

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

**АБЛЄЄВА ІРИНА ЮРІЇВНА**

УДК 502.174:69(043.5)

**ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ УТИЛІЗАЦІЇ  
ВІДХОДІВ НАФТОГАЗОВОГО ВИДОБУТКУ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник –  
Пляцук Леонід Дмитрович,  
доктор технічних наук,  
професор

Суми – 2016

## ЗМІСТ

	С.
Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів.....	5
Вступ.....	7
Розділ 1 Аналіз стану питання екологічної безпеки при нафтогазовому видобутку і постановка задачі дослідження.....	14
1.1 Техногенне навантаження на навколишнє середовище при видобутку нафти.....	14
1.1.1 Передумови забруднення довкілля при бурінні свердловин.....	15
1.1.2 Класифікація відходів при нафтогазовому видобутку.....	17
1.1.3 Причини, джерела та наслідки негативного впливу на навколишнє середовище.....	20
1.2 Основні завдання з виконання умов екологічної безпеки при бурінні нафтових свердловин.....	24
1.3 Теоретичне обґрунтування еколого-гігієнічної оцінки небезпечності відходів буріння.....	25
1.4 Екологічний аналіз напрямків перероблення відходів буріння.....	30
1.4.1 Класифікація способів перероблення бурових шламів.....	30
1.4.2 Термічні методи утилізації бурових відходів.....	31
1.4.3 Біохімічний спосіб перероблення відходів буріння.....	34
1.4.4 Фізичні та фізико-хімічні методи перероблення бурового шламу.....	35
1.4.5 Хімічний спосіб утилізації бурових відходів.....	36
1.5 Екологічні аспекти використання фосфогіпсу під час утилізації бурового шламу .....	39
1.6 Постановка задач дослідження.....	41

Розділ 2	Характеристика об'єкта й методів дослідження.....	43
2.1	Визначення еколого-гігієнічної та токсикологічної характеристик об'єкта дослідження.....	43
2.2	Аналіз структури та складу бурового шламу.....	50
2.2.1	Дослідження фізичних параметрів відходу.....	50
2.2.2	Вивчення механічної структури бурового шламу.....	54
2.2.3	Визначення мінерального та фазового складу бурового шламу..	55
2.3	Оцінка рівня екологічності фосфогіпсової сировини.....	58
2.4	Загальна методика проведення експерименту.....	62
2.4.1	Методика визначення екологічно-безпечного складу гіпсобетону.....	62
2.4.2	Методика технічного випробування зразків гіпсобетону.....	63
2.4.3	Дослідження фізичних параметрів гіпсобетону.....	65
2.5	Методика обробки результатів експериментальних досліджень та оцінка похибок вимірювань.....	66
	Висновки до розділу 2.....	68
Розділ 3	Експериментальні дослідження процесу утилізації бурового шламу з використанням фосфогіпсу.....	69
3.1	Постановка задачі.....	69
3.2	Встановлення екологічно-безпечного складу гіпсобетону.....	70
3.2.1	Визначення стандартної консистенції гіпсового тіста.....	72
3.2.2	Випробування зразків гіпсобетону.....	76
3.3	Експериментальні дослідження процесу міграції важких металів з гіпсобетону.....	79
3.4	Результати випробувань технічних характеристик зразків гіпсобетону.....	82
	Висновки до розділу 3.....	86

Розділ 4 Математичне моделювання процесу перероблення бурового шламу і фосфогіпсу для визначення його оптимальних характеристик ...	87
4.1 Основні завдання моделювання процесу для визначення оптимальних параметрів технології утилізації.....	87
4.2 Фізична модель дифузії важких металів з гіпсобетону.....	88
4.3 Математична модель міграції важких металів з гіпсобетону.....	91
Висновки до розділу 4.....	98
Розділ 5 Технічне та еколого-економічне обґрунтування технології сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу.....	99
5.1 Проектування екологічно безпечного складу гіпсобетону.....	99
5.1.1 Основні положення проектування гіпсобетонних виробів.....	99
5.1.2 Розрахунок складу гіпсобетону.....	101
5.2 Технологічна схема процесу перероблення бурового шламу.....	104
5.3 Аналіз екологічних властивостей гіпсобетону, одержаного із вторинної сировини.....	109
5.4 Оцінка еколого-економічної ефективності проекту підвищення екологічної безпеки.....	111
5.4.1 Еколого-економічний ефект від впровадження ресурсозберігаючої технології переробки відходів.....	112
5.4.2 Оцінка еколого-економічної ефективності реалізації розробленої технології.....	120
Висновки до розділу 5.....	128
Висновки.....	129
Перелік посилань.....	132
Додатки.....	153

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

### Умовні позначення, символи

- В/Г – водо-гіпсове співвідношення, од.;
- В/Г' – водо-гіпсове співвідношення модифіковане, од.;
- $m_{\text{БШ}}$  – маса бурового шламу, кг;
- $m_{\text{ГВ}}$  – маса гіпсового в'язучого, кг;
- $m_{\text{СаО}}$  – маса негашеного вапна, кг;
- $m_{\text{В}}$  – маса води, кг;
- $D$  – коефіцієнт дифузії важких металів,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;
- $R_{\text{ст.}}$  – міцність на стиск гіпсобетону, Па;
- $\rho$  – щільність бурового шламу,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;
- $\mu$  – коефіцієнт водовіддачі бурового шламу;
- $V_{\text{б}}$  – об'єм гіпсобетонного блоку,  $\text{м}^3$ ;
- $\rho_{\text{б}}$  – густина гіпсобетонного блоку,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;
- $\eta$  – вихід бетону, ч. од.
- $t$  – вік гіпсобетону, діб;
- $\tau$  – час експозиції, діб;
- рН – водневий показник, од.;
- К – сумарний індекс небезпеки;
- ФЕ – фітотоксичний ефект, %.

### Скорочення

- ААБ – амонійно-ацетатний буферний розчин;
- БВ – бурові відходи;
- БР – буровий розчин;
- БСВ – бурові стічні води;

БШ – буровий шлам;  
 ВБР – відпрацьований буровий розчин;  
 ВМ – важкі метали;  
 ГБ – гіпсобетон;  
 ГБС – гіпсобетонна суміш;  
 ГБТ – гіпсобетонне тісто;  
 ГВ – гіпсове в'язуче;  
 ГДК – гранично допустима концентрація;  
 ЗР – забруднюючі речовини;  
 НГК – нафтогазовий комплекс;  
 НПС – навколишнє природне середовище;  
 ПАА – поліакриламід;  
 ПАР – поверхнево-активні речовини;  
 ТВБ – технологічні відходи буріння;  
 ФГ – фосфогіпс.

#### Формули та назви хімічних сполук

$\text{CaO}$  – кальцій оксид (негашене вапно);  
 $\text{Ca(OH)}_2$  – кальцій гідроксид (гашене вапно);  
 $\text{CaSO}_4$  – кальцій сульфат (ангідрит);  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – кальцій сульфат дигідрат (гіпс);  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – кальцій сульфат напівгідрат (гіпсове в'язуче);  
 $\text{CaCO}_3$  – кальцій карбонат (вапняк, крейда);  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сульфатна кислота;  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  – ортофосфорна кислота;  
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$  – апатити;  
 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca(OH, F)}_2$  – фосфорити.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** У процесі діяльності нафтовидобувної галузі промисловості створюється значне техногенне навантаження на об'єкти атмо-, гідро-, літо- та біосфери, передусім, за рахунок утворення відходів буріння, кількість яких для однієї нафтової свердловини оцінюється у 520 м<sup>3</sup> вибуреної породи, 622 м<sup>3</sup> відпрацьованої промивальної рідини, 1244 м<sup>3</sup> бурових стічних вод. Шламові амбари для збору бурових відходів є довготривалими джерелами забруднення навколишнього природного середовища (НПС) небезпечними хімічними речовинами за рахунок випаровування їх з відкритих поверхонь, міграції у поверхневі, ґрунтові води і ґрунт. Території масового нафтогазовидобутку відносять до категорії екологічно небезпечних внаслідок порушення природної екологічної рівноваги, скорочення ресурсно-біогенного потенціалу біосфери.

Таким чином, актуальність проблеми поводження з буровими відходами, пов'язаної з максимальною утилізацією утвореного бурового шламу, обумовлюється підвищенням рівня екологічної безпеки об'єктів довкілля, що перебувають у зоні впливу відходів та місць їхнього розміщення і захоронення. Вітчизняний і зарубіжний досвід показує, що переробка відходів буріння за рахунок використання їх у якості вторинних ресурсів – це не тільки радикальні засоби запобігання забрудненню НПС, а й вирішення проблеми раціонального природокористування [1].

Проблема техногенного навантаження на навколишнє середовище при бурінні свердловин та підвищення екологічної безпеки нафтовидобувних територій шляхом перероблення відходів буріння, зокрема бурового шламу, висвітлюється у працях [2]–[20] таких провідних українських і зарубіжних фахівців: Я. М. Семчук, Л. Є. Шкіца, А. В. Пукіш, Б. Ю. Депутат, П. Г. Дригулич, І. М. Фесенко, Г. Г. Ягафарова, В. Б. Барахніна, Г. М. Позднишев, Т. П. Косуліна, А. Х. Сафаров, Marwa S. Al-Ansary, Abir Al-Tabbaa, John A. Veil, Maurice B. Dusseault, Dariusz Knez, Andrzej Gonet.

Розробка технологічних рішень сумісної утилізації бурового шламу з іншими промисловими відходами забезпечує істотне зниження техногенного навантаження на навколишнє природне середовище, ефективно та раціональне використання витрат на природоохоронну діяльність. Доцільним й актуальним у розрізі екологічної безпеки, але невирішеним на сьогодні, залишається питання застосування в технології утилізації бурового шламу такого відходу хімічної промисловості як фосфогіпс відвальний.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Основні завдання дисертаційної роботи щодо постановки задачі екологічних досліджень, методів і засобів їх розв'язання відповідають положенням Закону України «Про відходи», Постанови Верховної Ради України «Про основні напрями державної політики України в сфері охорони навколишнього середовища, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки», Стратегії державної екологічної політики України на період до 2020 року та Концепції Загальнодержавної програми поводження з відходами на 2013–2020 рр.

Основні дослідження роботи проводилися у рамках виконання плану науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології Сумського державного університету, пов'язаних із тематикою «Розроблення шляхів поліпшення екологічної ситуації міст і промислових зон» згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації 0111U006335).

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи полягає у підвищенні рівня екологічної безпеки нафтовидобувних територій та реалізації принципів раціонального природокористування за рахунок розроблення ресурсозберігаючої технології сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу з одержанням будівельного матеріалу, як продукту остаточного використання.

Для досягнення зазначеної мети поставлено та вирішено такі завдання:



- провести аналіз стану бурового шламу з позицій еколого-гігієнічної та токсикологічної оцінки безпеки його використання для утилізації з отриманням продукту споживання;
- проаналізувати екологічність та ефективність існуючих напрямків перероблення відходів буріння для визначення оптимального робочого варіанту дослідження;
- дослідити особливості процесу взаємодії бурового шламу і фосфогіпсу у якості гіпсового в'язучого щодо можливостей підвищення рівня екологічної безпеки технології утилізації відходів;
- розробити математичну модель технологічного процесу перероблення відходів у будівельний матеріал – гіпсобетон з урахуванням запропонованих технічних удосконалень;
- розробити технологічну схему процесу екологічно безпечної сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу;
- на основі оцінки рівня екологічної безпеки виробництва гіпсобетону із вторинної сировини обґрунтувати зниження техногенного й екологічного ризиків для людини;
- оцінити еколого-економічну ефективність запропонованих науково-практичних рішень у межах розробленої технології відповідно до завдань виробничого призначення виконаного екологічного проекту.

**Об'єкт дослідження** – техногенне навантаження на навколишнє природне середовище при розміщенні відходів буріння нафтових свердловин.

**Предмет дослідження** – підвищення рівня екологічної безпеки під час сумісної переробки бурового шламу і фосфогіпсу в будівельний матеріал із задовільними екологічними властивостями.

**Методи дослідження.** Експериментальні дослідження дисертаційної роботи проводилися із застосуванням фазового рентгеноструктурного аналізу – для визначення мінералогічного складу зразків бурового шламу; растрової електронної мікроскопії, рентгено-флуоресцентного аналізу і атомно-абсорбційної спектрофотометрії – для кількісного і якісного хімічного

аналізу зразків бурового шламу та фосфогіпсу; фотоколориметрії, титриметрії, гравіметрії та рН-метрії – для вивчення фізико-хімічних параметрів досліджуваних відходів; методу біотестування, в основу якого покладено фітотоксичне випробування – для оцінки ступеня токсичності бурового шламу для живих організмів. Теоретичні аспекти роботи базуються на математичному моделюванні процесу сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу з метою проведення досліджень з пошуку оптимальних технологічних рішень із підвищення екологічної безпечності виробництва, виконаному у середовищі розробки Borland C++.

Обробку експериментальних даних виконаних експериментів, отримання математичних моделей здійснено за допомогою комп'ютерних технологій: використано пакети програм Microsoft Excel, Statistica 12.0, MATLAB 7.8.0, Corel Draw X7, Digimizer Version 3.0.5.0, DIFWin-1, Crystallographica Search – Match (Oxford Cryosystems), AAS-SPECTR.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

– уперше з метою зниження техногенного навантаження на територіях нафтового видобутку теоретично обґрунтовано екологічно безпечний спосіб сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу;

– уперше для підвищення рівня екологічної безпеки об'єктів довкілля, що перебувають у зоні впливу бурового шламу і фосфогіпсу, експериментально визначено умови переробки досліджуваних промислових відходів у гіпсобетон із задовільними екологічними та технічними характеристиками;

– уперше науково обґрунтовано та експериментально встановлено оптимальний склад і співвідношення між масами компонентів гіпсобетонної суміші при переробці відходів у екологічно безпечний будівельний матеріал;

– удосконалено теоретично-практичні положення щодо оцінки екологічної безпеки гіпсобетону, як продукту утилізації промислових відходів, за токсикологічними, радіаційними й еколого-гігієнічними показниками;

– отримали подальший розвиток технологічні рішення стосовно удосконалення схем виробництва зі створення маловідходних екологічно безпечних технологій випуску будівельних матеріалів із вторинної сировини.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено технологічну схему процесу екологічно безпечної технології утилізації бурового шламу шляхом переробки його в гіпсобетон на основі застосування фосфогіпсового в'язучого, одержаного з фосфогіпсу – відходу хімічної промисловості. Розроблено та запатентовано спосіб утилізації бурового шламу з одержанням гіпсобетону підвищеної екологічної та споживчої якості [21]. Гіпсобетон як продукт переробки відходів нафтогазовидобутку за розробленою технологією має ефективну питому активність природних радіонуклідів  $A_{\text{еф}} = 56$  Бк/кг, що відповідає паспорту радіаційної якості сировини та будівельного матеріалу, виданого випробувальною лабораторією ДП «Сумистандартметрологія», і відноситься до 1-го класу використання будівельних матеріалів ( $A_{\text{еф}} < 370$  Бк/кг), тобто для всіх видів будівництва без обмежень.

За результатами випробувань технічних характеристик виготовлений гіпсобетон відповідає класу бетону за міцністю В3,5–В5 та марці бетону М50–75, що дозволяє його використання у якості конструкційно-теплоізоляційного будівельного матеріалу. Дані дослідно-промислових випробувань технології сумісної утилізації бурового шламу та фосфогіпсу були передані до ПрАТ інститут «Сумипроєкт» для використання у процесі розробки будівельних конструкцій (акт впровадження від 29.08.2016 р.).

Результати дисертаційної роботи щодо підходів до утилізації промислових відходів – бурового шламу і фосфогіпсу, науково-практичних основ проектування технологічних схем виробництва будівельних матеріалів із застосуванням вторинної сировини впроваджено в навчальний процес кафедри прикладної екології Сумського державного університету при викладанні дисциплін «Техноекологія», «Технології утилізації відходів» (акт впровадження від 16.06. 2016 р.).

**Особистий внесок здобувача.** У наукових статтях та працях за темою дисертації, опублікованих у співавторстві, особистий внесок здобувача полягає у такому:

- наданні оцінки доцільності застосування коагулянтів і флокулянтів при розділенні бурових шламів у центрифугах [22];
- дослідженні комплексної роздільної технологію переробки бурових шламів з одержанням вторинного продукту [23];
- проведенні біотестування бурового шламу з визначенням токсикологічної оцінки його складу та ступеню небезпеки для довкілля [24];
- дослідженні фізичних властивостей, механічної структури, мінерального і хімічного складу досліджуваних зразків бурового шламу [25];
- пропозиції щодо хімічного методу утилізації бурового шламу з використанням фосфогіпсу [26];
- створенні математичної моделі для оптимізації процесу утилізації бурового шламу і фосфогіпсу у середовищі розробки Borland C++ [27];
- проектуванні технологічної схеми утилізації бурового шламу із застосуванням фосфогіпсового в'язучого і негашеного вапна [28];
- проведенні розрахунку складу гіпсобетонної суміші при переробці бурового шламу в екологічно безпечний будівельний матеріал [29];
- розробці способу переробки бурового шламу в екологічно безпечний гіпсобетон за рахунок хімічної іммобілізації важких металів [21].

**Апробація результатів роботи.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на 14 конференціях: Науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фак-ту технічних систем та енергоефективних технологій «Сучасні технології у промисловому виробництві» (м. Суми, 2013–2015 рр.); Міжнародній конференції «Цілі збалансованого розвитку для України» (м. Київ, 2013 р.); Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Середовище, оточуюче людину: природне, техногенне, соціальне» (м. Брянськ, 2014 р.); IX Міжнародній науково-

практичній конференції молодих вчених «Екологічний інтелект – 2014» (м. Дніпропетровськ, 2014 р.); XXII Міжнародній науково-практичній конференції «КАЗАНТИП-ЕКО-2014. Інноваційні шляхи вирішення актуальних проблем базових галузей, екології, енерго-та ресурсозбереження» (м. Харків, 2014 р.); 3-му Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2014 р.); V-му Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology–2015) (м. Вінниця, 2015 р.); X Міжнародній науково-практичній конференції «Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіонів» (м. Харків, 2015 р.); підсумковому семінарі I Всеукраїнського конкурсу «Молодь і прогрес у раціональному природокористуванні-2015» (м. Київ, 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні тенденції в науці та освіті» (м. Краків, 2016 р.); X Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2016 р.); I Міжнародній науково-практичній конференції «Системи розробки та постановки продукції на виробництво» (м. Суми, 2016 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія і захист навколишнього середовища» (м. Мінськ, 2016 р.).

**Публікації.** За результатами дисертації опубліковано 23 наукові праці, у т. ч. 9 статей, з них 5 статей у наукових фахових виданнях з переліку МОН України, з яких 4 статті індексуються міжнародними наукометричними базами даних, 3 статті у спеціалізованих закордонних виданнях, 1 стаття у збірнику наукових статей, 13 тез доповідей конференцій, отримано патент на корисну модель.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи становить 194 сторінки. Дисертаційна робота містить 31 таблицю та 25 рисунків, 168 найменувань списку використаних джерел на 21 сторінці та 17 додатків на 42 сторінках.

# РОЗДІЛ 1

## АНАЛІЗ СТАНУ ПИТАННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ НАФТОГАЗОВОМУ ВИДОБУТКУ І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 1.1 Екологічне навантаження на навколишнє середовище при видобутку нафти

Значне техногенне навантаження на довкілля від нафтогазового комплексу обумовлюється екологічними катастрофами глобального масштабу, що трапляються внаслідок аварій при транспортуванні нафти, потужних вибухів і пожеж на промислових підприємствах, осідання ґрунту в результаті інтенсивного нафтовидобутку без дотримання вимог технологічних регламентів. Всі ці чинники, окрім великих економічних збитків, у першу чергу призводять до згубних незворотних наслідків для людства, флори, фауни, Світового океану і ґрунтового покриву Землі.

В Україні спостерігається аналогічна ситуація: діяльність нафтогазового комплексу виявляє суттєвий негативний вплив на атмо-, гідро-, літо- та біосферу. Вітчизняні промислові запаси нафти зосереджені головним чином у 126 відкритих на цей час нафтових родовищах, які розташовані у межах 10 адміністративних областей у таких географо-геологічних регіонах:

- 1) Прикарпатський прогин, або західний регіон (Івано-Франківська, Львівська, Чернівецька області), до якого належать 40 родовищ;
- 2) Дніпровсько-Донецька западина, або східний регіон (Чернігівська, Сумська, Полтавська, Харківська, Дніпропетровська області), що охоплює 76 родовищ; у Сумській області відкрито 34 родовища природних вуглеводнів, серед яких встановлено 18 нафтових родовищ загальною площею 37911,8 га [30];
- 3) Причорноморсько-Кримський, або південний регіон (Одеська область і АР Крим), який охоплює 10 родовищ.

Карта з нанесеними межами нафтогазоносних провінцій України наведена у Додатку А (рис. А.1).

### 1.1.1 Передумови забруднення довкілля у процесі нафтовидобутку

Однією з екологічно небезпечних операцій при нафтовидобутку є буріння свердловин, глибина яких на території України досягає в середньому від 3000 м до 6000 м. Загальний процес буріння ударним чи обертальним способами зводиться до двох основних операцій: 1) руйнування гірських порід у свердловині; 2) видалення їх на поверхню за допомогою бурового розчину, який подається під тиском.

При реалізації будь-якого способу буріння для підвищення загальної ефективності нафтовидобутку залучають велику кількість хімічних реагентів. До них належать сполуки, одержані при переробленні вуглеводнів нафти і газу, та відходи нафтопереробних і нафтохімічних виробництв [31].

Залежно від складу, хімічних властивостей і особливостей взаємодії з фракціями нафти хімічні реагенти, що використовуються при нафтовидобутку, за функціональним призначенням розділяються на групи:

- 1) хімічні сполуки для приготування бурових розчинів;
- 2) речовини для обробки призабійної зони пласта;
- 3) хімічні сполуки, що сприяють збільшенню нафтовіддачі пластів;
- 4) реагенти, які додають для боротьби з соле-, асфальтосмоловими і парафіновими відкладеннями, та з корозією.

Речовини першої групи, що включають реагенти і сполуки II-IV класів небезпеки, використовуються для приготування бурових розчинів (БР). Вони характеризуються визначеною хімічною природою, фізико-хімічними властивостями і призначенням (Додаток Б, табл. Б.1).

Забруднююча здатність БР залежить від кількості і токсикологічної характеристики хімічних речовин, що застосовуються для їх приготування.

У загальному випадку у складі БР вміст води коливається у межах 85–89 %, бентонітових глинопорошків – 10–11 %, решту (1–5 %) звичайно складають рідини різного призначення: змащувальні, антисептичні, піногасні, антифільтраційні і гідрофобізуючі [9].

Перелік речовин, необхідних для приготування БР, визначається відповідно до прийнятого в Україні Класифікатору бурових розчинів [32]. Комплектація хімічного складу БР спрямована на значне полегшення процесу буріння і спрощення технологічної процедури буріння. Під час підйому суспензії зі свердловини на поверхню відбувається енергійне диспергування часток породи у середовищі БР. Забруднення токсичними речовинами гірської породи є однією з головних причин, які зумовлюють негативну дію утвореного шламу на об'єкти НПС при його зберіганні.

Друга класифікаційна група хімічних речовин, що використовується при нафтовидобутку, призначена для обробки призабійної зони пласта, на яку відповідно до технології діють комплексними, тепловими і хімічними методами. Для кислотної обробки застосовують гідрофобні нафтокислотні емульсії, стабілізовані моноетаноламіном, амінами, ПАР і поліакриламидами [31], та метанол і ацетон у якості водопоглиначів.

Хімічні речовини, що належать до третьої групи, забезпечують збільшення нафтовіддачі пласта. Їх залучення до технологічного процесу нафтовидобутку відбувається одним із таких методів:

- введенням кислот, лугів, ПАР у воду, що закачується;
- закачуванням сухого газу (наприклад,  $\text{CO}_2$ ) під високим тиском, що сприяє витісненню нафти;
- міцелярним заводненням пластів за допомогою ПАР, кислих стоків, відходів виробництва полімерів, талових масел тощо.

Хімічні речовини четвертої групи використовуються для запобігання соле-, асфальтосмолистих і парафінових відкладень, та для захисту від корозії за рахунок інгібіторів, до яких відносяться розчини амінофосфатів.



Таким чином, до технологічного процесу буріння нафтових свердловин для видобутку паливної корисної копалини залучається велика кількість різноманітних за хімічною природою та характером впливу на техногенно-природні об'єкти хімічних речовин. Надходження указаних вище органічних та неорганічних сполук до НПС є передумовою хімічного забруднення довкілля та виникнення екологічно небезпечних ситуацій, що підвищує техногенно-соціальний ризик.

### 1.1.2 Класифікація відходів при нафтогазовому видобутку

Негативним екологічним наслідком розвитку нафтовидобувної промисловості є накопичення великої кількості різноманітних відходів, що містять залишки нафти, механічні домішки тощо.

Залежно від стадії видобутку нафти утворюються такі категорії відходів, які є результатом відповідних процесів [33]:

– відходи процесів буріння нафтових і газових свердловин: бурові шлами, бурові стічні води, надлишковий буровий розчин, відпрацьовані масла, господарсько-фекальні стічні води, механічне сміття;

– відходи процесів нафтогазовидобування: пластовий пісок, пластові води, відпрацьовані масла, господарсько-фекальні стічні води, сміття;

– відходи, що утворюються при випробуваннях нафтових і газових свердловин: буровий розчин та продукція випробування (нафта, газ, пластовий пісок, пластові води).

Для збирання і зберігання кожного із указаних типів відходів застосовують спеціально облаштовані технологічні об'єкти: ставки-відстійники, нафтові пастки, шламонакопичувачі, шламові амбари і полігони.

Осередки зберігання багатотоннажних відходів, що утворюються при бурінні нафтових свердловин, є джерелом постійного екологічного навантаження на НПС. Визначено, що основними видами відходів цієї ланки нафтовидобутку є: бурові стічні води (БСВ), відпрацьовані бурові розчини (ВБР) та буровий шлам (БШ).

Аналіз даних щодо кількості утворених відходів показав, що при бурінні однієї свердловини глибиною 4000 м у середньому утворюється: 520 м<sup>3</sup> вибуреної породи, 622 м<sup>3</sup> відпрацьованої промивальної рідини, 1244 м<sup>3</sup> бурових стічних вод.

Поняттям бурові стічні води (БСВ) об'єднують сукупність рідких відходів, що утворюються при проведенні ряду технологічних операцій:

- часткове скидання відпрацьованого бурового розчину (ВБР);
- охолодження штоків насосів;
- обмивка різьбових з'єднань бурильних труб;
- очистка сіток вібросит;
- миття обладнання і виробничих майданчиків.

Фізико-хімічні характеристики БСВ можуть змінюватися у широких межах, що зумовлюється кількісним співвідношенням між переліченими складовими частинами БСВ та їх якісним складом. Хімічний склад БСВ на різних бурових установках відрізняється залежно від вихідного БР, географо-геологічних і кліматичних умов розташування свердловини, глибини буріння, що створює додаткові труднощі при їх очищенні.

Бурові стічні води становлять екологічну загрозу для гідро- і літосфери внаслідок їх здатності дифундувати у середовищах та акумулювати забруднюючі речовини (ЗР).

Друга група відходів – відпрацьовані бурові розчини (ВБР) здатні завдавати великої шкоди верхнім шарам літосфери. Особливо шкідливими ВБР є для лужних суглинкових і глинистих ґрунтів. Дещо менший негативний вплив вони виявляють на кислі ґрунти з високим вмістом органічних речовин та піщані ґрунти. Для зниження об'єму викидів відпрацьованих бурових вод, а отже, і їх шкідливого впливу на НПС розроблені методики регенерації і повторного використання ВБР.

Третя група відходів – буровий шлам (БШ), який утворюється у вигляді суміші вибуреної породи і бурового розчину, що видаляється з циркуляційної

системи бурової різними очисними пристроями. Обсяг вибуреного шламу може досягати  $0,4 \text{ м}^3$  з одного погонного метру проходки [34].

Забруднюючі властивості бурового шламу обумовлені мінералогічним складом вибуреної породи, пластових флюїдів і залишками бурового розчину [35]. Склад відзначається вмістом нафти, нафтопродуктів, небезпечних для навколишнього природного середовища органічних сполук (поліакриламід, конденсована сульфїтспиртова барда, гарбоза EHV, крохмаль fito-R, ActiVator II, КМЦ-Selpol-SL, КМЦ-Selpol) і розчинних мінеральних солей, що є токсичними для ґрунтово-рослинного покриву [10, 13].

Буровий шлам містить 60–80 % вибуреної породи (тонко подрібненої суміші суглинків, піщаників і аргілітів), 8 % органічних речовин, до 6 % водорозчинних солей, інше (обважнювач, глина, нафта). З цієї причини самовільний викид БШ в навколишнє середовище без спеціальних заходів по знешкодженню недопустимий.

Загалом хімічний склад бурового шламу визначається вмістом 55–60 %  $\text{SiO}_2$ , 12–16 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,2–4,3 %  $\text{CaO}$ , решту складають органічні сполуки і оксиди важких металів (ВМ). Середня вологість бурового шламу становить 40,6 %, а щільність –  $1550 \text{ кг/м}^3$ .

Гранулометричний склад бурового шламу визначається типом і діаметром породоруйнівного інструменту, механічними властивостями породи, режимом буріння, властивостями промивальної рідини і ефективністю її очищення [36]. Вміст піску і глини становить близько 30 %, гранулометрія фракцій яких характеризується такими розмірами частинок:  $r = 1-0,05 \text{ мм}$  (близько 40 %),  $r < 0,05 \text{ мм}$  – приблизно 36–41 %.

Таким чином, у процесі буріння нафтових свердловин виникає первинне забруднення НПС та негативний вплив на екосистеми, передусім, за рахунок генерування таких основних відходів: бурових стічних вод, відпрацьованого бурового розчину і бурового шламу. Зважаючи на обсяги утворення відходів та їх забруднюючу здатність найбільшу екологічну загрозу становить буровий шлам, що обумовлюється наданим аналізом його хімічного складу.

### 1.1.3 Причини, джерела та наслідки забруднення навколишнього середовища

Вагомим фактором порушення природної рівноваги нафтогазопромислових районів є перебіг процесів за участю природних і техногенних складових об'єктів навколишнього середовища. Основними пріоритетними чинниками зміни природної структури екосистем, причинами забруднень під час будівництва свердловин, розробки покладів нафти і газу є робота бурових верстатів і свердловин, наслідки випробування, дослідження, експлуатації та ліквідації свердловин.

Причини і шляхи надходження ЗР у НПС при бурінні свердловин розподіляються на технологічні й аварійні, а джерела забруднення – на постійні і тимчасові [12].

До постійних джерел відносяться шламові амбари, з яких відбувається фільтрація і витік рідких відходів. Шламові амбари для збору відходів буріння споруджують з розрахунковим обсягом відходів від 500 м<sup>3</sup> до 800 м<sup>3</sup> на одну свердловину. Спільне зберігання всіх відходів буріння не дозволяє їх утилізувати, а через недосконалість конструкцій амбарів і специфічних ґрунтово-ландшафтних умов не забезпечується надійний захист НПС [37].

Для підвищення екологічної безпеки об'єктів довкілля, що перебувають у зоні впливу відходів буріння та місць їхнього розміщення і захоронення, необхідним та доцільним є спорудження трьох накопичувальних амбарів із середнім загальним об'ємом 2330 м<sup>3</sup>, додатково аварійного амбару для продуктів випробування свердловини на викидах превентора об'ємом 200 м<sup>3</sup> з розрахунку на одну свердловину. Відповідно до вимог безпеки глибина амбарів повинна становити близько 2,4 м. Спорудження саме трьох амбарів визначено необхідністю забезпечення відповідної функціональності для досягнення безпечності:

– перший амбар використовується для збору відпрацьованої промивальної рідини і вибуреної породи;

- другий – для збору та відстою БСВ і стоків води з коагулянтами;
- третій – для збору очищеної (освітленої) води.

Дно і стінки амбару ізолюють плівковим покриттям з водонепроникних матеріалів: поліетиленовою плівкою, матеріалами на основі бітуму, покрівельними матеріалами типу рубероїду і т.п. Укладання цього матеріалу проводять відповідно до вимог будівельних норм. Відсутність гідроізоляційного покриття призводить до забруднення ґрунтів, ґрунтових, поверхневих і підземних вод [38]. Внаслідок використання сольових бурових розчинів спостерігається перевищення ГДК  $\text{Cl}^-$  та  $\text{Na}^+$  у пробах амбарів і ставків-відстійників, що спричиняє значне зростання загальної мінералізації підземних вод та засолення ґрунтів [3].

Спорудження та експлуатація шламових амбарів є ключовим і визначальним принципом відкритої системи поводження з буровими відходами (рис. 1.1).

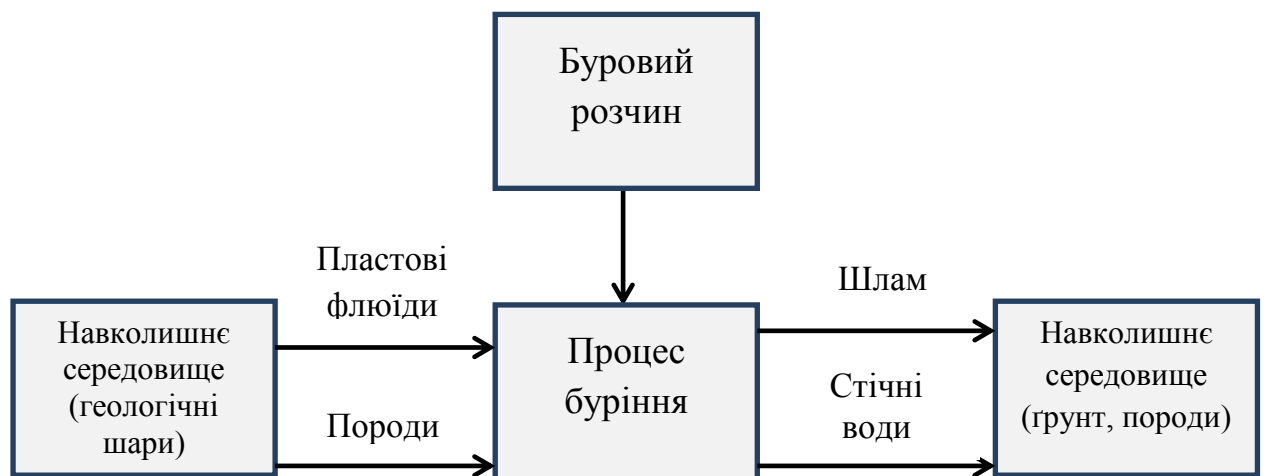


Рисунок 1.1 – Відкрита система поводження з буровими відходами

Відкрита система поводження з буровими відходами є неприйнятною з позицій сталого розвитку. Більш доцільною та безпечною є замкнена система (рис. 1.2), яка забезпечує реалізацію таких екологічних заходів: 1) максимальну мінімізацію кількості бурових відходів; 2) повторне використання і перероблення відходів; 3) захоронення лише безпечних і споріднених з НПС матеріалів [20].

Тимчасові джерела характеризуються непередбачуваністю, нерівномірністю і мінливістю складу забруднення.

Внаслідок екологічно небезпечного спорудження й експлуатації нафтових свердловин виникає негативний вплив на такі компоненти НПС [39]:

- 1) геологічне середовище – порушення у результаті спорудження нафтогазових свердловини;
- 2) водне середовище – забруднення поверхневих і ґрунтових вод;
- 3) ґрунт – займання земельної ділянки із зняттям родючого шару ґрунту та складуванням в кагати для зберігання і подальшого повернення на цю ділянку при проведенні рекультивації землі;
- 4) атмосфера – викиди шкідливих речовин в атмосферне повітря при роботі дизель-генератора у випадку аварійного відключення електроенергії, випаровування вуглеводнів з шламових амбарів; шумовий вплив від роботи бурової установки та дизель-генератора.

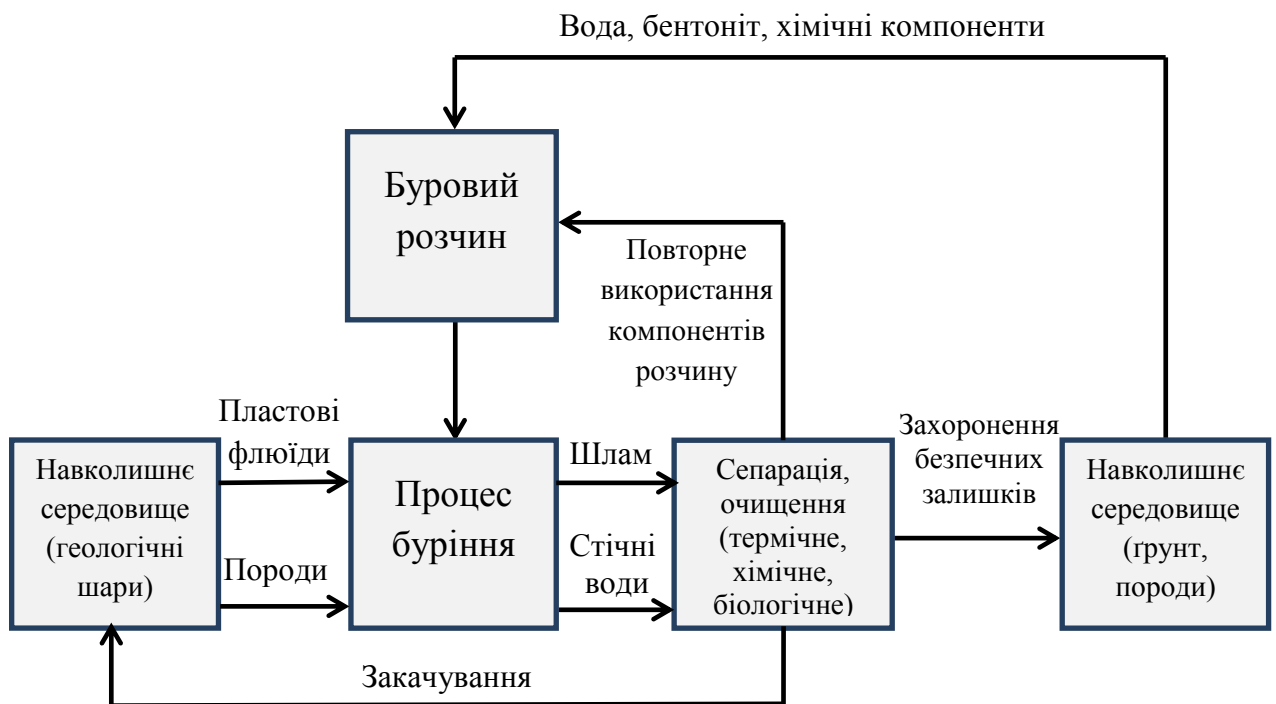


Рисунок 1.2 – Замкнена система поводження з буровими відходами

Вагомим фактором дестабілізації стану ґрунту є механічні пошкодження і забруднення агресивними хімічними сполуками, не зважаючи на

передбачені заходи, що попереджують забруднення території відходами металу, залізобетону, дерева й іншими матеріалами.

Хімічне забруднення екосистем і міграційна здатність техногенних речовин у навколишньому середовищі значним чином залежить від їх розчинності у воді, тому досліджені речовини розподілені на дві групи: добре розчинні у воді та водонерозчинні сполуки. Відповідно до цієї класифікації розглядаються наслідки впливу забруднення на ґрунт: фітотоксична дія аніонів, пряма фітотоксична дія водонерозчинних реагентів, зміни у складі поглинального комплексу ґрунту та руйнування структури ґрунту [8].

Проникаючи в родючий шар землі буровий шлам руйнує ґрунтову структуру, змінює її фізико-хімічні властивості, кількісне співвідношення між вуглецем і азотом, режим ґрунтів і кореневого живлення рослин. При незначних концентраціях цих ЗР ґрунт здатен до самоочищення та відновлення [4]. Підвищення їх вмісту (більше ГДК) протягом тривалого часу викликає реальну загрозу для всіх живих організмів й особливо позначається на здоров'ї людини як останньої ланки у трофічному ланцюзі за рахунок біоакумулювання ЗР.

Забруднений ґрунт є джерелом небезпеки для людини, оскільки складові та деривати нафтопродуктів за рахунок міграційної здатності через харчові ланцюги надходять у сільськогосподарські продукти, таким чином, спричиняючи виникнення ризику канцерогенезу.

Отже, речовини, що входять до складу відходів буріння, впливають на цитогенетичні характеристики ґрунтів, води та екосистем, що й становить підвищений рівень екологічної небезпеки територій їх розміщення і зберігання [5]. Таким чином, впровадження замкненої системи поводження з буровими відходами є екологічно виправданим та прийнятним з позицій сталого розвитку заходом, що дозволяє вирішити проблемну задачу техногенного тиску від об'єктів нафтовидобутку.

## 1.2 Основні завдання з виконання умов екологічної безпеки при бурінні нафтових свердловин

У процесі видобування нафти і газу виникають екологічно небезпечні ситуації технологічного й аварійного характеру, особливу увагу серед яких заслуговують останні.

Аварійні небезпечні ситуації обумовлюються різноманітними причинами. При нерегламентованому відборі рідини і газу відбувається порушення гідродинамічної рівноваги в надрах, що супроводжується безповоротним розкриттям тріщин, які виконують роль своєрідного каналу для самочинного підйому газу, нафти і розсолів з надр до поверхні [40].

Аварійні викиди й відкрите фонтанування нафти є неконтрольованим і слабо урегульованим фактором безпеки для НПС. За тяжкістю наслідків і неконтрольованістю ситуації аналогічним є порушення герметичності систем збору і транспортування нафти на суші та особливо на морі. У результаті аварій у моря, річки, озера потрапляють БР, вибурена подрібнена порода, нафта, паливно-мастильні матеріали, хімічні реагенти, ПАР, обважнювачі, стічні води, БШ та інші речовини.

На окремих етапах видобутку нафти використовують великі об'єми води, що є додатковим негативним фактором нафтовидобутку – використання цього обмеженого природного ресурсу. Значні потреби у воді технологічно потребують операції промивання свердловин та заводнення нафтових пластів.

Промивання свердловин проводять шляхом циркуляції промивального агенту з метою очищення забою від вибуреної породи. Значна частина використаних реагентів згодом переходить у технологічні відходи буріння (ТВБ).

Ступінь екологічності процесу промивання свердловини оцінюють на основі аналізу трьох показників: ресурсоемності, об'єму утворених відходів



та небезпеки речовин, що застосовуються. Зниження значень указаних параметрів свідчить про підвищення рівня екологічної безпеки процесу [41].

Заводнення пластів проводять для підвищення їх нафтовіддачі. Скидання у водойму одиниці об'єму води, забрудненої після технологічних процесів, призводить до вилучення з обігу 40–60 об'ємів чистої води [42]. Підвищена небезпека для НПС від скиду стічних вод, утворених у результаті заводнення, обумовлена такими ЗР, як нафта і нафтопродукти, хімічні реагенти, зокрема кислоти, луги, ПАР і тверді мінерали. Аналіз хімічного складу БСВ указує на можливість використання їх у системі оборотного водопостачання бурової за умови очищення БСВ до рівня, що відповідає вимогам, які висуваються до якості вод оборотного водопостачання [43].

Таким чином, заходи з мінімізації відходів і можливих аварій необхідно закладати під час розробки проектів нафтогазових родовищ. Природоохоронна програма для цих техногенних об'єктів повинна враховувати особливості природно-кліматичних та ґрунтово-ландшафтних умов при спорудженні свердловин і відмінності технологій буріння, можливості використання екологічно чистих БР і технологічних рідин, які за складом характеризуються низькою забруднюючою здатністю.

### 1.3 Теоретичне обґрунтування еколого-гігієнічної оцінки небезпечності відходів буріння

Екологічно небезпечними для НПС є рухомі форми хімічних сполук, які визначають ступінь токсичності і шкідливості БШ. З метою дослідження екологічного стану територій застосовують ландшафтно-геохімічний підхід, відповідно до якого визначається ступінь, характер і міграція забруднень та прогнозується геохімічна здатність ландшафтів до самоочищення [44].

Навколо місць зберігання відходів буріння поступово формується структура техногенних літохімічних ареалів, у яких рівень шкідливих речовин зменшується у радіальному напрямку у міру віддалення від амбарів.

Відповідно до прояву особливостей технологічних процесів вміст забруднювачів коливається у різних діапазонах. Наприклад, вміст важких металів на відстані 0,5–2,8 км від шламових амбарів перевищує фонову концентрацію таким чином: цинк – до 80 мг/кг сухого ґрунту, нікель – до 45 мг/кг сухого ґрунту, мідь – до 60 мг/кг сухого ґрунту [45].

У витяжках зразків бурових відходів присутні титан, хром, залізо, нікель та мідь [42]. Серед них особливо шкідливими є важкі метали (ВМ), які становлять комплексну небезпеку: негативний вплив відзначається для ґрунтів, підземних і поверхневих вод, живих організмів.

Для ґрунту як депонуючого середовища ЗР і в майбутньому вторинного джерела забруднення визначено градацію за екологічним станом відповідно до вмісту в ньому важких металів (табл. 1.1) [46].

Таблиця 1.1 – Екологічний стан ґрунтів

Стан ґрунту	Вміст важких металів		
	валових форм		рухомих форм
	у ґрунті	у рослинній продукції	
Сприятливий	на рівні кларків	< ГДК	-
Задовільний	> кларків, але < ГДК	< ГДК	на рівні ГДК
Передкризовий	на рівні ГДК	на рівні ГДК	1,5–2 ГДК
Кризовий	2–10 ГДК	1,1–1,5 ГДК	> 10 ГДК
Катастрофічний	10–100 ГДК	> 10 ГДК	> 100 ГДК

Міграція катіонів забруднюючих елементів у суміжні середовища змінює і рівень їх екологічної небезпечності: для ґрунтів мідь і хром відносяться до другого класу небезпеки, а нікель – до першого, для підземних вод всі названі метали становлять третій клас небезпеки.

Шкідливий вплив ВМ підсилюється синергетичним ефектом від адитивності їх дії: хром і нікель стають вкрай небезпечними внаслідок прояву канцерогенних властивостей та мутагенного ефекту, виникнення хромосомних пошкоджень, зміни репарації ДНК тощо. Хром викликає рак

легень і органів шлунково-кишкового тракту; нікель – рак носової порожнини і легень [47].

За рахунок утворення комплексів з біоорганічними сполуками ВМ довгий час перебувають у доступній для живих систем формі. Так, тривалентний хром у складі стабільних сполук з такими макромолекулами, як ДНК, цистеїнові залишки білків і глутатіону, є епігенетичним канцерогенним фактором [48–51]. Нікель індукує канцерогенез через пригнічення генів і внаслідок процесів гіперметилування і мутації ДНК, перетворення генів-супресорів пухлин до гетерохроматина [52, 53].

Рівень шкідливої дії бурового шламу визначається за допомогою певних показників. Узагальненою характеристикою рівня небезпеки є коефіцієнт сумарного забруднення  $K_{\Sigma}$ , який обчислюють за формулою:

$$K_{\Sigma} = \sum \frac{C_i}{ГДК_i}, \quad (1.1)$$

де  $C_i$  – вміст рухомої форми хімічних елементів, мг/л;

ГДК<sub>*i*</sub> – гранично допустима концентрація *i*-го хімічного елемента для водойм рибогосподарського призначення, мг/л.

Коефіцієнт сумарного забруднення характеризує ступінь екологічної небезпеки відходів, за яким проводиться таке їх ранжування [45]:

- високої небезпеки –  $K_{\Sigma} > n \cdot 10^4$ ;
- середньої небезпеки –  $K_{\Sigma} = n \cdot (10^2 - 10^4)$ ;
- помірної небезпеки –  $K_{\Sigma} = n \cdot (1 - 10^2)$ .

Однак цей коефіцієнт не враховує фізико-хімічні властивості рухомих форм хімічних елементів, зокрема характер їх розповсюдження в об'єктах НПС, що необхідно для адекватного встановлення рівня екологічної небезпечності речовини. Таким чином, доцільно використовувати показник міграційної здатності хімічних речовин у поверхневій і підземній воді, накопичення у ґрунті і рослинах, що виражається через розчинність хімічних

сполук у воді [8]. Токсичність відходів характеризується ГДК речовин у ґрунті та їх вмістом у загальній масі БШ.

Індекс небезпеки окремої хімічної речовини за рекомендаціями Міністерства охорони здоров'я визначається за формулою:

$$K_i = \frac{\text{ГДК}_i}{(S+C_B)_i}, \quad (1.2)$$

де  $K_i$  – індекс небезпеки;

$\text{ГДК}_i$  – гранично допустима концентрація у ґрунті небезпечної хімічної речовини, яка міститься у відходах, мг/кг ґрунту;

$S$  – коефіцієнт розчинності хімічної речовини у воді, мг/кг;

$C_B$  – вміст хімічної речовини в загальній масі відходів, мг/кг;

$i$  – порядковий номер цієї речовини.

Сумарний індекс небезпеки, що враховує сумісну дію всіх шкідливих речовин, знаходять за формулою:

$$K = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, \quad (1.3)$$

де  $n$  – кількість забруднюючих речовин, що містяться у відходах.

За величиною сумарного індексу небезпеки хімічні речовини у складі відходів буріння відносять до конкретного класу небезпеки (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Класифікація небезпечності хімічних речовин

Сумарний індекс небезпеки	Клас небезпеки	Ступінь небезпечності
Менше 2	I	Надзвичайно небезпечні
Від 2 до 16	II	Дуже небезпечні
Від 16 до 30	III	Помірно небезпечні
Більше 30	IV	Мало небезпечні

Для підвищення достовірності отриманих результатів при встановленні класу небезпеки відходів необхідним є проведення біотестування [54].

Науково обґрунтованим є використання представників різних систематичних груп у якості тест-об'єктів, що підвищує достовірність отриманих результатів дослідження. За методичними розробками А. Ю. Белякова [55] при встановленні токсичності відходів визначені три тест-системи: вищі рослини, дощові черви та мікроорганізми.

Автори О. П. Хаустов та М. М. Редіна [56] оцінювали фітотоксичну дію БШ експрес-методом, пророщуючи насіння вівса з використанням водного, буферного (амонійно-ацетатного буферного розчину – ААБР) і кислотного екстрактів. За результатами експериментальних вимірювань встановлено, що фітотоксичність зростає у такій послідовності: водний екстракт (ВЕ) – буферний екстракт (БЕ) – кислотний екстракт (КЕ).

При оцінці небезпеки відходів буріння для водних об'єктів проводять біотестування їх водної витяжки за такими показниками: аніонний і катіонний склад та значення рН середовища [57, 58].

Біотестування зразків виконують на тест-об'єктах різних екологічних груп водного співтовариства: ракоподібних (*Daphnia magna*, *Artemia salina*), хірономід (*Chironomus gr. Salinarius*), молюсків (*Dreissena rostriformis*). Визначено, що зразки IV класу небезпеки виявляють підвищену мінералізацію і більш низькі значення рН водної витяжки порівняно із зразками V класу небезпеки [59].

При впливі БШ на водні екосистеми сильно видозмінюється і виснажується макробентос, знижується інтенсивність фотосинтезу і виживання фітопланктону [60]. Збільшення зважених часток у середовищі існування зоопланктону призводить до прямого негативного впливу на травну систему, плавучість і рухливість, що викликає зниження резистентності до токсикантів та їх загибель [61]. Скорочується видова чисельність та ареал проживання гідробіонтів [62].

Для ідентифікації цитогенетичного впливу важких металів, що містяться у відходах буріння, як тест-об'єкт використовують цибулю ріпчасту *Allium*

*сера* [63]. Дослідження проводяться на підставі показників активності мітозу в первинній кореневій меристемі та хромосомні мутації у клітинах [64].

Таким чином, складові компоненти бурових шламів становлять екологічну і гігієнічну загрозу для НПС, що відповідно визначається у вигляді порушень рівноваги в неживих і живих системах НПС (підвищений вміст хімічних елементів порівняно з допустимим рівнем, поява нових речовин, негативні ефекти у стані систем та ін.), зниження рівня безпеки у середовищі проживання живих організмів і людини. Попередження такої ризик- ситуації можливе завдяки технологічним заходам, пов'язаним з обробкою, переробкою відходів, їх утилізацією чи захороненням.

#### 1.4 Екологічний аналіз напрямків перероблення відходів буріння

##### 1.4.1 Класифікація способів перероблення бурових шламів

Перероблення відходів – це здійснення будь-яких технологічних операцій, пов'язаних із зміною фізичних, хімічних чи біологічних властивостей відходів, з метою підготовки їх до екологічно безпечного зберігання, перевезення, утилізації чи видалення [65]. Відповідно до критеріїв оцінки стану системи перероблення, функцій, різновиду впливу і наслідків існує класифікація методів переробки відходів буріння [11, 66] (рис. 1.3):

- джерело енергії, що забезпечує процес перероблення;
- стратегія, яка визначає цільову спрямованість перероблення;
- тип впливу, за допомогою яких проводять знешкодження токсичних і шкідливих речовин у бурових відходах;
- часова ознака, що зазначає термін, за яким розпочато операції по переробленні бурових відходів;
- місце використання – прив'язка до розташування об'єкту, звідки беруть відходи на перероблення;
- кінцеві матеріали – призначення продуктів переробки відходів.



Рисунок 1.3 – Класифікація способів перероблення відходів буріння

В основу іншої класифікації покладено принцип розділення бурових шламів на складові компоненти, залежно від якого виділяють такі методи їх перероблення:

- термічні (спалювання, сушку, прожарювання тощо);
- фізичні (заморожування, гравітаційне відстоювання, відмивання, вакуумне фільтрування і фільтрування під тиском);
- хімічні (екстрагування, затвердіння із застосуванням неорганічних та органічних добавок [13]);
- фізико-хімічні (оброблення коагулянтами, флокулянтами);
- біохімічні (мікробіологічне розкладання у ґрунті, біотермічне розкладання та рекультивація нафтозабруднених земель [67, 68]).

#### 1.4.2 Термічні методи перероблення бурових відходів

Однією з поширених технологій термічного знешкодження шламів є їх спалювання. Цей процес зазвичай реалізується у відкритих амбарах; печах різного типу і конструкцій (обертювих барабанних печах, печах з киплячим

шаром теплоносія, топках з використанням форсунок чи з барботажними пальниками). До термічних методів відноситься: сушка в сушарках різних конструкцій; піроліз; термодесорбція; електровогнева обробка; термоліз; термообробка.

При спалюванні відходів буріння у барабанній печі, що обертається, тверда фаза змішується з суглинком (30–60 % мас. і 40–70 % мас. відповідно) та гранулюється, а рідка застосовується повторно для приготування БР [69]. Перевага цього методу полягає у використанні уловленого пилу у кількості не більше 5 % від маси сировинної суміші, а недолік – у високій собівартості за рахунок відповідного дорогого устаткування.

Піроліз – це процес розкладання органічних сполук під дією високих температур за відсутності або нестачі кисню з утворенням побічних продуктів знешкодження – піролізної смоли і пірогазу, твердої фази та тепла відхідних газів, які підлягають утилізації [70].

Суть методів прямої термодесорбції БШ полягає у термічному нагріванні відходів з подальшою конденсацією і вловлюванням вуглеводневої фази. Реалізація цього процесу пов'язана з високими енергетичними витратами і малою економічною ефективністю.

Електровогнева технологія спалювання характеризується створенням практично ідеальних умов екологічно чистого горіння будь-яких токсичних відходів [71].

Термообробка бурових шламів залежно від техніко-технологічного оформлення процесу реалізується кількома способами.

Повне знешкодження бурового шламу відбувається за температури 800–850 °С внаслідок хімічних перетворень сполук. Знешкоджений шлам утилізують з одержанням таких кінцевих продуктів: шлакоблоки, плитка тротуарна, бордюрний камінь, сполучні суміші і гранульований заповнювач для бетонів [72].

Високотемпературна термообробка бурового шламу проходить у дві стадії: підготовчу та безпосереднє швидкісне випалювання за температури



950–1200 °С. Недоліком технології є необхідність відповідного обладнання, спеціальної техніки та дороговартісних енергетичних ресурсів [73].

При термолізі БВ одержують такі продукти: твердий вуглецевий залишок (21,45 % мас.), воду (39,40 % мас.), вуглеводневий дистилат (30,35 % мас.) і вуглеводневий газ (8,80 % мас.) [74]. Кожна із зазначених фракцій має своє функціональне призначення, що обумовлює напрямок її подальшого використання (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Напрямки використання продуктів термолізу

Найменування продукту	Напрямки використання
Вуглеводневий газ	- паливний газ для власних потреб; - рециркулюючий теплоносій процесу термолізу;
Вуглеводневий дистилат	- рідке паливо для власних потреб; - сировина для установок гідроочищення; - сировина для процесу отримання окислених бітумів; - сировина рециркулянт для процесу термолізу;
Твердий вуглецевий залишок	- тверде паливо для народного господарства; - сировина для процесу газифікації; - сировина носій для процесу термолізу;
Вода	- для технічних потреб; - приготування водоемульсійних паливних сумішей.

Отже, термічний метод універсальний: БШ не вимагає попередньої підготовки, тобто видалення з нього рослин, каменів, сміття, нафтопродуктів. Об'єм переробленого продукту в десятки разів менше об'єму початкового бурового шламу.

Однак при спалюванні, особливо за високих температур, в атмосферу виділяється велика кількість небезпечно шкідливих і токсичних газів. Для попередження негативного впливу цих забруднювачів на біоту, в тому числі населення, необхідно обов'язково проводити очищення викидів, що в свою чергу вимагає залучення додаткових матеріальних, енергетичних і фінансових ресурсів. Висока вологість шламів зумовлює додатково використання великої кількості енергії, що знижує економічну ефективність термічних методів перероблення бурових шламів.

### 1.4.3 Біохімічні методи перероблення бурових відходів

Реалізація біохімічного способу перероблення відходів буріння базується на використанні спеціально підібраних біологічних агентів, тобто бактерій, культур грибів, рослин. Цей метод ґрунтується на здатності мікроорганізмів переробляти вуглеводні та інші компоненти нафти під час перебігу біохімічних реакцій, в ході яких відбувається розщеплення, мінералізація і часткова гуміфікація компонентів забрудненої ґрунтової системи [75].

Метод не потребує спеціального устаткування та обладнання, але він не позбавлений недоліків. По-перше, процес довготривалий і потребує великої кількості коштів на придбання специфічного біоматеріалу для створення різних біопрепаратів. По-друге, область застосування його обмежена селективною дією бактерій, що використовуються. По-третє, біоорганізми зазвичай мають високу чутливість до складу утилізованого БШ та зміни абіотичних факторів середовища: температури, вологості, рН, наявності токсичних речовин, що перешкоджає отриманню бажаного результату.

Відомий метод перероблення шламів додатково передбачає їх доочистку за допомогою консорціуму непатогенних нафтоокислюючих мікроорганізмів: *Rhodococcus erythropolis* ВКМ АС-1339Д; *Bacillus subtilis* ВКМ В-1742 Д (16); *Fusarium sp.* № 56, які взяті у співвідношенні 1:1:1 [76].

Таким чином, біологічний метод є оптимальним у комплексі з іншими способами перероблення та знешкодження відходів буріння, наприклад, ступінь очистки шламу підвищується до 91 % після попередньої екстракції нафтопродуктів з шламу ксилолом і використанні підібраного консорціуму необхідних мікроорганізмів.

Достатня ефективність перероблення досягається за технологією із застосуванням екологічно безпечного вуглецевого сорбенту піролізату деревинної сировини шпильових порід (сосна, ялина, піхта) [77]. Цей метод

має ряд переваг: екологічність, нафтоємність (8–12 г нафти на 1 г сорбенту), технологічність, біосумісність, ступінь деструкції понад 95 %.

Утилізацію нижнього (донного) шару шламонакопичувачів здійснюють методом біодеструкції у польових умовах [78]. Компостування нафтових відходів проводиться спільно з носієм активної мікрофлори (перепрілий гній великої рогатої худоби – 15 кг/м<sup>3</sup>), розпушувачем (солома – 45 кг/м<sup>3</sup>) і додаванням кальцієвих солей (CaCO<sub>3</sub> – 5 кг/м<sup>3</sup>).

Отже, біологічні методи перероблення бурових відходів доцільно застосовувати на одному з етапів комплексної системи поводження з нафтозбагаченими відходами. Зважаючи на значно нижчий вміст нафтопродуктів у буровому шламі порівняно з нафтошламами цей спосіб не є виправданим у технологічно-економічному й екологічному змісті.

#### 1.4.4 Фізичні та фізико-хімічні методи перероблення відходів буріння

Ця група методів перероблення бурового шламу визначається зміною фізичних і фізико-хімічних властивостей відходів під впливом різних силових факторів. Так під дією гравітаційних сил і центрифугування здійснюється розділення компонентів суспензійного шару.

Вібросита застосовуються для очищення БР від шламу. Розділення на фазові компоненти емульсійного шару здійснюється за методикою В. Н. Пономарьова та Ю. Н. Штонди [79] методом деемульсації водоорганічних систем на основі ефекту різкої інтенсифікації процесів масообміну в умовах інверсії фаз.

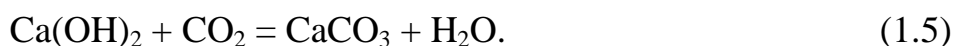
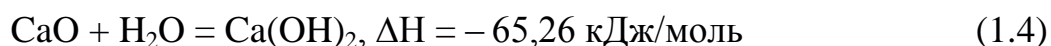
Серед існуючих методів розділення нафтового шламу для подальшої утилізації осаду – центрифугування, екстракції, гравітаційного ущільнення, вакуумфільтрації, фільтрпресування, заморожування – більш перспективним є центрифугування з використанням флокулянтів і коагулянтів [80]. Значний ефект вилучення нафтопродуктів на 85 %, механічних домішок – на 95 % досягається методом центрифугування. Для прискорення процесу осадження

зважених частинок використовують коагулянт сульфат алюмінію  $Al_2(SO_4)_3$ , а для покращення процесу хімічного осадження – флокулянт поліакриламід (ПАА), який сприяє збільшенню розмірів пластівців при коагуляції. Спочатку у буровий розчин додається 9–10 %-й розчин хлоридної кислоти для створення середовища з водневим показником рН необхідного значення, а потім – 0,1–0,2 % за основною речовиною ПАА і 30 %-й розчин сульфату алюмінію. У цьому випадку осад містить мінімальну кількість води, що полегшує процес відділення твердої фази від рідкої у центрифугі.

Для зміни реакційної здатності речовин застосовують інтенсивний механічний вплив за методом механоактивації [81]. Унаслідок цього забезпечується рівномірне твердіння цементного розчину, а міцність на стиск цементного каменю підвищується в 1,5 – 2,4 рази за умови оптимального вмісту піску, що становить 30 %.

#### 1.4.5 Хімічні методи утилізації відходів буріння

Ефективною технологією перероблення відходів є хімічний метод на основі реагентного капсулювання [14, 82]. Цей спосіб базується на фізико-механічному перетворенні відходу в нейтральний для зовнішнього середовища матеріал, кожна частинка якого покрита гідрофобною оболонкою з карбонату кальцію, що утворюється при гасінні вапна в присутності води і вуглекислого газу:



Реакція гасіння вапна є екзотермічною, тобто її перебіг спричиняє виділення теплової енергії, завдяки чому відбувається випаровування зайвої вологи і загибель мікроорганізмів. Утворені гранули після визрівання протягом доби і більше мають високу міцність, а швидкість виділення

забруднюючих речовин у НПС знижується у сотні разів порівняно з вихідним шламом [83].

Необхідне співвідношення шламу і негашеного вапна визначається шляхом лабораторних експериментів і складає, за даними дослідів [14, 82, 84],  $(1:0,8) \div (1:1,2)$ , тобто для знешкодження тонни шламу необхідна в середньому тонна вапна.

Ю. В. Логуновою та Ю. М. Гержбергом [84] була запропонована дослідно-промислова установка для знешкодження основних видів нафтозабруднених матеріалів методом реагентного капсулювання [85]. Визначення токсикологічної оцінки впливу капсул на стан водойм рибогосподарського призначення проводиться за методом біотестування з використанням культури дафній (*Daphnia magna*) [86].

Для реалізації реагентного методу перероблення відходів використовується знешкоджуюча композиція (ЗК) у вигляді суміші з оксиду кальцію, сорбенту і модифікатора [87, 88]. Модифікатор тригліцерид вищих карбонових кислот забезпечує капсулам гідрофобні властивості. Як сорбуючий матеріал застосовують вуглецевий сорбент – продукт піролізу зношених автомобільних шин [89], термічно оброблена рисова лузга [90] і силікагель [91], які містять оксид кремнію, що дозволяє знизити емісію ЗР у водне середовище на 18–72 % [15].

При використанні сорбенту ОДМ-2Ф співвідношення БШ:ЗК визначено як 1:1,1, кількість ОДМ-2Ф у складі ЗК становить 27 % мас., і за цих умов модифікатор не застосовується [16].

Наявність кремнеземвмісних сорбентів у складі ЗК дозволяє використовувати її у якості органічно-мінеральної добавки (ОМД) при виробництві керамзиту [92]. Цей спосіб дозволяє створити енергозберігаючу, екологічно безпечну, технологічно доцільну і економічно ефективну технологію виробництва керамзиту.

Метод інертизації бурових відходів базується на зв'язуванні токсичних речовин сорбентами, отриманні матеріалу затвердіння за рахунок активатору

замішування [93]. При використанні суміші для затвердіння, яка містить такі речовини, % мас. від сухого матеріалу: цемент 40–80; природний силікагель 20–60; 20%-ве рідке скло – 10–20 [94], отримують матеріали для вирівнювання рельєфу місцевості, спорудження ізолюючих екранів та будівництва доріг [95].

Відомий спосіб одержання композиційного будівельного матеріалу, який містить буровий шлам щільністю від  $1,38 \text{ кг/дм}^3$  до  $1,8 \text{ кг/дм}^3$ , цемент в якості основного в'язучого в кількості 4–12 % від маси суміші, осушувач і мінеральний наповнювач [96].

Технологія санації бурових шламів, насичених відпрацьованими буровими розчинами, полягає у змішуванні твердої фази відходу з літифікуючим порошковим комплексуювачем, який містить такі компоненти, % мас.: портландцемент 20–30, вапно негашене 10–15, карбонат кальцію 10–20, фосфогіпс 10–40, доломіт 10–20. Кінцевий продукт використовується при укладанні в конструктивний шар основи або у техногенний масив, що формується [97].

Спосіб знешкодження та літифікації бурових шламів і нафтозабруднених ґрунтів передбачає приготування суміші, що містить, % мас.: алюмосилікатну породу 55–80; вапно 5–10; портландцемент 5–20; неорганічну комплексуючу добавку чи фосфогіпс 5–30 [98].

Суттєва перевага хімічного способу полягає у можливості утилізації бурового шламу, тобто використанні його у якості вторинної сировини під час виготовлення будівельних матеріалів, дорожнього покриття тощо, що значно підвищує екологічну безпечність та економічну ефективність методу.

Отже, на нинішньому етапі технологічного розвитку нафтовидобувної галузі, зважаючи на утворення значної кількості відходів буріння, розроблено такі основні методи їх перероблення та утилізації: термічний, біохімічний, фізичний і фізико-хімічний, хімічний. Порівняльна характеристика цих способів з наведенням їх переваг та стримуючих до застосування факторів подані у Додатку Б (табл. Б.2).

## 1.5 Екологічні аспекти використання фосфогіпсу під час утилізації бурового шламу

Під час прийняття рішення стосовно вибору оптимального підходу до поводження з відходами було виконано оцінку екологічних та економічних параметрів кожного з них на основі наведеної у п.п. 1.4.2–1.4.5 аналітичної інформації. У якості екологічних характеристик прийнято показники утворення і надходження в НПС забруднюючих речовин, операція поводження з відходами; до економічних – сукупні витрати і одержання додаткового економічного ефекту від реалізації продукту утилізації відходу.

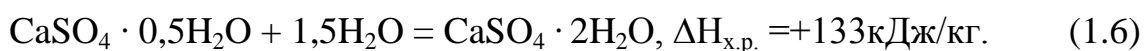
Екологічно безпечним та економічно ефективним способом утилізації бурового шламу визнано хімічний, що обумовлюється відсутністю утворення шкідливих ЗР, зниженням витрат на процес перероблення одиниці об'єму відходів та одержанням додаткового ефекту за рахунок їх утилізації порівняно з іншими дослідженими методами. Утилізація промислових відходів відноситься до екологічно безпечних та економічно ефективних операцій поводження з відходами завдяки ощадливому і раціональному використанню запасів природної сировинної бази, що відповідає принципам сталого розвитку стосовно ресурсозбереження.

Аналіз існуючих на сьогодні підходів до реалізації системи поводження з буровим шламом на основі хімічного способу показав, що недостатньо вивченим та дослідженим заходом залишається екологічно безпечно використання відходу у якості вторинної сировини під час виготовлення будівельних матеріалів та конструкцій, зокрема бетону.

Бетон – це капілярно-пористий матеріал зі складним агрегатним станом. До складу будівельних конструкцій типу бетон входять такі компоненти: вода, дрібний заповнювач, крупний заповнювач та в'язуча речовина. У якості дрібного заповнювачу використовують пісок, крупного – щебінь, гравій. У будівельній практиці використовують неорганічні в'язучі речовини повітряного (гіпс, повітряне вапно) та гідравлічного (цемент, гідравлічне

вапно) твердіння [99]. У разі використання гіпсового в'язучого виготовляють будівельну конструкцію гіпсобетон, яка відрізняється екологічною чистотою, малою енергоємністю, капіталоємністю, порівняно малою середньою щільністю ( $500\text{--}1500\text{ кг/м}^3$ ) і теплопровідністю, достатньою несучою здатністю і довговічністю, задовільними звукоізоляційними якостями, легкістю до різання та просвердлення.

Гіпсобетон швидко тужавіє та твердне без теплової обробки, однак є неводостійким, тому застосовують різні добавки відповідного функціонального призначення для покращення властивостей конструкції [100]. В основі процесу твердіння гіпсобетону лежить хімічна реакція перетворення напівгідрату сульфату кальцію  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  у дигідрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  під впливом води:



Паралельно протікають фізичні процеси формування структури матеріалу за рахунок утворення кристалічних зростків, що супроводжується твердінням і зростанням міцності гіпсобетону [99].

Гіпсове в'язуче одержують з відходу хімічної промисловості – фосфогіпсу, що утворюється при сірчаноокислотному переробленні апатитів або фосфоритів у фосфорну кислоту (екстракційну) чи концентровані фосфорні добрива [101]. При сірчаноокислотному методі виробництва ортофосфорної кислоти на 1 т  $\text{H}_3\text{PO}_4$  залежно від сировини й прийнятої технології утворюється 4,3–5,8 т фосфогіпсу [102]. За даними екологічного паспорту Сумської області станом на 01.01.2016 року на ПАТ «Сумхімпром» накопичено 15654,109 тис. т кальцію сірчаноокислого, відпрацьованого у процесі виробництва добрив фосфорних, який відноситься до групи відходів четвертого класу небезпеки, тобто мало небезпечних [30].

Проаналізувавши динаміку утворення фосфогіпсу за період 2005–2016 рр., стає очевидним, що кожного року в результаті виробництва



ортофосфорної кислоти та фосфорних добрив генерується близько  $300 \pm 15$  тис. т фосфогіпсу, який складається та зберігається у відкритих відвалах. Унаслідок цього виникає екологічно небезпечна ситуація, пов'язана із негативним впливом на ґрунти (хімічне забруднення, займання та вилучення з обігу великих площ земель); підземні та поверхневі води (евтрофікація та закислення у результаті змивання дощовими і талими сніговими водами, міграції біогенних елементів); атмосферу (надходження дрібнодисперсного пилу під час транспортно-розвантажувальних робіт); рослинний та тваринний світ (порушення природного середовища існування).

Таким чином, сумісна утилізація бурового шламу і фосфогіпсу внаслідок використання їх у якості вторинної сировини під час виготовлення гіпсобетону є перспективним способом вирішення проблеми зниження техногенного навантаження на об'єкти довкілля у місцях складування цих промислових відходів.

#### 1.6 Постановка завдань дослідження

Аналіз властивостей бурового шламу показав, що відхід здійснює пряму негативну дію на підземні і поверхневі води, ґрунт, атмосферу та біоту. Для підвищення рівня екологічної безпеки нафтовидобувних територій при розміщенні бурового шламу в шламових амбрах необхідне його перероблення. Дослідження останніх наукових розробок у цій сфері стверджують, що при переробці бурового шламу з метою його утилізації доцільним та оптимально ефективним є застосування хімічного способу.

Перспективним напрямком реалізації хімічного методу при утилізації бурового шламу є одержання будівельних матеріалів. Застосування у якості неорганічного в'язучого фосфогіпсового в'язучого, утвореного з фосфогіпсу відвального – відходу хімічної промисловості, дістало екологічне обґрунтування. Дослідження та вивчення потребує процес сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу, невирішеним залишається питання екологічної

оцінки будівельного матеріалу, одержаного з техногенної сировини, його техніко-технологічного оформлення.

Метою дисертаційного дослідження є підвищення рівня екологічної безпеки нафтовидобувних територій та реалізації принципів раціонального природокористування за рахунок розроблення ресурсозберігаючої технології сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу з одержанням будівельного матеріалу, як продукту остаточного використання.

Для досягнення зазначеної мети поставлено та вирішено такі завдання:

- провести аналіз стану бурового шламу з позицій еколого-гігієнічної та токсикологічної оцінки безпеки його використання для утилізації з отриманням продукту споживання;

- надати аналіз існуючих напрямків перероблення відходів буріння стосовно досягнення ними відповідності встановленим міжнародним рівням екологічності та ефективності для визначення оптимального робочого варіанту дослідження;

- дослідити особливості процесу взаємодії бурового шламу і фосфогіпсу у якості гіпсового в'язучого стосовно можливостей підвищення рівня екологічної безпечності технології утилізації відходів;

- сформулювати математичну модель технологічного процесу переробки відходів у будівельний матеріал – гіпсобетон з урахуванням запропонованих технічних удосконалень;

- розробити технологічну схему процесу сумісної утилізації бурового шламу та фосфогіпсу;

- надати оцінку екологічності виробництва і отриманого гіпсобетону із техногенної сировини з метою досягнення безпечності при його використанні та зниження техногенного й екологічного ризиків для людини;

- оцінити еколого-економічну ефективність запропонованих науково-практичних рішень у межах розробленої технології відповідно до завдань виробничого призначення виконаного екологічного проекту.

## РОЗДІЛ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТА Й МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Серед відходів, які утворюються при нафтогазовому видобутку, обрано для дослідження буровий шлам, що пов'язано із значним негативним впливом цього відходу на об'єкти навколишнього середовища із-за його високої токсичності і накопичення у великій кількості. З метою визначення заходів зменшення рівня небезпеки для довкілля та людини при проведенні нафтогазовидобутку визначені шляхи подальшого перероблення бурового шламу. Запропоновано технологічне рішення стосовно утилізації бурового шламу сумісно з фосфогіпсом, тому попередньо необхідно дослідити фізико-хімічні параметри цих відходів.

#### 2.1 Визначення еколого-гігієнічної та токсикологічної характеристик об'єкта дослідження

Проби відходів бурового шламу відбиралися згідно з ДСТУ 4287:2004 [103], методом конверту та готувалися до аналізу відповідно до ДСТУ ISO 11464:2007 [104]. Перед скиданням у шламовий амбар відбираються дві серії бурового шламу, сформовані на різних глибинах під час буріння нафтової свердловини: 0,4 км та 5–6 км. Для аналізу обох серій з 5 точкових проб готувалися усереднені проби: БШ-1 (матеріал, взятий з шару відходу на глибині 0,4 км), БШ-2 (5–6 км).

Водна витяжка зразку бурового шламу готувалася згідно з методикою [104]. Для цього проби бурового шламу (БШ-1 і БШ-2) масою 30 г кожна, зважені з точністю до 0,1 г, поміщали в конічні колби, куди доливали по 150 см<sup>3</sup> дистильованої води, відміряної циліндром. Водну суспензію бурового шламу перемішували пропелерною мішалкою протягом 3 хв, відстоювали 5 хв і фільтрували. Одержаний фільтрат і є водною витяжкою бурового шламу.

*Еколого-гігієнічна оцінка бурового шламу.* Показник активності іонів Гідрогену у водній витяжці зразків бурового шламу визначали на рН-метрі рН-150МИ за ДСТУ ISO 10390:2007 [105] (Додаток В). За результатами проведеного аналізу одержали такі значення:

- 1) БШ-1: рН = 8,51 – слабо лужне середовище;
- 2) БШ-2: рН = 9,21 – лужне середовище.

Для визначення особливостей і характеру процесів вимивання хімічних елементів з бурового розчину проведена ідентифікація елементного складу водної витяжки відходу. Дослідження проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА чи XRF) на приладі ElvaX Light SDD, принцип дії якого описано у Додатку Г.

На основі спектрограм (рис. Г.1 та рис. Г.2) встановлено якісний елементний склад водної витяжки бурового шламу серій досліджуваних зразків БШ-1 і БШ-2 відповідно. За результатами аналізу одержали значення інтенсивності піків хімічних елементів (табл. 2.1), що дозволяє кількісно порівняти вміст конкретного елемента у різних зразках.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад водної витяжки бурового шламу досліджуваних зразків

Хімічний елемент			Інтенсивність	
Порядковий №	Назва	Символ	БШ-1	БШ-2
12	Магній	Mg	3358	3269
13	Алюміній	Al	4272	6779
14	Силіцій	Si	42825	36745
16	Сульфур	S	25073	30450
17	Хлор	Cl	116684	260273
19	Калій	K	21361	90648
20	Кальцій	Ca	108414	12136
22	Титан	Ti	755	520
24	Хром	Cr	829	1828
26	Ферум	Fe	19939	24752
28	Нікол	Ni	7494	11666
29	Купрум	Cu	1834	4817
35	Бром	Br	1423	5829
56	Барій	Ba	12847	14538

Дані таблиці 2.1 показують, що водні витяжки бурового шламу БШ-1 і БШ-2 мають однаковий якісний, але різний кількісний елементний склад. Визначені елементи у певних кількостях здатні вимиватися з твердої фази та переходити у водну фазу. За таких умов забруднюються ґрунти і підземні води, особливо під час дощів у випадку відсутності гідроізоляції стінок і дна шламових амбарів. Така небезпечна ситуація спричиняє надходження важких металів до живих організмів при порушенні нормативів екологічної безпеки водних об'єктів і ґрунтів [23] (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у воді водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового водокористування [106] та в ґрунтах [107]

Назва речовини	Для поверхневих вод			Для ґрунтів		
	ЛОШ	ГДК, мг/л	Клас небезпеки	ЛОШ	ГДК, мг/кг	Клас небезпеки
Залізо	орг.	0,33	3	заг.	2,3	2
Мідь	орг. (присм.)	1,03	3	заг.	3,0	2
Нікель	с.-т.	0,13	3	заг.	4,0	1
Нафта багатосірч.	орг.	0,1	4	Не нормується		
Нафта міцна	орг.	0,3	4			
Титан	заг.	0,13	3			
Хром (Cr <sup>3+</sup> )	с.-т.	0,5	3	заг.	6,0	2
Хром (Cr <sup>6+</sup> )	с.-т.	0,05	3	заг.	0,05	2
Цинк	заг.	1,03	3	транс.	23,0	1

На основі проведеного рентгено-флуоресцентного аналізу водної витяжки бурового шламу було визначено, що у досліджуваних зразках з іонів двохвалентних металів присутніми є катіони кальцію (Ca<sup>2+</sup>), магнію (Mg<sup>2+</sup>), феруму (Fe<sup>2+</sup>). Вміст кальцію та магнію визначали комплексометричним методом відповідно до методики ДСТУ ISO 11260-2001 [108]. Концентрацію феруму загального у фільтраті визначали фотоколориметричним методом на

колориметрі фотоелектричному концентраційному КФК-2-УХЛ 4.2 з довжиною хвилі 430 нм за стандартною методикою [109].

Кількісний вміст рухомих форм важких металів (заліза, міді, цинку, нікелю, хрому) у буровому шламi визначали методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії. Для аналізу готували витяжки буферним амонійно-ацетатним розчином з рН 4,8 відповідно до стандартних методик [110–114].

Приготовлені розчини аналізувалися на спектрофотометрі С115-М1 (ВАТ «СЕЛМІ», Україна) з електротермічним атомізатором. Для визначення кожного елемента будували калібрувальні графіки, використовуючи стандартні розчини елементів. Проведення вимірювань і розрахунків здійснювалося на базі програми ААS-SPECTR. За результатами вимірювань на спектрофотометрі обчислювали вміст елементів у 1 кг бурового шламу.

Нафтопродукти визначали гравіметричним методом за методикою [115]. Вміст неполярних вуглеводнів у БШ-2 за розрахунками становив 3520 мг/кг, а у БШ-1 – 0 мг/кг (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Вміст важких металів у амонійно-ацетатній витяжці зразків бурового шламу

№ з/п	Хімічний елемент		Концентрація С, мг/кг		Од. ГДК	
	Назва	Символ	БШ-1	БШ-2	БШ-1	БШ-2
1	Хром	Cr	0,0000	0,0000	<1	<1
2	Ферум	Fe	10,5333	85,8128	>1	>1
3	Нікол	Ni	0,1591	0,0000	<1	<1
4	Купрум	Cu	4,1320	4,5412	>1	>1
5	Цинк	Zn	0,2645	2,2215	<1	<1

Радіоактивність бурового шламу оцінювали еквівалентною дозою, виміряною за допомогою приладу дозиметр-радіометр МКС-05 «Терра-П». Аналіз проводили згідно з методикою, наведеною у керівництві щодо експлуатування ВІСТ (412129.012 КЕ) [116]. Еквівалентна доза (у зівертах) характеризує вплив іонізуючого гамма-випромінювання на біологічний

об'єкт (людину). Фоновий рівень потужності гамма-випромінювання приймається за 0,1 мкЗв/год, а пороговий рівень – 0,3 мкЗв/год.

На основі вимірювань одержали значення потужності еквівалентної дози випромінювання 0,1 мкЗв/год та 0,13 мкЗв/год для БШ-1 та БШ-2 відповідно. За результатами радіологічної оцінки рівень радіоактивності бурового шламу знаходиться у межах нормативно встановленого (0,3 мкЗв/год), тому відход є безпечним, не зважаючи на глибину залягання порід, з яких утворений шлам.

Коефіцієнти розчинності у воді небезпечних хімічних речовин, які містяться у відходах, знаходили за довідковими даними, а значення їх гранично допустимих концентрацій у ґрунті – згідно нормативному документу ГН 2.1.7.2041-06 [107].

Сумарний індекс небезпеки бурового шламу розраховується за формулою (1.3) (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Результати розрахунку сумарного індексу небезпеки бурового шламу

Сполуки	Хімічна формула	ГДК <sub>i</sub> , мг/кг	(S + C <sub>в</sub> ) <sub>i</sub> , мг/кг	K <sub>i</sub>	K
заліза	FeCl <sub>3</sub>	2,3	0,5209	4,415	20,4
	FeSO <sub>4</sub>		0,4556	5,048	
міді	CuCl <sub>2</sub>	3	0,0754	39,788	
	CuSO <sub>4</sub>		0,0232	129,310	
нікелю	NiCl <sub>2</sub>	4	0,0648	61,728	
	NiSO <sub>4</sub>		0,0392	102,041	
хрому	CrCl <sub>3</sub>	6	0,0351	170,940	
	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		0,0642	93,458	
цинку	ZnCl <sub>2</sub>	23	0,3781	60,830	
	ZnSO <sub>4</sub>		0,0652	352,761	

Відповідно до класифікації небезпеки хімічних речовин (див. табл. 2.1) бурового шламу цей вид відходів відноситься до III класу небезпеки, що відповідає помірному ступеню небезпеки.

*Токсикологічна оцінка бурового шламу.* Визначення зони токсичного ефекту або токсичність бурового шламу оцінювали за його впливом на біологічну тест-систему за допомогою методу біотестування згідно з методикою ДСТУ ISO 11269-2:2002 [117]. Фітотоксичне випробування

засновано на відгуку проростання і ранньої стадії росту певних наземних видів рослин на різні концентрації хімічної речовини, яку вносять у випробний ґрунт.

У якості тест-об'єктів були обрані з переліку випробних видів два представника вищих рослин, що належать до Відділу Покритонасінні (Квіткові) *Magnoliophyta*, класу Однодольні *Monocotyledones*, родина Злакові *Poaceae*, вид пшениця м'яка *Triticum aestivum* L. та класу Дводольні *Dicotyledones*, родина Хрестоцвіті *Brassicaceae*, вид крес-салат садовий *Lepidium sativum* L. [24]. Застосування для випробування, як мінімум, двох видів, зокрема не менше ніж одного виду кожної з двох категорій (класів) встановлено вимогами методики. Тест-реакція є виникаючою закономірною реакцією-відповіддю тест-системи на вплив хімічних речовин бурового шламу у вигляді статистично вірогідних змін у проростанні і рості сіянців у випробних середовищах порівняно з контролем.

Дію на проростання та ріст оцінювали у чотирьох середовищах: контрольному стандартному ґрунті та ґрунті, забрудненому досліджуваними зразками бурового шламу – БШ-1, БШ-2, БШ-1+БШ-2. Для кожної серії випробувань виконували по чотири повторювання з метою підтвердження відтворюваності отриманих результатів [117]. Проростання і масу пагонів випробних рослин порівнювали з контрольними рослинами, приймаючи їх проростання та масу пагонів за 100 %, оцінка результатів спостережень біотестування визначалася відповідно до розрахунків за середнім арифметичним чотирьох повторень.

Результати проростання рослин видів пшениця м'яка *Triticum aestivum* L. та крес-салат садовий *Lepidium sativum* L. у випробних середовищах (рис. 2.1) свідчать про токсичний вплив бурового шламу. Низький рівень проростання спостерігається для крес-салату садового при внесенні у ґрунт водної витяжки зразку БШ-2, що відповідає 60 % від норми. Пшениця м'яка менш сприйнятлива до дії токсикантів, для неї прослідковується високий відсоток проростання у середовищі БШ-1 – 85 %.



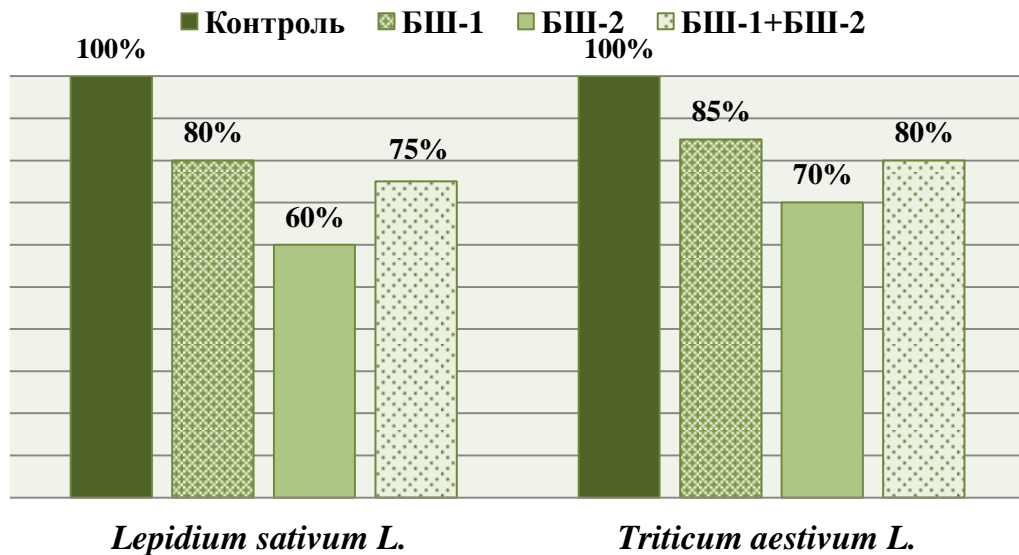


Рисунок 2.1 – Результати проростання випробних рослин

На ранній стадії росту випробних рослин (рис. 2.2) відмічається більшої сили відгук тест-реакції, що пов'язано з біоакмулюванням хімічних речовин, у першу чергу важких металів та неполярних вуглеводнів.

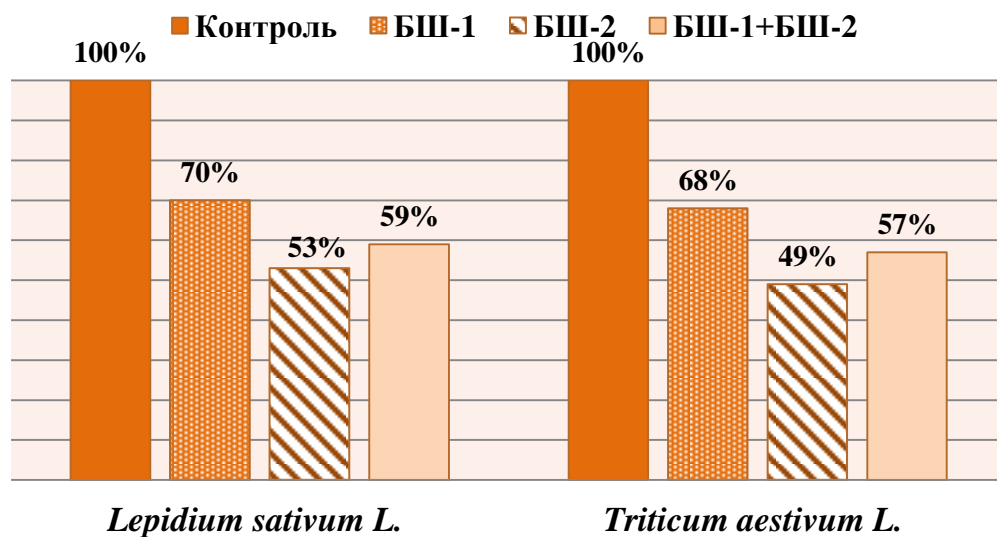


Рисунок 2.2 – Результати росту випробних рослин

За результатами вивчення токсичного впливу зразків бурового шламу на тест-об'єкти надано оцінку ступеню токсичності відходів, визнаного як середній.

## 2.2 Дослідження структури та складу бурового шламу

### 2.2.1 Визначення фізичних параметрів бурового шламу

З метою встановлення оптимальних технологічних характеристик процесу перероблення відходів за умови використання фосфогіпсу у якості гіпсового в'язучого лабораторно досліджені такі фізичні параметри бурового шламу: вологість, масова частка сухої речовини, консистенція, водовіддача, щільність. Вибір цих показників обґрунтовується їх впливом на особливості технологічного проведення перероблення відходів.

Вологість зразків бурового шламу визначали згідно із стандартними методиками відповідно до ДСТУ Б В.2.1–17:2009 та ДСТУ ISO 11465–2001 [118, 119]. Як рекомендовано за методикою [119], оброблені проби зразків відходів зважували з дотриманням вимог щодо похибки вимірювання, яка не повинна перевищувати 0,5–0,7 %.

Абсолютну вологість бурового шламу  $W$  у відсотках, яка визначає масову частку води у шламі, обчислювали за формулою:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де  $m_0$  – маса сухого порожнього бюкса з кришкою, г;

$m_1$  – маса закритого бюкса з вологим буровим шламом, г;

$m_2$  – маса закритого бюкса з висушеним у сушильній шафі буровим шламом, г.

Масову частку сухої речовини  $W_{dm}$ , % розраховували за формулою:

$$W_{dm} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100\%. \quad (2.2)$$

За одержаними даними щодо величини абсолютної вологості і масової частки сухої речовини бурового шламу за серіями БШ-1 і БШ-2 розраховували середнє арифметичне декількох паралельних визначень.

Шлам серії БШ-1, який утворився ближче до поверхні, має більшу вологість порівняно з глибинним (БШ-2). Відповідно, значення масової частки сухої речовини у шламу БШ-1 менше, ніж для БШ-2, що пояснюється особливістю складу відповідно до глибини залягання порід, при руйнуванні та підйманні яких на поверхню утворюється шлам (рис. 2.3).

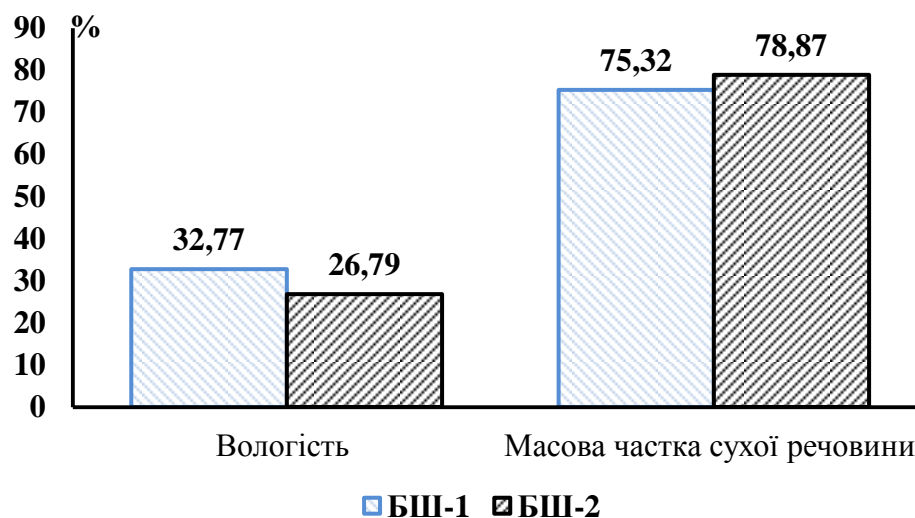


Рисунок 2.3 – Масове відношення води та масової частки сухої речовини для БШ-1 та БШ-2

Вологість є осново-формулюючим фактором консистенції зразків бурового шламу, яка визначається відповідно до методики ДСТУ Б В.2.1-17:2009 [120].

Консистенцією прийнято називати ступінь рухливості глинистих часток, визначеної при порівнянні природної вологості та вологості на границях текучості і розкочування (пластичності). Вологість на границі текучості  $W_L$  – це вологість, за якої шлам знаходиться на межі пластичного й текучого станів. Вологість на границі розкочування (пластичності)  $W_P$  – вологість, за якої шлам знаходиться на межі твердого й пластичного станів. Консистенція шламу характеризується показником текучості  $I_L$ , що розраховували за формулою [120]:

$$I_L = (W - W_P) / (W_L - W_P), \quad (2.3)$$

де  $W$  – природна вологість, %;

$W_P$  – вологість на границі розкочування, %;

$W_L$  – вологість на границі текучості, %;

$I_P$  – число пластичності, %:  $I_P = W_L - W_P$ .

Вологість на границях розкочування і текучості, окремо показник текучості лабораторно за відповідною нормативно-методичною документацією визначалися для оцінки загального стану БШ (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Стан (консистенція) зразків бурового шламу

Параметр	БШ-1	БШ-2
Вологість $W$ , %	33	27
Вологість на границі розкочування $W_P$ , %	23	22
Вологість на границі текучості $W_L$ , %	41	35
Показник текучості $I_L$ , од.	0,55	0,38
Консистенція	М'яко-пластична	Туго-пластична

Водовіддачею  $\mu$  називається здатність гірської породи, насиченої водою, втрачати певну кількість води через вільний стік під дією сили тяжіння. Водовіддача характеризується коефіцієнтом водовіддачі, що визначається відношенням об'єму стікаючої гравітаційної води до об'єму всієї породи. Водовіддача гірських порід залежить від гранулометричного складу або розміру і стану тріщин та порожнин для кристалічних порід [121].

Визначення водовіддачі проводилося за методикою відповідно до державного стандарту ДСТУ Б В.2.1-17:2009 [120].

Вологість шламу визначали у верхній і нижній частині колони вимірювання. Вологість у верхній частині колони прирівнювали до найменшої вологоємності  $W_m$ , яка характеризує максимальну кількість капілярної і плівкової води, а у нижній частині – до повної вологоємності  $W_b$ , що відповідає максимальній кількості води у породі при повному насиченні її

водою. Різниця між повною і максимальною молекулярною вологоємністю є показником водовіддачі бурового шламу (табл. 2.6).

Таблиця 2.6 – Коефіцієнт водовіддачі для зразків бурового шламу

Зразок БШ	Повна вологоємність $W_t$ , %	Максимальна молекулярна вологоємність $W_m$ , %	Коефіцієнт водовіддачі $\mu$
БШ-1	37	7	0,30
БШ-2	33	8	0,25

Щільність бурового шламу визначали за відомою методикою ДСТУ ISO 11272-2001 [122]. Щільністю ( $\rho$ ) називають масу одиниці об'єму матеріалу у природному непорушеному стані. Щільність ( $\text{г/см}^3$ ) відходу буріння з похибкою до  $0,01 \text{ г/см}^3$  обраховували за формулою:

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V}, \quad (2.4)$$

де  $m_1$  – маса циліндра з висушеним буровим шламом, г;

$m_0$  – маса порожнього циліндра, г;

$V$  – об'єм циліндра; у запланованих дослідах  $V = 1000 \text{ см}^3$ .

Вимірювання проводили не менше трьох разів, а за результат дослідження приймали середнє арифметичне значення. На основі розрахунків одержали такі значення: БШ-1 –  $\rho = 2,02 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , БШ-2 –  $\rho = 1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

За щільністю мінерали розподіляють на такі групи: легкі – із щільністю до  $2,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , середні – від  $2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  до  $4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , важкі – більше  $4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , тому зразки бурового шламу відносяться до легких мінералів. За цим фізичним показником вони наближаються до алюмосилікатів, щільність яких коливається у межах від  $2,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  до  $3,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , і кварцу ( $2,65 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ) [123]. Отже, результати аналізу досліджуваних зразків вказують на наявність органічних речовин (у першу чергу нафтопродуктів) у

їх складі, адже органічні сполуки є досить легкими ( $\rho = 0,7 \cdot 10^3 - 1,07 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>).

У результаті проведених досліджень одержали узагальнюючу характеристику фізичних параметрів зразків бурового шламу (табл. 2.7).

Таблиця 2.7 – Характеристика фізичних параметрів бурового шламу

№ з/п	Фізичний параметр	БШ-1	БШ-2
1	Вологість $W$ , %	32,77	26,79
2	Масова частка сухої речовини $W_{dm}$ , %	75,32	78,87
3	Консистенція	М'яко-пластична	Туго-пластична
4	Коефіцієнт водовіддачі $\mu$ , од.	0,3	0,25
5	Щільність $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	2020	1800

Таким чином, подані у таблиці 2.7 результати лабораторних досліджень фізичних параметрів зразків бурового шламу визначають технологічні особливості його утилізації. Наведені дані вимірювань використовуються для розрахунку вхідних сировинних матеріалів, необхідних для перероблення відходу відповідно до обраного технічного рішення.

### 2.2.2 Дослідження механічної структури бурового шламу

Гранулометричний склад досліджуваних зразків бурового шламу визначали «сухим» методом відповідно до методики ДСТУ 4730:2007 [124]. Усереднену пробу для аналізу масою 100 г відбирали методом квартування. Потім просіювали її послідовно через систему сит з розміром отворів 3,00; 2,00; 1,00; 0,50; 0,25; 0,10 мм. Окремо для зразків БШ-1 і БШ-2 вміст кожної фракції ( $A$ , %) обчислювали за формулою:

$$A = \frac{G_{\phi}}{G_1} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де  $G_{\phi}$  – вага даної фракції бурового шламу, гс;

$G_1$  – вага середньої проби бурового шламу, взятої для аналізу, гс.

Результати цього дослідження відображені на гістограмі (рис. 2.4).

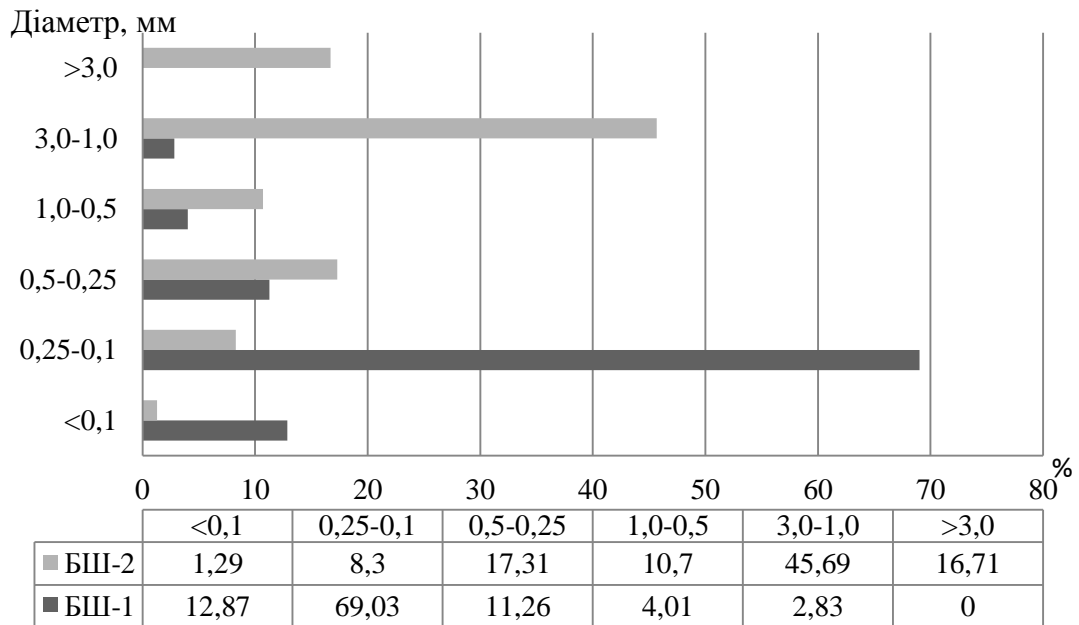


Рисунок 2.4 – Гранулометричний склад зразків бурового шלאму

Гістограма вказує на більш дрібний гранулометричний склад для БШ-1, ніж для БШ-2. Встановлено, що у першому зразку переважаючою (69,03 %) є фракція з розміром частинок від 0,10 мм до 0,25 мм, а у другому – з розміром від 1 мм до 3 мм, яка становить 45,69 % [25].

Відповідно до прийнятої у геології класифікації осадових гірських порід для їх оцінки [121, 123] буровий шלאм серії БШ-1 утворений осадовими породами типу пісок дрібний, а БШ-2 – пісок грубий, чи, навіть, гравій дрібний. Визначена різниця повинна бути врахована при проектуванні технологічного процесу перероблення бурового шלאму з фосфогіпсом.

### 2.2.3 Дослідження мінерального та фазового складу бурового шלאму

Мінеральний склад бурового шלאму визначали методом растрової електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу «РЭМ-106-И», принцип дії якого описаний у Додатку Д.

Результати мікроаналізу зразків бурового шלאму БШ-1 та БШ-2 на растровому електронному мікроскопі відображені у вигляді спектрограм, за

оцінкою яких зроблено висновок про наявність конкретних хімічних елементів та визначено їх концентрацію у зразку (рис. 2.5, рис. 2.6).

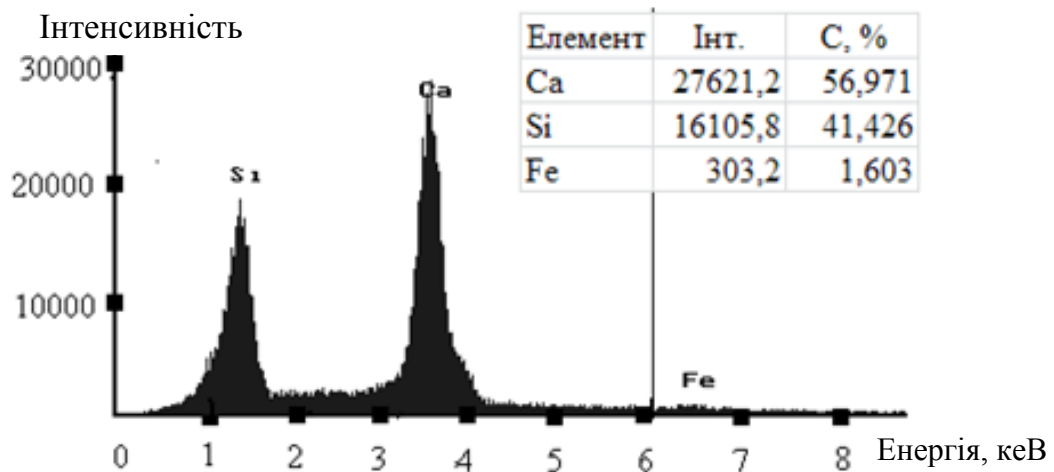


Рисунок 2.5 – Вид спектрограми частинки бурового шламу БШ-1

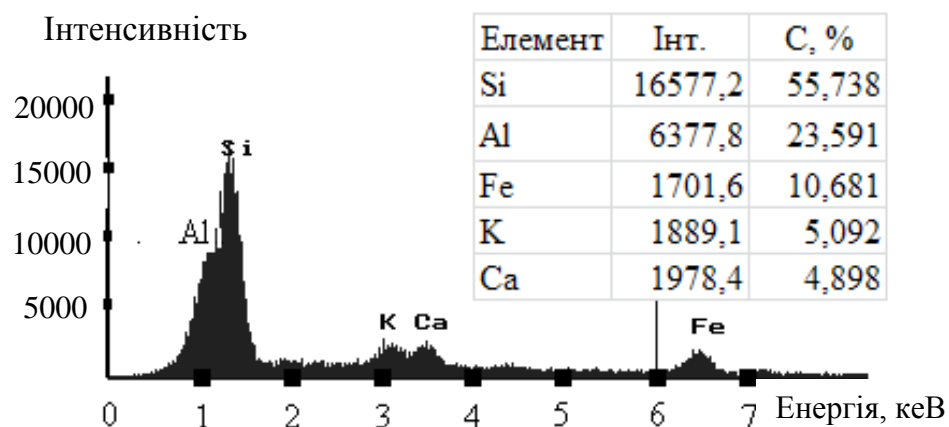


Рисунок 2.6 – Вид спектрограми частинки бурового шламу БШ-2

Хімічні елементи, вміст яких у зразках не перевищує одного відсотка, на спектрограмах не відображені. У такому разі не можна робити висновок, що БШ-1 має у своєму складі лише Кальцій (Ca), Силіцій (Si) та Ферум (Fe), а БШ-2 – Силіцій (Si), Алюміній (Al), Ферум (Fe), Калій (K) та Кальцій (Ca). Перелічені елементи є переважаючими, концентрації яких становлять більше 1 % від маси проби відповідного зразка [125].

На основі результатів якісного та кількісного елементного складу бурового шламу зроблено таку прогнозну оцінку щодо наявних у



досліджуваному матеріалі мінералів: БШ-1 – оксиди кальцію, кремнію і заліза, силікати заліза і карбонати кальцію; БШ-2 – оксиди металів (Si, Al, Fe, K, Ca), алюмосилікати калію, кальцію (мінерали ортоклаз та анортит відповідно), мусковіт, каолінит тощо [26].

Фазовий склад проб бурового шламу обох зразків, з яких попередньо видалили вільну воду, досліджували методом рентгенівської дифракції на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (НВП «Буревісник»), принцип роботи якого описаний у Додатку Д.

Існує характерна відмінність між зразками бурового шламу за фазовим складом, що обумовлюється наявністю у них різних мінералів. Результати рентгендифракційного аналізу відображені на дифрактограмах, які дозволяють визначити фазовий склад зразків бурового шламу БШ-1 та БШ-2 (Додаток Д, рис. Д.1 та рис. Д.2 відповідно).

Проаналізувавши дифрактограми, одержали такий якісний фазовий склад зразку БШ-1 [126]:

- кварц –  $\text{SiO}_2$ ;
- карбонат кальцію магнію (кальцит магнію) –  $(\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936})(\text{CO}_3)$ ;
- силікат заліза магнію –  $(\text{Fe}_{0.119}\text{Mg}_{0.881})(\text{Fe}_{0.379}\text{Mg}_{0.621})\text{Si}_2\text{O}_6$ .

Фазовий склад БШ-2 відрізняється від БШ-1 і є таким:

- кварц –  $\text{SiO}_2$ ;
- магнетит (магнітний залізняк) –  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- гідроксид алюмосилікату (каолінит) –  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ ;
- селеніт міді –  $\text{CuSe}$ .

Для обох зразків спільною фазою є лише кварц, хімічний склад цього мінералу ідентичний піску. Кількісне співвідношення між різними фазами у БШ-1 та БШ-2 для більшої наочності відображено у вигляді кругових діаграм (рис. 2.7). Діаграми містять інформацію про вміст кожної фази (мінералу) у відсотках для серії зразків БШ-1 і БШ-2.

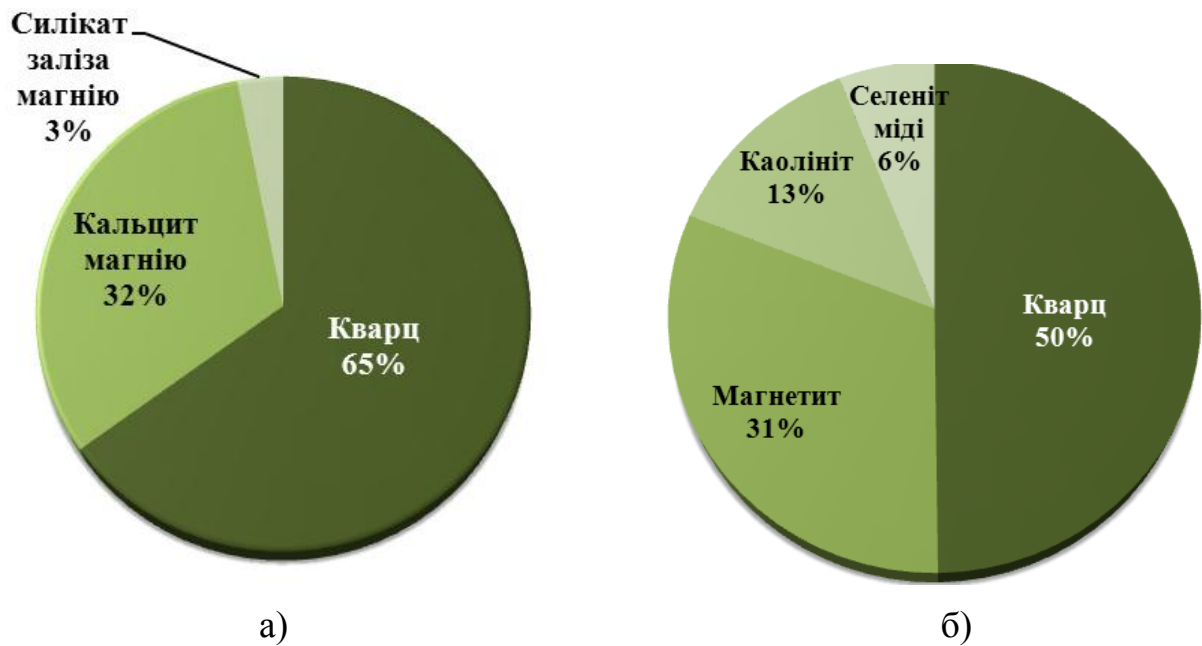


Рисунок 2.7 – Мінеральний склад бурового шламу БШ-1 (а) та БШ-2 (б)

Таким чином, результати аналізу фазового складу зразків бурового шламу свідчать про переважаючий вміст кварцу у відході, що є виправданим при значенні масової частки хімічних елементів Силіцію та Оксигену у земній корі близько 75 % [127]. Оцінка мінерального складу бурового шламу вказує на можливість використання відходу у якості дрібного заповнювачу під час виготовлення будівельної конструкції типу бетон.

### 2.3 Оцінка рівня екологічності фосфогіпсової сировини

Фосфогіпс містить 92–95 % двохводного кристалогідрату  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з домішками 1,0–1,5 % Фосфор (V) оксиду  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0,05–0,4 % фторидів [128].

Основні експериментальні дослідження виконувалися із застосуванням апатитового фосфогіпсу (ФГ) Сумського ПАТ “Сумхімпром”, що утворюється при виробництві екстракційної ортофосфорної кислоти дигідратним методом.

Для встановлення хімічного складу і дослідження фізико-хімічних властивостей були відібрані проби свіжого та відвального фосфогіпсу усереднених зразків (табл. 2.8).

Таблиця 2.8 – Результати хімічного аналізу фосфогіпсових зразків (Сумське ПАТ „Сумхімпром”)

ФГ	Вміст за масою, %								
	CaO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> вод.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	MgO	Cl
Свіжий	40	57	1,2	0,6	–	–	0,4	–	–
Відвальний	38,4	59	0,69	0,04	0,16	0,34	0,14	0,004	0,01

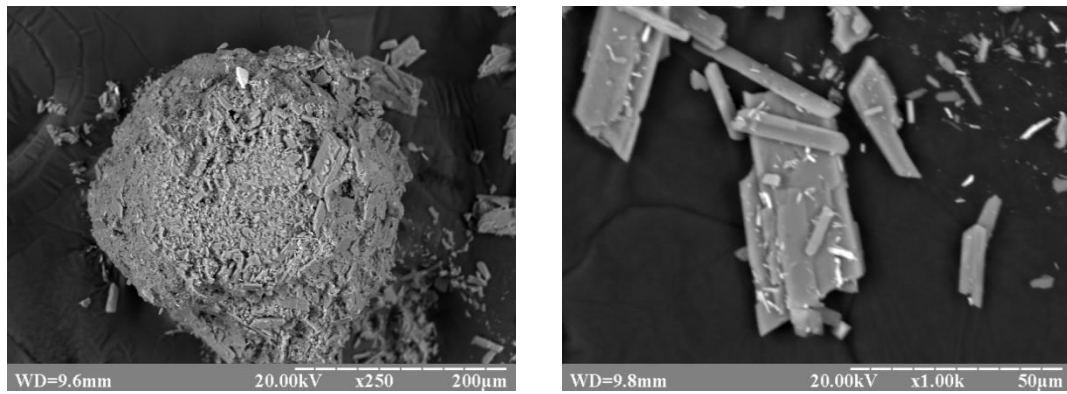
Таким чином, у ході тривалого зберігання фосфогіпсу у відвалах у ньому проходять певні фізико-хімічні процеси. Внаслідок природного вивітрювання вологість вихідного фосфогіпсу знижується і складає (28–32) %, що значно скорочує енергетичні, а, отже, і фінансові витрати на стадію сушіння технологічного процесу одержання фосфогіпсового в'язучого. Вільна фосфорна кислота повністю зникає, а водонерозчинна частина P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> знаходиться у вигляді фторапатиту Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F і гідроксилапатиту Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH). Вміст водорозчинної форми P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> менше 0,3 %, що забезпечує використання меншої кількості нейтралізуючої добавки [129].

Отже, за рахунок зазначених переваг відвального фосфогіпсу порівняно із свіжим відходом та зважаючи на обсяги складованого і не переробленого до цього часу відходу доцільно з екологічної та економічної точок зору одержувати в'язуче з відвального фосфогіпсу.

Згідно із ДСТУ Б В.2.7-2-93 [130], відвальний фосфогіпс Сумського ПАТ „Сумхімпром” віднесено до кондиційного ФГ з таким складом:

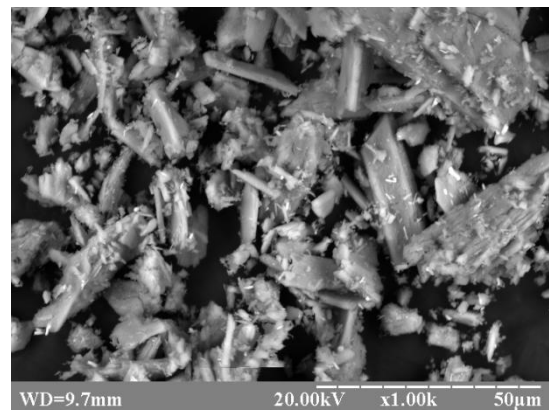
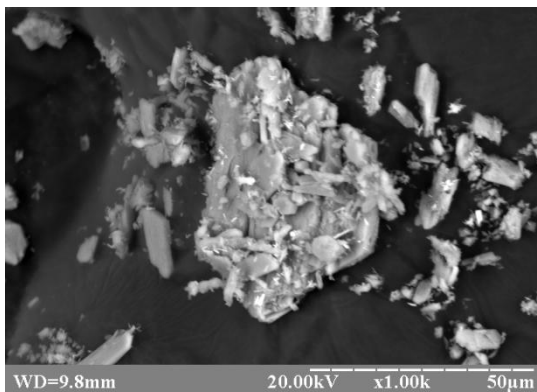
- кальцій сульфату, не менше 90 %;
- загальний вміст фосфатів (у перерахунку на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), не більше 1,5 %;
- водорозчинні фосфати (у перерахунку на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), не більше 0,15 %;
- фториди (у перерахунку на F), не більше 0,4 %.

Для вивчення мікроструктури зразків відвального фосфогіпсу застосовували метод растрової електронної мікроскопії (рис. 2.8).



а)

б)



в)

г)

а) зразок відвального фосфогіпсу – дигідрату; б) зразок відвального фосфогіпсу – дигідрату (окремий кристал); в), г) зразки просушеного фосфогіпсу – напівгідрату

Рисунок 2.8 – РЕМ-фотографії зразків фосфогіпсу

Існують відомості [131] про активність радіонуклідів у фосфориті і одержаному з нього фосфогіпсі (табл. 2.9).

Таблиця 2.9 – Питома активність радіонуклідів у фосфориті і отриманому з нього фосфогіпсі

Найменування зразків	Питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг								
	Ra-226	Th-232	K-40	U-234	U-235	U-238	Po-210	Pb-210	Th-230
Фосфорит сирійський	780±140	< 10	< 60	650±115	31,6±8,4	650±115	463±93	720±120	792±110
Фосфогіпс ФГМ	421±84	< 8	< 50	92±28	4,5±1,3	92±28	234±54	435±92	387±100
Відсоток переходу	54,0			14,2	14,2	14,2	50,5	60,4	48,9

Вінницьким державним технічним університетом сумісно з Українським науковим центром радіаційної медицини виконані роботи з оцінки концентрації природних радіонуклідів у фосфогіпсах вітчизняних підприємств та інших сировинних матеріалах [132].

Як свідчать дані, радіоактивність вітчизняних фосфогіпсових відходів за питомою і за сумарною радіоактивністю відрізняється значно нижчими значеннями, ніж у країнах Західної Європи і Америки (табл. 2.10).

Таблиця 2.10 – Радіоактивність гіпсових і фосфогіпсових матеріалів

Вид матеріалу	Держава	Питома активність, Бк/кг			Сумарна активність, Бк/кг
		Радій-226	Торій-232	Калій-40	
Фосфогіпс	Україна	33	14	51	56,9
	Німеччина	600	5	110	616
	Великобританія	800	20	70	832
	США	1500	7	–	1509
	Польща	580–740	–	–	580–740
Гіпс	Україна	38	8	196	65

Розрахована питома активність природних радіонуклідів складає: для фосфориту близько 790 Бк/кг, для отриманого з нього фосфогіпсу – 425 Бк/кг. Таким чином, у процесі виробництва екстракційної фосфорної кислоти з сирійського фосфориту близько 54 % природних радіонуклідів, що визначають клас використання матеріалу в будівництві, переходить у фосфогіпс. Відповідно до НРБУ-97 1-й клас будівельних матеріалів і мінеральної сировини повинен мати ефективну питому активність не вище 370 Бк/кг, використання свіжоутвореного фосфоритного фосфогіпсу в будівельній індустрії доцільно не в чистому вигляді, а в суміші з відвальним апатитовим фосфогіпсом, ефективна питома активність природних радіонуклідів у якому складає близько 50 Бк/кг.

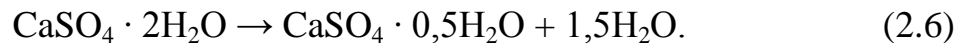
Під час проведення експериментальних досліджень сумісної утилізації бурового шламу та фосфогіпсу було використано винятково відвальний апатитовий фосфогіпс.

## 2.4 Загальна методика проведення експерименту

### 2.4.1 Приготування гіпсобетону

Суть експерименту визначалася необхідністю знешкодження і утилізації бурового шламу шляхом виготовлення гіпсобетону, який характеризується задовільними фізико-хімічними властивостями і відсутністю негативного впливу на навколишнє природне середовище.

Для приготування гіпсобетону використовували поряд з буровим шламом фосфогіпс кондиційний за ДСТУ Б В.2.7-2-93 [130], з якого попередньо одержували гіпсове в'язуче. Для цього фосфогіпс піддавали термічній обробці за температури  $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$  протягом 4 годин, внаслідок чого відбувалося його фазове перетворення з дигідрату сульфату кальцію  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у напівгідрат сульфату кальцію ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), за реакцією:



Для остаточного набуття напівгідратом сульфату кальцію в'язучих властивостей проводили його розмелювання та просіювання, забезпечуючи тонину помелу 0,2 мм.

Правильне визначення складу – одна з найважливіших операцій у технології бетону. На характеристики гіпсобетону впливають такі показники якості наповнювачів: щільність, зерновий і мінеральний склад, форма і характер поверхні зерен, вміст шкідливих домішок, морозостійкість, міцність. Склад гіпсобетону підбирається експериментальним шляхом. Варіюються водогіпсове співвідношення (В/Г), кількість наповнювачів, сповільнювачів схоплювання [133].

Для визначення оптимального складу гіпсобетону гіпсове в'язуче та буровий шлам, представлений серіями БШ-1, БШ-2, сумішшю БШ-1 і БШ-2 у рівних пропорціях, змішували у співвідношеннях 0,5:1; 1:1; 2:1; 3:1. Об'єм

води, необхідний для додавання до суміші бурового шламу і гіпсового в'язучого, обчислювали з урахуванням: 1) масового співвідношення між буровим шламом і гіпсовим в'язучим; 2) показника водо-гіпсового співвідношення, який характеризує кількість води, необхідної для тужавлення гіпсового в'язучого; 3) кількості води, присутньої у буровому шламі, що визначається коефіцієнтом водовіддачі.

Із розрахованих кількостей у суміші бурового шламу, гіпсового в'язучого та води при ретельному перемішуванні готували гіпсобетонне тісто, і розливали у стандартні балки розміром 4 см x 4 см x 16 см за методикою ДСТУ Б В.2.7-82-99 [134]. У балках відбувалося тужавлення тіста і початкове перетворення його в гіпсобетон. Після закінчення тужавлення зразки продовжували твердіти за рахунок випаровування зайвої води, що не витратилася у процесі гідратації напівгідрату сульфату кальцію ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

#### 2.4.2 Визначення екобезпечного складу гіпсобетону

Для оцінки придатності одержаного гіпсового в'язучого у якості добавки при виготовленні гіпсобетону з бурового шламу визначали його стандартну консистенцію та терміни тужавлення.

Визначення стандартної консистенції (нормальної густоти) гіпсового тіста проводили за його водогіпсовим співвідношенням відповідно до державних стандартів [130, 134]. Приготовлене гіпсове тісто переносили у спеціальний порожнистий циліндр з внутрішнім діаметром 50 мм і висотою 100 мм, встановлений у центрі скла, і дуже швидко піднімали циліндр на висоту не менше 100 мм та відводили в сторону. Діаметр розпливу заміряли безпосередньо після підняття циліндра лінійкою у двох взаємно перпендикулярних напрямках з похибкою не більше 5 мм і обчислювали середнє арифметичне значення. Якщо діаметр розпливу тіста не відповідає

стандартному розміру розплива ( $180\pm 5$ ) мм, випробування повторювали зі зміненою масою води.

Визначення термінів тужавлення гіпсового в'язучого проводили на приладі Віка з масою рухомої частини ( $300\pm 2$ ) г за стандартною методикою згідно з ДСТУ Б В.2.7-82-99 [134].

Зразки гіпсобетону піддавали випробуванням на визначення границі міцності на стиск та границі міцності на розтяг при вигині одержаного матеріалу, які перевірялися через 28 діб, що відповідає їх максимальному значенню. Випробовування проводили за допомогою пресу за методикою, що наведена у ДСТУ Б В.2.7-82-99 [130]. Результати експериментальних досліджень наведені у п. 3.2.1 .

З метою покращення технічних характеристик гіпсобетону окремо досліджували вплив добавок на його властивості: терміни тужавлення, міцність і водостійкість. У якості добавки використовували негашене вапно (вапно повітряне, швидкого гашення, першого сорту ВП-А-1) відповідно до встановлених вимог за ДСТУ Б.В.2.7-90-99 [135] (табл. 2.11).

Таблиця 2.11 – Характеристика нейтралізуючої добавки

Найменування показників	Характеристика добавки
Вміст активних CaO+MgO, не менше	85–90 %
Вміст активного MgO, не більше	5 %
Вміст CO <sub>2</sub> , не більше	3–5 %
Вологість гідратного вапна, не більше	5 %
Вміст гідратної води, не більше	2 %
Ступінь дисперсності – при просіюванні через сито з отворами № 02 і № 008, не менше	98,5 % і 85 %

Негашене вапно CaO додавали з розрахунку 0,5 % мас. від маси в'язучого для подовження строків тужавлення та 5, 10, 15 і 20 % мас. – для підвищення міцності гіпсобетону.



Для оцінки екологічної безпеки гіпсобетону досліджували динаміку міграції з гіпсобетону важких металів, що містяться у буровому шламi. З цією метою відбирали зразки гіпсобетону через 3, 10, 21 та 28 діб після замішування. Зразки поміщали у воду на певний час експозиції, дотримуючись стандартного співвідношення між твердою і рідкою фазами  $T:P = 1:5$ . Для аналізу вмісту важких металів брали витяжки рідкої фази на 3, 10, 21 і 30 добу експозиції. Визначали вміст металів Fe, Cu, Cr, Zn, Ni на спектрофотометрі С115-М1 з електротермічним атомізатором, принцип роботи якого ґрунтується на методі атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

Результати експериментальних досліджень подані у п. 3.2.1.

#### 2.4.3 Дослідження фізичних параметрів гіпсобетону

Зразки гіпсобетону випробувалися за такими фізичними показниками: середня густина, водопоглинання і пористість.

Середню густину визначали відповідно до ДСТУ Б В.2.7-170:2008 [136]. Зразки мали правильну форму, тому об'єм обчислювали за їх геометричними розмірами, що вимірювали лінійкою з точністю до 0,1 мм згідно з розділом ГОСТ 10180. Масу зразків визначали зважуванням із похибкою не більше 0,1 %. Середню густину бетону  $\rho_{\omega}$  зразка з вологістю  $W_m$  у момент випробування розраховували із похибкою до  $1 \text{ кг/м}^3$  за формулою:

$$\rho_{\omega} = \frac{m}{V}, \quad (2.7)$$

де  $m$  – маса зразка, кг;

$V$  – об'єм зразка,  $\text{м}^3$ .

Аналіз та обговорення результатів дослідження фізичних параметрів гіпсобетону наведені у підрозділі 3.4.

## 2.5 Методика обробки результатів експериментальних досліджень та оцінка похибок вимірювань

Для вимірювання фізичних величин використовували такі прилади:

- терези аналітичні AS 220/X – для визначення маси з точністю до 0,0001 г;
- терези технохімічні – для визначення маси з точністю до 0,01 г;
- дозиметр-радіометр МКС-05 «Терра-П» – для визначення радіоактивності;
- рН-метр рН-150МИ– для вимірювання водневого показника рН;
- електронний мікроскоп „РЭМ-106-И” – для встановлення мінерального складу методом растрової електронної мікроскопії;
- дифрактометр ДРОН-4-07 – для визначення фазового складу методом рентгенівської дифракції;
- спектрометр ElvaX Light SDD – для аналізу якісного елементного складу рідин рентгено-флуоресцентним методом;
- спектрофотометр С115-М1 – для визначення вмісту рухомих сполук важких металів методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії;
- колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2-УХЛ 4.2 – для вимірювання вмісту іонів Феруму фотоколориметричним методом;
- прилад Віка – для визначення термінів тужавлення;
- прес з граничним навантаженням 10–20 тс – для вимірювання границі міцності на стиск та границі міцності на розтяг при вигині;
- пікнометр – для визначення питомої густини порошкоподібних матеріалів;
- об’ємомір – для вимірювання об’єму твердих тіл.

Для математичної обробки результатів експериментів використовували такі програмні пакети:

- Digimizer Version 3.0.5.0 – розрахунок мінерального складу;

- DifWin-1, Crystallographica Search – Match (Oxford Cryosystems) – встановлення фазового складу;
- AAS-SPECTR – визначення елементного кількісного складу;
- MS Excel та Statistica 12.0 – статистична обробка даних;
- Borland C++ – розробка програми для розв’язання задачі оптимізації процесу.

Для решти математичних обчислень щодо експериментальних даних застосовували алгоритм розрахунку значень таких показників [124–128]:

- середнє арифметичне функції відгуку  $X$ :

$$X = \frac{1}{n} \sum X_i; \quad (2.8)$$

- одиничне відхилення  $\Delta X_i$ :

$$\Delta X_i = X_i - X; \quad (2.9)$$

- перевірка відповідності отриманих відхилень такій умові:  $\sum \Delta X_i = 0$ ;
- квадрати одиничних відхилень:  $(\Delta X_i)^2$ ;
- середня квадратична помилка  $S_n$  для  $n$  вимірювань:

$$S_n = \sqrt{\sum (\Delta X_i)^2 / (n - 1)}; \quad (2.10)$$

- середньоквадратична помилка середнього арифметичного функції відгуку  $S_{\bar{X}}$ :

$$S_{\bar{X}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}}; \quad (2.11)$$

- абсолютна похибка результатів вимірювання  $\Delta X (E_\alpha)$ :

$$\Delta X = E_\alpha = t_\alpha^n \cdot S_{\bar{X}}, \quad (2.12)$$

де  $\alpha$  – емпірично встановлений коефіцієнт надійності,  $\alpha = 0,95$ ;

$t_\alpha^n$  – табличний коефіцієнт Стьюдента для заданих  $n$  та  $\alpha$ ;

– відносна похибка  $E_X$ :

$$E_X = \frac{\Delta X}{X} \cdot 100\%. \quad (2.13)$$

За одержаними результатами будуються криві для визначення емпіричних залежностей у вигляді регресійних рівнянь.

## Висновки до розділу 2

1. За результатами еколого-гігієнічної оцінки визначено, що до складу бурового шламу входять такі важкі метали: хром, залізо, нікель, мідь та цинк, серед яких вміст заліза та міді перевищує ГДК. Вміст неполярних вуглеводнів становить 3150 мг/кг. За розрахованим сумарним індексом екологічної небезпеки серії зразків бурового шламу БШ-1 та БШ-2 віднесено до відходів III класу небезпеки [26].

2. Проведене фітотоксичне випробування зразків відходу вказує на середній рівень токсичності ( $FE = 50\%$ ). За результатами радіологічного дослідження не виявлено перевищення значення порогового рівня для потужності еквівалентної дози гамма-випромінювання (0,3 мкЗв/год), оскільки вона становить 0,1 мкЗв/год та 0,13 мкЗв/год для БШ-1 та БШ-2 відповідно [24].

3. Встановлено хімічний склад та питому ефективну активність природних радіонуклідів фосфогіпсу відвального. Зроблено висновок, що вміст водорозчинних сполук фосфору (за  $P_2O_5$ ) значно зменшений порівняно із свіжоутвореним фосфогіпсом, що суттєво полегшує його утилізацію. Згідно з НРБУ фосфогіпс відвальний відноситься до 1-го класу будівельних матеріалів ( $A_{ef} < 370$  Бк/кг).

4. Визначено основні фізичні властивості, механічну структуру, мінеральний і фазовий склад зразків шламу, які впливають на особливості процесу сумісного перероблення бурового шламу та фосфогіпсу [25].

### РОЗДІЛ 3

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ БУРОВОГО ШЛАМУ З ВИКОРИСТАННЯМ ФОСФОГІПСУ

### 3.1 Постановка задачі

З метою забезпечення екологічної безпеки та підвищення стійкості екосистем першочерговим завданням при переробленні бурового шламу є фіксування важких металів та переведення їх у нерухомі форми, недоступні для живих організмів. Виконання цієї умови можливе при встановленні оптимального якісного та кількісного складу гіпсобетону, що забезпечить одержання будівельного матеріалу з необхідними екологічними і технологічними характеристиками.

Під час спільної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу визначено такі вхідні сировинні компоненти: буровий шлам, фосфогіпсове в'язуче, вода та добавка (негашене вапно). Кількісний склад варіювався залежно від масового співвідношення зазначених складових гіпсобетону.

До екологічних характеристик віднесено ступінь вилюговування важких металів з гіпсобетону, а до технологічних – міцність на стиск  $R_{ст}$ .

Поставлена оптимізаційна задача вирішувалася за допомогою регресійного аналізу, що дозволяє на основі експериментальних даних встановити формульні залежності між факторами впливу та відгуком функції, тобто отримати регресійні моделі об'єкту дослідження. Перевага регресійної моделі порівняно з математичною полягає у вищому рівні точності та адекватності, а недолік – у нижчому ступеню інтерпретації, що пояснюється використанням вимірюваних даних, а не знань властивостей досліджуваної закономірності під час побудови моделі [137]. Отже, застосування регресійного аналізу як статичного методу обробки інформації відповідає меті поставленого експериментального дослідження.

### 3.2 Експериментальне встановлення екологічно безпечного складу гіпсобетону

Однозначний і коректний вибір плану експерименту при пошуку моделі досліджуваного процесу передбачав попереднє вирішення таких питань: 1) визначення числа факторів; 2) встановлення виду майбутньої моделі; 3) вибір інтервалів і числа рівнів варіювання кожного фактора; 4) вибір критеріїв оптимальності плану; 5) визначення бажаної або можливої кількості дослідів (мінімальна кількість дослідів відповідала критерію насиченості). Здійснювали попередню перевірку виконання вимог активного експерименту до окремого фактору і до сукупності факторів при розв'язанні поставленої задачі.

Параметрами оптимізації було обрано ступінь вилуговування важких металів з гіпсобетону та міцність на стиск будівельного матеріалу на основі задовільності висунутим вимогам: кількісність, універсальність, повнота та однозначність у статистичному змісті, тобто відповідність заданому набору значень факторів одного з точністю до помилки експерименту значення параметра оптимізації. Кожен із визначених параметрів оптимізації має фізичний сенс, простий, легко обчислюваний та оцінює ефективність функціонування системи в заздалегідь обраному змісті.

При плануванні активного експерименту задавалися управляючі фактори, тому до них висувалися такі вимоги: вимірюваність, операціональність, керованість, точність, сумісність та незалежність. Для кожного фактора: водо-гіпсове співвідношення модифіковане  $V/G'$ , масове співвідношення гіпсового в'язучого до бурового шламу  $m_{ГВ}/m_{БШ}$ , масова частка негашеного вапна від маси гіпсового в'язучого  $m_{CaO}/m_{ГВ}$ , вік гіпсобетону  $t$  та час експозиції  $\tau$  – присвоювалося кодове позначення, та визначалися рівні й інтервал варіювання (табл. 3.1). Залежними змінними виступали міцність на стиск гіпсобетону  $R_{ст}$  та коефіцієнт дифузії важких металів  $D$ .

Таблиця 3.1 – Фактори, що впливають на процес міграції важких металів з гіпсобетону, та рівні їх варіювання

Фактори		Інтервал варіювання, $\Delta$	Рівні варіювання		
Натуральне позначення	Кодоване позначення		-1	0	+1
Водо-гіпсове співвідношення модифіковане В/Г', од.	$X_1$	0,01	0,15	0,45	0,75
Масове співвідношення гіпсового в'язучого до бурового шламу $m_{ГВ}/m_{БШ}$ , од.	$X_2$	0,5	0,5	2	3,5
Масова частка негашеного вапна від маси гіпсового в'язучого $m_{CaO}/m_{ГВ}$ , од.	$X_3$	0,05	0	0,1	0,2
Вік гіпсобетону $t$ , діб	$X_4$	5	1	16	31
Час експозиції $\tau$ , діб	$X_5$	5	1	16	31

Загальний вигляд взаємовпливів вхідних (незалежних змінних, факторів впливу) та вихідних (залежних змінних, відгуків функції) потоків при вирішенні оптимізаційної задачі подано у вигляді схеми (рис. 3.1).

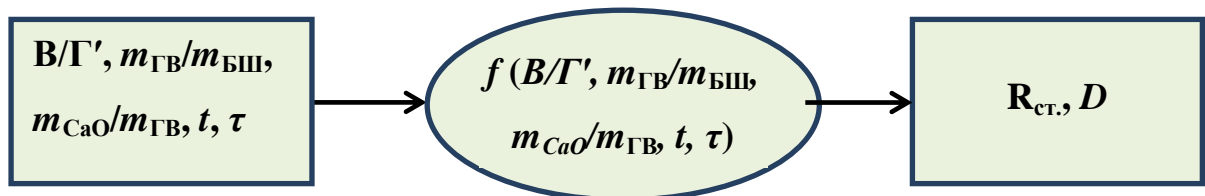


Рисунок 3.1 – Схема зв'язку незалежних і залежних змінних

При регресійному аналізі ставилося завдання пошуку функціональної залежності математичного сподівання відгуку  $M(Y)$  від значень заданих факторів  $X_i$ :  $M(Y) = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ .

Регресійне рівняння набуває вигляду:

$$M(Y) = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_1^2 + b_4 \cdot X_1 \cdot X_2 + b_5 \cdot X_2^2, \quad (3.1)$$

де  $b_0, b_1, b_2 \dots$  – коефіцієнти регресії при відповідних змінних.

За критерій відгуку приймали найменше значення  $Y$ , що відповідає максимальному значенню міцності на стиск та мінімальному ступеню вилуговування важких металів з гіпсобетону.

Математична обробка результатів експериментів виконувалася за допомогою програмного пакета Statistica 12.0, призначеного для статистичної обробки даних експериментальних досліджень, встановлення взаємозалежностей факторів впливу та функції відгуку, поданням їх у графічному вигляді та побудовою на основі цього регресійних моделей для заданих параметрів [138].

Таким чином, одержані регресійні моделі у подальшому буде використано під час проектних робіт стосовно встановлення оптимального складу гіпсобенної суміші за рахунок регулювання масових співвідношень сировинних компонентів з метою виготовлення гіпсобетону із задовільними екологічними та експлуатаційно-споживчими властивостями.

### 3.2.1 Визначення стандартної консистенції гіпсового тіста

Для встановлення нормальної густоти гіпсового тіста визначали водо-гіпсове співвідношення за методикою, що наведена у п. 2.4.1. При використанні 0,225 кг води на 0,3 кг усередненої проби гіпсового в'язучого діаметр розпливу тіста становив 180 мм, тому В/Г складає 0,75. За умови природної вологості бурового шламу та з урахуванням коефіцієнту водовіддачі (див. табл. 2.4 і табл. 2.5) досліджуваних зразків шламу необхідне для отримання гіпсобетону значення маси води варіюється залежно від масового співвідношення між його складовими компонентами. При встановленні стандартної консистенції для гіпсобетонного тіста оперували поняттям модифікованого водо-гіпсового співвідношення, що відповідає відношенню маси води до маси гіпсового в'язучого у зразках гіпсобетону з урахуванням названих вище показників:  $V/\Gamma' = f(V/\Gamma, \mu, m_{ГВ},$



$m_{\text{БШ}}$ ). Масу води  $m_{\text{В}}$  та модифіковане водо-гіпсове співвідношення  $\text{В}/\text{Г}'$  знаходили за емпірично виведеними формулами:

$$m_{\text{В}} = \text{В}/\text{Г} \cdot m_{\text{ГВ}} - \mu \cdot m_{\text{БШ}} = \left( \text{В}/\text{Г} \cdot \frac{m_{\text{ГВ}}}{m_{\text{БШ}}} - \mu \right) \cdot m_{\text{БШ}}, \quad (3.2)$$

$$\text{В}/\text{Г}' = m_{\text{В}}/m_{\text{ГВ}} = \left( \text{В}/\text{Г} \cdot \frac{m_{\text{ГВ}}}{m_{\text{БШ}}} - \mu \right) \cdot \frac{m_{\text{БШ}}}{m_{\text{ГВ}}} = \text{В}/\text{Г} - \mu / \frac{m_{\text{ГВ}}}{m_{\text{БШ}}}, \quad (3.3)$$

де  $\text{В}/\text{Г}$  – водо-гіпсове співвідношення для марки гіпсового в'язучого;

$\text{В}/\text{Г}'$  – модифіковане водо-гіпсове співвідношення;

$m_{\text{ГВ}}$  – маса гіпсового в'язучого, кг;

$m_{\text{В}}$  – маса води, кг;

$m_{\text{БШ}}$  – маса бурового шламу, кг;

$\mu$  – коефіцієнт водовіддачі бурового шламу.

За формулами (3.2) та (3.3) було розраховано кількісний склад досліджуваних зразків гіпсобетону (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Кількісний склад досліджуваних зразків гіпсобетону

В/Г	$m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$	$m_{\text{БШ}}$ , кг	БШ-1			БШ-2		
			$m_{\text{В}}$ , кг	В/Г'	$\mu$	$m_{\text{В}}$ , кг	В/Г'	$\mu$
0,75	0,5	1,00	0,075	0,15	0,3	0,125	0,25	0,25
0,75	1	1,00	0,45	0,45	0,3	0,50	0,5	0,25
0,75	2	1,00	1,20	0,60	0,3	1,25	0,625	0,25
0,75	3	1,00	1,95	0,65	0,3	2,00	0,66	0,25

Нормальна густина гіпсобетонного тіста визначає міцнісні характеристики гіпсобетону, тому цей показник перевірявся за рахунок випробування зразків на міцність на стиск за різного модифікованого водо-гіпсового співвідношення  $\text{В}/\text{Г}'$ . За нульовий рівень фактора  $X_2$  було визначене масове співвідношення гіпсового в'язучого до бурового шламу  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}} = 1$ . Для цього експерименту були задані середні значення таких факторів:  $X_3 = 0,008$ ;  $X_4 = 6$  діб;  $X_5 = 0$  діб, встановлені параметри: БШ-1,

$\mu = 0,3$ . Результати подані графічно у вигляді залежності міцності на стиск  $R_{ст.}$  від модифікованого водо-гіпсового співвідношення  $V/\Gamma'$  (рис. 3.2).

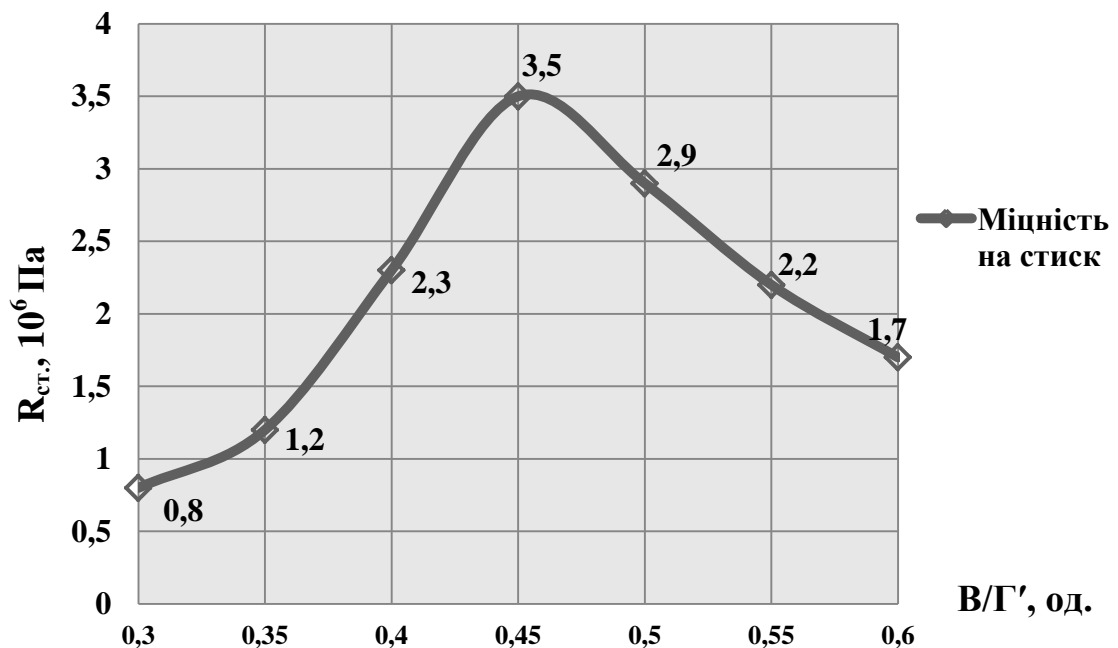


Рисунок 3.2 – Міцність на стиск  $R_{ст.}$  гіпсобетону залежно від модифікованого водо-гіпсового співвідношення  $V/\Gamma'$  ( $X_1$ ) при  $m_{ГВ}/m_{БШ} = 1$

Вплив фактору  $X_1$  на міцність на стиск  $R_{ст.}$  гіпсобетону апроксимується таким рівнянням регресії:

$$M(Y) = 27,905 \cdot X_1^4 - 50,954 \cdot X_1^3 + 33,835 \cdot X_1^2 - 9,639 \cdot X_1 + 1, \quad (3.4)$$

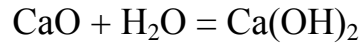
де  $X_1$  – модифіковане водо-гіпсове співвідношення  $V/\Gamma'$ , од.

Математична обробка результатів усіх експериментальних досліджень проводилася у програмі Statistica 12.0. Коефіцієнт детермінації становив 0,98, критерій Фішера ( $f_1 = 6$ ;  $f_2 = 7$ )  $F = 0,5493$  ( $F_{табл.} = 3,87$  – модель адекватна), стандартна похибка оцінки рівна 0,1303.

Ці експериментальні дослідження відповідають основному закону міцності та підтверджують достовірність розрахунку  $V/\Gamma'$ .

При додаванні у якість добавки негашеного вапна  $\text{CaO}$  вміст води та модифіковане водо-гіпсове співвідношення змінюються, адже  $\text{CaO}$  вступає у реакцію з водою з утворенням гідроксиду кальцію (гашеного вапна). Масу

води, необхідну для взаємодії із заданою масою СаО, знаходили за рівнянням хімічної реакції гасіння вапна



згідно із законом збереження маси Ломоносова-Лавуазьє.

Формули для знаходження маси води  $m_B$  та модифікованого водо-гіпсового співвідношення  $V/\Gamma'$  набувають вигляду:

$$\begin{aligned} m_B &= V/\Gamma \cdot m_{\Gamma B} - \mu \cdot m_{\text{БШ}} + \frac{18}{56} \cdot m_{\text{CaO}} = \\ &= \left( V/\Gamma \cdot \frac{m_{\Gamma B}}{m_{\text{БШ}}} + \frac{18}{56} \cdot \frac{m_{\text{CaO}}}{m_{\text{БШ}}} - \mu \right) \cdot m_{\text{БШ}}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$V/\Gamma' = \left( V/\Gamma \cdot \frac{m_{\Gamma B}}{m_{\text{БШ}}} - \mu + \frac{18}{56} \cdot \frac{m_{\text{CaO}}}{m_{\text{БШ}}} \right) \cdot \frac{m_{\text{БШ}}}{m_{\Gamma B}} = V/\Gamma - \mu / \frac{m_{\Gamma B}}{m_{\text{БШ}}} + \frac{9}{28} \cdot \frac{m_{\text{CaO}}}{m_{\Gamma B}}, \quad (3.6)$$

де  $m_{\text{CaO}}$  – маса оксиду кальцію (негашеного вапна) СаО, що додається до гіпсобетону, кг;

18 – молярна маса води  $\text{H}_2\text{O}$ , кг/кмоль;

56 – молярна маса оксиду кальцію (негашеного вапна) СаО, кг/кмоль.

Експериментальні дослідження проводили, виходячи із заданих параметрів:  $m_{\text{БШ}} = 1$  кг;  $\mu_{\text{БШ-1}} = 0,3$ ;  $\mu_{\text{БШ-2}} = 0,25$ . Визначені значення необхідної маси води  $m_B$  та модифікованого водо-гіпсового співвідношення  $V/\Gamma'$  за різної масової частки СаО при вмісті у гіпсобетоні обох зразків бурового шламу (табл. 3.3 та 3.4 відповідно).

Таблиця 3.3 – Результати розрахунку маси води  $m_B$  за різних співвідношень  $m_{\Gamma B}/m_{\text{БШ}}$  та  $m_{\text{CaO}}/m_{\Gamma B}$

$m_{\Gamma B}/m_{\text{БШ}}$	БШ-1					БШ-2				
	$m_B$ , кг при $m_{\text{CaO}}/m_{\Gamma B}$					$m_B$ , кг при $m_{\text{CaO}}/m_{\Gamma B}$				
	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20
0,5	0,075	0,08	0,09	0,10	0,11	0,125	0,13	0,14	0,15	0,16
1	0,45	0,47	0,48	0,50	0,51	0,50	0,52	0,53	0,55	0,56
2	1,20	1,23	1,26	1,29	1,33	1,25	1,28	1,31	1,35	1,38
3	1,95	2,00	2,05	2,09	2,14	2,00	2,05	2,10	2,14	2,19

Таблиця 3.4 – Результати розрахунку модифікованого водо-гіпсового співвідношення В/Г' за різних співвідношень  $m_{ГВ}/m_{БШ}$  та  $m_{CaO}/m_{ГВ}$

$m_{ГВ}/m_{БШ}$	БШ-1					БШ-2				
	В/Г' при $m_{CaO}/m_{ГВ}$					В/Г' при $m_{CaO}/m_{ГВ}$				
	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20
0,5	0,15	0,17	0,18	0,20	0,21	0,25	0,27	0,28	0,30	0,31
1	0,45	0,47	0,48	0,50	0,51	0,50	0,52	0,53	0,55	0,56
2	0,60	0,62	0,63	0,65	0,66	0,63	0,64	0,66	0,67	0,69
3	0,65	0,67	0,68	0,70	0,71	0,66	0,68	0,70	0,71	0,73

Наведені дані (табл. 3.3 і 3.4) необхідні для визначення кількісного складу гіпсобетонного тіста при використанні добавки СаО. Послідовність уведення компонентів така: негашене вапно змішували з водою для забезпечення проходження реакції гасіння вапна з утворенням вапняного молока, додавали буровий шлам та необхідну кількість води, перемішували всю масу, і в останню чергу вводили гіпсове в'язуче та змішували гіпсобетонне тісто.

### 3.2.2 Випробування зразків гіпсобетону

Зразки різного кількісного, але однакового якісного складу (див. табл. 3.2) піддавали випробуванням на міцність на стиск згідно з методикою, описаною у п. 2.3.1. За нульовий рівень фактора  $X_1$  було визначено модифіковане водо-гіпсове співвідношення В/Г' та задані середні значення таких факторів:  $X_4 = 6$  діб;  $X_5 = 0$  діб. Сукупність даних, одержаних у результаті поставленого експериментального дослідження, наведена у Додатку Е (табл. Е.1).

Результати дослідження подані у вигляді графічної залежності міцності на стиск  $R_{ст.}$  гіпсобетону від масового співвідношення у ньому гіпсового

в'язучого та бурового шламу  $m_{ГВ}/m_{БШ}$  для такого вмісту  $m_{CaO}/m_{ГВ}$  –  $X_3 = [0,05; 0,1; 0,15; 0,2]$  (рис. 3.3).

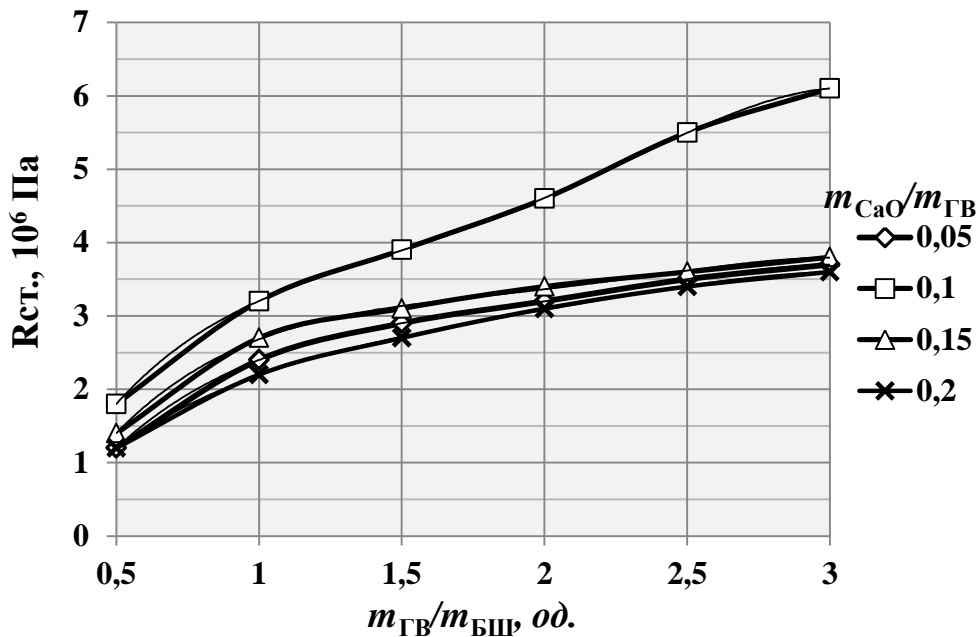


Рисунок 3.3 – Міцність на стиск  $R_{ст}$  гіпсобетону залежно від масового співвідношення у ньому гіпсового в'язучого та бурового шламу  $m_{ГВ}/m_{БШ}$  ( $X_2$ )

Вплив фактору  $X_2$  для заданих значень фактору  $X_3$  на міцність на стиск  $R_{ст}$  гіпсобетону було апроксимовано такими рівняннями регресії:

$$M(Y)_1 = -2 \cdot X_2^4 + 16,67 \cdot X_2^3 - 51,5 \cdot X_2^2 + 75,83 \cdot X_2 - 15, \quad (3.7)$$

$$M(Y)_2 = -4 \cdot X_2^4 + 29,93 \cdot X_2^3 - 79,11 \cdot X_2^2 + 101,89 \cdot X_2 - 16,67, \quad (3.8)$$

$$M(Y)_3 = -2,33 \cdot X_2^4 + 19,67 \cdot X_2^3 - 60,92 \cdot X_2^2 + 86,91 \cdot X_2 - 16,5, \quad (3.9)$$

$$M(Y)_4 = -1,33 \cdot X_2^4 + 10,82 \cdot X_2^3 - 33,44 \cdot X_2^2 + 53,55 \cdot X_2 - 7,67. \quad (3.10)$$

Рівняння регресії (3.7) – для  $X_3 = 0,05$ , рівняння (3.8) – для  $X_3 = 0,1$ , рівняння (3.9) – для  $X_3 = 0,15$ , рівняння (3.10) – для  $X_3 = 0,2$ .

Коефіцієнт детермінації становив  $R^2 = 1$  – для (3.7),  $R^2 = 1$  – для (3.8),  $R^2 = 0,9992$  – для (3.9),  $R^2 = 0,9998$  – для (3.10), критерій Фішера ( $f_1 = 5$ ;  $f_2 = 6$ )

$F = 3,9115$  ( $F_{\text{табл.}} = 4,39$  – модель адекватна), стандартна похибка оцінки становить  $0,1147$ .

Результати дослідження залежності міцності на стиск  $R_{\text{ст.}}$  гіпсобетону від масових співвідношень у ньому гіпсового в'язучого і бурового шламу  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$  ( $X_2$ ), та негашеного вапна і гіпсового в'язучого  $m_{\text{CaO}}/m_{\text{ГВ}}$  ( $X_3$ ) подані графічно у вигляді багатофакторного аналізу. За нульовий рівень фактора  $X_1$  було визначене модифіковане водо-гіпсове співвідношення  $V/\Gamma' = 0,45$  та задані середні значення таких факторів:  $X_4 = 6$  діб;  $X_5 = 0$  діб (рис. 3.4).

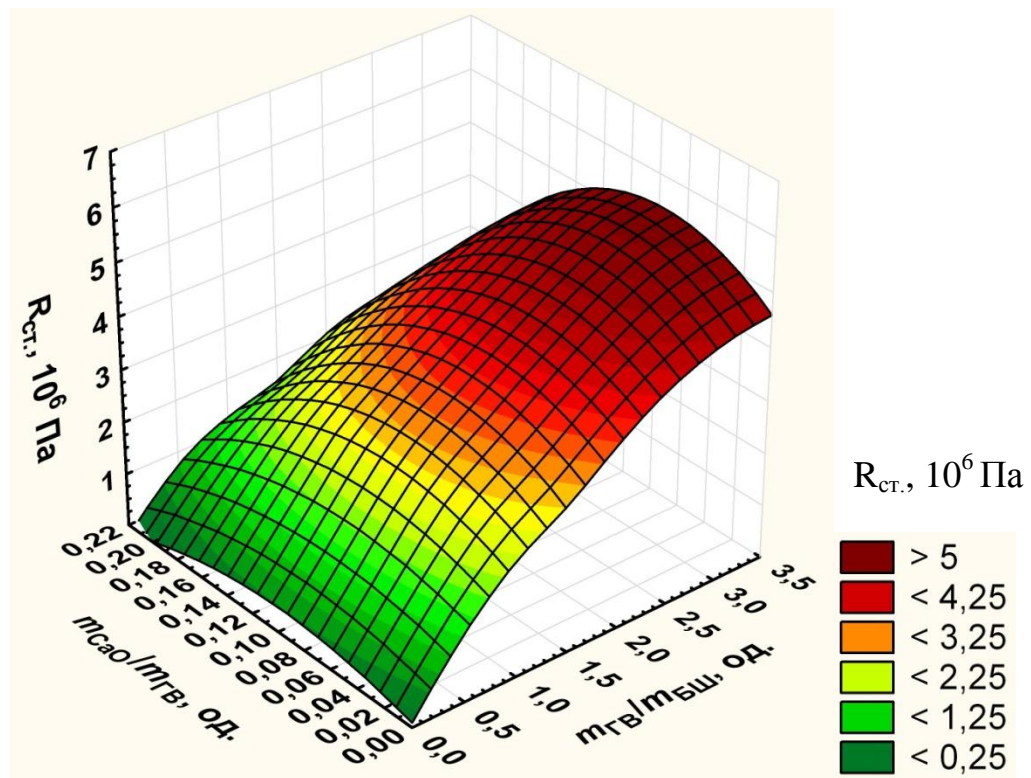


Рисунок 3.4 – Міцність на стиск  $R_{\text{ст.}}$  гіпсобетону залежно від масових співвідношень  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$  ( $X_2$ ) та  $m_{\text{CaO}}/m_{\text{ГВ}}$  ( $X_3$ )

Взаємозалежність факторів і отриманих властивостей для продукту утилізації вивчено на основі регресійного аналізу. Так, вплив факторів  $X_2$  та  $X_3$  на міцність на стиск  $R_{\text{ст.}}$  гіпсобетону апроксимується таким рівнянням регресії:

$$M(Y) = -0,773 + 24,445 \cdot X_2 + 190,266 \cdot X_3 - 2,901 \cdot X_2^2 - 19,483 \cdot X_2 \cdot X_3 - 944,583 \cdot X_3^2. \quad (3.11)$$

Коефіцієнт детермінації для цієї моделі становив 0,8584, критерій Фішера ( $f_1 = 18$ ;  $f_2 = 20$ )  $F = 2,1796$  ( $F_{\text{табл}} = 2,18$  – модель адекватна), стандартна похибка оцінки рівна 0,1303, що є задовільним для його прийняття як основи вивчення указаної системи.

Отже, за допомогою одержаної моделі встановлено оптимальні значення факторів, що відповідають задовільним технічним властивостям продукту утилізації, зокрема показник максимальної міцності на стиск гіпсобетону досягається за таких значень факторів:  $X_2 = 2-3$  од.,  $X_3 = 0,1$  од.

### 3.3 Експериментальні дослідження процесу міграції важких металів з гіпсобетону

Динаміку міграції важких металів з гіпсобетону досліджували за схемою, наведеною у п. 2.4. Було виявлено, що іони хрому, нікелю та заліза не вилуговуються з гіпсобетону при дії нейтрального середовища. Ці важкі метали блокуються у кристалічній структурі бетону у формі нерозчинних сполук, переважно солей. Відбувається дифузія іонів міді з твердого в рідину, на що вказують результати кількісного аналізу рухомих форм важких металів та їх валовий вміст у водних витяжках для різного віку гіпсобетону, за різного часу експозиції. Зниження концентрації міді у витяжці можливе при нейтралізації залишку фосфорної кислоти у гіпсовому в'язучому за рахунок внесення нейтралізуючої добавки негашеного вапна  $\text{CaO}$  у розмірі 0,8 % від маси в'язучого при виготовленні гіпсобетону. У такий спосіб нерозчинні сполуки міді не переходять у розчинні фосфати. Зазначена масова частка негашеного вапна була розрахована, спираючись на закон збереження маси під час перебігу хімічної реакції між фосфор (V) оксидом  $\text{P}_2\text{O}_5$  та кальцій оксидом  $\text{CaO}$  з урахуванням вмісту фосфор (V) оксиду у фосфогіпсі.

Екологічні властивості продукту утилізації відходів визначалися за результатами дослідження ступеню вилуговування міді з гіпсобетону при зміні концентрації цього металу у водній витяжці залежно від масових

співвідношень у гіпсобетоні гіпсового в'язучого і бурового шламу  $m_{ГВ}/m_{БШ}$  ( $X_2$ ), та негашеного вапна і гіпсового в'язучого  $m_{CaO}/m_{ГВ}$  ( $X_3$ ). За нульовий рівень фактора  $X_1$  було прийнято модифіковане водо-гіпсове співвідношення  $V/Г' = 0,45$ , додатково задані середні значення таких факторів:  $X_4 = 6$  діб;  $X_5 = 16$  діб. Результати цього дослідження представлені у табличному наборі даних (Додаток Е, табл. Е.2) та у графічному вигляді поверхні відгуку (рис. 3.5).

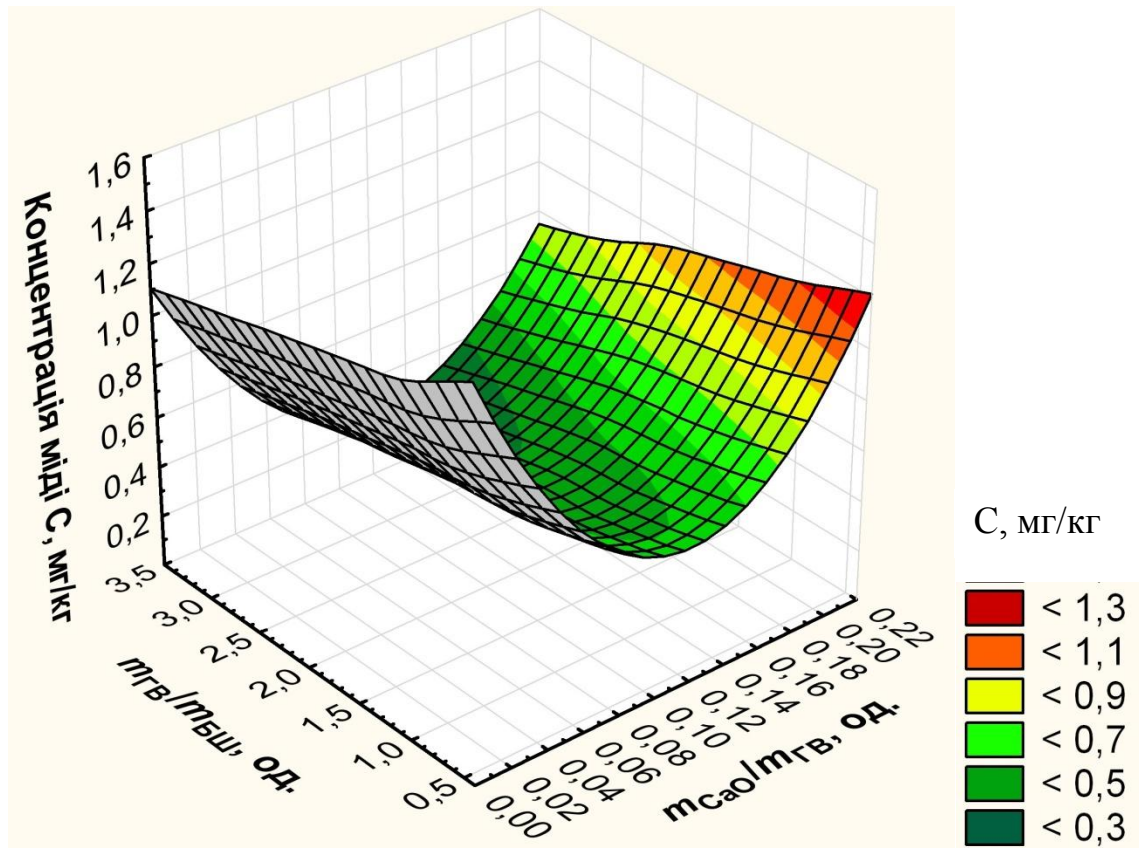


Рисунок 3.5 – Концентрація міді у водній витяжці залежно від масових співвідношень  $m_{ГВ}/m_{БШ}$  ( $X_2$ ) та  $m_{CaO}/m_{ГВ}$  ( $X_3$ )

Вплив факторів  $X_2$  та  $X_3$  на концентрацію міді у витяжці було апроксимовано таким рівнянням регресії:

$$M(Y) = 1,501 - 0,116 \cdot X_2 - 14,864 \cdot X_3 + 0,003 \cdot X_2^2 + 0,177 \cdot X_2 \cdot X_3 + 61,429 \cdot X_3^2 \quad (3.12)$$



Для цієї моделі коефіцієнт детермінації становив 0,9486, критерій Фішера ( $f_1 = 18$ ;  $f_2 = 20$ ) – 2,0936 ( $F_{\text{табл}} = 2,18$  – модель адекватна), стандартна похибка оцінки дорівнює 0,3031, що є задовільним для її прийняття.

Екологічну безпечність гіпсобетону досліджували відповідно до зміни концентрації міді залежно від віку гіпсобетону  $t$  ( $X_4$ ) та часу експозиції  $\tau$  ( $X_5$ ). За нульовий рівень фактора  $X_1$  прийнято модифіковане водо-гіпсове співвідношення В/Г' = 0,45 та задані середні значення таких факторів:  $X_2 = 2$ ;  $X_3 = 0,1$  (рис. 3.6).

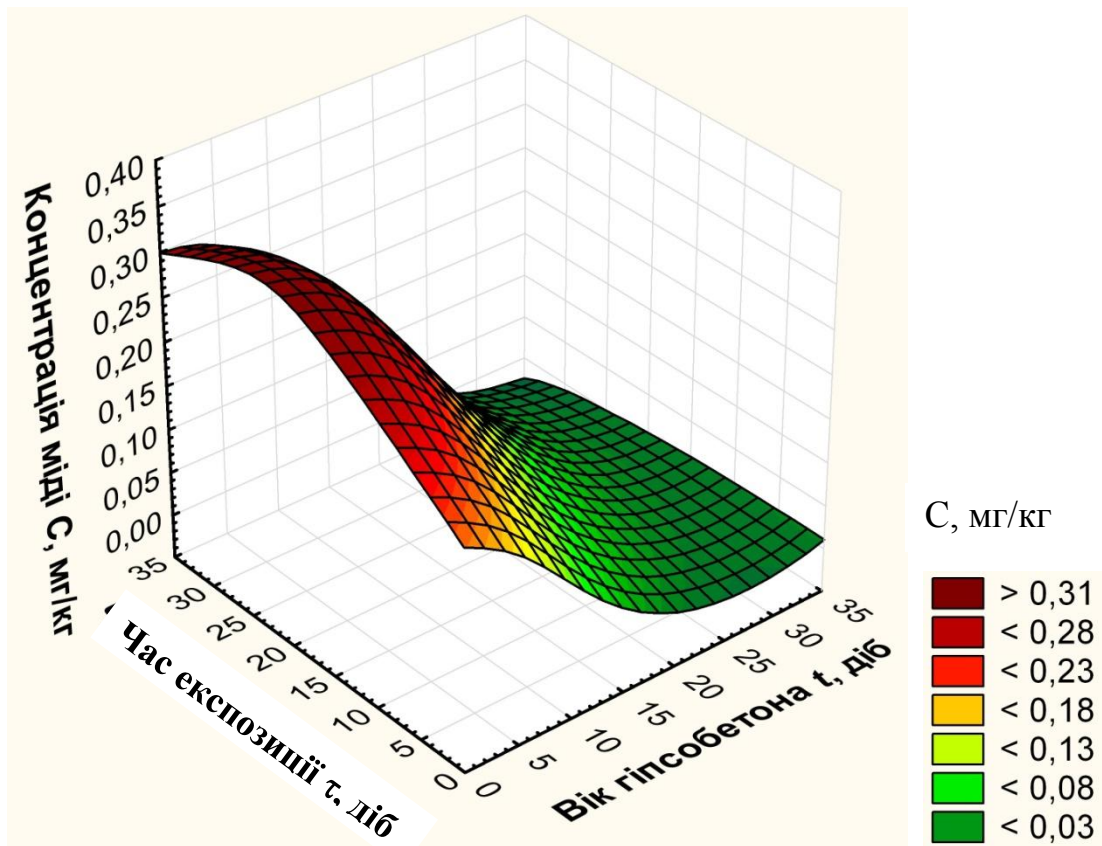


Рисунок 3.6 – Концентрація міді у водній витяжці залежно від віку гіпсобетону  $t$  ( $X_4$ ) та часу експозиції  $\tau$  ( $X_5$ )

Вплив факторів  $X_4$  та  $X_5$  на концентрацію міді у витяжці було апроксимовано таким рівнянням регресії:

$$M(Y) = 0,2116 - 0,0123 \cdot X_4 + 0,0108 \cdot X_5 + 0,0001 \cdot X_4^2 - 0,0002 \cdot X_4 \cdot X_5 - 0,0002 \cdot X_5^2. \quad (3.13)$$

Коефіцієнт детермінації цієї залежності становив 0,9438, критерій Фішера ( $f_1 = 47$ ;  $f_2 = 49$ )  $F = 1,38$  ( $F_{\text{табл.}} = 1,44$  – модель адекватна), стандартна похибка оцінки рівна 0,0406, тобто рівняння прийнято для подальшого дослідження міграційної здатності міді.

Мінімальна концентрація міді у водній витяжці, а отже, і мінімальний ступінь вилуговування катіонів цього важкого металу з гіпсобетону встановлюється для гіпсобетону віком більше 20 діб, тобто  $X_4 \geq 20$  діб. Зміна концентрації залежно від часу експозиції гіпсобетону  $\tau$  ( $X_5$ ) у водному середовищі відбувається таким чином: до рівня  $X_5 = 21$  доба проходить її зростання до встановлення рівноважної концентрації, після чого залишається стає значення [139].

Таким чином, експериментально встановлено, що гіпсобетон віком більше 21 доби із заданим складом:  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}} = 2$  од. та  $m_{\text{CaO}}/m_{\text{ГВ}} = 0,1$  од., повністю задовольняє екологічні вимоги до якості будівельних матеріалів за рахунок повної іммобілізації важких металів у вузлах кристалічної решітки, а, отже, і відсутності їх вилуговування та надходження до НПС.

### 3.4 Результати випробувань технічних характеристик зразків гіпсобетону

Густина зразків гіпсобетону залежить від масового співвідношення бурового шламу та гіпсового в'язучого, вмісту води та оксиду кальцію. За результатами експериментальних випробувань отримали залежності густини від цих характеристик. При однаковому співвідношенні шламу та в'язучого із збільшенням водо-гіпсового співвідношення густина зразків зменшується за рахунок випаровування зайвої води. У цьому випадку пористість гіпсобетону підвищується і, відповідно, за умови незмінності об'єму ( $V = \text{const}$ ) маса знижується.

Гіпсобетонні блоки мають низьку густину ( $\rho < 1000 \text{ кг/м}^3$ ) порівняно з бетонними, тому при збільшенні частки гіпсового в'язучого у складі зразків гіпсобетону їх густина знижується.

Для цього експерименту нульовий рівень фактора  $X_3$  прийнято відношення масової частки негашеного вапна до маси гіпсового в'язучого  $m_{\text{СаО}}/m_{\text{ГВ}} = 0$  од., задані середні значення факторів  $X_4 = 6$  діб,  $X_5 = 0$  діб.

Залежність густини гіпсобетону від  $\text{В/Г}'$  ( $X_1$ ) має лінійний характер для всіх досліджених значень масового співвідношення гіпсового в'язучого та бурового шламу  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$  ( $X_2$ ) (рис. 3.7).

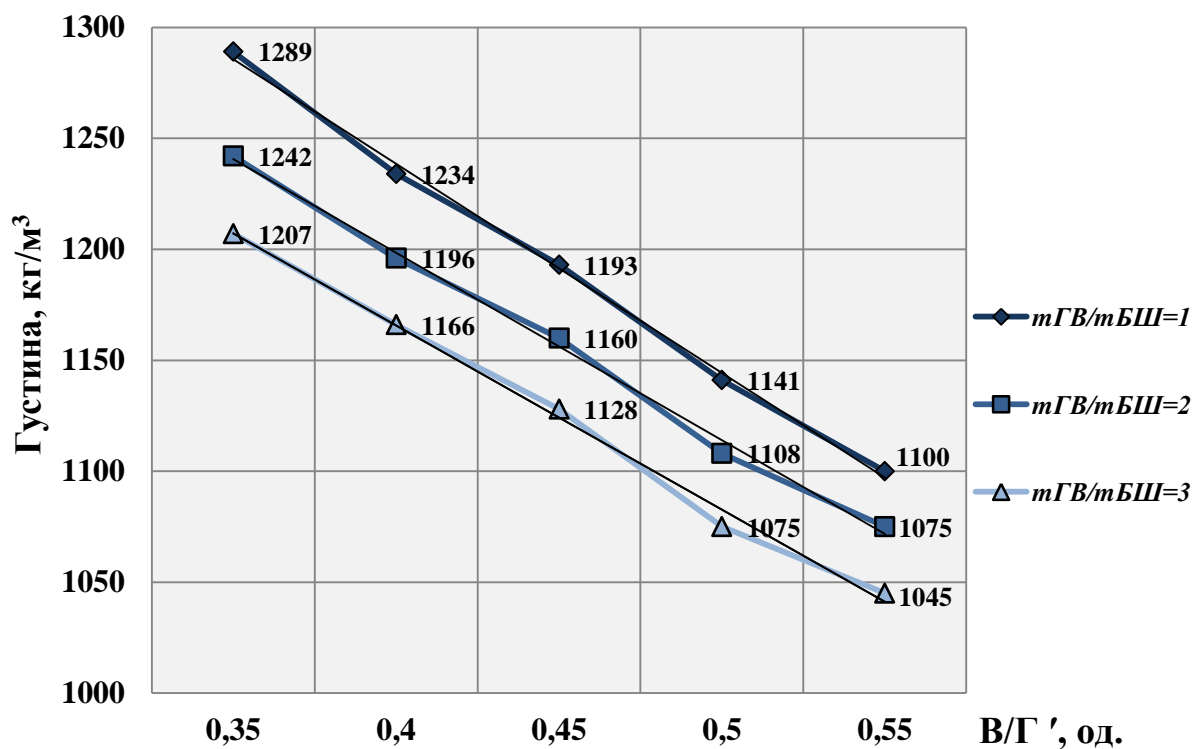


Рисунок 3.7 – Густина гіпсобетону залежно від  $\text{В/Г}'$  ( $X_1$ )

Вплив фактору  $X_1$  на густину гіпсобетону для заданих значень фактору  $X_2$  ( $X_2 = 1$ ,  $X_2 = 2$  та  $X_2 = 3$ ) було апроксимовано такими рівняннями регресії:

$$M(Y)_1 = -47,1 \cdot X_1 + 1332,7, \quad (3.14)$$

$$M(Y)_2 = -42,2 \cdot X_1 + 1282,8, \quad (3.15)$$

$$M(Y)_3 = -41,5 \cdot X_1 + 1248,7. \quad (3.16)$$

Коефіцієнти детермінації для відповідних моделей мали такі значення:  $R^2 = 0,9976$  (3.14),  $R^2 = 0,9962$  (3.15),  $R^2 = 0,9949$  (3.16), критерій Фішера ( $f_1 = 4$ ;  $f_2 = 5$ )  $F = 4,9115$  ( $F_{\text{табл.}} = 5,29$  – модель адекватна), стандартна похибка оцінки дорівнює 0,0303.

При введенні CaO до складу гіпсобетону його густина зростає пропорційно масовій частці оксиду кальцію від гіпсового в'язучого, що зумовлено більшою щільністю карбонату кальцію  $\text{CaCO}_3$ , ніж сульфату кальцію  $\text{CaSO}_4$ .

Виявлена залежність густини гіпсобетону від співвідношення  $m_{\text{CaO}}/m_{\text{ГВ}}$  для різних варіантів масового співвідношення гіпсового в'язучого та бурового шламу (рис. 3.8).

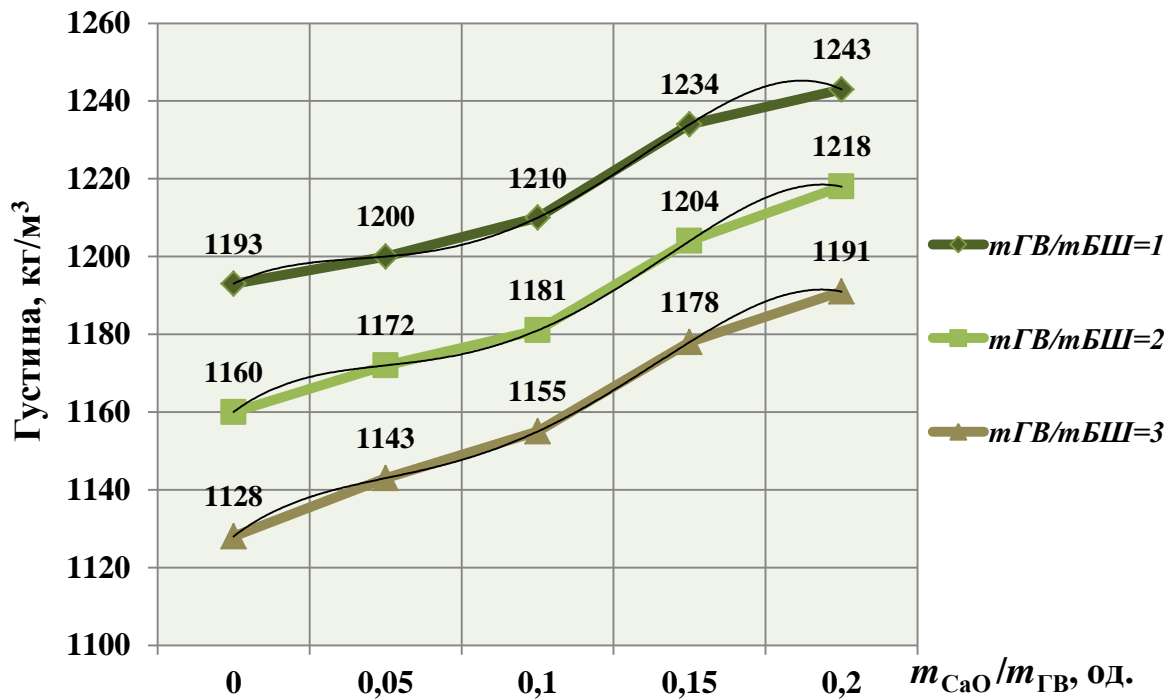


Рисунок 3.8 – Густина гіпсобетону залежно від  $m_{\text{CaO}}/m_{\text{ГВ}}$  ( $X_3$ )

Вплив фактору  $X_3$  на густина гіпсобетону для заданих значень фактору  $X_2$  ( $X_2 = 1$ ,  $X_2 = 2$  та  $X_2 = 3$ ) було апроксимовано такими рівняннями регресії:

$$M(Y)_1 = -1,667 \cdot X_3^4 + 18,5 \cdot X_3^3 - 67,833 \cdot X_3^2 + 106 \cdot X_3 + 1138, \quad (3.17)$$

$$M(Y)_2 = -1,667 \cdot X_3^4 + 19,5 \cdot X_3^3 - 76,833 \cdot X_3^2 + 131 \cdot X_3 + 1088, \quad (3.18)$$

$$M(Y)_3 = -1,458 \cdot X_3^4 + 16,92 \cdot X_3^3 - 66,54 \cdot X_3^2 + 118,08 \cdot X_3 + 1061. \quad (3.19)$$

Коефіцієнт детермінації становив  $R^2 = 1$  для всіх моделей (3.17) – (3.19), критерій Фішера ( $f_1 = 4$ ;  $f_2 = 5$ )  $F = 4,9115$  ( $F_{\text{табл.}} = 5,29$  – модель адекватна), стандартна похибка оцінки дорівнює 0,0247.

Масові співвідношення  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$  ( $X_2$ ) та  $m_{\text{СаО}}/m_{\text{ГВ}}$  ( $X_3$ ) визначають характер поверхні відгуку функції густини гіпсобетону (рис. 3.9).

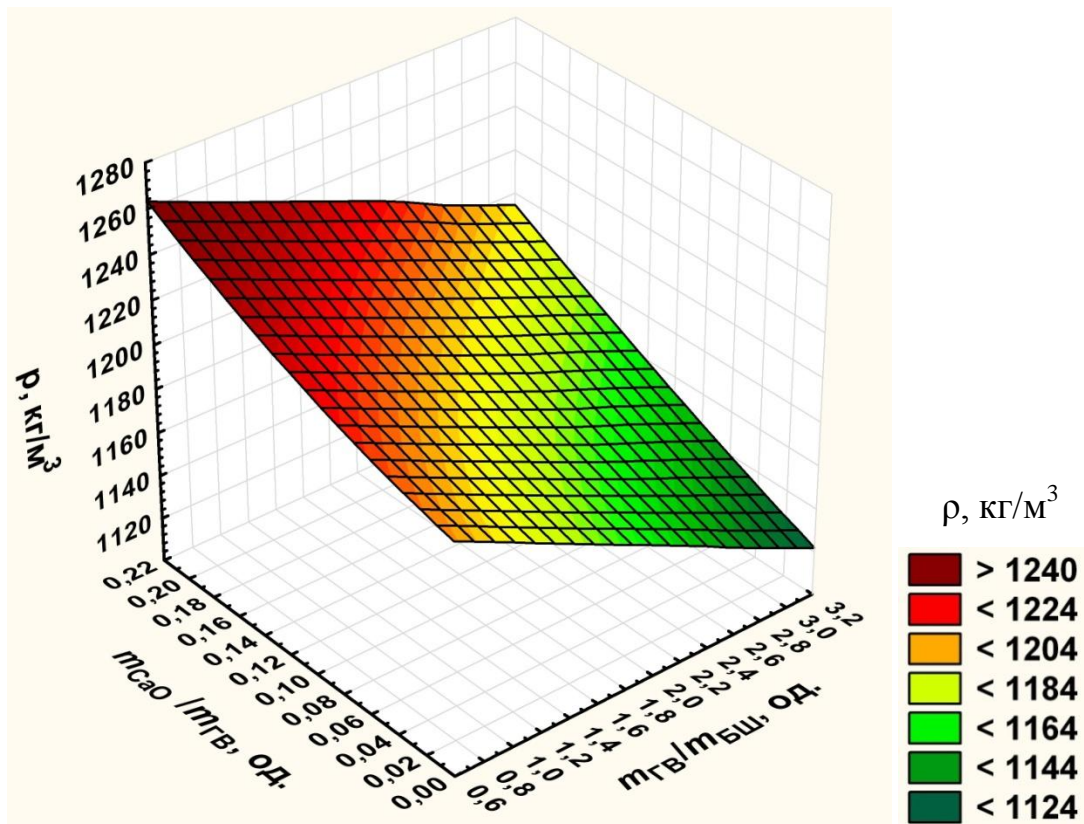


Рисунок 3.9 – Густина гіпсобетону залежно від масових співвідношень  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$  ( $X_2$ ) та  $m_{\text{СаО}}/m_{\text{ГВ}}$  ( $X_3$ )

Вплив факторів  $X_2$  та  $X_3$  на густину гіпсобетону  $\rho$  апроксимується таким рівнянням регресії:

$$M(Y) = 1223,914 - 33,2 \cdot X_2 + 159,429 \cdot X_3 + 0,5 \cdot X_2^2 + 27 \cdot X_2 \cdot X_3 + 409,524 \cdot X_3^2. \quad (3.20)$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9438, критерій Фішера ( $f_1 = 13$ ;  $f_2 = 15$ )  $F = 2,227$  ( $F_{\text{табл.}} = 2,3$  – модель адекватна), стандартна похибка оцінки відповідає значенню 0,07.

Таким чином, встановлено, що значення густини гіпсобетону тим нижче, чим більше масове співвідношення  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$  та менше співвідношення  $m_{\text{CaO}}/m_{\text{ГВ}}$ .

### Висновки до розділу 3

1. Уперше експериментально встановлено оптимальний склад гіпсобетону, тобто масові співвідношення між складовими гіпсобетонного тіста. Рациональність оцінювали спершу за технологічним параметром – міцністю на стиск, оскільки цей показник визначає марку та тип одержаного будівельного матеріалу.

2. Уперше експериментально визначено вплив складу гіпсобетонного тіста на ступінь вилуговування важких металів з гіпсобетону. Встановлено, що для досягнення екологічно безпечного складу гіпсобетону необхідно забезпечувати такі рівні значень параметрів: масове співвідношення гіпсового в'язучого, одержаного з фосфогіпсу відвального, до бурового шламу ( $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}} = 2-3$ ), масова частка негашеного вапна від маси гіпсового в'язучого ( $m_{\text{CaO}}/m_{\text{ГВ}} = 0,1$ ) та водо-гіпсове співвідношення модифіковане ( $V/\Gamma' = 0,6-0,75$ ) [26].

3. Проведено випробування зразків одержаного гіпсобетону різного кількісного складу на таку технічну характеристику як густина будівельного матеріалу. Встановлено, що із збільшенням масового співвідношення гіпсового в'язучого до бурового шламу  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$  та скороченням масової частки негашеного вапна від маси гіпсового в'язучого  $m_{\text{CaO}}/m_{\text{ГВ}}$  густина гіпсобетону зменшується.

## РОЗДІЛ 4

### МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕРОБЛЕННЯ БУРОВОГО ШЛАМУ І ФОСФОГІПСУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОГО ОПТИМАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

4.1 Основні завдання моделювання процесу для визначення оптимальних параметрів технології утилізації

Міграція важких металів з гіпсобетону обумовлена впливом особливостей розподілу забруднювачів у структурі сировинних матеріалів і виробів різного складу, що визначає виникнення таких зовнішніх та внутрішніх факторів. Першу групу факторів утворюють: вид і стан середовища, час його впливу та температура; а другу – концентрація важкого металу в гіпсобетоні, амфотерність металу, ступінь пористості та рівень відкритості будівельного матеріалу.

Відомо [139], що ступінь вимивання катіонів металів з основними властивостями (Cu, Ni, Cd) у дистильованій воді та лужному середовищі практично не відрізняється. Для металів, оксиди яких володіють амфотерними властивостями (Fe, Zn, Cr, Pb), показник міграції зростає для середовища з лужною реакцією ( $\text{pH} > 7$ ), що пояснюється можливістю хімічної взаємодії цих сполук як з лугами, так і з кислотами.

*Теоретичні основи твердіння гіпсобетону.* Для досягнення високого показника міцності структури необхідні оптимальні умови гідратації, що забезпечують виникнення кристалів новоутворень достатньої величини і розвинення кристалізаційної структури. У роботі Е. Стоклоса [140] підкреслюється, що міцність реальних структур визначається умовно коагуляційними зв'язками в місцях сплетення витягнутих кристаликів при їх рості. У міру збільшення кристалів дигідрату і витрат води на гідrataцію утворюються міцні кристалізаційні контакти зрощення по грані зерен, які забезпечують жорсткий кристалічний каркас гіпсового каменю.

Структура гіпсового каменю порівняно однорідна – більшість кристалів дигідрату має хорошу форму з чітко визначеними поверхнями граней. Форма кристалів не залежить від водо-гіпсового співвідношення, а розміри кристалів, навпаки, – залежать: чим воно більше, тим крупніше кристали. Встановлено, що перекристалізація і укрупнення кристалів дигідрату зазвичай призводить не до зростання міцності матеріалу (як вважав А. А. Байков) [141], а до її зниження. Таким чином, дрібнокристалічна структура володіє підвищеною міцністю.

#### 4.2 Фізична модель дифузії важких металів з гіпсобетону

Гіпсобетон кристалізується у моноклінній сингонії з утворенням шаруватої кристалічної решітки. Подвійні шари складаються з тетраедрів аніонних сульфатних груп  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , пов'язаних катіонами кальцію  $\text{Ca}^{2+}$ . Кристали мають призматичну, пластинчасту, стовпчасту, голчасту чи волокнисту форму з досить досконалою спайністю. Кристали утворюють зернисті, листуваті, порошковаті, радіально-голчасті агрегати, конкреції, волокнисті прожилки.

Гіпсобетон має такі параметри комірки:  $a = 6,2845 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,2079 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,6776 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114,09^\circ$ , число формульних одиниць  $Z = 4$ , об'єм елементарної комірки становить  $V = 542,63 \text{ \AA}^3$  [142] (рис. 4.1).

Механізм зв'язування важких металів бурового шламу в одержаному гіпсобетоні досліджували, аналізуючи результати дифракції рентгенівських променів (XDR) кристалічної фази зразків (Додаток Ж, рис. Ж.1). Розташування піків, характерних для дигідрату сульфату кальцію  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , у контрольному (гіпс) та досліджуваних (гіпсобетон різного кількісного складу) зразках змінюється, що вказує на проникнення іонів важких металів у структуру гіпсобетону і зміну хімічного складу продукту.

Передбачається, що катіони важких металів бурового шламу вмонтовуються у кристалічну ґратку утвореного гіпсобетону за рахунок



ізоморфного заміщення ними катіонів двох- ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) та трьохвалентних ( $\text{Al}^{3+}$ ) металів, що входять до складу фосфогіпса та бурового шламу [143].

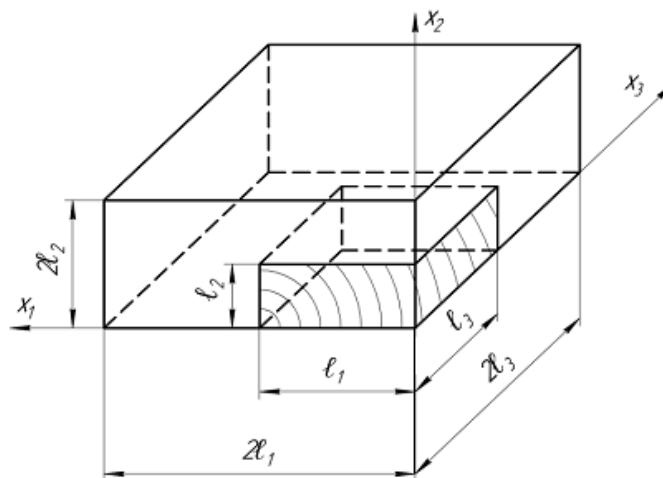


Рисунок 4.1 – Призматичний зразок гіпсобетону в системі координат

Дифузія у твердому тілі докорінно відрізняється від дифузії в рідині і газі внаслідок впорядкованої кристалічної структури. Коефіцієнти та швидкості дифузії, що визначаються рухливістю або плинністю, набагато менші в твердих тілах порівняно з газами і рідинами. За цих умов дифузійне зміщення атомів визначається дискретністю і анізотропією решітки, тобто формою періодичного потенційного поля.

Дифузія іонів важких металів з твердого тіла значно полегшується за рахунок дефектів кристалічної решітки [143].

Точкові дефекти типу вакансій та міжвузлів виникають часто і загалом є посередниками дифузії у кристалах. До інших типів дефектів відносяться дислокації, межі зерен та фаз, і вільні поверхні. Вони виступають в якості високо-дифузійного шляху, оскільки рухливість атомів уздовж таких дефектів, як правило, набагато вища, ніж у решітці [144].

При зануренні зразку гіпсобетону з концентрацією міді у ньому  $C_T$  у рідину з концентрацією  $C_p$  на його поверхні утворюється проміжна плівка розчину важких металів товщиною  $\delta$  з концентрацією  $C_T$  (рис. 4.2).

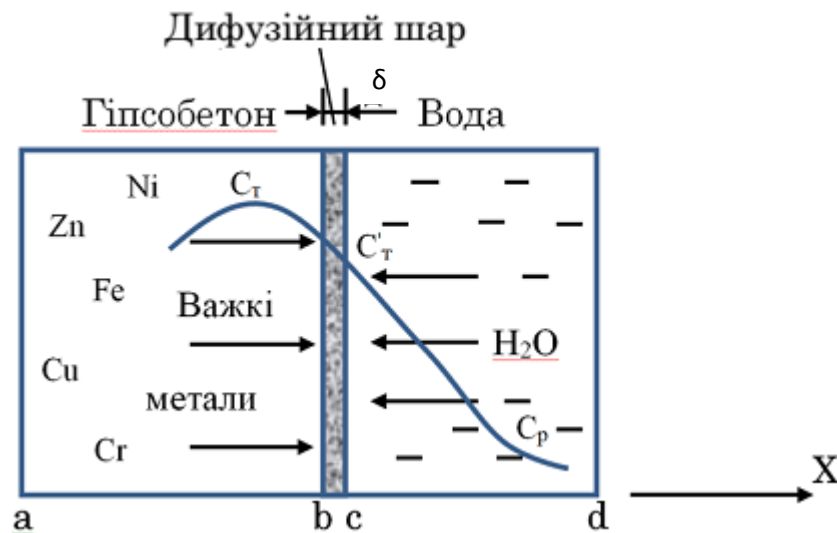


Рисунок 4.2 – Схема міграції важких металів за одномірного стаціонарного режиму дифузії

Масопередача відбувається за наявності градієнта концентрацій, тобто коли  $C_p < C'_T < C_T$ , і проходить у дві стадії:

- 1) молекулярна дифузія важких металів всередині твердого тіла (гіпсобетону) до його поверхні;
- 2) масовіддача важких металів – молекулярний та конвективний переходи їх з поверхні розділу фаз у рідину.

*Молекулярна дифузія у межах однієї фази (до поверхні розділу фаз).* Перша стадія процесу описується законом Фіка (молекулярної дифузії), за яким кількість речовини, що переноситься внаслідок дифузії, пропорційна коефіцієнту дифузії  $D_{BH}$ , площі  $F$ , крізь яку відбувається дифузія (площа перпендикулярна до напрямку дифузійного потоку), тривалості процесу  $t$  та градієнту концентрації  $C_T - C'_T$  у напрямку дифузії і обернено пропорційна товщині, або зведеному радіусу  $R$ :

$$M = -\frac{D_{BH}}{R} F t (C_T - C'_T). \quad (4.1)$$

Переміщення атомів важких металів всередині зразку гіпсобетону описується вакансійним механізмом дифузії. Цей процес визначається серією послідовних перескоків атомів з їх вузлів у вакансії [145].

*Дифузія міді через поверхню розділу фаз в іншу фазу.* За законом Ньютона друга стадія процесу – масовіддача з поверхні зразку гіпсобетону (див. рис. 4.2) описується рівнянням:

$$M = \frac{D_{зв}}{\delta} Ft(C'_T - C_p) , \quad (4.2)$$

де  $D_{зв}$  – коефіцієнт зовнішньої дифузії,  $m^2/c$ ;

$\delta$  – товщина пристінного шару рідини з усередненою концентрацією,  $\cdot 10^{-3}m$ .

Таким чином, чим бездоганнішою буде кристалічна ґратка гіпсобетону, тим меншим буде вилуговування важких металів з неї і більшим ступінь їх іммобілізації, оскільки швидкість дифузії значно залежить від концентрації дефектів у кристалах і від їх виду.

#### 4.3 Математична модель дифузії важких металів з гіпсобетону

Загалом дифузія обумовлена тільки градієнтом концентрації дифундуючих іонів важких металів, що становить процес масоперенесення, інші фактори порушення гомогенності середовища (наприклад, градієнти механічних напружень або електричного поля) не беруться до уваги. Їхній внесок урахується за допомогою додаткових членів у дифузійних рівняннях.

Математичне відображення процесу дифузії визначається тривимірним диференціальним рівнянням Фіка, що описує зміну концентрації речовини, яка дифундує, у часі в точці з координатами  $x, y, z$  [146]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) , \quad (4.3)$$

де  $c$  – концентрація компонента в точці з координатами  $x, y, z$  у момент часу  $t$ ,  $10^{-6}$  кг/кг;

$D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$\nabla^2 = \Delta$  – оператор Лапласа.

Рівняння (4.3) справедливе у випадку усталеного масообміну, тобто незмінності концентраційного поля у часі, відсутності хімічних перетворень.

У початковий момент часу при  $\tau_0 = 0$  с концентрація міді у твердій фазі прийнята за  $c_{\tau_0} > 0$  кг/кг, а у рідкій фазі –  $c_{p0} = 0$  кг/кг. За рахунок цього виникає градієнт концентрації  $\frac{\partial c}{\partial n} = \frac{\Delta c}{x} = \frac{c_{\tau} - c_p}{x}$ , що є рушійною силою процесу вилуговування міді з твердої фази і її дифузії у рідку фазу. У випадку однонаправленої дифузії (відносно осі абсцис  $x$ ) рівняння дифузії відноситься до параболічного типу і набуває вигляду [147]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (4.4)$$

де  $c(x, t)$  – концентрація речовини у точці  $x$  у момент часу  $t$ ;

$D$  – позитивна константа, що описує швидкість поширення речовини,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

При знаходженні розв'язку указанного диференціального рівняння (4.4) за граничні умови прийнято встановлення у визначений момент часу концентрації іонів міді у рідкій фазі, рівноважної для твердої фази.

Для вирішення таких диференціальних рівнянь існують різні аналітичні та чисельні методи [148–150].

При дифузії із зразку гіпсобетону форми паралелепіпеду, який приймаємо за джерело кінцевої товщини, розташоване в площині  $x = 0$  і містить кількість дифузанта  $M$  на одиницю площі, у зразок, де дифузанта початково був відсутній, рішення рівняння дифузії має вигляд [151]:

$$c(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (4.5)$$

де  $M$  – маса дифузанта на одиницю площі,  $\text{кг}/\text{м}^2$ ;

$D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$t$  – момент часу,  $\text{с}$ ;

$x$  – напрямок координатної осі,  $\text{м}$ .

В одновимірному випадку фундаментальне рішення однорідного рівняння визначається початковою умовою, яка виражається дельта-функцією Дірака  $c_f(x, 0) = M \cdot \delta(x)$ , і граничною умовою  $c_f(\infty, t) = 0$ . Значення  $\sqrt{Dt}$  є характеристикою довжини дифузії [144].

Для цього випадку розв'язку рівняння дифузії коефіцієнт дифузії  $D$  вважається постійним і не залежить від концентрації речовини, яка дифундує, часу та координат. Реально коефіцієнт дифузії  $D$  залежить від таких внутрішніх факторів: масове співвідношення гіпсового в'язучого до бурового шламу ( $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$ ), масова частка негашеного вапна від маси гіпсового в'язучого ( $m_{\text{СаО}}/m_{\text{ГВ}}$ ) та вік гіпсобетону ( $t$ ). Таким чином, ці параметри будуть опосередковано впливати на концентрацію важких металів в екстракті з гіпсобетону.

*Одержання математичної моделі міграції важких металів з будівельного матеріалу в навколишнє середовище.* Мета визначення формалізованого виду процесу дифузії ВМ із гіпсобетону полягає у знаходженні оптимальних умов взаємодії заданих факторів, що приведе до одержання очікуваних еколого-економічних результатів. Задача оптимізації визначається за загальноприйнятим алгоритмом у відповідності до вирішуваних завдань.

1. Постановка задачі. Мета оптимальної реалізації утилізації бурового шламу шляхом його змішування з фосфогіпсовим в'язучим полягає у визначенні умов для мінімальної міграції важких металів з гіпсобетону (екологічна складова), тобто забезпечення максимуму їх хімічної іммобілізації у будівельному матеріалі, одержаному у результаті перероблення відходів, та досягнення максимуму міцності на стиск

гіпсобетону (технологічна складова) у результаті встановлення його оптимального складу.

Встановлено такі параметри оптимізації: міцність на стиск гіпсобетону  $R_{ст.}$  – технологічний показник; ступінь дифузії важких металів з гіпсобетону в навколишнє середовище (концентрація важких металів в екстракті  $C$ ) – екологічний показник.

## 2. Вхідні параметри:

### а) технологічна складова:

– масове співвідношення гіпсового в'язучого, одержаного з фосфогіпсу відвального, до бурового шламу ( $m_{ГВ}/m_{БШ}$ ) визначається як  $x_1$ ;

– масова частка негашеного вапна від маси гіпсового в'язучого ( $m_{CaO}/m_{ГВ}$ ) становить  $x_2$ ;

– водо-гіпсове співвідношення модифіковане (В/Г') дорівнює  $x_3$ ;

### б) екологічна складова:

– напрямок координатної осі ( $x$ ) становить  $x_1$ ;

– час експозиції гіпсобетону у середовищі ( $\tau$ ) приймається за  $x_2$ ;

– масове співвідношення гіпсового в'язучого, одержаного з фосфогіпсу відвального, до бурового шламу ( $m_{ГВ}/m_{БШ}$ ) визначається як  $x_3$ ;

– масова частка негашеного вапна від маси гіпсового в'язучого ( $m_{CaO}/m_{ГВ}$ ) становить  $x_4$ ;

– вік гіпсобетону ( $t$ ) позначається за  $x_5$ ;

– коефіцієнт дифузії ( $D$ ) приймається за  $x_6$ .

Вихідні параметри: технологічна складова – міцність на стиск гіпсобетону  $R_{ст.}$ ; екологічна складова – ступінь дифузії важких металів з гіпсобетону в навколишнє середовище.

3. Обмеження на параметри: з експлуатаційно-технічних причин масове співвідношення гіпсового в'язучого до бурового шламу повинно бути не менше 0,5, з економічних – не більше 3,5.

При масовій частці негашеного вапна від маси гіпсового в'язучого більше 0,2 різко погіршуються показники міцності гіпсобетону, що

перешкоджає вирішенню поставленої задачі оптимізації з досягненням екологічного ефекту та використанню у подальшому продукту утилізації за цільовим призначенням.

Водо-гіпсове співвідношення модифіковане залежить від коефіцієнту водовіддачі бурового шламу, тому значення його для досліджуваних зразків знаходиться в експериментально встановлених межах. У свою чергу водо-гіпсове співвідношення модифіковане має кореляційний прямий зв'язок з  $m_{ГВ}/m_{БШ}$  та  $m_{СаО}/m_{ГВ}$ .

Встановлено, що для гіпсобетону його вік як фактор, що впливає на ступінь іммобілізації важких металів бурового шламу в утвореному гіпсобетоні, безпосередньо пов'язаний з міцністю, котра поступово зростає з моменту замішування гіпсобетонного тіста, набуваючи максимального значення на 28 добу, і залишається на сталому рівні за умови дотримання визначених параметрів мікроклімату – вологість не вище 60 %.

Максимальний час експозиції гіпсобетону у заданому середовищі визначається моментом встановлення стаціонарного стану у системі «гіпсобетон – середовище» при певній рівноважній концентрації для кожного важкого металу.

4. При оптимізації технологічної складової  $R_{ст}$  → max ціль і обмеження відображаються за допомогою математичних рівнянь та нерівностей. Змінна  $x_3$  залежить від змінних  $x_1$  та  $x_2$  ( $x_3 = f(x_1, x_2)$ ) і визначається таким рівнянням:

$$x_3 = \mu_2 - \frac{\mu_1}{x_1} + k_1 \cdot x_2, \quad (4.6)$$

де  $\mu_1 = \mu = 0,3$ ;

$\mu_2 = В/Г = 0,75$  од.;

$k_1 = \frac{9}{28}$ .

Обмеження, покладені на змінні  $x_1$  та  $x_2$ , встановлюють з таких математичних нерівностей

$$0,5 \leq x_1 \leq 3,5,$$

$$0 \leq x_2 \leq 0,2.$$

Міцність на стиск як функція цілі залежить від параметрів  $x_1, x_2, x_3$ :

$$F(x_1, x_2, x_3) = (2 \cdot k_2 \cdot x_1^{2 \cdot k_2^2}) + (k_3^2 \cdot (-5 \cdot x_2^2 + x_2 + 0,01)) + (x_3/k_4), \quad (4.7)$$

де  $k_2$  – масова частка силіцій оксиду в буровому шламi, од.;

$k_3$  – марка гіпсового в'язучого;  $k_4 = k_3 - 1$ .

Задача оптимізації технологічної характеристики гіпсобетону (міцності на стиск) розв'язується завдяки запропонованому програмному забезпеченню, створеному у середовищі розробки Borland C++ мовою програмування C, із застосуванням методу простого випадкового пошуку (Додаток И).

Вибір програмного середовища Borland C++ та мови програмування C для розв'язання задачі оптимізації процесу за математичною моделлю обумовлюється наявністю суттєвих переваг цієї мови порівняно з іншими існуючими на сьогодні мовами. C визнано універсальною мовою програмування, за допомогою якої створюють узагальнені алгоритми для різних типів даних, здійснюють їх спеціалізацію та проводять обчислення на етапі компіляції, використовуючи шаблони. Механізми виконання операцій у C мають достатньо високий рівень, що забезпечується винятково за рахунок прямого виклику функцій, які складають розумний стандартний набір C-систем [152].

Розв'язання задачі математичного програмування, тобто пошуку оптимального рішення, при якому функція цілі досягає шуканого екстремуму (мінімуму чи максимуму), із застосуванням запропонованого програмного забезпечення, ураховуючи задані умови, науково обґрунтовано виконувати методом простого випадкового пошуку. Зважаючи на встановлені вище особливості стосовно математичного вираження стану параметру оптимізації (цільової функції) доцільність цього методу глобального пошуку порівняно з групою методів локального пошуку, яку складають градієнтний метод, метод



сіток, Лагранжа та ін., обумовлюється суттєвими перевагами. Метод простого випадкового пошуку характеризується прискореною швидкістю, порівняно простою внутрішньою реалізацією, незначною чутливістю до росту розмірності і структури множини оптимізації, нерегулярності поведінки цільової функції та наявності випадкових помилок під час розрахунку функції [153]. Розв'язання задачі методом випадкового пошуку здійснюється за рахунок перебору випадкових сукупностей значень незалежних змінних, серед яких обов'язково знаходиться шукане, тому не висувається вимога гладкості функції цілі та невеликої розмірності задачі.

При оптимізації екологічної складової  $C \rightarrow \min$  задаються такі обмеження на досліджені параметри [27]:

$$0,01 \leq x_1 \leq 20,$$

$$1 \leq x_2 \leq 31,$$

$$0,5 \leq x_3 \leq 3,5,$$

$$0 \leq x_4 \leq 0,2,$$

$$1 \leq x_5 \leq 31.$$

Змінна  $x_6$  (коефіцієнт дифузії  $D$ ) залежить від змінних  $x_3$ ,  $x_4$  та  $x_5$  ( $x_6 = f(x_3, x_4, x_5)$ ) і задається таким рівнянням:

$$x_6 = \frac{k_1}{x_3^2} + (x_4^2 - 0,2 \cdot x_4 + 0,01) + (0,04 \cdot e^{-0,4 \cdot x_5}). \quad (4.8)$$

Концентрація важких металів в екстракті як функція цілі залежить від параметрів  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_6$ , та описується рівнянням [154]:

$$F(x_1, x_2, x_6) = \frac{m_1}{\sqrt{\pi \cdot x_6 \cdot x_2}} \cdot \exp\left(-\frac{x_1^2}{4 \cdot x_6 \cdot x_2}\right), \quad (4.9)$$

де  $m_1$  – маса речовини, що дифундує із зразку, на одиницю площі,  $\text{кг}/\text{м}^2$ .

Таким чином, вирішення завдань оптимізації з досягнення екологічної і технічної характеристик гіпсобетону, пов'язаних з концентрацією важких металів в екстракті гіпсобетону та міцністю на стиск будівельного матеріалу відповідно, виконується у середовищі програмування Borland C++ мовою програмування С, що забезпечує ефективність проектних і експлуатаційних робіт у подальшому, зокрема під час впровадження технологічного процесу утилізації відходів (Додаток К).

#### Висновки до розділу 4

1. Попередній аналіз особливостей технологічних вимог до одержання будівельного матеріалу певних споживчих характеристик з відходів і врахування екологічних обмежень щодо реалізації дозволив сформулювати задачу оптимізації і встановити математичне забезпечення її розв'язання (4.6)–(4.9).

2. Обґрунтовано доцільність пошуку технологічних та екологічних характеристик гіпсобетону (міцності на стиск та дифузії важких металів з гіпсобетону в екстракт відповідно) і розв'язання задач оптимізації технологічних рішень методом простого випадкового пошуку завдяки запропонованого програмного продукту, розробленого у середовищі розробки Borland C++ мовою програмування С.

3. Одержано математичну модель, за якою встановлено, що для мінімізації концентрації важких металів в екстракті з гіпсобетону та максимізації міцності на стиск гіпсобетону необхідно дотримуватися таких встановлених значень факторів: масове співвідношення фосфогіпсового в'язучого до бурового шламу – 2,93–3,5 од., масова частка негашеного вапна від маси фосфогіпсового в'язучого – 0,09–0,1 од., вік гіпсобетону – від 19 діб, час експозиції – 28 діб [27].

## РОЗДІЛ 5

### ТЕХНІЧНЕ ТА ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ СУМІСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ БУРОВОГО ШЛАМУ І ФОСФОГІПСУ

#### 5.1 Проектування екологічно безпечного складу гіпсобетону

Швидке твердіння гіпсу і високі його формувальні властивості забезпечують широке використання гіпсових в'язучих для виготовлення різноманітних будівельних виробів.

Основними позитивними властивостями гіпсових виробів є:

- швидке твердіння, що скорочує технологічний процес і знижує вартість;
- досить висока міцність;
- низька теплопровідність і висока звукоізоляція;
- вироби легко піддаються механічній обробці (розпилювання, свердління) і легко забарвлюються у різні кольори і відтінки;
- низька вартість.

##### 5.1.1 Основні положення проектування гіпсобетонних виробів

При проектуванні бетонних виробів залежно від їх призначення і умов роботи встановлюють такі основні показники якості бетону на ГВ [155] (табл. 5.1):

- клас за міцністю на стиск В;
- клас за міцністю на осьовий розтяг  $B_t$  (призначають у випадках, коли ця характеристика має чільне значення і контролюється на виробництві);
- марка за міцністю на стиск М;

– марка за морозостійкістю F (призначають для конструкцій, що піддаються в зволоженому стані поперемінному заморожуванню та відтаванню);

– марка за середньою щільністю D (призначають для конструкцій, для яких, крім конструктивних, пред'являються вимоги по теплоізоляції);

– марка за водонепроникністю W.

Згідно із діючими нормативними документами на проектування ДСТУ Б В.2.7-18-95 [156] залежно від значень цих показників виділяють три групи бетонів: конструкційні, конструкційно-теплоізоляційні та теплоізоляційні.

Таблиця 5.1 – Співвідношення між класами і марками бетону за міцністю на стиск

Клас бетону за міцністю	Середня міцність бетону даного класу R, кгс/см <sup>2</sup>	Найближча марка бетону за міцністю	Відхилення найближчої марки бетону від середньої міцності класу $\frac{R - M}{n} \cdot 100\%$
B0,35	5,01	M5	+0,2
B0,75	10,85	M10	+7,8
B1	14,47	M15	-0,2
B1,5	20,85	M20	-1,9
B2	28,94	M25	+13,6
B2,5	32,74	M35	-6,9
B3,5	45,84	M50	-9,1
B5	65,48	M75	-14,5

Бетонні конструкції повинні забезпечуватися необхідну надійність при виникненні всіх видів граничних станів за рахунок правильного вибору матеріалів, призначення розмірів і конструювання. Бетонні конструкції з бетонів на ГВ повинні задовольняти вимогам за несучою здатністю та за придатністю до нормальної експлуатації.

### 5.1.2 Розрахунок складу гіпсобетону

Розрахунок проводиться на основі технологічної блок-схеми процесу сумісної утилізації бурового шламу та фосфогіпсу (рис. 5.1).

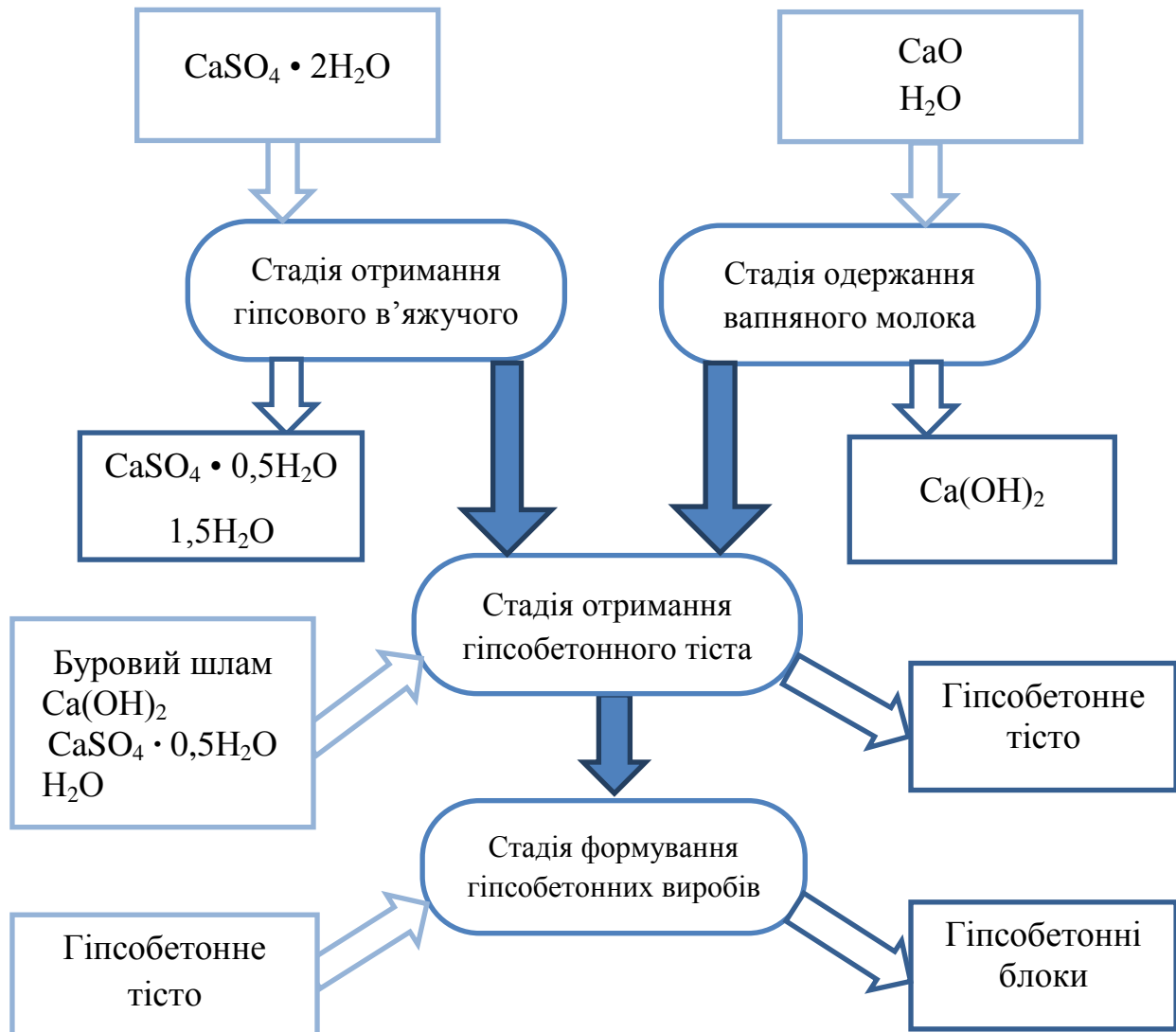


Рисунок 5.1 – Технологічна блок-схема процесу сумісної утилізації бурового шламу та фосфогіпсу [28]

Розрахунок вхідних (сировинних) матеріальних потоків. Для виробництва гіпсобетонних блоків застосовують легкі бетони на основі неводостійких гіпсових в'язучих та бурового шламу в якості дрібного заповнювачу. Гіпсобетонні блоки мають такі конструкційні розміри: довжина

–  $L = 390$  мм, ширина –  $B = 190$  мм, висота –  $H = 190$  мм. Об'єм одного блоку становить  $V_6 = 0,014$  м<sup>3</sup>. Враховуючи густину гіпсових блоків  $\rho_6$ , що залежить від їх складу, визначають масу блоку  $m_6$ .

Необхідна маса гіпсобетонного тіста  $m_{ГБТ}$  для одержання одного гіпсобетонного блоку прямо пропорційна масі готового блоку  $m_6$  та обернено пропорційна виходу бетону  $\eta$ .

Під час проектування екологічно безпечного складу гіпсобетонних виробів (блоків) використовується рівняння масового балансу такого виду:

$$m_{БШ} + m_{В} + m_{ГВ} + m_{CaO} = m_{ГБТ}, \quad (5.1)$$

де  $m_{БШ}$  – маса бурового шламу, кг;

$m_{В}$  – маса води, кг;

$m_{ГВ}$  – маса гіпсового в'язучого, кг;

$m_{CaO}$  – маса оксиду кальцію (негашеного вапна), кг;

$m_{ГБТ}$  – маса гіпсобетонного тіста, кг.

Наведене рівняння одержане на основі технологічної блок-схеми процесу утилізації бурового шламу (див. рис. 5.1) шляхом сумування вхідних (сировинних) потоків на всіх стадіях у лівій частині рівняння, а вихідних (кінцевих) – у правій, та подальшого його математичного перетворення.

Вхідні (сировинні) матеріальні потоки виражають стосовно маси гіпсового в'язучого:

$$\begin{cases} m_{БШ} = \left( \frac{1}{m_{ГВ}/m_{БШ}} \right) \cdot m_{ГВ} \\ m_{В} = B/\Gamma' \cdot m_{ГВ} \\ m_{CaO} = (m_{CaO}/m_{ГВ}) \cdot m_{ГВ} \end{cases}$$

Використавши експериментально встановлені у п. 3.2.2 масові співвідношення між компонентами гіпсобетонного тіста, знаходять рівняння матеріального балансу, що у цьому випадку має вигляд:

$$\left(\frac{1}{m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}}\right) \cdot m_{\text{ГВ}} + \text{В}/\Gamma' \cdot m_{\text{ГВ}} + m_{\text{ГВ}} + 1/10 \cdot m_{\text{ГВ}} = V_{\text{б}} \cdot \rho_{\text{б}} / \eta, \quad (5.2)$$

де  $V_{\text{б}}$  – об'єм гіпсобетонного блоку,  $\text{м}^3$ ;

$\rho_{\text{б}}$  – густина гіпсобетонного блоку,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$\eta$  – вихід бетону, ч. од.

Після математичних спрощень та перетворень одержуємо:

$$\left[\left(\frac{1}{m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}}\right) + \text{В}/\Gamma' + 1,1\right] \cdot m_{\text{ГВ}} = V_{\text{б}} \cdot \rho_{\text{б}} / \eta, \quad (5.3)$$

$$m_{\text{ГВ}} = [V_{\text{б}} \cdot \rho_{\text{б}} / \eta] / \left[\left(\frac{1}{m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}}\right) + \text{В}/\Gamma' + 1,1\right]. \quad (5.4)$$

Таблиця 5.2 – Результати розрахунку складу гіпсобетонного тіста для виготовлення одного гіпсобетонного блоку розміром 390 мм x 190 мм x 190 мм [29]

Параметр	Склад №1	Склад №2	Склад №3
$m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}}$	1	2	3
$m_{\text{CaO}}/m_{\text{ГВ}}$	0,1	0,1	0,1
$\text{В}/\Gamma'$	0,48	0,63	0,68
$V_{\text{б}}, \text{м}^3$	0,014	0,014	0,014
$\rho_{\text{б}}, \text{кг}/\text{м}^3$	1210	1181	1155
$\eta$ , ч. од.	0,95	0,95	0,95
$m_{\text{ГВ}}, \text{кг}$	6,95	7,85	8,10
$m_{\text{БШ}}, \text{кг}$	6,95	3,92	2,70
$m_{\text{В}}, \text{кг}$	3,34	4,94	5,51
$m_{\text{CaO}}, \text{кг}$	0,70	0,78	0,81

При розгляді окремо стадії отримання гіпсобетонного тіста сировинним компонентом є не оксид кальцію  $\text{CaO}$  як для загальної схеми процесу утилізації бурового шламу, а одержаний на проміжній стадії гідроксид кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Для утворення вапняного молока використовується оксид кальцію  $\text{CaO}$  та вода  $\text{H}_2\text{O}$  при їх масовому співвідношенні 1:1, тобто  $m_{\text{CaO}} = m_{\text{H}_2\text{O}}$ . Вміст води на даному рівні необхідний для забезпечення проходження реакції гасіння негашеного вапна (оксиду кальцію  $\text{CaO}$ ), продуктом якої є гашене вапно (гідроксид кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), та утворення

вапняної суспензії з масовою часткою гідроксиду кальцію в ній 60–70 %. У зв'язку з цим, маса води  $m'_B$  безпосередньо на стадії замішування гіпсобетонного тіста становить різницю між масою води загальної, розрахованої для всього процесу утилізації бурового шламу, і масою води, необхідної для проміжної стадії приготування вапняної суспензії, та визначається з розрахунку  $m'_B = m_B - m_{CaO}$ . Маса негашеного вапна становить  $m_{Ca(OH)_2} = 2 \cdot m_{CaO}$ .

Таким чином, завдяки сформованому технологічному процесу визначені технологічні параметри факторів здійснення окремих операцій і відповідним чином встановлені масові співвідношення для складових відходів.

## 5.2 Технологічна схема процесу утилізації бурового шламу

Технологія виробів із гіпсових і гіпсобетонних сумішей принципово не відрізняється від технології бетонних і залізобетонних виробів і складається з таких операцій: дозування всіх складових суміші, приготування гіпсового тіста або гіпсобетонної суміші, формування виробів, швидкого звільнення від форм, сушіння виробів для підвищення міцності.

Розроблений технологічний процес утилізації бурового шламу з одержанням екологічно безпечних гіпсобетонних продуктів реалізується у такі стадії [157]:

- утворення гіпсового в'язучого з відходу хімічної промисловості – фосфогіпсу за відомою запатентованою технологією;
- отримання гідроксиду кальцію (вапняного молока) з негашеного вапна та необхідної кількості води;
- дозування сировинних матеріалів – вапняного молока, бурового шламу, води та гіпсового в'язучого;
- перемішування сировинних матеріалів у бетонозмішувачі до утворення гіпсобетонного тіста;
- формування гіпсобетонних блоків та їх вивантаження.



Принципальна технологічна схема процесу представлена у Додатку Л.

*Стадія одержання гіпсового в'язучого з фосфогіпсу.* Відвальний фосфогіпс-дигідрат з вологістю до 30 % та відомим хімічним складом (див. табл. 2.8), транспортується з відвалу і направляється у накопичувальний бункер 1. З бункеру 1 шматки фосфогіпсу подаються у барабанный живильник 2, з якого дозованими порціями надходять на стрічковий конвеєр 3 і рухаються по ньому до молоткової дробарки 4. Після подрібнення фосфогіпсу у дробарці 4 до розмірів менше 50 мм він направляється в ковшовий елеватор 5 для забезпечення вертикального переміщення дрібно шматкового матеріалу.

З елеватору 5 фосфогіпс шнеком 6 рухається у витратний бункер 7, з якого через тарілчастий живильник 8 дозованими порціями подається у сушильний барабан 10 на стадію термообробки, що проходить за температури  $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$  і нормального атмосферного тиску протягом 4 годин. У барабані 10 топкові газу, що утворилися при згорянні природного газу у камері згоряння 9, рухаються за принципом протитечії назустріч фосфогіпсу, що забезпечує видалення гігроскопічної кристалогідратної вологи та його сушіння до вологості 4–5 %. На цьому етапі відбувається дегідратація дигідрату сульфату кальцію  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з перетворенням його у напівгидрат сульфату кальцію  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , що володіє в'язучими властивостями. Процес проходить згідно з рівнянням реакції



та супроводжується поглинанням тепла  $\Delta H_{\text{x.p.}} = +83,21$  кДж/моль, що указує на його ендотермічність.

Після закінчення термообробки фосфогіпс вивантажується з печі 10, елеватором 11 надходить у бункер 12, звідки дозатором 13 подається у кульовий млин 17 на стадію розмелювання. Індекс тонини помелу в млині встановлюється на рівні II-III і забезпечує клас в'язучого середнього-тонкого

помелу, що відповідає максимальному залишку на ситі з розмірами вічка в просвіті 0,2 мм не більше 14–2 %. Відпрацьовані топкові газу направляються на очистку у пилоосаджувальну камеру 14, з якої очищені газу вентилятором 15 викидаються в атмосферу, а пил фосфогіпсу збирається у бункері 16.

З кульового млину 17 розмелений фосфогіпс, що володіє необхідними властивостями гіпсового в'язучого, вивантажується та направляється стрічковим живильником 18 у витратний бункер 19.

*Стадія приготування вапняної суспензії.* Розмелене негашене вапно (оксид кальцію)  $\text{CaO}$ , що має високу хімічну чистоту та необхідну дисперсність згідно з ДСТУ Б В.2.7-90-99 [135], з бункеру 20 подається дозатором 21 у реактор-змішувач 22. Вода з накопичувальної ємності 23 закачується насосом 24 та подається дозатором у реактор-змішувач 22 для забезпечення проходження реакції гасіння вапна з утворенням вапняного молока (гідроксиду кальцію)  $\text{Ca(OH)}_2$ :



Описаний процес є екзотермічним, адже супроводжується виділенням тепла  $\Delta H_{\text{х.р.}} = -65,26$  кДж/моль.

Маса оксиду кальцію визначається з розрахунку 10 % мас. від маси гіпсового в'язучого. Використовують воду, що утворилася на стадії очистки бурових стічних вод методом реагентної коагуляції із застосуванням у якості коагулянту сульфату алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , а в якості флокулянту – поліакриламід типу ПАА-ГС. Для забезпечення нормативів екологічної безпеки контролю підлягає склад та фізико-хімічні властивості очищеної води. У реакторі-змішувачі вапно та вода перемішуються мішалкою до повного проходження реакції та утворення вапняного молока протягом (часу) з частотою обертів мішалки об/с. Вапняне молоко з реактору-змішувачу 22 надходить до бункеру вапняного молока 25 для подальшого використання під час приготування гіпсобетонної суміші.

*Стадія одержання гіпсобетонної суміші.* У бетонозмішувач безперервної дії 28 подається дозатором вапняне молоко з бункеру 25, буровий шлам, доведений до необхідної вологості за рахунок додавання до нього води з накопичувальної ємності 23 насосом 26, дозатором подається з бункеру 27, і в останню чергу подається гіпсове в'язуче дозатором з бункеру 19. У бетонозмішувачі 28 замішується гіпсобетонне тісто за рахунок перемішування всіх компонентів, що надійшли до нього [21]. Процес твердіння гіпсобетонної суміші обумовлюється перебігом реакції гідратації гіпсового в'язучого ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) при взаємодії його з водою ( $\text{H}_2\text{O}$ ), що супроводжується утворенням дигідрату сульфату кальцію ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ):



Впродовж указанного процесу виділяється теплова енергія, що за абсолютною величиною рівна енергії, необхідній для проходження реакції дегідратації дигідрату сульфату кальцію,  $\Delta H_{\text{x.p.}} = -83,21$  кДж/моль.

До складу дозувального відділення входять бункери, дозатори і живильники, налаштовані на безперервну видачу компонентів (фосфогіпс, буровий шлам, вапняне молоко) заданого об'єму. Бетонозмішувач представляє собою горизонтальну трубу, всередині якої обертається лопатевий вал, що приводиться в рух від приводу. Сухі компоненти подаються через горловину, а готовий розчин видається через лійку. Для рівномірного розподілу розчину (гіпсобетонної суміші) по ширині стрічки прокатного стану бетонозмішувач має вузол повороту з кривошипно-шатунним механізмом, що забезпечує поворот бетонозмішувача на кут від  $28^\circ$  до  $60^\circ$  в обидві сторони від осі стрічки прокатного стану. Для запобігання налипання розчину на деталі та механізми бетонозмішувача на його корпусі встановлений вібратор, що періодично вмикається.

Доцільно для приготування гіпсобетонної суміші використовувати бетонозмішувачі безперервної дії з великим числом оборотів змішувального

вала (близько 500 в хвилину). У цьому випадку не потрібно періодичного очищення змішувача і суміш готується без добавки сповільнювачів, так як вона безперервним потоком із змішувального обладнання надходить безпосередньо у форми для будівельних розчинів. З цією метою змішувачі безперервної дії розташовують над місцем формування виробів і монтують на самохідному візку для переміщення уздовж форми. Бетонозмішувальна установка безперервної дії для приготування гіпсобетонної суміші складається з рухомої самохідної рами, на якій змонтовані: камера змішувача у вигляді труби з обертовим всередині її лопатевим валом, стрічковий транспортер-дозатор, бункер з трьох відділень (для фосфогіпсу, вапняного молока і шламу), та два черв'ячних редуктора і приводи для переміщення установки. Фосфогіпсове в'язуче, вапняне молоко і шлам надходять на дозувальну стрічку з трьох точок, розмір отворів яких регулюється спеціальними заслінками. Зі стрічкового живильника матеріали направляються до приймальної воронки, звідки потрапляють до бетонозмішувача. Продуктивність такого будівельного обладнання для виробництва гіпсобетону при діаметрі камери змішувача 250 мм і довжині близько 1200 мм становить 35–40 м<sup>3</sup>/год.

*Стадія формування гіпсобетонних блоків.* Виробництво гіпсобетонних блоків з литих сумішей здійснюється на універсальній карусельній машині безперервної дії 29 потужністю до 5,0 млн шт. умовної цегли в рік. На ній виготовляють камені розміром 390 мм x 190 мм x 190 мм суцільні з легкого бетону на основі гіпсового в'язучого із заповнювачем – буровим шламом (Додаток М, рис. М.1). При повному висиханні зростання міцності припиняється. Наростання міцності прискорюється завдяки використанню сушки. Для уникнення дегідратації підтримують температуру сушіння на рівні 65 °С і не вище.

Таким чином, використання оптимізаційних розрахунків і технологічних удосконалень дозволило отримати гіпсобетон з двох видів відходів потрібної

якості, на що одержано патент на корисну модель «Спосіб утилізації бурового шламу з отриманням гіпсобетону» (Додаток Н).

### 5.3 Екологічні властивості гіпсобетону, одержаного із техногенної сировини

Для забезпечення екологічної чистоти будівельних матеріалів, одержаних із техногенної сировини, доцільним та необхідним є аналіз екологічних властивостей не лише вторинних сировинних матеріалів, а й готового продукту [158]. Н. П. Лукутцовой та ін. розроблена класифікація екологічних властивостей, в основу якої покладений принцип характеру впливу на довкілля у цілому, та живі організми і людину як об'єкти НПС зокрема [159] (рис. 5.2).

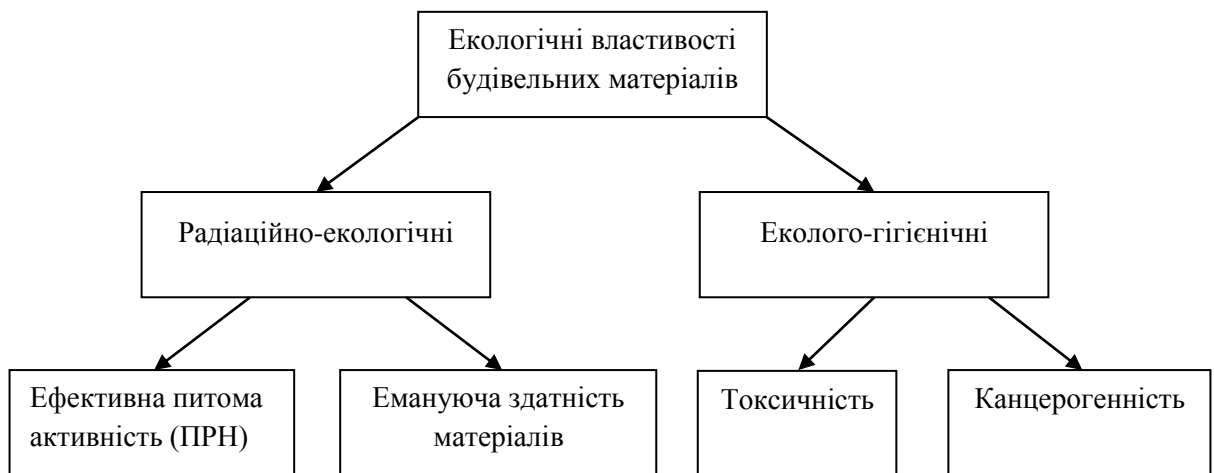


Рисунок 5.2 – Класифікація екологічних властивостей будівельних матеріалів

Таким чином, екологічна оцінка гіпсобетону передбачає встановлення радіаційно-екологічних та еколого-гігієнічних характеристик будівельного матеріалу.

Ефективна питома активність природних радіонуклідів одержаного гіпсобетону складає  $A_{\text{эф}} = 56 \text{ Бк/кг}$ , а, отже, відповідно до паспорту

радіаційної якості сировини та будівельного матеріалу, виданого випробувальною лабораторією ДП «Сумистандартметрологія», гіпсобетон відноситься до 1-го класу використання будівельних матеріалів ( $A_{\text{сф}} < 370$  Бк/кг), тобто всі види будівництва без обмежень (Додаток П).

При визначенні загального екологічного та генетичного ризиків для людини і біоти застосовували показники, що характеризують стан одержаного в результаті утилізації відходів гіпсобетону за токсико-мутагенним фоном. Оцінку токсичності вторинних сировинних матеріалів та кінцевого продукту виконували, використовуючи один із методів токсико-мутагенних досліджень – «Ростовий фіто-тест». У якості тест-культур обрали цибулю ріпчасту *Allium cepa* Z. (1) та пшеницю тверду *Triticum durum* L. (2). Основні аспекти методики проведення дослідів зводилися до поливу рослин водними витяжками з відходів і гіпсобетону при вирощуванні у ґрунтовій культурі, та послідовними вимірюваннями довжини кореневої і стеблової системи, та вологості і сирої маси паростків.

Статистична обробка даних передбачала визначення помилки середнього арифметичного, дисперсії та достовірності різниці середніх арифметичних ( $t$ ), що розраховували за критерієм Стьюдента-Фішера. Різницю між середніми арифметичними приймали за достовірну при значенні  $t \geq 3$  (табл. 5.3).

Фітотоксичний ефект (ФЕ, %) обчислювали, виходячи з кількості утвореної рослинної маси, за формулою:

$$\text{ФЕ} = \frac{M_0 - M_x}{M_0} \cdot 100 \% , \quad (5.8)$$

де  $M_0$  – маса рослин у ємності з контрольним ґрунтом, кг;

$M_x$  – маса рослин у ємності з досліджуваним ґрунтом, кг.

Результати дослідів вказують на незначну відмінність у значеннях вимірюваних показників для двох видів-фітоіндикаторів – цибулі ріпчастої *Allium cepa* Z. (1) та пшениці твердої *Triticum durum* L. (2) [160] (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Результати ростового фіто-тесту

Рослини	Фітотоксичний ефект, %		Достовірність, t	
	1	2	1	2
Буровий шлам	23,00	25,11	44	55,36
Фосфогіпс	8,33	10,33	18,75	23,25
Гіпсобетон	2,00	2,89	3,53	6,37

Таким чином, за допомогою проведення дослідів на випробних рослинах визначено такі рівні токсичності відходів і будівельного матеріалу: для бурового шламу – середня токсичність; для фосфогіпсу – слабка токсичність; для гіпсобетону – відсутня токсичність. Задовільні еколого-гігієнічні властивості гіпсобетону як продукту остаточного використання, одержаного у результаті утилізації відходів, обумовлюються, у першу чергу, недоступністю важких металів для рослин за рахунок їх іммобілізації у кристалічній структурі матеріалу, досягненої у результаті експериментально-моделювального встановлення оптимального складу гіпсобетонної суміші.

#### 5.4 Оцінка еколого-економічної ефективності проекту підвищення екологічної безпеки

Запропонована технологія сумісної переробки бурового шламу і фосфогіпсу розроблена у цілях реалізації природоохоронного заходу, який спрямований на зниження техногенного навантаження на довкілля за рахунок, по перше, скорочення обсягів утворених відходів, по друге, дотримання принципів раціонального природокористування, замінюючи природні ресурси вторинною сировинною базою. Ефективність указанного проекту, направлено на підвищення екологічної безпеки, визначається як

відношення одержаного позитивного результату від його впровадження до загальних витрат, необхідних для розглянутого заходу.

5.4.1 Еколого-економічний ефект від впровадження ресурсозберігаючої технології переробки відходів

Еколого-економічний ефект застосування природоохоронних заходів (Е) загалом визначається за таким сумарним підрахунком ефектів:

$$E = E_{\Pi} + E_{з}, \quad (5.9)$$

де  $E_{\Pi}$  – еколого-економічний ефект за рахунок економії на сплаті економічного податку в результаті зменшення викидів в навколишнє середовище після проведення природоохоронних заходів.

$E_{з}$  – еколого-економічний ефект за рахунок зменшення еколого-економічного збитку.

*Розрахунок еколого-економічного ефекту, одержаного за рахунок економії на сплаті економічного податку.* Сума податку, який справляється за розміщення відходів ( $\Pi_{рв}$ ), обчислюється, виходячи з фактичних обсягів розміщення відходів, ставок податку та коригуючих коефіцієнтів за формулою:

$$\Pi_{рв} = \sum (H_{\Pi i} \cdot M_{\Pi i} \cdot K_{т} \cdot K_{о}), \quad (5.10)$$

де  $H_{\Pi i}$  – ставки податку в поточному році за тонну  $i$ -того виду відходів, грн/т;

$M_{\Pi i}$  – обсяг відходів  $i$ -того виду, т;

$K_{т}$  – коригуючий коефіцієнт, який враховує розташування місця розміщення відходів і який визначається за пунктом 246.5 статті 246 розділу Екологічний податок Податкового Кодексу України [161];



$K_0$  – коригуючий коефіцієнт, що застосовується у разі розміщення відходів на звалищах, які не забезпечують повного виключення забруднення атмосферного повітря або водних об'єктів.

Вхідні дані для розрахунку суми податку обиралися відповідно до виду відходів, їх класу небезпеки, місця та умов розміщення (Додаток Т, рис. Т.1).

Таким чином, за результатами розрахунку (Додаток Т, табл. Т.1) еколого-економічний ефект, одержаний завдяки економії на сплаті економічного податку в результаті зменшення впливу на навколишнє середовище при впровадженні розробленої технології сумісної переробки бурового шламу і фосфогіпсу, становить 232,575 тис. грн. При чому, сума податку за розміщення бурового шламу, що утворюється при бурінні однієї нафтової свердловини, майже в два рази перевищує відповідний показник для необхідної під час його утилізації розрахованої маси фосфогіпсу – 155,33 тис. грн і 77,244 тис. грн відповідно.

*Розрахунок еколого-економічного ефекту, одержаного за рахунок зменшення еколого-економічного збитку.* При реалізації запропонованої технології переробки бурового шламу з фосфогіпсом наявні такі впливи на об'єкти навколишнього природного середовища: 1) викид в атмосферу забруднюючих речовин димових газів ( $CO_2$  та  $NO_x$ ), що утворюються при спалюванні природного газу в камері згоряння сушильного барабану; 2) скид стічних вод, які генеруються під час промивання робочого обладнання.

Розміщення та захоронення у шламових амбрах бурового шламу, утвореного у результаті буріння нафтових свердловин, приводить до еколого-економічного збитку від забруднення навколишнього середовища ( $Z$ ), який складає суму збитків: атмосфері ( $Z_a$ ), водним ресурсам ( $Z_b$ ) та земельним ресурсам ( $Z_3$ ) [163]. Таким чином, математичний вираз для розрахунку збитку описується рівнянням:

$$Z = Z_a + Z_b + Z_3. \quad (5.11)$$

Розрахунки всіх складових та загальний еколого-економічний збиток від забруднення навколишнього середовища буровим шламом і фосфогіпсом

проводилися за допомогою програмного пакету Microsoft Excel з використанням бази даних та стандартних функцій, що дозволило запрограмувати методику розрахунку й адаптувати її для динамічних ситуаційних умов, які впливають на значення більшості коефіцієнтів.

Під час буріння однієї свердловини утворюється у середньому  $500 \text{ м}^3$  бурового шламу, який становить основну небезпеку для земельних ресурсів. Однак, за рахунок недостатньої гідроізоляції дна та стінок амбару або у випадку аварійної ситуації відбувається надходження забруднюючих речовин відходу до підземних і ґрунтових вод. У міру заповнення шламового амбару буровим шламом відбувається випаровування летких ЗР типу легких фракцій нафтових вуглеводнів з його поверхні в атмосферне повітря. Всі перелічені вище негативні впливи при розміщенні відходу на різні об'єкти навколишнього природного середовища завдають йому непоправної шкоди, спричиняючи у такий спосіб еколого-економічний збиток.

Для переробки бурового шламу, утвореного при бурінні однієї свердловини, обсягом  $500 \text{ м}^3$  із середньою щільністю  $1800 \text{ кг/м}^3$ , необхідно  $1800 \text{ т}$  фосфогіпсового в'язучого, спираючись на експериментально визначене та підтверджене математичними розрахунками оптимальне співвідношення  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}} = 2$ . Враховуючи масові втрати  $15,7\%$  вологи при переході дигідрату в напівгидрат кальцій сульфату під час термічної обробки фосфогіпсу, що забезпечує набуття ним в'язучих властивостей, шукана маса вологого відходу становить  $2135 \text{ т}$ .

Під час розміщення фосфогіпсу у відвалах виключається надходження забруднюючих речовин до атмосферного повітря, що пов'язано з його фізичними властивостями. За умови дотримання вимог облаштування тіла відвалу з встановленням протифільтраційного екрану прямого негативного впливу зазнають лише ґрунтові екосистеми у зв'язку з вилученням значних площ земель. У випадку порушення вимог екологічної безпеки або виникнення аварійної ситуації будь-якої етіології можлива опосередкована негативна дія фосфогіпсу на підземні і поверхневі води за рахунок

надходження до них шкідливих речовин, головним чином, ортофосфорної кислоти та її водорозчинних сполук. Під відвалами зазначеного обсягу відходу займаються землі площею близько 100 м<sup>2</sup>.

Спираючись на результати проведеного хімічного аналізу, приймаємо, що вміст ортофосфорної кислоти у фосфогіпсі становить 0,05 %, тоді маса складає:  $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2\,135 \text{ т} \cdot 0,05 \% / 100 \% = 1 \text{ т}$ .

Збиток атмосфері ( $Z_a$ ) визначається згідно з Методикою розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі у результаті наднормативних викидів ЗР в атмосферне повітря [163].

Розмір відшкодування збитків за наднормативний викид забруднювальної речовини в атмосферне повітря розраховується на основі розміру мінімальної заробітної плати, установлені на час виявлення порушення, помноженої на коефіцієнт 1,1, з урахуванням регулювальних коефіцієнтів (додатки 1, 2 Методики) і показника відносної небезпечності кожної забруднювальної речовини [163].

Розмір збитків розраховували за формулою:

$$Z_a = m_i \cdot 1,1\Pi \cdot A_i \cdot K_T \cdot K_{zi}, \quad (5.12)$$

де  $Z_a$  – розмір збитків, грн;

$m_i$  – маса  $i$ -ї забруднювальної речовини, викинутої в атмосферне повітря наднормативно, т;

$1,1\Pi$  – розмір мінімальної заробітної плати ( $\Pi$ ) на момент виявлення порушення за одну тону умовної забруднювальної речовини, помноженої на коефіцієнт (1,1), грн/т;

$A_i$  – безрозмірний показник відносної небезпечності  $i$ -ї забруднювальної речовини;

$K_T$  – коефіцієнт, що враховує територіальні соціально-екологічні особливості;

$K_{zi}$  – коефіцієнт, що залежить від рівня забруднення атмосферного повітря населеного пункту  $i$ -ю забруднювальної речовиною.

На основі вхідних даних (Додаток Т, рис. Т.2) за формулою (5.12) встановлено розмір відшкодування збитків  $Z_a$ , завданих атмосфері у результаті наднормативних викидів ЗР бурового шламу і фосфогіпсу в атмосферне повітря, що складає 1,842 тис. грн та 0 тис. грн відповідно (Додаток Т, рис. Т.3).

Збиток водним ресурсам ( $Z_v$ ) визначається згідно з Методикою розрахунку відшкодування збитків внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів [164], та складає суму збитків, заподіяних поверхневим ( $Z_{v.пов.}$ ) і підземним ( $Z_{п.}$ ) водам.

Розрахунок розмірів відшкодування збитків, заподіяних поверхневим водним об'єктам внаслідок забруднення речовинами у складі продукції чи сировини, грн, проводили за формулою:

$$Z_{v.пов.} = K_c \cdot K_{кат} \cdot K_p \cdot k_3 (M_{i1} + M_{i2} + \dots M_{im}) \cdot \gamma_i, \quad (5.13)$$

де  $K_c = 1,5$  – коефіцієнт, що враховує збільшення шкоди водній екосистемі при самовільному чи аварійному скиданні;

$K_{кат}$  – коефіцієнт, що враховує категорію водного об'єкта;

$K_p$  – регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод;

$k_3 = 1,5$  – коефіцієнт ураженості водної екосистеми;

$m$  – кількість забруднюючих речовин у складі продукції чи сировини;

$M_i$  – маса скинутої  $i$ -ї забруднюючої речовини у водний об'єкт у складі продукції чи сировини, т;

$\gamma_i$  – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів  $i$ -ою забруднюючою речовиною, грн/т;

На основі вхідних даних (Додаток Т, табл. Т.2–Т.4) згідно з формулою (5.13) розраховано розмір збитку  $Z_{\text{в.пов.}}$  від бурового шламу і фосфогіпсу, що становить 106,591 тис. грн і 169,192 тис. грн відповідно (Додаток Т, рис. Т.4).

Розрахунок розміру відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок забруднення підземних вод забруднюючими речовинами, грн, здійснювали за формулою:

$$Z_{\Pi} = K_{\text{кат}} \cdot K_{\text{РП}} \cdot L \cdot M_{\Pi i} \cdot \gamma_i, \quad (5.14)$$

де  $K_{\text{РП}}$  – регіональний коефіцієнт дефіцитності підземних вод;

$L$  – коефіцієнт, який враховує природну захищеність підземних вод.

$M_{\Pi i}$  – маса  $i$ -ї забруднюючої речовини, що потрапила в підземні води, т (Додаток Т, табл. Т.2).

Розмір збитку  $Z_{\Pi}$  від бурового шламу за формулою (5.14) становить 274,579 тис. грн.

Збиток земельним ресурсам ( $Z_3$ ) визначається згідно з Методикою визначення розмірів шкоди, заподіяної забрудненням і засміченням земельних ресурсів при порушенні природоохоронного законодавства [165], та складає суму збитків від забруднення ( $Z_{\text{забр.}}$ ) і засмічення ( $Z_{\text{засм.}}$ ) земель.

Розмір шкоди від забруднення земель  $Z_{\text{забр.}}$  у грн визначали за формулою:

$$Z_{\text{забр.}} = A \cdot \Gamma_{\text{ОЗ}} \cdot \Pi_{\text{Д}} \cdot K_3 \cdot K_{\text{Н}} \cdot K_{\text{ЕГ}}, \quad (5.15)$$

де  $A$  – питомі витрати на ліквідацію наслідків забруднення земельної ділянки;

$\Gamma_{\text{ОЗ}}$  – нормативна грошова оцінка земельної ділянки, що зазнала забруднення, грн/м<sup>2</sup>;

$\Pi_{\text{Д}}$  – площа забрудненої земельної ділянки, м<sup>2</sup>;

$K_3$  – коефіцієнт забруднення земельної ділянки, що характеризує кількість забруднювальної речовини в об’ємі забрудненої землі залежно від глибини просочування;

$K_H$  – коефіцієнт небезпечності забруднювальної речовини;

$K_{EG}$  – коефіцієнт еколого-господарського значення земель речовини.

Розмір шкоди внаслідок засмічення земель  $Z_{засм.}$  у грн розраховували за формулою:

$$Z_{засм.} = A \cdot B \cdot \Gamma_{O3} \cdot \Pi_{ДЗ} \cdot K_{ЗЗ} \cdot K_{НВ} \cdot K_{EG}, \quad (5.16)$$

де  $B$  – коефіцієнт перерахунку у випадку засмічення земельної ділянки побутовими, промисловими та іншими відходами чи небезпечними (токсичними) відходами;

$\Pi_{ДЗ}$  – площа засміченої земельної ділянки,  $m^2$ ;

$K_{ЗЗ}$  – коефіцієнт засмічення земельної ділянки, що характеризує ступінь засмічення її відходами;

$K_{НВ}$  – коефіцієнт безпеки відходів.

Грунтуючись на загальній методиці та вхідним даним для розрахунку збитків, завданім земельним ресурсам, (Додаток Т, рис. Т.5 і табл. Т.5), встановлено розміри відшкодування збитків (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Результати розрахунку розмірів відшкодування збитків, завданім земельним ресурсам

Збиток	Відходи		
	Буровий шлам	Фосфогіпс	Загалом
$Z_{забр.}$ , грн	6324	450	6774
$Z_{засм.}$ , грн	94860	6000	100860
$Z_3$ , грн	101184	6450	107634

При застосуванні запропонованої технології перероблення бурового шламу еколого-економічний ефект за рахунок скорочення еколого-економічного збитку становить близько 660 тис. грн на кожні утилізовані 900 тонн шламу, утворених під час буріння однієї нафтової свердловини, з

використанням фосфогіпсу [166]. Еколого-економічний ефект загальний від впровадження розробленої ресурсозберігаючої технології за формулою (5.9) становить 892,413 тис. грн (Додаток Т, рис. Т.6).

Внесок кожного окремо виду відходу – бурового шламу і фосфогіпсу, в одержання еколого-економічного ефекту від впровадження технології їх сумісної утилізації поданий для наочності у графічному вигляді (рис. 5.3).

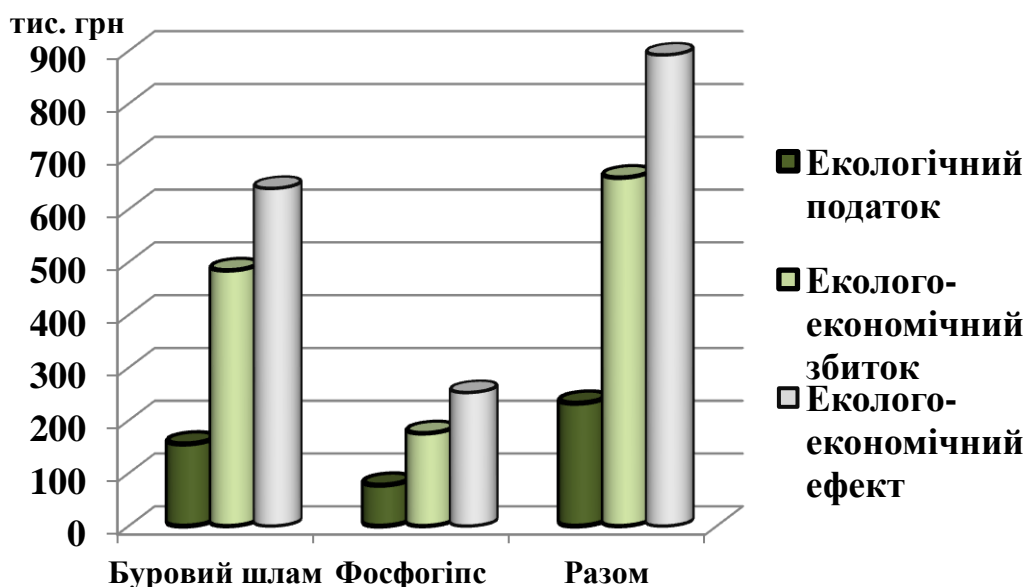


Рисунок 5.3 – Розподіл еколого-економічного ефекту за складовими

Таким чином, доцільність впровадження розробленої технології сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу набула еколого-економічне обґрунтування за рахунок суттєвого зниження техногенного навантаження на НПС внаслідок попередження виникнення забруднення і дисбалансу в природних системах. Економічна ефективність запропонованого природоохоронного заходу обумовлюється економією на сплаті економічного податку в результаті зменшення викидів у НПС (232,575 тис. грн) та зменшенням еколого-економічного збитку (659,838 тис. грн). Отже, переробка бурового шламу і фосфогіпсу дозволяє не лише підвищити екологічну безпеку районів утворення і розміщення відходів, а й одержати загальний еколого-економічний ефект, оцінений близько в 900 тис. грн.

#### 5.4.2 Оцінка еколого-економічної ефективності реалізації розробленої технології

Оцінку еколого-економічної ефективності (ЕЕЕ) проекту з підвищення екологічної безпеки за рахунок впровадження технології сумісної переробки бурового шламу та фосфогіпсу виконували згідно методики оцінки інвестиційних проектів. Указана процедура передбачає врахування економічного збитку від екологічних порушень, причому розрахований збиток від екологічних порушень необхідно відносити до витрат проекту [167].

Саме цей показник дозволяє оцінити негативні впливи проекту на навколишнє середовище не лише з екологічної, а й з економічної точки зору, що в свою чергу, сприяє стимулюванню підприємств нафтогазової галузі до розробки і реалізації екологічно безпечних проектів, спрямованих на екологізацію небезпечних нафтогазових виробництв.

Існує чотири групи критеріїв оцінки ефективності варіантів еколого-економічного рішення [168]:

- економічна (рентабельність, додатковий економічний ефект);
- екологічна (інтегральний показник рівня техногенної безпеки);
- соціальна (поліпшення соціальних умов життя людей);
- технологічна (ефективність використання ресурсів, рівень ресурсозбереження, енерго- і капіталоемність продукції, робіт).

Технічним результатом реалізації розробленої технології сумісної переробки бурового шламу і фосфогіпсу є одержання гіпсобетонних виробів, які відповідають вимогам нормативних документів ДСТУ Б В.2.7-18-95 [156].

Визначено потребу в машинах і обладнанні для технологічної лінії з виробництва гіпсобетонних блоків із зазначенням їх вартості і обсягів споживання енергоресурсів (Додаток У, табл. У.1).

До виробництва планується продукт із такими параметрами (табл. 5.5).



Таблиця 5.5 – Специфікація продуктів на основі гіпсобетону, запланованих до виробництва

Назва параметру	Тип продукту	
	Блоки	Панелі
Ширина, мм	190	80
Довжина, мм	390	900
Висота, мм	190	300
Об'єм, м <sup>3</sup>	0,014	0,0216
Щільність, кг/м <sup>3</sup>	1 181	1 210

Потреба у площах і приміщеннях для розміщення підприємства подана у таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Потреба у площах і приміщеннях для розміщення підприємства

Найменування	Площа, м <sup>2</sup>	Ціна 1 м <sup>2</sup> , грн	Кошторисна вартість, тис. грн
Виробничі цехи, всього	200	1 412,0	282,4
Склади	200	706,0	141,2
Адміністративно-побутовий комплекс, всього	25	1 412,0	35,3
Енергогосподарство	100	1 412,0	141,2
Споруди та комунікації внутрішні			20,0
Споруди та комунікації зовнішні			19,9
<b>ВСЬОГО</b>	<b>525</b>		<b>640</b>

Амортизаційні відрахування на будівлі та споруди, устаткування розпочинаються з 2015 року по причині введення їх в дію цього часу, адже у 2014 році вони будуть лише будуватися чи установлюватися. Розрахунок щорічних амортизаційних відрахувань виконували способом зменшеного залишку, задаючи річну норму амортизації для будівель у 7,8 %, а для устаткування – 21,9 % (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Розрахунок щорічних амортизаційних відрахувань

Тип активу	2014	2015	2016	2017	2018
Будівлі та споруди (норма амортизації 7,8 %), тис. грн	0	49,92	46,026	42,436	39,126
Устаткування (норма амортизації 21,9 %), тис. грн	0	26,937	21,038	16,430	12,832
ВСЬОГО, тис. грн	0	76,857	67,064	58,866	51,958

На підприємстві працює 7 робочих: інженер-енергетик, оператор лінії фосфогіпсового в'язучого, оператор бетонозмішувача, оператор карусельної машини, вантажник, складовик, прибиральниця. Виробництво гіпсобетонних блоків відбувається в одну зміну тривалістю 8 годин протягом 22 робочих днів за місяць. Продуктивність технологічної лінії досягає 10 м<sup>3</sup> гіпсобетону, тобто 720 гіпсобетонних блоків за 1 робочий день (зміну). Ці вихідні дані покладені в основу розрахунку заробітної плати та її врахування до собівартості блоків (табл. 5.8).

Таблиця 5.8 – Внесок заробітної плати у собівартість блоків

Продуктивність за зміну, м <sup>3</sup> /день	Кількість робочих	Зарплата робочих за місяць, грн	Зарплата робочих за день, грн	Вартість 1 м <sup>3</sup> блоків, грн	Вартість 1 блоку, грн
10	7	25800	1173	117,3	1,63

Фінансове планування за розробленим проектом реалізації технології сумісної утилізації бурового шламу та фосфогіпсу підготовлено на п'ятирічний період з моменту отримання кредиту на закупівлю устаткування і будівництво будівель та споруд заводу (2014–2018 роки). Сукупні інвестиційні вкладення визначаються як сума кошторисної вартості будівництва заводу та придбання устаткування, і складають 763 тис. грн. Інвестиційне кредитування природоохоронного проекту проводиться на таких умовах: мінімальний початковий внесок складає 20 % від суми

кредиту, фіксована відсоткова ставка становить 23 % річних на залишок, повернення кредиту відбувається за класичним графіком (табл. 5.9).

Таблиця 5.9 – Графік повернення інвестиційного кредиту

Структура кредиту / рік	2014	2015	2016	2017	2018
Тіло кредиту, тис. грн	122,08	122,08	122,08	122,08	122,08
Відсоток (23% річних на залишок), тис. грн	140,392	112,313	84,235	56,157	28,078
Загальна сума кредиту, тис. грн	415,072	234,393	206,315	178,237	150,158

У якості сировини в проєкті розглядаються необхідні для виготовлення гіпсобетону компоненти: фосфогіпс, буровий шлам, негашене вапно та вода. Для організації процесу виробництва потрібно вкладення інших матеріальних ресурсів, до числа яких належать електроенергія, газ та заробітна плата. Собівартість одного гіпсобетонного блоку розраховувалася на основі незмінних за роками поточних витрат складових компонентів та їх ціни (табл. 5.10).

Таблиця 5.10 – Розрахунок собівартості одного гіпсобетонного блоку

№ з/п	Складові розрахунку	Витрати компонентів на 1 блок, кг	Ціна за 1 кг, грн	Ціна за 1 т, грн	Вартість 1 блоку, грн
1	Фосфогіпс	9,31	0,05	50	0,465
2	Буровий шлам	3,92	0	0	0
3	Негашене вапно	0,78	1,25	1250	0,975
4	Вода <sup>1)</sup>	4,94	0	0	0
5	Електроенергія	0,314 кВт	1,825 грн/кВт	1825 грн/МВт	0,573
6	Газ	0,14 м <sup>3</sup>	9 грн/м <sup>3</sup>	9000 грн/тис. м <sup>3</sup>	1,267
7	Зарплата <sup>2)</sup>				1,63
	<b>ВСЬОГО:</b>				<b>4,91</b>

<sup>1)</sup> Вода для приготування гіпсобетонної суміші – очищена та освітлена технологічна вода.

<sup>2)</sup> Заробітна плата 1,63 грн за 1 блок. В 1 м<sup>3</sup> гіпсобетону – 72 блоки.

Для розрахунку виходу гіпсобетону при утилізації 900 т бурового шламу, утворених під час буріння однієї свердловини, скористаємося такими математичними перетвореннями. Для виготовлення 1 м<sup>3</sup> гіпсобетону необхідно 0,28224 т бурового шламу, тоді з 900 т шламу можна одержати 3188,77 м<sup>3</sup> гіпсобетону, тобто 229592 гіпсобетонних блоки. Враховуючи продуктивність виробництва у 10 м<sup>3</sup>/добу, цей процес займе 319 робочих днів або 14,5 місяців.

Результати розрахунку собівартості гіпсобетонних блоків, одержаних при утилізації БШ, що утворюється у результаті буріння однієї свердловини, подані у таблиці 5.11.

Таблиця 5.11 – Розрахунок собівартості гіпсобетонних блоків

№ з/п	Складові розрахунку	Ціна за 1 т, грн	Для 1 м <sup>3</sup> блоків		Для БШ однієї свердловини	
			Витрати, т	Вартість, грн	Витрати, т	Вартість, тис. грн.
1	Фосфогіпс	50	0,67032	33,516	2137,5	106,875
2	Буровий шлам	0	0,28224	0	900	0
3	Негашене вапно	1250	0,05616	70,2	179,08	223,852
4	Вода <sup>1)</sup>	0	0,35568	0	1134,18	0
5	Електроенергія	1825	22,64 кВт	41,31	72,19 МВт	131,754
6	Газ	9000	10,134 м <sup>3</sup>	91,205	32,31 тис. м <sup>3</sup>	290,834
7	Зарплата <sup>2)</sup>			117,3		374,043
	<b>ВСЬОГО:</b>			<b>353,54</b>		<b>1127,358</b>

<sup>1)</sup> Вода для приготування гіпсобетонної суміші – очищена та освітлена технологічна вода.

<sup>2)</sup> Заробітна плата 1,63 грн за 1 блок. В 1 м<sup>3</sup> гіпсобетону – 72 блоки.

Обсяг виробництва гіпсобетонних блоків у м<sup>3</sup> за рік становить: 10 м<sup>3</sup> / зміну · 264 зміни / рік = 2640 м<sup>3</sup> / рік або 190080 гіпсобетонних блоків.

Собівартість гіпсобетонних блоків за роками (2015–2018 рр.) буде відрізнятися за рахунок відмінних амортизаційних відрахувань та суми повернення кредиту, тобто капітальних вкладень (табл. 5.12).

Таблиця 5.12 – Розрахунок собівартості 1 м<sup>3</sup> гіпсобетонних блоків за роками

Витрати, тис. грн	2015	2016	2017	2018
Сировина	273,810	273,810	273,810	273,810
Енергетичні ресурси	349,862	349,862	349,862	349,862
Фонд заробітної плати	309,672	309,672	309,672	309,672
Амортизаційні відрахування	76,857	67,064	58,866	51,958
Оплата кредиту	234,393	206,315	178,237	150,158
Всього за рік	1244,595	1206,724	1170,448	1135,462
Собівартість 1 м <sup>3</sup> продукції	0,471	0,457	0,443	0,430

Ціна 1 м<sup>3</sup> гіпсобетону розраховується, виходячи з такого співвідношення: Ціна = Собівартість + Прибуток + ПДВ. При заданій нормі прибутку у 20 % і ПДВ = 0,2 · (Собівартість + Прибуток) ціна становить:

$$Ц = C + 0,2 \cdot C + 0,2 \cdot (C + 0,2 \cdot C) = 1,44 \cdot C.$$

Ціна 1 м<sup>3</sup> гіпсобетонних блоків змінюється за роками, що ґрунтується на їх різній собівартості (табл. 5.13).

Таблиця 5.13 – Розрахунок ціни 1 м<sup>3</sup> гіпсобетонних блоків

Рік	2015	2016	2017	2018
Собівартість, тис. грн	0,471	0,457	0,443	0,430
Прибуток, тис. грн	0,094	0,091	0,089	0,086
ПДВ, тис. грн	0,113	0,110	0,106	0,103
Ціна 1 м <sup>3</sup> блоків, тис. грн	0,678	0,658	0,638	0,619

Баланс грошових вкладень подано у Додатку У (табл. У.2).

Оцінку ефективності інвестиційної діяльності виконуємо на основі розрахунку основних показників проектів.

1. Чиста поточна вартість  $NPV$  (Net Present Value) розраховується за формулою:

$$NPV = \sum_{i=0}^n \frac{D_i - C_i}{(1+r)^i}, \quad (5.17)$$

де  $D_i$  – доходи  $i$ -го періоду;

$C_i$  – витрати  $i$ -го періоду;

$n$  – кількість років реалізації;

$r$  – ставка дисконтування.

Ставка дисконтування становить  $12\% = 0,12$ . Різниця між доходами та витратами представляє собою загальний прибуток (див. табл. У.2). За розрахунками на основі відомих даних чиста поточна вартість становить:  $NPV = 310,517$  тис. грн.

2. Внутрішня норма прибутковості  $IRR$  (Internal Rate of Return)

$r_2 = 45\% = 0,45$ , за якої  $NPV_2 < 0$

$$\begin{aligned} NPV_2 &= \frac{-415072}{1} + \frac{248919}{1,45} + \frac{241345}{1,45^2} + \frac{234090}{1,45^3} + \frac{227092}{1,45^4} = \\ &= -0,456 \text{ тис. грн.} \end{aligned}$$

$$IRR = 0,12 + \frac{310,517}{310,517 + 0,456} \cdot (0,45 - 0,12) = 0,45 = 45\%.$$

3. Період окупності  $PP$  (Payback Period) визначається таким чином:

– знаходимо сумарні інвестиційні витрати шляхом приведення їх до моменту закінчення інвестування (у першому році)

$$\sum C_i = 415,072 \text{ тис. грн.}$$

– визначаємо сумарні дисконтовані прибутки  $S_m$  зростаючим підсумком за формулою (доки не виконається умова  $S_m < \sum C_i < S_{m+1}$ ):

$$S_m = \sum_{i=0}^n \frac{P_i}{(1+r)^i}, \quad (5.18)$$

$$S_1 = \frac{248,919}{1,12} = 222,249 \text{ тис. грн.}$$

$$S_2 = 222,249 + \frac{241,345}{1,12^2} = 414,647 \text{ тис. грн.}$$

$$S_3 = 414,647 + \frac{234,090}{1,12^3} = 581,268 \text{ тис. грн.}$$

Отже,  $S_2 < \sum C_i < S_3$ , тому  $m = 2$ .

– період окупності РР розраховується за формулою:

$$PP = m + \frac{\sum C_i - S_m}{P_{m+1}} \cdot (1+r)^{m+1}. \quad (5.19)$$

$$PP = 2 + \frac{415072 - 414647}{234090} \cdot 1,12^3 = 2 \text{ роки.}$$

4. Індекс рентабельності PI (Profitability Index)

$$PI = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{\sum C_i}, \quad (5.20)$$

$$PI = \frac{248919 + 241345 + 234090 + 227,092}{415072} = 2,3.$$

Отже, на основі методики оцінки інвестиційних проектів оцінено еколого-економічну ефективність проекту з підвищення екологічної безпеки за рахунок впровадження технології сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу. Згідно з методикою встановлено значення таких показників: чиста поточна вартість становить  $NPV = 310,517$  тис. грн, внутрішня норма прибутковості  $IRR = 45 \%$ , період окупності  $PP = 2$  роки, індекс рентабельності  $PI = 2,3$ , що свідчить про високу економічну ефективність проекту. Таким чином,  $1 \text{ м}^3$  одержаних за розробленою технологією

гіпсобетонних блоків коштує в середньому 600 грн, що значно нижче порівняно з виробами, виготовленими з природньої сировини та аналогічними екологічними і технічними характеристиками, вартістю близько 800–900 грн/м<sup>3</sup>.

## Висновки до розділу 5

1. Розроблено принципіальну технологічну схему процесу утилізації бурового шламу сумісно з фосфогіпсовим в'язучим, одержаним з фосфогіпсу відвального, що забезпечило удосконалення схем виробництва зі створення маловідходних екологічно-безпечних технологій випуску будівельних матеріалів [28, 29].

2. Надано комплексну оцінку екологічних властивостей одержаного у результаті утилізації відходів будівельного матеріалу, як продукту остаточного використання, що задовольняє вимогам екологічних нормативів безпеки і якості стосовно показників токсичності, канцерогенності і радіоактивності. Виготовлений гіпсобетон не токсичний, придатний для всіх видів будівництва без обмежень згідно встановленого значення питомої активності радіонуклідів  $A_{\text{еф}} = 56$  Бк/кг [160].

3. Розрахований еколого-економічний ефект загальний від впровадження розробленої ресурозберігаючої технології становить 892 тис. грн, що указує на екологічну і економічну ефективність запропонованої технології.

4. Оцінено еколого-економічну ефективність проекту з переробки бурового шламу, визначено її високий рівень за такими показниками: чиста поточна вартість  $NPV = 310,517$  тис. грн, внутрішня норма прибутковості  $IRR = 45 \%$ , період окупності  $PP = 2$  роки, індекс рентабельності  $PI = 2,3$  [166].



## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано актуальну науково-прикладну проблемну задачу щодо реалізації принципів раціонального природокористування та екологічної безпеки на територіях нафтовидобування на основі розроблення ресурсозберігаючої технології сумісної утилізації бурового шламу і фосфогіпсу з одержанням будівельного матеріалу, як продукту остаточного використання. При рішенні цього завдання одержані такі теоретичні й прикладні результати.

1. На основі проведеної еколого-гігієнічної та токсикологічної оцінки бурового шламу встановлено, що цей відхід відноситься до третього класу небезпеки, оскільки його склад може значно варіюватися. За рахунок неполярних вуглеводнів та важких металів у своєму складі буровий шлам чинить негативний токсичний вплив на живі організми. За результатами проведеного фітотоксичного випробування встановлена фітотоксичність для бурового шламу 50 %.

2. Проаналізовано екологічність та ефективність існуючих напрямків перероблення відходів буріння. Визначено, що з метою зниження техногенного навантаження на довкілля при розміщенні та зберіганні бурового шламу найбільш оптимальним та ефективним є застосування хімічного способу переробки, що дозволяє утилізувати відхід. Враховуючи негативний вплив промислових відходів на навколишнє середовище та здоров'я населення, уперше теоретично обґрунтовано екологічно безпечний спосіб сумісної переробки бурового шламу та фосфогіпсу в екологічно чистий будівельний матеріал.

3. Науково обґрунтовано та експериментально доведено використання бурового шламу та фосфогіпсу для одержання гіпсобетону, що одночасно вирішує проблему зниження антропогенного тиску на навколишнє середовище від промислових відходів та обмеженості запасів природної сировинної бази. Досліджені особливості процесу взаємодії бурового шламу і

фосфогіпсу у якості гіпсового в'язучого при реалізації екологічно безпечної технології утилізації відходів, що дозволило уперше експериментально визначити умови для одержання гіпсобетону із задовільними екологічними та технічними характеристиками.

4. Вирішено задачу оптимізації екологічної та технологічної характеристик гіпсобетону (міцності на стиск та дифузії важких металів з гіпсобетону в екстракт відповідно), що дозволило уперше науково обґрунтовано та експериментально встановити оптимальний склад та масове співвідношення між компонентами гіпсобетонної суміші для виготовлення екологічно безпечного будівельного матеріалу: масове співвідношення фосфогіпсового в'язучого до бурового шламу – 2,93–3,5 од., масова частка негашеного вапна від маси фосфогіпсового в'язучого – 0,09–0,1 од., вік гіпсобетону – від 19 діб, час експозиції – 28 діб.

5. Отримали подальший розвиток технологічні рішення стосовно удосконалення схем виробництва зі створення маловідходних екологічно-безпечних технологій випуску будівельних матеріалів. Розроблено технологічну схему процесу сумісної утилізації бурового шламу та фосфогіпсу, що дозволило одержати екологічно безпечний продукт утилізації відходів за рахунок хімічної іммобілізації важких металів бурового шламу, чому сприяє проходження фізико-хімічних процесів та утворення кристалічної структури гіпсобетону. Розрахунок технологічних показників і оптимальних параметрів процесу утилізації реалізовано завдяки запропонованому програмному забезпеченню, розробленому у середовищі розробки Borland C++ мовою програмування С.

6. Удосконалено теоретично-практичні положення щодо оцінки токсикологічної, радіаційної та еколого-гігієнічної безпечності продукції з одержаного гіпсобетону. За даним методичним забезпеченням проведені виміри параметрів одержаного будівельного матеріалу: значення міцності на стиск 4,5–6,5 МПа та середньої густини гіпсобетону 1165–1210 кг/м<sup>3</sup>, що відповідає якості бетону: клас бетону за міцністю на стиск В3,5–В5, марка

бетону за міцністю M50–M75, марка бетону за середньою густиною D1200, що відносить його до конструкційно-теплоізоляційних бетонів.

7. Розраховано еколого-економічний ефект загальний від впровадження розробленої ресурозберігаючої технології, що становить 892 тис. грн. Оцінено еколого-економічну ефективність проекту з переробки бурового шламу. Чиста поточна вартість становить  $NPV = 310,517$  тис. грн, внутрішня норма прибутковості  $IRR = 45\%$ , період окупності  $PP = 2$  роки, а індекс рентабельності  $PI = 2,3$ .

**ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ**

1. Оценка природной среды на территориях нефтедобычи при инженерно-экологических изысканиях / М. В. Пушкарева, В. В. Середин, Л. О. Лейбович, А. А. Чиркова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2014. – №6. – С. 35–41.
2. Шкіца Л. Є. Зберігання відходів нафтової промисловості та шляхи їх утилізації / Л. Є. Шкіца, А. В. Троценко // Прикарпатський вісник. – Івано-Франківськ: вид-во «Плай» ПНУ. ім. В.Стефаника, НТШ «Пульс», 2010. – №4(12). – С. 105–112.
3. Троценко А. В. Дослідження впливу на навколишнє середовище місць зберігання нафтошламів / А. В. Троценко, П. Г. Дригулич, А. В. Пукіш // Науковий вісник ІФНТУНГ. – 2010. – №1. – С. 171–177.
4. Дослідження стану ґрунтового покриву в районі розташування місць зберігання нафтошламів / А. В. Троценко, П. Г. Дригулич, В. Й. Сенічак, А. В. Пукіш // Проблеми нафтогазової промисловості. – 2010. – №8. – С. 224–229.
5. Пукіш А. В. Оцінка токсичності відходів буріння / А. В. Пукіш // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 1. – С. 52–55 .
6. Депутат Б. Ю. Підвищення екологічної безпеки нафтових родовищ на кінцевій стадії розробки : автореф. дис. ... канд. техн. наук, спец.: 21.06.01 – екологічна безпека / Депутат Б. Ю. – Івано-Франківськ, 2007. – 22 с.
7. Дригулич П. Г. Еколого-геологічний моніторинг забруднення довкілля об'єктами нафтогазового комплексу : автореф. дис. ... канд. геол. наук, спец.: 21.06.01 – екологічна безпека / Дригулич П. Г. – Івано-Франківськ, 2008. – 21 с.
8. Фесенко І. М. Оцінка якості відходів буріння та контроль за станом ґрунтів в районах спорудження нафтових та газових свердловин (на прикладі ДДЗ) : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Фесенко І. М. – Харків, 2002. – 167 с.

9. Оценка экотоксического действия зарубежных и отечественных буровых реагентов / В. Б. Барахнина, А. Х. Сафаров, Г.Г. Ягафарова и др. // Башкирский экологический вестник. – 2000. – №2(9). – С. 18–22.

10. Біотехнологічний спосіб утилізації нафтешламів і бурових відходів / Г. Г. Ягафарова, М. Р. Мавлютов, Е. М. Гатауллін, В. Б. Барахніна // Гірський вісник. – 1998. – № 4. – С.43–47.

11. Барахнина В. Б. Комплексный подход в обезвреживании отходов бурения / В. Б. Барахнина // Экологический вестник России. – 2011. – № 8. – С. 24–29.

12. Ягафарова Г. Г. Утилизация экологически опасных буровых отходов / Г. Г. Ягафарова, В. Б. Барахнина // Нефтегазовое дело. – 2006. – Вып 1. Режим доступа: [http://www.ogbus.ru/authors/Yagafarova/Yagafarova\\_2.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Yagafarova/Yagafarova_2.pdf)

13. Король В.В. Утилизация отходов бурения скважин / В.В. Король, Г.Н. Позднышев, В.Н. Маньрин // Экология и промышленность России. – 2005. – № 1. – С. 40–42.

14. Литвинова Т. А. Реагентный способ обезвреживания нафтешламов / Т. А. Литвинова, Т. В. Винникова, Т. П. Косулина // Экология и промышленность России. – 2009. – №10. – С. 40–43.

15. Косулина Т. П. Повышение экологической безопасности продукта утилизации нефтяных шламов / Т. П. Косулина, Е. А. Кононенко // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2012. № 04 (78). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2012/04/pdf/64.pdf>.

16. Решение проблемы утилизации нефтесодержащих отходов с вовлечением их в ресурсооборот / Т. А. Литвинова, О. С. Цокур, Ю. Ю. Зубенко, Т. П. Косулина // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №6. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=7707>.

17. Косулина Т. П. Утилизация нефтяных шламов реагентным методом и использование продуктов утилизации в качестве вторичных материальных ресурсов / Т. П. Косулина, Е. А. Кононенко, О. С. Цокур // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – № 2 – С. 187–192.

18. Marwa S. Al-Ansary. Stabilisation/solidification of synthetic petroleum drill cuttings / Marwa S. Al-Ansary and Abir Al-Tabbaa // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 141. – P. 410–421.

19. John A. Veil. Evaluation of slurry injection technology for management of drilling wastes : Final Report / John A. Veil, Maurice B. Dusseault. – Argonne, Illinois, May 2003. – 116 p.

20. Dariusz Knez. Trends in the Drilling Waste Management / Dariusz Knez, Andrzej Gonet, Jerzy Fijai and Lucyna Czekaj // Acta Montanistica Slovaca. – 2006. – Vol. 11. – P. 80–83.

21. Пат. 97529 Україна, МПК (2015.01) C02F 11/00. Спосіб утилізації бурового шламу з отриманням гіпсобетону / І. Ю. Аблеева, Л. Д. Пляцук, С. Б. Большанина, О. Г. Аблеев; заявник та патентовласник Сумський державний університет. – № и 2014 08486; заявл. 25.07.2014; опубл. 25.03.2015, бюл. № 6. – 4 с.

22. Будьоний О. П. Рекультивация шламових амбарів при бурінні нафтових і газових свердловин / О. П. Будьоний, І. Ю. Матюшенко // Екологічна безпека. – 2011. – № 2. – С. 67–69.

23. Пляцук Л. Д. Утилизация отходов нефтедобычи / Л. Д. Пляцук, И. Ю. Матюшенко // Екологічна безпека. – 2013. – № 1 (15). – С. 33–36.

24. Аблеева И. Ю. Оценка экологической безопасности территорий, подверженных негативному влиянию отходов бурения / И. Ю. Аблеева, Л. Д. Пляцук // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. – 2014. – № 2. – С. 59–64.

25. Аблеева И. Ю. Дослідження складу та структури бурового шламу з метою обґрунтування вибору методу його подальшої утилізації

/ І. Ю. Аблеєва, Л. Д. Пляцук, О. П. Будьоний // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – 2014. – Випуск 2 (85). – С. 172–178.

26. Аблеєва І. Ю. Особливості процесу переробки бурового шламу хімічним методом з використанням фосфогіпсу / І. Ю. Аблеєва, Л. Д. Пляцук, І. Г. Коцюба // Вісник Житомирського державного технологічного університету. Сер. : Технічні науки. – 2013. – № 4 (67). – С. 84–88.

27. Аблеєва І. Ю. Оптимізація процесу сумісного перероблення бурового шламу та фосфогіпсу / І. Ю. Аблеєва // Журнал інженерних наук. – 2016. – Том 3. – №1. – С. G1–G5.

28. Аблеева И. Ю. Проектирование технологической схемы переработки бурового шлама в гипсобетон / И. Ю. Аблеева // Международный научно-исследовательский журнал: Сборник по результатам XXIX заочной научной конференции Research Journal of International Studies. Екатеринбург: МНИЖ. – 2014. – № 7 (26) Часть 1. – С. 26–27.

29. Аблеева И. Ю. Разработка технологии утилизации бурового шлама с получением гипсобетона / И. Ю. Аблеева, Л. Д. Пляцук // Уральский научный вестник. – 2014. – № 44 (123). – С. 59–63.

30. Екологічний паспорт Сумської області станом на 01.01.2016 [Електронний ресурс] / Департамент екології, паливно-енергетичного комплексу та природних ресурсів Сумської обласної державної адміністрації. – Суми, 2016. – 136 с. – Режим доступу:

[http://www.menr.gov.ua/docs/protection1/sumska/Sumska\\_ecopasport\\_2015.pdf](http://www.menr.gov.ua/docs/protection1/sumska/Sumska_ecopasport_2015.pdf)

31. Рязанцев Н. Ф. Испытание скважин в процессе бурения / Н. Ф. Рязанцев, М. Л. Карнаухов, А. Е. Белов. – М.: Недра, 1982. – 310 с.

32. Баранаев Г. Классификатор буровых растворов / Г. Баранаев // Нефтегазовые технологии. – 2009. – № 10. – С. 24–79.

33. Охрана природы. Гидросфера. Правила утилизации отходов бурения и нефтегазодобычи в море : ОСТ 51.01-06-85. – [Введ. 01-01-1986]. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 10 с.

34. Влияние шламовых амбаров на геохимическое состояние болотных экосистем в бассейне реки Васюган / В. А. Базанов, О. Г. Савичев, Д. В. Волостнов и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 72–75.

35. Экологическая идентификация источников загрязнений нефтяными углеводородами / В. В. Семёнов, М. А. Пименова, П. К. Ивахнюк, А. В. Носевич // Разведка и охрана недр. М.: Недра. – 2005. – №5. – С. 57–61.

36. Балаба В. И. Обеспечение экологической безопасности строительства скважин на море / В. И. Балаба // Бурение и нефть. – 2004. – № 1. – С. 18–21.

37. Дзетль Н. Б. Выбор технологии обезвреживания и утилизации отходов бурения и нефтяных шламов / Н.Б. Дзетль // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2006. – №4. – С. 37–41.

38. Аблеева И. Ю. Переработка бурового шлама как один из аспектов повышения экологической безопасности территорий / И. Ю. Аблеева, Л. Д. Пляцук // Среда, окружающая человека: природная, техногенная, социальная. Материалы III Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Брянск, 14–16 мая 2014 г. – Брянск, Изд-во БГИТА, 2014. – С. 65–69.

39. Акимов В. А. Риски при обращении с отходами производства и потребления / В. А. Акимов, Ю. И. Соколов. – М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2014. – 372 с.

40. Матюшенко І. Ю. Утилізація відходів при видобутку нафти як один з аспектів збалансованого розвитку територій / І. Ю. Матюшенко, Л. Д. Пляцук // «Цілі збалансованого розвитку для України»: матеріали міжнародної конференції (Київ, 18-19 червня 2013 р.). – К.: Центр екологічної освіти та інформації, 2013. – С. 226–230.

41. Балаба В.И. Экологическая безопасность технологического процесса промывки скважин / В.И. Балаба // Бурение и нефть. – 2004. – №3. – С. 36–38.

42. Курганський В. М. До питання забруднення оточуючого середовища в процесі буріння нафтових та газових свердловин / В. М. Курганський,



І. В. Тішаєв // Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка. Геологія. – 2006. – Вип. 38–39. – С. 7–9.

43. Охрана природы. Гидросфера. Очистка сточных вод в морской нефтегазодобыче. Основные требования к качеству очистки : ОСТ 51.01-03-84. – [Введ. 01-07-1985]. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 9 с.

44. Малишева Л.Л. Ландшафтно-геохімічна оцінка екологічного стану території / Л.Л. Малишева. – К.: РВЦ „Київ. ун-т”, 1998. – 264 с.

45. Гвоздецкая М. В. Комплексный аналитический метод мониторинга состояния отходов бурения : автореф. дисс. ... канд. техн. наук, спец.: 25.00.36 – геоэкология / Гвоздецкая М. В. – Санкт-Петербург, 2010. – 23 с.

46. Клімова Н. Деякі питання методики оцінки стану забруднення ґрунтів унаслідок нафтогазовидобутку / Н. Клімова // Вісник Львів. ун-ту. Серія географічна. – 2006. – Вип. 33. – С. 144–151.

47. Mishra S. A Review on Epigenetic Effect of Heavy Metal Carcinogens on Human Health / S. Mishra, S.P. Dwivedi, R.B. Singh // The Open Nutraceuticals Journal. – 2010. – Vol. 3. – P. 188–193.

48. Zhitkovich A. Glutathione and free aminoacids form stable complexes with DNA following exposure of intact mammalian cells to chromate / A. Zhitkovich, V. Voitkun, M. Costa // Carcinogenesis. – 1995. – Vol. 16. – P. 907–913.

49. Wei Y.D. Chromium inhibits transcription from polycyclic aromatic hydrocarboninducible promoters by blocking the release of histone deacetylase and preventing the binding of p300 to chromatin / Y.D. Wei, K. Tepperman, M.Y. Huang [et al.] // The Journal of Biological Chemistry. – 2004. – Vol. 279. – P. 4110–4119.

50. Wu J.P. Involvement of oxidative stress and activation of aryl hydrocarbon receptor in elevation of CYP1A1 expression and activity in lung cells and tissues by arsenic: An *in vitro* and *in vivo* study / J.P. Wu, L.P. Chang, H.T. Yao [et al.]. – The Journal of Toxicological Sciences. – 2008. – Vol. 107. – P. 385–393.

51. Nebert D.W. Role of the aromatic hydrocarbon receptor and [Ah] gene battery in the oxidative stress response, cell cycle control and apoptosis

/ D.W. Nebert, A.L. Roe, M.Z. Dieter [et al.] // *Biochemical Pharmacology*. – 2000. – Vol. 59. – P. 65–85.

52. Ke Q. Nickel compounds induce histone ubiquitination by inhibiting histone deubiquitinating enzyme activity / Q. Ke, T.P. Ellen, M. Costa // *Toxicology and Applied Pharmacology*. – 2008. – Vol. 228. – P. 190–199.

53. Lee Y.W. Effects of nickel on DNA methyltransferase activity and genomic DNA methylation levels / Y.W. Lee, L. Broday, M. Costa // *Mutation Research – Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. – 1998. – Vol. 415. – P. 213–218.

54. Сафронова Л. А. Методы биотестирования для определения класса опасности отходов / Л. А. Сафронова, Е. В. Юферова // *Бюллетень медицинских Интернет-конференций*. – 2012. – Том 2, № 4. – С. 217–218.

55. Беляков А. Ю. Оценка токсичности буровых шламов и эколого-функциональные особенности выделенных из них микроорганизмов : дисс. ... канд. биол. наук: 03.02.08, 03.02.03 / Беляков А. Ю. – Саратов, 2014. – 173 с.

56. Хаустов А. П. Охрана окружающей среды при добыче нефти / А. П. Хаустов, М. М. Редина. – М.: «Дело», 2006. – 84 с.

57. Оценка влияния состава буровых шламов на класс опасности для окружающей природной среды / М. В. Зильберман, Е. А. Пичугин, Н. Б. Ходяшев и др. // *Научно-технический вестник Поволжья*. – 2012. – № 2. – С. 194–202.

58. Макаренкова И. Ю. Экологическая оценка воздействия нефтегазодобывающей деятельности на водные объекты Среднего Приобья : автореф. дисс. ... канд. геогр. наук, спец.: 25.00.36 – геоэкология / Макаренкова И.Ю. – Ростов-на-Дону, 2007. – 26 с.

59. Подосельников И. Ю. Использование природных водорослевых сообществ водоемов и почв Сургутского района в качестве тест-систем для определения токсичности буровых шламов и химических реагентов : автореф. дисс. ... канд. биол. наук, спец.: 03.00.16 – экология / Подосельников И. Ю. – Сургут, 2006. – 24 с.

60. Гаранина С. Н. Действие отходов бурения на фитопланктон / С. Н. Гаранина // Тезисы докладов Первого конгресса ихтиологов России. – М.: ВНИРО, 1997. – С. 412.

61. Рыбина Г. Е. Токсичность буровых шламов разного состава нефтепромыслов Западной Сибири для пресноводных гидробионтов : автореф. дисс... канд. биол. наук, спец.: 03.00.18 – гидробиология / Рыбина Г. Е. – Борок, 2004. – 24 с.

62. Крючков В. Н. Оценка влияния отходов бурения на гидробионтов / В. Н. Крючков, А. А. Курапов // Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство. – 2012. – №1. – С. 60–65.

63. Leme D. M. Allium cepa test in environmental monitoring: a review on its application / D. M. Leme, M. A. Marin-Morales // Mutation Research – Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis. – 2009. – Vol. 682(1). – P. 71–81.

64. Пукіш А. В. Підвищення екологічної безпеки при спорудженні нафтогазових свердловин : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 – екологічна безпека / Пукіш А. В. – Івано-Франківськ, 2008. – 22 с.

65. Закон України «Про відходи»: (офіц. текст: за станом на 05 березня 1998 р.) / Верховна Рада України. – К. : Парламентське вид-во, 1998. – 45 с.

66. Перевалов С. Н. Актуальные технологии и способы обезвреживания отходов бурения / С. Н. Перевалов, А. А. Ивлева // Международный научно-исследовательский журнал: Сборник по результатам XXI заочной научной конференции Research Journal of International Studies. Екатеринбург: МНИЖ. – 2013. – № 11(18) Часть 1. – С. 63–66.

67. Пичугин Е. А. Оценка объемов отходов бурения в Западной Сибири и подходы к их утилизации / Е. А. Пичугин // Молодой ученый. – 2012. – №8. – С. 58–61.

68. Ишбаев Т. Г. Рассмотрение различных путей утилизации отходов бурения нефтяных скважин / Т. Г. Ишбаев // Экологические проблемы нефтедобычи – 2012 :Сборник докладов научно-технической конференции. – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2012.– С. 11–13.

69. Пат. 2242493 Российская Федерация, МПК 7 C09K 7/02, C04B 33/00. Способ утилизации отходов бурения / А. В. Денисов, Л. В. Прасс; владелец патента Открытое акционерное общество "Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа Восточной нефтяной компании" ОАО ТомскНИПИнефть ВНК. – № 2003118012/03; заявл. 16.06.2003; опубл. 20.12.2004.

70. Гречко О.В. Сучасні методи термічної переробки твердих побутових відходів / О.В. Гречко // Промислова енергетика. –2006. –№ 9. – С. 25–29.

71. Жуковская М. В. Утилизация отходов бурения / М. В. Жуковская, А. В. Львов, Т. В. Маджар // Весник СевНТУ: сб. науч. трудов. Серия: Механика, энергетика, экология. – Севастополь, 2010. – Вып. 106. – С. 193–196.

72. Пауков А. Н. Разработка технологии переработки нефтяных шламов, промышленных и бытовых отходов : дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Пауков А. Н. – Уфа, 2010. – 189 с.

73. Жуковская М. В. Обоснование выбора метода термообработки бурового шлама / М. В. Жуковская, В. В. Севриков, А. В. Львов // Весник СевНТУ: сб. науч. трудов. Серия: Механика, энергетика, экология. – Севастополь, 2011. – Вып. 119. – С. 143–148.

74. Пат. 2389564 Российская Федерация, МПК (2006.01) B09B3/00, (2006.01) C04B33/132, (2006.01) C04B33/32. Способ обезвреживания бурового шлама с получением из него строительного материала / В. М. Горин, М. К. Кабанова, И. К. Казмалы, А. А. Карташов, С. А. Токарева, В. Л. Уксузов; владелец патента Закрытое акционерное общество "НИИ Керамзит". – №2009122101/03; заявл. 10.06.2009; опубл. 20.05.2010.

75. Деструкция нефтяных углеводородов биопрепаратами в зависимости от типа почв и различного уровня загрязнения нефтью / И. Е. Парамонова, Н. Л. Кравченко, А. Б. Суюнова и др. // Биотехнология. Теория и практика. – 2010. – №4. – С. 54–63.

76. Головцов М. В. Переработка нефтешламов с последующей доочисткой до экологически безопасного уровня: дисс. ... канд. техн. наук : 03.00.16 / Головцов М. В. – Уфа, 2008. – 119 с.

77. Хохлов А. В. Розробка технології ліквідації нафтового забруднення довкілля застосуванням біоактивного вуглецевого сорбенту комплексної дії : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Хохлов А. В. – Київ, 2006. – 139 с.

78. Ермаков В. В. Классификация нефтешламонакопителей и прогнозирование процесса биодеструкции отходов при их ликвидации : автореф. дисс. ... канд. техн. наук, спец.: 03.00.16 – екологія / Ермаков В. В. – Пермь, 2010. – 132 с.

79. Пономарев В. Н. Научные основы интенсификации процессов деэмульсации нефти в динамических условиях ее обработки / В. Н. Пономарев // Тезисы докладов XII международной конференции «Ресурсоэнергосбережение в рыночных условиях». – Киев. – Нафтохим. – 2005. – С. 62–63.

80. Проблема создания промышленных агрегатов для утилизации твердых углеродистых отходов / А. С. Парфенюк, С. П. Веретельник, И. В. Кутняшенко и др. // Кокс и химия. – 1999. – №3. – С. 40–44.

81. Орфанова М. М. Удосконалення засобів і методів зменшення відходів нафтогазового виробництва: дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Орфанова М. М. – Івано-Франківськ, 2008. – 215 с.

82. Реагентное обезвреживание отходов нефтегазовой промышленности / Ю. М. Гержберг, Н. Д. Цхадая, А. Н. Попов, З. Н. Овчар // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2003. – №3 (50). – С. 30–31.

83. Воробьева С. Ю. Переработка нефтешламов, буровых шламов, нефтезагрязненных земель методом реагентного капсулирования / С. Ю. Воробьева, М. С. Шпинькова, И. А. Мерициди // Территория Нефтегаз. Экология. – 2011. – № 2. – С. 68–71.

84. Ягудин Н. Г. Современные направления переработки шламов предприятий нефтехимии и нефтепереработки / Н. Г. Ягудин. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 175 с.

85. Реагентное капсулирование нефтезагрязненных отходов с полезным использованием конечных продуктов технологии / Н. Д. Цхадая, Ю. М. Гержберг, А. Н. Попов, С. Н. Беляев // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2010. – Вип. 1. – С. 72–75.

86. Логунова Ю. В. Совершенствование технологии и оборудования для обезвреживания нефтезагрязненных материалов методом реагентного капсулирования : дисс. ... канд. техн. наук : 03.00.16 / Логунова Ю. В. – Омск, 2009. – 147 с.

87. Кононенко Е. А. Утилизация промышленных отходов нефтегазовой отрасли и применение обезвреженных отходов в качестве вторичных материальных ресурсов : дисс. ... канд. техн. наук : 03.02.08 / Кононенко Е. А. – Краснодар, 2012. – 157 с.

88. Литвинова Т. А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородсодержащих отходов нефтегазового комплекса : дисс. ... канд. техн. наук : 03.02.08 / Литвинова Т. А. – Краснодар, 2012. – 192 с.

89. Пат. 2354670 Российская Федерация, МПК (2006.01) C08J11/00. Способ утилизации нефтесодержащих шламов / Т. П. Косулина, Е. А. Кононенко, Д. М. Гамарский, А. Н. Чернушина; владелец патента Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кубанский государственный технологический университет" (ГОУВПО "КубГТУ"). – №2008102433/04; заявл. 22.01.2008; опубл. 2009, Бюл. №13.

90. Пат. 2359982 Российская Федерация, МПК (2006.01) C08J11/00. Способ утилизации нефтесодержащих шламов / Т. П. Косулина, Е. А. Кононенко; владелец патента Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кубанский государственный технологический университет" (ГОУВПО "КубГТУ"). – №2008102432/04; заявл. 22.01.2008; опубл. 2009, Бюл. №18.

91. Пат. 2395466 Российская Федерация, МПК (2006.01) C02F11/14, (2006.01) B09B3/00. Способ обезвреживания нефтесодержащих шламов / Т. П. Косулина, Т. А. Солнцева; владелец патента Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кубанский государственный технологический университет" (ГОУВПО "КубГТУ"). – №2008147569/15; заявл. 02.12.2008; опубл. 27.07.2010, Бюл. № 21.

92. Пат. 2397963 Российская Федерация, МПК (2006.01) C04B14/12 (2006.01) C04B20/06. Способ получения керамзита / Т. А. Солнцева (Т. А. Литвинова), Т. П. Косулина; владелец патента Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кубанский государственный технологический университет" (ГОУВПО "КубГТУ"). – № 2008147568, заявл. 02.12.2008; опубл. 27.08.2010, Бюл. № 24.

93. Малиновская Л. В. Экологически безопасный и экономически эффективный способ обезвреживания высокоминерализованных отходов бурения / Л. В. Малиновская, С. Н. Перевалов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2014. – №2. – С. 34–37.

94. Пат. 2387689. Состав для инертизации отходов бурения / Д. В. Пономаренко, С. Н. Перевалов, В. Г. Ященко // Патентообладатель: ООО ПКБ "Геотехнология". – № 2009100225: заявл. 11.01.2009; опубл. 27.04.2010.

95. Пономаренко Д. В. Отходы или сырье: новое видение старой проблемы / Д. В. Пономаренко, С. Н. Перевалов // Нефтегаз. – 2012. – № 9. – С. 35–39.

96. Пат. 2471737 Российская Федерация, МПК (2006.01) C04B28/00. Композиционный строительный материал / Н.Г. Митрофанов, И.Н. Зенкин; владелец патента Салым Петролеум Девелопмент Н.В. (NL). – № 2011125626/03; заявл. 23.06.2011.

97. Пат. 2198142 Российская Федерация, МПК C02F11/00, C02F11/12, C02F11/14. Способ обезвреживания бурового шлама, содержащегося в отработанном буровом растворе / В.М. Кнатько, М.В. Кнатько,

Е.В. Щербакова, А.В. Гончаров; владелец патента В.М. Кнатько, М.В. Кнатько, А.В. Гончаров. – № 2001136050/12, заявл. 28.12.2001; опубл. 10.02.2003.

98. Пат. 2199569 Российская Федерация, МПК С09К7/00, В09С1/08. Смесь для обезвреживания и литификации буровых шламов и нефтезагрязненных грунтов / В. М. Кнатько, М. В. Кнатько, Е. В. Щербакова, А. В. Гончаров; владелец патента В. М. Кнатько, М. В. Кнатько, А. В. Гончаров. – № 2001132552/03, заявл. 23.11.2001; опубл. 27.02.2003.

99. Домокеев А. Г. Строительные материалы / А. Г. Домокеев. – М.: Высшая школа, 1989. – 495 с., ил.

100. Нечаева Е. Ю. Модификация свойств строительного гипса / Е. Ю. Нечаева, Р. А. Тугушев, В. М. Уруев // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2009. – № 1–2. – С. 107–113.

101. Анализ основных направлений утилизации фосфогипса – отхода производства фосфорной кислоты / И. А. Трунова, Р. В. Сидоренко, С. В. Вакал, Э. А. Карпович // Екологічна безпека. – 2010. – № 2. – С. 31–35.

102. Касимов А. М. Утилизация фосфогипса с получением материала для производства гипсовых вяжущих / А. М. Касимов, О. Е. Леонова, Ю. А. Кононов // Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы IV Международной конференции (31 января – 1 февраля 2007 г., г. Харьков, Украина). – Х., 2007. – С. 120–122.

103. Directive 050. Drilling Waste Management // The Alberta Energy Regulator / May 21, 2015.

104. Якість ґрунту. Попереднє обробляння зразків для фізико-хімічного аналізу : ДСТУ ISO 11464:2007. – [Чинний від 2009-10-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2012. – IV, 8 с. – (Національний стандарт України).



105. Якість ґрунту. Визначення рН : ДСТУ ISO 10390: 2007. – [Чинний від 2009-10-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2012. – IV, 4 с. – (Національний стандарт України).

106. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения : СанПиН 4630-88 : утв. М-вом здравоохранения СССР 04.07.88 : введ. в действие с 01.11.89. – М., 1989. – 65 с.

107. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) : СанПиН 2264-89 : утв. Главным государственным санитарным врачом СССР 01.02.85 : введ. в действие с 30.10.87. – М., 1987. – 4 с.

108. Якість ґрунту. Визначання ємності катіонного обміну та насиченості основами з використанням розчину хлориду барію : ДСТУ ISO 11260-2001. – [Чинний від 2003-01-01]. – К.: Держстандарт України, 2002. – IV, 7 с. – (Національний стандарт України).

109. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа : ГОСТ 4011 – 72. – [действующий от 01.01.74]. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2010. – 6 с. – (Межгосударственный стандарт).

110. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук цинку в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії : ДСТУ 4770.2:2007. – [Чинний від 2009-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. – IV, 9 с. – (Національний стандарт України).

111. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук заліза в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії : ДСТУ 4770.4:2007. – [Чинний від 2009-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. – IV, 9 с. – (Національний стандарт).

112. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук міді в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії : ДСТУ 4770.6:2007. – [Чинний від 2009-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – IV, 9 с. – (Національний стандарт України).

113. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук нікелю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії : ДСТУ 4770.7:2007. – [Чинний від 2009–01–01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. – IV, 9 с. – (Національний стандарт України).

114. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук хрому в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії : ДСТУ 4770.8:2007. – [Чинний від 2009–01–01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. – IV, 9 с. – (Національний стандарт України).

115. Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки нафтопродуктів гравіметричним методом: МВВ №081/12-0116-03: затв Міністерство охорони навколишнього середовища України. – К., 2003. – 7 с.

116. Дозиметр-радіометр МКС-05 “ТЕРРА-П”. Керівництво щодо експлуатування ВІСТ.412129.012 КЕ [Електронний ресурс]. – Л.: ПП «НПЧП» Спаринг-Віст Центр», 2008. – 55 с. – Режим доступу: <http://ecotest.ua/wp-content/uploads/2014/09/Terra-P-Kerivnitstvo-shhodo-eksploatuvannya1.pdf>.

117. Якість ґрунту. Визначання дії забруднювачів на флору ґрунту. Частина 2. Вплив хімічних речовин на проростання та ріст вищих рослин : ДСТУ ISO 11269-2:2002. – [Чинний від 2004-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – IV, 9 с. – (Національний стандарт України).

118. Ґрунти. Методи лабораторного визначення фізичних властивостей : ДСТУ Б В.2.1-17:2009. – [Чинний від 2010-10-01]. – К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – IV, 34 с. – (Національний стандарт України).

119. Якість ґрунту. Визначання сухої речовини та вологості за масою. Гравіметричний метод : ДСТУ ISO 11465–2001. – [Чинний від 2003-01-01]. – К.: Держстандарт України, 2002. – IV, 5 с. – (Національний стандарт України).

120. Ґрунти. Методи лабораторного визначення фізичних властивостей : ДСТУ Б В.2.1-17:2009. – [Чинний від 2010-10-01]. – К.: Мінреґіонбуд України, 2010. – IV, 34 с. – (Національний стандарт України).

121. Мала гірнича енциклопедія : в 3 т. Т. 1 / за ред. В. С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2004. – 640 с.

122. Якість ґрунту. Визначання щільності складення на суху масу : ДСТУ ISO 11272-2001. – [Чинний від 2003-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2003. – IV, 10 с. – (Національний стандарт України).

123. Гірничий енциклопедичний словник : в 3 т. Т. 1 / за ред. В. С. Білецького. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2001. – 512 с.

124. Якість ґрунту. Визначання гранулометричного складу методом піпетки в модифікації Н. А. Качинського : ДСТУ 4730: 2007. – [Чинний від 2008-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – IV, 14с. – (Національний стандарт України).

125. Ярошевский А. А. Химический состав земной коры / А. А. Ярошевский // Природа. – 1997. – № 6. – С. 58–66.

126. Аблеева И. Ю. О возможности применения химического метода переработки отходов нефтедобычи / И. Ю. Аблеева, Л. Д. Пляцук // КАЗАНТИП-ЭКО-2014. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения : сборник трудов XXII Международной научно-практической конференции, Харьков, июнь 2014 г. В 2 т. Т. 2 / ГП «УкрНТИЦ «Енергосталь». – Х. : НТМТ, 2014. – С. 282–286.

127. Ярошевский А. А. Минералогия земной коры / А. А. Ярошевский // Природа. – 2005. – № 1. – С. 35–44.

128. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.І. – С.-Пб. : АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.

129. Пат. 36150 Україна, МПК (2006) C01B 25/00. Спосіб одержання гіпсового в'язучого з фосфогіпсу / Е. О. Карпович, С. В. Вакал,

О. Е. Золотарьов, С. В. Шарапов, С. О. Соколович; заявник та патентовласник Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів; Товариство з обмеженою відповідальністю "УКРРОСГПС". – № u200807228; заявл. 26.05.2008; опубл. 10.10.2008, бюл. № 19. – 3 с.

130. Фосфогіпс кондиційний для виробництва гіпсового в'язучого та штучного гіпсового каменя. Технічні умови : ДСТУ Б В.2.7-2-93. – [Чинний від 1994-01-01]. – К.: Міністерство України у справах будівництва і архітектури, 2004. – 7 с. – (Національний стандарт України).

131. Иващенко Т. Г. Повышение экологической безопасности технологии утилизации фосфогипса при переработке его в строительные материалы / Т. Г. Иващенко, В. И. Винниченко // Екологічна і техногенна безпека. Охорона водного та повітряного басейнів. Утилізація відходів : матеріали Міжнародної науково-технічної конференції (08–12 червня 2009 р., м. Алушта). – Х., 2009. – С. 341–350.

132. Касимов А. М. Переработка фосфогипса для предприятий стройиндустрии / А. М. Касимов, О. Е. Леонова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2004. – №6. – С. 207–209.

133. Белов В. В. Современные эффективные гипсовые вяжущие, материалы и изделия. Научно-справочное издание / В. В. Белов, А. Ф. Бурьянов, В. Б. Петропавловская; под общ. ред. А. Ф. Бурьянова. – Тверь: ТГТУ, 2007. – 132 с.

134. Будівельні матеріали. В'язучі гіпсові. Технічні умови : ДСТУ Б В.2.7-82-99. – [Чинний від 1999-06-01]. – К.: Держбуд України, 1999. – 28 с. – (Національний стандарт України).

135. Будівельні матеріали. Вапно будівельне. Технічні умови : ДСТУ Б. В.2.7-90-99. – [Чинний від 2000-01-01]. – К.: Держбуд України, 1999. – 19 с. – (Національний стандарт України).

136. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності :

ДСТУ Б В.2.7-170:2008. – [Чинний від 2009-07-01]. – К.: Мінрегіонбуд України, 2009. – 37 с. – (Національний стандарт України).

137. Дрейпер Н. Прикладной регрессионный анализ / Норман Дрейпер, Гарри Смит. – М.: Диалектика-Вильямс, 2016. – 912 с.

138. Адлер Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных решений / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Издательство “Наука”, 1976. – 278 с.

139. Лукутцова Н. П. Получение экологически безопасных строительных материалов из природного и техногенного сырья : автореф. дисс. ... докт. техн. наук : 05.23.05 / Лукутцова Н. П. – Белгород, 2005. – 42 с.

140. Коровяков В. Ф. Сборник научных трудов (к 50-летию института) / В. Ф. Коровяков. – М.: ГУП «НИИМОССТРОЙ», 2006. – 149 с.

141. Коровяков В. Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве / В. Ф. Коровяков // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2003. – т. XLVII. – №4. – С. 18–25.

142. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I. – С.-Пб. : АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.

143. Бокштейн Б. С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б. С. Бокштейн, А. Б. Ярославцев. – М.: МИСИС, 2005. – 362 с.

144. Mehrer H. Diffusion in Solids / H. Mehrer. – L.: Springer, 2007. – 645 p.

145. Свешников В. К. Исследование влияния натрия на работу выхода оксидного катода / В. К. Свешников // Известия высших учебных заведений. – 2012. – Т. 55. – №1. – С. 58–61.

146. Лебедев К. А. Компьютерное моделирование диффузионно контролируемой твердофазной химической реакции / К. А. Лебедев, В. В. Приседский // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – Донецьк, 2005. – Вип. 95. – С. 60–64.

147. Самарский А. А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры / А. А. Самарский, А. П. Михайлов. – 2-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 320 с.

148. Гультяев А. Визуальное моделирование в среде MATLAB / А. Гультяев.– Санкт-Петербург: Питер, 2000. – 430 с.

149. Лазарев Ю. Ф. MatLAB 5.x / Ю. Ф. Лазарев. – Киев: BHV, 2000. – 382 с.

150. Гинкул С. И. Вопросы тепло- и массопереноса в материалах, нагрева и охлаждения металла / С. И. Гинкул, В. И. Шелудченко, В. В. Кравцов.– Донецк: РИА ДонНТУ, 2000. – 162 с.

151. Каур І. Дифузія на межі зерен і фаз / І. Каур, В. Густ; пер. з англ. Б. Б. Страумала; під ред. Л. С. Швіндлермана. – М.: Машинобудування, 1991. – 448 с.

152. Керниган Б. Язык программирования Си / Брайан Керниган, Деннис Ритчи. – М.: Вильямс, 2015. – 304 с.

153. Минаков И. А. Сравнительный анализ некоторых методов случайного поиска и оптимизации / И. А. Минаков // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 1999. – №2. – Том 1. – С. 286–293.

154. Аблєєва І. Ю. Сумісна утилізація бурового шламу та фосфогіпсу: оптимізація процесу / І. Ю. Аблєєва, Л. Д. Пляцук // «Системи розробки та постановки продукції на виробництво»: матеріали І Міжнародної науково-практичної конференції (м. Суми, 17-20 травня 2016 року) / редкол.: О. Г. Гусак, К. О. Дядюра. – Суми : Сумський державний університет, 2016. – С. 109–110.

155. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение) : справочник / под общей ред. А. В. Ферронской. – М.: Издательство АСВ, 2004. – 488 с.

156. Будівельні матеріали. Бетони легкі. Загальні технічні умови : ДСТУ Б В.2.7-18-95. – [Чинний від 1995-07-01]. – К.:

Держкоммістобудування України, 1995. – 14 с. – (Національний стандарт України).

157. Аблєєва І. Ю. Зниження техногенного навантаження на довкілля при впровадженні технології утилізації бурового шламу / І. Ю. Аблєєва, Л. Д. Пляцук // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування : збірник матеріалів 3-го Міжнародного конгресу, Львів, 17–19 вересня 2014 р. – Л. : Національний університет “Львівська політехніка”, 2014. – С. 97.

158. Лукутцова Н. П. Тяжелые металлы в строительных материалах, содержащих техногенное сырье / Н. П. Лукутцова // Строительные материалы. – 2004. – № 10. – С. 44–46.

159. Лукутцова Н. П. Экологические свойства строительных материалов / Н. П. Лукутцова, В. Г. Микульский // Строительные материалы оборудование, технологии XXI века. – 2001. – № 9 (32). – С. 12–14.

160. Аблєєва І. Ю. Екологічні властивості гіпсобетону, виготовленого з вторинної сировини / І. Ю. Аблєєва, Л. Д. Пляцук // Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіонів. Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції. – Х.: НВЦ НЦЦ «Інститут метрології», 2015. – С. 66–69.

161. Податковий Кодекс України : [Чинний від від 02.12.2010 р. № 2755-VI]. – К.: Вісник Державної Фіскальної служби України, 2016. – 336 с.

162. Балацкий О. Ф. Антология экономики чистой среды / О. Ф. Балацкий. – Сумы : ИТД «Университетская книга», 2007. – 272 с.

163. Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі в результаті наднормативних викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря : затв. Міністерством охорони навколишнього природного середовища України 10.12.2008 : введ. в дію з 21.01.2009. – К., 2009. – 1 с.

164. Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне

використання водних ресурсів : затв. Міністерством охорони навколишнього природного середовища України 20.07.2009 : введ. в дію з 14.08.2009. – К., 2009. –31 с.

165. Методика визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства : затв. Міністерством охорони навколишнього природного середовища України 27.10.1997 : введ. в дію з 05.05.1998. – К., 1998. –30 с.

166. Аблєєва І. Ю. Економічне обґрунтування технології сумісної утилізації бурового шламу та фосфогіпсу / І. Ю. Аблєєва // Современные тенденции в науке и образовании: Сборник научных статей. – Warszawa: Sp. z o.o. «Diamond trading tour», 2016. – С. 71–73.

167. Рюмина Е. В. Оценка экономического ущерба от экологических нарушений при разработке планов и программ / Е. В. Рюмина // Проведение оценки воздействия на окружающую среду в государствах-участниках СНГ и странах Восточной Европы. – М. : Государственный центр экологических программ, 2004. – С. 33–40.

168. Степанюк Г. С. Оцінка ефективності проектів еколого-економічного реінжинірингу для техногенно небезпечних нафтогазових підприємств / Г. С. Степанюк, О. Ю. Кушлик // Міжнародний науково-виробничий журнал «Сталий розвиток економіки». – 2013. – №3 (20). – С. 85–91.



## ДОДАТКИ

## Додаток А

## Географічний розподіл запасів нафти та газу України



Рисунок А.1 – Карта України з позначеними нафтогазоносними провінціями

## Додаток Б

Передумови та способи ліквідації забруднення при бурінні нафтових свердловин

Таблиця Б.1 – Характеристика реагентів, що використовуються при бурінні свердловин

№ з/п	Назва реагенту (формула)	ГДК у повітрі робочої зони, мг/м <sup>3</sup>	Клас небезпеки	Група реагентів
1	Бентонітовий глинопорошок	6,0	IV	Відновники фільтрації
2	Сода кальцинована технічна Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,0	III	Флокулянти
3	КССБ-МТ (конденсована сульфітно-спиртова барда)	Лігносульфонат натрію (по лігніну) – 6,0; формальдегід – 0,5; карбамід – 10,0; кислота сірчана – 1,0; натр їдкий – 0,5.	IV	Понижувачі фільтрації
4	КМЦ (карбоксиметилцелюлоза)	10,0	III	Загущувачі, відновники фільтрації
5	Гідроксид натрію (каустична сода) NaOH	0,5	II	ПАР
6	ВЛР (вуглецево-лужний реагент)	Вуглеподібний пил – 10,0; луги їдкі у перерахунку на NaOH – 0,5; акриламід – 0,2.	IV	Емульгатори
7	Хлористий калій KCl	5,0	III	Інгібітори набухання
8	Праєстол 2530	Полімери і сополімери на основі акрилових і метакрилових мономерів – 10,0; акриламід – 0,2.	IV	Флокулянти, ПАР
9	PB-СМ	Калій марганцевокислий – 0,3; кислота сірчана – 1,0; натр їдкий – 0,5.	IV	Розріджувачі
10	Лабрикол	Кислота сірчана – 1,0; карбамід – 10,0; формальдегід – 0,5; аміак – 20,0; метилметакрилат – 10,0; бутилакрилат – 10,0.	IV	Змашувальні речовини
11	Пентакс	Етилен-діамін – 2,0; вуглеводні насичені – 300.	IV	Протипінні присадки
12	Лігноксін	Пил вуглецю та вуглеподібний пил – 10,0; луги їдкі у перерахунку на КОН – 0,5.	IV	Інгібітори набухання
13	Сульфонол	-	III	Змашувальні речовини
14	Полігум-К	Вуглеподібний пил – 10,0; луги їдкі у перерахунку на NaOH – 0,5; акриламід – 0,2.	IV	Інгібітори набухання
15	Гідроксид кальцію Ca(OH) <sub>2</sub>	0,5	II	Флокулянти
16	Гідроксид калію КОН	0,5	II	Інгібітори набухання
17	Хлористий натрій NaCl	5,0	III	Флокулянти
18	Кислота лимонна C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O	1,0	III	Емульгатори

Таблиця Б.2 – Порівняльна характеристика основних методів перероблення бурових відходів

Основна класифікаційна ознака	Різновид методу	Основні переваги	Обмеження у використанні
1	2	3	4
1. Термічний метод	1.1 Спалювання у відкритих топках	Не потребує великих витрат	Неповне згоряння нафтопродуктів, висока небезпека забруднення повітряного басейну продуктами згоряння
	1.2 Спалювання в печах різного типу і конструкції	Застосовується для багатьох видів відходів. Обсяг утвореної золи в 10 разів менше вихідного продукту. Висока ефективність знешкодження	Великі витрати з очищення і нейтралізації димових газів
	1.3 Сушіння в сушарках різних конструкцій	Зменшення обсягу в 2-3 рази. Збереження цінних компонентів. Можливість комбінування з іншими природоохоронними процесами	Великі витрати тепла
	1.4 Піроліз	Високий ступінь розкладання. Можливість використання продуктів розкладання	Високі матеріальні та енергетичні витрати
	1.5 Спосіб AOSTRA TASIUK, що полягає в поєднанні процесів термічної сепарації, піролізу та спалювання	Отримані продукти можуть бути використані повторно. Тверді залишки перероблення шламу є екологічно безпечними. Більш економічний у порівнянні зі спалюванням	
2. Біологічний метод	2.1 Біорозкладання шляхом внесення (змішування) нафтовмісних відходів в орний шар землі	Порівняно невеликі витрати і можливість використання наявної сільськогосподарської техніки	Вимагає значних земельних ділянок. Тривалість процесу, обмеженість застосування теплою порою року, небезпека забруднення ґрунту шкідливими сполуками
	2.2 Біорозкладання із застосуванням спеціальних штамів бактерій, біогенних добавок і подачі повітря	Можливість інтенсифікації процесу. Вимагає незначних капітальних витрат	Потрібна значна підготовка земельних ділянок та спеціальне обладнання

## Кінець таблиці Б.2

1	2	3	4
3. Фізичний метод	3.1 Гравітаційне відстоювання	Не вимагає великих капітальних і експлуатаційних витрат	Низька ефективність розділення. Проблему до кінця не вирішує через великі обсяги утворених залишків
	3.2 Розділення у відцентровому полі	Можливість інтенсифікації процесу	Потрібне спеціальне устаткування (гідроциклони, сепаратори, центрифуги) Проблему до кінця не вирішує через неповноту відділення нафтопродуктів від утворених опадів і стічних вод
	3.3 Розділення фільтруванням	Порівняно низькі витрати. Високий ступінь надійності методу. Більш висока якість цільових продуктів. Менш вимогливий до якості сировини	Необхідність зміни і регенерації фільтруючих матеріалів, введення спеціальних структуроутворюючих наповнювачів. Проблему до кінця не вирішує через утворення неутілізованих залишків
	3.4 Екстракція	Потрібне спеціальне обладнання, розчинники	Необхідність регенерації екстрагента, не повне вилучення нафтопродуктів з відходів
4. Фізико-хімічний метод	4.1. Застосування спеціально підібраних поверхнево-активних речовин (деемультаторів, змочувачів і т.д.).	Можливість інтенсифікації процесів	Висока вартість реагентів. Вимагає застосування спеціального дозуючого обладнання, перемішування. Утворюються не утилізовані тверді відходи
5. Хімічний	5.1 Затвердіння шляхом диспергування з гідрофобними реагентами на основі негашеного вапна або інших матеріалів	Висока ефективність процесу перероблення нафтових відходів в порошкоподібний гідрофобний матеріал, який може бути використаний в дорожньому будівництві. Один з перспективних методів обробки та утилізації нафтових відходів	Вимагає застосування спеціального устаткування, значної кількості негашеного вапна ("пушонки") високої якості, проведення додаткових досліджень по впливу на навколишнє середовище утворених гідрофобних продуктів

## Додаток В

## Визначення водневого показника

Прилад рН-метр рН-150МИ призначений для вимірювання водневого показника (рН), окисно-відновного потенціалу (Еh) та температури (t) водних розчинів. Перед початком роботи проводили градуювання рН-метру згідно вимог Керівництва з експлуатації ГРБА.414318.001РЭ. Для настроювання приладу у якості градуювальних розчинів застосовували буферні розчини, тобто робочі еталони рН 2-го розряду зі значеннями рН за температури 25 °С: 1,65; 4,01; 6,86; 9,18; 12,43 за ГОСТ 8.135-2004 ГСИ. Для приготування цих буферних розчинів випускаються відповідні стандарт-титри. Температурна залежність рН робочих еталонів закладена в пам'ять приладу, що дозволяє спростити і прискорити проведення градуювання.

Після настройки і градуювання рН-метру переходили до безпосереднього вимірювання водневого показника. Для цього витяжку бурового шламу об'ємом 15-20 см<sup>3</sup> зливали в хімічний стакан ємністю 50 см<sup>3</sup> і використовували для вимірювання рН. Показання приладу зчитували не раніше ніж через 1,5 хв. після занурення електродів у вимірюване середовище, після припинення дрейфу вимірювального приладу. Під час роботи настройку приладу періодично перевіряли за буферним розчином з рН 6,86.

## Додаток Г

## Рентгено-флуоресцентний аналіз

Якісний елементний склад водної витяжки відходу досліджували за допомогою рентгено-флуоресцентного аналізу (РФА чи XRF) приладі ElvaX Light SDD (ТОВ "ЕЛВАТЕХ", Київ), який є модифікацією спектрометра ElvaX з розширеним у бік легких елементів діапазоном. Прилад відрізняється від базової моделі наявністю автомата зміни фільтрів первинного рентгенівського випромінювання та системи продувки зони аналізу газоподібним гелієм. Застосування детектора SDD великої площі істотно скорочує час аналізу і збільшує чутливість для легких елементів.

Прилад ElvaX Light SDD дозволяє виконувати експресний якісний та кількісний аналіз складу металевих сплавів, порошків, рідин, відкладень на фільтруючих елементах, біопроб, продуктів харчування на вміст майже всіх хімічних елементів (від  $_{11}\text{Na}$  до  $_{92}\text{U}$ ) у широкому діапазоні концентрацій. При визначенні хімічних елементів забезпечується межа виявлення домішок важких металів у легкій матриці не менше 1 ppm (англ. *parts per million* – частин на мільйон; є одиницею виміру концентрації).

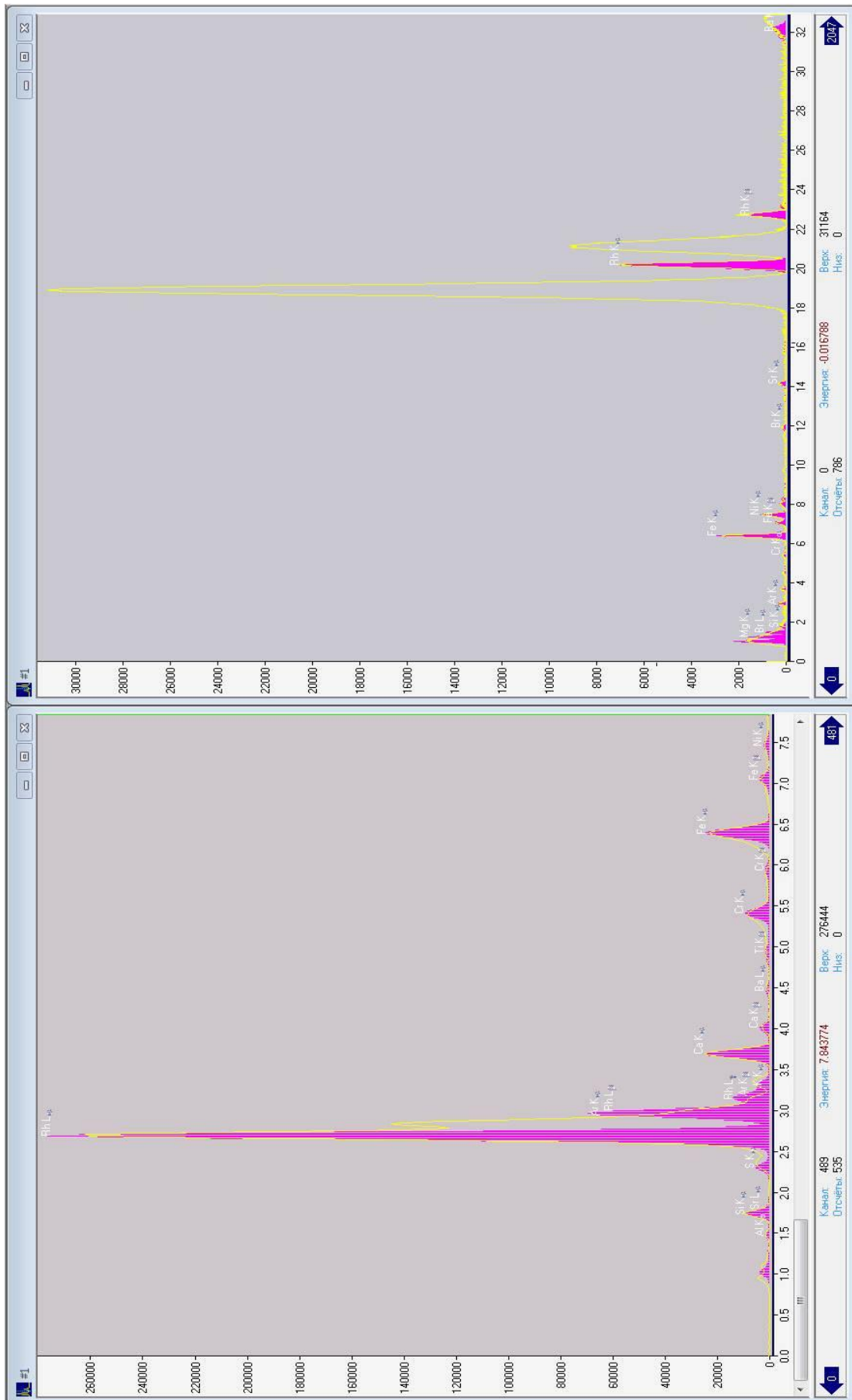


Рисунок Г.1 – Спектрограмма матеріалу водної витяжки бурового шлангу зразка БШ-1

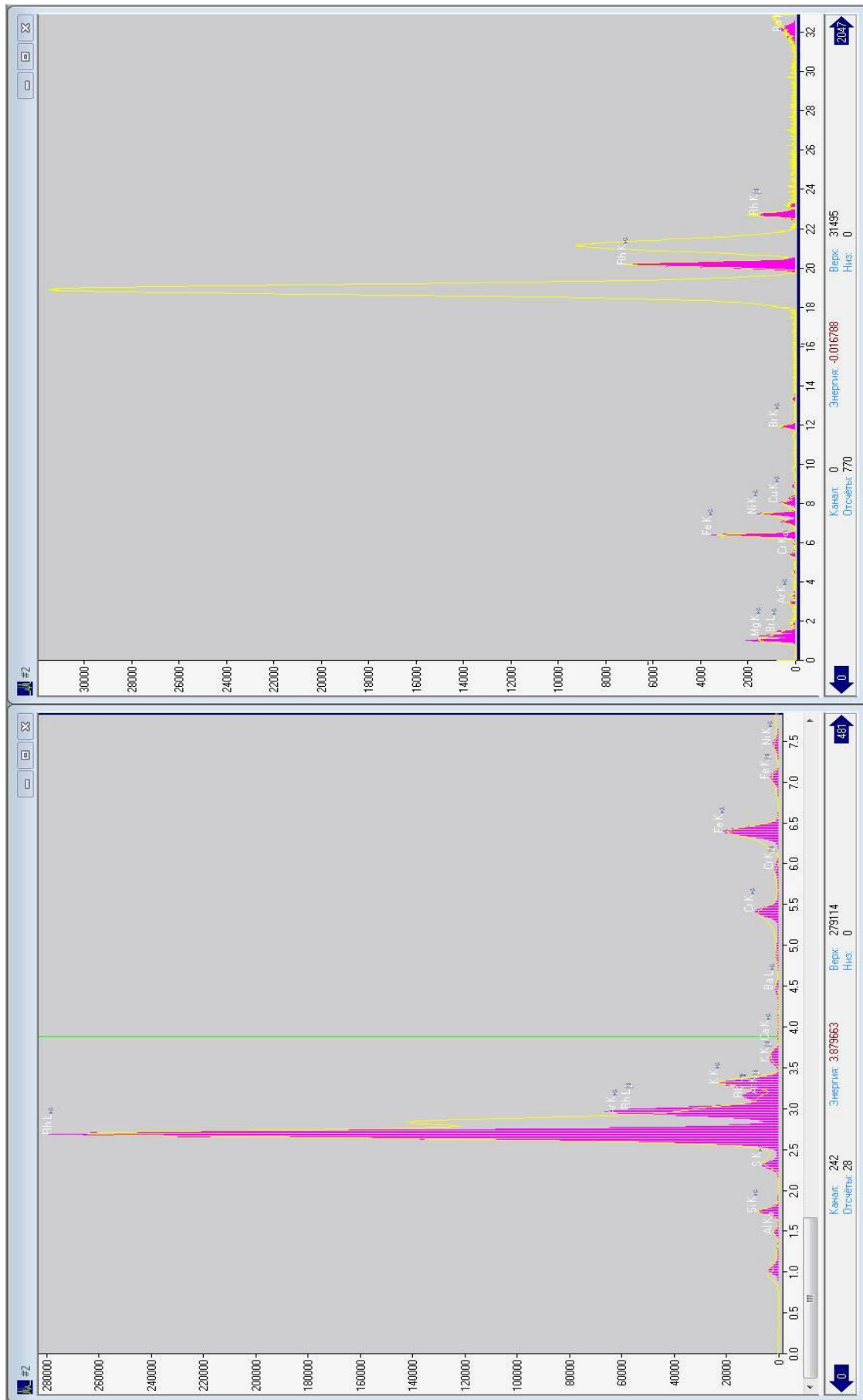


Рисунок Г.2 – Спектрограмма материалу водної витяжки бурового шламу зразка БШ-2



## Додаток Д

## Визначення мінерального та фазового складу бурового шламу

*Растрова електронна мікроскопія (РЕМ).* Растрова електронна мікроскопія здатна передавати характер структури об'ємних зразків. Використання цього методу дозволяє оцінити форму та розміри мінеральних частинок мікронного і субмікронного рівнів, їх взаємне розташування, характер контакту між ними. Метод електронної мікроскопії додатково передбачає встановлення мінерального складу порід за розмірами та формою мікрочастин. Це дає змогу діагностувати мінеральний склад породи, і, як наслідок, прогнозувати її властивості.

Зразки досліджуваних зразків поміщали на двобічну провідну вуглецеву липку стрічку. Для надання об'єктам електропровідності проводили напилення вуглецем у ВУП-5 при вакуумі порядку  $10^{-5}$  мм рт. ст. Товщину шару вуглецю (близько 20 нм) контролювали за індикатором з білої кераміки, на який нанесено краплину вакуумної олії ВМ-1. Підготовлені зразки поміщували в електронний мікроскоп „РЭМ-106-и” і досліджували за прискорюючої напруги 20 кV у режимі вторинних електронів у діапазоні електронно-оптичного збільшення від 600 до 6000 крат. Лінійні розміри мікрорельєфу поверхні отриманих зображень визначали та аналізували з використанням програми Digimizer Version 3.0.5.0.

Дисперсність аналізованих зразків оцінювали за РЕМ-зображеннями при збільшенні 200....1000 крат.

*Рентгенівська дифракція.* Фазовий склад проб бурового шламу визначали за допомогою автоматизованого дифрактометра ДРОН-4-07 (НВП «Буревісник»). Система автоматизації ДРОН-4-07 базується на мікропроцесорному контролері, який забезпечує управління гоніометром ГУР-9 і передачу даних у цифровому вигляді на персональний комп'ютер.

При зйомці витримувалися такі параметри: випромінювання  $\text{CuK}\alpha$  з довжиною хвилі 0,154 нм, фокусування по Бреґу–Брентано  $\theta$ - $2\theta$  ( $2\theta$  – бреґівський кут), значення струму і напруги на рентгенівській трубці – 20 мА і 40 кВ. Зйомка зразків проводилася у режимі безперервної реєстрації зі швидкістю  $1^\circ/\text{хв.}$  і діапазоном кутів  $2\theta$  від  $15^\circ$  до  $105^\circ$ . При фокусуванні по Бреґу–Брентано фокус рентгенівської трубки і приймальня щілина детектора розташовані на колі гоніометра, в центрі якого знаходиться плоский зразок. Реєстрація дифракційної картини здійснюється при синхронному обертанні детектора і зразка навколо осі гоніометра, причому кутова швидкість обертання детектора вдвічі більша швидкості обертання зразка.

Для попередньої обробки експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin-1 (ТОО «Еталон ПТЦ»). Кінцева ідентифікація кристалічних фаз проводилася за допомогою програмного пакета Crystallographica Search – Match (Oxford Cryosystems) при накладених обмеженнях на елементний склад зразка шляхом автоматичного порівняння отриманих результатів з картками бази даних PDF-2 з подальшою ручною вибіркою.

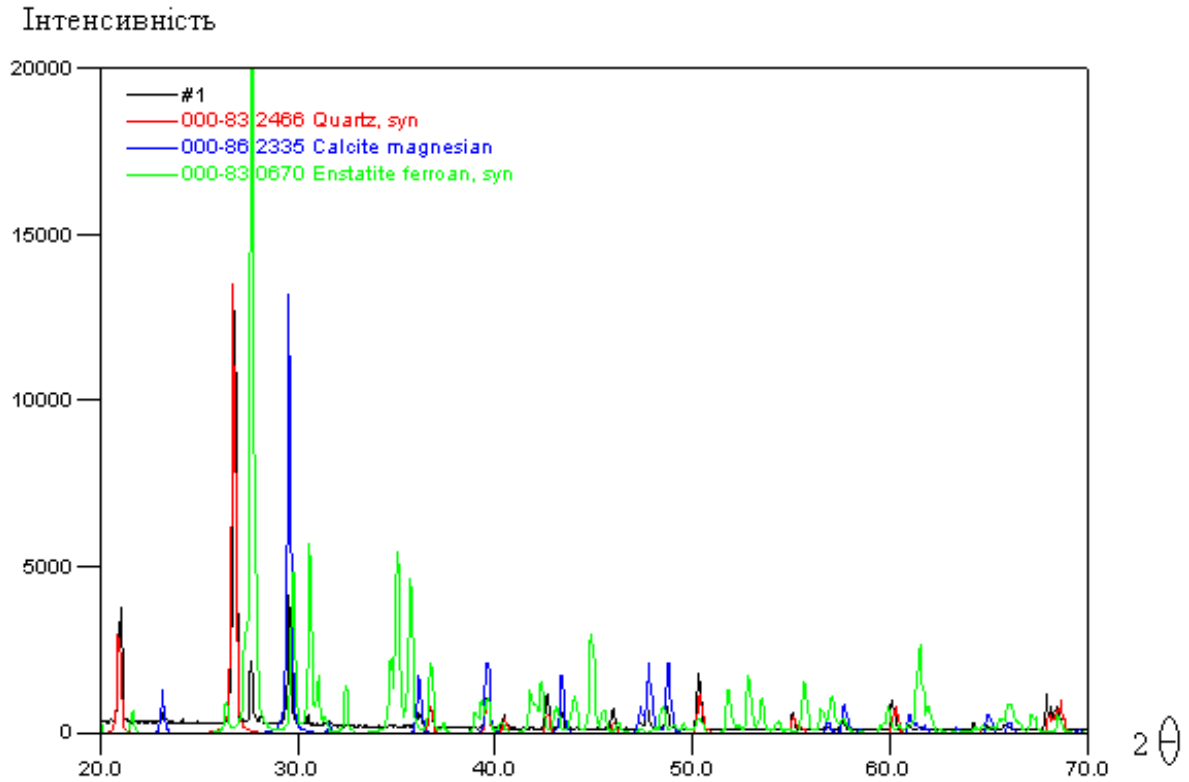


Рисунок Д.1 – Дифрактограма для частинки БШ-1

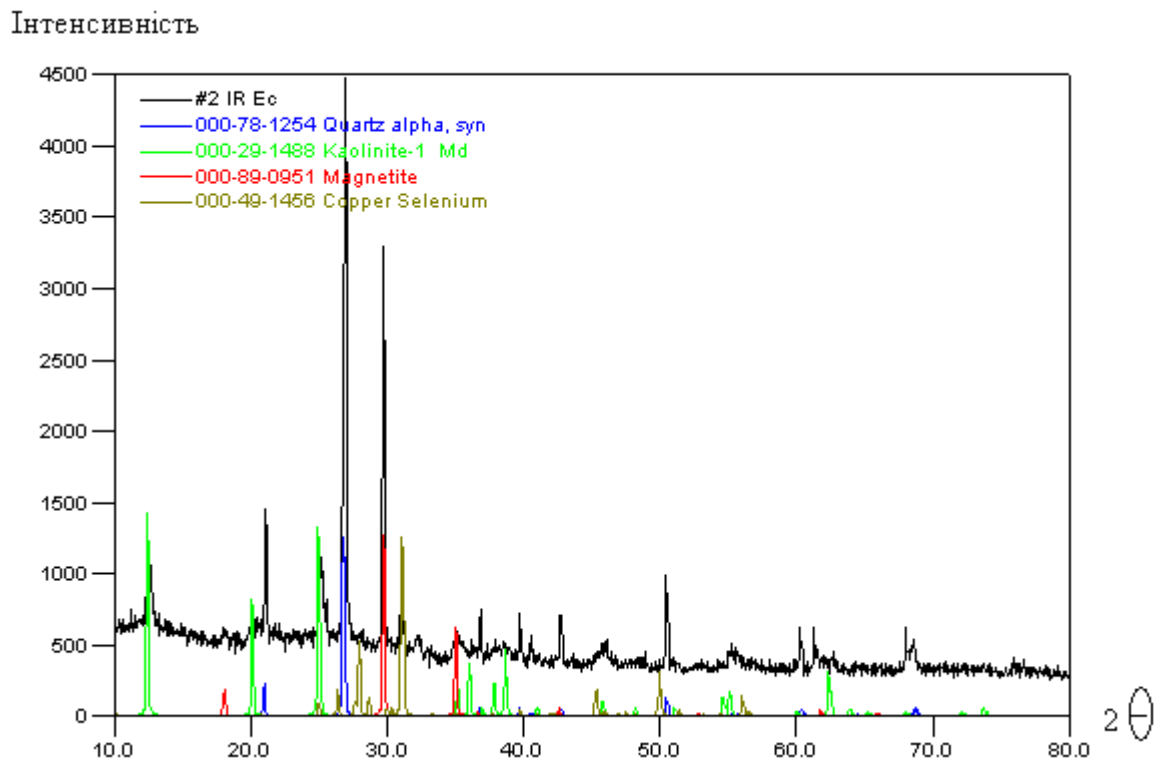


Рисунок Д.2 – Дифрактограма для частинки БШ-2

*Дослідження органолептичних властивостей витяжки*

До органолептичних властивостей водної витяжки зразків бурового шламу, які доцільно проаналізувати, віднесли кольоровість, запах та присмак (табл. Г.1). Зразок БШ-1 має темно-коричнево-сірий колір, характерний для пісків разом з глинами, з мало відчутним запахом органічних речовин. У зразка БШ-2 колір значно темніший порівняно з БШ-1, а саме – темно-сіро-чорний. БШ-2 має різкий, добре відчутний запах органічних речовин, здебільшого нафтопродуктів. Отримані результати підтверджують наявність впливу на параметри бурового шламу як структури вибуреної породи, так і складу відпрацьованого бурового розчину.

Таблиця Д.1 – Органолептичні показники водної витяжки зразків

Загальна характеристика	Проба водної витяжки		Норма за ГОСТ 2874-82
	БШ-1	БШ-2	
Кольоровість (градуси)	22	30	$\leq 20$
Запах (бали)	3	5	$\leq 2$
Смак і присмак (бали)	–	–	$\leq 2$

## Додаток Е

Статистична обробка експериментальних досліджень щодо впливу заданих факторів на функцію цілі

Таблиця Е.1 – Вплив факторів  $X_2$  та  $X_3$  при заданому  $X_1 = 0,45$  на функцію відгуку  $Y$  ( $R_{ст.}, 10^6$  Па)

№ з/п	Фактори: формальні (натуральні)		Міцність на стиск $R_{ст.}, 10^6$ Па		
	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$\hat{Y}$
1	-1 (0,5)	-1 (0)	1,480	1,520	1,5
2	-1 (0,5)	-0,5 (0,05)	1,203	1,117	1,2
3	-1 (0,5)	0 (0,1)	1,798	1,802	1,8
4	-1 (0,5)	+0,5 (0,15)	1,302	1,299	1,3
5	-1 (0,5)	+1 (0,2)	1,101	1,099	1,1
6	-0,67 (1)	-1 (0)	2,501	2,498	2,5
7	-0,67 (1)	-0,5 (0,05)	2,202	2,119	2,2
8	-0,67 (1)	0 (0,1)	3,398	3,401	3,4
9	-0,67 (1)	+0,5 (0,15)	2,499	2,502	2,5
10	-0,67 (1)	+1 (0,2)	1,698	1,701	1,7
11	-0,33 (1,5)	-1 (0)	2,903	2,898	2,9
12	-0,33 (1,5)	-0,5 (0,05)	2,598	2,603	2,6
13	-0,33 (1,5)	0 (0,1)	4,098	4,101	4,1
14	-0,33 (1,5)	+0,5 (0,15)	2,902	2,897	2,9
15	-0,33 (1,5)	+1 (0,2)	1,901	1,898	1,9
16	0 (2)	-1 (0)	3,801	3,799	3,8
17	0 (2)	-0,5 (0,05)	3,299	3,302	3,3
18	0 (2)	0 (0,1)	4,804	4,797	4,8
19	0 (2)	+0,5 (0,15)	3,403	3,396	3,4
20	0 (2)	+1 (0,2)	2,698	2,702	2,7
21	+0,33 (2,5)	-1 (0)	4,498	4,501	4,5
22	+0,33 (2,5)	-0,5 (0,05)	3,598	3,603	3,6
23	+0,33 (2,5)	0 (0,1)	5,702	5,699	5,7
24	+0,33 (2,5)	+0,5 (0,15)	3,698	3,703	3,7
25	+0,33 (2,5)	+1 (0,2)	3,002	2,999	3,0
26	+0,67 (3)	-1 (0)	3,898	4,901	4,9
27	+0,67 (3)	-0,5 (0,05)	3,799	3,802	3,8
28	+0,67 (3)	0 (0,1)	6,802	6,799	6,8
29	+0,67 (3)	+0,5 (0,15)	3,903	3,897	3,9
30	+0,67 (3)	+1 (0,2)	3,202	3,197	3,2
31	+1 (3,5)	-1 (0)	4,999	5,002	5,0
32	+1 (3,5)	-0,5 (0,05)	3,898	3,901	3,9
33	+1 (3,5)	0 (0,1)	6,899	6,902	6,9
34	+1 (3,5)	+0,5 (0,15)	4,002	3,997	4,0
35	+1 (3,5)	+1 (0,2)	3,301	3,298	3,3

## Продовження Додатку Е

Таблиця Е.2 – Статистична обробка експериментальних даних: залежності концентрації міді у екстракті  $Y$  від факторів  $X_2 - X_5$  при заданому  $X_1 = 0,45$

$X_2 \backslash X_3$	0	0,05	0,1	0,15	0,2
	$Y$				
0,5	1,53	0,87	0,37	0,78	0,89
1	1,38	0,79	0,35	0,72	0,81
1,5	1,32	0,73	0,33	0,67	0,76
2	1,29	0,69	0,32	0,63	0,72
2,5	1,22	0,57	0,29	0,56	0,63
3	1,2	0,55	0,27	0,51	0,56
3,5	0,95	0,42	0,15	0,40	0,42

$X_4 \backslash X_5$	1	6	11	16	21	26	31
	$Y$						
1	0,2	0,23	0,27	0,3	0,34	0,32	0,3
6	0,19	0,23	0,27	0,32	0,36	0,34	0,33
11	0,09	0,13	0,17	0,21	0,26	0,24	0,23
16	0,04	0,06	0,08	0,12	0,16	0,15	0,14
21	0,01	0,03	0,04	0,06	0,08	0,07	0,06
26	0,005	0,01	0,012	0,015	0,02	0,02	0,01
31	0,001	0,003	0,007	0,01	0,01	0,005	0,005

## Додаток Ж

## Фазовий аналіз зразків гіпсобетону

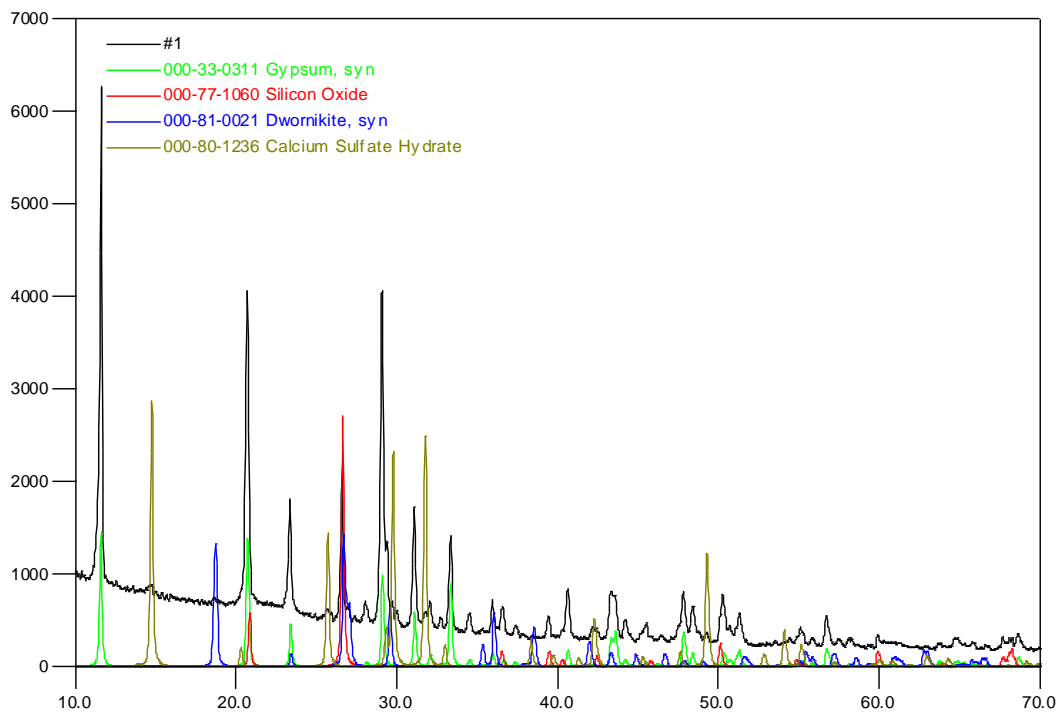


Рисунок Ж.1 – Дифрактограма для частинки гіпсобетону

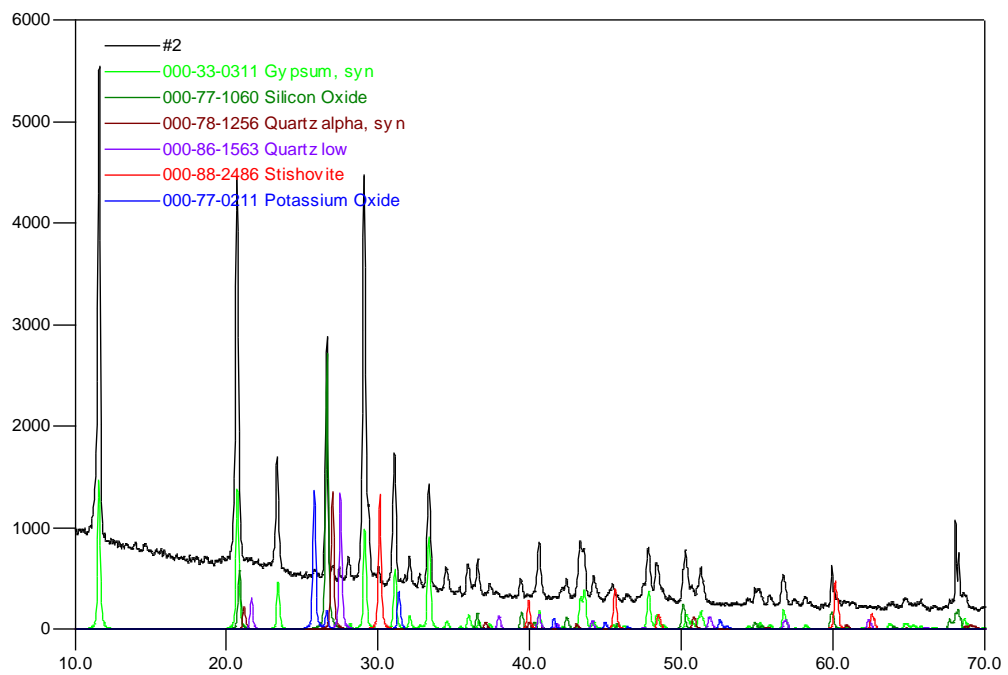
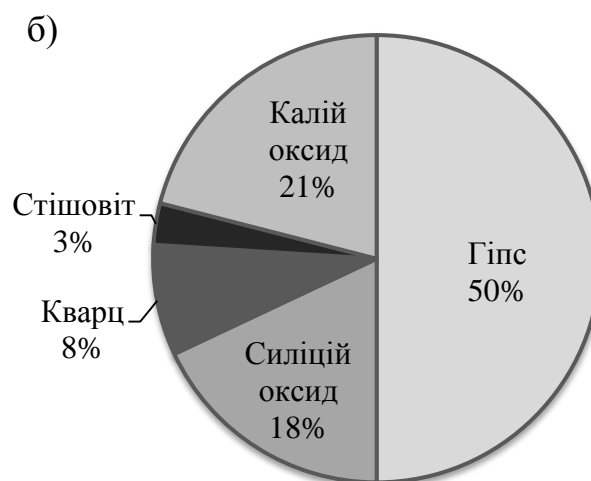
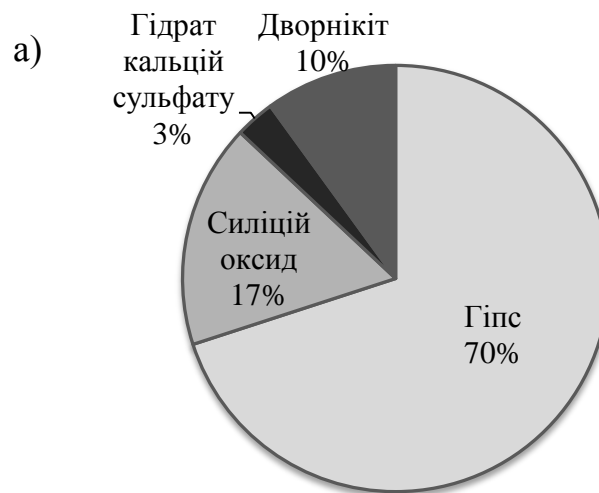


Рисунок Ж.2 – Дифрактограма для частинки гіпсобетону

Таблиця Ж.1 – Фазовий склад зразків гіпсобетону

1	Мінерал	Гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Силіцій оксид $\text{SiO}_2$	Гідрат кальцій сульфату $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ $(\text{H}_2\text{O})_{0.6}$	Дворнікіт $\text{NiSO}_4 \cdot$ $\text{H}_2\text{O}$	–	–
	Конц., %	70	17	3	10	–	–
2	Мінерал	Гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Силіцій оксид $\text{SiO}_2$	Кварц альфа $\text{SiO}_2$	Кварц лоу $\text{SiO}_2$	Стішовіт $\text{SiO}_2$	Калій оксид $\text{KO}_2$
	Конц., %	50	18	4	4	3	21



а)  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}} = 3$ ; б)  $m_{\text{ГВ}}/m_{\text{БШ}} = 1$

Рисунок Ж.3 – Мінеральний склад зразків гіпсобетону



## Додаток И

Програмне забезпечення для розв'язання задачі оптимізації технологічної складової процесу утилізації відходів за моделлю

Таблиця И.1 – Константи, що необхідні для програмної реалізації математичної моделі

Константа	Значення	Одиниці виміру	Джерело
$\frac{M(H_2O)}{M(CaO)}$	$\frac{9}{28}$	–	Розрахунково-довідникові дані
$\omega(SiO_2)$	0,65	од.	Експертна оцінка
$M_{ГВ}$	6	–	Експертна оцінка
$\mu$	0,3	–	Експертна оцінка
$B/\Gamma$	0,75	од.	Експертна оцінка

Формалізація технологічної складової процесу утилізації відходів (міцності на стиск) у вигляді математичної моделі

$$m_{ГВ}/m_{БШ} = x_1; m_{CaO}/m_{ГВ} = x_2; B/\Gamma' = x_3.$$

$$\mu = \mu_1; B/\Gamma = \mu_2.$$

$$M(H_2O)/M(CaO) = k_1; \omega(SiO_2) = k_2; M_{ГВ} = k_3; M_{ГВ} - 1 = k_4;$$

$$F(x_1, x_2, x_3) = f(x_1, x_2) + (g(x_1, x_2) / k_4)$$

$$f(x_1, x_2) = 2 \cdot k_2 \cdot x_1^{2 \cdot k_2^2} + (k_3^2 \cdot (-5 \cdot x_2^2 + x_2 + 0,01))$$

$$g(x_1, x_2) = \mu_2 - \frac{\mu_1}{x_1} + k_1 \cdot x_2.$$

```
Enter N=
100000
fie=6.04595
xe [0]=3.49991
xe [1]=0.101321
xe [2]=0.696851
```

Рисунок И.1 – Результат розрахунку процесу на основі розробленого програмного забезпечення, виведений на екран

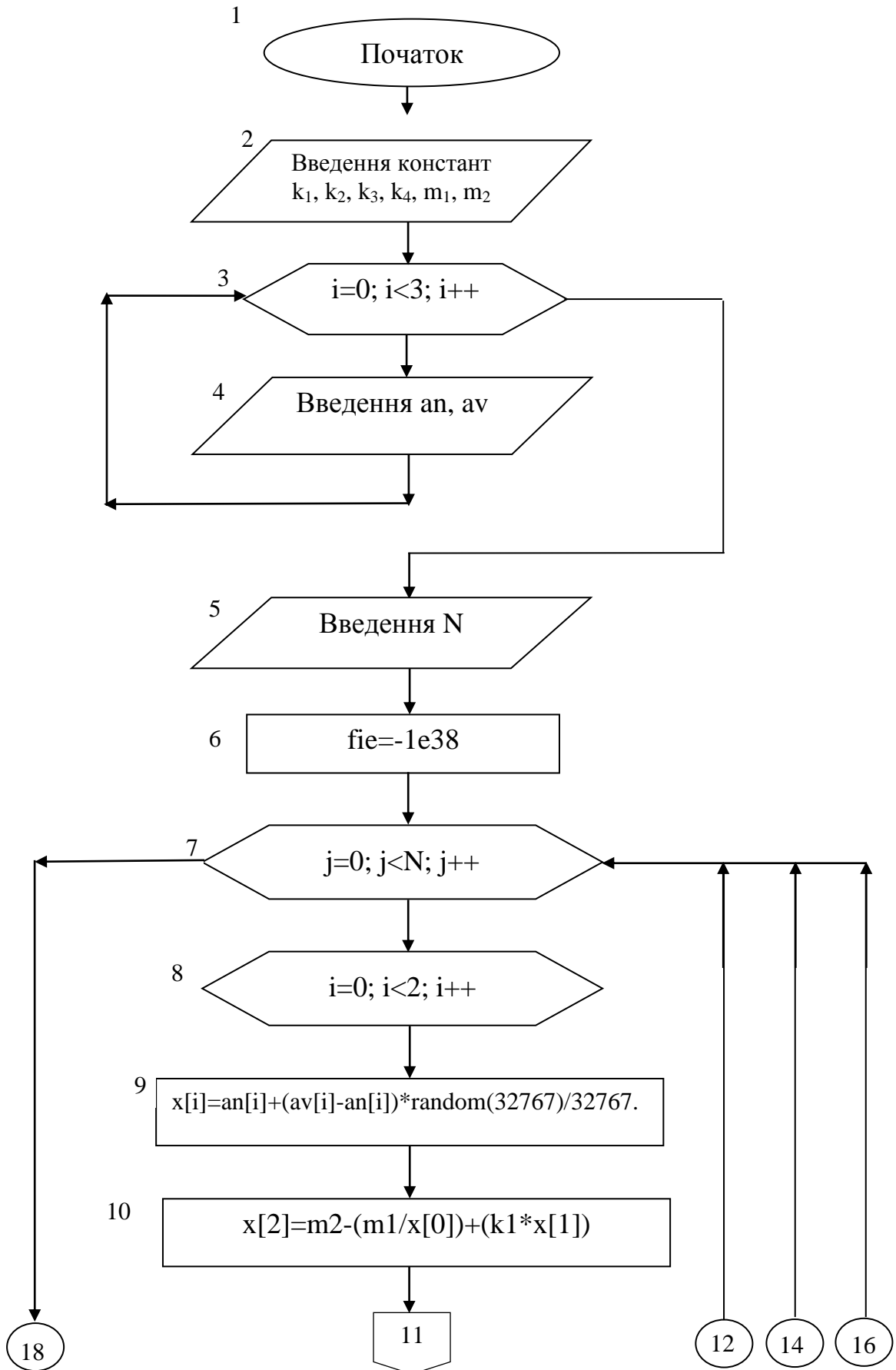


Рисунок И.2 – Блок-схема алгоритму розв'язання задачі оптимізації

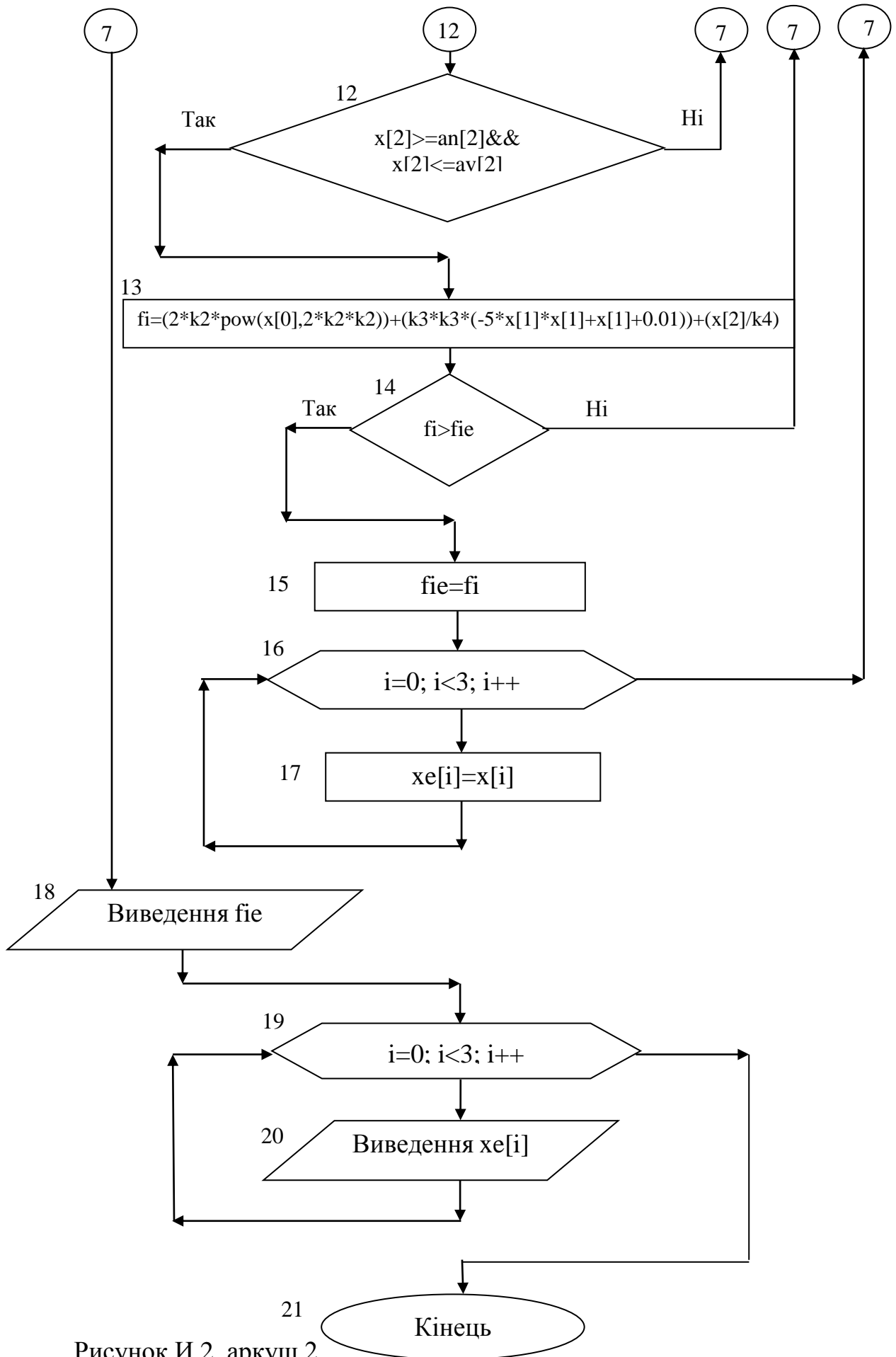


Рисунок И.2, аркуш 2

## Лістинг програми

```
#include<stdio.h>
#include<math.h>
#include<conio.h>
#include<stdlib.h>
void main()
{
double x[3],xe[3],an[3],av[3],fi,fie;
double k1=0.321429,k2=0.65,k3=6,k4=5,m1=0.3,m2=0.75;
long N,j,i;
clrscr();
/*puts("Enter k1,k2,k3,k4,m1,m2");
scanf("%lf%lf%lf%lf%lf%lf",&k1,&k2,&k3,&k4,&m1,&m2);
for(i=0;i<3;i++)
{
printf("Enter an av for i=%li\n",i+1);
scanf("%lf%lf",&an[i],&av[i]);
} */
an[0]=0.5;
av[0]=3.5;
an[1]=0;
av[1]=0.2;
an[2]=0.3;
av[2]=1;
puts("Enter N=");
scanf("%li",&N);
fie=-1e38;
for(j=0;j<N;j++)
```

```

{
for(i=0;i<2;i++)
x[i]=an[i]+(av[i]- an[i])*random(32767)/32767.;
x[2]=m2-(m1/x[0])+(k1*x[1]);
if(x[2]>=an[2]&& x[2]<=av[2])
{
fi=(2*k2*pow(x[0],2*k2*k2))+(k3*k3*(-5*x[1]*x[1]+x[1]+0.01))+(x[2]/k4);
if(fi>fie)
{
fie=fi;
for(i=0;i<3;i++)
xe[i]=x[i];
}
}
printf("fie=%lg\n",fie);
for(i=0;i<3;i++)
printf("xe[%li]=%lg\n",i,xe[i]);
}

```

## Додаток К

Програмне забезпечення для розрахунку дифузії важких металів за моделлю

Формалізація екологічної складової процесу утилізації відходів у вигляді  
математичної моделі

$$x = x_1, \tau = x_2, m_{ГВ}/m_{БШ} = x_3, m_{CaO}/m_{ГВ} = x_4, t = x_5, D = x_6$$

$$M = m_1.$$

$$F(x_1, x_2, x_6) = f(x_1, x_2) \cdot (g(x_3, x_4, x_5))^{-0.5}$$

$$f(x_1, x_2) = \frac{m_1}{\sqrt{\pi} \cdot x_2} \cdot \exp\left(-\frac{x_1^2}{4 \cdot x_2}\right)$$

$$g(x_3, x_4, x_5) = \frac{k_1}{x_3^2} + (x_4^2 - 0,2 \cdot x_4 + 0,01) + (0,04 \cdot e^{-0,4 \cdot x_5})$$

```
Enter N=
100000
fie=0
xe[0]=16.7902
xe[1]=28.6965
xe[2]=2.93263
xe[3]=0.0902005
xe[4]=19.1417
xe[5]=0.00127769
```

Рисунок К.1 – Результат розрахунку процесу на основі розробленого програмного забезпечення, виведений на екран

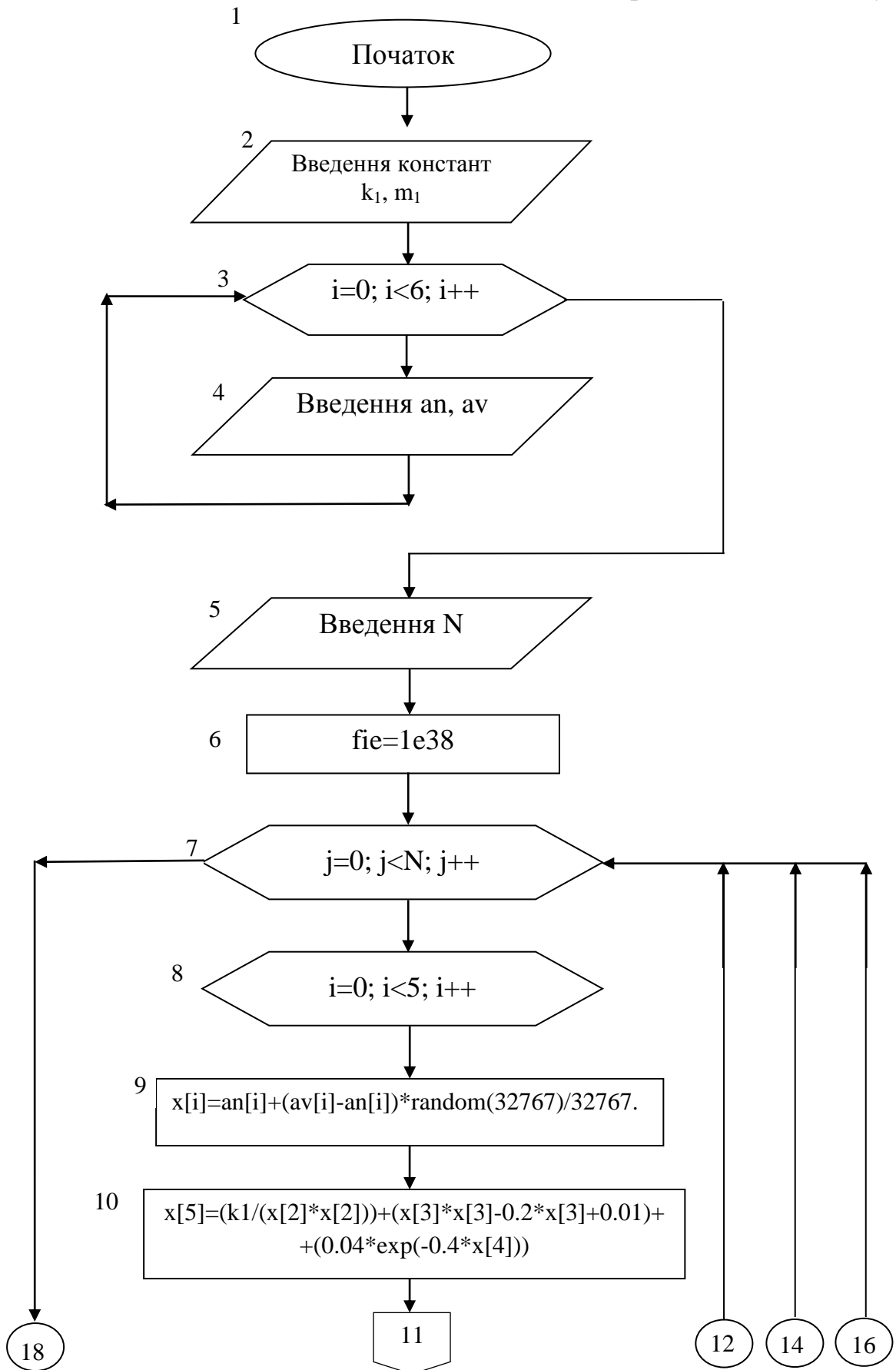


Рисунок К.2 – Блок-схема алгоритму розв'язання задачі оптимізації

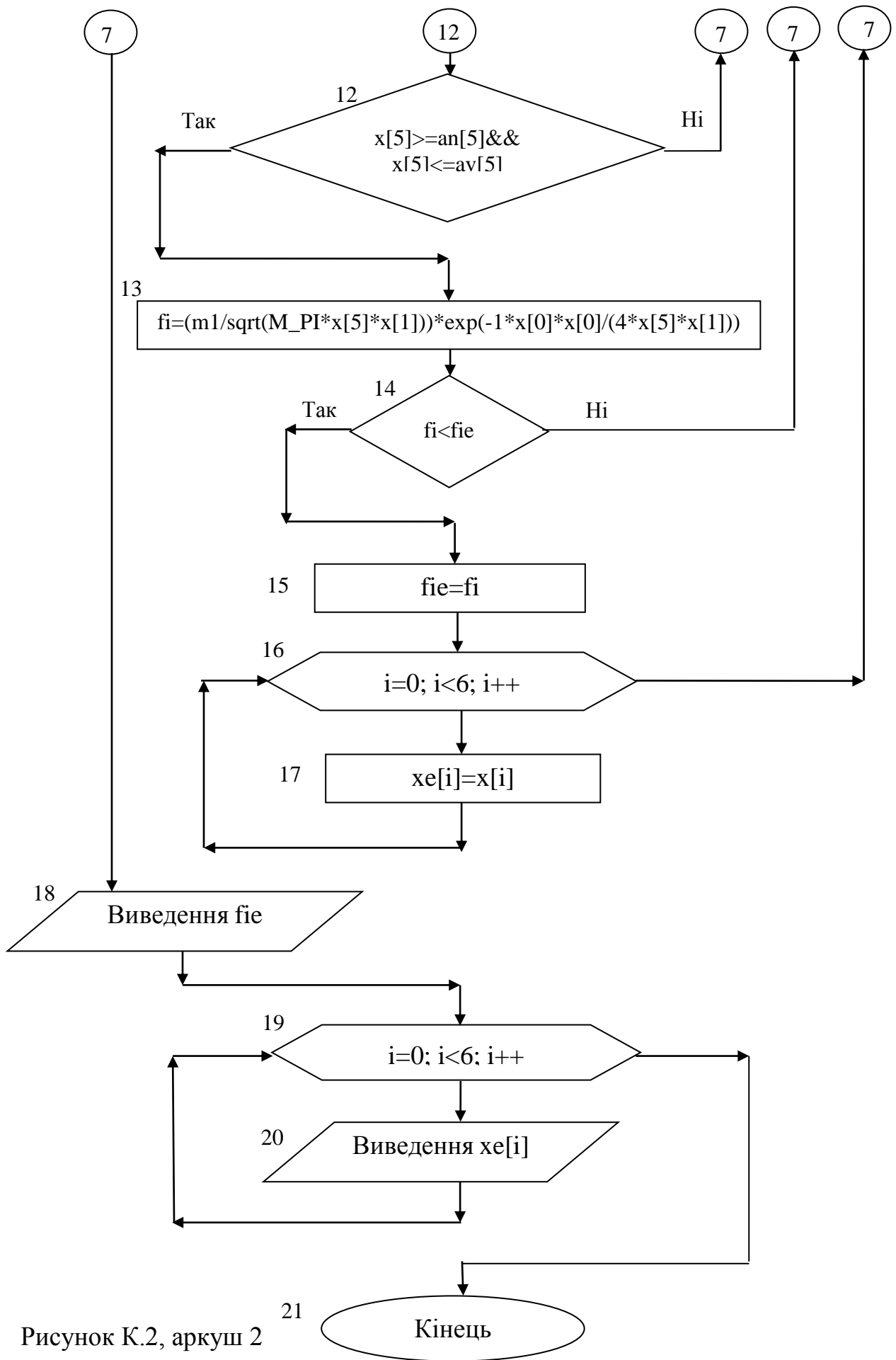


Рисунок К.2, аркуш 2



## Лістинг програми

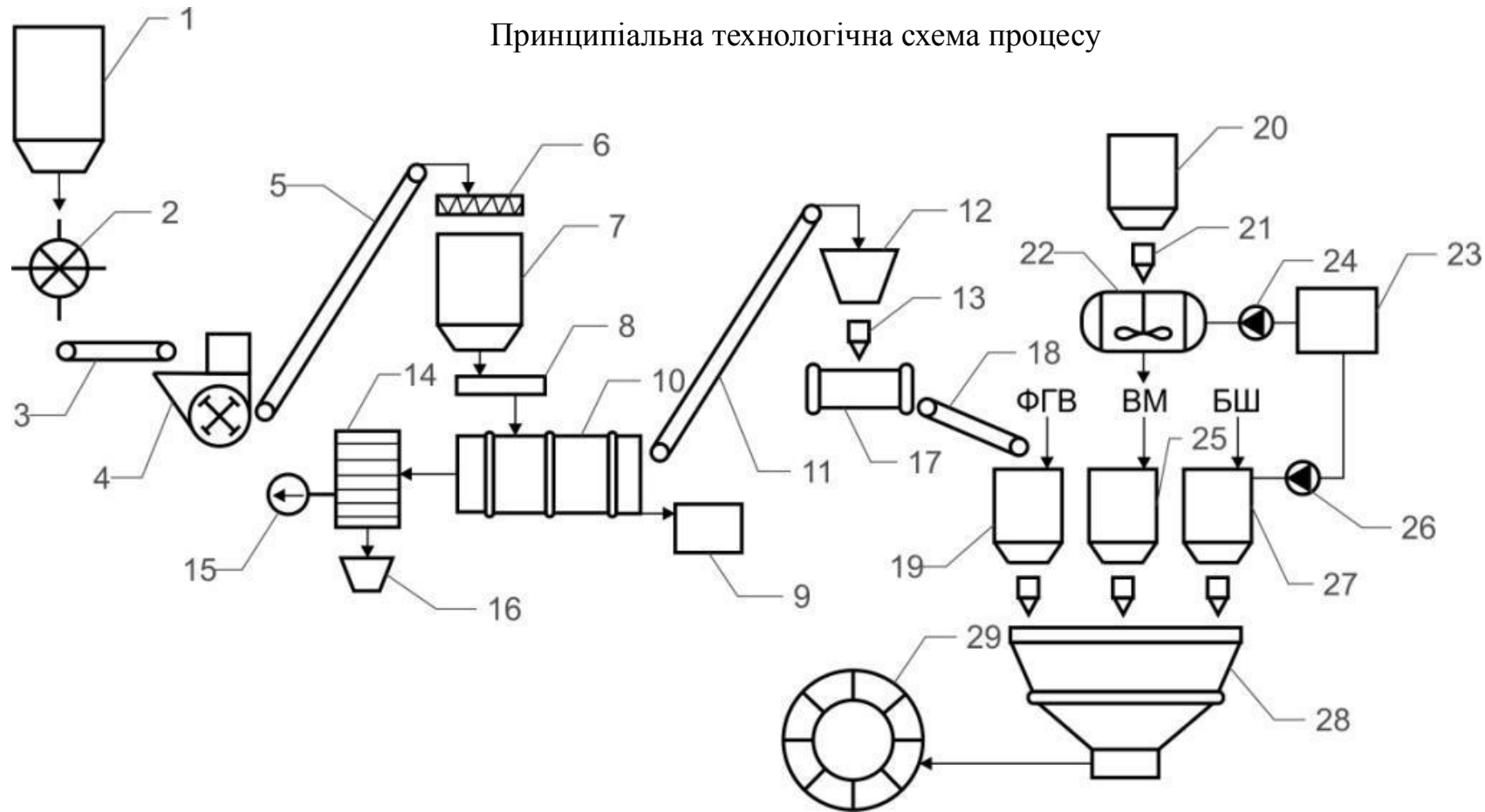
```

#include<stdio.h>
#include<math.h>
#include<conio.h>
#include<stdlib.h>
void main()
{
double x[6],xe[6],an[6],av[6],fi,fiε;
double k1,m1;
long N,j,i;
clrscr();
puts("Enter k1,m1 ");
scanf("%lf%lf",&k1,&m1);
for(i=0;i<6;i++)
{
printf("Enter an av for i=%li\n",i+1);
scanf("%lf%lf",&an[i],&av[i]);
}
puts("Enter N=");
scanf("%li",&N);
fiε=1e38;
for(j=0;j<N;j++)
{
for(i=0;i<5;i++)
x[i]=an[i]+(av[i]-an[i])*random(32767)/32767.;
x[5]=(k1/(x[2]*x[2]))+(x[3]*x[3]-0.2*x[3]+0.01)+(0.04*exp(-0.4*x[4]));
if(x[5]>=an[5]&& x[5]<=av[5])
{
fi=(m1/sqrt(M_PI*x[5]*x[1]))*exp(-1*x[0]*x[0]/(4*x[5]*x[1]));
if(fi<fiε)
{
fi=fi;
for(i=0;i<6;i++)
xe[i]=x[i];
}
}
}
printf("fiε=%lg\n",fiε);
for(i=0;i<6;i++)
printf("xe[%li]=%lg\n",i,xe[i]);
}

```

## Додаток Л

## Принципіальна технологічна схема процесу



1, 7, 12, 16, 19, 20, 25, 27 – витратні бункери; 2 – барабаний живильник; 3 – стрічковий конвеєр; 4 – молоткова дробарка; 5, 11 – елеватор; 6 – шнек; 8 – тарілчастий живильник; 9 – камера згоряння; 10 – сушильний барабан; 13, 21 – дозатор; 14 – пилоосаджувальна камера; 15 – вентилятор; 17 – кульовий млин; 18 – стрічковий живильник; 22 – реактор-змішувач; 23 – накопичувальна ємність; 24, 26 – насос; 28 – бетонозмішувач; 29 – карусельна машина

Рисунок Л.1 – Принципіальна технологічна схема процесу утилізації відходів

## Додаток М

Перероблення бурового шламу з одержанням гіпсобетону

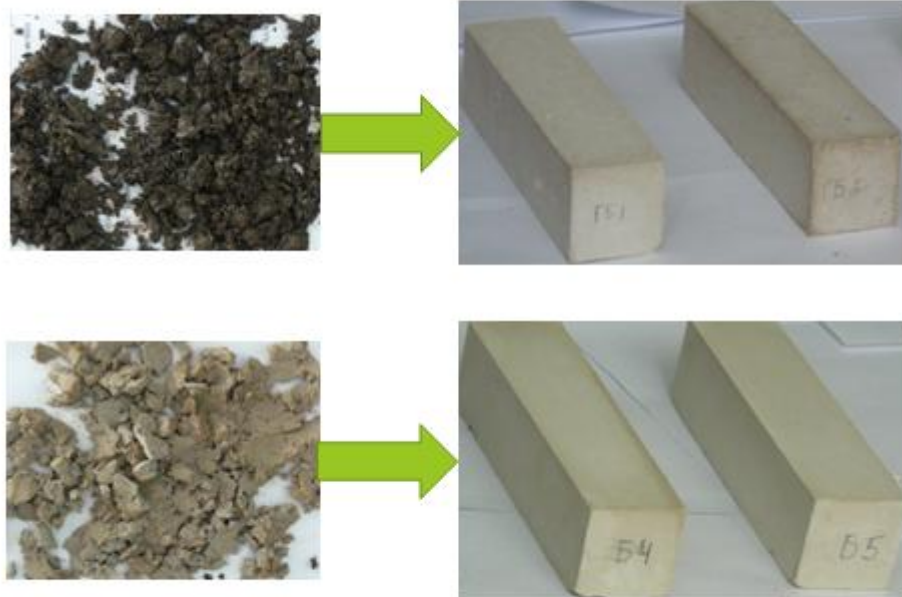


Рисунок М.1 – Зовнішній вигляд гіпсобетонних блоків

Додаток Н

Патень на корисну модель





УКРАЇНА

 (19) UA (11) 97529 (13) U  
 (51) МПК (2015.01)  
 C02F 11/00

 ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
 ВЛАСНОСТІ  
 УКРАЇНИ
**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки:	u 2014 08486	(72) Винахідник(и):	Аблесва Ірина Юрївна (UA), Пляцук Леонїд Дмитрович (UA), Большанїна Світлана Борисївна (UA), Аблесв Олексїй Германович (UA)
(22) Дата подання заявки:	25.07.2014	(73) Власник(и):	СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	25.03.2015		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.03.2015, Бюл.№ 6		

**(54) СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ БУРОВОГО ШЛАМУ З ОТРИМАННЯМ ГІПСОБЕТОНУ****(57) Реферат:**

Спосіб утилізації бурового шламу з отриманням гіпсобетону включає змішування бурового шламу з фосфогіпсом та негашеним вапном. Попередньо із фосфогіпсу відвального шляхом термічної обробки та подрібнення отримують мінеральне гіпсове в'язуче, а з негашеного вапна отримують вапняне молоко, отримане вапняне молоко із реактора-змішувача направляють у витратний бункер, потім у бетонозмішувач послідовно подають спочатку буровий шлам та вапняне молоко з витратних бункерів, а також воду, перемішують дану суміш, додають гіпсове в'язуче, при змішуванні підтримують масове співвідношення компонентів суміші на рівні, мас. %:

буровий шлам	32-48
гіпсове в'язуче	47-62
негашене вапно	4-6
технологічна вода	решта

і сам процес змішування проводять до отримання гіпсобетонного тіста, яке потім направляють до карусельної машини для одержання литих гіпсобетонних виробів.

UA 97529 U



Додаток П  
Радіологічний контроль будівельного матеріалу

**Міністерство економічного розвитку і торгівлі України**  
Державне підприємство  
“Сумський регіональний науково-виробничий  
центр стандартизації, метрології та сертифікації”  
(ДП “Сумистандартметрологія”)  
Випробувальна лабораторія ДП “Сумистандартметрологія”

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Начальник лабораторії

С.Г.Сігідіна

“ 29 ” Листопада 2014 р.

## Паспорт №1615

радіаційної якості сировини та будівельного матеріалу  
дійсний на термін один рік з дня видачі

Виданий (кому): Аспірант СумДУ, кафедра прикладної екології Аблеєва І.Ю.  
(повна назва, адреса)

Виданий (ким): Випробувальною лабораторією ДП “Сумистандартметрологія”  
(повна назва, адреса)

м. Суми, вул. Харківська, 101, тел. (0542) 33-45-10 lab@gcsms.com.ua  
акредитована Національним агентством з акредитації України на компетентність відповідно до вимог  
ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Атестат акредитації № 2Н156 від 26 вересня 2014 р.  
(номер ліцензії, дата видачі)

Відібрано зразки (коли, ким, де): 28.10.2014 р., аспірант СумДУ, кафедра прикладної екології  
Аблеєва І.Ю., зразок будівельного матеріалу - гіпсобетон отриманий в результаті утилізації бурового  
шламу з допомогою фосфогіпсу відвального.

Дата видачі: 29.10.2014

Метод вимірювання: МВИ 115-94; ДБН В.1.4-2.01-97

Тип приладу: Гама-радіометр RUG 91 М “АДАНИ” Дата проведення калібрування: 11.08.2014  
сертифікат калібрування № 26-04-065 ДП «Укрметрестстандарт»

№ п/п	Найменування зразків продукції з зазначенням НД на продукцію	Радій-226, Бк/кг	Торій-232, Бк/кг	Калій-40, Бк/кг	Ефективна питома активність природних радіонуклідів (А <sub>еф.</sub> ), Бк/кг	Клас використання
1	Гіпсобетон (будівельний матеріал)	25	21	37	56	1

$$A_{\text{еф.}} = A_{\text{Ra}} + 1,31A_{\text{Th}} + 0,085A_{\text{K}}$$

**1 клас (А<sub>еф.</sub> 370 Бк/кг) – всі види будівництва без обмежень (НРБУ –97, ДБН В.1.4-1.01-97)**

**Результати випробувань стосуються тільки зразка, що пройшов випробування.**

Паспорт не може бути частково або повністю передрукований, тиражований та розповсюджений як офіційний документ без дозволу випробувальної лабораторії.

**Виконавці випробувань:**

1. Провідний хімік  
(посада)



Дмитренко Л.М.  
(прізвище та ініціали)

Додаток Р  
Впровадження результатів дисертації у виробництво

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Голова правління ПрАТ інститут «Сумипроєкт»

В.Г. Павловський

19 " 18 2016 р.

**АКТ**

впровадження результатів дисертаційної роботи  
Аблеєвої Ірини Юріївни для використання у процесі розробки будівельних  
конструкцій

Цим актом стверджується, що Аблеєвою І.Ю. передано у ПрАТ інститут «Сумипроєкт» результати її дисертаційної роботи «Підвищення рівня екологічної безпеки при утилізації відходів нафтогазового видобутку» щодо технології виробництва будівельних матеріалів типу гіпсобетон за рахунок сумісної утилізації промислових відходів: бурового шламу і фосфогіпсу. Зміст переданих матеріалів у повній мірі відображає методологію проектування технологічної схеми переробки відходів, порядок розрахунку складу гіпсобетону. Матеріали дисертації будуть використані для розробки будівельних конструкцій з гіпсобетону, одержаного у результаті утилізації бурового шламу і фосфогіпсу.

Від ПрАТ інститут «Сумипроєкт»

Директор по проектній діяльності

Л.Л. Тихонкова

Від Сумського державного університету

Завідуючий кафедрою прикладної екології  
д.т.н., професор

Л.Д. Пляцук

Асистент кафедри прикладної екології

І.Ю. Аблеєва



## Додаток С

## Впровадження результатів дисертації у навчальний процес

ЗАТВЕРЖДУЮ

Перший проректор

Сумського державного  
університетуВ.Д. Карпуша«16» серпня 2016 р.**АКТ****про впровадження результатів дисертаційної роботи*****Аблесвої Ірини Юріївни*****на тему «Підвищення рівня екологічної безпеки при утилізації відходів  
нафтогазового видобутку»****у навчальний процес**

Акт складено комісією у складі:

Голова: Декан факультету технічних систем та енергоефективних технологій, кандидат технічних наук, доцент Гусак О.Г.

Члени комісії: 1. Завідувач кафедри прикладної екології, доктор технічних наук, професор Пляцук Л.Д.  
2. Заступник декану факультету технічних систем та енергоефективних технологій з методичної роботи, кандидат технічних наук, доцент Савченко Є.М.

Комісія провела роботу щодо визначення фактичного впровадження результатів дисертаційного дослідження Аблесвої Ірини Юріївни «Підвищення рівня екологічної безпеки при утилізації відходів нафтогазового видобутку» у навчальний процес факультету технічних систем та енергоефективних технологій Сумського державного університету (СумДУ).



За результатами розгляду дисертаційної роботи Аблеєвої Ірини Юріївни на тему «Підвищення рівня екологічної безпеки при утилізації відходів нафтогазового видобутку» комісією встановлено:

1. Розроблені в дисертаційній роботі науково-методичні підходи до утилізації промислових відходів – бурового шламу та фосфогіпсу, науково-практичні основи проектування технологічних схем виробництва будівельних матеріалів із застосуванням вторинної сировини; застосований комплексний метод оцінки екологічних властивостей промислових відходів та одержаних у результаті їх утилізації цільових продуктів використовуються у курсі лекцій з таких дисциплін:

- «Техноекологія» за темами «Нафтова і газова промисловість», «Хімічна промисловість» та «Виробництво будівельних матеріалів»;
- «Технології утилізації відходів» за темою «Вибір методів та технологій утилізації відходів»;
- «Основи створення екологічно безпечних технологій» за темами «Комплексна переробка гірничо-хімічної сировини» та «Питання безвідходної технології в нафтопереробній промисловості та нафтодобуванні».

2. При проведенні практичних робіт з дисципліни «Технології утилізації відходів» введено теми «Використання відходів у виробництві будівельних матеріалів та при будівництві доріг» та «Аналіз технологій утилізації відходів хімічної промисловості».

3. При виконанні курсових робіт з дисципліни «Техноекологія» введено тематику курсової роботи «Виробництво будівельних матеріалів із вторинної сировини як один із способів вирішення екологічної проблеми поводження з промисловими відходами».

Голова комісії

Члени комісії:

О.Г. Гусак

Л.Д. Пляцук

Є.М. Савченко

## Додаток Т

Розрахунок еколого-економічного ефекту від утилізації бурового шламу  
сумісно з фосфогіпсом відвальним

Еколого-економічний ефект за рахунок економії на сплаті економічного податку в результаті зменшення викидів в навколишнє середовище після проведення							
Вхідні дані для розрахунку суми податку, що справляється за розміщення відходів ( $P_{рв}$ )							
Ставка податку $H_{pi}$ , грн/т			Обсяг відходів $i$ -го виду $M_{li}$ , т				
Клас небезпеки відходів	Рівень небезпечності відходів	$H_{pi}$ , гривень за 1 тону	Найменування відходу $i$ -го виду відходу		$M_{li}$ , т		
I	надзвичайно небезпечні	1128,63	Буровий шлам		1674		
II	високо-небезпечні	41,11	Фосфогіпс		2135		
III	помірно небезпечні	10,31					
IV	мало-небезпечні	4,02					
Коригуючий коефіцієнт, що враховує розташування місця розміщення відходів			Коригуючий коефіцієнт, що застосовується у разі розміщення відходів на звалищах, які не забезпечують повного виключення забруднення атмосферного повітря або водних об'єктів				
Місце розміщення відходів		$K_T$					
У межах населеного пункту		3					
На відстані від 3 км і більше		1					
У межах населеного пункту або на відстані менш 3 км від таких меж					$K_o$	=	3

Рисунок Т.1 – Вхідні дані для розрахунку суми податку, що справляється за розміщення відходів ( $P_{рв}$ )

Таблиця Т.1 – Результати розрахунку еколого-економічного ефекту за рахунок економії на сплаті економічного податку

Сума податку						
$P_{рв} = \sum (H_{pi} \cdot M_{li} \cdot K_T \cdot K_o)$						
Вхідні дані					Результати розрахунку	
Найменування $i$ -го виду відходу	$H_{pi}$	$M_{li}$	$K_T$	$K_o$	$P_{рв}$ , грн	Загалом
Буровий шлам	10,31	1674	3	3	155330	232575
Фосфогіпс	4,02	2135	3	3	77244	

## Продовження Додатку Т

Збиток атмосфері (З <sub>а</sub> ) у результаті наднормативних викидів ЗР в атмосферне повітря					
Вхідні дані для розрахунку розмірів відшкодування збитків, завданим атмосфері					
Забруднювальна речовина, викинута в атмосферне повітря наднормативно				Розмір мінімальної заробітної плати П, грн/т	
Найменування ЗР	Маса $m_i$ , т	ГДК <sub>і</sub>	$A_i$		
Вуглеводні СхНу	0,231	0,2	5	1450	
Ортофосфорна кислота	0	0	0	1450	
Коефіцієнт, що залежить від кількості жителів населеного пункту			Коефіцієнт, що враховує народногосподарське значення населеного пункту		
Чисельність населення, тис	$K_{нас}$	Тип населеного пункту		$K_{\phi}$	
<100	1	Організаційно-господарські та в		1	
100,1 - 250	1,2	Багатофункціональні центри, це		1,25	
250,1 - 500	1,35	Населені пункти, віднесені до к		1,65	
500,1 - 1000	1,55	Організаційно-господарські та в		1,65	
>1000	1,8	<100		1,65	

Рисунок Т.2 – Вхідні дані для розрахунку розмірів відшкодування збитків, завданих атмосфері

Розрахунок збитку З <sub>а</sub>	
$Z_a = m_i \cdot 1,1П \cdot A_i \cdot K_T \cdot K_{zi}$ , де $K_T = K_{нас} \cdot K_{\phi}$ , тому	
$Z_a = m_i \cdot 1,1П \cdot A_i \cdot K_{нас} \cdot K_{\phi} \cdot K_{zi}$	
Вид відходу	З <sub>а</sub>
Буровий шлам	1842,2 грн
Фосфогіпс	0 грн
Загалом	1842,2 грн

Рисунок Т.3 – Результати розрахунку збитку атмосфері (З<sub>а</sub>) у результаті наднормативних викидів ЗР в атмосферне повітря

Таблиця Т.2 – Вхідні дані для розрахунку розмірів відшкодування збитків, завданим поверхневим і підземним водним об'єктам

Забруднювальна речовина, скинута у водний об'єкт у складі продукції чи сировини					
Найменування ЗР	Маса $M_i$ , т	ГДК $_i$ , мг/м <sup>3</sup>	$A_i$	$\gamma$ , грн/т	$\gamma_i$ , грн/т
Вуглеводні СхНу	3,15	0,1	10	1367,21	13672,1
Ортофосфорна кислота	1	0,02	50	1367,21	68360,5
Коефіцієнти					
Коефіцієнт, що враховує збільшення шкоди водній екосистемі при самовільному чи аварійному скиді, $K_c$				1,5	
Коефіцієнт ураженості водної екосистеми, $k_3$				1,5	
Значення коефіцієнта $K_{кат}$ , що враховує категорію водного об'єкта					
Категорія водного об'єкта				$K_{кат}$	
Поверхневі водні об'єкти:					
господарсько-побутового використання				1	
питного водокористування				1,4	
Поверхневі водні об'єкти рибогосподарського використання:					
II категорії				1,6	
I категорії				2,0	
вищої категорії				2,5	
Підземні води:					
питні та мінеральні				5	
Інші (промислові, технічні)				3	
Збиток підземним водам від бурового шламу					
Площа забруднення			$F$ , м <sup>2</sup>	2530	
Середня потужність забрудненої частини водоносного горизонту, м			$m$ , м	3	
Активна пористість водонасичених порід			$n_a$	0,08	
Середня концентрація $i$ -ї ЗР у підземних водах			$C_i$ , г/м <sup>3</sup>	6300	
Фонова концентрація $i$ -ї ЗР у підземних водах			$C_{\Phi i}$ , г/м <sup>3</sup>	0	
Маса $i$ -ї забруднюючої речовини, що потрапила в підземні води			$M_{Pi}$ , т	3,825	
$M_{Pi} = F \cdot m \cdot n_a \cdot (C_i - C_{\Phi i}) \cdot 10^{-6}$					

## Продовження Додатку Т

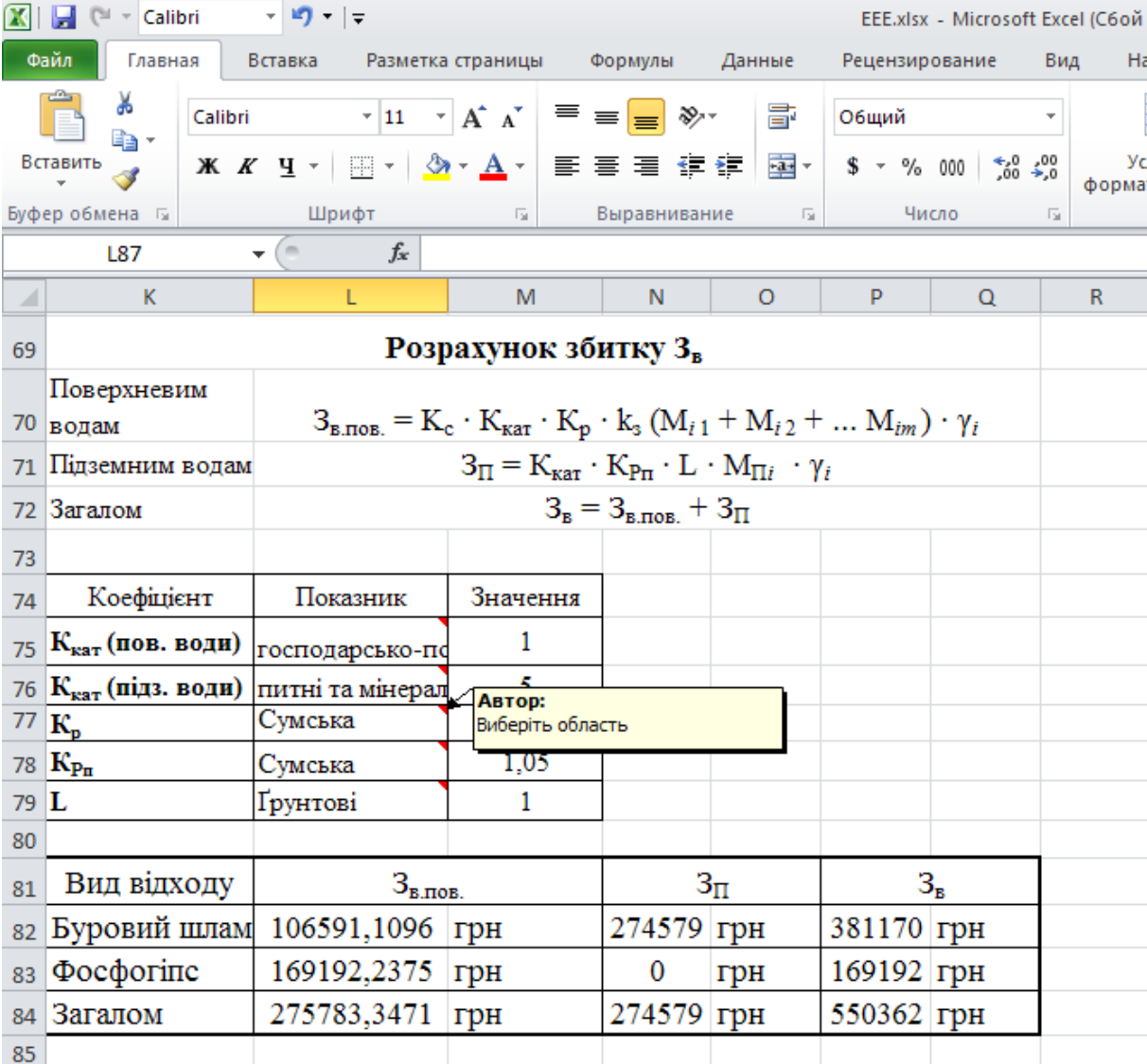
Таблиця Т.3 – Значення регіональних коефіцієнтів дефіцитності поверхневих та підземних вод

Регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод $K_p$	Значення	Регіональний коефіцієнт дефіцитності підземних вод $K_{pn}$	Значення
Область	$K_p$	Область	$K_{pn}$
Закарпатська	1	Чернігівська	1
Івано-Франківська	1,05	Харківська	1,04
Чернівецька	1,06	Сумська	1,05
Тернопільська	1,07	Полтавська	1,06
Волинська	1,1	Волинська	1,07
Житомирська	1,1	Рівненська	1,08
Львівська	1,1	Тернопільська	1,1
Сумська	1,1	Черкаська	1,11
Хмельницька	1,11	Дніпропетровська	1,13
Рівненська	1,11	Київська	1,13
Чернігівська	1,11	Хмельницька	1,14
Кіровоградська	1,13	Вінницька	1,15
Полтавська	1,15	Запорізька	1,15
Вінницька	1,17	Івано-Франківська	1,15
Черкаська	1,17	Житомирська	1,18
Луганська	1,18	Закарпатська	1,2
Харківська	1,19	Херсонська	1,22
Миколаївська	1,2	Львівська	1,23
Київська	1,21	Чернівецька	1,23
Автономна Республіка Крим	1,24	Донецька	1,34
Одеська	1,26	Луганська	1,37
Дніпропетровська	1,28	Одеська	1,43
Запорізька	1,28	Миколаївська	1,46
Херсонська	1,3	Кіровоградська	1,5

Таблиця Т.4 – Коефіцієнт природної захищеності підземних вод

Коефіцієнт, який враховує природну захищеність підземних вод, $L$	
Вид вод	$L$
Ґрунтові	1
Міжпластові безнапірні	1,3
Міжпластові напірні	1,6





Розрахунок збитку $Z_v$			
69			
70	Поверхневим водам	$Z_{v.пов.} = K_c \cdot K_{кат} \cdot K_p \cdot k_3 (M_{i1} + M_{i2} + \dots + M_{im}) \cdot \gamma_i$	
71	Підземним водам	$Z_{П} = K_{кат} \cdot K_{Рп} \cdot L \cdot M_{Пi} \cdot \gamma_i$	
72	Загалом	$Z_v = Z_{v.пов.} + Z_{П}$	
73			
74	Коефіцієнт	Показник	Значення
75	$K_{кат}$ (пов. води)	господарсько-по	1
76	$K_{кат}$ (підз. води)	питні та мінерал	5
77	$K_p$	Сумська	1,05
78	$K_{Рп}$	Сумська	1,05
79	L	Ґрунтові	1
80			
81	Вид відходу	$Z_{v.пов.}$	$Z_{П}$
82	Буровий шлам	106591,1096 грн	274579 грн
83	Фосфогіпс	169192,2375 грн	0 грн
84	Загалом	275783,3471 грн	274579 грн
85			

Рисунок Т.4 – Результати розрахунку збитку водним ресурсам ( $Z_v$ ) внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів

## Продовження Додатку Т

Розрахунок збитку земельним ресурсам (З <sub>3</sub> ), заподіяний внаслідок їх забруднення і засмічення			
92			
93	Забруднення земель	$Z_{забр.} = A \cdot \Gamma_{O3} \cdot П_{д} \cdot K_3 \cdot K_H \cdot K_{EG}$	
94	Засмічення земель	$Z_{засм.} = A \cdot B \cdot \Gamma_{O3} \cdot П_{дз} \cdot K_{зз} \cdot K_{НВ} \cdot K_{EG}$	
95	Загалом	$Z_3 = Z_{забр.} + Z_{засм.}$	
96			
97	Введіть вид відходу	БШ	ФГ
98	Виберіть забруднюючу речовину	Нафтопродукт	Фосфорна кислота
99	Виберіть категорію земель	Землі промисл.	Землі промисловості
100	Виберіть об'єм відходів	> 100	> 100
101	Виберіть клас безпеки ЗР	III	IV

Коефіцієнти небезпечності забруднюючих речовин (К <sub>н</sub> )				Коефіцієнти безпеки відходів (К <sub>нв</sub> )		
Група небезпечності	Ступінь небезпечності	Перелік ЗР	К <sub>н</sub>	Клас небезпечності	Ступінь безпеки	К <sub>нв</sub>
		Бенз-а-пірен	4	I	Надзвичайно небезпечні	3
		Кадмій, Миш'як	4	II	Високо небезпечні	2
		Нафта	4	III	Помірно небезпечні	1,5
	Надзвичайно	Стирол	4	IV	Малонебезпечні	1
I	небезпечні (ГДК/ОДК < 0,2 мг/кг)	Ртуть, Селен	4			
		Свинець, Цинк	4	<b>Коефіцієнти засмічення земельної ділянки (К<sub>зз</sub>)</b>		
		Нафтопродукти	4	Ступінь	Об'єм відходів (Об), куб. м	К <sub>зз</sub>
		Фтор	4	1	0-5	1,25
		Фенол	4	2	5-10	1,5
		Бензол	3	3	10-20	2
		Кобальт, Мідь	3	4	20-50	2,5
II	Дуже небезпечні (ГДК/ОДК 0,2 - 0,5 мг/кг)	Нікель	3	5	50-100	3
		Толуол, Ксилол	3	6	> 100	4
		Молібден, Хром	3			
		Сірководень	3	<b>Шкала еколого-господарського значення</b>		
		Фосфорна кислота	3	<b>Категорії земель</b>		<b>К<sub>ег</sub></b>
		Сурма	3	Зона санітарної охорони		5,5
		Стронцій	2,5	Землі оздоровчого призначення		5
		Формальдегід	2,5	Землі природно-заповідного		4,5
III	Помірно небезпечні (ГДК/ОДК > 0,5 мг/кг)	Ацетальдегід	2,5	Охоронна зона навколо		4
		Нітрати, АПАР	2,5	Землі рекреаційного призначення		4
		Барій, Ванадій	2,5	Землі історико-культурного призначення		4
		Сульфати	2,5	Особливо цінні землі		3,5
		Вольфрам	2,5	Землі сільськогосподарського призначення		1
		Марганець	2,5	Землі житлової та громадської забудови		1
IV	Інші (рівні ГДК не встановлені)	Амоній	1,5	Землі лісового фонду		1
		Хлориди	1,5	Землі промисловості		1

Рисунок Т.5 – Методика розрахунку збитку земельним ресурсам (З<sub>3</sub>)

Таблиця Т.5 – Вхідні дані для розрахунку розмірів відшкодування збитків, завданим земельним ресурсам

Показники / вид відходу		БШ	ФГ
Питомі витрати на ліквідацію наслідків забруднення земельної ділянки	<b>А</b>	0,5	0,5
Нормативна грошова оцінка земельної ділянки, що зазнала забруднення	<b>Г<sub>оз</sub></b> , грн/м <sup>3</sup>	3	3
Площа забрудненої земельної ділянки	<b>П<sub>д</sub></b> , м <sup>2</sup>	1054	100
Коефіцієнт забруднення земельної ділянки, що характеризує кількість ЗР в об'ємі забрудненої землі	<b>К<sub>з</sub></b>	1	1
Коефіцієнти небезпечності забруднюючих речовин	<b>К<sub>п</sub></b>	4	3
Шкала еколого-господарського значення земель	<b>К<sub>ег</sub></b>	1	1
Коефіцієнт перерахунку	<b>Б</b>	10	10
Площа засміченої земельної ділянки	<b>П<sub>дз</sub></b> , м <sup>2</sup>	1054	100
Коефіцієнти засмічення земельної ділянки	<b>К<sub>зз</sub></b>	4	4
Коефіцієнти безпеки відходів	<b>К<sub>нв</sub></b>	1,5	1

Таблиця Т.6 – Узагальнююча таблиця для визначення загального еколого-економічного ефекту від впровадження розробленої ресурсозберігаючої технології

Прямий еколого-економічний збиток від забруднення навколишнього природного середовища буровим шламом (З <sub>б.ш.</sub> )			
З <sub>б.ш.</sub> =	484196	грн	= <b>484,196 тис. грн</b>

Прямий еколого-економічний збиток від забруднення навколишнього природного середовища фосфогіпсом (З <sub>ф.</sub> )			
З <sub>ф.</sub> =	175642	грн	= <b>175,642 тис. грн</b>

Прямий еколого-економічний збиток від забруднення навколишнього природного середовища (З <sub>заг.</sub> ) сумісно буровим шламом та фосфогіпсом			
З <sub>заг.</sub> =	659838	грн	= <b>659,838 тис. грн</b>

Еколого-економічний ефект загальний від впровадження розробленої ресурсозберігаючої технології			
Е =	892413	грн	= <b>892,413 тис. грн</b>



## Додаток У

Розрахунок еколого-економічної ефективності реалізації технології сумісної  
утилізації бурового шламу і фосфогіпсу

Таблиця У.1 – Вартість та енергоспоживання обладнання технологічної  
лінії з виробництва гіпсобетонних блоків

№ з/п	Найменування	К-ть	Установлена потужність, кВт	Вартість, тис. грн
1	Бункер витратний	8	0	24
2	Живильник барабанний	1	0,4	2
3	Живильник тарілчастий	1	0,5	2
4	Живильник стрічковий	1	0,5	2
5	Конвеєр стрічковий	1	3	2
6	Елеватор	2	2	4
7	Шнек	1	1,5	2
8	Дробарка молоткова	1	7,5	20
9	Млин кульовий	1	18,5	20
10	Барабан сушильний	1	4,5	2
11	Камера пилоосаджувальна	1	0,2	1
12	Дозатор	2	0	2
13	Вентилятор	1	1,5	1
14	Насос	2	2	2
15	Ємність накопичувальна	1	0	1
16	Реактор-змішувач	1	4	1
17	Бетонозмішувач	1	7,5	20
18	Карусельна машина	1	3	15
ВСЬОГО			56,6	123

Таблиця У.2 – Баланс грошових вкладень (тис. грн)

Показники	2014	2015	2016	2017	2018
1. Надходження грошових засобів					
1.Виручка від реалізації	0	1792,217	1737,682	1685,445	1635,065
2. Витрати					
1. Сировинні ресурси	0	273,810	273,810	273,810	273,810
2. Енергетичні ресурси	0	349,862	349,862	349,862	349,862
3. Фонд заробітної плати	0	309,672	309,672	309,672	309,672
4.Амортизаційні відрахування	0	76,857	67,064	58,866	51,958
5.Оплата кредиту	415,072	234,393	206,315	178,237	150,158
6.Сукупні витрати	415,072	1244,595	1206,724	1170,448	1135,462
3. ПДВ					
ПДВ (20 %)	0	298,703	289,614	280,907	272,511
4. Прибуток					
1. Валова виручка	-415,072	547,622	530,958	514,997	499,603
2. Загальний прибуток	-415,072	248,919	241,345	234,090	227,092
3.Чистий прибуток	-415,072	248,919	241,345	234,090	227,092