

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

Ірина Аблєєва, Леонід Пляцук

**Системний підхід
до підвищення екологічної безпеки
нафтовидобувних територій**

Монографія

Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету



Суми
Сумський державний університет
2021

УДК 502/504:622.276

А 15

Рецензенти:

В. І. Склабінський – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної інженерії Сумського державного університету;

Я. О. Адаменко – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри екології Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу;

В. П. Шапорев – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної техніки та промислової екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»

*Рекомендовано до видання
вченою радою Сумського державного університету
як монографія
(протокол № 15 від 31 травня 2021 року)*

Аблєєва І. Ю.

А 15 Системний підхід до підвищення екологічної безпеки нафтовидобувних територій : монографія / І. Ю. Аблєєва, Л. Д. Пляцук. – Суми : Сумський державний університет, 2021. – 275 с.

ISBN 978-966-657-870-2

Монографія адресована фахівцям нафтогазової галузі, які займаються проблемами екологічної безпеки, техногенного навантаження на довкілля. Метою монографії є надання широкому колу фахівців теоретичного та практичного підґрунтя для розроблення технологій захисту довкілля в зоні впливу нафтовидобувних територій. Монографія спрямована на ознайомлення з науково-методичними підходами до підвищення екологічної безпеки довкілля в районах видобування нафти та внаслідок аварійних ситуацій із витіканням нафти і нафтопродуктів.

Монографія підготовлена на основі наукових досліджень, які проводились у Сумському державному університеті.

Призначена для вчених, викладачів, аспірантів, магістрантів і всіх, хто цікавиться проблемами екологічної безпеки нафтовидобування.

УДК 502/504:622.276

© Аблєєва І. Ю., Пляцук Л. Д., 2021

ISBN 978-966-657-870-2

© Сумський державний університет, 2021

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	7
Розділ 1 Джерела екологічної небезпеки для довкілля під час видобування нафти	8
1.1 Забруднення атмосферного повітря в зоні впливу нафтовидобувних територій	9
1.1.1 Джерела викидів забруднювальних речовин на промислових майданчиках	9
1.1.2 Забруднення леткими неорганічними речовинами	23
1.1.3 Поширення радіоактивних елементів в атмосферному повітрі.....	25
1.2 Техногенне навантаження на водне середовище від нафтогазової галузі	32
1.3 Джерела екологічної небезпеки для геологічного середовища та ґрунтів нафтовидобувних територій	39
1.3.1 Техногенне навантаження на геологічне середовище.....	39
1.3.2 Забруднення ґрунтів токсичними компонентами бурових відходів.....	42
1.3.3 Забруднення ґрунтів нафтовими вуглеводнями	47
1.4 Радіоактивне забруднення довкілля від нафтопромислового обладнання	54
1.5 Екотоксикологічні ефекти від забруднення довкілля в зоні впливу видобування нафти	63
1.5.1 Біотестування та біоіндикація забруднення нафтовидобувних територій.....	63
1.5.2 Токсичність нафтових вуглеводнів для біоценозів.....	67

Висновки до розділу 1	75
Список використаної літератури до розділу 1	76
Розділ 2 Способи поводження з відходами нафтового видобутку	85
2.1 Термічні методи утилізації бурових відходів.....	85
2.2 Фізичні та фізико-хімічні способи поводження з відходами	88
2.2.1 Методи перероблення відходів буріння.....	88
2.2.2 Технології очищення нафтозабруднених ґрунтів	92
2.3 Хімічні методи утилізації бурового шламу	97
2.4 Біохімічні способи поводження з нафтовмісними буровими відходами	100
2.4.1 Особливості застосування біосорбентів.....	100
2.4.2 Застосування біопрепаратів (біодеструкторів).....	102
Висновки до розділу 2	108
Список використаної літератури до розділу 2	109
Розділ 3 Екологічні проблеми поводження з рідкими відходами буріння свердловин	115
3.1 Пластові води.....	115
3.2 Бурові стічні води.....	119
3.3 Відпрацьований буровий розчин	127
Висновки до розділу 3	132
Список використаної літератури до розділу 3	133
Розділ 4 Технології захисту довкілля в нафтовидобувній галузі.....	136
4.1 Технології захисту атмосферного повітря.....	136
4.1.1 Очищення газів від неорганічних та органічних сполук сірки	136

4.1.2	Ежекторно-вихрова технологія вловлювання вуглеводнів.....	151
4.2	Технології захисту гідросфери.....	154
4.2.1	Технології очищення від твердих часток.....	154
4.2.2	Технології очищення від органічних забруднювачів.....	157
4.2.3	Технології очищення від розчинених домішок.....	161
4.3	Технології захисту геосфери.....	166
4.3.1	Термічна утилізація відходів.....	166
4.3.2	Установки утилізації відходів хімічним методом.....	171
4.3.3	Технології дезактивації радіоактивних відходів.....	175
	Висновки до розділу 4.....	184
	Список використаної літератури до розділу 4.....	185
	Розділ 5 Біоремедіація нафтозабруднених ґрунтів.....	193
5.1	Загальні принципи біотехнологічного способу ліквідації нафтових забруднень.....	193
5.1.1	Процеси біохімічної деградації нафтових вуглеводнів.....	193
5.1.2	Ферментативна активність і роль біосурфактантів у процесах біоремедіації.....	200
5.1.3	Нафтодеструктивні бактерії щодо різних речовин... ..	207
5.2	Науково-практичні підходи до проведення біостимуляції.....	209
5.3	Роль абіотичних чинників під час проведення біоремедіації.....	216
5.4	Науково-теоретичні засади створення нафтодеструктивних консорціумів мікроорганізмів.....	220
5.5	Фіторемедіація та фітотоксичність нафтопродуктів.....	227

5.6 Дослідження деградації нафтових вуглеводнів в умовах аборигенної мікрофлори	228
Висновки до розділу 5	231
Список використаної літератури до розділу 5	232
Розділ 6 Оцінювання екологічного ризику від забруднення нафтою та нафтопродуктами внаслідок аварійних ситуацій	245
6.1 Аварійні небезпечні ситуації, що супроводжуються розливом нафти та нафтопродуктів	245
6.2 Характеристика експозиції	253
6.3 Характеристика ризику	254
6.4 Прогнозування зони забруднення нафтою методами математичного моделювання процесу геофільтрації	258
Висновки до розділу 6	272
Список використаної літератури до розділу 6	273

ВСТУП

Розвиток нафтовидобувної галузі є позитивним для економіки держави, оскільки забезпечує паливним ресурсом і цінною сировиною для нафтохімічної та хімічної промисловості, однак із позицій екологічної безпеки призводить до значного техногенного тиску на довкілля завдяки забрудненню атмосферного повітря, поверхневих і підземних вод і ґрунтів. У зв'язку з цим проблема підвищення екологічної безпеки територій, які піддаються техногенному навантаженню у процесі буріння свердловин і видобутку нафти, вимагає комплексного підходу для її вирішення. Найбільш загально поширеною та доцільною є система природоохоронних заходів, що складається з превентивного та ліквідуючого комплексу заходів.

До першої групи методів потрібно віднести технологічні та управлінські заходи. Їх завдання полягає у попередженні та зниженні забруднення довкілля методом застосування екологічно безпечних реагентів для приготування бурових розчинів, що дозволяє зменшити токсичність утворених відходів. Водночас використання прогресивних технологій буріння, зокрема безамбарного способу буріння, забезпечує скорочення їх обсягів. Іншим ефективним підходом є впровадження автоматизованої системи прогнозування, попередження й ліквідації аварійних ситуацій під час видобутку нафти. У проєкт розроблення родовища з урахуванням місцевих природних умов і технологічних особливостей розроблення родовища необхідно запропонувати заходи із зменшення негативного впливу відходів буріння на біосферу.

Ліквідаційні методи передбачають комплекс заходів щодо екологічно безпечного поводження з буровими відходами (буровим шламом, відпрацьованим буровим розчином і буровими стічними водами) та застосування комплексних технологій захисту навколишнього природного середовища (НПС). Однією з перспективних технологій очищення нафтозабруднених об'єктів є їх біоремедіація. Ці та інші проблеми будуть висвітлені у монографії.

Розділ 1 Джерела екологічної небезпеки для довкілля під час видобування нафти

Однією з екологічно небезпечних операцій під час нафтовидобування є буріння свердловин, глибина яких на території України досягає в середньому від 3 000 м до 6 000 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.

Під час реалізації будь-якого способу буріння для підвищення загальної ефективності нафтовидобутку залучають велику кількість хімічних реагентів. До них належать сполуки, одержані внаслідок перероблення вуглеводнів нафти і газу, та відходи нафтопереробних і нафтохімічних виробництв [1].

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

- 1) хімічні сполуки для приготування бурових розчинів;
- 2) речовини для оброблення 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.

Внаслідок екологічно небезпечного спорудження й експлуатації нафтових свердловин виникає негативний вплив на такі компоненти НПС [2]:

- 1) геологічне середовище – порушення в результаті спорудження нафтогазових свердловин;
- 2) водне середовище – забруднення поверхневих і ґрунтових вод;
- 3) ґрунт – займання земельної ділянки із зняттям родючого шару ґрунту та складуванням у кагати для зберігання і

подальшого повернення на цю ділянку під час проведення рекультивації землі;

4) атмосфера – викиди шкідливих речовин в атмосферне повітря під час роботи дизель-генератора у разі аварійного відмикання електроенергії, випаровування вуглеводнів із шламових амбарів; шумовий вплив від роботи бурової установки та дизель-генератора.

1.1 Забруднення атмосферного повітря в зоні впливу нафтовидобувних територій

1.1.1 Джерела викидів забруднювальних речовин на промислових майданчиках

Техногенне навантаження на атмосферне повітря внаслідок нафтовидобувної діяльності відбувається практично на всіх етапах комплексного технологічного процесу.

Під час буріння і випробування свердловин із вуглеводневою продукцією основними джерелами утворення забруднювальних речовин є: бурова установка (робота силових дизельних агрегатів) і самі свердловини (викиди забруднювальних речовин в атмосферу відбуваються під час їх випробування). Основними забруднювальними речовинами, що виділяються в атмосферу, є пари вуглеводнів, а також продукти їх згорання.

Під час будівництва об'єктів видобутку, транспорту і підготовки вуглеводневої сировини, буріння свердловин, і прокладання внутрішньо- і міжпромислових трубопроводів основними джерелами викидів забруднювальних речовин в атмосферу є двигуни будівельних машин, механізмів та електрогенераторів, що працюють на дизельному паливі. Після закінчення будівництва і бурових робіт викиди в атмосферу від стаціонарних об'єктів скорочуються в зв'язку із зниженням потреби в енергоресурсах.

У таблицях 1.1 і 1.2 на підставі даних із Звітів з оцінювання впливу на довкілля об'єктів нафтового видобутку,

зокрема будівництва та експлуатації свердловин, наведена усереднена якісна та кількісна характеристики щодо викидів забруднювальних речовин в атмосферу під час будівництва та експлуатації об'єктів, що проєктуються [3].

Таблиця 1.1 – Кількість забруднювальних речовин, що викидаються в атмосферу під час будівництва об'єктів родовищ

Назва ЗР	Валові викиди, т/період			Разом
	Майданні об'єкти	Лінійні об'єкти		
		Нафтозбірні мережі	Внутрішньо-промислові дороги	
Оксид заліза (пил мет.)	0,26	0,06	0,16	0,48
Марганець та його сполуки	0,01	0,01	0,01	0,03
Нітроген (IV) оксид	131,25	44,97	66,23	242,45
Сажа	46,79	7,22	8,90	62,91
Сульфур (IV) оксид	60,76	9,12	13,43	83,31
Карбон (II) оксид	306,61	47,71	70,45	424,77
Фтористий водень	0,005	0,01	0,01	0,03
Фториди поганорозчинні	0,0003	0,004	0,05	0,05
Ксилол	0,11	0,21	0,01	0,33
Бенз(а)пірен	2,1E-05	5,1E-06	2,3E-05	0,00
Формальдегід	0,20	0,05	0,11	0,36
Керосин	94,07	14,80	17,43	126,30
Уайт-спірит	0,21	0,01	0,22	
Пил неорганічний 20–70 % SiO ₂	0,01	0,003	6,90	6,91
Разом	640,08	124,37	183,68	948,14

Таблиця 1.2 – Кількість забруднювальних речовин, що викидаються в атмосферу під час будівництва міжпромислових магістралей, магістрального нафтопроводу

Назва ЗР	Валові викиди, т/період	
	магістраль	нафтопровід
Оксид заліза (пил мет.)	1,57	0,59
Марганець та його сполуки	0,13	0,02
Нітроген (IV) оксид	669,30	454,44
Сажа	89,96	72,98
Сульфур (IV) оксид	135,68	92,12
Карбон (II) оксид	711,94	482,17
Фтористий водень	0,11	0,09
Фториди поганорозчинні	0,48	0,04
Ксилол	0,07	2,11
Бенз(а)пірен	0,00	0,00005
Формальдегід	1,15	0,49
Керосин	176,13	149,59
Уайт-спірит	0,05	2,09
Пил неорганічний 20–70 % SiO ₂	69,71	0,03
Разом	1 856,28	1 256,76

Буріння та випробування свердловин. Основними потенційними джерелами забруднення навколишнього природного середовища під час буріння експлуатаційних свердловин є такі технологічні операції: 1) буріння свердловини; 2) випробування (освоєння) свердловини.

Прямий вплив на повітря наведено на рисунку 1.1.

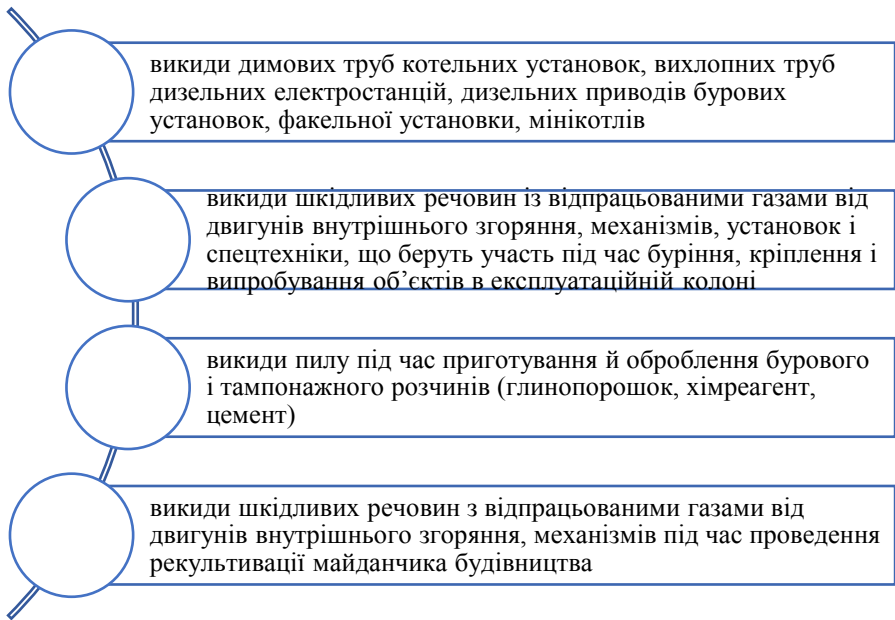


Рисунок 1.1 – Характеристика прямого впливу буріння на атмосферне повітря

У період проведення будівельних і бурових робіт великий обсяг забруднювальних речовин 1–4 класів небезпеки викидається в атмосферне повітря (рис. 1.2).

За попереднім оцінюванням на робочому майданчику перевищення гранично допустимої концентрації максимально разової (ГДК_{м.р.}) можуть очікуватися для нітроген (IV) оксиду (до 12 ГДК), сажі (до 3 ГДК).

На межі нормативної санітарно-захисної зони (СЗЗ) розміром 300 м: для нітроген (IV) оксиду (до 4,0 ГДК). Досягнення 1 ГДК буде досягатися на відстані понад 1 000 м від межі джерел. Перевищень санітарно-гігієнічних нормативів для інших забруднювальних речовин у жодній точці розрахункового прямокутника не очікується.



Рисунок 1.2 – Розподілення ЗР у викидах за класами небезпеки

Отже, етап будівельних робіт характеризується деяким підвищенням рівня забруднення атмосферного повітря. Погіршення якості атмосферного повітря має локальний характер і обмежується зоною впливу викидів забруднювальних речовин. У цілому район проведення будівельних робіт характеризується допустимим рівнем забруднення атмосферного повітря.

Експлуатація родовища. У процесі експлуатації об'єктів нафтовидобутку в атмосферне повітря виділяється більше ніж 20 різних забруднювальних речовин, основними з них за обсягом викидів є карбон (II) оксид, вуглеводні, нітроген (IV) оксид, сажа, сульфур (IV) оксид. Основний вплив на атмосферне повітря на цьому етапі наведено на рисунку 1.3.

Стаціонарні джерела викидів забруднювальних речовин в атмосферне повітря, наявні на промислових майданчиках родовищ, встановлюються під час проведення інвентаризації викидів. До таких об'єктів можна віднести нафтозбірні пункти та замірні пункти.

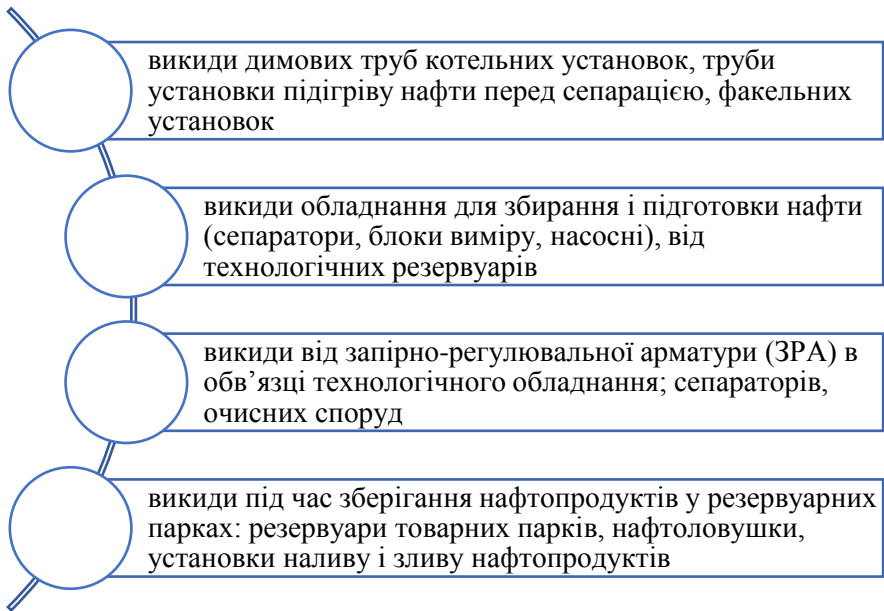


Рисунок 1.3 – Характеристика прямого впливу експлуатації родовищ на атмосферне повітря

Нафтозбірні пункти (НЗП) – це групова система збирання продукції свердловин нафтового родовища, яка дозволяє проводити збирання продукції свердловин, сепарацію нафти від газу, підігрівання рідини, відстій рідини з подальшим транспортуванням нафти на кінцеву сепараційну установку (КСУ). Крім того, кінцеві НЗП призначені для приймання товарної нафти, а також нафтовміщуваної суміші від цехів видобутку нафти та газу, зберігання, підготовки нафти з подальшим її транспортуванням споживачу, очищення та утилізації пластової води, яка вивільняється під час процесу підготовки нафти. Структурно за технологією ведення робіт такі НЗП складаються з КСУ та дільниці підготовки та перекачування нафти (ДППН) [4].

НЗП зазвичай складається з таких основних систем:

– система збирання продукції свердловин та її відстоювання від пластової води;

- система транспортування продукції свердловин на КСУ;
- система підтримання пластового тиску (ППТ).

КСУ – це групова система збирання продукції свердловин ЦВНГ, що дозволяє проводити збирання продукції свердловин, приймання нафтовміщеної суміші з НЗП, підігрівання, сепарацію і транспортування рідини в резервуари для накопичення, відстоювання, відокремлення нафти від пластової води.

КСУ складається з таких основних систем:

- системи підігрівання продукції свердловин;
- системи сепарації продукції свердловин;
- системи накопичення, відстоювання продукції

свердловин;

– системи трубопроводів для транспортування продукції свердловин, пластової води, газу.

Замірний пункт (ЗП) – це групова система збирання продукції, що дозволяє проводити збирання продукції свердловин, відстій рідини з подальшим транспортуванням нафти на НЗП. Пластова вода та стічні води ЗП закачуються в свердловини. На ЗП проводиться приймання пластової води з НЗП та її подальше закачування в свердловини системи ППТ.

ЗП складається з таких основних систем:

- система збирання рідини, відстоювання нафти від пластової води;
- система транспортування нафти на НЗП;
- система ППТ.

Після НЗП та КСУ відокремлений газ направляється в технологічні вакуум-проводи вакуумної компресорної станції (ВКС). Пластова вода направляється на ДППН, а також разом із стічними водами використовується системою ППТ [4].

Вся рідина із свердловин, які під'єднані до НЗП, надходить по трубопроводах на батарею розподілу з подальшою подачею на підігрівач продукції свердловин або на трап, де відбувається сепарація рідини від газу та подальше надходження рідини із трапів на підігрівач продукції свердловин. Газ після

першого ступеня сепарації надходить на сепаратор С-1, в якому проходить очищення газу від краплинок рідини. Із сепаратора С-1 газ надходить на сепаратор С-2 для його доочищення, і далі, через замірну дільницю, регулятор тиску газ надходить в одоризаційну установку. Залежно від об'єму газу його розподілення може йти як на власні потреби, так і для транспортування на газопереробні заводи (ГПЗ).

Вихід підігрітої рідини з підігрівача надходить на резервуари горизонтальні сталеві (РГС), які використовуються для накопичення, обліку продукції свердловин ЦВНГ та відстоювання нафти від пластової води у міру накопичування. Відстояну воду з цих резервуарів перепускають на резервуар, який використовується лише для збирання пластової води.

У міру накопичення пластова вода використовується залежно від технологічної необхідності:

- закачування в свердловину системи ППТ;
- промивання нафтопроводу «НЗП – КСУ»;
- промивання нафтопроводу «НЗП – замірний пункт (ЗП)»;
- відкачування на ЗП із наступним закачуванням у свердловину ППТ ЗП.

У разі штатного технологічного режиму ведення виробничого процесу можливість надходження нафти в резервуар повністю виключена, тому цей резервуар не належить до джерела утворення забруднювальних речовин і відповідно не має джерела викиду забруднювальних речовин в атмосферне повітря. За умови заповнення одного з резервуарів РГС продукція свердловин подається на насоси і відкачується на КСУ. Ці резервуари з'єднані газорівнювальною лінією із запобіжним клапаном ПСК-50С/50, який під час досягнення надлишкового тиску в резервуарах понад 0,02 МПа скидає надлишок газу у вакуумну лінію.

На газорівнювальній лінії також встановлена свіча, яка обладнана двома (1 робочий, 1 резервний) запобіжними клапанами СППК-4Р із ручним приводом перемикачів та тиском спрацювання 0,1 МПа. Пристрій дозволяє під'єднання

одного та одночасно від'єднання другого запобіжного клапана для проведення планових робіт без зупинення технологічного процесу.

Для запобігання деформації резервуарів унаслідок створення вакууму під час відкачування рідини на лінії встановлюється вакуумний клапан КВ-50, який спрацьовує у разі вакууму 300 мм. вод. ст. У робочому технологічному процесі виділення забруднювальних речовин мінімальне й обумовлене технічними можливостями сучасного нафтопромислового обладнання, яке використовується на об'єкті.

Відстояну пластову воду по трубопроводах подають у дренажні колодязі на ДППН. За наявності нафтової емульсії на верхніх відпускних патрубках резервуарів відпуск води з резервуара припиняють. Відокремлену нафту після відібраних проб направляють по трубопроводах на ДППН. Після КСУ частково обезводнена нафта надходить на підготовку.

Підготовку нафти проводять термохімічним способом на паропідігрівачах із безпосередньою подачею гострої пари і деемульгатора типу ПМ у потік нафтовміщувальної суміші. Продукцію свердловин із сировинних резервуарів насосом подають на паропідігрівачі, де проходить технологічний процес зневоднення і знесолення. За безпосереднього змішування гострої пари і деемульгатора з нафтовою сумішшю, що подають у паропідігрівачі, проходить процес знесолювання та руйнування нафтової емульсії. Під дією гострої пари нафтову суміш підігрівують на виході з паропідігрівача до 60–70 °С, пара конденсується, змішується з пластовою водою, створюючи водяну подушку в резервуарі. Підготовку нафти проводять у теплообмінних апаратах ТП-1000 і ТП-800, після цього подається в установку УДО-2М для відпуску пластової води, що відділяється під час розділення емульсії для зменшення затрат часу відстою та відпуску з резервуарів. У цьому разі установка підготовки нафти УДО-2М використовують як буферну ємність.

Обезсолена і обезводнена нафта надходить у резервуари товарного резервуарного парку, де проходить відстій (процес

коагуляції – не менше ніж 8 годин) від води, з подальшим дренажем води в каналізаційну систему об'єкта. Після скидання води нафта вже готова до реалізації споживачу.

Пластова вода та стічні води по каналізаційній системі потрапляють на очищення в нафтовловлювач, після цього в підземну ємність, звідки насосами закачуються в нагнітальні свердловини ЦВНГ-1. Усі резервуари обладнані дихальною арматурою, вогневими запобіжниками, приладами контролю, приймально-роздавальними патрубками, сифонними водоспускними кранами, люком-лазом, світловим люком, знімним люком, драбинами, заземленням, катодним захистом, громовідводами, паропідігрівниками. На об'єкті розміщена наливна естакада з двома наливками, яка призначена для відвантаження нафти або пластової води в автоцистерни для споживача або технологічних потреб цехів і зливна естакада – для розвантаження нафти або кубового залишку з автоцистерн у резервуарний парк.

До складу НЗП усіх видів, КСУ та ЗП як основні джерела утворення забруднювальних речовин входять: підігрівачі продукції свердловин, резервуари збирання та тимчасового зберігання продукції свердловин і підготовки нафти, сепаратори, відкриті насосні установки, нафтовловлювач, наливна естакада. Під час ведення виробничих процесів в атмосферне повітря виділяються оксиди азоту і вуглецю, парникові гази та вуглеводні, класифіковані як бутан, пентан, метан, пропан, етан, гексан, гас (керосин).

До організованих джерел викидів ЗР належать [3]:

- свічки запобіжних клапанів (викиди в атмосферу у вигляді вуглеводнів, класифікованих як бутан, пентан, метан, пропан, етан, гексан, відбуваються під час перевірки один раз на зміну запобіжних клапанів);
- свічки газових сепараторів (викиди вуглеводні, класифіковані як бутан, пентан, метан, пропан, етан, гексан, відбуваються під час перевірки запобіжних клапанів газових сепараторів та під час продування сепаратора);

– свічка підігрівача (викиди в атмосферу вуглеводні, класифіковані як бутан, пентан, метан, пропан, етан, гексан, відбуваються під час продування підігрівача перед запуском його до роботи);

– димові труби підігрівачів (продукти спалювання газу – оксиди азоту і вуглецю та парникові гази – надходять до атмосферного повітря через окремі металеві димові труби);

– дихальний патрубков (для одоризації газу використовується одорант СПМ, під час зберігання якого в одоризаційній установці до атмосфери потрапляють його пари після нейтралізатора);

– дихальні клапани резервуарів (викиди в атмосферу вуглеводні, класифіковані як бутан, пентан, метан, пропан, етан, гексан, відбуваються під час збирання продукції свердловин і підготовки нафти в резервуарах);

– вентиляційна труба і дефлектори приміщення насосної та вентиляційної труб приміщення блоку реагентів (викиди в атмосферу вуглеводні, класифіковані як бутан, пентан, метан, пропан, етан, гексан, відбуваються під час роботи витяжної та природної витяжної вентиляції з відповідних робочих приміщень);

– труба витяжна (під час проведення зварювання та газової різки металу на організованому зварювальному пості до атмосферного повітря надходять компоненти зварювального аерозолю);

– витяжна труба витяжної шафи лабораторії (викиди в атмосферу бензолу, толуолу, спирту етилового, ацетону, бензину відбуваються під час виконання лабораторних аналізів у витяжній шафі лабораторії).

Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі населених місць наведені в таблиці 1.3 [5].

Таблиця 1.3 – Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі

Код речовини	Назва речовини	Клас небезпеки	ГДК або ОБРВ, мг/м ³		
			ГДК р.з	ГДК м.р.	ГДК с.д.
301	Азоту оксид (в перерахунку на NO ₂)	3	5,0	0,2	0,04
304	Азоту діоксид	3	2,0	0,4	0,06
328	Вуглецю пил (сажа)	3	4,0	0,15	0,05
330	Ангідрид сірчистий	3	10,0	0,5	0,05
337	Вуглецю оксид	4	20,0	5	3
2754	Вуглеводні аліфатичні граничні (C1-C10)	4	300	1,0	
703	Бенз(а)пірен	1	0,00015	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
123	Заліза оксид	4	6,0	0,4	0,04
143	Марганець у зварювальних аерозолях (вміст до 20 %)	2	0,2	0,01	не норм.
Примітка. ГДК р.з – ГДК робочої зони; ГДК м.р. – ГДК максимально разова концентрація шкідливої речовини в повітрі населених місць; ГДК с.д. – середньодобова ГДК шкідливої речовини в повітрі населених місць					

До неорганізованих джерел викидів ЗР можна віднести:

– відкриту насосну (викиди в атмосферу вуглеводні, класифіковані як бутан, пентан, метан, пропан, етан, гексан, відбуваються під час роботи насосів для відкачування продукції свердловин на КСУ);

– дренажні ємності (викиди в атмосферу вуглеводні, класифіковані як бутан, пентан, метан, пропан, етан, гексан, відбуваються у разі зливання рідини під час обслуговування і ремонту насосів і трапів);

– наливні стояки (викиди в атмосферу гасу (керосину) відбуваються під час наливання товарної нафти в автоцистерну, для зменшення кількості яких наливання зверху або «напіввідкритим струменем» не використовується);

– нафтовловлювач (викиди в атмосферу вуглеводні, класифіковані як бутан, пентан, метан, пропан, етан, гексан, відбуваються під час очищення пластової води);

– шламонакопичувач (викиди гасу (керосину) відбуваються під час тимчасового зберігання відходів від нафтовловлювача);

– люк ємності (викиди гасу (керосину) в атмосферу відбуваються під час тимчасового зберігання стійкої емульсії з нафтовловлювача);

– фарбувальний пост (під час проведення фарбування обладнання на неорганізованому фарбувальному посту до повітря надходять компоненти фарби та розчинника).

Таблиця 1.4 – Перелік джерел забруднення на території родовища

№ з/п	Назва джерела	Забруднювальні речовини, що викидаються в атмосферу
1	Резервуар РВС-40	Вуглеводні С1-С6
2	Резервуар РВС-12, люк	Вуглеводні С1-С6
3	Насос, ущільнення насосу МВН-6	Вуглеводні С1-С6
4	Автоцистерна, люк	Вуглеводні С1-С6
5	Резервуар РВК-150, дихальні клапани	Вуглеводні С1-С6
6	Сепаратор ЗУГ-1, запобіжний клапан	Вуглеводні С1-С6
7	Факел	Оксиди азоту, вуглецю, сажа, метан, сірководень, сірчистий ангідрид

Також наведемо обсяги викидів за кожною забруднювальною речовиною (табл. 1.5), ґрунтуючись на даних Звіту з оцінювання впливу запланованої діяльності [3].

Таблиця 1.5 – Сумарні потенційні обсяги викидів забруднювальних речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел ГУ «Підляся»

Найменування забруднювальної речовини	Викид забруднювальної речовини, т/рік
Оксиди азоту (у перерахунку на діоксид азоту)	0,1064
Сірки діоксид	2,0011
Сірководень	1,41E-06
Оксид вуглецю	13,3049
Бутан	0,0782
Гексан	0,0302
Пентан	0,0493
Метан	2,3386
Суспендовані частинки, недиференційовані за складом	1,5966
Пропан	0,1516
Етан	0,1703
Вуглецю діоксид	148,4596
Нітроген (I) оксид (N ₂ O)	0,0003
Разом	168,287

Основні заходи з охорони атмосферного повітря повинні бути спрямовані на забезпечення дотримання нормативів якості повітря робочої зони і скорочення шкідливих викидів в атмосферу до нормативного рівня від усіх джерел забруднення на всіх стадіях робіт.

Заходи щодо зниження впливу на повітряне середовище зводяться до такого:

– герметизована система збирання та транспорту, що видобувається;

- використання блоково-комплектного, автоматизованого обладнання;
- використання арматури з класом герметичності затвора по класу А;
- застосування труб із матеріалів, відповідних кліматичних умов району будівництва;
- випробування трубопроводів на міцність і герметичність після монтажу;
- контроль зварних з'єднань фізичними методами;
- антикорозійний захист трубопроводів ізоляцією посиленого типу;
- використання лише справної техніки, що пройшла контроль токсичності відпрацьованих газів;
- постійний профілактичний огляд і регулювання паливної апаратури дизельної техніки для зниження витрати дизпалива;
- для унеможливлення сильного забруднення нижніх шарів атмосфери у разі несприятливих метеорологічних умов (штилі, стійкі інверсії температури повітря) рекомендується проведення робіт із можливим мінімальним використанням технічних засобів на майданчику.

Отже, джерела викидів і номенклатура забруднювальних речовин залежить від стадії розроблення родовища (буріння та випробування свердловини чи експлуатація родовища, тобто видобування нафти) та специфіки технологічного процесу.

1.1.2 Забруднення леткими неорганічними речовинами

Завдяки наявності сірки в нафті в технологічному процесі її стабілізації, дегазации та транспортуванні утворюються та можуть викидатися в атмосферне повітря різні за номенклатурою сульфурвмісні органічні та неорганічні сполуки, серед яких переважно меркаптани і сірководень. Сірководень є найбільш поширеним із токсичних компонентів нафти, газу і газового конденсату. Монтаж дорогих установок для абсорбції сірководню з нафти, газу і нафтопродуктів (НП) часто не

ефективний через його низьку концентрацію. У зв'язку з цим найбільш прийнятним способом видалення сірководню є застосування поглиначів, призначених для його хімічного зв'язування у період транспортування і зберігання вуглеводнів [6].

Природний газ містить у своєму складі метан, який становить його основу (близько 85 %), і більш важкі вуглеводні, такі як етан, пропан, бутан й ізобутан. Також міститься низка інших домішок неорганічного походження, так званих кислих газів – діоксиду вуглецю і сірководню. Ці домішки повинні бути видалені з газу перед його подальшим використанням, так як вони знижують технологічні характеристики продукту, такі як реакційна здатність, і мають потужний корозійний ефект, що призводить до руйнування труб і апаратів [7].

У промислових умовах за існуючої технології сірководень зазвичай видаляється з нафти разом із газом під час сепарації. При цьому можливі варіанти:

- залишковий вміст сірководню в нафті після сепарації відповідає вимогам ДСТУ на товарну нафту;
- залишковий вміст сірководню у нафті після сепарації перевищує встановлені нормативні показники, тому необхідне подальше віддування сірководню чистим газом або його нейтралізація.

Для задоволення вимог охорони довкілля в першому випадку необхідне очищення попутного нафтового газу від сірководню і меркаптанів. У другому випадку необхідне очищення й попутного газу, і нафти. Водночас варіант хімічної нейтралізації сірководню дозволяє досягти більш глибокого очищення газоподібної та рідкої вуглеводневої сировини [8].

Особливо гостро стоїть питання утилізації попутного нафтового газу (ПНГ), тому що зараз він або викидається в атмосферу, або спалюється в пальниках, не приносячи при цьому практичної користі. Одним із найбільш раціональних варіантів утилізації вологого непідготовленого ПНГ на малодебітних родовищах є використання газотурбінних

установок (ГТУ) для отримання електричної та теплової енергії [9].

1.1.3 Поширення радіоактивних елементів в атмосферному повітрі

Поширення радіонуклідів в атмосферному повітрі відбувається методом розсіювання внаслідок турбулентної дифузії і вітрового перенесення. Вітрове перенесення призводить до того, що у разі безперервного виділення домішки в атмосферне повітря утворюється струмінь викиду. За умови слабого вітру або повної його відсутності (штилю) дифузне перенесення у повітрі може переважати над вітровим перенесенням, і тоді навколо джерела безперервних викидів утворюється безвітряна хмара домішки.

Турбулентність обумовлена наявністю в атмосферному повітрі безладних завихрень, в які залучена певна маса повітря. Вони мають свої розміри, швидкість руху і таким чином взаємодіють між собою і з поверхнею землі, розпадаючись і утворюючи більш дрібні вихори або зливаючись у великі. Радіоактивні елементи поширюються і розсіюються в атмосферному повітрі постійно існуючими в ній турбулентними вихорами різних масштабів, причому інтенсивність турбулентної дифузії визначається параметрами вітрового потоку і вертикальним градієнтом температури, які залежать від властивостей підстилаючої поверхні, теплового балансу і поверхні землі, динамічних і температурних характеристик повітряних мас, що містять і переносять радіоактивні домішки. Під час прогрівання земної поверхні частина теплової енергії переходить від неї в прилеглі шари повітря, сприяючи вертикальному перемішуванню повітряних мас.

Стійка стратифікація атмосфери несприятлива під час викидів із джерел, розміщених біля поверхні землі, причому в умовах слабого підйому елементів, що викидаються. У разі викиду на велику висоту стійка стратифікація навіть сприяє віддаленню максимуму приземної концентрації від джерела і

зниження його абсолютного значення (завдяки метеорологічному розведенню).

За нестійкої стратифікації максимальна приземна концентрація радіоактивних домішок досягається поблизу джерела, а абсолютне значення її істотно більше, ніж в першому випадку, але воно швидко падає (віддаленням від джерела в напрямку вітру).

Інтенсивність атмосферної дифузії залежить від чинного спектра турбулентних вихорів і розмірів хмари викиду. Спектр вихорів в атмосфері визначається в основному двома чинниками: вертикальним розподілом температури в атмосфері і швидкістю вітру. Водночас велике значення має вертикальна складова градієнта температури повітря.

Градієнт температури в повітрі насамперед залежить від співвідношення температури атмосферного повітря та температури поверхні землі. Зазвичай упродовж доби він сильно змінюється. Відповідно змінюються й умови розсіювання домішки.

Quelo та ін. [10] відзначали шлейфову модель Гаусса (GPM) як одну з найважливіших і найпоширеніших моделей атмосферної дисперсії під час оцінювання радіоактивного розподілу для прогнозування радіологічних наслідків для населення.

Поширення радіонуклідів і продуктів їх розпаду, тобто їх перенесення між різними компонентами довкілля (в атмосферу, воду, ґрунт) обумовлено різними процесами: хімічними, масопереносними, зовнішніми рушійними силами, транспортом у межах середовища завдяки конвекції або дифузії, біологічним обміном. За даними Davidson Moreira та ін. [11] площа радіоактивного викиду визначається такими чинниками: кількістю випромінювання (сила джерела), напрямом і швидкістю вітру, погодними умовами (зокрема, стани теплової стійкості атмосфери) та фізичними характеристиками вивільненого радіоактивного матеріалу (час напіврозпаду та швидкість його осадження).

Leelossy та ін. [12] обговорювали числову модель прогнозування погоди (NWP) та моделі обчислювальної динаміки рідин (CFD), які забезпечують надійні дані про вітер для всіх масштабів моделювання атмосферної дисперсії, але їх зв'язок виявився важким. Останні розробки NWP досягають більш детальної роздільної здатності, CFD-моделі з розширеною обчислювальною спроможністю, паралельними обчисленнями та великим моделюванням вихрового моделювання (LES) для анізотропної турбулентності стають ще кращими для моделювання планетарного прикордонного шару. Як модифікація моделі NWP для моделювання мікромасштабів (розмір домену становить ~ 100 м) [13], так і розширення програмного забезпечення CFD для атмосферних досліджень є перспективними, і це актуальні теми досліджень як у метеорологічних, так і в екологічних інженерних галузях [14–16].

Результати, одержані Najlaa D. Alharbi [17], показують, що значення концентрації для будь-якого забруднювача залежать від класу термічної стійкості розглянутої ділянки, типу радіоактивного забруднювача та терміну його служби. Нормований розподіл концентрацій (NCD) забруднювальних речовин обчислюється як функція горизонтальної відстані вниз до 10 км від точки випуску.

Для практичних розрахунків знаходять застосування локальні моделі розсіювання. Об'ємну активність радіонуклідів у повітрі для безперервних і короточасних викидів розраховують за загальною для всіх формулою

$$C = Q' \cdot G, \quad (1.1)$$

де C – концентрація радіонуклідів у повітрі, Бк/м³;

Q' – інтенсивність викиду, Бк/с;

G – чинник метеорологічного розбавлення, с/м³.

Нині найбільш популярною моделлю для опису локального розсіювання радіоактивних домішок в атмосферному повітрі є модель Гаусса

$$\bar{C}(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z\bar{u}} \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left(\exp\left(\frac{-(z-h)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(\frac{-(z+h)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right), \quad (1.2)$$

де \bar{C} – середня концентрація в заданому положенні, Бк/м³;

Q – початковий термін;

x – низхідний вітер;

y – поперечний вітер;

z – вертикальний напрямок;

\bar{u} – середня за часом швидкість вітру на висоті виділення h .

Стандартні відхилення σ_y та σ_z описують поперечний вітер та вертикальне змішування забруднювача. Рівняння (1.2) описує процес змішування, який призводить до розподілу концентрації Гауса як в поперечному, так і у вертикальному напрямках, орієнтованому на лінію, що розміщений вниз від джерела (рис. 1.4) [18].

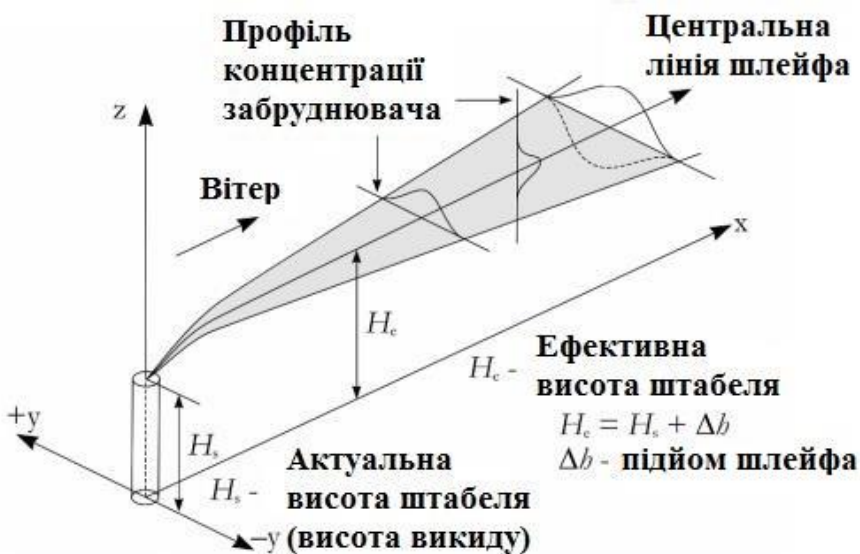


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення гауссового шлейфа (Ablicieva I., et al., 2017)

Для короткочасного точкового викиду для концентрацій на рівні землі і на осі струменя чинник розведення описується виразом

$$G(x) = \frac{F(x)}{n\sigma_y\sigma_z u} \exp\left(-\frac{h^2}{2\sigma_z^2}\right), \quad (1.3)$$

де $G(x)$ – чинник розбавлення, с/м³;

$F(x)$ – функція виснаження хмари;

σ_y, σ_z – стандартні відхилення розподілу в напрямку відповідних координатних осей, м;

u – швидкість вітру, м/с;

h – висота струменя викиду, м.

У разі безперервного викиду середній за тривалий період часу (зазвичай 1 рік) чинник розведення на рівні землі визначається виразом

$$G(x) = \frac{2\eta}{(2\pi)^{2/3}x} \sum_j \frac{\omega_j F_j}{\delta_{z,j} \bar{u}_j} \exp\left(-\frac{h^2}{2\delta_{z,j}^2}\right), \quad (1.4)$$

де j – індекс величини, характерний для j -ї категорії стійкості атмосфери;

ω_j – повторюваність j -ї категорії за час викиду;

\bar{u}_j – середня в j -й категорії швидкість вітру;

η – витягнутість рози вітрів у заданому напрямку.

У загальному вигляді σ_y, σ_z залежать від класу стійкості атмосфери, відстані від джерела до точки спостереження, шорсткості поверхні. Для широкого діапазону параметрів вони табульовані.

У моделі Гаусса частина вихідних даних безпосередньо вимірюється або оцінюється на основі оброблення даних вимірювань (Q, u, H, y), а параметри дисперсії обчислюються за допомогою таблиць (або графіків), а також низки емпіричних формул, що враховують клас стійкості атмосфери, який, в свою чергу, визначається досить умовно і в основному за непрямими даними.

За зоною максимуму приземної концентрації, де розподіл домішки по висоті стабілізується, щільність потоку домішки біля поверхні землі описується виразом

$$I = (v_g + \wedge H_{\max}) \cdot C, \quad (1.5)$$

де I – щільність потоку домішки, Бк/(м²с);

v_g – швидкість сухих опадів, м/с;

H_{\max} – висота нижньої межі хмари джерела атмосферних опадів, м;

C – концентрація радіонуклідів над точкою опадів, Бк/м³;

\wedge – стала вимивання, с⁻¹, розраховується за формулою

$$\wedge = k_r k_0 J, \quad (1.6)$$

де J – інтенсивність опадів, мм/год;

k_r – стандартна величина абсолютної вимиваючої здатності дощу, для всіх нуклідів береться такою, що дорівнює 10⁻⁵ год/(мм с);

k_0 – відносна вимиваюча здатність опадів інших типів.

Значення k_0 для різних типів опадів наведені в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6 – Відносна вимиваюча здатність для різних типів опадів

Тип опадів	K	Тип опадів	K
Дощ	1,0	Сніг	3,0
Дощ із грозою	1,1	Морось	4,5
Сніг із дощем	2,4	Туман	5,0
Злива	2,8		

Як уже підкреслювалося вище, гауссова модель розглядає поширення радіоактивних домішок в умовах незмінних швидкості та напрямку вітру, а також якогось одного конкретного класу стійкості, що характеризується прямим шлейфом, який монотонно розширюється, як показано на рисунку 1.5 а. Цей шлейф можна розглядати як безперервний, так і у вигляді простої суперпозиції великої кількості окремих

клубів. На практиці метеоумови дуже мінливі, і шлейф змінює свою форму і спрямованість, причому під час повороту вітру іноді розглядають три випадки: за умови вузького шлейфу його перетин у місці повороту можна взяти за нове квазіточкове джерело (рис. 1.5 б), або за великої розмитості шлейфа розглядати початковий прямолінійний відрізок шлейфа як просторове джерело (рис. 1.5 б), або, нарешті, розглядати шлейф у вигляді ансамблю клубів, які під час зміни вітру рухаються незалежно один від одного (рис. 1.5 г). Для реального шлейфа центри клубів розподілені випадково щодо їх середнього положення [18].

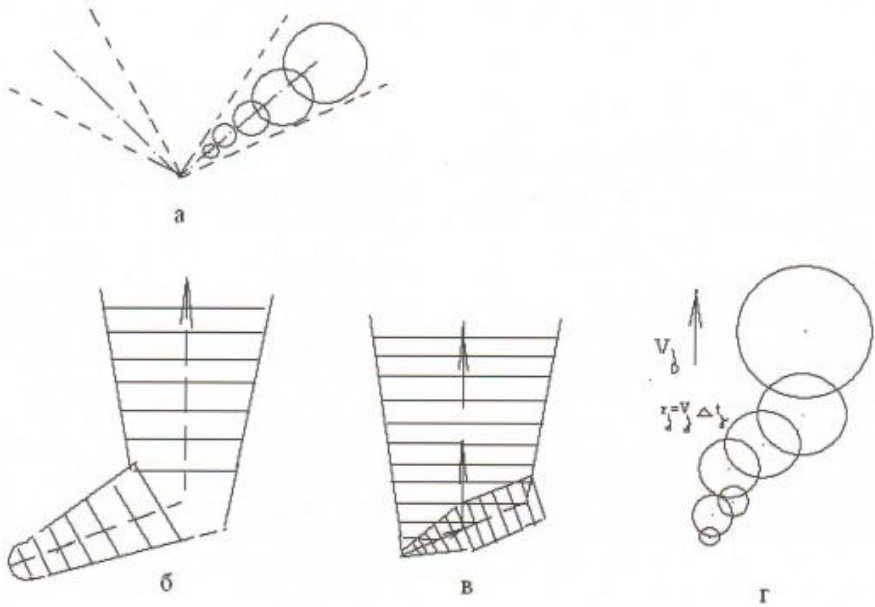


Рисунок 1.5 – Шлейфи за незмінних (а) і мінливих (б)–(г) метеумов (Ablieieva I., et al., 2017)

Коефіцієнт виснаження шлейфа завдяки радіоактивного розпаду i -го радіонукліда має вигляд

$$f(\lambda_i) = \exp(-\lambda_i x/u), \quad (1.7)$$

де λ_i – стала напіврозпаду i -го радіонукліда;

x – відстань від джерела радіоактивного забруднення до точки, що цікавить, по осі вітру, м;
 u – швидкість вітру, м/с.

Виснаження шлейфа завдяки опадам описується виразом

$$f(\lambda) = \exp(-\lambda x/u). \quad (1.8)$$

Розгляд параметрів гауссової моделі перенесення і розподілу домішок дозволяє зробити висновок, що точність результатів моделювання знижується зі зменшенням часу осереднення, ускладненням метеоумов і рельєфу, а також зі збільшенням відстані від джерела викиду [18].

Отже, техногенне навантаження від нафтовидобувної галузі на атмосферне повітря полягає в надходженні викидів органічних, неорганічних летких і радіоактивних речовин до повітря. Ступінь забруднення визначається класом небезпеки речовини та обсягом викиду. З метою зниження негативного впливу на етапі складання звіту з оцінювання впливу об'єктів на довкілля проводять розроблення комплексу природоохоронних заходів, що дозволять забезпечити відповідність нормативам екологічної безпеки на межі СЗЗ.

1.2 Техногенне навантаження на водне середовище від нафтогазової галузі

Водоспоживання під час видобування нафти та газу має такі особливості:

- використання значного об'єму води, який збільшується в процесі розроблення родовища;
- безповоротне споживання свіжої води;
- повторно-послідовне використання для закачування в продуктивні пласти стічної води, що утворюються на установках підготовки нафти, а також промивних стічних вод з інших технологічних процесів після очищення, підготовки і доведення до відповідних нормативних показників;

- зміна співвідношення між свіжою та стічною водою загального об'єму водовикористання за часом;
- залежність об'єму водоспоживання від численних геолого-технологічних, геолого-фізичних і гідродинамічних чинників, пов'язаних з умовами та темпами розроблення родовища, геолого-фізичними характеристиками продуктивного пласта, фізико-хімічними властивостями насичувальних флюїдів, системою розроблення родовища і системою його експлуатації, стадією розроблення та багатьох інших чинників.

На підставі проведення оцінювання впливу процесу будівництва та експлуатації свердловин на водні ресурси території виділені основні форми очікуваного впливу проєктованих об'єктів на (рис. 1.6).

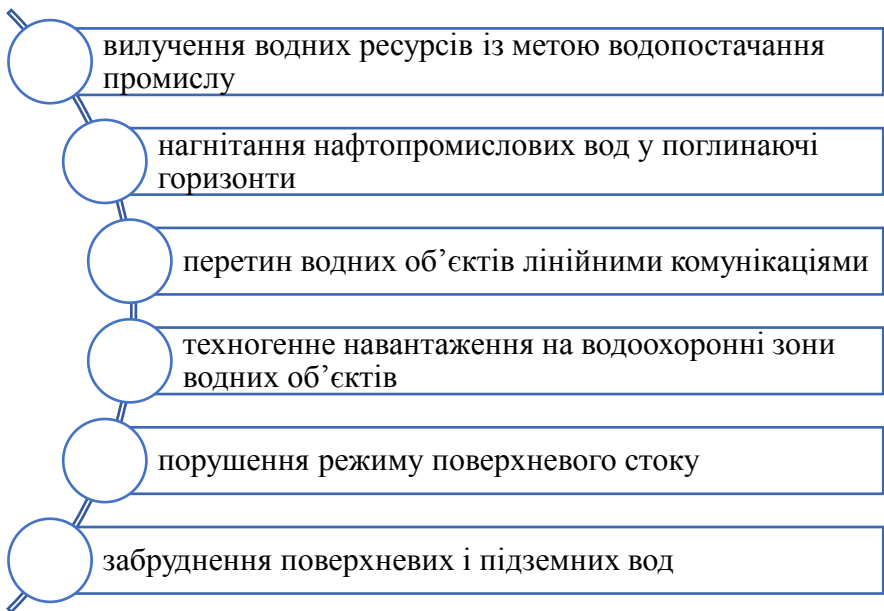


Рисунок 1.6 – Вплив діяльності з будівництва та експлуатації свердловин на водні ресурси

На окремих етапах видобутку нафти використовують великі об'єми води, що є додатковим негативним чинником

нафтовидобутку – використання цього обмеженого природного ресурсу.

Основними технологічними процесами, що відбуваються з використанням води під час видобування нафти, є [4]:

- будівництво та експлуатація свердловин;
- заводнення продуктивних пластів;
- промислове збирання і підготовка нафти.

У період будівництва свердловин потреба у воді господарсько-питного призначення визначається необхідністю забезпечення бурових бригад водою господарсько-питної якості (рис. 1.7). У період експлуатації нафтопромислів виробниче водоспоживання складається із забезпечення водою установок промислової підготовки нафти, котельень, а також цілей заводнення пластів у системі ППТ (рис. 1.7) [4].



Рисунок 1.7 – Характеристика потреб водопостачання та водовідведення під час будівництва й експлуатації свердловин

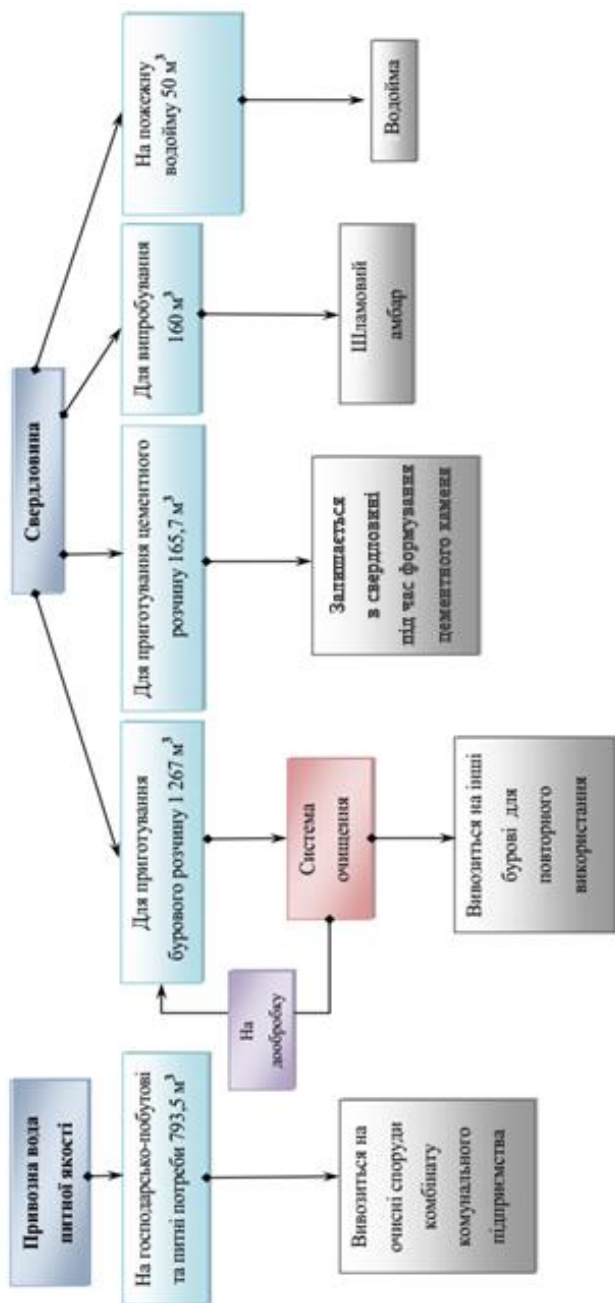


Рисунок 1.8 – Схема водопостачання та водовідведення

За попередніми розрахунками, добова потреба у воді в період будівництва оцінюється в 0,49 тис. м³, у період експлуатації – 10,4 тис. м³. Схема водопостачання і водовідведення на період спорудження пошукової свердловини наведена на рисунку 1.8 [19].

Значні потреби у воді технологічно потребують операції промивання свердловин та заводнення нафтових пластів.

Промивання свердловин проводять методом циркуляції промивального агента 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 і небезпеки речовин, що застосовуються. Зниження значень зазначених параметрів свідчить про підвищення рівня екологічної безпеки процесу [20].

Заводнення пластів проводять для підтримання пластового тиску та інтенсифікації процесів видобування нафти. Заводнення є найбільш водоемним процесом, в якому втрачається більше ніж 90 % усієї води, що споживається під час видобування нафти.

Характерною рисою технології закачування води в продуктивні пласти є практично безповоротне водоспоживання. Скидання у водойму одиниці об'єму води, забрудненої після технологічних процесів, призводить до вилучення з обігу 40–60 об'ємів чистої води [21]. Підвищена небезпека для НПС від скидання 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 свідчить про можливість використання їх у системі оборотного водопостачання бурової за умови очищення БСВ до рівня, що відповідає вимогам, які висуваються до якості вод оборотного водопостачання [22].

Під час промислового розроблення родовища із видобутку вуглеводневої сировини виконуються такі види робіт, які є джерелом техногенного навантаження на гідросферу:

- буріння видобувних, поглинальних і артезіанських свердловин;
- будівництво майданчикових об'єктів і лінійних споруд на водозбірній площі видатків;
- водозабір із підземних джерел.

Зокрема характер впливу буде таким (рис. 1.9):

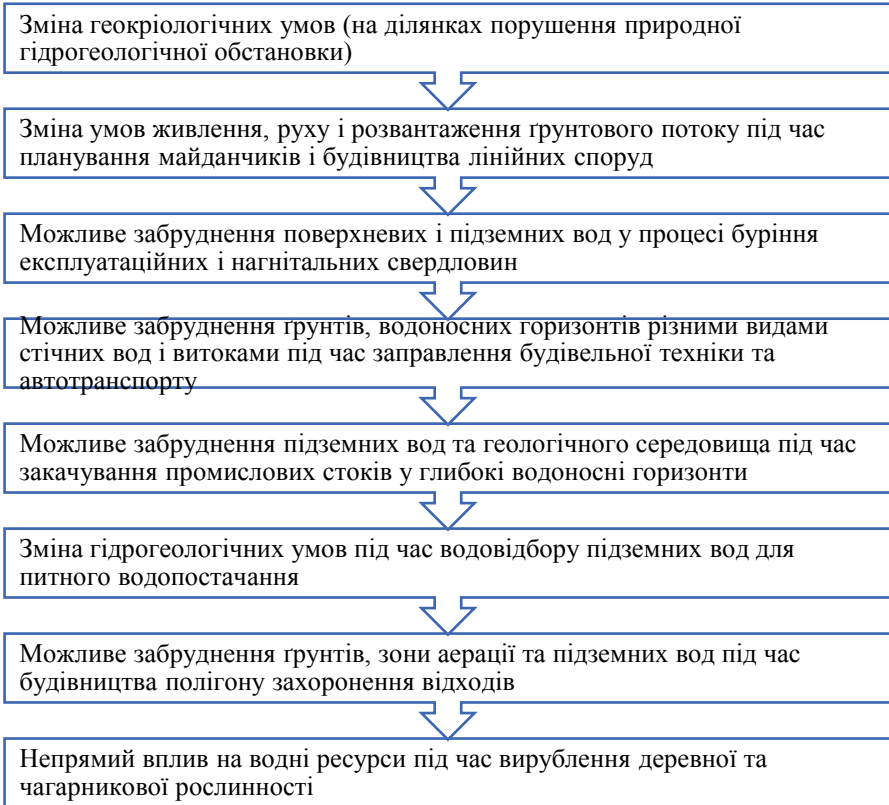


Рисунок 1.9 – Характер впливу на підземні та поверхневі води

- на підземні води – можливе забруднення у результаті виникнення аварійних ситуацій, надходження вуглеводнів і пластових вод у результаті особливостей геологічної будови

родовища, а також із закинутих гірничих виробіток, які споруджувались у минулому;

– поверхневі води – можливе забруднення внаслідок виникнення аварійних ситуацій, надходження вуглеводнів і пластових вод у результаті особливостей геологічної будови родовища, а також із закинутих гірничих виробіток, які споруджувались у минулому.

Водне середовище (підземні води першого від поверхні водоносного горизонту) може зазнати впливу під час розливання нафти внаслідок розгерметизації гирлової арматури на видобувних свердловинах або поривів трубопроводів викидних шлейфів у результаті корозії чи механічного пошкодження, тобто у разі аварійної ситуації [3].

За умови регламентної експлуатації та дотримання техніко-технологічних рішень, своєчасної діагностики експлуатаційних властивостей і виконання природоохоронних заходів імовірність проникнення нафти та інших забруднювальних речовин у водні об'єкти зведена до мінімуму. У разі аварійних ситуацій масштаби забруднення поверхневих і підземних вод можуть бути значними. Попередній аналіз можливого впливу на водні об'єкти показав, що техногенні впливи на всіх стадіях запланованої діяльності охоплюють як поверхневі, так і підземні водні об'єкти.

Усі стічні води після попереднього очищення можуть закачуватися у систему ППТ. Крім того, туди закачуються значні обсяги свіжої води з сеноманського горизонту. Однак ці води не використовуються в районі для водопостачання через підвищену мінералізацію і значну глибину залягання.

Основні потенційні впливи в період будівництва пов'язані, насамперед, із порушенням природного стану водних об'єктів під час перетину їх коридорами комунікацій і можливим забрудненням водного середовища під час проведення бурових робіт. Потрібно зазначити, що ймовірність забруднення водного середовища в період будівництва і буріння свердловин має короткочасний характер. Імовірність і масштаби можливого забруднення значною мірою залежать від прийнятих техніко-

технологічних рішень і дотримання комплексу водоохоронних заходів.

Найбільшу потенційну небезпеку в період експлуатації нафтопромислів становить експлуатація міжпромислового нафтопроводу та нафтозбиральних мереж. Із метою попередження негативного впливу необхідне прийняття комплексу техніко-технологічних водоохоронних заходів.

Значне техногенне навантаження на водне середовище створюється у разі добування нафти на морському шельфі. Сира нафта може утворювати тонкі плівки на поверхні води чи емульсії, які порушують кисневий режим і призводять до загибелі біоти. Така ситуація виникає поблизу нафтових платформ, плавучих сховищ, терміналів, трубопроводів, свердловин, діючих або покинутих офшорних нафтогазових споруд. Штатні операції та аварії з танкерами і нафтовими платформами спричинюють забруднення. Однак комплекс фізичних, хімічних і біологічних процесів забезпечують самоочищення водного середовища від нафти [23, 24].

1.3 Джерела екологічної небезпеки для геологічного середовища та ґрунтів нафтовидобувних територій

1.3.1 Техногенне навантаження на геологічне середовище

Вплив на геологічне середовище виявляється у вигляді порушення нормативного стану геологічного розрізу, який вміщує стратиграфічні комплекси і підземні горизонти з відмінними за величиною пластовими параметрами. До них належать: градієнти гідророзриву порід, градієнти пластових тисків і градієнти температури. У розрізі залягають горизонти з прісними і мінералізованими водами, нафтогазоносні горизонти і горизонти, схильні до поглинань бурового розчину, та інші. У разі сумісного розкриття таких горизонтів можуть створюватись умови, які негативно впливатимуть на геологічне середовище у

вигляді міжпластових перетоків прісних, мінералізованих вод, нафти і газу з конденсатом [3].

Заходи з охорони надр у процесі буріння і видобутку вуглеводнів є одним із головних вимог раціонального розроблення родовищ і регламентуються законом України «Про охорону навколишнього середовища», Кодексом України «Про надра» та іншими чинними нормативними документами з охорони довкілля.

Найбільшому впливу геологічне середовище піддається під час буріння та експлуатації свердловин різного призначення, водночас основними потенційними джерелами є:

- міжпластові перетоки нафти, газу, конденсату, питних і мінералізованих вод;
- невідповідність густини бурового розчину пластовим тискам;
- неякісне цементування обсадних колон;
- порушення технології спорудження свердловини і як наслідок виникнення нафтогазоводопроявів і перехід їх у відкриті фонтани;
- поглинання бурового розчину в пласти;

а основними забруднювачами є:

- бурові й тампонажні розчини;
- бурові стічні води і шлам;
- продукти випробування свердловин;
- господарсько-побутові стічні води.

Вплив на надра та їх забруднення можливе у разі проведення робіт з інтенсифікації припливу вуглеводнів у свердловинах. Погіршення стану призабійної зони пласта у видобувних свердловинах зумовлено відкладеннями смол, парафінів, асфальтенів, механічних домішок, що виносяться пластовими флюїдами з продуктивного горизонту в процесі експлуатації родовища. У разі значного зменшення дебіту свердловини виникає необхідність у дії на призабійну зону пласта. Досвід розроблення нафтових родовищ свідчить, що дебіт свердловини можна значно підвищити завдяки

інтенсифікації припливу пластових флюїдів різними методами (механічні, хімічні, теплові, комбіновані) [3].

Основного впливу геологічне середовище зазнає в період проведення пошуково-розвідувальних і початкового етапів промислового освоєння родовища, коли бурять розвідувальні та експлуатаційні свердловини. Під час буріння свердловин і цементування обсадних колон частина робочих розчинів (бурового, тампонажного) фільтруються у пристовбурну зону гірських порід, що призводить до зміни їх фільтраційно-ємнісних параметрів і хімізму підземних вод. Але враховуючи те, що проникнення розчинів у пристовбурний простір проходить на глибину перших десятків сантиметрів, об'єми цих змін оцінюються як дуже малі порівняно з величезним об'ємом самого родовища. Під час буріння свердловин здійснюється виїмка гірських порід у вигляді керна і шламу, що певною мірою призводить до геомеханічного порушення надр [3].

Вплив на надра пов'язаний також із видобутком нафти і газу та супутньо-пластових вод, що призводить до порушення природного скелета продуктивних пластів. Іншим чинником техногенного навантаження на геологічне середовище є залишене в надрах металевих обсадних колон ліквідованих свердловин.

Вплив на геологічне середовище може проявитись у процесі робіт з інтенсифікації припливу вуглеводнів у видобувних свердловинах:

- інфільтрація розчину в пристовбурний простір продуктивних горизонтів під час операцій з інтенсифікації припливу вуглеводнів (розчини хлоридної кислоти, поверхнево-активних речовин та ін.);

- порушення скелета продуктивної товщі під час гідророзриву пласта (збільшення коефіцієнта тріщинуватості порід, внесення піску з метою недопущення змикання новоутворених тріщин) [3].

Найбільшу небезпеку з точки зору забруднення геологічного середовища має такий вид ускладнень, як поглинання бурового розчину. Під час поглинання буровий

розчин проникає в пласт, причому зона його проникнення може бути дуже значна. Наслідком цього процесу є підвищення мінералізації та токсичності прісних вод. Серйозним чинником, що впливає на стан надр, є порушення герметичності колон і заколонного простору, що призводить до заколонних перетоків рідин. Порушення герметичності колон видобувних свердловин відбувається з різних причин, як технічних, так і геологічних. Найпростішою причиною є негерметичність різьбових з'єднань або дефекти металу. Ці причини негерметичності можуть бути повністю усунені в разі якісного технічного контролю і дотримання технологічного контролю під час будівництва свердловин.

Більш важко піддаються контролю й особливо прогнозуванню злами колон, що викликаються геологічними і технічними причинами, а також їх поєднанням. Не менш важливим є збереження цілісності заколонного цементного каменя. Особливо небезпечним є порушення герметичності заколонного простору в інтервалах залягання флюїдовмісних горизонтів. До заколонних перетоків, а в багатьох випадках і до відкритих флюїдопроявів може привести руйнування цілісності цементного каменя, слабке зчеплення з колоною і стінкою свердловини. Всі перелічені дії носять позаштатний характер. Для їх ліквідації на бурових складаються спеціальні плани дій. Крім того, під час розроблення проєктів на буріння свердловин передбачається комплекс заходів щодо попередження виникнення позаштатних і аварійних ситуацій.

1.3.2 Забруднення ґрунтів токсичними компонентами бурових відходів

Під час промислового розроблення родовища із видобутку вуглеводневої сировини можливе техногенне навантаження на ґрунтовий покрив: механічне порушення ґрунтового покриву, можливе забруднення в результаті виникнення аварійних ситуацій, надходження вуглеводнів і пластових вод у результаті

особливостей геологічної будови родовища, а також із закинутих гірничих виробіток, які споруджувались у минулому.

Ґрунтовий покрив у межах майданчиків обслуговування видобувних свердловин зазнає механічного впливу від техніки, що використовується під час ремонтних робіт, а також може бути забруднений нафтою та супутньо-пластовими водами в разі розгерметизації свердловини та аварійного пориву трубопроводів, а також розчинами, що вміщують хімічні речовини (хлоридна кислота, ПАР), за умови порушення технології робіт з інтенсифікації припливу вуглеводнів у свердловинах [3].

Ступінь порушення ґрунтового покриву наведено на рисунку 1.10.

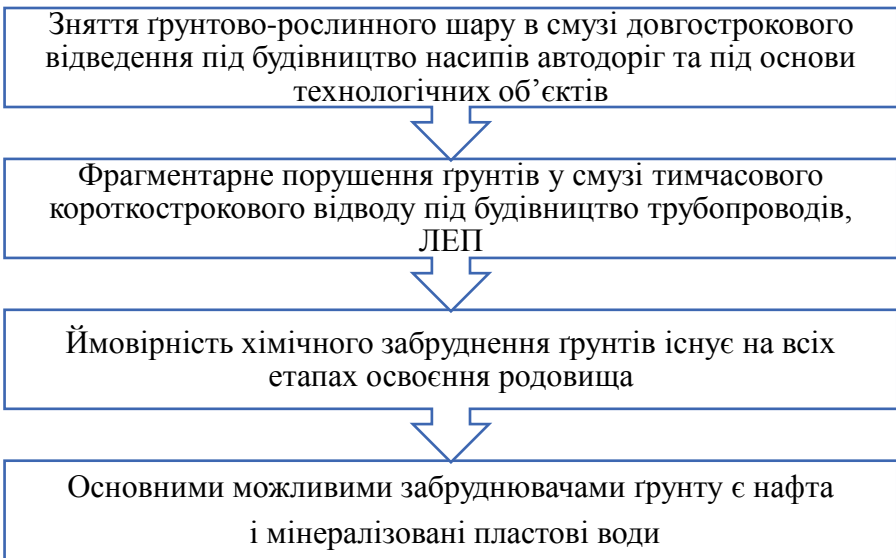


Рисунок 1.10 – Види порушень ґрунтового покриву під час спорудження та експлуатації свердловин

Залежно від стадії видобутку нафти утворюються такі категорії відходів, які є результатом відповідних процесів [25]:

– 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 під час випробувань нафтових і газових свердловин: буровий розчин і продукція випробування (нафта, газ, пластовий пісок, пластові води).

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

Осередки зберігання багатотоннажних відходів, що утворюються під час буріння 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).

Спорудження та експлуатація шламових амбарів є ключовим і визначальним принципом відкритої системи поводження з буровими відходами (рис. 1.11).

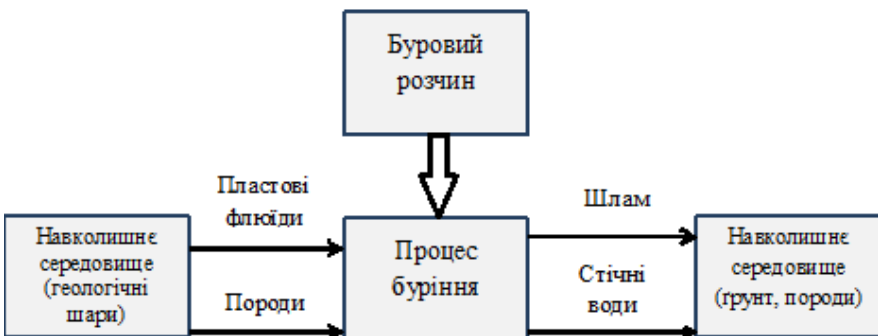


Рисунок 1.11 – Відкрита система поводження з буровими відходами

Відкрита система поводження з буровими відходами є непринятною з позицій сталого розвитку. Більш доцільною та

безпечною є замкнена система (рис. 1.12), яка забезпечує реалізацію таких екологічних заходів: 1) максимальну мінімізацію кількості бурових відходів; 2) повторне використання і перероблення відходів; 3) захоронення лише безпечних і споріднених із НПС матеріалів [26].

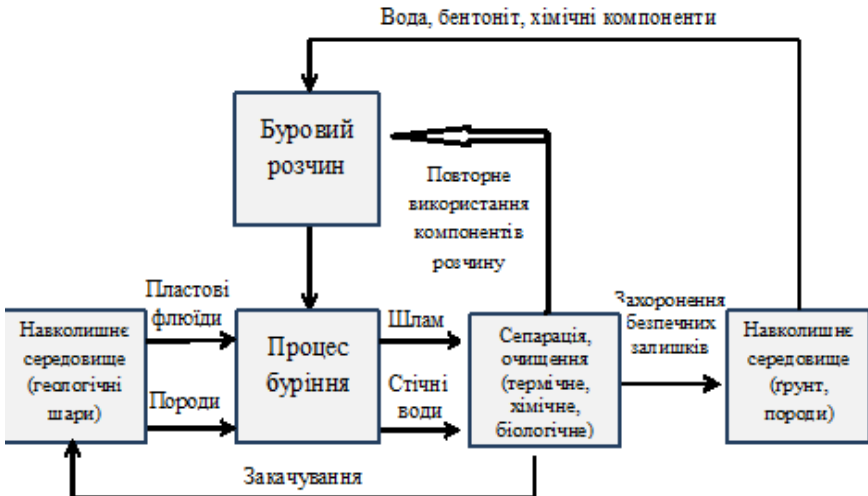


Рисунок 1.12 – Замкнена система поводження з буровими відходами

Вагомим чинником дестабілізації стану ґрунту є механічні пошкодження та 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 довкіллі 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 [27].

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. За незначних концентрацій цих ЗР ґрунт здатен до самоочищення та відновлення [28]. Підвищення їх вмісту (більше ГДК) впродовж 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 завдяки міграційній здатності через харчові ланцюги надходять у сільськогосподарські продукти, таким способом, спричиняючи виникнення ризику канцерогенезу.

Навколо місць зберігання відходів буріння поступово формується структура техногенних літохімічних ареалів, в 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 так: цинк – до 80 мг/кг сухого ґрунту, нікель – до 45 мг/кг сухого ґрунту, мідь – до 60 мг/кг сухого ґрунту [29].

У витяжках зразків бурових відходів наявні титан, хром, залізо, нікель та мідь [21]. 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 депонувального середовища ЗР і в майбутньому вторинного джерела забруднення визначено градацію за екологічним станом відповідно до вмісту в ньому важких металів (табл. 1.7) [30].

Міграція катіонів забруднювальних елементів у суміжні середовища змінює і рівень їх екологічної небезпечності: для ґрунтів мідь і хром належать до другого класу небезпеки, а

нікель – до першого, для підземних вод усі названі метали становлять третій клас небезпеки.

Таблиця 1.7 – 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

Отже, основними можливими забруднювачами ґрунту є нафта, мінералізовані пластові води, хімічні реагенти під час проведення кислотних та інших оброблень призабійної зони. Для попередження розливів і забруднення ґрунтів хімічними реагентами, перевезення останніх здійснюватиметься спеціальною технікою в герметичних ємностях. Вся техніка обв'язується трубопроводами з устям свердловини і ємностями. Всі операції під час проведення хлориднокислотних ванн і оброблень проводяться по замкненому циклу. Перед початком робіт уся система обв'язки підлягає випробуванню на герметичність. Водний розчин хлоридної кислоти постачається на свердловину в готовому вигляді.

1.3.3 Забруднення ґрунтів нафтовими вуглеводнями

Ґрунт відрізняється від інших об'єктів довкілля своїми фізичними, фізико-хімічними та хімічними властивостями, що вимагає окреме вивчення особливостей і закономірностей його дестабілізації під час забруднення органічними й неорганічними політантами. Ґрунт виконує роль буфера, завдяки чому є

сорбентом, руйнівником і нейтралізатором більшості забруднювальних речовин [31].

Під час надходження до ґрунту нафти і нафтопродуктів відбувається їх міграція у вертикальному або радіальному та латеральному напрямках. У разі латерального розподілу вуглеводнів спостерігається стік по коридорах фільтрації від ядра ареола забруднення до периферії відповідно до ухилу місцевості. Усередині ґрунту відбувається перерозподіл за генетичними об'рями фракцій нафти залежно від їх питомої щільності і гранулометричного складу ґрунту, так званий «хроматографічний ефект» [32]. Закономірності радіальної міграції речовин у ґрунті висвітлені в працях таких вчених: І. Р. Галінурова, А. М. Сафарова, Ф. Х. Кудашевої, В. В. Володіна, А. М. Русанова, Т. С. Воеводіної, А. В. Васильченко та інших [33, 34].

Рівень забруднення земельних ділянок залежить від якісних і кількісних показників. До першої групи чинників варто віднести якісний хімічний склад нафти, клас небезпеки, ступінь токсичності для живих організмів і характер трансформації забруднювальних речовин, механічну структуру, тип, водний режим і генетичний профіль ґрунту, тип клімату. Другу групу показників доцільно розділити на два класи: кількісні характеристики нафтових вуглеводнів, переважно аренів, нафтенів і парафінів та окремо показники ґрунту. Для оцінювання екологічної ситуації необхідно враховувати концентрацію кожної сполуки в ґрунті, глибину проникнення і швидкість міграції. Зазначені параметри безпосередньо пов'язані з такими фізико-хімічними властивостями ґрунту та показниками зовнішнього середовища: водневий показник рН, окисно-відновний потенціал Eh, температура, вологість, пористість ґрунту та кількість опадів [35].

Забруднення ґрунту нафтою можна охарактеризувати ланцюжком причинно-наслідкових зв'язків (рис. 1.13).



Рисунок 1.13 – Схема причинно-наслідкових зв’язків забруднення ґрунту нафтопродуктами (Аблеева, Пляцук, 2017) [35]

Більш легкі вуглеводні з часом проникають на велику глибину, а важкі фракції сорбуються ґрунтовими агрегатами в приповерхневому шарі. Отже, на початкових стадіях міграції забруднювальних речовин більш активно проходить фотоокиснення і випаровування легких вуглеводнів. Біодеструкція порівняно відтягнута в часі, що пов’язано з поступовим розвитком специфічної аборигенної мікрофлори, яка володіє нафтоокиснювальними властивостями. Зазначені процеси сприяють комплексній деградації нафти в ґрунті, але не виключають вторинне забруднення довкілля агресивними поліютантами, утвореними завдяки трансформації вихідних речовин під впливом зовнішніх чинників. Наприклад, продуктами фотохімічної реакції летких вуглеводнів з оксидами нітрогену в атмосферному повітрі є особливо токсична

органічна сполука пероксиацетилнітрат (ПАН) – причина смогу Лос-Анджелеського (фотохімічного, літнього) типу [35].

Узагальнена схема поступових перетворень нафтових вуглеводнів у ґрунті наведена на рисунку 1.14.

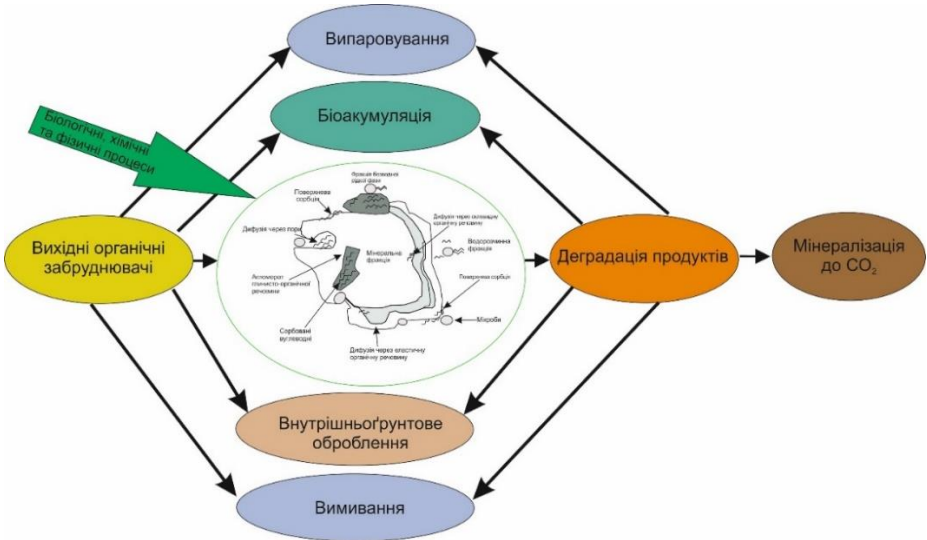


Рисунок 1.14 – Схема деградації нафти у ґрунті під впливом різних чинників

Найбільшу екологічну небезпеку становлять вуглеводні, які проникають у середину ґрунтового профілю і досягають рівня ґрунтових вод, оскільки їх міграція у водному середовищі значно вища, ніж у ґрунті. Основна частина вихідних компонентів нафти підлягає руйнуванню в результаті біологічних, хімічних і фізичних процесів. Відбуваються паралельно такі процеси: поверхнева сорбція НП, сорбція ґрунтовими часточками та агломератами глинисто-органічної речовини, дифузія через пори та органічну речовину з наступним окисненням вуглеводнів мікроорганізмами та мінералізацією до вуглекислого газу і води (див. рис. 1.14) [36].

Аналіз наукових робіт із дослідження розподілу вуглеводнів у ґрунті показує, що під час постановки як модельного, так і польового експерименту враховуються

переважно такі чинники: тип ґрунту, фракційний склад сирової нафти або нафтошламу, глибина проникнення забруднення. У зв'язку з цим є певні результати для піщаних, торф'яних, глинистих і чорноземних ґрунтів. Визначено, що сорбційні здатності субстратів щодо сирової нафти зменшуються в ланцюжку глина – торф – пісок, а щодо нафтошламів у ланцюжку пісок – торф – глина [37].

У науковій літературі наводяться результати одиничних експериментів, спрямованих на визначення залежності характеру і сили впливу нафтового забруднення на фізичні, хімічні властивості й динаміку біохімічних процесів ґрунту від заданих чинників. Критичним для агрофізичних параметрів ґрунту є концентрація нафтового забруднення вже на рівні 15 %, що проявляється у заповненні порового простору, склеюванні ґрунтових агрегатів, а відповідно – зміні механічної структури і порушення водно-повітряного режиму ґрунту. Вченим З. С. Єжелевим доведено вплив вуглеводнів нафти на водно-фізичні властивості ґрунту, що проявилось у зниженні коефіцієнта фільтрації, зменшенні питомої поверхні твердої фази, зниженні сорбційної здатності й капілярної вологості, звуженні діапазону продуктивної вологи [38].

У роботі [34] визначений прямий зв'язок між концентрацією нафти в ґрунті, кількістю органічної речовини, відношенням C:N, збільшення яких призводить до погіршення азотного режиму ґрунтів і порушення кореневого живлення культур.

У разі надходження нафти до ґрунту відбувається зменшення вмісту рухомих форм калію, фосфору й азоту, скорочується кількість обмінних катіонів і величина ємності катіонного обміну (ЄКО). Нафта сприяє зміні фракційного складу гумусу, вираженого в зниженні концентрації гумінових кислот і підвищенні частки негідролізованого залишку – гуміну і гуміноподібних речовин, лігніну, терпенів, воско-смол і бітумів [39].

Мікробіологічний стан нафтозабруднених ґрунтів оцінюється за санітарно-показовими мікроорганізмами ґрунту,

серед яких: бактерії групи кишкової палички, ентерококи, *Clostridium perfringens* і термофільні мікроби.

Під час повного аналізу встановлюють загальну кількість мікробів (ЗМЧ), кількість бактерій групи кишкових паличок (титр БГКП), титри ентерококів, *C. perfringens* і термофільних мікроорганізмів, загальну кількість і процент спор, кількість актиноміцетів, грибів, аеробних целюльозних й амоніфікувальних бактерій. До категорії БГКП належать бактерії родини *Enterobacteriaceae*, що об'єднує роди *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Klebsiella*. Це грамнегативні, безспоріві, оксидазонегативні палички, які ферментують глюкозу й лактозу до кислоти й газу за 37 °С.

Дослідженню підлягали 3 зразки ґрунту: № 1, 2 – ґрунт, забруднений НП, до внесення біодеструктора; № 3 – через 21 добу після внесення біопрепарату «Еконадін». Відбір проб ґрунту проводили у 5 точках забрудненої нафтопродуктами ділянки на глибині 10 см. У стерильну банку брали по 200 г із кожної точки, змішували, відбирали наважку в 30 г і вносили в колбу, що містила 300 см³ стерильної води. Суміш ретельно збовтували впродовж 10 хв, потім відстоювали 2–3 хв для осідання грубих частинок [36].

Із отриманої суспензії готували серійні десятикратні розведення від 10⁻¹ до 10⁻⁶ і більше. По 1 см³ із останніх двох розведень вносили на дно двох стерильних чашок Петрі й заливали 15 см³ розтопленого й охолодженого до 45 °С м'ясо-пептонного агару (МПА). Після застигання середовища чашки інкубували 48 год за умови 28–30 °С. Із суми колоній, що виростили на двох чашках одного розведення, вираховували середнє арифметичне й визначали ЗМЧ.

Під час визначення титру БГКП застосовували методику прямого посіву на середовище Ендо ґрунтової бовтушки та на середовищі Кеслера за такою схемою. По 1 см³ різних розведень ґрунту засівали у 9 см³ глюкозо-пептонного або лактозо-пептонного середовища. Висів на середовище Ендо робили у зв'язку з розкладом зазначених цукрів до кислоти й газу, темно-

червоні колонії, що вирости, мікроскопували, ставили пробу на оксидазу й вираховували титр БГКП.

Титр ентерококів визначали методом посіву відповідних розведень на середовище Каліни; перфрінгенс-титр вираховували посівом розведень суспензії на середовище Вільсона-Блера; кількість грибів – на середовище Сабуро, актиноміцетів – на крохмально-аміачний агар. Для визначення титру термофільних бактерій різні розведення суспензії ґрунту вносили у чашки Петрі, заливали розтопленим і охолодженим МПА. Посіви інкубували 24 год за температури 60 °С, підраховували кількість виростих колоній і виконували перерахунок на 1 г ґрунту.

Оцінювання ступеня забруднення ґрунту проводили методом визначення загального мікробного числа й кількісного аналізу основних індикаторних мікроорганізмів (табл. 1.8).

Таблиця 1.8 – Санітарно-мікробіологічне оцінювання ґрунту

Характеристика ґрунту	ЗМЧ	Титр БГКП	Перфрінгенс-титр	Кількість термофільних бактерій в 1 г
Чистий	$< 5 \cdot 10^5$	1,0 і більше	0,01 і більше	10^2-10^3
Помірно забруднений	$5 \cdot 10^6$	0,9–0,01	0,009–0,0001	10^3-10^5
Сильно забруднений	$> 5 \cdot 10^6$	0,009 і менше	0,00009 і менше	10^5-10^7

Результати санітарно-бактеріологічного дослідження досліджуваних зразків ґрунту наведені у таблиці 1.9.

Таблиця 1.9 – Результати санітарно-бактеріологічного дослідження зразків ґрунту № 1–3

Показник	Зразок нафтозабрудненого ґрунту		
	№ 1	№ 2	№ 3
ЗМЧ, КУО/г	$9,2 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$
Титр БГКП	0,009	0,004	0,8
Перфрінгенс-титр	0,00009	0,00009	0,009
Кількість термофільних бактерій в 1 г	$5 \cdot 10^5$	10^6	$5 \cdot 10^4$
Плісеневі гриби, КУО/г	$1,3 \cdot 10^2$	10^7	$2,5 \cdot 10^2$
Усереднений рівень забруднення	Сильно забруднений	Сильно забруднений	Помірно забруднений

Отже, проведені дослідження засвідчують, що зразки ґрунту після надходження нафти є сильно забрудненими за санітарно-бактеріологічними показниками, а динаміка рівня забруднення ґрунту змінюється не лише залежно від початкової концентрації забруднювача, а й від часу, що пройшов із моменту забруднення [36].

1.4 Радіоактивне забруднення довкілля від нафтопромислового обладнання

Переважаючий радіаційний вплив нафтовидобувних комплексів (НВК) на довкілля полягає у винесенні з промислової території продуктів розпаду урану. Основним джерелом природних радіонуклідів (ПРН) під час буріння свердловин є гірські породи, які активно контактують з пластовими водами, відпрацьованим буровим розчином, а підіймаючись до поверхні, переходять до бурового шламу і бурових стічних вод, що й обумовлює радіоактивність цих відходів за рахунок наявності ^{238}U , ^{232}Th і ^{40}K [40, 41].

Відомо [42], що обладнання на нафтових родовищах може містити радіоактивні накопичення і радіоактивні шлами, які утворюють кірки або відкладення. Ці накопичення утворюються

в результаті взаємодії обладнання з пластовими водами внаслідок зміни температури, тиску й мінералізації, коли води виходять на поверхню, а також у процесі відділення нафти від попутної води. Вони являють собою суміш карбонатних і сульфатних мінералів, серед яких трапляється барит, який легко приймає радію у свою структуру.

Радіоактивні елементи входять до складу осадів на насосно-компресорних трубах (НКТ), резервуарах, нафтопроводах та іншому буровому устаткуванні, забруднення від якого може сягати до 6 000 мкР/год. Ці відкладення відрізняються за своїми фізико-хімічними характеристиками, однак переважно на 90–95 % складаються з радіобарита – Ba(Ra)SO_4 з незначними домішками інших сполук [43].

Дослідження радіоактивності нафтопромислового обладнання й забруднених ґрунтів на нафтопромислах [44–46] показують, що радієві води нафтогазоносних провінцій містять від $1 \cdot 10^{-9}$ до $1,2 \cdot 10^{-8}$ г/л радію. Ця вода після відділення конденсату і метанолу закачується у водоносний горизонт на глибину близько 3 000 м. Осад із питомою активністю від 1 до 100 кБк/кг (50–5 000 мкР/год) збирається і вивозиться на склад шламів, де зберігається у контейнерах.

Підняті з глибин 2–4 км НКТ мають активність від 100 мкР/год до 6 000 мкР/год, що в сучасній класифікації дозволяє їх віднести до радіоактивних відходів [47]. Крім додаткових витрат на різання і транспортування труб виникають складні екологічні проблеми потрапляння в довкілля регіону природних радіонуклідів. Водночас за своїм мінералогічним складом радіоактивні відкладення труб досить неоднорідні залежно від глибини вилучення і родовищ. Частина слабозабруднених труб може бути дезактивована простими прийомами і використана в місцевому господарстві або як металевий брухт [48].

Залежно від особливостей під час видалення радіоактивних речовин застосовують різні способи дезактивації обладнання і споруд із залученням різних засобів, технічних пристроїв і спеціальних речовин. У зв'язку з цим необхідно провести

дослідження радіоактивних характеристик пластових вод як основного джерела забруднення обладнання, труб, об'єктів довкілля [49, 50].

Особливу групу відходів зі вмістом ПРН становлять нафтошлами, що формуються на дні ставків-відстійників, аварійних амбарів, резервуарів, і в іншому технологічному обладнанні в процесі підготовки, транспортування, зберігання нафти та нафтопродуктів. Значення питомої активності шламів, за різними даними, змінюється від 10^2 Бк/дм³ до 10^4 Бк/дм³, що підсилюється наявністю емульсованої високомінералізованої води [51].

Результати досліджень деяких вчених [52] свідчать про достовірний вплив радіоактивних (^{226}Ra , ^{232}Th) відходів нафтового видобутку на фіто- та мікроценотичні угруповання екосистем, що проявляється у скороченні мікробної маси, метаболічної, зокрема дегідрогеназної активності. Ферментативна система є найбільш чутливою до дії γ -випромінювання, тому спостерігається інгібування чисельності різних еколого-трофічних груп бактерій [53].

Утворення осадів із підвищеним вмістом ПРН не лише створює загрозу забруднення довкілля, а й становить потенційну небезпеку тривалого опромінення обслуговуючого персоналу малими дозами [54]. Основними дозоутворювальними радіонуклідами під час видобутку нафти є ізотопи радію та торію ($^{226,228,224}\text{Ra}$, ^{228}Th), а під час видобутку газу – ізотопи радону, свинцю і полонію ($^{222,220}\text{Rn}$, ^{210}Pb і ^{210}Po) [55].

Для забезпечення радіаційної безпеки на НВК у процесі поводження з техногенно-підсиленими джерелами іонізуючого випромінювання природного походження (ТПДПП) повинні дотримуватися вимоги Норм радіаційної безпеки України (НРБУ), Основних санітарних правил забезпечення радіаційної безпеки України (ОСПУ), Правил безпеки в нафтогазовидобувній промисловості України та Санітарних правил поводження з радіоактивними відходами СППРВ (СанПіН 42-129-11-3938-85).

Власні дослідження радіаційних чинників об'єктів нафтогазового комплексу з метою оцінювання радіаційної небезпеки і визначення вмісту природних радіонуклідів у технологічних циклах і в деяких об'єктах довкілля проводилися на об'єктах НГВУ «Охтирканафтогаз».

У ході виїзних робіт проведено вимірювання потужності експозиційної дози (ПЕД) і концентрації радону в повітрі на площадках Качанівського цеху підготовки та перекачування нафти (ЦППН), Бугруватівського родовища, на площадці тимчасового зберігання радіоактивних відходів (РАВ), на рибальській ділянці Центральної комісії з розроблення родовищ корисних копалин (ЦКР). Одночасно з вимірюваннями виконувався відбір проб технологічних середовищ і об'єктів. Також була обстежена територія села Бугрувате, що розміщене в зоні впливу Бугруватівського родовища, зроблений відбір проб природних об'єктів [56].

Площадка тимчасового зберігання РАВ є обгородженою забетонованою ділянкою розмірами 60 м х 60 м. На момент обстеження загальна маса складованого радіоактивного устаткування становила близько 500 т, і поданого в основній масі насосно-компресорними трубами. Потужність експозиційної дози в проходах між штабелями перебуває в діапазоні 50–100 мкР/год, під час наближення до устаткування зростала й у безпосередній близькості від нього досягала значень 3–4 мР/год, перебуваючи в інтервалі 300–500 мкР/год. Концентрація радону в повітрі була заміряна з підвітряного краю площадки і становила 100 Бк/м³.

З метою оцінювання радіоактивного впливу на персонал проведено вимірювання вмісту радіонуклідів у пластових водах, нафті, різних відкладеннях і мулі, відібраних із технологічного обладнання (трубопроводів, ємностей, відстійних резервуарів). Забруднення довкілля оцінювалося щодо вмісту радіонуклідів у поверхневих і ґрунтових водах і ґрунті [57]. Для аналізу були відібрані проби на різних ділянках технологічного процесу (табл. 1.10).

Таблиця 1.10 – Основні характеристики проб

Номер проби	Фізичні властивості осаdів
1в	Відкладення пластинчасті темно-коричневого кольору товщиною 2–3 мм. Колір зламу пластин чорний. Ламкий, легко подрібнюється в порошок у ступці
2в	Пластинчасті сірого кольору, дуже щільні, ламкі, легко подрібнюються в порошок
3в	Жирна пастоподібна маса чорного кольору із запахом нафти
4в	Мінерально-бітумні кулькоподібні відкладення темно-коричневого кольору. Механічно ламкі, легко розминаються руками. Сильно мажуть
5в	Кристали солі
6в	За всіма характеристиками відповідає пробі 2в
1н	В'язка чорна рідина
1м	Суспензія нафти і мінеральної шламу чорного кольору
2м	Суспензія нафти і мінеральної шламу чорного кольору

У ході досліджень на Качанівському ЦППН проводився відбір проб технологічних шламів із дна пісковловлювача, який не працював півроку і чекав на очищення (1м), проба шламів із дна діючого пісковловлювача (2м). На ділянці каналізаційної насосної станції (КНС) відібрана одна проба мінеральних відкладень із внутрішньої поверхні резервуара (1в); одна проба сольових відкладень із зовнішніх поверхонь насосного устаткування (5в). Відібрані 4 проби відкладень: проба мінеральних відкладень із внутрішньої поверхні виходу сепараторної ємності (2в); проба мінерально-бітумних відкладень з іншого виходу цієї самої ємності (4в); проба мінеральних відкладень із внутрішньої поверхні труби ДУ200

(6в); проба бітумних відкладень із НКТ (3в). ПЕД у точках відбору становила 2; 0,2; 0,5; 0,4 мР/год відповідно.

Результати γ -спектрометричного аналізу наведені у вигляді гістограми на рисунку 1.15.

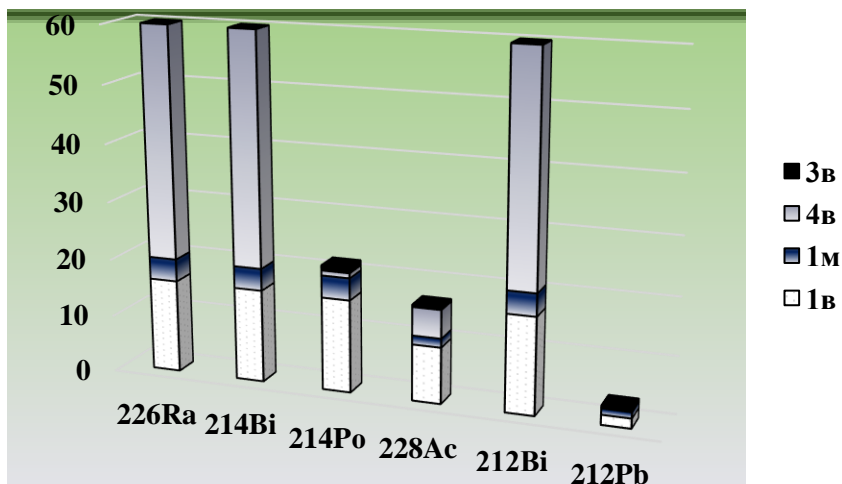


Рисунок 1.15 – Результати γ -спектрометричного вимірювання активності радіонуклідів у технологічних осадах, шламах і нафті (Пляцук, Бурла, Аблеєва, 2017) [56]

Вміст радіонуклідів α -випромінювачів визначався за допомогою окремих радіохімічних методик [58], результати якого наведені на рисунку 1.16.

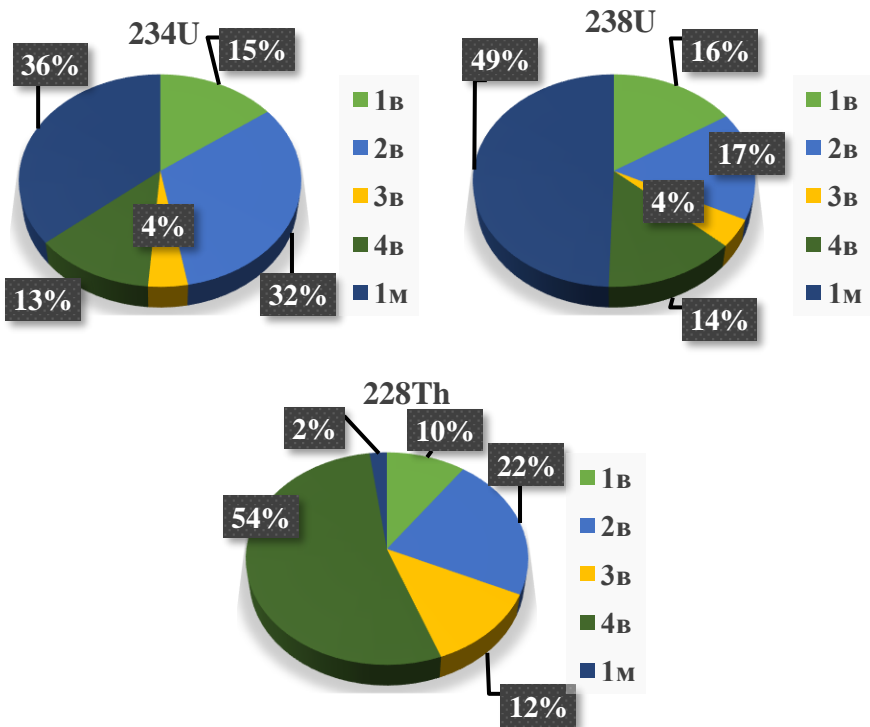


Рисунок 1.16 – Вміст α -випромінюваних радіонуклідів у відкладеннях і шламах, визначених радіохімічними методами (Пляцук, Бурла, Аблєєва, 2017) [56]

Із різноманітності забрудненого обладнання можна виділити частину НК-труб із високими значеннями ПЕД до 6 000 мкР/год. Активність цих труб пов'язана з радіобаритом, що входять до складу складного гідротермального комплексу. Безпосередньо на металі труб відкладається галеніт (PbS) і самородний нікель. Водночас мінеральна маса галеніту і нікелю бронюється шаром (2–4 мм) радіобарита. Такий гідротермальний комплекс мінералів міцно пов'язаний із металом труб і практично не зазнає змін у досліджуваному комплексі хімічних і фізичних впливів. З огляду на високу радіоактивність і хімічну стійкість мінеральних новоутворень,

промислове обладнання цієї групи рекомендується до захоронення [48].

Максимальна сумарна активність ^{226}Ra на стінках обладнання не перевищить 100 ГБк. Швидкість еманації мінеральних утворень може бути взята $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ \%}/\text{с}$ або 2 300 Бк/с. Максимальна додаткова концентрація радону в попутному газі, обумовлена його виходом із відкладень, не перевищить 1 150 Бк/м³.

Максимальний вміст ^{226}Ra у радіоактивних шламах становить 4 000 Бк/кг. Максимальна активність ^{226}Ra на майданчику СПС, за умови максимального часу накопичення 1 рік, становить близько $1,63 \cdot 10^9$ Бк. За вимірної швидкості еманації радону з шламів $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ \%}/\text{с}$ ексхаліяція радону з майданчика досушування шламів становить 130 Бк/с або 4 ГБк/рік. Викид буде формуватися практично на рівні землі. Сумарний викид радону в результаті виробничої діяльності з майданчика Бугруватівського родовища не перевищить 730 Бк/с [56].

Для лабораторного вимірювання були взяті 4 проби ґрунту: 1п – 4п, де 1п – на лузі між селами на правобережжі; 2п – на лузі в районі нижнього створу на правобережжі; 3п – на лузі між селами на лівобережжі; 4п – на північній ділянці периметра родовища в напрямку на місто Охтирка. Усі проби ґрунту відбиралися на цілих ділянках після зняття рослинного шару на глибину 5 см. За зовнішнім виглядом ґрунт можна віднести до чорнозему. Визначення активності радіонуклідів у пробах ґрунту проводилося за методиками аналізів відкладень у технологічних процесах. Спочатку були проведені γ -спектрометричні вимірювання проб ґрунту, а потім їх радіохімічний аналіз. Результати наведені в таблиці 1.11.

Результати аналізів (табл. 1.11) показують, що аномально високий вміст будь-якого радіонукліда, обумовленого техногенними чинниками, в пробах ґрунту не спостерігається. Вміст радіонуклідів у відібраних пробах ґрунту не відрізняється від середніх значень, характерних для цього району. Відзначається розбіжність результатів за змістом ^{228}Th ,

розрахованого по γ -спектрометрії вимірам ^{228}Ac і за результатами радіохімічних аналізів. Результати аналізів γ -спектрометричних вимірювань приблизно в півтора-два рази вище, ніж результати радіохімічних аналізів із використанням α -спектрометричних вимірювань [56].

Таблиця 1.11 – Вміст радіонуклідів у пробах ґрунту

Проба	Питома активність радіонуклідів, Бк/кг						
	^{226}Ra	^{212}Bi	^{212}Pb	^{228}Ac	^{214}Bi	^{214}Pb	^{232}Th
1п	35	18	30	28	30,5	32	31
2п	14,5	17,8	18,8	30,1	26,6	25,3	27,5
3п	21,1	16,8	18,1	32,2	27,7	27,8	31
4п	22,6	21,3	17,45	35,3	34,4	31,4	31,8
	^{228}Th	^{230}Th	^{232}Th	^{234}U	^{238}U	^{40}K	
1п	33,8	15,1	18,7	13,8	15,7	350	–
2п	21,8	12,5	15,1	12,3	12,8	450	–
3п	38,8	15,7	20,6	12,5	13,7	460	–
4п	21,0	14,7	15,7	9,8	10,5	540	–

Отже, на підставі проведених досліджень встановлено, що радіаційний вплив Бугруватівського нафтовидобувного комплексу на довкілля буде відбуватися в основному внаслідок винесення з промислової території продуктів розпаду ^{238}U . Основними дозоутворювальними радіонуклідами під час впливу на населення тут можуть виявитися: ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb , і ^{210}Po . Основною радіоактивною субстанцією викиду нафтогазових родовищ є інертні гази – ізомери радону. Також можливий вітровий та антропогенний підйоми з подальшим вітровим перенесенням радіоактивних речовин, накопичених на майданчиках підсушування шламів і з плям забруднення ґрунту в районах проток пластової води (в основному плями, приурочені до свердловин). Ізотопи радону створюють умови для інгаляційного опромінення персоналу, радіоактивного забруднення довкілля. Формування викиду відбуватиметься на

різних висотах практично від поверхні землі з щілин з'єднань трубопроводів до 30 м – у газовому факелі [56].

Сумарна кількість радону, що виділяється в довкілля, буде визначатися двома збільшеними джерелами викидів. Перший – виділення, просочення через дихальні клапани систем, факели спалювання залишкового газу, нещільності арматури, фланців у всьому технологічному циклі відділення нафти та очищення пластової води. Це джерело викиду має за умови рівномірної добувної потужності родовища стабільну швидкість викиду близько 200 Бк/с. У міру забруднення обладнання ця складова викиду радону може збільшитися до 600 Бк/с. Другий – радіоактивні газові виділення на ділянці підсушування осаду з шламів. Тут обсяги виділення, а разом із тим і викиду будуть збільшуватися зі збільшеннями накопичення радіоактивного осаду до 130 Бк/с і поступово зменшуватися в міру вивезення чергових партій на захоронення [56].

1.5 Екотоксикологічні ефекти від забруднення довкілля у зоні впливу видобування нафти

1.5.1 Біотестування та біоіндикація забруднення нафтовидобувних територій

Для підвищення достовірності одержаних результатів під час встановлення класу небезпеки відходів необхідним є проведення біотестування [59].

Науково обґрунтованим є використання представників різних систематичних груп як тест-об'єкти, що підвищує достовірність одержаних результатів дослідження. За методичними розробками А. Ю. Беякова [60] під час встановлення токсичності відходів визначені три тест-системи: вищі рослини, дощові черви та мікроорганізми.

Автори О. П. Хаустов та М. М. Редіна [61] 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).

Під час оцінювання небезпеки відходів буріння для водних об'єктів проводять біотестування їх водної витяжки за такими показниками: аніонний і катіонний склад та значення рН-середовища [62].

Біотестування зразків можуть виконувати 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 мають підвищену мінералізацію і більш низькі значення рН водної витяжки порівняно із зразками V класу небезпеки [63].

Внаслідок впливу БШ на водні екосистеми сильно видозмінюється і виснажується макробентос, знижується інтенсивність фотосинтезу і виживання фітопланктону. 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. Скорочується видова чисельність та ареал проживання гідробіонтів [64].

Для ідентифікації цитогенетичного впливу важких металів, що містяться у відходах буріння, як тест-об'єкт використовують цибулю ріпчасту *Allium cepa* [65]. Дослідження проводяться на підставі показників активності мітозу в первинній кореневій меристемі та хромосомні мутації у клітинах [66].

Токсикологічне та еколого-гігієнічне оцінювання бурового шламу дозволяє визначити ступінь небезпеки відходу для біоти і можливі наслідки його впливу на екосистеми. Токсичність бурового шламу оцінювали за його впливом на біологічну тест-систему методом біотестування згідно з методиками, викладеними в ДСТУ ISO 11269-2-2002 Якість ґрунту. Визначення впливу забруднювальних речовин на флору ґрунту. Частина 2. Вплив хімічних речовин на проростання та ріст вищих рослин і ДСТУ ISO 17126: 2007 Якість ґрунту.

Визначення впливу забруднювачів на флору ґрунту. Наглядний досвід на проростання насіння салату (*Lactuca sativa L.*). Це фітотоксичне випробування засноване на відгуку проростання і ранній стадії росту різних наземних видів рослин на різні концентрації хімічної речовини, яку вносять у випробувальний ґрунт.

Як тест-об'єкти були обрані з переліку випробувальних видів два представники вищих рослин, що належать до Відділу Покритонасінні (Квіткові) *Magnoliophyta*, класу Однодольні *Monocotyledones*, родини Злакові *Poaceae*, вид пшениця м'яка *Triticum aestivum L.* і класу Дводольні *Dicotyledones*, родини хрестоцвіті *Brassicaceae*, вид крес-салат садовий *Lepidium sativum L.* Застосування для випробування, як мінімум, двох видів, зокрема не менше ніж одного виду кожної з двох категорій (класів) передбачається вимогами цієї методики. Тест-реакцією, тобто закономірно виникаючою реакцією-відповіддю тест-системи на вплив хімічних речовин бурового шламу було проростання і ріст вищих рослин. Ефект визначали на основі статистично достовірних відмінностей у проростанні та рості сіяньців у випробувальних середовищах порівняно з контролем [67].

Дія на проростання і ріст оцінювали в чотирьох середовищах: контрольному стандартному ґрунті та ґрунті, забрудненому досліджуваними зразками бурового шламу: БШ-1, БШ-2, БШ-1 +БШ-2. Зразок БШ-1 утворений на глибині 400 м від поверхні, а БШ-2 – 3–4 км, що обумовлює відмінності в їх складі та структурі. Для кожної серії випробувань виконували по чотири повторення з метою підтвердження відтворюваності одержаних результатів.

Низький рівень проростання спостерігається для крес-салату садового (рис. 1.17) під час внесення в 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 %.

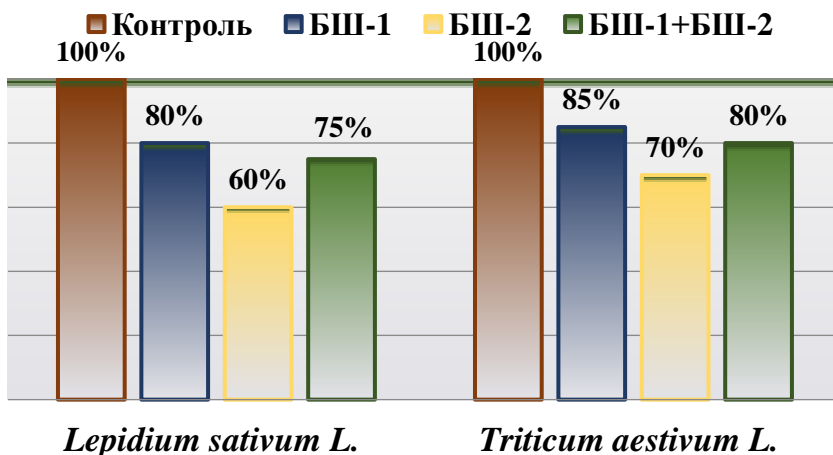


Рисунок 1.17 – Результати проростання випробних рослин

На ранній стадії росту випробних рослин (рис. 1.18) відмічається більшої сили відгук тест-реакції, що пов'язано з біоакмулюванням хімічних речовин, у першу чергу важких металів і неполярних вуглеводнів.

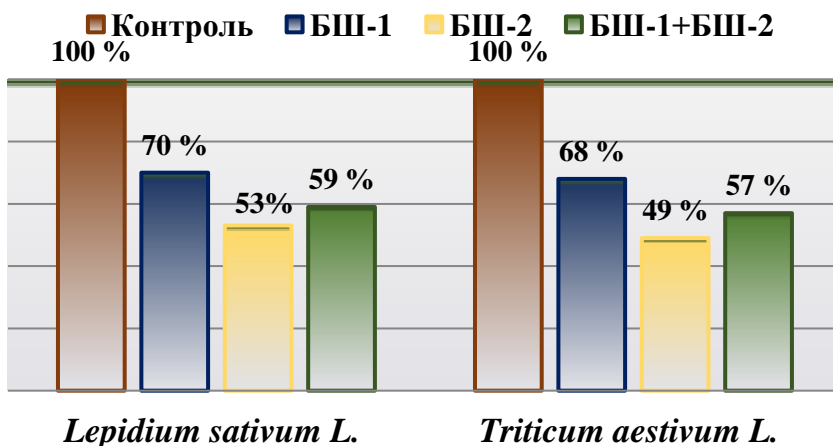


Рисунок 1.18 – Результати росту випробних рослин

На цій стадії більш сприйнятливою до впливу токсикантів виявилася пшениця м'яка порівняно з крес-салатом садовим.

Якщо після проростання не спостерігалось відмінностей у параметрах випробувальних рослин, то вже через 10 днів вони стали помітними. Рослини, які виростили в середовищі, забрудненої витяжками бурового шламу, мали пагони тонші та коротші. За результатами токсичного впливу зразків бурового шламу на тест-об'єкти був оцінений ступінь токсичності бурового шламу як середній [67].

За результатами вивчення токсичного впливу зразків бурового шламу на тест-об'єкти надано оцінювання ступеня токсичності відходів, визнаного як середній. Найбільшою небезпекою для довкілля є рухомі форми хімічних сполук, які визначають ступінь токсичності та шкідливості бурового шламу. Речовини, що входять до складу відходів буріння, можуть впливати на цитогенетичні характеристики ґрунтів, води та екосистеми [68]. Повне оцінювання інтенсивності забруднення ґрунтів передбачає аналіз спільної дії чинників впливу під час нафтовидобутку та обліку міграційної здатності забруднювальних речовин. Основні напрями впливу реагентів на ґрунт: фітотоксична дія аніонів, пряма фітотоксична дія водонерозчинних реагентів, зміни в складі поглинального комплексу ґрунту та руйнування структури ґрунту.

1.5.2 Токсичність нафтових вуглеводнів для біоценозів

Нафтопродукти мають як прямий вплив, пов'язаний із безпосередньою токсичністю для живих організмів, так і володіють опосередкованою дією на ґрунтову біоту, обумовлену зміною параметрів середовища проживання. Біоценози ґрунтів подані, переважно, фіто-, зоо-, мікро- і мікоценозами. Екологічно важливою групою серед перелічених угруповань є мікроорганізми, оскільки вони відіграють вирішальну роль у проходженні біохімічних процесів ґрунтів, виконуючи функцію редуцентів у трофічних ланцюгах. Окрім штами бактерій і нижчі гриби сприяють мінералізації органічних речовин, залученню біогенних елементів у біогеохімічні цикли, використовуючи їх у власних метаболічних процесах [35].

Із збільшенням надходження вуглеводневих фракцій в екосистему внаслідок нафтового забруднення відбувається зміна структури біоценозу в сторону поступового зростання популяцій вуглеводневоокиснювальних мікроорганізмів, зокрема представників родів *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Mycobacterium*, *Bacillus* і *Rhodococcus*, які стають домінантними видами. Динаміка чисельності угруповань визначається лімітуючими чинниками, переважно вмістом вуглецю в середовищі, і описується відповідно до закону толерантності Шелфорда, що відповідає нормальному розподілу Гаусса [35].

Збільшення кількості вуглеводнів у ґрунті призводить до зменшення видової біорізноманітності та скорочення чисельності організмів, більш чутливих і менш стійких до токсичної дії органічних сполук. Встановлено, що навіть мінімальна концентрація нафти в ґрунті сприяє пригніченню процесів енергетичного та пластичного обміну нітрифікаторів. Флуктуації чисельності цієї групи мікроорганізмів ідентифікуються як тест-реакції у методиках біоіндикації нафтового забруднення. Водночас відбувається зростання популяцій бактерій, які спеціалізуються на деструкції нафти, що здійснюється за допомогою синтезованих ферментів.

Аналіз результатів проведених досліджень, висвітлених у роботах [69], засвідчує стимулювання зростання азотфіксаторів у разі надходження нафти і нафтопродуктів до ґрунту, що сприяє застосуванню таких штамів як *Azotobacter chroococcum* та тощо для очищення забрудненого середовища.

Згідно з дослідженнями [70] сира нафта впливає на проростання та ріст деяких рослин. Забруднення сировою нафтою впливає на певні параметри ґрунту, такі як вміст мінеральних та органічних речовин, ємність катіонного обміну, окиснювально-відновлювальні властивості та значення рН. У праці Onwurah тощо [71] зазначається високе накопичення іонів алюмінію та марганцю, які є токсичними для росту рослин, внаслідок анаеробного стану в ґрунті, поєданого із заболоченням та кислими метаболітами.

Результати, одержані Sverdrup et al., Maliszewska-Kordybach et al. [72, 73], показують, що концентрація 20–100 мг/кг окремих поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) є токсичними для видів, що мешкають у ґрунті. Властивості ґрунту також можуть впливати на концентрацію, за якої відзначаються певні екотоксикологічні ефекти. Дані, одержані в результаті досліджень [74] та Tang et al. [75], засвідчують, що токсичність ґрунтів із високим вмістом органіки нижче від двох до восьми разів порівняно з ґрунтами з низьким вмістом органіки за умови однакової концентрації нафти.

Ризик питної води, забрудненої сирою нафтою, може бути екстрапольований від її впливу на шурів, в яких розвинулися геморагічні тенденції після впливу водорозчинних компонентів сирої нафти [76]. Інші можливі наслідки розливу нафти на здоров'я можуть бути екстрапольовані від шурів, які потрапляють на забруднені ділянки, що призводить до збільшення маси печінки, нирок і селезінки, а також переокиснення ліпідів та окиснення білка [77].

Фітотести широко використовуються для виявлення токсичності ґрунту та води, за яких рослини здатні адекватно реагувати на екзогенні хімічні ефекти завдяки зменшенню схожості насіння, інтенсивності проростання коренів і пагонів, а тому є показниками токсичності [78].

Leme та інші в дослідженні [79] використовували такі показники життєдіяльності рослини: довжина кореня, мітотичний індекс, життєздатність насіння, довжина та маса надземних/підземних частин рослин та активність каталази в розсаді для оцінювання тестової реакції під час *Allium cepa* тесту на цибулі. Нещодавній аналіз [80] показав, що як фізичний, так і хімічний вплив нафти спричиняє негативний вплив на ріст рослин та розвиток коренів італійського райграсу (*Lolium multiflorum*) та трилисника пташиного (*Lotus corniculatus*), які зростали на ґрунтах, забруднених нафтою та дизельним паливом.

Власні дослідження фітотестування проводилися із використанням забрудненого нафтою ґрунту, відібраного на Качанівському родовищі Дніпровсько-Донецького нафтогазоносного регіону. Зразки ґрунту відрізнялися за вмістом нафти та іншими фізико-хімічними параметрами, наведеними у таблиці 1.12.

Таблиця 1.12 – Фізичні та хімічні властивості проб ґрунту

Параметр	Початковий вміст нафти, %	pH	C _{орг.} , %	Фосфор, мг/кг	Азот, мг/кг	Калій, мг/кг
Незабруднений ґрунт (контроль)	0	6,6	1,00	192	123	185
Зразок № 1	2	6,5	0,44	106	71	109
Зразок № 2	4	6,7	0,36	98	64	99
Зразок № 3	8	6,8	0,31	86	46	83
Зразок № 4	12	6,9	0,27	78	39	67

Дослідження проводилося відповідно до методики, описаної в ДСТУ ISO 11269-2: 2002 Якість ґрунту. Визначення забруднювальної дії на флору ґрунту. Частина 2: Вплив хімічних речовин на проростання та ріст вищих рослин. Пластикові горщики (0,5 кг) заповнювали згідно з таким експериментальним планом п'ятьма повторами для кожного зразку. Для експерименту з горщиками були використані контрольні та чотири дослідні горщики з різною кількістю нафти (№ 1–2 %, № 2–4 %, № 3–8 %, № 4–12 %). У горщики було посіяно: 25 насінин у горщики з вівсом (*Avena*), по 30 насінин у горщики з салатом (*Lepidium sativum*) та пшеницею (*Triticum aestivum*). Переваги застосування вівса як тест-культури та результати досліджень щодо оцінювання токсичності забрудненого ґрунту методом фітотестування описані у праці авторів [81]. Горщики з усіма обробленнями були забезпечені майже однаковою кількістю води. Весь

експеримент контролювали впродовж 21 дня. Відповіді випробувань на продуктивність рослин оцінювали за показниками проростання насіння, довжини кореня та довжини пагона. Рівняння (1.9) та (1.10) були використані для оброблення результатів та визначення фітотоксичного ефекту (ФЕ,%)

$$\text{ФЕ} = \frac{B_0 - B_1}{B_0} \cdot 100 \% ; \quad (1.9)$$

$$\text{ФЕ} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100 \% , \quad (1.10)$$

де B_0 – проростання у контрольному зразку, од.;

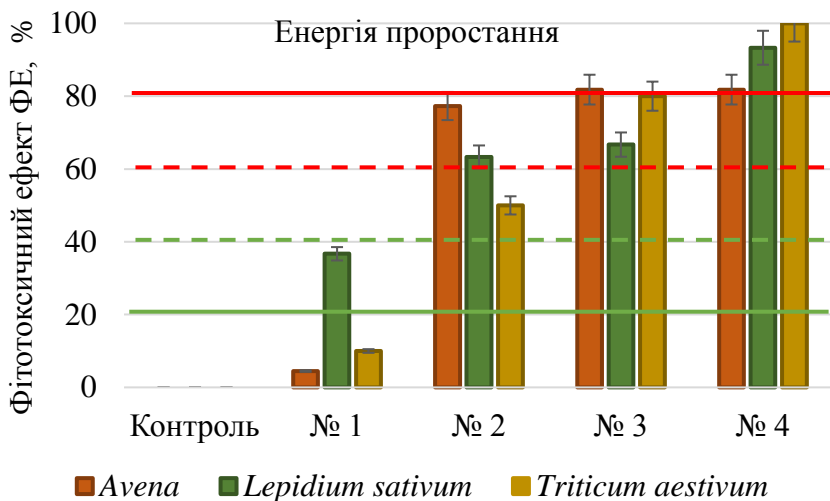
B_1 – проростання у дослідних зразках, од.;

L_0 – довжина коренів (пагонів) у контрольному зразку, см;

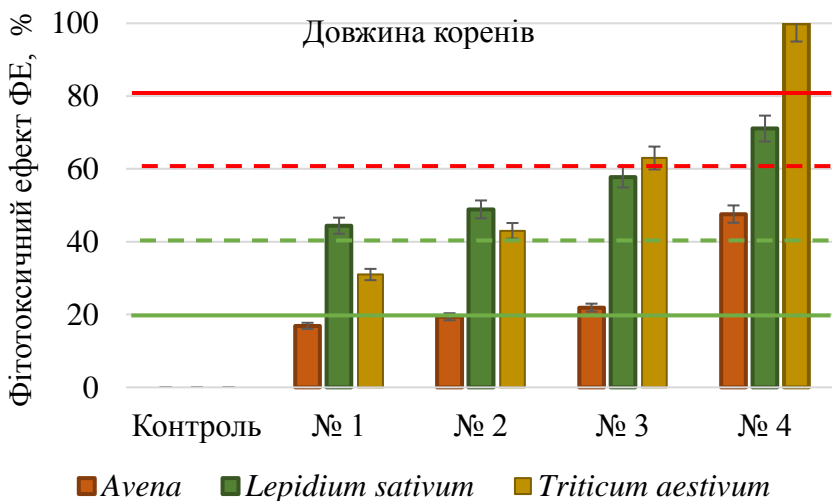
L_1 – довжина коренів (пагонів) у дослідних зразках, см.

Статистичну значущість тестової відповіді від даних фітотестування та мікробіологічних показників оцінювали за допомогою аналізу варіації (ANOVA). Аналіз даних для всіх параметрів рослини та ґрунту проводився за допомогою програмних пакетів Microsoft Excel. Дані вважалися істотно різними, якщо $P \leq 0,05$. Систематичні зсуви помилок для однаково всіх значень показників контролювали під час експерименту. Ця помилка була визначена точністю класу вимірювання. Статистичне оброблення даних передбачало визначення помилок середнього арифметичного, дисперсії та стандартного відхилення (t), які були розраховані за тестом Стьюдента-Фішера. Різницю між середньоарифметичним значенням брали як істинне значення $t \geq 3$ [82].

На 21-й день дослідження були одержані показники реакції тесту для вівса, салату та пшениці за енергією проростання, довжиною коренів і пагонів. Фітотоксичний ефект для *Avena*, *Lepidium sativum* і *Triticum aestivum* був одержаний після оброблення результатів із використанням рівнянь (1.9) і (1.10). За одержаними результатами були побудовані графіки фітотоксичного впливу на концентрацію нафти в ґрунті за різними показниками (рис. 1.19).

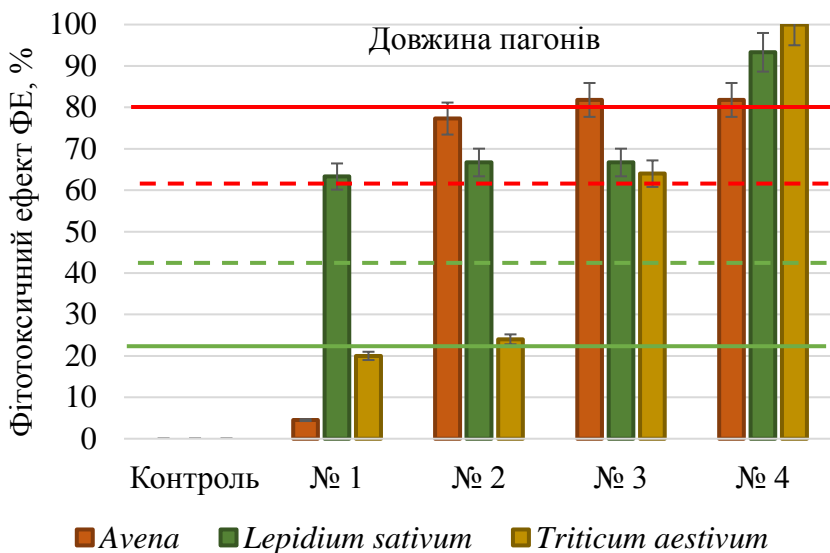


(а)



(б)

Рисунок 1.19 – Залежність фітотоксичного впливу від концентрації нафти в ґрунті: (а) – енергія проростання, (б) – довжина коренів, (в) – довжина пагонів (Ablicieva et al., 2019) [81]



(в)

Рівень токсичності	
	низький
	середній
	вище середнього
	високий

Рисунок 1.19, аркуш 2

У разі концентрації нафти в ґрунті на рівні 2 % ступінь токсичності для салату спостерігається щодо довжини пагона вище середнього, а щодо довжини кореня – середній. Забруднення ґрунту нафтою на рівні 4 % має мінімальний вплив на показник довжини кореня для всіх випробуваних рослин, однак, за іншими показниками рівень токсичності визначається як вище середнього. Зразок № 3 із концентрацією 8 % виявив менш токсичний вплив на показник довжини кореня (вище середнього), проте високий рівень токсичності спостерігався для

енергії проростання вівса та довжини пагона. Визначено високий рівень токсичності ґрунту, забрудненого нафтою 12 % для показників енергії проростання та довжини пагонів для всіх випробуваних рослин [82].

Отже, спостерігається високий рівень токсичності з точки зору енергії проростання, показників довжини коренів та пагонів для всіх досліджуваних рослин, починаючи з 8 % забруднення ґрунту нафтою. Окрім фітотестування, проводилося санітарно-мікробіологічне оцінювання зразків ґрунту за описаною методикою (див. п. 1.3.2). Результати дослідження наведені в таблиці 1.13.

Таблиця 1.13 – Результати санітарно-бактеріологічного дослідження проб ґрунту

Індикатор	Контроль	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
ЗМЧ, КУО/г	$4,5 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^7$	$9,6 \cdot 10^8$	$9,2 \cdot 10^8$
Титр БГКП	2,0	0,8	0,009	0,004	0,001
Перфрінгенс-титр	0,01	0,009	0,00009	0,00009	0,00006
Кількість термофільних бактерій в 1 г	$5,0 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^6$
Плісняві гриби, КУО/г	$5,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$
Усереднений рівень забруднення	Чистий	Помірно забруднений	Сильно забруднений	Сильно забруднений	Сильно забруднений

За результатами дослідження мікробіологічних показників ґрунту було проведено санітарне та мікробіологічне оцінювання випробуваних зразків. Контрольний ґрунт був чистим за всіма параметрами. За показниками ЗМЧ усі чотири зразки ґрунту сильно забруднені; за титром БГКП, перфрінгенс-титром і кількістю термофільних бактерій в 1 г – зразок № 1 помірно забруднений, зразки № 2, № 3 та № 4 сильно забруднені [82].

Висновки до розділу 1

У розділі проаналізовані потенційні та реальні джерела екологічної небезпеки для довкілля під час видобування нафти, зокрема на етапах спорудження та випробування свердловин і експлуатації родовищ. Встановлено, що в результаті проведення основних технологічних процесів створюється техногенне навантаження на всі складові довкілля.

На підставі оцінювання забруднення атмосферного повітря в зоні впливу нафтовидобувних територій визначено, що основними забруднювальними речовинами від організованих і неорганізованих джерел викидів є широкий спектр нафтових вуглеводнів, леткі неорганічні сполуки, радіоактивні речовини.

Виходячи з цього, розробляються відповідні природоохоронні заходи, які спрямовані на досягнення нормативних значень концентрацій згідно з екологічними нормативами та нормативами екологічної безпеки.

Техногенне навантаження на водне середовище від нафтогазової галузі, передусім, пов'язане із специфікою водоспоживання та водовідведення на територіях видобування нафти. Технологічні процеси супроводжуються забором значних обсягів чистої прісної води та забрудненням поверхневих і підземних вод у результаті промивання свердловин, закачування вод та скиду рідких бурових відходів. У зв'язку з цим, доцільним є запровадження систем оборотного водопостачання.

Техногенне навантаження на геологічне середовища та ґрунти пов'язане із порушенням геологічної структури внаслідок бурових робіт та забрудненням ґрунтів органічними, неорганічними та радіоактивними складовими бурових відходів. Серед них найвищою небезпекою для екосистем є важкі метали, нафта та нафтопродукти, радіоактивні елементи.

Підхід до зниження техногенного навантаження повинен бути комплексним щодо всіх забруднювальних речовин і всіх компонентів довкілля, оскільки існують системні екотоксикологічні ефекти від забруднення довкілля у зоні впливу видобування нафти для біоценозів.

Список використаної літератури до розділу 1

1. Рязанцев Н. Ф., Карнаухов М. Л., Белов А. Е. Испытание скважин в процессе бурения. Москва : Недра, 1982. 310 с.
2. Акимов В. А., Соколов Ю. И. Риски при обращении с отходами производства и потребления. Москва : ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2014. 372 с.
3. Звіт з оцінки впливу на довкілля планованої діяльності з видобування корисних копалин НГВУ «Долинанафтогаз» ПАТ «Укрнафта» на Ріпнянському родовищі. Одеса : ТОВ «НЦ «Екологія», 2019. 168 с.
4. Звіт з оцінки впливу на довкілля планованої діяльності з видобування корисних копалин НГВУ «Бориславнафтогаз» ПАТ «Укрнафта» на Бориславському нафтогазоконденсатному родовищі. Івано-Франківськ : ІФНТУНГ, 2018. 306 с.
5. Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць : Наказ МОЗ України 14.01.2020 № 52.
6. Мумриков Михаил Вячеславович. Высокоэффективные поглотители сероводорода из мазута на основе азометинов : дисс. ... канд. техн. наук : 02.00.13 «Нефтехимия». Уфа, 2016. 140 с.
7. Мурин В. И. Технология переработки природного газа и конденсата : справочник. Ч. 1. Москва : Недра, 2002. 517 с.
8. Колесников А. Г. Интенсификация процессов очистки продукции скважин от сероводорода и меркаптанов: автореф. дисс. ... на соискание ученой степени кандидата технических наук : 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений». Уфа : ГУП «Институт проблем транспорта энергоресурсов», 2009. 25 с.
9. Бетинская Оксана Андреевна. Организация рабочего процесса в универсальной камере сгорания газотурбинной установки для утилизации попутного нефтяного газа : автореф. дисс. ... кандидата технических наук : 05.04.12 «Турбомашини и комбинированные турбоустановки». Екатеринбург : ФГАОУ ВО

«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина». 2017. 24 с.

10. Denis Quelo, Bruno Sportisse, Olivier Isnard. Data assimilation for short range atmospheric dispersion: a case study of second-order sensitivity. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2005. Vol. 84, Issue 3. P. 393–408.

11. Davidson Moreira M., Tiziano Tirabassi, Marco Vilhena T., Jonas Carvalho C. A semi-analytical model for the tritium dispersion simulation in the PBL from the Angra I nuclear power plant. *Ecological Modeling*. 2005. Vol. 189. P. 413–424.

12. Ádám Leelossy, Ferenc Molnár Jr., Ferenc Izsák, Ágnes Havasi, István Lagzi, Róbert Mészáros. Dispersion modeling of air pollutants in the atmosphere: a review. *Central European Journal of Geosciences*. 2014. Vol. 6 (3). P. 257–278.

13. Yamada T. Merging CFD and atmospheric modeling capabilities to simulate airflows and dispersion in urban areas. *Computational Fluid Dynamics Journal*. 2004. Vol. 13, Issue 2. P. 329–341.

14. Rossi R., Iaccarino G. Numerical simulation of scalar dispersion downstream of a square obstacle using gradient-transport type models. *Atmospheric Environment*. 2009. Vol. 43, Issue 16. P. 2518–2531.

15. Cheng W. C., Liu C-H. Large-eddy simulation of flow and pollutant transports in and above two-dimensional idealized street canyons. *Bound-Layer Meteorology*. 2011. Vol. 139. P. 411–437.

16. Tewari M., Kusaka H., Chen F., Coirier W.J., Kim S., Wyszogrodzki A. A., Warner T. T. Impact of coupling a microscale computational fluid dynamics model with a mesoscale model on urban scale contaminant transport and dispersion. *Atmospheric Research*. 2010. Vol. 96, Issue 4. P. 656–664.

17. Najlaa D. Alharbi. Mathematical Modeling for Atmospheric Dispersion of Radioactive Cloud Passing Over Jeddah. *JKAU: Sci*. Vol. 23, No. 1. P. 23–37.

18. Ablieieva I., Burla O. Plyatsuk L., Malovanyy M. Mathematical modeling of the environmental radioactive pollution

during oil and gas wells drilling. *Environmental problems*. 2017. Vol. 2, No. 3. P. 145–150.

19. Звіт з оцінки впливу на довкілля спорудження пошукової свердловини № 48 Сахалінського НГКР. Полтава, 2018. 149 с.

20. Балаба В. И. Экологическая безопасность технологического процесса промывки скважин. *Бурение и нефть*. 2004. № 3. С. 36–38.

21. Курганський В. М., Тішаєв І. В. До питання забруднення оточуючого середовища в процесі буріння нафтових та газових свердловин. *Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка. Геологія*. 2006. Вип. 38–39. С. 7–9.

22. Охрана природы. Гидросфера. Очистка сточных вод в морской нефтегазодобыче. Основные требования к качеству очистки : ОСТ 51.01-03-84. [Введ. 01-07-1985]. Москва : Издательство стандартов, 1985. 9 с.

23. Plyatsuk L. D., Ablicieva I. Yu., Gabbasova S. M., Mamutova A. A. System approach to the assessment of anthropogenic impact on marine ecosystems during oil production activities. *Environmental problems*. 2018. Vol. 3, No. 3. P. 157–166.

24. Plyatsuk L. D., Gabbasova S. M., Ablicieva I. Yu., Mamutova A. A. Analysis of technogenic load of oil and gas production on Caspian Region. *Journal of Engineering Sciences*. 2018. Volume 5. Issue 2. P. H9–H17.

25. Охрана природы. Гидросфера. Правила утилизации отходов бурения и нефтегазодобычи в море : ОСТ 51.01-06-85. [Введ. 01-01-1986]. Москва : Издательство стандартов, 1986. 10 с.

26. Dariusz Knez, Andrzej Gonet, Jerzy Fijai, Lucyna Czekał. Trends in the Drilling Waste Management. *Acta Montanistica Slovaca*. 2006. Vol. 11. P. 80–83.

27. Фесенко І. М. Оцінка якості відходів буріння та контроль за станом ґрунтів у районах спорудження нафтових та газових свердловин (на прикладі ДДЗ) : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01. Харків, 2002. 167 с.

28. Дослідження стану ґрунтового покриву в районі розташування місць зберігання нафтошламів / А. В. Троценко, П. Г. Дригулич, В. Й. Сеничак, А. В. Пукіш. *Проблеми нафтогазової промисловості*. 2010. № 8. С. 224–229.

29. Гвоздецкая М. В. Комплексный аналитический метод мониторинга состояния отходов бурения : автореф. дисс. ... канд. техн. наук, спец.: 25.00.36 «Геозкология». Санкт-Петербург, 2010. 23 с.

30. Клімова Н. Деякі питання методики оцінки стану забруднення ґрунтів унаслідок нафтогазовидобутку. *Вісник Львів. ун-ту. Серія географічна*. 2006. Вип. 33. С. 144–151.

31. Глебова О. В., Коломыц Э. Г., Розенберг Г. С. Природный комплекс большого города (Ландшафтноэкологический анализ). Москва : Наука, МАИК: Наука / Интерпериодика, 2000. 273 с.

32. Мерициди И. А., Ивановский В. Н., Прохоров А. Н. Техника и технология локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / под ред. И. А. Мерициди. Санкт-Петербург : Професионал, 2008. 824 с.

33. Особенности вертикального распределения углеводородов в почвенных субстратах / Е. М. Анчугова, М. Ю. Маркарова, Т. Н. Щемелинина, В. В. Володин. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2010. Т. 12, №1(5). С. 1203–1207.

34. Шорина Т. С., Русанов А. М., Сулейманова А. М. Влияние нефти на физические свойства чернозема обыкновенного степной зоны Урала. *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2010. № 6 (112). С. 137–140.

35. Аблеева І. Ю., Пляцук Л. Д. Фізико-хімічні закономірності забруднення ґрунту вуглеводневими фракціями нафти. *Науково-практичний журнал «Екологічні науки»*. 2017. № 18–19. С. 35–42.

36. Вплив біостимуляторів на мікробіологічний стан нафтозабруднених ґрунтів / І. Ю. Аблеева. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2020. № 1.

37. Особенности вертикального распределения углеводородов в почвенных субстратах / Е. М. Анчугова, М. Ю. Маркарова, Т. Н. Щемелинина, В. В. Володин. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2010. Т. 12, №1(5). С. 1203–1207.

38. Ежелев З. С. Свойства и режимы рекультивированных после разливов нефти почв Усинского района Республики Коми: дис.... канд. биол. наук : 06.01.03 «Агропочвоведение и агрофизика». Москва, 2015. 142 с.

39. Андреева Т. А. Интегральная оценка воздействия нефтяного загрязнения на параметры химического и биологического состояния почв таежной зоны Западной Сибири: автореф. дис.... канд. биол. наук : 03.00.27. Томск, 2005. 26 с.

40. Abo-Elmagd M., Soliman H. A., Salman Kh. A., El-Masry N. M. Radiological hazards of TENORM in the wasted petroleum pipes. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2010. Vol. 101. P. 51–54.

41. Bakr W. F. Assessment of the radiological impact of oil refining industry. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2010. Vol. 101. P. 237–243.

42. White G. J., Rood A. S. Radon emanation from NORM-contaminated pipe scale and soil at petroleum industry sites. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2001. Vol. 54. P. 401–413.

43. Радиационный контроль в современных процессах нефтедобычи / Г. Г. Глухов, В. В. Зукау, Ю. В. Нестерова, И. В. Чикова. *Вестник науки Сибири*. 2012. № 2 (3). С. 16–21.

44. Godoy J. M., Cruz R. P. ^{226}Ra and ^{228}Ra in scale and sludge samples and their correlation with the chemical composition. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2003. Vol. 70. P. 199–206.

45. Hamlat M. S., Djeflal S., Kadi H. Assessment of radiation exposures from naturally occurring radioactive materials in the oil and gas industry. *Applied Radiation and Isotopes*. 2001. Vol. 55. P. 141–146.

46. Ceccarello S., Black S., Read D., Hodson M. E. Industrial radioactive barite scale: suppression of radium uptake by

introduction of competing ions. *Minerals Engineering*. 2004. Vol. 17. P. 323–330.

47. Rich A. L., Crosby E. C. Analysis of Reserve Pit Sludge from Unconventional Natural Gas Hydraulic Fracturing and Drilling Operations for the Presence of Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material (TENORM). *New Solutions*. 2013. Vol. 23, Issue 1. P. 117–135.

48. Plyatsuk L. D., Burla O. A., Ablieieva I. Yu. et al. Investigation of produced waters radioactivity of oil and gas deposits in the Dnieper-Donets province. *Journal of Engineering Sciences*. 2017. Volume 4. Issue 2. P. G17–G21.

49. Brown V. J. Radionuclides in Fracking Wastewater: Managing a Toxic Blend. *Environmental Health Perspectives*. 2014. Vol. 122, Issue 2. P. A51–A55.

50. Nelson A. W., Johns A. W., Eitrheim E. S., Knight A. W., Basile M., Arthur Bettis E., Schultz M. K., Forbes T. Z. Partitioning of Naturally-Occurring radionuclides (NORM) in Marcellus Shale produced fluids influenced by chemical matrix. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2016. Vol. 18. P. 456–463.

51. Дригулич П. Г. Аналіз стану нормативної бази з радіаційної безпеки у нафтогазовій галузі України. *Нафтогазова галузь України*. 2014. № 1. С. 43–46.

52. Селивановская С. Ю., Гумерова Р. Х., Бадрутдинов О. Р., Галицкая П. Ю. Влияние радиоактивных отходов нефтедобывающего комплекса на микробное сообщество серой лесной почвы. *Вестник РУДН: Серия Экология и безопасность жизнедеятельности*. 2011. № 4. С. 85–96.

53. Изменение биологических свойств чернозема обыкновенного после воздействия гамма-излучения / Т. В. Денисова, К. Ш. Казеев, С. И. Колесников, В. Ф. Вальков. *Почвоведение*. 2007. № 9. С. 1095–1103.

54. Романюк С. С. Состояние обеспечения радиационной безопасности на нефтегазопромислах. *АНРИ. Научно-информационный журнал*. 2002. Вып. 2 (29). С. 41–45.

55. Нозик М. Л. Научно-методические основы обеспечения радиэкологической безопасности на предприятиях нефтегазового комплекса : автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 «Геоэкология». Москва, 2010. 24 с.

56. Пляцук Л. Д., Бурла О. А., Аблеева И. Ю. Оцінка радіаційного впливу нафтовидобувного комплексу на об'єкти навколишнього середовища. *Екологічна безпека*. 2017. № 2 (24). С. 101–107.

57. Журавель М. Ю., Клочко П. В., Дядин Д. В. Современное экологическое состояние подземных и поверхностных вод в районе Качановского нефтепромышленного узла. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2007. № 4. С. 66–73.

58. Huang Tianming, Hao Yinlei, Pang Zhonghe, Zhenbin Li, Yang Shuo. Radioactivity of Soil, Rock and Water in a Shale Gas Exploitation Area, SW China. *Water*. 2017. Vol. 9 (299).

59. Сафронова Л. А., Юферова Е. В. Методы биотестирования для определения класса опасности отходов. *Бюллетень медицинских Интернет-конференций*. 2012. Том 2, № 4. С. 217–218.

60. 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. Саратов, 2014. 173 с.

61. Хаустов А. П., Редина М. М. Охрана окружающей среды при добыче нефти. Москва : «Дело», 2006. 84 с.

62. Зильберман М. В., Пичугин Е. А., Ходяшев Н. Б. Оценка влияния состава буровых шламов на класс опасности для окружающей природной среды. *Научно-технический вестник Поволжья*. 2012. № 2. С. 194–202.

63. 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». Сургут, 2006. 24 с.

64. Крючков В. Н. Курапов А. А. Оценка влияния отходов бурения на гидробионтов. *Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство*. 2012. № 1. С. 60–65.

65. Leme D. M., Marin-Morales M. A. Allium cepa test in environmental monitoring: a review on its application. *Mutation Research – Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 2009. Vol. 682(1). P. 71–81.

66. Пукиш А. В. Підвищення екологічної безпеки при спорудженні нафтогазових свердловин : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 «Екологічна безпека». Івано-Франківськ, 2008. 22 с.

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

68. Пукиш А. В., Кедик М. В. К вопросу оценки токсичности отходов бурения. *Проблемы нефтегазовой промышленности*. 2008. № 6. С. 34–38.

69. Gradova N. B., Gornova I. B., Eddaudi R. Use of Bacteria of the Genus Azotobacter for Bioremediation of Oil-Contaminated Soils. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2003. Vol. 39. No. 3. P. 279–281.

70. Onwurah I. N. E. Restoring the crop sustaining potential of crude oil polluted soil by means of Azotobacter inoculation. *Plant Products Research Journal*. 1999. Vol. 4. P. 6–16.

71. Onwurah I. N. E., Ogugua V. N., Onyike N. B., Ochonogor A. E., Otitoju O. F. Crude Oils Spills in the Environment, Effects and Some Innovative Clean-Up Biotechnologies. *International Journal of Environmental Research*. 2007. Vol. 1, Issue 4. P. 307–320.

72. Sverdrup L.E. et al. Effects of Eight polycyclic aromatic compounds on the survival and reproduction of Enchytraeus crypticus. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2002. Vol. 21, Issue 1. P. 109–114.

73. Maliszewska-Kordybach B. et al. Ecotoxicological activity of soils polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) –

effect on plants. *Environmental Technology*. 2000. Vol. 21. P. 1099–1110.

74. Salanitro J. P. et al. Crude oil hydrocarbons bioremediation and soil ecotoxicity assessment. *Environmental Science and Technology*. 1997. Vol. 31, Issue 6. P. 1769–1776.

75. Tang J., Wang M., Wang F., Sun Q., Zhou Q. Eco-toxicity of petroleum hydrocarbon contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*. 2011. Vol. 23, Issue 5. P. 845–851.

76. Onwurah I. N. E. Anticoagulant potency of water-soluble fractions of Bonny light oil and enzyme induction in rats. *Biomed. Res*. 2002. Vol. 13, Issue 1. P. 33–37.

77. Anozie O., Onwurah I. N. E. Toxic effects of Bonny light crude oil in rats after ingestion of contaminated diet. *Nigerian J. Biochemistry and Molecular Biology (Proceedings Supplement)*. 2001. Vol. 16, Issue 3. P.1035–1085.

78. Dorn P. B., Salanitro J. P. Temporal ecological assessment of oil contaminated soils before and after bioremediation. *Chemosphere*. 2000. Vol. 40. P. 419–426.

79. Leme D. M., Marin-Morales M. A. Allium cepa test in environmental monitoring: a review on its application. *Mutation Research – Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 2009. Vol. 682, Issue 1. P. 71–81.

80. Hussain I., Puschenreiter M., Gerhard S., Sani S., Khan W. D., Reichenauer T. Differentiation between physical and chemical effects of oil presence in freshly spiked soil during rhizoremediation trial. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 26. P. 18451–18464.

81. Plyatsuk L. D., Moiseev V. F. Vaskin R. A., Ablieieva I. Y., Vaskina I. V. Bioindicative studies of roadside ecosystems. Technology audit and production reserves. 2018. № 1/3(39). P. 140–145.

82. Ablieieva I., Sipko I., Gabbasova S. Toxicological and microbiological assessment of oil-polluted soils in biotechnological decontamination. Proceedings of 9-th International Youth Science Forum “*Litteris et Artibus*”. Lviv, Ukraine: Lviv Polytechnic National University, 2019. P. 201–207.

Розділ 2 Способи поводження з відходами нафтового видобутку

У світовій практиці існує кілька способів і методів утилізації бурових шламів, а саме: термічні – оброблення високою температурою або спалювання, з подальшим отриманням бітумінозних залишків; фізичні – примусове розділення або сепарація у відцентровому полі, відстоювання, фільтрування; хімічні – екстрагування за допомогою розчинників, затвердіння за допомогою додавання органічних і неорганічних реагентів; фізико-хімічні – спеціальне оброблення додатковими реагентами, які змінюють фізико-хімічні властивості (коагулянти, флокулянти) [1]; біологічні – мікробіологічне чи біотермічне розкладання нафтових вуглеводнів за допомогою мікроорганізмів і з додаванням спеціальних біопрепаратів [2].

Кожна технологія, що ґрунтується на тому чи іншому методі, має як переваги, так і недоліки, тому наукові дослідження вчених спрямовані на вирішення актуальних питань їх удосконалення згідно з вимогами екологічної безпеки та з урахуванням кінцевого практичного результату [3].

2.1 Термічні методи утилізації 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 із киплячим шаром теплоносія, топках із використанням форсунок чи з барботажними пальниками). До термічних методів належать: сушка в сушарках різних конструкцій; піроліз; термодесорбція; електровогневе оброблення; термоліз; термооброблення.

Під час спалювання відходів буріння в 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 [4]. Перевага

цього методу полягає у використанні уловленого пилу в кількості не більше ніж 5 % від маси сировинної суміші, а недолік – у високій собівартості завдяки відповідному дорогому устаткуванню.

Піроліз використовують для розкладання органічних сполук до таких продуктів: піролізної смоли і пірогазу, твердої фази та тепла відхідних газів, які підлягають утилізації. Процес реалізують за умови високої температури та відсутності або нестачі кисню. Суть методів прямої термодесорбції БШ полягає в термічному нагріванні відходів із подальшою конденсацією і вловлюванням вуглеводневої фази. Реалізація цього процесу пов'язана з високими енергетичними витратами і малою економічною ефективністю.

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 та гранульований заповнювач для бетонів [5].

Високотемпературне термооброблення бурового шламу проходить у дві стадії: підготовчу та безпосереднє швидкісне випалювання за температури 950–1 200 °С. Недоліком технології є необхідність відповідного обладнання, спеціальної техніки та дороговартісних енергетичних ресурсів [6].

Під час термолізу 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.) [7]. Кожна із зазначених фракцій має своє функціональне призначення, що обумовлює напрямок її подальшого використання (табл. 2.1).

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.

Таблиця 2.1 – Напрями використання продуктів термолізу

Найменування продукту	Напрями використання
Вуглеводневий газ	<ul style="list-style-type: none"> – паливний газ для власних потреб; – рециркулювальний теплоносій процесу термолізу
Вуглеводневий дистиллят	<ul style="list-style-type: none"> – рідке паливо для власних потреб; – сировина для установок гідроочищення; – сировина для процесу отримання окиснених бітумів; – сировина рециркулює для процесу термолізу
Твердий вуглецевий залишок	<ul style="list-style-type: none"> – тверде паливо для народного господарства; – сировина для процесу газифікації; – сировина носій для процесу термолізу
Вода	<ul style="list-style-type: none"> – для технічних потреб; – приготування водоемульсійних паливних сумішей

Однак під час спалювання, особливо за високих температур, в атмосферу виділяється велика кількість небезпечно шкідливих і токсичних газів. Для попередження негативного впливу цих забруднювачів на біоту, зокрема 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.

2.2 Фізичні та фізико-хімічні способи поводження з відходами

2.2.1 Методи перероблення відходів буріння

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

Вібростата застосовуються для очищення БР від шламу. Розділення на фазові компоненти емульсійного шару здійснюється за методикою В. Н. Пономарьова та Ю. Н. Штонди [8] 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, вакуум-фільтрації, фільтр-пресування, заморожування – більш перспективним є центрифугування з використанням флокулянтів і коагулянтів. 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 покращання процесу хімічного осадження – флокулянт поліакриламід (ПАА), який сприяє збільшенню розмірів пластівців під час коагуляції.

Спочатку в 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 разі осад містить мінімальну кількість води, що полегшує процес відділення твердої фази від рідкої в центрифугі.

Для зміни реакційної здатності речовин застосовують інтенсивний механічний вплив за методом механоактивації [9]. Унаслідок цього забезпечується рівномірне твердіння цементного розчину, а міцність на стиск цементного каменю підвищується в 1,5–2,4 раза за умови оптимального вмісту піску, що становить 30 %.

Розділення нафтовмісних бурових відходів у полі дії відцентрових сил реалізують методом центрифугування із застосуванням центрифуг, декантерів, трикантерів. З огляду одержання цінних продуктів, які можуть бути використані повторно під час буріння та як будівельна сировина чи складова палива, найбільш перспективною, екологічно та економічно ефективною технологією перероблення нафтових шламів є їх сепарація та розділення у відцентровому полі на окремі фази з подальшим фізико-хімічним обробленням та отриманням корисних компонентів. З цією метою оптимальним є використання трикантеру, в якому відбувається трифазове розділення, тобто одночасне розділення суспензії на дві незмішувані рідини (воду та нафту), які роздільно поступово вивантажуються, та тверду фазу (механічні домішки), що і становить основну відмінність від декантера та звичайної центрифуги [10, 11].

Під час розділення шламів на фази отримують нафтовмісну суміш, яку в подальшому можна використовувати як сировину та тверду фазу. Тверду фазу піддають осушуванню в осушувачах горизонтальних чи вертикальних залежно від необхідної продуктивності, після цього сухий шлам можна використовувати як суміш для виробництва будівельних матеріалів і дорожнього покриття [12].

На території України виробником центрифуг для розділення бурових шламів та осушувачів, які використовуються в подальшій переробці шламів, є ТОВ «Укрнафтозапчастина» [13]. Новітнім та інноваційним розробленням підприємства для нафтопромислової галузі є установка-осушувач ОВШ-950. Ця установка призначається для осушення бурового шламу з метою запобігання забруднення

довкілля та істотного зниження витрат на приготування бурового розчину. Дорогі промивні рідини можуть відновлюватися з бурового шламу. За допомогою установки забезпечується висока продуктивність 30–50 т/год і висока ефективність осушення (концентрація твердої фази 3–5 %).

Вивчаючи іноземний досвід у галузі розділення та осушення шламів, відцентрове устаткування на світовий ринок поставляють такі виробники: німецькі фірми «Хіллер», «Вестфалія Сепаратор», «Флотвег», «КХД», шведська фірма «Альфа Лаваль», французька фірма «Гінард», японські «Чорі», «Куріта», російські «СЕТКО», американська «Decanter Machine Inc.» [14]. Установки ТОВ «Укрнафтозапчастина» не поступаються за якістю закордонним аналогам, однак нове обладнання потребує випробування та детального дослідження ефективності застосування на практиці для розв'язання конкретних задач.

Експериментальним дослідженням щодо ефективності розділення БШ на фази, зокрема ступеня його осушення, підлягали зразки, відібрані на свердловинах № 77 Семиренківського газоконденсатного родовища (№ 1, 2, 5, 6) та Мачухи № 54 (№ 3 та 4), які розміщені на території Шишацького району Полтавської області, та на свердловинах із використанням бурового розчину на основі ІЕР Witer II (№ 7–10) (табл. 2.2).

На підставі проведених досліджень щодо визначення ефективності роботи осушувача вертикального ОВШ-950 встановлено, що обладнання забезпечує ступінь осушення бурового шламу залежно від типу бурового розчину, що використовувався, на рівні від 51 % до 81 % для ІЕР Witer II та глиняно-полімерної основи відповідно.

Виходячи з одержаних результатів ступеня осушення бурового шламу на глиняно-полімерній основі та вуглеводній основі потрібно зазначити, що ступінь осушення шламу вищий на глиняно-полімерній основі і становить майже 82 % порівняно з 56 %. Це обумовлюється хімічними та фізичними

властивостями глиняно-полімерної основи шламу, а також водовіддачею.

Таблиця 2.2 – Досліджувані зразки бурового шламу

№ зразку	Розшифрування зразків
1	Зразок шламу № 1 на вході у центрифугу шламу на глиняно-полімерній основі
2	Зразок шламу № 2 на виході з центрифуги сухої фракції шламу на глиняно-полімерній основі
3	Зразок шламу № 3 на виході з центрифуги сухої фракції шламу на вуглеводневій основі
4	Зразок фугату № 4 на виході з центрифуги фугату на вуглеводневій основі
5	Зразок шламу № 5 на вході у центрифугу на глиняно-полімерній основі
6	Зразок шламу № 6 на виході з центрифуги сухої фракції шламу на глиняно-полімерній основі
7	Зразок шламу № 7 на вході у центрифугу шламу на основі ІЕР Witer II
8	Зразок шламу № 8 (без промивки)
9	Зразок шламу № 9 (з промивкою)
10	Зразок шламу № 10 на виході з центрифуги сухої фракції шламу на основі ІЕР Witer II

Також потрібно відмітити, що буровий шлам із вуглеводневого розчину з високим вмістом обважнювальних часток, а саме барит, істотно ускладнює процес осушення бурового шламу, та вимагає увімкнення всіх систем внутрішнього очищення центрифуги. У разі розділення бурового шламу ефективним є застосування комплексного підходу, тобто проведення його розділення та осушення послідовно з використанням різних установок: центрифуг, осушувачів, що сприяє підвищенню ефективності розділення на фази, використання рідкої фази повторно для приготування бурового розчину, та застосування твердої фази як вторинної

сировини (дрібного заповнювачу) для виробництва будівельних матеріалів чи композиційних матеріалів [3].

2.2.2 Технології очищення нафтозабруднених ґрунтів

Відома [15] технологія знешкодження нафтозабруднених ґрунтів шляхом попереднього вилучення з них вуглеводнів за допомогою низькокиплячого екстрагента і подальшого реагентного капсулювання. Інкапсуляція відбувається завдяки екзотермічній реакції взаємодії оксиду кальцію, що використовується як основний реагент, із вуглекислим газом атмосферного повітря, внаслідок чого утворюється кінцевий продукт утилізації. Зазначено, що економічна ефективність цього методу забезпечується за умови вмісту нафти в ґрунті не більше ніж 10 % мас. Одержаний продукт доцільно застосовувати в дорожньому будівництві для рекультиватії техногенно-змінених і пошкоджених земель. У літературних джерелах відсутні дані про результати вивчення стабільності капсул у довгостроковій перспективі. Недоліком цього методу є концентрування токсичних органічних речовин і сполук важких металів у тілі капсули, покритої оболонкою з кальцій карбонату, нерозчинного у воді, але розчинного в агресивних середовищах – кислотах і лугах. У разі руйнування цілісності покриття буде відбуватися поступова міграція токсикантів в абіотичну й біотичну складові об'єктів довкілля, формуючи осередок екологічної небезпеки.

З позицій екологічної безпеки під час комплексного очищення нафтозабруднених ґрунтів необхідно передбачити детоксикацію ґрунтів від усіх можливих забруднювальних речовин, урахувуючи нафтові вуглеводні, ПАРи, важкі метали, радіоактивні речовини відповідно до запропонованої нижче схеми. На першому етапі проводять відкачку нафти механічним способом, що забезпечує підвищення як екологічної безпеки, так і економічної ефективності. Доцільність цього заходу пояснюється тим, що з одного боку, нафта, потрапляючи в ґрунт, сприяє порушенню фізичних, фізико-хімічних і хімічних

процесів, змінює його структуру і склад, надає токсичну і летальну дію на ґрунтову біоту, а з іншого – це цінний товарний продукт для нафтопереробної та нафтохімічної промисловості.

На другому етапі здійснюють вилучення нафти з ґрунтових агрегатів такими фізико-хімічними способами, як адсорбція або екстракція.

Адсорбцію нафтових вуглеводнів із ґрунту проводять за допомогою синтетичних, мінеральних або органічних сорбентів [16].

Характеристика деяких сорбентів нафти і нафтопродуктів наведена в таблиці 2.3 [17].

Таблиця 2.3 – Характеристика сорбентів нафти і нафтопродуктів

Сорбент	Коефіцієнт нафтопоглинання	Час поглинання, с	Плаву́чість	Ефективність очищення, %
Гумова крихта	1:4	60	Не тоне	92
Текстиль	1:16	60	Не тоне	99,98
Горошок	1:0,7	–	Не тоне	98,93
Пінополіуретан	1:6	30	Не тоне	83
Перліт	1:3	30	Не тоне	82,5
Тирса	1:1	30	Не тоне	67

Відомо, що після видалення нафти з поверхні води за допомогою сорбентів залишається тонка нафтова плівка завтовшки до 1 мм, для боротьби з якою використовують нафтозбірні та нафтодиспергувальні реагенти. Доведено ефективність застосування для цієї мети поверхнево-активних речовин на основі пропіленоксида і вищих аліфатичних амінів, що володіють вищезазначеними властивостями [18].

Високим ступенем ефективності очищення нафтозабруднених ґрунтів від органічних сполук володіє технологія надкритичної флюїдної екстракції (НКФЕ). Процес

НКФЕ заснований на використанні розчинників в умовах критичних значень температури і тиску, за яких речовина має властивості, проміжні для рідини і газу, що й забезпечує її аномально високу розчинність (табл. 2.4). Ця технологія дозволяє, зокрема, збільшити нафтовіддачу пластів, вирішити проблеми очищення доквілля від високотоксичних органічних сполук, а також розробити наукові основи високоефективних безвідходних технологій.

Таблиця 2.4 – Характеристика фізичних параметрів розчинників у надкритичному стані

Розчинник	Критичні параметри		
	Температура, К	Тиск, МПа	Густина, кг/м ³
Метан	191	4,60	162
Ксенон	281	5,80	1100
Етилен	282	5,03	579
Карбон (IV) оксид	304	7,38	468
Етан	305	4,88	302
Нітроген оксид	310	7,30	450
Амоніак	406	11,3	235
Сульфур (IV) оксид	431	7,80	524
Ацетон	508	4,70	278
Бензол	562	4,84	302
Піридин	620	5,63	312
Вода	647	22,0	322

Надкритична екстракція, порівняно з рідинною та газовою, енергетично більш ефективна завдяки можливості регулювання розчинності невеликою зміною тиску P і температури T . Надкритичні флюїди мають здатність глибокого проникнення в тверді пористі структури та екстрагування розчинних вуглеводнів завдяки характерним для рідин високої щільності та властивим газам низьких значень поверхневого натягу і

в'язкості [19]. Регенерація розчинника легко здійснюється кроковою зміною його щільності ρ , що дозволяє отримувати більш чисті продукти розділення.

Одна з найбільш важливих проблем – очищення довкілля (грунту, стічних вод, атмосфери) від високотоксичних органічних сполук. Вода в рідкому стані майже не розчиняє вуглеводні й обмежено розчиняє більшість неорганічних солей (наприклад, розчинність хлориду натрію у воді за температури 150 °С становить 26,4 %). У надкритичних умовах її здатність розчиняти вуглеводні та неорганічні солі аномально різко зростає. Здатність води змінювати властивості в надкритичних умовах (температура – близько 3750 °С, тиск – 24 МПа) використана під час розділення сумішей органічних речовин із 5–25 % (мас.) води. За таких умов органічні сполуки піддаються хімічним перетворенням з утворенням газів (оксид і діоксид вуглецю, водень, метан) і летких складних спиртів.

Іншою важливою сферою застосування надкритичної екстракції є очищення води і ґрунту від шкідливих органічних сполук, наприклад, за допомогою діоксиду вуглецю. Діоксид вуглецю, крім того, швидко й ефективно видаляє поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) із твердих зразків і поглинаючих фільтрів (під час регенерації активованого вугілля). Процес проходить за низької температури (~ 450 С), якщо сполуки, що видаляються, мають молекулярну масу близько 300. Підбираючи тиск екстракції та розчинник різної полярності, можна регулювати селективність процесу. Для уникнення термічного впливу краще використовувати розчинники з низькими T_c (наприклад, діоксид вуглецю, геміоксид азоту, етан та ін.). Підвищений інтерес до діоксиду вуглецю пояснюється тим, що цей газ інертний, не залишається в ґрунті після екстракції і легко відновлюється під час переходу до умов нижче критичних. Традиційні методи очищення порівняно з надкритичною екстракцією вимагають великих витрат часу, розчинників, часто не забезпечують повного очищення і можуть призвести до руйнування середовища, що очищується.

У роботі [20] доведена ефективність використання як екстрагента суміші, що складається з 75 % мас. пропану і 25 % мас. бутану. Виділений нафтопродукт за 20 °С характеризується щільністю і кінематичною в'язкістю, відповідно однаковими 880 кг/м³ і 73,75 мм²/с, вмістом сірки кількістю 2,831 % мас. і температурами початку та кінця кипіння, відповідно однаковими 43,6 °С і 325 °С.

Аналіз застосування НКФЕ для очищення нафтозабруднених ґрунтів свідчить про високу результативність застосування як екстрагента надкритичного діоксиду вуглецю. Для дослідження процесу вилучення нафти була використана наважка ґрунту масою 100 г, що містила 3,4 г нафти. За допомогою екстракції за запропонованою авторами схемою, наведеною на рисунку 2.1, вдалося виділити 3,298 г нафти, що відповідає 97,3 % ефективності [21].

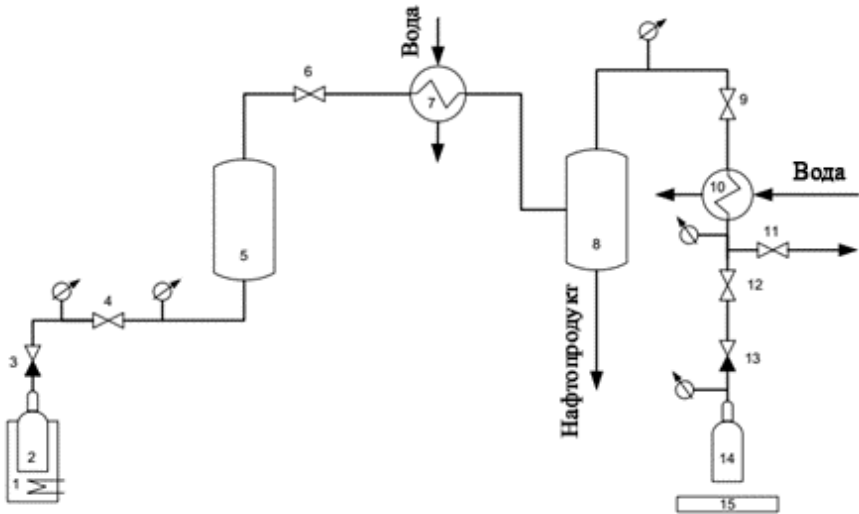
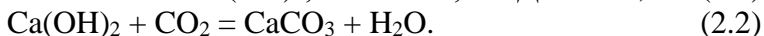
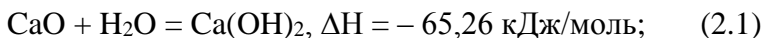


Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки екстракції нафтопродуктів із ґрунту з використанням надкритичного діоксиду вуглецю (Сидоренко, Чайка, 2014) [21]:

- 1 – емність для підігрівання балона; 2 – балон для діоксиду вуглецю; 3, 13 – клапани; 4, 6, 9, 11, 12 – вентилі; 5 – екстрактор;
- 7, 10 – холодильник; 8 – сепаратор; 14 – приймальний балон;
- 15 – ваги

2.3 Хімічні методи утилізації бурового шламу

Ефективною технологією перероблення відходів є хімічний метод на основі реагентного капсулювання [22]. Цей спосіб ґрунтується на фізико-механічному перетворенні відходу в нейтральний для зовнішнього середовища матеріал, кожна частинка якого покрита гідрофобною оболонкою з карбонату кальцію, що утворюється під час гасіння вапна за наявності 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 впродовж доби і більше мають високу міцність, а швидкість виділення забруднювальних речовин у НПС знижується в сотні разів порівняно з вихідним шламом [23].

Необхідне співвідношення шламу і негашеного вапна визначають шляхом лабораторних експериментів і становить, за даними дослідів [22], $(1:0,8) \div (1:1,2)$, тобто для знешкодження тонни шламу необхідна в середньому тонна вапна. Ю. В. Логуновою та Ю. М. Гержбергом була запропонована дослідно-промислова установка для знешкодження основних видів нафтозабруднених матеріалів методом реагентного капсулювання [24].

Для реалізації реагентного методу перероблення відходів використовується знешкоджувальна композиція (ЗК) у вигляді суміші з оксиду кальцію, сорбенту і модифікатору [25]. Сорбент забезпечує поглинання нафти та нафтопродуктів, модифікатор надає капсулам гідрофобні властивості, а оксид кальцію є сировиною для одержання оболонки.

За умови використання суміші для затвердіння, до складу якої входить цемент, природний силікагель і рідке скло, під час

реалізації методу інертизації бурових відходів, одержують матеріали для вирівнювання рельєфу місцевості, спорудження ізолювальних екранів і будівництва доріг [26].

Відомий спосіб одержання композиційного будівельного матеріалу, який містить буровий шлам щільністю від 1,38 кг/дм³ до 1,8 кг/дм³, цемент як основний в'язучий кількістю 4–12 % від маси суміші, осушувач і мінеральний наповнювач [27].

Технологія санації бурових шламів, насичених відпрацьованими буровими розчинами, полягає у змішуванні твердої фази відходу з літифікувальним порошковим комплексоутворювачем, 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 під час укладання в конструктивний шар основи або в техногенний масив, що формується [28].

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 комплексоутворювальну добавку чи фосфогіпс 5–30 [29].

Спосіб утилізації бурового шламу разом із фосфогіпсом з одержанням будівельного матеріалу типу гіпсобетон детально висвітлений у власних працях автора [30–35].

Із метою реалізації принципів раціонального природокористування та екологічної безпеки на територіях нафтовидобування ефективним і доцільним є спосіб утилізації твердої фази бурового шламу, що ґрунтується на впровадженні ресурсозберіжної технології сумісної утилізації бурового шламу та фосфогіпсу з одержанням будівельного матеріалу, як продукту остаточного використання (товарного продукту).

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 ($m_{ГВ}/m_{БШ} = 2-3$), масова частка негашеного вапна від маси

гіпсового в'язучого ($m_{CaO}/m_{ГВ} = 0,1$) та водогіпсове співвідношення модифіковане ($V/\Gamma' = 0,6-0,75$) [31].

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

Одержано математичну модель, за якою встановлено, що для мінімізації концентрації важких металів в екстракті з гіпсобетону [32] та максимізації міцності на стиск гіпсобетону, необхідно дотримуватися таких установлених значень чинників: 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 [33].

На підставі комплексного оцінювання екологічних властивостей, одержаного у результаті утилізації відходів будівельного матеріалу, як продукту остаточного використання, встановлено відповідність вимогам екологічних нормативів безпеки та якості щодо показників токсичності, канцерогенності та радіоактивності. Виготовлений гіпсобетон не токсичний, придатний для всіх видів будівництва без обмежень згідно встановленого значення питомої активності радіонуклідів $A_{\text{еф}} = 56$ Бк/кг [35].

Отже, науково обґрунтовано ефективність та екологічність використання бурового шламу та фосфогіпсу для одержання гіпсобетону, що одночасно вирішує проблему зниження антропогенного тиску на довкілля від промислових відходів та обмеженості запасів природної сировинної бази. Одержаний гіпсобетон відповідає задовільним екологічним і технічним характеристикам (міцність на стиск і дифузія важких металів із гіпсобетону в екстракт відповідно) завдяки хімічній іммобілізації важких металів бурового шламу, чому сприяє

проходження фізико-хімічних процесів та утворення кристалічної структури гіпсобетону.

Істотна перевага хімічного способу ґрунтується на можливості утилізації бурового шламу, тобто використанні його як вторинної сировини під час виготовлення будівельних матеріалів, дорожнього покриття тощо, що значно підвищує екологічну безпечність та економічну ефективність методу.

Отже, на теперішньому 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.

2.4 Біохімічні способи поводження з нафтовмісними буровими відходами

2.4.1 Особливості застосування біосорбентів

Реалізація біохімічного способу перероблення відходів буріння ґрунтується на використанні спеціально підібраних біологічних агентів, тобто бактерій, культур грибів, рослин. Цей метод базується на здатності мікроорганізмів переробляти вуглеводні та інші компоненти нафти під час перебігу біохімічних реакцій, у процесі яких відбувається розщеплення, мінералізація й часткова гуміфікація компонентів забрудненої ґрунтової системи [36].

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, сфера застосування його обмежена селективною дією бактерій, що використовуються. По-третє, біоорганізми зазвичай мають високу чутливість до складу утилізованого БШ та зміни абіотичних чинників середовища: температури, вологості, рН, наявності токсичних речовин, що перешкоджає одержанню бажаного результату.

Відомий метод перероблення шламів додатково передбачає їх доочищення за допомогою консорціуму непатогенних нафтоокислювальних мікроорганізмів: *Rhodococcus erythropolis* ВКМ АС-1339Д; *Bacillus subtilis* ВКМ В-1742 Д (16); *Fusarium sp.* № 56, які взяті у співвідношенні 1:1:1 [37].

Біологічний метод є оптимальним у комплексі з іншими способами перероблення та знешкодження відходів буріння, наприклад, ступінь очищення шламу підвищується до 91 % після попередньої екстракції нафтопродуктів зі шламу ксилолом і використання підібраного консорціуму необхідних мікроорганізмів.

Доведено високу ефективність біосорбційного методу очищення під час видалення органіки, токсичних сполук і очищення від нафтопродукту. Інтенсифікація біологічного очищення в аеротенках досягається за допомогою додавання різних сорбентів. Послідовність дії біосорбенту на нафту у воді наведена у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Послідовність дії біосорбенту типу «Біосорб» на нафту у воді

Тип ефекту	Час
Руйнування плівки й локалізація нафтової плями	0,5–1 год.
Сорбція нафти	2–4 год.
Початок біодеструкції	2–4 год.
Активізація природного самоочищення води від нафти	5–8 год.
Очищення поверхні й товщі води від нафти (80–90 %)	7–14 діб
Руйнування нафти у донних відкладах, аеробний процес (50–75 %)	40–50 діб
Руйнування нафти на препараті в береговій зоні (60–75 %)	20–40 діб
Руйнування нафти в донних відкладах, анаеробний процес (50–60 %)	> 100 діб

В одній споруді одночасно проходять кілька процесів: процеси адсорбції сорбентом токсичних компонентів, біомодифікація біорезистентних забруднень у мікропористій структурі сорбенту та біологічне окиснення забруднень мікроорганізмами та їх екзоферментами на поверхні сорбенту [38].

Достатню ефективність перероблення досягають за технологією із застосуванням екологічно безпечного вуглецевого сорбенту піролізу деревинної сировини шпильових порід (сосна, ялина, піхта) [39]. Цей метод має низку переваг: екологічність, нафтоємність (8–12 г нафти на 1 г сорбенту), технологічність, біосумісність, ступінь деструкції понад 95 %.

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.

2.4.2 Застосування біопрепаратів (біодеструкторів)

Широкого застосування набувають спеціальні препарати, які володіють деструктивними властивостями щодо нафтових вуглеводнів. На сьогодні розроблено близько двох сотень різних сорбентів, що мають органічну та неорганічну природу. До першої групи належать каустоболіти (торф, вугілля, графіт тощо), природна сировина рослинного й тваринного походження та відходи їх перероблення (мох, листя, кора, тирса, лушпиння зернових, макулатура тощо) і синтетичні сорбенти (поліпропілен, поліуретан, тефлон, пінопласти). До другої групи належать сорбенти на основі природних мінералів (пісок, глина тощо), штучних мінералів (перліт, керамзит, силікагель тощо) і органомінералів (сапропель, сланці тощо).

Усіх їх тією чи іншою мірою використовують для збирання нафтошламів із поверхні ґрунту і води. Сорбенти на

основі рослинної та тваринної сировини, а також органоматеріалів володіють більш низькою нафтомісткістю та відносно високим водопоглинанням порівняно з синтетичними сорбентами. Однак вони мають низку переваг, основною з яких є здатність до біорозкладання, що мінімізує негативний вплив на природні екосистеми.

Особливу групу становлять біосорбенти – сорбенти різної природи з іммобілізованими на них клітинами мікроорганізмів. На цей час розроблено значну кількість біосорбентів нафтоокисної дії, які є носіями мікроорганізмів, що здатні окиснювати нафтові вуглеводні. Клітини, закріплені на сорбенті, менше реагують на зовнішні чинники, водночас збільшується їх ферментативна активність [40]. У попередніх власних дослідженнях доведена ефективність застосування біогенних композитів для очищення забруднених ґрунтів [41].

На технічному етапі необхідно не лише локалізувати й зібрати нафтошлам, а й створити оптимальний водно-повітряний режим ґрунту для подальших етапів очищення та відновлення. Для цього перемішують верхній забруднений шар шляхом оранки або дискування і за необхідності вносять структуратори, якими можуть бути торф, тирса, деревна стружка, солома або чистий родючий шар ґрунту.

Утилізацію нижнього (донного) шару шламонакопичувачів здійснюють методом біодеструкції в польових умовах. Компостування нафтових відходів проводять спільно з носієм активної мікрофлори (перепрілий гній великої рогатої худоби – 15 кг/м^3), розпушувачем (солома – 45 кг/м^3) і додаванням кальцієвих солей (CaCO_3 – 5 кг/м^3).

Широкого використання набули біосорбенти «Еколан-М», «Еконадін», «Родекс-Т». «Еколан-М» належить до класу біодеструктивних сорбентів, що здатні локалізувати нафтові забруднення й руйнувати адсорбовані нафтопродукти біологічним методом. До його складу входять мінеральні компоненти та активні природні штами бактерій-деструкторів нафти *Acinetobacter calcoaceticus*, *Gordonia rubropertinctusi*, *Rhodococcus erythropolis*, іммобілізовані на нафтопоглинаючому

сорбенті (деревне вугілля) [42].

«Еконадін» – бактеріальний препарат на основі авірулентних нафтоокиснювальних бактерій, основною серед яких є монокультура гідрофільних бактерій *Pseudomonas fluorescens* 2-aВ-2256 [43].

«Родекс-Т» – бактеріальний препарат, до складу якого входить асоціація нафтоокиснювальних мікроорганізмів, виділених із природних умов. Біодеструктор одержують шляхом нанесення на органічний сорбент культуральної рідини, одержаної шляхом мікробіологічного синтезу штаму асоціації нафтоокиснювальних мікроорганізмів Rodex.

Дослідження дії різних видів нафтопродуктів на швидкість росту мікроорганізмів показали, що найбільш сприятливим середовищем для активного зростання було визначено забруднення змішаного типу – суміш мінеральної та синтетичної оливи. Експериментально встановлено, що температура 28 °С є оптимальною для розвитку та росту мікроорганізмів, оскільки досліджувана група є мезофільною. Найбільш ефективними показали себе мікроорганізми біосорбенту «Еколан-М». Хімічний склад нафтопродуктів впливає на активність мікроорганізмів і відіграє істотну роль [44].

З метою стимуляції окиснення нафтопродуктів після аварійних розливів на забруднених земельних ділянках Бугруватівського родовища НГВУ «Охтирканафтогаз» ПАТ «Укрнафта» в 2017 році застосовувалися: біодеструктор «Родекс», комплексний біопрепарат-деструктор нафтозабруднень ДНЗ і сорбент-біодеструктор «Еконадін». Препарати вносилися кількістю, розрахованою виходячи з їх сорбційної ємності. Характеристика властивостей використовуваних біодеструкторів, що свідчить про оптимальні діапазони значення деяких абіотичних чинників, речовини, що піддавалися деструкції, і одержувані продукти, наведена в таблиці 2.6.

Територію забрудненої земельної ділянки оброблено біодеструктором і розпушено дисковою бороною. Візуально

проявів нафтопродуктів на ґрунті не спостерігалось.

Таблиця 2.6 – Порівняльна характеристика параметрів біодеструкторів «Родекс», ДНЗ та «Еконадін»

Параметр	Родекс	ДНЗ	Еконадін
Склад	Асоціація нафто-окиснювальних мікроорганізмів RODEX	Високоєфективна асоціація природних штамів нафто-окиснювальної мікрофлори	Бактерії-супер-деструктори вуглеводнів нафти
Кількість бактерій	10 ⁸ кл/г (кл/мл)	10 ⁸ кл/г (кл/мл)	10 ⁷ кл/г (кл/мл)
Носій	Сорбент	Комплекс сорбентів (зокрема торф)	Верховий сфагновий торф
Оптимальний діапазон температур	+10 °С–(+ 40 °С)	+1 °С–(+40 °С)	+4 °С–(+42 °С)
Діапазон рН	3,5÷9,0	5÷9,0	4÷9,5
Конц. солі	20 %	20–30 %	20 %
Сорбційна ємність	Від 5 г/г до 10 г/г	Від 5 г/г до 10 г/г	Від 4 г/г до 8 г/г
Речовини, що піддаються деструкції	Сира нафта та нафтопродукти	Парафін, мазут, дизельне паливо, фенол, бензин, смоли, асфальтени, ароматичні вуглеводні (алкілбензол, нафталін, антрацен, пірен, хризени, індани, флуорен, фенантрен, бенз(а)пірен)	Нафта, нафто-продукти, моторні та технічні масла, рослинні масла, розчинники, гідравлічні рідини
Продукти деструкції	Основа для формування донного мулу та гумусу	Основа для формування донного мулу та гумусу	Вода (H ₂ O) і вуглекислий газ (CO ₂)

Динаміка вмісту нафтопродуктів і хлоридів у ґрунті земельних ділянок, на яких сталися аварійні ситуації №1, 2 і 3, за період з 23.01 по 20.04.17, наведена на рисунках 2.2 і 2.3 відповідно [45].

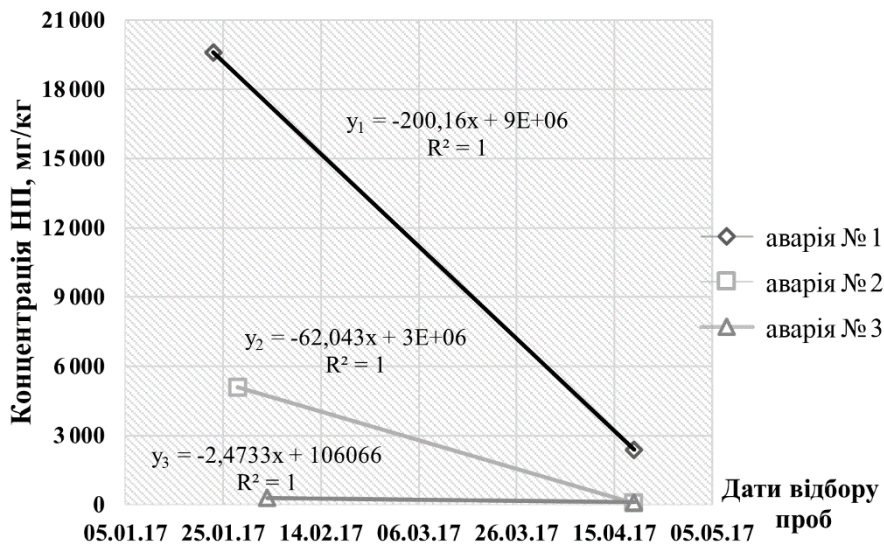


Рисунок 2.2 – Динаміка вмісту НП у ґрунті після аварій № 1, 2, 3 (Пляцук, Аблеєва, 2018) [45]

За результатами проведених гравіметричним методом лабораторних вимірювань у відібраних пробах встановлено перевищення вмісту забруднювальних речовин за нафтопродуктами від 2 разів до 47 разів, за хлоридами – від 4 разів до 37 разів порівняно з фоновою концентрацією.

Концентрація забруднювальних речовин після закінчення трьох місяців після аварії порівняно з показниками забруднення ґрунту на момент аварії зменшилася щодо нафтопродуктів від 3 разів до 8 разів, щодо хлоридів – від 6 разів до 13 разів.

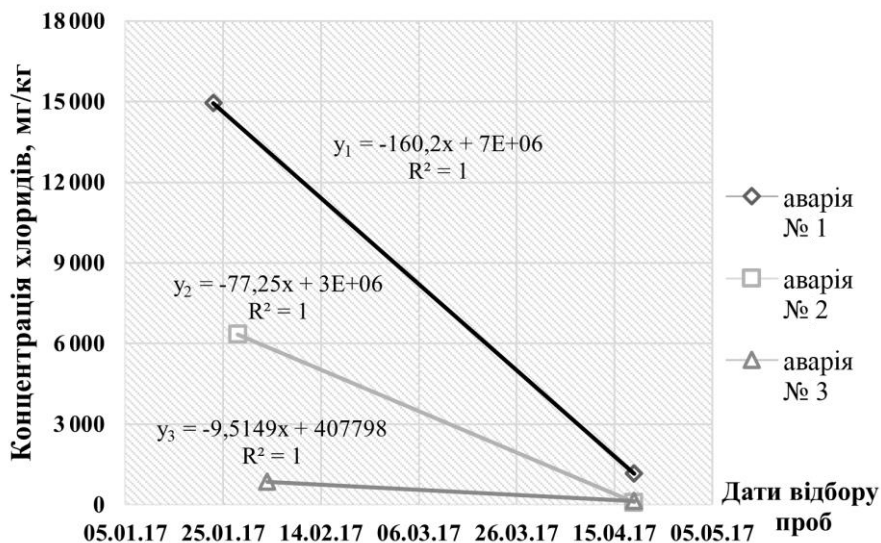


Рисунок 2.3 – Динаміка вмісту хлоридів у ґрунті після аварій № 1, 2, 3 (Пляцук, Аблеєва, 2018) [45]

Результати проведених досліджень точкових проб, відібраних у місцях аварій, свідчать про поступове зменшення концентрацій забруднювальних речовин, водночас у відібраних пробах на земельних ділянках у місцях аварій, де проводилися роботи із зачищення нафтопроявів і оброблення біодеструктором спостерігається наявність значної залишкової концентрації забруднювальних речовин [45].

Наслідком забруднення ґрунту сировою нафтою є хлоридно-натрієве засолення і осолонцювання ґрунтів, тому в місцях аварійних розливів нафти фіксується підвищений вміст хлорид-аніонів і катіонів натрію в ґрунті. Надходження товарної нафти не призводить до таких наслідків через проведення попередньої демінералізації та зневоднення нафти.

Аналіз вмісту нафти і хлоридів у пробах забрудненого ґрунту по закінченні трьох місяців після розливу свідчить про поступове зниження концентрації забруднювальних речовин,

однак певні концентрації перевищують фонові значення. Ефективність деградації нафтопродуктів і зменшення кількості хлоридів у ґрунті розраховувалася щодо початкової кількості сполук (табл. 2.7) [45].

Таблиця 2.7 – Ефективність біодеструкції нафтопродуктів (3 місяці після аварії) (Пляцук, Аблеєва, 2018) [45]

Аварія	Ефективність деградації, %		Перевищення фону, рази	
	Нафтопродукти	Хлориди	Нафтопродукти	Хлориди
№ 1	87,85	92,21	2	2,8
№ 2	98,83	98,65	0,06	0,2
№ 3	65,32	83,54	0,1	0,35

Отже, застосування біодеструкторів на останній стадії очищення нафтозабруднених ґрунтів є досить ефективним прийомом. Однак за допомогою створення нових асоціацій нафтоокиснювальних бактерій і підбору більш ефективних носіїв для іммобілізації мікроорганізмів можна підвищити ступінь деградації нафтопродуктів. Крім того, значний вплив мають абіотичні чинники, тому в разі високої засоленості ґрунту чи холодного клімату потрібно застосовувати специфічні комплексні прийоми (технічні та біотехнологічні).

Висновки до розділу 2

У розділі проаналізовано способи поводження з відходами нафтового видобутку, серед яких класично виділяють термічні, фізичні, фізико-хімічні, хімічні та біохімічні (біологічні). Встановлено, що застосування певного методу ефективно для конкретної операції поводження з відходами: перероблення, знешкодження чи утилізації. Крім того, використання одного методу не завжди має позитивний результат, оскільки технології перероблення бурових відходів повинні ґрунтуватися на конкретних способах на кожному етапі.

Так, фізичні та фізико-хімічні методи прийнято вважати підготовчими, бо забезпечують інтенсифікацію процесу розділення на окремі фази та саму сепарацію відходів. Термічні методи (спалювання, піроліз і газифікація) є більш ефективними у разі застосування нафтової фази з найменшим вмістом води, що можливо після застосування попередніх способів. Хімічні методи утилізації бурового шламу доцільно використовувати для твердої фази після розділення. Біохімічні способи поводження з нафтовмісними буровими відходами передбачають застосування спеціально розроблених композицій, до складу яких входять сорбенти, модифікатори, бактеріальні консорціуми.

Отже, у разі комплексного застосування різних способів перероблення чи утилізації бурових відходів на певних етапах можна досягти найвищої ефективності екологічно безпечного поводження з відходами, що й ґрунтується на системному підході до вирішення досліджуваної проблеми.

Список використаної літератури до розділу 2

1. Shkop A., Tseitlin M., Shestopalov O. Exploring the ways to intensify the dewatering process of polydisperse suspensions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 6, Issue 10 (84). P. 35–40. doi: 10.15587/1729-4061.2016.86085.

2. Біологічні методи охорони навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами : монографія / В. П. Шапорев та ін. Харків : НТУ «ХП», 2015. 216 с.

3. Оцінка ефективності розділення бурового шламу у полі дії відцентрових сил / І. Ю. Аблєєва та ін. *Гірничий вісник*. 2020. Вип. 108. С. 3–9.

4. Способ утилизации отходов бурения : пат. 2242493 Российская Федерация, МПК 7 С09К 7/02, С04В 33/00 / А. В. Денисов, Л. В. Прасс ; патентовладелец 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.

5. Пауков А. Н. Разработка технологии переработки нефтяных шламов, промышленных и бытовых отходов : дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.07. Уфа, 2010. 189 с.

6. Жуковская М. В., Севриков В. В., Львов А. В. Обоснование выбора метода термообработки бурового шлама. *Вестник СевНТУ*: сб. науч. трудов. Серия: Механика, энергетика, экология. Севастополь, 2011. Вып. 119. С. 143–148.

7. Способ обезвреживания бурового шлама с получением из него строительного материала : пат. 2389564 Российская Федерация, МПК (2006.01) B09B3/00, (2006.01) C04B33/132, (2006.01) C04B33/32 / В. М. Горин и др. ; патентовладелец Закрытое акционерное общество «НИИ Керамзит». № 2009122101/03 ; заявл. 10.06.2009 ; опубл. 20.05.2010.

8. Пономарев В. Н. Научные основы интенсификации процессов деэмульсации нефти в динамических условиях ее обработки. Тезисы докладов XII Международной конференции «Ресурсоэнергосбережение в рыночных условиях». Киев. Нафтохим. 2005. С. 62–63.

9. Орфанова М. М. Удосконалення засобів і методів зменшення відходів нафтогазового виробництва : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01. Івано-Франківськ, 2008. 215 с.

10. Seader J. D., Henley E. J., Roper D. K. *Separation Process Principles*, Wiley, New York, 2011.

11. Mersmann A., Kind M., Stichlmair J. *Thermal Separation Technology*, Springer, Berlin, 2011.

12. Рикусова Н. І. Сучасні методи переробки та утилізації відходів буріння нафтогазових свердловин. Екологічні науки. 2018. Випуск 1 (20), Том 2. С. 130–135.

13. ТОВ «Укрнафтозапчастина». URL: <http://ukrnz.com.ua/>.

14. Шкоп А. О. Закономірності процесів розділення шламових вод з полідисперсною твердою фазою в осаджувальних центрифугах : дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.17.08 «Процеси та обладнання хімічної технології» ; наук. керівник М. А. Цейтлін. Суми : СумДУ, 2017. 136 с.

15. Ляшко М. В.,

Кузнецова Н. С.,

Суфиянов Р. Ш. Методы извлечения углеводов из нефтезагрязненных грунтов. *«Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения»*: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов (Юрга, 27–28 ноября 2014 года) / Юргинский технологический институт. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2014. С. 73–75.

16. Яппаров А. Х., Дегтярева И. А., Хидиятуллина А. Я. Комплексный подход к рекультивации нефтезагрязненных почв. *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 1. 7 с. – URL : <https://science-education.ru/ru/article/view?id=5537>.

17. Воробьев Ю. Л., Акимов В. А., Соколов Ю. И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Москва : Ин-октаво, 2005. 368 с.

18. Исбендиярли Т. Х. Синтез и исследование поверхностно-активных веществ на основе пропиленоксида и высших алифатических аминов для удаления тонких нефтяных пленок с водной поверхности. *«Инновации в химии: достижения и перспективы-2016»*: материалы VII научной конференции молодых ученых (Москва, 11–15 апреля 2016). Москва : Издательство «Перо», 2016. С. 721.

19. Исследование процесса извлечения углеводов из пористой среды методом сверхкритической флюидной экстракции / Д. Г. Филенко, К. А. Щеколдин, М. Н. Дадашев, В. А. Винокуров. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2012. № 1(2). С. 58–61.

20. Хайрутдинов В. Ф., Гумеров Ф. М., Фарахов М. И. Технология по переработке нефтяных шламов с использованием жидкостной и сверхкритической флюидной экстракционных процессов. *«Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения»*: тезисы докладов Всероссийской научной конференции (Самара, 03–05 ноября 2016 г.). Самара : Изд-во СамГТУ, 2016. С. 292–293.

21. Сидоренко О. Н., Чайка А. А. Очистка почв от нефти и нефтепродуктов экстракцией сверхкритическим диоксидом

углерода. *Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов* : материалы IV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Иркутск, 24–25 апреля 2014 г.). Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2014. С. 181–183.

22. Литвинова Т. А., Винникова Т. В., Косулина Т. П. Реагентный способ обезвреживания нефтешламов. *Экология и промышленность России*. 2009. № 10. С. 40–43.

23. Воробьева С. Ю. Шпинькова М. С., Мерициди И. А. Переработка нефтешламов, буровых шламов, нефтезагрязненных земель методом реагентного капсулирования. *Территория Нефтегаз. Экология*. 2011. № 2. С. 68–71.

24. 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. Вып. 1. С. 72–75.

25. Кононенко Е. А. Утилизация промышленных отходов нефтегазовой отрасли и применение обезвреженных отходов в качестве вторичных материальных ресурсов : дисс. ... канд. техн. наук : 03.02.08. Краснодар, 2012. 157 с.

26. Состав для инертизации отходов бурения : пат. 2387689 / Д. В. Пономаренко, С. Н. Перевалов, В. Г. Ященко ; патентообладатель ООО ПКБ «Геотехнология». № 2009100225 ; заяв. 11.01.2009 ; опублик. 27.04.2010.

27. Композиционный строительный материал : пат. 2471737 Российская Федерация, МПК (2006.01) С04В28/00 / Н. Г. Митрофанов, И. Н. Зенкин ; патентообладатель Салым Петролеум Девелопмент Н. В. (NL). № 2011125626/03 ; заявл. 23.06.2011.

28. Способ обезвреживания бурового шлама, содержащегося в отработанном буровом растворе : пат. 2198142 Российская Федерация, МПК С02F11/00, С02F11/12, С02F11/14 / В. М. Кнатько, М. В. Кнатько, Е. В. Щербакова, А. В. Гончаров ; патентообладатель В. М. Кнатько, М. В. Кнатько,

А. В. Гончаров. № 2001136050/12 ; заявл. 28.12.2001 ; опубл. 10.02.2003.

29. Смесь для обезвреживания и литификации буровых шламов и нефтезагрязненных грунтов : пат. 2199569 Российская Федерация, МПК С09К7/00, В09С1/08 / В. М. Кнатько, М. В. Кнатько, Е. В. Щербакова, А. В. Гончаров ; патентообладатель В. М. Кнатько, М. В. Кнатько, А. В. Гончаров. № 2001132552/03 ; заявл. 23.11.2001 ; опубл. 27.02.2003.

30. Аблеєва І. Ю., Пляцук Л. Д., Будьоний О. П. Дослідження складу та структури бурового шламу з метою обґрунтування вибору методу його подальшої утилізації. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2014. Випуск 2 (85). С. 172–178.

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

32. Ablieieva I. Yu., Plyatsuk L.D. The immobilization of heavy metals during drilling sludge utilization. *Environmental Technology & Innovation*. 2016. Vol. 6. P. 123–131.

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

34. Спосіб утилізації бурового шламу з отриманням гіпсобетону : пат. 97529 Україна, МПК (2015.01) С02F 11/00 / І. Ю. Аблеєва, Л. Д. Пляцук, С. Б. Большанина, О. Г. Аблеєв ; заявник та патентовласник Сумський державний університет № и 2014 08486 ; заявл. 25.07.2014 ; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6. 4 с.

35. Аблеєва І. Ю., Пляцук Л. Д. Екологічні властивості гіпсобетону, виготовленого з вторинної сировини. *Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіонів* : матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції. Харків : НВЦ НЦЦ «Інститут метрології», 2015. С. 66–69.

36. Деструкция нефтяных углеводородов биопрепаратами в зависимости от типа почв и различного уровня загрязнения нефть. Парамонова И. Е. и др. *Биотехнология. Теория и практика*. 2010. № 4. С. 54–63.

37. Головцов М. В. Переработка нефтешламов с последующей доочисткой до экологически безопасного уровня: дисс. ... канд. техн. наук : 03.00.16. Уфа, 2008. – 119 с.

38. Воробьева Т. Г., Шлёкова И. Ю. Экологобиологическое обоснование применения биосорбционного метода очистки сточных вод на Омском нефтеперерабатывающем заводе. *Вестник Челябинского государственного педагогического университета*. 2009. № 2. С. 296–306.

39. Хохлов А. В. Розробка технології ліквідації нафтового забруднення довкілля застосуванням біоактивного вуглецевого сорбенту комплексної дії : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01. Київ, 2006. 139 с.

40. Ручкінова О. І. Екологічні технології: огляд основних напрямків використання нафтовідходів в якості вторинної сировини. *Інженерна екологія*. 2004. № 1. С. 3–13.

41. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y., Ablieieva I. Y., Yakhnenko O. M., Bataltsev E. V., Balintova M., Hurets L. L. Remediation of Soil Contaminated with Heavy Metals. *Journal of Engineering Sciences*. Sumy : Sumy State University, 2019. Volume 6, Issue 1. P. H1–H8.

42. Препарат «Еколан» для очищення середовищ від нафти та нафтопродуктів. ТУ У 24.6-30572733-005-2004. [Чинний від 2004-07-21]. К. 2004. 18 с.

43. Гігієнічний висновок Державної санітарно-гігієнічної експертизи на вітчизняну продукцію Препарат бактеріальний «Еконадін-1», № 50403/2317 від 13.07.2000. 2 с.

44. Казанок А. В., Матвеева О. Л. Очищення нафтозабруднених стічних вод за допомогою біосорбентів. *Наукоємні технології*. 2014. № 1 (21). С. 121–134.

45. Пляцук Л. Д., Аблеева И. Ю. Использование биодеструкторов для снижения содержания нефтепродуктов в почве. *Экология и промышленность*. 2018. № 1. С. 69–76.

Розділ 3 Екологічні проблеми поводження з рідкими відходами буріння свердловин

3.1 Пластові води

Природні води, що мають мобільний контакт у всіх системах земної кори (з гірськими породами, рудами, мінералами, ґрунтами та живими організмами), стають носіями ізоотопів радіоактивних елементів [1–3]. Пластові води нафтових родовищ містять ізоотопи радю: ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{228}Ra та ^{226}Ra , концентрація останнього досягає 10^3 – 10^5 Бк/м³, що не відповідає екологічним нормативам безпеки. На підставі аналізу вмісту радю в пластових водах визначено, що жорсткі води збагачені ізоотопами цього елемента на відміну від лужних нафтових вод, які містять не більше ніж 10^{-12} % Ra. У зв'язку з цим виникло питання більш глибокого вивчення причин і джерел збагачення жорстких вод радієм і його ізоотопами – ^{224}Ra та ^{228}Ra .

У природних умовах появи вод із високим умістом радю сприяють зіткнення підземних вод з урановими рудами або висока мінералізація вод і наявність у них хлоридів лужноземельних металів (хлоридно-натрієво-кальцієві води) за низького вмісту бікарбонатів і сульфатів. Встановлено [4], що концентрація радю підвищується паралельно зі зростанням вмісту Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- . Аналогічний характер мають залежності вмісту радю і торію від вмісту сульфатів і карбонатів. Зі зниженням концентрацій SO_4^{2-} та CO_3^{2-} відбувається підвищення концентрації ^{226}Ra і ^{224}Ra у підземних водах. Визначено, що співвідношення між вмістом ^{226}Ra і загальною мінералізацією для різних стратиграфічних комплексів варіюється в межах від 0,01 до 4,6.

Пластова вода (ПВ) – це високо сольовий розчин, який відокремлюється від нафти після підймання її на поверхню. Сольовий склад пластової води містить в основному хлориди натрію з концентрацією 100–160 г/дм³ [5]. У результаті впливу на мінеральні породи родовища вода вилуговує не лише елементи мінералів (залізо, алюміній, марганець тощо), а і

радіонукліди, зокрема дочірні радіонукліди рядів торію та урану. Далі в процесі технологічного перероблення нафтоводяної суміші відбувається осадження і концентрування стабільних елементів і радіонуклідів на обладнанні технологічного процесу. Отже, пластові води є основним постачальником радіоактивних елементів на поверхню, тому потрібно ввести контроль за вмістом у них радіонуклідів [5].

Проведено дослідження ступеня забруднення пластових вод, зокрема радіонуклідами, на території Бугруватівського та Качанівського родовищ.

На ділянці КНС відібрані три проби пластової води [6]:

- нафтовловлювач біля с. Качанівка (проба 1р);
- вхідний колектор Бугруватівської КНС (проба 2р);
- вихідний колектор Бугруватівської КНС (проба 3р).

Вимірювання радону проведені у двох точках: на відстані 0,5 м від дихального клапана діючого горизонтального резервуара-відстійника – < 90 Бк/м³; усередині відкритого вертикального резервуара – 67 Бк/м³.

Відразу після відбору проби води були прозорі і не спостерігалось каламуті. Після трьох діб у пробах води випала невелика кількість осаду гідроксиду заліза, який фільтрували на паперовому фільтрі «синя стрічка». Через кілька днів у пробах знову випадав подібний осад, що обумовлено окисненням двовалентного заліза до тривалентного.

Як і під час аналізу ґрунтів і відкладень для визначення активності радіонуклідів використовували ті самі радіохімічні методики, адаптовані до води. Для визначення радіонуклідів ²²⁴Ra, ²²⁶Ra і ²²²Rn використовували рідинний сцинтиляційний спектрометр фірми QUNTULUS. Результати щодо вмісту радіонуклідів у воді наведені на графіку (рис. 3.1).

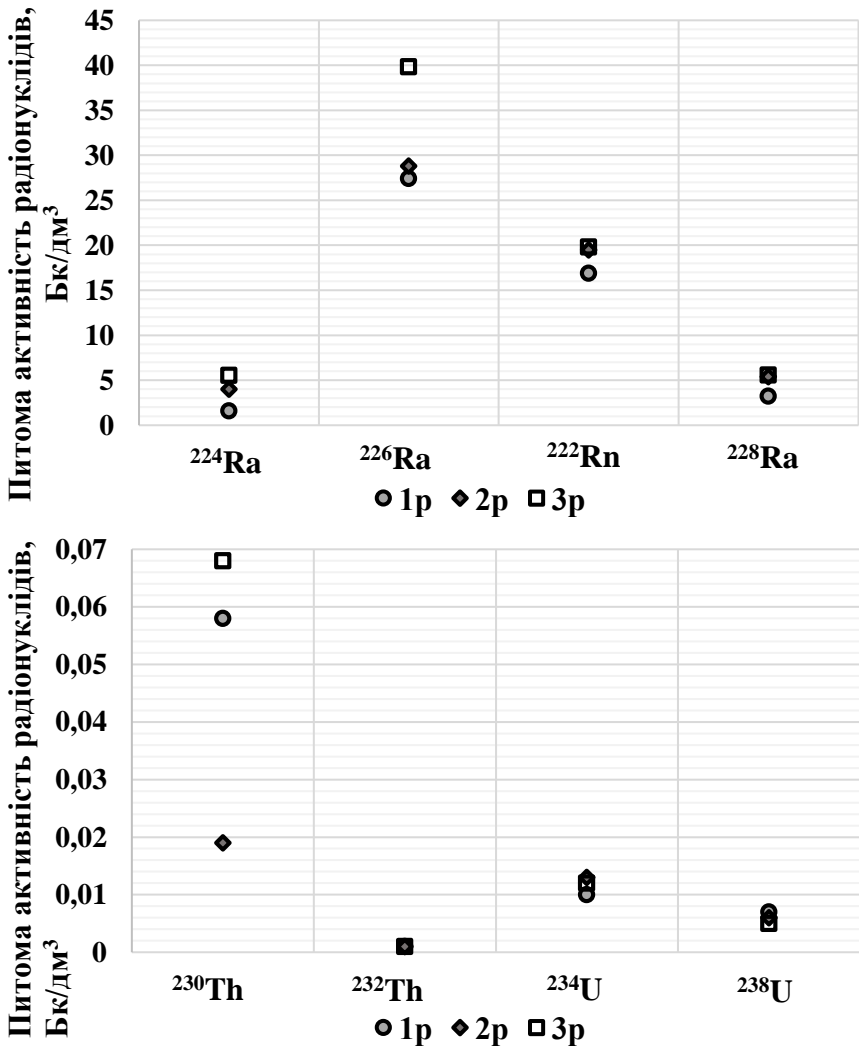


Рисунок 3.1– Вміст радіонуклідів у пластових водах (Пляцук Л. Д., Бурла О. А., Аблеєва І. Ю., 2017) [7]

Із результатів на рисунку 3.1 видно, що радіоактивність пластової води в основному визначається ²²⁶Ra і ²²⁸Ra і продуктами їх розпаду. Це обумовлено високою тривалістю

здатністю лужноземельних елементів безсульфатними хлоридними розсолами. Материнських радіонуклідів торію і урану в пластовій воді міститься дуже незначна кількість 0,005–0,007 Бк/дм³ ²³⁸U і 0,01–0,015 Бк/дм³ ²³⁴U. З геологічної точки зору можна зробити висновок, що наявність цих елементів у породах нафтових родовищ носить підлеглий характер без утворення власних мінералів у цих породах [7].

Відібрано дві проби води з р. Хухра в районах мостів через річку (проба 5р – у верхньому створі, 6р – у нижньому). Відстань між мостами близько 3 км і ця ділянка річки захоплює найбільш насичену об'єктами частину родовища. Природним об'єктом розвантаження ґрунтових вод, що протікають по території родовища, є р. Хухра, на берегах якої розташовані села. У зв'язку з цим були відібрані три проби води з колодязів: одна в середині правобережної частини с. Бугрувате (7р); дві – на лівобережжі в районі верхнього (8р) і нижнього гідрологічних створів (9р).

Було проведено 5 вимірів концентрації радону: на бортику діючого пісковловлювача в зоні надходження до нього пластової води – < 100 Бк/м³; на внутрішньому виступі (нижче краю борта на 0,5 м) і нафтовловлювача в зоні витоку води – < 83 Бк/м³; на 10 м від краю рідини в аварійному амбарі – < 74 Бк/м³; на краю першого колодязя, куди надходить пластова вода з резервуарів-відстійників (орієнтована витрата пластової води, що втікає через трубу, становить 30 м³/год) – < 100 Бк/м³; на відстані 0,4 м від краю оглядового люка на заповненому сировинному резервуарі обсягом 5 000 м³ – < 90 Бк/м³.

На Бугруватівському родовищі обстежені площадки комплексу захисту пласта (КЗП) і КНС. Зацікавлення саме до цих об'єктів було обумовлене тим, що вони є вузловими точками, в яких відбувається злиття продукції з нафтових свердловин родовища і пластової води з усіх водозабірних свердловин систем ППТ.

На КЗП перевищення природних фонових значень ПЕД зареєстровано лише в безпосередній близькості від устаткування – в основному значення становили 30–50 мкР/год, в окремих

точках доходячи до 200 мкР/год. Відібрані дві проби дегазованої водонафтової суміші: із колектора до подачі на сепаратор газу УБС-1 (проба 1н) і на виході після сепаратора (2н). У закритому вагончику ГЗУ-1 концентрація радону – < 100 Бк/м³. У другому вимірюванні була проведена спроба визначення концентрації радону в супутньому газі на виході з УБС-1. Замірне значення концентрації радону становило 87 Бк/м³, тому його концентрація в супутньому газі перебуває в діапазоні 500–900 Бк/м³.

Потужність експозиційної дози на території КНС перебуває в інтервалі значень 15–20 мкР/год, у безпосередній близькості від устаткування – в діапазоні 40–80 мкР/год, в окремих точках – до 250 мкР/год. Основний склад устаткування на КНС – два резервуари-відстійники пластової води, з яких вода надходить у насосну, звідки направляється на нагнітальні свердловини ППТ. До зачищення ПЕД усередині бака становила 600 мкР/год. Подібні зачищення резервуарів проводяться раз на 1–2 роки. Відходи, що видаляються, зсипають у контейнери, які заварюють і відправляють на захоронення. Обсяг відходів, що видаляються одноразово, становить 2–3 м³. Після зачищення, на момент експедиції, ПЕД усередині бака становила – 60 мкР/год, в окремих точках на недоочищених мінеральних плямах – до 300 мкР/год.

3.2 Бурові стічні води

Поняттям бурові стічні води (БСВ) об'єднують сукупність рідких відходів, що утворюються під час проведення низки технологічних операцій:

- часткове скидання відпрацьованого бурового розчину (ВБР);
- охолодження штоків насосів;
- обмивання різьбових з'єднань бурильних труб;
- очищення 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 під час їх очищення.

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

Накопичення бурового шламу оцінюють у межах від 130 м³ до 560 м³ на свердловину. Типовими видами відходів буріння та їх потенційними складовими є [8]: шлам на водній основі – важкі метали, неорганічні солі, біоциди, вуглеводні; шлам на нафтовій основі – важкі метали, неорганічні солі, вуглеводні, тверді частинки/шлам; відпрацьований шлам на нафтовій основі – важкі метали, неорганічні солі, вуглеводні, тверді частинки/шлам, поверхнево-активні речовини; відпрацьований шлам на водній основі – метали, враховуючи важкі метали, неорганічні солі, вуглеводні, біоциди, вуглеводні, тверді частинки/шлам; відпрацьовані мастильні матеріали – важкі метали, органічні сполуки [9].

За даними Bakke et al. [10]; Isehuwa and Onovae [11] бурові стічні води пов'язані з такими екологічно небезпечними хімічними речовинами, як миш'як, нікель, мідь, хром, цинк, аліфатичні вуглеводні, поліароматичні вуглеводні (ПАВ), антрацен, флуорантен, нафталін, фенантрен, пірен і радіоактивні матеріали.

Для очищення стічних вод широкого складу найчастіше застосовуються фізико-хімічні методи та механічне очищення з використанням системи гідроциклонів. Фізико-хімічні методи дозволяють видалити зі складу вод тверді та рідкі частинки, мінеральні й органічні речовини. До цих методів належать – коагуляція та електрокоагуляція, адсорбція, іонний обмін, екстракція, флотаж, ректифікація тощо. З усіх перелічених методів найчастіше для очищення бурових стічних вод використовують два перших методи [12].

Для очищення БСВ та зневоднення шламу в основному застосовують стрічкові вакуум-фільтри, рідше пульсуючі, осаджувальні або осаджувально-фільтрувальні центрифуги. Всі ці апарати дозволяють одержувати вологу в межах 28–35 % на вакуум-фільтрах і 25–32 % – на центрифугах [13].

Очищення БСВ від нафтових вуглеводнів ефективно проводити біосорбційним методом, застосування якого не призводить до внесення у воду будь-яких вторинних забруднень. Перевагами методу є висока ефективність, різноманітність форм (гранули, волокна тощо) та широкий спектр видів адсорбентів, які можуть забезпечити очищення води до будь-якого потрібного рівня, екологічність, відсутність відходів, невисока залежність від температурних умов [14]. Під час біологічного очищення води використовують мікроорганізми-деструктори, які закріплюють на нерозчинних у воді носіях [15]. Біосорбенти виглядають як гранули розміром від десятих часток міліметра до декількох сантиметрів, що містять вищезазначені штами мікроорганізмів у живильній захисній оболонці, закріплені на носії, що володіють підвищеною плавучістю [16].

Відомий спосіб очищення промислових стічних вод (пат. RU 2331455), за яким стічну воду витримують у першому відстійнику до утворення осаду і періодично стимулюють осадоутворення впливом акустичних хвиль звукового, ультразвукового діапазонів частот, у додатковому відстійнику – впливом хвиль інфразвукового діапазону частот. Механічно перемішують стічну воду з хімічним реагентом, який має властивості коагулянту або флокулянту, в ємності з лопатевою мішалкою, який вводять поблизу зливу стічної води в другий відстійник. Витримують стічну воду в другому відстійнику до утворення осаду. Недоліками цього способу та пристрою для очищення бурових стічних вод є надмірне використання електроенергії та загроза негативного впливу потужного електромагнітного випромінювання на обслуговуючий персонал.

Відомий спосіб очищення бурових стічних вод і пристрій для його реалізації (пат. UA 106589) [17]. Цей спосіб очищення бурових стічних вод полягає в тому, що стічну воду витримують у першому відстійнику до утворення осаду, механічно перемішують із хімічним реагентом (розчином гідроксиду кальцію), який має властивості коагулянту або флокулянту. Після цього стічну воду витримують в ємності з лопатевою мішалкою до утворення осаду і нагнітають у другий відстійник через фільтраційний пристрій. У другому відстійнику воду освітлюють оцтовою кислотою шляхом зрошування її поверхні та витримують до утворення осаду.

Очищення БСВ здійснюють за допомогою стандартного нафтопромислового обладнання або із застосуванням спеціалізованих стаціонарних і пересувних установок. Під час очищення використовують 10 % розчин коагулянту з густиною 1 050 кг/м³. Робочий розчин готують безпосередньо на буровій площадці. Після відстоювання освітлену воду аналізують відповідно до СОУ 73.1-41-11.00.01:2005 на вміст нафтопродуктів, мінеральних солей, завислих речовин і визначають показник рН-середовища. Параметри очищеної води не повинні перевищувати таких значень: нафтопродукти – 50–100 мг/дм³; мінералізація – не більше ніж 4 500 мг/дм³; рН – 5,5–8,2. У зв'язку з використанням очищених БСВ для господарсько-технологічних потреб, повторного приготування БР об'єм БСВ, який потрібно захоронити в шламових амбарах, зменшується в 2–3 рази і становить 361,725 м³. Схема очищення бурових стічних вод методом реагентної коагуляції наведена на рисунку 3.2 [18].

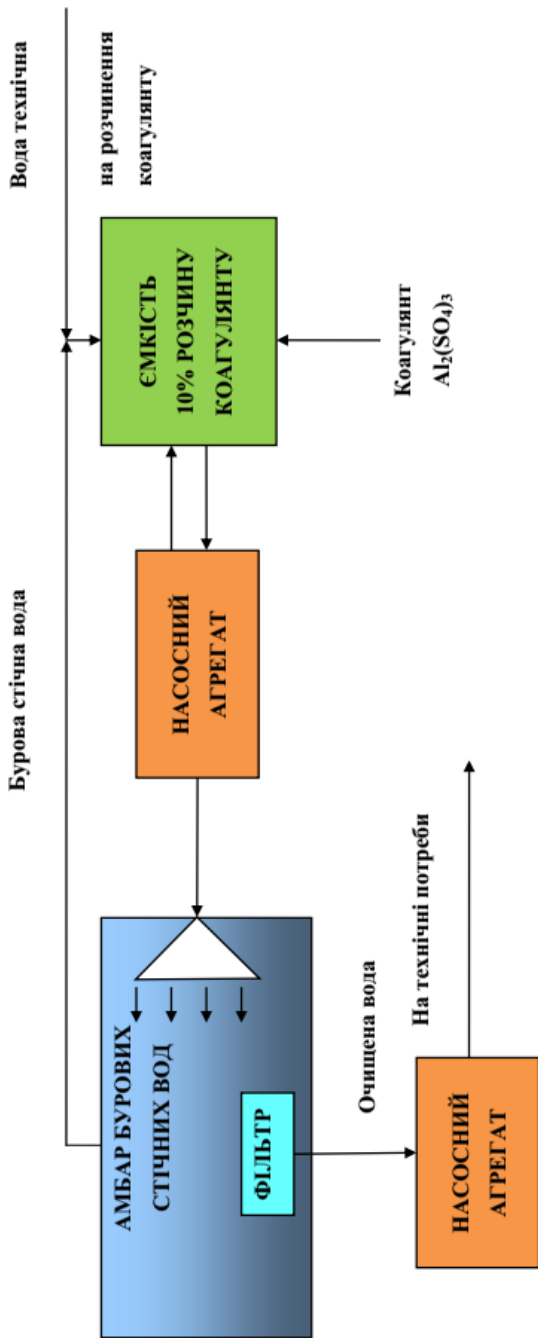


Рисунок 3.2 – Схема очищення бурових стічних вод методом реагентної коагуляції

За невідповідності показників очищення БСВ вищезазначеним нормативам її доочищують повторним обробленням коагулянтами і флокулянтами. Для захоронення відходів буріння передбачено будівництво трьох накопичувальних амбарів. Перший – для збирання вибуреної породи, відпрацьованої промивальної рідини. Другий і третій – для відстоювання фільтрату промивальної рідини, збирання відпрацьованої технічної води і стічних вод. Після закінчення бурових робіт амбари-накопичувачі, які заповнені до проєктної відмітки стічними водами, повинні бути спорожнені й нейтралізовані до меж, які дозволяють їх безпечну ліквідацію на місці виконання бурових робіт. Напіврідкі та тверді відходи нейтралізують і знешкоджують безпосередньо в тих амбарах, в яких їх накопичували. Отже, вплив діяльності на водне середовище, з урахуванням та на підставі виконання визначених вище вимог та умов, оцінюється як допустимий [19].

Оптимальним рішенням утилізації відходів є безамбарний спосіб утилізації відходів, що наведено на рисунку 3.3. Він містить розділення відходів на БСВ, ВБР та БШ без прямого їх скидання в амбар.

Розділення здійснюється відразу після закінчення технологічного циклу. Бурова стічна вода після миття обладнання, миття бурової площадки та промивання інструменту під час буріння свердловини надходить у спеціальну ємність. Після накопичення певного об'єму БСВ направляють у центрифугу, де відділяються забруднені частинки вибуреної породи, та далі їх направляють у ємність з буровим шламом.

Стічну воду, без великих за розміром частинок шламу, очищують за допомогою коагулянтів і флокулянтів. Згущену фазу, що за допомогою коагулянту та флокулянту осіла на дно резервуара, використовують як наповнювач у полімерних виробках. Очищену воду, з якої відділили згущену фазу, використовують далі у технологічних процесах. Такий спосіб очищення дозволить витратити значно менше водних ресурсів

завдяки поверненню очищеної води у технологічний процес повторно [20].

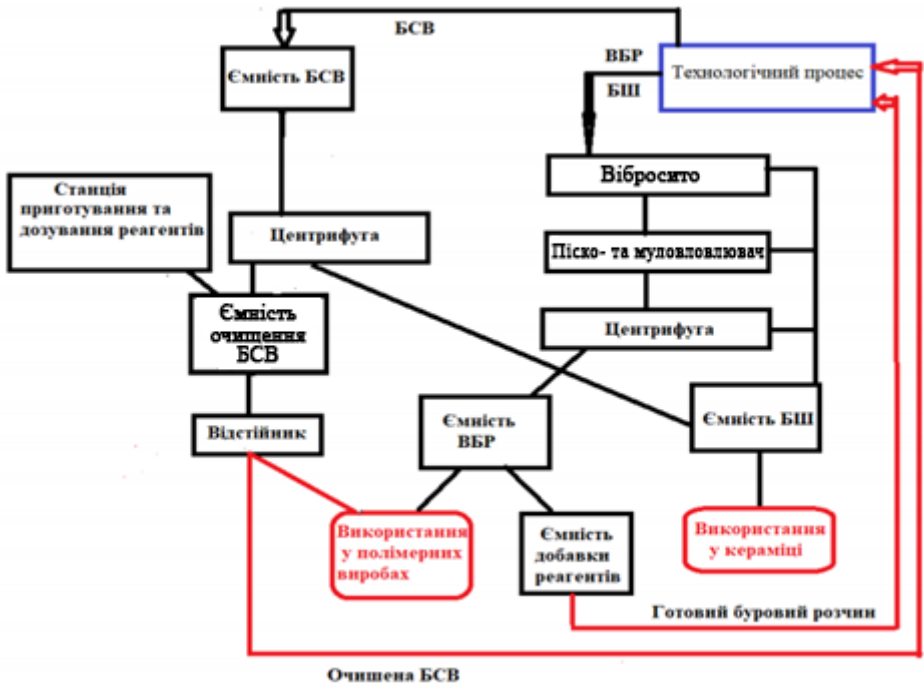


Рисунок 3.3 – Схема поводження з буровими відходами (Shestopalov O., Rykusova N., Hetta O., 2019) [20]

Найбільш ефективним та екологічно безпечним є комплексний підхід до очищення бурових стічних вод. Хімічні речовини БСВ можна розділити на чотири структурні та функціональні групи, такі як механічні домішки, нафтопродукти, катіони важких металів та аніони кислотних залишків. У зв'язку з цим доцільно проводити їх очищення комплексно та поетапно, використовуючи конкретні технології та методи (рис. 3.4) [21].

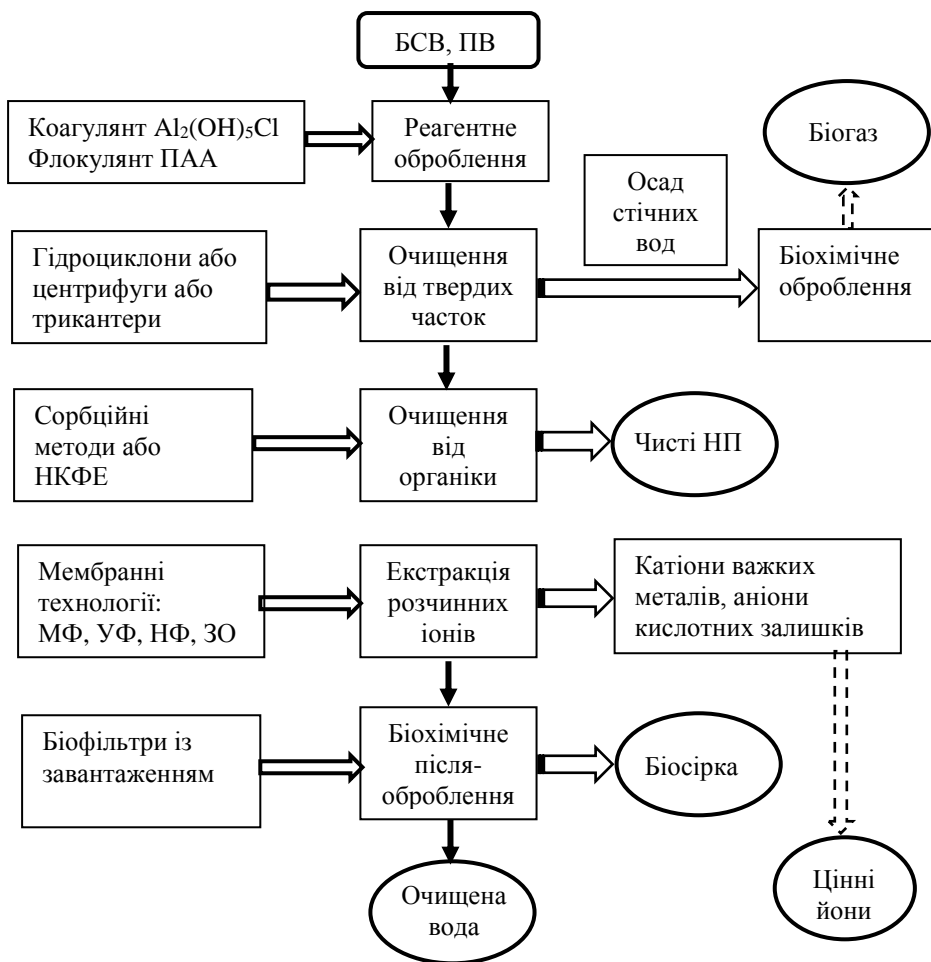


Рисунок 3.4 – Принципова структура очищення бурових стічних вод (Pliatsuk, Ablieieva, 2018) [21]:

БСВ – бурові стічні води, ПВ – пластова вода,
 ПАА – поліакриламід, НКФЕ – надкритична флюїдна
 екстракція, МФ – мікрофільтрація, УФ – ультрафільтрація,
 НФ – нанофільтрація, ЗО – зворотний осмос

Спочатку необхідно відокремити тверду фазу, потім вуглеводні та інші органічні речовини, і, нарешті, розчинені речовини екстрагуються з бурових стічних вод. Механічні, хімічні та фізико-хімічні методи поєднуються на початковому і базовому етапах для ефективного здійснення цих процесів. Біохімічний метод застосовують на останній стадії для доочищення бурових стічних вод і для підвищення якості очищених вод до нормативних показників. Більше того, запропонована схема дозволяє не лише знизити навантаження на довкілля завдяки припиненню скидання забруднених бурових стічних вод, а й використовувати одержані речовини як товарний продукт.

3.3 Відпрацьований буровий розчин

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 і піщані ґрунти. Для зниження об'єму викидів відпрацьованих бурових вод, а отже, і їх шкідливого впливу на НПС розроблені методики регенерації та повторного використання ВБР.

Екологічно безпечною технологією поводження з ВБР є його регенерація та повторне використання у технологічному процесі. Ефективним способом розділення ВБР і БШ з одержанням технічної води, придатної для приготування нового бурового розчину, є центрифугування. Наукові дослідження щодо визначення екологічної безпеки та ефективності осушення ВБР у центрифугі ОВШ-950 висвітлені у працях автора [22, 23].

Основним призначенням вертикальної скидної центрифуги безперервної дії ОВШ-950, що входить до складу циркуляційних систем бурових установок, є очищення бурових розчинів від надмірного вмісту твердої фази і регенерації обважнювача із обважнених бурових розчинів у процесі буріння нафтових і газових свердловин, для зневоднення стічних вод, для очищення

масел та інших матеріалів від механічних домішок. Центрифуга використовується як за амбарного, так і безамбарного (маловідходного) буріння, причому вміст вуглеводневої суміші в осушеному шламi, що скидається з осушувача, зазвичай становить < 5–6 % від початкової ваги.

ОВШ–950 забезпечує максимізацію перероблення бурових розчинів, і мінімізацію відходів буріння з метою економії витрат для операторів. Вертикальний осушувач використовується для бурових розчинів як на вуглеводній, так і на водній основі. Водночас є істотні переваги ОВШ:

1) для бурового шламу на вуглеводній основі вміст органіки може бути зменшено до 3–5 %;

2) для бурового шламу на водній основі вміст вологи знижується до рівня нижче ніж 50 % зазвичай, що полегшує його транспортування;

3) повернення бурових розчинів для повторного використання задовольняє вимогам раціонального природокористування та є економічно ефективним підходом завдяки економії коштів на закупівлю сировинних матеріалів для приготування бурових розчинів, оскільки дорогі промивні рідини можуть відновлюватися з шламу, як і весь буровий розчин, втрачений через відмову вібросит;

4) зменшення кількості бурових відходів, що є економічно виправданим із точки зору подальшої утилізації [23].

Одним із досліджуваних бурових розчинів був розчин на основі ІЕР Witer II, призначений для первинного і вторинного розкриття продуктивних пластів, буріння в аварійних зонах будь-якої складності, проведення капітального ремонту свердловин, використання як спеціальних рідин для закінчення буріння свердловин. Відмінною особливістю ІЕР Witer II є застосування вуглеводневої рідини як дисперсійного середовища, а води або розчинів солей – як дисперсної фази.

Фільтрат розчину утворений вуглеводневою рідиною, що повністю виключає проблему втрати стійкості гірських порід на стінках свердловин і набухання глинистих мінералів у пластах-колекторах унаслідок їх гідратації. У результаті створюються

оптимальні умови для безаварійного буріння та якісного розкриття продуктивних горизонтів.

Склад бурового розчину наведений у таблиці 3.1 [24].

Таблиця 3.1 – Склад бурового розчину (IEP Witer II)

Компонент	Характеристика	Вміст у % від загального об'єму розчину
Дизельне паливо	Дисперсійне середовище	80–90 %
Вода	Водна дисперсна фаза	20–10 %
Е-4	Емульгатор 1	6–7 %
Е-5	Емульгатор 2	2–3 %
Н-1	Гідрофобізатор твердої фази	1–3 %
Р-1	Регулятор фільтрації	2–4 %
Органофільний бентоніт	Твердий стабілізатор, наповнювач	5–7 %
CaCl ₂	Мінералізатор водної фази	25–30 % від об'єму води
М-25	Карбонатний кольматант	10–15 %
К-200	Органічний кольматант	1–2 %
СаО	Нейтралізатор вільних органічних кислот, регулятор рН	1–2 %
Гідрофобний барит	Обважнювач	До необхідної щільності

Дослідженням підлягали 10 зразків бурового шламу (див. табл. 2.2). Фазовий склад проб бурового шламу визначали методом рентгенівської дифракції (прилад автоматизований дифрактометр ДРОН-4-07, НВП «Буревісник»). Для визначення особливостей і характеру процесів вимивання хімічних елементів із бурового розчину проводили ідентифікацію елементного складу зразків. Дослідження проводили методом

рентгено-флуоресцентного аналізу (РФА чи XRF) на приладі ElvaX Light SDD. Кількісний вміст рухомих форм важких металів (заліза, міді, цинку, нікелю, хрому) у буровому шламi визначали методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

Експериментально підтверджена гіпотеза про збільшення концентрації елементів, характерних для гірських порід, та, навпаки, зниження концентрації хімічних елементів, що входять до складу бурового розчину та перейдуть до рідкої фази після розділення в центрифугі. Дані хімічного складу на рисунку 3.5 та рисунку 3.6 засвідчують зниження концентрації хлору (хімічного елементу бурового розчину на глиняно-мінеральній основі та сольових розчинів). Водночас збільшується частка силіцію, заліза і кальцію, що підтверджено результатами рентгенофазового аналізу з ідентифікацією переважаючих фаз досліджуваних зразків [22].

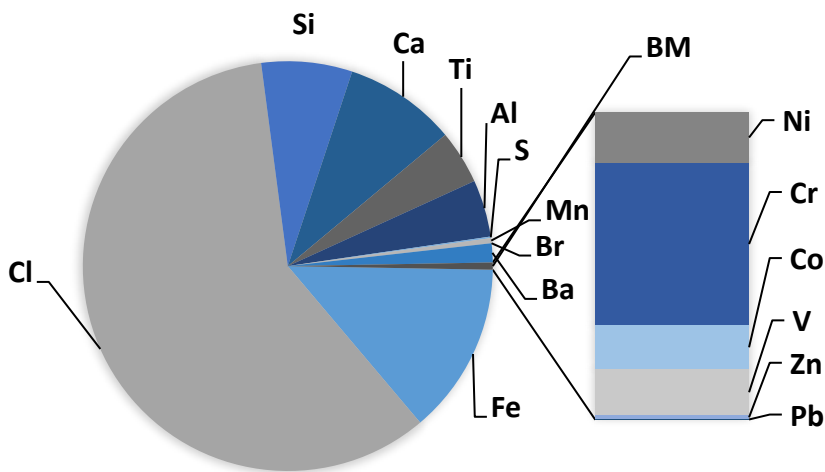


Рисунок 3.5 – Елементний склад бурового шламу зразка № 1 (Ablieieva I., Plyatsuk L., et. al., 2020) [22]

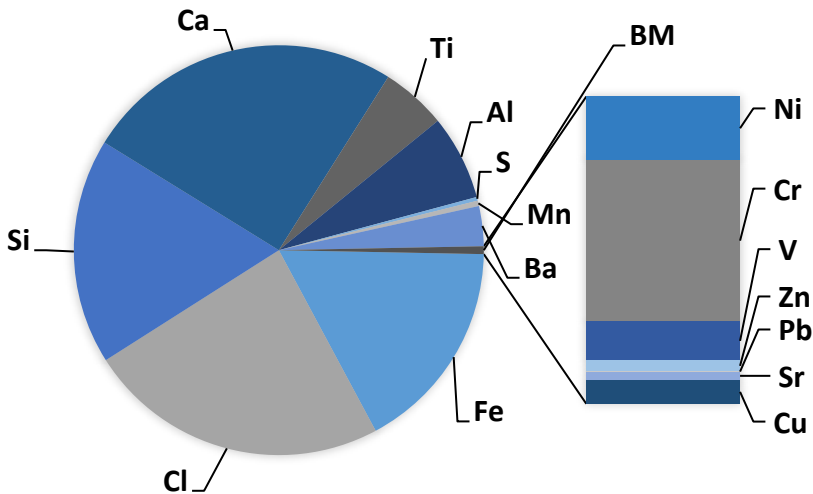


Рисунок 3.6 – Елементний склад бурового шламу зразка № 2 (Ablicieva I., Plyatsuk L., et. al., 2020) [22]

Окрему групу хімічних елементів, визначених у складі всіх зразків, утворюють важкі метали. Однак їх вміст досить незначний – не більше ніж 0,3 %, а для окремих металів – на рівні слідів. Встановлено, що досліджувані зразки містять ферум, нікель, купрум, плумбум, фактичні концентрації яких не перевищують встановлені ГДК для ґрунту. На підставі порівняння кількісного вмісту кожного металу зроблено висновок про тенденцію підвищення їх концентрації в зразках твердої фази та відповідно зниження вмісту у фугаті [22].

Отже, очищена від твердих часток рідка фаза (фугат), одержана на виході з центрифуги, може використовуватися повторно для приготування бурового розчину. Такий підхід дозволяє ефективно та екологічно безпечно регенерувати ВБР та забезпечувати виконання вимог раціонального природокористування.

Висновки до розділу 3

Рідкі відходи буріння свердловин, до яких належать пластові води, бурові стічні води та відпрацьований буровий розчин, утворюють окрему групу відходів, оскільки способи поводження з ними будуть відрізнятися від твердих відходів.

Ця група відходів створює техногенне навантаження на ґрунт, підземні та поверхневі води, тому вирішення проблеми підвищення екологічної безпеки компонентів довкілля, що зазнають негативного впливу, вимагає застосування системного підходу.

Насамперед рекомендовано дотримуватися принципів раціонального природокористування щодо використання водних ресурсів. Тому технології очищення цих відходів повинні забезпечувати одержання очищеної рідкої фази (води), показники якості якої відповідають нормативним вимогам щодо якості технічної води, очищеної стічної води, придатної для скиду в поверхневі води, чи води для приготування бурових розчинів.

На підставі проведених досліджень щодо визначення ефективності роботи осушувача вертикального ОВШ-950 встановлено, що обладнання забезпечує ступінь осушення бурового шламу залежно від типу бурового розчину, що використовувався, на рівні від 51 % до 81 % для ІЕР Witer II та глиняно-полімерної основи відповідно.

Встановлено, що одержана тверда фаза не становить значної небезпеки для довкілля за показниками радіоактивності та вмісту важких металів, що перебувають у межах встановлених нормативів. Рідка фаза повністю відповідає вимогам до води для приготування бурового розчину. Застосування центрифуг, декантерів, трикантерів забезпечує повернення та повторне використання води у технологічних процесах, що досить ефективно для безамбарного способу буріння. Саме такий підхід є найбільш екологічно безпечним і раціональним із позицій сталого розвитку.

Список використаної літератури до розділу 3

1. Botezatu E., Grecea C. Radiological impact assessment on behalf of oil/gas industry. *The journal of preventive medicine*. 2004. Vol. 12, Issue 1. P. 16–21.
2. Bakr W. F. Assessment of the radiological impact of oil refining industry. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2010. Vol. 101. P. 237–243.
3. Dinh Chau, N. et.al. Natural radioactivity in groundwater-a review. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 2011. Vol. 47, Issue 4. P. 415–437.
4. Smith K. P. An Overview of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in the Petroleum Industry. *ANL/EAIS-7 Report*, Argonne, Illinois. 2002.
5. Brown V. J. Radionuclides in Fracking Wastewater: Managing a Toxic Blend. *Environmental Health Perspectives*. 2014. Vol. 122, Issue 2. P. A51–A55.
6. Plyatsuk L. D., Burla O. A., Ablieieva I. Yu. et al. Investigation of produced waters radioactivity of oil and gas deposits in the Dnieper-Donets province. *Journal of Engineering Sciences*. 2017. Volume 4. Issue 2. P. G17–G21.
7. Пляцук Л. Д., Бурла О. А., Аблеєва І. Ю. Оцінка радіаційного впливу нафтовидобувного комплексу на об'єкти навколишнього середовища. *Екологічна безпека*. 2017. № 2 (24). С. 101–107.
8. Piszcz K., Luczak J., Hupka J. Mobility of shale drill cuttings constituents. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2014. Vol. 50, Issue 2. P. 795–810.
9. Onwukwe S., Nwakaudu M. Drilling wastes generation and management approach. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2012. Vol. 3, Issue 3. P. 252–257.
10. Bakke T., Klungsoyr J., Sanni S. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. *Marine environmental research*. 2013. Vol. 92. P. 154–169.

11. Isehunwa S., Onovae S. Evaluation of Produced Water Discharge in the Niger-Delta. *Journal of Engineering & Applied Sciences*. 2011. Vol. 6 (8). P. 66–71.

12. Балаба В. І. Обеспечение экологической безопасности строительства скважины на море. *Бурение и нефть*. 2004. № 1. С. 18–21.

13. Шкоп А. О. Закономірності процесів розділення шламових вод з полідисперсною твердою фазою в осаджувальних центрифугах: дисертація ... канд. техн. наук, спец.: 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології; наук. керівник М. А. Цейтлін. Суми : СумДУ, 2017. 136 с.

14. Казанок А. В., Матвеева О. Л. Очищення нафтозабруднених стічних вод за допомогою біосорбентів. *Наукоємні технології*. 2014. № 1 (21). С. 121–134.

15. Большаков И. А., Лысиков В. М., Ачкасов В. М. Интенсификация биохимической очистки нефтесодержащих сточных вод. *Транспорт и хранение нефтепродуктов*. 2004. № 10. С. 9–14.

16. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Нефтяные сорбенты. Москва-Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. 268 с.

17. Спосіб очищення бурових стічних вод і пристрій для його реалізації : пат. 106589 Україна, МПК (2014.01) E21B 21/06 (2006.01), C02F 9/00, B01D 21/24 (2006.01), B01D 21/00, C02F 1/54 (2006.01) / В. Г. Вітрик, М. Г. Горобець, О. В. Сушко ; заявник та патентовласник Товариство з обмеженою відповідальністю «Науковотехнічне підприємство «Бурова Техніка». № а 2011 01552 ; заявл. 11.02.2011 ; опубл. 25.09.2014, Бюл. № 18. 7 с.

18. Звіт з оцінки впливу на довкілля спорудження пошукової свердловини № 48 Сахалінського НГКР. Полтава, 2018. 149 с.

19. Рикусова Н. І. Сучасні методи переробки та утилізації відходів буріння нафтогазових свердловин. *Екологічні науки : науково-практичний журнал*. 2018. № 1 (20), Том 2. С. 130–135.

20. Revealing patterns in the aggregation and deposition kinetics of the solid phase in drilling wastewater / O. Shestopalov та ін. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2019. С. 50–58.

21. Pliatsuk L. D., Ablieieva I. Yu. System approach to oil production wastewater treatment. *Water supply and wastewater disposal* : Collective monograph. Lublin: Lublin University of Technology. 2018, P. 242–250.

22. Assessment of environmental safety of solid phase of drilling sludge after centrifusion separation / I. Ablieieva et. al. *Scientific and technical journal «Technogenic and Ecological Safety»*. 2020. Vol. 8(2/2020). P. 3–11. DOI: 10.5281/zenodo.4300735.

23. Оцінка ефективності розділення бурового шламу у полі дії відцентрових сил / І. Ю. Аблєєва *Гірничий вісник*. 2020. Вип. 108. С. 3–9.

24. ТОВ «Геосинтез інженірінг». Witer II – інвертний емульсійний буровий розчин. URL: <http://gse.ua/produksiya/sistemi-promivalnikh-ridin/272-witer-ii-invertnij-emulsijnij-burovij-rozchin.html>. (дата звернення: 22.06.2020).

Розділ 4 Технології захисту довкілля в нафтовидобувній галузі

4.1 Технології захисту атмосферного повітря

4.1.1 Очищення газів від неорганічних та органічних сполук сірки

Попутний газ частково або повністю спалюють на факелах на пунктах підготовки або передають на підготовку на газопереробний завод (ГПЗ). Однак посилення екологічних вимог і зростаюча цінність газу в народному господарстві вимагають активніше впроваджувати збір і підготовку попутного газу на всіх етапах підготовки продукції свердловин із метою його повної утилізації. Розроблення технологічних схем і вибір способів підготовки попутного газу, що містить сірководень і меркаптани, стають актуальною проблемою [1].

На цей час для очищення природного газу від H_2S і CO_2 використовують такі процеси:

- хемосорбційні процеси, засновані на хімічній взаємодії H_2S і CO_2 з активною частиною абсорбенту;
- процеси фізичної абсорбції, в яких вилучення кислих компонентів відбувається завдяки їх розчинності в органічних поглиначах;
- комбіновані процеси, що використовують одночасно хімічні та фізичні поглиначі;
- окиснювальні процеси, засновані на незворотному перетворенні поглиненого сірководню в сірку;
- очищення природного газу від сірководню може проводитися і з використанням адсорбційних процесів, заснованих на вилученні компонентів газу твердими поглиначами – адсорбентами.

Вибір процесу очищення природного газу від сірчистих сполук у кожному конкретному разі залежить від багатьох чинників, основними з яких є: склад і параметри сировинного

газу, необхідний ступінь очищення і сфера використання товарного газу, наявність і параметри енергоресурсів, відходи виробництва та ін.

Аналіз світової практики, накопиченої у сфері очищення природних газів, показує, що основними процесами для оброблення великих потоків газу є абсорбція з використанням хімічних і фізичних абсорбентів і їх комбінації. Окиснювальні й адсорбційні процеси застосовують зазвичай для очищення невеликих потоків газу або для тонкого очищення газу.

Установлено, що з усієї різноманітності існуючих технологій перевагу необхідно віддавати методам хімічної нейтралізації сірководню. Ці методи з використанням реагентів нового покоління дають можливість поєднувати процес нейтралізації з отриманням цінного побічного продукту, наприклад, реагентів для інгібування корозії нафтопромислового обладнання. На родовищах із високим вмістом сірководню варіант хімічної нейтралізації дозволяє досягти більш глибокого ступеня очищення.

У результаті проведених досліджень [1] установлена принципова можливість нейтралізації сірководню в нафті реагентом «Дарсан-Н» у промислових умовах, водночас досягнуто дворазове зниження вмісту сірководню у видобутій продукції за кратності дозування реагенту порядку 10.

Вченим запропонована установка для реалізації розробленого способу очищення нафти, принципова схема якої наведена на рисунку 4.1.

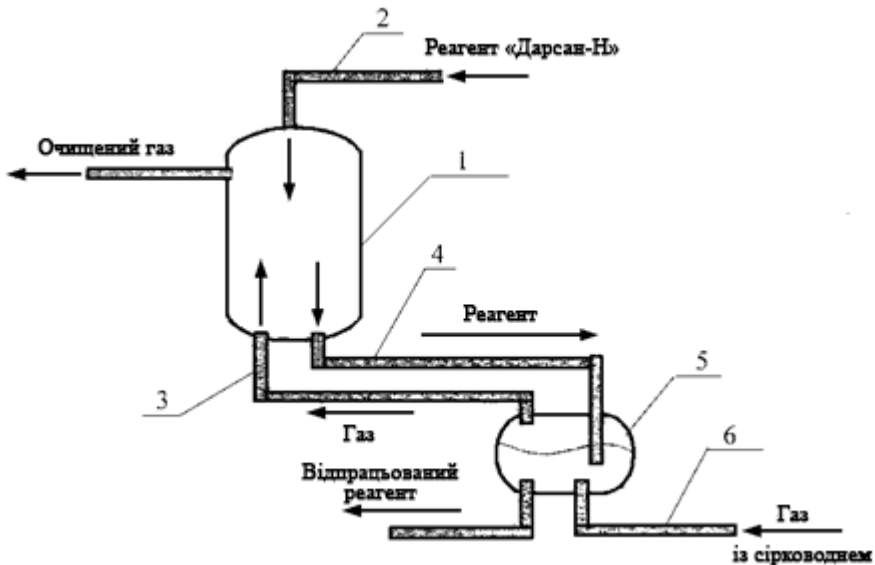


Рисунок 4.1 – Принципова схема установки з очищення газу (Колесников, 2009) [1]

Ця установка складається з вертикальної ємності з внутрішнім контактним пристроєм 1. Зверху в ємність у процесі роботи подається реагент «Дарсан-Н» 2, а знизу – попутний газ 3. Попутний газ, проходячи через реагент, у вертикальній ємності очищається від сірководню. Для більш повного використання реагенту, реагент, що виходить з ємності 4, відправляється в спеціальну додаткову ємність 5, в яку подається вихідний газ 6.

Отже, застосування в технологічних процесах нейтралізатора сірководню «Дарсан-Н» дозволяє підготувати газ, що попутно видобувається, для використання на власні потреби або зовнішню реалізацію, знизити забруднення довкілля сірчистими сполуками, унеможливити спалювання кислого газу на факелі, отримати цінний товарний продукт – біоцид.

Вміст легких вуглеводнів (C₂–C₆) у видобутій нафті становить 6–8 % мас., а іноді досягає 15 % і більше. Такі нафти

необхідно стабілізувати з метою збереження ресурсів світлих фракцій за подальшого їх перероблення і захисту довкілля від забруднення вуглеводнями і сірчистими сполуками. Одним із перспективних напрямків стабілізації нафти і газового конденсату є використання відцентрових сил [2]. Подальший розвиток блоково-габаритної установки стабілізації нафти вбачається в оснащенні її модулем очищення газу і легких вуглеводнів від супутнього їм сірководню.

На основі принципової схеми стабілізації нафти гідроциклонами, наведеної на рисунку 4.2, розроблено низку схем стабілізації нафти з очищенням отриманого при цьому газу від сірководню, що дозволяє підвищити екологічну безпеку таких установок з одночасним отриманням корисних сірковмісних органічних сполук, наприклад, біоциду для нафтової і газової промисловості [3].

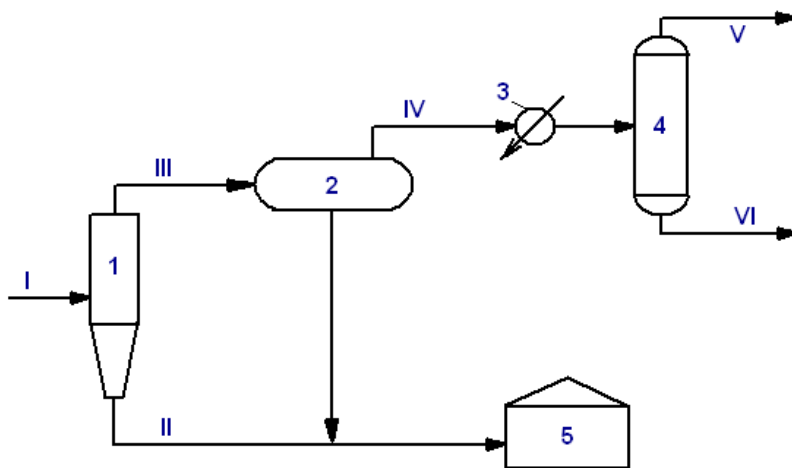


Рисунок 4.2 – Принципова схема гідроциклонами стабілізації нафти (Исмагилов и др., 2004) [3]:

- 1 – мультигідроциклон; 2 – ємність-збірник;
- 3 – конденсатор-холодильник; 4 – газосепаратор; 5 – резервуар;
- I – нестабільна нафта; II – стабільна нафта; III – газ із крапельною нафтою; IV – газ, насичений легкими вуглеводнями;
- V – сухий газ; VI – ШФЛУ

Унаслідок лабораторних і промислових досліджень показано, що реагент «Дарсан-Н» є ефективним нейтралізатором сірководню та легких меркаптанів у рідких і газових середовищах. Процес нейтралізації можна інтенсифікувати, якщо замінити прийняте на промислах гравітаційне розділення газорідних сумішей на поділ у вихрових апаратах. Подібний ефект можемо досягнути під час використання відомих у нафтовій промисловості гідроциклонів. Установлено синергізм впливу реагентів-нейтралізаторів сірководню в поєднанні з тепловим і відцентровим полями на процес очищення продукції свердловин від сірководню [1].

Експериментально обґрунтований механізм взаємодії сірководню з формальдегідом і запропоновано новий клас каталізаторів реакції, що дозволило створити процес для ефективного селективного очищення газу стабілізації від сірководню й одночасно отримувати цінні сірковмісні продукти. На рисунку 4.3 наведена принципова схема дослідної установки з колоною барботажного типу з протитечією фаз, призначеної для безперервного очищення газу стабілізації [3]. Тиск у реакторі становить 0,115 МПа, температура 86 °С, обсяг поглинача 150 л, реагент – формалін (37,5 %), каталізатор – водорозчинний амін (0,01 % мас.).

Показано високу ефективність процесу як із точки зору позбавлення від високотоксичного й корозійно-активного сірководню, так і з позицій отримання очищеного паливного газу. Описаний спосіб стабілізації нафти може бути здійснений у поєднанні з традиційними методами, наприклад, методом стабілізації нафти в сепараторах низького тиску.

Найбільш поширений і ефективний метод очищення газу на цей час – очищення з використанням алканоламінів. Цей процес відрізняється можливістю досягнення високого ступеня очищення за невисоких витрат реагенту. Суміш амінів має низку переваг: менша корозійна активність, піноутворення та винесення внаслідок вищої температури кипіння, великий ступінь насичення і, як наслідок, менша витрата.

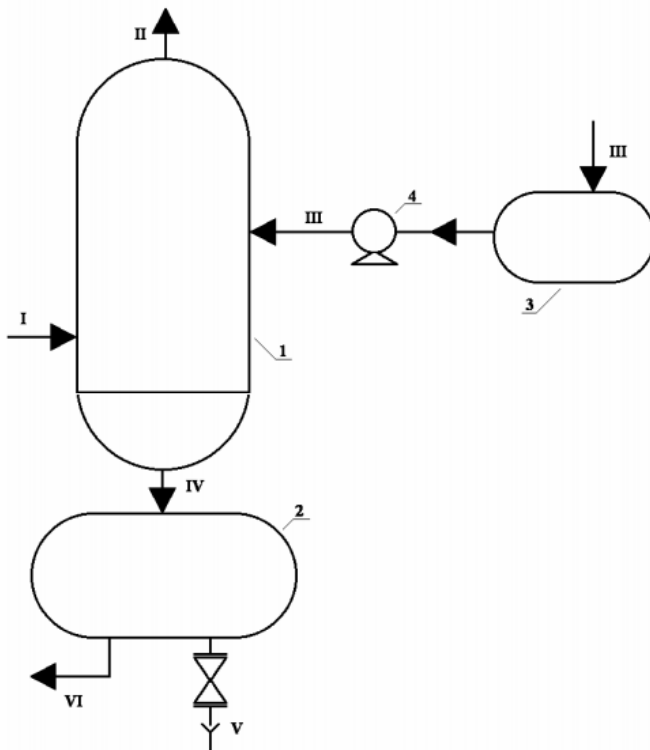


Рисунок 4.3 – Принципова схема дослідної установки очищення попутних газів від сірководню (Исмагилов и др., 2004) [3]:
 1 – абсорбер; 2 – сепаратор; 3 – ємність; 4 – насос зрошення;
 I – вихідний газ; II – знесірчений газ; III – водний розчин формаліну; IV – поліметиленсульфід і вода; V – вода;
 VI – поліметиленсульфід

Запропоновано три різних співвідношення амінів: 40 % МДЕА і 5 % ДЕА, 30 % МДЕА і 10 % ДЕА, 20 % МДЕА і 10 % ДЕА [4]. За результатами виконаної роботи проведено порівняння усіх методів, наведених у таблиці 4.1. Крім найбільш енергоєфективної схеми, була визначена найкраща концентрація суміші МДЕА і ДЕА, яка становить 40 % МДЕА і 5 % ДЕА. Цей

результат відрізняється від якості очищення МЕА на 0,132 %, однак має ряд переваг [5].

Таблиця 4.1 – Порівняльний аналіз методів очищення

Параметри порівняння	Заміна аміну	Парова рекомпресія	Розподіл потоку	Комбінована схема
Теплове навантаження, кг/год	9582,90	6783,40	7356,18	7333,03
Зміни в схемі	Заміна МЕА на МДЕА+ДЕА, додавання 2 сепараторів	Переобв'язка обладнання, додавання сепаратора, клапана, компресора, LNG сепаратора	Переобв'язка обладнання, додавання насоса, холодильника, LNG сепаратора	Переобв'язка обладнання, додавання сепаратора, 2 насосів, клапана, компресора, холодильника, трійника, LNG-сепаратора
Плюси	Менше піноутворення і корозійна активність, немає виносу аміну, дешевше МЕА, великий ступінь насичення	Витрата пари значно менша, ніж у стандартному процесі: найменше теплове навантаження	Витрата пара трохи менша, ніж за стандартного процесу	Витрата пари менша, ніж за стандартного процесу
Мінуси	Якість очищення гірша стандартного процесу, дуже велике теплове навантаження	Великі капітальні витрати	Теплове навантаження практично не змінилося за великих капітальних витрат	Витрати на додавання додаткового обладнання

Установлено, що під час використання технології парової рекомпресії досягають найбільшого енергоефективного процесу, витрата пари, що подається в десорбер, зменшується на 10,7 %.

Попутний нафтовий газ родовищ сірчистих нафт характеризують відносно невисокими обсягами його виробництва під час сепарації нафти і високим вмістом сірководню. Попутний нафтовий газ, що виділяється з нафти в результаті її сепарації на об'єктах видобутку і підготовки, є одним із найважливіших ресурсів вуглеводневої сировини.

До якості природного газу, що подається на транспорт і подальше перероблення, висувають високі вимоги. З розвитком газовидобувної промисловості з'явилася проблема газових гідратів, які ускладнюють технологію транспорту, видобутку, зберігання і перероблення газів: гази всіх відомих родовищ вуглеводнів за певних термодинамічних умов вступають у реакції з водою і утворюють тверді кристалічні речовини – гідрати вуглеводневих газів, що скупчуються в різних системах трубопроводів.

Для осушення природного газу використовують в основному три способи: низькотемпературна сепарація, абсорбційне осушення з використанням гліколів й адсорбційне осушення. Адсорбційне осушення застосовують перед закачуванням газу в підземні сховища [6], на установках скраплення газу, під час підготовки до транспортування газу, на гелієвих заводах, під час осушення газу перед кріогенними процесами, у разі осушення пропан-бутанової фракції, очищення газу від H_2S , CO_2 , меркаптанів.

Найбільш широке практичне застосування як абсорбенти одержали монодіетаноламіни. Використання діетаноламіну особливо доцільно в тому разі, коли у вихідному газі поряд із H_2S і CO_2 містяться COS і CS_2 , які вступають у незворотну реакцію з моноетаноламіном, викликаючи його значні втрати [6].

На прикладі процесу Клауса наводяться основні недоліки традиційних каталітичних методів утилізації сірководню окисненням на твердих каталізаторах. Показано, що відомі

методи очищення газів, незважаючи на їх різноманітність, що класифікуються за видом і характером взаємодії реагуючих речовин, характером одержуваних продуктів, видом поглиначів тощо, вимагають їх подальшого удосконалення. Метод прямого каталітичного окиснення сірководню та перетворення сірководню в більш цінні, ніж традиційні види товарної сірки, можна вважати перспективним напрямом досліджень.

Процес одностадійного окиснення сірководню киснем повітря розроблений із використанням сферичного алюмомагнійванадійхромового каталізатора ІК-12-72. Для газової промисловості цей процес представляє інтерес під час утилізації сірководню в газах отдувки свердловин і може знайти застосування для невеликих установок утилізації сірки.

Пілотні випробування підтвердили переваги цієї технології порівняно з процесом Клауса: одностадійна, висока селективність, можливість утилізації вуглеводневих газів, які містять сірководень без попереднього концентрування сірководню за допомогою амінового очищення, відсутність обмежень із концентрації сірководню в очищеному газі.

Процес прямого окиснення сірководню в елементарну сірку дозволяє створити компактні установки на незначні обсяги сірковмісних газів із різною концентрацією сірководню, будівництво дорогих установок МЕА. За умови пуску реактора зі швидкістю подачі вуглеводнів 200 м³/год вхідна температура газу повинна бути не вище ніж 55 °С, оскільки максимальна температура в реакторі не повинна перевищувати 300 °С, щоб уникнути повного окиснення сірководню до діоксиду сірки.

Очищення газу зі вмістом сірководню 6 % об. вважається більш складний з енергетичної точки зору технологічний процес. Практично для будь-яких навантажень необхідно розігрівати каталізатор до 170–200 °С, а газовий потік подавати з температурою 100–130 °С. За вхідної температури порядку 55–60 °С необхідно розігрівати каталізатор вище 240 °С, що за умови використання електропідігріву сировинного потоку практично неможливо.

На основі результатів моделювання процесу прямого окиснення сірководню запропонований варіант технологічного оформлення процесу (рис. 4.4), що передбачає введення теплообмінників, які дозволяють утилізувати тепло, що виходить із реактора газового потоку для підігрівання вхідного потоку і подальшого охолодження вихідного потоку до температури подачі (140 °С) в сепаратор для отримання колоїдної сірки [7].

Під час перероблення сировини з низьким (2 % об. або 6 % об.) вмістом сірководню передбачена піч підігрівання сировини до температури запалювання.

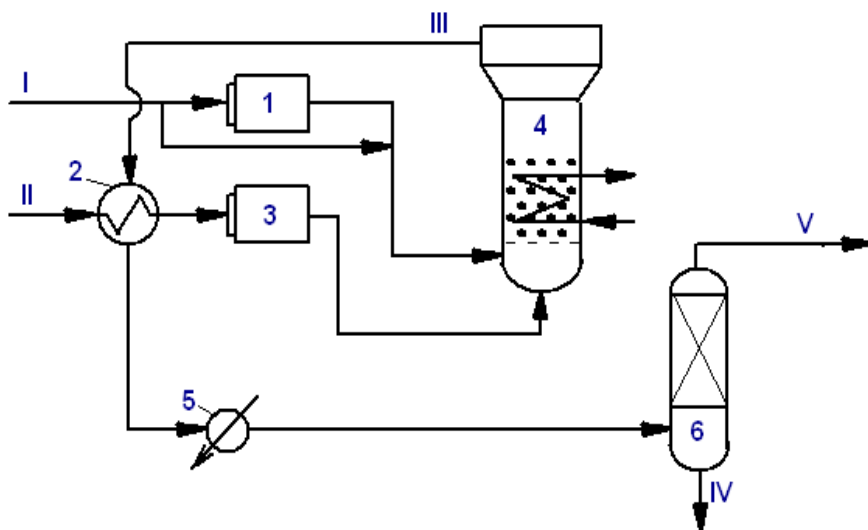


Рисунок 4.4 – Схема прямого окиснення сірководню в широкому діапазоні концентрацій сірководню в газах (Сафин, 2010) [7]:

- 1 – підігрівач повітря; 2 – теплообмінник;
- 3 – газопідігрівач; 4 – реактор із киплячим шаром каталізатора;
- 5 – конденсатор-холодильник; 6 – сепаратор сірки; I – повітря;
- II – газ, що містить сірководень; III – відхідні гази; IV – сірка;
- V – очищений газ

Відомий спосіб очищення нафти, газоконденсату та їх фракцій від меркаптанів і сірководню шляхом оброблення

вихідної сировини органічним реагентом, яким можуть бути діоксазіни або їх суміші, попередньо вводячи до складу реагенту третинні аміни [8]. Використання запропонованого способу дозволяє підвищити ступінь очищення нафти, газоконденсату та їх фракцій від меркаптана і сірководню, знизити витрату нейтралізувального реагенту і скоротити час оброблення сировини.

Розроблена хемосорбційна лужно-каталітична технологія очищення попутного нафтового газу від сірководню. Ця технологія призначена для видалення H_2S із високосірчистих попутних нафтових газів малого тиску за невеликої продуктивності (від 100 м³/год до 1 000 м³/год), тобто для більшості випадків, коли традиційні технології алканоламінового або адсорбційного очищення неприйнятні за техніко-економічними показниками. Таке рідкофазове очищення може бути застосоване для родовищ сірчистої нафти з низьким газовим чинником. Принципова схема процесу лужно-каталітичного сіркоочищення ПНГ наведена на рисунку 4.5 [9].

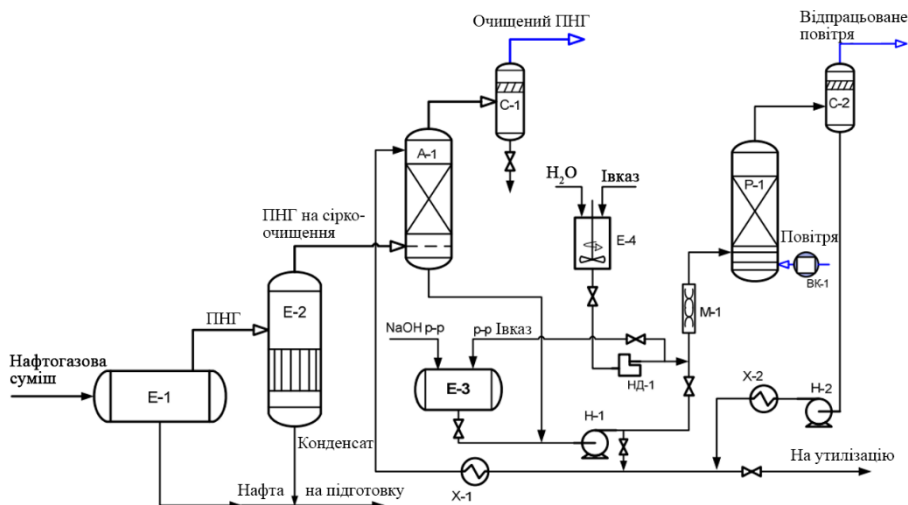


Рисунок 4.5 – Принципова технологічна схема лужно-каталітичного очищення попутного нафтового газу від сірководню (Насретдинов, 2010) [9]

За середньої продуктивності установки сіркоочищення до 200 $\text{nm}^3/\text{год}$ концентрації H_2S у газі 3–3,5 % мас. на установці досягається гарантоване очищення ПНГ від сірководню до вмісту не вище ніж 0,01 % мас., що задовольняє вимогам якості паливного газу для вироблення електроенергії.

Відомий спосіб очищення попутного нафтового газу від сірководню, захищений авторським правом [10], містить змішування газу з рідким поглинювальним розчином – абсорбентом, що містить як хімічний реагент гідроксиди металів I, II групи або їх суміші, і подальшу регенерацію відпрацьованого розчину шляхом змішування його з повітрям. До складу розчину абсорбенту входить кобальт-фталоціаніновий каталізатор окислення. Сірководень перетворюється в процесі очищення в нейтральні нетоксичні водорозчинні солі металів I, II групи. Установа має абсорбер і регенератор у вигляді насадок або пустотілих апаратів, які є вертикальними або горизонтальними, забезпечені диспергатором, виконаним у вигляді U-подібної перфорованої труби, отвори в якій спрямовані під кутом 10–90° щодо осі труби, сепаратори, насос для подачі абсорбенту в абсорбер, ємність для приготування і зберігання абсорбенту, компресор для подачі повітря в регенератор.

Інший спосіб застосування абсорбційного способу окиснювального очищення газів від сірководню з отриманням елементної сірки може бути використано в нафтовій, газовій, нафтогазопереробній, хімічній та інших галузях промисловості [11]. Абсорбент містить, г/л: хелатні сполуки заліза (у перерахунку на тривалентне залізо) 2–12, фосфат лужного металу (в перерахунку на фосфат-аніон) 10–16, карбонат і/або гідроксид лужного металу 1–60, метилдіетаноламін і/або триетаноламін 10–30, продукт взаємодії моноетаноламіна з формальдегідом 0,2–10 і вода до 1 л. Як продукт взаємодії є продукт взаємодії моноетаноламіна з близько 37 % розчином формальдегіду (формаліном) у мольному співвідношенні моноетаноламін: формальдегід 1: (1–3). Як хелатне з'єднання заліза використовують комплекс тривалентного заліза з динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б). Для зниження піноутворюваності абсорбент може додатково містити сульфат алюмінію кількістю 0,05–0,2 г/л. Технічним результатом є підвищення стабільності і зниження корозійної

активності абсорбенту під час збереження високої поглинаючої спроможності щодо сірководню.

На рисунку 4.6 наведено класифікаційну систему способів очищення газів від оксиду сульфуру.



Рисунок 4.6 – Класифікаційна схема процесів десульфуризації відхідних промислових газів

Перспективним методом очищення газових викидів із низьким вмістом сульфур (IV) оксиду є хемосорбційний метод із рідкофазовим окисненням сульфур (IV) оксиду за наявності сполук заліза (II, III). На підставі теоретичних та експериментальних досліджень була розроблена принципова апаратурно-технологічна схема знешкодження сульфур (IV) оксиду промислових газових викидів розчинами сполук заліза (II, III) з отриманням гетиту (рис. 4.7) [12].

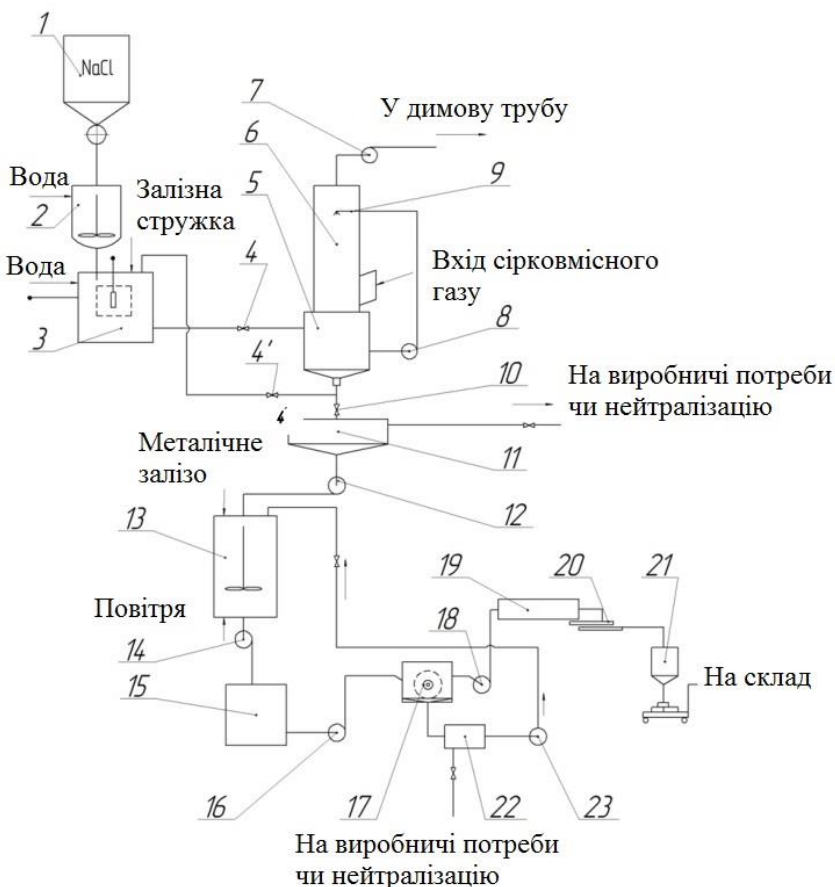


Рисунок 4.7 – Принципова апаратурно-технологічна схема знешкодження сульфур (IV) оксиду промислових газових викидів розчинами сполук заліза (II, III) з отриманням гетиту (Мандина, 2016) [12]:

- 1 – бункер з NaCl; 2 – бак для розчинення NaCl; 3 – електролізер;
 4, 4' – засувки; 5 – циркуляційний бак; 6 – порожнистий форсуноковий скрублер; 7 – димосос; 8 – відцентровий насос;
 10 – засувка; 11 – відстійник; 12, 14, 16, 23 – насоси;
 13 – реактор; 15 – збірник суспензії; 17 – барабанний вакуум-фільтр; 18 – шнек; 19 – сушарка; 20 – шнековий конвеєр;
 21 – бункер пігменту; 22 – збірник фільтрату

Узагальнена схема складається з таких стадій:

1 Приготування розчину сполук заліза (II, III).

2 Поглинання сульфур (IV) оксиду розчинами сполук заліза (II, III).

3 Отримання залізоокисного пігменту (гетиту).

4 Сушка, фасовка гетиту.

Розроблена технологія дозволяє вирішити такі важливі екологічні проблеми:

– забезпечення ефективного очищення технологічних газів від сульфур (IV) оксиду;

– забезпечення вимог раціонального природокористування завдяки одержанню гетиту (жовтого залізоокисного пігменту) як товарного продукту в результаті утилізації відходів.

З точки зору екологічних, економічних і технологічних аспектів процес «мокрого» очищення димових газів від аерозолів є більш ефективним. До таких масообмінних апаратів належать апарати з насадкою, регульованою насадкою, які мають високий ступінь очищення. Розроблена авторами [13] математична модель процесу очищення газів від сульфур (IV) оксиду в інтенсивних соплах із розвиненою поверхнею контакту фаз дозволяє встановити механізм взаємодії дисперсних частинок із безперервним потоком, ураховуючи структурні особливості розробленого апарату. Одержані результати диференціальних та інтегрально-диференціальних рівнянь можуть бути використані для опису процесу формування аерозолів.

Перспективним підходом до очищення газових потоків від сполук сульфуру є застосування біохімічного методу окиснення сірководню та/або відновлення сульфур (IV) оксиду до елементарної біосірки. Авторами [14] розроблено загальну технологічну схему утилізації фосфогіпсу з виробництвом біосірки в системах біохімічного очищення газу. Технологія захисту атмосферного повітря від газових викидів реалізується завдяки використанню біофільтрів із завантаженням із фосфогіпсу, на якому іммобілізовані відповідні штами

тіобактерій. Фосфогіпс є джерелом макро- та мікроелементів, зокрема фосфору та кальцію, необхідних для підтримання метаболізму в клітинах бактерій. Розвинена біоплівка здатна перетворювати в біохімічних процесах сполуки сірки до елементарної біосірки. Впровадження запропонованої технологічної системи дозволяє одержати такі екологічні ефекти: видалення домішок (сірководень, вуглекислий газ) із викидів газів, зокрема попутного нафтового газу; утилізація фосфогіпсу – багатотоннажного відходу хімічної промисловості; одержання біосірки як продукту, що використовується для покращання S-живлення в агроекосистемах.

4.1.2 Ежекторно-вихрова технологія вловлювання вуглеводнів

Під час зберігання світлих нафтопродуктів у резервуарах відбуваються їх втрати внаслідок процесів, характерних для експлуатаційного режиму: «великого» і «малого» дихання та вентиляції ємностей. З метою підвищення екологічної безпеки операції проведення дегазації наземних резервуарів, зокрема зниження викидів парів вуглеводнів в атмосферне повітря, скорочують час її проведення. Запропоновано примусову вентиляцію проводити за подачі атмосферного повітря з протилежних сторін резервуара через два поворотні повітряні ежектори, які встановлені на внутрішніх фланцях люків-лазів першого поясу. Забезпечення зміни напрямів струменів повітря завдяки механізму їх повороту дозволяє усунути застійні зони всередині резервуарів різних форм і розмірів і створити висхідні повітряні потоки. У камері змішування повітряного ежектора відбувається перше перемішування внутрішнього парогазового середовища з повітрям, що подається в резервуар. Друге перемішування проходить у внутрішньому об'ємі резервуара з використанням маневрувальних струменів повітря, що виходять із дифузорові повітряних ежекторів. Установлені на світлові люки резервуара фільтрувальні елементи забезпечують уловлювання парів вуглеводнів [15]. Принципова схема процесу

дегазації резервуарів для зберігання світлих нафтопродуктів наведена на рисунку 4.8.

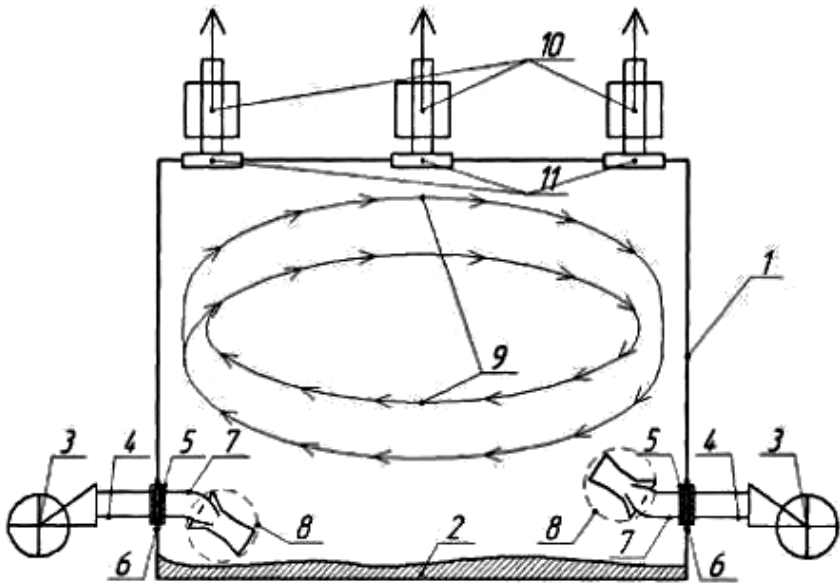


Рисунок 4.8 – Принципова схема процесу дегазації резервуарів для зберігання світлих нафтопродуктів (Гарбуз та ін., 2016)[15]:

- 1 – резервуар; 2 – технологічний залишок нафтопродукту;
- 3 – повітродувні агрегати; 4 – заземлені повітропроводи;
- 5 – шиберно-поворотні пристрої; 6 – фланці люків-лазів;
- 7 – поворотні повітропроводи; 8 – повітряні ежектори;
- 9 – обертально-висхідний повітряний потік усередині резервуару;
- 10 – фільтрувальні елементи; 11 – зовнішні фланці світлових люків

Отже, використання ежекторів дозволяє скоротити час проведення дегазації наземних резервуарів зберігання світлих нафтопродуктів, а застосування фільтрувальних елементів попереджує викиди парів нафтопродуктів в атмосферне повітря [16].

Зниження техногенного навантаження на НПС можливе завдяки поєднанню методів очищення ємностей, абсорбції та

утилізації уловлених відхідних газів. Запропонована технологія, що ґрунтується на абсорбційно-конденсаційному методі очищення пароповітряних сумішей від нафтопродуктів, може бути застосована на резервуарах АЗС, нафтосховищах тощо. Розроблений пристрій складається з патрубку із вбудованим конічним завихрювачем і охолоджувальною обичайкою, що забезпечує активну конденсацію парів вуглеводнів (рис. 4.9).

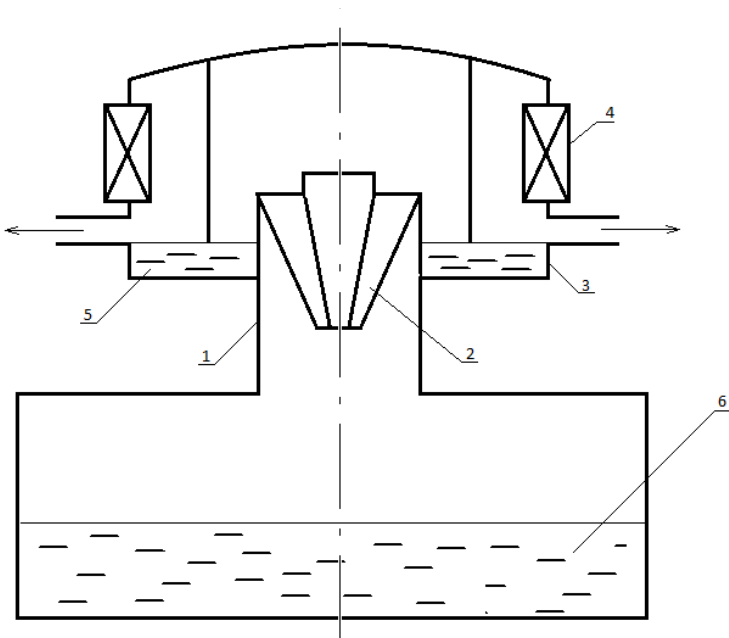


Рисунок 4.9 – Принципова технологічна схема очищення пароповітряної суміші (Гарбуз та ін., 2015) [16]

Отже, запропонований спосіб вентиляції резервуарів з ежекторною подачею повітря є екологічно безпечним і доцільним на протигагу вентиляції з традиційною подачею повітря [17].

4.2 Технології захисту гідросфери

4.2.1 Технології очищення від твердих часток

Грубодисперсні мінеральні й органічні забруднювальні речовини виділяють із стічних вод за допомогою механічних методів очищення зазвичай під дією сили тяжіння та в полі відцентрових сил, що реалізується в таких апаратах: решітки, відстійники (пісковловлювачі, нафтовловлювачі), гідроциклони, центрифуги тощо. Відділення дрібнодисперсних частинок більш ефективно проходить у фільтрах. Основні споруди для відстоювання нафтовмісних стічних вод – нафтовловлювачі, в яких нафта або нафтопродукти виділяються з води і спливають на поверхню, а тверді механічні домішки осідають [18].

Чотириступенева система очищення БСВ ефективно використовується для фазового розділення відходів буріння. Вона містить вібраційні грохоти, сепаратори піску або ситові гідроциклони, силоси і центрифуги, декантери і трикантери. Процес інтенсифікується завдяки електрокоагуляції, коагуляції реагентів і флокуляції [19].

Розроблений спосіб [20] розділення бурових нафтовмісних відходів на окремі фази методом центрифугування з попередньою коагуляцією та флокуляцією. Важливою є послідовність введення реагентів – на підставі експериментальних досліджень встановлено, що спочатку в ємність із рідкими буровими відходами потрібно додати хлоридну кислоту з концентрацією 9–10 % для створення середовища з необхідним робочим значенням рН-розчину, а потім – флокулянт поліакриламід (ПАА) із концентрацією 0,1–0,2 % за основною речовиною і коагулянт сульфат алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ із концентрацією 30 %. Коагулянт використовують для прискорення процесу осадження зважених часток, а флокулянт – для покращання процесу хімічного осадження поліакриламід, який сприяє збільшенню розмірів пластівців під час коагуляції.

Експериментально було встановлено, що використання 10 %-го та 20 %-го розчину коагулянту недостатньо для повного

осадження домішок, так як утворюється в'язка маса, пастоподібний осад. У разі застосування 30 %-го розчину спостерігається чітке розділення рідкої та твердої фаз, а утворений осад є пластівцями з рихлою структурою. Подальше збільшення концентрації коагулянту до 40 % і 50 % призводить до поглинання та зв'язування осадом води, що ускладнює її відділення. Тому найбільш ефективним є 30 %-й розчин коагулянту [19].

У цьому разі осад містить мінімальну кількість води і полегшується процес відділення твердої фази від рідкої в трикантері чи центрифугі, за допомогою якого можливо досягти максимального ефекту розділення. Після підготовки шлам із реагентами подається в трикантер, куди надходить вода. Температура води та розчину нафтошламу регулюється блоком регулювання температури. Експериментально було встановлено, що оптимальною робочою температурою є 24 °С.

Схема експериментальної установки очищення БСВ наведена на рисунку 4.10.

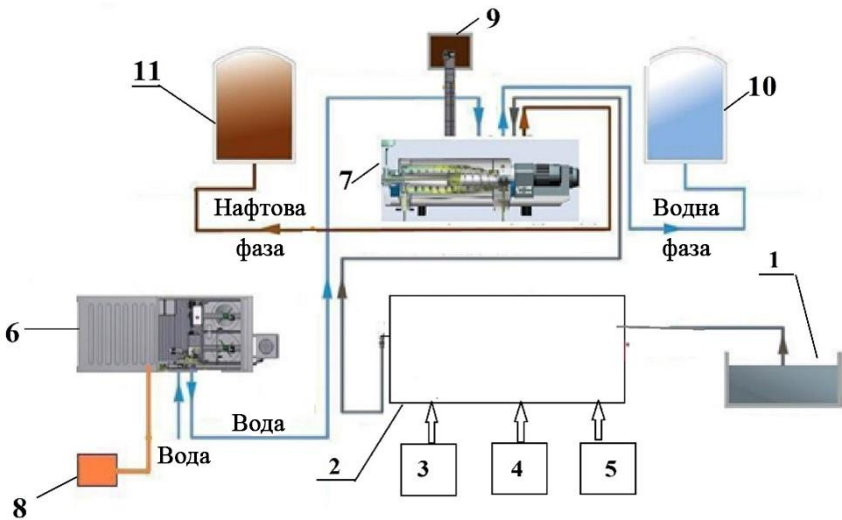


Рисунок 4.10 – Схема експериментальної установки очищення БСВ

БСВ подають з ємності 1 збору БСВ до ємності 2 підготовки БСВ. Для створення середовища з робочим значенням рН використовують 9–10 %-й розчин хлоридної кислоти, який подають із ємності 3 до ємності 2 підготовки БСВ. Потім в ємність 2 подають розчини коагулянта та флокулянта з ємності 4 із рідким коагулянтом і ємності 5 із рідким флокулянтом. Розчини коагулянту та флокулянту готують окремо, в ємностях, виготовлених з органічного скла. Для прискорення процесу осадження зважених часток як коагулянт використовують 30 %-й розчин алюміній сульфату, який отримують шляхом перероблення відходів видобутку та збагачення вугілля, що містять не менше ніж 30–40 % алюміній оксиду Al_2O_4 , а вилуговування алюмінію у формі сульфатів проводять завдяки додаванню розчину сульфатної кислоти з концентрацією 20 %. Для покращання процесу хімічного осадження як флокулянт використовують розчин поліакріламід (ПАА) з концентрацією 0,1–0,2 % за основною речовиною. Після підготовки шлам із реагентами з ємності 2 та воду з контейнера 6 управління подають до центрифуги вертикальної шнекової ОВШ–950 7, яка виконує одночасне розділення двох незмішуваних рідин із різною щільністю та однієї твердої фази за умови, що тверда фаза – найважча фаза. Тверду фазу подають із центрифуги до ємності 9 твердої фази. Воду збирають у резервуарі 10 для водної фази. Її можна використовувати для приготування наступної порції розчину. Нафтову фазу подають у спеціальний резервуар 11 для зберігання нафтової фази. У подальшому її можливо використовувати у нафтопереробній промисловості для одержання палива або як додаток до паливних сумішей.

Запропонований спосіб за допомогою трикантерної установки або центрифуги забезпечує розділення рідких бурових відходів на фази: тверда (мінеральні частки), водна (придатна для повторного використання під час приготування бурового розчину), нафтова (відділені нафтопродукти, придатні до використання у нафтопереробній промисловості для одержання палива або як додаток до паливних сумішей) [20].

Реалізація розробленого способу забезпечує повторне використання освітленої та очищеної води у технологічному процесі, зокрема під час приготування бурового розчину, нафтової фази для одержання палива або як додатку до паливних сумішей, утилізацію механічної фракції з одержанням будівельних конструкцій, тим самим знижує техногенне навантаження на довкілля під час буріння нафтових свердловин.

4.2.2 Технології очищення від органічних забруднювачів

Процес очищення стічних вод від органічних забруднювачів, переважно вуглеводнів, зазвичай входить до комплексної системи очищення, однією із основних установок якої є сепаратори нафтопродуктів. Ці апарати працюють за принципом механічного очищення БСВ, тобто завдяки різниці у густинах частинок під дією сили тяжіння відбувається осідання твердих частинок та вспливання органічних речовин. Грубодисперсні домішки (сміття, листя, пісок тощо) осідають у першій камері нафтовловлювача після процесу відстоювання стічних вод, який можна інтенсифікувати завдяки встановленню тонкошарових блоків. Після цього стічна вода проходить через коалесцентні фільтри, в яких відбувається збільшення частинок нафти та їх спливання на поверхню у вигляді плівки. Наступною камерою є блок із пінополіуретановими фільтрами, які мають велику кількість пор (до 98 %), великий вільний об'єм і гідрофобні властивості, що забезпечує затримання забруднювальних речовин у порах фільтрувального матеріалу[21].

На виході одержують очищену стічну воду такої якості: концентрація завислих речовинах – не більше ніж 15 мг/л, нафтопродуктів – не більше ніж 0,3 мг/л. Крім того, ці показники можна знизити завдяки встановленню сорбційного блоку доочищення, що дозволить підвищити ефективність очищення стічних вод: за завислими речовинами – до 3–5 мг/л, а за нафтопродуктами – до 0,05 мг/л.

Запропонована удосконалена комплексна технологія очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами (рис. 4.11) [22]. Згідно з технологічною схемою на етапі механічного очищення спочатку відбувається первинне відділення твердих частинок у пісковловлювачах, після чого – осідання органічних завислих речовин стічних вод у відстійниках, а наприкінці – розділення води та нафти внаслідок різниці їх густин у нафтовловлювачах. Застосування сорбційних матеріалів рослинного походження дозволяють провести глибоке очищення стічних вод, що задовольняє санітарно-гігієнічним нормативам, зокрема значенням ГДК.

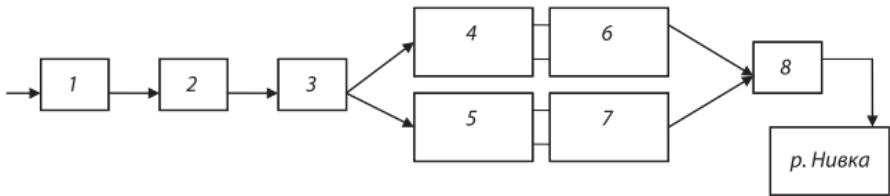


Рисунок 4.11 – Удосконалена технологічна схема очисних споруд ДМА «Київ» (Павлюх, 2013) [22]:

- 1 – пісковловлювачі; 2 – відстійники завислих речовин (мулу);
 3 – нафтовловлювачі; 4, 5, 6, 7 – басейни для додаткового очищення від нафтопродуктів сорбентом на основі тирси;
 8 – колектор

Описаний технологічний процес складається з таких основних етапів:

1) за високої концентрації нафтопродуктів передбачено механічне очищення (класичні пісковловлювачі (1), відстійники (2) та нафтовловлювачі (3);

2) за середньої концентрації – глибоке очищення необробленими відходами рослинного походження, що володіють сорбційними властивостями, зокрема, тирсою або лушпинням соняшнику (басейни 4 та 5);

3) очищення обробленими за температури 200 °С тирсою або лушпинням соняшнику (басейни 6 та 7).

Водночас на другому етапі ступінь очищення коливається в межах 8,5 % та 19,4 % для тирси та лушпиння соняшнику відповідно. У разі застосування термічно оброблених сорбентів цей показник зростає до 50,4 % та 56,8 % відповідно [22].

Сорбційний метод очищення використовують для глибокого очищення води від нафтопродуктів, що перебувають у тонкоемulgованому та розчиненому станах. Принципова технологічна схема адсорбційної установки для очищення забруднених нафтопродуктами вод порошкоподібним сорбентом у режимі гідротранспорту наведена на рисунку 4.12 [23].

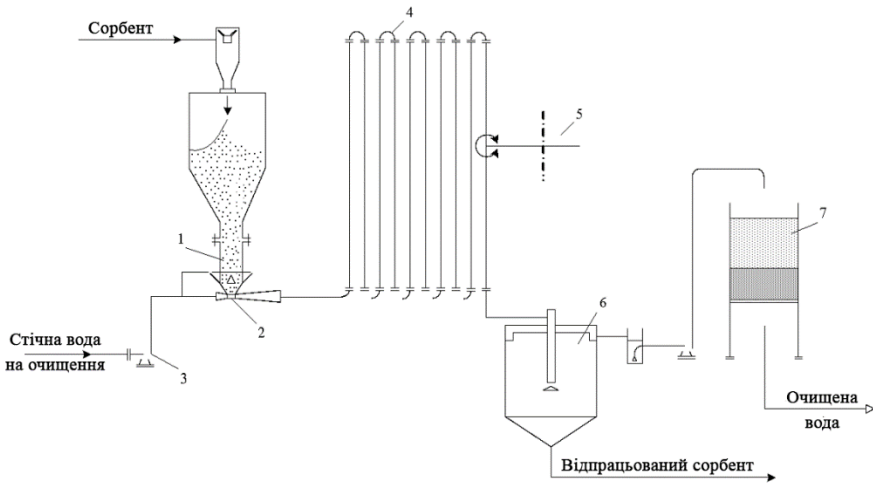


Рисунок 4.12 – Принципова технологічна схема адсорбційної установки (Мальований, Петрушка, 2012) [23]:

- 1 – дозатор сорбенту; 2 – гідроелеватор; 3 – насос;
- 4 – трубопровід; 5 – секціонувальні вставки; 6 – відстійник;
- 7 – грубозернистий фільтр

Використання багатоступеневої, зокрема триступеневої, адсорбційної установки з механічним перемішуванням дозволяє істотно знизити витрату порошкоподібного адсорбенту в результаті більш повного використання його адсорбційної ємності (рис. 4.13) [23].

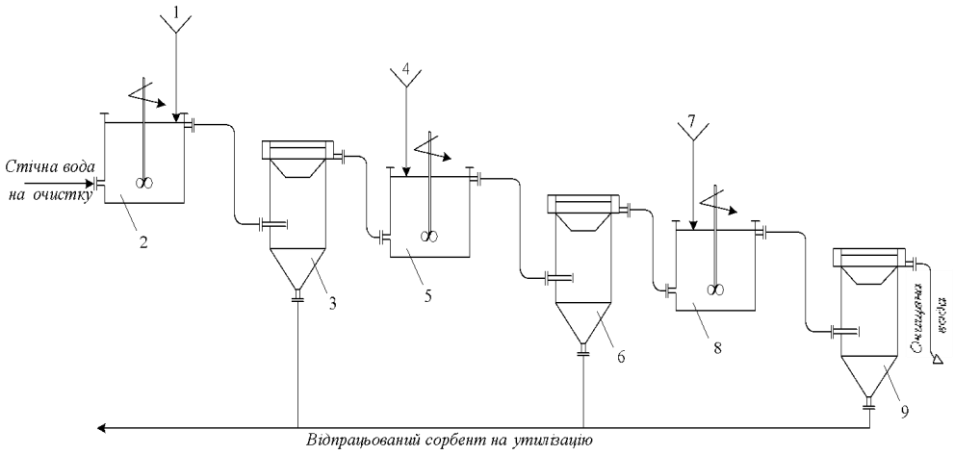


Рисунок 4.13 – Принципова технологічна схема триступеневої адсорбційної установки (Мальований, Петрушка, 2012) [23]:
 1, 4, 7 – дозатори сорбенту; 2, 5, 8 – реактори з мішалкою;
 3, 6, 9 – гідроциклони

До технологій захисту гідросфери, зокрема підземних вод і надр належать скид супутньо-пластових вод (СПВ), які попередньо очищують від газового конденсату, нафтопродуктів та механічних домішок і сполук Fe^{2+} , Fe^{3+} , що здатні колюматувати поровий простір. Згідно з даними [24], очищення та повернення СПВ на нафтогазоконденсатних родовищах (НГКР) здійснюють у три стадії:

- приймання та відстій у напірних горизонтальних відстійниках;
- фільтрація на напірних кварцових фільтрах із періодичною регенерацією гарячим промиванням фільтрувального матеріалу;
- накопичення очищених СПВ у резервуарах і повернення їх через поглинальні свердловини в поглинаючий горизонт.

Перша стадія реалізується у відстійниках, куди направляється два потоки СПВ: перший – від установки комплексної підготовки газу (УКПГ) до блоку регенерації

метанолу та напірні відстійники; другий – до нафтовловлювача, а потім у ставки-накопичувачі. Змішування вод першого і другого потоків та їх відстоювання відбувається в шламонакопичувачі та напірному відстійнику. Вуглеводневий конденсат, що накопичується у відстійнику, автоматично збирається в окремій ємності. Розчинені гази, що виділяються за атмосферного тиску з конденсату, надходять до атмосферного повітря через вогнеперешкоду, дихальний клапан і свічку [25].

Другий етап (фільтрація) розпочинається після заповнення ємностей-відстійників СПВ та відбувається у напірних кварцових вертикальних фільтрах із періодичною регенерацією гарячим промиванням фільтрувального матеріалу. У технологічному процесі використовують робочий і резервний фільтри, виконані з кварцового піску як фільтрувального матеріалу (розмір часток становить 0,5–1,5 мм, а висота пласта – 1 000 мм). У фільтрі СПВ безперервно проходить через пласт піску зверху вниз, на якому затримуються завислі речовини і нафтопродукти, які періодично 1 раз на місяць відмиваються гарячою водою. Для більш ефективного виділення механічних домішок і вуглеводнів використовують флокулянти та коагулянти. Одним із таких реагентів є солі заліза, які, наприклад, у вигляді гідроксиду ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) випадають в осад із прихваченими механічними домішками.

4.2.3 Технології очищення від розчинених домішок

Для очищення стічних вод від розчинених домішок використовують технології екстракції, мікро-, ультра-, нанофільтрації, зворотного осмосу, діалізу.

Мікрофільтрація (МФ) займає проміжне положення між ультрафільтрацією і звичайним фільтруванням. Мікрофільтрацію застосовують для очищення води від колоїдних частинок, завислих речовин, бактерій. Робочий тиск процесу, за різними джерелами, становить від 0,03–0,1 МПа до 0,01–0,2 МПа. У процесі МФ використовують полімерні та керамічні мембрани з розміром пор 0,05–10 мкм і товщиною 10–

150 мкм [26].

Ультрафільтрація (УФ) – процес мембранного відділення від водного розчину високомолекулярних сполук (величина робочого тиску – 0,1–1,0 МПа), а також їх фракціонування. Для проведення процесу УФ використовують полімерні асиметричні композиційні мембрани, сформовані методом інверсії фаз.

Зворотний осмос (ЗО) – рідинно-фазовий баромембранний процес, під час якого під дією прикладеного до мембрани робочого тиску відбувається селективне перенесення розчинника проти градієнта його осмотичного тиску. Суть зворотноосмотичного процесу полягає у фільтруванні розчинів під тиском через напівпроникні мембрани, які пропускають розчинник (воду) і повністю або частково затримують молекули або іони розчинених речовин.

Зворотний осмос та ультрафільтрація забезпечують розділення речовин завдяки використанню напівпроникних мембран і різниці тиску. Відмінність між цими двома технологіями полягає в розмірі частинок, які відділяються, зокрема для зворотного осмосу розміри молекул розчинених речовин мають один порядок величини з розмірами молекул розчинника, а для ультрафільтрації – розміри молекул або частинок розчинених речовин перевищують 10 діаметрів молекули розчинника [27].

Основні робочі характеристики баромембранних процесів, що використовують під час водоочищення, наведені у таблиці 4.2 [26].

Застосування цих методів забезпечує одержання як очищеної стічної води згідно з нормативами екологічної безпеки, так і сконцентровані речовини. Таку очищену воду можна використовувати повторно у технологічному процесі, наприклад, для приготування нового бурового розчину. А виділені у такий спосіб речовини, зокрема, солі важких металів легше утилізувати. Доцільність та економічна обґрунтованість методів зворотного осмосу й ультрафільтрації визначають хімічним складом БСВ, які подають на системи очищення, та вимогами, які висувають до якості очищеної стічної води.

Таблиця 4.2 – Основні параметри та характеристики різних видів мембранної фільтрації вод

Характеристика	Мікро-фільтрація	Ультра-фільтрація	Нано-фільтрація	Зворотний осмос
Матеріал	Поліамід, поліпропілен, полісульфон, кераміка	Целюлоза, полісульфон, кераміка	Целюлоза, тонкоплівчасті композитні матеріали	Целюлоза, тонкоплівчасті композитні матеріали, полісульфон
Розмір пор, мкм	~ 0,01–1,0	0,001–0,01	0,0001–0,001	< 0,0001
Розмір молекул, що видаляються (кДальтон)	> 100,0	2,0–100,0	0,3–1,0	0,1–0,3
Робочий тиск, бар	> 2,0	1,5–7,0	3,5–20,0	15,0–70,0
Видалення зважених речовин	Так (великі колоїди, емульсії)	Так (колоїди)	Так	Так
Видалення розчинених органічних речовин	Ні	Так	Так	Так
Видалення розчинних неорганічних речовин	Ні	Ні	20,0–85,0 %	95,0–99,0 %
Видалення мікроорганізмів	Цисти, великі бактерії, водорості	Цисти, великі бактерії, водорості, віруси	Усі мікроорганізми	Усі мікроорганізми
Хімічний склад води	Не змінюється	Змінюється частково	Змінюється	Змінюється
Енергоспоживання, кВт · год/м	Низьке	Низьке	Низькопомірне	Помірне

У разі необхідності очищення БСВ від розчинених домішок ці методи є досить ефективними та відносно незатратними.

Технологічна схема очищення стічних вод за допомогою мембранних технологій наведена на рисунку 4.14.

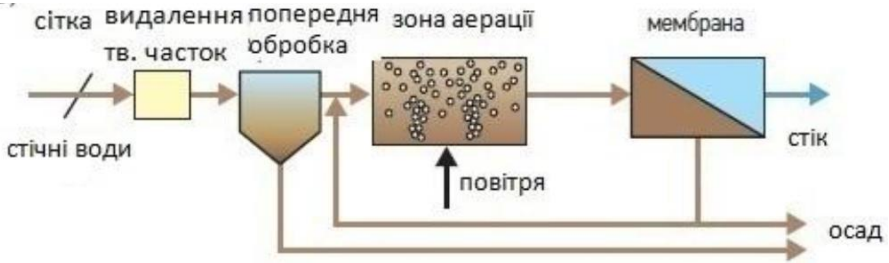


Рисунок 4.14 – Схема очищення стічних вод із використанням мембранного біореактора (МБР)

Технологія з використанням МБР порівняно з класичною технологією очищення стічних вод має низку переваг, серед яких: глибоке очищення стічних вод від забруднювальних речовин до показників, що відповідають вимогам щодо скидання стічних вод у природні водойми всіх категорій, а також коригування продуктивності без зміни технологічного процесу; забезпечення високої якості очищеної води, що дозволяє відмовитися від подальшого освітлення та дезінфекції [28].

Серед методів очищення стічних вод від нітратів особливу нішу займають біологічні способи денітрифікації. Водночас ефективно використовувати метод фільтрації в анаеробних умовах поряд з іммобілізацією на сульфурумісному носії автотрофних денітрифікувальних бактерій (*Thiobacillus denitrificans* і *Thiomicrospira denitrificans*) та використання фототрофних видів бактерій (*Rhodospseudomonas sphaeroides f.*).

Ці види окиснюють різні види відновленої сірки до сульфату, водночас відбувається відновлення нітрату та виділення кисню, що використовується для власного метаболізму факультативних тіобактерій. Отже, перетворення

сірки приводить до відновлення нітратів до нітритів і, зрештою, до вивільнення молекулярного азоту [29].

На рисунку 4.15 показана експериментальна установка, що може бути використана для моделювання денітрифікації стічних вод.

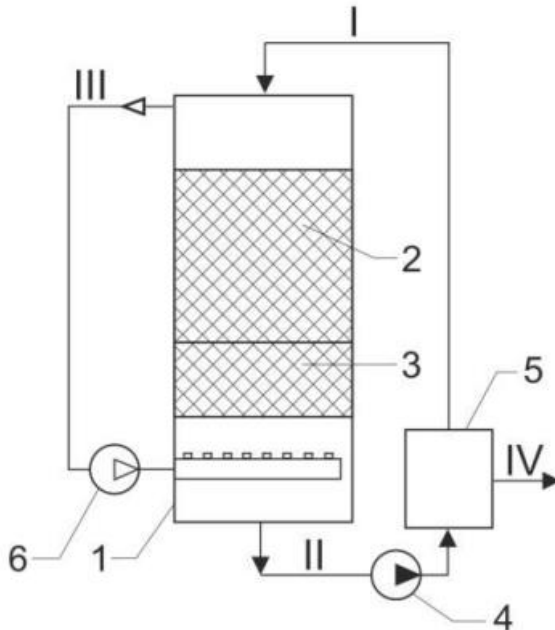


Рисунок 4.15 – Система проведення біофільтрації (Plyatsuk, Chernysh, Ablieieva et al, 2018) [29]:

- 1 – корпус біофільтра; 2 – сульфурумісний носій;
- 3 – гранули кальційумісного матеріалу; 4, 6 – насоси; 5 – ємність для вибору потоку моделі; I – вхідний потік для очищення;
- II – вихідний потік для перероблення; III – цикл газової фази;
- IV – очищений потік

Для здійснення експерименту пропонують співвідношення основних компонентів суміші фільтрувального матеріалу для заповнення біофільтра: 2/3 гранульованої сірки та 1/3 гранул (діаметр 10 мм) із кальційумісного матеріалу для підвищення рН очищеної води.

Інтенсивна внутрішня циркуляція стимулює ріст необхідних еколого-трофічних груп бактерій, спадний потік модельних стоків проходить крізь шар зернистої сірки і під час біоконверсії сірчані елементи *T. denitrificans* використовуються для відновлення нітрату до молекулярного азоту. У процесі біохімічного перетворення кислотно-лужний баланс системи змінюється в бік кислої реакції середовища, тому дренажний матеріал, що містить кальцій, завантажується у нижню частину біофільтра для буферизації потоку води [29].

Якісним характером використання сірки є збільшення пористих просторів усередині сірковмісних гранул у процесі споживання сірки мікроорганізмами. Через 2–3 дні після іммобілізації та початку експлуатації біологічного фільтра під час роботи виявляється наявність необхідних екологічно-трофічних груп бактерій, коли бульбашки газу починають утворюватися з інтервалами часу між дозуванням гранульованої сірки. Очікується, що через 12–14 днів повинна функціонувати міцна біоплівка з добре розвиненою бактеріальною міжклітинною матрицею, яка охоплює всю основу сірчаного фільтрувального середовища. Для цього проводять постійний моніторинг рівня нітратів у проміле або мг/дм³ у модельованих стоках до і після очищення в біологічному фільтрі [29].

4.3 Технології захисту геосфери

4.3.1 Термічна утилізація відходів

Для спалювання нафтошламів широко застосовують печі різних типів і конструкцій: камерні, барботажні, циклонні й печі з киплячим шаром. Одним із перспективних напрямів термічного знешкодження твердих нафтовмісних відходів є використання принципу «киплячого шару». У печах із «киплячим шаром» зміна кінетичної енергії транспортувального газового потоку відбувається в результаті подолання опору газорозподільних ґрат і шару матеріалу (пісок), який переходить

із спокійного стану в стан «кипіння». Схема реактора «киплячого шару» наведена на рисунку 4.16.

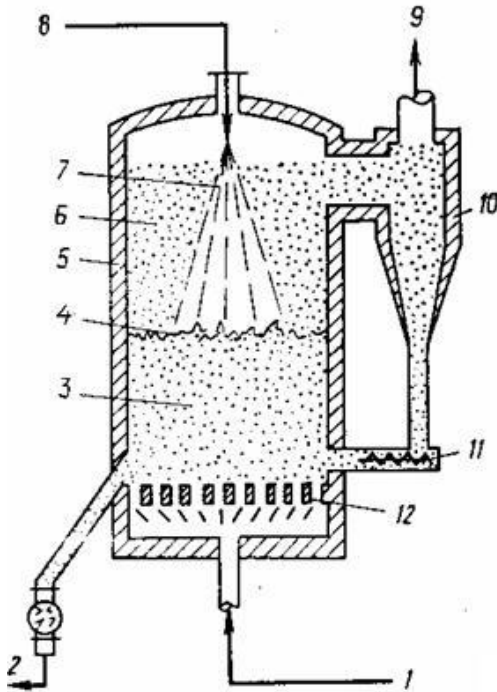


Рисунок 4.16 – Схема реактора з «киплячим шаром»:

- 1 – повітря для псевдокипіння; 2 – твердий продукт;
- 3 – шар інертного носія (пісок) у твердій фазі; 4 – межа псевдокипінного шару; 5 – корпус; 6 – віднесення золи;
- 7 – потік завантажуваних відходів; 8 – завантаження відходів;
- 9 – газ, що відходить; 10 – сепаратор; 11 – повернення пилу;
- 12 – ґрати

З метою підвищення рівня екологічної безпеки процесу спалювання у котлах із циркулюючим киплячим шаром ефективно застосовувати прийоми управління процесом горіння. Доцільно застосовувати вапняк CaCO_3 для нейтралізації сульфур (IV) оксиду всередині котла, що попереджує

надходження домішки до пилогазових викидів, тобто є превентивним способом захисту атмосферного повітря. Концентрацію оксидів нітрогену в зоні горіння можна знизити завдяки управлінню температурним полем [30].

Найбільше поширення під час утилізації нафтовмісних відходів мають установки для термічного оброблення з барабанною піччю, що обертається (рис. 4.17).

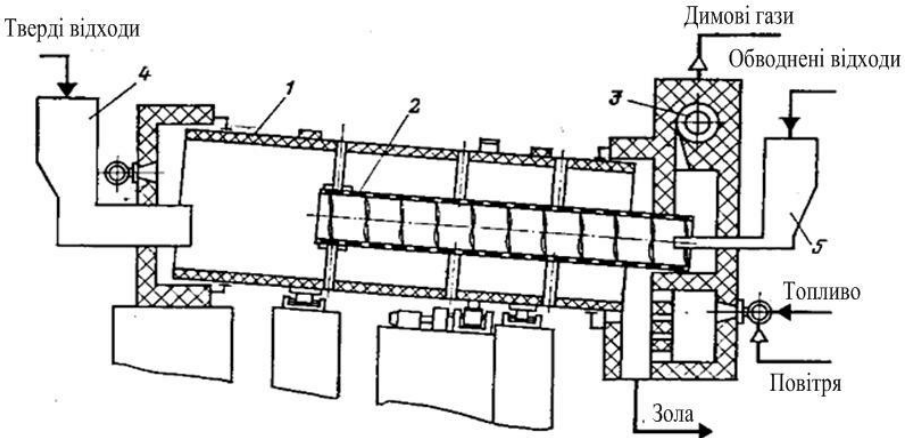


Рисунок 4.17 – Обертова піч для знешкодження насичених вологою відходів:

1 – барабан; 2 – камера термічного оброблення; 3 – камера допалювання; 4, 5 – пристрої для завантаження відходів

Проведені дослідження фазового складу і властивостей шламів нафтопереробних заводів показали, що вони характеризуються достатньо високим вмістом нафтопродуктів і стійкістю водної емульсії, а спалювання їх відбувається з поглинанням великої кількості тепла. На підставі цього був зроблений висновок про недоцільність прямого спалювання нафтошламів.

Такі нафтошлами доцільно не просто виділяти з сумарного відходу підприємства, а перетворювати їх у ході виділення в низькомолекулярні сполуки, які становлять основу легких фракцій нафти – бензинової, гасової і дизельної [31].

Ще одним технологічним прийомом термічного перероблення нафтошламів є процес піролізу, який здійснюється за температури 500–550 °С, а внаслідок одержують такі продукти: горючі гази і твердий залишок. Цей процес рекомендують для перероблення твердих нафтошламів, які мають невисоку вологість (не більше ніж 1–3%). Унаслідок піролізу утворюється масляна фракція, близька за складом до дизельного палива. Процес екологічно безпечний і рентабельний. Гази, що відходять із установок, мають у сотні разів менше оксидів азоту та сірки, аерозолі й легких вуглеводнів порівняно з газами печей спалювання. Проте цей спосіб потребує високих матеріальних й енергетичних витрат.

Один із різновидів термічного методу – сушка в сушарках різних конструкцій. Позитивними аспектами цього способу є збереження цінних компонентів; зменшення об'єму в 2–3 рази; можливість комбінування з іншими природоохоронними процесами. До негативних моментів можна віднести великі витрати палива. Вологість осадів після оброблення в барабанних сушарках становить 30–40 % [31].

Фірмою «Industrial supply company» (США) запропонована технологія термічної сепарації нафтошламів (рис. 4.18).

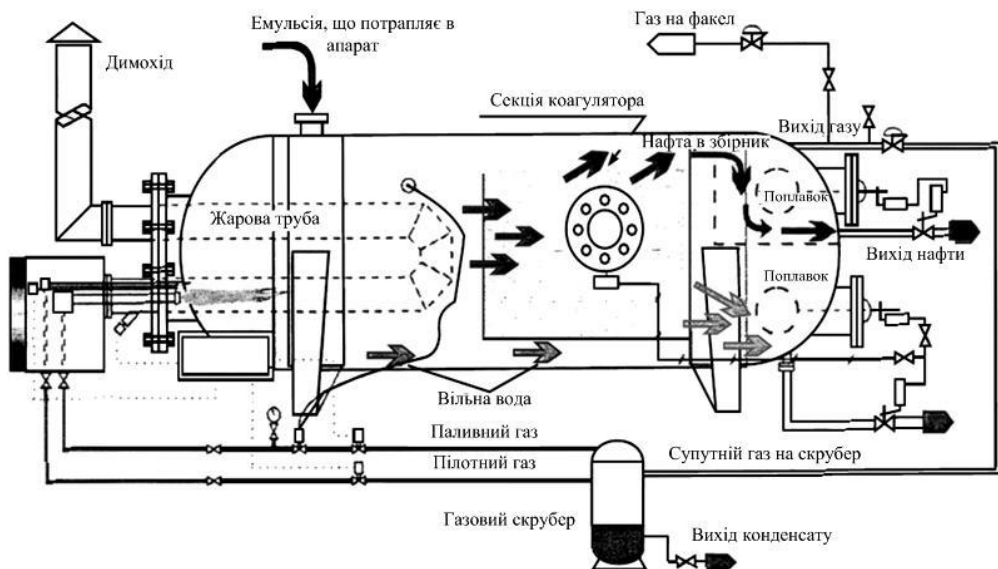


Рисунок 4.18 – Принципова схема трифазового сепаратора фірми «Industrial supply company»

Технологія полягає в коалесценції частинок емульгованої нафти і води під час контакту з жаровими трубами. Термічне оброблення шламів за температури 900–1 000 °С приводить до розкладання токсичних органічних речовин до простих газів і перетворенню мінеральних складових шламів у суміш оксидів і зневоднених солей лужноземельних металів. Водночас утворюється вторинний шлам, що містить найменшу кількість токсичних речовин.

Недолік способу – вуглеводні, що входять до складу нафтового шламу, внаслідок спалювання виділяють велику кількість продуктів згоряння, більшість з яких токсичні. Крім того, спалювання є дорогим процесом, призводить до втрат нафти, забруднення атмосфери та витрачається велика кількість тепла.

4.3.2 Установки утилізації відходів хімічним методом

Одним із перспективних методів утилізації нафтовмісних відходів є хімічний метод, що припускає капсулювання і нейтралізацію реагентом на основі оксидів лужно-земельних металів. Суть методу хімічного капсулювання полягає в хіміко-механічному перетворенні нафтовмісних відходів у порошкоподібний нейтральний для зовнішнього середовища матеріал, кожна частинка якого покрита гідрофобною водонепроникною оболонкою.

Спосіб заснований на властивостях оксиду мінеральних сорбентів (CaO, MgO тощо) під час гасіння збільшувати питому поверхню в 15–30 разів і перетворюватися на об'ємну речовину з високою здатністю адсорбувати вуглеводні нафти. Реакція гасіння супроводжується виділенням великої кількості тепла. Існують такі способи застосування цієї технології:

- у спеціалізованій установці, доцільній для утилізації великих об'ємів нафтовмісних відходів на об'єктах здобичі нафти з системами електропостачання;
- використання перемішувальних пристроїв, актуальний для невеликих об'ємів нафтовмісних відходів, утилізація яких економічно доцільна на місці утворення;
- у земляних коморах, найбільш зручний для утилізації пастоподібних закоксованих нафтопродуктів на місці «старих» проривів промислових нафтопроводів [32].

Перевагою такого методу є висока ефективність процесу перероблення нафтовмісних відходів у порошкоподібний гідрофобний матеріал, який може бути використаний у дорожньому будівництві. Проте цей метод потребує застосування спеціального устаткування, значної кількості негашеного вапна високої якості, проведення додаткових досліджень дії на довкілля гідрофобних продуктів, що утворюються.

Існує спосіб перероблення нафтошламу або забрудненого нафтопродуктами ґрунту шляхом оброблення його розчинником. Розчинник використовують як побічні продукти

хлорорганічних виробництв, наприклад, 1, 2-дихлорпропан або 1, 2, 3-трихлорпропан, або хлорорганічні речовини, одержані з цих виробництв, наприклад, із відходів виробництва вінілхлориду [33].

Процес оброблення проводять так:

- нафтошлам обробляють розчинником;
- розчинник випаровують із нафтопродукту, виділеного з нафтошламу або ґрунту, конденсують і повертають у процес перероблення нафтошламу або забрудненого нафтопродукту ґрунту або на очищення резервуару;
- розчинник випаровують з очищеного шламу або ґрунту гострою водяною парою або димовим газом, потім пари розчинника конденсують спільно з водяною парою [34];
- димовий газ, що містить пари розчинника, пропускають через забруднений нафтопродуктами ґрунт.

На основі хімічного методу розроблена установка для перероблення нафтошламових, пасткових і дренажних емульсій [35]. Установка містить лінію змішування дренажних, пасткових і нафтових емульсій, вузли оброблення емульсії легковуглеводневою фракцією, реагентами, промивальною водою, трифазового сепаратора-концентратор, сполученого за лінією виведення нафтової фази з електрокоалесціувальною установкою і відстійником і далі за лінією нафти з установкою підготовки нафти, а за лінією виведення концентрату емульсії проміжних шарів – із лінією виведення газу та дренажної води і далі з трифазовим роздільником емульсії, сполученим за лінією виведення проміжного шару з вузлом змішення і промивання нафтошламових емульсій, під'єднаних через сепаратор, що розділяє емульсію на «легку» і «важку» складові, до центрифуг, на які надходить «важка» складова, оснащеної збірками нафтової фази, води і твердої фази. Водночас збірка нафтової фази сполучена з входом електрокоалесціувальної установки, а сепаратор по виходу «легкої» складової шламової емульсії під'єднаний до виходу установки.

Загальний недолік реагентних технологій – залежність ступеня знешкодження від ефективності перемішування і

чистоти реагенту. Утворений порошок не володіє абсолютними гідрофобними властивостями, і під час попадання в поровий простір води мікрофлора поступово розкладає органічні речовини, що входять до складу порошку, що призводить до вторинного забруднення навколишнього природного середовища.

Розроблений технологічний процес утилізації бурового шламу з одержанням екологічно безпечних гіпсобетонних продуктів реалізується у такі стадії [36]:

- 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.

Принципова технологічна схема процесу наведена на рисунку 4.19.

Спосіб реалізують так [38]. Фосфогіпс відвальний подрібнюють у молотковій дробарці до розмірів менше ніж 50 мм і направляють у сушильний барабан на стадію термооброблення, яка проходить за температури $(170 \pm 5) ^\circ\text{C}$ і нормального атмосферного тиску, що забезпечує видалення гігроскопічної кристалогідратної вологи та сушіння фосфогіпсу 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 напівгідрат сульфату кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, що володіє в'язучими властивостями. Після закінчення термооброблення фосфогіпс подають у кульовий млин на стадію розмелювання. Індекс тонини помелу при цьому повинен забезпечувати клас в'язучого середньо-тонкого помелу. Отримане в'язуче з розміром частинок менше ніж 0,2 мм збирають у бункері.

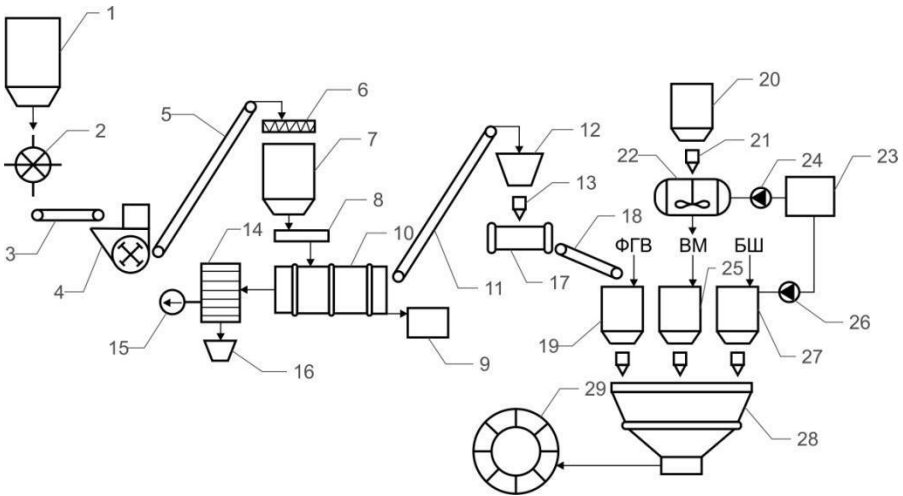


Рисунок 4.19 – Принципова технологічна схема процесу утилізації відходів (Аблєєва, 2016) [37]:

- 1, 7, 12, 16, 19, 20, 25, 27 – витратні бункери; 2 – барабанний 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 – насоси; 28 – бетонозмішувач; 29 – карусельна машина

У реактор-змішувач подають негашене вапно (оксид кальцію) CaO дозатором та закачують воду насосом для забезпечення проходження реакції гасіння вапна та утворення вапняного молока (гідроксиду кальцію) $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Масу оксиду кальцію визначають з розрахунку 10 мас. % від маси гіпсового в'язучого. Отримане вапняне молоко направляють у витратний бункер. У бетонозмішувач примусової дії подають сировинні компоненти в чітко визначеній послідовності. Спочатку надходить буровий шлам та вапняне молоко з витратних бункерів, а також вода з накопичувального резервуару (ємності). Цю суміш (буровий шлам, вапняне молоко та воду) перемішують мішалкою впродовж 1 хвилини до утворення

однорідної маси. В останню чергу в реактор-змішувач до суміші подають гіпсове в'язуче з бункеру, і впродовж 30–60 секунд замішують гіпсобетонне тісто, що розливають у відповідні форми. Під час змішування компонентів дотримуються їх масового співвідношення, а саме, мас.‰: буровий шлам – 32–48; гіпсове в'язуче – 47–62; негашене вапно – 4–6; технологічна вода – інше.

Терміни тужавлення матеріалу становлять 5–15 хвилин. Процес літифікації має більш інтенсивний характер упродовж першої доби. Отриманий гіпсобетон – це екологічно безпечний будівельний матеріал завдяки хімічній іммобілізації важких металів бурового шламу, чому сприяє проходження фізико-хімічних процесів та утворення кристалічної структури гіпсобетону. За отриманими значеннями міцності під час стиснення 45–65 кгс/см² та середньої густини гіпсобетону 1 165–1 210 кг/м³ установлюють такі показники якості бетону: клас бетону за міцністю під час стиснення В3,5–В5, марка бетону за міцністю М50–М75, марка бетону за середньою густиною D1200, що відповідають технічним вимогам, які висувають до конструкційно-теплоізоляційних бетонів.

4.3.3 Технології дезактивації радіоактивних відходів

На сьогодні у світовій практиці поводження з матеріалом, забрудненим природними радіонуклідами «Naturally-Occurring Radioactive Materials» (NORM), розроблені та впроваджені різноманітні технологічні рішення дезактивації НКТ, що ґрунтуються на таких основних методах: пневмовіброочищення, індукційне нагрівання, гідрокавітація, переплавлення на металургійних комбінатах, захоронення тощо [39].

Реалізацію будь-якого способу дезактивації здійснюють у дві стадії. Перша стадія процесу дезактивації полягає в подоланні зв'язку між радіоактивною речовиною і поверхнею оброблюваного об'єкта. Друга стадія полягає в транспортуванні радіоактивної речовини з оброблювальної поверхні забрудненого об'єкта [40]. Серед фізико-механічних способів

найбільш широко поширений спосіб дезактивації струменем води. Для збільшення ефективності дезактивації застосовують суміш води з водяною парою або чисту водяну пару. Струмінь пари діє на радіоактивне забруднення подібно до повітряного струменя, створюючи аеродинамічну силу відриву радіоактивних частинок від поверхні [41].

Згідно з даними, одержаними авторами статті [42], одним із найбільш перспективних методів очищення НКТ від відкладень солей можна вважати гідродинамічну кавітацію (у затоплених умовах). Її ефективність підтверджують можливістю дезактивації будь-яких поверхонь: робочі колеса, направляючі апарати та інші елементи заглибних відцентрових електронасосів. Середній час очищення труби становить 22 хвилини, потужність дози гамма-випромінювання не перевищує фоновий рівень [43].

Очищенню від сольових осадів кавітаційним способом підлягали робочі колеса, результативність процесу підтверджується зовнішнім виглядом (рис. 4.20) і проведеними радіологічними дослідженнями, спрямованими на визначення потужності еквівалентної дози γ -випромінювання [44].



Рисунок 4.20 – Зовнішній вигляд робочих колес до (а) та після (б) гідродинамічного кавітаційного очищення (Омельянюк, 2013) [44]

Незважаючи на низку переваг кавітаційного способу, висвітлених у роботах інших авторів [45, 46], істотним недоліком цієї технології є високі енергозатрати та проблема подальшого поводження з радіоактивними осадами.

У роботі [47] розглядають можливість дезактивації устаткування методом механічного видалення із внутрішніх і зовнішніх поверхонь НКТ відкладень із NORM. На підставі проведених експериментальних досліджень встановлено, що утворення рідких РАВ унеможлиблюється, але виникають пил та аерозолі, водночас піддаються очищенню лише фрагменти труб завдовжки до 2,0 м, що ускладнює їх ремонт і подальше використання в технологічних процесах за призначенням.

Відомий спосіб [48] дезактивації поверхні та видалення осаду, переважно з нафтових труб, що має струминне оброблення поверхні рідиною з подальшим відділенням твердої фази від рідкої. Оброблення проводять у три стадії: на першій стадії використовують розчин СНК з рН 9,5–10,5 і оброблення проводять за температури 20–220 °С, на другій стадії використовують розчин NOX із рН 1,5–2,0 і оброблення проводять за температури 5–30 °С, а на третій стадії використовують розчин СBL із рН 11–12,5 і оброблення проводять за температури не більше ніж 60 °С.

Найбільш ефективним і доцільним є комплексний підхід до вирішення поставленого завдання, що ґрунтується на використанні таких методів та технологій дезактивації шламів: теплове оброблення, кислотне вилуговування, високотемпературне оброблення, сорбція, гравітаційне розділення, флотація, оброблення поверхнево-активними речовинами (ПАР), розбавлення, закачування в свердловини, захоронення [48]. Проте не всі ці способи є ефективними та можливими з точки зору технологічної реалізації для очищення нафтопромислового устаткування від сольових відкладень.

Способи дезактивації устаткування та споруд класифікують, виходячи з фізико-хімічних процесів радіоактивного забруднення. У разі адгезійного забруднення прилиплі частки віддаляються у тому разі, якщо сила відриву більша, ніж сила адгезії. Адгезійна взаємодія залежить від властивостей середовища, що оточує забруднену поверхню.

Адгезія в рідкому середовищі значно менша, ніж у повітрі, тому що сила адгезії в рідині на більше ніж 1–3 порядків менша

порівняно з адгезійною взаємодією на повітрі. Тому у разі адгезійного забруднення доцільно розмежовувати рідинні й безрідинні способи дезактивації.

Дезактивація в умовах поверхневого забруднення здійснюється у водному середовищі та внаслідок механічного впливу. Дезактивацію забруднень, що перебуває в глибині поверхні, досягають видаленням верхнього забрудненого шару разом із радіоактивними речовинами, що є в ньому. Це може бути досягнуто використанням дезактивувальних розчинів, а також механічним зняттям забрудненого шару. Отже, поза залежністю від природи забруднення (адгезійного, поверхневого або глибинного) усі засоби дезактивації можна розділити на рідинні й безрідинні (табл. 4.3).

Питання очищення поверхонь нафтопромислового обладнання, зокрема внутрішніх стінок насосно-компресорних труб та інших матеріалів, що мали контакт з пластовими водами, від мінеральних радіоактивних відкладень становить актуальну науково-прикладну проблему екологічної безпеки.

Таблиця 4.3 – Класифікація засобів дезактивації

Забруднення	Фізико-хімічні процеси	Процеси, що відбуваються під час дезактивації		
		Безрідинні механічні способи	Рідинні способи	
			Механічні	Фізико-хімічні
Адгезійне	Адгезія радіоактивних часток і крапель	Змітання, здування, видалення забрудненого шару	Змивання водою або паром	Зниження сил адгезії
Поверхнєве	Адсорбція й іонний обмін	Видалення забрудненого шару	Змивання паром	Розчинення радіоактивних речовин. Змочування, іонний обмін, колоїдно-і комплексоутворення
Глибинне	Дифузія, утворення окисної плівки, корозія	Видалення забрудненого шару		Те саме і киснево-відновні процеси, видалення окисної плівки під дією різних реагентів

Розв'язання поставленої задачі досягають за допомогою розробленого та запатентованого способу очищення нафтопромислового обладнання від радіоактивних відкладень (Пат. 133208), реалізація якого задовольняє екологічні, технічні й економічні вимоги, та полягає в обробленні поверхні з відкладеннями дезактивувальним розчином, що складається з розчину хлоридної кислоти та розчину кремнійфтористоводневої кислоти. Відкладення у вигляді кірок товщиною від 1 мм до 2 мм, що містять зокрема радій, барій і торій від 2 % до 10 %, спочатку обробляють розчином хлоридної кислоти з концентрацією 7,29 % (1 М), а потім розчином кремнійфтористоводневої кислоти з максимальною концентрацією 20,5 %, причому очищення проводять за температури дезактивувального розчину 25–60 °С. Крім того, розчин кремнійфтористоводневої кислоти використовують як побічний продукт перероблення фторфосфатної сировини на стадії отримання екстракційної фосфорної кислоти на підприємствах із випуску мінеральних добрив [49].

Вилуговування радію й торію за допомогою розчину хлоридної кислоти. За температури 25 °С та дуже низьких концентрацій HCl (до 0,3–0,5 %) вилуговування торію практично не відбувається. У разі подальшого збільшення концентрації кислоти торій інтенсивно переходить у розчин. За концентрації кислоти 7,29 % (1 моль) ступінь вилуговування торію становить 93–95 %.

Ступінь вилуговування радію зі збільшенням концентрації HCl приблизно до 3 % збільшується, і залежно від товщини кірки гідроксидів заліза становить від 1 % до 5 % від початкової концентрації. Але у разі збільшення концентрації HCl більше ніж 4 %, спостерігається зменшення ступеня вилуговування радію.

Під час нагрівання розчину HCl до 60 °С торій інтенсивно переходить у розчин. За концентрації кислоти 0,5–1 % спостерігається практично повний перехід торію до розчину. Збільшення концентрації кислоти вище ніж 1 % приводить до незначного зменшення концентрації торію в розчині. Як і за

температури 25 °С ступінь вилуговування торію зменшується під час збільшення товщини залізогідроксидної кірки та збільшення вмісту торію в радіоактивних новоутвореннях [50].

Пропускання за температури 25–60 °С розчину HCl із концентрацією 7,29 % (1 М) зокрема через трубу насосно-компресорного обладнання проводять для виключення взаємодії кислоти із залізом зовнішньої поверхні труби, що забезпечує кислотне вилуговування радіоактивних елементів на такому рівні: барію – 91 %, радію – 11 %, заліза – 60 %, а торію – 95–97 %. Наслідком взаємодії кислоти з новоутвореннями на стінках труб буде майже повне вилучення торію в розчин, значне розчинення гетиту та часткове (близько 10 %) вилучення радію [49].

Вилуговування радію й торію за допомогою H_2SiF_6 . Більша частина радіоактивності обумовлена радієм, а не торієм, а крім того труби «сильної» групи та радіоактивний шлам містять лише радій (у радіобариті), тому для вилучення радіонуклідів із новоутворень із метою очищення обсадних труб використовували додатково кремнійфтористоводневу кислоту (H_2SiF_6), яка утворює водорозчинні сполуки з барієм. У разі товщини кірки радіоактивних новоутворень, зокрема на стінках насосно-компресорних труб (НКТ), 1 мм вже за низьких концентрацій H_2SiF_6 (0,1–2 %) практично весь радій і барій переходять до водного розчину. Максимальна розчинність радію та барію при вмісті в новоутвореннях Th 2 % (відповідно 8,03 % і 76,14 %) та 10 % (радію в розчині 7,66 % і барію 73,59 %) відбувається за концентрації H_2SiF_6 0,6 %.

За умови товщини кірки 2 мм в усьому інтервалі концентрацій H_2SiF_6 радій вилуговується погано (< 8 %) Барій вилуговується краще (до 76 %). Гідроксидні та сульфатні комплекси барію відсутні. Максимальна розчинність радію і барію в разі вмісту в новоутвореннях Th 2 % (відповідно 8,03 % і 76,14 %) та 10 % (радію в розчині 7,66 % і барію 73,59 %) відбувається за концентрації H_2SiF_6 0,6 % (рис. 4.21 та 4.22) [51].

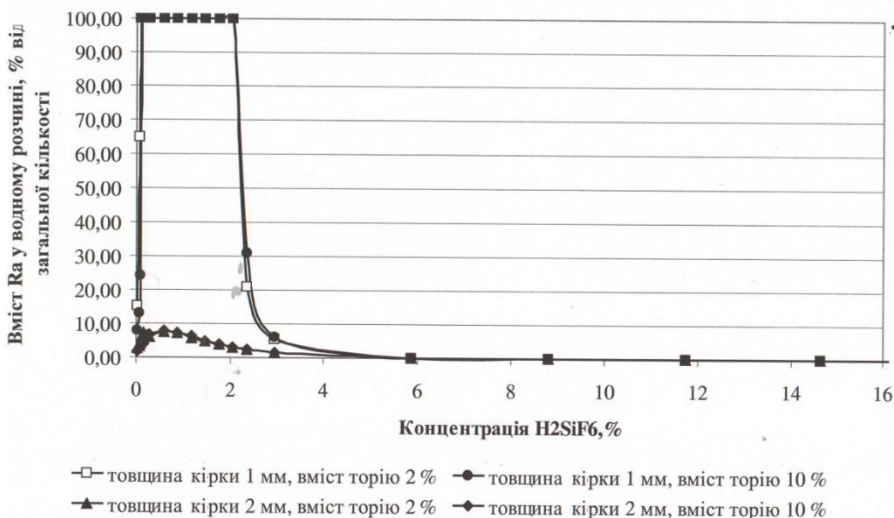


Рисунок 4.21 – Залежність вмісту Ra в розчині від кількості H_2SiF_6 за різної товщини кірок і різного вмісту торію (Пляцук, Бурла, Аблеєва, Васькін, 2018) [51]

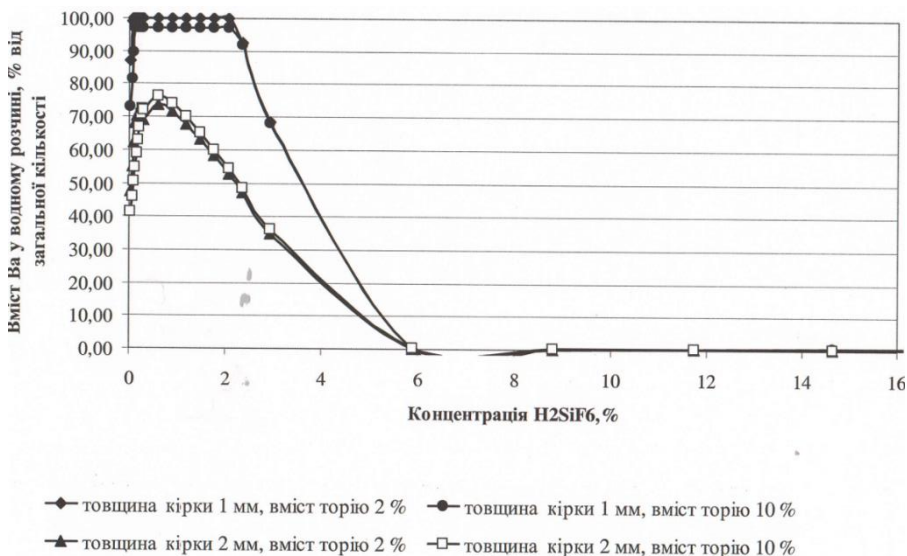


Рисунок 4.22 – Залежність вмісту Va в розчині від кількості H_2SiF_6 за різної товщини кірок і різного вмісту торію (Пляцук, Бурла, Аблеєва, Васькін, 2018) [51]

За умови вмісту торію 10 % незалежно від товщини кірки за концентрацій $\text{H}_2\text{SiF}_6 > 20,5$ % практично весь торій переходить до водного розчину. При вмісті 2 % торію у кірках весь торій переходить у водний розчин за концентрації $\text{H}_2\text{SiF}_6 > 17,57$ %. У цілому ступінь вилугування торію зменшується в ряду: товщина кірки 1 мм, Th 2 % > товщина кірки 2 мм, Th 2 % > товщина кірки 1 мм, Th 10 % > товщина кірки 2 мм, Th 10 %. У разі збільшення товщини кірки вміст торію більше впливає на ступінь його вилугування.

Такі рівні концентрацій встановлені експериментальним шляхом, що підтверджено відповідними залежностями (рис. 4.23, 4.24), та прямо пропорційно вмісту торію у кірках і товщині кірки [49].

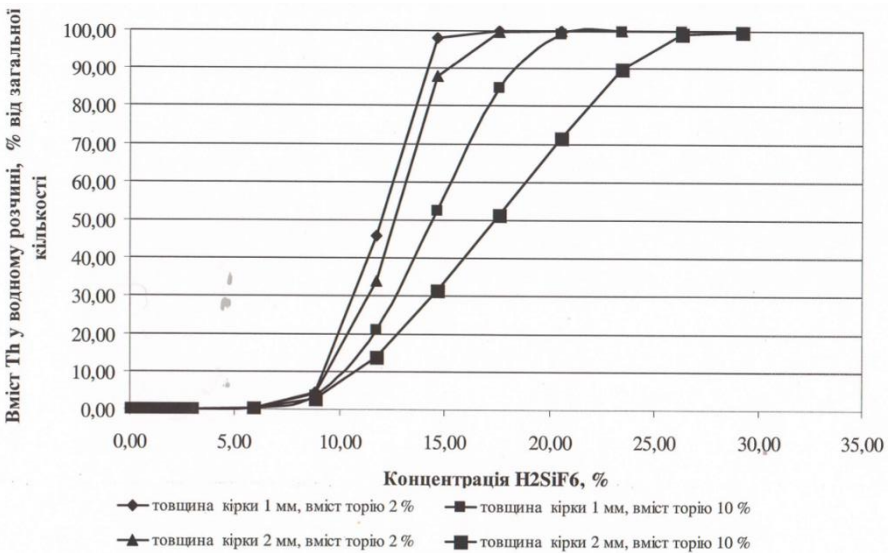


Рисунок 4.23 – Залежність вмісту Th у розчині від кількості H_2SiF_6 за різної товщини кірок і різного вмісту торію (Пляцук, Бурла, Аблеєва, 2018) [49]

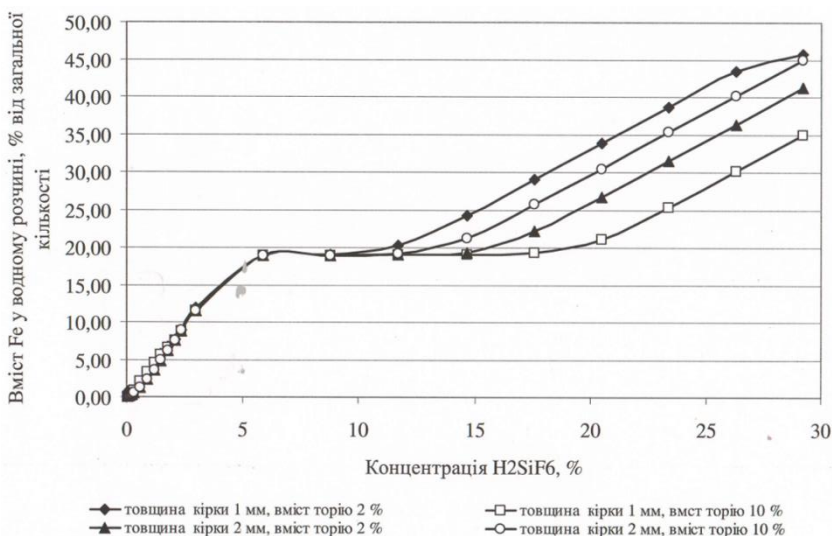


Рисунок 4.24 – Залежність вмісту Fe у розчині від кількості H₂SiF₆ за різної товщини кірок і різного вмісту торію (Пляцук, Бурла, Аблєєва, 2018) [49]

Паралельно з торієм до розчину переходить і залізо, але його концентрація у розчині не перевищує 85 % від загальної кількості в системі. Ступінь вилугування заліза зменшується в тій самій послідовності, що і для торію. За температури нижче ніж 25 °C процес вилугування практично не відбувається, оскільки для хімічної активізації кислот і проходження реакції взаємодії їх з мінеральними відкладеннями необхідна вища температура. На підставі теоретичних термодімічних розрахунків експериментально підтверджено, що за температури вище ніж 60 °C швидкість проходження реакції не змінюється, а отже, й ефективність виходу продукту реакції, тому недоцільно проводити процес за температур нижче ніж 25 °C та вище ніж 60 °C [50].

Запропонований спосіб дозволяє вже за низьких концентрацій H₂SiF₆ (0,1–2 %) практично весь радій перевести у водний розчин за товщини кірки новоутворень на стінках НКТ 1 мм. Проведені дослідження засвідчують, що внаслідок збільшення концентрації кислоти спостерігається вторинне

осадження радіобариту. Вторинне осадження радіобариту не відбувається у разі, коли час контакту незначний (тобто радіобарит не буде рівноважною фазою) [49].

За умови товщини кірки 2 мм радій погано вилугується з новоутворень. Поле розчинності барію майже збігається з полем розчинності радію. Основними чинниками, які визначають ступінь вилугування радію з мінеральних відкладень, є товщина кірки та Eh, а торію – утворення його фторидних комплексів у розчині. На вилугування торію впливає товщина кірки новоутворень на стінках труб – у разі її збільшення ступінь вилугування зменшується [50].

Отже, реалізація розробленого авторами способу очищення нафтопромислового обладнання від радіоактивних відкладень дозволяє знизити техногенне навантаження на довкілля під час буріння нафтових свердловин і забезпечує повторне використання насосно-компресорних труб у технологічному процесі після проведення їх дезактивації.

Висновки до розділу 4

У розділі проаналізовані основні технології захисту довкілля в нафтовидобувній галузі та запропоновані власні розроблення автора. Вибір технології та її застосування ґрунтується на ефективності зниження техногенного навантаження на довкілля за допомогою досліджених способів і підходів.

Технології захисту атмосферного повітря систематизовано з огляду процесів очищення викидів в атмосферне повітря неорганічних й органічних сполук сірки та рекуперації нафтових вуглеводнів. Встановлено, що сірковмісні сполуки видаляють із попутного нафтового газу методами каталітичного окиснення, за допомогою хемосорбційних та абсорбційних технологій. Водночас для вуглеводнів досить ефективною та екологічно безпечною є ежекторно-вихрова технологія вловлювання.

Технології захисту гідросфери класифіковано залежно від сполук, що видаляються із рідких бурових відходів: тверді

частки, органічні забруднювачі та розчинені домішки. Запропоновано застосовувати комплексні технологічні рішення, які дозволяють комплексно очищати забруднену воду від вибуреної породи та нафти у полі дії відцентрових сил, що реалізується в установках типу центрифуги, декантери чи трикантери.

Захист геосфери на нафтовидобувних об'єктах полягає в застосуванні екологічно безпечних та економічно доцільних технологій поводження з відходами, які забезпечують їх утилізацію. Серед таких виділено термічну утилізацію відходів, зокрема піроліз і спалювання в псевдозрідженому шарі, що дозволяє одержати піролізне паливо та піролізний газ. Застосування установок утилізації відходів хімічним методом має очевидні переваги, які полягають в іммобілізації забруднювальних речовин та одержанні будівельних матеріалів як товарних продуктів. Хімічний спосіб також заснований на розробленні технології дезактивації радіоактивних відходів, що дозволяє очистити відкладення від сполук радію та торію.

Список використаної літератури до розділу 4

1. Колесников А. Г. Интенсификация процессов очистки продукции скважин от сероводорода и меркаптанов : автореф. дисс. ... на соискание ученой степени кандидата технических наук : спец. 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» Уфа : ГУП «Институт проблем транспорта энергоресурсов», 2009. 25 с.

2. Ахсанов Р. Р., Данилов В. И., Нурмухаметов Н. Х. Стабилизация нефти с помощью гидроциклона. Уфа : Изд-во Фонда содействия развитию науч. исслед., 1996. 118 с.

3. Схема стабилизации нефти с блоком очистки газа от сероводорода / Ф. Р. Исмагилов, Р. Р. Сафин, В. В. Гайдукевич, З. Исмагилова. *ВЕСТНИК АГТУ*. 2004. № 4 (23). С. 55–63.

4. Sohbi B., Meakaff M., Emtir M., Elgarni M. The Using of Mixing Amines in an Industrial Gas Sweetening Plant. World Academy of Science, Engineering and Technology. 2007.

5. Пути повышения энергоэффективности процесса очистки газа от кислых примесей / Н. А. Пангаева, А. К. Ильчибаева, Н. А. Руднев, А. Ю. Абызгильдин. *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*. 2016. № 3. С. 157–170.

6. Драчевский С. В., Каратун О. Н. Особенности осушки углеводородного газа, содержащего сернистые соединения. *Вестник АГТУ*. 2008. № 6 (47). С. 158–160.

7. Сафин Рашит Рафаилович. Разработка научных основ повышения эффективности технологий и способов защиты окружающей среды при переработке сероводородсодержащих газов и сернистых нефтей : автореф. дисс. ... на соискание ученой степени доктора технических наук : 05.17.07 «Химия и технология топлив и специальных продуктов». Астрахань, 2010. 47 с.

8. Способ очистки нефти, газоконденсата и их фракций от меркаптанов и сероводорода : пат. РФ 2242499, С10G29/20 / Ф. Р. Исмагилов, В. М. Андрианов, Р. Р. Сафин и др. ; заявитель и патентовладелец Ф. Р. Исмагилов, В. М. Андрианов ; заявл. 12.03.2003 ; опубл. 20.12.2004.

9. Насретдинов Рифкат Габдуллович. Особенности хемосорбционной очистки попутного нефтяного газа от сероводорода в промышленных условиях : автореф. дисс. ... на соискание учёной степени кандидата технических наук : 02.00.13 «Нефтехимия». Казань : ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет», 2010. 16 с.

10. Способ очистки попутного нефтяного газа от сероводорода и установка для его осуществления : пат. 2385759 РФ / А. Ю. Копылов, А. М. Мазгаров и др. ; заявитель и патентовладелец А. Ю. Копылов, А. М. Мазгаров и др. ; опубл. 10. 04.2010.

11. Абсорбент для очистки газа от сероводорода : пат. 2050314С1 РФ, С01В17/04, В01D53/34 / С. В. Набоков, Т. Б. Орлова, Н. В. Петличенко ; заявитель и патентовладелец Всероссийский научно-исследовательский институт природных газов ; заявл. 29.12.1991 ; опубл. 20.10.1995.

12. Манидина Евгения Анатольевна. Обезвреживание оксида серы (IV) промышленных газовых выбросов с помощью растворов соединений железа (II, III): дисс. ... на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.01 «Технология неорганических веществ». Днепропетровск : Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», 2016. 153 с.

13. Plyatsuk L.D., Ablieieva I.Yu., Vaskin R.A., Yeskendirov M.Z., Hurets L.L. Mathematical modeling of gas-cleaning equipment with a highly developed phase contact surface. *Journal of Engineering Sciences*. 2018. Volume 5. Issue 2. P. F19–F24.

14. Plyatsuk L., Chernysh Y., Ablieieva I., Burla O., Hurets L. Research into biotechnological processes of plant S-nutrition stimulation by the products of phosphogypsum disposal in gas cleaning systems. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 3, no. 10 (93). P. 6–14. doi:<http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2018.132240>.

15. Спосіб дегазації наземних резервуарів для зберігання світлих нафтопродуктів : пат. 111870 Україна, МПК (2006.01) B08B 9/08, B08B 9/34/ О. М. Ларін та ін. ; заявник та патентовласник Національний університет цивільного захисту України. № u2016 04943 ; заявл. 04.05.2016 ; опубл. 25.11.2016, Бюл. № 22. 4 с.

16. Гарбуз С. В. Повышение экологической безопасности принудительной вентиляции резервуаров хранения светлых нефтепродуктов. *Технологический аудит и резервы производства*. 2015. № 6 (4). С. 67–72.

17. Khalmuradov B. D., Harbuz S. V., Ablieieva I. Y. Analysis of the technogenic load on the environment during forced ventilation of tanks. *Technology audit and production reserves*. 2018. № 1/3(39). P. 45–52.

18. Рябых В. В., Солопова В. А. Повышение эффективности методов и способов механической очистки воды от органических загрязнений. *Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире*. 2014. № 8. Т. 1. С. 91–92.

19. Pliatsuk L. D., Ablieieva I. Yu. System approach to oil production wastewater treatment. *Water supply and wastewater disposal* : Collective monograph. Lublin: Lublin University of Technology. 2018, P. 242–250.

20. Спосіб біоремедіації нафтозабруднених об'єктів : патент 146472 Україна, МПК (2006.01) B09C 1/10 / І. Ю. Аблеєва, Л. Д. Пляцук, І. О. Бережна, С. М. Габбасова ; заявник та патентовласник Сумський державний університет. № u202005565 ; заявл. 27.08.2020 ; опубл. 24.02.2021, Бюл. № 8. 4 с.

21. ЗВІТ з оцінки впливу на довкілля планової діяльності по об'єкту: Нове будівництво АЗС з пунктом сервісного обслуговування водіїв та пасажирів і АГЗП зі знесенням існуючих будівель і споруд по вул. Космічній, 32 А в м. Дніпро. Тернопіль : ПП «Моноліт-ПРОЄКТ», 2019. 202 с. URL: <https://adm.dp.gov.ua/storage/app/media/EKOLOGIA/zviti/ust-kos-zvit-ovd-3092019.pdf>.

22. Павлюх Л. І. Удосконалення технології сорбційного очищення нафтовмісних стоків. *Нафтогазова галузь України*. 2013. № 1. С. 46–48.

23. Мальований М. С., Петрушка І. М. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами : монографія. Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2012. 180 с.

24. Тердовидов А. С., Малыхин М. Я., Баришполец В. Т. Состояние обезвреживания и утилизации попутных промышленных вод газовых и газоконденсатных месторождений УСС. Охрана природы и рациональное использование природных ресурсов : информ. для руководителя. Киев : УкрНИИНТИ, 1986. 47 с.

25. Німець Н. М. Підвищення екологічної безпеки повернення супутньопластових вод в надра нафтогазоконденсатних родовищ з вилученням йоду : дис. ... на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю : 21.06.01 «Екологічна безпека». Харків : Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», 2019. 199 с.

26. Сучасні процеси водопідготовки та водоочищення / Г. В. Дейниченко та ін. *Обладнання та технології харчових виробництв*. 2016. Вип. 34. С. 55–63.

27. Нестер А. А., Корчик Н. М., Баран Б. А. Стічні води підприємств та їх очищення : монографія. Хмельницький : ХНУ, 2008. 171 с.

28. Ногих В. Р., Бессонов Ю. В. Мембранный биореактор в очистке сточных вод. *Экология производства*. 2012. № 10. С. 52–55.

29. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y., Ablieieva I. Y., Kozii I. S., Balintova M., Matiash Y. O. Sulfur utilization in the systems of biological wastewater denitrification. *Journal of Engineering Sciences*. Sumy : Sumy State University, 2018. Volume 5, Issue 1. P. H7-H15.

30. Bataltsev Y., Plyatsuk L., Ablieieva I., Hurets L., Miakaiev O. Environmental efficiency of managing the combustion process in boilers with circulating fluidized bed. *Technogenic and ecological safety*. 2019. Volume 5. Issue 1. P. 55–61. doi: 10.5281/zenodo.2602559.

31. Жаров О. А., Лавров В. Л. Сучасні методи переробки нафтошламів. *Екологія виробництва*. 2004. № 5. С. 43–51.

32. Мазлова Е. А., Мещеряков С. В. Проблемы утилизации нафтошламів і способи їх переробки. Москва : Ноосфера, 2001. 56 с.

33. Способ переработки нефтешлама или загрязненного нефтепродуктами грунта и очистки резервуаров : пат. 2100405 РФ, С10G29/26, С10L1/00 / В. И. Нижегородцев, С. В. Нижегородцева, Т. В. Нижегородцева ; заявитель и патентовладелец Кооператив «Техпрогресс» ; заявл. 22.12.1995 ; опубл. 27.12.1997, Бюл. № 6. 6 с.

34. Сучасний стан очищення стічних вод НПЗ з обробкою нафтошламів / Р. Г. Галеев, А. В. Купцов, А. А. Локшин, В. А. Байков. *Нафтопереробка і нафтохімія*. 2008. № 9. С. 61–62.

35. Установка по герметизированной переработке нефтешламовых, ловушечных и дренажных эмульсий : пат.

2116106 РФ, В01D17/04, С02F1/40 / В. И. Кузаев, Г. Н. Позднышев, А. М. Черек; заявитель и патентовладелец В. И. Кузаев, Г. Н. Позднышев, А. М. Черек ; заявл. 13.09.1996 ; опубл. 27.07.1998, Бюл. № 6. 6 с.

36. Аблеева И. Ю., Пляцук Л. Д. Зниження техногенного навантаження на довкілля при впровадженні технології утилізації бурового шламу. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування* : збірник матеріалів 3-го Міжнародного конгресу, Львів, 17–19 вересня 2014 р. Львів : Національний університет «Львівська політехніка», 2014. С. 97.

37. Аблеева И. Ю. Проектирование технологической схемы переработки бурового шлама в гипсобетон. *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.

38. Спосіб утилізації бурового шламу з отриманням : пат. 97529 Україна, МПК (2015.01) С02F 11/00 / І. Ю. Аблеева, Л. Д. Пляцук, С. Б. Большанина, О. Г. Аблеев ; заявник та патентовласник Сумський державний університет. № u 2014 08486 ; заявл. 25.07.2014 ; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6. 4 с.

39. Дригулич П. Г. Проблемные аспекты обращения с оборудованием и материалами, загрязненными техногенно усиленными источниками ионизирующего излучения естественного происхождения в ПАО «Укрнефть». Мат. междунар. раб. встречи А 14. GRS : слайдовый стендовый доклад 1–17, (Германия, 14–18 ноября 2011 года). Берлин GRS, 2011.

40. Kulagina T. A., Shelenkova V. V. Methods of decontamination of surfaces contaminations. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.* 2017. № 10 (3). P. 352–363. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-3-352-363.

41. Коряковский Ю. С., Акатов А. А., Доильницын В. А. Дезактивация: обеспечение радиационной безопасности на

предприятиях ядерной отрасли. Санкт-Петербург : СПбГТИ (ТУ), 2010. 150 с.

42. Аладьев А. П., Омелянюк М. В. Удаление отложений солей и радионуклидов на нефтяных и газовых месторождениях. *Научный потенциал вуза – производству и образованию*. 2017. № 1(2). 5 с.

43. Омелянюк М. В. Очистка нефтепромыслового оборудования от отложений солей с природными радионуклидами. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2008. № 2. С. 23–29.

44. Омелянюк М. В. Дезактивация нефтепромыслового оборудования от природных радионуклидов. *Экология и промышленность России*. 2013. № 2. 19 с.

45. Kulagina T. A., Gafarova V. V. Safe methods of radioactive waste utilization. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol.* 2016. Vol. 9 (4). P. 585–597. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-4-585-597.

46. Kulagina T. A., Kulagin V. A., Moskvichev V. V., Popkov V. A. The Use of Cavitation Technology in the Treatment of Spent Nuclear Fuel Processes. *Ecology and Industry of Russia*. 2016. Vol. 20(10). P. 4–10.

47. Дригулич П. Г. Дослідження методів дезактивації насосно-компресорних труб, забруднених природними радіонуклідами. *Нафтогазова галузь України*. 2014. № 2. С. 39–42.

48. Физико-химическое воздействие на шламы повышенной радиоактивности с целью улучшения экологической обстановки месторождений / А. Э. Беляев, Е. И. Крапивский, Ю. Г. Смирнов, В. Н. Рыжаков. *Неделя горняка – 2003*. 2003. № 6. 6 с.

49. Спосіб очищення нафтопромислового обладнання від радіоактивних відкладень : пат. 133208 Україна, МПК (2006.01) G21F 9/28 / Л. Д. Пляцук, О. А. Бурла, І. Ю. Аблеева ; заявник та патентовласник Сумський державний університет. № u 2018 10666 ; заявл. 29.10.2018 ; опубл. 25.03.2019, Бюл. № 6. 4 с.

50. Дезактивація нафтопромислового обладнання, забрудненого солями радіоактивних ізотопів / Л. Д. Пляцук, О. А. Бурла, І. Ю. Аблєєва, Р. А. Васькін. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*. 2018. № 1. С. 109–116.

Розділ 5 Біоремедіація нафтозабруднених ґрунтів

5.1 Загальні принципи біотехнологічного способу ліквідації нафтових забруднень

5.1.1 Процеси біохімічної деградації нафтових вуглеводнів

На третьому етапі за умови вмісту нафти в ґрунті до 100 г/кг використовують біохімічні технології, засновані на двох ключових напрямках: біодинамічному та біотехнологічному. Суть принципової різниці використовуваних підходів полягає в тому, що біотехнологія застосовує результати генної інженерії, а біодинаміка ґрунтується на природних процесах та явищах. На сьогодні стрімке поширення набуває біотехнологічна конверсія відходів, що містять органічні речовини, у біогаз завдяки їхньому анаеробному зброджуванню. Водночас аеробне компостування та біоремедіація нафтових відходів або нафтозабруднених ґрунтів є прийомом реалізації біодинамічного принципу. Всі процеси проходять у природних умовах із залученням безлічі трофічних ланцюгів, ураховуючи черв'яків, супутню їм мікро- і мезофауну, і комплекс мікрофлори.

Потрапляння НП до ґрунту впливає на весь комплекс морфологічних, фізичних, фізико-хімічних і біологічних властивостей ґрунту. Внаслідок нафтового забруднення ґрунт втрачає здатність вбирати й утримувати вологу, має більш низькі значення водопроникності, вологоємності, змінений склад ґрунтового поглинального комплексу та зменшену кількість обмінних катіонів [1], що негативно впливає на проходження природних процесів за участі ґрунтової мікробіоти. Нафтове забруднення ґрунту супроводжується закономірними змінами еколого-трофічних груп мікроорганізмів, унаслідок чого виникають конкурентні відносини в угрупованні, які характеризуються такими взаємодіями: для низького та середнього рівня забруднення –

конкуренція за типом нестійкої рівноваги; для високого рівня забруднення – облігатне заміщення [2].

Однак ефективне застосування біоремедіаційних підходів до очищення ґрунтів від нафти потребує більш детального вивчення природи процесів і змін у мікробіологічному, зокрема санітарно-бактеріологічному стані ґрунту, що дозволить інтенсифікувати природне самоочищення, а, отже, і вирішить важливу науково-прикладну проблему в галузі екологічної безпеки нафтогазового комплексу.

Підвищення ефективності описаних заходів передбачає дотримання вимог щодо нормативних значень фізичних, фізико-хімічних і хімічних параметрів середовища: вологості, температури, водневого показника рН, окисно-відновного потенціалу Eh, кількості аерованого кисню, запасу поживних речовин. Аналіз попередніх досліджень свідчить про оптимальне значення рН близьке до 7 од., що відповідає нейтральній реакції середовища. Меліорацію кислих і лужних ґрунтів проводять завдяки введенню необхідної дози вапна й гіпсу відповідно. У роботі [3] досліджені особливості біодеградації нафтопродуктів штамми бактерій *Corynebacterium spp.*, *Dietzia maris*, *Bacillus sp.* і визначено, що ці мікроорганізми належать до помірних ацидофілів, здатних витримувати рН-середовища в діапазоні від 4 од. до 9 од. Створенню необхідних умов для біодеградації органічних забруднювачів методом In-situ (без вилучення ґрунту) сприяє інтенсифікація біодинамічних процесів, що здійснюється за допомогою біоаугментації і биостимуляції [4].

Аналізуючи ефективність використання різних методів детоксикації НШ, дослідники (Ковальчук та ін., 2008; Ouyang et al., 2005) відзначали, що біоаугментація на основі внесення бактеріальних препаратів сприяє зниженню загальних нафтових вуглеводнів на 45–53 %, біокомпостування – на 31 %, біостимуляція природного співтовариства – на 13–23 %.

Базовий принцип аеробної деградації нафтопродуктів наведений на рисунку 5.1 [5].

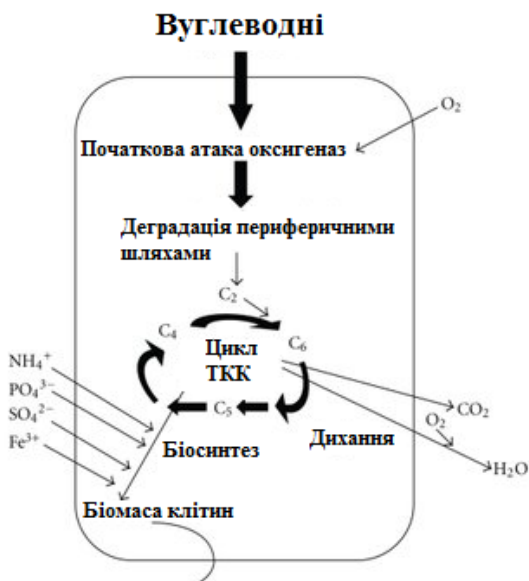
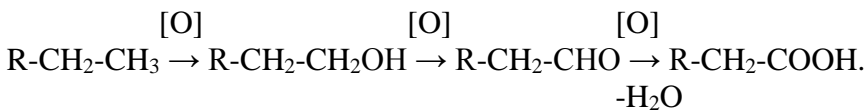


Рисунок 5.1 – Аеробна деградація вуглеводнів мікроорганізмами-деструкторами (Fritsche, Hofrichter, 2000) [5]

Механізм бактеріальної трансформації аліфатичних вуглеводнів із лінійною структурою найбільш чітко поданий і ґрунтовно вивчений [6]. Загальний вигляд процесу окиснювального руйнування алканів можна подати у вигляді такої схеми послідовних перетворень:

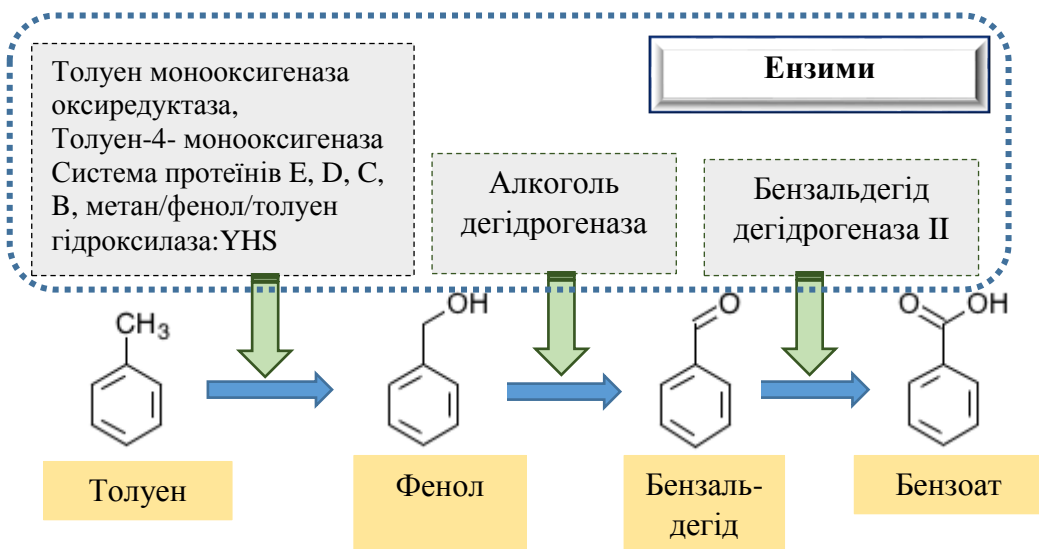


Біохімічна конверсія аліфатичних вуглеводнів відбувається за таким механізмом: алкани \rightarrow спирти \rightarrow альдегіди \rightarrow карбонові кислоти. У разі алкенів та алкінів процес відрізняється через наявність і різне розміщення подвійних і потрійних зв'язків. Бактерії використовують карбонові кислоти як джерело карбоксильних груп ($RCOO^-$), що беруть участь у

початкових етапах циклу Кребса або циклу трикарбонових кислот (ТКК) [7].

Аліфатичні вуглеводні найлегше піддаються біоокисненню [8]. Циклічні та ароматичні вуглеводні, такі як фенантрен, антрацен та інші, навпаки, дуже важко піддаються процесам біодеградації завдяки міцності бензольного кільця, проте на сьогодні відомі штами мікроорганізмів, які включають ці речовини в обмінні процеси [9].

На сьогодні побудова метаболічних шляхів для різних органічних речовин спрощена за допомогою різних баз даних. Зокрема, база даних KEGG дозволяє імітувати метаболічні шляхи для різних органічних речовин, зокрема для олії та нафтопродуктів, із зазначенням видів залучених бактерій і ферментів. Результат такого моделювання для перетворення толуолу до бензойної кислоти показаний на рисунку 5.2 [10].



Штами бактерій:
Pseudoxanthomonas spadix BD-a59, *Cupriavidus necator* N-1,
Bradyrhizobium sp. BTAi1, *Rhodococcus opacus* PD630

Рисунок 5.2 – Деградація толуену, толуен => бензоат: конверсія метил-карбоксилу на ароматичному кільці (Ablicieva et al., 2020) [10]

Діаграма деградації ароматичних сполук ілюструє комбіновані структури реакційних модулів для біодеградації ароматичних сполук, що складаються з трьох основних типів кільцевих модулів дигідроксилування з подальшими модулями мета- або орто-розщеплення та спільним дигідроксилуванням і розщепленням ароматичного кільця разом із необов'язковим модулем попереднього оброблення для перетворення метильної групи в карбоксильну групу на ароматичному кільці (рис. 5.3) [11].

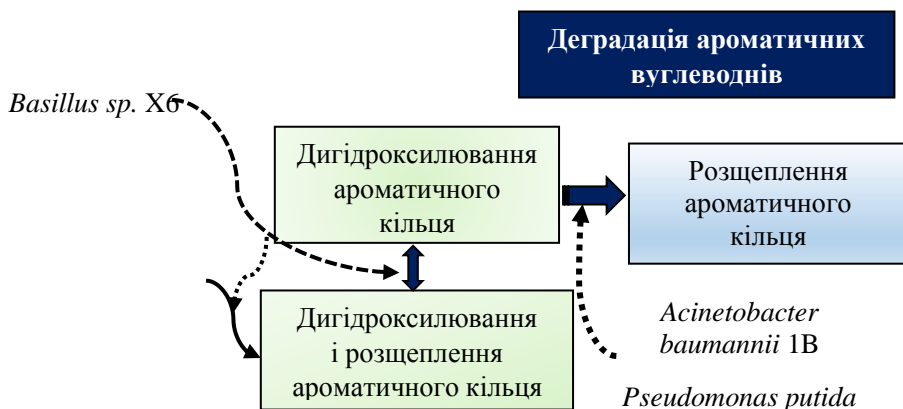


Рисунок 5.3 – Блок-схема деградації ароматичних сполук консорціумом бактерій (Ablieieva, 2020) [11]

Така група нафтових вуглеводнів, як поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), є найбільш стійкою щодо мікробіологічної деградації. Аналіз шляхів метаболізму деяких хімічних речовин, зокрема флуорену, антрацену, фенантрени, пірену, толуолу та ксилолу свідчить про перехід деградації ПАВ у деградацію бензоату (рис. 5.4). До того ж перші чотири ПАВ із вищезгаданого списку мають взаємозв'язані шляхи. У цьому разі фталат є ланкою, метаболічний шлях трансформації якого також зводиться до деградації бензоату.

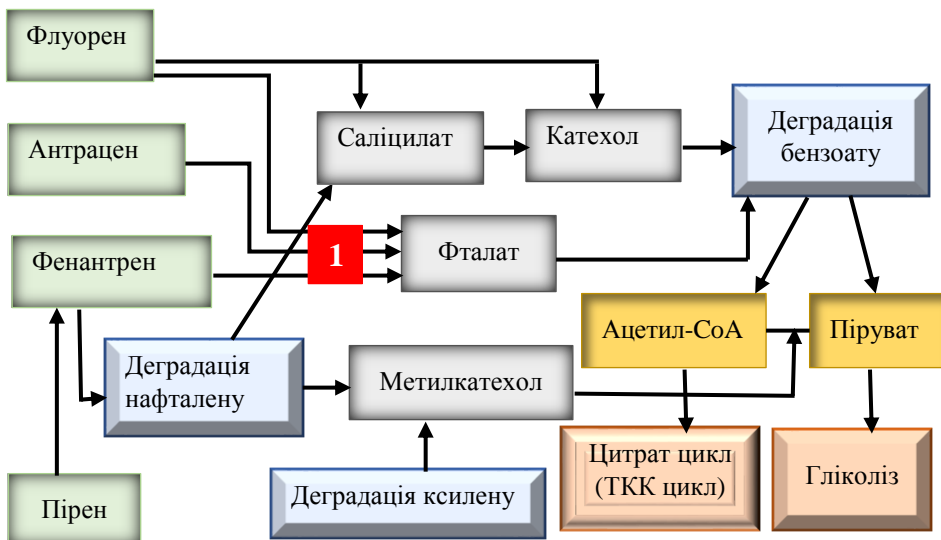


Рисунок 5.4 – Спрощена схема деградації поліциклічних ароматичних вуглеводнів кільця (Ablicieva et al., 2020) [11]

Аналіз шляхів деградації ароматичних сполук показав, що основні модулі деструкції містять деградацію толуолу та бензоату, орто-розщеплення катехолу та мета-розщеплення катехолу, ксилолу, нафталіну, фталату (рис. 5.4). Аналіз метаболічних схем трансформації ароматичних вуглеводнів свідчить про різноманітні способи їх деградації та зв'язок з іншими ланцюгами, що спричиняє залучення декількох ферментативних систем до реакції перетворення однієї речовини (рис. 5.5).

Наприклад, в окисненні бензойної кислоти беруть участь ферменти: 1,2-діоксигеназа бензоат; гідроксилаза бензоат; бензойна гідроксилаза; оксидоредуктаза кисню, які належать до класу оксидоредуктаз, що діють на парні донори з включенням або відновленням молекулярного кисню. Такі реакції називають NADH або NADPH-залежними. Спираючись на культурно-морфологічні ознаки, маркери стійкості до антибіотиків, вперше було простежено долю впроваджених мікроорганізмів-

руйнівників нафти у відкритому середовищі та показано їх виживання та конкурентоспроможність.

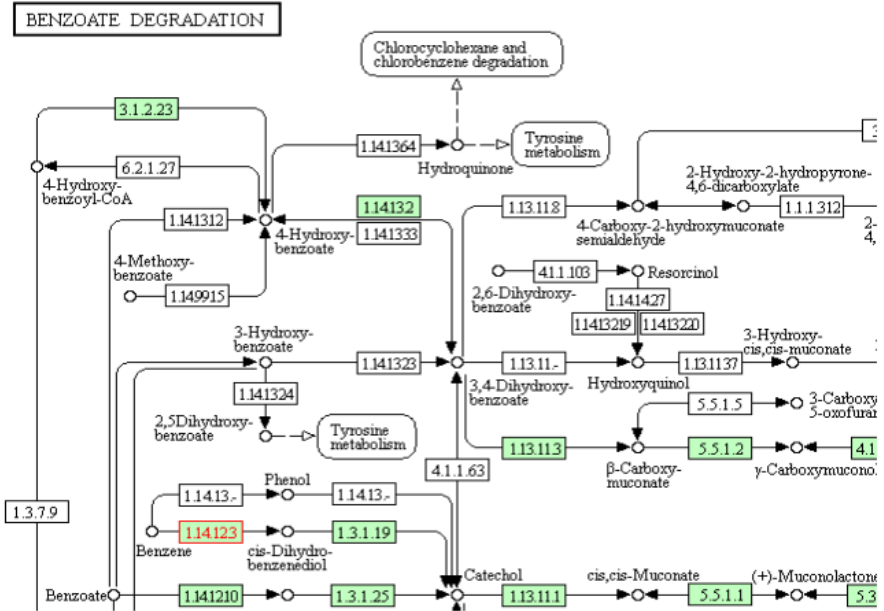


Рисунок 5.5 – Фрагмент метаболічної карти конверсії бензойної кислоти вуглеводнеокиснювальними організмами кільця (Ablieieva et al., 2020) [10]

Вибіркова здатність мікроорганізмів-деструкторів штамів *Rhodococcus sp. X25*, *Rhodococcus sp. X5*, *Rhodococcus sp. S25*, *Rhodococcus sp. S26* та *Pseudomonas sp. 142NF* (pNF142) щодо деградації окремих нафтових фракцій необхідно враховувати в разі відбору ефективних штамів під час складання асоціацій деструкторів мікроорганізмів як основи біологічного засобу для очищення від забруднення нафтою [12–14].

5.1.2 Ферментативна активність і роль біосурфактантів у процесах біоремедіації

Найбільш чутливими до дії нафти є нітрифікувальні бактерії, а кількість й активність мікроорганізмів, що беруть участь у процесі азотфіксації, амоніфікації та денітрифікації,

навпаки збільшується. Інгібуючи або активізуючи дію ґрунтової мікробіоти, НП впливають ще на два важливих показники біологічної активності ґрунту – ферментативну активність й інтенсивність виділення CO₂. Потрапляючи в ґрунт нафта і НП можуть впливати на активність ферментів, що дає можливість використовувати ці показники поряд з інтенсивністю емісії CO₂, як діагностичну ознаку забруднення ґрунту НП.

О. Н. Забеліна та інші вчені пропонують оцінювати екологічний стан ґрунтів за допомогою показників біологічної активності, а саме: мікробіологічної та ферментативної [15].

Ферментативна активність ґрунтів обумовлюється як різною кількістю мікроорганізмів, так і їх різноманітністю та фізіологічною активністю. Мікробіологічну деградацію нафти обумовлюють два чинники: наявність складних ферментів – оксидоредуктаз, що здійснюють окисно-відновні процеси всіх типів, і наявність у клітинах мікроорганізмів пристосувань, що забезпечують поглинання гідрофобного субстрату. Деякі штами мікроорганізмів здатні продукувати біосурфактанти, які повинні бути високомолекулярними біоемульгаторами, такими як позаклітинний біоповітряний ліпополісахарид, вироблений *Acinetobacter calcoaceticus*, *Acinetobacter radioresistens* KA53 [16]. Штами *Pseudomonas aeruginosa*, що виробляють біоповітряні речовини з найкращими фізико-хімічними властивостями, антимікробною та антиадгезивною активністю, здатні руйнувати сиру нафту навіть за умов засоленості [17, 18].

Під час надходження нафти в ґрунт відзначається нерівномірна динаміка ферментативної активності: збільшення кількості специфічних ферментів (каталази, пероксидази, поліфенолоксидази) й емісії вуглекислого газу на 3-тню добу за умови дози нафти на рівні не більше ніж 5 %, початкове інгібування ферментів за концентрації нафти, що перевищує 5 %. Для чорнозему звичайного можливе самоочищення, про що свідчить підвищення зазначених параметрів через 3 місяці після забруднення, не залежно від дози нафти, й інтенсифікація процесу гуміфікації, природа якого не вивчена [19].

Ферментативна активність ґрунту залежить від вмісту нафти в ґрунті. Дослідження [20, 21] показали, що концентрація нафти до 10 % позитивно впливає на активність каталази, дегідрогенази та уреази; до 17 % – для фосфатази та ліполітичної активності. Вміст нафти в ґрунті вищезазначених значень гальмує активність усіх видів ферментів.

Виявлено, що у разі забруднення Al-Fe-гумусового агрозема активність інвертази і каталази знижується, дегідрогеназна активність збільшується, що пояснюється посиленням нафтодеструктивних процесів і відповідно інтенсифікацією синтезу окислювально-відновних ферментів [22].

З іншого боку було виявлено, що в забрудненому нафтою ґрунті активність уреази, протеази, інвертази та дегідрогенази значно знижується в мікрофлорі, тоді як активність поліфенолоксидази значно підвищується, що пояснюється інтенсифікацією руйнівних процесів нафти та очевидна токсичність для мікроорганізмів [23], відпрацьована моторна олива спричиняє незначну зміну рН ґрунту щодо контролю та значне зниження активності каталази на відміну від значного збільшення активності дегідрогенази [24]. Уреазна активність відіграє дуже важливу роль у мінералізації сполук азоту. Моніторинг активності уреази ґрунтів вважається ефективним показником потенціалу мінералізації органічних сполук азоту в ґрунті.

Біоремедіація має аборигенні штами нафторуйнівних бактерій, нижчих грибів та одноклітинних водоростей. Вуглеводневі окиснювальні мікроорганізми – це гетеротрофні аероби, які використовують нафтові вуглеводні як джерело вуглецю та енергії [25]. Для поглинання гідрофобного субстрату та розкладання органічних речовин ці організми виробляють комплекс спеціальних ферментів. У зв'язку з гідрофобною природою речовин, що транспортуються до цитоплазми клітин через цитоплазматичну мембрану за допомогою пасивного або активного транспорту, синтезуються ферменти групи

оксигенази. Що стосується гідрофільних сполук, то процеси окиснення здійснюються за допомогою дегідрогеназ (рис. 5.6).

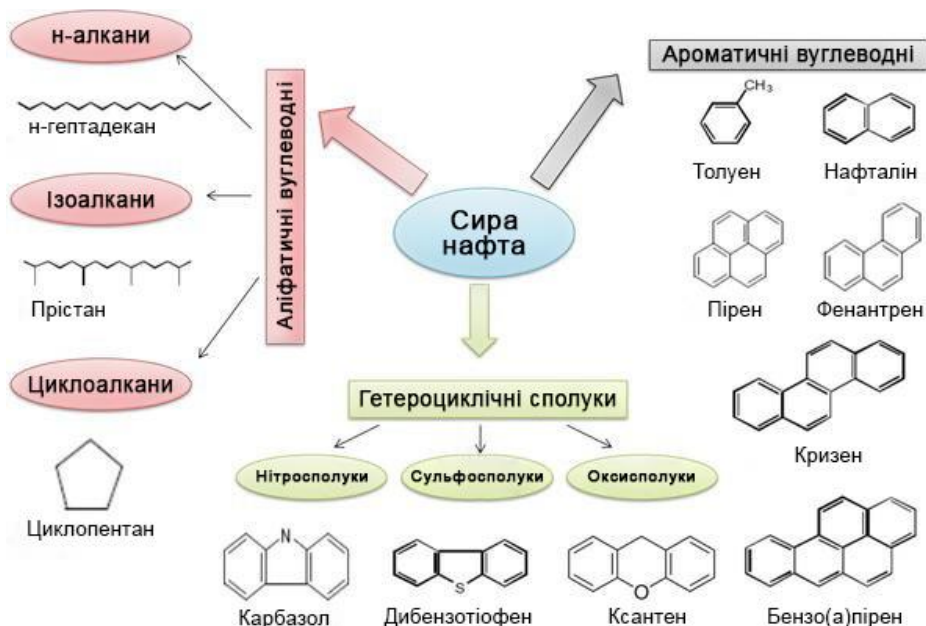


Рисунок 5.6 – Різні класи вуглеводнів (Mahjoubi et al.) [26]

За результатами авторів [27] дегідрогеназа, продукована *Basillus sp.* штамом Х6, виявила найвищу швидкість біодеградації на рівні 50 % порівняно з іншими ферментами, такими як ліпаза та 2, 3-діоксигеназа катехол.

Мікроорганізми відіграють досить важливу роль у технологіях захисту об'єктів довкілля від забруднення нафтою і нафтопродуктами. Вони, виступаючи як деструктори сполук органічного походження, є продуцентами високоефективних біогенних екзополімерів і поверхнево-активних речовин, необхідних для окиснення нафти. Екзополімери забезпечують контакт цитоплазматичної мембрани клітин бактерій, що характеризується вибірковою проникністю з гідрофобним субстратом, і володіють протекторними властивостями щодо токсичних сполук.

Нафтоокиснювальні штами мікроорганізмів виробляють біологічно активні речовини, необхідні для диспергування нафтопродуктів і підвищення селективної проникності мембрани, що сприяє надходженню вуглеводнів у цитоплазму із зовнішнього середовища. Позаклітинний ліпополісахаридний біологічно активний засіб, що виробляється *Acinetobacter calcoaceticus*, *Acinetobacter radioresistens* КА53, є біоемульгатором із високою молекулярною вагою (1 000 кДа та 1 МДа) [28]. Процеси біоремедіації посилюються завдяки застосуванню біологічно активних речовин за допомогою емульгування (покращеного високою молярною масою), солюбілізації та мобілізації (сприяння низькомолярній масі) [29]. Механізм вилучення вуглеводнів біосурфактантами залежно від їх молекулярної маси та концентрації наведено на рисунку 5.7.

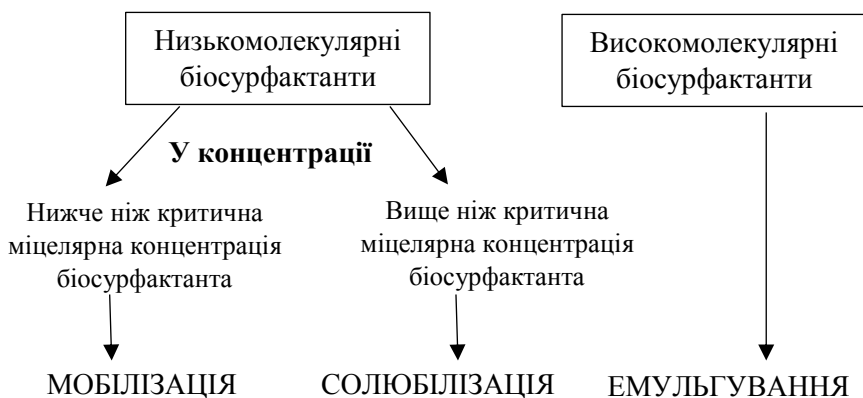


Рисунок 5.7 – Механізм видалення вуглеводнів біологічно активними речовинами залежно від їх молекулярної маси та концентрації (Campos et al., 2013) [30]

Низка бактерій і дріжджів давали величезну кількість фосфоліпідів і жирних кислот як поверхнево-активної речовини під час вирощування на n-алканах шляхом мікробного окиснення.

Основний принцип участі біосурфактанту (рамноліпиду), виробленого *Pseudomonas sp.*, полягає в поглинанні вуглеводнів та основних взаємодіях між клітинами бактерій і молекулами біологічно активних речовин [5].

Механізм участі біосурфактанту (рамноліпиду), виробленого *Pseudomonas sp.* у поглинанні вуглеводнів, наведений на рисунку 5.8 [31].

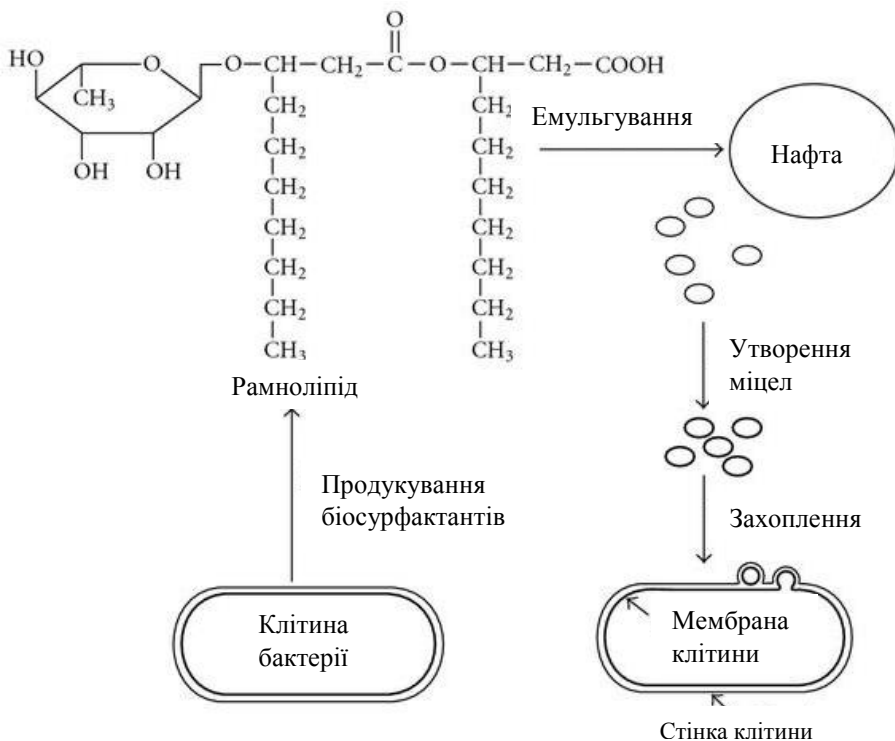


Рисунок 5.8 – Механізм залучення біосурфактанту (рамноліпиду), що виробляється *Pseudomonas sp.*, у поглинанні вуглеводнів (Arana et al., 2011) [31]

Використання біосурфактантів для підтримання біодеградації гідрофобних вуглеводневих забруднювальних речовин викликає питання про вплив цих природних біосурфактантів на клітини мікроорганізмів, що беруть участь у

біоремедіації (рис. 5.9) [32]. Проблема стала актуальною для багатьох дослідників, особливо в останні роки, отже, існує необхідність узагальнити дослідження, присвячені цій проблемі.

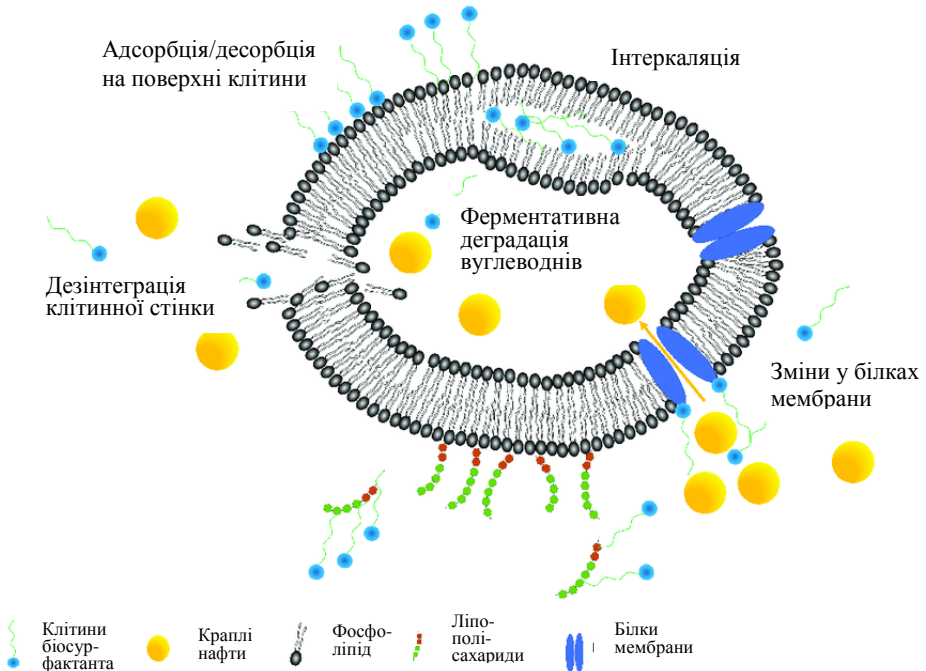


Рисунок 5.9 – Основні взаємодії між клітинами бактерій і молекулами біосурфактантів (Kaczorek et al., 2018) [32]

Продуктування біосурфактантів починається в стаціонарній фазі й продовжується до фази смерті. Значення поверхневого натягу продовжує зменшуватися до моменту ККМ (критична концентрація міцел), після чого подальше зниження не відбувається. Причина збільшення поверхневого натягу після 3-го тижня культури може бути пов'язана з деградацією біосурфактанту в культуральному середовищі або використанням біосурфактанту для виживання мікробів. Режим дії мікробів у разі деградації стійких вуглеводнів нафти та одночасного виробництва біосурфактантів наведені на принциповій схемі (рис. 5.10) [33].

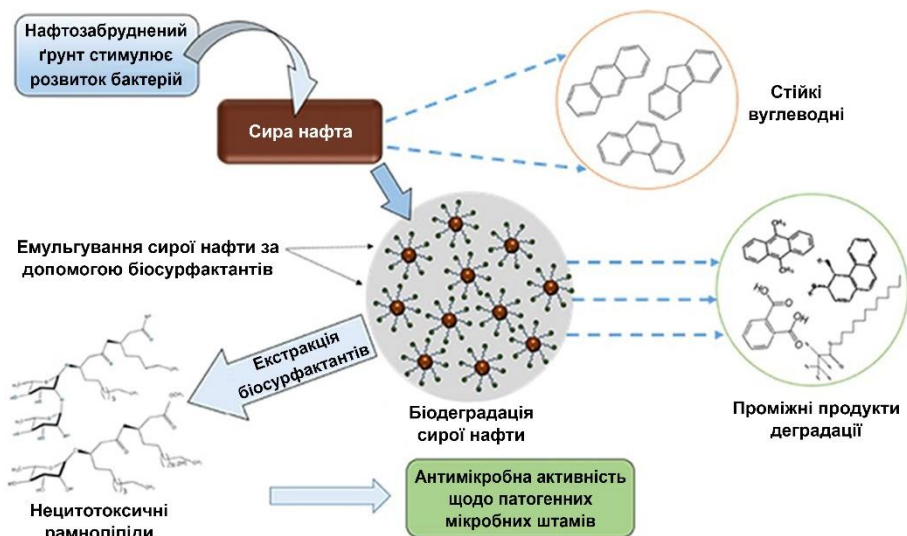


Рисунок 5.10 – Схематичне відображення, що показує активність бактеріального штаму в деградації стійких нафтових вуглеводнів за одночасного виробництва біосурфактантів (Patowary et al., 2017) [33]

5.1.3 Нафтодеструктивні бактерії щодо різних речовин

Результати досліджень [34] показали різницю між здатністю до деградації штамів *Pseudomonas aeruginosa* та *Klebsiella pneumonia*, зокрема *Pseudomonas aeruginosa* мав вищий рівень деградації дизелю (58 % на 14-й день), здатність до утилізації дизелю (86 %) і швидший ріст на середовищі дизелю порівняно з *Klebsiella pneumoniae*.

Рівень активності фосфатази може сприяти розумінню Р-циклічності під час процесів аеробної деградації, що може дозволити більш ефективне використання Р добрив у сільськогосподарських системах [35]. У ґрунтах, забруднених сировою нафтою, виявлено, що вимірювана активність ферментів зазвичай нижча. Цей нижчий рівень активності ферментів можна пояснити низькою в'язкістю сирої нафти, що призвело до більш широкого контакту ґрунту та забруднювача. У разі

забруднення відпрацьованої моторної оливи забруднювач спричинив утворення жирних гранул у ґрунті.

Ці речовини мають високу емульгуючу та флокуляційну здатність; володіють вибірковістю, екологічно чистим характером та стабільністю за підвищеної температури, рН та концентрації солі [36].

Результати, одержані Yan P et al., засвідчують, що 91,5 % нафти з нафтовмісних шламів нафтоперероблення впродовж пілотного дослідження були відновлені за допомогою штаму *Pseudomonas aeruginosa* F-2, що продукує рамноліпід [37]. Крім того, штами роду *Pseudomonas* здатні продукувати полігідроксиалканоат, використовуючи сиру нафту (2 об. %) як джерело вуглецю [38].

Більше того, досліджена ефективність органічних-неорганічних добрив збільшується за умови додаткового використання біовуглецю та біологічно активної речовини, що відповідає вилученню на 23 % більше загальних нафтових вуглеводнів (ЗНВ), ніж лише добривам, і це оброблення, як повідомляється, може забезпечити деградацію до 53 % загальних нафтових вуглеводнів у ґрунті впродовж 16 тижнів [39].

Rhodococcus erythropolis, *Acinetobacter baumannii*, *Burkholderia cepacia* і *Achromobacter xylosoxidans* мають здатність продукувати н-алкани гідроксилазу, необхідну для процесу деградації н-алканів [40].

Наявність генів ароматичної кільцевої гідроксилувальної діоксигенази дозволяє α - та γ -*Proteobacteria* [41] деградувати фенантрен [42], зокрема, повідомляється про руйнування вуглеводнів, біопродукції та стимулювання росту рослин ендofітної бактерії *Pseudomonas aeruginosa* L10 [43] бути ефективним деградатором C₁₀-C₂₆ н-алканів із дизельної нафти, а також звичайних ПАВ, таких як нафталін, фенантрен і пірен.

Результати численних досліджень підтвердили ефективність деструкції нафти більше ніж 10 бактеріальними родами, враховуючи *Pseudomonas* sp. [44], *Rhodococcus* sp. [45], *Bacillus* sp. [46] та інші. Ефективність деструкції нафти штамами

грибів, такими як *Acremonium sp.*, *Alternaria sp.*, *Aspergillus terreus* та *Penicillium sp.* підтверджена на рівні близько 10 % [47] у той час, коли *Aspergillus niger* здатний знижувати вміст нафти у ґрунті до 30 % [48].

Механізм деструкції ПАВ не вивчений достатньо. Крім того, відомо, що роди *Pseudomonas* [49], *Sphingomonas*, *Mycobacterium* [50], *Bacillus* and *Rhodococcus* [51] містять бактерії, які здатні руйнувати ПАВ. Jain and Bajrai [52] заявляли, що генетично модифіковані мікроорганізми виявили розширені руйнівні можливості, що охоплюють широкий спектр хімічних забруднень, включаючи нафтові вуглеводні, навіть поліциклічні ароматичні вуглеводні. Отже, вони можуть бути потенційно використані для біоремедіації забруднених нафтою ґрунтів та інших середовищ.

Вчені вивчили закономірності та механізми хімічних реакцій за участі штамів мікроорганізмів *R. opacus* 412, *R. rhodnii* 135, що належать до роду *Rhodococcus*, кінцеві та проміжні продукти окиснення фенантрону та антрацену були визначені у дослідженні [53].

5.2 Науково-практичні підходи до проведення біостимуляції

Ґрунт – це складна система, яка складається з органіномінерального комплексу, рідкої та газової фаз, має буферну ємність, діє як сорбент, руйнівник і нейтралізатор більшості забруднювальних речовин. Водночас процеси самоочищення в ґрунті проходять дуже повільно, що вимагає використання додаткових коштів. Це завдання частково вирішується за допомогою біоаугментації, біостимуляції та використання біологічних продуктів під час здійснення методу In-situ (без видалення ґрунту), що сприяє інтенсифікації метаболізму нативної мікрофлори [54].

Біостимуляцію рекомендовано проводити завдяки внесенню мінеральних добрив $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, K_2SO_4 і вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що сприяють утворенню потенціаловизначаючої

системи, яка має велику окисно-відновну ємність [55]. Такі параметри забезпечують окиснювальні умови, сприятливі для життєдіяльності специфічних бактерій і деградації нафти в аеробному середовищі. Експериментально визначені дози добрив і вапна, необхідні й достатні для зменшення запасів нафтопродуктів на 54 % порівняно з вихідними на експериментальній ділянці (100 м²), розміщений у забрудненому нафтою заболоченому місці. Стимуляція активності місцевих мікроорганізмів проводилася шляхом застосування 302,8 кг Ca(NO₃)₂, 24,1 кг Ca(H₂PO₄)₂, 20 кг K₂SO₄ і 100 кг гашеного вапна Ca(OH)₂ у шарі ґрунту товщиною 50 см упродовж 2 місяців [56].

Для активізації процесу біодеструкції речовин та усунення нафтового забруднення ґрунтів пропонують використовувати біоаугментацію та біостимуляцію, оскільки постачання ґрунту поживними речовинами є важливим чинником, що визначає інтенсивність розкладання нафти та нафтопродуктів, сприяє збільшенню біологічної активності ґрунту в частині швидкості дихання та кількості мікроорганізмів.

Нафта викликає зміну фракційного складу гумусу, виражену в зменшенні концентрації гумінових кислот і збільшенні частки негідролізувального залишку. Формування потенційної певної системи, яка має високу окисно-відновну здатність, забезпечує окиснювальні умови, що сприяють активності конкретних бактерій і деградації нафти в аеробному середовищі.

Soleimani та інші заявляють у своєму дослідженні [57], що бактеріальне збагачення та доповнення поживними речовинами повинно бути найефективнішим способом очищення ґрунтових нафтових вуглеводнів (50–62 %) порівняно з іншими методами оброблення (додавання ПАР, перекису водню, патоки та вирощування рослин). Зокрема, концентрація НВ значно знизилася ($p < 0,05$) у разі додавання бактерій та поживних речовин, як описано нижче (до ґрунтів додавали азот і фосфор до досягнення рівня C: N: P = 100 : 10 : 1).

Високий рівень деградації сирої нафти (94,54 %) під час біоремедіації спостерігався у біоаугментованому ґрунті, обробленому золюю пальми з мікробним вмістом від $9,90 \cdot 10^3$ м³/г до $2,50 \cdot 10^8$ м³/г, у той час як був доведений низький потенціал відновлення забруднених ґрунтів без оброблення поверхнево-активними речовинами [58]. Поєднання біостимуляції та біоаугментації зарекомендували як успішні практики та забезпечують високі результати дихальної діяльності та мінералізації нафти. Більше того, швидкість деградації вуглеводнів залежить від різних абіотичних параметрів: температура, солоність, рН, аерація та вологість, вміст поживних речовин тощо. Повідомлялося, що зволоження та аерація є основними чинниками, що впливають на мікробну біомасу, тоді як застосування біовугілля та введення мікробів є основними чинниками, що впливають на мікробне дихання в разі іммобілізованих на біовугіллі *Pseudomonas aeruginosa* або *Acetobacter radioresistens* [59].

Коливання температури та солоності пустельних ґрунтів безпосередньо впливають на активність та різноманітність мікроорганізмів навіть у разі біостимуляції, що здійснюється шляхом додавання NH₄Cl та NaH₂PO₄ як джерел N та P. Ефективність руйнування нафти має позитивну кореляцію з температурою: найвища швидкість мінералізації нафти спостерігалася за температури 50 °С, а за температур 30–50 °С мікробна спільнота в забруднених нафтою ґрунтах стала більш різноманітною завдяки виявленню нових груп бактерій. Замість цього мінералізація нафти зменшується у разі збільшення солоності до 7 % [60]. Біостимуляційне оброблення (співвідношення С : N : P було скориговано на 100 : 15 : 3), а комбінація біоаугментації та біостимуляції (10⁶ КУО/г ґрунту консорціуму з додаванням поживних речовин) мала значний позитивний вплив на рівень активності дегідрогенази ґрунту, яка помітно зросла під час збільшення початкового навантаження нафти з 10 г/кг до 30 г/кг, проте солоність діяла як стабільний інгібітор ферментативної активності, а отже, руйнування вуглеводнів консорціумом *Pseudomonas aeruginosa*

та процесом біоремедіації [61].

Органічні добрива та/або відходи сільського господарства набувають широкого поширення додатково до неорганічних джерел поживних речовин. Підтверджена висока ефективність курячого та свинячого гною як джерела азоту та фосфору, а також інших речовин, необхідних для інтенсифікації метаболізму нафторуйнівних мікроорганізмів. Наприклад, застосування рисового лушпиння та курячого гною з рисовим лушпинням у співвідношенні 3:1 як біостимулятора показало високі результати у разі деградації вуглеводнів [62]. Внесення лише пташиного гною (пташиного посліду) з масовою концентрацією 5–25 % успішно застосовується для рекультивації забруднених сировою нафтою ґрунтів. Концентрації НВ та ПАВ у цілому зменшуються зі збільшенням швидкості застосування гною птиці, пов'язаної зі здатністю гною змінювати рН забрудненого ґрунту, тому норма 25 г пташиного посліду на 100 г ґрунту є оптимальною для збільшення значення рН до нейтрального діапазону (6,3–6,4). Нижчі та більш високі концентрації гною не є ефективними для процесу біоремедіації через високу або низьку кислотність відповідно [63].

Численні результати досліджень свідчать про різну ефективність біостимуляції та постійну швидкість деградації у разі внесення органічних і неорганічних добрив. Досліджуване оброблення може бути розміщене послідовно в порядку зниження ефективності біодеградації вуглеводнів так: комбінація (неорганічне добриво та коров'ячий гній) > неорганічні добрива, що використовуються окремо > коров'ячий гній, що використовується окремо > комбінація (коров'ячий гній та лушпиння ядра ясена) > і, нарешті, зола лушпиння ядра, яка використовується окремо у разі забруднення сировою нафтою 2,4 % та неорганічними добривами, що передували перед комбінацією (неорганічне добриво та коров'ячий гній), у разі 6 % забрудненості сировою нафтою [64]. Крім того, в іншому дослідженні було зазначено найбільше зниження рівня НВ (96,6–97,3 % порівняно з 80,4–95,9 %) у разі використання пташиних відходів та для ґрунту, доповненого відходами птиці [65].

Досліджено ступінь деградації нафти та нафтопродуктів

завдяки внесенню у забруднену ділянку різних видів відходів. Їх об'єднано в групи: тваринні відходи (коров'ячий, свинячий, кінський, козячий, пташиний гній), рослинні відходи (шкірка картоплі, чайне листя, соєва макуха та ін.), неорганічні відходи (неорганічне добриво, пиломатеріали з колотого дерева) та інші (шлам стічних вод, відходи стічних вод пивоварної промисловості, грязьовий фільтрувальний шар процесів перероблення цукрової тростини, стічні води заводу з виробництва пальмової олії).

Варто зауважити, що зміна фізичних властивостей ґрунту під час забруднення призводить до витіснення повітря нафтою, погіршення надходження води та поживних речовин, зміни гумусного стану, порушення аерації й створення анаеробних умов у товщі ґрунту, що викликає зміни окисно-відновних умов і є причиною гальмування розвитку живих організмів або їх загибелі. Вміст органічної речовини з розрахунку на загальний вуглець і гумус у забруднених ґрунтах зростає завдяки вуглецю нафти, але йде процес якісної зміни бітумінозних речовин і групового складу гумусу. Найбільш сприятливим для мікробного гідролізу сполук є значення співвідношення C:N від 10 до 20, а в забрудненому НП ґрунті C:N зростає від 50 до 400 залежно від кількості привнесеного вуглецю і типу ґрунту, що призводить до погіршення азотного режиму ґрунтів. Пригнічення процесів нітрифікації відмічається за умови вмісту нафти в ґрунті на рівні 1–15 %. Саме внесення комплексних мінеральних добрив сприяє покращанню азотного режиму та збільшенню вмісту рухомих форм фосфору та калію.

На рисунку 5.11 наведені узагальнювальні результати досліджень щодо ступеня деградації нафти для широкого спектру хімічної природи біостимуляторів, зокрема для різного початкового вмісту нафти в ґрунті.

Найбільші біостимуляційні впливи на нативні мікроорганізми-нафтодеструктори здійснюють відходи тваринного походження та неорганічні відходи, які містять

необхідні для прискорення їх росту речовини. Такий підхід дозволить додатково вирішити проблему поводження з відходами й частково повернути мікроелементи в природні цикли.

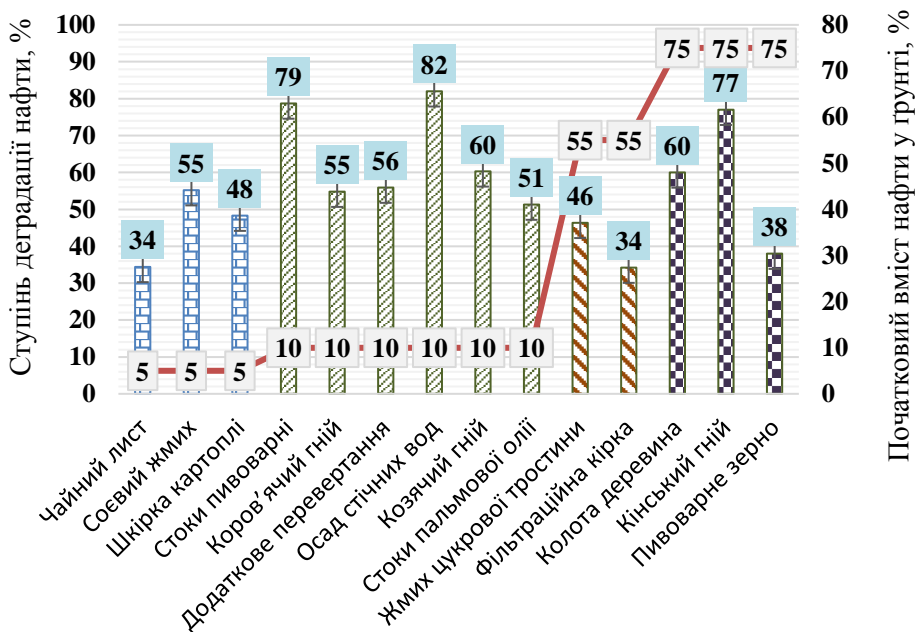


Рисунок 5.11 – Залежність ступеня деградації нафти в ґрунті від виду біостимулятора

Одним із можливих рішень проблеми очищення нафтозабруднених ґрунтів є використання дигестату біогазових установок. Дигестат – високо збагачене на поживні речовини та гумус добриво [66]. Одним із складних аспектів виробництва біогазу є частка залишків після анаеробного збродження в анаеробних реакторах, також відомих як дигестат, що зазвичай використовують як біодобрива. Крім біодобривного ефекту, дигестат можна використовувати як органічний меліорант для покращання фізичних властивостей ґрунту, таких як утримання вологи, підтримка концентрації органічних речовин, підвищення

біологічної активності й пригнічення патогенних організмів [67].

Дигестат значною мірою стабілізується після достатнього анаеробного зброджування і може використовуватися як високоякісне добриво. За умови відповідної норми застосування поживні речовини, що містяться в сировині, такі як азот, фосфор, калій, сірка тощо та інші мікроелементи, задовольняють потребу в поживних речовинах для росту рослин і, очевидно, ферментної активності нафтоокиснювальних бактерій. Додавання азоту з дигестатом до ґрунту ініціює багато процесів, таких як мінералізація, іммобілізація, нітрифікація та денітрифікація, а також вилуговування та випаровування, які залежать не лише від внутрішніх властивостей зброджування, таких як вміст та форма азоту, але також властивості ґрунту та погодні умови, в основному температура, опади та технологія внесення. Швидкість мінералізації та нітрифікації залежить в основному від вмісту в ґрунті органічної речовини та певною мірою від її текстурних властивостей. Більш високий вміст N дигестату порівняно з компостом є наслідком ефекту концентрування N, оскільки джерела вуглеводнів розкладаються до CO₂ та CH₄, а N зберігається під час анаеробної ферментації.

Поодинокі дослідження [68] показали високу ефективність дигестату як потенційного джерела поживних речовин і мікробного посіву для біоремедіації забруднених вуглеводнями ґрунтів. Додавання дигестату разом із пилковим пилом зменшило розмір агрегатів та покращило дихання ґрунту. Додавання дигестату значно підвищило початковий рівень генів alkB в оброблених ґрунтах, який залишався високим до кінця оброблення. Дигестат разом із розпушувачем або дигестат разом із іммобілізованими бактеріями свідчили про найвище видалення НВ. Це дослідження показало великий потенціал дигестату як джерела поживних речовин і бактерій для біоремедіації ґрунту.

Крім того, дигестат як ферментована маса містить анаеробні бактерії, які сприяють мінералізації органічних речовин та перетворенню їх у мінеральну форму, доступну

рослинам, і завдяки додаванню фосфогіпсу та розвитку необхідної асоціації мікроорганізмів, які іммобілізують важкі метали і має підтвержене практичне агроекологічне значення у разі застосування як добрива. Поєднання анаеробних мікроорганізмів із аеробними мікроорганізмами в консорціумах створить умови для більш ефективного перебігу процесів гуміфікації, тому поряд із біостимулятором, компостними відходами тварин і птиці та соломою вносять рекомендовану норму застосування 5–8 %, що діють як сорбенти та дезінтегранти.

5.3 Роль абіотичних чинників під час проведення біоремедіації

Запропоновано методику активізації діяльності аборигенного мікроценоза на ранніх етапах забруднення ґрунту нафтою завдяки оптимізації температурного, вологісного і поживного режимів [69]. Для підвищення ефективності нафтодеструкції за необхідності використовують меліорацію ґрунту, внесення органічних і неорганічних добрив, акумуляцію тепла, полив, регуляцію аерації в буртах, в яких накопичені відходи і відбувається подальше їх компостування [70].

Запропоновано спосіб очищення осадів нафтовмісних стічних вод (ОНСВ) із використанням окиснювальної здатності твердих побутових відходів (ТПВ), що розміщуються на полігонах ТПВ [71]. ОНСВ нагнітаються в тіло полігону на певну глибину, пов'язану з локалізацією органодеструктивних процесів заданого температурного режиму.

У великих обсягах такі забруднювачі, як поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та перфтороктановий сульфат (ПФОС), можуть надходити в довкілля і внаслідок діяльності підприємств нафтогазового комплексу [72].

У роботах із біоремедіації забруднених середовищ поглиблено вивчено механізм деструкції поліциклічних ароматичних вуглеводнів. До бактерій, здатних руйнувати ПАВ, належать роди *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Mycobacterium*,

Bacillus і *Rhodococcus*, до грибів – базидіоміцети *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes (Coriolus) versicolor*, *Pleurotus ostreatus*, небазидіальні гриби – *Trichoderma lignorum*, *Penicillium*.

Ефективність біоремедіації перебуває в прямій залежності від актуальних чинників зовнішнього середовища і змінюється залежно від коливань зовнішніх чинників. Основні чинники, від яких залежить ефективність процесу біоремедіації, наведені в таблиці 5.1

Таблиця 5.1 – Чинники, що забезпечують ефективність процесу біоремедіації

Чинник	Опис	Оптимальні значення
1	2	3
Температура субстрата	Швидкість біодеструкції буде залежати від температури. За низьких температур процеси життєдіяльності мікроорганізмів уповільнюються, і, як наслідок, відбувається зниження швидкості біодеструкції	20–30 °C
Вологість субстрата	За високої вологості субстрата можливе уповільнення біодеструкції внаслідок зменшення швидкості перенесення кисню повітря в ґрунт і створення анаеробних умов. Дефіцит вологості негативно впливає на розвиток мікроорганізмів	40–80 %
Елемент живлення	Для ефективного росту мікроорганізмів-деструкторам необхідні біогенні елементи азот і фосфор в оптимальному співвідношенні	C:N:P 100:10:1
Значення рН	Значення рН варіюється в широких межах для різних груп мікроорганізмів. рН близькі до нейтральних є оптимальними для розкладання нафти в ґрунті	6,5–8,0
Аерація субстрата	Необхідна аерація субстрата з метою запобігання виникнення «застійних» анаеробних зон. Досягається завдяки агротехнічним заходам (оранка, розпушування)	10 %
Об'ємна частка структура-тора	Для покращання агрофізичних властивостей застосовуються структуратори, зазвичай солома, перліт, деревна кора та інші деревні відходи	25–30 %

Продовження табл. 5.1

1	2	3
Кількість нафтоокиснювальних бактерій	Висока кількість таких мікроорганізмів забезпечує потенційно більш високу швидкість біодеструкції вуглеводнів нафти	10^{10}
Концентрація вуглеводнів нафти у вихідному субстраті	Високі дози ксенобіотика можуть призвести до токсичного ефекту на мікрофлору. Проте низькі концентрації вуглеводнів можуть виявитися недостатніми для розвитку мікроорганізмів	80–100 г/кг

Мікробна біодеградація нафтових вуглеводнів може відбуватися в широкому температурному діапазоні. Температура впливає на біодеградацію, змінюючи фізичну природу та хімічний склад нафти, швидкість метаболізму вуглеводнів мікроорганізмами та склад угруповань мікроорганізмів. Низька температура затримує швидкість випаровування низькомолекулярних вуглеводнів, які є токсичними для мікроорганізмів, тому відбувається затримання біодеградації нафти.

Оптимальні діапазони температур для мікроорганізмів, що руйнують вуглеводні, відрізняються для різних груп: психрофіли (нижче ніж 20 °С), мезофіли (15–45 °С) та термофіли (вище ніж 50 °С). Більшість мікроорганізмів, що деградують нафту, є активними в мезофільному діапазоні від 20 °С до 35 °С і забезпечують оптимальні швидкості деградації за цих температур. Зазвичай швидкість біологічної деградації більша для районів із теплим кліматом порівняно з холодними регіонами. За умови мезофільного та термофільного діапазону температур активність ферментів мікроорганізмів збільшується, що призводить до збільшення швидкості біодеградації вуглеводнів.

Отже, метод біоремедіації доцільно застосовувати для помірних широт, що характеризуються оптимальним температурним і вологісним режимом упродовж року, за винятком зимових місяців. Реалізація цього способу в північних регіонах обмежується фізико-географічними, кліматичними і

педафічними умовами довкілля. Очевидно, що штучне підтримання тепла на оптимальному рівні, примусова аерація, додаткове введення органічних і неорганічних добрив як джерела основних поживних речовин, меліорація ґрунту істотно знижують економічну ефективність проведених заходів і не завжди виправдані з екологічної точки зору.

Введено нові уявлення про ефективність біопрепаратів на основі психротрофних галотолерантних мікроорганізмів-нафтодеструкторів, які продукують біоПАР для використання в технологіях біоремедіації в умовах холодного клімату. Глибинне періодичне культивування психротрофних мікроорганізмів-нафтодеструкторів родів *Pseudomonas* і *Rhodococcus* у змішаній культурі забезпечує високий вихід біомаси (з чисельністю родококів $3,8 \cdot 10^{10}$ КУО/г і псевдомонад – $3,4 \cdot 10^{10}$ КУО/г концентрованої суспензії), що було використано в технології отримання біопрепарату «Мікробак» [73].

У разі забруднення ґрунтів нафтопродуктами та супутніми домішками реальну загрозу для біотичної складової ґрунтової екосистеми створює кількість біодоступних сполук, тобто вміст рухомих форм токсикантів, а не їх валовий вміст. Ступінь міцності зв'язку токсиканта в ґрунті, а отже, і його рухливість залежить від ґрунтово-екологічних чинників (гумусовий стан ґрунтів, кислотність, гранулометричний і мінералогічний склад, окисно-відновні умови) [74].

Встановлено оптимальні умови для продукування сурфактантів штамами бактерій *Rh. ruber 1B*, *Rh. wratislaviensis* Г 13 [75]. Висока емульгувальна активність і найменший поверхневий натяг досягається за температури на рівні $T = 24\text{--}28$ °С і значення водневого показника в межах $pH = 6,0\text{--}7,5$ од. Максимальне продукування біосурфактантів можливе за умови культивування мікроорганізмів у середовищі, що містить 4,0 г/л фосфатів (KH_2PO_4 , K_2HPO_4) і 1,0 г/л калій нітрата (KNO_3), які використовуються як джерела фосфору, калію та азоту відповідно.

5.4 Науково-теоретичні засади створення нафтодеструктивних консорціумів мікроорганізмів

Таксономічна класифікація та огляд метаболічних шляхів трансформації нафтових сполук здійснювалися за допомогою електронних баз даних KEGG (Киотська енциклопедія генів і геномів), MetaCyc та бази даних EzTaxon.

Морфологія, фізіологія, культура та умови росту, ізоляція, відбір проб та інформація про довкілля, застосування та взаємодія нафтодеструктивних мікроорганізмів вивчалися за допомогою бази даних Bacterial Diversity Metadata BacDive.

Прогнозування та інтерактивна візуалізація геномних островів (GIs, регіони ймовірного горизонтального походження) у бактеріальних геномах здійснювались із використанням веб-сервера IslandViewer 4 (<http://www.pathogenomics.sfu.ca/islandviewer/>), який має широке застосування. GIs непропорційно кодує чинники, що підвищують адаптивність і конкурентоспроможність мікроба всередині ніші, враховуючи чинники вірулентності та інші медико-екологічні важливі адаптації [76].

Дослідження каталітичної активності мікробних спільнот, що беруть участь у деградації стійких ПАВ на забруднених місцях, проводилось за допомогою стендів MAGICPAN для молекулярних підходів і метагеномних досліджень очищення поліароматичних вуглеводнів (<http://aromadeg.siona.helmholtz-hzi.de/>). MAGICPAN – це загальнодоступна база даних про ключові катаболічні ферменти, яка дозволяє одержати надійну структуру реакцій і ферментів, що беруть участь в аеробній ароматичній деградації.

MetaCyc (<https://Metacyc.org>) – куратор бази даних експериментально визначених шляхів метаболізму всіх сфер життя. MetaCyc містить шляхи, пов'язані як із первинним, так і з вторинним метаболізмом, а також із метаболітами, реакціями, ферментами та генами [77].

Дослідженням підлягали метаболічні шляхи розкладання ароматичних вуглеводнів специфічними бактеріями з

визначенням значущих ферментів, що відповідають за ефективність цього процесу. База даних KEGG (<https://www.kegg.jp/kegg/pathway.html#xenobiotics>) була використана як конкретне дослідження для досягнення цієї мети. KEGG – це комп'ютерне представлення біологічної системи, що складається з молекулярних будівельних блоків генів і білків (геномна інформація) та хімічних речовин (хімічна інформація), які інтегровані в знання про діаграми молекулярних складників мереж взаємодії, реакції та відношення (системна інформація). KEGG містить значно більше сполук, ніж MetaCyc [78] і дозволяє створити мікробіологічний консорціум певних штамів бактерій для поліпшення ефективності процесу деградації вуглеводнів і підвищення швидкості біохімічної реакції [79].

Отже, можливі різні співвідношення видів і родів в асоціації чи консорціумі як комплекс конкретних екологічно-трофічних груп мікроорганізмів [80].

У біоремедіації беруть участь аборигенні штами нафтодеструктивних бактерій, нижчі гриби й одноклітинні водорості. Вуглеводноокиснювальні мікроорганізми є аеробами-гетеротрофами, які використовують нафтові вуглеводні як джерело вуглецю та енергії [81]. Для поглинання гідрофобного субстрату та розкладання органічних речовин ці організми виробляють комплекс спеціальних ферментів. У зв'язку з гідрофобною природою речовин, що транспортуються в цитоплазму клітини через цитоплазматичну мембрану за допомогою пасивного або активного транспорту, синтезуються ферменти групи оксигеназ. У разі з гідрофільними сполуками процеси окиснення здійснюються за допомогою дегідрогеназ [82].

У працях І. Ф. Пунтус, Н. А. Леньової та ін. [83, 84] глибоко вивчені процеси мікробіологічної трансформації наявних у нафті сполук, які належать до різних класів органічних речовин. Ученими досліджено закономірності й механізми проходження хімічних реакцій за участі штамів мікроорганізмів *R.opacus* 412, *R.rhodnii* 135, що належать до

родів *Rhodococcus*, *Pseudomonas* і *Burkholderia*, визначені кінцеві й проміжні продукти окиснення фенантрону й антрацену. Але не було проведено оцінювання рівня екологічної безпеки для ґрунтових, водних екосистем і людини після здійсненої біоконверсії. Відкритим залишається питання про ступінь токсичності одержаних біохімічним шляхом сполук залежно від складу нафти порівняно з вихідними речовинами.

Зі збільшенням надходження вуглеводневих фракцій в екосистему внаслідок нафтового забруднення відбувається зміна структури біоценозу в сторону поступового зростання популяції вуглеводноокиснювальних мікроорганізмів, які стають доміантними видами. Динаміку спільнот визначають лімітувальними чинниками, переважно вмістом вуглецю в середовищі, і описують відповідно до закону толерантності Шелфорда, що відповідає нормальному розподілу Гаусса.

Для активізації процесів їх життєдіяльності, переважно підвищення швидкості метаболізму, можливе застосування спеціальних біопрепаратів, ефективність яких для певних умов доведена експериментально [85, 86]. Зазвичай для очищення нафтозабруднених ґрунтів використовують співтовариства бактерій *Bakterium*, *Actinomyces*, *Artrobactes*, *Thiobacterium*, *desulfotomasilium Pseudomons*, *Hydiomonas*, *Bacillus* та інші, а також нижчі форми грибів. Різні види дріжджів *Candida* розкладають ароматичні сполуки з концентрацією до 1 % в ґрунтах за 120–200 діб, *Candida sp.* поглинає керосин, *Candida lipolytica* – сиру нафту. Нафту на поверхні ґрунту знищують *Actmomycor elegans* та *Geotrichum marium*. Використання *Actmebacter sp.* забезпечує 80 % ефект очищення від ароматичних сполук упродовж п'яти тижнів. Деградацію ароматичних сполук здійснюють *Tycobactenum* і *Pseudomonus alcahgenes*, які також розкладають галогенвуглеводні.

У роботі [87] вивчена ефективність використання штамів мікроорганізмів *Ps. citrea*, *Ps. elyakovii* і *Oc. litoralis* для деструкції нафтових вуглеводнів. У результаті проведених експериментальних досліджень із використанням модельних середовищ побудований ряд, що відображає зміну (зменшення)

швидкості утилізації вуглеводнів під дією зазначених мікроорганізмів: ароматичні вуглеводні > парафінові вуглеводні (з великою кількістю атомів вуглецю) > низькомолекулярні алкани.

Найбільш ефективного результату можна досягти у разі використання консорціуму мікроорганізмів, що спеціалізується на деградації органічних речовин заданого складу та певної хімічної природи. Асоціації культури мікроводоростей *Synechocystis* sp. та аборигенних бактерій *Pseudomonas indoxyladons* і *Bacillus benzoevorans* були успішно застосовані для відновлення різних концентрацій високомолекулярного чотирикільцевого поліциклічного вуглеводню пірену [88].

Консорціум із двох штамів *Bacillus*, а саме, *Bacillus pumilus* KS2 та *Bacillus cereus* R2 має найвищий ступінь деградації вуглеводнів (68,12 % від загального обсягу нафтових вуглеводнів), досягнутий на третьому тижні інкубації, пов'язаний з одержаними біологічно активними речовинами рамноліпідами [89], консорціум *Bacillus cereus* і *Pseudomonas putida* показав відсоток біодеградації 80–90 % через 49 днів [90], крім того, повідомлялося, що окремий штам *Bacillus cereus* є ефективним деградатором гасу, пов'язаним із виробництвом специфічного біосурфактанту з відповідною характеристикою поверхневої гідрофобності (60,67 % \pm 1,53 %) та відсотком спінювання (31,33 % \pm 0,58 %) [91], проте *Pseudomonas putida* показала більш високу ефективність пророщування та здатність до зростання, порівняно з *Bacillus cereus*, завдяки впливу сирової нафти на ріст у дослідах із культурою у горщиках [92].

Результати, одержані Cerqueira et al. [80], продемонстрували відмінну здатність до деградації жирного нафтошлему бактеріальним консорціумом, що складається з *Stenotrophomonas acidaminiphila*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus cibi*, *Pseudomonas aeruginosa* та *Bacillus cereus*, а також виробничу потужність біологічно активних речовин порівняно з індивідуальними штамми.

Відомий синергетичний ефект між бактерією *Mycobacterium hyalinum* та філаментним грибом *Cladosporium*,

що призвело до майже повної деградації дизельної фракції нафти, досягнувши загального видалення дизельного палива на 99 % упродовж 5 днів оброблення [93].

Найважливіший принцип успішного функціонування консорціуму бактерій ґрунтується на синергетичному ефекті у взаємозв'язку між різними екологічно-трофними групами мікроорганізмів завдяки метаболітам, які є джерелом вуглецю для інших [34, 94]. Аналіз модулів деградації основних ароматичних сполук показує проміжні та кінцеві продукти і необхідні ферментативні системи для прискорення цих перетворень. Перша конверсія належить до деградації бензоату внаслідок реакції дигідроксилування ароматичного кільця із залученням ферментів бензолу 1,2-діоксигенази та дигідроксициклогексадієн карбоксилатдегідрогенази з класу оксидоредуктаз. Ензим катехолу 1,2-діоксигеназа (клас оксидоредуктази), що діє на одиночні донори з включенням молекулярного кисню (оксигенази), ініціює мета-розщеплення шляху деградації катехолу. Нафталін 1,2-діоксигеназа є членом кільцево-гідроксилувальної діоксигенази (RHD) бактеріальних ферментів, які відіграють вирішальну роль у деградації ароматичних сполук, таких як поліциклічні ароматичні вуглеводні. Арило-спиртова дегідрогеназа – це група ферментів із широкою специфічністю до первинних спиртів з ароматичним або циклогекс-1-єним кільцем, але з низькою або відсутньою активністю щодо коротколанцюгових аліфатичних спиртів (https://www.genome.jp/dbgetbin/www_bget?K00055+1.1.1.90+R05348).

Alcaligenes sp. штам PPH розщеплює фенантрен за допомогою 1-гідрокси-2-нафтойноокислової гідроксилази до саліцилової кислоти та катехолу [95]. *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59 спроможний включати до метаболізму всі шість ароматичних речовин ВТЕХ (бензен, толуен, етиленбензен, орто-, мета та параксилен). Цей штам виділений із газолін-забруднених ґрунтів. Ґрунтуючись на повній геномній інформації про *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59 (рис. 5.12), що була успішно одержана, використовуючи інструмент

IslandViewer4(http://www.pathogenomics.sfu.ca/islandviewer/accession/NC_016147.2/), цей штам потенційно використовують здебільшого в реакції деградації ПАВ. У зв'язку з цим *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59 був визначений як домінуючий вид у моделях консорціуму.

PSEUDOXANTHOMONAS SPADIX BD-a59, COMPLETE GENOME.

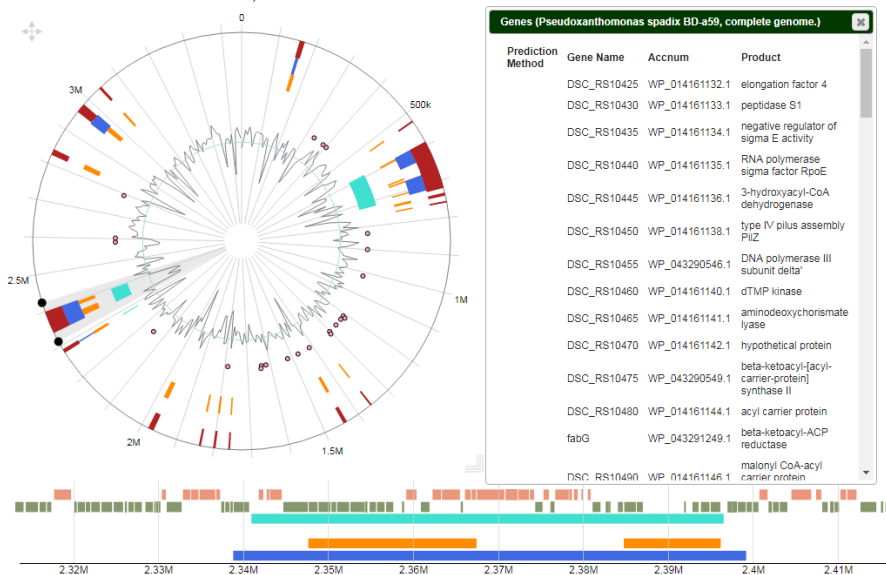


Рисунок 5.12 – Повний геном *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59 одержаний за допомогою IslandViewer4 (Ablieieva et al., 2020) [10]

Повний набір ферментативних систем, що використовують для біодеградації ПАВ, можна забезпечити за допомогою включення до консорціуму таких штамів бактерій: *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59, *Pseudomonas putida* ND6, *Pseudomonas stutzeri* 19SMN4, *Pseudomonas fluorescens* UK4, *Pseudomonas fluorescens* L228, *Acinetobacter lactucaе* OTEC-02, *Rhodococcus aetherivorans* IcdP1, *Rhodococcus jostii* RHA1.

Згідно з метаболічною інформацією з бази даних Bacterial Diversity Metadatabase BacDive про переважаючі ферментативні системи та базові трансформації (шляхи) важливих нафтових

сполук, бактеріальний консорціум був створений у трьох варіантах: 1 – для алканів (парафінів); 2 – циклоалканів; 3 – ароматичних вуглеводнів.

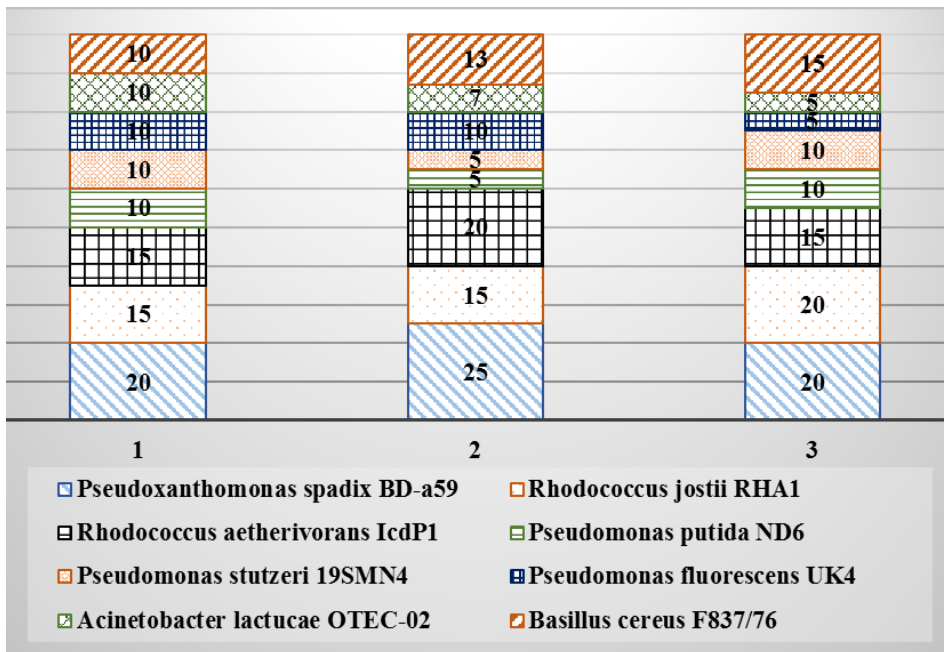


Рисунок 5.13 – Діаграма еколого-трофічних груп, що беруть участь у біодеградації парафінів (1), циклоалканів (2), ароматичних вуглеводнів (3) (Ablieieva, 2020) [11]

Створені консорціуми мають однакові штами бактерій для всіх трьох згаданих вище наборів, але різну відносну кількість груп бактерій. Різниця у масовому співвідношенні між штамми, що використовуються для цих трьох моделей, обумовлена різницею необхідних ферментів.

Bacillus sp. та *Pseudomonas sp.*, переважно штами *Bacillus subtilis* DM-04 та *Pseudomonas aeruginosa* M і NM здатні деградувати нафтові субстрати та розвиватися в середовищі з нафтою як єдиним джерелом вуглецю [94].

Штами *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*,

Acinetobacter venetianus, *Klebsiella oxytoca* спроможні зростати, використовуючи сиру нафту як джерело вуглецю. Деякі штами можуть деградувати понад 50 % концентрації 1 % сирової нафти за 7 днів. Більшість штамів мали здатність адаптуватися до екстремальних середовищ, маючи високі температури, лужне середовище та середовища з високою солоністю [96]. Наявність генів гідроксилувальної діоксигенази ароматичного кільця дає можливість *Pseudomonas spp.* [97] брати участь у деградації поліциклічних ароматичних вуглеводнів (нафталін, дибензотіофен, аценафтилен, флуорен, фенантрен та антрацен).

Спираючись на культурно-морфологічні ознаки, маркери стійкості до антибіотиків і використовуючи метод геномних відбитків пальців, вперше було простежено долю впроваджених мікроорганізмів-деструкторів нафти у відкритому середовищі та показати їх виживання та конкурентоспроможність. Вибіркова здатність мікроорганізмів-деструкторів штамів *Rhodococcus sp.* X25, *Rhodococcus sp.* X5, *Rhodococcus sp.* S25, *Rhodococcus sp.* S26 та *Pseudomonas sp.* 142NF (pNF142) щодо деградації окремих фракцій нафти, що необхідно враховувати під час відбору ефективних штамів під час складання асоціацій мікроорганізмів-деструкторів як основи біологічних препаратів для очищення від забруднення нафтою [98].

5.5 Фіторе mediaція та фітотоксичність нафтопродуктів

Під час реалізації фітотехнологій використовують такі механізми [99]:

- прискорену біодеградацію в ризосфері (деградація в шарі ґрунту, безпосередньо навколишнього коріння рослини);
- фітовипаровування (перенесення забруднювачів в атмосферу за допомогою системи випаровування вологи рослинами);
- фітовилучення (відоме також як фітоаккумуляція, вилучення забруднювачів із ґрунту корінням рослин, перенесення і накопичення в стеблах і листках);
- фітодеградацію (розкладання забруднювачів у

рослинних тканинах);

– фітостабілізацію (рослини виробляють речовини, які іммобілізують забруднювачі в шарі між поверхнею коренів і ґрунтом);

– гідравлічний контроль (застосування дерев для поглинання та випаровування великих обсягів ґрунтових вод або поверхневого стоку з метою контролю обводнення ґрунту).

5.6 Дослідження деградації нафтових вуглеводнів в умовах аборигенної мікрофлори

Зразки ґрунту були зібрані з трьох різних районів поблизу Бугруватівського родовища Дніпровсько-Донецького нафтогазового регіону (50°11'55" пн.ш., 34°58'06" с.ш.), Сумська область, Україна. Забруднення вуглеводнями у всіх випадках було наслідком розливів нафти під час аварійних ситуацій. Зразки були зібрані впродовж серпня. Верхній шар ґрунту глибиною 20 см збирали за допомогою стерильного шпателя в стерильні пластикові пакети для подальшого транспортування та мікробіологічного аналізу. Зразки зберігали за температури 4 °С до подальшого оброблення. Експериментальне дослідження проводили за температури 21 °С. Зразки ґрунту були ідентифіковані як чорнозем типовий вилугований глибокий низькогумусний світло-глинистий.

Фізичні та хімічні параметри ґрунту наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Фізичні та хімічні властивості зразків ґрунту

Параметр	Початковий вміст нафти, %	pH	Вологість, %	Вміст Р, мг/кг	Вміст N, мг/кг	Вміст К, мг/кг	C _{орг} , %
Незабруднений ґрунт (контроль)	0	6,6	26,8	189	117	172	1,00
Зразок № 1	5	6,5	32,7	111	73	119	0,55
Зразок № 2	10	6,7	33,4	119	68	116	0,47
Зразок № 3	15	6,9	38,2	99	50	98	0,32

Аналіз ґрунту проводили гравіметричним методом і методом газової хроматографії. Одержані результати засвідчують однакову якість, але різну кількість вмісту нафтових вуглеводнів у трьох зразках забруднених нафтою ґрунтів (табл. 5.3). Рівень забруднення нафтою відповідає зростаючому преференційному порядку: зразок № 1 < зразок № 2 < зразок № 3 (5, 10 та 15 мг/кг відповідно).

Таблиця 5.3 – Результати аналізу зразків ґрунту на вміст НВ

Речовина	Вміст (\pm стандартне відхилення), мг/кг		
	Зразок № 1	Зразок № 2	Зразок № 3
п-алкани	1,787 \pm 0,123	3,574 \pm 0,246	5,361 \pm 0,369
Флуорен	0,134 \pm 0,017	0,267 \pm 0,034	0,400 \pm 0,051
Антрацен	0,126 \pm 0,016	0,252 \pm 0,032	0,378 \pm 0,048
Фенантрен	0,119 \pm 0,009	0,238 \pm 0,018	0,357 \pm 0,027
Пірен	0,123 \pm 0,015	0,246 \pm 0,030	0,370 \pm 0,045
Толуен	0,543 \pm 0,078	1,087 \pm 0,156	1,630 \pm 0,234
Ксилен	0,721 \pm 0,098	1,442 \pm 0,196	2,163 \pm 0,294
Бензен	1,015 \pm 0,113	2,029 \pm 0,226	3,044 \pm 0,339
Інші НВ	0,434 \pm 0,059	0,868 \pm 0,118	1,302 \pm 0,177
Разом	5,002	10,003	15,005

Незважаючи на більший вміст п-алканів у всіх досліджуваних зразках, ця група НВ має більш високу здатність до біодеградації. Проте групу поліциклічних ароматичних вуглеводнів, включаючи флуорен, антрацен, фенантрен і пірен, важче розкласти через їх складну хімічну структуру, високу токсичність і низький рівень біодоступності для переважної більшості мікроорганізмів. Ароматичні сполуки бензен, толуен та ксилен (відомі як ВТХ) становлять половину масу загальної кількості НВ, для деградації яких необхідна конкретна мікробіота в консорціумі бактерій.

Аборигенна мікрофлора в природних умовах, використовуючи різні вуглеводні як єдині джерела вуглецю, забезпечує здатність до зростання та біодеградацію нафти.

Кінетика цього процесу залежить від часу та толерантності до різних концентрацій НВ у забруднених нафтою ґрунтах. На рисунку 5.14 показані результати багатофакторного аналізу, що відображає залежність швидкості деградації нафти від часу експозиції τ та початкової концентрації нафти $C_{\text{поч.}}$.

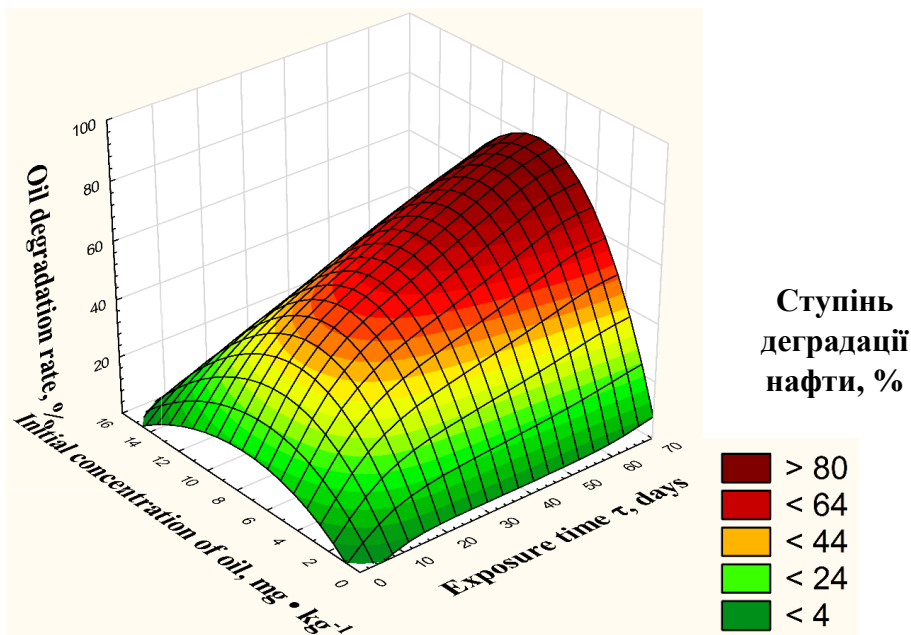


Рисунок 5.14 – Залежність ступеня деградації нафти від часу експозиції τ та початкової концентрації нафти $C_{\text{поч.}}$. (Ablieieva, et al, 2021) [100]

Вплив цих чинників на швидкість деградації нафти можна відобразити рівнянням регресії

$$Y = -11,8961 + 11,8395 \cdot X_1 + 0,9027 \cdot X_2 + 0,7914 \cdot X_1^2 + 0,0187 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0079 \cdot X_2^2,$$

де Y – ступінь деградації нафти, %;

X_1 – час експозиції τ , днів;

X_2 – початкова концентрація нафти $C_{\text{поч}}$, мг/кг.

Максимальний ступінь деградації нафти на рівні 80 % встановлено для початкової концентрації C_{in} у межах 4–8 мг/кг і часу експозиції $\tau = 70$ днів.

Однак цей показник не досягає 100 %, що, швидше за все, пов'язано з наявністю поліциклічних ароматичних вуглеводнів, які важко розкладаються. Результати дослідження потребували більш поглибленого вивчення механізмів біодеградації ПАВ, щоб правильно визначити склад бактеріального консорціуму.

Висновки до розділу 5

У розділі систематизовано результати власних досліджень та інших учених щодо науково-практичних основ біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів. Цей підхід є екологічно безпечним, економічно ефективним і доцільним із позицій проходження процесів у природних умовах. Застосування здатності багатьох мікроорганізмів використовувати нафтові вуглеводні як джерела вуглецю в процесах власного метаболізму дозволяє очистити об'єкти, забруднені нафтою та нафтопродуктами, та відновити їх функціональність.

Встановлено, що з метою інтенсифікації цього процесу доцільним є використання біоаугментації (внесення спеціально розробленого консорціуму мікроорганізмів, здатних виробляти біосурфактанти) та біостимуляції (внесення добрив та інших продуктів, що містять необхідні поживні елементи для бактерій).

Обґрунтовано науково-практичні підходи до проведення біостимуляції. На підставі досліджень та проведеного аналізу визначено, що ефективним біостимулятором є дигестат, який містить азот і фосфор, та сприяє мінералізації органічних речовин, а завдяки додаванню фосфогіпсу та розвитку необхідної асоціації мікроорганізмів, які іммобілізують важкі метали, прискорює біоремедіацію.

Розроблено науково-теоретичні засади створення нафтодеструктивних консорціумів мікроорганізмів і досліджено деградацію нафтових вуглеводнів в умовах аборигенної мікрофлори.

Список використаної літератури до розділу 5

1. Воеводина Т. С., Русанов А. М., Васильченко А. В. Влияние нефти на химические свойства чернозема обыкновенного Южного Предуралья. *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2015. № 10 (185). С. 157–161.
2. Liang Y., Zhang X., Zhou, J., Li G. Long-term oil contamination increases deterministic assembly processes in soil microbes. *Ecological Applications*. 2015. Vol. 25 (5). P. 1235–1243. URL: <https://doi.org/10.1890/14-1672.1>.
3. Плешакова Е. В. Экологические аспекты кислотоустойчивости нефтеокисляющих микроорганизмов в ходе биоремедиации загрязнённых почв. *Поволжский экологический журнал*. 2010. № 4. С. 374–382.
4. Ахмадиев М. В. Разработка биореакторной технологии ремедиации нефтезагрязненных почв: дисс. ... канд. техн. наук : 03.02.08 «Экология» (в химии и нефтехимии) / Максим Владимирович Ахмадиев. Пермь, 2016. 185 с.
5. Fritsche W., Hofrichter M. Aerobic degradation by microorganisms', in Klein, J. (Eds.), *Environmental Processes-Soil Decontamination*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 2000. P. 146–155.
6. Brzeszcz J., Kaszycki P. Aerobic bacteria degrading both n-alkanes and aromatic hydrocarbons: an undervalued strategy for metabolic diversity and flexibility. *Biodegradation*. 2018. Vol. 29 (4). P. 359–407. doi:10.1007/s10532-018-9837-x.
7. Fritsche W., Hofrichter M. Aerobic degradation by microorganisms. *Biotechnology Set* (2nd Eds.). 2008. P. 144–167.
8. Wu M. L., Ye X. Q., Chen K. L., Li W., Yuan J., Jiang X. Bacterial community shift and hydrocarbon transformation during bioremediation of short-term petroleum-contaminated soil. *Environmental Pollution*. 2017. Vol. 223. P. 657–664.
9. Spini G., Spina F., Poli A., Blioux A.-L., Regnier T., Gramellini C., Varese G. C., Puglisi E. Molecular and Microbiological Insights on the Enrichment Procedures for the Isolation of Petroleum Degrading Bacteria and Fungi. *Frontiers in*

Microbiology, 20189:2543 [online].
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2018.02543/full>.

10. Ablieieva Iryna, Plyatsuk Leonid, Liu Tong, Berezhna Iryna, Yanchenko Ilona. Bacterial consortium for decontamination of oil-polluted soils: power of electronic bioinformatic databases.

11. Ablieieva I. Theoretical substantiation of the petroleum hydrocarbons destruction by specific microflora using anaerobic digestate. *Environmental problems*. 2020. Vol. 5, No. 4. P. 191–201. <https://doi.org/10.23939/ep2020.04.191>.

12. Filonov A., Ovchinnikova A., Vetrova A. et al. Oil-Spill Bioremediation, Using a Commercial Biopreparation "MicroBak" and a Consortium of Plasmid-Bearing Strains"V&O" with Associated Plants, Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites, in Romero-Zerón, L. (Ed.), InTech, 2012. Available from:<http://www.intechopen.com/books/introduction-to-enhanced-oil-recovery-eor-processes-and-bioremediation-of-oil-contaminated-sites/oil-spill-bioremediation-using-a-commercial-biopreparation-microbak-a-consortium-of-plasmid-bearing->.

13. Auffret M. D., Yergeau E., Labbé D. et al. Importance of Rhodococcus strains in a bacterial consortium degrading a mixture of hydrocarbons, gasoline, and diesel oil additives revealed by metatranscriptomic analysis. *Applied Microbiology Biotechnology*. 2015. Vol. 99. P. 2419–2430.

14. Godheja J., Shekhar S. K., Satyanarayan G. N. V. et al. Antibiotic and Heavy Metal Tolerance of Some Indigenous Bacteria Isolated From Petroleum Contaminated Soil. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 2017. Vol. 6, No. 3. P. 194–211.

15. Забелина О. Н. Оценка экологического состояния почвы городских рекреационных территорий на основании показателей биологической активности (на примере г. Владимира): дисс. ... на соискание ученой степени кандидата биологических наук : 03.02.08 «Экология (биология)» / Ольга Николаевна Забелина. Владимир, 2014. 147 с.

16. Uzoigwe C., Burgess J. G., Ennis C. J. et al. Bioemulsifiers are not biosurfactants and require different screening approaches. *Front Microbiology*. 2015. Vol. 6 (245) [online]. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4387539/pdf/fmicb-06-00245.pdf>.

17. Helmy Q., Laksmono R., Kardena E. Bioremediation of Aged Petroleum Oil Contaminated Soil: From Laboratory Scale to Full Scale Application. *Procedia Chemistry*. 2015. Vol. 14. P. 326–333.

18. Ebadi A. A., Sima N. A., Olamaee M. Effective bioremediation of a petroleum-polluted saline soil by a surfactant – *Pseudomonas aeruginosa* consortium. *Journal of advanced research*. 2017. Vol. 8 (6). P. 627–633. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2017.06.008>.

19. Сулейманов Р. Р., Шорина Т. С. Влияние нефтяного загрязнения на динамику биохимических процессов чернозема обыкновенного (Оренбургская область). *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2012. Т. 14, № 1. С. 240–243.

20. Иванов А. В., Тафеева А. А. Гигиеническая оценка загрязнения почв на территории нефтедобывающих регионов Республики Татарстан. *Гигиена и санитария*. 2009. № 3. С. 41.

21. Щемелинина Т. Н. Биологическая активность нефтезагрязненных почв крайнего севера на разных стадиях их восстановления и при рекультивации: автореф. дисс. ... канд. биол. наук : 03.00.27, 03.00.16. Воронеж, 2008. 22 с.

22. Мязин В. А. Разработка способов повышения эффективности биоремедиации почв Кольского Севера при загрязнении нефтепродуктами (в условиях модельного эксперимента) : дис.... канд. биол. наук : 03.02.08 «Экология» / Мязин Владимир Александрович. Апатиты, 2014. 167 с.

23. Ma J., Shen J., Liu Q., Fang F., Cai H., Guo C. Risk assessment of petroleum-contaminated soil using soil enzyme activities and genotoxicity to *Vicia faba*. *Ecotoxicology*. 2014. Vol. 23 (4). P. 665-673. doi:10.1007/s10646-014-1196-8.

24. Achuba F. I., Peretiemo-Clarke B. O. Effect of spent engine oil on soil catalase and dehydrogenase activities. *Int. Agrophysics*. 2008. Vol. 22. P. 1–4.

25. Sierra-Garcia I. N., Oliveira V. M. Microbial Hydrocarbon Degradation: Efforts to Understand Biodegradation in Petroleum Reservoirs. *Biodegradation Engineer Technol*. 2013. P. 47–72.

26. Mahjoubi M., Cappello S., Souissi Y., Jaouani A., Cherif A. Microbial Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon–Contaminated Marine Environments. In book *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering*. 2017. doi: 10.5772/intechopen.72207.

27. Shaopeng Yan, Qiuyu Wang, Lina Qu, Cong Li. Characterization of Oil-Degrading Bacteria from Oil-Contaminated Soil and Activity of their Enzymes. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*. 2013. Vol. 27 (4). P. 3932–3938.

28. Uzoigwe C., Burgess J. G., Ennis C. J., et al. Bioemulsifiers are not biosurfactants and require different screening approaches. *Front Microbiol*. 2015. Vol. 6(245). doi: 10.3389/fmicb.2015.00245.

29. Mohammed M. U., Arezoo D., Kang T. L., Ahmad A. M., Salmah I. Application of biosurfactants in environmental biotechnology; remediation of oil and heavy metal. *AIMS Bioengineering*. 2016. Vol. 3 (3). P. 289–304.

30. Campos J. M., Stamford T. L. M., Sarubbo L. A., Luna J. M., Rufino R. D., Banat M. Microbial biosurfactants as additives for food industries. *Biotechnol. Prog*. 2013. Vol. 29. P. 1097–1108.

31. Aparna A., Srinikethan G., Hedge S. Effect of addition of biosurfactant produced by *Pseudomonas sp.* on biodegradation of crude oil. In *International Proceedings of Chemical, Biological & Environmental Engineering*. 2011. Vol. 6. P. 71–75.

32. Kaczorek E., Pacholak A., Zdarta A., Smulek W. The Impact of Biosurfactants on Microbial Cell Properties Leading to Hydrocarbon Bioavailability Increase. *Colloids Interfaces*. 2018. Vol. 2, Issue 3. P. 35. URL: <https://doi.org/10.3390/colloids2030035>.

33. Patowary K., Patowary R., Kalita M. C., Deka S. Characterization of Biosurfactant Produced during Degradation of Hydrocarbons Using Crude Oil As Sole Source of Carbon. *Frontiers in Microbiology*. 2017. Vol. 8. P. 279. URL: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00279>.
34. You Z., Xu H., Zhang S., Kim H., Chiang P. Comparison of Petroleum Hydrocarbons Degradation by *Klebsiella pneumoniae* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Appl. Sci*. 2018. Vol. 18. P. 1–19. URL: <https://doi.org/10.3390/app8122551>.
35. Dindar E., Sagban F. O. T., Baskaya H. S. Variations of soil enzyme activities in petroleum-hydrocarbon contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2015. Vol. 105. P. 268-275. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.09.011>.
36. Borjana K. T., George R. I., Nelly E. C. Biosurfactant production by a new *Pseudomonas putida* strain. *Z Naturforsch C J Biosci*. 2001. Vol. 57. P. 356–360.
37. Yan P., Lu M., Yang Q., et al. Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*. *Bioresource Technol*. 2012. Vol. 116. P. 24–2.
38. Goudarزتalejerdi A., Tabatabaei M., Eskandari M. H., Mowla D., Iraj A. Evaluation of bioremediation potential and biopolymer production of pseudomonads isolated from petroleum hydrocarbon-contaminated areas. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2015. Vol. 12. P. 2801–2808. URL: <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0779-0>.
39. Brown D. M., Okoro S., Gils J. Van, Spanning R. Van, Bonte M., Hutchings T., Linden O., Egbuche U., Bye K., Smith J. W. N. Science of the Total Environment Comparison of landfarming amendments to improve bioremediation of petroleum hydrocarbons in Niger Delta soils. *Science of the Total Environment*. 2017. Vol. 596–597. P. 284–292. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.072>.
40. Tanase A., Ionescu R., Chiciudean I., Vassu T., Stoica I. Characterization of hydrocarbon-degrading bacterial strains isolated from oil-polluted soil. *International Biodeterioration &*

Biodegradation. 2013. Vol. 84. P. 150–154. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.05.022>.

41. Todorova N. H., Mironova R. S., Karamfilov V. K. Comparative molecular analysis of bacterial communities inhabiting pristine and polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons Black Sea coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 2014. Vol. 83(1). P. 231–240. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.047>.

42. Zhou Y., Wei J., Shao N., Wei D. Construction of a genetically engineered microorganism for phenanthrene biodegradation. *J. Basic Microbiol.* 2013. Vol. 53. P. 188–194. URL: <https://doi.org/10.1002/jobm.201100322>.

43. Wu T., Xu J., Xie W., Yao Z., Yang H., Sun C., Li X. *Pseudomonas aeruginosa* L10: A Hydrocarbon-Degrading, Biosurfactant-Producing, and Plant-Growth-Promoting Endophytic Bacterium Isolated From a Reed (*Phragmites australis*). *Front. Microbiol.* 2018. Vol. 9. P. 1087. doi: 10.3389/fmicb.2018.01087.

44. Panda S. K., Kar R. N., Panda C. R. Isolation and identification of petroleum hydrocarbon degrading microorganisms from oil contaminated environment. *International Journal Of Environmental Sciences*. 2013. Vol. 3, No. 5. P. 1314–1321.

45. Margesin R., Labbé D., Schinner F. et al. Characterization of hydrocarbon-degrading microbial populations in contaminated and pristine alpine soils. *Applied Environmental Microbiology*. 2003. Vol. 69. P. 3085–3092.

46. Das K., Mukherjee A. K. Crude petroleum-oil biodegradation efficiency of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* strains isolated from a petroleum-oil contaminated soil from North-East India. *Bioresource Technology*. 2007. Vol. 98, No. 7. P. 1339–1345.

47. Mohsenzadeh F., Rad C. A., Akbari M. Evaluation of oil removal efficiency and enzymatic activity in some fungal strain for bioremediation of petroleum – polluted soil. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2012. Vol. 9 (26) [online]. URL: <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-https://link.springer.com/content/pdf/10.1186%2F1735-2746-9-26.pdf>.

48. Büyükgüngör H., Kurnaz S. Bioremediation of Total Petroleum Hydrocarbons in Crude Oil Contaminated Soils obtained from Southeast Anatolia. *Acta Biologica Turcica*. 2016. Vol. 29. P. 55–58.

49. Hamme J., Ward O. Physical and metabolic interactions of *Pseudomonas* sp. strain JA5-B45 and *Rhodococcus* sp. strain F9-D79 during growth on crude oil and effect of a chemical surfactant on them. *Applied Environmental Microbiology*. 2001. Vol. 69. P. 4874–4879.

50. Azadi D., Shojaei H., Mobasherizadeh S. et al. Screening, isolation and molecular identification of biodegrading mycobacteria from Iranian ecosystems and analysis of their biodegradation activity. *AMB Express*. 2017. Vol. 180 [online]. URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5607059/pdf/13568_2017_Article_472.pdf.

51. Dean-Ross D., Moody J., Cerniglia C.E. Utilization of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria isolated from contaminated sediment. *FEMS Microbiology Ecology*. 2002. Vol. 41, No. 1. P. 1–7.

52. Jain P., Bajpai V. Biotechnology of bioremediation – a review. *International journal of environmental science.*, 2012. Vol. 3, No. 1. P. 535–549.

53. Leneva N., Kolomytseva M., Baskunov P. et al. Phenanthrene and anthracene degradation by microorganisms of the genus *Rhodococcus*. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2009. Vol. 45. P. 169–175.

54. Adhikari D., Araki K. S., Mukai M et al. Development of an Efficient Bioremediation System for Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soils Based on Hydrocarbon Degrading Bacteria and Organic Material Control. *Austin Journal of Biotechnology & Bioengineering*. 2015. Vol. 2 (3). P. 1048.

55. Эркенова М.И. Экспериментальное моделирование разложения нефтепродуктов в торфяной олиготрофной почве с использованием извести, удобрений и палыгорскитовой глины (на примере торфяных почв Ямало-Ненецкого автономного

округа): дисс. ... канд. биол. наук : 03.00.27 «Почвоведение» / Эркенова Малика Исмаиловна. Москва, 2016. 142 с.

56. Erkenova M. I., Tolpeshta I. I., Trofimov S. Ya. et al. Changes of the Content of Oil Products in the Oil-Polluted Peat Soil of a High-Moor Bog in a Field Experiment with Application of Lime and Fertilizers. *Eurasian Soil Science*. 2016. Vol. 49. Issue 11. P. 1310–1318.

57. Soleimani M., Farhoudi M., Christensen J. H. Chemometric assessment of enhanced bioremediation of oil contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 254–255. P. 372–381. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.004>.

58. Etok C. A., Akan O. D., Adegoke A. A. Bioremediation of Crude Oil Contaminated Soils Using Surfactants and Hydrocarbonoclastic Bacteria. *British Microbiology Research Journal*. 2015. Vol. 9 (2). P. 1–6. URL: <https://doi.org/10.9734/BMRJ/2015/6196>.

59. Galitskaya P., Akhmetzyanova L., Selivanovskaya S. Biochar-carrying hydrocarbon decomposers promote degradation during the early stage of bioremediation. *Biogeosciences*. 2016. Vol. 13. P. 5739–5752. URL: <https://doi.org/10.5194/bg-13-5739-2016>.

60. Abed R. M. M., Al-kharusi S., Al-hinai M. Effect of biostimulation, temperature and salinity on respiration activities and bacterial community composition in an oil polluted desert soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2015. Vol. 98. P. 43–52. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.11.018>.

61. Ebadi A., Azam N., Sima K., Olamaee M., Hashemi M. Effective bioremediation of a petroleum-polluted saline soil by a surfactant-producing *Pseudomonas aeruginosa* consortium. *Journal of Advanced Research*. 2017. Vol. 8 (6). P. 627–633. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.06.008>.

62. Adams F. V., Niyomugabo A., Sylvester O. P. Bioremediation of crude oil contaminated soil using agricultural wastes. *Procedia Manufacturin*. 2017. Vol. 7. P. 459–464.

63. Ezenne G. I., Nwoke O. A., Ezikpe D. E., Obalum S. E., Ugwuishiwu B. O. Use of poultry droppings for remediation of crude-oil-polluted soils: Effects of application rate on total and poly-aromatic hydrocarbon concentrations. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2014. Vol. 92. P. 57–65. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.025>.

64. Ofoegbu R. U., Momoh Y. O. L., Nwaogazie I. L. Bioremediation of Crude Oil Contaminated Soil Using Organic and Inorganic Fertilizers. *J Pet Environ Biotechnol*. 2015. Vol. 6(1). P. 1–6. URL: <https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000198>.

65. Urhibo V. O., Ejechi B. O. Crude oil degradation potential of bacteria isolated from oil-polluted soil and animal wastes in soil amended with animal wastes. *AIMS Environmental Science*. 2017. Vol. 4 (2). P. 277–286. URL: <https://doi.org/10.3934/environsci.2017.2.277>.

66. Möller K. Effects of anaerobic digestion on soil carbon and nitrogen turnover, N emissions, and soil biological activity. A review. *Agronomy for Sustainable Development*. 2015. Vol. 35. P. 1021–1041. URL: <https://doi.org/10.1007/s13593-015-0284-3>.

67. Nkoa R. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: A review. *Agronomy for Sustainable Development*. 2014. Vol. 34. P. 473–492. URL: <https://doi.org/10.1007/s13593-013-0196-z>.

68. Gielnik A., Pechaud Y., Huguenot D., Cébron A., Riom J., Guibaud G., Esposito G., Hullebusch E. D. Van. Science of the Total Environment Effect of digestate application on microbial respiration and bacterial communities' diversity during bioremediation of weathered petroleum hydrocarbons contaminated soils. *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 670. P. 271–281. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.176>.

69. Костенков Н. М., Ознобихин В. И. Особенности биоремедиации нефтезагрязненных почв в условиях Северного Сахалина. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2013. № 8. С. 224–227.

70. Голодяев Г. П., Костенков Н. М., Ознобихин В. И. Биоремедиация нефтезагрязнённых почв методом компостирования. *Почвоведение*. 2009. № 8. С. 996–1006.

71. Обработка осадков сточных вод нефтегазового комплекса / К. Л. Чертес и др. *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*. 2012. № 4. С. 267–272.

72. Мазлова Е. А., Еремина Н. В. Экологический мониторинг стойких органических загрязнителей на территориях предприятий нефтегазового комплекса. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2014. № 7. С. 10–14.

73. Филонов А. Е. Микробные биопрепараты для очистки окружающей среды от нефтяных загрязнений в условиях умеренного и холодного климата : 03.01.06 «Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)» дисс. ... на соискание ученой степени доктора биологических наук / Андрей Евгеньевич Филонов. Пушкино, 2016. 453 с.

74. Меньших С. А. Исследование почвенных экосистем на содержание тяжелых металлов. *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства* : материалы 6-й Международной научно-технической конференции (Омск, 25–30 апреля 2016 г.). Омск : Изд-во ОмГТУ, 2016. С. 229–230.

75. Оптимизация условий продукции сурфактантов микроорганизмами – перспективными деструкторами углеводов и жиров / М. С. Чирикова, Н. Г. Клишевич, Г. П. Петрова, А. С. Самсонова. *Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты* : сборник научных трудов. Том 6. Минск : Беларуская навука, 2014. С. 337–347.

76. Bertelli C., Laird M. R., Williams K. P. et al. Island Viewer 4: expanded prediction of genomic islands for larger-scale datasets. *Nucleic Acids Research*. 2017. Vol. 45, No. W1. P. W30–W35.

77. Caspi R., Billington R., Fulcher C. A., Keseler I. M., Kothari A., Krummenacker M., et al. The MetaCyc database of metabolic pathways and enzymes. *Nucleic Acids Research*. 2018. Vol. 46, No. 1. P. D633–D639.

78. Altman T., Travers M., Kothari A., Caspi R., Karp P. D. A systematic comparison of the MetaCyc and KEGG pathway databases. *BMC bioinformatics*. 2013. Vol. 14 (112) [online] URL: <https://bmcbioinformatics.biomedcentral.com/articles/10.1186/1471-2105-14-112>.

79. Kanehisa M., Furumichi M., Tanabe M., Sato Y., Morishima K. KEGG: new perspectives on genomes, pathways, diseases and drugs. *Nucleic Acids Research*. 2017. Vol. 45, No. D1. P. D353–D361.

80. Cerqueira V. S., Hollenbach E. B., Maboni F., Vainstein M. H., Camargo F. A. O., Peralba, M. do C.R., Bento F. M. Biodegradation potential of oily sludge by pure and mixed bacterial cultures. *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102, No. 23. P. 11003–11010.

81. Гоголева О. А., Немцева Н. В. Угледородокисляющие микроорганизмы природных экосистем. *Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН (электронный журнал)*. 2012. № 2. С. 1–7.

82. Тимергазина И. Ф., Переходова Л. С. К проблеме биологического окисления нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2012. Т. 7, № 1. URL: http://www.ngtp.ru/rub/7/16_2012.pdf.

83. Пунтус И. Ф., Филонов А. Е., Ахметов Л. И. Деградация фенантрена бактериями родов *Pseudomonas* и *Burkholderia* в модельных почвенных системах. *Микробиология*. 2008. № 1. С. 11–20.

84. Деградация фенантрена и антрацена бактериями рода / Н. А. Ленёва, М. П. Коломышева, Б. П. Баскунов, Л. А. Головлёва. *Rhodococcus. Прикладная биохимия и микробиология*. 2009. № 2. С. 188–194.

85. Эффективность применения биопрепаратов для восстановления плодородия техногенно-загрязненных почв Н. А. Киреева и др. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2010. Т.12. № 1(4). С. 1023–1026.

86. Рогозина Е. А., Андреева О. А., Жаркова С. И. и др. Сравнительная характеристика отечественных биопрепаратов, предлагаемых для очистки почв и грунтов от загрязнений нефтью и нефтепродуктами. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2010. Том 5, № 3. URL: http://www.ngtp.ru/rub/7/37_2010.pdf.

87. Исследование нефтеокисляющей способности морских микроорганизмов *Pseudoalteromonas citrea*, *Pseudoalteromonas elyakovii* и *Oceanisphaera litoralis* / Н. Э. Струпуль и др. *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*. 2009. № 4. С. 16.

88. Jignasha G. Patel, Nirmal J. I. Kumar, Rita N. Kumar & Shamiyan R. Khan Evaluation of Nitrogen Fixing Enzyme Activities in Response to Pyrene Bioremediation Efficacy by Defined Artificial Microalgal-Bacterial Consortium of Gujarat, India. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2018. Vol. 38:3. P. 282–293. URL: <https://doi.org/10.1080/10406638.2016.1207684>.

89. Patowary K., Patowary R., Kalita M. C., Deka S. Development of an Efficient Bacterial Consortium for the Potential Remediation of Hydrocarbons from Contaminated Sites. *Frontiers in Microbiology*. 2016. Vol. 7. P. 1–14. URL: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01092>.

90. Tuhuloula A., Suprpto S., Altway A., Juliastuti S. R. Biodegradation of Extractable Petroleum Hydrocarbons by Consortia *Bacillus cereus* and *Pseudomonas putida* in Petroleum Contaminated-Soil. *Indones. J. Chem.* 2019. Vol. 19 (2). P. 347–355. URL: <https://doi.org/10.22146/ijc.33765>.

91. Borah D., Yadav R.N.S. Bioremediation of petroleum based contaminants with biosurfactant produced by a newly isolated petroleum oil degrading bacterial strain. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2017. Vol. 26. P. 181–188. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.005>.

92. Vinothini C., Sudhakar S., Ravikumar R. Biodegradation of petroleum and crude oil by *Pseudomonas putida* and *Bacillus cereus*. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 2015. Vol. 4 (1). P. 318–329.

93. Li You-Qing, Liu Hong-Fang, Tian Zhen-Le, Zhu Li-Hua, Wu Ying-Hui, Tang He-Qing. Diesel Pollution Biodegradation:

Synergetic Effect of *Mycobacterium* and Filamentous Fungi. *Biomedical and environmental sciences*. 2008. Vol. 21. P. 181–187.

94. Shankar S., Kansrajh C., Dinesh M. G., Satyan R. S., Kiruthika S., Tharanipriya A. Application of indigenous microbial consortia in bioremediation of oil-contaminated soils. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 11. P. 367–376. URL: <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0366-1>.

95. Deveryshetty J., Phale P. S. Biodegradation of phenanthrene by *Alcaligenes* sp. strain PPH: partial purification and characterization of 1-hydroxy-2-naphthoic acid hydroxylase. *FEMS Microbiol Lett.* 2010. Vol. 311(1). P. 93-101. doi: 10.1111/j.1574-6968.2010.02079.x.

96. Yilin Liu, Chen Li, Lei Huang, Yun He, Tingting Zhao, Bo Han, Xiaoqiang Jia. Combination of a crude oil-degrading bacterial consortium under the guidance of strain tolerance and a pilot-scale degradation test. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2017. Vol. 25. P. 1838–1846. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2017.02.001>.

97. Sandrine Paise, Marisol Goni-Urriza, Thibault Stadler, Helene Budzinski, Robert Duran. Ring-hydroxylating dioxygenase (RHD) expression in a microbial community during the early response to oil pollution. *FEMS Microbiology Ecology*. 2012. Vol. 80. P. 77–86. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2011.01270.x>.

98. Godheja J., Shekhar S. K., Satyanarayan G. N. V., Singh S. P., Modi D. R. Antibiotic and Heavy Metal Tolerance of Some Indigenous Bacteria Isolated From Petroleum Contaminated Soil. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 2017. Vol. 6 (3). P. 194–211.

99. Moklyachuk L., Sorochinky B., Kulakow P. A. Phytotechnologies for Management of Radionucleide and Obsolete Pesticide Contaminated Soil in Ukraine. The Third International Phytotechnologies Conference, Atlanta, Georgia. April 19–22. 2005.

100. Ablieieva I., Plyatsuk L., Berezchna I., Malovanyy M. Biotechnological Reclamation of Oil-Polluted Soils. *Ecological Engineering & Environmental Technology*. 2021. Vol. 22, Issue 2. P. 27–38. URL: <https://doi.org/10.12912/27197050/133328>.

Розділ 6 Оцінювання екологічного ризику від забруднення нафтою та нафтопродуктами внаслідок аварійних ситуацій

6.1 Аварійні небезпечні ситуації, що супроводжуються розливанням нафти та нафтопродуктів

У процесі видобування нафти і газу виникають екологічно небезпечні ситуації технологічного й аварійного характеру, особливу увагу серед яких заслуговують останні. Вплив експлуатаційних чинників на розвиток аварійних ситуацій має випадковий характер, локальний щодо розміщення об'єктів, короткочасний і попереджується, насамперед, суворим дотриманням регламенту технологічного процесу й організацією надійного контролю за технічним станом устаткування. Аварійні небезпечні ситуації обумовлюються різноманітними причинами, в основному через порушення технологічного регламенту експлуатації обладнання, виконання ремонтних і вогневих робіт без дотримання інструкцій із техніки безпеки [1].

Аварії під час буріння свердловин характеризуються: джерелом аварії; об'єктом аварії; масштабами та наслідками аварії; чинниками, які впливають на аварію.

Аварійні виливи нафти відбуваються внаслідок: порушення герметичності свердловин, нафтопроводів, технологічного обладнання; порушення технології облаштування об'єктів; поривів трубопроводів; зловмисних пошкоджень трубопроводів і технологічних ємностей. Під час нерегламентованого відбору рідини і газу відбувається порушення гідродинамічної рівноваги в надрах, що супроводжується безповоротним розкриттям тріщин, що виконують роль своєрідного каналу для самочинного підйому газу, нафти та розсолів із надр до поверхні [2].

До аварійних також потрібно віднести фонтанні свердловини, після пробурення яких нафта із тиском викидається на поверхню, забруднюючи навколишню територію, поки її не скерують у нафтозбірники [2].

Залежно від об'єкта аварій виділяють такі групи [3]:

- 1) аварії з елементами бурильної колони;
- 2) обрив бурильних труб;
- 3) аварії з долотами;
- 4) прихвати бурильних і обсадних колон;
- 5) аварії з обсадною колоною та елементами її оснащення;
- 6) аварії через невдале цементування;
- 7) аварії з забійними двигунами;
- 8) падіння у свердловину сторонніх предметів;
- 9) інші аварії.

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

Основні причини, що обумовлюють технічний ризик відмов трубопроводів наведені в таблиці 6.1 [1].

Таблиця 6.1 – Основні причини, що створюють технічний ризик відмов трубопроводів

Група причин	Причина
Техногенні	<ul style="list-style-type: none">– внутрішня корозія труб;– дефекти будівельного походження: ризки, задири, вм'ятини, подряпини;– дефекти металургійного походження: осадочні раковини, флокери, пухирці, осьові пори, малозернисті тріщини, надрізи;– дефекти зварювальних швів: напливи, кратери, тріщини, перериви у шві, непровари
Природні	<ul style="list-style-type: none">– зсуви та просідання земної поверхні;– інтенсивні опади
Антропогенні	<ul style="list-style-type: none">– помилки під час проєктування, будівництва, техобслуговування, експлуатації трубопроводів;– зловмисні пошкодження

Схема системної класифікації аварій наведена на рисунку 6.1 [3].

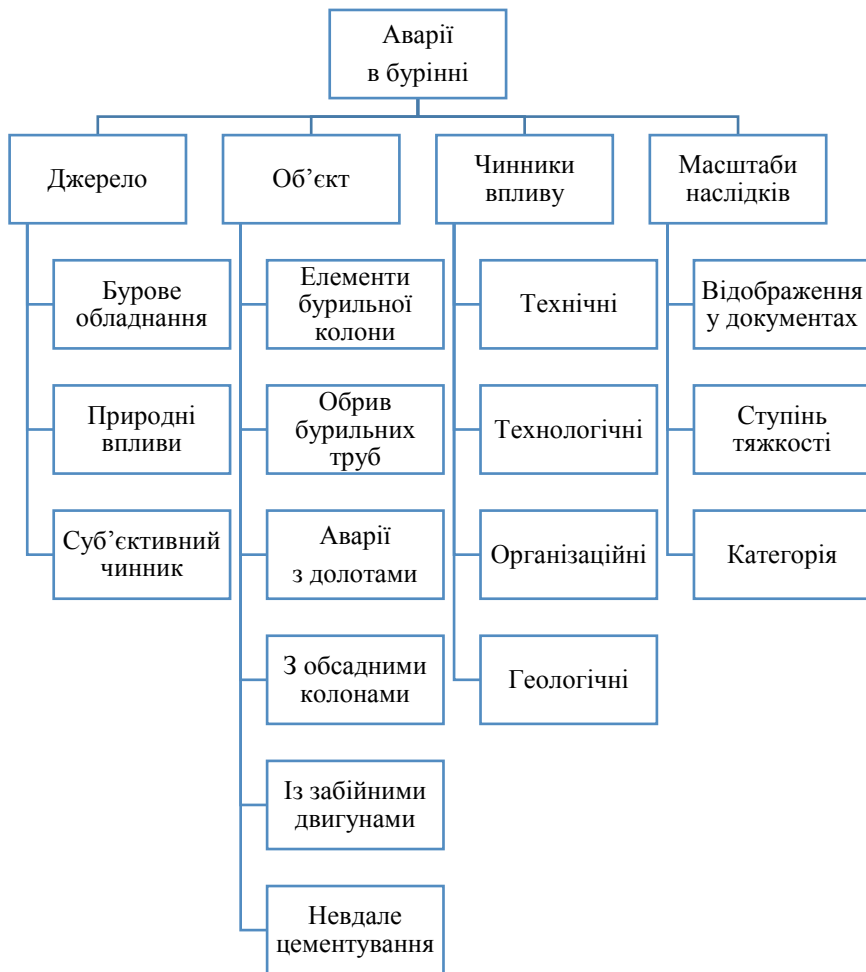


Рисунок 6.1 – Системна класифікація аварій (О. А. Щепетов, 2009) [3]

Згідно з офіційною інформацією щодо аварійного забруднення об'єктів навколишнього природного середовища нафтою та нафтопродуктами, опублікованою Державною екологічною інспекцією у Сумській області

(<http://deisumy.gov.ua/>), проведено систематизацію кількісних та якісних даних щодо надзвичайних ситуацій екологічного характеру на території Сумської області за період 2017–2020 рр., що наведено в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Систематизація аварійних розливів нафти на території Сумської області (2017–2020 рр.)

№	Надзвичайна ситуація	Район	Площа забруднення
2020 рік			
1	Розпилення НП	Роменський	2 100 м ²
2019 рік			
1	Розлив НП на земельній ділянці	Охтирський	1 260 м ²
2	Витік нафти на земельні ділянки	Охтирський	450 м ²
3	Розлив НП на земельній ділянці	Лебединський	757,34 м ²
4	Забруднення земельної ділянки НП	Лебединський	10 800 м ²
2018			
1	Забруднення земельної ділянки НП	Охтирський	230 м ²
2		Охтирський	1 245 м ²
3	Забруднення ґрунту НП	Охтирський	538 м ²
2017 рік			
1	Забруднення земельної ділянки НП	Охтирський	8 046 м ²
2	Забруднення земельної ділянки НП та хлоридами	Охтирський	1 113,75 м ²
3	Забруднення земельної ділянки НП	Охтирський	273 м ²
4	Забруднення ґрунту НП	Охтирський	50 м ²
5	Забруднення земельних ділянок НП	Охтирський	110 м ²
6		Охтирський	1 735 м ²
7		Охтирський	81 м ²

Наприклад, за даними Державної екологічної інспекції в Сумській області, в Охтирському районі Сумської області за період із січня до червня 2017 року трапилося п'ять аварій, спричинених розгерметизацією нафтогазозбірного колектора з подальшим розливом нафтоводяної суміші, внаслідок чого були забруднені земельні ділянки загальною площею 9 589,75 м², збитки за забруднення нафтопродуктами та хлоридами склали 269 520,33 грн. Характер негативного впливу таких ситуацій має як екологічний, так і економічний аспекти, що проявляються у вилученні з обігу на певний період родючих сільськогосподарських земель, дестабілізації ґрунтових комплексів, токсичній дії щодо місцевої біоти, необхідності додаткових матеріальних і фінансових ресурсів для проведення рекультивациі порушених ділянок [4].

Для проведення кількісного оцінювання небезпеки виникнення та наслідків аварійних ситуацій оперують поняттям «ризик» і використовують загальнопоширену методологію оцінювання ризику. З огляду впливу техногенної надзвичайної ситуації на природне середовище та людину доцільно використовувати поняття «екологічний ризик», під яким розуміють просторово-часову кореляцію причинно-наслідкового зв'язку між імовірністю порушення цілісності, структури та стійкості геосистеми та взаємозв'язків між її складовими внаслідок небезпечної події, та можливістю негативних небажаних наслідків і збитків для компонентів природи і людини, що виникають унаслідок реалізації негативного сценарію розвитку подій [5].

Так, наприклад, товарна нафта не викликає зміни кислотності та засолення ґрунту, оскільки на відміну від сирової нафти підлягає попередній підготовці з демінералізації. Отже, аварійне розливання у разі видобутку нафти спричинить більший екологічний ризик для екосистеми порівняно з аварією на трубопроводі, що перекачує товарну нафту, за умов рівних інших умов. Однак таке оцінювання є більше інтуїтивним, а для вираження його в кількісних одиницях (значення ризику беруть від 0 до 1) потрібно провести оцінювання екологічного ризику

згідно із загальноприйнятою методологією – вибором оптимальних у конкретній ситуації шляхів усунення або зменшення ризику.

Оцінювання екологічного ризику – це процес прогнозування надзвичайних ситуацій у геосистемах, що дозволяє попередити або передбачити їх виникнення завдяки аналізу чинників ризику, ймовірності виникнення негативних ситуацій, оцінювання їх наслідків тощо. Загальна схема методології оцінювання ризику наведена на рисунку 6.2 [6].



Рисунок 6.2 – Візуалізація методології оцінювання ризику

За даними [5] методологія аналізу ризику для певної геосистеми складається із основних чотирьох етапів (табл. 6.3).

**Таблиця 6.3 – Етапи аналізу екологічного ризику
для геосистеми**

Назва етапу	Характеристика етапу
Ідентифікація небезпеки (загрози)	Визначають які чинники, за яких умов, з яких сфер та джерел можуть викликати несприятливі наслідки для компонентів екосистем і для здоров'я людини, встановлюють зв'язок між чинником і наслідком. На цьому етапі визначають конкретні проблеми, пріоритетні задачі та намічають можливі шляхи їх вирішення
Оцінювання стану геосистеми	Готують характеристику регіону (дослідження територіальної структури геосистеми, визначення показників від стану довкілля до якісних показників стану здоров'я населення, що проживає на цій території) та сценарії його розвитку. У разі викидів шкідливих речовин – прогноз маршрутів руху забруднення та їх кількісне оцінювання. Визначають рівні експозиції, впливи, реакції, що відбувалися минулому, наявні наразі та, можливо, будуть мати вплив у майбутньому
Встановлення залежності «вплив» – «реакція»	Досліджують природні та техногенні впливи на природне середовище, людину та господарство. Визначають об'єкти впливу (населення, господарство, біологічні види, ландшафти тощо). Виявляють зв'язок між станом екосистеми або (та) здоров'ям людини і ймовірним розвитком подій
Характеристика ризику	На цьому етапі проводять безпосередньо аналіз усіх отриманих даних, розрахунків ризику для екосистеми та людини, порівняння ризику з гранично допустимими рівнями, порівняльне оцінювання та ранжування різноманітних ризиків за ступенем їх статистичної, біологічної, санітарно-гігієнічної та соціальної значущості. На цьому етапі встановлюють пріоритети і ризики, які необхідно попередити або знизити до допустимого рівня

Основні етапи оцінювання екологічного ризику наведені на рисунку 6.3.

Зважаючи на викладене вище, основними складовими методології оцінювання ризику є характеристика експозиції та ризику, що описано у наступних пунктах.



Рисунок 6.3 – Основні етапи оцінювання екологічного ризику

6.2 Характеристика експозиції

Оцінювання експозиції (впливу) є одним із найважливіших і найбільш точних з усіх чотирьох етапів аналізу ризику. Оцінювання впливу є визначальною під час установлення залежності «доза – відповідь (реакція)» та рівня ризику для людини від забруднення довкілля внаслідок аварійних ситуацій, що супроводжуються розливами нафти. У процесі оцінювання експозиції встановлюється кількісне надходження агента (нафти, нафтопродуктів) до організму різними шляхами (інгаляційним, пероральним, нашкірним) унаслідок контакту з різними об'єктами довкілля (повітря, вода, ґрунт, продукти харчування).

Експозицію можна виразити як загальну кількість речовини (нафти) в довкіллі (в одиницях маси, наприклад, мг), або як величину впливу – масу речовини, віднесену до одиниці часу (наприклад, мг/день), або як величину впливу, нормалізовану з урахуванням маси тіла, мг/(кг · день). Також визначають частоту, тривалість і шлях впливу досліджуваних хімічних сполук, описують природу впливу, розмір і характер експонованих популяцій.

Визначення експозиції є складовою частиною не лише аналізу ризику, а й процесу управління ризиком, оскільки дозволяє встановити:

- розподіл концентрацій у часі та просторі в різних об'єктах довкілля;
- популяції або субпопуляції з високим і низьким ризиком;
- пріоритетні, ефективні й найбільш економічні програми і заходи щодо зниження ризику;
- внесок у рівні впливу від різних джерел забруднення;
- чинники, що впливають на потрапляння забруднювачів у довкілля, шляхи поширення шкідливих речовин і шляхи надходження в організм людини;

– відповідність заходів, що застосовуються щодо зниження забруднення, досягненню безпечних для здоров'я рівнів.

Процес оцінювання експозиції зазвичай складається з трьох основних етапів:

1) характеристики довкілля, що передбачає аналіз основних фізичних параметрів досліджуваної області й характеристику популяцій, потенційно схильних до впливу;

2) ідентифікації маршрутів впливу, джерел забруднення, потенційних шляхів поширення та точок впливу на людину;

3) кількісної характеристики експозиції, що передбачає встановлення та оцінювання величини, частоти та тривалості впливів для кожного аналізованого шляху, ідентифікованого на другому етапі.

6.3 Характеристика ризику

Майже всі види діяльності, які беруть участь у процесах буріння свердловин, мають певний вплив на довкілля. Такий вплив може бути локальним, місцевим, регіональним або глобальним, коротко-, середньо- або довгостроковим (табл. 6.4) [1].

Під час аналізування та систематизації впливів діяльності, продукції та послуг рекомендовано використовувати загальну типізацію порушень і забруднень довкілля.

Істотний екологічний аспект – це екологічний аспект, який має або може мати істотний вплив на довкілля. Вплив на довкілля – будь-яка зміна в довкіллі (не сприятлива, або сприятлива), яка повністю або частково є результатом екологічних аспектів організації; викид, утворення відходів тощо [7]. Типізація порушень і забруднень довкілля наведена на рисунку 6.4.

Таблиця 6.4 – Характеристика та градація впливів на довкілля

Масштаб впливу	Градація	Характер можливого впливу
Масштаби у просторі		
Локальний	До десятків метрів	Зачіпаються урочища, невеличкі водоймища та водотоки, окремі геобіоценози
Місцевий	Від сотень метрів до декількох кілометрів	Зачіпаються ландшафти, середні ріки, озера та болота. Вражаються місцеперебування тварин
Регіональний	Від десятків до сотень кілометрів	Завдається істотна шкода популяціям та спільнотам на більшій частині території
Глобальний	Тисячі кілометрів	Наслідки є відчутними на території декількох регіонів та/або країн
Масштаби у часі		
Коротко-строковий	Від декількох хвилин до декількох годин	Незначна шкода флорі та фауні, водним об'єктам і ґрунтам
Середньо-строковий	Від декількох діб до декількох місяців	Відчутна шкода геобіоценозам, популяціям та спільнотам
Довго-строковий	Від декількох років до десятиліть	Катастрофічні наслідки для окремих видів, популяцій і спільнот. Може призвести до екологічної катастрофи

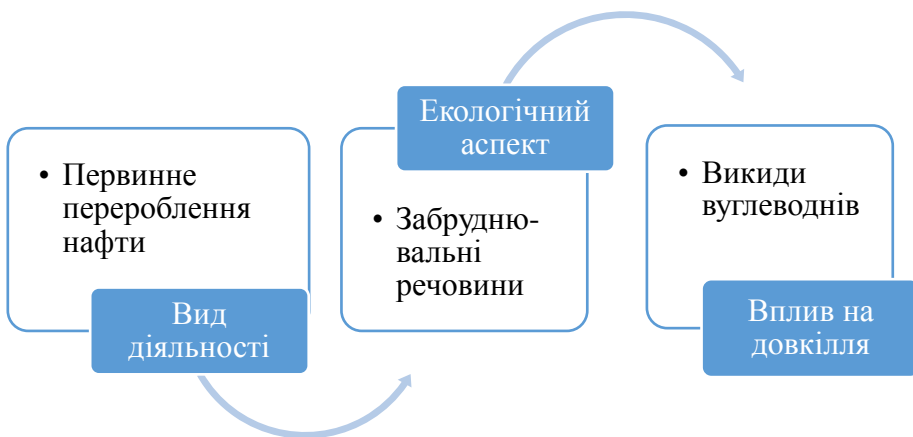


Рисунок 6.4 – Типізація порушень і забруднень довкілля

Оцінювання істотності ЕА. Загальне оцінювання істотності конкретного ідентифікованого екологічного аспекту визначають за формулою

$$R = P \cdot S \cdot T, \quad (6.1)$$

де P – ймовірність виникнення події, пов’язаної з конкретним ідентифікованим екологічним аспектом;

S – інтенсивність та/або тяжкість наслідків впливу конкретного ідентифікованого екологічного аспекту на довкілля;

T – тривалість у часі впливу конкретного ідентифікованого екологічного аспекту на довкілля.

Оцінювання рекомендовано проводити кожне півріччя експертною групою. Величини P , S , T оцінюються за 10-бальною шкалою. Рекомендовані шкали оцінювання наведені у таблиці 6.5 [1].

Таблиця 6.5 – Рекомендована шкала оцінювання

Ймовірність виникнення події, пов'язаної з конкретним ідентифікованим ЕА		Інтенсивність та/або тяжкість наслідків впливу конкретного ідентифікованого ЕА на довкілля		Тривалість у часі впливу конкретного ідентифікованого ЕА на довкілля	
Р, бали	Опис	S, бали	Опис	T, бали	Опис
1	Малоймовірно, але варто взяти до уваги	1–2	Дуже низька	1–4	Коротка
2	Можливо, але рідко	3–4	Низька	5–7	Середня
3–4	Можливо	5–6	Середня		
5–7	Ймовірно	7–8	Висока	8–10	Довга
8–10	Дуже ймовірно	9–10	Дуже висока		

За результатами експертного оцінювання до істотних екологічних аспектів потрібно відносити [6]:

1 Ідентифіковані екологічні аспекти, які мають оцінювання $R > 64$.

2 Ідентифіковані екологічні аспекти, які незалежно від величини R мають оцінювання $P \geq 5$.

3 Ідентифіковані й екологічні аспекти, які незалежно від величини R мають оцінювання $S \geq 5$.

4 Ідентифіковані екологічні аспекти, які незалежно від величини R мають оцінювання $T \geq 5$.

5 Ідентифіковані екологічні аспекти, внаслідок впливу яких відбувалися аварійні ситуації. Водночас для таких екологічних аспектів необхідно провести повторне оцінювання з підвищенням величини R .

Висновок щодо істотності ЕА – зазначають результат оцінювання істотності конкретного ідентифікованого екологічного аспекту – «істотний» чи «неістотний».

6.4 Прогнозування зони забруднення нафтою методами математичного моделювання процесу геофільтрації

Експериментальні дані не дозволяють спрогнозувати наслідки надходження нафти і нафтопродуктів у ґрунт, що свідчить про необхідність розроблення теоретичної моделі, яка описує механізм процесів, що проходять. Розглядаючи кінетичні закономірності геофільтрації нафтопродуктів у ґрунті, доцільно виділити три групи чинників впливу: показники ґрунту, нафти та зовнішнього середовища. Деталізація кожного з них дещо модифікована, враховуючи процеси дифузії, адсорбції, фільтрації та трансформації речовин, ніж наведено в роботі [8], відображена у таблиці 6.6.

Таблиця 6.6 – Формалізація груп чинників впливу на процес геофільтрації нафти (Аблєєва, Пляцук, 2017) [4]

Показники ґрунту	Властивості нафти	Параметри зовнішнього середовища
Пористість, m . Проникність, k . Щільність, ρ_g . Вологість, W . Гранулометричний склад, q . Розмір фракцій, r	В'язкість, μ . Густина, ρ_n . Концентрація, C . Температура, T_n . Тиск, P_n . Вміст легких фракцій, θ_l . Вміст важких фракцій, θ_v . Вміст неорганічних сполук, χ	Температура, T_c . Тиск, P_c . Відносна вологість, ϕ . Кількість опадів, w . Нахил рельєфу місцевості, ψ
Інтегральні вектори параметрів		
$G(t) = f(m, k, \rho, W, q, r)$	$H(t) = f(\mu, \rho, C, T_n, P_n, \theta_l, \theta_v, \chi)$	$S(t) = f(T_c, P_c, \phi, w, \psi)$

Для зазначених вище процесів важливу роль відіграють ті параметри ґрунту, що сприяють або навпаки перешкоджають радіальній і латеральній міграції нафтопродуктів. Наприклад, у

пористому, малощільному, зволоженому ґрунті з переважаючою часткою великих фракцій, що класифікують як пісок великий і гравій дрібний, адсорбція нафтопродуктів практично відсутня, проте створені всі необхідні умови для фільтрації у нижні горизонти [4].

У таблиці 6.6 надані узагальнені вектори чинників, однак для окремих процесів, що проходять під час надходження нафтопродуктів до ґрунту, вони відрізняються, тому вводимо індексовані вектори. Графічне відображення вхідних і вихідних потоків на кожному етапі геофільтрації та супутніх фізико-хімічних процесів відображено на рисунку 6.5.

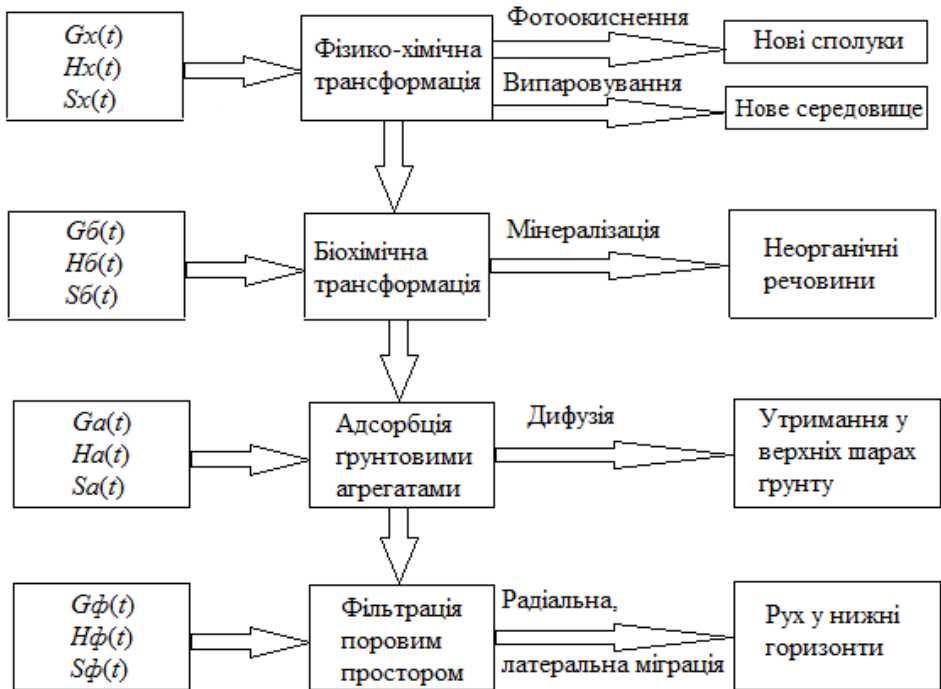


Рисунок 6.5 – Систематизація вхідних і вихідних потоків процесу геофільтрації нафти (Аблеева, Пляцук, 2017) [4]

Схема, відображена на рисунку 6.5, є основою для подальшого математичного моделювання геофільтрації нафти.

Ґрунти, використані для експериментів, були спочатку зібрані в Сумській області в Україні (поблизу Бугруватівського родовища Дніпровсько-Донецького нафтогазового регіону, 50°11'55" пн.ш. 34°58'06" сх.д.). У власному дослідженні [9] були протестовані чотири зразки відкладень у такий спосіб відповідно до Системи класифікації ґрунтів (World Reference Base for Soil Resources – WRB). Ґрунт зразка № 1 класифікують як Cambisol (WRB) із текстурою піска (USDA – United States Department of Agriculture (Міністерство сільського господарства США)). Ґрунт зразка № 2 класифікують як Luvisol (сірі лісові) (WRB) із суглинистою структурою піску (USDA). Ґрунт зразка № 3 класифікують як типовий чорнозем (WRB) із супіщаною структурою (USDA). Ґрунт зразка № 4 класифікують як Kastanozem (борова тераса соснового лісу) (WRB) з текстурою піску (USDA). Спочатку були визначені їхні фізичні параметри: механічна структура (гранулометричний склад), щільність і пористість (табл. 6.7).

Таблиця 6.7 – Фізичні параметри досліджуваних зразків ґрунту

Параметр	Од. вимірювання	Номер зразка досліджуваних типів ґрунту			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Насипна щільність, ρ	кг/м ³	1,41·10 ³	1,15·10 ³	1,18·10 ³	1,61·10 ³
Пористість, n	%	35	55	60	30
Коефіцієнт пористості, ε		0,54	1,22	1,50	0,43
Пісок	%	86	83	63	94
Мул	%	13	16	22	6
Глина	%	1	1	15	< 0,01

Рух вологи в ненасиченій зоні моделюють рівнянням Букінгема – Річардса [10].

У загальному вигляді з спрямований вгору, він має форму

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla_{x,y} \left(k \nabla_{x,y} (h) \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right) + F - Q, \quad (6.2)$$

де θ – об’ємний вміст води як функція розміщення та часу t ;

h – потенціал;

F, Q – джерела та втрати вологи;

k – коефіцієнт дифузійності, нелінійно та неоднозначно залежний від потенціалу та його градієнта.

З точки зору потенціалу вологи ґрунту рівняння (6.2) набуває вигляду

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla_{x,y} (k \nabla_{x,y} (h)) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right) + \frac{\xi - \eta}{z_0}. \quad (6.3)$$

У рівняннях (5.1–5.2) x, y – горизонтальні координати; z – вертикальна координата; θ – вологість; h – потенціал вологи ґрунту; $k(h)$ – коефіцієнт вологопровідності (дифузійність); z_0 – ефективна товщина розподілу джерел і втрат. Беручи це,

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{d\theta(h)}{dh} \frac{\partial h}{\partial t} = C(h) \frac{\partial h}{\partial t} \quad (6.4)$$

рівняння (5.2) може бути записане

$$C(h) \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla_{x,y} (k(h) \nabla_{x,y} (h)) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right) + \frac{\xi - \eta}{z_0}. \quad (6.5)$$

Коефіцієнт вологопровідності нелінійно та неоднозначно залежить від потенціалу (або вологості) та його градієнта.

Одновимірне рівняння адвекційно-дифузійного рівняння для розчиненої консервативної сполуки подано у пористих середовищах як [11]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial z} + D_{pm} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (6.6)$$

де c – масова концентрація; U – швидкість води в порах і D_{pm} – коефіцієнт дисперсності взяті як лінійна комбінація молекулярних і гідродинамічних чинників через

$$D_{pm} = \frac{D_{mol}}{\tau} + \alpha_L U, \quad (6.7)$$

де D_{mol} – молекулярна дифузивність; τ – коефіцієнт коригування звивистості, який набуває значення близько 1,4 для зернистих пористих середовищ; α_L – поздовжня дисперсивність.

Проте математична модель фізичного процесу фільтрації нафти через пористі носії не може бути повністю описана, використовуючи послідовну схему руху вологи в ненасиченій зоні або закон Дарсі. Цей процес можна описати залежністю від трьох груп чинників: параметрів нафти ($Q_1(t)$), параметрів ґрунту ($Q_2(t)$) та параметрів довкілля ($Q_3(t)$), які є вхідними потоками (рис. 6.6). Кожна група чинників утворює вектор впливу, враховуючи ті чи інші фізико-хімічні параметри, що характеризують відповідно нафту, ґрунт і довкілля. У цьому разі завжди існує вектор випадкового впливу як набір неконтрольованих впливів. Ці параметри контролюють шляхом проведення аналітичних і приладових вимірювань каналами зв'язку ($H^{Q_1}, H^{Q_2}, H^{Q_3}$) та фінальним результатом у певний момент часу (Q_{1t}, Q_{2t}, Q_{3t}), беручи до уваги всі можливі перешкоди ($h^{Q_1}(t), h^{Q_2}(t), h^{Q_3}(t)$).

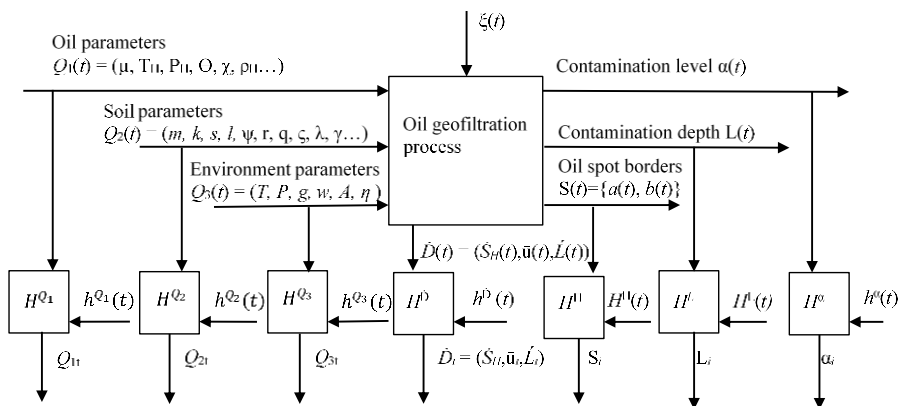


Рисунок 6.6 – Схема багатовимірнього стохастичного процесу геофільтрації нафти

Як показано на рисунку 6.6, така модель передбачає одержання на виході як залежних змінних рівня забруднення, глибини забруднення та меж нафтових плям. Відповідно до моделі досліджувані параметри утворюють вектор залежних від часу значень, а також дискретних значень у заданий момент часу.

У межах цього дослідження рівень забруднення та швидкість фільтрації, яка визначає глибину фільтрації нафти за одиницю часу, були одержані експериментально (п. 3.2) та за допомогою комп'ютерної візуалізації результатів (п. 3.3).

Один із варіантів експерименту був проведений для сухого повітряного стану ґрунту для визначення впливу вологи ґрунту на швидкість фільтрації нафти. Другий варіант експерименту був проведений вологістю ґрунту до значень вологи, що відповідає повній вологоємності. Швидкість фільтрації нафти визначалася у різних типах ґрунту після 30 днів фільтрації нафти у верхній частині трубки (S_v) та на дні труби з найнижчим рівнем нафти (S_n). Результати гравіметричного визначення НВ у досліджуваному ґрунті наведені на гістограмі (рис. 6.7). Результати, показані на рисунку, свідчать про різний вміст нафти в ґрунті, що безпосередньо корелює з пористістю досліджуваних проб ґрунту.

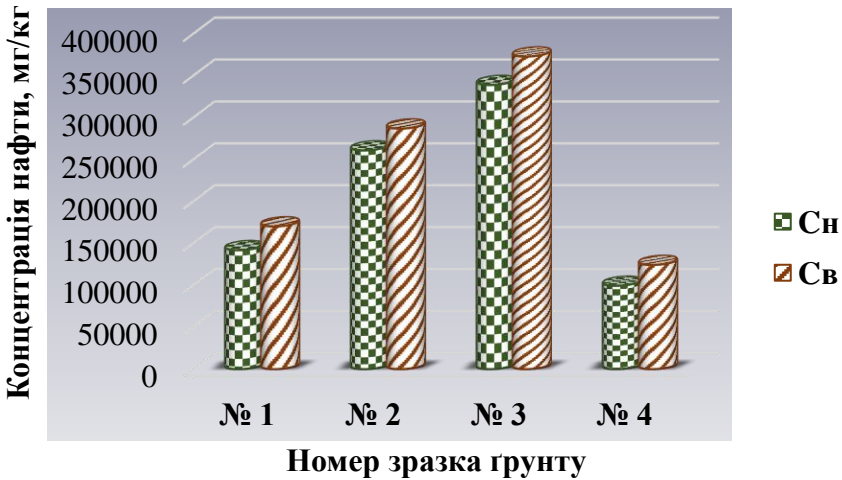


Рисунок 6.7 – Результати гравіметричного визначення НВ

Швидкість фільтрації вуглеводнів через шар зразків сухого ґрунту була показана в таблиці 6.8. Аналогічні дослідження були проведені для мулово-ґрунтової системи ґрунту, а швидкість фільтрації вуглеводнів для вологого ґрунту була визначена та наведена в таблиці 6.8.

Таблиця 6.8 – Результати швидкості фільтрації для проб сухого та вологого ґрунту

Коефіцієнт фільтрації	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
	Сухий ґрунт			
$v, \text{ м} \cdot \text{ день}^{-1}$	0,0073	0,0077	0,0083	0,0067
	Вологий ґрунт			
$v, \text{ м} \cdot \text{ день}^{-1}$	0,0083	0,0093	0,0093	0,0083

Доведено збільшення коефіцієнта фільтрації вуглеводнів із збільшенням вологості ґрунту. Попереднє оброблення результатів експериментів показало, що за постійного складу середовища швидкість фільтрації вуглеводнів для маслянисто-

вологого ґрунту та нафтосухих ґрунтових систем нелінійно залежить від часу. Коефіцієнти фільтрації для сухих зразків від № 1 до № 4 встановлювали за нормою $0,0073 \text{ м} \cdot \text{день}^{-1}$, $0,0077 \text{ м} \cdot \text{день}^{-1}$, $0,0083 \text{ м} \cdot \text{день}^{-1}$, $0,0067 \text{ м} \cdot \text{день}^{-1}$ відповідно і для вологого ґрунту $0,0083 \text{ м} \cdot \text{день}^{-1}$, $0,0093 \text{ м} \cdot \text{день}^{-1}$, $0,0093 \text{ м} \cdot \text{день}^{-1}$, $0,0083 \text{ м} \cdot \text{день}^{-1}$ відповідно. Для кривих залежності глибини проникнення нафти від часу для досліджуваних зразків в умовах сухого та вологого ґрунту були отримані регресійні моделі.

Результати випробувань свідчать про більш високий коефіцієнт фільтрації чорноземних і сірих лісових ґрунтів порівняно з піщаним ґрунтом через структуру таких ґрунтів – наявність окремих ґрунтових агрегатів і порового простору між ними. Нафта рухається зверху вниз, тому що гравітаційна сила впливає на ґрунти цього типу легше і швидше через великі розміри пор.

Піщані ґрунти більш однорідні, а пори між частинками рівномірні, тому фільтрація нафти відбувається повільніше. Нафта застоюється деякий час, перш ніж вона зануриться до зниження горизонтів. Визначено, що коефіцієнт і швидкість фільтрації нафти збільшуються зі збільшенням вологості ґрунту.

Програмне забезпечення Ansys CFX використовують для імітації кількості поглинання нафти в землю. Властивості нафти та пористого ґрунту визначають функцією визначення користувачем. Математична модель використовує стандартні рівняння Нав'є – Стокса і модель турбулентності k-ε. Передбачалося, що на ділянці ґрунту діаметром 10 м був розлив нафти вагою 10 тонн. Товщину розлитого нафтового шару обчислювали, враховуючи щільність нафти, що дорівнює $850 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$: $\delta = V/S = 11,76 \text{ м}^3/78,5 \text{ м}^2 = 0,15 \text{ м}$. В'язкість нафти взята на рівні $10 \text{ МПа} \cdot \text{с}^{-1}$.

Візуалізація за допомогою комп'ютерного моделювання показує розподіл нафтових вуглеводнів у ґрунті у вертикальному та горизонтальному напрямках. Зміни концентрації олії зумовлені різними типами ґрунту, відповідно різними фізичними властивостями, зокрема насипною

щільністю та пористістю. Рисунок 6.8 свідчить про сильну кореляцію між концентрацією нафти після 30 днів фільтрації нафти та пористості ґрунту.

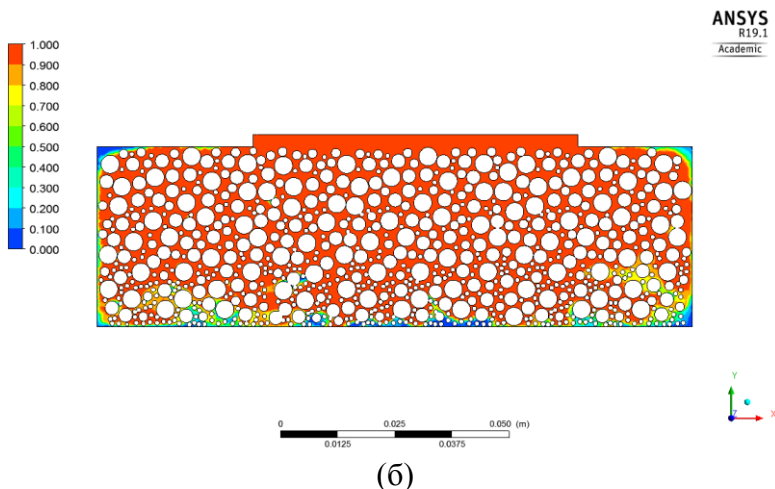
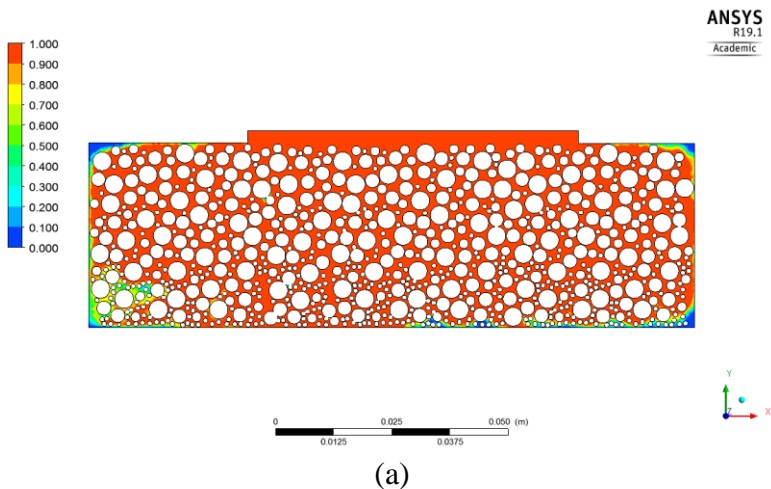


Рисунок 6.8 – Візуалізація концентрації нафти для досліджуваних проб ґрунту: (а) – № 1; (б) – № 2

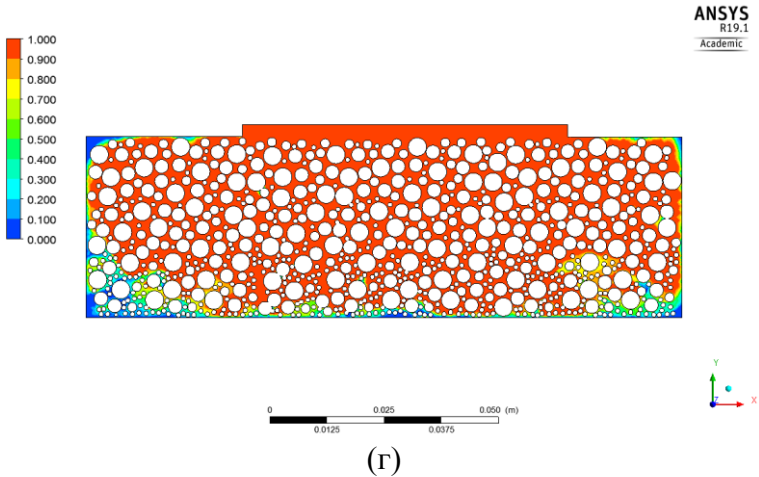
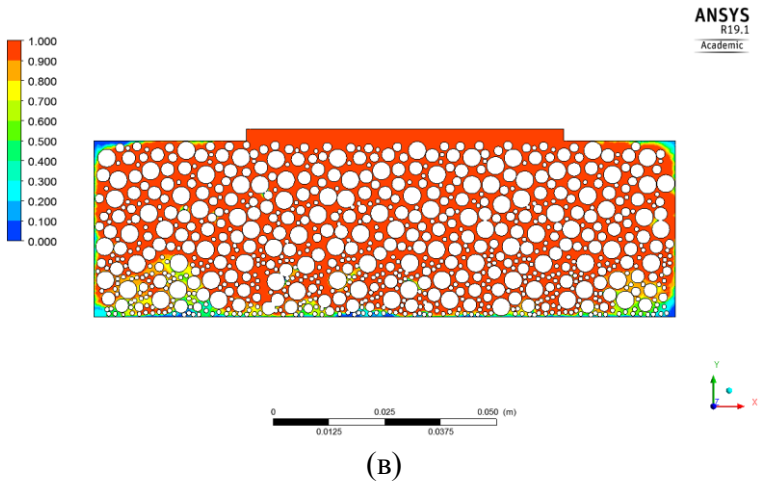


Рисунок 6.8, аркуш 2 – Візуалізація концентрації нафти для досліджуваних проб ґрунту: (в) – № 3; (г) – № 4

Рисунок 6.9 свідчить про сильну кореляцію між швидкістю руху нафти через 30 днів фільтрації нафти та пористістю ґрунту.

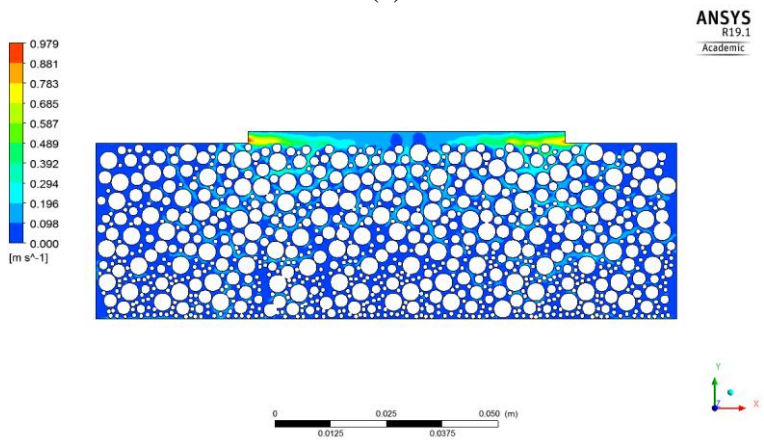
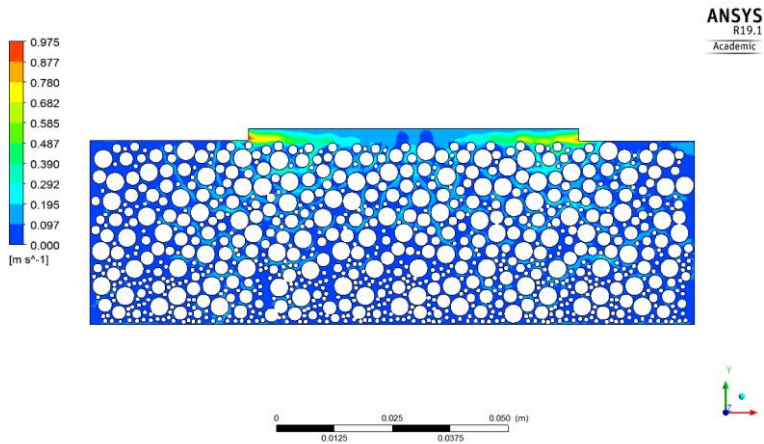


Рисунок 6.9 – Візуалізація швидкості руху нафти для досліджуваних проб ґрунту: (а) – № 1; (б) – № 2

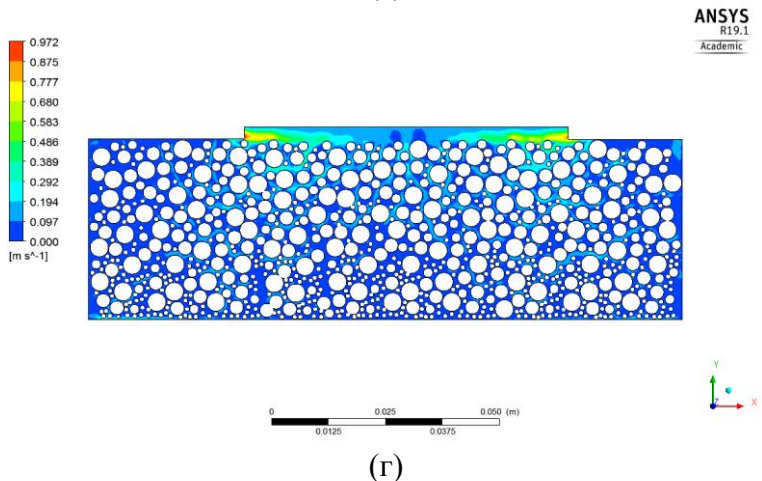
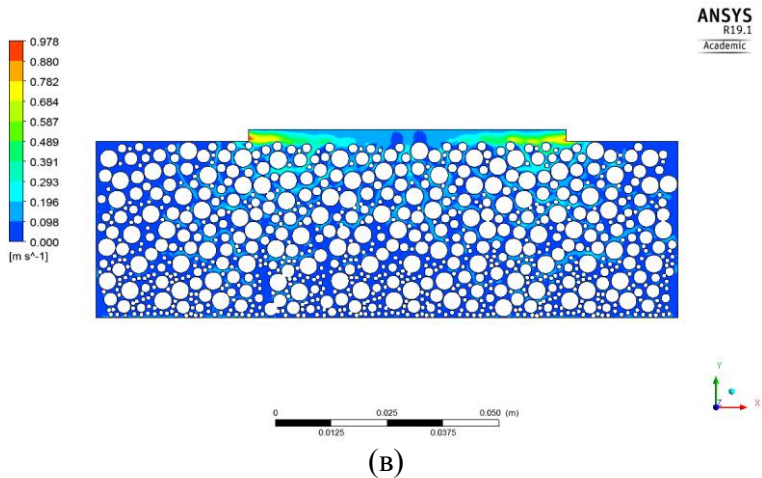


Рисунок 6.9, аркуш 2 – Візуалізація швидкості руху нафти для досліджуваних проб ґрунту: (в) – № 3; (г) – № 4

Комп'ютерна візуалізація результатів показує залежність розподілу концентрації нафти та швидкості фільтрації через шар пористого матеріалу, такого як ґрунт, повністю відображає надійність експериментальних даних, тим самим підтверджуючи перевірку адекватності математичної моделі.

Вертикальний потік може слугувати хорошим наближенням режиму повного проникнення нафти, тобто одного

з трьох якісно можливих режимів її просочення. Це свідчить про верхню межу глибини проникнення вуглеводню до ґрунту та збільшення фронтальної насиченості. Як показують чисельні розрахунки поширення забруднювача під дією сили тяжіння, спочатку утворюється фронт забруднення, який потім просувається глибше в пористий ґрунт. Процес проходить досить повільно (у цьому разі швидкість просування попереду становить приблизно $4 \cdot 10^{-4}$ у безрозмірних одиницях), що відповідає експериментальним даним. Фазова проникність – це експериментально вимірювані функції насичення. Розрахунки показують, що поблизу джерела забруднення нафтою утворюється зона забруднення, тоді утворюється фронт насичення нафтою і просувається в основному завдяки дії гравітаційних сил.

На рисунку 6.10 показана комп'ютерна візуалізація з використанням програми як вертикальної, так і горизонтальної фільтрації масла. Цей графік дозволяє передбачити просторові координати плями нафти вглиб ґрунту.

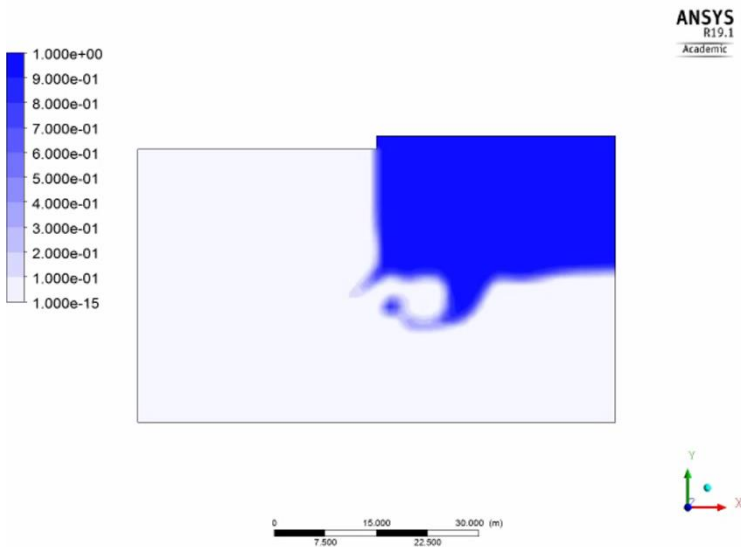


Рисунок 6.10 – Візуалізація вертикальної та горизонтальної фільтрації нафти

Існує також тенденція до поширення цієї плями, що в основному пояснюється в'язкістю нафти та різною пористістю ґрунту. Одержані результати дуже корисні для практичного використання у разі непередбачуваного розливу нафти. Запропоновані параметри нафти, ґрунту та довкілля достатні для прогнозу можливого рівня забруднення ґрунту та глибинного проникнення нафти у ґрунт через певний час після розливу. Такі дані сприяють найшвидшим заходам застосування для локалізації та усунення аварій.

Дослідження показали, що побудована математична модель дозволяє передбачити утворення забруднювального фронту та оцінити розмір забрудненої зони: глибину та ширину проникнення нафти в ґрунт із заданими властивостями за заданий період часу, швидкість руху вуглеводневого забруднювача в ґрунті, а коефіцієнт фільтрації визначають його швидкістю.

Використовуючи одержані експериментальні дані, можна проаналізувати та оцінити вплив об'єктів розливу нафти на довкілля. Одержані коефіцієнти фільтрації вуглеводнів для різних систем дозволяють обчислити глибину проникнення нафти за короткий час після розливу з урахуванням вологості ґрунту. Обґрунтування законів фільтрації ґрунтується на використанні уявлень механіки безперервного середовища, що дозволяє, виходячи з розгляду статистично неупорядкованого потоку в поровому просторі, переходити до усередненого розгляду потоку в безперервному просторі. Основний закон фільтрації пов'язує витрату потоку фільтрації з втратами тиску, що характеризують витрату енергії потоку; її структуру встановлюють експериментально.

Зростаюча небезпека забруднення ґрунтів від випадкових розливів нафти та нафтопродуктів створює проблему охорони довкілля. Вирішення цієї проблеми ускладнюється тим, що для оцінювання забруднення ґрунту все ще недостатньо простих моделей, які широко використовують для практичних розрахунків. Проаналізовані моделі фільтрації нафти в ґрунті як у пористому середовищі носять односпрямований фізичний

характер і не враховують хімічні та біохімічні реакції, що проходять при цьому в ґрунті. Ґрунт – це біокосна речовина, сформована внаслідок спільної життєдіяльності живих організмів й абіотичних процесів. У зв'язку з постійною наявністю специфічних штамів мікроорганізмів, впливом зовнішніх чинників і коливанням умов середовища, фракційний склад нафти в початковий момент часу не збігатиметься з кінцевим завдяки біохімічній трансформації нафтових вуглеводнів.

Особливістю розробленої автором математичної моделі є те, що вона має об'єктивно орієнтований характер. Побудована модель і дослідження поширення забруднювальних речовин, здійснені за його допомогою, можуть бути використані для практичних оцінювань екологічної небезпеки різних господарських об'єктів та планування природоохоронних заходів.

Висновки до розділу 6

У розділі описано методологію оцінювання екологічного ризику від забруднення нафтою та нафтопродуктами внаслідок аварійних ситуацій. Встановлено, що аварійний розлив у разі видобутку нафти спричинить більший екологічний ризик для екосистеми порівняно з аварією на трубопроводі, що перекачує товарну нафту, за умов однакових інших умов. Проаналізовані аварійні небезпечні ситуації, що супроводжуються розливом нафти та нафтопродуктів, на території Сумської області. Такі надзвичайні події завдають непоправної екологічної шкоди ґрунтам і місцевим біогеоценозам. Проведено прогнозування зони забруднення нафтою методами математичного моделювання процесу геофільтрації. У межах цього дослідження рівень забруднення та швидкість фільтрації, яка визначає глибину фільтрації нафти за одиницю часу за короткий час після розливу з урахуванням вологості ґрунту, були одержані експериментально та за допомогою комп'ютерної візуалізації результатів.

Список використаної літератури до розділу 6

1. Звіт з оцінки впливу на довкілля планової діяльності з Буріння свердловини № 1 Мечищів на Бережанській площі з метою пошуку вуглеводнів. Івано-Франківськ : ТОВ «Нафтогазова компанія „БанГаз”», 2020. 86 с.
2. Цайтлер М. Екологічні наслідки довготривалого нафтовидобутку на бориславському родовищі. *Праці наук. т-ва ім. Шевченка*. 2001. Т. VII. С. 83–89.
3. Щепетов О. А. Системная классификация аварий в бурении. *Вестник АГТУ. Серия: Управление, вычислительная техника и информатика*. 2009. № 2. С. 36–42.
4. Аблєєва І. Ю., Пляцук Л. Д. Фізико-хімічні закономірності забруднення ґрунту вуглеводневими фракціями нафти. *Науково-практичний журнал «Екологічні науки»*. 2017. № 18–19. С. 35–42.
5. Дронова О. Л. Фактори ризику техногенних надзвичайних ситуацій в Україні : монографія. Київ : Інститут географії НАН України, 2011. 270 с.
6. Методичні рекомендації МР 2.2.12-142-2007. «Оцінка ризику для здоров'я населення від забруднення атмосферного повітря», затверджені наказом МОЗ України № 184 від 13.04.2007 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0184282-07#top>.
7. Томашпольський К. М., Сафронов Т. А. Оцінка екологічних аспектів. *Вісник Одеського державного екологічного університету*. 2007. Вип. 4. С. 18–29.
8. Молокова Н. В., Мальцева Т. В. Использование комбинированных математических моделей при постановке задачи идентификации процесса нефтезагрязнения пористой среды. *Ашировские чтения : сборник трудов Международной научно-практической конференции*. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2014. Т. II. С. 360–371.
9. Ablieieva I., Plyatsuk L., Roi I., Chekh O., Gabbassova S., Zaitseva K., Lutsenko S. Study of the oil geopermeation patterns: a case study of ANSYS CFX software application for computer

modeling. *Journal of Environmental Management*. 2021. Volume 287. P. 112347. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112347>.

10. Kashchenko N. M. Moisture transfer processes in porous media. *Vestnik Rossiyskogo gosudarstvennogo universiteta im. I. Kanta*. 2010. Vol. 10. P. 56–58.

11. Flowers T. C., Hunt J. R. Viscous and gravitational contributions to mixing during vertical brine transport in watersaturated porous media. *Water Resour. Res.* 2007. Vol. 43 (1). P. W01407. URL: <https://doi.org/10.1029/2005WR004773>.

Наукове видання

**Аблєєва Ірина Юрїївна,
Пляцук Леонїд Дмитрович**

**Системний підхід
до підвищення екологічної безпеки
нафтовидобувних територій**

Монографія

Художнє оформлення обкладинки Є. В. Батальцева
Редактор Н. М. Мажуга
Комп'ютерне верстання І. Ю. Аблєєвої

Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 16,04. Обл.-вид. арк. 15,93. Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.