

УДК 628.3.034.2:504.3.054

ИНВЕНТАРИЗАЦИЯ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД В УКРАИНЕ

**П.П. Кучерук¹, Ю.Б. Матвеев¹, В.М. Шлихта²,
Е.А. Можаровская², Ю.В. Захарчук²**

¹ Институт технической теплофизики НАН Украины,
Желябова, 2а, 03057, г. Киев,

² Бюджетное учреждение «Национальный центр учета
выбросов парниковых газов»,

ул. Митрополита Василия Липковского, 35, 03035, г. Киев nci@nci.org.ua

Обоснована методика учета выбросов парниковых газов при обработке промышленных сточных вод в Украине. Определены национальные коэффициенты выбросов метана и закиси азота при обработке промышленных сточных вод. *Ключевые слова:* промышленные сточные воды, химическое потребление кислорода, выбросы парниковых газов, коэффициент выбросов, метан, закись азота.

Інвентаризація парникових газів при обробці промислових стічних вод в Україні. П.П. Кучерук, Ю.Б. Матвеев, В.М. Шліхта, Е.А. Можаровська, Ю.В. Захарчук. Обґрунтовано методику оцінки викидів парникових газів при обробці промислових стічних вод в Україні. Визначено національні коефіцієнти викидів метану та закису азоту при обробці промислових стічних вод. *Ключові слова:* промислові стічні води, хімічне споживання кисню, викиди парникових газів, коефіцієнт викидів, метан, закис азоту.

Inventory of greenhouse gases in the processing of industrial waste water in Ukraine. P.P. Kucheruk, J.B. Matveev, V. M. Shlikhta, E.A. Mozharovskyi, Y.V. Zakharchuk. The methodology for accounting greenhouse gas emission from industrial waste water treatment in Ukraine is grounded. National methane and nitrous oxide emission factors for industrial waste water treatment are defined. *Keywords:* industrial wastewater, chemical oxygen demand, greenhouse gas emission, emission factor, methane, nitrous oxide.

Согласно Закону Украины «О ратификации Рамочной конвенции ООН об изменении климата» от 29.10.96 № 435/96-ВР Украина разрабатывает, периодически обновляет, публикует и предоставляет Конференции Сторон Национальный кадастр антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов (Кадастр), не регулируемых Монреальским протоколом. Промышленные сточные во-

ды являются источником выбросов парниковых газов – метан (CH₄) и закись азота (N₂O) [1].

С 2011 г. категория 6.В.1 – «промышленные сточные воды» - стала ключевой категорией для Украины, которая имеет приоритет в рамках системы национального кадастра. Ее оценка оказывает значительное влияние на общий национальный кадастр парниковых газов в исчислении абсолютного уровня, тенденции

или неопределенности в выбросах и поглощениях. Эффективная практика заключается в том, чтобы сконцентрировать имеющиеся для улучшения данных и методов ресурсы на категориях, определенных как ключевые [1].

Цель работы - обоснование методики учета выбросов парниковых газов при обработке промышленных сточных вод в Украине.

Задачи:

1. Определить удельное среднегодовое образование химического потребления кислорода (ХПК) и общего азота в промышленных сточных водах отдельных отраслей промышленности.

2. Разработать схему распределения промышленных сточных вод в зависимости от способа обработки и определить эффективность удаления ХПК и азота для каждого из способов обработки промышленных сточных вод.

3. Определить национальные коэффициенты выбросов метана и закиси азота при обработке промышленных сточных вод в Украине.

4. Обосновать методику учета выбросов метана и закиси азота при обработке промышленных сточных вод в Украине.

Метан является конечным продуктом анаэробного биохимического распада органического вещества. Объем выделяемого метана зависит в основном от количества биоразлагаемых органических веществ, температуры и системы обработки сточных вод. Количество органических веществ в промышленных сточных водах, как правило, оценивается с помощью показателя химического

потребления кислорода (ХПК, гО₂/л), который косвенно определяет общее количество вещества, поддающегося химическому окислению (как разлагаемого биохимическим путем, так и не разлагаемого).

Эмиссия закиси азота сопутствует распаду соединений азота в сточных водах, таких как соли азотной кислоты и белок. Прямые выбросы закиси азота могут образовываться в процессах нитрификации и денитрификации при очистке сточных вод. Непрямые выбросы N₂O возникают при попадании соединений азота со сточными водами в водоемы.

При определении выбросов метана учитываются выбросы в системах очистки сточных вод, системах обработки осадков сточных вод, а также из поверхностных водоемов, в которые сбрасываются сточные воды разной степени очистки и загрязненности.

При определении выбросов закиси азота учитываются лишь косвенные выбросы в результате попадания соединений азота со сточными водами в водоемы. Прямые выбросы закиси азота от процессов доочистки сточных вод методами нитро-денитрификации не учитываются, поскольку применение таких методов в Украине не является распространенной и доминирующей практикой [2].

Согласно [1], выбросы метана (кг СН₄/год) при обработке промышленных сточных вод в учетный год определяют следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Выбросы } CH_4 &= \\ &= \sum_i ((TOW_i - S_i) \cdot EF_i - R_i), \end{aligned} \quad (1)$$

где TOW_i - общая масса органических загрязнений, удаляемая со сточными водами i -й отрасли промышленности за учетный год, кг ХПК/год;

S_i - масса органических загрязнений, удаленная с осадками сточных вод, кг ХПК/год;

EF_i - коэффициент выбросов метана для i -й отрасли промышленности, кг CH_4 /кг ХПК;

R_i - количество рекуперированного метана, кг CH_4 /год, принимаемое равным нулю ввиду отсутствия достоверных данных о сжигании метана, выделяемого вследствие процессов очистки производственных сточных вод на промышленных предприятиях Украины.

Поскольку в Кадастре не учитываются выбросы ПГ в результате размещения осадков сточных вод на сельскохозяйственных почвах (категория 4.D), при сжигании в инсинераторах (категория 6.C), а также при захоронении твердых бытовых отходов (категория 6.A), показателем S_i в уравнении (1) следует пренебречь, а выбросы ПГ от осадков учитывать в сумме с выбросами от обработки сточных вод. С учетом этого обстоятельства выбросы метана при обработке промышленных сточных вод могут быть определены согласно модифицированному уравнению (1):

$$\begin{aligned} \text{Выбросы } CH_4 &= \\ &= \sum_i (TOW_i \cdot EF_i - R_i), \end{aligned} \quad (2)$$

Выбросы азота (кг N_2O /год) при обработке промышлен-

ных сточных вод в учетный год определяют согласно [1]:

$$\begin{aligned} \text{Выбросы } N_2O &= \\ &= N_{\text{сток}} \cdot EF_{\text{сток}} \cdot 44 / 28, \end{aligned} \quad (3)$$

где $N_{\text{сток}}$ - общая масса азота, удаляемого со сточными водами i -й отрасли промышленности за учетный год, кг N/год;

$EF_{\text{сток}}$ - коэффициент выбросов N_2O при сбросе сточных вод в водоемы (по умолчанию равный 0,005 [1]), кг N_2O -N/кг N;

44/28 – коэффициент преобразования N_2O -N в N_2O .

На основании данных Государственного агентства водных ресурсов (Госводагентства) Украины о сбросах загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты выбраны отрасли промышленности с наибольшими количествами ХПК и общего азота: энергетика, черная металлургия, химическая промышленность, нефтехимическая промышленность, машиностроительная промышленность и металлообработка, целлюлозно-бумажная промышленность, лесохимическая промышленность, промышленность стройматериалов, легкая промышленность, пищевая промышленность, производство напитков, мясо-молочная и рыбная промышленности.

Общее количество ХПК (TOW_i) и азота ($N_{\text{сток}}$), кг/год, попадающих в промышленные сточные воды, оценивают согласно [1] следующим образом:

$$TOW_i = \sum_k (P_k \cdot COD_k \cdot W_k), \quad (4)$$

$$N_{\text{сток}} = \sum_k (P_k \cdot CN_k \cdot W_k), \quad (5)$$

где P_k - выпуск k -го вида продукции в учетном году, учетных единиц (например, m^3 , т, шт. и т.д.);

COD_k - концентрация ХПК в производственных сточных водах (общий сток), которые образуются при производстве k -го вида продукции, г/л;

W_k - среднегодовой удельный объем образования загрязненных сточных вод при производстве единицы k -го вида продукции, m^3 /учетную единицу;

CN_k - концентрация общего азота (азот аммонийный, нитриты и нитраты) в производственных сточных водах (общий сток), которые образуются при производстве k -го вида продукции, г/л.

Выпуск k -го вида продукции в учетном году определяют на основании данных Государственной службы статистики (Госстат) Украины об уровне производства основных видов продукции. Среднегодовое количество выпускаемых в водоемы сточных вод на единицу продукции определяют с использованием таблиц укрупненных норм [3]. Концентрация ХПК и общего азота в производственных сточных водах (общий сток), образующихся при производстве i -того вида продукции, определяют по данным состава и концентрации загрязнений в сточных водах [3]. Использование укрупненных норм обосновано тем обстоятельством, что

основное промышленное производство Украины сформировано во времена СССР.

Удельное среднегодовое образование ХПК и азота в промышленных сточных водах при анализе генерации загрязнений за временной период 1990-2011 гг. представлено в табл. 1.

Коэффициент выбросов метана EF_i для i -й отрасли промышленности определяется согласно зависимости:

$$EF_i = B_0 \cdot MCF_{av,i}, \quad (6)$$

где B_0 - теоретический потенциал образования CH_4 при биохимическом распаде 1 кг ХПК (по умолчанию равный 0,25 [1]), кг CH_4 /кг ХПК;

$MCF_{av,i}$ - средневзвешенный фактор конверсии ХПК в метан для i -й отрасли промышленности, определяемый согласно зависимости:

$$MCF_w = \sum_{j=1}^n (MCF_{w,j} \cdot \alpha_{w,j} + MCF_{s,j} \cdot \alpha_{s,j}), \quad (7)$$

где $MCF_{w,j}$ и $MCF_{s,j}$ - факторы конверсии ХПК в метан для j -го способа обработки сточных вод и их осадков соответственно;

$\alpha_{w,j}$ и $\alpha_{s,j}$ - доля общего потока ХПК TOW_i , которая проходит обработку j -м способом в составе

сточных вод и их осадков соответ-
ственно.

Таблица 1

Удельное среднегодовое образо-
вание ХПК и азота в промыш-
ленных сточных водах

Промышленность	ХПК, г/л	Азот, г/л
Энергетика	0,053	0,004
Черная металлургия	0,045	0,007
Химическая промыш- ленность	0,408	0,056
Нефтехимическая промышленность	1,169	0,021
Машиностроительная промышленность и металлообработка	0,263	0,002
Целлюлозно-бумажная промышленность	0,395	0,000
Лесохимическая про- мышленность	2,327	0,029
Промышленность стройматериалов	0,111	0,000
Легкая промышлен- ность	1,241	0,034
Пищевая промышлен- ность	4,352	0,061
Производство напит- ков	0,993	0,116
Мясо-молочная про- мышленность	2,066	0,122
Рыбная промышлен- ность	1,769	0,030

Факторы $MCF_{w,j}$ принимаются по умолчанию согласно [1]. При сбросе сточных вод в накопители, отстойники, пруды фактор MCF_w принимается консервативно на уровне 0,05. При расчете потоков ХПК и азота учитываются эффективности их удаления при обработке каждым из способов, принимаемых согласно [4]. Значения этих показателей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фактор конверсии МСФ и эффек-
тивность удаления ХПК и азота
для каждого из способов обра-
ботки промышленных сточных
вод

Способ об- работки промыш- ленных сточных вод	$MCF_{w,j}$	Эффек- тивность удаления ХПК, %	Эффек- тив- ность удале- ния азота, %
Станции аэрации	0	83,9	19,6
Накopi- тели, от- стойники, пруды	0,05	3,0	2,7
Физико-хи- мическая очистка	0	80,0	57,0
Механиче- ская очи- стка	0	34,0	0
Сброс в от- крытые во- доемы	0,1	-	-

Значение фактора $MCF_{s,j}$ оцени-
вается для специфичных условий об-
ращения с осадками сточных вод в
Украине. Доминирующей практикой
обработки осадков сточных вод в
Украине, в том числе и про-
мышленных, является их обезвожи-
вание/подсушка на иловых площад-
ках в условиях климата региона в те-
чение года. Поэтому при оценке вы-
бросов метана из осадков сточных
вод принимается единое средневзве-
шенное значение национального
фактора конверсии ХПК в метан,
 $MCF_{s,UA}$, определяемое следующим
образом:

$$MCF_{S.UA} = \frac{\sum (MCF_{S.pez} \cdot W_{pez})}{W_{tot}}, \quad (8)$$

где W_{pez} - общий сброс сточных вод для отдельно взятого региона в учетном году, м³ (определяется по данным Госводагентства Украины);

W_{tot} - общий сброс сточных вод по всей Украине в учетном году, м³ (определяется по данным Госводагентства Украины);

$MCF_{S.pez}$ - фактор конверсии ХПК в метан для осадков сточных вод в отдельно взятом регионе Украины, определяемый согласно [5] по зависимости:

$$MCF_{S.pez} = f_d \cdot f_T \cdot 0,89, \quad (9)$$

где f_d - коэффициент, учитывающий влияние глубины иловых площадок на генерацию метана (при глубине до 1 м - $f_d = 0$; 1...5 м - $f_d = 0,5$; более 5 м - $f_d = 0,7$ согласно [6], рабочая глубина иловых площадок составляет 0,7...1,0 м, в отдельных случаях допускается увеличивать её до 2 м. В связи с отсутствием достоверных данных о глубине всех иловых площадок в Украине, консервативно принимается $f_d = 0,5$);

0,89 - фактор консервативности оценки, принимаемый по умолчанию согласно [5];

$$f_T = \sum_{m=1}^{12} (f_{T.m} \cdot TOW_{S.ma}) / TOW_{S.y} -$$

коэффициент, учитывающий влияние температуры на генерацию метана в течение года;

$f_{T.m}$ - коэффициент, учитывающий влияние температуры на генерацию метана в учетном месяце m :

$$f_{Tm} = \begin{cases} 0, & T_{2m} < 283; \\ \exp\left(\frac{E \cdot (T_{2m} - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_{2m}}\right), & 283 < T_{2m} < 303; \\ 1, & T_{2m} > 303. \end{cases} \quad (10)$$

$E = 15175$ - константа энергии активации, кал/моль [5];

$T_1 = 303$ - температурный фактор, К (30 °C);

T_{2m} - среднемесячная температура в учетном месяце m в отдельно взятом регионе, К; принимается согласно [7];

$R = 1,987$ - константа идеального газа, кал/(К·моль);

$TOW_{S.y}$ - общая масса органических загрязнений, выраженная в ХПК, поступающая на иловые площадки за год, кг;

$TOW_{S.ma}$ - масса органических загрязнений, выраженная в ХПК, подлежащая распаду на иловых площадках в учетном месяце m , кг. Рассчитывается как накопительная масса с учетом распада массы ХПК, накопленной за предыдущий период:

$$TOW_{S.ma} = TOW_{S.m} + (1 - f_{Tm}) \cdot TOW_{S.m-1} \quad (11)$$

где $TOW_{S,m}$ - масса органических загрязнений, выраженная в ХПК, поступающая на иловые площадки за учетный месяц m (принимается одинаковой для всех месяцев года);

$TOW_{S,m-1}$ - масса органических загрязнений, выраженная в ХПК, накопленная по состоянию на месяц, предшествующий учетному месяцу m .

Время накопления осадков до удаления принимается равное 1 году, что соответствует доминирующей практике управления иловыми площадками в Украине [8].

Распределение ХПК и азота в промышленных сточных водах в зависимости от способа их обработки (рис. 1) выполняются на основании статистической информации Госводагентства Украины [9] о сбросах сточных вод по категориям очистки.

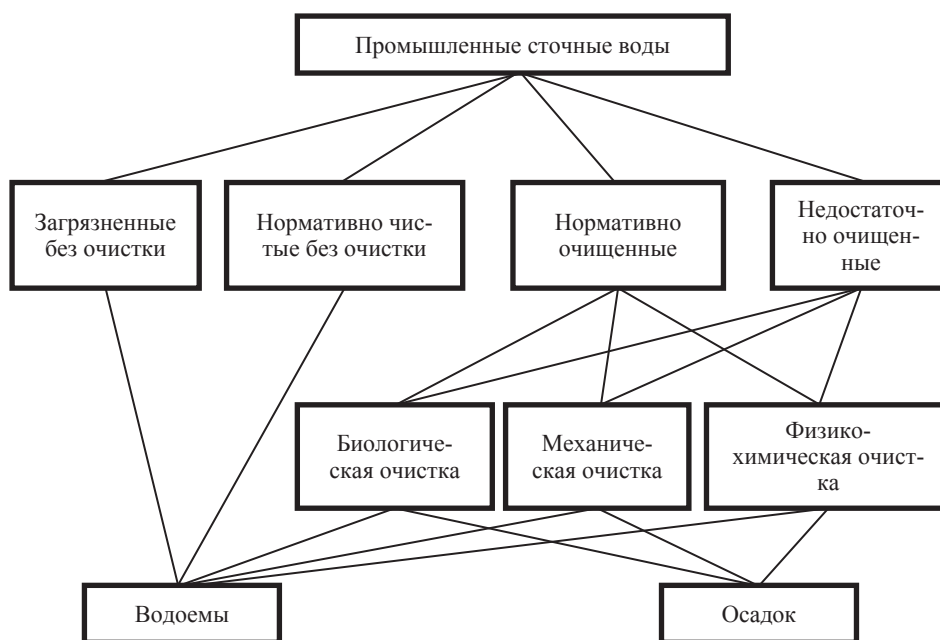


Рисунок 1 – Схематическое распределение промышленных сточных вод по категориям в зависимости от способа обработки

Значения национальных коэффициентов выбросов метана и закиси азота на единицу массы сгенерированных ХПК и азота соответственно, для отраслей промышленности в Украине, приведены в табл. 3.

При расчете потоков ХПК учитывается доля аэробного распада ХПК

сточных вод, которые проходят биологическую очистку на станциях аэрации, равная 30 % [8]. Эффективность удаления ХПК недостаточно очищенных сточных вод принята равной 80 % [8] от эффективности для нормативно очищенных сточных вод (см. табл. 2). ХПК нормативно

чистых сточных вод, сбрасываемых в очистки, на основании [10] принимаются равным 30 мг/л.

Таблица 3

Национальные коэффициенты выбросов метана и закиси азота от сточных вод для некоторых отраслей промышленности в Украине (средневзвешенные за временной период 1990-2010 гг.)

Промышленность	Коэффициент выбросов CH ₄ , кг CH ₄ / кг ХПК ($\cdot 10^{-3}$)	Коэффициент выбросов N ₂ O, кг N ₂ O/ кг N (10^{-3})
Энергетика	17,614	8,176
Черная металлургия	23,748	8,112
Химическая промышленность	39,168	7,068
Нефтехимическая промышленность	41,973	6,640
Машиностроительная промышленность и металлообработка	22,368	7,381
Целлюлозно-бумажная промышленность	39,162	0
Лесохимическая промышленность	30,548	7,827
Промышленность стройматериалов	19,561	8,203
Легкая промышленность	34,501	7,274
Пищевая промышленность	17,792	7,737
Производство напитков	33,338	7,028
Мясо-молочная промышленность	37,030	6,910
Рыбная промышленность	1,746	5,996

Выводы:

1. На основании данных Государственного агентства водных ресурсов (Госводагентства) Украины о сбросах загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты отобраны отрасли промышленности с наибольшими количествами ХПК и общего азота.

2. Рассчитано удельное среднегодовое образование ХПК и азота в промышленных сточных водах за временной период 1990-2011 гг.

3. Разработана схема распределения промышленных сточных вод в зависимости от способа обработки. Сведены данные об эффективности удаления ХПК и азота для каждого из способов обработки промышленных сточных вод.

4. Определены национальные коэффициенты выбросов метана и закиси азота при обработке промышленных сточных вод в Украине.

5. Обоснована методика учета выбросов метана и закиси азота при обработке промышленных сточных вод в Украине.

Литература

1. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: 5 Volumes / [TFI IPCC]; edited by H.S. Eggleston, L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara, K. Tanabe – Hayama: IGES, 2006. – Vol.

- 5: Waste / [R. Pipatti and S.M. Manso Vieira]; edited by D. Kruger, K. Parikh. – 2006. – ISBN 4887880324.
2. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні в 2009 р. / Міністерство з питань житлово-комунального господарства. – К., 2010. – 710 с.
3. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / Совет Эконом. Взаимопомощи, ВНИИ ВОДГЕО Госстроя СССР. – М.: Стройиздат, 1978. – 590 с.
4. Водоотведение и очистка сточных вод / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев // Учебник для вузов: - М.: Изд. Ассоциации строительных вузов, 2006 – 704 с.
5. Approved consolidated baseline and monitoring methodology ACM0014 “Mitigation of greenhouse gas emissions from treatment of industrial wastewater” (Version 04.1.0, valid from 13 Aug 10).
6. СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения / Утв. постановлением Госстроя СССР от 21 мая 1985 г. № 71 (с изменениями от 20.05.1986 г.).
7. ДСТУ-Н Б В.1.1-27:2010 Будівельна кліматологія / Мінрегіонбуд України. – К.: ДП «Укрархбудінформ», 2011. – 123 с.
8. Исследования выбросов метана и закиси азота при обработке сточных вод и разработка методики определения национальных коэффициентов выбросов [Текст]: отчет о НИР (заключ.) / Институт технической теплофизики НАН Украины; рук. Матвеев Ю.Б.; исполн.: Гелетуха Г.Г. [и др.]: К., 2012 – 91 с. – Библиогр.: с. 84-85. - № ГР 0112U001578.
9. Основні показники використання водних ресурсів в Україні за 1990-2010 р.р. / Державний комітет України по водному господарству. Управління водних ресурсів. – К., 1991р.-2011р.
10. СанПиН 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения / Утв. Зам. Министра здравоохранения СССР, гл. гос. сан. врач СССР А.И. Кондрусев от 04.07.1988 г. № 4630-88 (с изменениями от 21.10.1991 г.).