МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

О. В. Луганська

**СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ НАУКИ**

Методичні вказівки до самостійної роботи для здобувачів ступеня вищої освіти магістра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія»

Затверджено

вченою радою ЗНУ протокол № 2

від 30 жовтня 2023

Запоріжжя

2023

УДК 54.01 (075.8)

Л 83

Луганська О. В. Сучасні проблеми хімічної науки: методичні вказівки до самостійної роботи для здобувачів ступеня вищої освіти магістра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія» / О. В. Луганська – Запоріжжя : ЗНУ, 2023. – 84 с.

Методичні вказівки містять завдання для самостійного засвоєння знань з курсу «Сучасні проблеми хімічної науки» відповідно до робочої програми. Видання допоможе студенту краще зорієнтуватися в сучасних проблемах хімічної науки і буде основою для подальшого глибокого вивчення предмету. Для наочності зміст матеріалу доповнено різними видами ілюстрацій (рисунками, діаграмами, схемами, графіками). В методичних вказівках застосована сучасна міжнародна система фізичних величин та їх одиниць, номенклатура та класифікація. Перевірити рівень засвоєних знань допоможуть тестові завдання та питання для самоконтролю.

Призначені для здобувачів ступеня вищої освіти магістра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія».

Рецензент *К. О. Домбровський,* к. б. н., доцент кафедри загальної та прикладної екології і зоології

Відповідальний за випуск*О. А. Бражко,* д. б. н.,професор, завідувач кафедри хімії

**ЗМІСТ**

| Вступ……………………………………………………………………….……. | 4 |
| --- | --- |
| Зміст самостійної роботи……………………………………………………… | 6 |
| Тема 1. Санітарно-гігієнічна оцінка методів знешкодження промислових відходів…………………………………………………………………….……. | 6 |
| Тема 2. Загальна характеристика відходів……………………………………. | 16 |
| Тема 3. Тверді побутові відходи та методи їх утилізації……………….……. | 24 |
| Тема 4. Термічне знешкодження рідких промислових відходів……….……. | 29 |
| Тема 5. Токсичні відходи. Сучасні перспективи переробки відходів…………………………………………………………………………. | 36 |
| Тема 6. Технологія переробки й утилізації нафтопродуктів…………..……. | 42 |
| Тема 7. Установки очищення нафтошламу……………………………...……. | 54 |
| Тема 8. Хімічні та біологічні методи очищення стічних вод………………. | 61 |
| Тема 9. Методи очищення замазучених ґрунтів………………………...……. | 68 |
| Тема 10. Методи очищення ґрунту біоштамами в природних умовах.……. | 78 |
| Глосарій…………………………………………………………………………. | 82 |

**ВСТУП**

Начальна дисципліна «Сучасні проблеми хімічної науки» відноситься до нормативних, до циклу дисциплін професійної підготовки.

Хімія тісно пов’язана з різними галузями науки і виробництва, адже всі вони потребують хімічного контролю. У технологічних процесах аналіз застосовується як для контролю за їх перебігом, так і для корекції процесу. В той самий час, хімічний контроль за станом ґрунтів, рослин, тварин є запорукою успішного розвитку сільськогосподарського виробництва.

**Метою** навчальної дисципліни «Сучасні проблеми хімічної науки» є поглиблення фундаментальних хімічних знань, їх застосування для вирішення практичних завдань сучасної хімічної науки; формування практичних вмінь та навичок, які дозволять здійснювати санітарний контроль за станом ґрунтів, водойм, повітря, відходів та їх переробки, утилізації, та в іншій практичній діяльності фахівця-хіміка.

**Основними** **завданнями** вивчення дисципліни є:

* ознайомитися із основними проблемами сучасної хімічної науки;
* сформувати уявлення про сучасні засоби та методи утилізації шкідливих речовин;
* охарактеризувати теоретичні основи та принципи застосування сучасних засобів та методів утилізації шкідливих речовин;
* навчитися застосовувати знання та сформовані навички для вирішення проблем у своїй подальшій професійній діяльності.

Згідно з вимогами освітньої-професійної програми, студенти повинні досягти таких результатів навчання (компетентностей):

* здатність розрізняти основні забруднювачі в Україні та розуміти наслідки їхнього впливу на навколишнє середовище;
* здатність усвідомлювати різноманітність методів утилізації шкідливих речовин;
* здатність осмислювати гранично допустимі рівні забруднення в різних середовищах;
* здатність передбачати можливі наслідки для довкілля використання того чи іншого методу утилізації шкідливих речовин;
* здатність здійснювати аналіз основних методів знешкодження токсичних речовин;
* здатність оцінювати надійність методів знешкодження промислових відходів;
* здатність обирати, знати засоби і методи знешкодження та утилізації шкідливих речовин;

**Міждисциплінарні зв’язки.** Успішність засвоєння навчального матеріалу з дисципліни «Сучасні проблеми хімічної науки» ґрунтується на знаннях, отриманих студентами під час вивчення таких дисциплін: «Аналітична хімія», «Органічна хімія». «Техніка експерименту», «Фізична хімія», «Колоїдна хімія», «Хімічні методи в біології», «Біохімія». Зокрема:

1. *Аналітична хімія*: знання основних хімічних законів, властивостей речовин, проведення якісних реакцій на катіони та аніони, виконання розрахунків під час виконання кількісного аналізу.
2. *Органічна хімія*: знання хімічної термінології, основних законів та понять хімії.
3. *Техніка експерименту*: знання про хімічний посуд, властивості, будову та перетворення речовин.
4. *Хімія фізична*: знання про будову і склад речовин, розуміння основних законів хімії, а також основних закономірностей протікання хімічних реакцій.
5. *Хімія колоїдна*: знання основних законів хімії, будови і складу речовин, властивостей неорганічних речовин і їх перетворень, властивостей розчинів.
6. *Хімічні методи в біології:* знання основних хімічних законів та понять хімії, властивостей неорганічних речовин і їх перетворень.
7. *Біохімія*: знання основних хімічних законів, властивостей речовин, їх перетворень та біологічної ролі хімічних елементів.

Вивчення курсу «Сучасні проблеми хімічної науки» забезпечує успішність проходження студентами виробничої практики на підприємствах та подальшу професійну діяльність.

Навчально-методичне видання є необхідним для засвоєння й закріплення теоретичних знань та опанування необхідними навичками і уміннями, які допоможуть майбутнім фахівцям у професійній діяльності.

Методичні вказівки можуть бути використані для самостійної підготовки студентів здобувачів ступеня вищої освіти магістра.

**ЗМІСТ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ**

**Тема 1.** Санітарно-гігієнічна оцінка методів знешкодження промислових відходів

**Мета:** розглянути класифікацію і різновиди відходів, джерела їх утворення, раціональне використання сировини та вторинну переробку твердих промислових відходів, їх знешкодження та захоронення, методи і засоби відбору проб повітря для хімічних аналізів.

**План**

1. Тверді відходи та джерела їх утворення.
2. Раціональне використання сировини та вторинна переробка твердих промислових відходів.
3. Знешкодження та захоронення твердих промислових відходів.
4. Методи і засоби відбору проб повітря для хімічних аналізів.

*Ключові поняття*: тверді відходи, корисні копалини, вторинні матеріальні ресурси, переробка відходів, класи токсичності, біологічне окиснення, спалювання, піроліз, складування та захоронення відходів, повітря робочої зони, аналіз повітря.

**Рекомендована література**

1. Петрук В.Г., Васильківський І.В., Петрук Р.В. Технології захисту навколишнього середовища, Методи очищення стічних вод : підручник. Херсон : Олді-Плюс, 2019. 298 с.
2. Хом’як І.В., Андрійчук Т.В. Охорона природи: Навчальний посібник для студентів природничих спеціальностей. Житомир: В-тво ЖДУ, 2022. 245 с.
3. Самойленко Н. М., Райко Д. В., Аверченко В. І. Організація та управління в природоохоронній діяльності : навч. посіб. Харків : НТУ «ХПІ», Видавництво «Лідер», 2018. 174 с.

**Методичні рекомендації**

У ***першому питанні*** треба звернути увагу на те, що існує дві категорії твердих відходів, залежно від місця їх утворення: промислові та побутові. Останні також називаються відходами міського господарства.

Відходи, що утворюються в процесі видобування корисних копалин, їх збагачення у виробничих процесах, називаються промисловими. До твердих промислових відходів відносять відходи металів, дерева, пластмас, гуми та інших матеріалів, осади стічних вод після їх обробки, шлами пилу в системах мокрого очищення газів, а також промислове сміття.

Основна маса твердих промислових відходів утворюється на таких підприємствах:

* + гірнича промисловість (шлаки, відвали тощо);
  + чорна та кольорова металургія (шлаки, шлами, відходи металу тощо);
  + металообробна промисловість (металева стружка, браковані вироби, лом тощо);
  + лісова та деревообробна промисловість (відходи деревини при виготовленні дерев’яних виробів, відходи клеїв, лаків та фарбників тощо);
  + енергетика (шлаки, попіл, які утворюються на ТЕС);
  + хімічна та суміжні галузі промисловості (фосфогіпс, галіт, недогарок, шлами, шлаки, скло, цементний пил, гума, пластмаси тощо);
  + харчової промисловості (кістки, шерсть тощо);
  + легкої промисловості (шматки тканини, шкіри, гуми, пластмаси тощо).

У ***другому питанні*** мова йде про сучасні вітчизняні підприємства гірничої та гірничорудної промисловості. На цих підприємствах розробка корисних копалин здійснюється на 5 тис. родовищ. Однак їх добування та використання проводиться нераціонально.

Застосування застарілих методів видобутку корисних копалин призводить до того, що в надрах Землі залишається 50 % солей, 40 % кам’яного вугілля, 25 % руди металів. Лише третина одержаних корисних копалин використовується за своїм прямим призначенням, а дві третини потрапляють у відвали та підсипання.

Потенційно відходи видобутку можуть використовуватись як сировина або вторинні матеріальні ресурси в гірничо-хімічній промисловості для одержання цінних матеріалів, у будівництві для одержання штучних гальки і щебеню з їх подальшим використанням як наповнювача бетонних сумішей тощо.

Найбільш повного використання сировинно-матеріальних ресурсів досягають у гірничо-хімічній промисловості. Прикладами можуть бути електрохімічні виробництва, комплексне використання апатито-нефілінової породи та хімічна переробка вугілля, нафти, сланців, торфу й деревини.

На сучасних коксохімічних підприємствах окрім коксу одержують ароматичні вуглеводні, аміак, водень, метали та деякі органічні речовини (більше 300 видів). Через зменшення кількості відходів у цьому виробництві антропогенне навантаження на навколишнє природне середовище послабилось.

На підприємствах кольорової металургії для зниження кількості відходів використовують метод комбінування, суть якого полягає в поєднанні основного виробництва з підприємствами з добування сульфатної кислоти, які переробляють флотаційний колчедан (хвости флотації поліметалевих сульфідних руд) та пічні вихідні гази, що містять Сульфур (IV) оксид.

Великий обсяг твердих відходів утворюється й на підприємствах чорної металургії. Так, в процесі виправлення однієї тонни сталі утворюється  
650-700 кг твердих відходів-шлаків, шламів та відходів металу. Вони використовуються в будівельній індустрії для виробництва будівельних матеріалів, а відходи металу направляються на повторну переплавку. Через це на сьогодні проблема раціонального використання металу та виробів з нього є актуальною та потребує розв’язання.

Відходами лісової галузі є деревина, яка не може бути використана в деревообробній промисловості та в будівництві. Відходи деревообробної промисловості використовують для виготовлення товарів широкого вжитку та культурно-побутового призначення, ДВП та ДСП, карболітових і каролітових плит.

Відходи шлаку та золи, що утворюються в процесі експлуатації ТЕС, запаси яких оцінюються в десятки мільйонів тонн, використовують як сировину для виробництва будівельних матеріалів. Тверді відходи хімічної та суміжних з нею галузей промисловості складають щорічно більше 500 млн. тонн. Близько 120 видів із них включено до вторинних матеріальних ресурсів.

Тут також треба охарактеризувати найбільш важливі відходи хімічної промисловості та їх використання.

Під час отримання сульфатної кислоти з колчедану залишається твердий відхід – піритний недогарок. На кожну тонну сульфатної кислоти утворюється близько 0,6 тонни недогарка, що містить близько 58 % Феруму, до 3 % Купруму, Кальцій сульфату, невелику кількість срібла, золота й деяких інших цінних компонентів.

Піритні недогарки з успіхом використовуються у виробництві цементу, скла, кераміки та в будівельній індустрії для одержання штучних гальки та щебеню, для регенерації металів.

При отриманні ортофосфатної кислоти утворюється фосфогіпс. Склад фосфогіпсу (у %), одержаний напівгідритним і дигідритним методами, у перерахунку на 100 % Р2О5, наведений у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 Склад фосфогіпсу (у %), одержаного напівгідритним і дигідритним методами, у перерахунку на 100 % Р2О5

| **Компонент** | **Напівгідритний метод** | **Дигідритний метод** |
| --- | --- | --- |
| **SO3** | 42,9 | 34,0 |
| **CaO** | 30,6 | 24,4 |
| **Р2О5** | 0,5 | 0,4 |
| **F** | 0,2 | 0,15 |
| **H2O** | 24,8 | 40,0 |
| **Інші компоненти** | 1,0 | 0,7 |

Крім перерахованих компонентів, фосфогіпс містить сполуки Магнію, Силіцію і рідкісних металів. На 1 т ортофосфатної кислоти утворюється від 4,5 до 8,4 т фосфогіпсу. Фосфогіпс використовують для отримання сульфатної кислоти і цементу, обробки засолених ґрунтів, виробництва будівельних матеріалів.

Важливе значення має переробка галітових відходів, що утворюються на збагачувальних фабриках калійних комбінатів (1,8-2,6 т на 1 т Калій хлориду). Складування цих відходів вимагає відчуження великих сільськогосподарських угідь, що створює загрозу їх засолення, підвищення ступеня мінералізації підземних вод на прилеглій території.

Велика кількість відходів утворюється в содовій промисловості у вигляді так званої дистилярної рідини. Основними компонентами відходів содового виробництва є Натрій і Кальцій хлориди. Розроблено кілька варіантів утилізації дистилярної рідини з отриманням Кальцій і Натрій хлоридів, вапнякового борошна, товарного і будівельного вапна та інших матеріалів.

Це не всі відходи хімічної промисловості. Не названі відходи азотної промисловості, виробництв органічного синтезу тощо. Зараз всі ці відходи все більше і більше використовуються як сировина для отримання нових продуктів. Але все ще значна частина твердих відходів хімічної промисловості на сьогодні не використовується.

До твердих промислових відходів відносять і промислове сміття, щорічні обсяги накопичення якого у масштабах нашої держави досягають десятків мільйонів тонн. На сучасному етапі розвитку вітчизняної промисловості використовують дві системи його обробки:

* + переробка;
  + утилізація за допомогою високотемпературного піролізного реактора.

Так, у Запоріжжі розроблена і з успіхом використовується система переробки промислового сміття в будівельні матеріали та в комбіновані добрива.

У ***третьому питанні*** йдеться про чотири класи токсичності ТПВ. Залежно від впливу на ґрунти, підземні ґрунтові води, атмосферу та здоров’я людини, ТПВ поділяють на:

I – надзвичайно небезпечні;

II – високонебезпечні;

III – помірно небезпечні;

IV – малонебезпечні.

До I класу токсичності належать надзвичайно небезпечні тверді промислові відходи: малорадіактивні; ртуть та сполуки Гідраргіруму; сполуки Арсену; ціаніди та інші надзвичайно отруйні речовини.

До II класу токсичності відносять високонебезпечні тверді промислові відходи: важкі метали та їх солі; Хром та його солі; Кадмій та його солі; Плюмбум та його солі; відходи гальванічних виробництв; осад стічних вод промислових підприємств; шлам пилу із систем мокрого очищення газів.

До III класу токсичності відносять помірно небезпечні тверді промислові відходи (які утворюються на підприємствах хімічної промисловості і не належать до перших двох груп токсичності): сода й дистилярна рідина; розчини солей; пластмаси тощо.

До IV класу токсичності відносять малонебезпечні тверді промислові відходи: деревину; золу; шлами; продукти збагачення мінеральної сировини.

Залежно від класу токсичності, тверді промислові відходи знешкоджують та проводять їх захоронення. Основними методами знешкодження та захоронення твердих промислових відходів є:

1. Біологічне окиснення.
2. Термічна обробка.
3. Складування у поверхневих сховищах.
4. Захоронення високотоксичних речовин та їхніх сполук у поверхневих шарах землі.

*Біологічне окиснення* використовують для знешкодження й стабілізації осадів стічних вод на очисних спорудах. У результаті його застосування утворюється біогаз та органічні добрива. Біогаз використовують для одержання тепла й електроенергії, а органічні добрива – в сільському господарстві.

Останнім часом для знешкодження й утилізації твердих промислових відходів застосовують *термічні методи* їх обробки на сміттєспалювальних заводах і полігонах. Незалежно від конструкції застосованих печей спалювання, вони повинні забезпечувати ретельне перемішування відходів і підтримку досить високих температур у процесі горіння для забезпечення більш повного знешкодження токсичних компонентів.

Спалювання помірно- та малонебезпечних твердих промислових відходів можна здійснювати в печах різної конструкції (камерних, барабанних та інших), але в кожній із них повинні бути такі температурні зони: підсушування (до 250 ºС), підготовка відходів до спалювання  
(250-600 ºС), запалення (600 ºС), горіння (600-900 ºС), допалювання (1100 ºС), випалювання (1100-1600 ºС).

Перспективними напрямками термічної обробки твердих промислових відходів є: низькотемпературний піроліз; високотемпературний піроліз. Продукти піролізу з успіхом використовуються як сировина для виробництв органічного синтезу або палива. Процес низькотемпературного піролізу відбувається при температурах від 300 до 900 ºС.

Твердий залишок низькотемпературного піролізу використовують як наповнювач при виробництві гумотехнічних і пластмасових виробів або як сорбент. Високотемпературний піроліз використовують для утилізації лаків, фарб, клеїв, пластмас та інших відходів, до складу яких входить Хлор і його сполуки для запобігання утворення діоксину. У результаті цього процесу одержують горючий газ і рідку смолу. Горючий газ використовують як альтернативне джерело теплової енергії.

Одним з основних способів захоронення великотоннажних твердих відходів є їх *складування в поверхневих сховищах*. У них зберігають піритний недогарок, фосфогіпс, галітові відходи, дистилярну рідину та інші відходи.

Як правило, складовані у поверхневих сховищах відходи не відносять до категорії токсичних, але в разі їх неправильного зберігання та за наявності недоліків в конструкції вони можуть призвести до значного забруднення ґрунту і водоймищ.

Основними типами поверхневих сховищ є шламонакопичувачі та шламосховища.

Шламонакопичувачі – це відкриті земельні ємності, розташовані поза територією заводів і призначені для накопичення проектної кількості шламів. Після заповнення шламонакопичувача його консервують за допомогою засипання піском (товщина шару 0,6 м) і ґрунтом (товщина шару 0,5 м) та передають для використання в сільському господарстві.

Шламосховища – це відкриті земельні ємності, розташовані поза територією підприємств і призначені для накопичення шламів, що подаються трубопровідним транспортом. Їх розміщують на спеціально спланованих майданчиках і обгороджують валами трапецієподібної форми. Їхня висота залежить від виду, властивостей та кількості осаду. Найчастіше вали роблять із ґрунту, взятого із чаші шламосховища, що дозволяє збільшити його об’єм. Кожне шламосховище повинне мати дренажні пристрої, що збільшують міцність греблі та покращують процес зневоднення шламів.

При *похованні високотоксичних твердих відходів у поверхневі шари землі* (шурфи, печери, свердловини тощо) їх заздалегідь стабілізують розчинами рідкого скла, бетону, бітуму. Отримані блоки поміщають у поверхневі шари землі. Цей спосіб використовується для захоронення малорадіоактивних відходів, ртуті та її солей, сполук Арсену, ціанідів, арсенідів, солей важких металів, гальванічних шламів та інших відходів, які відносяться до I і II групи небезпеки.

Для відповіді на ***четверте питання*** потрібно звернути увагу на методи і засоби відбору проб повітря для хімічних аналізів. Для санітарного нагляду за забрудненням атмосферного повітря, повітря житлових приміщень, повітря робочої зони виробничих підприємств розроблено дві основні групи методів – лабораторні та експресні.

У лабораторних методах використовується аспіраційний метод відбору проб, суть якого полягає в протягуванні за допомогою водяного аспіратора (рис. 1.1), пилососа чи електроаспіратора (рис. 1.2) певного об’єму повітря через елективні поглинаючі розчини, вбудовані в поглинаючі прилади різних конструкцій. Досліджуване повітря через довгу трубку такого приладу потрапляє в поглинальний розчин, а потім через коротку трубку витягується аспіратором. Використовують також кристалічні поглинаючі реактиви, які вміщують у трубки – алонжі певної форми.

Проби повітря для лабораторного аналізу можна відбирати також у ємності певного об’єму, продуваючи їх повітрям досліджуваного приміщення, або методом виливання з ємності в цьому приміщенні води. Для цього використовують газові піпетки, сулії та інше.

Для експресних методів використовуються універсальний газоаналізатор УГ-2 , газоаналізатор ГМК-3 та інші (рис. 1.3).

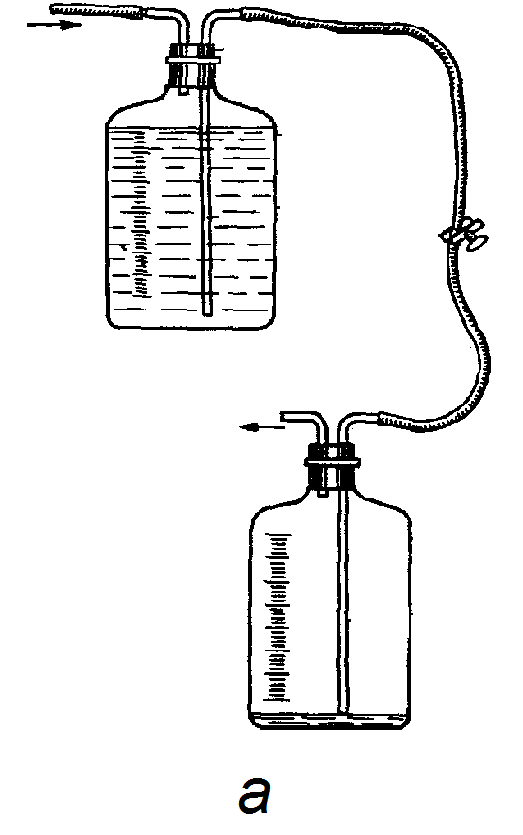
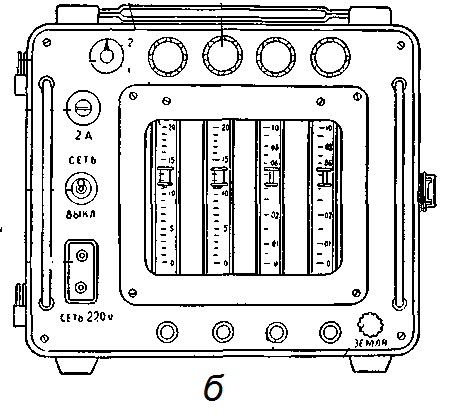
 

Рисунок 1.1 Водяний аспіратор (*а*) та електроаспіратор «Ліот» (*б*)

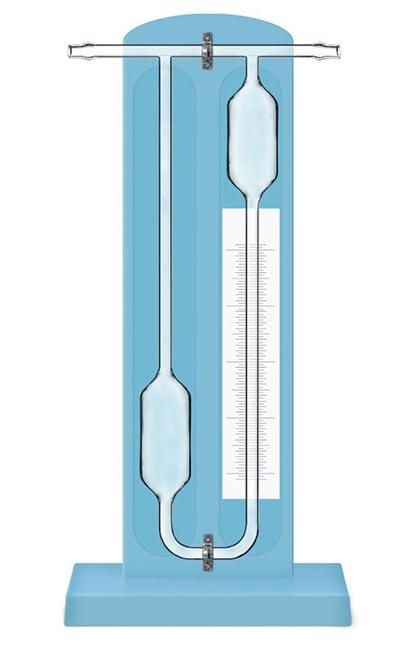


Рисунок 1.2 Рідинний реометр

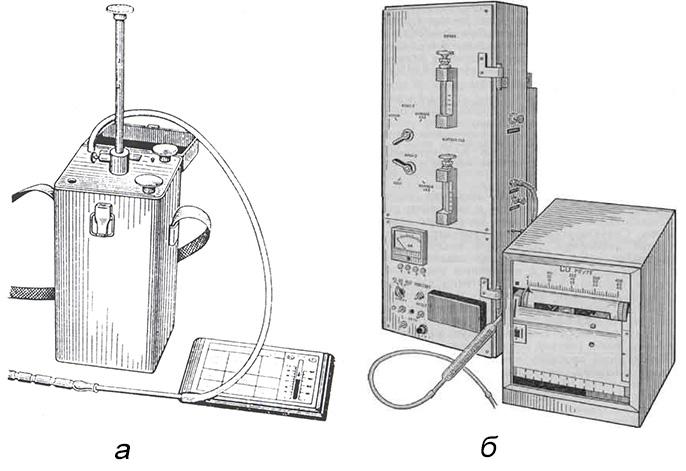


Рисунок 1.3 Газоаналізатори УГ-2 (*а*) та ГМК-3 (*б*)

Принцип роботи газоаналізатора (рис. 1.3): лінійно-колористичну концентрацію хімічного забруднювача повітря визначають за довжиною забарвлення індикаторного кристалічного реактиву в скляній трубці після протягування через нього певного об’єму досліджуваного повітря. Індикаторну трубку з реактивом накладають на колористичну лінійку, яка додається до приладу для кожного забруднювача повітря. На лінійці нанесені концентрації досліджуваної речовини в мг/м3.

Прилад дозволяє визначити 14 хімічних забруднювачів, які трапляються в промисловому виробництві: аміак, ацетон, ацетилен, бензол, ксилол, чадний газ, оксиди Нітрогену, Сульфур (IV) оксид, сірководень, толуол, нафтові вуглеводні, хлор, етиловий ефір.

**Висновки**

Зберігання, переробка та утилізація твердих відходів є актуальною проблемою для хіміків та працівників інших галузей. Джерела твердих відходів можуть бути різного характеру – як побутові, так і з підприємств.

Потенційно велика частина відходів видобувних та виробничих підприємств може бути використана повторно, однак найчастіше їх повторне використання не є доцільним з економічної точки зору.

Тверді промислові відходи поділяють на 4 класи токсичності, найнебезпечнішими з яких є малорадіоактивні речовини, ртуть та сполуки Гідраргіруму, Арсену, ціаніди тощо.

Найчастіше відходи піддають біологічному окисненню, спалюванню, або складуванню та захороненню у спеціальних сховищах.

Для аналізу повітря в лабораторних умовах найчастіше застосовують метод аспірації. В принципі роботи газоаналізатора покладений процес пропускання повітря через трубку з реагентом.

**Питання для самоконтролю**

1. Охарактеризуйте промислові відходи.
2. Назвіть основні джерела утворення твердих промислових відходів.
3. Виділіть особливості видобутку корисних копалин. Наскільки повно їх використовують?
4. Які речовини одержують на коксохімічному виробництві окрім коксу?
5. Які відходи утворюються на підприємствах кольорової та чорної металургії? Чи є способи їх використання?
6. Для чого використовують відходи лісової галузі?
7. Охарактеризуйте найбільш важливі відходи хімічної промисловості та їх використання.
8. Назвіть класи небезпеки твердих відходів та дайте короткий опис для них.
9. Які методи використовують для утилізації ТПВ? Коротко охарактеризуйте їх.
10. Якими способами відбирають та перевіряють повітря робочої зони?

**Тестові завдання**

1. Відходи, що утворюються в процесі видобування корисних копалин, їх збагачення у виробничих процесах, називаються:
   1. виробничими;
   2. побутовими;
   3. промисловими;
   4. виробничо-промисловими.
2. До твердих промислових відходів відносять відходи:
   1. металу, дерева, пластмас, гуми та інших матеріалів, осади стічних вод після їх обробки;
   2. металу, дерева, пластмас, гуми та інших матеріалів, осади стічних вод без їх обробки;
   3. металу, дерева, пластмас, гуми та інших матеріалів, осади стічних вод після їх фільтрації;
   4. металу, дерева, пластмас, гуми, фармацевтичної промисловості.
3. Яка частина корисних копалин використовується за призначенням?
   1. 1/3;
   2. 2/3;
   3. 3/4;
   4. 3/5.
4. Скільки сполук одержують, крім коксу, на сучасних коксохімічних підприємствах?
   1. 100;
   2. 10;
   3. 300;
   4. 15.
5. На підприємствах кольорової металургії для зниження кількості відходів використовують метод:
   1. комбінування;
   2. співставлення;
   3. розподілу;
   4. розвантаження.
6. При виплавленні однієї тонни сталі утворюється … кг твердих відходів-шлаків, шламів та відходів металу:
   1. 500-550;
   2. 550-600;
   3. 650-700;
   4. 600-650.
7. Який твердий відхід залишається при отриманні сірчаної кислоти з колчедану?
   1. піритний недогарок;
   2. піритний колчедан;
   3. піритний догарок;
   4. піритний огарок.
8. Яка речовина утворюється при отриманні ортофосфорної кислоти?
   1. гіпс;
   2. фосфогіпс;
   3. фосфорне молоко;
   4. фосфорне вапно.
9. Основними компонентами відходів содового виробництва є
   1. Калій, Натрій;
   2. Калій та Натрій сульфати;
   3. Натрій і Кальцій хлориди;
   4. Натрій та Калій хлориди.
10. В лабораторних аналізах повітря використовують ... метод відбору проби:
    1. дисперсійний;
    2. аспіраційний;
    3. інспіраційний;
    4. продувний.

**Тема 2.** Загальна характеристика відходів

**Мета:** дослідити технології переробки відходів термопластів, а саме: подрібнення, просушування, розподіл і транспортування, агломерація, технологічна лінія переробки подрібнених відходів, виробництво гранул і профільних виробів методом екструзії; тенденції розвитку технологій переробки.

**План**

1. Технології переробки відходів термопластів. Подрібнення відходів термопластів.
2. Просушування, розподіл і транспортування термопластів.
3. Агломерація подрібнених відходів термопластів.
4. Виробництво гранул і профільних виробів методом екструзії.
5. Технологічна лінія переробки відходів термопластів.
6. Тенденції розвитку технологій переробки відходів термопластів.

*Ключові поняття*: термопласти, полімерні відходи, переробка полімерів, подрібнення, миття, сушіння, агломерація, гранулювання, рециклінг, екструзія.

**Рекомендована література**

1. Хільчевський В. К., Забокрицька М. Р., Кравчинський Р. Л. Екологічна стандартизація та запобігання впливу відходів на довкілля  Київ : ВПЦ «Київський університет», 2016. 192 с.
2. Сторожук В. М., Мельников О. В. Відходи підприємств. Поводження та документальний супровід: навч. посіб. Львів: Укр. акад. друкарства, 2012. 286 с.
3. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д., Радовенчик Я. В. Утилізація та рекуперація відходів : підручник. Київ : Кондор, 2021. 248 с.

**Методичні рекомендації**

Для відповіді на ***перше питання*** потрібно звернути увагу на одну з первинних операцій, яка змінює якість полімерних відходів перед переробкою. Практично всі процеси переробки відходів (окрім спалювання й піролізу) містять одну з основних операцій – подрібнення. У більшості технологій переробки полімерних відходів подрібнення поєднане з миттям. З відомих методів отримання дрібнодисперсних полімерних відходів для подрібнення відходів термопластів найбільш прийнятним є спосіб механічного подрібнення.

В Україні найбільш поширеним є подрібнювач типу ІРНП-300-600-5/3, (рис. 2.1). Він призначений для подрібнення відходів вторинних термопластів у вигляді порожнистих виробів, плівкових відходів, шматкових і литих термопластів завтовшки не більше 10 мм. Для грубого подрібнення полімерних відходів у вигляді шматків більше 10 мм застосовують стрічкові і дискові пили, важільні ножиці, ножові дробарки.

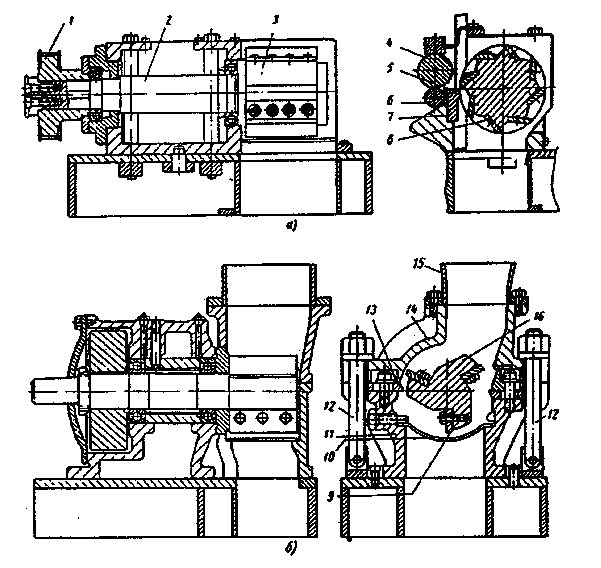


Рисунок 2.1Подрібнювач відходів термопластів

Західні технології подрібнення об’ємних полімерних відходів передбачають попереднє подрібнення за принципом ножиців безпосередньо в камері подрібнення установки. Загальне споживання електроенергії значно знижується порівняно з енерговитратами аналогічних установок без механізму попереднього подрібнення.

У ***другому питанні*** варто підкреслити, що миття початкової полімерної сировини є відповідальною операцією підготовки полімерних відходів. Воно може бути здійснене за допомогою гарячої або холодної водою із застосуванням і без застосування мийних засобів.

Як правило, відходи полімерної сировини на переробку надходять із забрудненістю, що складає 5,27 %. На практиці в основному використовують традиційні «мокрі» способи очищення полімерних відходів.

Для подальшої переробки відмиті відходи необхідно піддати сушці. Найчастіше використовують метод вихрового просушування. Матеріал сушиться під дією відцентрових сил. Вода видаляється через нижню частину корпусу, а осушений матеріал виноситься потоком повітря. Видалення вологи від полімерних відходів після миючо-різального агрегату частково відбувається при транспортуванні в шнековому транспортері (рис. 2.2).

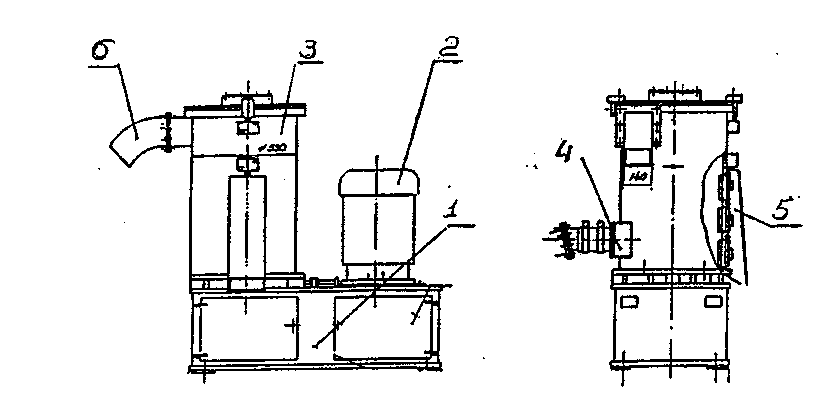


Рисунок 2.2 Блок просушування: 1 – станина; 2 – електродвигун; 3 – корпус; 4 – патрубок завантаження; 5 – лоток зливання води; 6 – патрубок вивантаження

Розподіл композитних сумішей полімерних відходів ґрунтується на відмінності фізичних властивостей матеріалів: щільності, змочуваності, температурі плавлення, розмірі часток.

Найбільшого застосування в практиці переробки полімерних відходів набув метод флотації в рідкому середовищі. Даний метод дозволяє розділяти суміші відходів термопластів: поліетилену, полістиролу, поліпропілену і полівінілхлориду. Розподіл полімерів методом флотації здійснюється при додаванні у воду поверхнево-активних речовин, які вибірково змінюють їхні гідрофільні властивості. Методи флотації і розподілу у важких середовищах є найбільш ефективними й економічно доцільними.

У ***третьому питанні*** необхідно відзначити, що агломерація і гранулювання полімерних відходів є завершальною операцією підготовки вторинної сировини для її переробки у вироби. У процесі агломерування і гранулювання відбувається ущільнення полімерного матеріалу, полегшується його подальша переробка, усереднюються характеристики вторинної сировини, унаслідок чого отримують матеріал, який можна переробляти на стандартному устаткуванні.

Агломератор призначений для подрібнення, очищення, попереднього підсушування полімерів і агломерації їх методом спікання дрібнодисперсних подрібнених плівкових відходів.

Для «вирівнювання» гранулометричного складу агломерат піддають подальшій переробці в гранули на пресах-екструдерах. На таких екструдерах ефективно переробляються практично всі види вторинних термопластів. Розміри часток агломератів багато в чому залежать від матеріалу, що переробляється, і режимів проведення процесу агломерації.

У ***четвертому питанні*** треба розкрити поняття гранулювання. Гранулювання є кінцевим етапом підготовки полімерної сировини у вторинний гранульований матеріал. Загальна технологічна схема гранулювання наведена на рис. 2.3.

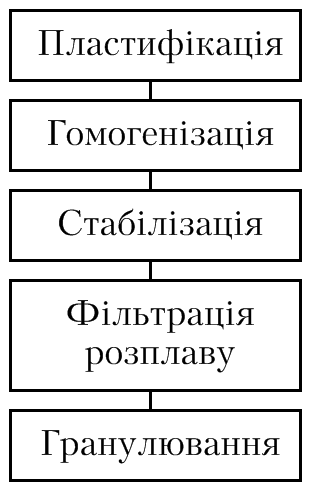


Рисунок 2.3 Загальна технологічна схема гранулювання

Гранулювальний пристрій містить формувальний інструмент, гранулятор і пристрій для охолодження гранул (рис. 2.4).

На практиці використовують різні способи гранулювання:

1. Гранулювання безпосередньо на фільєрі.
2. Сухе гранулювання на фільєрі.
3. Гаряче гранулювання у зволоженому середовищі.
4. Напівмокрий спосіб гранулювання з гарячим різанням.
5. Підводне гранулювання.
6. Холодне гранулювання.

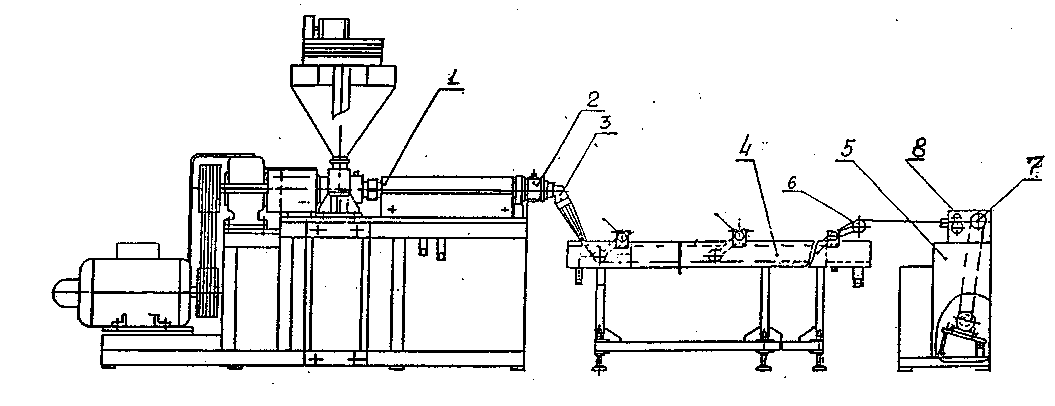


Рисунок 2.4 Лінія гранулювання: 1 – екструдер; 2 – фільтр; 3 – стренгова голівка; 4 – ванна охолодження; 5 – гранулятор; 6 – пристрій для натягування; 7 – різак гранул; 8 – пристрій для введення сировини

У ***п’ятому питанні*** варто звернути увагу на проблеми переробки полімерних відходів методом рециклінгу.

Найбільш перспективним способом переробки композитних сумішевих відходів термопластів є технології, що дозволяють переробляти композитні суміші різних термопластичних полімерів у готові вироби без помітного погіршення їхніх фізико-механічних властивостей.

Технологічний регламент передбачає переробку вторинної полімерної сировини, що є плівковими відходами з ПЕВТ і ПЕНТ (ТУ63-032-1-89), у гранульований вторинний поліетилен (ТУ У24.1-03361715-001-2002), отриманий методом рециклінгу на лінії переробки плівкових відходів. Метод переробки заснований на подрібненні побутових плівкових відходів з подальшим високоефективним відмиванням, агломерацією і грануляцією.

Технологічні процеси подрібнення, миття, агломерації, грануляції та міжапаратного транспортування сировини і напівпродуктів здійснюються на устаткуванні, скомпонованому в лінію з переробки відходів полімерних матеріалів. Процес підготовки і переробки плівкових відходів складається з одного технологічного потоку. Продуктивність лінії – 100 кг/год.

Вторинний поліетилен випускають у вигляді гранул, які в межах однієї партії мають бути однакової геометричної форми і їх розмір має бути від 2 до 6 мм. Вторинний гранульований поліетилен використовують для виготовлення технічних виробів і предметів споживання, що не контактують з харчовими продуктами.

Переробку вторинних полімерних плівкових відходів здійснюють на технологічній лінії, що складається з комплексу устаткування з переробки плівкових відходів з ПЕВТ і ПЕНТ (поліетилену високого та низького тиску) на гранули.

Технологічна схема виробництва з переробки плівкових відходів складається з таких стадій: складування плівкових відходів на складі; транспортування сировини до технологічної лінії (рис. 2.5); завантаження в мийно-різальний агрегат; подрібнення і миття; відділення вологи; агломерація; гомогенізація і пластикація; гранулювання; відділення вологи від гранул; сушіння гранул; транспортування гранул в бункер-накопичувач; зважування; контроль якості готової продукції; транспортування на склад готової продукції.



Рисунок 2.5 Лінія гранулювання переробки полімерних відходів плівки

Технічні рішення вказаних технологій переробки полімерних відходів забезпечують усі нормативи охорони довкілля без перевищення норм ГДК шкідливих речовин, що виділяються в процесі рециклінгу полімерів.

Технологічна лінія переробки одноразового посуду з полістиролу, поліпропілену і поліетилену за окремими стадіями технологічного процесу мало відрізняється від технології переробки плівкових полімерних відходів.

При опануванні матеріалу з ***шостого питання*** треба розглянути установки, які набули найбільшого поширення для переробки полімерних матеріалів. Найбільш прийнятими і визнаними є одногусеничні машини з осьовим переміщенням, які дозволяють переробляти нетермостабільні матеріали, у тому числі вторинні термопласти.

Устаткування екструзії розвивається в напрямі безперервного вдосконалення горизонтальних одногусеничних і двогусеничних екструдерів, створення нових типів спеціальних екструдерів (вертикальних конічних, адіабатичних), а також пошуку нових конструкцій безгусеничних і комбінованих екструдерів. Потрібно передусім зазначити, що недосить повна інформація про фізико-хімічні явища, які відбуваються в полімерному матеріалі в процесі переробки, стримує науково-технічний прогрес у цій галузі.

Нині в Україні щорічно утворюється близько 6 млн. тонн відходів, серед яких майже 50 % складають відходи упаковки. Це відбувається в результаті підвищення культури споживання товарів і їх упаковки і, як наслідок, появи великої кількості одноразової упаковки.

Що стосується переробки пластмасової упаковки, то вона ще повністю не освоєна. Відходи пластмас піддаються утилізації, в основному, в чотирьох напрямах:

* використання при виготовленні аналогічної продукції (тобто використання як первинна пластмаса);
* використання при виготовленні продукції (тобто використання як вторинна пластмаса);
* переробка на хімічну сировину;
* спалювання.

Найперспективнішим є використання полімерних відходів як вторинної сировини. У цьому випадку практично повністю використовуються всі властивості полімерів з точки зору їх призначення. Вторинний полімерний матеріал використовують, як правило, у складі композиції з первинним полімером, у полімерних композиціях як самостійну (вторинну) полімерну сировину, а також як матрицю для композиції з мінеральними або органічними наповнювачами.

Серійний випуск комплектних ліній з виробництва устаткування для переробки відходів в Україні не налагоджений. Тільки чотири підприємства пропонують устаткування для переробки відходів: УкрНДІпластмаш (м. Київ), ПрАТ «Пластмодерн» та Український ГПКТ інститут вторинних ресурсів. Устаткування, що випускається цими підприємствами, розраховане передусім на переробку поліетиленових відходів.

Ринок вторинного ПЕТФ розвивається і має великий потенціал. Існує кілька способів переробки використаних пляшок. Одним із них є глибока хімічна переробка вторинного ПЕТФ з отриманням диметилтерефталату (ДМТ) в процесі метанолізу, або терефталевої кислоти і етилгліколю в ряді гідролітичних процесів. Проте такий спосіб переробки має істотний недолік – дорожнеча процесу деполімеризації. Тому нині частіше застосовують відомі й поширені механічно-хімічні способи переробки, у процесі яких кінцеві вироби формуються з розплаву полімеру.

Очищені ПЕТФ-пластівці можна використовувати для виготовлення широкого асортименту товарів:

* текстильні волокна;
* набивальні й штапельні волокна;
* набивальний матеріал для м’яких іграшок, подушок тощо;
* покриття для підлоги автомобілів;
* плівки і листи (забарвлені, металізовані);
* упаковка;
* пляшки для технічних рідин.

Концепція створення комплексної системи збору й утилізації полімерних відходів розглядає використання пластмасових відходів як основне джерело полімерної сировини. Це дозволяє створити сировинну базу, значно дешевшу порівняно з первинною полімерною сировиною, організувати випуск широкого асортименту недорогих матеріалів виробничо-технічного призначення.

**Висновки**

Зростання виробництва полімерів призвело до суттєвого зростання їх частки у твердих побутових відходах до 8-12 %, з яких приблизно 80 % складають відходи термопластів. Полімерні відходи у природних умовах розкладаються протягом 80-100 років, забруднюючи довкілля продуктами деструкції. При їх спалюванні в атмосферу можуть виділятись надзвичайно небезпечні речовини канцерогенної дії – діоксини і фурани.

У той же час відходи термопластів є цінною вторинною сировиною. Їх переробка та повторне використання дозволить заощадити значну кількість первинних пластмас, які виробляються з нафтової сировини, а також знизити викиди в атмосферу.

**Питання для самоконтролю**

1. Перелічіть основні етапи переробки термопластів.
2. Яким чином можна подрібнювати відходи? Охарактеризуйте обладнання для подрібнення.
3. Як відбувається миття та сушіння подрібнених відходів?
4. Як розділяють композитні суміші полімерних відходів.
5. Охарактеризуйте агломерацію і гранулювання полімерних відходів.
6. Які компоненти містить у своєму складі лінія рециклінгу відходів?
7. Які полімерні матеріали найчастіше піддають рециклінгу?
8. Виділіть найперспективніші способи утилізації та використання полімерних відходів.

**Тестові завдання**

1. Однією з первинних операцій, що змінює якість полімерних відходів перед переробкою, є:
   1. подрібнення;
   2. спалювання;
   3. піроліз;
   4. миття.
2. Який вид подрібнення є найбільш прийнятним для відходів термопластів?
   1. агломераційний;
   2. дисперсний;
   3. механічний;
   4. фізичний.
3. Найчастіше використовують ... способи миття полімерних відходів:
   1. мокрі;
   2. сухі;
   3. комбіновані;
   4. традиційні.
4. Який метод сушіння відходів є найбільш використовуваним на практиці?
   1. вакуум-очищення;
   2. флотація;
   3. дифузного просушування;
   4. вихрового просушування.
5. Для розділення полімерів часто використовують:
   1. вакуум-очищення;
   2. флотацію;
   3. диспергування в розчинниках;
   4. екстракцію.
6. Агломератор призначений для:
   1. подрібнення, очищення, та розділення пластичних відходів на компоненти;
   2. подрібнення, очищення, підсушування полімерів і агломерації їх методом спікання дрібнодисперсних подрібнених відходів;
   3. очищення, підсушування полімерів, утворення гранул для подальшої перерорбки у вироби;
   4. усі відповіді правильні.
7. Метод рециклінгу найчастіше застосовують для переробки:
   1. плівкових відходів;
   2. пластичних відходів;
   3. волокон та покриттів;
   4. нетермостабільних полімерів.
8. Найперспективнішим є використання полімерних відходів як:
   1. палива;
   2. первинної сировини;
   3. вторинної сировини;
   4. середовища для рекультивації ґрунту.

**Тема 3.** Тверді побутові відходи та методи їх утилізації

**Мета:** розглянути схему полігона, захоронення та процеси, що відбуваються з ТПВ на полігонах.

**План**

1. Схема полігона і захоронення ТПВ.
2. Процеси, що відбуваються з ТПВ на полігонах.

*Ключові поняття*: ТПВ, полігон ТПВ, захоронення відходів, біодеградація відходів, інертизація ґрунту.

**Рекомендована література**

1. Юрченко Л.І. Екологія : підручник. Київ : Центр навчальної літератури, 2019. 304 с.
2. Рубан Е.В., Островка М.В., Куцька Н.Б., Соколенко Н.М., Будрик О.І. Технологічні основи утилізації та рекуперації твердих промислових та побутових відходів : навчальний посібник. Сєвєродонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2018. 312 с.
3. Сорокіна К.Б., Козловська С.Б. Технологія перероблення та утилізації осадів : навчальний посібник. Харків : ХНАМГ, 2012. 226 с.
4. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д., Радовенчик Я. В. Утилізація та рекуперація відходів : підручник. Київ : Кондор, 2021. 248 с.
5. Костік В. В. Екологічна хімія : конспект лекцій. Одеса: Одеський державний екологічний університет, 2019. 127 с.
6. Караїм О. А. Техноекологічні основи безвідходних виробництв : конспект лекцій. Луцьк : Вежа-Друк, 2014. 88 с.

**Методичні рекомендації**

Кількість твердих побутових відходів (ТПВ) в Україні невпинно зростає, що дуже негативно впливає на стан довкілля та здоров’я людей. Наразі ТПВ переважно вивозять на спеціально облаштовані полігони та стихійні звалища. Незначну частину ТПВ знешкоджують на сміттєспалювальних заводах. У розвинених країнах застосовують багато методів утилізації ТПВ, серед яких основними є рециклінг, компостування, анаеробне ферментування й термічна обробка.

При відповіді на ***перше питання*** треба обов’язково розглянути, за якими правилами розміщуються відходи з житлових будинків, громадських будівель та установ, підприємств торгівлі, громадського харчування, будівельне сміття і деякі види твердих промислових відходів III-IV класу небезпеки на полігонах зберігання ТПВ.

Зазвичай полігон облаштовують там, де підставою може слугувати глина і важкий суглинок. В іншому випадку влаштовується водонепроникна підкладка, яка потребує значних додаткових витрат. Площа земельної ділянки вибирається з умовою її терміну експлуатації (15-20 років), і, залежно від обсягу відходів, що будуть захоронені, може досягати 40-200 га. Висота складування відходів становить 12-60 м.

Полігони бувають малозавантаженими (2-6 т/м²) і багатозавантаженими (10-20 т/м²). Річний обсяг прийнятих відходів може становити від 10 тис. до 3 млн м³. Всі роботи зі складування, ущільнення та ізоляції ТПВ на полігонах виконуються механізованим способом.

Післярекультивоване використання територій полігонів ТПВ можливе в різних напрямках – лісогосподарському, рекреаційному (лижні гірки, стадіони, спортивні майданчики), цивільного будівництва тощо. Характер такого використання і витрати на рекультивацію повинні враховуватись ще на стадії проектування полігона.

Організація і будівництво полігона здійснюються відповідно до законодавства у сфері охорони довкілля та поводження з відходами, санітарно-епідеміологічного та містобудівного законодавств, а також при наявності позитивного висновку державної містобудівної експертизи на проект цього будівництва.

Сучасний полігон ТПВ – це комплекс природоохоронних споруд, призначений для централізованого збору, знешкодження та захоронення ТПВ, запобігання потрапляння шкідливих речовин у довкілля, забруднення атмосфери, ґрунту, поверхневих і ґрунтових вод, розповсюдження гризунів, комах і хвороботворних організмів.

У складі полігона необхідно передбачити:

* + ділянку поховання відходів;
  + ділянку для розміщення цеху із сортування та переробки відходів;
  + ділянку компостування;
  + адміністративно-господарську зону;
  + інженерні споруди і комунікації для життєзабезпечення полігона та екологічної безпеки;
  + експрес-лабораторію;
  + ділянку радіаційного контролю за відходами.

Основна споруда полігона – ділянка складування ТПВ, яка займає основну площу полігона. Ділянка складування розбивається на черги експлуатації з урахуванням забезпечення приймання відходів протягом 3-5 років; у складі першої черги виділяється пусковий комплекс на перші 1-2 роки. Експлуатація наступної черги полягає в збільшенні насипу ТПВ до проектованої позначки.

Ділянки складування повинні бути захищені від стоків поверхневих вод розташованих вище земельних масивів. Для перехоплення дощових та паводкових вод вздовж межі ділянки проектується водовідвідна канава. По периметру полігона передбачається насадження дерев, прокладаються інженерні комунікації (водопровід, каналізація), встановлюються щогли електроосвітлення. Схема захоронення ТПВ наведена на рис. 3.1.

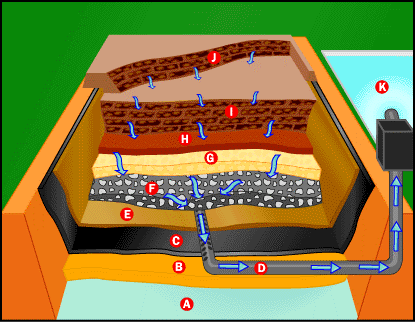


Рисунок 3.1 Схема захоронення ТПВ на полігоні: А – ґрунтова вода,   
В – щільний шар глини, С – прошарок із пластику, D – система водостічних труб, Е – геотекстильний шар, F – гравій, G – дренажний шар, H – ґрунтовий шар, I, J – шари ґрунту, де зберігається сміття, K – водостічна канава (ставок)

У ***другому питанні*** увага має бути приділена тому, що в процесі експлуатації полігона ТПВ, а також протягом тривалого часу після його рекультивації, відбувається виділення звалищних газів в атмосферне повітря, утворюються фільтраційні води (фільтрат), а також змінюються геопоказники ґрунтів під тілом полігона, що призводить до забруднення ґрунтових вод.

Реакції, що протікають в тілі поховання ТПВ в аеробних умовах, схематично можна зобразити так:

CH3COOH = CH4 + CO2

4CH3OH = 3CH4 + CO2 + 2H2O

При подальшому окисненні починається перетворення клітинної речовини:

C5H7NO2 + 5O2 = 5CO2 + NH3 + 2H2O + *∆H*

NH3 → HNO2 → HNO3

На типовому звалищі процес аеробного окиснення найчастіше закінчується утворенням і накопиченням високих концентрацій жирних кислот, що й лімітує процес аеробного розкладання.

Анаеробна біодеградація вимагає наявності мікроорганізмів різних видів, що входять до складу змішаної популяції. Група гідролітичних або ацидогенних бактерій забезпечує початковий гідроліз субстрату до низькомолекулярних органічних кислот та інших сполук, у тому числі метану.

Поведінка відходів на звалищі носить складний характер, оскільки відбувається періодичне нашарування нового матеріалу через різні проміжки часу. Процес інертизації звалищного ґрунту, тобто його перехід у нетоксичний стан, залежить від градієнтів температури, концентрації газу, рідини, рН, ферментної активності та потоків рідини. До більш складних факторів належать фізико-хімічні властивості відходів, такі, як: водорозчинність, летючість, розмір молекул, а також біологічні – здатність сорбувати мікроорганізми, міжвидова взаємодія мікроорганізмів тощо.

Існує два підходи до управління процесами анаеробної інертизації звалищного ґрунту для досягнення природоохоронного ефекту на довгостроковий період – через прискорення (інтенсифікацію) або уповільнення (придушення) процесів біодеградації. Перший підхід характеризується інтенсивними емісіями, але адаптація полігона до природного середовища в цьому випадку проходить за короткий термін. При другому підході життєвий цикл полігона істотно подовжується, але забруднення природного середовища токсичними емісіями зводиться до мінімуму. Вибору тієї чи іншої технології повинне передувати всебічне дослідження звалищних ґрунтів.

**Висновки**

Нині у світовій практиці найбільш досконалим методом складування ТПВ, що дозволяє скоротити негативний вплив на довкілля, є облаштування «керованих» полігонів. При виборі ділянки для складування відходів ураховуються особливості району розміщення полігона ТПВ: клімат, рельєф, геологія, гідрологічні процеси, водний баланс тощо. Підготовка полігона містить у своєму складі ущільнення і гідроізоляцію ложа, пристрій дренажної системи для відводу фільтраційних вод, прокладку труб для збору біогазу.

У результаті досліджень дається висновок про стан звалища або полігона ТПВ з точки зору забруднення довкілля, про необхідність проведення контролю для запобігання небезпечних ситуацій: вибуху біогазу, забруднення ґрунтових і поверхневих вод токсичними компонентами фільтрату, погіршення санітарно-гігієнічної обстановки.

**Питання для самоконтролю**

1. Охарактеризуйте стан переробки ТПВ в Україні.
2. Як підбирають місце для створення ТПВ?
3. Які є способи використання територій ТПВ після експлуатації?
4. Які ділянки створюються у складі полігона ТПВ?
5. Опишіть принципову схему захоронення ТПВ на полігоні.
6. Які процеси відбуваються в ході експлуатації полігона? Наведіть рівняння реакцій.
7. Які фактори впливають на інертизацію ґрунту?

**Тестові завдання**

1. Полігон ТПВ – це:
   1. природоохоронний комплекс, де зберігаються відходи перед їх вивезенням на утилізацію;
   2. комплекс природоохоронних споруд, призначений для централізованого збору, знешкодження та захоронення ТПВ;
   3. спеціально облаштовані майданчики для скиду різних видів відходів;
   4. комплекс споруд, в яких тверді побутові відходи ущільнюють для подальшого вивезення.
2. Який термін експлуатації полігона ТПВ?
   1. 100 років;
   2. 5 років;
   3. 2-3 роки;
   4. 10-15 років.
3. Що відбувається на полігоні після його рекультивації?
   1. виділення звалищних газів в атмосферне повітря;
   2. осадження;
   3. висушування;
   4. фільтрація.
4. Основною спорудою полігона є:
   1. ділянка складування ТПВ;
   2. майданчик для скиду відходів;
   3. пусковий комплекс;
   4. лабораторія знезараження відходів.
5. Полігони, які здатні утримувати 2-6 т відходів на м², відносять до:
   1. багатозавантажених;
   2. середньозавантажених;
   3. малозавантажених;
   4. малотоннажних.
6. Який процес здатний лімітувати аеробну біодеградацію відходів на звалищах?
   1. ерозія ґрунту;
   2. виділення теплоти в процесах розкладання;
   3. утворення жирних кислот;
   4. поява бактерій-конкурентів.
7. Інтенсифікація – це:
   1. прискорення біодеградації;
   2. ущільнення;
   3. розшарування;
   4. висушування.

**Тема 4.** Термічне знешкодження рідких промислових відходів

**Мета:** детальнорозглянути установки термічного знешкодження рідких промислових відходів; можливі види барботажних печей та турбобарботажний спосіб спалювання відходів.

**План**

1. Установки термічного знешкодження рідких промислових відходів.
2. Барботажні печі.
3. Турбобарботажний спосіб спалювання відходів.

*Ключові поняття:* рідкі відходи, барботаж, барботажна піч, турбобарботажний спосіб, установка «Вихор».

**Рекомендована література**

1. Соломон А.М., Казмірук Н.М., Тузова С.Д. Мікробіологія харчових виробництв : навчальний посібник для студентів напряму підготовки Харчові технології. Вінниця : РВВ ВНАУ, 2020. 312 с.
2. Дробнохода М. І. Стійкий екологічно безпечний розвиток і Україна : навч. посіб. для ВНЗ. Київ: МАУП, 2002. 104 с.
3. Денисюк Р.О. Хімічна технологія : підручник. Житомир : Житомирський державний університет, 2017. 350 с.

**Методичні рекомендації**

Для відповіді на ***перше та друге питання*** треба зауважити, що рідкі відходи хімічної промисловості, нафтовмісні стічні води, розчинники тощо можуть спалюватись двома способами – у розпиленому стані і над шаром.

Останніми роками в закордонній та вітчизняній практиці для спалення рідких горючих відходів почали застосовувати барботаж, тобто продувку газоподібного агента (наприклад, повітря) через шар рідких відходів. Принцип роботи барботованого повітрям шару рідких нафтовідходів (барботажного шару) показаний на рис. 4.1.

У пальниках барботажного типу функції розпилювача виконує пінний шар. Весь простір розпилення в них поділяється на три зони:

* зону пінного шару (6), де відбувається розподіл відходів у потоці первинного повітря (2);
* зону формування крапель (5), в якій пінний шар руйнується;
* зону стабілізації (4), де рідке паливо має постійну конструкцію крапель у потоці вторинного повітря (3).

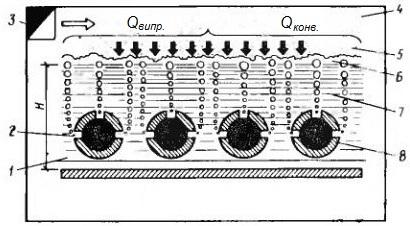


Рисунок 4.1 Принцип роботи барботажного шару: Н – висота барботажного шару, 1 – барботажна ванна, 2 – первинне повітря, 3 – вторинне повітря, 4 – зона стабілізації, 5 – зона формування краплин, 6 – пінний шар, 7 – рідкий нафтопродукт, 8 – перфорована труба (барботажна решітка)

Барботаж повітря чи горючого газу через шар нафтопродуктів сприяє збільшенню ефективності процесів тепломасообміну. Надшаровий спосіб спалення полягає в такому. У процесі горіння обводнений шар рідких нафтовідходів у барботажній ванні, через який продувається первинне повітря, прогрівається до температури кипіння. Взаємодія, що утворюється горючими парами з киснем, відбувається в зоні горіння над шаром, куди повинні безперервно надходити горючі пари і вторинне повітря.

Тепло від зони горіння до поверхні нафтовідходів передається, в основному, за допомогою випромінювання (*Qвипр*). Теплопровідність в напрямі до шару, який випаровується, відсутня, оскільки швидкість руху парів від поверхні рідини до зони горіння більша за швидкість передачі ними тепла від зони горіння до рідини.

При постійній температурі полум’я встановлюється рівновага між кількістю згорілої в зоні горіння (полум’я) речовини та масою пару, що надійшла в полум’я. При барботажі первинне повітря, дроблячись на бульбашки, спінює паливо. Швидкість процесів тепло- і масообміну між рідкою і газоподібною фазами прямо пропорційна поверхні, що розподіляє ці фази. Барботаж газу через рідини інтенсифікує процеси тепломасообміну за допомогою турбулізації газорідкої системи, постійного руйнування й оновлення усередненої пінної структури, визволення укладених у неї газів.

Подальше роздроблення винесених із пінного шару крапель палива відбувається внаслідок аеродинамічного впливу потоку вторинного повітря, а також мікровибухів включень води, яка легко закипає, в крапельках нафтопродуктів, які закипають відносно важко. При цьому в зоні полум’я обводненого палива з’являється велика кількість додаткових активних центрів – атомарного Гідрогену Н і гідроксо-групи ОН, які багаторазово збільшують швидкість реакції горіння вуглеводнів.

В Австралії вперше був запатентований барботажний спосіб спалення висококиплячих важких палив у печі Катала, в якій також можна спалювати інші продукти, наприклад, рідку сірку (рис. 4.2).

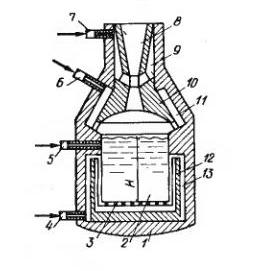


Рисунок 4.2 Барботажна піч Катала: 1 – камера згорання, 2 – барботажна ванна, 3 – днище, 4 – повітряний патрубок, 5 – впускний патрубок, 6 і 7 – патрубки, 8 – горловина, 9 і 11 – повітряні сорочки, 10 – купол, 12 – перегородки, 13 – кільцевий канал

Піч складається з камери (1), футерованої вогнетривким матеріалом чи виконаної із жаростійкої сталі. У камері розташована барботажна ванна (2) з перфорованим дном (3).

Продукт, що підлягає спаленню, заливають у ванну через впускний патрубок (5) й утримують на постійному рівні (Н), який залежить від складу й властивостей горючої речовини, розмірів і кількості отворів у днищі (3). Товщина шару відходів може коливатись у межах 5-10 см. Ванна (2) відділена від стінки камери (1) перегородкою (12), котра утворює канал (13). Камера закрита зверху куполом (10), що виготовлений із вогнетривкого матеріалу й оточений повітряними сорочками (9, 11).

У процесі роботи печі через патрубок (4) подають попередньо підігрітий газ (наприклад, повітря), що барботує через шар. Напір газу (повітря) повинен бути достатнім для подолання опору шару, який у процесі роботи перемішується і газифікується.

Суміш палива з повітрям згорає над шаром продукту в потоках вторинного і третинного повітря, що подаються відповідно через патрубки (6, 7). Газоподібні продукти згорання виходять із печі через горловину (8). Купол (10), призначений для відводу газу (повітря), виконаний у вигляді труби Вентурі – це сприяє покращенню сумішоутворення й повноті згорання продукту.

Стійка й ефективна робота барботажного пальника визначається такими факторами: правильно підібраним співвідношенням «відходи-вода»; постійністю висоти паливного шару і рівномірністю надходження в пальник спалюваного продукту, що забезпечується налаштуванням системи живлення й регулятором рівня температури; відсутністю димлення й виносу із пальника горючих крапель і часток. Останнє забезпечується в тому випадку, якщо швидкість барботажу (кількість первинного повітря) не перевищує допустимої межі.

Поряд із безсумнівними перевагами випробовуваних установок, виявились і певні їх недоліки, такі як періодичні зашлакування великої кількості барботажних отворів, утворення місцевих застійних зон, у яких закипає розшаровувальна вода з викидом піни, нестабільність роботи установки через труднощі управління товщиною шару тощо.

У ***третьому питанні*** при вивченні матеріалу треба розглянути так званий «турбобарботажний» спосіб спалення й установки, які працюють за цим принципом, – «турбобарботажні установки Вихор».

Принцип роботи турбобарботажного шару показаний на рис. 4.3.

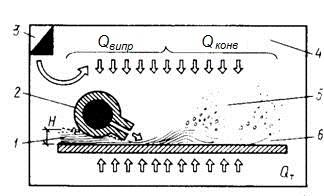


Рисунок 4.3 Принцип турбобарботажного способу спалювання рідких нафтовідходів: 1 – турбулентно-рухомий шар, 2 – сопла первинного повітря, 3 – вторинне повітря, 4 – зона центробіжної стабілізації краплин, 5 – зона розпилення, 6 – турбобарботажна ванна

Турбобарботажний спосіб спалення характеризується такими основними ознаками:

1. Процес спалення ведеться за великої кратності обміну в тонкому шарі, що призводить до утворення обертального турбулентного руху менших, ніж у барботажному способі, краплин.
2. Процес спалення здійснюється у циліндричній чи відносно вузькій кільцевій камері необхідного діаметру.
3. Процес спалення ведеться при зниженій кількості «первинного» повітря, але при його високій швидкості.
4. Подача вторинного повітря в камеру згорання здійснюється над шаром відходів тангенційно з перетином її робочого перерізу. Невипарені краплини, винесені із шару під дією відцентрової сили, сепаруються на стінках камери згорання, що виключає механічну неповноту процесу.
5. Спалення проводиться при підвищеному значенні коефіцієнта надлишку повітря, що в певних межах дозволяє виготовлювати турбобарботажні пальники без футеровки й водного охолодження корпусу.

На сьогодні розроблені різноманітні типи установок «Вихор» для спалення нафтопродуктів. Установка «Вихор» і технологічна схема установки з піччю продуктивністю 200 кг/год, промисловий варіант якої отримав назву «Вихор-1», показана на рис. 4.4.

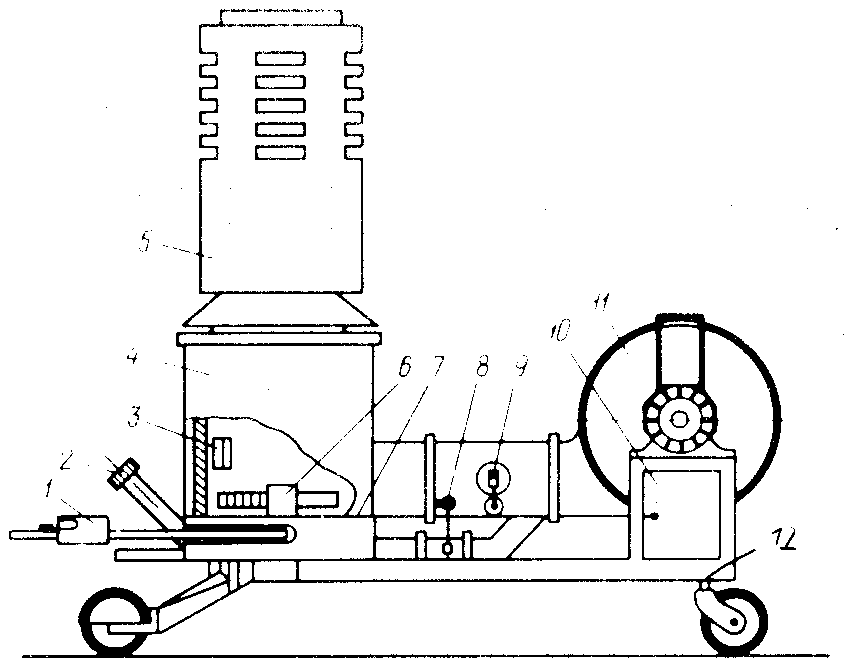


Рисунок 4.4 Пересувна установка «Вихор-1» у робочому положенні: 1 – регулятор подання нафтовідходів, 2 – запальний патрубок, 3 – отвір для подання вторинного повітря, 4 – камера згорання, 5 – труба, 6 – турбобарботажна хрестовина, 7 – днище пальника, 8 – шибер первинного повітря, 9 – шибер вторинного повітря, 10 – енергоблок, 11 – вентилятор, 12 – шасі

Турбобарботажна піч змонтована на спільному шасі (12), де також розташовані енергоблок (10) і вентилятор (11). Подача рідких горючих відходів на днище пальника (7) здійснюється через регулятор (1). Витрата «первинного» і «вторинного» повітря регулюється шиберами (8, 9).

Конструкція печі виконана зі сталі марки 12Х18Н9Т. Піч складається із камери згорання (4) й труби (5), що її продовжує. Труба турбобарботажної печі відкидається при транспортуванні й технічному обслуговуванні. Основа печі футерується шаром товщиною 0,08 м. У центрі днища розташована турбобарботажна хрестовина (6) з соплами, в яку від вентилятора надходить «первинне» повітря. Нафтовідходи запалюються за допомогою запального патрубка (2). Через сопла, що нахилені під кутом 30º до днища, «первинне» повітря перетворює тонкий шар нафтовідходів на потік турбулентного обертального руху. Це виключає утворення застійних зон, шлакоутворення, розшаровування і закипання води, тобто збільшує надійність роботи установки. Продукти газифікації повністю згорають у закручених потоках «вторинного» повітря, що подається над шаром нафтовідходів крізь отвори (3).

При зневодненні відходів від 6 до 45 % температура стінок камери не перевищує 873 К (600 ºС), що нижче від температури утворення оксидів. Поза стінним шаром продукти газифікації проходять через зони температур 1072-1373 К (800-1100 ºС), що гарантує повноту їх згорання і не призводить до надлишкового утворення оксидів азоту із повітря.

Перші установки «Вихор», у тому числі серійні, випускались без утилізації й очистки димових газів. Нині розроблені конструкції установок з утилізацією тепла та з вологою (реагентною і безреагентною) очисткою димових газів. Локальні установки такого типу мають широкі перспективи для використання.

**Висновки**

На відміну від ранніх стадій індустріального розвитку, процеси самоочищення води, повітря і ґрунту не можуть впоратись з обсягом надходження в довкілля забруднень. Науковий і технічний прогрес створює нові джерела забруднень, але одночасно й визначає передумови та можливості захисту природних об’єктів. Очевидно, що сучасний рівень розвитку науки і техніки дозволяє істотно скоротити кількість відходів, що не утилізуються, однак, не дає технічних рішень з їх повної утилізації.

Для знешкодження та утилізації рідких промислових відходів на практиці часто використовують барботажний та турбобарботахний способи. Для цього споруджують спеціальні печі, в яких рідкі відході піддаються термічній обробці одночасно з продуванням газом. Таким чином токсичні речовини виводяться з води, спалюються та перетворюються на менш токсичний сухий залишок.

**Питання для самоконтролю**

1. Що таке барботаж? Опишіть будову (зони) барботажного пальника.
2. В чому полягає надшаровий спосіб спалення рідких відходів?
3. Для чого призначена піч Катала? Назвіть її основні складові компоненти.
4. Назвіть недоліки обладнання для барботажного способу.
5. Виділіть основні ознаки турбобарботажного способу спалення.
6. Які компоненти входять до конструкції установок «Вихор»?
7. Назвіть відмінності в принципах роботи барботажного та турбобарботахного способів.
8. Опишіть переваги та недоліки турбобарботажного способу спалювання.

**Тестові завдання**

1. Що виконує функцію розпилювача у пальниках барботажного типу?
   1. пінний шар;
   2. первинний газ;
   3. вторинний газ;
   4. сорбент.
2. Розподіл відходів у потоці первинного повітря відбувається у:
   1. зоні пінного шару;
   2. зоні формування крапель;
   3. зоні стабілізації;
   4. зоні згоряння.
3. Пінний шар руйнується в:
   1. зоні пінного шару;
   2. зоні формування крапель;
   3. зоні стабілізації;
   4. зоні згоряння.
4. Рідке паливо має постійну конструкцію крапель у:
   1. зоні пінного шару;
   2. зоні формування крапель;
   3. зоні стабілізації;
   4. зоні згоряння.
5. Однією з найзначніших перешкод у використанні барботажних печей є:
   1. погане відведення відпрацьованого повітря;
   2. малоефективна утилізація сірковмісних сполук;
   3. періодичні зашлакування барботажних отворів;
   4. зниження концентрації речовини.
6. В турбобарботажному методі розмір краплин ... за розміром, порівняно з барботажним:
   1. менше;
   2. однаковий;
   3. більше;
   4. може бути різним.
7. За рахунок чого витрати повітря в турбобарботажному методі зменшуються:
   1. дифузійного навантаження;
   2. відцентрової сили;
   3. турбулентного руху;
   4. збільшення швидкості потоку.
8. Продуктивність установки «Вихор» сягає:
   1. 200 кг/год;
   2. 300 кг/год;
   3. 175 кг/год;
   4. 100 кг/год.

**Тема. 5.** Токсичні відходи. Сучасні перспективи переробки відходів

**Мета:** розглянутиприклад перспективного способу переробки скидних мінералізованих вод атомних електричних станцій (АЕС), наприклад, Запорізької АЕС.

**План**

1. Сучасний підхід до переробки скидних мінералізованих вод Запорізької атомної електричної станції.

*Ключові поняття*: високотоксичні відходи, рідкі відходи АЕС, етаноламін (ЕТА), фосфогіпс, комбіновані технології знешкодження відходів, принцип «токсичне утилізується з токсичним».

**Рекомендована література**

1. Соломон А.М., Казмірук Н.М., Тузова С.Д. Мікробіологія харчових виробництв : навчальний посібник для студентів напряму підготовки Харчові технології. Вінниця : РВВ ВНАУ, 2020. 312 с.
2. Дробнохода М. І. Стійкий екологічно безпечний розвиток і Україна : навч. посіб. для ВНЗ. Київ: МАУП, 2002. 104 с.
3. Денисюк Р.О. Хімічна технологія : підручник. Житомир : Житомирський державний університет, 2017. 350 с.
4. Рубан Е.В., Островка М.В., Куцька Н.Б., Соколенко Н.М., Будрик О.І. Технологічні основи утилізації та рекуперації твердих промислових та побутових відходів : навчальний посібник. Сєвєродонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2018. 312 с.
5. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д. Тверді відходи: збір, переробка, складування : [навч. посіб.]. Київ : Кондор, 2010. 550 с.

**Методичні рекомендації**

У ***питанні*** треба розглянути перспективну розробку в галузі переробки скидних мінералізованих вод атомних електричних станцій (АЕС), наприклад, Запорізької АЕС, що містять екологічно небезпечні токсичні речовини, як етаноламін, і промислових відходів підприємств з виробництва фосфорних добрив і ортофосфатної кислоти (фосфогіпсу).

Зміст способу переробки полягає в такому. Отриманий після дистиляції рідких відходів і упарювання залишку зневоднений сольовий продукт, що містить токсичний етаноламін, змішують з фосфогіпсом і піддають отриману суміш двостадійній термічній обробці при постійному перемішуванні до отримання сипучого продукту. Потім продукт обпалюють у печі за до повного згоряння етаноламіну і завершення процесу термохімічного розкладання мінеральних солей і фосфогіпсу до вапна та Магній оксиду. Технічний результат – знешкодження скидних мінералізованих вод АЕС, що містять токсичний етаноламін; утилізація промислових екологічно небезпечних відходів (фосфогіпс) підприємств з виробництва фосфорних добрив і ортофосфатної кислоти.

Зараз на вітчизняних і закордонних АЕС із реакторними установками типу ВВЕР (PWR) широкого розповсюдження набув водно-хімічний режим з використанням етаноламіну (ЕТА) в якості антикорозійної добавки (інгібітора корозії) для теплоносія.

Жорсткі вимоги щодо обмеження вмісту ЕТА у водних скидах пов’язані з його високою токсичністю. Вимоги полягають у необхідності утилізації рідких відходів АЕС (скидні високосольові води після регенерації іонітових фільтрів системи конденсатоочищення і регенераційні стоки системи очищення продувних вод парогенераторів).

Зменшення викидів шкідливих хімічних речовин у всьому світі досягається за допомогою очищення і переробки скидів різними фізико-хімічними методами, концентрування шкідливих речовин з подальшим їх зберіганням на виділених площах. Для більш ефективного розв’язання актуальних проблем захисту біосфери планети від впливу на неї токсичних сполук необхідно не тільки посилення вимог до складу і кількості токсикантів, що скидаються у природне середовище промислових відходів (газоподібних, рідких або твердих), а й створення безпечних умов тривалого зберігання кінцевих продуктів переробки токсичних відходів.

Вважається, що оптимальним розв’язанням екологічних проблем, пов’язаних з виробничою діяльністю підприємств, є замкнуті технології (безвідходні виробництва), які дозволяють у процесі виробництва основних продуктів не тільки надійно утилізувати екологічно небезпечні відходи, але й забезпечити повторну можливість використання продуктів їх При цьому важливими чинниками ефективності таких технологій є їхня енергоємність, вартість і доступність використовуваних в циклі знешкодження відходів енергоносіїв, реагентів і матеріалів.

У практиці утилізації рідких відходів АЕС, що містять токсичний ЕТА або інші шкідливі органічні речовини, зараз найбільше застосовуються такі способи їх переробки:

* хімічні методи (окиснення і розкладання органічних домішок Натрій гіпохлоритом, хлорним вапном тощо);
* фізичні методи (електролітичне розкладання органічних речовин);
* біологічні методи (біологічне руйнування органічних речовин активними мікроорганізмами).

У зв’язку з тим, що ЕТА досить складно зруйнувати до вуглекислого газу та азоту, вважається, що найбільш ефективними є комбіновані технології його знешкодження, які передбачають застосування хімічних, фізичних та біологічних методів. Кожен із розглянутих способів знешкодження ЕТА має свої специфічні недоліки.

Хімічний метод вимагає:

* щонайменше триразового надлишку окисника відносно теоретично необхідної кількості, що істотно збільшує загальний солевміст знешкоджених відходів;
* знешкодження надлишку використаного окисника;
* застосування великогабаритного устаткування (реакторів-змішувачів, басейнів зберігання кінцевих високомінералізованих вод тощо).

Електролітичний (фізичний) метод передбачає проведення ефективної попередньої очистки відходів від суспензій і розчинених металів, яка проводиться з використанням великогабаритного устаткування (змішувачів, осаджувачів-відстійників, механічних фільтрів тощо). Самі електролізери громіздкі (17,5х7х3 м), а застосовувані в них електроди дорогі, оскільки вони виготовляються з нержавіючої сталі і титану, покритих благородними металами.

Біологічний метод малоефективний (необхідний тривалий час витримки). Система очищення не може працювати в зимовий час у північних районах. Потрібні великі площі для ставків, а після припинення роботи біологічних ставків територія, на якій вони розташовувались, є практично втраченою. Самі біологічні ставки становлять відому екологічну небезпеку для навколишнього середовища, пов’язану з можливістю несанкціонованого виходу токсичних відходів (газоподібних, пилоподібних, аерозольних і рідких) у біосферу регіону.

Спільним недоліком розглянутих способів є актуальна проблема екологічно безпечного зберігання кінцевих продуктів переробки, що становлять собою розчини солей та/або сухі солі. Питання про сухі солі залишається досить складним і поки ще нерозв’язаним в системі енергетики. Солі, що утворюються під час очищення стоків технологічних систем електростанцій, розчинні у воді, а отже, зберігати їх під відкритим небом не можна.

Утворений від переробки природних фосфоритів або апатитів фосфогіпс (ФГ) здебільшого становить собою гіпс (CaSO4 • 2H2O) із механічною водорозчинної домішкою Фосфор (V) оксиду (P2O5) і певною кількістю кремнезему та оксидів металів. На сьогодні основна маса фосфогіпсу зберігається на відкритих відвалах.

Практично всі відомі способи утилізації фосфогіпсу зводяться до термічного розкладання (випалу) при температурах 900-1200 °С з використанням вуглецевих матеріалів, що виступають в ролі відновника і палива (графітовий пил, кам’яне вугілля, а також гази, отримані під час конверсії природного газу водяною парою). При цьому в зоні випалу підтримують необхідний відновний потенціал середовища (відношення CO/CO2), який зазвичай визначається експериментально.

Часто в практиці знешкодження фосфогіпсу та виробництва на його основі будівельних змішаних цементів крім вуглецевих матеріалів, використовують природні мінеральні речовини (доломіт, апатит, фосфорит тощо). Термічний спосіб знешкодження регенераційних стоків хімводоочищень ТЕС і АЕС складається з їх упарювання до сухих солей з подальшим вивезенням на спеціальні полігони промислових відходів.

Завданням принципово нового підходу є створення способу знешкодження скидних вод АЕС, що містять токсичний етаноламін, і екологічно небезпечних відходів виробництва фосфорних добрив і ортофосфатної кислоти (фосфогіпсу), що дозволяє:

* + - 1. знешкодити скидні мінералізовані води АЕС, які містять токсичний етаноламін;
      2. утилізувати промислові екологічно небезпечні відходи підприємств з виробництва фосфорних добрив і ортофосфатної кислоти;
      3. використовувати кінцеві продукти знешкодження фосфогіпсу та скидних токсичних вод у виробництві інших матеріалів.

Для досягнення зазначеного технічного результату в способі переробки небезпечних рідких відходів АЕС і ТЕС пропонується отриманий після глибокого упарювання відходів зневоднений сольовий продукт, що містить токсичний етаноламін, змішувати з фосфогіпсом і піддавати отриману суміш двостадійній термічній обробці з постійним перемішуванням при температурі 120-200 °С до отримання сипучого продукту (стадія глибокого зневоднення), після чого продукт обпалювати у випалювальній печі при температурі 900-1200 °С (стадія відновного випалу) до повного згоряння етаноламіну і завершення процесу термохімічного розкладання мінеральних солей і фосфогіпсу на вапно.

Крім того, пропонується отриманий після випалу кінцевий продукт використовувати як мінеральну сировинну добавку до цементу в композиційних сумішах, що використовують у будівельній і дорожньо-будівельній галузях промисловості. Одержувану сульфатну кислоту з SO2 можна використовувати в технологічному циклі АЕС, наприклад, для регенерації Н-катіонітових фільтрів системи очищення конденсату.

Суть способу полягає в тому, що в ньому покладено принцип «токсичне утилізується з токсичним». Таким чином, спосіб дозволяє організувати на АЕС безвідходне екологічно безпечне виробництво (замкнутий виробничий цикл).

Етаноламін (NH2CH2CH2OH) також є пальною органічною речовиною, що має відновні властивості. Температура кипіння ЕТА складає 171 °С. ЕТА змішується з водою в усіх відношеннях. Сам ЕТА і його водні розчини дуже токсичні. Гранично допустима концентрація ЕТА в скидних водах не більше 0,01 мг/л.

Елементний склад ЕТА: С – 40, Н – 11, О – 26 і N – 23 мас%, відповідно. За елементним складом і процентним вмістом хімічних елементів у ЕТА він близький до таких пальних, як суха деревина, торф, мох, лігніт, етиловий спирт тощо. Відомо, що при повному згорянні органічних речовин за наявності кисню повітря Карбон і Гідроген, що входять до їх складу, перетворюються на Карбон (IV) оксид і воду, а Нітроген зазвичай виділяється у вільному стані. Отже, кінцевими продуктами спалювання ЕТА є екологічно безпечні гарячі газові скиди, що містять СО2, N2 і H2O.

**Висновки**

В ході технологічного прогресу людством була створена велика кількість підприємств різноманітного призначення. Однак, поряд із благами, якими підприємства забезпечують людство, вони створюють загрозу для нашого існування.

Так, в ході роботи АЕС, які слугують джерелом електроенергії, утворюються відходи, що містять високотоксичний етаноламін. В ході виробництва фосфатних добрив, які незамінні в сільському господарстві, утворюється фосфогіпс. При його зберіганні на відкритій території відбувається забруднення навколишнього середовища.

Перспективна розробка в галузі знешкодження та утилізації відходів дозволяє одночасно позбавитись від обох токсичних речовин – ЕТА і фосфогіпсу, – за принципом «токсичне утилізується з токсичним». Потенційно подібний принцип можна застосувати для безлічі інших комбінації ксенобіотиків і таким чином позбавити природу від їх шкідливого впливу.

**Питання для самоконтролю**

1. Для чого використовують етаноламін в циклі АЕС?
2. В чому переваги замкнутих технологій?
3. Опишіть хімічний метод знешкодження етаноламіну.
4. Охарактеризуйте метод електролітичного розкладання органічних речовин.
5. Чому біологічний метод очистки токсичних відходів малоефективний? Відповідь обґрунтуйте.
6. Яка існує спільна проблема для всіх зазначених методів?.
7. Яким чином найчастіше утилізують фосфогіпс?
8. В чому полягає новий спосіб утилізації ЕТА і фосфогіпсу?
9. Обґрунтуйте особливості зберігання кінцевих продуктів переробки етаноламіну.

**Тестові завдання**

1. У циклі АЕС етаноламін використовують в якості:
   1. сорбенту;
   2. антикорозійного агента;
   3. охолоджувача;
   4. всі варіанти правильні.
2. У відпрацьованому вигляді ЕТА міститься в:
   1. парових викидах АЕС;
   2. скидних мінералізованих водах;
   3. відпрацьованому ядерному паливі;
   4. сорбентах реактора.
3. Виробництва, на яких відходи ефективно використовуються повторно, називають:
   1. безвідходними;
   2. безвитратними;
   3. екологічними;
   4. нешкідливими.
4. Зменшення викидів шкідливих хімічних речовин у всьому світі досягається за допомогою:
   1. очищення і переробки скидів різними фізико-хімічними методами;
   2. концентрування шкідливих речовин;
   3. їх подальше зберігання на виділених площах;
   4. усі варіанти правильні.
5. У практиці утилізації високомінералізованих рідких відходів АЕС на сьогодні найбільш прийнятними вважаються способи їх переробки з використанням методів:
   1. хімічних;
   2. фізичних;
   3. біологічних;
   4. усі варіанти правильні.
6. Хімічний метод утилізації відходів з ЕТА полягає у:
   1. спалюванні сухого залишку;
   2. застосуванні відгонки;
   3. дії каталізатора;
   4. дії надлишку окисника.
7. Електролітичний метод передбачає:
   1. проведення ефективного попереднього очищення відходів від суспензій і розчинених металів;
   2. осідання на дні;
   3. перегрупування;
   4. усі відповіді правильні.
8. Місця складування фосфогіпсу:
   1. сховища;
   2. полігони;
   3. на відкритих відвалах;
   4. інший варіант.
9. Як добавки до фосфогіпсу, крім вуглецевих матеріалів, використовують:
   1. доломіт;
   2. апатит;
   3. фосфорит;
   4. усі варіанти правильні.
10. Кінцевий етап знешкодження регенераційних стоків хімводоочищення ТЕС і АЕС:
    1. осадження;
    2. електроліз;
    3. фільтрація;
    4. випаровування до сухих солей.

**Тема 6.** Технологія переробки й утилізації нафтопродуктів

**Мета:** розглянути класифікацію нафтопродуктів, основні нафтопродукти, їхні властивості, етапи переробки нафти, первинну і вторинну переробку нафти, класифікацію процесів переробки нафти.

**План**

1. Класифікація нафтопродуктів.
2. Основні нафтопродукти.
3. Основні властивості нафтопродуктів.
4. Етапи переробки нафти.
5. Первинна переробка нафти.
6. Вторинна переробка нафти.
7. Класифікація процесів переробки нафти.

*Ключові поняття*: нафта, нафтопереробка, світлі нафтопродукти, властивості нафтопродуктів, крекінг, риформінг, гідроочищення, коксування, алкілування, фракціонування.

**Рекомендована література**

1. Братичак М. М., Гринишин О.Б. Технологія нафти та газу : навчальний посібник. Львів : Львівська політехніка, 2008. 180 с.
2. Білецький В. С., Орловський В. М., Дмитренко В. І., Похилко А. М. Основи нафтогазової справи : навчальний посібник. Полтава : ФОП Халіков Р.Х., 2017. 312 с.
3. Курта С.А. Основи нафтохімії : навчальний посібник. Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2020. 193 с.
4. Mori S., Barth H. G. Size Exclusion Chromatography. Berlin : Springer, 1999. 234 p.

**Методичні рекомендації**

Розглядаючи тему, необхідно звернути увагу на те, що нафта становить собою складну суміш вуглеводнів із вмістом невеликої кількості інших хімічних речовин, таких як сполуки Сульфуру, Нітрогену та Оксигену. Для того щоб можна було використовувати різні компоненти суміші, їх необхідно відокремити один від одного. Процес поділу називається нафтопереробкою або нафтоперегонкою.

Нафта, видобута в різних частинах світу, і навіть з різних глибин одного й того ж родовища, різниться за складом вуглеводнів та інших компонентів. Саме тому типи нафти помітно відрізняються один від одного за зовнішнім виглядом і характеристиками – від світлих летких рідин до густих темних олій.

Сьогодні нафта є однією з найважливіших для людства корисних копалин. З нафти виділяють різноманітні продукти, що мають велике практичне значення.

У ***першому питанні*** треба розглянути термінологію нафтопродуктів.

Тип нафтопродукту означає його приналежність до певного функціонального призначення.

Сукупність нафтопродуктів одного типу, що мають схожі показники якості та умови використання, складають групу нафтопродуктів.

Підгрупа нафтопродуктів – сукупність нафтопродуктів однієї групи, що мають схожі показники якості та умови використання.

Марка нафтопродукту – назва, умовне позначення, склад і властивості нафтопродукту, регламентовані стандартами і технічними умовами.

Розрізняють кондиційні (некондиційні) нафтопродукти – нафтопродукти, що відповідають (або не відповідають) вимогам нормативних документів.

Відпрацьований нафтопродукт – нафтопродукт, під час експлуатації якого відбулись зміни деяких властивостей, регламентованих нормативною документацією. Нафтопродукт, який використовують як джерело енергії, називають нафтовим паливом.

У ***другому питанні*** необхідно вказатикласифікацію світлих нафтопродуктів:

* + - бензин, вайт-спірит;
    - лігроїн;
    - гас;
    - дизельне паливо, газойль.
* темні нафтопродукти:
  + - мазут;
    - оливи (суміш високомолекулярних нафтових вуглеводнів, що використовується в техніці як змащувальний, електроізоляційний, консерваційний матеріал та робоча рідина);
    - мастило (структурована загусником олив, що застосовується для зменшення тертя, консервації виробів та герметизації ущільнень);
    - вазелін, парафін, церезин;
    - гудрон, бітуми нафтові, асфальт, асфальтени;
    - нафтовий кокс, пек.

У ***третьому питанні*** необхідно звернути увагу на основні властивості нафтопродуктів:

* + - здатність до збереження – здатність нафтопродукту зберігати в часі встановлені значення параметрів, що визначають його експлуатаційні властивості;
    - індукційний період – термін, упродовж якого нафтопродукт в умовах окиснення зберігає свої властивості;
    - коксівність – здатність нафтопродукту утворювати кокс під час згорання;
    - детонаційна стійкість – здатність бензину згорати без вибуху в двигуні з іскровим запалюванням;
    - октанове число – показник, що визначає детонаційну стійкість бензину;
    - цетанове число – показник, що характеризує період затримки загорання від стиснення паливно-повітряної суміші;
    - люмінометричне число – показник інтенсивності світлового випромінювання під час згорання рідкого нафтового палива;
    - висота некіптявого полум’я – показник максимальної висоти полум'я нафтопродукту, яка може бути досягнута без утворення кіптяви під час згорання нафтопродукту;
    - здатність до розділення – здатність нафтопродукту розділятися на рідкі й тверді фази;
    - пенетрація – показник, що характеризується глибиною проникнення стандартного конуса (голки) у нафтопродукт;
    - температура крапання – температура падіння першої краплі пластичного нафтопродукту, який нагрівають у капсулі спеціального термометра;
    - температура помутніння – температура, за якої рідкий прозорий нафтопродукт починає мутніти;
    - температура сповзання – температура, за якої шар мастила починає сповзати з гладкої вертикальної металевої поверхні;
    - лужне число – кількість міліграмів Калій гідроксиду (КОН), еквівалентна кількості кислоти, витраченої на нейтралізацію всіх основних сполук, що містяться в 1 г нафтопродукту;
    - кислотне число – кількість міліграмів Калій гідроксиду (КОН), витраченого на нейтралізацію вільних кислот, що містяться в 1 г нафтопродукту;
    - йодне число – показник, що характеризує вміст ненасичених сполук у нафтопродукті та виражається кількістю грамів йоду, витраченого на реакцію з 100 г нафтопродукту;
    - бромне число – показник, що характеризує вміст ненасичених сполук у нафтопродукті та виражається кількістю грамів брому, витраченого на реакцію з 100 г нафтопродукту;
    - конструкційна сумісність – характеристики дії нафтопродукту на конструкційні матеріали;
    - функціональна сумісність – здатність двох чи більше нафтопродуктів зберігати експлуатаційні властивості після їх змішування;
    - тиксотропність – відновлення реологічних характеристик мастила після припинення деформування в ізотермічних умовах;
    - колоїдна стабільність – здатність мастила протидіяти виділенню олив під впливом навантаження;
    - синерезис – показник, що характеризує здатність мастила виділяти оливу під дією тиску або нагрівання (ДСТУ 3437-96).

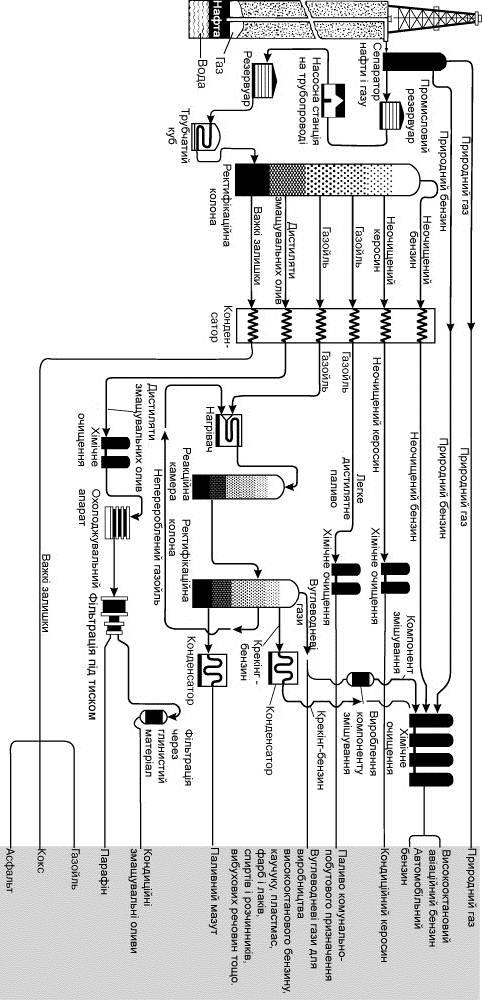


Рисунок 6.1 Схема переробки нафти

У ***четвертому питанні*** треба зауважити, що на сьогодні із сирої нафти можна отримати різні види палива, нафтові олії, парафіни, бітуми, керосини, розчинники, сажу, мастила та інші нафтопродукти, одержані через переробку сировини.

Видобута вуглеводнева сировина (нафта, попутний нафтовий газ і природний газ) на родовищі проходить довгий етап, перш ніж з цієї суміші будуть виділені важливі й цінні компоненти, з яких згодом будуть отримані придатні до використання нафтопродукти

Переробка нафти – дуже складний технологічний процес, який починається з транспортування нафтопродуктів на нафтопереробні заводи (рис. 6.1). Там нафта проходить кілька етапів, перш ніж стати готовим до використання продуктом:

1. Підготовка нафти до первинної переробки;
2. Первинна переробка нафти (пряма перегонка);
3. Вторинна переробка нафти;
4. Очистка нафтопродуктів.

У ***п’ятому питанні*** треба звернути увагу на те, що видобута, але неперероблена нафта, містить різні домішки, наприклад, сіль, воду, пісок, глину, частинки ґрунту, попутний газ (ПНГ). Термін експлуатації родовища збільшує обводнення нафтового пласта і, відповідно, утримання води та інших домішок у видобутій нафті. Наявність механічних домішок і води заважає транспортуванню нафти для подальшої її переробки, викликає утворення відкладень у теплообмінних апаратах та інших ємностях, ускладнює процес переробки нафти.

Вся видобута нафта проходить процес **комплексної очистки**: спочатку механічної, потім – тонкого очищення.

На цьому етапі також відбувається поділ видобутої сировини на нафту і газ в сепараторах нафти і газу.

**Відстоювання в герметичних резервуарах** на холоді або при підігріві сприяє видаленню великої кількості води і твердих частинок. Для отримання високих показників роботи установок з подальшої переробки нафти останню піддають додатковому зневодненню і знесоленню на спеціальних установках із системами електролітичного знесолення.

Найчастіше вода і нафта утворюють важкорозчинну емульсію, в якій дрібні краплі однієї рідини розподілені в іншій у зваженому стані.

**Атмосферна перегонка.** Нафта надходить в ректифікаційні колони на атмосферну перегонку (перегонку при атмосферному тиску), де розділяється на кілька фракцій: легку і важку бензинові фракції, гасову фракцію, дизельну фракцію і залишок атмосферної перегонки – мазут. Якість одержуваних фракцій не відповідає вимогам, які висуваються до товарних нафтопродуктів, тому фракції піддають подальшій (вторинній) переробці.

**Вакуумна дистиляція** – процес відгону з мазуту (залишку атмосферної перегонки) фракцій, придатних для переробки на моторні палива, масла, парафіни і церезини та іншу продукцію нафтопереробки й нафтохімічного синтезу. Залишається після цього важкий залишок – гудрон. Він може слугувати сировиною для отримання бітумів.

**Первинна переробка нафти**. Видобута нафта є сумішшю нафтенових, парафінових, ароматичних вуглеводів, які мають різну молекулярну масу і температуру кипіння, а також містять органічні сполуки Сульфуру, Оксигену та Нітрогену. Первинна переробка нафти полягає в поділі підготовленої нафти і газів на фракції і групи вуглеводнів. При перегонці отримують великий асортимент нафтопродуктів і напівпродуктів.

Суть процесу ґрунтується на різниці температур кипіння компонентів видобутої нафти. У результаті сировина розкладається на фракції – до мазуту (світлі нафтопродукти) і до гудрону (масла).

Основні апарати, у яких проходить перегонка нафти, або дистиляція, – це трубчасті печі, ректифікаційні колони і теплообмінні апарати.

Залежно від типу перегонки, трубчасті печі поділяються на:

* + - атмосферні печі (АП);
    - вакуумні печі (ВП);
    - атмосферно-вакуумні трубчасті печі (АВП).

В установках АП здійснюють неглибоку переробку і отримують бензинові, гасові, дизельні фракції і мазут. В установках ВП виконують поглиблену переробку сировини і отримують газойлеві і масляні фракції (гудрон), які надалі використовуються для виробництва мастильних масел, коксу, бітуму та інших. У печах АВП комбінуються два способи перегонки нафти.

Перелічені способи переробки нафти не можуть бути використані для виділення з нафтових фракцій індивідуальних вуглеводнів високої чистоти, які згодом стануть сировиною для нафтохімічної промисловості. Для отримання вуглеводнів високої чистоти в установки перегонки нафти вводять додаткову речовину для збільшення різниці в летючості поділюваних вуглеводнів.

На етапі первинної перегонки визначаються властивості і характеристики нафти, від яких залежить вибір подальшого процесу переробки для отримання кінцевого продукту.

Унаслідок первинної обробки нафти отримують такі основні нафтопродукти:

* + - вуглеводневий газ (пропан, бутан);
    - бензинова фракція (температура кипіння до 200 °С);
    - керосин (температура кипіння 220-275 °С);
    - газойль або дизельне паливо (температура кипіння 200- 400 °С);
    - мастильні масла (температура кипіння вище 300 °С), залишок (мазут).

При опануванні матеріалу з ***шостого питання*** варто звернути увагу на мету вторинних процесів – збільшення кількості вироблених моторних палив, які пов’язані з хімічною модифікацією молекул вуглеводнів, що входять до складу нафти, як правило, з їх перетворенням у більш зручні для окиснення форми.

За своїми напрямками всі **вторинні процеси** можна розділити на 3 види:

Заглиблені: каталітичний крекінг, термічний крекінг, вісбрекінг, уповільнене коксування, гідрокрекінг, виробництво бітумів тощо.

Облагороджувані: риформінг, гідроочищення, ізомеризація тощо.

Інші: процеси виробництва масел, метилтретинного бутилового етеру (МТБЕ), алкілування, виробництво ароматичних вуглеводнів тощо.

Залежно від фізико-хімічних властивостей нафти і від потреби в кінцевому продукті, відбувається вибір подальшого способу деструктивної переробки сировини. Вторинна переробка нафти полягає в термічному і каталітичному впливі на нафтопродукти, отримані методом прямої перегонки.

Виділяють варіанти переробки нафти:

* + - паливний;
    - паливно-мастильний;
    - нафтохімічний.

Паливний спосіб переробки застосовується для отримання високоякісних автомобільних бензинів, зимових та літніх дизельних палив, палив для реактивних двигунів, котельних палив. В цьому методі використовується менша кількість технологічних установок. Паливний метод становить собою процеси, у результаті яких з важких нафтових фракцій і залишку отримують моторні палива. До цього виду переробки відносять каталітичний крекінг, каталітичний риформінг, гідрокрекінг, гідроочистку та інші термічні процеси.

При паливно-мастильній переробці, разом із паливами, одержують мастила і асфальт. До цього виду відносяться процеси екстракції та деасфальтизації.

Найбільша різноманітність нафтопродуктів виходить у результаті нафтохімічної переробки. У зв’язку з цим використовується велика кількість технологічних установок. Внаслідок нафтохімічної обробки сировини виробляються не тільки палива й масла, а й азотні добрива, синтетичний каучук, пластмаси, синтетичні волокна, миючі засоби, жирні кислоти, фенол, ацетон, спирт, ефіри й інші хімічні речовини.

**Риформінг.** Процес риформінгу застосовується, в основному, для виробництва високооктанового бензину. Цій переробці можуть піддаватись тільки парафінові фракції, що киплять у межах 95-205 °С.

Види риформінгу:

* + - термічний риформінг;
    - каталітичний риформінг.

При термічному риформінгу фракції первинної переробки нафти піддаються впливу тільки високої температури.

При каталітичному риформінгу вплив на вихідні фракції відбувається як температурою, так і за допомогою каталізаторів.

У результаті риформінгу бензинова фракція збагачується ароматичними сполуками і його октанове число підвищується приблизно до 85. Отриманий продукт (риформат) використовується як компонент для виробництва бензинів і як сировина для вилучення індивідуальних ароматичних вуглеводнів, таких як бензол, толуол і ксилоли.

**Гідрокрекінг і гідроочищення.** Цей метод переробки полягає в отриманні бензинових фракцій, реактивного і дизельного палива, мастильних масел і зріджених газів за рахунок впливу водню на нафтові фракції під впливом каталізатора. У результаті гідрокрекінгу вихідні нафтові фракції проходять також гідроочищення.

Гідроочищення полягає у видаленні сірки та інших домішок із сировини. Зазвичай установки гідроочищення суміщають з установками каталітичного риформінгу, оскільки в результаті останнього виділяється велика кількість водню. У результаті очистки якість нафтопродуктів підвищується, зменшується корозія устаткування. Застосовується з метою отримання малосірчистих бензинів, реактивних, дизельних і пічних палив, а також підготовки сировини для каталітичного крекінгу і риформінгу, гідрокрекінгу.

Гідрокрекінг – процес розщеплення молекул вуглеводнів у надлишку Гідрогену. Сировиною гідрокрекінгу є важкий вакуумний газойль (середня фракція вакуумної дистиляції). Головним джерелом Гідрогену слугує газ, який містить атоми Гідрогену, що утворюється в процесі риформінгу бензинових фракцій. Основними продуктами гідрокрекінгу є дизельне паливо і бензин гідрокрекінгу (компонент автобензину).

**Вісбрекінг.** Важливу роль у схемах вітчизняних і закордонних НПЗ грає процес неглибокого термічного крекінгу – вісбрекінг. Необхідний ступінь переробки сировини може бути досягнутий при проведенні процесу за двома варіантами:

* + - висока температура і мала тривалість перебування – вісбрекінг у трубчастій печі;
    - помірна температура і більша тривалість перебування – вісбрекінг з виносною неопалювальною камерою (так звана сокінг-секція).

Підвищення температури або часу реакції веде до збільшення жорсткості процесу, що викликає зростання виходу газу і бензину та знижує в’язкість крекінг-залишку. Жорсткість процесу визначається часом перебування сировини, приведеної до 420 °С (час 1000 с за 420 °С еквівалентно 300 с за 450 °С).

Процес можна вести у двох напрямках:

* + - виробництво залишкового палива з одночасним зниженням його в’язкості і температури застигання;
    - виробництво максимальної кількості газойля – сировини для подальших процесів конверсії, наприклад, для каталітичного крекінгу, гідрокрекінгу, отримання технічного вуглецю.

**Екстракція і деасфальтизація.** Процес екстракції полягає в розділенні суміші твердих або рідких речовин за допомогою розчинників. У використовуваному розчиннику добре розчиняються видобувні компоненти. Далі проводиться депарафінізація для зниження температури застигання масла. Отримання кінцевого продукту закінчується гідроочищенням. Цей метод переробки застосовується для отримання дизельного палива й витягу ароматичних вуглеводнів.

**Виробництво ароматичних вуглеводнів.** Традиційною сировиною для отримання індивідуальних ароматичних вуглеводнів (бензол, толуол, параксилол, метаксилол, ортоксилол і етилбензол) є каталізатор процесу риформінгу (риформат). Зазвичай для отримання бензолу і толуолу риформінгу піддається вузька бензинова фракція, що википає в межах 70-105 ºС, а при виробництві ксилолу і етилбензолу – 105-140 ºС.

При цьому до складу установки риформінгу, як правило, входять спеціальні блоки: дегідрування продуктів (з метою видалення алкенів) і екстракції ароматичних вуглеводнів.

**Коксування та ізомеризація.** Для отримання нафтового коксу і газових фракцій з важких фракцій перегонки нафти, залишків деасфальтизації, термічного і каталітичного крекінгу, піролізу бензинів використовують процес коксування. Цей вид переробки нафтопродуктів полягає в послідовному протіканні реакцій крекінгу, дегідруванні, циклізації, ароматизації, поліконденсації (виділення побічних продуктів, таких як, вода, спирт) і ущільнення для утворення суцільного «коксового пирога».

Сповільнене коксування – напівбезперервний процес, здійснюваний при температурі близько 500 °С і тиску, близькому до атмосферного. Сировина надходить в технологічні печі, в яких іде процес термічного розкладання, далі в камерах відбувається утворення коксу. Камера протягом доби працює в режимі реакції, заповнюючись коксом, після чого протягом доби здійснюються технологічні операції з вивантаження коксу та підготовці до наступного циклу. Роздроблений кокс сортується на фракції, залежно від розміру часток.

Вихід коксу становить біля 25 % при коксуванні гудрону, вихід світлих фракцій – близько 35 %.

Рівняння реакції:

С + О2 = СО2 + *Q*

С + СO2 = 2CO – *Q*

**Алкілування.** Введення до сполук алкільних груп дозволяє отримувати високооктанові бензини з вуглеводневих газів.

Алкілування – введення алкілу в молекулу органічної сполуки. Алкілувальними агентами зазвичай є алкілгалогеніди, алкени, епоксисполуки, спирти, рідше – альдегіди, кетони, ефіри, сульфіди, діазоалкани.

Механізм реакції алкілування досить складний. У процесі алкілування ізобутан вступає в реакцію з легкими олефінами за наявності каталізатора – сульфатної кислоти з утворенням карбкатіона. Основна стадія реакції полягає в протонуванні легкого олефіна. Оскільки, крім основної реакції, проходить безліч побічних, то утворюється цілий «букет» вуглеводнів різної будови. Найбільш бажаним є триметилпентан з високим октановим числом.

Реакція алкілування протікає з виділенням тепла. Тому в складі установки є секція охолодження, призначена для отримання холодоагенту – ізобутану, який циркулює в системі, через його обробку на компресорі і подання в реакційну зону.

Алкілат є ідеальним компонентом для приготування високооктанових бензинів, завдяки своєму високому октановому числу, низькому тиску насичених парів, низькому вмісту Сульфуру і унікальними властивостями не окиснюватися киснем повітря (тобто високим індукційним періодом). У зв’язку з тим, що нині посилюються екологічні вимоги до моторних палив, зросло значення алкілату як високоякісного компонента змішання.

У ***сьомому питанні*** необхідно звернути увагу на те, що технологічні процеси нафтопереробного заводу прийнято класифікувати на такі дві групи: фізичні й хімічні.

Фізичними (масообмінними) процесами досягається розділення нафти на складові компоненти (паливні і мастильні фракції) без хімічних перетворень і видалення (витяг) з фракцій нафти, нафтових залишків, мастильних фракцій, газоконденсату і газів небажаних компонентів (поліциклічних аренів, асфальтенів, тугоплавких парафінів), невуглеводних сполук.

Фізичні процеси за типом масообміну можна поділити на типи:

* + - гравітаційні (електрознесолювальна установка);
    - ректифікаційні (атмосферна трубчатка (перегонка), атмосферно-вакуумна трубчатка, газофракційна установка та ін.);
    - екстракційні (деасфальтизація, селективна очистка, депарафінізація кристалізацією);
    - адсорбційні (депарафінізація, контактна очистка);
    - абсорбційні (абсорбційно-газофракційна установка, очищення від H2S, CO2).

У хімічних процесах переробка нафтової сировини здійснюється через хімічні перетворення з отриманням нових продуктів, які не містяться у вихідній сировині.

За способом активації хімічні реакції поділяють на:

* + - термічні (термолітичні): термодеструктивні і термоокисні;
    - каталітичні: гетеролітичні, гомолітичні і гідрокаталітичні.

**Висновки**

Нафта залишиться в найближчому майбутньому основою забезпечення енергією народного господарства і сировиною нафтохімічної промисловості. Багато залежить від успіхів у галузі пошуків, розвідки і розробки родовищ. Але ресурси нафти в природі обмежені. Бурхливе нарощування протягом останніх десятиліть видобутку призвело до відносного виснаження найбільш великих і сприятливо розташованих родовищ.

Важливим завданням для хіміків та працівників інших галузей є пошук альтернатив, які дозволять не тільки позбавитись нафтової «залежності», але й покращити стан довкілля, який був погіршений багато в чому завдяки видобутку та використанню нафти.

**Питання для самоконтролю**

1. Як класифікують світлі нафтопродукти?
2. Назвіть та опишіть декілька основних властивостей нафтопродуктів.
3. Перелічіть етапи переробки нафтопродуктів.
4. Які домішки може містити сира видобута нафта?
5. Які процеси відносять до механічного та фізичного очищення нафти?
6. Які процеси застосовують в ході первинної переробки нафти?
7. Які види перетворень нафти належать до процесів вторинної переробки нафти?
8. Дайте коротку характеристику крекінгу, гідроочищенню, риформінгу.
9. Коротко опишіть процеси алкілування, коксування та ізомеризації нафти.
10. Заповніть таблицю, яка містить характеристику нафтопродукту (не менше 5 найменувань):

| Назва нафтопродукту | Склад | Температура кипіння | Застосування |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |

**Тестові завдання**

1. Назва, умовне позначення, склад і властивості нафтопродукту, регламентовані стандартами і технічними умовами – це:
   1. марка нафтопродукту;
   2. підгрупа нафтопродукту;
   3. назва нафтопродукту;
   4. вид нафтопродукту.
2. Нафту розділяють в процесі:
   1. крекінгу;
   2. гідроочищення;
   3. риформінгу;
   4. перегонки.
3. Кокс утворюється з нафти внаслідок:
   1. очищення;
   2. згорання;
   3. ректифікації;
   4. фракціонування.
4. Показник, що визначає детонаційну стійкість бензину:
   1. цетанове число;
   2. октанове число;
   3. детонаційна стійкість;
   4. пенетрація.
5. Первинна переробка полягає в:
   1. розщепленні сполук нафти;
   2. поділі нафти;
   3. утворенні мастил;
   4. усі відповіді правильні.
6. Яка властивість нафти дозволяє розділяти її на фракції?
   1. хімічна спорідненість компонентів до різних розчинників;
   2. різниця стану нафти у шарі землі та на повітрі;
   3. відмінність у температурах кипіння різних нафтових компонентів;
   4. руйнування деяких фракцій в процесі видобутку нафти.
7. Вкажіть властивість, яка не відноситься до нафти:
   1. легша за воду;
   2. розчинна у воді;
   3. густа темна рідина;
   4. не має постійної температури кипіння.
8. Риформат використовують для:
   1. отримання бензину;
   2. одержання коксу;
   3. перетворення на метан;
   4. подальшої ізомеризації.
9. Зі збільшенням кількості атомів вуглецю в молекулах вуглеводів температура кипіння цих вуглеводнів:
   1. збільшується;
   2. зменшується;
   3. не змінюється;
   4. спочатку збільшується, потім зменшується.
10. Алкілування підвищує:
    1. октанове число;
    2. кислотне число;
    3. йодне число;
    4. координаційне число.

**Тема 7.** Установки очищення нафтошламу

**Мета:** вивчитиметоди спалювання нафтошламів, розглянути установку УУН-0.8, комбінований пристрій для утилізації нафтошламів з нафтових амбарів.

**План**

1. Методи спалювання нафтошламів.
2. Установка УУН-0.8.
3. Комбінований пристрій для утилізації нафтошламів з нафтових амбарів.

*Ключові поняття*: нафтові шлами, переробка нафтошламів, спалювання нафтопродуктів, установки утилізації нафтових відходів.

**Рекомендована література**

1. Mori S., Barth H. G. Size Exclusion Chromatography. Berlin : Springer, 1999. 234 p.
2. Караїм О. А. Техноекологічні основи безвідходних виробництв : конспект лекцій. Луцьк : Вежа-Друк, 2014. 88 с.
3. Братичак М. М., Гринишин О.Б. Технологія нафти та газу : навчальний посібник. Львів : Львівська політехніка, 2008. 180 с.
4. Білецький В. С., Орловський В. М., Дмитренко В. І., Похилко А. М. Основи нафтогазової справи : навчальний посібник. Полтава : ФОП Халіков Р.Х., 2017. 312 с.
5. Курта С.А. Основи нафтохімії : навчальний посібник. Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2020. 193 с.
6. Сорокіна К.Б., Козловська С.Б. Технологія перероблення та утилізації осадів : навчальний посібник. Харків : ХНАМГ, 2012. 226 с.

**Методичні рекомендації**

Перед вивченням ***питань плану*** необхідно ознайомитись з матеріалом стосовно нафтошламу (нафтові шлами). Це складні фізико-хімічні суміші з нафтопродуктів, механічних домішок (глини, оксидів металів, піску) і води.

Нафтові шлами утворюються, в основному, внаслідок видобутку нафти, рідше – під час її переробки та транспортування.

Нафтошлами токсичні і становлять велику небезпеку для довкілля, підлягають захороненню або переробці.

Залежно від способу утворення і, відповідно, фізико-хімічного складу, нафтові шлами поділяються на кілька груп або видів:

1. Придонні, які утворюються на дні різних водойм після розливу нафти.
2. Утворені при бурінні свердловин буровими розчинами на вуглеводневій основі.
3. Утворені очищення (підготовки) нафти.
4. Резервуарні нафтошлами – відходи, які утворюються при зберіганні й транспортуванні нафти в резервуарах.
5. Ґрунтові, які є продуктом з’єднання ґрунту і нафти, що на нього пролилась (причиною цього може бути як технологічний процес, так і аварія).

При тривалому зберіганні нафтошлами з часом розділяються на кілька шарів, з характерними для кожного з них властивостями:

*Верхній шар* є обводнений нафтопродукт із вмістом до 5 % тонкодисперсних механічних домішок і належить до класу емульсій «вода в маслі». До складу цього шару входять 70-80 % масел, 6-25 % асфальтенів,  
7-20 % смол, 1-4 % парафінів.

*Середній*, порівняно невеликий за обсягом шар становить собою емульсію типу «масло у воді». Цей шар містить 70-80 % води і до 15 % механічних домішок.

*Придонний шар* – це тверда фаза, що містить до 45 % органічних речовин,  
52-88 % твердих механічних домішок, зокрема оксиди Феруму.

Існує кілька методів кінцевої переробки нафтошламів:

* біологічні – мікробіологічне розкладання в ґрунті безпосередньо в місцях зберігання, біотермічне розкладання;
* фізичні – поховання в спеціальних могильниках, фільтрування і фільтрування під тиском;
* хімічні – екстрагування за допомогою розчинників, затвердіння із застосуванням неорганічних (цемент, рідке скло, глина) та органічних (епоксидні і полістирольні смоли, поліуретани тощо) добавок;
* фізико-хімічні – застосування спеціально підібраних реагентів, що змінюють фізико-хімічні властивості, з подальшою обробкою на спеціальному обладнанні;
* термічні – спалювання у відкритих коморах, печах різних типів, отримання бітумінозних залишків.

При відповіді на ***перше питання*** треба обов’язково зазначити, що при спалюванні нафтопродуктів, зокрема нафтошламів, досягається різке зниження вмісту всіх токсичних компонентів у відведених газах приблизно  
на 70-80 % від початкової концентрації. Практично повністю видаляється димність (сажа) – до 90-95 %. За такого методу спалювання будь-яких відходів, зокрема нафтошламів, практично всі токсичні компоненти зникають у полум’ї.

У ***другому питанні*** необхідно розглянути установку УУН-0.8 (рис. 7.1), що призначена для утилізації (спалювання) нафтошламів, замазучених ґрунтів, забруднених нафтою відходів, що утворюються внаслідок аварійних розливів нафти і нафтопродуктів.

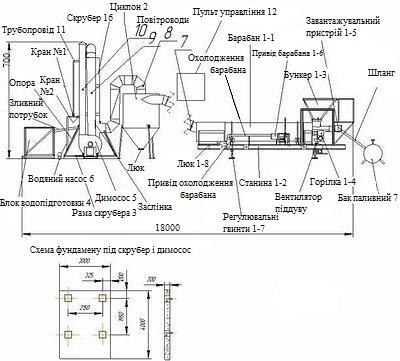


Рисунок 7.1 Схема загального вигляду установки УУН-0.8

Вимоги до нафтошламів для утилізації: нафтошлам повинен бути не текучим (вміст води не більше 40 % від нафтопродукту, що міститься в шламі), розмір твердих часток не більше 150 мм у діаметрі.

Установка складається з:

* блока завантаження шламів (дозволяє завантажувати тверді частинки не більше 150 мм у діаметрі);
* барабана спалювання шламів;
* фільтра грубої очистки газів (циклона);
* фільтра тонкої очистки газів (скрубера);
* з’єднувальних повітропроводів;
* димосмока.

**Принцип дії установки.** На рамі встановлена камера згоряння у вигляді обертової труби, яка спирається на чотири ролики. Привід барабана здійснюється мотор-редуктором за допомогою ланцюгової передачі. Підготовлені до спалювання відходи завантажуються в бункер і подаються в обертову камеру згоряння. У камері відходи перемішуються і переміщуються за допомогою лопат, закріплених усередині камери згоряння. Швидкість переміщення шламу (продуктивність установки) регулюється нахилом камери згоряння (труби з рамою) регулювальними гвинтами 1-7. Відходи горіння (велика фракція) висипаються через люк 1-8, у задній накривці барабана.

Далі гарячі гази з більш дрібною фракцією надходять у циклон через трубопровід (6), у ньому додатково гази очищаються від згорілих частинок. Осілі частки видаляються через люк після роботи.

Гарячі гази, які потрапляють у скрубер, вдаряються об поверхню водного розчину (10 % лужний розчин NaOH), піднімаючись, зрошуються душем з водного розчину (кран №2), потім потрапляють під верхній душ (кран №1). Дрібні частинки, конденсуючись з водним розчином, випадають в осад.

Відсмоктування очищених газів зі скрубера відбувається за допомогою димосмока (5).

Установка призначена для утилізації твердого або рідкого нафтошламу з механічними домішками і водною емульсією.

Залежно від технічного завдання, установка комплектується різними бункерами завантаження (рис. 7.2) (для твердого або рідкого нафтошламу і водонафтової емульсії).

Система «скрубер-блок водопідготовки» забезпечує зниження вмісту в відведених газах оксидів вуглецю, сірки, азоту, а також зважених частинок.

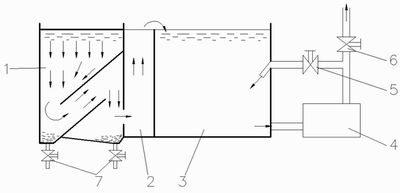


Рисунок 7.2 Бункери завантаження установки: 1 – ємність грубої очистки, 2 – проміжна ємність, 3 – ємність змішування води і NaOH, 4 – насосна станція, 5 – вентиль перемішування розчину, 6 – вентиль подачі розчину в скрубер, 7 – вентилі зливу дренажу

У ***третьому питанні*** необхідно розглянути принцип роботи комбінованого пристрою для утилізації нафтошламів з нафтових амбарів.

В апараті (рис. 7.3) є пристрій, який вловлює нафту; він оснащений насосом, губчастим валиком, віджимним пристроєм, сепараційною ємністю для збору нафти і колоною ректифікації. Окрім цього, апарат також містить пристрій екологічно чистого електровогневого спалювання залишку нафтошламів.

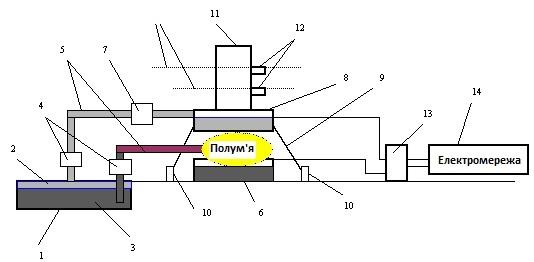


Рисунок 7.3 Комбінований пристрій для утилізації нафтошламів з нафтових амбарів: 1 – амбар з нафтошламу, 2 – нафта, 3 – залишок нафтошламів, 4 – насоси, 5 – трубопроводи, 6 – пристрій спалювання залишків нафтошламів, 7 – ротаційний сепаратор, 8 – пристрій ректифікації нафти, 9 – опорні колони, 10 – електроізолятор, 11 – ректифікаційна колона, 12 – патрубки для відводу товарних нафтопродуктів (бензин, гас), 13 – регульований блок високої напруги

Комбінований пристрій переробки нафтошламів працює так. Насоси (4) подають окремо трубопроводами (5) нафтову фракцію (2) та інші важкі фракції нафтошламів (3) до відповідних резервуарів (6 і 8), причому на шляху до резервуара (8) нафту відфільтровують від води в ротаційному сепараторі (7). Резервуар (8) установлений на спеціальних опорах (9) з ізоляторами (10). Далі підпалюють залишки нафтошламів в пристрої їх чистого спалювання (6), причому одночасно подають електричне поле над цим полум’ям від регульованого блока високої напруги (13), який живиться від електромережі (14). У результаті, отримана теплова енергія від полум’я використовується для випаровування і ректифікації за фракціями нафти з резервуару (8) в колоні (11).

Корисні фракції ректифікаційної нафти (бензин, гас) відводять з колони (11) патрубками (12) і потім використовують. Залишки нафтошламів надходять трубопроводом до нижньої чаші з палаючими відходами нафтошламу.

**Висновки**

Проблема чистої та інтенсивної утилізації нафтошламів є гострою не лише для власне нафтової галузі.

Зараз у нафтових амбарах різних нафтопереробних підприємств уже накопичені сотні мільйонів тонн токсичних нафтошламів. У зв’язку з відсутністю сучасної ефективної технології утилізації нафтошламів видається реальною загроза токсичного екологічного забруднення ґрунтів, підземних вод, річок і морів у зонах їх складування. Будівництво ж нових сучасних полігонів і комор для зберігання нафтошламів дороге.

Існують технології та спеціальне обладнання для переробки нафтових шламів з витяганням залишкової нафти й утилізацією твердих відходів (кеку) в матеріали для дорожнього будівництва. Величезні обсяги сировини, що надаються в процесі утилізації нафтошламів, сприяють виробництву великої кількості сіркоасфальтобетону – довговічного дорожнього покриття високої міцності.

**Питання для самоконтролю**

1. Охарактеризуйте нафтошлами як забруднювач та способи їх утворення.
2. Назвіть основні способи переробки й утилізації нафтових шламів. Опишіть їх.
3. Наведіть переваги методу спалювання нафтошламів.
4. З чого складається установка для утилізації нафтошламів УУН-0,8?
5. В чому полягає принцип роботи установки?
6. Опишіть принцип роботи комбінованого пристрою для утилізації нафтошламів з нафтових амбарів
7. Розкрийте схему бункера завантаження установки УУН-0.8.
8. Порівняйте роботу установок.

**Тестові завдання**

1. Найчастіше нафтошлами утворюються внаслідок:
   1. видобутку нафти;
   2. нафтопереробки;
   3. транспортування;
   4. зберігання нафтопродуктів.
2. Шар нафтошламу, що є емульсією типу «вода в мастилі» – це:
   1. нижній;
   2. верхній;
   3. середній;
   4. усі шари нафтошламу.
3. Шар нафтошламу, що є емульсією типу «мастило у воді» – це:
   1. нижній;
   2. верхній;
   3. середній;
   4. усі шари нафтошламу.
4. Скільки відсотків води містить середній шар?
   1. 10-15 %;
   2. 60-70 %;
   3. 7-20 %;
   4. 70-80 %.
5. При спалюванні нафтопродуктів вміст токсичних компонентів знижується на:
   1. 10-15 %;
   2. 60-70 %;
   3. 7-20 %;
   4. 70-80 %.
6. Використання скрубера в установці УУН-0.8 дозволяє:
   1. знизити викид шкідливих речовин, знизити температуру відхідних газів;
   2. знизити викид шкідливих речовин, збільшити температуру відхідних газів;
   3. прискорити процес утилізації нафтошламів;
   4. очистити газ від оксидів вуглецю, сірки, азоту та зважених частинок.
7. Установка УУН-0.8 не здатна перетворювати:
   1. горючі нафтошлами;
   2. текучі нафтошлами;
   3. фракції нафти;
   4. всі відповіді правильні.
8. Комбінований пристрій утилізації нафтошламів окрім спалювання дозволяє:
   1. очистити нафтошлами;
   2. збагатити нафтопродукти;
   3. зібрати нафтові фракції;
   4. отримати пальне.

**Тема 8.** Хімічні та біологічні методи очистки стічних вод

**Мета:** розглянути дезінфекцію стічних вод та фактори ефективності біологічного очищення, його види.

**План**

1. Дезінфекція стічних вод як один із методів хімічного очищення води.
2. Фактори ефективності біологічного очищення та його види.

*Ключові поняття:* дезінфекція (знезаражування), хлорування стічних вод, вакуумний хлоратор, біологічне окиснення, очищення вод мікроорганізмами.

**Рекомендована література**

1. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д., Радовенчик Я. В. Утилізація та рекуперація відходів : підручник. Київ : Кондор, 2021. 248 с.
2. Соломон А.М., Казмірук Н.М., Тузова С.Д. Мікробіологія харчових виробництв : навчальний посібник для студентів напряму підготовки Харчові технології. Вінниця : РВВ ВНАУ, 2020. 312 с.
3. Самойленко Н. М., Райко Д. В., Аверченко В. І. Організація та
4. управління в природоохоронній діяльності : навч. посіб. Харків : НТУ «ХПІ», Видавництво «Лідер», 2018. 174 с.
5. Апостолюк С. О., Джигирей В. С., Соколовський І. А. Промислова екологія : [навч. посіб.][3-е вид.].  Київ : Знання, 2012. 430 с.
6. Краткий курс лекций по дисциплине «Теоретические основы защиты окружающей среды» [Електронний ресурс] – Режим доступу:
7. <http://studme.org/12521228/ekologiya/teoreticheskie_osnovy_zaschity_okruzhayuschey_sredy>
8. Промислова екологія [Електорнний ресурс]. – Режим доступу:

<http://pidruchniki.com/1584072041610/ekologiya/promislova_ekologiya>

**Методичні рекомендації**

У ***першому питанні*** варто висвітлити, що знезаражування (дезінфекцію) стічних вод виконують з метою знищення в них патогенних бактерій та запобігання зараження водоймищ, куди їх скидають. Частково бактеріальні забруднення затримуються і в спорудах з очищення стічних вод, що спричинює необхідність періодичної дезінфекції цих споруд. Знезараженню повинні підлягати стічні води після їх механічного або штучного біологічного очищення. Що стосується стічних вод, які очищуються на полях фільтрації, а також в біологічних ставках, то дезінфекції вони не підлягають. Знезараження стічних вод може виконуватись різними способами: хлоруванням, ультрафіолетовими променями, електролізом, озонуванням та ультразвуком. Найбільш розповсюдженим у нашій країні на теперішній час способом є хлорування водним розчином газоподібного хлору або хлорним вапном.

Взаємодія хлору з водою описується реакцією:

Cl2 + H2O = HCl + HOCl,

яка призводить до виділення кислот НСl та HOCl. Нестійка кислота HOCl легко розпадається на хлоридну кислоту та атом Оксигену:

HOCl = HCl + О.

Атомарний Оксиген окиснює речовини, які входять до складу клітин (протоплазми) бактерій, крім того, на них діє сам хлор. Це і призводить до загибелі бактерій.

При використанні для дезінфекції хлорного вапна СаСl2О процес протікає аналогічно. Утворюється кислота HOCl, Кальцій хлорид СаСl2 та гашене вапно Са(ОН)2.

2CaCl2O + 2H2O = Ca(OH)2 + 2HOCl + CaCl2.

Кількість хлору, яка необхідна для процесу знезараження, значно більша, ніж потреба в ньому для руйнування клітин бактерій, оскільки частина хлору, що вводиться у воду, йде на окиснення органічних речовин та на реакції з мінеральними домішками, які містяться у стічних водах. Кількість хлору, що витрачається на ці процеси, характеризує хлоропоглинання стічної води. Кількість активного хлору, яка необхідна для дезінфекції 1 л або 1 м3 стічної води, що виражена відповідно у мг/л або г/м3, називається дозою хлору. Прийнята доза хлору повинна забезпечувати після 30-хвилинного контакту з водою наявність у ній надлишкового хлору у кількості 0,5-1 мг/л. Згідно з нормами, дози хлору призначаються такими: після механічного очищення – 10 г/м3 відстояних стічних вод; після повного штучного біологічного очищення – 3 г/м3.

Для неочищених стічних вод, як установлено практикою, доза хлору повинна бути значно вищою – до 60 г/м3, і навіть при цьому хлорування не дає надійних результатів, оскільки крупні частинки завислих речовин перешкоджають дії хлору на бактерії, які знаходяться всередині цих частинок. Для більш швидкої і кращої дезінфекції необхідне ретельне змішування хлорного розчину із стічною водою і достатній час контакту для проходження реакцій. Тривалість контакту, відповідно до нормативу, повинна бути 30 хв. Хлор дуже отруйний, тому вміст хлору в повітрі приміщення хлораторної не повинен перевищувати 0,001 мг/л. Вміст його в кількості 0,1-0,2 мг/л призводить до отруєння, а в кількості 0,3 мг/л і більше – смертельний.

**Знезаражування стічних вод хлором та його похідними.** Хлорування стічних вод рідким хлором виконують за допомогою хлоратора – приладу для приготування розчину та його дозування. Найбільш широкого розповсюдження набули вакуумні хлоратори (рис. 8.1) та ЛК-10 двох типів: з рідинним вимірювачем витрати хлору (дифманометром) та з газовим вимірювачем (ротаметром).

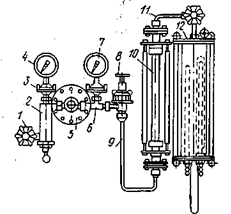


Рисунок 8.1 Хлоратор: 1 – вентиль; 2 – фільтр; 3 – мембранна камера; 4 і 7 – манометри; 5 – редукційний клапан; 6 – трійник; 8 – регулювальний вентиль; 9 і 11 – з’єднувальні трубки; 10 – ротаметр; 12 – змішувач хлор-газу з водою

*Вакуумні хлоратори* відрізняються безпечністю їх застосування. Споруди для хлорування складаються із хлораторної, змішувача та контактного басейну. У хлораторній розташовуються: витратний склад хлору, приміщення хлораторів (приготування та дозування розчину хлору). Для приготування та дозування розчину хлорного вапна частіше за все використовують пристрій, який складається із затворного, двох для розчинення та дозувального баків. У затворному баку із хлорного вапна та водопровідної води готують концентрований розчин, що містить 10-15 % активного хлору. Цей розчин пропускають через розчинні баки, та одержують 2-3% розчин, який вводять у воду для обробки. Дозу регулюють спеціальним краном. Потім розчин хлору надходить у змішувач, де змішується зі стічною водою і разом з нею потрапляє у контактний резервуар. Час протікання стічних вод від змішувача до контактного резервуару і від нього до випуску до водойми – 30 хвилин.

З технологічної точки зору найбільш простим, дешевим та надійним методом дезінфекції стічних вод є хлорування рідинним хлором або їх електроліз з одержанням натрій гіпохлориту. Санітарна оцінка названих методів однакова, але перевагу треба віддавати електролітичному методу, який може виконуватись без додавання хлоровмісних речовин або з додаванням морської води чи повареної солі. При цьому методі виключаться перевезення реагенту, відпадає потреба у поверненні тари, влаштуванні сховищ, прийнятті заходів із запобігання витоку токсичного хлор-газу.

Зріс інтерес і до пероксиду водню як знезаражувального агента, що забезпечує здійснення екологічно чистих процесів без утворення токсичних продуктів як при обробці стічної води, так і питної води. Проте встановлено, що Н2О2 надає інактивуючу дію на бактерії тільки в досить високих концентраціях. Такі дози призводять як до високих витрат на дезінфекцію, так і до скиду стічних вод з підвищеним вмістом пероксиду водню, для якого встановлені жорсткі гранично допустимі концентрації: 0,1 і 0,01 мг/дм3 у водоймах культурно-побутового і рибогосподарського призначення відповідно.

У ***другому питанні*** треба пояснити, що різноманітність видів бактерій зумовлена наявністю в стічній воді органічних речовин різних класів. Якщо у складі стічних вод є лише одна або декілька близьких за складом органічних сполук, то можливий розвиток монокультури бактерій. Скорочення видів бактерій можливе, якщо очищення проводять за відсутності розчиненого у воді кисню (в анаеробних умовах) або при надто великому співвідношенні кількості поданих на очищення забруднень і біомас мікроорганізмів.

У процесі очищення стічних вод беруть участь дві групи бактерій: гетеротрофи та автотрофи. Ці групи бактерій відрізняються за способом використання джерела вуглецевого живлення. Гетеротрофи використовують вуглець з готових органічних речовин, що переробляються ними для отримання енергії, необхідної для біосинтезу клітин. Автотрофи для синтезу клітин застосовують неорганічний карбон, а енергію отримують у результаті фотосинтезу або хемосинтезу (окиснення деяких органічних сполук: амоніаку, нітритів, солей Феруму (ІІ), сірководню та ін.). Під дією мікроорганізмів можуть протікати окиснювальний (аеробний) або відновлювальний (анаеробний) процеси.

Механізм біологічного окиснення в аеробних умовах гетеротрофними бактеріями можна подати у вигляді такої схеми:

Органічні речовини → мікроорганізми + СО2 + Н2О + біологічно не окиснені + O2 + N + P розчинені речовини

Дана реакція описує процес окиснення органічних речовин у стічних водах та утворення нової біомаси. При цьому в очищених стічних водах залишаються біологічно неокиснені речовини переважно в розчиненому стані, оскільки колоїдні та нерозчинені речовини виводяться із стічної води методом сорбції.

Після використання джерела живлення (повного окиснення органічних речовин) починається процес окиснення кліткової речовини за реакцією:

Мікроорганізми + O2 → N + СО2 + Н2О + Р + біологічно нестійкі частинки

кліткової речовини.

Аеробний процес може відбуватись нормально, якщо концентрація органічної речовини в очищеній воді, виражена у біологічній потребі в кисні, не перевищуватиме певного значення. У зв’язку з цим під час біологічного очищення концентровані стічні води розводять слабкоконцентрованими побутовими стічними водами, а в окремих випадках – чистою водою.

Відновлюваний процес біологічного очищення стічної води відбувається за такою схемою:

Органічні речовини + Н2О → СН4 + СО2 + NH4+ + HCO3- + мікроорганізми.

Анаеробний процес часто застосовують для очищення дуже концентрованих стічних вод, що викидаються малярними, лакувальними, машинобудівними, деревообробними та іншими промисловими підприємствами.

Ефективність процесів біологічного очищення залежить від температури, рН середовища, наявності біогенних елементів, рівня живлення мікроорганізмів, кисневого режиму, вмісту токсичних речовин.

Найбільша ефективність біологічного очищення вод забезпечується за таких умов:

* температурі в очисних спорудах 20-30 °С;
* рН середовища 5-9 (оптимальне 6,5-7,5);
* достатній концентрації основних елементів живлення – бактерій органічного Карбону (БОВ), Нітрогену і Фосфору з розрахунку БОВ:N:Р = 100:5:1;
* кількості забруднення, що припадає на 1 м3 очисної споруди, на 1 г біомаси або на 1 г беззольної частини біомаси (100-300 мг БОВпов на 1 г беззольної речовини);
* постійній концентрації розчиненого кисню не нижче 2 мг/л;
* допустимій дозі токсичних речовин, яка могла б негативно вплинути на біологічні процеси.

**Висновки**

Проблема чистої води залишається найактуальнішою. Для збереження чистоти місць забору питної води необхідне якісне її очищення як за хімічними показниками, так і за бактеріологічними. Існує багато сучасних методів, пристроїв, здатних очищувати стічні води. Використання певного з них залежить від складу забруднень у воді, подальшого її використання та виділених речовин.

Найбільший інтерес і перспективу мають природні та найдешевші біологічні методи очищення, що становлять собою інтенсифікацію природних процесів розкладання органічних сполук мікроорганізмами в аеробних або анаеробних умовах.

Оскільки вода в наш час дорожчає, то виникає багато методів, які ґрунтуються на повторному використанні очищеної води у технологічних процесах, створюючи замкнені технологічні цикли.

**Питання для самоконтролю**

1. Які способи використовують для дезінфекції стічних вод?
2. В чому полягає хлорування? Наведіть схеми реакцій.
3. Що характеризує хлоропоглинання стічної води?
4. В чому полягають переваги та обмеження застосування перекису водню для очищення води?
5. Які групи бактерій можуть бути використані для біологічного очищення?
6. Наведіть механізми біологічного окиснення речовин у воді.
7. В чому полягають відмінності застосування аеробного та анаеробного процесів для очищення стічних вод?
8. Сформулюйте фактори, від яких залежить ефективність біологічного очищення.

**Тестові завдання**

1. Які реагенти використовують при хлоруванні?
   1. газоподібний хлор і хлорну кислоту;
   2. Натрію хлорид;
   3. газоподібний хлор і хлоридну кислоту;
   4. хлорне вапно і газоподібний хлор.
2. Принцип дії хлорування:
   1. хлор руйнує стінки бактерій, і вони неспроможні їх відновити;
   2. атомарний Оксиген, що виділяється окиснює речовини протоплазми бактерій;
   3. атомарний хлор відновлює речовини протоплазми бактерій, які стають токсичними для мікроорганізмів;
   4. всі відповіді правильні.
3. Кількість хлору, яка йде на окиснення всіх органічних речовин у воді, називається:
   1. кислотним числом;
   2. хлоропоглинанням;
   3. хлорним числом;
   4. ацидолізом.
4. Доза хлору для неочищених стічних вод сягає:
   1. 3-5 г/м3;
   2. 30 г/м3;
   3. 60 г/м3;
   4. 80 г/м3.
5. Які прилади найчастіше використовують для хлорування?
   1. вакуумні хлоратори;
   2. дифманометри;
   3. сорбувальні установки;
   4. іонізатори.
6. В ході аеробної обробки води органічні речовини:
   1. окиснюються;
   2. відновлюються;
   3. випадають в осад;
   4. ізомеризуються.
7. В ході анаеробної обробки води органічні речовини:
   1. окиснюються;
   2. відновлюються;
   3. випадають в осад;
   4. ізомеризуються.
8. Вкажіть, за яких із вказаних умов можна досягти найефективнішого очищення стічних вод біологічним методом:
   1. t = 25 °С, pH = 7,2; С(О2) = 1,9 мг/л;
   2. t = 34 °С, pH = 5,7; С(О2) = 2,3 мг/л;
   3. t = 22 °С, pH = 6,6; С(О2) = 3,0 мг/л;
   4. t = 17 °С, pH = 7,8; С(О2) = 1,5 мг/л;

**Тема 9.** Методи очищення замазучених ґрунтів

**Мета:** розглянути проблеми рекультивації замазучених ґрунтів в Україні та за кордоном; способи визначення рівня забруднення ґрунтів нафтою та нафтопродуктами; ознайомитись із пристроєм для очищення ґрунту від нафтопродуктів; розглянути біологічні способи рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою та нафтопродуктами.

**План**

1. Проблеми рекультивації замазучених ґрунтів в Україні та світі.
2. Способи визначення рівня забруднення ґрунтів нафтою та нафтопродуктами.
3. Пристрій для очищення ґрунту від нафтопродуктів.
4. Біологічні способи рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою та нафтопродуктами.

*Ключові поняття*: забруднення ґрунту, реабілітація ґрунтів, вміст нафти в ґрунті, пристрій для очищення нафтозабруднених ґрунтів, рекультивація, біогумус, сапропель, мікроорганізми-деструктори, мікроорганізми-окисники, природні компоненти, сорбенти нафти.

**Рекомендована література**

1. Караїм О. А. Техноекологічні основи безвідходних виробництв : конспект лекцій. Луцьк : Вежа-Друк, 2014. 88 с.
2. Рубан Е.В., Островка М.В., Куцька Н.Б., Соколенко Н.М., Будрик О.І. Технологічні основи утилізації та рекуперації твердих промислових та побутових відходів : навчальний посібник. Сєвєродонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2018. 312 с.
3. Хільчевський В. К., Забокрицька М. Р., Кравчинський Р. Л. Екологічна стандартизація та запобігання впливу відходів на довкілля. Київ : ВПЦ «Київський університет», 2016. 192 с.
4. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д., Радовенчик Я. В. Утилізація та рекуперація відходів : підручник. Київ : Кондор, 2021. 248 с.

**Методичні рекомендації**

У ***першому питанні*** треба зауважити, що проблеми охорони довкілля від забруднення вуглеводнями останнім часом стають все актуальнішими. Це пов’язано з високою вартістю робіт при застосуванні способів очищення, а також з обмеженістю їхніх можливостей. Окрім того, щорічно збільшується кількість джерел надходження вуглеводнів у довкілля. До їхнього переліку входять практично всі автотранспортні підприємства, трубопровідний транспорт, підприємства нафтохімічної та нафтогазодобувної промисловості. На території всіх нафтоперегонних заводів є «лінзи» нафтопродуктів, об’єм яких вимірюється десятками, а іноді й сотнями тисяч тон. Аварії, пов’язані з викидом вуглеводнів, трапляються як унаслідок відмови обладнання (найчастіше електрохімічна та біологічна корозія), так і несанкціонованого проникнення в трубопроводи.

У великих містах значною проблемою є утилізація накопичених нафтошламів та мулу очисних споруд промислових стічних вод на автопідприємствах. Вивозити їх на полігони твердих побутових відходів заборонено, тож їх зберігають на території підприємств на виділених, проте не обладнаних, майданчиках, де вони стають джерелом вторинного забруднення. Тільки в Києві на АТП, згідно з даними Державного управління екобезпеки, накопичилось приблизно 5 тис. тонн нафтошламів, які є постійним забруднювачами зливних вод і, відповідно, Дніпра.

Нафта та її похідні, потрапляючи в ґрунт, викликають значні, іноді незворотні, зміни: утворення гудронізованих солончаків, бітумізацію та цементацію. У результаті ґрунт втрачає свою родючість, стає гідрофобним, підвищується ерозія, вивітрювання тощо.

Нафта як суміш високо відновлених сполук надзвичайно важко піддається біологічному окисненню. У природних умовах розклад вуглеводнів може тривати десятиліттями. Вуглеводні нафти, поряд з пестицидами, визнані у світі пріоритетними забруднювальними речовинами.

Одним із біотехнологічних методів очищення стічних вод та реабілітації ґрунтів є використання мікробних препаратів, у складі яких є мікроорганізми- деструктори вуглеводнів. Внесення біопрепаратів у забруднений ґрунт підвищує швидкість утилізації нафтопродуктів та сприяє відновленню природних екосистем.

Відомо, що прискорити процес очищення ґрунту від нафтового забруднення можна двома способами:

* + активізуючи діяльність природної мікрофлори за допомогою внесення мінеральних добрив та агротехнічних заходів;
  + вносячи в середовище мікроорганізми, адаптовані до забруднювача.

Проте найвищий ефект досягається при поєднанні обох способів – інтродукція адаптованих мікроорганізмів-деструкторів вуглеводнів під час проведення агротехнічних заходів.

Практично в усьому світі широко застосовуються біопрепарати для очищення довкілля від нафти і нафтопродуктів. Інститутом мікробіології і вірусології, спільно з УДЦ екології нафти і газу, розроблено ряд біотехнологій очищення ґрунту і води від вуглеводнів при різних типах забруднення: поверхневих, підземних, комбінованих. Біотехнологічні підходи базуються на використанні препарату «ДЕСНА» і підтвердили свою ефективність при ліквідації аварій в Полтавській, Сумській, Кіровоградській областях та м. Києві.

***Друге питання*** повинне розкривати способи визначення рівня забруднення ґрунту нафтою і нафтопродуктами.

Відомий метод визначення вмісту нафти і нафтопродуктів (вуглеводнів) у ґрунті за допмогою гарячої або холодної екстракції органічними розчинниками   
(*н*-гексан, тетрахлорметан). Вихід вуглеводнів з ґрунту при цьому є складною функцією та залежить від цілого ряду параметрів, а саме: вологості зразка, температурного режиму екстракції, природного вмісту гумусоподібних речовин, які розчиняються неполярними екстрагентами. За експериментальними даними фоновий вміст таких речовин у незабруднених ґрунтах становить 70-200 мг/кг. Недоліками цього методу є довготривалість, дорожнеча і шкідливість для здоров’я аналітиків. Все це зумовлює непридатність екстракційного визначення нафти у ґрунті для експрес-аналізу при обстеженні великих площ земель.

Найбільш близьким аналогом за технічною суттю та результатом є спосіб визначення ступеня сумарного забруднення темнозабарвленими нафтопродуктами, згідно з яким вміст забруднювача визначають за величиною спектрального коефіцієнта відбиття за довжини хвилі 700 нм на градуювальному графіку. Останній створюється за контрольними зразками, які одержують за допомогою змішування відповідного нафтопродукту зі зразками чистого ґрунту, відібраними на тій місцевості, де відбулось забруднення. Основним недоліком цього методу є низька характеристичність спектра у видимій ділянці, що не дозволяє розрізняти темнозабарвлені вуглеводні нафти від органічних речовин ґрунту . Наслідком цього є необхідність створення такої кількості градуювальних графіків, скільки різних ґрунтів буде досліджуватись, що робить практично неможливою оцінку ступеня забруднення при відсутності незабрудненого аналогу, або в умовах строкатості ґрунтового покриву.

На основі існуючих методів проводилась розробка методу, який не мав би перелічених недоліків. Основою винаходу є вдосконалення способу визначення рівня забруднення ґрунту нафтою та нафтопродуктами (темнозабарвленими вуглеводнями) і за допомогою вибору для аналізу ґрунту оптимально інформативної частини спектра (або спектрального коефіцієнта відбиття) та довжини хвилі, забезпечити можливість підвищення селективності способу, тобто ідентифікації різних темнозабарвлених речовин, наприклад, вуглеводнів нафти, органічних речовин тощо.

Поставлена задача розв’язується за рахунок того, що у відомому способі, який містить виготовлення контрольних зразків та виявлення забруднювача за спектральними характеристиками і побудову калібрувальних графіків, відповідно до винаходу, виготовляють зразки різних генетичних типів, із вмістом гумусу від 1 до 5 % та розподіляють їх на дві групи за періодами деградації вуглеводнів (до 1 та 1-12 місяців), досліджують вміст забруднювача в інфрачервоній частині спектра (2-50 мкм) та будують калібрувальні графіки рівня забруднення ґрунту у певні періоди, а отримані дані використовують для порівняння з ґрунтами, які досліджують.

Алгоритм проведення методики за вказаним способом:

1. Калібрувальний графік будується за зразками ґрунтів різних генетичних типів піщаного, супіщаного, суглинкового та глинистого гранулометричного складу із вмістом гумусу від 1 до 5 %.
2. Зразки зазначених ґрунтів у повітряно-сухому стані штучно забруднюють нафтою або відповідним нафтопродуктом у кількості від 0,2 до 20 %, витримують в закритих бюксах протягом 3-7 діб, розтирають крізь сито з діаметром отворів 1 мм. На основі одержаних таким чином стандартних зразках будують калібрувальний графік на інфрачервоному аналізаторі (довжина хвилі 2-50 мкм) для визначення ступеня забруднення протягом першого періоду деградації вуглеводнів (до 1 місяця з моменту надходження на поверхню ґрунту).
3. Після цього одержані зразки витримують у відкритому стані протягом 2-3 місяців і використовують для побудови другого калібрувального графіка для визначення ступеня забруднення протягом другого періоду деградації вуглеводнів у ґрунті (1-12 місяців).
4. Зразки забрудненого ґрунту висушують до повітряно-сухого стану, розтирають у агатовій ступці й просіюють крізь сито з діаметром отворів 1 мм. У відповідності з часом, що минув з моменту забруднення ґрунту, вимірювання вмісту нафти та нафтопродуктів проводиться за першим або другим з перелічених графіків.

Запропонований спосіб дає можливість визначити забруднення нафтою в інтервалі 104-2·105 мг/кг ґрунту з точністю до 20 % за умови природного вмісту гумусу в досліджуваному зразку до 2,5 %. В інших випадках або за відсутності відомостей про вміст гумусу у ґрунті, запропонований спосіб дозволяє визначити рівні забруднення: низький (до 2⋅104 мг/кг), середній   
(2⋅104-105 мг/кг) або високий (понад 105 мг/кг). Така напівкількісна оцінка є достатньою для визначення обсягів забруднення земель при аварійних розливах нафти, дозволяє прийняти рішення про застосування відповідної технології детоксикації й створює передумови для безконтактного дистанційного моніторингу ґрунтів на об’єктах нафтогазопромислового комплексу.

**Приклад 1.** *Визначення вмісту нафти у забруднених ґрунтах з різним вмістом гумусу.* Запропонований спосіб дає можливість діагностувати нафтове забруднення ґрунту незалежно від вмісту в останньому органічної речовини. Експериментальна перевірка цього була проведена на зразках ґрунтів, відібраних уздовж траси нафтопроводу Одеса-Броди у Львівській області, природний вміст гумусу в яких становив від 1,4 до 4,9 %. Ґрунти були штучно забруднені нафтою у кількості 1,5 і 10 % за масою. За два тижні після цього у забруднених ґрунтових зразках був визначений вміст нафти за способом-прототипом (калібрувальний графік побудований на чорноземі опідзоленому) і запропонованим способом.

Результати експерименту наведені в табл. 9.1, де вміст нафти в штучно забруднених ґрунтах, визначений за прототипом (чисельник) та запропонованим методом (знаменник), свідчить, що розроблений спосіб дозволяє чітко виявити забруднення ґрунту нафтою при масовій частці останньої більше за 1 %.

Таблиця 9.1 Вміст нафти в штучно забруднених ґрунтах, визначений за прототипом (чисельник) та запропонованим методом (знаменник)

| **Вміст нафти в ґрунті,%** | **Результати вимірювання при вмісті гумусу в ґрунті, %** | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **1,4** | **1,6** | **1,7** | **1,8** | **1,9** | **2,7** | **3,** | **4,4** | **4,9** |
| **0** | 4,8  0 | 3,5  0 | 4,2  0 | 5,2  0 | 4,7  0 | 6,0  0 | 7,0  0 | 7,0  0 | 4,8  0 |
| **1** | 5,4  0 | 4,5  0 | 5,0  0 | 6,1  0 | 5,5  0,1 | 7,1  0 | 7,5  0 | 7,6  0 | 5,4  0 |
| **5** | 8,9  4,1 | 8,8  3,1 | 9,3  4,9 | 10,0  4,1 | 8,9  4,4 | 10,7  4,5 | 10,1  3,0 | 10,2  0,8 | 8,9  1,5 |
| **10** | 18,9  17,6 | 13,1  8,5 | 14,1  9,8 | 16,4  10,7 | 12,8  8,5 | 15,  10,1 | 16,4  5,9 | 16,8  5,9 | 18,9  6,9 |

Варто зазначити, що точність дослідження запропонованим способом суттєво погіршувалась у ґрунтах з вмістом гумусу понад 4 %.

Перевага запропонованого способу визначення рівня забруднення ґрунту полягає у можливості відрізняти нафтові вуглеводні від гумусових речовин, зменшенні витрат часу на аналіз, непотрібності контрольних (незабруднених) зразків ґрунту.

У ***третьому питанні*** необхідно звернути увагу на прилад для очищення ґрунту від нафтопродуктів, який відноситься до пристроїв для очищення нафтозабруднених ґрунтів (НЗГ). На рис. 9.1 зображена схема пристрою для очищення забруднених ґрунтів від нафтопродуктів.

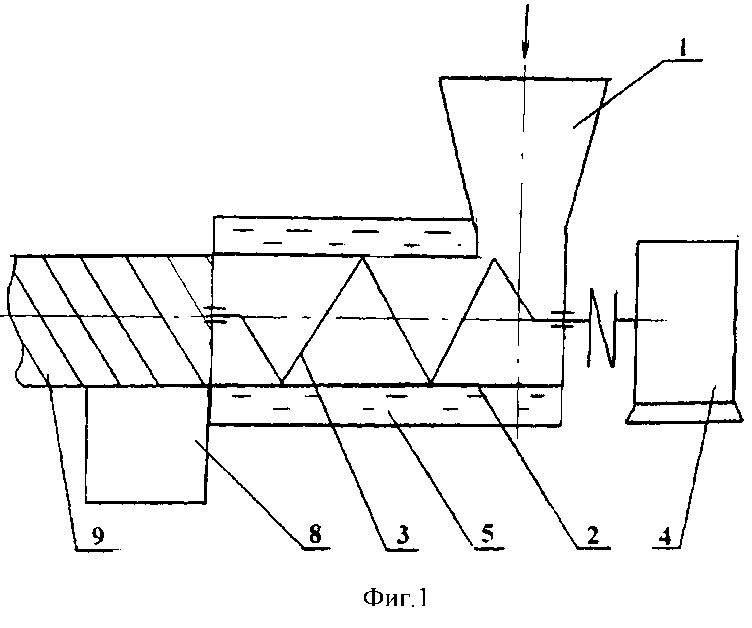


Рисунок 9.1 Схема будови приладу для очищення ґрунтів від нафтопродуктів (1 – завантажувальний бункер, 2 – корпус шнекового транспортера, 3 – шнек, 4 – рушій шнека, 5 – ємність масляного нагрівача, 6 – вузол підігріву масла, 7 – трубопроводи підведення масла, 8 – резервуар для збору нафти, 9 – транспортер)

Пристрій працює таким чином: НЗГ подають у завантажувальний бункер (1), звідки він потрапляє в корпус шнекового транспортера (2), поміщеного в ємність масляного нагрівача (5). Пропускаючи масло трубопроводами підведення масла (7) через вузол підігріву масла (6), нагрівають масло до температури 200 °С. Надають обертання шнека (3) від привода (4). НЗГ (1) нагрівається в корпусі шнекового транспортера (2) до температури 50-70° С. При обертанні шнека (3) підігрітий НЗГ піддається спресовуванню, у результаті чого відбувається віджимання рідкої фракції нафти, яка надходить до резервуара для збору нафти (8). Очищений ґрунт подається на транспортер (9) для подальшого використання.

Пристрій має підвищену безпечність за рахунок виключення вибухонебезпечності завдяки використанню масляного нагрівача; очищений ґрунт стає високоякісним за рахунок забезпечення повного і рівномірного прогріву НЗГ.

***Четверте питання*** передбачає розгляд способу рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою і нафтопродуктами, що полягає у внесенні в ґрунт компонентів природного походження.

В якості таких компонентів використовують суміш біогумусу черв’яка і сапропелю. Для відновлення ґрунту можна використовувати біогумус червоного каліфорнійського або дощового черв’яка. Так, внесення в ґрунт компонентів природного походження у вигляді суміші біогумусу черв’яка і природного сапропелю забезпечує підвищення активності біологічної деструкції нафти і нафтопродуктів при спрощенні технології рекультивації.

Пояснюється це так. Відомо, що біогумус (вермикомпост), як продукт життєдіяльності червоного каліфорнійського черв’яка або дощового черв’яка, містить у збалансованому природою сполученні комплекс живильних речовин і мікроелементів, біологічно активні ферменти, ґрунтові антибіотики, вітаміни, гормони росту і розвитку рослин, велику кількість гумінових речовин. У біогумусі живе унікальний природний консорціум мікроорганізмів, який є біологічною системою, побудованою на принципах біоценозу живих організмів. Біогумус не містить патогенної мікрофлори. Використання біогумуса як добрива пришвидшує проростання насіння, ріст і розвиток рослин, підвищує стійкість рослин до захворювань і стресових ситуацій у несприятливих умовах. Відомо, що біогумус є природним агентом, регулятором рН ґрунту. При використанні біогумуса для вирощування рослин на забруднених ґрунтах важливим є його властивість блокувати надходження в органи рослин важких металів і їхніх сполук, а також радіонуклідів.

Сапропелі застосовуються як органічні добрива, які прискорюють проростання насіння, ріст і розвиток рослин, підвищують стійкість рослин до захворювань і стресових ситуацій у несприятливих умовах.

Суміш біогумусу черв’яка і сапропелю становить собою особливу біологічну систему, яка в результаті процесів синергізму набуває нових властивостей, що відрізняють її від властивостей біогумусу черв’яка і властивостей сапропелю. Новизна властивостей виражається в більш високій активності мікроорганізмів-деструкторів нафти, у переведенні мікроелементів сапропелю в доступну для рослин форму.

Широко відомі способи рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою і нафтопродуктами, що ґрунтуються на використанні штамів мікроорганізмів і штучних мікробіологічних препаратів. Мікроорганізми, як деструктори нафти, у процесі своєї життєдіяльності переробляють нафту і нафтопродукти в екологічно безпечні речовини, забезпечуючи рекультивацію забрудненого ґрунту. Недоліком таких способів є вибіркова дія штамів і мікробіологічних препаратів на певні фракції нафтопродуктів, а також висока вартість штучних препаратів, що обмежує застосування штамів і мікробіологічних препаратів для рекультивації значних площ забруднених ґрунтів.

Відомі біотехнологічні способи рекультивації ґрунтів засновані на використанні компонентів природного походження. Для таких способів характерними є доступність сировинної бази, екологічна безпека і висока ефективність, заснована на використанні природно збалансованого консорціуму мікроорганізмів-деструкторів нафти і нафтопродуктів. Використання компонентів природного походження дозволяє ефективно розв’язувати важливішу екологічне завдання – природний крекінг забруднених нафтопродуктами ґрунтів поверхневого природного шельфу.

Так, відомий спосіб рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою і нафтопродуктами, на основі природних компонентів. Для реалізації способу використовують пташиний послід, який містить у своєму складі мікроорганізми-деструктори нафти (нафтоокисники), наприклад мікроорганізми роду Candida. Протягом періоду не менше 10 місяців проводять компостування для протікання відповідних мікробіологічних і біохімічних процесів. Додавання органічних добавок стимулює активність окисно-відновних ферментів, з якими пов’язаний окисний розпад нафтопродуктів і нафти в ґрунті.

Описаний спосіб характеризується високою трудомісткістю (переміщення ґрунту на ділянки компостування) і багатостадійністю, що обмежує його застосування при рекультивації значних площ забруднених земель.

Відомий спосіб переробки нафтових шламів і очистки замазучених ґрунтів, що полягає у використанні мікроорганізмів, які окиснюють нафту, гною і адсорбентів для впливу на замазучений ґрунт. Спосіб застосовують таким чином: у ґрунт подекадно і рівномірно протягом одного місяця вводять компоненти гною. Поетапно і пропорційно вводять гіпс (CaSO4). Приводять оброблювану масу замазученого ґрунту в стан біохімічної взаємодії мікроорганізмів. Під дією введених компонентів створюють умови проникнення в утворений пористий компостний склад кисню, встановлюють багатокомпонентний взаємозв’язок мікроорганізмів з компостним складом, перетворюють замазучений ґрунт у високогумусовий.

Описаний спосіб характеризується високою трудомісткістю і багатостадійністю, що обмежує його застосування при рекультивації значних площ забруднених земель.

Відомий спосіб рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою і нафтопродуктами, за яким нафтову пляму фіксують природним сорбентом – торфом, що містить психротолерантні мікроорганізми й елементи мінерального живлення. Торф формують у гранули, які утримуються на поверхні нафти, не здуваються вітром, тонуть у нафтовій плямі, мають значну сорбційну ємність. Один кілограм гранул акумулює 6-13 кг нафти, залежно від температури довкілля. У технологію виробництва гранул включені операції з насичення біосорбенту активними психрофільними деструкторами нафти і нафтопродуктів, елементами мінерального живлення і вапном.

В описаному способі торф, як біологічний деструктор нафти і нафтопродуктів, характеризується слабкою активністю мікрофлори, що вимагає додаткового насичення торфу активними деструкторами нафти і нафтопродуктів, елементами їхнього харчування, підвищує трудомісткість, обмежує застосування способу.

Відомий спосіб мікробіологічної очистки і рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою і нафтопродуктами, відповідно до якого ґрунт обробляють препаратами, що містять нафтопереробні бактерії разом з біодеструкторами наступного трофічного рівня – дощовими черв’яками. За рахунок переносу черв’яками на своїй поверхні й у кишечнику мікробіологічних препаратів прискорюється процес переміщення і поширення бактерій по периметру й у глибину, полегшується доступ кисню в глибокі шари забрудненого нафтою ґрунту. Спосіб дозволяє активізувати руйнування нафтового забруднення мікрофлорою, а також сприяє рекультивації ґрунтів за рахунок утворення в процесі життєдіяльності черв’яків біогумусу, що поліпшує структуру ґрунтів.

Експериментально доведено, що окреме застосування бактерійного препарату дозволило знизити вміст нафти не більше, ніж на 34 %, окреме застосування дощових черв’яків знизило вміст нафти на 14 %, а спільне використання бактерійних препаратів і дощових черв'яків дозволило знизити вміст нафти більше, ніж на 52 %.

Описаний спосіб вимагає особливих агротехнічних прийомів, пов’язаних з культивуванням у ґрунті дощових черв’яків, що ускладнює технологію, обмежує можливості її застосування на великих площах.

**Висновки**

Наслідки видобутку та використання нафти мають значний та широкий вплив на навколишнє середовища. Зокрема, одним з найбільш вразливих є ґрунт, внесення нафтопродуктів до якого призводять до значних негативних, змін в життєдіяльності всіх організмів, що «населяють» цей ґрунт.

Постала проблема замазучення. Щоб її вирішити, спочатку визначають її масштаби та серйозність за допомогою лабораторних методів аналізу.

Після цього обирають методи очищення та рекультивації ґрунтів. Це можуть бути або фізичні методи (спалювання), або біологічні, які полягають у внесенні біологічних речовин або мікроорганізмів, що здатні позбавити ґрунт від продуктів нафти та рекультивувати його.

**Питання для самоконтролю**

1. Назвіть джерела надходження нафтопродуктів у ґрунт.
2. Які наслідки викликає потрапляння в ґрунт нафти та її похідних?
3. Як можна пришвидшити процес очищення ґрунту від нафтового забруднення?
4. Які способи визначення рівня забруднення ґрунтів нафтою та нафтопродуктами Ви знаєте?
5. Назвіть недоліки методу визначення вмісту нафти і нафтопродуктів у ґрунті за допомогою гарячої або холодної екстракції органічними розчинниками.
6. Опишіть алгоритм аналізу ґрунтів за допомогою спектральних методів.
7. Як працює прилад для очищення ґрунту від нафтопродуктів.
8. Сформулюйте біологічні способи переробки нафтових шламів і очищення замазучених ґрунтів.
9. Назвіть переваги способу рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою і нафтопродуктами, що полягає у внесенні суміші біогумусу черв’яка і сапропелю.
10. Дайте коротку характеристику методам очищення ґрунту мікроорганізмами.

**Тестові завдання**

1. До яких змін призводить внесення нафтопродуктів у ґрунт?
   1. ґрунт втрачає родючість;
   2. ґрунт стає гідрофобним;
   3. підвищується ерозія, вивітрювання тощо;
   4. всі відповіді правильні.
2. До біопрепаратів входять мікроорганізми-... вуглеводнів:
   1. абдуктори;
   2. деструктори;
   3. реструктори;
   4. відновники.
3. При визначенні вмісту нафти і нафтопродуктів у ґрунті за допомогою екстракції як розчинник найчастіше використовують:
   1. воду;
   2. етиловий спирт;
   3. тетрахлорметан;
   4. ацетон.
4. Вміст гумусовподібних речовин, що заважають аналізувати ґрунт на вміст вуглеводнів, може сягати:
   1. 50-100 мг/кг;
   2. 50-500 мг/кг;
   3. 70-200 мг/кг;
   4. 10-20 мг/кг.
5. Яким методом визначають сумарний вміст темнозабарвлених нафтопродуктів у ґрунтах?
   1. за калібрувальним графіком;
   2. метод стандартних добавок;
   3. метод порівняння за еталонним зразком;
   4. всі відповіді правильні.
6. Напівкількісний метод для визначення забрудненості ґрунту нафтопродуктами на основі одного калібрувального графіка базується на використанні:
   1. газовій хроматографії;
   2. мас-спектрометрії;
   3. УФ-спектрофотометрії;
   4. ІЧ-спектрометрії.
7. Який вміст гумусу не заважає визначати вуглеводні в ґрунті?
   1. до 1 %;
   2. від 1 %;
   3. до 4 %;
   4. до 5 %.
8. Головною властивістю використання суміші біогумусу черв’яка та сапропелю є:
   1. підвищення активності мікроорганізмів-деструкторів вуглеводнів;
   2. регуляція рН ґрунту;
   3. зниження активності мікроорганізмів-деструкторів вуглеводнів;
   4. детоксикація ксенобіотиків у ґрунті.
9. Основним обмеженням для використання штамів мікроорганізмів під час рекультивації ґрунтів є:
   1. потреба у дорогому технічному устаткуванні;
   2. короткочасність життєвого циклу внесених бактерій;
   3. вибіркова дія та забруднювачі;
   4. конкуренція з аборигенною мікрофлорою ґрунту.
10. В якості природних компонентів, що здатні допомогти відновити ґрунт, часто використовують:
    1. гній;
    2. пташиний послід;
    3. стічні води;
    4. відмерлі рештки рослин.

**Тема 10.** Методи очищення ґрунту біоштамами в природних умовах

**Мета:** ознайомитись зосновними підходами та метою біоремедіації у відновленні нафтозабруднених ґрунтів. Розглянути біостимуляції *in situ* та *in vitro*.

**План**

1. Основні підходи та роль біоремедіації у відновленні забруднених нафтою ґрунтів.
2. Біостимуляція *in situ*.
3. Біостимуляція *in vitro*.

*Ключові поняття:*ксенобіотики, біодеградація, біоремедіація, біостимуляція *in situ*, біостимуляція *in vitro*, мікрофлора ґрунту, біорекультивація.

**Рекомендована література**

1. Зворигіна Н. Г. Сміттєзвалища задіяли на енергоджерела: у Запоріжжі відходи перетворювати муть на тепло і світло. Міське господарство України. 2012.  № 1. с. 39.
2. Словник української біологічної термінології. Київ : КММ, 2012. 744 с.
3. Хільчевський В. К., Забокрицька М. Р., Кравчинський Р. Л. Екологічна стандартизація та запобігання впливу відходів на довкілля. Київ : ВПЦ «Київський університет», 2016. 192 с.
4. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д., Радовенчик Я. В. Утилізація та рекуперація відходів : підручник. Київ : Кондор, 2021. 248 с.

**Методичні рекомендації**

У ***першому питанні*** потрібно зазначити, що механічні, термічні та фізико-хімічні методи очищення ґрунтів від нафтових забруднень дорогі й ефективні тільки при певному рівні забруднення (як правило, не менше 1 % нафти в ґрунті), часто пов’язані з додатковим внесенням забруднення і не забезпечують повноти очищення. На сьогодні найбільш перспективним методом для очищення забруднених нафтою ґрунтів, як в економічному, так і в екологічному плані є біотехнологічний підхід, заснований на використанні різних груп мікроорганізмів, що відрізняються підвищеною здатністю до біодеградації компонентів нафти і нафтопродуктів.

Здатність утилізувати речовини антропогенного походження (ксенобіотики), які важко розкладаються, виявлена у багатьох організмів. Ця властивість забезпечується наявністю у мікроорганізмів специфічних ферментних систем, що здійснюють катаболізм таких сполук. Оскільки мікроорганізми мають порівняно високий потенціал руйнування ксенобіотиків, виявляють здатність до швидкої метаболічної перебудови та обміну генетичним матеріалом, їм надається велике значення при розробці способів біоремедіацїї забруднених об’єктів.

Під терміном «біоремедіація» прийнято розуміти застосування технологій та пристроїв, призначених для біологічного очищення ґрунтів, тобто для видалення з ґрунту забруднювачів, які в ньому знаходяться.

Біоремедіація здійснюється двома основними підходами:

* + біостимуляція – активізація деградуючої здатності аборигенної мікрофлори внесенням біогенних елементів, кисню, різних субстратів;
  + біодоповнення – інтродукція природних і генно-інженерних штамів-деструкторів чужорідних сполук.

При відповіді ***на друге питання*** необхідно пояснити процес біостимуляції *in situ.* Цей підхід базується на стимулюванні зростання природних мікроорганізмів, що мешкають у забрудненому ґрунті і потенційно здатних утилізувати забруднювач, але не здатних робити це ефективно через нестачу основних біогенних елементів (сполук Нітрогену, Фосфору, Калію тощо), або несприятливих фізико-хімічних умов. У цьому випадку в ході лабораторних випробувань з використанням зразків забрудненого ґрунту встановлюють, які саме компоненти і в яких кількостях слід внести в забруднений об’єкт, щоб стимулювати ріст мікроорганізмів, здатних утилізувати забруднювач.

Відповідаючи ***на третє питання,*** варто висвітлити відмінність біостимуляції *in vitro* від *in situ*. Відмінність цього підходу в тому, що біостимуляція зразків природної мікрофлори забрудненого ґрунту проводиться спочатку в лабораторних або промислових умовах (у біореакторах або ферментерах). При цьому забезпечується переважний і виборчий ріст тих мікроорганізмів, які здатні найефективніше утилізувати певних забруднювачів. Мікрофлору вносять в забруднений об’єкт одночасно з необхідними добавками, що підвищують ефективність утилізації забруднювачів.

Існуючі два способи інтенсифікації біодеградації ксенобіотиків у довкіллі – стимуляція природної мікрофлори та інтродукція активних штамів, не тільки не суперечать, а й доповнюють один одного.

Біорекультивація ґрунтів забруднених нафтою – це багатостадійний біотехнологічний процес, що містить фізико-хімічні методи детоксикації забруднювача, застосування органічних і мінеральних добавок, використання біопрепаратів.

Основними факторами, що впливають на хід біоруйнування органічних забруднювачів, є їхня хімічна природа (яка зумовлює можливі шляхи біотрансформації), концентрація і взаємодія з іншими забруднювачами (на рівні їхньої безпосередньої взаємодії або взаємного впливу на трансформацію).

До несприятливих фізико-хімічних умов, що обмежують деградацію мікроорганізмами ксенобіотиків у довкіллі, можна віднести низьку або надмірну вологість ґрунту, недостатній вміст кисню, несприятливу температуру і рH, низьку концентрацію або доступність ксенобіотиків, наявність альтернативних, більш бажаних субстратів тощо. Серед біологічних факторів відзначені поїдання мікроорганізмів найпростішими, обмін генетичною інформацією в популяції, фізіологічний стан і щільність мікробної популяції. Деякі з перерахованих проблем можуть бути розв’язані через створення генетично сконструйованих штамів-деструкторів та їх консорціумів, удосконалення методів інтродукції, оптимізації умов існування природних мікробних популяцій.

Отже, інтродукція мікроорганізмів призводить до позитивних результатів тільки при створенні відповідних умов для розвитку внесеної популяції, для чого необхідно знати фізіологічні особливості інтродуцента, а також враховувати, як складаються мікробні взаємодії.

**Висновки**

На сьогодні проблема очищення ґрунту гостро постала перед людством у зв’язку з різноманітним забрудненням його людиною, промисловістю, сільським господарством. Упродовж кількох десятків років учені винаходять все нові й нові винаходи та очисні споруди, намагаються винайти все нові економічні методи в очищенні ґрунтів.

Одним із таких методів є біоремедіація, що становить собою комплекс методів очищення вод, ґрунтів і атмосфери з використанням метаболічного потенціалу біологічних об’єктів, таких як: гриби, рослини, хробаки, мікроби та інші організми.

Переваги цього методу такі:

* можливість проведення ремедіації *in situ*;
* відносно низька собівартість проведених;
* метод безпечний для довкілля;
* можливість моніторингу процесу очищення;
* рівень очистки не поступається традиційним методам.

**Питання для самоконтролю**

1. Охарактеризуйте біоремедіацію.
2. Розкрийте роль біоремедіації у відновленні нафтозабруднених ґрунтів.
3. Опишіть основні підходи біоремедіації до відновлення нафтозабруднених ґрунтів.
4. Опишіть біодеградацію нафтозабруднених ґрунтів.
5. Дайте загальну характеристику підходу біостимуляції *in situ*.
6. Виділіть основні аспекти біостимуляції *in vitro*.
7. Які фактори відіграють важливу роль в біорекультивації нафтозабруднених ґрунтів?
8. Що здатне обмежити деградацію мікроорганізмами ксенобіотиків у довкіллі?

**Тестові завдання**

1. Механічні, термічні та фізико-хімічні методи очищення ґрунтів є ефективними лише за умови, що:
   1. є належна матеріально-технічна база;
   2. вміст нафти в ґрунті більше 1 %;
   3. ґрунт не був оброблений або рекультивований іншими методами;
   4. усі відповіді правильні.
2. Що дозволяє мікроорганізмам переробляти забруднювачі в ґрунті?
   1. висока стійкість та адаптивність до нових умов;
   2. наявність унікальних ферментних систем;
   3. низька потреба в живленні;
   4. природна можливість широкого розповсюдження в ґрунті.
3. Біоремедіація може бути здійснена двома основними підходами:
   1. біостимуляція та біодоповнення;
   2. рекультивація та біостимуляція;
   3. рекультивація та зневоднення;
   4. інша відповідь.
4. Біостимуляція *in situ* – це:
   1. біостимуляція в довкіллі;
   2. біостимуляція в місці забруднення;
   3. біостимуляція мікроорганізмів;
   4. біостимуляція рослин.
5. Типи біостимуляції *in situ* та *in vitro*:
   1. доповнюють один одного;
   2. заважають один одному;
   3. знищують мікрофлору;
   4. призначені для різних типів ґрунту.
6. В умовах недостатньої концентрації ксенобіотиків:
   1. мікроорганізми гинуть або переходять на інші субстрати;
   2. починається конкуренція між аборигенною та інтродуктивною мікрофлорою;
   3. ґрунт відновлюється швидше;
   4. ґрунт не відновлюється.
7. Які з біологічних факторів заважають дії мікроорганізмів:
   1. поїдання мікроорганізмів найпростішими;
   2. обмін генетичною інформацією в популяції;
   3. фізіологічний стан і щільність мікробної популяції;
   4. всі відповіді правильні?
8. Інтродукція мікроорганізмів у ґрунт:
   1. завжди ефективна;
   2. реалізовується тільки в районах помірного та субтропічного клімату;
   3. можлива лише для певних типів ґрунту;
   4. призводить до результату, якщо створені всі належні умови.

**ГЛОСАРІЙ**

**Адсорбція –** поглинання компонентів із газів чи рідких сумішей на поверхні твердого тіла чи рідини.

**Аерація –** провітрювання, насичення повітрям, киснем.

**Аеротенки –** величезні резервуари із залізобетону, призначені для штучного біологічного очищення стічних вод за допомогою активного мулу (бактерії-мінералізатори та нижчі організми) і продування повітрям (аерації).

**Біогаз –** газ, що отримується водневим або метановим бродінням біомаси.

**Біодеградація –** руйнування складних речовин у результаті діяльності живих організмів.

**Біомаса –** форма збереженої сонячної енергії.

**Біоремедіація –** комплекс методів очищення вод, ґрунтів і атмосфери з використанням метаболічного потенціалу біологічних об'єктів − рослин, грибів, комах, хробаків та інших організмів.

**Біотермічне компостування –** спосіб утилізації твердих побутових відходів, що ґрунтується на природних, але прискорених реакціях трансформації сміття з доступом кисню у вигляді гарячого повітря при температурі близько 60° С.

**Вибірковість –** можливість визначення одного елемента за наявності інших.

**Відходи –** речовини (або суміші речовин), визнані непридатними для подальшого використання в рамках наявних технологій, або після побутового використання продукції.

**Дезінфекція (знезаражування) –** комплекс заходів щодо знищення у середовищі життєдіяльності людини збудників інфекційних хвороб та їх носіїв – комах і гризунів.

**Експресність –** швидкість виконання аналізу. Цій вимозі більше відповідають фізико-хімічні та фізичні методи аналізу.

**Іонний обмін –** процес перерозподілу іонів між двома фазами, що контактують.

**Кількісний аналіз –** розділ аналітичної хімії, в якому визначають кількісний склад речовини. Аналіз, у якому кількість або концентрація речовини визначена (оцінена) та виражена як числове значення у відповідних одиницях.

**Коагуляція –** об’єднання часток дисперсної фази колоїдної системи в більші агрегати.

**Колоїдний розчин –** високодисперсна система, в якій, на відміну від справжніх розчинів, зберігається поверхня розділу між дисперсійним середовищем та диспергованою речовиною.

**Нафтошлами –** складні фізико-хімічні суміші, які містять у собі нафтопродукти, механічні домішки (глину, оксиди металів, пісок) і воду.

**Очищення стічних вод –** оброблення стічних вод з метою руйнування або видалення з них певних речовин, які перешкоджають відведенню цих вод у водні об'єкти відповідно до законодавства, або використання їх у виробничому водопостачанні замість свіжої води.

**Переробка відходів –** проведення будь-яких технологічних операцій, пов'язаних зі зміною фізичних, хімічних чи біологічних властивостей відходів, з метою підготовки їх до екологічно безпечного зберігання, перевезення, утилізації чи видалення.

**Проба для аналізу –** частка речовини, яка аналізується. Вона повинна бути показовою, тобто її склад повинен максимально відповідати складу всієї речовини.

**Сировина** **–** природні, антропогенні або техногенні речовини та матеріали, безпосередньо з яких виробляється продукція.

**Сорбенти –** тверді тіла або рідини, що вибірково поглинають з довкілля гази, пари або розчинені речовини.

**Флотація –** спосіб розділення сумішей твердих дрібних частинок, що належать різним речовинам, а також виділення крапель дисперсної фази з емульсій, заснований на їхній різній змочуваності і здатності накопичуватись на поверхні розділу фаз.

**Чутливість –** мінімальна концентрація чи кількість компонента, яку можна ідентифікувати або визначити за допомогою цього методу чи аналітичної реакції.

Навчально-методичне видання

(українською мовою)

Луганська Ольга Василівна

**СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ НАУКИ**

Методичні вказівки до самостійної роботи для здобувачів ступеня вищої освіти магістра спеціальності «Хімія» освітньо-професійної програми «Хімія»

Рецензент К .О. Домбровський

Відповідальний за випуск О. А. Бражко

Коректор Л. М. Стовбур

Підп. до друку 26.07.2019. Формат 60х90/16.

Папір офсетний. Друк цифровий. Гарнітура Times.

Умовн. друк. арк. 3,2. Тираж 6 прим. Зам. № 141.

Запорізький національний університет

69600, м. Запоріжжя, МСП – 41

вул. Жуковського, 66.

Свідоцтво про внесення суб’єкта видавничої справи

до Державного реєстру видавців, виготівників

і розповсюджувачів видавничої продукції

ДК № 5229 від 11.10.2016.