічної сульфатредукції.
3. Концентрація сірководню в атмосфері КМ протягом доби може коливатися приблизно на 400%.
4. На підставі даних експериментальних досліджень розроблено метод визначення середньорічної концентрації сірководню в атмосфері каналізаційних мереж та у викидах з них в атмосферне повітря населених місць.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дрозд Г.Я. Повышение эксплуатационной долговечности и экологической безопасности канализационных сетей: дисс. докт. техн. наук: 21.00.08 / Дрозд Геннадий Яковлевич. Донб. гос. акад. строит. и архит. – Макеевка, 1998. – 320 с.
2. Дрозд Г.Я. Канализационные трубопроводы: надежность, диагностика, санация / Г.Я. Дрозд, Н.И. Зотов, В.Н. Маслак. – Донецк: ИЭП НАН Украины, 2008. – 260 с.
3. Greenhouse Gas (GHG) Emissions from Urban Wastewater System: Future Assessment Framework and Methodology / [A. A. Listowski, H. H. Ngo, W. S. Guo та ін.]. // Journal of Water Sustainability. – 2011. – №1. – С. 113–125.
4. Методы предотвращения распространения неприятных запахов от сооружений канализации / [А. Н. Пахомов, А. Р. Агевнин, Д. А. Данилович та ін.]. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – №11. – С. 40–47.
5. Юрченко В.А. Развитие научно-технологических основ эксплуатации сооружений канализации в условиях биохимического окисления неорганических соединений: дисс. докт. техн. наук: 05.23.04 / Юрченко Валентина Александровна. ХГТУСА. – Харьков, 2007. – 426 с.
6. Екологія міста. Колективна монографія / Ф.В. Стольберг, В.М. Ладженський, Ю.І. Вергелес та інш. – Харків: ХНАМГ, 2013. – 208 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://eprints.kname.edu.ua/27870/> (дата звернення 30.03.2014) – Назва з екрана.
7. Лебедева О.С. Захист атмосферного повітря від забруднення викидами сірководню з каналізаційних мереж: дис. кандидата техн. наук: 21.06.01/ Лебедева Олена Сергіївна. ХНУБА. – Харків, 2017. – 198 с.

8. Бригада Е.В. Мониторинг показателей эксплуатации водоотводящих сооружений из железобетона: дисс. кандидата техн. наук: 05.23.04 / Бригада Елена Владимировна. ХНУСА. – Харьков, 2013. – 168 с.
9. Данилович Д.А. Определение выброса загрязняющих веществ в атмосферу с поверхности очистных сооружений / Д.А. Данилович, В.И. Склад, В.А. Грачев // МГУП "Мосводоканал", Москва. – 2010. – 34 с.
10. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Харківській області у 2015 році. – Харків: Департамент екології та охорони навколишнього природного середовища ХОДА, 2016. – 216 с.

*Стаття надійшла до редакції 04.09.2017*