
ЕКОЛОГІЯ ЗЕМЕЛЬНИХ РЕСУРСІВ

УДК 57.044

DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2024.eco.4-55.11>

МЕТОДИЧНІ ЗАСАДИ ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ ДІЛЯНОК ВІД СТІЙКИХ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНИКІВ

Бондар О.І.¹, Риженко Н.О.¹, Четвериков В.В.²

¹Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління
вул. Митрополита Василя Липківського, 35, корп. 2, 03035, м. Київ

²Інститут газу Національної академії наук України
вул. Дегтярівська, 39, 03113, м. Київ
alsko2011@ukr.net, chvvingas@gmail.com

Розглянуті особливості очищення територій, забруднених стійкими органічними забруднювачами (СОЗ). СОЗ – це група небезпечних для здоров'я та довкілля речовин, які мають властивість накопичуватися у живих організмах і переноситися на значні відстані повітрям, водою та живими істотами. Відновлення забруднених СОЗ територій є важливим завданням для забезпечення екологічної безпеки та здоров'я населення. розглядаються різні методи очищення та рекультивациі ґрунтів і ґрунтових вод від СОЗ, зокрема фізико-хімічні, термічні, біологічні методи та фітореMediaція. Оцінюються переваги та недоліки кожного методу з огляду на екологічні, технічні та економічні аспекти, а також вказуються критерії вибору найефективнішого методу очищення для конкретного об'єкта.

Окреслені різні методи очищення та рекультивациі ґрунтів та ґрунтових вод від СОЗ, зокрема фізико-хімічні, термічні, біологічні методи та фітореMediaція. Оцінюються переваги та недоліки кожного методу з огляду на екологічні, технічні та економічні аспекти, а також вказуються критерії вибору найкращого методу очищення для конкретного об'єкта.

Зазначено, що кожен об'єкт, забруднений СОЗ, має свої специфічні характеристики і тому потребує управління з урахуванням походження забруднення. Об'єкт, забруднений СОЗ, може мати одну або кілька специфічних ознак: місця накопичення СОЗ-вмісних пестицидів; споруди, забруднені СОЗ, зокрема ті, де вироблялись СОЗ-вмісні пестициди; захоронення СОЗ-вмісних відходів, зокрема, тари від пестицидів; місця аварійного витоку рідких СОЗ, наприклад, олив на базі ПХД; ґрунтові води та донні відкладення, забруднені СОЗ, в результаті міграції забруднювачів в навколишньому середовищі.

Наголошено на систематичному підході до моніторингу стану забруднених об'єктів та контролю ефективності застосовуваних заходів. Наведені рекомендації щодо забезпечення довгострокового спостереження та підтримки ефективності відновлення забруднених ділянок, а також розглядає процеси попередньої оцінки ризиків, детального обстеження та вибору відповідних технологій відновлення. *Ключові слова:* технології відновлення, оцінка ризиків, фітореMediaція, відходи.

Methodical principles for cleaning contaminated sites from persistent organic pollutants. Bondar O., Ryhenko N., Chetverykov V.

The article is dedicated to the issues of cleaning territories contaminated with persistent organic pollutants (POPs). POPs are a group of substances hazardous to health and the environment, which have the property of accumulating in living organisms and being transported over long distances by air, water, and living creatures. The restoration of territories contaminated with POPs is a crucial task for ensuring environmental safety and public health.

The article examines various methods of cleaning and reclaiming soils and groundwater contaminated with POPs, including physico-chemical, thermal, biological methods, and phytoremediation. The advantages and disadvantages of each method are assessed in terms of environmental, technical, and economic aspects, and the criteria for selecting the best cleaning method for a particular site are outlined.

It is noted that each object contaminated with POPs has its own specific characteristics and therefore requires management taking into account the origin of the contamination. An object contaminated with POPs may have one or more specific characteristics: POPs-containing pesticide stockpiles; POPs-contaminated buildings, including those where POPs-containing pesticides were produced; POPs-containing waste disposal, including pesticide containers; accidental release of liquid POPs, such as PCB-based oils; groundwater and sediments contaminated with POPs as a result of pollutant migration in the environment.

Translated with DeepL.com (free version) Special attention is given to a systematic approach to monitoring the state of contaminated sites and controlling the effectiveness of applied measures. The article also provides recommendations for ensuring long-term observation and maintaining the efficiency of the restoration of contaminated areas, as well as considering the processes of preliminary risk assessment, detailed survey, and selection of appropriate remediation technologies. *Key words:* recovery technologies, risk assessment, phytoremediation, waste.

Постановка проблеми. Проблема забруднення ґрунтів небезпечними речовинами в Україні стоїть надзвичайно гостро вже декілька десятиріч. За відсутності промислових потужностей для екологічно ефективного знешкодження небезпечних відходів

вони складувались на полігонах підприємств. Умови зберігання відходів на цих полігонах не виключають розповсюдження токсичних компонентів в навколишньому середовищі. Після ліквідації накопичених на складах та полігонах відходів прилегли до них

території залишаються неочищеними. Невирішеною проблемою на сьогодні залишається полігон відходів гексахлорбензолу біля міста Калуш, який так і не був рекультивованим після вивезення відходів. Аналогічна ситуація з місцями накопичення непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин. Після вивезення їх на знешкодження прилегла до складів територія не очищувалася. Промислові об'єкти, зруйновані в результаті бойових дій, можуть бути суттєвим джерелом забруднення ґрунтів поліхлорованими дифенілами (ПХД).

Стійкі органічні забруднювачі (СОЗ, англ. *Persistent organic pollutants*) є ліпофільними за своєю природою і можуть легко проникати через біологічні мембрани та накопичуватися в жирових тканинах¹. Вони можуть транспортуватися повітрям, водою або мігруючими видами через національні кордони, досягаючи регіонів, де вони ніколи не вироблялися та не використовувалися². Одним із ключових практичних завдань управління СОЗ є забезпечення безпечного поводження із запасами таких речовин та очищення забруднених територій.

Узагальнення досвіду відновлення ділянок забруднених СОЗ, висвітлено у Настановах з найефективніших наявних методів та передових екологічних практик управління територіями, забрудненими стійкими органічними забруднювачами³.

Пріоритети в очищенні забруднених ділянок мають визначатися з урахуванням ступеню ризиків їх впливу на людину, для екосистеми та ризиків міграції. Для оцінки ризиків, планування та здійснення відновлення ділянок Настанови пропонують наступну черговість дій: етап 1. Попереднє обстеження об'єкта; етап 2. Детальне обстеження об'єкта; етап 3. Розробка концепції та плану відновлення об'єкта; етап 4. Реалізація заходів з відновлення об'єкта; етап 5. Моніторинг стану об'єкта та подальший догляд.

Етап 1 Попереднє обстеження об'єкта. Заходи, які необхідно здійснити на попередньо визначених потенційно забруднених СОЗ ділянках, включають:

– Узагальнення даних з інвентаризації СОЗ, виконаних у відповідності до Національного плану дії до Стокгольмської конвенції; аналіз статистичних даних та регіональних звітів про стан навколишнього середовища;

– Відвідування об'єкта з опитуванням поінформованих осіб;

– Виявлення потенційних джерел забруднення, можливих шляхів міграції забруднювачів «джерело-рецептор»;

– Розроблення початкової концептуальної моделі об'єкта ICSM (Initial Conceptual Site Model) із зазначенням потенційних джерел забруднення, можливих шляхів міграції та потенційних рецепторів. ICSM є вихідною інформацією для оцінки ризиків першого рівня;

– Проведення попередньої оцінки ризиків та вирішення питання щодо застосування детальних досліджень.

Етап 2 Детальне обстеження об'єкта. Для вибраних об'єктів високого ризику, визначених на першому етапі, проводяться наступні заходи:

– Проведення аналізу моделі з метою виявлення прогалин, зокрема, визначення необхідності дослідження супутніх забруднювачів;

– Розроблення плану обстеження об'єкта;

– Проведення польових робіт відповідно до плану обстеження об'єкта;

– Оновлення ICSM до CSM;

– Проведення оцінки ризиків другого або третього рівня.

У разі підтвердження наявності джерел забруднювачів та шляхів їх розповсюдження вони наносяться на карту у вертикальному та горизонтальному напрямках. На основі результатів картографії створюється покращена концептуальна модель об'єкта.

Етап 3 Розроблення концепції та плану відновлення об'єкта. Для створення концепції та плану відновлення об'єкта виконуються наступні дії:

– Вибір методів та технологій відновлення по кожному компоненту забруднення об'єкта;

– Розроблення концепції відновлення об'єкта, що описує можливі заходи з відновлення для всіх компонентів об'єкта;

– Співставлення та вибір найкращого варіанта відновлювальних заходів;

– Розроблення попереднього плану управління об'єктом або плану відновлення об'єкта за допомогою найкращого варіанта відновлення.

Етап 4 Реалізація заходів з відновлення об'єкта. Заходи щодо відновлення об'єктів поділяються на заходи:

– Усунення прямих екологічних ризиків у короткостроковій перспективі;

– Зниження та усунення потенційних екологічних ризиків у середньостроковій перспективі;

– Стимування та моніторингу прихованих екологічних ризиків у довгостроковій перспективі.

Базові заходи наведені на рисунку 1.

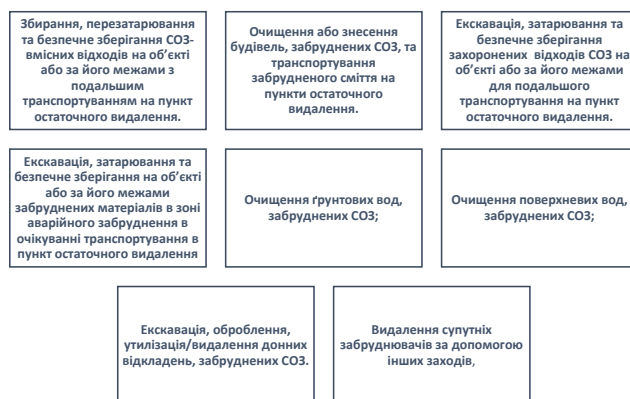


Рис. 1. Базові заходи для очищення забруднених ділянок від СОЗ

Етап 5 Моніторинг об'єкта та подальший догляд. Повністю усунути всі екологічні ризики від забрудненої ділянки часто унеможлиблюється зважаючи на технічні та фінансові обмеження. Також можуть бути невиявлені всі джерела забруднення, що може з часом призвести до погіршення стану об'єкта. Допоки ризики не будуть остаточно усунені необхідно стежити за станом об'єктів. Для цього має здійснюватися моніторинг ґрунтових вод та оновлюватися концептуальну модель об'єкта за результатами моніторингу. Терміни моніторингу та подальшого догляду за ділянкою залежать від кількох характеристик об'єкта, зокрема – властивості забруднююча, гідрогеологічні умови, методів відновлення.

Коли результати моніторингу підтвердять, що ризики усунуті, останній етап можна вважати закритим. Кінцевим результатом всього процесу є звіт про моніторинг та оновлена концептуальна модель об'єкта.

Мета наукової праці – визначення та розробка рекомендацій щодо оптимальної методології очищення територій, забруднених СОЗ.

Методологія визначення найефективнішого варіанту відновлення забрудненого місця передбачає такі критерії:

- Технічні: продуктивність очищення; можливість обробки фракцій ґрунту широкого спектру; можливість встановлення цієї технології в технологічну лінію для обробки широкого спектру забруднювачів, наприклад, інших хлорованих компонентів та важких металів; необхідне обслуговування; аспекти гігієни праці; експлуатаційні ризики та мобільність установки.

- Екологічні: Ефективність деструкції/імобілізації; утворення побічних продуктів; викиди; безпека працівників та населення.

- Економічні: Вартість обробки; капітальні витрати/амортизація установки; непрямі витрати, зокрема, на перезатарювання, попередню обробку, транспортні затрати, а також на безпечне поводження із залишками.

Короткострокові заходи. Якщо населення знаходиться під безпосереднім впливом забруднюючих речовин, то перші короткострокові заходи мають мінімізувати цей вплив, а потім зосередитися на видаленні джерела.

Екстреними заходами щодо мінімізації ризиків впливу є запобігання фізичному контакту рецепторів із забруднювальними речовинами шляхом:

- Закриття сховищ із небезпечними речовинами;
- Закриття забруднених будівель та об'єктів інфраструктури;
- Огородження зони джерела /забрудненої території та встановлення попереджувальних знаків;
- Тимчасова ізоляція забруднених поверхонь;
- Обмеження або заборона використання ґрунтових вод.

Іншими короткостроковими заходами щодо видалення відомих джерел забруднення та/або запобі-

гання подальшої (за межі -майданчика) міграції забруднювачів є:

- Видалення, перезатарювання, транспортування та знищення СОЗ/небезпечних відходів;
- Очищення, знесення забруднених будівель, транспортування та обробка /захоронення відходів;
- Екскавація та обробка сильно забрудненого ґрунту;
- Тимчасове зберігання забрудненого ґрунту та/або ґрунтових вод.

Середньострокові заходи. Середньострокові заходи спрямовані на подальше зниження ризиків для людей та довкілля, а також запобігання міграції забруднюючих речовин. Цілі можуть бути досягнуті шляхом видалення та/або локалізації забруднювачів у ґрунті та ґрунтових водах. Ґрунт викопується, а ґрунтові води відкачуються та транспортуються для очищення. Якщо концентрації нижче рівня ризику для здоров'я людини, але вище рівня екологічного ризику забруднення, то ефективними заходами для зниження ризику є фіторе mediaція.

Середньостроковими заходами щодо запобігання подальшої міграції забруднювачів за межі об'єкту є: Видалення ґрунтів та ґрунтових вод в джерелах забруднення та їх очищення за межами зони забруднення джерела шляхом рекультивации ґрунтів та ґрунтових вод; Ізоляція забрудненого ґрунту і ґрунтових вод в зоні забруднення.

Довгострокові заходи. Довгострокові заходи спрямовані на подальше зниження екологічних ризиків. В довгострокових заходах застосовуються такі методи відновлення, як фіторе mediaція та/або імобілізація забруднювачів у ґрунті та ґрунтових водах.

Визначення прийнятних технологій. Визначення прийнятних технологій є першим кроком у визначенні оптимального варіанту відновлення об'єкту. Вибрані технології відновлення є першим кроком у розробленні варіантів відновлення. Потім ці варіанти піддаються багатокритеріальному аналізу рішень (MCDA) для вибору оптимального варіанта відновлення.

Як правило, жодна технологія не може відновити весь об'єкт, оскільки об'єкти часто забруднені кількома забруднюючими речовинами. На таких об'єктах зазвичай використовуються комбіновано кілька технологій очищення чи відновлення, утворюючи так званий цикл обробки. Критеріями, що використовуються на перших етапах вибору, є склад ґрунту, концентрація забруднюючих речовин, спосіб використання ділянки та прилеглих територій.

На цьому етапі розглядаються десять груп технологій з реабілітації забрудненого ґрунту:

- термічна обробка *in-situ* (процес обробки здійснюється безпосередньо в ґрунті або ґрунтових водах);
- термічна обробка *ex-situ* (процес обробки здійснюється після екскавації ґрунту або відкачування води);

- біодеградація *in-situ*;
- біодеградація *ex-situ*;
- фізико-хімічна деградація *in-situ*;
- фізико-хімічна деградація *ex-situ*;
- фіторемедіація *in-situ*;
- фіторемедіація *ex-situ*;
- ізоляція *in-situ*;
- ізоляція *ex-situ*.

Також розглядаються наступні чотири групи технологій з очищення грунтових вод: обробка на місці; відкачування за допомогою вакуумного або зануреного насоса та обробка *ex-situ*; створення реактивного бар'єру; ізоляція.

Кожна технологія відновлення ґрунту розглядається на відповідність наступним критеріям:

- водопроникність ґрунту;
- концентрація забруднювача у ґрунті;
- призначення ділянки;
- витрати на реалізацію технології.

Кожна технологія відновлення ґрунтових вод розглядається на відповідність таким критеріям:

- проникність водоносного горизонту ґрунтових вод;
- глибина ґрунтових вод;
- концентрації забруднювачів;
- шляхи використання ґрунтових вод;
- витрати на реалізацію технології.

Результати аналізу відповідності першим трьома критеріям для ґрунту та першим чотирма критеріям для ґрунтових вод дозволяє віднести застосування до однієї з чотирьох **категорій**:

– Безумовна застосовність: Метод може бути негайно впроваджений без необхідності додаткових лабораторних або пілотних випробувань.

– Застосовність із попереднім тестуванням: Метод можна впроваджувати, проте перед повномасштабним застосуванням необхідно провести попередні випробування.

– Застосовність із обмеженнями: Метод, швидше за все, не підлягає для негайного впровадження, але потребує лабораторного тестування та пілотного проєкту для підтвердження можливості його застосування.

– Непридатний до застосування: Метод не може бути використаний у поточних умовах.

На останньому етапі аналізуються економічні показники технологій. Коли певна технологія класифікується як «Безумовна застосовність», на всіх перших трьох кроках для ґрунту та на всіх перших чотирьох кроках для ґрунтових вод, останній крок спрямовує до методів, які вже впроваджені в країні.

Коли певна технологія має найнижчий бал «Застосовність із попереднім тестуванням» на одному з перших трьох етапів для ґрунту та на одному з перших чотирьох кроків для ґрунтових вод, останній крок спрямовує до методів, які слід спочатку протестувати. За результатами випробувань можна ухвалити рішення про повномасштабне застосування цього методу.

Якщо певна технологія класифікується як «Застосовність із обмеженнями» на одному з перших трьох етапів для ґрунту та на одному з перших чотирьох етапів для ґрунтових вод, обрана технологія буде застосовуватись у повному масштабі лише після лабораторних випробувань, які вказують на те, що цей метод може спрацювати, а пілотне випробування це підтвердить.

Безпосередній відбір методів та технологій, які можуть бути розглянуті при оптимізації сукупності технологій відновлення ділянки забрудненої СОЗ, має спиратися на:

– Загальні технічні керівні принципи екологічно обґрунтованого регулювання відходів, що складаються із стійких органічних забруднювачів, які містять або забруднені ними⁴;

– Технічні настанови щодо екологічно безпечного поводження з відходами, що складаються, містять або забруднені поліхлорованими біфенілами, поліхлорованими терфенілами, поліхлорованими нафталінами або полібромованими біфенілами, включаючи гексабромобіфеніл (ПХД, ПКТ, ПЦН або ПББ, включаючи ГВБ)⁴;

– Технічні керівні принципи екологічно обґрунтованого регулювання відходів, що містять або забруднені невідомо виробленими поліхлордибензо-п-діоксинами, поліхлордибензофуранами, гекса-хлорбензолом, поліхлордифенілами, пентахлорбензолом або поліхлорованими нафталінами⁴.

Огляд технологій відновлення ґрунту та ґрунтових вод, забрудненого СОЗ.

У технологіях очищення ґрунту та ґрунтових вод зазвичай використовується один або кілька з таких методів:

– Термічні методи: термодесорбції та термодеструкції;

– Методи сепарації, такі як випарювання, промивання, промивання та ополіскування;

– Методи фізичного видалення, такі як відсмоктування забруднювачів у газоподібному стані та відкачування ґрунтових вод;

– Біологічні методи, такі як інтенсивне біорозкладання та рекультивация ґрунтів;

– Хімічні методи, такі як окиснення, відновлення, розчинення та сорбція;

– Технології іммобілізації/стримування, такі як хімічне зв'язування або капсулювання в нерозчинній матриці.

У Таблиці 1 представлені методи обробки ґрунту, забрудненого СОЗ, безпосередньо на забрудненій ділянці або за її межами.

Коли вибрано метод очищення ґрунту за межами майданчика, викопаний ґрунт необхідно транспортувати на підприємство з переробки в межах країни або за кордон. При транскордонному перевезенні повинні виконуватись зобов'язання за Базельською, Стокгольмською та Роттердамською конвенціями.

Таблиця 1
Методи відновлення ґрунту, забрудненого СО₂

Метод	In-situ	Ex-situ	Off -site*
Біоремедіація	X	X	X
Фіторемедіація	X	X	X
Механіко-хімічне дегалогенування		X	X
Термічна десорбція	X	X	X
Лужно-каталітична деструкція		X	X
Газофазне хімічне розкладання		X	X
Термічна деструкція			X
Вітрифікація	X		
Природне очищення	X		

* Off-sites – процес обробки здійснюється межами забрудненої ділянки

В таблиці 2 представлені методи очищення ґрунтових вод, забруднених СО₂.

Таблиця 2
Методи очищення ґрунтових вод, забруднених СО₂

Метод	In-situ	Ex-situ
Фіторемедіація	X	
Відкачування та очищення		X
Проникний бар'єр	X	
Термічна десорбція	X	
Природне очищення	X	

Біоремедіація. Біоремедіація – це процес використання живих організмів (рослини, мікроорганізми, гриби) для очищення забрудненого середовища. Цей підхід базується на здатності організмів розкласти або перетворювати шкідливі речовини в менш токсичні або навіть нешкідливі продукти, сприяючи таким чином природному очищенню навколишнього середовища. Для посилення біоремедіації та десорбції забруднюючих речовин застосовують аддитиви, що підсилюють процеси окиснення або створюють безкисневе середовища. Для створення безкисневого середовища також може бути застосоване покриття забрудненого ґрунту плівкою. Методи біоремедіації успішно використовуються для рекультивації ґрунтів, забруднених СО₂-пестицидами. Біоремедіація особливо ефективна для ліквідації залишкового забруднення низького рівня. Біоремедіація може бути виконана двома способами: рекультивацією ґрунту *in situ* та з екскавацією ґрунту та обробкою *ex-situ* та *off-sites*. Разом з тим біоремедіація має такі недоліки:

– Час, необхідний для досягнення бажаних рівнів рекультивції, невизначений, оскільки ефективність залежить від характеристик ґрунту та специфічних умов ділянки.

– Біодеградація відбувається повільно або потенційно неможлива у важких текстурованих ґрунтах, таких як глина.

– Високі концентрації стійких органічних забруднювачів (СО₂) можуть бути токсичними для мікроорганізмів.

– Біоремедіація значно сповільнюється за низьких температур.

– Процеси біодеградації *ex-situ* (поза місцем забруднення) часто є трудомісткими та складними в реалізації.

Фіторемедіація^{5,6} – процес, у якому використовуються рослини різних життєвих форм для видалення, перенесення, стабілізації забруднюючих речовин (зокрема, СО₂) у середовищі. Фітоекстракція (*Phytoextraction*) – процес, під час якого рослини поглинають забруднювачі з ґрунту чи води через кореневу систему, після чого накопичують їх у своїх тканинах. Фітодеградація (*Phytodegradation*) – використання рослин для поглинання, розкладання або перетворення органічних забруднювачів у нетоксичні форми. Фітостабілізація (*Phytostabilization*) – процес, за допомогою якого рослини обмежують рухомість забруднювачів у ґрунті, фіксуючи їх у своїх коренях або в кореневій зоні. Фітофільтрація (*Phytofiltration*) – очищення водних середовищ (наприклад, ґрунтових або стічних вод) від забруднювачів за допомогою рослин. Фітоволатилізація (*Phytovolatilization*) – процес, під час якого рослини поглинають забруднювачі з ґрунту чи води, перетворюють їх у летку форму та виводять в атмосферу через листя.

Важливі аспекти вибору рослини для фіторемедіації забрудненого СО₂ ґрунту: рослина біоаккумулятор бажано має бути місцевим видом; не потребує значного догляду; не повинна використовуватися як будівельний матеріал, або як дрова. Перевагами фіторемедіації є: може застосовуватися як *in-situ* (на місці), так і *ex-situ* (поза межами ділянки); низька вартість обробки; не споживає багато енергії; проста у впровадженні та обслуговуванні. Водночас очевидними недоліками фіторемедіації є: час, необхідний для досягнення бажаних рівнів рекультивції, є невизначеним, оскільки ефективність залежить від характеристик ґрунту та факторів, специфічних для певної ділянки; використання ділянки для інших цілей під час фіторемедіації може бути обмеженим; глибина зони обробки визначається корінням рослин, що може обмежувати глибину очищення; ефективність фіторемедіації може залежати від сезону, зокрема кліматичних умов і місця розташування; існує ймовірність переносу забруднення в інші середовища, наприклад, із ґрунту в повітря; токсичність продуктів біодеградації не завжди відома, що може становити потенційну небезпеку; забруднювачі можуть надходити в ґрунтові води або акумулюватися в організмах тварин.

Механіко-хімічне дегалогенування (МХД) руйнує хлоровані органічні сполуки, зокрема, СО₂, в закритій системі без нагріву. Викопаний забруднений ґрунт подається в реактор, що обертається разом з реагентом, наприклад СаО. В реакторі знаходяться

сталеві кульки, які подрібнюють і перемішують реагент та забруднений ґрунт.

Хімічні зв'язки молекули забруднювача розриваються механічною енергією, а радикали, що утворились з хлорованих сполук реагують з CaO в реакторі і утворюють неорганічні хлоровані сполуки, такі як CaCl₂ і Ca(OH)Cl, які є стабільними сполуками.

Термічна десорбція *in-situ* та *ex-situ* заснована на газифікації або екстракції теплоносієм забруднюючих речовин для наступного збору в конденсаційних пристроях або подальшої термічної деструкції в печах та реакторах. Термічну десорбцію ґрунтів можна здійснювати шляхом електричного резистивного нагріву або нагнітання теплоносія, зокрема пари, через вертикальні екстракційні колодязі. Збір та транспортування на очисні споруди забруднених парів та рідин здійснюється за допомогою горизонтальних дренажних систем.

Під час впорскування пари може статися хімічна конверсія (піроліз) частини забруднюючих речовин. Застосовність методу залежить, передусім, від гідралічних властивостей ґрунту. Пілотний проект перед повномасштабним застосуванням має виявити ефективність, швидкість вилучення та можливі побічні ефекти.

Лужно-каталітична деструкція (ЛКД). Процес ЛКД полягає у змішуванні концентрованих CO₂ у реакторі із сумішшю гідроксиду лужного металу, каталізатору та оливи, що є донором водню. Після нагрівання суміші до 326°C протягом 3–6 годин утворюється атомарний водень із високою реакційною здатністю, і в екзотермічних умовах водень відщеплюється від донорної олії та гідрогенізує зв'язаний в CO₂ хлор. В каталітичній реакції утворюється водяна пара та хлориду натрію. Після завершення процесу залишки оливи та шлам вивантажують з реактора. Оливу можна повторно використовувати для наступного періодичного процесу, а осад можна нейтралізувати для захоронення або використовувати для очищення кислих стічних вод⁷.

Для отримання висококонцентрованих CO₂ може знадобитися етап попередньої обробки шляхом непрямой термічної десорбції. Забруднений ґрунт і луг (наприклад, бікарбонат натрію) змішують і нагрівають до 315°C–500°C, щоб забезпечити випаровування галогенованих сполук. Випарені забруднювачі направляються в конденсатор після чого концентрат піддають в реактор процесу ЛКД.

Існують модульні, транспортабельні та стаціонарні установки ЛКД. Продуктивність установок коливається від 100 кг/год до 20 тон/год⁸. Реактори ЛКД зазвичай обробляють 1–3 тони з одне завантаження та 2–4 партії на добу. Висока ефективність деструкції (99,9999%) була продемонстрована для ДДТ, ПХД, ПХФ, ГХБ, ГХГ, а також діоксинів і фуранів (ПХДД/Ф) Відносно низька вартість добавок (гідроксид натрію є основною вхідною вартістю) робить цю технологію придатною для застосування за економічними показниками.

Газофазне хімічне розкладання (ГФХР). Процес ГФХР передбачає термохімічне розкладання органічних сполук. При температурах вище 850°C і низькому тиску водень реагує з хлорованими органічними сполуками, утворюючи головним чином метан, водень, хлористий водень (якщо відходить хлоровані) і незначну кількість низькомолекулярних вуглеводнів (бензол і етилен). Соляна кислота нейтралізується додаванням каустичної соди під час початкового охолодження технологічного газу або може бути вилучена у формі кислоти для повторного використання. Технологію ГФХР можна розділити на три фази: попередня обробка для переведення забруднювачів у придатну для знищення в реакторі форму; газофазне розкладання забруднюючих речовин в реакторі з використанням водню та пари; очищення та стиснення газів⁹.

Технологія ГФХР може використовуватися для обробки всіх CO₂, витягнутих із забруднених ґрунтів, осадів та сміття за допомогою непрямой термічної десорбції. Процес ГФХР також можна використовувати до сипучих речовин, а також, до тари, електричного обладнання, відходів та інших забруднених твердих речовин. Це дозволяє провести комплексну знезараження ділянок із застосуванням єдиної технології для знешкодження декількох забруднювачів. Після очищення отримана суміш газів багата метаном, пропаном і воднем, може повністю або частково рециркулювати, а частина газу може використовуватися як паливо в котлі. Система ГФХР також може бути налаштована так, щоб уловлювати надлишок водню для постачання зовнішнім клієнтам, зменшуючи витрати на розкладання. На рисунку 2 представлено загальний вигляд комплексу для ГФХР обробки забрудненого ґрунту.



Рис. 2. Загальний вигляд комплексу для ГФХР обробки забрудненого ґрунту

Термічна деструкція. Технології термічної деструкції забруднювачів здійснюються в спеціальних установках або інсінераторах іншого призначення після попередньої десорбції. Спеціальні установки розміщуються головним чином *ex-situ*, а інсінератори знаходяться *off-sites*. Термічна деструкція *in situ* може здійснюватися, коли є необхідність у вітрифікації інших забруднювачів, зокрема, важких металів.

Широке застосування для термічного очищення ґрунтів отримали обертові печі (рис. 3), в яких є умови для ефективної термодесорбції та термдеструкції забруднювачів.



Рис. 3. Обертова піч для знешкодження відходів та ґрунтів з невисоким вмістом CO₂

Ключовим фактором використання термічної деструкції є відносно низька вартість переробки, проте Стокгольмська конвенція визначає ці технології як потенціальне джерело емісії CO₂ і закликає жорстко дотримуватися рекомендацій НДТМ/П. Узагальнені висновки щодо НДТМ при спалюванні відходів закріплені в Рішенні Європейської Комісії 2019/2010 від 12 листопада 2019 року¹⁰ відповідно до Директиви 2010/75/ЄС.

При виборі технології термічної деструкції CO₂ необхідно проаналізувати наявність умов для максимальної деструкції забруднювачів, мінімального синтезу діоксинів та фуранів та ефективного видалення остатків CO₂ з продуктів деструкції. Має бути оцінена не тільки ефективність видалення CO₂ з ґрунту або ґрунтових вод, а й остаточна їх кількість в викидах та залишках термічної переробки.

Особливої уваги потребують невеликі транспортельні установки, які зазвичай не мають складної і відповідно вискоелективної системи очищення газів. Для таких установок ризику викидів CO₂ є більшими.

Умовам одночасного ефективного проведення термодесорбції та термодеструкції в єдиному робочому просторі найкраще відповідають обертові печі. Забруднені ґрунти можуть оброблятися в спеціальних інсінераторах разом з іншими небезпечними відходами за умов, що в зоні десорбції підтримується температура вище 850°C, а в зоні остаточної деструкції вище 1100°C і газифіковані забруднювачі перебувають в зоні деструкції більше двох секунд.

Якщо забруднювачі попередньо відокремлені від ґрунту або ґрунтових вод, то їх термодеструкція може бути здійснена в інших термічних установках, призначених для знешкодження хлорорганічних небезпечних відходів, наприклад, реакторах для знешкодження сипких та рідких відходів. Для надійної деструкції забруднювачі мають впорскуватися безпосередньо в факел пальника або плазмотрону, які забезпечують підведення енергії до реактору. Термічна деструкція також може здійсню-

ватися в цементній печі, але в цьому випадку важко забезпечити проходження забруднювачів через зону високих температур та контроль за ступенем розкладання забруднювачів.

Вітрифікація. Вітрифікація це процес утворення розплаву між парами електродів, вставлених у ґрунт. Електричний струм пропускають через відносно високо провідний ґрунт. Під дією тепла, що розсіюється, утворюється розплав. В розплаві хлорорганічні сполуки розкладаються, метали та радіонукліди осковуються у нерозчинну матрицю. Відхідні газы, що утворюються в процесі, збираються всередині ковпака з нержавіючої сталі, що закриває зону обробки, і відводяться для переробки в систему очищення газів.

Очищення ґрунтових вод in situ. Очищення ґрунтових вод in situ з використанням фітореMediaції та термодесорбції може ефективно застосовуватися тільки в разі забруднень малої локалізації на невеликій глибині. Винятком є використання проникного реактивного бар'єру.

Проникний реактивний бар'єр (ПРБ) створюється наступним чином. У певному місці шлейфу ґрунтових вод викопується траншея і заповнюється реагентом та/або абсорбентом. ПРБ дозволяє воді проходити через зону очищення, яка видаляє забруднення та випускаючи незабруднену воду далі за потоком. Методи видалення включають сорбцію та осадження, хімічні реакції та біологічні процеси. Реагентом може бути так зване «нуль-валентне залізо» (звичайне або nano-Fe). В якості сорбенту може використовуватися торф або інший органічний матеріал, на якому проходять біологічні процеси, які зрештою руйнують CO₂. Проникний реактивний бар'єр може бути побудований у глибоких траншеях навколо ділянки, а також може бути побудований на поверхні ділянки, де забруднений стік є основною проблемою.

Очищення ґрунтових вод ex situ. Відкачування та очищення з використанням фільтрів з адсорбуючим матеріалом ex situ є найпоширенішими способом вирішення проблеми забруднення ґрунтових вод CO₂. Більшість CO₂ мають відносно низьку розчинність і можуть бути видалені фільтрами з гранульованим або порошкоподібним активованим вугіллям. Фільтрація через вугільні фільтри є технологією, що не руйнує забруднювачі і концентрат, який накопичується у фільтрах, необхідно видалити та знищувати окремо. Це можна зробити за допомогою наведених вище технологій деструкції CO₂. Щоб уникнути небажаного скидання забруднених стоків, два вугільні фільтри з'єднуються послідовно. Останній фільтр називається поліцейським фільтром.

Моніторинг ділянки та подальший догляд.

Усунути всі екологічні ризики на забрудненій території часто унеможлиблюються за технічних та фінансових обмежень. Тому на багатьох відновлених об'єктах зберігаються ризики розповсюдження

забруднення. На таких об'єктах має продовжуватися моніторинг та здійснюватися подальші заходи, що підтримують результати робіт із знешкодження/блокування забруднювачів доти, доки не буде продемонстровано, що джерело забруднення видалено та/або шляхи впливу назавжди перекриті. Час, необхідний для моніторингу та подальшого догляду, залежить від кількох характеристик об'єкта, зокрема; властивості забруднювача; гідрогеологічні умови; спосіб відновлення ділянки.

Етап моніторингу та підтримуючих заходів потребує довгострокового планування, до того часу поки ризики, що залишилися, також не будуть усунуті. Заходи, які необхідно здійснювати на цьому етапі:

- моніторинг безпосередньо забрудненої ділянки та шлейфу ґрунтових вод;
- підтримка ефективності реактивного бар'єру для вловлювання забруднювачів в ґрунтових водах;
- оновлення концептуальної моделі об'єкту за результатами моніторингу.

Моніторинг.

Моніторинг ґрунту. Якщо остаточний характер забруднення вказує на необхідність застосування довгострокових заходів відновлення ґрунту, швидких істотних змін в концентрації забруднювачів не слід очікувати. У такому випадку відбір проб ґрунту варто проводити не дуже часто, наприклад, щорічно.

Моніторинг ґрунтових вод. Моніторинг ґрунтових вод здійснюється для отримання інформації про:

- Якість ґрунтових вод;
- Міграцію остаточного забруднення ґрунтових вод до будь-яких чутливих рецепторів або об'єктів.

Розповсюдження забруднювачів з ґрунтовими водами залежить від низки чинників:

- Характеристики забруднювача (розчинність у воді);
- Гідрогеологічні характеристики (напрямок, швидкість, рівень і коливання потоку ґрунтових вод);
- Хімічні характеристики ґрунтових вод (рН, окислювально-відновлюваний потенціал);
- Геологія території (підземне середовище, горизонтальна і вертикальна проникність водоносного горизонту і пористість водоносного горизонту);
- Характеристики розміщення ділянки (топографія, можливість поверхневого стоку, використання ділянки, шляхи використання ґрунтових вод, забори ґрунтових вод і чутливі об'єкти);
- Характеристики прилеглих територій (топографія, поверхневий сток, землекористування на прилеглих територіях, використання ґрунтових вод, захист ґрунтових вод, чутливі об'єкти).

До чутливих об'єктів відносяться, приміром, колодязі, що використовуються для громадського водопостачання, поверхневі водойми, які використовуються в побутових цілях, для поїння скоту та/або поливу городів або сільськогосподарських полів. Як правило, ці об'єкти є чутливими, якщо:

- об'єкт знаходиться нижче за потоком ґрунтових вод на відстані у 10 разів більшої довжини шлейфа;
- об'єкт знаходиться вище за потоком ґрунтових вод на відстані у 2 рази більшої довжини шлейфа забруднення;
- об'єкт знаходиться на відстані в 3 рази більше ширини шлейфу в латеральному напрямку.

На рисунку 4 показана схема визначення чутливих об'єктів, які мають бути у планах моніторингу, а також системи контролю за горизонтальним поширенням остаточного забруднення¹¹.

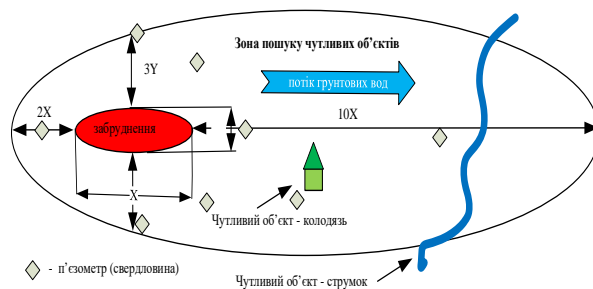


Рис. 4. Схема визначення чутливих об'єктів в зоні забруднення ґрунтових вод та розміщення моніторингових свердловин

Типовий набір моніторингу складається з наступних п'єзометрів:

- П'єзометр, розташований вище за потоком ґрунтових вод, призначений для визначення базової якості ґрунтових вод, що стікають до зони забрудненого шлейфу.
- Центральний п'єзометр використовується для моніторингу зони з найбільшою концентрацією забруднень.
- П'єзометр, розташований нижче за потоком ґрунтових вод, забезпечує моніторинг міграції забруднювачів.
- Резервний п'єзометр встановлюється на відстані приблизно подвійної довжини шлейфу забруднення ґрунтових вод для спостереження за несподіваною міграцією.
- Додаткові п'єзометри розташовуються між п'єзометром на краю залишкового забруднення та чутливими об'єктами.
- П'єзометри для перевірки розтікання ґрунтових вод перпендикулярно до напрямку потоку (бічні п'єзометри).

Для контролю вертикального забруднення ґрунтових вод необхідно встановити додаткові п'єзометри. Частота моніторингу є важливим аспектом моніторингу ґрунтових вод. Частота моніторингу повинна бути різною для різних п'єзометрів. Як правило, п'єзометри в найбільш забрудненій зоні шлейфових ґрунтових вод і на краю шлейфу слід контролювати частіше всього, тоді як інші п'єзометри можна контролювати з меншою частотою. Інтенсивність моніторингу повинна одночасно знижуватися, якщо

Приклад програми технічної підтримки довгострокових заходів

Об'єкт догляду	Заходи підтримки	Періодичність	Відповідальний
Забруднений шар ґрунту	Перевірка наявності екскавації та/або великомасштабного переміщення ґрунту на ділянці	Щомісяця	Доглядач ділянки
Насоси на ділянці	Технічний огляд всіх насосів, трубопроводів, кранів	Щомісяця	Підрядна організація
Установки відновлення	Технічний огляд всіх компонентів установок	Щомісяця	Підрядна організація
Границі ділянки	Уздовж паркану, що огорожує ділянку має бути зона шириною 1 метр вільна від чагарників	Щомісяця під час вегетації. Один раз зимою	Доглядач ділянки

немає істотних відмінностей у останніх замірах. Однак, якщо є підвищення рівня забруднення, інтенсивність повинна збільшитися.

Крім моніторингу ґрунту і ґрунтових вод може бути проведений моніторинг інших параметрів, таких як якість навколишнього повітря, залишки СО₂ в продуктах рослинництва і тваринництва та ін. Моніторинг цих компонентів є корисним тільки в тому випадку, якщо остаточне забруднення протягом певного часу зберігається близьким до початково встановлених значень.

Заходи з підтримки результатів відновлення ділянки. Для підтримки результатів відновлення ділянки складається відповідна програма. Спрощений приклад такої програми наведено в таблиці 3. Програма перевірки та технічного обслуговування має складатися з завдань щодо технічної підтримки довгострокових заходів; розподілу обов'язків з виконання цих завдань; джерел фінансової підтримки заходів.

Якщо дані моніторингу забруднення достатньо інформують щодо зменшення остаточного забруднення, підтримка довгострокових заходів полягає лише в забезпеченні функціонування проникних бар'єрів та моніторингової системи.

Протягом певного часу право власності на ділянку може змінитися, а причини обмеження використання ділянки можуть бути забуті. З метою запобігання цьому важливо, щоб орган, відповідальний за дотримання обмежень на використання ділянки, повідомив користувачів про причини обмежень. Користувачі ділянки також мають бути поінформовані про можливі наслідки обмежень на використання ділянки. Якщо

в спільноті зацікавлених сторін виникли якісь зміни, інші зацікавлені сторони також мають бути поінформовані щодо обмеження використання ділянки.

Висновки. На основі комплексного аналізу різних методологій відновлення ґрунтів та ґрунтових вод, забруднених СО₂, виявлено декілька ефективних підходів, у тому числі фіторе mediaцію, термічну деструкцію, механіко-хімічне дегалогенування тощо. Оцінка придатності методів базується на технічних, екологічних та економічних критеріях. Застосування методів очищення має базуватися на ретельному попередньому дослідженні території, оцінці ризиків та детальному моніторингу стану забрудненої ділянки. Практичне впровадження зазначених методів очищення забруднених ділянок дозволить мінімізувати ризики для здоров'я людини та навколишнього середовища. Окрім того, важливим є довгостроковий моніторинг територій, де здійснюються відновлювальні роботи з метою контролю рівня забруднення та подальшого забезпечення незагрозового стану екосистем.

Алгоритм вибору та впровадження оптимальної методології відновлення забруднених СО₂ територій передбачає: попереднє обстеження та оцінка ризиків, вибір методів дослідження та моніторингу; розробку критеріїв вибору методології відновлення; оцінку потенційних технологій відновлення; вибір оптимальної методології відновлення; розробка плану впровадження; виконання робіт із відновлення; моніторинг ефективності відновлення; довгостроковий контроль та моніторинг.

Література

1. Persistent Organic Pollutant – an overview | ScienceDirect Topics. Accessed September 29, 2024. <https://www.sciencedirect.com/topics/medicine-and-dentistry/persistent-organic-pollutant>
2. Comprendre les POP – ECHA. Accessed September 29, 2024. <https://echa.europa.eu/fr/understanding-pops>
3. POPs contaminated sites Guidance. Accessed September 29, 2024. <https://chm.pops.int/Implementation/BATandBEP/POPcontaminatedsites/Guidance/tabid/9649/Default.aspx>
4. Technical Guidelines. Accessed September 30, 2024. <https://www.basel.int/Implementation/TechnicalMatters/DevelopmentofTechnicalGuidelines/TechnicalGuidelines/tabid/8025/Default.aspx>
5. Phytoremediation – PubMed. Accessed September 30, 2024. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15862088/>
6. Cunningham SD, Berti WR, Huang JW. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends Biotechnol.* 1995;13(9):393-397. doi:10.1016/S0167-7799(00)88987-8
7. ipen-brief-noncombustion-v1_1-en.pdf. Accessed September 30, 2024. https://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen-brief-noncombustion-v1_1-en.pdf
8. UNEP-CHW-SUBM-REL-GUID-AddRes-MacDowall-ReviewPOPsDestructionTechnologies.English (1).pdf.
9. General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants. UNEP/CHW.16/6/Add.1/Rev.1 UNEP (2023)
10. eur192051.pdf. Accessed September 30, 2024. <https://faolex.fao.org/docs/pdf/eur192051.pdf>
11. UNEP-POPS-BATBEP-GUID-POPs-08-202405.En (3).pdf.