

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет будівництва і архітектури

**МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО СЛІДУ ВІД
ЗАКИСУ АЗОТУ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД**

Методичні рекомендації
до виконання індивідуальної роботи
для студентів II освітнього рівня підготовки (магістр)
спеціальностей 183 «Технології захисту
навколишнього середовища» та 101 «Екологія»

Київ 2023

УДК 574.4

М54

Укладачі: О.С. Волошкіна, д-р техн. наук, професор;

О.Г. Жукова, канд. техн. наук, доцент;

Н.В. Негода, аспірант

Рецензент І.Б. Кордуба, канд. техн. наук, доцент

Відповідальний за випуск Т.М. Ткаченко, д-р техн. наук,
професор

*Затверджено на засіданні кафедри охорони праці
і навколишнього середовища, протокол № 8 від 14 лютого 2023 року.*

В авторській редакції.

Методика визначення вуглецевого відбитку споруд очистки
М54 стічних вод: методичні рекомендації до виконання індивідуальної
роботи / уклад.: О.С. Волошкіна та ін. – Київ: КНУБА, 2023. – 12 с.

Містять зміст, порядок оформлення і вказівки до виконання
окремих розділів роботи.

Призначено для здобувачів II освітнього рівня підготовки
(магістр) спеціальностей 183 «Технології захисту навколишнього
середовища» та 101 «Екологія».

ЗМІСТ

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ.....	4
1. Виділення закису азоту в процесі очищення стічних вод	5
2. Викиди закису азоту при похованні сирого осаду в ґрунті або його розміщенні на полігоні	9
3. Розрахунок вуглецевого сліду, обумовлений викидами закису азоту в процесі очищення стічних вод	10
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	11

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Індивідуальна робота виконується здобувачами II рівня освіти спеціальностей 183 «Технології захисту навколишнього середовища» та 101 «Екологія» відповідно до програми навчання з метою набуття ними практичного досвіду застосування методик розрахунків вуглецевого відбитку каналізаційних очисних споруд та інших підприємств водовідведення, зокрема N_2O , як досить сильного парникового газу. Виконання роботи сприяє вмінню застосовування отриманих навичок з питань взаємозв'язку сталого розвитку будівельної галузі та глобальних кліматичних змін; оцінками, інструментами та моделями визначення цього взаємозв'язку, зменшення вуглецевого сліду як механізм адаптації до змін клімату для сталого розвитку урбанізованих територій.

Наявні методології Міжурядової групи експертів зі зміни клімату загалом не розглядають викиді закису азоту (N_2O), хоча можливі ситуації (велика кількість азотовмісних сполук у стічній воді, що поступає на очищення), коли фактор викиду N_2O стає істотним.

У методичних рекомендаціях розглядаються існуючі підходи до визначення викидів закису азоту при очищенні стічних вод саме в такому випадку.

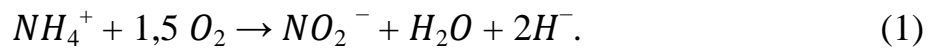
1. Виділення закису азоту в процесі очищення стічних вод

У господарсько-побутових стічних водах міститься в середньому від 20 до 40 мг/дм³ сполук азоту. В основному азот представлений у вигляді аміаку (NH₃) та іонів амонію (NH₄). Крім того, у стічних водах є низка азотовмісних органічних речовин, які в процесі обробки перетворюються на амоній. Перед скиданням стічних вод у водний об'єкт потрібно значно знизити вміст сполук азоту, оскільки аміак токсичний для риб та інших водних організмів. Так само надлишок азоту у воді є одним із факторів, що призводять до евтрофікації водойм.

Найбільш поширеним способом очищення стічних вод від сполук азоту є видалення азотистих сполук в реакторі, що аерується, з активним мулом або на біофільтрах. У цьому випадку азотисті сполуки видаляються в процесі нітрифікації та денітрифікації.

Опишемо детальніше реакцію нітрифікації:

Нітрифікація здійснюється у аеробній зоні за допомогою бактерій. Процес відбувається у два етапи. На першому етапі амоній окислюється до нітриту за допомогою групи бактерій окислювачів амонію, що належать до родів *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosovibrio* і *Nitrosolobus*.



Реакція здійснюється з виділенням тепла:

$$\Delta G = -272 \text{ КДж/моль } NH_4^+ - N. \quad (2)$$

Подальшим кроком є те, що нітрит-окислювальні бактерії, до яких відносяться бактерії родів *Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrosococcus* та ін. здійснюють наступну реакцію з утворенням нітратів:



Ця реакція проходить теж з виділенням тепла:

$$\Delta G = -75 \text{ КДж/моль } NO_2^- - N.$$

Тепло, що виділяється в процесі реакцій, витрачається на діяльність нітробактерій і підвищує температуру стічні води.

Проміжним продуктом першої з цих двох реакцій, що відбувається за участю амоній-монооксигенази, як каталізатора, є гідроксиламін (NH_2OH). Монооксигеназа є ферментом, який в результаті різних метаболічних шляхів приєднує до речовини гідроксильну групу. Гідроксиламін, у свою чергу, під дією кисню та ферменту оксидоредуктази окислюється до NO_2^- [1].

Також закис азоту утворюється в результаті хімічної декомпозиції проміжних продуктів, таких як NH_2OH , між реакцією перетворення NH_4^+ в NO_3^- [2].

На рис. 1 наведено схему реакції нітрифікації:

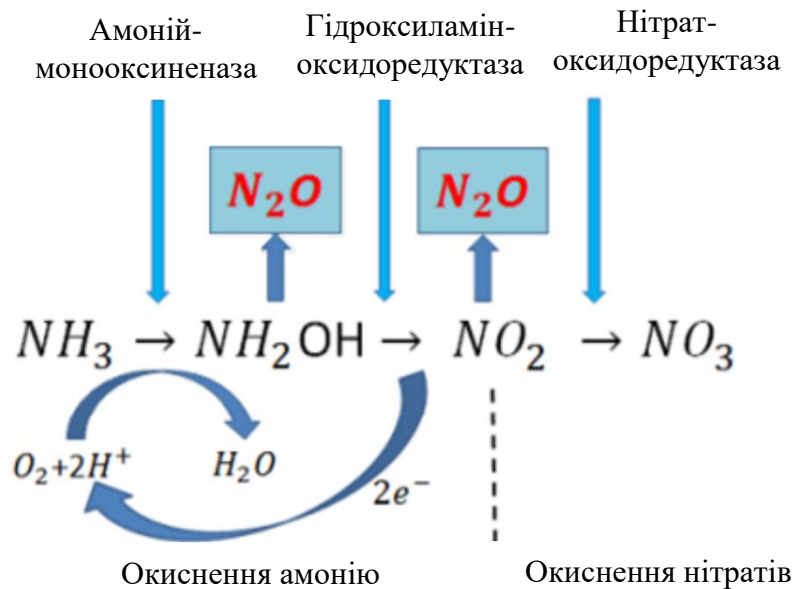


Рис. 1. Схема реакції нітрифікації

Іншим шляхом утворення N_2O є реакції денітрифікації, за яких нітрати (NO_3^-) та нітрити (NO_2^-) перетворюються на газоподібний азот, проходячи при цьому низку проміжних перетворень. Результатом цих перетворень є газоподібні оксиди азоту: монооксид азоту (NO) та закис азоту N_2O . Ці реакції також здійснюються в результаті метаболізму бактерій роду *Paracoccus Denitrificans* і *Pseudomonad* (рис. 2).

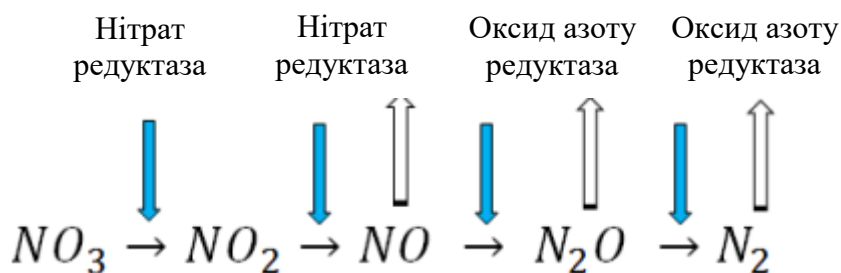


Рис. 2. Схема реакції денітрифікації

Рівняння для розрахунку викидів N_2O , модифіковане для обліку місячних варіацій якості стічних вод, яке рекомендується для застосування USEPA [3]:

$$E_{N_2O, wwt\ y} = \sum_{i=1} Q_{wwt, i} \times TKN_{infl, i} \times EF_{N_2O} \times 44/28 \times GWP_{N_2O} \times 10^{-6}, \quad (4)$$

де $E_{N_2O, wwt\ y}$ – викиди N_2O в процесі біологічної очистки протягом року (т CO_2 /рік); $Q_{wwt, i}$ – обсяг стічної води, що надходить на біологічну очистку протягом місяця і року у (m^3); $TKN_{infl, i}$ – концентрація загального азоту (за К'ельдалем) у стічній воді, що надходить на очисні споруди (mg/dm^3 або g/m^3); EF_{N_2O} – коефіцієнт конверсії N_2O . За рекомендаціями Міжурядової групи експертів зі зміни клімату [4] він приймається рівним $0,005g\ N$, який надходить в атмосферу як $N_2O/g\ TKN_{in}$. Розкид величин коефіцієнта становить $0,0005 - 0,25$; $44/28$ – коефіцієнт перерахунку (величина, зворотна масовій частці азоту в N_2O); GWP_{N_2O} – потенціал глобального потепління для N_2O (298); 10^{-6} – коефіцієнт перерахунку грамів у тонни.

У посібнику [3] наведено спрощені рівняння для оцінки коефіцієнта конверсії N_2O проєктованих очисних споруд. У цих оцінках використовується коефіцієнт конверсії N_2O наступним рівнянням:

$$EF_{N_2O, PE_US} = 7,0g \times N_2O/PE_{US}, \quad (5)$$

на рік для очисних споруд, що видаляють азот біологічними методами

$$EF_{N_2O, PE_US} = 3,2g \times N_2O/PE_{US}, \quad (6)$$

і на рік для очисних споруд, що видаляють азот небіологічними методами без цілеспрямованої денітрифікації.

Використовуючи подані рівняння, потрібно мати на увазі, що американський популяційний еквівалент визначається як 100 галонів (378 л) стічної води на люд./добу. У Європі використовується інше значення популяційного коефіцієнта: 200 л стічної води або 60 г БПК₅ (по органічній речовині) на люд./добу.

Рівняння (4) може бути модифіковано у рівняння (4a), якщо коефіцієнт конверсії N₂O нормувати не до величини загального азоту в стічній воді, що надходить на очисні споруди, а до величини віддаленого в процесі денітрифікації загального азоту. Таке нормування краще відображає фізику процесу і, крім того, за величиною коефіцієнта конверсії, нормованого подібним чином є багато експериментальних даних. Тоді рівняння для розрахунку викидів N₂O виглядає так:

$$E_{N_2O,wwty} = \sum_{i=1} (Q_{wwt,i} \times (TKN_{infl,i} - TKN_{effl,i})) \times EF_{N_2O/\Delta N} \times 44/28 \times GWP_{N_2O} \times 10^{-6}, \quad (4a)$$

де $TKN_{effl,i}$ – концентрація загального азоту (за К'ельдалем) в очищеній стічній воді (мг/дм³ або г/м³); $EF_{N_2O/\Delta N}$ – коефіцієнт конверсії N₂O (за загальним азотом) нормований на величину видаленого азоту в процесі денітрифікації.

Інші позначення – ті ж, що й у рівнянні (4).

Завдання:

1. В яких випадках розглядаються викиди N₂O на очисних спорудах?
2. Проаналізувати схему реакції нітрифікації при очищенні стічних вод.
3. Проаналізувати схему реакції денітрифікації при очищенні стічних вод.

2. Викиди закису азоту при похованні сирого осаду в ґрунті або його розміщенні на полігоні

У тому випадку, якщо муловий осад висушується за контрольованих аеробних умов і потім розміщується на полігоні або переробляється в новому анаеробному метантенку, зневоднюється, вапнується і зберігається до остаточного розміщення на полігоні, викиди закису азоту можна не враховувати в силу їх незначності.

Якщо сирій осад вноситься в ґрунт або розміщується на необладнаному полігоні, викиди закису азоту (N_2O) розраховуються за рівнянням у табл. 1.

Таблиця 1

Розрахунок викидів закису азоту при внесенні мулового осаду в ґрунт або розміщення на необладнаному полігоні

Маса мулової осаду, захороненого в ґрунт протягом року (т)	Масова частка азоту в муловому осаді (т N/т осаду)	Коефіцієнт конверсії N_2O при розкладанні мулового осаду (т N_2O /т N)	Потенціал глобального потепління для закису азоту	Викиди закису азоту при внесенні мулового осаду в ґрунт або розміщення на необладнаному полігоні (т CO_2 -екв.)
1	2	3	4	5
A	B	C	298	$298 \times 0,016 \times A \times B$

Величина масової частки азоту в муловому осаді (стовпець 2) визначається внаслідок хімічного аналізу осаду. Величина коефіцієнта конверсії (стовпець 3) прийнята з огляду на величини конверсії по повному азоту, що визначається по Кьельдалю (0,01 т N_2O -N/т N) за рекомендацією [4], помноженому на 44/28-величину, зворотну масової частці азоту в N_2O .

Завдання:

1. Який технологічний процес проходить муловий осад за контрольованих аеробних умов?
2. В яких випадках розрахунки викидів закису азоту враховують у розрахунках викидів парникових газів?
3. Ознайомтеся з розрахунком викидів закису азоту при внесенні мулового осаду в ґрунт або розміщення на необладнаному полігоні.

3. Розрахунок вуглецевого сліду, обумовлений викидами закису азоту в процесі очищення стічних вод

Для розрахунку цього компонента скористаємось рівнянням (4) розділу 1, а коефіцієнт конверсії N_2O визначається з огляду на експериментальні дані, наведені [4], що дорівнює:

$$EF_{N_2O/N} = 0,013 \text{ кг } N_2O - N/\Delta N. \quad (7)$$

Розрахунки проводяться за схемою, поданої в табл. 2.

Таблиця 2

Розрахунок викидів закису азоту в процесі очищення стічних вод

№ пор.	Місяць	Концентрація загального азоту (за К'ельдалем) у стічній воді, що постає на очисні споруди (г/м ³)	Концентрація загального азоту (за К'ельдалем) в очищеній стічній воді (г/м ³)	Об'єм стічних вод, що проходять через очисні споруди за місяць (м ³)	Викиди закису азоту у процесі очищення стічних вод (т CO ₂ -екв.)
1	2	3	4	5	6
1	Січень	$C_{i,in}$	$C_{i,out}$	Q_i	$(C_{i,in} - C_{i,out}) \times Q$
...					
12	Грудень				

Усього за рік = $298 \times 0,013 \times 44 \times 10^{-6} \times (\text{Сума рядків с 1 по 12}) / 28$

Коефіцієнт конверсії N_2O прийнятий рівним 0,013 г N/г ΔN .
Потенціал глобального потепління N_2O прийнятий рівним 298.

Завдання:

1. Опишіть, як розраховується вуглецевий слід, обумовлений викидами закису азоту в процесі очищення стічних вод.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hydroxylamine oxidoreductase of Nitro- somonas production of nitric oxide from hydroxylamine / A.B. Hooper, K.R. Terry // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1979. – № 571. – pp. 12-20.

2. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide / N. Wrage, G.L. Velthof, M.L. van Beusichem, O. Oenema // *Soil Biology & Biochemistry* (PERGAMON). – 2001. – № 33. – pp. 1723-1732.

3. Greenhouse Gas Emissions Estimation Methodologies for Biogenic Emissions from Selected Source Categories: Solid Waste Disposal, Wastewater Treatment, Ethanol Fermentation. U.S. Environmental Protection Agency, Sector Policies and Programs Division, Measurement Policy Group. Submitted by: RTI International. December, 2010. [Електронний ресурс]. – Режим доступу:

http://www.epa.gov/ttnchie1/efpac/ghg/GHG_Biogenic_Report_draft_Dec1410.pdf. – Назва з екрана. – Дата звернення: 20.02.2023.

4. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html>. – Назва з екрана. – Дата звернення: 20.02.2023.

Навчально-методичне видання

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО СЛІДУ ВІД ЗАКИСУ АЗОТУ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД

Методичні рекомендації
до виконання індивідуальної роботи
для студентів II освітнього рівня підготовки (магістр)
спеціальностей 183 «Технології захисту
навколишнього середовища» та 101 «Екологія»

Укладачі: **ВОЛОШКІНА** Олена Семенівна,
ЖУКОВА Олена Григорівна,
НЕГОДА Назарій В'ячеславович

Випусковий редактор *В.С. Сасько*
Комп'ютерне верстання *Д.М. Ніколаєвич*

Підписано до друку 05.09.2023. Формат 60x84_{1/16}
Ум. друк. арк. 0,70. Обл.-вид. арк. 0,75.
Електронний документ. Вид. № 75/III-23

Видавець і виготовлювач:
Київський національний університет будівництва і архітектури
Повітрофлотський проспект, 31, Київ, Україна, 03037

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів
видавничої справи ДК № 808 від 13.02.2002 р.