

ЭНЕРГЕТИКА
ЭНЕРГЕТИКА
ENERGYDOI 10.51885/1561-4212_2022_4_8
MPHTI 44.31.35**Д.А. Асанов¹, С.В. Галкин², Н.И. Черепанов³, Г.Р. Маратова⁴, В.В. Запасный⁵**

Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева,

г. Усть-Каменогорск, Казахстан

¹E-mail: assanovd87@mail.ru*²E-mail: galkin.ektu@mail.ru³E-mail: west-crauser@mail.ru⁴E-mail: maratova_gulira@inbox.ru⁵E-mail: valery.zapasny@gmail.com**ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛАДА УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В ЗАГРЯЗНЕНИЕ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ГОРОДА УСТЬ-КАМЕНОГОРСКА СЕРОВОДОРОДОМ****ӨСКЕМЕН ҚАЛАСЫНЫҢ АУАСЫНЫҢ КҮКІРСҮТЕГІМЕН ЛАСТАНУЫНА
КӨМІР ЭНЕРГЕТИКАСЫНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ****INVESTIGATION OF THE CONTRIBUTION OF COAL POWER TO ATMOSPHERIC AIR
POLLUTION OF THE CITY OF UST-KAMENOGORSK WITH HYDROGEN SULFIDE**

Аннотация. Электрическая энергия в Казахстане на 56 % вырабатывается угольными ТЭС. Высокая энергоёмкость производства и изношенная инфраструктура обуславливают высокие показатели выбросов. Анализ результатов мониторинга качества атмосферного воздуха в городах Казахстана показывает высокое загрязнение сероводородом преимущественно в промышленных центрах. Наиболее остро эта проблема проявляется в городе Усть-Каменогорске. При этом значительные источники выбросов сероводорода, которые могли бы создать неблагоприятную обстановку, отсутствуют. В статье представлены результаты исследования по определению сероводорода в дымовых газах котлоагрегатов и количественная оценка эмиссий данного вещества в атмосферу. Научная работа имеет важное практическое значение для расширения теории продуктов сгорания топлива, а также в аспекте улучшения санитарного состояния атмосферного воздуха города Усть-Каменогорска. В ходе исследования были использованы методы вычислительной математики и математической статистики, математическое моделирование с применением современного программного обеспечения, а также инструментальные методы измерения промышленных выбросов. Было установлено, что при сжигании мазута H_2S в дымовых газах отсутствует, в то время как при использовании угля концентрация H_2S в дымовых газах зависит от способа сжигания. Для слоевых топок она составляет $22,3 \text{ мг/м}^3$ (н.у.), для камерных топок – $28,5 \text{ мг/м}^3$ (н.у.). Кроме того, в статье представлена оценка валовых выбросов сероводорода от котлоагрегатов в масштабах города Усть-Каменогорска.

Ключевые слова: котлоагрегат, загрязнение воздуха, сероводород, уголь.

Аңдатпа. Қазақстандағы электр энергиясының 56 %-ын көмірмен өндіретін жылу электр станциялары құрайды. Өндірістің жоғары энергия сыйымдылығы және тозған инфрақұрылым шығарындылардың жоғары қарқынына ықпал етеді. Қазақстан қалаларында атмосфералық ауа сапасының мониторингі нәтижелерін талдау күкіртсутегімен жоғары ластануын көрсетеді,

негізінен өнеркәсіп орталықтарында. Бұл мәселе Өскемен қаласында өткір болып тұр. Сонымен қатар, қолайсыз орта тудыруы мүмкін күкіртті сутегі шығарындыларының айтарлықтай көздері жоқ. Мақалада қазандық қондырғыларының түтіндік газдарындағы күкіртті сутегін анықтау және осы заттың атмосфераға шығарындыларын сандық бағалау бойынша зерттеу нәтижелері берілген. Ғылыми жұмыстың отынның жану өнімдерінің теориясын кеңейту үшін, сонымен қатар Өскемен қаласының атмосфералық ауасының санитарлық жағдайын жақсарту тұрғысынан үлкен практикалық маңызы бар. Зерттеу барысында есептеу математикасы және математикалық статистика әдістері, заманауи бағдарламалық құралдарды пайдалана отырып математикалық модельдеу, сондай-ақ өнеркәсіптік шығарындыларды өлшеудің аспаптық әдістері қолданылды. Мазутты жағу кезінде түтін газдарында H_2S болмайтыны анықталды, ал көмір жағу кезінде түтін газдарындағы H_2S концентрациясы жану әдісіне байланысты. Қабатты пештер үшін $22,3 \text{ мг/м}^3$ (н.ж.), камералық пештер үшін $28,5 \text{ мг/м}^3$ (н.ж.) құрайды. Сонымен қатар, мақалада Өскемен қаласы бойынша қазандықтардан күкіртті сутегінің жалпы шығарындыларының көлемі берілген.

Түйін сөздер: қазандық, ауаның ластануы, күкіртті сутегі, көмір.

Abstract. Electric energy in Kazakhstan is 56% generated by coal-fired thermal power plants. High-energy intensity of production and worn-out infrastructure result in high emissions. Analysis of the results of monitoring the quality of atmospheric air in the cities of Kazakhstan shows high hydrogen sulfide pollution mainly in industrial centers. This problem is most acute in the city of Ust-Kamenogorsk. At the same time, there are no significant sources of hydrogen sulfide emissions that could create an unfavorable situation. The article presents the results of a study on the determination of hydrogen sulfide in the flue gases of boilers and a quantitative assessment of emissions of this substance into the atmosphere. Scientific work is of great practical importance for expanding the theory of fuel combustion products, as well as in the aspect of improving the sanitary condition of the atmospheric air of the city of Ust-Kamenogorsk. The research used methods of computational mathematics and mathematical statistics, mathematical modeling using modern software, as well as instrumental methods for measuring industrial emissions. It was found that there is no H_2S in the flue gases during the combustion of fuel oil, while the concentration of H_2S in the flue gases depends on the combustion method during the combustion of coal. For bed furnaces, it is 22.3 mg/m^3 (n.o.), for chamber furnaces 28.5 mg/m^3 (n.o.). In addition, the article presents an estimate of gross emissions of hydrogen sulfide from boilers on the scale of the city of Ust-Kamenogorsk.

Keywords: boiler, air pollution, hydrogen sulfide, coal.

Введение. С 2015 года для автоматического мониторинга атмосферного воздуха в ряде промышленных городов Казахстана, на постах наблюдения за загрязнением атмосферы (далее ПНЗ) стали внедряться японские системы «HORIBA». Практически все станции данного типа систематически регистрируют в атмосферном воздухе промышленных центров страны концентрации сероводорода со значительным превышением санитарных норм. Наиболее высокие показатели сероводорода фиксируются в городе Усть-Каменогорске при отсутствии крупных источников выбросов, которые способны вызвать наблюдаемую аномалию. Попытки государственных органов разобраться в данной проблеме оказались безуспешны.

Сероводород (H_2S) в обычных условиях представляет из себя бесцветный газ, который оказывает раздражающее и токсичное воздействие на организм человека. Порог начала восприятия его запаха человеком составляет $0,2 \div 2,0 \text{ мкг/м}^3$ [1]. Плотность сероводорода при нормальных условиях (н.у.) составляет $1,52 \text{ г/л}$. Температура самовоспламенения сероводорода в атмосферном воздухе составляет $260 \text{ }^\circ\text{C}$. В отсутствие кислорода при температуре выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$ он разлагается на серу (S) и водород (H_2). В процессе горения сероводорода при избытке кислорода образуются диоксид серы (SO_2) и вода (H_2O), а при недостатке кислорода образуется сера (S) и вода (H_2O) [2].

В атмосфере сероводород превращается в диоксид серы и (или) серную кислоту с последующей трансформацией в сульфаты. Так как сероводородный газ тяжелее воздуха, то он может накапливаться в плохо проветриваемых низменных районах. Низкая температура воздуха подавляет его реакционную активность. По зарубежной информации

сероводород может оставаться в атмосфере до 42 дней [3]. Фоновые концентрации сероводорода в атмосфере обычно составляют $0,15 \div 0,46$ мкг/м³, концентрации в городских районах могут достигать 1,4 мкг/м³ [4].

Техногенный сероводород выделяется в атмосферу при следующих производственных процессах: при очистке нефти, природного и коксового газа [5], при производстве асфальта [6], при охлаждении водой раскаленных серосодержащих металлов, шлаков и других зернистых материалов, при выщелачивании медных концентратов [7], на фабриках искусственного шелка, на целлюлозоперерабатывающих производствах, на свекло-сахарных заводах, при производстве биогаза [8]. Для всех населенных пунктов характерно выделение сероводорода от органических масс, образующихся в результате жизнедеятельности человека. По данным китайских исследователей, концентрация сероводорода на поверхности рабочих участков полигонов твердых бытовых отходов может составлять до 350 мкг/м³ [9]. Сероводород присутствует в системах канализации, а также на станциях очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод [10]. Значительное количество сероводорода образуется в отрасли животноводства. Концентрации сероводорода вблизи животноводческих ферм и птицефабрик достигает 22 мкг/м³ [11].

В Казахстане 56 % электрической энергии вырабатывается угольными электростанциями [12], они же осуществляют порядка 40 % всех промышленных выбросов. Литературный обзор не выявил достоверной информации о причастности угольных котлоагрегатов к загрязнению атмосферы сероводородом. Поэтому, в аспекте сложившейся ситуации, выявление наличия сероводорода в дымовых газах котлоагрегатов предприятий теплоэнергетики города является актуальным вопросом, так как в составе топлива содержатся и сера, и водород. Практически на всех объектах теплоэнергетики г. Усть-Каменогорска в качестве топлива используется уголь. Мазут используется в незначительных количествах на нескольких котлоагрегатах малой мощности, а также для растопки угольных котлоагрегатов средней и большой мощности.

Объектом исследования, представленного в данной статье, являются котлоагрегаты предприятий теплоэнергетики. Исследование проводится на предмет их причастности к загрязнению атмосферного воздуха сероводородом. Цель исследования: выявление наличия сероводорода в дымовых газах котлоагрегатов и количественная оценка эмиссии данного вещества в атмосферу. При этом выдвигаются следующие задачи:

- 1) сбор и обработка результатов мониторинга с ПНЗ города;
- 2) выявление закономерностей присутствия сероводорода в атмосфере;
- 3) сопоставление этих закономерностей с характером имеющихся и потенциальных источников выброса сероводорода;
- 4) выполнение инструментальных измерений концентрации сероводорода в дымовых газах котлоагрегатов;
- 5) составление баланса потребления угля в городе;
- 6) определение количества валовых выбросов сероводорода в свете результатов решений предыдущих задач.

Материалы и методы исследования. Для сравнительного анализа результатов мониторинга на действующих в городе ПНЗ (всего семь ПНЗ) были приняты два компонента: диоксид серы и сероводород. Диоксид серы был выбран в качестве маркерного вещества, которое характерно для выбросов котлоагрегатов. Период обзорного анализа охватывает время с 2017 по 2021 год. Ежедневные данные мониторинга по массовой концентрации загрязняющих веществ (мг/м³) с действующих ПНЗ были усреднены ежемесячно и выражены в долях от предельно-допустимой средней суточной концентрации (ПДКс.с.).

При обработке результатов мониторинга были приняты следующие значения ПДКс.с.: для диоксида серы – 0,05 мг/м³, для сероводорода – 0,0008 мг/м³. Необходимо отметить, что в Казахстане величина ПДКс.с. для сероводорода официально не регламентирована и была принята в данных исследованиях как одна десятая от предельно-допустимой максимально-разовой концентрации (ПДКм.р.). Такой прием допускается «Методикой расчета концентраций вредных веществ в атмосферном воздухе от выбросов предприятий», приложение 12 к приказу Министра окружающей среды и водных ресурсов Республики Казахстан № 221-Ө от 12.06.2014 г.

Для выявления корреляции между значениями концентрации сероводорода и диоксида серы была произведена аппроксимация имеющихся данных. Результаты этих действий представлены на рис. 1.

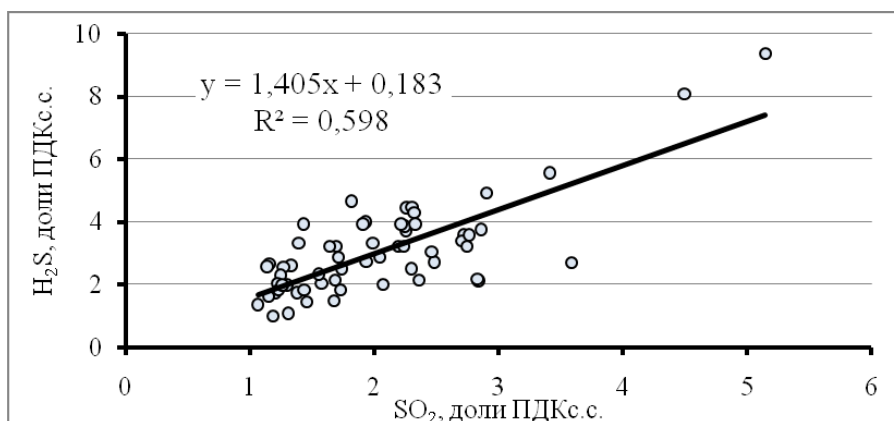


Рисунок 1. Аппроксимация зависимости концентрации сероводорода в атмосферном воздухе от концентрации диоксида серы

На диаграмме рис. 1 указано полученное уравнение регрессии, а также коэффициент детерминации, который составляет 0,598. Это значение свидетельствует об адекватности и достаточной степени достоверности полученной математической модели.

В дальнейшем исследовании было произведено усреднение данных мониторинга между идентичными месяцами за пятилетний период. Результат этих действий представлен на рис. 2. По диаграмме рисунка явно прослеживается сезонная зависимость концентрации сероводорода в атмосферном воздухе г. Усть-Каменогорска. Вполне очевидно, что повышенные значения концентрации сероводорода характерны для зимних месяцев.

Из традиционных источников выбросов сероводорода на территории г. Усть-Каменогорска имеются полигон твердых бытовых отходов и очистные сооружения бытовых сточных вод. Основное выделение сероводорода от этих источников происходит в результате биологического разложения органических веществ в теплый период года, что противоречит данным, представленным на рис. 2. Других значимых источников выбросов H₂S, в городе официально не зарегистрировано. Валовые промышленные выбросы всех веществ по городу оцениваются в 54 470 т/год (в том числе диоксида серы 28 400 т/год), в то время как официально заявленное количество выбросов сероводорода составляет всего 0,723 т/год, то есть около 0,001 % от общей массы. Математическое моделирование рассеивания сероводорода в атмосфере показало, что такое количество не способно привести к загрязнению, которое фактически наблюдается на ПНЗ.

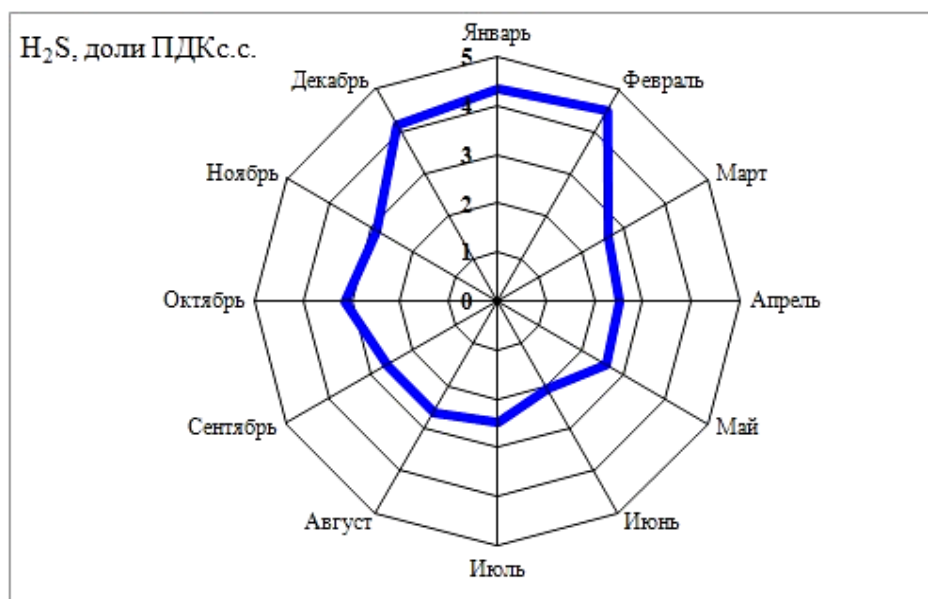


Рисунок 2. Изменение концентрации сероводорода в атмосферном воздухе г. Усть-Каменогорска в течение года с усреднением за период с 2017 по 2021 год

Выявленные в ходе исследования закономерности и противоречивые факты явно указывают на существование неизвестных источников выбросов сероводорода, которые гораздо мощнее официальных источников. Для этих неизвестных источников выбросов характерна повышенная активность в холодный период года, и, по всей видимости, эмиссия сероводорода осуществляется совместно с диоксидом серы. В данные характеристики вполне вписываются котлоагрегаты.

На предприятиях теплоэнергетики г. Усть-Каменогорска при камерном сжигании угля активно применяются технологии подавления образования оксидов азота (NO_x). Технологии сжигания с низким уровнем выбросов NO_x, такие как двухступенчатое сжигание, сжигание с низким содержанием кислорода (O₂) и горелки с низким уровнем выбросов NO_x, в настоящее время используются на многих угольных электростанциях для удовлетворения экологических требований по выбросам NO_x. Эти технологии увеличивают соотношение топливо-воздух в горелке и формируют сильную восстановительную среду в ядре факела. В этой восстановительной атмосфере образуется H₂S, вызывающий сульфидную коррозию поверхностей нагрева топki котла. В аспекте проблемы сульфидной коррозии имеется ряд исследований по механизму формирования H₂S [13, 14, 15]. Чтобы уменьшить образование H₂S и предотвратить сульфидную коррозию, необходимо уменьшить соотношение топливо-воздух в горелке. Однако это приводит к увеличению выбросов NO_x и оксидов серы (SO_x).

Образование H₂S также в значительной степени зависит от содержания серы в угле. Было изучено образование и реакции газообразной серы в лабораторной камере сгорания пылевидного угля и выяснено влияние завихрения вторичного воздуха горелки для различных видов угля [16]. Так как эти исследования проводились с использованием малогабаритной аппаратуры, условия горения сильно отличались от таковых при двухступенчатом сжигании пылевидного угля. Поэтому достаточно сложно применить эти результаты к реальным котлоагрегатам. В связи с этим группа японских ученых [17]

экспериментально изучила характеристики образования H_2S для угля с низким содержанием серы в условиях горения с низким выделением NO_x в испытательной печи с двухступенчатой подачей воздуха. Характеристики горения в данной печи аналогичны характеристикам сжигания угля в котлоагрегате. В исследованиях использовались угли десяти различных месторождений с различным содержанием серы. Взаимосвязь между общим содержанием серы в угле и количеством выделенной серы показана на рис. 3. Как видно из рисунка, количество выделения серы в газовую фазу зависит прямо пропорционально от общего содержания серы в угле. После выхода серы в газовую фазу имеют место следующие реакции формирования и разложения H_2S [18]:

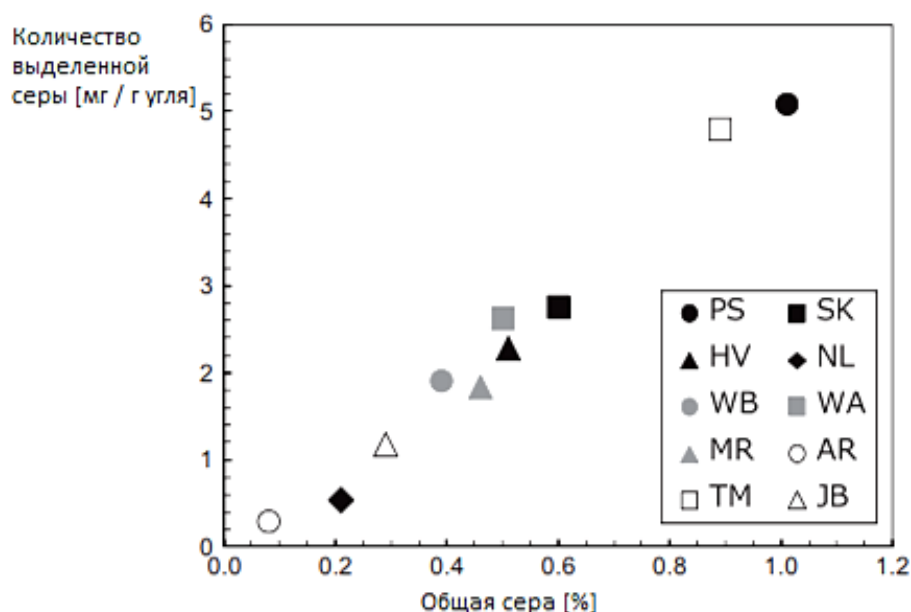
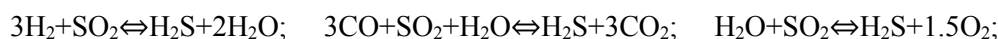


Рисунок 3. Зависимость между общим содержанием серы в угле и количеством выделения серы в газовую фазу

На рис. 4 показано распределение концентрации H_2S в топке при сжигании двух видов углей с различным содержанием серы, обозначенных как SK и NL. Содержание общей серы в сухой массе составляет: для угля SK – 0,6 %, для угля NL – 0,2 %. При этом исследовалась часть топки до подачи воздуха второй ступени, в которой происходит основной процесс горения в условиях недостаточного количества кислорода, при коэффициенте избытка воздуха 0,9. Зону первичного горения можно разделить на два участка по характеристикам образования H_2S : пригорелочная зона (0 ÷ 1,3 м) и зона ниже по потоку (1,3 ÷ 2,9 м). Как показано на рис. 4, в районе горелки наблюдалась зона с высокой концентрацией H_2S . Это указывает на то, что сера из угля интенсивно выделяется в газовую фазу. Затем концентрация H_2S постепенно снижается вниз по потоку (1,3 ÷ 2,9 м). Концентрация H_2S при сжигании угля SK выше, чем для угля NL, потому что количество серы, выделяемой углем SK, больше, чем количество серы, выделяемое углем NL (как показано на рис. 3).

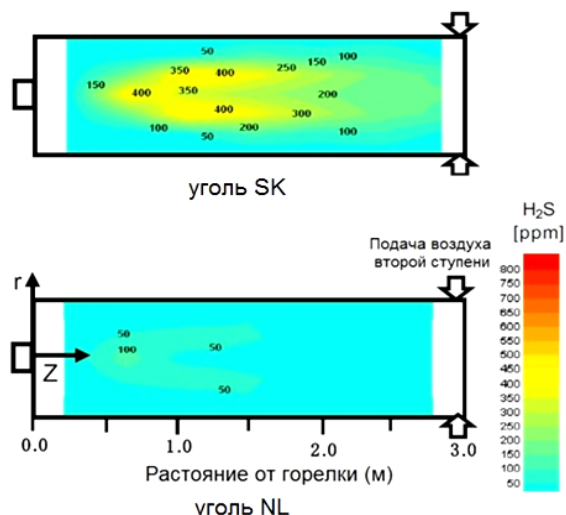


Рисунок 4. Распределение концентрации H_2S в топке при сжигании углей SK и NL

Исследования по образованию H_2S в топках не выходят за пределы зоны активного горения угля, поэтому достоверно неизвестно, какие процессы протекают с его трансформацией по ходу дальнейшего движения в газодымовом тракте и присутствует ли он на выходе из дымовой трубы. Для прояснения данного вопроса были проведены измерения концентрации сероводорода, а также коэффициента избытка воздуха (α) в дымовых газах различных котлоагрегатов с помощью газоанализатора Testo-350. Сериями испытаний были охвачены восемь котлоагрегатов с различными видами топлива и топков. Отбор проб дымовых газов производился после дымососов. Результаты измерений для сухих дымовых газов, полученные в ppm, затем были пересчитаны с учетом изменения объема дымовых газов при переходе от фактического значения коэффициента избытка воздуха (α) к стандартному значению 1,4. Необходимо отметить, что фактическое значение α постепенно увеличивается по ходу движения дымовых газов в тракте котлоагрегата и на выходе из дымовой трубы в атмосферу оно значительно больше чем 1,4. Однако приведение расчетов для различных котлоагрегатов к общему стандарту $\alpha=1,4$ позволяет унифицировать результаты и производить сравнительные оценки выбросов загрязняющих веществ, которые официально закреплены в различных нормативных документах. Пересчет концентрации сероводорода из ppm в mg/m^3 при нормальных условиях (н.у.) производится с помощью переводного коэффициента 1,52.

Выполняя вышеуказанные действия по определению массовой концентрации сероводорода в дымовых газах, были получены результаты, усредненные значения которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрация сероводорода в дымовых газах

Наименование параметра	Условное обозначение	Единицы измерения	Значение параметра		
			камерная	слоевая	камерная
Тип топки	-	-	камерная	слоевая	камерная
Вид топлива	-	-	мазут	уголь	уголь
Концентрация H_2S при н.у. и $\alpha=1,4$	C_{ppm}	ppm	0	14,7	18,8
	C	mg/m^3 (н.у.)	0	22,3	28,5

Средние значения параметров состава топлива, которое используется на исследуемых угольных котлоагрегатах, представлены в табл. 2. Расчет теоретического объема дымовых газов на 1 кг топлива для котлоагрегата производится на основе состава топлива в соответствии с Приложением 4 к приказу Министра охраны окружающей среды Республики Казахстан № 100-п от 18.04.2008 года «Об утверждении Методики определения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу для тепловых электростанций и котельных».

Таблица 2. Рабочий состав угля

Наименование компонента	Условное обозначение	Единицы измерения	Значение параметра
Влага общая	W ^p	%	14,0
Зольность	A ^p	%	17,03
Сера	S ^p	%	0,39
Углерод	C ^p	%	51,31
Водород	H ^p	%	3,73
Азот	N ^p	%	0,88
Кислород	O ^p	%	12,66

Теоретическое количество сухого воздуха, необходимого для сгорания 1 кг топлива при $\alpha=1,0$, определяется по формуле

$$V^0 = 0,0889 \times (C^p + 0,375 \times S^p) + 0,265 \times H^p - 0,0333 \times O^p,$$

$$V^0 = 0,0889 \times (51,31 + 0,375 \times 0,39) + 0,265 \times 3,73 - 0,0333 \times 12,66 = 5,141 \text{ м}^3(\text{н.у.})/\text{кг}.$$

Теоретический объем водяных паров рассчитывается по формуле

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,111 \times H^p + 0,0124 \times W^p + 0,0161 \times V^0,$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,111 \times 3,73 + 0,0124 \times 14 + 0,0161 \times 5,141 = 0,670 \text{ м}^3(\text{н.у.})/\text{кг}.$$

Теоретический объем дымовых газов при $\alpha=1,0$ рассчитывается по формуле

$$V_{\text{r}}^0 = 1,866 \times (C^p + 0,375 \times S^p) / 100 + 0,79 \times V^0 + 0,8 \times N / 100 + V_{\text{H}_2\text{O}}^0,$$

$$V_{\text{r}}^0 = 1,866 \times (51,31 + 0,375 \times 0,39) / 100 + 0,79 \times 5,141 + 0,8 \times 0,88 / 100 + 0,670 = 5,699 \text{ м}^3(\text{н.у.})/\text{кг}.$$

Теоретический объем сухих дымовых газов, образующихся при сжигании 1 кг топлива, приведенный к нормальным условиям и к $\alpha=1,4$, определяется по формуле

$$V = V_{\text{r}}^0 - V_{\text{H}_2\text{O}}^0 + (\alpha - 1) \times V^0,$$

$$V = 5,699 - 0,670 + (1,4 - 1) \times 5,141 = 7,1 \text{ м}^3(\text{н.у.})/\text{кг}.$$

Для составления баланса годового расхода угля по г. Усть-Каменогорску был проведен анализ проектной и отчетной документации предприятий теплоэнергетического сектора. Результаты данного анализа представлены на рис. 5.

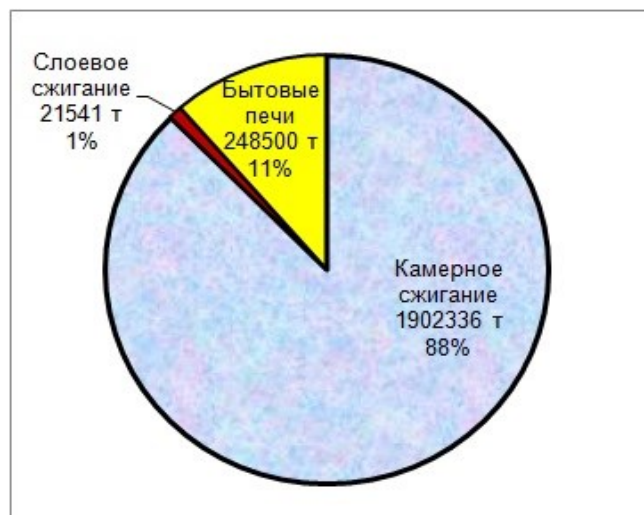


Рисунок 5. Баланс годового расхода угля по г. Усть-Каменогорску

На основе данных, представленных в табл. 1 и на рис. 5, можно произвести оценку валовых выбросов сероводорода от угольных котлоагрегатов, используя выражение

$$П = C \times V \times B \times 10^{-6},$$

где П – валовые выбросы сероводорода, т/год; В – годовой расход угля, т/год.

Результаты расчетов валовых выбросов сероводорода от котлоагрегатов по г. Усть-Каменогорску представлены в табл. 3.

Таблица 3. Валовые выбросы сероводорода от котлоагрегатов города

Наименование параметра	Условное обозначение	Единицы измерения	Значение параметра	
			слоевая	камерная
Тип топки	–	–	слоевая	камерная
Концентрация H ₂ S при н.у. и α=1,4	С	мг/м ³ (н.у.)	22,3	28,5
Объем сухих дымовых газов от 1 кг угля при н.у. и α=1,4	V	м ³ (н.у.)/кг	7,1	7,1
Расход угля	B	т/год	21541	1902336
Валовые выбросы сероводорода	П	т/год	3,4	384,9
			388,3	

Результаты и их обсуждения. В ходе исследования получены следующие результаты:

1. Произведен сбор и обработаны ежедневные данные мониторинга со всех ПНЗ г. Усть-Каменогорска за период с 2017 по 2021 год по значениям концентраций сероводорода и диоксида серы в атмосферном воздухе. На основе регрессивного анализа была выявлена существенная положительная корреляция значений концентрации сероводорода со значениями концентрации диоксида серы (коэффициент детерминации больше 0,5). Это потенциально указывает на выделение этих веществ из одних и тех же источников;

2. На основе статистического исследования закономерности присутствия сероводорода в атмосферном воздухе за пятилетний период был обнаружен сезонный характер изменения его концентрации. Более высокие значения концентраций характерны для холодного периода года;

3. Произведенный анализ официально инвентаризированных источников выброса сероводорода в г. Усть-Каменогорске (полигона твердых бытовых отходов и очистных сооружений бытовых сточных вод) выявил, что по количественному и по сезонному характеру они не способны привести к наблюдающемуся загрязнению воздуха;

4. Выявленные закономерности присутствия сероводорода в атмосферном воздухе указали на потенциальную причастность теплоэнергетического сектора к имеющейся проблеме. Литературный обзор не дал возможности напрямую подтвердить это предположение. Однако исследования ученых, занимающихся проблемой сульфидной коррозии поверхностей нагрева топки котла, косвенно свидетельствуют о возможном присутствии сероводорода на выходе из дымовой трубы;

5. Были произведены инструментальные измерения концентрации сероводорода в дымовых газах различных котлоагрегатов. При этом установлено отсутствие сероводорода при сжигании мазута. При сжигании угля концентрация H_2S в дымовых газах зависит от способа сжигания: для слоевых топок – $22,3 \text{ мг/м}^3$ (н.у.), для камерных топок – $28,5 \text{ мг/м}^3$ (н.у.);

6. Составленный баланс потребления угля в городе выявил доминирование камерного способа сжигания угля. Предприятия теплоэнергетики города основную массу угля сжигают в камерных топках (88 %) и незначительное количество в слоевых топках (1 %). На потребление угля частным сектором приходится 11 %. Необходимо отметить, что частный сектор (домохозяйства) может вносить весьма существенный вклад в формирование высокой концентрации сероводорода в приземном слое атмосферы, так как дымовые трубы бытовых печей гораздо ниже промышленных труб. Однако этот вопрос не входит в рамки данного исследования;

7. Определена величина валовых выбросов сероводорода от котлоагрегатов по г. Усть-Каменогорску в количестве 388 т/год.

Заключение. Сероводород является токсичным газом, который в зависимости от концентрации в атмосферном воздухе может оказывать негативное воздействие на организм человека. Поэтому правильное нормирование и мониторинг выбросов сероводорода имеет важное социальное значение. В рамках исследования вклада теплоэнергетики в загрязнение атмосферного воздуха города Усть-Каменогорска сероводородом были успешно решены поставленные задачи. Путем поэтапного и системного подхода на основе многолетних данных мониторинга загрязнения атмосферы города были сделаны принципиально важные выводы о высокой вероятности выбросов сероводорода при сжигании угля. Для проверки этой гипотезы выполнялись инструментальные измерения, которые показали концентрации сероводорода в дымовых газах на уровне $22,3\text{-}28,5 \text{ мг/м}^3$ (н.у.). В совокупности с данными по балансу потребления угля это позволило установить количественные показатели валовых выбросов сероводорода. Полученные результаты могут привести к изменению системы экологического нормирования и контроля на предприятиях тепловой энергетики.

Благодарности. Исследовательская работа выполнена за счет гранта МНВО РК № АР08053440 «Исследование основных источников выбросов вредных веществ в атмосферный воздух г. Усть-Каменогорска с выявлением причины повышенного содержания сероводорода».

Список литературы

1. WHO: Air Quality Guidelines for Europe - Second Edition. Chapter 6.6 Hydrogen sulfide, 2000. – 288 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для ВУЗов. – М.: Интергал-Пресс, 2003. – 728 с.
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Public Health Statement: Hydrogen Sulfide, 2016. – 7 с.
4. Samantha L. Malone Rubright, Linda L. Pearce, Jim Peterson. Environmental toxicology of hydrogen sulfide // Nitric Oxide. – 2017. – № 71. – С. 1-13.
5. Haikui Zou, Miaopeng Sheng, Xiaofei Sun, Zihao Ding, Moses Arowo, Yong Luo, Liangliang Zhang, Guangwen Chu, Jian-Feng Chen, Baochang Sun. Removal of hydrogen sulfide from coke oven gas by catalytic oxidative absorption in a rotating packed bed // Fuel. – 2017. – № 204. – С. 47-53.
6. Liping Cao, Chen Yang, Ao Li, Peng Wang, Yong Zhang, Zejiao Dong. Flue gas composition of waste rubber modified asphalt (WRMA) and effect of deodorants on hazardous constituents and WRMA // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – № 403, 123814.
7. Gonzalo Montes-Atenas, Rodrigo Ladrón de Guevara, Katherin eLizama-Allende, F. Valenzuela. Can hydrogen sulphide gas be produced during alkaline leach of enargitic copper concentrates? // Hydrometallurgy. – 2019. – № 184. – С. 109-115.
8. Hao Huynh Nhut, Van Le Thi Thanh, Luu Tran Le. Removal of H₂S in biogas using biotrickling filter: Recent development, Process Safety and Environmental Protection. – 2020. – № 144. – С. 297-309.
9. Dongbei Yue, Bing Han, Yue Sun, Ting Yang. Sulfide emissions from different areas of a municipal solid waste landfill in China // Waste Management. – 2014. – № 34. – С. 1041-1044.
10. Jung, D., Hatrait, L., Gouello, J., Ponthieux, A., Parez, V., Renner, C. Emission of hydrogen sulfide (H₂S) at a waterfall in a sewer: Study of main factors affecting H₂S emission and modeling approaches // Water Science and Technology. – 2017. – № 76. – С. 2753-2763.
11. Jihoon Park, Taesun Kang, Yong Heo, Kiyoungh Lee, Kyungran Kim, Kyungsuk Lee, Chungsik, Yoon. Evaluation of Short-Term Exposure Levels on Ammonia and Hydrogen Sulfide During Manure-Handling Processes at Livestock Farms // Safety and Health at Work. – 2020. – № 11. – С. 109-117.
12. Национальный энергетический доклад KAZENERGY 2021 / ОЮЛ «Казахстанская ассоциация организаций нефтегазового и энергетического комплекса «KAZENERGY». – г. Нур-Султан, 2022. – 240 с.
13. Hong-Shig Shim, James R. Valentine, Kevin Davis, Sang-Il Seo, Tae-Hyung Kim. Development of fireside waterwall corrosion correlations using pilot-scale test furnace // Fuel. – 2008. – № 87. – С. 3353-3361.
14. Morinaga M., Najima S., Wakabayashi N., Shirai H. Evaluation of Sulfide Corrosion Conditions in Pulverized Coal Fired Thermal Power Plant Boilers // Cleaner Combustion and Sustainable World. ISCC 2011. Springer, Berlin, Heidelberg. 28.09.2022. – URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-30445-3_149
15. Najima S., Morinaga M., Shirai S. Classification of corrosion behavior of water wall materials in simulated coal combustion atmosphere including H₂S // Materials Science Forum. – 2011. – Ч. 696. – С. 260-265.
16. Steven D. Zaugg, Angus U. Blackham, Paul O. Hedman, L. Douglas Smoot. Sulphur pollutant formation during coal combustion // Fuel. – 1989. – № 68. – Ч. 3. – С.346-353.
17. Hirofumi Tsuji, Kenji Tanno, Akira Nakajima, Akira Yamamoto, Hiromi Shirai. Hydrogen sulfide formation characteristics of pulverized coal combustion – Evaluation of blended combustion of two bituminous coals // Fuel. – 2015. – № 158. – С. 523-529.
18. Honghe Maa, Lu Zhoua, Suxia Maa. Impact of multi-hole-wall air coupling with air-staged technology on H₂S evolution during pulverized coal combustion // Fuel Processing Technology. – 2018. – № 179. – С. 277-284.

References

1. WHO: Air Quality Guidelines for Europe – Second Edition. Chapter 6.6 Hydrogen sulfide, 2000.
2. Glinka N.L. Obshhaya khimiya: uchebnoe posobie dlya VUZov [General chemistry: textbook for universities]. – М.: Integral-Press, 2003. (In Russian)
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Public Health Statement: Hydrogen Sulfide, 2016.
4. Samantha L. Malone Rubright, Linda L. Pearce, Jim Peterson, Environmental toxicology of hydrogen sulfide, Nitric Oxide. – Volume 71. – 2017. – Pages 1-13.

5. Haikui Zou, Miaopeng Sheng, Xiaofei Sun, Zihao Ding, Moses Arowo, Yong Luo, Liangliang Zhang, Guangwen Chu, Jian-Feng Chen, Baochang Sun, Removal of hydrogen sulfide from coke oven gas by catalytic oxidative absorption in a rotating packed bed, *Fuel*, Volume 204, 2017, Pages 47-53.
 6. Liping Cao, Chen Yang, Ao Li, Peng Wang, Yong Zhang, Zejiao Dong, Flue gas composition of waste rubber modified asphalt (WRMA) and effect of deodorants on hazardous constituents and WRMA, *Journal of Hazardous Materials*. – Volume 403. – 2021, 123814.
 7. Gonzalo Montes-Atenas, Rodrigo Ladrón de Guevara, Katherine Lizama-Allende, F. Valenzuela, Can hydrogen sulphide gas be produced during alkaline leach of enargitic copper concentrates?, *Hydrometallurgy*. – Volume 184. – 2019. – Pages 109-115.
 8. Hao Huynh Nhut, Van Le Thi Thanh, Luu Tran Le, Removal of H₂S in biogas using biotrickling filter: Recent development, *Process Safety and Environmental Protection*. – Volume 144. – 2020. – Pages 297-309.
 9. Dongbei Yue, Bing Han, Yue Sun, Ting Yang, Sulfide emissions from different areas of a municipal solid waste landfill in China, *Waste Management*. – Volume 34. – Issue 6, 2014. – Pages 1041-1044.
 10. Jung, D., Hatrait, L., Gouello, J., Ponthieux, A., Perez, V., Renner, C. Emission of hydrogen sulfide (H₂S) at a waterfall in a sewer: Study of main factors affecting H₂S emission and modeling approaches// *Water Science and Technology*. – 2017. – Volume 76. – Issue 10. – Pages 2753-2763.
 11. Jihoon Park, Taesun Kang, Yong Heo, Kiyoun Lee, Kyungran Kim, Kyungsuk Lee, Chungsik Yoon, Evaluation of Short-Term Exposure Levels on Ammonia and Hydrogen Sulfide During Manure-Handling Processes at Livestock Farms // *Safety and Health at Work*. – 2020. – Volume 11. – Issue 1. – Pages 109-117.
 12. Nacional'nyj energeticheskij doklad KAZENERGY 2021 [National energy report KAZENERGY 2021], OYUL Kazahstanskaya asociaciya organizacij neftegazovogo i energeticheskogo kompleksa KAZENERGY. – Nur-Sultan, 2022. (In Russian)
 13. Hong-Shig Shim, James R. Valentine, Kevin Davis, Sang-Il Seo, Tae-Hyung Kim. Development of fireside waterwall corrosion correlations using pilot-scale test furnace // *Fuel*. – 2008. – Volume 87. – Issues 15–16. – Pages 3353-3361.
 14. Morinaga M., Najima S., Wakabayashi N., Shirai H. Evaluation of Sulfide Corrosion Conditions in Pulverized Coal Fired Thermal Power Plant Boilers, *Cleaner Combustion and Sustainable World*. ISCC 2011. Springer, Berlin, Heidelberg. 28.09.2022. – Availableat: https://doi.org/10.1007/978-3-642-30445-3_149
 15. Najima S., Morinaga M., Shirai S. Classification of corrosion behavior of water wall materials in simulated coal combustion atmosphere including H₂S // *Materials Science Forum*. – 2011. – Volume 696. – Pages 260-265.
 16. Steven D. Zaugg, Angus U. Blackham, Paul O. Hedman, L. Douglas Smoot, Sulphur pollutant formation during coal combustion // *Fuel*. – 1989. – Volume 68. – Issue 3, – Pages 346-353.
 17. Hirofumi Tsuji, Kenji Tanno, Akira Nakajima, Akira Yamamoto, Hiromi Shirai, Hydrogen sulfide formation characteristics of pulverized coal combustion – Evaluation of blended combustion of two bituminous coals // *Fuel*. – 2015. – Volume 158. – Pages 523-529.
 18. Honghe Ma, Lu Zhou, Suxia Ma, Shiliang Yang, Ya Zhao, Wei Zhang, Jia Wei Chew, Impact of multi-hole-wall air coupling with air-staged technology on H₂S evolution during pulverized coal combustion // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Volume 179. – Pages 277-284.
-
-