

Scientific and technical journal «Technogenic and Ecological Safety»

RESEARCH ARTICLE
OPEN ACCESS

ОРИЄНТОВНИЙ РОЗРАХУНОК УТВОРЕННЯ N₂O В ПРОЦЕСАХ ГЕТЕРОТРОФНОЇ ДЕНІТРИФІКАЦІЇ СТІЧНИХ ВОД ПРИ БІОЛОГІЧНІЙ ОЧИСТЦІ

В. О. Юрченко¹, І. А. Авдієнко¹¹Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, Харків, Україна

УДК 628.3

DOI: 10.52363/2522-1892.2024.2.5

Отримано: 16 вересня 2024

Прийнято: 28 листопада 2024

Cite as: Iurchenko V., Avdiienko I. (2024). Approximate calculation of N₂O formation in heterotrophic denitrification processes of wastewater during biological treatment. Technogenic and ecological safety, 16(2/2024), 34–40. doi: 10.52363/2522-1892.2024.2.5

Анотація

У статті розглядається важлива екологічна задача кількісного визначення викидів парникового газу – закису азоту, з міських очисних споруд, що є чинником глобальних кліматичних змін. На очисних спорудах глибока біологічна очистка від сполук азоту, як свідчать дані наукових досліджень, робить значний внесок у валові викиди азоту від промислових об'єктів. Прямі вимірювання викидів закису азоту з біологічних очисних споруд в Україні не проводились. Мета роботи - оцінка можливих викидів парникового газу N₂O під час біологічної обробки міських стічних вод в аеротенках, які працюють за традиційною в Україні схемою без зонування, що забезпечує глибоку нітрифікацію. Дослідження проводили на міських очисних спорудах, оснащених 3-коридорними аеротенками. Процес очищення стічних вод в аеротенку що працюють за традиційною схемою без зонування є повністю аеробним і характеризується глибокою нітрифікацією. Вимірювання гідрохімічних показників складу стічних вод (БСК_п, N-NH₄, N-NO₂ і N-NO₃, азот К'ельдаля) проводили за атестованими методиками в акредитованій лабораторії. Встановлено, що біологічне очищення міських стічних вод виключно в аеробних умовах не дозволяє ефективно вилучати нітрати зі стічних вод. Розраховано баланс нітрогену в вхідних та очищених стічних водах та кількісно визначено утворення N₂O в процесах пригніченої денітрифікації. Розраховано витрати нітрогену на утворення надлишкової біомаси активного мулу, ефективність нітрифікації до нітратів та ймовірне утворення N₂O в результаті інгібування останньої реакції гетеротрофної денітрифікації (відновлення N₂O до N₂). Отримані результати показали, що максимальне значення коефіцієнта викидів N₂O (відношення утвореного N₂O до концентрації загального азоту, що надходить на очистку) на досліджуваному об'єкті може сягати від 3,24 % до 6,47 %, що узгоджується з даними прямих вимірювань, проведених на діючих очисних спорудах закордонними науковцями. Результати дослідження підтверджують, що сучасні технології глибокого біологічного очищення стічних вод повинні враховувати не лише ефективне видалення сполук біогенних елементів, але і мінімізацію викидів парникових газів.

Ключові слова: парникові гази, біологічна очистка стічних вод, нітрифікація, денітрифікація, викиди закису нітрогену, фактор емісії N₂O, баланс нітрогену.

Постановка проблеми

Останніми роками боротьба зі зміною клімату стала ключовим пріоритетом як у внутрішній, так і у зовнішній політиці багатьох країн. Дії, спрямовані на скорочення викидів парникових газів (ПГ) у найближчі 10...15 років, визначатимуть умови життя майбутніх поколінь та вплинуть на їхнє майбутнє.

У 2016 р. Україна, ставши учасником Паризької угоди, взяла на себе зобов'язання скоротити викиди ПГ [1]. 30 липня 2021 р. Уряд України затвердив нову кліматичну ціль, яка передбачає необхідність не перевищити у 2030 р. 35 % обсягів викидів ПГ на загальнонаціональному рівні порівняно з рівнем 1990 р. або, іншими словами, скоротити викиди ПГ на 65 % у 2030 р. порівняно з 1990 р. [2].

За даними кадастру в 1990 найбільшу частку викидів ПГ становив вуглекислий газ – 74,0 %, викиди метану становили 20,1 %, а закису нітрогену – 5,9 %. У 2021 році вуглекислий газ залишався найбільшим вкладником та складав 66,0 % від усіх викидів парникових газів, а викиди метану та оксиду нітрогену склали 20,8 % та 12,7 % відповідно [3]. З приведених даних видно що співвідношення викидів вуглекислого газу та метану суттєво не змінилося, а кількість викидів закису нітрогену збільшилася більше ніж в 2 рази .

Серед ПГ закис нітрогену викликає особливо екологічне занепокоєння оскільки є основним руйнівником озону в стратосфері і має потенціал глобального потепління (GWP) в 298 разів більший, ніж вуглекислий газ (CO₂) за 100-річний період. [4]. Закис нітрогену має тривалий період напіврозпаду в атмосфері, близько 114 років, що означає, що його вплив на клімат є довготривалим [5].

Основні джерела викидів закису нітрогену вважається сільське господарство, промисловість, енергетичний сектор та очисні споруди. Викиди закису нітрогену з очисних споруд є малодослідженими.

Згідно з даними щорічного національного звіту обсяги викидів закису нітрогену за 2021 рік від сектору очистки побутових стічних вод склали 991,73 тис. т CO₂-екв. (3,33 тис. т). Відмічено зв'язок цього показника з споживанням населенням продуктів з високим вмістом білку та чисельністю населення. Виходячи з оцінок кадастру обсяги викидів закису азоту від процесів очищення промислових стічних вод значно менші, кількість викидів закису нітрогену за 2021 рік склали 72,41 тис. т CO₂-екв (0,243 тис. т) [3].

Однак викиди N₂O наразі занижені в більшості кадастрів ПГ через надто спрощені процеси розрахунку викидів з очисних споруд у керівних

принципах IPCC (The Intergovernmental Panel on Climate Change). Ключовими обмеженнями на шляху до більш реалістичних оцінок є низька доступність репрезентативних компаній моніторингу та обмежене розуміння механізму утворення N_2O під час біологічного видалення азоту з стічних вод в очисних спорудах. [6].

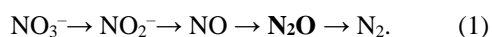
Аналіз останніх досліджень і публікацій

Експлуатація біологічних очисних споруд, зокрема технології глибокого видалення сполук нітрогену, можуть створювати емісію N_2O [7]. Навіть якщо невелика кількість нітрогену, що надходить з стічними водами виділиться як N_2O , цей газ може скласти більшу частку викидів ПГ на очисних спорудах. Дворічні моніторинги, проведені іноземними науковцями на очисних спорудах у Нідерландах та Фінляндії, показали, що оксид азоту був домінуючим серед парникових газів, складаючи 78 % та 86 % від загальних викидів [8, 9]. У цих дослідженнях коефіцієнт викидів $N-N_2O$ (по відношенню до навантаження нітрогеном на вході в очисні споруди) становив 2...3 %.

Для майже всіх країн розрахунки викидів N_2O з біологічних очисних споруд базувалися на значно нижчому коефіцієнті викидів – 0,035 % [6]. IPCC, оновлений у 2019 р., пропонує коефіцієнт викидів N_2O у розмірі 1,6 % від загального навантаження за нітрогеном. На основі цієї величини можна очікувати, що викиди N_2O зі стічних вод створюватиме значно більшу частку від загальних викидів N_2O , ніж передбачалося для Європи у 2017 р. (3,1 %) [10].

Утворення N_2O під час очищення стічних вод головним чином зумовлено біологічними процесами нітрифікації та денітрифікації. Механізми емісії N_2O під час цих процесів специфічні для умов експлуатації очисних споруд і залежать від таких факторів, як накопичення нітритів, кінетика процесів, рН, температура, а також співвідношення ХСК до сполук нітрогену під час гетеротрофної денітрифікації. Проте ключовим експлуатаційним параметром, що впливає на утворення N_2O , є концентрація розчиненого кисню [11].

В процесі нітрифікації амонійний нітроген окислюється до нітратів, проте недостатня концентрація кисню може спричинити неповну нітрифікацію, під час якої автотрофні бактерії, що окислюють аміак, відновлюють проміжний продукт окислення NO до N_2O замість його подальшого окислення до нітритів [12]. Однак утворення N_2O через проблеми з нітрифікацією є дуже мінімальним. Значно більше цього газу утворюється в процесах денітрифікації, коли наявність розчиненого кисню інгібує багатоступеневе відновлення нітратів до молекулярного азоту, що призводить до утворення N_2O [13]. Схема перетворення сполук нітрогену при гетеротрофній денітрифікації:



Викиди N_2O в атмосферу переважно відбуваються в аеротенках під час аерованих фаз, коли високий масоперенос газу з рідкої фази в повітря сприяє вивільненню цього парникового газу [13].

Мета роботи – оцінка можливих викидів парникового газу N_2O під час біологічної обробки міських стічних вод в аеротенках, які працюють за традиційною в Україні схемою без зонування, що забезпечує глибоку нітрифікацію.

Об'єкти та методи

Дослідження виконували на діючих міських очисних спорудах, оснащених 3-хкоридорними аеротенками-змішувачами. Перший коридор кожного аеротенка використовується як регенератор зворотного активного мулу. Стічна вода через чотири вікна надходить в аеротенк на початку другого коридору. Мулова суміш із аеротенка наприкінці третього коридору направляється у вторинний відстійник.

Всі вимірювання показників складу стічних вод проводили в акредитованій лабораторії на відкаліброваних приладах. Вимірювання гідрохімічних показників складу стічних вод (BCK_n , $N-NH_4$, $N-NO_2$ і $N-NO_3$) проводили за атестованими методиками МВВ та КНД [14-17]. Визначення концентрації нітрогену К'ельдаля (N органічний + $N-NH_4$) виконували за методикою [18]. Вимірювання вели протягом року. Визначення концентрації розчиненого кисню в стічній воді виконували за допомогою портативного датчику кисню оксиметр ОНАУS StarterST300D. Статистичну обробку експериментальних даних виконували в програмі Microsoft Excel.

Результати і обговорення

Біологічне очищення міських стічних вод виключно в аеробних умовах не дозволяє максимально ефективно вилучати всі сполуки нітрогену (N_{org} , $N-NH_4$, $N-NO_2$ і $N-NO_3$) зі стічних вод. На більшості очисних споруд спостерігається ефективно видалення органічних речовин, концентрація яких контролюється показниками ХСК і БСК, та глибоке видалення $N-NH_4$. При цьому в стічних водах, які скидаються в природні водойми після очистки, спостерігається значний вміст нітратів, що свідчить про високу активність процесів нітрифікації, зумовлених використанням інтенсивної аерації мулової рідини. А процеси денітрифікації теоретично малоактивні через наявність високих концентрацій кисню в водному середовищі. Сучасні технології глибокого біологічного очищення стічних вод, відповідно до яких забезпечується ефективно зниження концентрації всіх сполук нітрогену в тому числі і нітратів, передбачають поетапне очищення стічних вод в аноксидних та аеробних умовах.

Для проведення розрахунків утворення N_2O в процесах пригніченої денітрифікації при обробці стічної рідини в аеротенках (за наявності активної

аерації) в першу чергу склали баланс нітрогену в вхідних та очищених стічних водах.

При цьому виходили з наступних положень:

1) N_2O утворюється в процесі гетеротрофної дисиміляційної денітрифікації при неповному відновленні нітратів до газоподібного азоту (за рівнянням 1), яке зумовлено інгібуванням ферменту редуктази N_2O високими концентраціями розчинного кисню в середовищі. Як відомо, саме цей фермент найбільш чутливий до присутності кисню в середовищі порівняно з редуктазами NO_3^- , NO_2^- і NO . За даними вимірювань на об'єкті, концентрація розчинного кисню в аеротенку становила більше 2 мг/л. У класичних мікробіологічних дослідженнях показано, що активність нітратредуктази повністю блокувалася при концентрації кисню понад 4,05 мг/л порівняно з 2,15 та 0,25 мг/л для нітрит- та нітрогенредуктази (N_2O редуктази) відповідно [19]. Але визначені показники інгібування дещо відрізняються від відомих в біотехнології очистки стічних вод. В них константа інгібування нітратредуктази киснем (концентрація розчинного кисню, при якій швидкість ферментативного процесу зменшується вдвічі) становить 0,5 мг/л [20]. Такі розбіжності зумовлені особливостями розвитку денітрифікуючих бактерій в флоках активного мулу. Концентрація розчинного кисню всередині флоку відрізняється від концентрації розчинного кисню поза флоками, яку ми контролюємо при вимірюванні. Вважається, що концентрація кисню всередині флоків нижча, за ту, яку вимірюємо в муловому середовищі.

2) За даними вимірювань на дослідженому об'єкті у вхідних стічних водах концентрація нітрогену нітритів та нітрогену нітратів дуже низька (не більше 1,5 мг/л) порівняно з високою концентрацією $N_{\text{заг}}$ – близько 60 мг/л). Тому в розрахунках концентрації $N-NO_2$ і $N-NO_3$ на вході прирівняли нулю. Нітрати утворюються головним чином в результаті нітрифікації $N-NH_4$ (який надходить в складі стічних вод, або утворюється при мінералізації $N_{\text{орг}}$) стічних вод в аеротенках. При цьому коефіцієнт перетворення $N-NH_4$ в $N-NO_3$, при нітрифікації, встановлений різними авторами, становить 0,7 [21]. В умовах високої концентрації розчинного кисню в водному середовищі (більше 2 мг/л) концентрація $N-NO_2$ в аеротенках дуже мала [19], нітрифікація йде до $N-NO_3$. Отже при розрахунках концентрацією $N-NO_2$ знехтували.

3) В процес нітрифікації в аеротенках надходить амонійний нітроген, що містився в вхідних стічних водах, а також амонійний нітроген, що утворюється в аеротенках після мінералізації органічного нітрогену, тобто всі сполуки, де нітроген має валентність -3. Такі сполуки визначає показник нітроген К'ельдаля (N_K).

4) До початку нітрифікації в аеротенках відбувається метаболізм органічних забруднень активним мулом: дисиміляція (окиснення з вилученням енергії) та асиміляція (синтез власної біомаси) мікрофлорою активного мулу. При цьому для асиміляції в першу чергу використовується

нітроген амінокислот (який входить в показник нітроген К'ельдаля), а потім $N-NH_4$ (який теж входить в показник нітроген К'ельдаля). Отже обчислення вилучення азоту на біосинтетичні процеси асиміляції можна контролювати за вилученням нітрогену К'ельдаля. Використання сполук нітрогену в біосинтетичних процесах відбувається пропорційно з вилученням органічних субстратів, концентрація яких контролюється показником БСК, за відомим співвідношенням $БСК : N = 100 : 5$ [22].

Для проведення розрахунків використали дані, щодо концентрації нітрогену К'ельдаля в динаміці обробки в аеротенку (рис.1).

Як видно, концентрація N_K в стічних водах, що надходять на очисні споруди, коливається від 45 до 68 мг/л, А концентрація N_K на виході з споруди практично не змінюється протягом всього періоду вимірювань і становить близько 17 мг/л, що фактично позначає концентрацію біорезистентних сполук азоту в досліджуваних стічних водах, які не піддаються біологічній деструкції.

Видалення органічних сполук за показником $БСК_n$ при біологічній очистці стічних вод на досліджуваному об'єкті показано на рис. 2.

Як видно, $БСК_n$ в вхідних стічних водах коливалось дуже значно: від 140 до 215 $мгO_2/л$. А залишкові концентрації $БСК_n$ були практично однаковими за весь досліджуваний період (близько 20 $мгO_2/л$).

На рис. 3 представлено концентрації $N-NO_3$ на виході з аеротенків. Як видно, концентрація $N-NO_3$ в очищених стічних водах в період дослідження коливалась дуже значно. Тому для проведення подальших розрахунків одержані дані обробили. Результати обробки представлені в табл.1.

Таблиця 1 – Усереднені дані балансу $БСК_n$ та сполук нітрогену на дослідженому об'єкті

Показник	Значення на вході в аеротенк	Значення на виході з аеротенка	Видалено
$БСК_n$, $мгO_2/л$	179,10±27,04	19,93±3,37	159,17
N_K , мг/л	55,31±6,80	17,68±1,59	37,63
$N-NO_3$, мг/л	-	5,52±2,87	-

Спочатку розраховували витрати нітрогену на асиміляцію активного мулу. Для цього вираховували скільки видалено органічних сполук за показником $БСК_n$:

$$\Delta БСК = 179,10 - 19,93 = 159,17 \text{ (мг}O_2/л) \quad (2)$$

На підставі цього значення вираховували концентрацію асимільованого нітрогену за згаданим співвідношенням 100 : 5:

$$159,17 \cdot 0,05 = 7,96 \text{ (мг/л)} \quad (3)$$

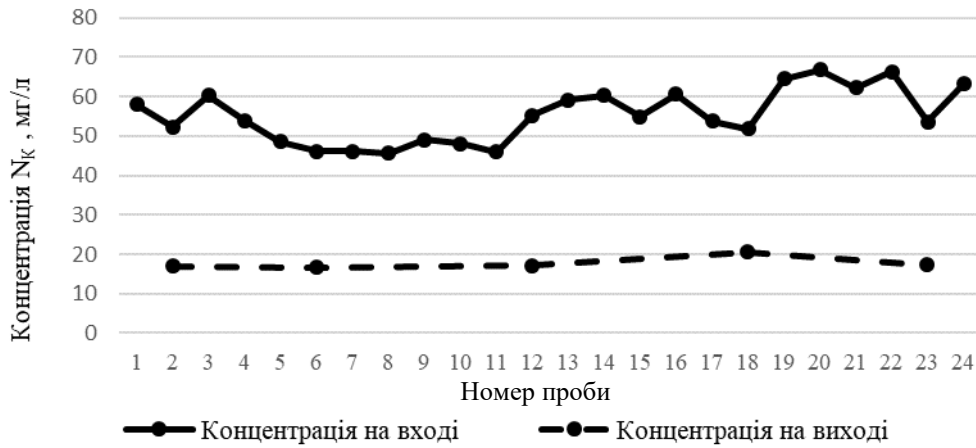


Рисунок 1 – Концентрація N_K в вхідних та очищених стічних водах на досліджуваному об’єкті

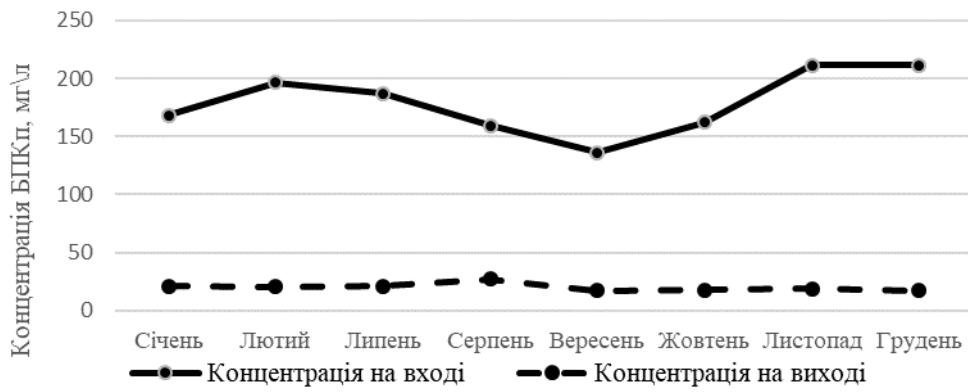


Рисунок 2 – BCK_n в поступаючих та очищених стічних водах на досліджуваному об’єкті

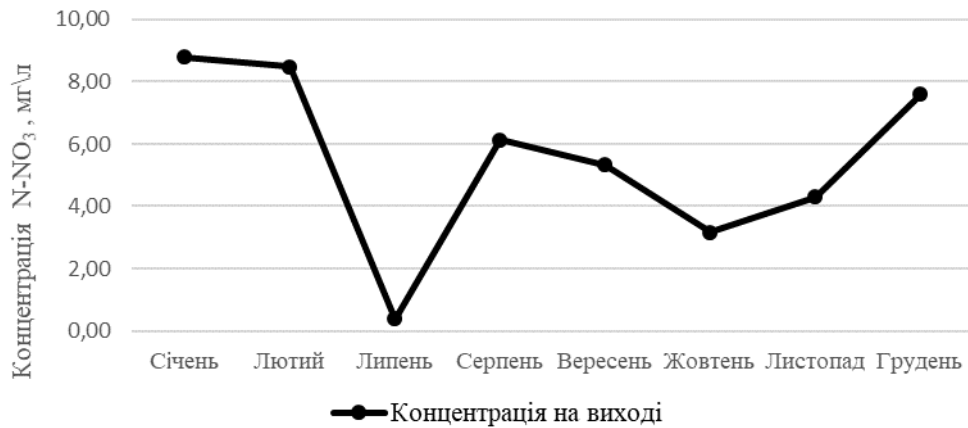


Рисунок 3 – Концентрація $N-NO_3$ в очищених стічних водах на досліджуваному об’єкті

Потім визначили концентрацію нітрогену К’ельдаля, яка йде на нітрифікацію. Для цього спочатку визначили видалення нітрогену К’ельдаля:

$$55,31 - 17,68 = 37,63 \text{ (мг/л).} \quad (4)$$

А потім вираховували, яка кількість нітрогену К’ельдаля пішла на нітрифікацію після того, як його частина була асимільована:

$$37,63 - 7,96 = 29,67 \text{ (мг/л).} \quad (5)$$

Потім розрахували, яка кількість нітрогену нітратів може утворитись в результаті нітрифікації 24,15 мг/л азоту К’ельдаля:

$$29,67 \cdot 0,7 = 20,77 \text{ (мг/л).} \quad (6)$$

В стічній воді після аеротенка ми виявляємо тільки 5,52 мг/л $N-NO_3$.

Отже різниця – це азот нітратів, який денітрифікувався в аеротенку (тобто в умовах аерації):

$$16,91 - 5,52 = 11,39 \text{ (мг/л)}. \quad (7)$$

Максимально 20...24 % цього азоту може перетворитися на закис азоту [23]:

$$11,39 \cdot 0,24 = 2,73 \text{ (мг/л)}. \quad (8)$$

Коефіцієнт викидів N_2O (%) дорівнює:

$$(N - N_2O / N_{\text{зар}}) \cdot 100 \%. \quad (9)$$

В нашому випадку концентрацією $N-NO_3$, $N-NO_2$ на вході в аеротенки ми нехтуємо, отже $N_{\text{зар}} = N_K$.

Тоді коефіцієнт викидів N_2O дорівнює:

$$(2,73 / 42,31) \cdot 100 = 6,47 \text{ (\%)}. \quad (10)$$

Якщо в розрахунках використовувати не максимальне значення утворення N_2O при денітрифікації, а середнє 12 %, то коефіцієнт викидів N_2O на досліджуваному об'єкті дорівнює 3,24 %. Причому, за даними [6], практично весь утворений закис нітрогену віддувається в аеротенках у повітря.

Ці дані збігаються з результатами вимірювань, виконаних на діючих біологічних очисних спорудах, виконаних в різних країнах світу: від часток відсотку до 25 % [10].

Висновки

1. За даними закордонних дослідників очисні споруди є важливим джерелом викидів закису нітрогену (N_2O), що робить значний внесок у глобальні кліматичні зміни. За результатами досліджень, проведених у Нідерландах та Фінляндії,

частка викидів N_2O від загального навантаження азоту на вході на очисних спорудах може становити від 2 % до 3 %. Проте в Україні прямі вимірювання є рідкісними, а доступні дані базуються на використанні коефіцієнтів у розрахунках.

2. Найбільший вплив на утворення N_2O під час біологічного очищення стічних вод створює активність процесу денітрифікації та концентрація розчиненого кисню в муловому середовищі. Висока концентрація розчиненого кисню при аерації в аеротенках інгібує останню стадію гетеротрофної денітрифікації, що призводить до накопичення N_2O та його викиду в атмосферу.

3. Проведено прогностичний розрахунок утворення оксиду азоту (N_2O) при гетеротрофній денітрифікації в аеротенках діючих міських очисних споруд без зонування, що працюють за традиційною в Україні схемою. Розраховано витрати азоту на утворення надлишкової біомаси активного мулу, ефективність нітрифікації до нітратів та загальний баланс азоту в вхідних та очищених стічних водах.

4. Отримані результати показали очікувану концентрацію закису азоту в очищеній стічній воді 3,66 мг/л та коефіцієнт викидів N_2O від 3,24 % до 6,47 %. Ці значення узгоджуються з даними закордонних досліджень і свідчать про необхідність вдосконалення технологій глибокого біологічного очищення стічних вод з урахуванням мінімізації викидів парникових газів, зокрема N_2O .

ПОДЯКА

Дослідження було проведено в рамках виконання проекту «StormCompetence – Strengthening researchers' professional competencies on stormwater management for renovation of UA city infrastructure in the post-war time». Проект профінансовано програмою Swedish Institute.

ЛІТЕРАТУРА

1. Паризька угода від 22.04.2015 року. URL: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/995_161#Text (дата звернення: 10.09.2024).
2. Про схвалення Оновленого національно визначеного внеску України до Паризької угоди. Розпорядження Кабінету Міністрів України № 868-р від 30.07.2021 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/868-2021-r#Text> (дата звернення: 10.09.2024).
3. Ukraine's Greenhouse Gas Inventory 1990-2021. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України, 2023. URL: https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/03/Kadastr_2023.pdf (дата звернення: 10.09.2024).
4. IPCC Sixth Assessment Report. Chapter 5: Global Carbon and other Biogeochemical Cycles and Feedbacks. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2021. URL: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/chapter/chapter-5/> (дата звернення: 10.09.2024).
5. Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases / F. Dentener et al. 2018. URL: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/TAR-04.pdf> (дата звернення: 10.09.2024).
6. Gruber W. Long-term N_2O emission monitoring in biological wastewater treatment: methods, applications and relevance. Zurich. 2021.
7. Hanaki K., Hong Z., Matsuo T. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Water Science and Technology*. 1992. Vol. 26(5-6). P. 1027-1036.
8. Seasonal and diurnal variability of N_2O emissions from a full-scale municipal wastewater treatment plant / M.R. Daelman et al. *Science of The Total Environment*. 2015. Vol. 536. P. 1-11.
9. Nitrous Oxide Production at a Fully Covered Wastewater Treatment Plant: Results of a Long-Term Online Monitoring Campaign / H. Kosonen et al. *Environmental Science & Technology*. 2016. Vol. 50(11). P. 5547-5554.
10. European Environment Agency. Greenhouse gas emissions from waste management. URL: <https://www.eea.europa.eu/publications/annual-european-union-greenhouse-gas-inventory-2017> (дата звернення: 10.09.2024).
11. Spatial and temporal variability in atmospheric nitrous oxide generation and emission from full-scale biological nitrogen removal and non-BNR processes / H.J. Ahn et al. *Water Environment Research*. 2010.
12. Kemmou L., Amanatidou E. Factors Affecting Nitrous Oxide Emissions from Activated Sludge Wastewater Treatment Plants – A Review. *Resources*. 2023. Vol. 12. Art. 114. DOI: 10.3390/resources12100114.
13. Nitrous oxide emissions and dissolved oxygen profiling in a full-scale nitrifying activated sludge treatment plant / A. Aboobakar et al. *Water Research*. 2013. T. 47(2). P. 524-534.

14. КНД 211.1.4.024-95. Методика визначення біохімічного споживання кисню після n днів (БСК) в природних і стічних водах. [Чинний від 01.07.1995]. Київ, 1995. 21 с. (Керівний Нормативний Документ).
15. КНД 211.1.4.030-95. Методика фотометричного визначення амоній іонів з реактивом Неслера в стічних водах. [Чинний від 01.07.1995]. Київ, 1995. 16 с. (Керівний Нормативний Документ).
16. КНД 211.1.4.023-95. Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з реактивом Гріса в поверхневих та очищених стічних водах. [Чинний від 01.07.1995]. Київ, 1995. 11 с. (Керівний Нормативний Документ).
17. КНД 211.1.4.027-95. Методика фотометричного визначення нітратів з саліциловою кислотою у поверхневих та біологічно очищених водах. [Чинний від 01.07.1995]. Київ, 1995. 11 с. (Керівний Нормативний Документ).
18. Метод К'ельдаля (ISO 8968-1:2001, IDT; IDF 20-1:2001) ДСТУ ISO 8968-1:2005 (IDF 20-1:2001)
19. Bonin P., Gilewicz M., Bertrand J.C. Effects of oxygen on each step of denitrification on *Pseudomonas nautica*. *Canadian Journal of Microbiology*. 1989. Vol. 35. P. 2445-2451. DOI: 10.1139/m89-177.
20. Henze M., Harremoës P., Jansen J.L.C., Arvin E. *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. Berlin; New York: Springer, 2002. URL: <https://searchworks.stanford.edu/view/4735121> (дата звернення: 10.09.2024).
21. Юрченко В.О. Розвиток науково-технологічних основ функціонування споруд каналізації в умовах біохімічного окислення неорганічних сполук: дис. доктора техн. наук: 05.23.04. Харків, 2007. 426 с.
22. ДБН В.2.5-75 :2013. Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. Київ, 2013. 210 с.
23. Davies K.J.P., Lloyd D., Boddy L. The Effect of Oxygen on Denitrification in *Paracoccus denitrificans* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of General Microbiology*. 1989. Vol. 135. P. 2445-2451.

Iurchenko V., Avdiienko I.

APPROXIMATE CALCULATION OF N₂O FORMATION IN HETEROTROPHIC DENITRIFICATION PROCESSES OF WASTEWATER DURING BIOLOGICAL TREATMENT

This article addresses the important ecological issue of quantitatively determining greenhouse gas emissions – nitrous oxide – from municipal wastewater treatment facilities, which is a factor in global climate change. Data from scientific research indicate that deep biological treatment of nitrogen compounds at wastewater treatment facilities significantly contributes to the gross emissions of nitrous oxide from industrial facilities. Direct measurements of nitrous oxide emissions from biological treatment facilities in Ukraine have not been conducted. The aim of this study is to assess the potential emissions of the greenhouse gas N₂O during the biological treatment of municipal wastewater in aeration tanks operating under the traditional, non-zoned scheme in Ukraine, which ensures deep nitrification. The study was conducted at municipal wastewater treatment facilities equipped with 3-channel aeration tanks. The process of wastewater treatment in aeration tanks operating under the traditional non-zoned scheme is fully aerobic and characterized by deep nitrification. Measurements of hydrochemical indicators of wastewater composition (BOD₅, N-NH₄, N-NO₂, and N-NO₃, Kjeldahl nitrogen) were carried out using certified methods in an accredited laboratory. It was found that biological treatment of municipal wastewater exclusively under aerobic conditions does not effectively remove nitrates from the wastewater. The nitrogen balance in incoming and treated wastewater was calculated, and the formation of N₂O in the processes of suppressed denitrification was quantitatively determined. The consumption of nitrogen for the formation of excess activated sludge biomass, the efficiency of nitrification to nitrates, and the probable formation of N₂O as a result of inhibition of the final heterotrophic denitrification reaction (reduction of N₂O to N₂) were calculated. The results showed that the maximum value of the N₂O emission coefficient (the ratio of formed N₂O to the concentration of total nitrogen entering the treatment process) at the studied facility could range from 3.24 % to 6.47 %, which is consistent with direct measurement data conducted at operating treatment facilities by foreign scientists. The study results confirm that modern technologies for deep biological wastewater treatment should consider not only effective removal of biogenic elements but also the minimization of greenhouse gas emissions.

Key words: greenhouse gases, biological wastewater treatment, nitrification, denitrification, nitrous oxide emissions, N₂O emission factor, nitrogen balance.

REFERENCES

1. Paris Agreement of April 22, 2015 [Paryzka uhoda vid 22.04.2015 roku]. (2015). URL: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/995_l61#Text. [in Ukrainian]
2. Pro skhvalennia Onovlenoho natsionalno vyznachenoho vnesku Ukrainy do Paryzkoï uhody [On the approval of Ukraine's updated nationally determined contribution to the Paris Agreement], 868-r Decree of the Cabinet of Ministers of Ukraine (2021). URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/868-2021-p#Text>. [in Ukrainian]
3. Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine. (2023). *Ukraine's greenhouse gas inventory 1990-2021*. URL: https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/03/Kadastr_2023.pdf. [in Ukrainian]
4. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2021). *IPCC sixth assessment report. Chapter 5: Global carbon and other biogeochemical cycles and feedbacks*. URL: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/chapter/chapter-5/>.
5. Dentener, F., Derwent, R., Dlugokencky, E., Holland, E., Isaksen, I., Katima, J., Kirchhoff, V., Matson, P., Midgley, P., & Wang, M. (2001). *Atmospheric chemistry and greenhouse gases*. URL: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/TAR-04.pdf>.
6. Gruber, W. (2021). *Long-term N₂O emission monitoring in biological wastewater treatment: Methods, applications, and relevance*. ETH Zurich.
7. Hanaki, K., Hong, Z., & Matsuo, T. (1992). Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Water Science and Technology*, 26(5-6), 1027-1036.
8. Daelman, M. R., van Voorthuizen, E. M., van Dongen, U. G., Volcke, E. I., & van Loosdrecht, M. C. (2015). Seasonal and diurnal variability of N₂O emissions from a full-scale municipal wastewater treatment plant. *Science of The Total Environment*, 536, 1-11.
9. Kosonen, H., Heinonen, M., Mikola, A., Haimi, H., Mulas, M., Corona, F., & Vahala, R. (2016). Nitrous oxide production at a fully covered wastewater treatment plant: Results of a long-term online monitoring campaign. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5547-5554.
10. European Environment Agency. (2017). *Greenhouse gas emissions from waste management*. URL: <https://www.eea.europa.eu/publications/annual-european-union-greenhouse-gas-inventory-2017>.
11. Ahn, H. J., Kim, S., Park, H. C., Katehis, D., & Pagilla, K. (2010). Spatial and temporal variability in atmospheric nitrous oxide generation and emission from full-scale biological nitrogen removal and non-BNR processes. *Water Environment Research*.
12. Kemmou, L., & Amanatidou, E. (2023). Factors affecting nitrous oxide emissions from activated sludge wastewater treatment plants—A review. *Resources*, 12, 114. DOI: 10.3390/resources12100114.
13. Aboobakar, A., Cartmell, E., Stephenson, T., Jones, M., Vale, P., & Dotro, G. (2013). Nitrous oxide emissions and dissolved oxygen profiling in a full-scale nitrifying activated sludge treatment plant. *Water Research*, 47(2), 524-534.
14. GND 211.1.4.024-95. *Metodyka vyznachennia biokhimichnoho spozhyvannia kysniu pistia n dniv (BSK) v pryrodnykh i stichnykh vodakh [Method for determining biochemical oxygen demand after n days (BOD) in natural and wastewater]*. (1995). [in Ukrainian]

15. GND 211.1.4.030-95. *Metodyka fotometrychnoho vyznachennia amonii ioniv z reaktyvom Neslera v stichnykh vodakh* [Method for photometric determination of ammonium ions using Nessler's reagent in wastewater]. (1995). [in Ukrainian]
16. GND 211.1.4.023-95. *Metodyka fotometrychnoho vyznachennia nitryt-ioniv z reaktyvom Hrisa v poverkhnevyykh ta ochyshchennykh stichnykh vodakh* [Method for photometric determination of nitrite ions using Griess reagent in surface and treated wastewater]. (1995). [in Ukrainian]
17. GND 211.1.4.027-95. *Metodyka fotometrychnoho vyznachennia nitrativ z salitsylovoiu kyslotoiu u poverkhnevyykh ta biolohichno ochyshchennykh vodakh* [Method for photometric determination of nitrates with salicylic acid in surface and biologically treated water]. [in Ukrainian]
18. DSTU ISO 8968-1:2005 (IDF 20-1:2001). *Metod Kjeldalia* [Kjeldahl Method]. (2005). [in Ukrainian]
19. Bonin, P., Gilewicz, M., & Bertrand, J. C. (1989). Effects of oxygen on each step of denitrification on *Pseudomonas nautica*. *Canadian Journal of Microbiology*, 35, 2445–2451. DOI: 10.1139/m89-177.
20. Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. L. C., & Arvin, E. (2002). *Wastewater treatment: Biological and chemical processes*. Berlin; New York: Springer. URL: <https://searchworks.stanford.edu/view/4735121>.
21. Yurchenko, V. O. (2007). *Rozvytok naukovo-tehnolohichnykh osnov funktsionuvannia sporud kanalizatsii v umovakh biokhimichnoho okyslennia neorhanichnykh spoluk* [Development of scientific and technological foundations for the operation of sewerage facilities under conditions of biochemical oxidation of inorganic compounds] (Doctoral thesis in Technical Sciences: 05.23.04). Kharkiv. [in Ukrainian]
22. DBN V.2.5-75:2013. *Kanalizatsiia. Zovnishni merezhi ta sporudy. Osnovni polozhennia proektuvannia* [Sewerage. External networks and facilities. Basic design guidelines]. (2013). [in Ukrainian]
23. Davies, K. J. P., Lloyd, D., & Boddy, L. (1989). The effect of oxygen on denitrification in *Paracoccus denitrificans* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of General Microbiology*, 135, 2445–2451.